亚硝酸积累条件下反硝化脱氮过程动力学模型

谢 丽,蔡碧婧,杨殿海,周 琪

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要:采用序批式反应器,对以乙酸钠和新鲜生活垃圾沥滤 液为外加碳源的反硝化系统进行了反硝化过程动力学研究, 为优选碳源提供理论依据.在系统亚硝酸盐暂时积累条件 下,分别采用分段零级动力学模型和基于 Monod 方程的动态 模型,拟合试验数据,并求算相应的动力学参数.结果表明, 乙酸钠碳源系统反应初始阶段,脱氮速率要比以垃圾沥滤液 为碳源高出 38%.分段动力学得到的表观碳氮比(速率比)表 明,亚硝酸盐降解阶段是反硝化的限制步骤.基于 Monod 方 程的微分方程组模型,能够很好地拟合两种不同碳源条件下 反硝化过程硝酸盐、亚硝酸盐质量浓度的变化,参数值与实 际运行效果一致,所得动力学参数能够反映碳源利用效率.

关键词:反硝化;碳源;亚硝酸盐积累;动力学模型 中图分类号:X131.2 **文献标识码**:A

Kinetic Model of Denitrification Process with Nitrite Accumulation

XIE Li, CAI Bijing, YANG Dianhai, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to provide theoretical basis for optimal selection of carbon sources, kinetics of denitrification process with sodium acetate and fresh leachate as external carbon source were studied respectively in this paper. When nitrite accumulation occurred temperately in the system, piecewise zero-order kinetic model and dynamic model based on Monod equations were both used to describe the experimental data, and related parameters were analyzed. Results show that the denitrification rate of the initial phase with sodium acetate as carbon source was 38 % higher than that with fresh leachate. Apparent C/N obtained from piecewise kinetic model indicates that nitrite degradation is the limiting step of denitrification process and carbon deficiency may cause nitrite accumulation permanently. Variations of nitrate and nitrite during denitrification process with both external carbon sources can be well described by differential equations model based on

Monod equations, and the efficiency of carbon source can be determined by the kinetic parameters obtained.

Key words: denitrification; carbon source; nitrite accumulation; kinetic model

碳源是生物反硝化脱氮工艺中的限制性因素, 而我国现行污水处理厂普遍进水碳源不足,需要开 发尝试各种新型廉价碳源作为生物反硝化脱氮工艺 的补充.研究反硝化脱氮的动力学过程,可以考察该 碳源对反硝化速率的影响,比较碳源品质的优劣,作 为优选碳源的依据.早期的反硝化动力学研究[1]仅 考虑硝酸盐氮的变化,碳源充足时可用零级动力学 表征.然而.越来越多研究者发现.反硝化过程中存 在亚硝酸积累^[2-3].徐亚同等研究者^[4]用硝酸盐的 降解速率减去亚硝酸盐的生成速率来表征反硝化速 率,但是降解过程中当亚硝酸盐积累的浓度超过硝 酸盐浓度时,算法则失效. Katarzyna 等人^[5] 根据硝 酸盐还原电子传递体系当量关系(还原1g的NO2-N 为 № 消耗的电子当量,与还原0.6 g 的以 NO3-N 为 N₂消耗的电子当量相同),采用硝酸盐和亚硝酸 盐当量总和来表征反硝化速率. De Lucas 等人^[6]也 采用上述当量关系,校正国际水协 ASM2d 模型中的 氮组分. A SM 1,2 模型将污水的 COD(化学耗氧量) 分成溶解性易生物降解有机物、慢速可生物降解有 机物和内源物质^[7-8]. Ekama 等人^[9]针对以上三种 电子供体反硝化过程,分段分析零级动力学.

