

# 反硝化过程中亚硝酸盐积累特性分析

葛士建<sup>1</sup>, 王淑莹<sup>1</sup>, 杨岸明<sup>1,2</sup>, 彭永臻<sup>1</sup>, 甘一萍<sup>2</sup>, 曹旭<sup>1</sup>

(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 100124;

2. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100038)

**摘要:**在分段进水工艺处理城市废水实现深度脱氮( $TN < 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )研究中,采用 SBR 反应器,分别以甲醇或葡萄糖为碳源研究了反硝化过程中亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ -N)的积累情况、pH 和 ORP 变化规律及动力学特性。结果表明,2 种碳源系统、不同碳氮比(C/N)条件下反硝化过程均出现明显的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累。相同 C/N 下,在  $\text{NO}_2^-$ -N 积累阶段,葡萄糖碳源系统的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累浓度明显大于甲醇碳源,但 2 种碳源的  $\text{NO}_3^-$ -N 还原速率均大于  $\text{NO}_2^-$ -N 还原速率,且随 C/N 增加  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累浓度逐渐增加,积累时间逐渐缩短。而高 C/N 下葡萄糖碳源的  $\text{NO}_3^-$ -N 还原速率及  $\text{NO}_2^-$ -N 积累浓度却呈现出下降的趋势。此外,pH 和 ORP 变化规律可很好地表征反硝化过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 积累的特征点,通过 pH 和 ORP 曲线的第 2 个拐点可指示反硝化过程的“真正”结束。

**关键词:**甲醇;葡萄糖;亚硝酸盐积累;反硝化;碳氮比;分段进水

**中图分类号:**X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2011)01-0140-07

## Analysis of Nitrite Accumulation During Denitrification

GE Shi-jian<sup>1</sup>, WANG Shu-ying<sup>1</sup>, YANG An-ming<sup>1,2</sup>, PENG Yong-zhen<sup>1</sup>, GAN Yi-pin<sup>2</sup>, CAO Xu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China; 2. Beijing Drainage Group Company Limited; Beijing 100038, P. R. China)

**Abstract:** To realize the purpose of enhanced nitrogen removal ( $TN < 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in step feed process treating urban wastewater, by using SBR reactor, the nitrite accumulation, variation of pH and ORP as well as dynamic properties during denitrification with methanol and glucose as the sole carbon sources are investigated in details. The results show that for both carbon sources, serious nitrite accumulations are observed during denitrification under different ratios of nitrogen and carbon (C/N). With identical C/N, when glucose is used as carbon source there is more maximum  $\text{NO}_2^-$ -N accumulation concentration. However,  $\text{NO}_3^-$ -N reduction rate is faster than  $\text{NO}_2^-$ -N reduction rate for both carbon sources. Furthermore, with the increase of C/N, the maximum  $\text{NO}_2^-$ -N concentration increases and the time in which the  $\text{NO}_2^-$ -N achieves the highest concentration is accordingly shortened. For glucose, however, under high C/N ratio (C/N=29.3) both the denitrification rate and  $\text{NO}_2^-$ -N accumulation concentration decrease. Besides, the changes of pH and ORP reflect the variation of  $\text{NO}_2^-$ -N accumulation concentration well because pH and ORP have the significant relationship with  $\text{NO}_2^-$ -N concentration. The second inflexion on curves indicates the real end of denitrification process.

**Key words:** methanol; glucose; nitrite accumulation; denitrification; C/N; step feed

收稿日期:2010-06-20

基金项目:“城市水资源与水环境国家重点实验室”开放基金项目(QAK201006);国家“十一·五”重大科技专项课题(2008ZX07317-007-105);北京工业大学第八届研究生科技基金(ykj-2010-3738)

