

文章编号:1673-1689(2007)04-0073-04

硝化颗粒污泥硝化作用的基质抑制研究

魏翔, 任洪强, 袁粒, 张蓉蓉

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210093)

摘要: 利用序批式呼吸运动计量法研究了硝化颗粒污泥硝化作用的基质抑制及其动力学模型。实验结果表明:随着基质质量浓度的逐渐升高,亚硝化速率和硝化速率都呈先增后降的趋势,然而即使在较高的基质质量浓度下,硝化颗粒污泥仍具有较强的基质降解能力;硝化颗粒污泥亚硝化作用和硝化作用的基质抑制都可用 Haldane 模型较好地描述,其相关系数分别为 0.96 和 0.98。

关键词: 硝化颗粒污泥; 硝化作用; 抑制; 动力学

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Study on the Nitrification Inhibition by Substrate in Nitrifying Granules

WEI Xiang, REN Hong-qiang, YUAN Li, ZHANG Rong-rong

(School of Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The nitrification inhibition by substrate and its kinetic model in nitrifying granules were investigated by using a batch respirometry test. The results showed that both nitrification rate and nitritation rate exhibit similar tendency, which firstly increase and thereafter decline, with increasing of the substrate concentration. However, nitrifying granules still had significant nitrification rate in a relatively high substrate concentration. The nitritation and nitrification inhibition by substrate could be well described by Haldane model and their correlation coefficients were 0.96 and 0.98, respectively.

Key words: nitrifying granules; nitrification; inhibition; kinetic

生物脱氮是一种经济、有效和有发展前途的含氮废水处理方法之一^[1]。硝化作用是生物脱氮工艺的关键,它包括两个步骤,即氨氧化为亚硝酸和亚硝酸氧化为硝酸,分别由氨氧化菌和亚硝酸氧化菌完成。由于高浓度的氨氮对硝化作用有很强的

抑制作用,从而高浓度氨氮废水生物脱氮仍然是水处理界的一个难题。

颗粒污泥属于微生物自固定的范畴,硝化颗粒污泥是大量硝化细菌聚集生长形成的颗粒状微生物聚集体,具有规则的外形、密实的结构,和优良的

收稿日期:2006-10-13.

基金项目:江苏省社会发展项目(BS.2005050).

作者简介:魏翔(1976-),男,甘肃靖远人,环境工程博士研究生,主要从事废水生物处理及相关研究.

通讯作者:任洪强(1964-),男,河北涿州人,工学博士,教授,博导.主要从事水处理与水环境生物修复理论与技术研究.

Email:hqren@nju.edu.cn

沉淀性^[2-3]。阮文权等人的研究表明,当废水中有较高浓度的有机物存在或其溶解氧浓度较低时,都会对自养型硝化细菌的代谢活动产生抑制^[4]。目前,国内外关于硝化颗粒污泥处理高浓度氨氮废水的研究仍处于起步阶段^[5]。本课题通过用序批式呼吸计量仪测定硝化细菌的氧吸收速率,研究硝化颗粒污泥硝化作用的基质抑制,以期为硝化颗粒污泥处理高浓度氨氮废水提供科学的理论依据。

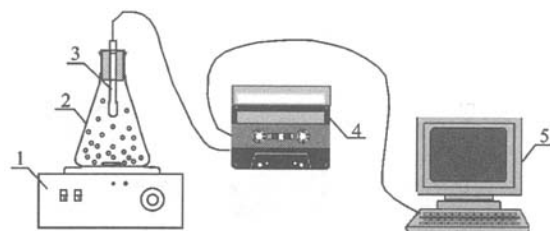
1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用硝化颗粒污泥取自实验室内稳定运行的连续流上流式好氧反应器,污泥相关性状参数为:VSS 62 g/L, SS 79 g/L。