目前,我国对于反硝化脱氮过程中不同外加补 充碳源的品质比选进行了大量的研究工作,但是,对 亚硝酸盐积累时反硝化过程动力学表征和动力学参 数比较等方面的研究还未见系统报道.因此,本研究 分别以乙酸钠、新鲜生活垃圾沥滤液作为两种反硝 化碳源,采用间歇式生物反应器,考察反硝化过程中 硝酸盐、亚硝酸盐及有机碳源的变化规律,采用分段

收稿日期: 2007 - 11 - 13

基金项目 : 国家" 八六三 "高技术研究发展计划资助项目 (2005AA6010100122) ; 上海市科委国际合作资助项目 (062307038) 作者简介 : 谢 丽 (1976 — ,女 ,副教授 ,工学博士 ,主要研究方向为水污染处理理论与技术 . E-mail : sally. xieli @gmail.com

零级动力学和基于 Monod 方程的动态模型,分别表 征反硝化过程动力学,比较相应的动力学参数,从而 为外加补充碳源的比选和实际工艺应用,提供理论 依据和设计指导.

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

以 2 个直径为 160 mm、高为 180 mm 的有机玻 璃柱作为间歇式生物反应器,有效容积为 4 L.系统 的反应周期由进水(0.083 h)、搅拌(4.5 h)、沉淀 (0.75 h)、排水(0.083 h)4 道工序组成,通过时间继 电器(上海顺科电子工贸有限公司产品)控制处理系 统的进出水时间、搅拌时间以及沉淀时间.采用蠕动 泵(兰格恒流泵)控制进水流量,用磁力搅拌器 JBZ-14(上海大普仪器有限公司产品)对混合液均匀缓慢 搅拌以防止污泥沉淀.水温控制在 15 ±2

1.2 试验用水和接种污泥

试验进水采用人工配水,分别以乙酸钠(国药集 团化学试剂有限公司生产)和新鲜生活垃圾沥滤液 (取自同济垃圾站)为有机碳源,对比研究反硝化脱 氮能力.其中,新鲜生活垃圾沥滤液溶解性 COD 为 33 210 mg .L⁻¹,NH $_{\pi}$ N 质量浓度 (NH4-N) = 335 mg .L⁻¹,硝酸盐质量浓度为 99 mg .L⁻¹,亚硝酸 盐质量浓度很低(小于 2 mg .L⁻¹).通过计算,确定 乙酸钠和新鲜生活垃圾沥滤液的投配量,保证系统 的进水碳源质量浓度 (TOC)(= 300 ~ 400 mg . L⁻¹,TOC 为总有机碳)相似.以硝酸钾(国药集团化 学试剂有限公司生产)为氮源,通过配置 NO₃-N 溶 液,控制系统进水硝酸盐质量浓度为 20 ~ 30 mg . L⁻¹.同时,进水中使用磷酸二氢钾为磷源,磷的质量 浓度为 3 mg .L⁻¹,并补充 Ca,Mg,Fe,Zn 等微量 元素.

接种污泥取自上海曲阳污水厂二沉池回流泵 房,接种污泥量为2L,(MLVSS)/(SS)=0.8 (MLVSS表示挥发性悬浮固体,SS表示悬浮固体, 表示质量浓度).经过一段时间的适应性培养,系统 中(MLVSS)约为2000 mg.L⁻¹;(MLVSS)/ (SS)=0.75,泥龄通过控制排泥量,稳定在20d.

1.3 试验方法

通过批次试验,研究反硝化过程的动力学(即瞬时投加有机碳源和硝酸盐)在不断搅拌条件下的反应.定时取样后,在样品中滴加浓硫酸(98%,质量分数)以中止反硝化反应(每10mL样品加1滴浓硫

酸),经过离心(1 800 r · min⁻¹)、过滤(0.45 µm)处
理步骤后,检测上清液的 (NO₃-N), (NO₂-N), (TOC),pH等参数.试验数据均为两次重复测定的
平均值.

1.4 分析方法

测定:硝酸盐氮采用酚二磺酸紫外分光光度法, 亚硝酸盐氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法,总有机 碳采用 TOC 仪(SHIMAD2U),pH 采用便携式温 度-酸度仪(YSI60),(SS)和 (MLVSS)为质量法. 所有分析指标均采用国家标准.

对上述各条件下反硝化过程的试验数据分析, 采用 Microsoft Excel 软件;反硝化过程动态模型模 拟采用 Matlab 软件.

