

温度对反硝化过程的影响以及 pH 值变化规律

马娟^{1,2}, 彭永臻^{1*}, 王丽¹, 王淑莹¹ (1.北京工业大学,北京市水质科学与水环境恢复重点实验室,北京 100022; 2.兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃 兰州 730070)

摘要:以乙酸钠为碳源,采用序批式反应器(SBR)考察了不同温度对全程和短程 2 种类型反硝化的影响.结果表明,在温度为 10~30℃时,2 种类型反硝化均可以进行完全.相同温度下,短程反硝化的平均比反硝化速率是全程的 1.312 倍.降低温度,2 种电子受体的比反硝化速率均会下降,且 20~10℃的温度转变较 30~20℃转变的影响显著,其中以 NO_2^- -N 的还原过程受低温影响较大.低温(10~15℃)条件对 NO_3^- -N 向 NO_2^- -N 的还原过程有一定抑制作用.在起始电子受体浓度与 pH 值相同的条件下,温度越低,反硝化过程中 2 种系统 pH 值增量越大,反硝化结束时的 pH 值越高;温度相同条件下,短程反硝化结束时 pH 值曲线上峰点的值高于全程反硝化.

关键词:生物脱氮; 温度; 反硝化; pH 值

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2008)11-1004-05

Effect of temperature on denitrification and profiles of pH during the process. MA Juan^{1,2}, PENG Yong-zhen^{1*}, WANG Li¹, WANG Shu-ying¹ (1.Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2.Institute of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China). *China Environmental Science*, 2008, 28(11): 1004~1008

Abstract: The effect of temperature on denitrification and short-cut denitrification with additional carbon source of acetate in a Sequencing Batch Reactor (SBR) was investigated. Two types of denitrification proceeded drastically and the average specific denitrification rate (r_{DN}) of short-cut denitrification was 1.312 times greater than that of denitrification under the same temperature. With the decrease of temperature, both specific denitrification rates slowed down, whereas the change of 20~10℃ had greater influence on two types of denitrification than that of 30~20℃ and the denitrification of nitrite was influenced by low temperature even more greatly. Besides, the reduction of nitrate to nitrite was inhibited under the range of 10~15℃. When the initial concentration of electron acceptors and pH value were same, pH value produced in the two systems increased with the decreasing of temperature and the apex on pH profile of short-cut denitrification was higher at the same temperature.

Key words: biological nitrogen removal; temperature; denitrification; pH value

生物脱氮是污水脱氮处理中应用最为普遍的工艺,其包括硝化和反硝化 2 个过程.

反硝化是指缺氧条件下异养菌将 NO_3^- -N 转化为 N_2 的过程,同时,生物反硝化需要有机碳源作为电子供体,用于产能和细胞合成^[1].为了节约能源和运行费用,人们对生物硝化、反硝化过程中各参数的变化进行了一系列研究并得出许多有益的结论^[2-4].关于反硝化影响因素的报道很多,但大多数研究都在单一温度或较温和的条件下进行^[5-8],鲜有文献报道温度对全程和短程 2 种类型反硝化效果的影响,尤其是 20℃以下的情况.由于生

物脱氮处理系统在全年内运行,因此,了解低温条件对反硝化效果的影响将有助于该类处理系统的设计和运行.

本研究旨在考察以 CH_3COONa 为碳源时,温度(10~30℃)对 2 种电子受体(NO_3^- -N 和 NO_2^- -N)反硝化效果的影响,并对反硝化过程中的 pH 值变化曲线和温度系数进行分析.

收稿日期: 2008-05-22

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAC19B03); 新加坡环境与水工业发展协会项目(EDB S07/I-53974082)

* 责任作者, 教授, pyz@bjut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 装置与材料

序批式反应器(SBR)如图1所示.总容积 10 L,有效容积 8L,由有机玻璃制得.反应器内设有搅拌器,保持泥水混合均匀;温控仪和加热器用于调控水温.运行方式:瞬间投加碳源及电子受体并搅拌,定时检测混合液的 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度,在线监测 ORP、pH 值和水温.