1.2 实验方法

采用如图1所示的实验装置测定硝化颗粒污泥中硝化细菌的氧吸收速率(OUR)。操作步骤如下^[6]:1)将取自反应器的一定体积的硝化颗粒污泥用自来水小心冲洗后加入预先洗净的250 mL的三角瓶内;2)对硝化颗粒污泥进行5 h空曝以进行内源呼吸;3)曝气直至呼吸计内溶解氧浓度维持恒定后,停止曝气加入基质,监测3 min内溶解氧的消耗,用于计算OUR。各基质浓度均做两次平行实验,所有测定在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $\text{pH}(7.8 \pm 0.1)$ 条件下进行。



1. 磁力搅拌器; 2. 呼吸计量仪; 3. 溶解氧探头;
4. 溶解氧测定仪; 5. 微型计算机

图1 测定OUR的实验装置

Fig. 1 Experimental setup for measuring OUR of nitrifying granules

1.3 分析方法

pH: PHBJ-260 型便携式 pH 计;
DO: YSI MODEL58 型溶解氧测定仪;
 NH_4^+-N : 纳氏试剂分光光度法^[7];
 NO_2^--N : N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[7];
 NO_3^--N : 酚二磺酸分光光度法^[7];

万方数据

MLSS 和 MLVSS: 重量法^[7]。

2 结果与讨论

2.1 氨氮对亚硝化作用的抑制

通过序批式呼吸计量仪测得了氨氮质量浓度介于 $0 \sim 1\,500\text{ mg/L}$ 时所对应的氨氧化菌的OUR。由于测定过程中未投加任何抑制剂阻止亚硝态氮向硝态氮转化,因此从理论上讲,呼吸计量仪所测得的OUR是氨氮氧化为亚硝态氮和亚硝态氮氧化为硝态氮同时消耗的溶解氧之和。然而,硝化作用预实验表明:当氨氮初始质量浓度介于 $0 \sim 1\,500\text{ mg/L}$ 时,硝化反应的速率限制步骤为亚硝态氮向硝态氮的转化,硝化产物以亚硝态氮为主。因此可以认为:利用呼吸计快速(3 min)测得的OUR即为氨氧化菌的OUR。从而依照亚硝化反应的化学计量学,可由OUR计算得到氨氧化菌在不同氨氮浓度下的基质比降解速率。亚硝化速率随氨氮质量浓度增大而变化的趋势如图2所示。可以看出,随着氨氮质量浓度在 $0 \sim 1\,500\text{ mg/L}$ 的范围内逐渐升高,氨氧化菌的氨氮比降解速率先是迅速增加并在 300 mg/L 时达到最大值 $0.571\text{ g N}/(\text{g VSS} \cdot \text{d})$,随后缓慢降低。即便如此,在氨氮质量浓度 $1\,500\text{ mg/L}$ 时,氨氧化菌仍具有较高的氨氮比降解速率($0.275\text{ g N}/(\text{g VSS} \cdot \text{d})$)。赵庆良等人的研究指出,由于水中高质量浓度氨氮对活性污泥微生物具有抑制作用,因此在采用生物工艺处理高质量浓度氨氮废水时必须先将氨氮去除至 50 mg/L ^[8]。氨氮对硝化颗粒污泥亚硝化作用的抑制研究结果表明:硝化颗粒污泥可直接用来处理高浓度氨氮废水。这一结论在Tsuneda等人的相关研究^[5]中得到了充分的验证。

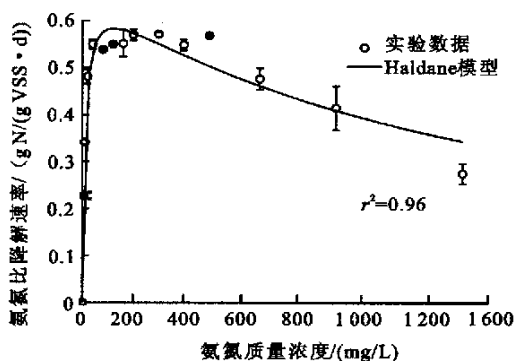


图2 硝化颗粒污泥亚硝化速率的实验数据和模型预测
Fig. 2 Experimental data and model predications of the nitrification rate for nitrifying granules