2 结果与分析

2.1 不同碳源条件下硝态氮的变化

分别以乙酸钠和新鲜生活垃圾沥滤液为碳源, 获取一个反硝化反应周期内氮源的变化情况,见图 1. 从图中可以看出,硝态氮降解过程呈现明显阶段 性,硝酸盐不断被降解,而亚硝酸盐先积累再消耗. 两种不同碳源体系中,在反应初始的第 阶段, (NO³-N)迅速下降,去除率达到80%~90%.而 (NO²-N)不断积累,直至达到最高值10~12 mg.L⁻¹.反应第 阶段,NO³-N降解速度明显下



降,(NO²-N)开始下降,直至硝酸盐和亚硝酸盐降 解完全.同时,考察硝态氮(NO²-N),(NO³-N)与 (NO²-N)之和的变化.如图1,2所示,在(NO²-N)达到峰值之前,(NO²-N)不断下降.这表明, NO³-N 被还原为 NO²-N 的同时,NO²-N 也不断被 降解,但 NO²-N 的生成速率大于消耗速率.对比两 种碳源下系统的反硝化过程,可以看出,使用乙酸钠 为碳源时,硝态氮的降解比采用新鲜生活垃圾沥滤 液时快.

226

试验中,两种碳源在间歇式反硝化过程中亚硝酸盐都会暂时积累.很多研究者也注意到反硝化过程中存在 NO₂-N 的积累,并研究积累因素,包括温度、pH,硝酸盐浓度和毒性物质¹⁰⁰.本试验也考察了反应系统中调节和不调节 pH 对亚硝酸盐积累的影响.在其他条件均相同的情况下,对比不调节系统 pH,与不断调节 pH 以维持系统 pH 为 7.5 的两种反应过程中,亚硝酸盐的质量浓度变化.结果表明,均存在相似程度的亚硝酸盐暂时累积.本试验中的亚硝酸暂时积累,不是温度、pH 和硝酸盐浓度和毒性物质引起的,可能是所用碳源种类有利于硝酸盐的降解过程阶段化.

2.2 有机碳的变化与分段动力学拟合

反硝化过程中,总有机碳(TOC)代表系统中的 电子供体, $(NO_3 - N) + 0.6$ $(NO_2 - N)$ 代表系统中的 电子受体^[5].两种不同碳源条件下,有机碳和当量硝 酸盐浓度随时间的变化关系如图 2 所示. 有机碳质 量浓度随着当量硝酸盐的还原降解不断下降,变化 呈明显阶段性:反应初期 20 min 内(阶段),消耗 最快;而后 20 min 内(阶段),降解速率明显下降; 最后的 20 min 内(阶段),质量变化趋势因不同碳 源而异,即在乙酸钠系统中继续缓慢下降,而在新鲜 生活垃圾沥滤液系统中则小幅上升而后下降.整个 反应过程的碳源变化与 Van Haandel 等人[11] 提出 的反硝化三个线性过程吻合.首先是基于溶解性易 生物降解有机物的反硝化过程,其次是颗粒性慢速 可生物降解有机物的反硝化,最后是内源物质的反 硝化.乙酸钠属于低分子的简单化合物,容易被微生 物利用,降解过程相对简单,有机碳质量浓度不断下 降;而新鲜生活垃圾沥滤液成分复杂,在基于内源物 质反硝化阶段的后期,有机碳质量浓度在氮源基本 消耗完全时,经历小幅上升而后下降的过程.这可能 是由于一些大分子有机物如蛋白质、脂肪酸等,先水 解后生物降解而引起的有机碳质量浓度波动.



图 2 以乙酸钠和新鲜垃圾沥滤液为碳源的碳氮质量浓度变化

Fig. 2 Variation of TOC, nitrate/ nitrite with pulse dosage of acetate and fresh leachate