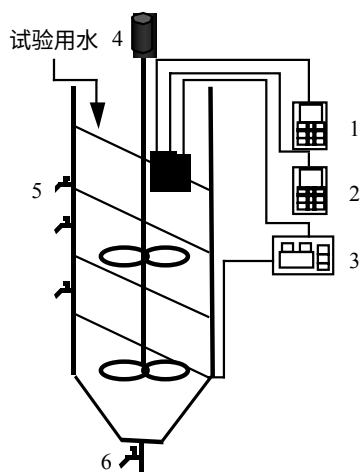


图1 SBR 示意

Fig.1 Schematic diagram of SBR process

1.pH 值测定仪;2. ORP 测定仪;3. 温控仪;4. 搅拌器;5. 取样口;6. 排泥口

活性污泥取自具有脱氮除磷功能的某城市污水处理厂二沉池回流污泥.污泥静置 48h 后,采用自来水反复冲洗,测得该污泥上清液各项指标:COD 为 5~10mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, TP 均为 0~1mg/L.考虑到 pH 值对反硝化速率的影响^[9],采用 1:1 HCl 和 20% NaOH 将 pH 值调至 7.5.

1.2 试验方法

1.2.1 分析项目及方法 水样中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 测定采用纳氏试剂光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 测定采用麝香草酚分光光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 测定采用 N-(1-萘基)乙二胺光度法; COD 采用 5B-3 型快速测定仪测定; ORP、pH 值和水温采用 WTW Multi 340i 多功能在线测定仪测定; MLSS 和 VSS 均按国家标准方法测定^[10].

1.2.2 试验方案 将 5 个同样容积的 SBR 反应器,分别标号为 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 ,反应器内温度分别维持在 30、25、20、15、10℃,各反应器

内污泥浓度约为 3600mg/L,以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为电子受体,起始浓度均为 40mg/L.为保证反硝化不受碳源限制,初始 COD 均为 400mg/L,根据反应器内 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度变化,计算比反硝化速率.

另采用 5 个同样容积的 SBR 反应器,分别标号为 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 R_5' ,以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为电子受体,起始浓度均为 40 mg/L,其他条件同 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$.

2 结果与讨论

2.1 不同温度下 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的反硝化比较

图 2 为以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为电子受体时,30、25、20、15、10℃ 5 个不同温度下系统内 COD 的降解和氮的转化.由图 2(b)可见, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的反硝化在不同温度下均可以进行.

