

不同碳源对生物反硝化的影响

徐亚同

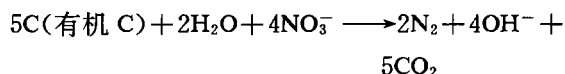
(华东师范大学环境科学系, 上海 200062)

摘要 在悬浮污泥系统中, 当 pH、温度适宜, 碳源无限制并采用单一类碳源时, 反硝化速率和耗碳速率动力学呈零级反应。混合挥发性脂肪酸碳源的反硝化速率比组成它的单一脂肪酸的反硝化速率高。挥发性脂肪酸中, 乙酸的反硝化速率最高。挥发酸的反硝化速率比相应的醇类为高。本文还讨论了降低反硝化系统碳源消耗、减少处理成本的方法。

关键词 生物反硝化, 悬浮污泥, 碳源, 反硝化速率, 耗碳速率。

工业生产过程中排放的含氮废水, 农业上施用的氮肥随雨水冲淋入江河, 生活污水排入受纳水体的数量逐年增长, 对水体的污染越来越严重。

生物反硝化是在缺氧的条件下, 反硝化菌可利用硝酸盐作为电子受体进行无氧呼吸, 氧化有机物, NO_3^- 被转化成对人体无害的分子氮气, 在处理成本上也是经济的, 因而得到重视和广泛的应用^[1]。反应方程:



反硝化需要碳源以用于产能、细胞合成和脱氧。生物脱氮中使用得最多的碳源是甲醇和乙醇^[2-7]。乙酸作碳源时反硝化速率最高^[8,9]。这些碳源的缺点是成本过高, 目前大家都在纷纷寻找含有机碳的工业废水作为替代物。据 Perot 等^[10]报道, 在污泥两相厌氧消化器的水解产酸相中, 消化污泥上清液(DSS)含有大量的挥发性脂肪酸(VFA), 其含量(按 TOC 计)可占 DSS 中 TOC 的 3/4。本试验考察了 VFA、醇类、DSS 碳源对生物反硝化的影响。

1 材料和方法

1.1 反应器

试验在实验室规模的完全混合反应器中进行。反应器有效容积为 5L。通过 pH 控制仪投加 HCl 或 NaOH 来调节 pH, 以恒温水浴控制温度。

反应器充氮气以保持厌氧。采用机械搅拌以免污泥发生沉积并使污泥与基质充分混合。反应器装置示意图见图 1。

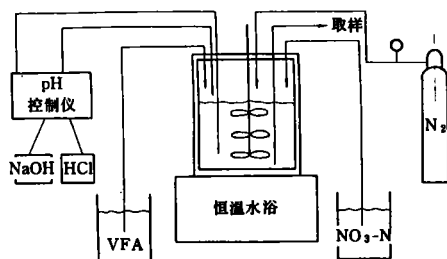


图 1 试验装置示意图

1.2 基质

反硝化的碳源先后采用甲醇、乙醇、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、混合挥发性脂肪酸(VFA)以及消化污泥上清液(DSS)。VFA 中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸的比例为 1:6:5:4:2(按 TOC 理论值)。这一比例与 DSS 中 VFA 的比例相同。DSS 取自两相污泥厌氧消化器的产酸相。氮源用 NaNO_3 。磷素营养用 K_2HPO_4 , 按 $\text{P/C}=1/100$ 的比例投加。基质均以自来水配制, 以提供微生物必须的微量元素。

1.3 分析方法

(1) 总悬浮固体(TSS)和挥发性悬浮固体

(VSS) 污泥样品在 105℃ 烘干 24h, 称重得 TSS。然后将样品置于 550℃ 灼烧 2h。两者差值即为 VSS。

(2) 总有机碳 (TOC) 样品经高速离心 (18000r/min) 和过滤 (0.22μm) 后, 用 TOC 仪 (BECKMAN 915B) 测定液相溶液中的 TOC。

(3) 氮成分的测定 硝酸盐浓度用镉还原法测定。亚硝酸盐浓度用硫酸亚铁法测定。

1.4 半连续试验

半连续指进水由恒流泵连续投加, 而出水用人工方式每天排放 1 次。假定反应器有效容积 5L, 污泥泥龄 5d, 则每天进水的总量为 1L 并以恒流泵投加, 每天定时抽出 1L 污泥混合液作为出水 and 排放的剩余污泥。根据试验要求用各种碳源对污泥进行驯化。