2.2 亚硝态氮对硝化作用的抑制

同理,可以测得亚硝态氮质量浓度介于 0~3 000 mg/L 时所对应的亚硝酸氧化菌的 OUR,并按照硝化反应的化学计量学计算得到亚硝酸氧化菌在不同亚硝态氮质量浓度下的基质比降解速率。硝化颗粒污泥中亚硝酸氧化菌的基质比降解速率随基质质量浓度的增加而变化的趋势如图 3 所示。由图可见,随着亚硝态氮质量浓度自 0 增至 3 000 mg/L,亚硝酸氧化菌的基质比降解速率呈现出与氨氧化菌相似的先增后降的趋势。同样地,当亚硝态氮质量浓度高达 3 000 mg/L 时,亚硝酸氧化菌仍具有较好的基质降解能力(0.13 g N/(g VSS·d))。

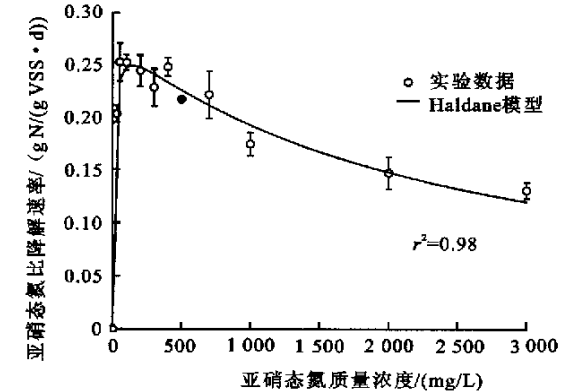


图 3 硝化颗粒污泥硝化速率的实验数据和模型预测
Fig. 3 Experimental data and model predications of the nitrataion rate for nitrifying granules

2.3 基质抑制动力学模型

硝化过程的底物抑制属于非竞争性底物抑制,式(1)的 Haldane 模型是一种最常见的描述微生物生长的非竞争性底物抑制模型^[9]。

$$u = \frac{u_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \tag{1}$$

由于在硝化过程中,硝化细菌的生长和基质的消耗基本偶联,故可以采用描述菌体生长的模型描述基质的消耗和底物的去除。

$$q = \frac{q_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \tag{2}$$

式中:q 为基质比降解速率(g N/(g VSS·d));q_{max} 为基质最大比降解速率(g N/(g VSS·d));S 为基质质量浓度(mg/L);K_s 和 K_i 分别为基质半饱和常数和基质抑制常数(mg/L)。

以式(2)为模型,分别对实验中得到的数据进行非线性拟合,结果如图 2 和图 3 所示,求得的模型参数列于表 1。由图 2 和图 3 可以看出 r² 均大于 0.95,因此硝化颗粒污泥中硝化作用的基质抑制可以用 Haldane 模型较好地进行描述。表 1 中的 K_s (分别为 9.32 mg/L 和 8.37 mg/L)比活性污泥中硝化细菌的 K_s(0.53~0.88 mg/L)^[10] 大了一个数量级,这主要是由硝化颗粒污泥自身致密结构所导致的内部传质扩散限制所引起的。Anthonisen 等人的研究表明:对氨氧化菌和亚硝酸氧化菌产生抑制的游离氨 NH₃ 和游离亚硝酸 HNO₂ 的质量浓度范围分别是 10~150 mg/L 和 0.2~2.8 mg/L^[11]。本实验中得到的硝化颗粒污泥中氨氧化菌的 K_i 为 NH₃ 80 mg/L,而亚硝酸氧化菌的 K_i 为 HNO₂ 0.45 mg/L,显然氨氧化菌的抑制常数更接近于文献报道的较高抑制浓度,而亚硝酸氧化菌的抑制常数却更接近于较低的抑制浓度。这表明在硝化颗粒污泥中,就基质抑制引起的影响而言,氨氧化菌要小于亚硝酸氧化菌。