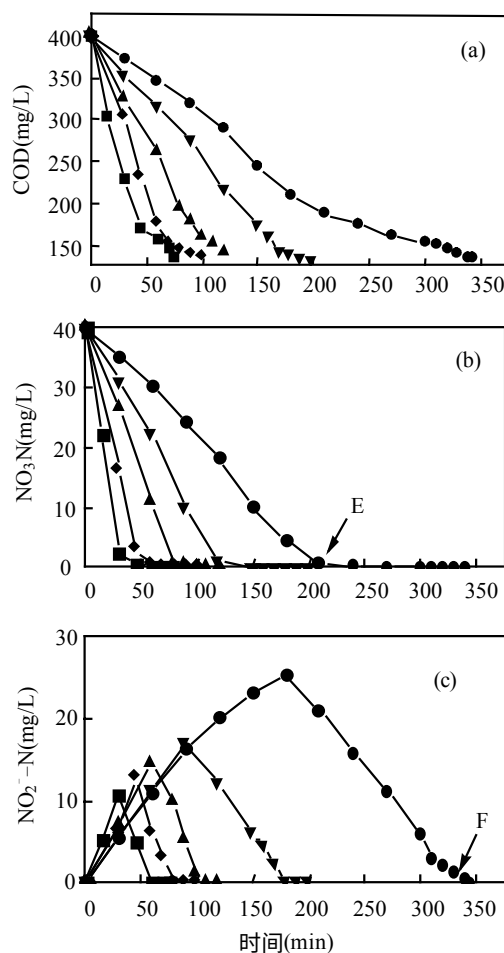


图2 不同温度下 COD 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的降解

Fig.2 Degradation of COD and nitrate under different temperature

—■— 30℃ —◆— 25℃ —▲— 20℃ —▼— 15℃ —●— 10℃

由图 2(a)可见,相同浓度的 NO_3^- -N 在不同温度下彻底反硝化消耗碳源量基本相同,各曲线在后一阶段变化表现均较平缓.这是因为系统内 NO_3^- -N 浓度的降低导致微生物可利用底物减少,进而使反硝化进程变缓.同时,由于反硝化中间产物 NO_2^- -N 的生成,其反硝化所需碳源量少,促使耗碳速率降低,这与图 2(b)中 NO_3^- -N 降解曲线有“拖尾现象”一致,且温度越低,“拖尾”越长.这说明,与中、高温相比,低温对反硝化速率影响更大.此外, NO_3^- -N 彻底反硝化必须经 2 个步骤,即 NO_3^- -N $\rightarrow$ NO_2^- -N $\rightarrow$ N_2 .由于 NO_3^- -N 的还原速率大于 NO_2^- -N 的还原速率,因此各温度条件下系统内出现了不同程度的 NO_2^- -N 积累,这说明 NO_3^- -N 向 NO_2^- -N 的转化为非限制性步骤,而 NO_2^- -N 的还原为整个反硝化进程的关键.图 2(c)中温度越低, NO_2^- -N 积累量越大,意味着低温条件下 NO_2^- -N 的还原更难以进行.

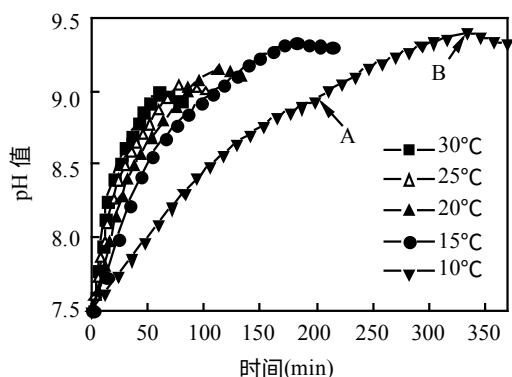


图 3 不同温度下 NO_3^- -N 反硝化过程中 pH 值随时间的变化

Fig.3 The pH profiles during denitrification of nitrate under different temperature

图 3 给出了不同温度下 NO_3^- -N 反硝化过程中的 pH 值变化曲线.随着反硝化反应的进行,系统 pH 值不断上升.当系统内 NO_x^- -N 反应完毕时,以 10°C 为例, pH 值变化曲线出现折点 B, B 点恰好为图 2(c)中的 F 点,即 NO_2^- -N 殆尽时刻,王少坡等^[4]将其定义为“亚硝酸盐峰”.在此之前, pH 值变化曲线上出现了一个拐点 A.同时发现,点 A 出现时恰好是 NO_3^- -N 浓度为零的时刻,即图 2(b)中的 E 点,然后系统内进行的完全是以 NO_2^- -N 为电子

受体的反硝化,由于 NO_2^- -N 反硝化速度比 NO_3^- -N 快,所以此阶段内 pH 值升高速度较前阶段变快,使得 pH 值变化曲线斜率增加,从而出现拐点 A.该点真正反映了 NO_3^- -N 的耗尽,称之为“硝酸盐弓”.