1.5 批式试验

在批式试验中, 基质在试验开始时一次性投加。污泥取自半连续系统培养物。加入待测的碳源、 NaNO_3 和磷素营养并维持恒定的温度、pH。从 0 点开始定时采样直至样品中硝酸盐浓度趋于恒定。每次采样后立即在样品中滴加浓硫酸 (98%), 以中止反硝化反应 (每 10ml 样品加 1 滴 H_2SO_4)。将样品低温离心 (1800 r/min) 和过滤 (0.22μm), 测定上清液的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、TOC 以及污泥的 TSS 和 VSS。根据每天、每单位 VSS 去除的 NO_3^- -N 量来计算污泥的反硝化速率。当 NO_3^- 浓度下降速率明显降低时, 只取曲线的第一部分 (直线部分) 来计算反硝化速率。当 NO_2^- 出现时, 可用 NO_3^- 去除的速率减去 NO_2^- 产生的速率来计算总的反硝化速率。污泥的耗 C 速率测定方法与此相同, 其可用每天、每单位 VSS 耗用的 C 量 (按 TOC 值) 来计算。在测定污泥的内源反硝化速率时, 除了投加 N、P 基质外, 不加任何 C 源。试验时为了避免残存 C 源的影响, 污泥必须先作洗涤。方法如下: 取待测污泥离心 (5000r/min), 弃去上清液, 加入等量 0.03mol/L、4℃、pH7.5 的磷酸盐缓冲液, 充分搅拌 5—10min, 离心, 重复上述操作 2 次。

2 结果和讨论

以 VFA 为 C 源, 利用批式试验, 测定了碳源受限制和碳源无限制条件下的反硝化速率, 结果见图 2 及图 3。

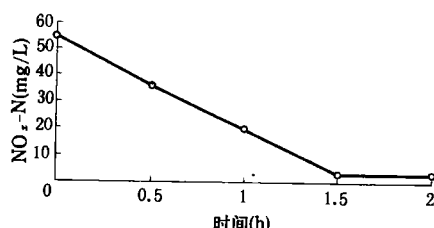


图 2 碳源无限制条件下的批式反硝化试验

$T=20.6^\circ\text{C}$ $\text{pH}=8.0$ $\text{VSS}=0.639\text{g/L}$

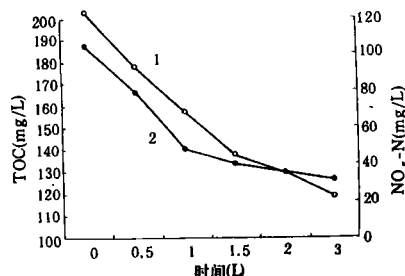


图 3 碳源受限制条件下的批式反硝化试验

$T=25^\circ\text{C}$ $\text{pH}=7.5$ $\text{VSS}=0.376\text{g/L}$

1. NO_3^- -N (mg/L) 2. TOC (mg/L)

从图 2 可见, 在适宜的条件下 (pH、温度、C 源无限制), 反硝化速率与基质浓度无关。因此, 悬浮培养物的反硝化速率对基质呈零级动力学反应, 这与其它学者的结论相同^[8,11,12]。

在 C 源受限制条件下, 反应初始阶段反硝化速率与 C 源无限制时相同。但随着反硝化的进行, C 被耗尽, 反硝化速率迅速下降, 反硝化速率与基质不呈零级反应。

为了检验不同 C 源对反硝化的影响, 先将污泥在半连续系统中培养和驯化, 然后污泥在经洗涤后测定以 FVA、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、甲醇、乙醇、DSS 作 C 源时的反硝化速率和耗 C 速率, 结果见表 1。

从表 1 可见, 混合 VFA 的反硝化速率最高。在消化污泥上清液中, 据测定 VFA 占 82% (按

TOC 值),故其反硝化速率也很高。由于污泥都以混合 VFA 作为 C 基质来驯化,在这种条件下,细菌种群的差异性较大,有些细菌可利用乙酸,另一些菌可利用丙酸、丁酸或戊酸。当供给单一