为了比较不同碳源对反硝化的影响,结合有机 碳源的降解规律,对当量硝酸盐浓度随时间的变化 分段拟合零级动力学,得到 、 阶段下的当量硝酸 盐氮和有机碳的降解速率.结果见表 1. 阶段主要 为硝酸盐大量还原为亚硝酸盐阶段, 阶段主要为 亚硝酸盐降解阶段.两种碳源系统中,阶段的脱氮 和耗碳速率都比 高.如以乙酸钠为碳源时, 和 阶段的脱氮速率分别为 0.835,0.232 g · (g · d)⁻¹, 耗碳速率分别为 3.284,1.463 g · (g · d)⁻¹.该单位 表示每克 MLVSS 每一天消耗的氮(或总有机碳). 与以垃圾沥滤液为碳源相比,第 阶段乙酸钠碳源 系统脱氮速率高达 38 %, 而在第 阶段, 两种碳源系 统的脱氮速率没有差别.这可能与垃圾沥滤液中成 分复杂、含有一些大分子有机物有关.垃圾沥滤液碳 源系统中,有机碳消耗速率较快,可能存在除反硝化 之外其他消耗碳源方式,如生物吸附、缺氧降解等.

对比不同阶段的表观碳氮比(即耗碳速率与脱 氮速率的比值,见表1).由表可见,两种碳源系统中,

阶段的表观碳氮比约为 阶段的一半.这说明, 阶段对碳源的需求更大,是反硝化的限制步骤.如果 碳源不足,在 阶段就会发生亚硝酸盐的永久积累.

微生物的反硝化速率主要受到电子受体 (NO₃-N 或 NO₂-N)和电子供体 (有机碳源)两个因素的制 约,异氧 NO₃-N 还原菌与 NO₂-N 还原菌在整个反 硝化过程中是共同作用的. 仅考虑根据电子当量关 系转化后的硝酸盐浓度的零级动力学模型,忽略上 述两种过程的联动,还需从理论上进一步探讨 NO₃-

N 与 NO₂-N 还原的差异,以深入了解反硝化过程.

表1 分段的硝酸盐利用速率和耗碳速率常数

Tab 1 The denitrification rates and carbon consumption rates in different reaction phase $g \cdot (g \cdot d)^{-1}$

反应阶段	速率常数	碳源种类		
		乙酸钠	新鲜沥滤液	
	kD	0.835	0.604	
	kc	3.284	5.853	
	表观碳氮比	3.933	9.690	
	kD	0.232	0.224	
	k _C	1.463	4.346	
	表观碳氮比	6.306	19.402	

- 注: k_D为比反硝化速率^[12], k_D = [(NO₃ N) + (0.6NO₂ N)]/ tX, X为 MLVSS 质量浓度; k_C为比耗碳速率^[12], k_C
 = [(TOC)]/ tX_V. 单位均为g.(g.d)⁻¹, 表示每克 MLVSS 每天消耗的氮(或有机碳).
- 2.3 硝酸盐、亚硝酸盐质量浓度变化的动态模型 拟合

试验中控制溶解氧浓度一定,保证碳源充足,反 硝化过程不受碳源的限制.假设反硝化过程中, NO₃-N的利用速率等于 NO₂-N 的生成速率,生成 的NO₂-N被进一步还原降解.基于 Monod 方程的动 态模型^[13],分开表达 (NO₃-N)和 (NO₂-N)随反 应时间的变化规律,得到以下方程组:

$$\begin{cases} \frac{d c_{NO_3}}{d t} = - \sum_{\max,NO_3} \frac{c_{NO_3}}{K_{S,NO_3} + c_{NO_3}} X \qquad (1) \\ \frac{d c_{NO_2}}{d t} = \sum_{\max,NO_3} \frac{c_{NO_3}}{K_{S,NO_3} + c_{NO_3}} X - \\ \sum_{\max,NO_2} \frac{c_{NO_2}}{K_{S,NO_2} + c_{NO_2}} X \qquad (2) \end{cases}$$

式中: $_{max,NO_3}$ 为基于硝酸还原的最大底物利用速率, g · (g · d)⁻¹; $_{max,NO_2}$ 为基于亚硝酸盐还原的最大底 物利用速率,g · (g · d)⁻¹; K_{S,NO_3} 为基于硝酸盐还原 的半饱和常数,mg · L⁻¹; K_{S,NO_2} 为基于亚硝酸盐还 原的半饱和常数,mg · L⁻¹.

