低温 SBR反硝化过程亚硝态氮积累的动力学研究

孙洪伟¹, 彭永臻¹, 魏东洋²

(1.北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室,北京 100124, 2环境保护部华南环境科学研究所,广东 广州 510655)

摘 要: 严格控制试验条件,以缺氧 厌氧 UASB 预处理的实际垃圾填埋场渗滤液为研究对 象,考察了低温条件下 SBR 反硝化过程中亚硝态氮的积累。结果表明:在温度为 13 5~15 5℃的 低温条件下,对于 4种不同的 NO₃⁻ – N 初始浓度 (64 9 54 8 49 3 29 5 mg/L), NO₂⁻ – N 均实现 了明显积累,最大积累浓度分别为 37.8 21 5 25 2 18 9 mg/L。在反应过程中, ORP 曲线先后出 现"硝酸盐膝"和"亚硝酸盐膝"两 个拐点,指示 NO₃⁻ – N 和 NO₂⁻ – N 还原反应的结束。对于有明 显亚硝态氮积累 的反硝化过程,仅以 NO₃⁻ – N 作为反硝化速率的单值函数是不准确的,应以总氧 化态氮 (NO_x⁻ – N = NO₂⁻ – N + NO₃⁻ – N)计,如仅以 NO₃⁻ – N 为底物,则应定义为"名义反硝化速 率"。

关键词: 垃圾渗滤液; SBR; 反硝化; 低温; 亚硝态氮积累 中图分类号: X703 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2011)05-0099-05

Dynamics of A ccumulation of N itrite N itrogen during Denitrification in SBR at Low Temperature

SUN H ong-w e¹, PENG Y ong-zhen¹, W E I D ong-y ang²

(1 Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2 South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China)

Abstract Under the strictly-controlled experimental conditions the accumulation of nitrite nitrogen during the denitrification of actual landfill leachate which was pre-treated by anoxic/anaerobic upflow anaerobic sludge bed (UASB) was investigated in a lab-scale sequencing batch reactor (SBR) at low water temperatures. The experimental results show that at four different initial NO₃⁻ – N concentrations of 64.9, 54.8, 49.3 and 29.5 mg/L, an obvious accumulation of nitrite nitrogen is achieved in SBR under the conditions of lower water temperature of 13.5 to 15.5 °C. The maximum accumulation concentrations are 37.8, 21.5, 25.2 and 18.9 mg/L respectively. During the accumulation of nitrite nitrogen, two break points of "nitrate knee" and "nitrite knee" on the oxidation reduction potential (ORP) profile indicate that the nitrate reduction reaction and nitrite reduction reaction are completed respectively. For the denitrification with obvious accumulation of nitrite nitrogen, it is not accurate that nitrate nitrogen is only used as the sole parameter of the denitrification rate. The nitrate nitrogen plus nitrite nitro-

基金项目: "十一五"国家科技支撑计划重点项目 (2006 BA C 19B 03); 北京市教委科技创新平台项目 (PXM 2008_014204 _050843)

gen should be used. It should be named as nom in al denitrification rate when nitrate nitrogen is used as the only utilizable substrate

Key words landfill leachate, sequencing batch reactor (SBR); denitrification, low temperature, nitrite nitrogen accumulation