的一种 VFA 时,仅一部分细菌能直接利用它,因此其表观反硝化速率小于混合 VFA 的反硝化速率。

挥发酸生物降解时,先与辅酶 A 结合,形成

表 1 不同碳源对反硝化速率和耗 C 速率的影响

碳 源	反硝化速率			耗碳速度			表观 C/N
	mgNO ₃ ⁻ -N/(mgVSS · d)	n	均方差	mgC/(mgVSS · d)	n	均方差	
混合 VFA ¹⁾	0.754	32	0.109	1.792	14	0.387	2.37
乙 酸	0.603	4	0.029	1.236	4	0.252	2.05
丙 酸	0.362	3	0.061	0.505	3	0.126	1.40
丁 酸	0.519	4	0.036	0.928	4	0.405	1.79
戊 酸	0.487	3	0.091	0.929	3	0.273	1.91
甲醇(20℃)	0.289	3	0.006				
乙 醇	0.349	2	0.001	0.601	2	0.066	1.72
乙 醇 ³⁾	0.415	2	0.019	0.635	2	0.317	1.53
DSS	0.575	11	0.105	1.212	11	0.424	2.12
DSS ^{1,2)}	0.646	4	0.071	1.178	4	0.338	1.82
DSS(20℃)	0.386	2	0.016	0.675	2	0.165	1.75
混合 VFA(20℃) ¹⁾	0.530	9	0.079	1.591	9	0.567	3.00
内源反硝化	0.084	3	0.010				

T=25℃ pH=7.5 1)污泥未被磷酸盐缓冲液洗涤 2)污泥以 DSS 驯化 3)污泥以乙醇驯化

脂酰辅酶 A,后者通过 β-氧化降解,形成乙酰辅酶 A 和少 2 个 C 的 VFA。乙酰辅酶 A 进入 TCA 循环,通过氧化磷酸化产生的能量可用于反硝化所需。

在所测定的 VFA 中,乙酸在形成乙酰辅酶 A 后可直接被利用,故它呈现较高的反硝化速率。丙酸的生物降解途径较复杂,它先形成丙酰辅酶 A,通过一系列的酶促羧化反应和异构反应,被转化成琥珀酰辅酶 A 并进入 TCA 循环和继续被氧化,因此它用作 C 源时反硝化速率较低。对于丁酸和戊酸,首先形成丁酰辅酶 A 和戊酰辅酶 A,通过 β-氧化,形成一个乙酰辅酶 A 和一个 2C(或 3C)的脂肪酸,并按上述途径被继续氧化并用作反硝化的能源,它们的反硝化速率界于乙酸和丙酸之间。

甲醇和乙醇 C 源的反硝化速率比相应的 VFA 低,它们生物降解,得先转化成相应的 VFA(例如乙醇先转化成乙酸),然后进一步降解。此外,被测污泥以 VFA 作为 C 源被驯化,细菌种群不适合于利用甲醇、乙醇,它们呈现的反硝化速

率较低。经驯化后,其反硝化速率会相应提高(见表 1,乙醇 C 源的反硝化速率从未驯化时 0.349 mgNO₃⁻-N/(mgVSS · d) 提高到驯化后的 0.415mgNO₃⁻-N/(mgVSS · d)。

当不投加任何外源 C 时,菌体内贮藏的 C 可用于反硝化,菌体因饥饿而出现自溶,同时产生可被反硝化细菌所利用的二次性基质,但这一过程很慢,生物量也会有所下降,这即为内源反硝化,它的反硝化速率最低,在氧化塘的缺氧区和生物转盘、生物滤池的生物膜内层可出现内源反硝化。当反硝化单元足够大时,为了降低外加 C 源成本和减少剩余污泥产率,可通过增加停留时间,利用内源反硝化来去氮。

当 C、N 基质无限制,使用单一的外源 C 时,耗 C 速率与基质浓度无关,呈零级动力学反应(见图 4)。

在生物反硝化中,C 的消耗比 N 复杂。C 源可用于异化硝酸盐还原;同化合成细胞;脱氧或转化成细胞贮藏 C 4 个方面。对生物降解而言,可将有机化合物分成 3 类:易降解、不易降解和