用间歇式反硝化系统中硝酸盐和亚硝酸盐浓度 变化的试验数据拟合模型,利用 Matlab 软件对上述 方程求算,得到相应的模型参数,从而确定反硝化的 动力学方程.图 3a,b 表明分别为以乙酸钠和新鲜生 活垃圾沥滤液为碳源的反硝化过程试验数据和动态 模型拟合曲线,以及模型拟合得到的两种碳源系统 的相关动力学参数和残差分析(表 2).从拟合结果来 看,模型的预测与试验测定值相差不大,说明基于 Monod 方程的动态模型能很好地拟合两种不同碳源 条件下硝酸盐和亚硝酸盐浓度的变化;预测能力较 高,能满足运行管理和设计优化的需要.



图 3 硝态氮质量浓度随时间变化的拟合

Fig. 3 Simulation of nitrogen compounds

表 2 反硝化过程动态模型动力学参数

Tab 2 The kinetic parameter values of

denitrification process

项目	硝态氮	/ (g .g .d ⁻¹)	$K_{\rm S}/~({\rm mg}~{\rm J}{\rm L}^{-1})$	残差
乙酸钠1)	NO_2	1.120	3.0	1.401
	NO ₃	1.300	1.5	1.016
新鲜生活垃 圾沥滤液 ¹⁾	NO_2	0.930	5.0	1.022
	NO ₃	0.745	2.0	1.304
Kaczorek 的方法 ²⁾	NO_2	0.353	5.0	_
	NO ₃	0.219	2.0	_
Dockhorn 的方法 ²⁾	NO_2	0.896	7.4	_
	NO ₃	0.822	2.3	_

注:1) 温度 15 ,pH=7.5; 2) 温度 25 ,pH=10.

以乙酸钠为碳源时,基于硝酸盐和亚硝酸盐还原 的最大底物降解速率 max比以新鲜生活垃圾沥滤液为 碳源得到的参数大.这和用分段动力学模拟得到的结 论一致,是与乙酸钠是小分子碳源物质、更容易被反 硝化菌利用有关.以新鲜生活垃圾沥滤液为碳源时, 亚硝酸盐的降解速率(0.930 g · (g · d)⁻¹),要略高于 硝酸盐的降解速率(0.745 g · (g · d)⁻¹).这是因为, 生活垃圾沥滤液的大分子物质在反硝化过程中不断 水解(如图 2),生成的小分子物质更容易被后面亚硝 酸盐降解时利用. Kaczorek 等人^[13] 以垃圾填埋场的垃 圾渗滤液为反硝化碳源,用此模型拟合的 max 是本研 究的 0.4 倍(见表 2).这是因为垃圾填埋场渗滤液是 稳定的,易生物降解有机物含量较少,难降解有机物 和有毒物质含量较高,极大影响了反硝化速率.而 Dockhorn 等人^[14]使用新鲜生活垃圾填埋厂渗滤液为 碳源,其组分结构与本试验相似,所以得到的动力学 参数值与本文较接近.

比较乙酸钠和新鲜生活垃圾沥滤液的反硝化动 力学参数可以看出,后者是一种高效的反硝化碳源, 但成分复杂,同时存在多种反应过程,碳源的降解不 好控制,表观碳氮比较大.但是,作为低成本碳源还 是值得工程上尝试的.笔者仅对有限碳源拟合动力 学,发现基于 Monod 方程的反硝化过程模型,能够 很好地预测反硝化过程中硝酸盐和亚硝酸盐的浓度 变化情况,所得到的动力学参数也能更好地反映碳 源的利用效率.今后还将进一步考察反硝化中模型 对不同碳源条件的预测能力.

3 结论

(1) 以乙酸钠和新鲜生活垃圾沥滤液为碳源, 采用缺氧反硝化间歇试验研究反硝化动力学.在两 种碳源条件下,硝态氮降解过程呈阶段性,硝酸盐不 断被降解,亚硝酸盐先积累再消耗,累积质量浓度可 达 10~12 mg .L⁻¹.