2.2 不同温度下 NO_2^- -N 的反硝化比较

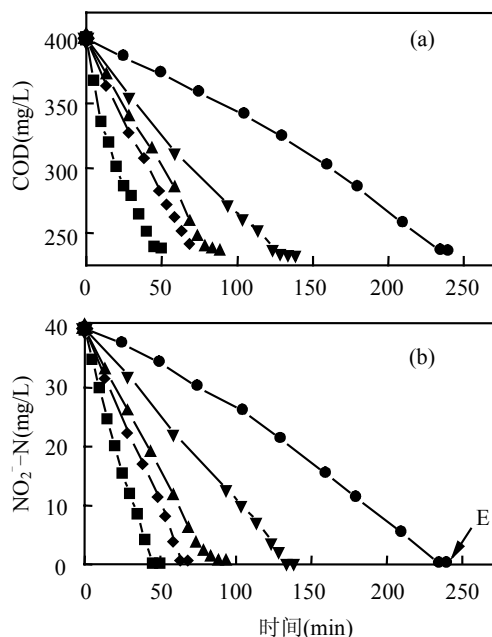


图 4 不同温度下 COD 和 NO_2^- -N 的降解曲线

Fig.4 Degradation of COD and nitrite under different temperature

—■— 30°C —◆— 25°C —▲— 20°C —▼— 15°C —●— 10°C

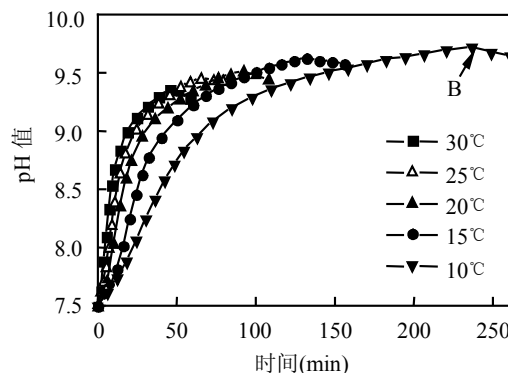


图 5 不同温度下 NO_2^- -N 反硝化过程中 pH 值随时间的变化

Fig.5 The pH profiles during denitrification of nitrite under different temperature

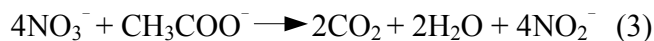
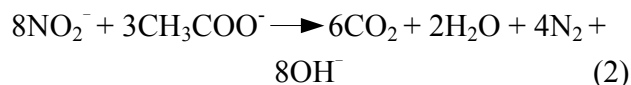
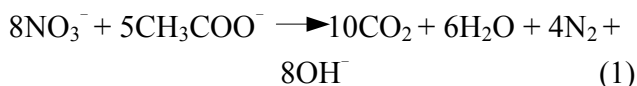
图 4 为以 NO_2^- -N 为电子受体时不同温度下系统内 COD 的降解和氮的转化.作为一种还原

态物质, NO_2^- -N 的存在对 COD 测定结果有一定干扰, 文中 COD 为实测值扣除 NO_2^- -N 折算为 COD 部分的剩余量。由图 4 可以看出, 降低温度, NO_2^- -N 反硝化所需时间逐渐延长, 但以温度为 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 时造成的影响较为明显, 表现为图 4 中 10°C 和 15°C 时系统 COD 和 NO_2^- -N 的降解速率变缓和图 5 中 pH 值变化曲线斜率变小。

图 5 中, pH 值变化曲线上 B 点(以 10°C 为例)为反硝化结束点, 即“亚硝酸盐峰”, 该变化点与图 4(b)中 NO_2^- -N 浓度为零(即 E 点出现)的时刻重合。反硝化过程可根据此特征点适时结束, 以节约反应时间和运行成本。

2.3 两种电子受体反硝化过程的 pH 值变化 由图 3 和图 5 对比看出, 温度相同, 短程反硝化系统最终 pH 值增量均高于全程反硝化系统。

采用 CH_3COONa 为碳源时, 不考虑细胞合成, 生物反硝化可用式(1)和式(2)表示^[11]:



由式(1), 式(2)可以看出, 反硝化同样质量的 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 所产生的碱度总量相等, 说明反硝化过程中, 从 NO_3^- -N 还原到 NO_2^- -N 这一步不产生碱度[式(3)], 但是却有 CO_2 产生。系统内 CO_2 的增加和去除不会影响到碱度的改变, 除非产生碳酸盐沉淀。因为伴随着 CO_2 进入溶液或从溶液中逸出, 使 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 浓度变化, 而每产生 1 个 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} , 将会同时产生 1 个或 2 个 H^+ , 因此总碱度不会改变。但是 CO_2 的增加或减少会影响系统内水中的碳酸平衡, 从而影响 H^+ 或 OH^- 的多少, 即会影响到系统的 pH 值。而 NO_3^- -N 反硝化过程中产生的 CO_2 比 NO_2^- -N 反硝化过程中多, 因此, 尽管二者反硝化产生的总碱度相等, 系统最终 pH 值增量却不相同。