表 1 硝化颗粒污泥中氨氧化菌和亚硝氮氧化菌的动力学参数

Tab.1 Kinetic parameters of ammonium-oxidizing biomass and nitrite-oxidizing biomass in nitrifying granules

参量	氨氧化菌		亚硝氮氧化菌	
q _{max}	0.672±0.028	g N-NH ₄ ⁺ /(g VSS·d)	0.277±0.013	g N-NO ₂ ⁻ /(g VSS·d)
K _s	9.32±1.66	mg N-NH ₄ ⁺ /L	8.37±3.02	mg N-NO ₂ ⁻ /L
K _i	1 572±299	mg N-NH ₄ ⁺ /L	2 269±403	mg N-NH ₂ ⁻ /L

3 结 语

1) 随着基质质量浓度的逐渐升高,亚硝化速率和硝化速率都呈先增后降的趋势。然而,即使在较高的基质质量浓度下,硝化颗粒污泥仍具有较强的

基质降解能力。因此,将硝化颗粒污泥用于处理高质量浓度氨氮废水在理论上是完全可行的。

2) 硝化颗粒污泥亚硝化作用和硝化作用的基质抑制都可用 Haldane 模型较好地进行描述,其相关系数分别为 0.96 和 0.98。

参考文献(References):

- [1] 周少奇, 周吉林. 生物脱氮新技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(6): 11—19.
ZHOU Shao-qi, ZHOU Ji-lin. The advances in investigation of new technologies on biological nitrogen removal[J]. **Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control**, 2000, 1(6): 11—19. (in Chinese)
- [2] Liu Y, Tay J H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment[J]. **Biotech Adv**, 2004, 22(7): 533—563.
- [3] Tsuneda S, Nagano T, Hoshino T, et al. Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor[J]. **Water Res**, 2003, 37(20): 4965—4973.
- [4] 阮文权, 卜庆荣, 陈坚. COD与DO对好氧颗粒污泥同步硝化反硝化脱氮的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2004, 10(3): 366—369.
RUAN Wen-quan, BIAN Qing-rong, CHEN Jian. Effect of COD and DO on nitrogen removal process in SND aerobic granular sludge[J]. **Chinese Journal of Applied and Environmental Biology**, 2004, 10(3): 366—369. (in Chinese)
- [5] Tsuneda S, Ogiwara W, Ejiri Y, et al. High Rate nitrification using aerobic granules sludge[J]. **Water Sci Technol**, 2006, 53(3): 147—154.
- [6] Carrera J, Jubany I, Carvallo L. Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilized biomass systems[J]. **Proc Biochem**, 2004, 39(9): 1159—1165.
- [7] 国家环境保护总局主编. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] 赵庆良, 李湘中. 垃圾渗滤液中的氨氮对微生物活性的抑制作用[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(6): 1—4.
ZHAO Qing-liang, LI Xiang-zhong. Inhibition of microbial activity by ammonia-nitrogen in landfill leachate[J]. **Environmental Pollution and Control**, 1998, 20(6): 1—4. (in Chinese)
- [9] Lopez-Fiuza J, Buys B, Mosquera-Corral A. Toxic effects exerted on methanogenic, nitrifying and denitrifying bacteria by chemicals used in a milk analysis laboratory[J]. **Enzyme Microb Technol**, 2002, 31(7): 976—985.
- [10] Kong Z, Vanrolleghem P, Willems P. Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer[J]. **Water Res**, 1996, 30(4): 825—836.
- [11] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. **Water Pollut Control Fed**, 1976, 48(5): 835—852.

(责任编辑: 秦和平, 朱明)