

# 单级自养脱氮工艺氨氮去除途径研究

杨国红, 方芳\*, 郭劲松, 秦宇, 魏英

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 以 SBBR 单级自养脱氮系统的污泥为对象, 采用不同的人工模拟废水为反应器进水, 通过批式试验的方式研究了单级自养脱氮系统内的中间产物及氮素平衡情况, 并探讨了氨氮的去除途径. 结果表明, 以仅含氨氮的人工模拟废水为进水, 在未投加有机碳源的条件下, 系统内 62% 的氨氮被转化为  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  等一系列氮化合物, 其中  $\text{N}_2$  占 90.07%. 单级自养脱氮系统内的氨氮是由多种途径去除的. 4.5% 的氨氮是在吹脱等物化作用下去除的, 不超过 3.73% 的氨氮是通过传统的硝化反硝化途径去除的, 53.77% 的氨氮是由自养脱氮途径去除的, 自养脱氮反应起主要的脱氮作用, 且自养脱氮反应可以通过 2 条代谢途径来实现. 但在足够  $\text{NO}_2^-$  存在并且缺氧的条件下, 单级自养脱氮系统内的出水氨氮浓度与空白反应器相当,  $\text{NH}_4^+$  并没有被亚硝化单胞菌以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体氧化为  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{N}_2$  等化合物而得以去除, 可能是因为系统内不存在该类型的亚硝化功能菌.

关键词: 单级自养脱氮; 氨氮; 途径; 厌氧氨氧化; 硝化反硝化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0102-06

## Mechanism of Ammonium Removal in the Completely Autotrophic Nitrogen Removal in One Reactor Process

YANG Guo-hong, FANG Fang, GUO Jin-song, QIN Yu, WEI Ying

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** Different synthetic wastewaters were used in the batch tests to analyze the intermediate products and the nitrogen balance, and to study the mechanism of ammonium removal in the completely autotrophic nitrogen removal in one reactor process with the sludge cultured in the SBBR completely autotrophic nitrogen removal system. The results showed that 62% of ammonium was converted to such nitrogen compounds as  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2$  without addition of organic carbon, and  $\text{N}_2$  took up 90.07%. The ammonium in the completely autotrophic nitrogen removal in one reactor system was removed in many ways. 4.5% of ammonium was removed in the physical-chemical way. 3.73% of ammonium was converted by the conventional nitrification-denitrification process. The quantity of ammonium removed by the completely autotrophic nitrogen removal in one reactor process was 53.77%, which is the largest, and the completely autotrophic nitrogen removal in one reactor process could be realized in two different metabolic pathways. But the effluent ammonium in the anoxic reactor, where enough  $\text{NO}_2^-$  present were present, was equal to the blank system, and no ammonium was converted to such nitrogen compounds as  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{N}_2$  by *Nitrosomonas europaea* using  $\text{NO}_2^-$  as electron acceptor, which maybe caused by lack of the function bacteria.

**Key words:** completely autotrophic nitrogen removal in one reactor; ammonium; metabolic pathway; anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX); nitrification-denitrification

单级自养脱氮工艺可以在不加有机碳源的情况下, 由一个反应器内的微生物实现氨氮的去除, 是近 10 年来出现的一种新型脱氮工艺<sup>[1-3]</sup>, 尤其适用于处理垃圾渗滤液、污泥析出液和家禽粪便等高氨氮、低 C/N 比废水<sup>[4,5]</sup>. 目前, 关于单级自养脱氮工艺中氨氮的去除机制有不同的说法, 尚未形成共识. 其中一种观点认为系统中部分  $\text{NH}_4^+$  首先被亚硝酸菌氧化为  $\text{NO}_2^-$ , 生成的  $\text{NO}_2^-$  与剩余的  $\text{NH}_4^+$  则被厌氧氨氧化菌转化为  $\text{N}_2$  而实现氨氮的去除<sup>[6,7]</sup>. 由于人们对亚硝化反应途径的认识已较为成熟, 因此, 学界关注的焦点主要集中于厌氧氨氧化反应. 有研究报道了厌氧氨氧化反应中氮的代谢途径, 指出该反应是

按照如图 1 所示的途径进行<sup>[8]</sup>. 另外一种观点则认为单级自养脱氮系统内的氮主要是利用引入  $\text{NO}_x$  循环得以去除的. 在缺氧条件下, 亚硝化单胞菌可以利用  $\text{NO}_2^-$  为电子受体把  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2^-$ , 生成的  $\text{NO}_2^-$  则通过反硝化途径被还原为  $\text{N}_2$  及少量的  $\text{N}_2\text{O}$ . 而系统中消耗掉的  $\text{NO}_2^-$  可通过  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  的循环不断补充<sup>[9,10]</sup>.