传统生物脱氮是指硝态氮在硝酸盐还原酶 (NaR)、亚硝酸盐还原酶(NR)、一氧化氮还原酶 $(N \circ R)$ 和一氧化二氮还原酶 $(N_2 \circ R)$ 的作用下, 被逐 步还原成 N₂ 的生化反应过程^[1], 亚硝态氮作为反 应的中间产物,通常假定其还原速率 (r_{Red NO₅-N})足 够高,不低于 NO₃ - N 的还原速率 (*r*_{Red NO₃ - N}),反 硝化过程不会出现 $NO_2^- - N$ 积累,因此反硝化速率 被看作是硝态氮的单值函数^[2]。然而反硝化过程 中亚硝态氮的积累已被观察到,同时认为亚硝态氮 的还原速率低于硝态氮的还原速率是导致其积累的 主要原因,并且具有不同硝态氮、亚硝态氮还原特性 的微生物是导致亚硝态氮还原速率低于硝态氮还原 速率的根本原因^[2~6]。Betlach等^[5]发现荧光假单 胞菌在将硝态氮全部还原的同时发生了亚硝态氮的 积累,积累浓度达到最大值时,硝态氮浓度很低,从 动力学角度研究反硝化过程中亚硝态氮的积累发 现, 硝态氮浓度不会抑制亚硝态氮还原, 亚硝态氮的 积累似乎取决于硝态氮和亚硝态氮的还原速率。 M artienssen ^[6]在连续流工艺中成功分离出两种可 使亚硝态氮积累的 A laaligenes(产碱杆菌), 一种 $A \vdash$ caligenes 只具有硝态氮还原和亚硝态氮积累特性, 以亚硝态氮为唯一产物,没有亚硝态氮还原特性;另 一种A lcaligenes具有硝态氮还原、亚硝态氮还原和 亚硝态氮积累三种特性,可同步还原硝态氮和亚硝 态氮,但亚硝态氮的还原速率低于硝态氮的还原速 率。Martienssen等^[6]还认为反硝化过程亚硝态氮的 积累是由于反硝化菌酶系统的机理作用,不是由于 亚硝态氮还原被抑制。Kone等^[7]认为采取间歇模 式运行的反应器,反应器内微生物交替处于缺氧 厌 氧 好氧环境,似乎更有利于反硝化过程中亚硝态氮 的积累。Requa等^[3]在连续运行模式的厌氧填充床 内也观察到了亚硝态氮积累。然而对于垃圾渗滤液 反硝化过程中亚硝态氮的积累以及采用 ORP作为 过程控制参数尚未见文献报道。

笔者在采用 SBR 法处理经缺氧 /厌氧 UASB预 处理的实际垃圾填埋场渗滤液时发现,在 SBR 反硝 化过程中,当温度为 13 5~15 5℃时,观察到明显 的 $NO_2^- = N$ 积累,因此本研究的目的包括以下 3方 面: ①考察低温 (13 5~ 15 5 ℃)条件下,不同硝态 氮初始浓度对反硝化过程中亚硝态氮积累的影响; ②分析基于 ORP曲线的"硝酸盐膝"(N itrate knee) 和"亚硝酸盐膝"(N itrite knee)拐点来判断硝态氮、 亚硝态氮还原终点的可行性; ③从微生物种群特性 角度进行亚硝态氮积累的机理分析。

1 试验材料与方法

1.1 试验用水水质

SBR 反应器的进水采用经缺氧 厌氧 UASB 预 处理的实际垃圾填埋场渗滤液, 缺氧 厌氧 UASB 反应器通过缺氧 /厌氧生化反应实现了对有机物的 去除,而 SBR 通过硝化 反硝化作用扮演除氮的主 要角色。SBR 进水水质: $NH_4^+ - N = 111.5 \sim 250$ mg/L, COD = 517. 2~ 934 2 mg/L, pH 值 = 8 15~ 8 63。

1.2 SBR 试验装置及运行程序

SBR 反应器为圆锥形, 由有机玻璃构成, 其内径 为 200 mm、外径为 210 mm、高度为 500 mm、总有效 容积为 9 L。在器壁上设 4个取样口, 间距为 100 mm。采用鼓风曝气。SBR 反应器运行模式: 瞬时、 一次性进水[→] 曝气(去除有机物, 硝化)[→] 搅拌(投 加碳源, 反硝化)[→] 静置、沉淀[→] 排水。试验方案: SBR首先通过硝化作用实现硝态氮的积累, 硝化结 束时进行反硝化过程的研究。需要指出的是: ①以 甲醇作为反硝化碳源, 为不使碳源投量成为反硝化 过程的限制因素, C /N 值要维持在 5~ 6 ②要保证 硝化过程及其结束时的 $NO_2^2 - N < 0.5 mg/L、硝化$ 结束及反硝化过程的 $NH_4^4 - N < 0.12 mg/L。$