作者简介:葛士建(1987-),男,博士生,主要从事污水生物脱氮除磷与自动控制研究,(E-mail)gl-222@tom.com。

彭永臻(通讯作者),男,教授,博士生导师,(E-mail)pyz@bjut.edu.cn。

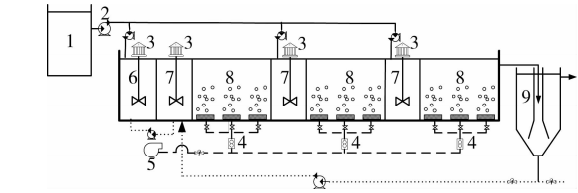
目前污水处理主要由传统活性污泥生物处理工艺,如序批式活性污泥工艺(SBR)、A/A/O、开普敦大学工艺(UCT)等<sup>[1-3]</sup>,及其相应的变种工艺和新工艺,如改良 UCT 分段进水工艺、UCT-MBR 工艺、A<sub>2</sub>N-SBR 工艺等<sup>[4-7]</sup>。其中深度生物脱氮是污水处理的难点。首先硝化过程中,自养硝化菌将污水中的氨氮氧化为硝酸盐或亚硝酸盐,然后反硝化反应是异养反硝化菌在还原酶的作用下将硝酸盐还原为氮气的生物过程。Ferguson 等曾详细介绍了反硝化过程还原酶的特性和类别<sup>[8]</sup>。但此过程中时常发生 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的短暂积累现象<sup>[9-10]</sup>。然而关于 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累现象的机理分析却说法不一。为更好的解释这种现象,早期 Betlach 等曾采用动力学模型分析比较多种起始浓度条件下 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的还原速率<sup>[11]</sup>,随后 Thomsen<sup>[12]</sup>、Almeida<sup>[13]</sup> 等采用改进模型分析解释了 pH 对反硝化过程 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累的影响,以及 *Pseudomonas fluorescens* 还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 性能的差异。该文以生物脱氮除磷工艺常用的外加碳源(甲醇和葡萄糖)为研究对象,考察研究了:1)不同 C/N 条件下的反硝化过程中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的积累的影响特点及机理;2)pH 和 ORP 作为模糊控制参数间接反映反硝化过程中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累的变化特征点;3)以甲醇为例,分析了反硝化过程 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累和还原 2 个不同阶段的动力学特性。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置与方案

试验在北京市某大型污水处理厂进行,以实际城市污水为处理对象,研究改良分段进水深度脱氮除磷工艺性能(图 1)。该工艺装置由初沉池、水箱、主体反应器和二沉池组成。主体生物反应器和沉淀池均为有机玻璃材质,主反应器有效容积 340 L,由 1 个厌氧生物选择区和 3 个连续交替缺氧区、好氧区组成。竖流式二沉池由有机玻璃制成,容积为 88 L,采用中心进水、周边三角堰出水方式。夏季在室温下运行,冬季由热交换器保持恒温 22℃左右。

反硝化间歇试验采用 2 个 5 L SBR 反应器,采取密封设施保证厌氧状态,安有 pH、DO、ORP 在线测定仪,放置在 30℃ 的恒温水浴箱中。接种污泥取自改良 UCT 分段进水深度脱氮除磷工艺剩余污泥,污泥浓度均维持在 2 000 mg·L<sup>-1</sup>左右。考虑到反硝化菌对甲醇和葡萄糖碳源的适应情况,分别以甲醇和葡萄糖为单一碳源对污泥进行几个周期的驯化,驯化期间 2 个反应器运行条件相同。



1. 原水箱;2. 进水泵;3. 搅拌器;4. 气体流量计;5. 空气压缩机;  
6. 厌氧池;7. 缺氧池;8. 好氧池;9. 沉淀池  
图 1 分段进水生物脱氮除磷工艺中试试验装置示意图

驯化结束后开始进行试验。每次试验开始前首先对污泥进行曝气 1 h,之后用蒸馏水清洗污泥 3 遍,测定上清液 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 COD 浓度至 0 mg/L 左右,以保证污泥处于内源呼吸状态。当污泥混合液 DO 浓度降到 0.1 mg·L<sup>-1</sup>以下时,瞬间投加硝酸盐和甲醇或葡萄糖。通过批次试验定时取样,经定性滤纸过滤处理后放于 4℃ 冰箱内保存,分析测定水样 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、COD 等指标,并在线监测记录 pH、ORP、DO 和水温等参数。试验结果均为 3 次平行试验测定而得。详细试验条件及安排见表 1。

表 1 试验安排及试验条件

序号	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N <sup>①</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	C/N	MLSS/ (mg·L <sup>-1</sup> )	碳源
1	45.8	57.2	1.25	1 935	甲醇
2	41.9	283	6.77	1 850	甲醇
3	41.9	462	11.0	1 976	甲醇
4	42.4	566	13.5	1 895	甲醇
5	43.2	802	19.5	1 801	甲醇
6	46.8	1211	27.7	1 853	甲醇
7	39.7	55.3	1.41	1 503	葡萄糖
8	39.8	304	7.60	1 555	葡萄糖
9	40.2	475	11.7	1 572	葡萄糖
10	43.4	751	17.5	1 502	葡萄糖
11	43.5	1 265	29.3	1 593	葡萄糖