收稿日期: 2008-04-14; 修订日期: 2008-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(50608071); 教育部科学技术研究重大项目(308020); 重庆大学研究生创新项目(200801A1A0180277)

作者简介: 杨国红(1981-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: guohong0706@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: xiduo@tom.com

本研究利用前期已建立的稳定运行的单级自养脱氮系统, 采用批式试验的方式, 通过测定单级自养脱氮系统内的中间产物及其含量, 分析了系统内的氮素平衡, 并探讨了氨氮的去除途径。

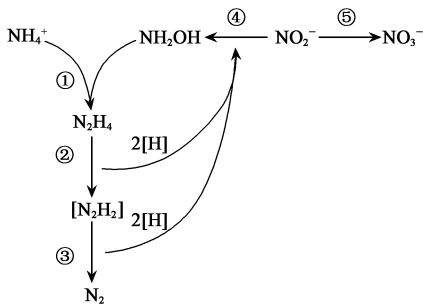


图 1 文献报道的厌氧氨氧化代谢途径<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Metabolic pathway of ANAMMOX studied<sup>[8]</sup>

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置与方法

本研究以批式试验的方式进行, 反应器是有效容积为 500 mL 的锥形瓶. 反应器置于可控恒温振荡培养箱中, 培养箱的温度和转速分别设置为 30℃ 和 130 r/min, 使反应器的温度保持在 30℃, 并使反应器内污染物与微生物充分接触. 反应器接口处采用橡皮塞和玻璃胶密封以实现反应器的密闭, 反应器内产生的气体经两级干燥管干燥后收集于气体采样袋(大连光明化工研究所, 体积为 4 L)内以便于测定 NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 的含量。

每批试验进水在加入反应器之前, 先用恒温磁力搅拌器加热至 30℃, 同时用过量的 Ar 曝气 30 min, 使进水的温度与恒温培养箱设置的温度相同并驱除进水中的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 曝气后进水中的 DO 低于 LDO<sup>TM</sup>HQ 10 溶氧仪的检测限(0.01 mg/L). 进水加入反应器后继续用 Ar 曝气 30 min, 驱除反应器内的空气, 以免影响后期的测定和分析。

批式试验周期为 12 h, 每批试验运行 3 个周期, 同时进行空白试验(反应器内只加填料与废水, 没有污泥)作为参比. 取进水和试验周期结束时反应器的出水, 测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>2</sub>OH、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 TN 浓度. 同时, 在第 3 个运行周期中, 每隔 0.5 h 取 1 次水样, 分析各种氮化合物浓度在 1 个运行周期内的变化情况。

### 1.2 试验废水与气体

本研究所用试验废水为人工配置的模拟含氮废

水, 每批试验进水中所加的氮化合物种类根据试验目的而有所不同(如表 1), 并加入适量的 NaHCO<sub>3</sub> 使进水 pH 值为 8.0 ± 0.2, 同时模拟废水中还加入少量营养盐贮备液(EDTA 5.0 g/L, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 1.6 g/L, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 2.2 g/L, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 5.1 g/L, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 1.6 g/L, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 1.1 g/L, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 5.5 g/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 5.0 g/L)。

曝气时所用气体种类根据每批试验条件的要求也有所不同, 如表 1 所示. O<sub>2</sub>/Ar 的混合气中 O<sub>2</sub> 占 20%, Ar 占 80%. NO<sub>2</sub>/Ar 混合气中 NO<sub>2</sub> 的比例为 2%, Ar 为 98%. 曝气流量通过气体转子流量计控制在 4~6 mL/min。