1.3 水样分析及测定方法

从反应器内取一定量 (100 mL)水样,采用 0 45 μm 的 M illipore过滤器过滤,滤纸过滤的残余物在 105 ℃的烘箱内烘 2 h直至恒重,冷却后测量微生物 浓度 (M LSS),而后在 600 ℃的马福炉内烘 2 h直至 恒重,冷却后测量微生物浓度 (M LV SS)。过滤水样 进行水质分析,其中 NH⁴₄ – N, NO³₃ – N, NO²₂ – N 均采用标准方法检测,液相内 DO, ORP和 pH 值采 用 W TW 测定仪及相应探针检测, 以判断系统的硝化、反硝化终点。

2 结果及分析

2.1 $NO_x^- - N$ 的转化规律及与ORP的相关性

在严格控制试验条件的前提下,系统经过 116 d 的稳定运行,SBR反应器实现并维持了完全硝化 /反 硝化生物脱氮。在此基础上,考察了温度为 13 5~ 15. 5 ℃的低温条件和 4种不同 $NO_3^- - N$ 初始浓度 (64 Q 54 R 49. 3 29 5 mg/L)下,SBR反硝化过程 中 $NO_2^- - N$ 的积累及 ORP的变化规律,其中硝态氮 初始浓度分别为 64. Q 29. 5 mg/L时的情况见图 1。



图 1 不同 NO₃⁻ - N初始浓度下, SBR反硝化过程中 NO₃⁻ - N、NO₂⁻ - N的转化规律及与 ORP的相关性 Fig 1 Variations of NO₃⁻ - N, NO₂⁻ - N and relative characteristic of ORP for different NO₃⁻ - N initial concentration during denitrification of SBR

由试验可知, 在温度为 13 5~15 5 \mathbb{C} 的低温条 件下, 对以 4种不同 NO₃⁻ – N 初始浓度开始的反硝 化过程, 在反应开始的一段时间内, 由于 NO₂⁻ – N 的还原速率小于 NO₃⁻ – N 的还原速率, 因此作为电 子受体的 NO₃⁻ – N 被迅速还原, 同时 NO₂⁻ – N 浓度 逐渐增加, 实现了一定量的积累。在 4种不同硝态 氮初始浓度下, 当反应分别进行了 3 2 1和 2 5 h 时, NO₂⁻ – N 浓度达到了峰值, 分别为 37. 8 21. 5 25 2和 18 9 mg/L。跃过峰值点,SBR 反应器内进 行以硝态氮和亚硝态氮为电子受体的反硝化反应, 直至反应结束。同时可清楚地看出,ORP曲线先后 出现 N itrate knee和 N itrite knee两个拐点。对于分 别以 NO₃ – N和 NO₂ – N为电子受体的反硝化过 程,ORP曲线上的 N itrate knee和 N itrite knee拐点可 作为反硝化终点的指示参数^[8~12]。然而,在低温条 件下,SBR反硝化过程的 ORP曲线上同步出现 N÷ trate knee和 N itrite knee尚未见文献报道。在试验 进行过程中,当 NO₃ – N、NO₂ – N 浓度几乎为零 时,ORP曲线先后出现 N itrate knee和 N itrite knee两 个拐点,以此分别指示 NO₃ – N、NO₂ – N 还原反应 结束,这也更验证了在本试验条件下 NO₂ – N 积累 的明显性。