注①: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 反应初始浓度。

1.2 检测方法

硝态氮采用麝香草酚光度法测定;亚硝态氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定;COD 采用 5B-2 型 COD 快速测定仪测定;凯氏氮采用凯氏氮自动测定仪测定;污泥浓度 MLSS 采用滤纸称重法测定;挥发性污泥浓度 MLVSS 采用马福炉灼烧重量法测定;pH、ORP、DO 和温度均采用 WTW pH/Oxi340i 测定仪在线监测。

2 试验结果与讨论

2.1 改良 UCT 分段进水工艺运行情况

试验采用改良 UCT 分段进水工艺处理实际污水处理厂的生活污水,在确定最佳运行工艺参数的基础上连续运行 1.5 a 期间,工艺出水水质稳定可靠,出水 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TN、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 和 TP 均能达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准。但为了实现二级出水深度脱氮(TN<5 mg/L)以及尽量减轻后续再生水处理构筑物的负担,因此开展向分段进水工艺投加外碳源(甲醇和葡萄糖)的试验研究。

2.2 以甲醇为碳源的反硝化试验

2.2.1 反硝化过程中 COD、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 变化规律 试验维持初始 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度在 40 mg·L<sup>-1</sup>左右,通过控制甲醇投加量调节初始混合液的 C/N。图 2 表明了以甲醇为碳源时,6 种不同 C/N 条件下(1.25、6.77、13.5、11.0、19.5、27.7)的 COD、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度随时间的变化情况,从中可以看出 COD 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 随反硝化过程的不断进行逐渐降低,而且都出现了不同程度的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累现象。