表 1 试验废水与气体

Table 1 Wastewater and gas used in the experiment

批次	人工模拟废水		曝气
	氮化合物	浓度/mg L <sup>-1</sup>	
I	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (以 N 计, 下同)	30	O <sub>2</sub> /Ar
II	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	30	NO <sub>2</sub> /Ar
III	NH <sub>2</sub> OHCl	30	Ar
	NaNO <sub>2</sub>	30	
IV	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	30	O <sub>2</sub> /Ar
	CH <sub>3</sub> OH(以 C 计, 下同)	15	
V	KNO <sub>3</sub>	30	Ar
	CH <sub>3</sub> OH	15	
VI	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	30	Ar
VII	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	30	Ar
	NH <sub>2</sub> OHCl	30	
VIII	NaNO <sub>2</sub>	30	Ar

### 1.3 污泥来源

试验所用污泥取自已稳定运行 2 年多的 SBBR 单级自养脱氮反应器<sup>[11, 12]</sup>, 接种污泥浓度(以 MLSS 计)为 873.6 mg/L。

### 1.4 分析测定方法

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 纳氏试剂分光光度法<sup>[13]</sup>; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: N-(1-萘基)-乙二胺比色法<sup>[13]</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 TN: 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法<sup>[13]</sup>; COD: 重铬酸钾-硫酸银氧化法; MLSS: 标准重量法<sup>[13]</sup>。

NH<sub>2</sub>OH 和 NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 的测定方法分别参照文献 [14, 15] 所描述的方法进行。

NO 和 NO<sub>2</sub> 的浓度用 42C 型 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Analyzer(Thermo Scientific 公司, 美国)进行测定。

N<sub>2</sub>O 采用配置有 ECD 检测器的惠普 5890 气相色谱仪(惠普公司, 美国)进行检测。

N<sub>2</sub> 则采用配置有 TCD 检测器的 SG-6000 气相色谱仪(重庆川仪, 中国)进行测定。

pH: Sension2 型便携式 pH/ISE 测量仪(Hach 公

司,美国);溶解氧:LDO<sup>TM</sup>HQ 10 便携式溶解氧测量仪(Hach 公司,美国).

## 2 结果与分析

### 2.1 单级自养脱氮系统氮元素平衡研究

试验以只含氨氮的人工模拟废水 I 为反应器进

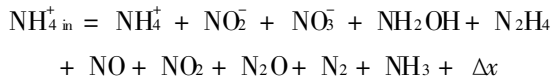
水,进水体积 300 mL,并采用 O<sub>2</sub>/Ar 的混合气进行曝气,曝气流量采用转子流量计控制在 4~6 mL/min 使反应器内的 DO 为 1.0(±0.2) mg/L,同时连续收集反应器内产生的气体.12 h 后检测系统出水中各种氮化合物的浓度及气体采样袋中 NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 的浓度,结果如表 2 所示.

表 2 单级自养脱氮系统氮氮转化情况

Table 2 Conversion of ammonium in the completely autotrophic nitrogen removal in one reactor

氮化合物	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sub>in</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> OH	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
浓度(以 N 计)/mg·L <sup>-1</sup>	30.00	11.40	0.098	0.62	0.88	0.000 2	5.97×10 <sup>-4</sup>	1.67×10 <sup>-4</sup>	7.10×10 <sup>-3</sup>	2.02
体积/mL	300	300	300	300	300	300	2.247	2.247	2.247	2.247
含量(以 N 计)/mg	9.00	3.42	0.029	0.19	0.264	0.000 06	0.001 3	0.000 38	0.016	4.54

在空白反应器内,12 h 后系统出水氨氮浓度为 28.75 mg/L,氨氮的减少主要是由 NH<sub>3</sub> 逸出反应器引起的,即在试验过程中有 0.375 mg 的氨氮是通过吹脱作用去除的,以 NH<sub>3</sub> 表示逸出反应器的氨氮,根据元素平衡有:



式中,Δx 是由试验误差和因忽略微生物同化作用利用氮而引起的误差,代入数据得 Δx = 0.164 26 mg.

### 2.2 单级自养脱氮系统氨氮去除途径研究

分别以表 1 中的人工模拟废水为反应器进水,向反应器充入相应的气体,同时收集反应器内生成的气体,周期结束后检测系统进出水水质的变化情况和反应器内生成气体的种类及其含量,以研究单级自养脱氮系统中氨氮的去除途径.在不同进水水质和运行条件下,系统内氮化合物的转化情况如表 3 所示.