通过以上分析, 可解释在进行 NO_2^- -N 的反硝化时, pH 值变化曲线呈现向上凸起的弧形原因。在 NO_3^- -N 还原的过程中, 同时伴随着 NO_2^- -N 的还原, NO_2^- -N 还原产生碱度使系统 pH 值上升, 而

NO_3^- -N 还原产生的 CO_2 则对 pH 值的上升造成抑制, 因此, NO_3^- -N 还原过程中 pH 值上升曲线斜率较小。当系统只有 NO_2^- -N 时, 减少了由于产生 CO_2 而带来的缓解作用, 该阶段 pH 值上升的速率较快, 表现为曲线的斜率较大。随着反应的进行, NO_2^- -N 浓度越来越低, 所产生的碱度相应减少, 因此, pH 值曲线的斜率随之变小, 从而使得 NO_2^- -N 还原过程中的 pH 值曲线呈现向上凸起的弧形。

对于 2 种电子受体, 尽管初始 pH 值相同, 温度递减, 反硝化产生 pH 值的量却逐渐递增。原因可能有两方面: 其一, pH 值本身受温度影响, 中性条件下缓冲溶液的 pH 值随温度降低而升高。其二, 降低温度, 彻底反硝化用时增长, 而由于反硝化在缺氧搅拌条件下进行且该过程会产生 CO_2 , 所以, 长时间搅拌使得系统内 CO_2 的逸出量增多。

2.4 两种电子受体的比反硝化速率(r_{DN})及温度系数(θ)

由图 6 可以看出, 不同温度下, 以 NO_2^- -N 为电子受体的 r_{DN} 值整体较高。各温度下 NO_2^- -N 的 r_{DN} 平均值约为 NO_3^- -N 的 1.312 倍, 即短程较全程反硝化用时减少 24%。在环境温度为 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 时, 降低温度, 2 种电子受体的 r_{DN} 值均有所下降, 但 $20\sim 10^\circ\text{C}$ 时的温度转变导致 2 个 r_{DN} 值的下降更加明显。

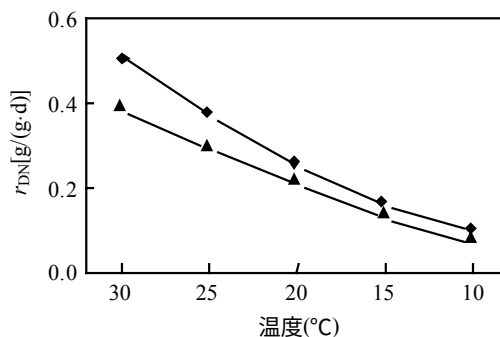


图 6 2 种电子受体的 r_{DN} 值比较

Fig. 6 Comparison of both specific denitrification rate

—▲— NO_3^- -N —◆— NO_2^- -N

温度对反硝化速率的影响可以由温度系数 θ 来解释。据报道, 除了温度本身, θ 还取决于反硝化碳源类型^[12]。根据 Arrhenius-type 公式^[13-14], 得到相应的 θ 值见表 1。对于 2 种电子受体, $10\sim 20^\circ\text{C}$

时的 θ 值均明显高于 20~30℃,这说明,降低温度,2 种电子受体的 r_{DN} 均会下降,但 10~20℃时温度转变较 20~30℃时的转变影响显著,并且低温(10~15℃)条件下, NO_3^- -N 向 NO_2^- -N 的转化过程也受到抑制.表 1 中的数据与文献报道的采用甲醇、乙醇、乙酸及丙酸为外加碳源时所得温度系数基本一致^[15-16].