(2)对有机碳和当量硝酸盐浓度随时间的变化,分段拟合零级动力学.两种碳源系统中,反应初始阶段()的脱氮和耗碳速率都比亚硝酸盐降解阶段()高.与以垃圾沥滤液为碳源相比,乙酸钠碳源系统第 阶段的脱氮速率高出 38%;而在 阶段,两种碳源系统的脱氮速率没有差别.

(3)对比分段零级动力学分析所得到的各阶段 表观碳氮比,亚硝酸盐降解阶段,对碳源需求较大, 是反硝化的限制步骤.如果碳源不足,将导致亚硝酸 盐的永久积累.

(4) 采用基于 Monod 方程的微分方程模型,能够 很好地拟合两种不同碳源条件下反硝化过程硝酸盐、 亚硝酸盐浓度的变化趋势. 拟合结果显示,以乙酸钠 为碳源时,基于硝酸盐和亚硝酸盐还原的底物降解速 率较新鲜生活垃圾沥滤液快;以新鲜生活垃圾沥滤液 为碳源时,亚硝酸盐的降解速率(0.930 g · (g · d)⁻¹) 要略高于硝酸盐的降解速率(0.745 g · (g · d))⁻¹.这 是因为,生活垃圾沥滤液的大分子物质在反硝化过程 中不断水解,生成的小分子物质更容易被后面亚硝酸 盐降解时利用.此模型能很好地预测不同碳源的反硝 化能力,为碳源品质比选和工艺参数设计提供有效的 理论基础.

参考文献:

- [1] Carucci A, Ramadori R, Rossetti S. Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems [J]. Wat Res, 1996, 30 (1):51.
- [2] Rhee S K,Lee J J. Nitrite accumulation in a sequencing batch reactor during the aerobic phase of biological nitrogen removal
 [J]. Biotech Letters ,1997,19(2) :195.
- [3] Foglar L, Briski F. Wastewater denitrification process —the influence of methanol and kinetics analysis [J]. Pro Biochem, 2003,39:95.
- [4] 徐亚同.不同碳源对生物反硝化的影响[J].环境科学,1993, 15(2):29.

XU Yatong. Effect of different carbon source on biodenitrification[J]. Environ Sci, 1993, 15(2):29.

- [5] Katarzyna K, Bram K. A method to estimate denitrification potential for predenitrification system using NUR batch test
 [J]. Wat Res ,1999,33(10) :2291.
- [6] De Lucas A, Rodriguez L, Villase or J, et al. Denitrification potential of industrial wastewaters [J]. Wat Res, 2005, 39 (15):3715.
- [7] Henze M, Grady C P L Jr, Gujer W, et al. Activated sludge model No. 1 (IAWPRC scientific and technical report No. 1)
 [M].London:IWA Publishing, 1987.
- [8] Henze M, Gujer W, Mino T, et al. Activated sludge model No. 2.
 (IAWPRC scientific and technical report No. 3) [M]. London: IWA Publishing, 1995.
- [9] Ekama G A, Dold P L, Marais Gv R. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge system [J]. Wat Sci Tech, 1986, 18(6):91.
- [10] Third KA, Gibbs B, Newland M, et al. Long-term aeration management for improved N-removal via SND in a sequencig batch reactor [J]. Wat Res, 2005, 31(15):3523.
- [11] Van Haandel A C, Ekama G A, Marais Gv R. The activated sludge process-3 single sludge denitrification [J]. Wat Res, 1981,15(10):1135.
- [12] 马勇,彭永臻.A/O 生物脱氮工艺的反硝化动力学试验[J].中 国环境科学,2006,26(4):464.
 MA Yong, PENG Yongzhen. Denitrification dynamics for A/O biological nitrogen removal technology[J]. China Environ Sci, 2006,26(4):464.
- [13] Kaczorek K,Ledakowicz S. Kinetics of nitrogen removal from sanitary landfill leachate [J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2006, 29:291.
- [14] Dockhorn T, Chang L, Dichtl N. Removal of nitrogen from landfill leachate by using SBR-technology [C] Christensen T H, Cossu R, Stegmann R, et al. 6th International Landfill Symposium, Leachate and Landfill Gas Management: proceedings Uolume ,CISA,Calgan:[s.n.].1997:303 - 315.