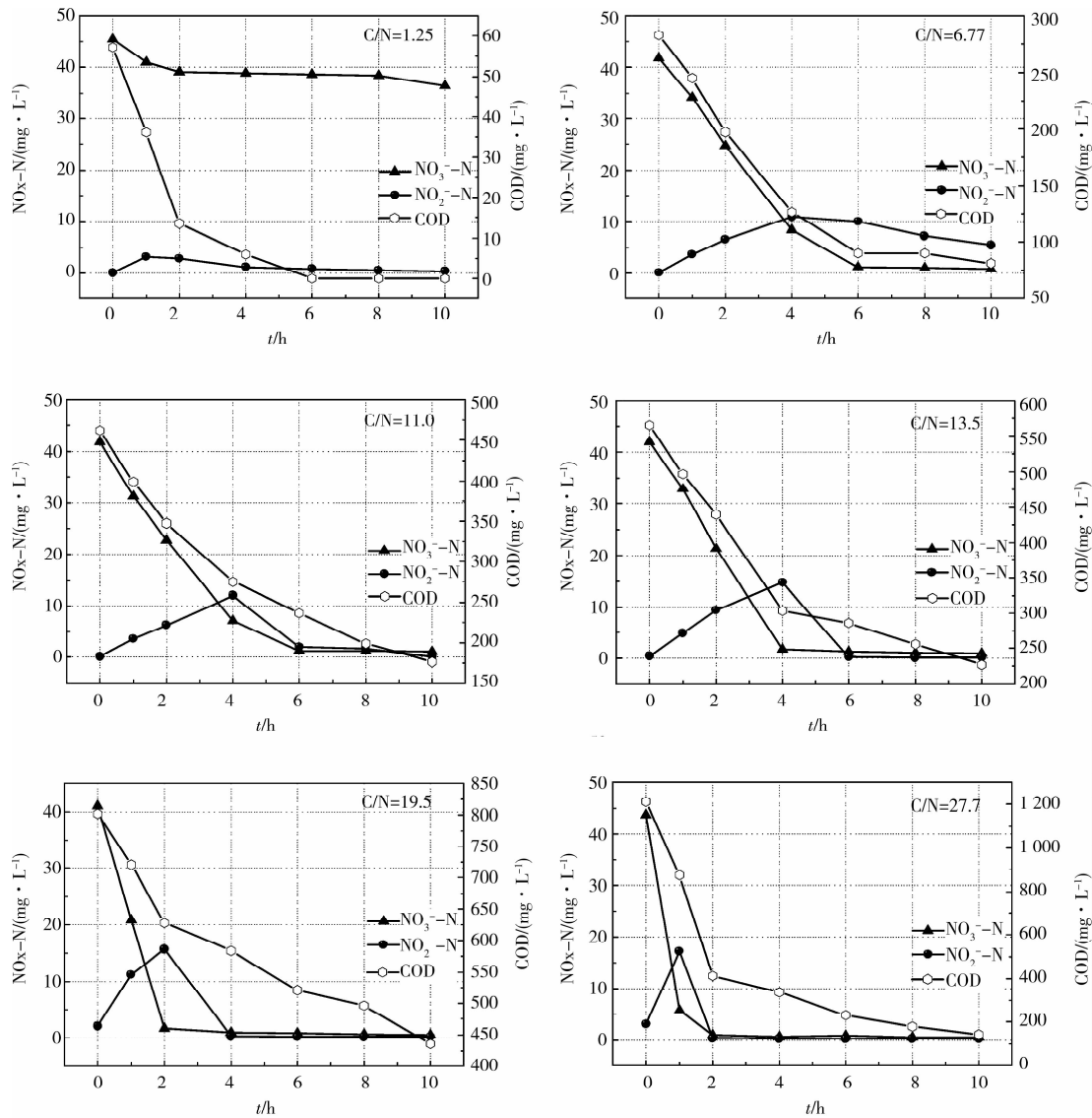


图 2 甲醇为碳源反硝化过程中 COD、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化曲线

初始混合液 C/N=1.25 条件下,因碳源严重不足,反应进行至 4 h 时 COD 就几乎完全耗尽,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N

因缺少电子供体至 10 h 时仍有 36.4 mg·L<sup>-1</sup> 的剩余,而且该过程中仅在 1 h 前有少量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的短

暂积累。当 C/N=6.77 时,反应进行至 6 h,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 降至最低浓度,而 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 在第 4 h 时就达到最大积累浓度,此后 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 不断被还原,但由于碳源不足导致反应结束时仍有 5.45 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 剩余,此外该过程中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 COD 浓度变化呈现较好的相关性,说明 COD 完全被反硝化过程降解利用。C/N=11.0 条件下,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度在第 4 h 即达到最大积累浓度值 12.1 mg·L<sup>-1</sup>,之后剩余的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 继续被还原,反应进行至 10 h 时 COD、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 同时完成降解过程或还原过程。继续增加初始混合液 C/N 至 13.5,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 达到最大积累浓度 14.7 mg·L<sup>-1</sup> 发生在反应第 4 h 时,同时 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的还原过程也基本完成,之后 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 在 2 h 内被全部还原。当 C/N=19.5 和 C/N=27.7 时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 呈现出与 C/N=13.5 试验条件下相同的变化趋势。但这 2 种条件下碳源过量导致反应末期 COD 仍会保持较高浓度,而且 COD 减少量要远远大于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原所需碳源量(尤其 C/N=27.7)。此外,根据甲醇为碳源的反硝化反应计量方程式如式(1),考虑细胞合成,1 g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 完全反硝化需要 2.47 g 甲醇,相当于 3.72 g COD,同时产生 0.525 g 细胞(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N,以 VSS 计)<sup>[14]</sup>,据试验数据可计算出每种 C/N 条件下还原 1 g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 所需要消耗的 COD 分别为 4.60 g、5.07 g、6.22 g、4.23 g、7.05 g (C/N=1.25 除外),均大于理论值。因此推测实际

反硝化过程中,尤其是高 C/N 条件下,COD 存在除反硝化菌利用之外其它利用途径,如生物吸附、缺氧降解等,需要进一步的试验验证。

表 2 详细列出了 C/N 对反硝化过程 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原速率、COD 利用速率、以及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 达到最大积累浓度时间和最大积累浓度的影响作用,可以看出,在反硝化过程的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累阶段,随着 C/N 的增加 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累浓度逐渐增加,达到最大积累浓度的时间逐渐缩短。这主要是因为 C/N 增加,混合液中可利用的碳源量增加,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原速率因而相应增加,分别从 C/N=1.25 时的 4.57 mg·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>、3.14 mg·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> 增加至 C/N=27.7 时的 38.0 mg·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>、14.1 mg·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,因此还原相同 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 量需要的还原时间减少,而且此阶段 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原速率大于 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原速率。而在 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原阶段,随 C/N 增加完全还原 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和剩余的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 所需的时间也逐渐减少(C/N=1.25 时的 9 h 到 C/N=27.7 的 1 h),此阶段 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原速率小于 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原速率,这主要是因为剩余的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度较低,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的还原反应占主导地位,而且随 C/N 比增加 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原速率不断增加。另外,由表 2 知比耗碳速率的变化趋势与反硝化速率基本一致,当 C/N 为 27.7 时达到最大值 0.205 mg COD·MLVSSL<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。