表 1 2 种电子受体的 θ 值

Table 1 Temperature coefficients of two electrons

温度(℃)	电子受体类型	
	NO_3^- -N	NO_2^- -N
10~15	1.13 ± 0.01	1.11 ± 0.01
15~20	1.10 ± 0.01	1.10 ± 0.01
20~25	1.07 ± 0.01	1.08 ± 0.01
25~30	1.06 ± 0.01	1.07 ± 0.01

3 结论

3.1 温度为 10~30℃时,2 种类型反硝化均可以进行完全,短程反硝化平均比反硝化速率为全程的 1.312 倍.

3.2 2 种电子受体的比反硝化速率随温度降低而下降,且 20~10℃时的温度转变较 30~20℃时的转变影响显著,以 NO_2^- -N 的还原过程受低温影响较大;当温度为 10~15℃时,全程反硝化 θ 值最高,说明反硝化效果受温度影响最大,且 NO_3^- -N 向 NO_2^- -N 的转化过程受到抑制.

3.3 在相等的起始电子受体浓度与 pH 值条件下,温度越低,反硝化过程中 2 种系统 pH 值增量越大,反硝化结束时的 pH 值越高;相同温度条件下,短程反硝化结束时 pH 值变化曲线上峰点的值高于全程反硝化.

参考文献:

- [1] Loosdrecht M C M V, Jetten M S M. Microbiological conversions in nitrogen removal [J]. Water Science Technology, 1998,38 (1):1-7.
- [2] Peng Y Z, Gao J F, Wang S Y, et al. Use of pH and ORP as fuzzy control parameters of denitrification in SBR process [J]. Water Science Technology, 2002,46(4/5):131-137.
- [3] Wang S Y, Gao D W, Peng Y Z, et al. Nitrification-denitrification via nitrite for nitrogen removal from high nitrogen soybean wastewater with on-line fuzzy control [J]. Water Science Technology, 2004, 49(5/6):121-127.
- [4] 王少坡,彭永臻,王淑莹.不同硝态氮组成下反硝化过程控制参数 pH 变化规律 [J]. 高技术通讯, 2005,15(8):91-95.
- [5] Christensson M, Lie E, Welander T. A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification [J]. Water Science Technology, 1994,30(6):83-90.
- [6] Banerjee A, Elefsiniotis P, Tuhtar D. The effect of addition of potato-processing wastewater on the acidogenesis of primary sludge under varied hydraulic retention time and temperature [J]. Journal of Biotechnology, 1999,72(3):203-212.
- [7] Maharaj I, Elefsiniotis P. The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters [J]. Journal of Biotechnology, 2001,76(3):191-197.
- [8] Elefsiniotis P, Wareham D G. Utilization patterns of volatile fatty acids in the denitrification reaction [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007,41(1/2):92-97.
- [9] 姜体胜,杨 琦,尚海涛,等.温度和 pH 值对活性污泥法脱氮除磷的影响 [J]. 环境工程学报, 2007,1(9):11-14.
- [10] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 3 版.北京:环境科学出版社,1997.
- [11] Sawyer C N, McCarty P L, Parkin G F. Chemistry for environmental engineering [M]. fifth ed. New York, USA: McGraw-Hill Inc, 2003.
- [12] Carrera J, Vicent T, Lafuente F J. Influence of temperature on denitrification of an industrial high-strength nitrogen wastewater in a two-sludge system [J]. Water SA, 2003,29(1):11-16.
- [13] Orhon D, Genceli E A, Sözen S. Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters [J]. Water SA, 2000, 26: 43-50.
- [14] Carrera J, Baeza J A, Vicent T, et al. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system [J]. Water Research, 2003,37:4211-4221.
- [15] Elefsiniotis P, Li D. The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006,28:148-155.
- [16] Nyberg U, Andersson B, Aspergren H. Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal [J]. Water Science Technology, 1996,33(12):109-116.

作者简介: 马 娟(1978-),女,宁夏中卫人,讲师,博士,主要从事污水生物处理及其自动控制的研究.发表论文 4 篇.

致谢: 感谢北京工业大学环境与能源工程学院水污染控制实验室全体工作人员的协助.