对 ORP曲线的变化规律进行分析。首先根据 Nitrate knee和 Nitrite knee拐点将 ORP曲线划分为 ORP_{NO3}^{-,} NO₇、ORP_{NO7}^{-,} N₂两段。ORP_{NO3}^{-,} NO₇段从反 硝化反应开始至 N itrate knee 在这一过程中,由于 $r_{\text{Red NO}_{7}-N} < r_{\text{Red NO}_{3}-N}$ 而导致 NO₂ – N 积累, 而且 $NO_x - N(NO_3 - N + NO_2 - N)$ 浓度随反应进行而 逐渐降低,可推断生化系统内同时进行 NO3 - N→ $NO_2^- - N$ 、 $NO_2^- - N$ N₂这两类还原反应, 故这两类 还原反应形成的 $NO_3^- - N \parallel NO_2^- - N$, $NO_2^- - N \parallel N_2$ 两类电对的氧化还原电位(E)决定了 ORP 曲线的 变化趋势。ORP_{NOz} · _{N2}段从 N itrate knee到 N itrite knee,这一过程中 $NO_3^- - N$ 浓度较低 (< 5 mg/L), 主要进行以 NO2 - N 为电子受体的生化反应, 故 $ORP_{NO_{3}} - N_{3}$ 曲线下降趋势主要由 $NO_{2} - N \parallel N_{2}$ 电对 的 E 决定。随着反硝化的不断进行, 整个系统内的 ORP不断降低。因此,在 Nitrite knee拐点后, ORP 曲线急剧下降,系统进入纯厌氧状态而产酸,这就是 图 1中 Nitrite knee拐点后 ORP曲线急剧下降的原 因。需要指出的是:对于一个生化反应系统,包含着 多种非常复杂的生化反应过程, ORP曲线的变化规 律应是体系内各种氧化还原反应综合作用的结果。 并基于能斯特方程计算得到系统的氧化还原电位。

$$E = E^{0} - \frac{2 \ 303RT}{nF} \lg \frac{[\text{R ed}]}{[\text{Ox}]}$$
(1)

n──反应中转移的电子总数 *R*──气体常数 T----温度

F----法拉第常数

- [Red] ——反应体系中所有还原态物质浓度 的乘积
- [Ox] 反应体系中所有氧化态物质浓度 的乘积

在反硝化过程中,虽然体系内并存着多种氧化 态和还原态物质,但起主导作用的是硝态氮和亚硝 态氮,因此 ORP曲线的变化规律可反映二者在体系 内的变化情况。此外,基于 NO₃ – N、NO₂ – N 氧化 还原半反应方程式^[1],计算得出 $E_{NO_2} \wedge NO_3$ 和 $E_{N_2} \wedge NO_2$ 分别为 0 43和 0 956 V,因此在亚硝态氮积累的反 硝化过程中,先后出现 N itrate knee和 N itrite knee两 个拐点,并且 ORP_{NO3} \rightarrow NO₂ 与 ORP_{NO2} \rightarrow N₂两段曲线下 降的斜率不同。

2.2 亚硝态氮积累对反硝化动力学方程的修正

由动力学方程可知,亚硝态氮浓度极值点应是 瞬时速率平衡点,在该点有 $r_{\text{Red NO}_{7}-N} = r_{\text{Red NO}_{7}-N}$ 。 在反硝化过程中,反应速率(硝态氮还原速率、亚硝 态氮还原速率、亚硝态氮积累速率)均为瞬时速率, 随反应时间而不断变化。在亚硝态氮积累阶段,硝 态氮以最大速率被还原,直至浓度值低于其最大比 降解速率对应的浓度值,此后硝态氮的还原速率随 着浓度的降低而线性降低,直至反应完成。亚硝态 氮的速率变化恰恰与硝态氮还原速率变化过程相 反,在亚硝态氮浓度达到其最大比反应速率对应的 浓度值之前,随着其浓度的不断增加,亚硝态氮积 累速率呈线性增大,而后以最大比反应速率进行积 累。当硝态氮还原速率和亚硝态氮积累速率相等 时,亚硝态氮积累浓度达到极值。对于亚硝态氮还 原阶段,随着反应的不断进行,由于硝态氮的还原速 率小于亚硝态氮的还原速率,因此表现出硝态氮浓 度和亚硝态氮浓度均降低,亚硝态氮积累也逐渐消 失。