以人工模拟废水 II 为试验用水,并用 NO<sub>2</sub>/Ar 的混合气进行曝气,反应器内 DO 低于检测限,12 h 后系统出水氨氮浓度为 28.83 mg/L,与空白反应器出

水氨氮浓度基本相当,并且出水及收集到的气体中并没有中间产物和 N<sub>2</sub> 生成(如表 3 所示),即只有 0.35 mg 的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 以 NH<sub>3</sub> 的形式随 NO<sub>2</sub> 和 Ar 一起逸出反应器,氨氮没有因为微生物的作用得到降解.表明在缺氧且 NO<sub>2</sub> 足够的条件下,系统内的亚硝化菌并没有以 NO<sub>2</sub> 为氧化剂把氨氮转化为 NO、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 N<sub>2</sub>,即该系统不存在 Schmidt 等<sup>[9,10]</sup>所报道的氨氮降解途径,可能系统内不存在该类型的亚硝化功能菌.

以含有 NH<sub>2</sub>OHCl 和 NaNO<sub>2</sub> 的人工模拟废水 III 为试验废水,并采用 Ar 进行曝气以保持系统的缺氧状态.12 h 后系统内有 0.91 mg NH<sub>2</sub>OH(以 N 计,下同)生成,同时收集到的气体中可以检测到 NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 的存在,而且生成的气体中主要是 N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>,分别占氮类气体总质量的 17.14% 和 82.64%.每隔 2 h 检测 1 次系统水质变化情况,结果如图 2 所示.NH<sub>2</sub>OH 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的浓度均随时间的变化快速下降,而 NH<sub>2</sub>OH 的浓度降低的更快,这可能与 NH<sub>2</sub>OH 的易挥发性有关.系统中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 则基本检测不到,最高只有 0.15 mg/L.

表 3 不同进水水质条件下单级自养脱氮系统出水氮化合物质量<sup>1)</sup>/mg

Table 3 Effluent quantity of nitrogen compounds in the completely autotrophic nitrogen removal system with different influent wastewaters/mg

进水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> OH	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	3.42	0.029	0.19	0.264	0.000 06	0.001 3	0.000 38	0.016	4.54
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /NO <sub>2</sub>	8.65	—	0.06	—	—	—	—	0.000 76	—
NH <sub>2</sub> OHCl/NaNO <sub>2</sub>	—	2.99	0.09	0.91	—	0.013	0.002 8	1.23	5.93
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH	2.67	0.002	0.05	—	—	—	—	—	—
KNO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH	—	1.79	5.27	—	—	0.003 9	0.000 066	0.002 6	1.96
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	2.24	—	—	—	5.58
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /NH <sub>2</sub> OHCl	6.26	0.027	—	5.18	2.01	—	—	—	—
NaNO <sub>2</sub>	—	5.57	0.05	1.68	—	—	—	—	—

1) “—”表示未检测出该物质的浓度,表中氮化合物的浓度均以 N 计

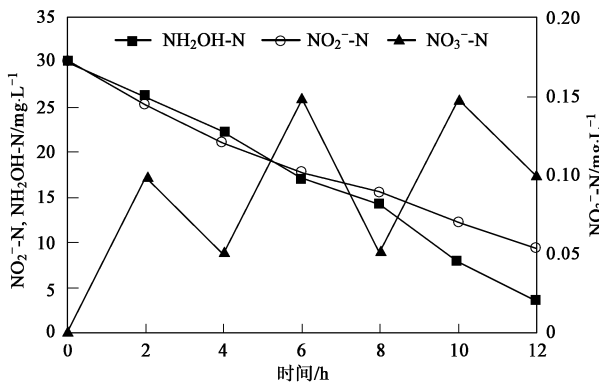


图2 以模拟废水III为进水时氮转化情况

Fig. 2 Conversion of nitrogen compounds with synthetic III as influent wastewater

分别采用人工模拟废水VI、VII和VIII为试验用水, 并采用Ar进行曝气使反应器保持缺氧状态, 以考察系统内是否有图1所示的厌氧氨氧化脱氮途径存在。由表3可知, 在以NaNO<sub>2</sub>为反应器进水的情况下, 12 h后系统内有1.68 mg NH<sub>2</sub>OH-N生成, 同时伴随极少量NO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成, 但是减少的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量(3.43 mg/L)远远高于NH<sub>2</sub>OH的生成量。一个运行周期内