表 2 以甲醇为碳源时不同 C/N 条件下的反硝化特性参数

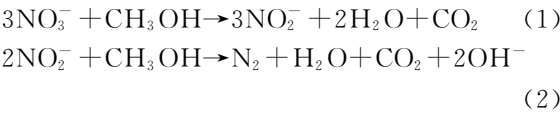
C/N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 积累阶段					NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 还原阶段				NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> -N <sup>①</sup> 速率 (mg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	积累 时间/ h	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 积累量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 还原速率/ (mg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 生成速率/ (mg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	比耗碳 速率/ (mg·ML VSSL <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	还原 时间/ h	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 还原速率/ (mg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 还原速率/ (mg·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	比耗碳 速率/ (mg·ML VSSL <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
1.25	0-1	3.16	4.57	3.14	0.014	1-10	0.50	0.31	0.004 8	0.89
6.77	0-6	10.8	8.35	2.68	0.026	4-10	1.85	0.92	0.005 0	4.57
11.0	0-4	12.1	8.65	2.97	0.031	4-8	2.96	2.60	0.012 7	6.29
13.5	0-4	14.7	10.1	3.58	0.043	4-6	0.24	7.25	0.006 0	7.94
19.5	0-2	15.7	19.6	6.81	0.058	2-4	0.22	7.69	0.015 0	10.3
27.7	0-1	17.2	38.0	14.1	0.205	1-2	4.76	16.8	0.379	22.2

注:①NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N+0.6NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N<sup>[7]</sup>

**2.2.2 反硝化过程中 pH 和 ORP 变化规律** 反硝化过程中 pH、ORP 变化规律与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化趋势呈现良好的相关性。以 C/N=11.0 为例(图 3),随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原反应的进行,pH 曲线逐渐升高至反硝化过程结束时开始下

降,该曲线出现 2 个明显的拐点 A 和 B。拐点 A 之前,pH 值升高的速率较慢(曲线斜率小);拐点 A 至 B 期间,pH 升高速率增幅较为剧烈。这种现象可以有以下理论解释:不考虑细胞合成,以甲醇为碳源的反硝化计量方程式可以表示为:





从式(1)和式(2)可以看出,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原为 N<sub>2</sub> 时有碱度产生,而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的过程并不产生碱度。图 3 中反应前 4 h 为亚硝酸的积累阶段,主要发生式(1)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的反应,因而 pH 升高速率相对缓慢,随着反应进行,产生的部分 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 继续进行式(2)的还原过程,导致系统出现少量碱度的产生。当反应进行 4 h 时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原过程基本完成,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 增加至最大积累浓度,式(2)NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原反应占主导地位,产生大量的 OH<sup>-</sup>,pH 升高速率迅速提高,因此 pH 曲线上出现拐点 A,即“硝酸盐弓”。当反应至 6 h 左右时 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 几乎完全被还原,反硝化过程结束,没有碱度继续产生 pH 开始下降,即曲线上的拐点 B(“亚硝酸盐膝”)[16-17]。

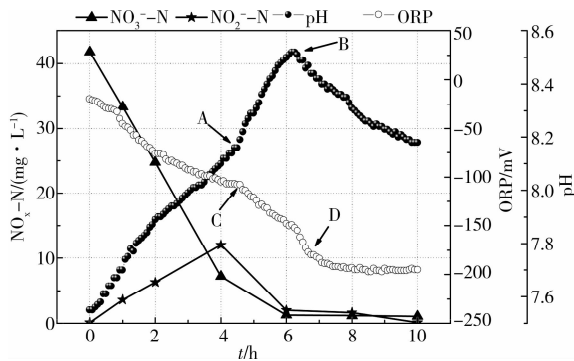


图 3 pH 和 ORP 与反硝化过程氮浓度变化曲线

分析反硝化过程中 ORP 变化曲线可以发现,ORP 随反应进行不断下降,曲线出现明显的 ORP 突变点 C 和拐点 D。根据能斯特方程可知 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N || NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N || N<sub>2</sub> 电动势值分别为 0.43 V 和 0.956 V<sup>[18-19]</sup>,对于 ORP 曲线拐点 C 主要是由于半反应 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N || NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 转变成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N || N<sub>2</sub> 引起电动势值的突变引起的,而拐点 D 是因为反硝化过程结束混合液转入厌氧环境导致 ORP 骤降。因此 pH 和 ORP 参数可以作为以甲醇为碳源反硝化过程的控制参数。