难以生物降解。例如,在 DSS 中,污泥消化的产

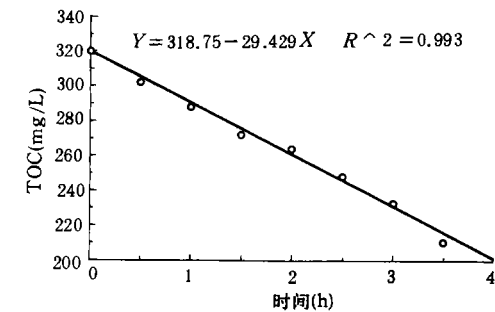


图 4 乙酸 C 源耗 C 速率批式试验
T=25℃ pH=7.5

物大多是 VFA,这部分属易生物降解有机物。另一些组分,如细胞壁自溶产物属难以生物降解有机物。据报道^[13],不同种类的有机物被用于反硝化时,它们表现出不同的反硝化速率和耗 C 速率,对完全去 N 适宜的 C/N 亦不同。本试验亦观察到相同的结果(见表 1)。因此,在混合 C 源的反硝化系统中,C 源的种类和数量不仅影响反硝化速率,而且会影响耗 C 速率。此外,环境条件也会影响耗 C 速率。当细菌生活在饥饿条件下,若供以大量营养,它们会比在不饥饿时更多地耗 C,并将 C 贮藏在细菌体内,这一情况称之为贪婪吸收或过量积累^[1,14]。当环境中存在溶解氧时,细菌也会耗 C 以脱氧。综上所述,有许多因子都可影响到耗 C 速率,这就是表 1 中耗 C 速率均方差较大的原因。

本试验还测定了批式试验和半连续系统中的污泥产率 Y,以了解用于同化合成细胞的 C 耗,结果见表 2。利用半连续试验,考察了不同进水 C/N 时的污泥产率 Y,结果见图 5。

表 2 批式试验和半连续试验污泥产率 Y 之间的比较			
试验工艺	Y (mgVSS/mgNO ₃ ⁻ -N)	n	均方差
批式试验	1.117	11	0.610
半连续试验	0.726	7	0.067

在批式试验中,基质于试验开始时一次性投

加,这时基质浓度较高,因此 N、C 负荷也很高。根据图 5,进水 C/N 越高,污泥产率越高,用于同化合成的 C 耗也越多。在半连续试验系统中,基

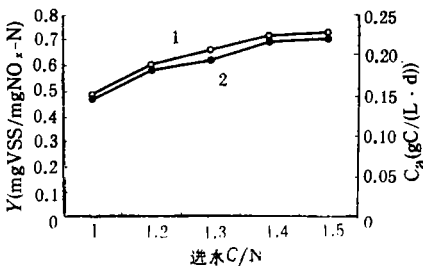


图 5 进水 C/N 和污泥产率 Y、同化合成 C 耗 C_a 之间的关系。
1. Y(mgVSS/mgNO₃-N) 2. C_a(gC/(L·d))

质连续投加。当基质进入完全混合反应器后立即被稀释。为了防止反应器中 C、N 积累,它的进水 C、N 负荷又低于最大的去除负荷,污泥中细菌处于饥饿状态下,它的产率较低。当用它来做批式试验时,投加过量的 C,生物将贪婪地吸收 C,并将其转化成贮藏 C,结果耗 C 量会增加。因此,当采用连续进水的反硝化系统时,不仅可降低耗 C 量 and 处理成本,还可减少剩余污泥产量和污泥处置的费用。

3 结论

(1)在悬浮污泥系统中,当 pH、温度适合、C 源无限制和采用单一种类的 C 源时,反硝化速率和耗 C 速率动力学呈零级反应。

(2)在反硝化中,不同种类的 C 源呈现不同的反硝化速率。混合 VFA 碳源的反硝化速率比组成它的单一 VFA 的反硝化速率高。VFA 中,乙酸 C 源的反硝化速率最高。VFA 碳源的反硝化速率比相应的醇类为高。

(3)为了减少反硝化系统的 C 源耗量,降低处理成本,建议采用固定化细胞反硝化系统、生物膜反硝化系统(反硝化滤池和反硝化转盘),选用连续进水的反硝化单元。在上述系统中污泥产率比批式反硝化单元低。在悬浮污泥反硝化系统中,可适当延长泥龄。减少进水(下转第 44 页)