反硝化过程中亚硝态氮的积累对于反硝化动力 学中反硝化速率 r_{DN} 的计算具有一定的指导意义,基 于 M onod方程的反硝化动力学公式如下^[1]:

 $r_{\rm DN} = \frac{kS}{K_S + S}$ (2) 式中 $r_{\rm DN} \longrightarrow \overline{C}$ 何化速率, mg/(L• d) $S \longrightarrow \overline{B}$ (2) $K \longrightarrow \overline{C}$ (2) K_s——半反应速率常数, mg/L

通常情况下,以硝态氮开始的反硝化,亚硝态氮 作为中间产物,并假定亚硝态氮的还原速率足够高, 以至不出现亚硝态氮的积累,所以 r_{DN} 通常看作是硝 态氮的单值函数: $r_{DN} = f(S)$ (这里不考虑 DO、有机 物浓度对反硝化速率的影响)。但从图 1可以看 出,当反应进行至 $NO_3^- N$ 浓度很低时, $NO_2^- N$ 仍维持了较高浓度,反硝化过程并没有"真正"结 束。因此,对于有明显亚硝态氮积累的反硝化过程, r_{DN} 仅看作是硝态氮的单值函数是不准确的。在这 种情况下,笔者提出两点建议:①以总氧化态氮 $(NO_2^- - N + NO_3^- - N)$ 作为动力学公式中的底物; ②若以 $NO_3^- - N$ 为底物,将其定义为"名义反硝化 速率",即"名义 r_{DN} "。

3 亚硝态氮积累的微生物机理

通过上述研究可知,在本试验条件下,反硝化过 程中亚硝态氮积累的原因在于硝态氮的还原速率明 显高于 (1.7~2.7倍)亚硝态氮的还原速率,这一结 果与一些研究者的结论相一致。对于反硝化过程中 亚硝态氮的积累分析,可归结为以下几个方面:

① 微生物种类。Betlach等^[5] 接种纯 Flavobactium sp 和 P. fluorescens菌,观察到 P. fluorescens在将硝态氮还原的同时,亚硝态氮发生了积累, 当亚硝态氮积累浓度达到最大值时, 硝态氮浓度很 低,与本试验的结果完全一致。而 Flavobacertium sp 将硝态氮全部还原的过程中, 没有发现亚硝态氮 积累。他们还证实亚硝态氮的积累并不是硝态氮浓 度抑制机理造成的,而是由于微生物体内硝态氮还 原酶和亚硝态氮还原酶浓度不平衡引起的。 Mar tienssen等^[6]在连续流试验中成功分离出 3类反硝 化菌, A 类微生物属于 Alcaligenes, 具有硝态氮还原 和亚硝态氮积累特性,只能将硝态氮还原为亚硝态 氮,以亚硝态氮为唯一产物,而没有亚硝态氮还原特 性; B 类微生物属于 Acinetobacter, 具有同步硝态氮 还原和亚硝态氮还原特性,没有亚硝态氮积累特性, 如同时含有两种基质,则优先还原亚硝态氮,并且亚 硝态氮的还原速率高于硝态氮的还原速率: $C \not \simeq A b$ caligenes具有同步硝态氮还原、亚硝态氮积累和亚 硝态氮还原三种特性,可同步还原硝态氮和亚硝态 氮. 但亚硝态氮的还原速率低于硝态氮的还原速率。 当反应器中存在 A, C 类微生物时, 系统内会出现亚 硝态氮的积累。本试验活性污泥内应含有 C类 A + caligenes菌属,因为本试验过程完全符合Alcaligenes 菌属的特征。