据上述试验结果分析,反硝化过程中 pH 和 ORP 变化曲线均存在明显的变化点,这对实际污水处理厂脱氮工艺运行操作具有重要的指导意义和利用价值。pH 和 ORP 曲线所表现出的拐点可以准确指示 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的变化特征点,即反硝化过程的终点,如果在实际全程生物脱氮水厂运行过程中,仅测量 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N,也可通过 pH 和 ORP 第 1 个拐点就判断 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 反硝化结束,但这无疑导致了毒性更大的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 排入水体中,因而可以通过 pH 和 ORP 第 2 个拐点来判断反硝化的“真正结

束”。

2.3 以葡萄糖为碳源的反硝化过程

葡萄糖为单一碳源反硝化时,4 种 C/N 条件下反硝化反应都能彻底顺利完成(C/N=1.41 除外),反应末期 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度接近于 0(图 4)。此外,观察 COD 变化曲线可以发现,低 C/N 条件下(C/N<17.5)反应末期 COD 已经完全降解。与甲醇碳源不同的是,高 C/N 试验条件下反应末期仍有 800 mg·L<sup>-1</sup> 的 COD 剩余(C/N=29.3)。因此,与甲醇相比,反硝化菌对葡萄糖碳源的利用形式较为单一,碳源消耗基本为反硝化菌还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 所利用,并没有因 C/N 提高而产生其它的碳源利用途径。综合考虑 C/N、反应末 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度,当 C/N=7.60 时反应末期仍有 4.53 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 剩余,C/N=11.7 时反硝化反应才彻底完成,因此葡萄糖为碳源的反硝化过程对初始混合液 C/N 的要求高于甲醇。此外,葡萄糖反硝化过程中 pH 和 ORP 变化规律与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化同样呈现良好的相关性,因此,pH 和 ORP 同样可以作为指示反硝化进程的模糊控制参数。

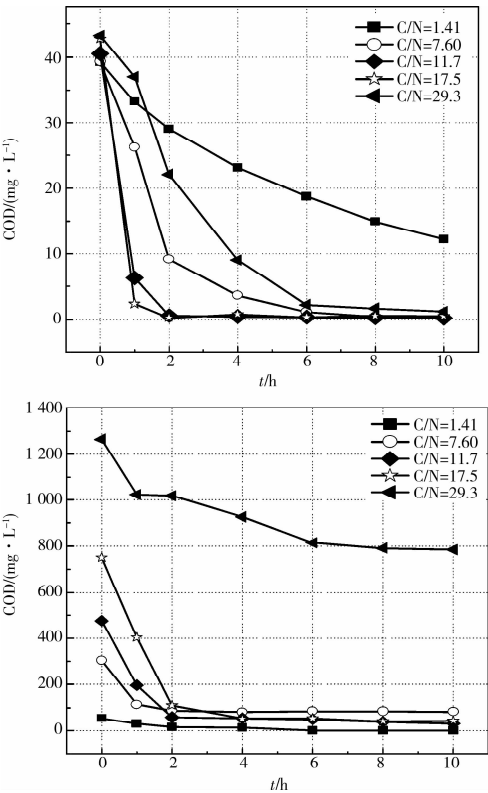


图 4 以葡萄糖为碳源时不同 C/N 比下 COD、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化曲线

随着 C/N 的增加,以葡萄糖为碳源的反硝化速率不断增加,但当 C/N>11.7 时,增加趋势就不太明显,并且当 C/N=29.3 时反应速率反而减少,然而甲醇为碳源的反硝化速率与初始混合液 C/N 呈现出良好的正相关性(R<sup>2</sup>=0.906 6,n=6)。分析认

为,葡萄糖为大分子有机物,不能直接被反硝化菌直接利用,需要经过糖酵解过程分解成丙酮酸,再经脱氢酶进入三羧酸循环过程(Krebs 循环),分解代谢利用途径复杂。若进入系统的葡萄糖浓度过高(即 C/N 过高),有可能引起反硝化系统中大分子葡萄糖分解代谢速率减慢,可利用的小分子有机物浓度低,导致整体反硝化速率降低。