当臭氧总量减少 30% 时, RAF_{DNA} 增加为 4.2。

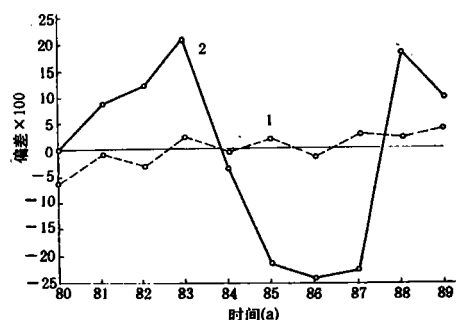


图 6 北京地面 1980—1989 年间臭氧和气溶胶柱厚度变化后地面 UV-B 辐射的相应变化趋势

1. 臭氧 2. 臭氧和气溶胶

(2) 计算结果说明, 城区和乡村不同气溶胶污染分别使 UV-B 辐射降低 45% 和 10% 左右。

(3) 北京地区在 1980—1989 年间, 大气臭氧总量减少了 5%, 气溶胶柱厚度增加了 3%, 仅由臭氧总量变化而引起的地面 UV-B 辐射量年变化率为 1.4%, 当考虑气溶胶柱厚度变化时, UV-B 辐射量的年变化率则是一 0.7%。这和相近纬度地区测定的 UV-B 辐射年变化趋势相似。

参考文献

- 1 Kripke M L, Schneider T et al. Atmospheric Ozone Research and its Policy Implications. Amsterdam; Elsevier Science Publ., 1989, 795
- 2 Teramura A H, Hoffman J S. Effects of Changes in Stratospheric Ozone and Global Climate. Washington D C; USEPA, 1986, 1; 165
- 3 Worrest R C, Schneider T et al. Atmospheric Ozone Research and its Policy Implications. Amsterdam; Elsevier Science Publ., 1989, 269
- 4 Wang Shaobin, Su Weihai. J. Environ. Sci. (China). 1993, 5 (2); 224
- 5 Su Weihai, Wang Shaobin. J. Environ. Sci. (China). 1993, 5 (2); 169
- 6 Setlow R B. Proc. Natl. Acad. Sci. (USA). 1974, 71; 3363
- 7 Pyle J A, Derwent R G. Nature, 1980, 286; 373
- 8 Gerstl S A W, Zardecki A. Nature. 1988, 334; 353
- 9 Dahlback A et al. Photochem. Photobiol. 1989, 49; 621
- 10 Frederick J E, Lubin D. J. Geophys. Res. 1989, 94; 3825
- 11 World Meteorological Organization. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone. Geneva; WMO, 1990, 1; 383
- 12 Scotto J et al. Science. 1988, 239; 762
- 13 Green A E S. Physiol. Plant. 1983, 58; 351
- 14 Blumthaler M, Ambach W. Science. 1990, 248; 206
- 15 Frederick J E, Alberts A D. Geophys. Res. Lett. 1991, 18; 1869
- 4 Michel Hamon, Elaine Fustec. J. Water Poll. Control Fed. 1991, 63; 942
- 5 Keisuke Hanaki, Chongchin Polprasert. J. Water Poll. Control. Fed. 1989, 61; 1604
- 6 Chongrak Polprasert and H S Park. Water Res. 1986, 20; 1015
- 7 Timmermans P and A Van Harte. Water Res. 1983, 17; 1249
- 8 Christensen M H et al. Prog. Wat. Tech. 1977, 8(4/5); 509
- 9 Zbigniew Lewandowski. Water Research. 1982, 16; 22
- 10 Perot C and D Amar. Environmental Technology Letters. 1989, 10; 663
- 11 Beccari M R, Passino R, Ramadori V, Tandoi. J. Water Poll. Control Fed. 1983, 55; 58
- 12 Abufayed A A, E D Schroeder. J. Water Poll. Control Fed. 1986, 58; 398
- 13 Monteith H D, Bridle T H and Sutlon P M. Prog. Wat. Tech. 1980, 12; 127
- 14 翁稣颖等. 环境微生物学. 北京; 科学出版社, 1985; 260—265
- 1 徐亚同. 废水生物处理的运行和管理. 上海; 华东师范大学出版社, 1989; 151—186
- 2 MacDonad D V. J. Water Poll. Control Fed. 1990, 62; 796
- 3 George R Nurse. Water Res. 1980, 14; 531

参考文献

- 1 徐亚同. 废水生物处理的运行和管理. 上海; 华东师范大学出版社, 1989; 151—186
- 2 MacDonad D V. J. Water Poll. Control Fed. 1990, 62; 796
- 3 George R Nurse. Water Res. 1980, 14; 531

(上接第 32 页)的 DO 水平。运用内源反硝化脱氮。保持进水适宜的 C/N 以避免过剩的 C 转化为细胞贮藏 C。在采用上述措施后, 反硝化系统的运行成本可望得到降低。

致谢 法国 Lyonnaise des Eaux Dumez 水和环境国际研究中心主任 Joël MALLEVIALLE 和生物与生物技术研究室主任 Jaques MANEM 接受本人从事本研究。工作中得到 Vincent URBAIN 和 Jian CHANG 博士的帮助, 提出众多合理建议; 也得到该研究室全体同事的帮助, 一并致谢。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

terms of the ratio of the concentration of dissolved ion (mg/L) to the activated sludge (kg VS/L).