② 反应器的运行方式。Kone等^[7]认为,非连续运行的反应器,尤其是序批式反应器会诱发反硝 化过程亚硝态氮的积累。对于稳态连续流系统,通 常假定亚硝态氮的积累。对于稳态连续流系统,通 常假定亚硝态氮的积累。Willerer等^[2]认为,在许多工艺 的反硝化过程中,由于不会实现真正的稳态条件,因 此都可能出现亚硝态氮的积累。对于连续流系统, 由于存在污泥回流,所以微生物也交替性地生活在 好氧 /厌氧环境中。试验采用好氧 缺氧交替 运行的 SBR 反应器,因此这可能是反硝化过程中亚 硝态氮积累的一个原因。

③ W iHerer等^[2]认为, 三种假设的机理可解 释亚硝态氮积累。 a 亚硝态氮还原酶合成能力的减 弱; b 经过筛选和富集, 可能更有助于以硝态氮还原 酶为最终产物的硝态氮还原微生物的生长; c Bock 等发现, *N itrobacter* sp 的亚硝态氮氧化酶在催化 $NO_3^- = N^{\rightarrow} NO_2^- = N$ 反应时更有效, 也就是说在缺 氧条件下, 亚硝态氮氧化酶的活性更强。

4 结论

在 SBR 处理实际垃圾渗滤液的反硝化过程中, 观察到明显的 NO₂⁻ – N 积累,比积累速率分别为 0 117,0 136,0 235和 0.068 gN /(gVSS•d),并且 可采用 ORP曲线上先后出现的 N itrate knee和 N + trite knee拐点来判断分别以 NO₃⁻ – N, NO₂⁻ – N 为 电子受体的反硝化过程的完成。对于有明显亚硝态 氮积累的反硝化过程,仅以 NO₃⁻ – N 作为反硝化速 率的单值函数是不准确的,应以总氧化态氮计。本 试验的微生物种群内应含有 *A kaligenes* 菌属,该菌 属具有硝态氮还原、亚硝态氮和亚硝态氮,但亚硝态 氮的还原速率低于硝态氮的还原速率。

参考文献:

- [1] Metcalf & Eddy. W astewater Engineering Treatment and Reuse (5th ed) [M]. Boston McGraw-Hill Inc 2003.
- [2] Wilderer PA, Jones W L, Dau U. Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumula-

tion of nitrite [J]. Water Res, 1987, 21(2): 239–245

- [3] Requa D A, Schoeder E D. K inetics of packed-bed den + trification[J]. JWPCF, 1973, 45(8): 1696-1707
- [4] Bdaszczyk M, Mycielsk i R, Deptuch H J et al Effect of various sources of organic carbon and high nitrite and nitrate concentrations on the selection of denitrifying bacteria I. Stationary cultures [J]. A cta M icrobiol Pol 1980 29(4): 397-406
- [5] Betlach M R, Tiedje J M. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide and nitrous oxide during bacterial denitrification [J]. Appl Environ Microbiol 1981, 42(6): 1074-1084
- [6] Martienssen M, Schops R. Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity [J]. Water Res 1999, 33(3): 639-646
- [7] Kone S, Behrens U. The kinetics of denitrification Part I: Mixed populations and acetate as the carbon source
 [J]. A cta Hydroch in Hydrob iol, 1981, 9 (5): 525 533.
- [8] 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 Sci Technol. 2004 49(5/6): 121-127.
- [9] Yang Q, Peng Y Z, Liu X H, et al. Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities
 [J]. Environ Sci Technol 2007, 41(23): 8159-8164.
- [10] Peng Y Z, Chen Y, Peng C Y, et al. N itrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater [J]. Water Sci Technol 2004, 50(10): 35-43
- [11] Gao D W, Peng Y Z, Liang H, et al Using oxidation-reduction potential (ORP) and pH value for process control of short-cut nitrification-denitrification [J]. J Environ SciHealth, 2003, 38(12): 2933-2942.
- [12] Li B, Bishop P. Oxidation-reduction potential (ORP) regulation of nutrient removal in activated sludge wastewater treatment plants [J]. Water Sci Technol, 2002, 46(1/2): 35-38.

E-mail py 20 bjut edu cn 通讯作者:彭永臻 收稿日期: 2010-09-12