## 2.4 以甲醇和葡萄糖为碳源反硝化过程中 $\text{NO}_2^-$ -N 积累现象机理分析

图 5 可以直观看出以甲醇和葡萄糖为碳源时,

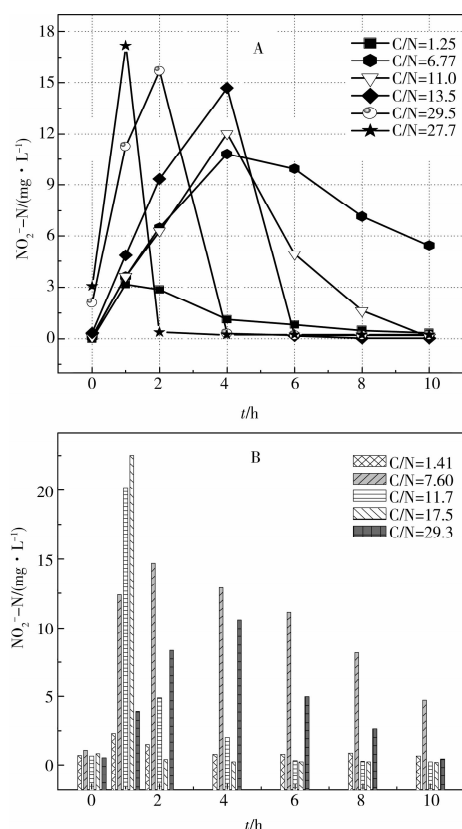


图 5 不同 C/N 条件下反硝化过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 变化曲线(A 为甲醇碳源;B 为葡萄糖碳源)

几种 C/N 条件下反硝化过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 积累变化情况,C/N 增加  $\text{NO}_2^-$ -N 积累浓度增加,说明 C/N 比对反硝化过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累有着重要的影响作用。W. J. Hunter 综述介绍<sup>[20]</sup>,反硝化过程  $\text{NO}_2^-$ -N 积累的影响因素主要包括:1)  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶和  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶活性不同;2) 碳源浓度高低;3)  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶和  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶对碳源的竞争能力;4) 存在大量  $\text{NO}_3^-$ -N 还原菌容易利用的易降解碳源;5) 混合液 pH 变化;6)  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶和  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶的合成速率不同;7) 混合液电导率的增加;8) 有毒物质的存在,如重金属离子、农药及农药衍生物等导致反硝化过程中产生大量的  $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{N}_2\text{O}$ 。Oh 等<sup>[21]</sup>通过对乙酸为碳源的反

硝化试验进行研究,结果表明碳源不足即 C/N 较低条件下,产生明显的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累现象,分析原因为碳源电子供体有限导致  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶与  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶之间产生竞争作用,由于  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶的竞争能力强于  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶,因而反应过程中产生  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累现象。Kelso 等研究认为  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶和  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶之间的竞争抑制作用导致了  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度较高条件下产生了  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累<sup>[22]</sup>。而试验发现高 C/N 导致高  $\text{NO}_2^-$ -N 积累量,推测认为碳源电子充足的条件下,更有利于提高  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶活性,抑制  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶,从而导致积累浓度的增加。因此,C/N 比对  $\text{NO}_2^-$ -N 积累产生影响的根本原因是  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶与  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶对碳源电子的竞争能力的差异。分析 2 种碳源反硝化过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 达到最大积累浓度的时间,从图 4 可知,随着 C/N 不断增加,系统中可利用碳源量越来越充足,总反硝化速率和  $\text{NO}_2^-$ -N 积累阶段的反硝化速率同时提高,从而  $\text{NO}_2^-$ -N 达到最大积累浓度的反应时间逐渐提前。而葡萄糖系统,除 C/N=7.60 情况,其它各 C/N 条件下  $\text{NO}_2^-$ -N 均在 1 h 就达到  $\text{NO}_2^-$ -N 的最大积累浓度,且同条件下积累浓度大于以甲醇为碳源的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累量。值得注意的是,当 C/N=29.3 时, $\text{NO}_2^-$ -N 最大积累浓度发生在反应的第 4 h,且积累浓度仅为 10.4 mg/L,分析认为葡萄糖的糖酵解过程是反硝化过程的限制步骤,高 C/N 环境导致葡萄糖分解代谢速率减缓,混合液中反硝化可利用碳源浓度较少,导致系统总反硝化速率降低,造成  $\text{NO}_2^-$ -N 积累的时间延迟,积累浓度也随之降低。此外,2 种碳源条件下  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累现象均发生在反应初期,这主要是因为反应初期,混合液中碳源有机物和  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度都维持在较高水平, $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶表现出较高的生物活性, $\text{NO}_3^-$ -N 的还原过程占据主导地位,而  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶活性较低,其还原速率远低于  $\text{NO}_3^-$ -N 的还原速率,因此反应初期产生  $\text{NO}_2^-$ -N 的短暂积累现象。

## 3 结论

1) 以甲醇或葡萄糖为单一碳源时,由于  $\text{NO}_3^-$ -N 还原酶对电子的竞争能力大于  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶,导致反硝化过程中产生  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累现象。