Key words: anaerobic system, heavy metal, zinc.

Analysis and Prediction on the Traffic Noises from an Elevated Express Compound Highway. Chen Ziming, Lu Deming et al. (Dept. of Physics, Qingdao University of Oceanography, Qingdao 266003); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 24—28

Based on a section of the Jinan-Qingdao Express Highway in the suburbs of Qingdao City which is a typical compound highway of elevated structure, an analysis has been made on the relationship between its traffic noises and the factors involved. A mathematical model has been also established for predicting the traffic noises from an elevated express compound highway. It is found that the theoretical calculations based on this model are generally coincident with the actually simulated measurements.

Key words: elevated express compound highway, insonified zone, peak volume hour, running noise of a single vehicle.

Influence of Different Carbon Sources on Denitrification. Xu Yatang. (Dept. of Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 29—32

In a suspended sludge system, the rates of denitrification and carbon uptake can follow a zero-order reaction when the carbon supply was from an unlimited, single kind of carbon source at a suitable pH and temperature. It was found that a mixed volatile fatty acid (VFA) C-source resulted in a higher rate of denitrification than any of the individual VFA C-sources which formed the mixed one. Of the VFAs, acetate gave the highest rate of denitrification. The VFAs gave a higher rate of denitrification than their corresponding alcohols. The means of reducing the carbon consumption and the cost of treatment in a denitrification system had been also discussed.

Key words: biological denitrification, suspended sludge, carbon source, rate of denitrification, C-uptake rate.

Simulation of Thermal Structure and Evaporation for Lakes. Congzhi Zhou et al. (Teaching and Research Section for Water & Heating Logistic Engineering University, Chongqing 630041); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 33—37

An one-dimensional eddy diffusion model was used

for prediction of the annual vertical temperature profile and evaporation rate of a lake. The governing equation was a non-linear heat transfer equation assuming horizontal homogeneity. No lake-specific fitting of the parameters of the model was necessary. Eddy diffusivities were computed with Richardson Number. The heat exchange at the water surface was formulated by the energy balance approach, and the bottom of the lake was considered to be insulated. The governing equation was solved by finite difference. Computation was made for Lakes Colorado City and Calhoun. Quantitative and qualitative agreement between computed and measured temperature profiles was very good, with an error of less than 2°C. The computed annual evaporation capacity approached the one measured and the difference between them was only 5% of the measurement value.

Key words: lake, thermal structure, evaporation.

Promoting the Electrolysis Efficiency of a Bipolar Electrolyser by Adding a Coated Activated Carbon. Zhou Kanghan, Zhou Ding. (Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 38—40

It has been found that improving the conditions of contact between particles in a bipolar electrolyser is a key to promoting its electrolysis efficiency. Such an improvement has been achieved by adding a coated activated carbon to the electrolyser and the satisfactory results were obtained. With a Proper formulation, the addition of a coated activated carbon at a ratio of 100 : 30 allowed the electrolysis efficiency to increase from 130% to 245% and a stable, uniform distribution could be kept during an operation for about 300h.

Key words: electrolysis efficiency, bipolar electrolyser, coated activated carbon.

Ozone Layer Depletion, Aerosol Pollution and Solar UV-B Radiation at the Ground. Wang Shaobin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 41—44

Ozone layer depletion and aerosol pollution have an influence on the solar ultraviolet radiation reaching the ground. A computation indicates that the radiation amplification factor (RAF) for a DNA damage varies from 2.3 to 4.2 when a reduction in column ozone goes from 1% to 30%. Since the industrial revolution, the daily UV-B radiation in urban and rural areas has decreased by about 45% and 10%, respectively, that can be attributed to aerosol pollution. The computed UV-B radiation due to the ozone reduction in Beijing shows an increasing