2) pH 和 ORP 变化规律可以很好地表征以甲醇或葡萄糖为单一碳源时反硝化过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 积累的特征点,利用 pH 和 ORP 曲线第 2 个拐点可以准确指示反硝化过程的“真正结束点”。

3) 碳源类型直接影响反硝化过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度的积累情况。相同初始 C/N 条件下,葡萄糖碳源系统的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累浓度明显大于甲醇碳源系

统,但2种碳源系统反硝化过程中, $\text{NO}_3^-$ -N还原速率均大于 $\text{NO}_2^-$ -N还原速率。

4)随着初始混合液C/N增加, $\text{NO}_2^-$ -N积累浓度逐渐增加,而且积累时间也逐渐缩短。但对于葡萄糖系统若C/N过高(C/N=29.3),由于葡萄糖糖酵解为小分子有机物的生化过程相对复杂,反硝化速率及 $\text{NO}_2^-$ -N积累浓度表现出下降的结果。

#### 参考文献:

- [1] WU CHANG-YONG, CHEN ZHI-QIANG, LIU XIU-HONG, et al. Nitrification-denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 36(2): 87-92.
- [2] LIU JUAN, YANG MIN, QI RONG, et al. Comparative study of protozoan communities in full-scale MWTPs in Beijing related to treatment processes [J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 1907-1918.
- [3] HAO XIAO-DI, MARK C M, VAN L, et al. Model-based evaluation of two BNR processes-UCT and  $\text{A}_2\text{N}$  [J]. *Water Research*, 2001, 35(12): 2851-2860.
- [4] VAIPOULOU E, AIVASIDIS A. A modified UCT method for biological nutrient removal: Configuration and performance [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(7): 1062-1068.
- [5] VAIPOULOU E, MELIDIS P, AIVASIDIS A. An activated sludge treatment plant for integrated removal of carbon, nitrogen and phosphorus [J]. *Desalination*, 2007, 211(1/2/3): 192-199.
- [6] ZHANG HAN-MIN, WANG XIAO-LIN, XIAO JING-NI, et al. Enhanced biological nutrient removal using MUCT-MBR system [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1048-1045.
- [7] WANG YA-YI, PENG YONG-ZHEN, STEPHENSON T. Effect of influent nutrient ratios and hydraulic retention time (HRT) on simultaneous phosphorus and nitrogen removal in a two-sludge sequencing batch reactor process [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(14): 3506-3512.
- [8] FERGUSON S J. Denitrification and its control [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1994, 66(1/2/3): 89-110.
- [9] BO X U, SVEN-OLOF. Modeling of nitrite accumulation by the Denitrification Bacterium *Pseudomonas stutzeri* [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1996, 82(1): 56-60.
- [10] 田建强,李咏梅.以喹啉或吲哚为单一碳源时反硝化过程中亚硝酸盐的积累[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(1): 68-74.  
TIAN JIAN-QIANG, LI YONG-MEI. Nitrite accumulation during denitrification with quinoline or indole as the sole carbon source [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(1): 68-74.
- [11] BETLACH M R, TIEDJE J M. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981, 42(6): 1074-1084.
- [12] THOMSEN J K, GEEST T, COX P R. Mass spectrometric studies of the effect of pH on the accumulation of intermediates in denitrification by *Purococcus denitrificans* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60: 536-541.
- [13] ALMEIDA J S, REIS M A, CARRONDO M J. Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by *Pseudomonas fluorescens* [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995, 46(5): 476-484.
- [14] SISON N F, HANAKI K, MATSUO T. Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon [J]. *Water Research*, 1996, 30(1): 217-227.
- [15] KUJAWA K, KLAPOWIK B. A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch tests [J]. *Water Research*, 1999, 33(10): 2291-2300.
- [16] PENG YONG-ZHEN, CHEN YING, PENG CHENG-YAO, et al. Nitrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(10): 235-243.
- [17] YANG QING, PENG YONG-ZHEN, LIU XIU-HONG, et al. Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(23): 8159-8164.
- [18] WANG Z L, ZHOU Y P, LI S L, et al. *Physical Chemistry* [M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 21-22.
- [19] MADIGAN M T, MARTINKO M, PARKER J. *Brock Biology of Microorganisms* [M]. Beijing: Scientific publisher, 1997: 112-114.
- [20] HUNTER W J. Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 66(1/2): 79-91.
- [21] OH J, SILVERSTEIN J. Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1999, 125(3): 234-252.
- [22] KELSO B H L, SMITH R V, LAUGHLIN R J, et al. Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation [J]. *Application of Environmental Microbiology*, 1997, 63(12): 4679-4685.

(编辑 胡英奎)