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NH<sub>2</sub>OH浓度的变化情况如图3(a)所示, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的降解速率[0.97 mg·(L·h)<sup>-1</sup>, 以N计, 下同]是NH<sub>2</sub>OH生成速率[0.45 mg·(L·h)<sup>-1</sup>]的2.16倍, 而系统内NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度一直很低, 最高只有0.15 mg/L; 以NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub>OHCl为试验进水时, 液相中主要产物为N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 浓度达到13.34 mg/L, 同时有少量NO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成, 基本检测不到NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的存在, 而且转化掉的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和NH<sub>2</sub>OH的总量(6.56 mg)高于系统内生成的N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的总量(4.02 mg), 有一部分氮化合物以其他形式逸出反应器。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NH<sub>2</sub>OH、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度在一个运行周期内的变化情况如图3(b)所示, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和NH<sub>2</sub>OH的浓度均快速下降, 后者下降的速率要高于前者, 可能与NH<sub>2</sub>OH的易挥发性有关; 当反应器进水中仅含有N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>时, 出水N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>只有7.47 mg/L, 反应器内生成的气体中可以检测到5.58 mg的N<sub>2</sub>存在, 但未检测到NO、NO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O。N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的浓度在一个周期内的变化情况如图3(c)所示, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的浓度随着时间快速降低, 降解速率为1.99 mg·(L·h)<sup>-1</sup>。

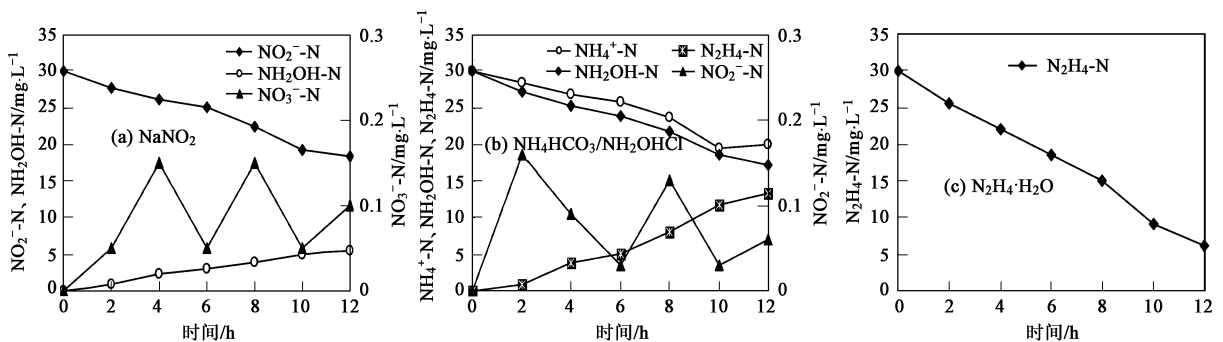


图3 不同进水条件下氮转化情况

Fig. 3 Conversion of nitrogen compounds with different influent wastewaters

虽然单级自养脱氮工艺可以在不投加有机碳源的情况下实现氨氮的去除, 但是由于单级自养脱氮系统内不断有细菌死亡, 反硝化菌仍然可以利用这些死细菌进行异养反硝化, 同时反硝化菌还可以利用自身贮藏的物质进行内源反硝化。因此, 本试验采用含有KNO<sub>3</sub>和CH<sub>3</sub>OH的人工模拟废水进行试验, 研究系统内是否存在传统的硝化反硝化脱氮途径。12 h后, 系统中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>从30 mg/L降低到17.56 mg/L, COD则从60 mg/L降低至57.51 mg/L, 同时反应器内有5.97 mg/L的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>发生积累, 反应器生成的气体中可以检测到NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O和N<sub>2</sub>的存在, 主

要气体产物为N<sub>2</sub>(如表3所示), 表明系统内部分氨氮是通过传统的硝化反硝化途径去除的, 但是该途径对氨氮的去除作用是有限的。

投加有机碳源前后, 单级自养脱氮系统的氨氮转化情况如图4所示。可以看出, 投加CH<sub>3</sub>OH后, 系统内COD浓度变化并不大, 12 h后出水COD只比进水COD降低了2.55 mg/L, 但投加CH<sub>3</sub>OH的系统中NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度都较未投加CH<sub>3</sub>OH的系统低, 表明COD的存在有利于NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除。投加CH<sub>3</sub>OH后, 系统的氨氮转化率和总氮去除率分别提高了9.8%和3.73%。

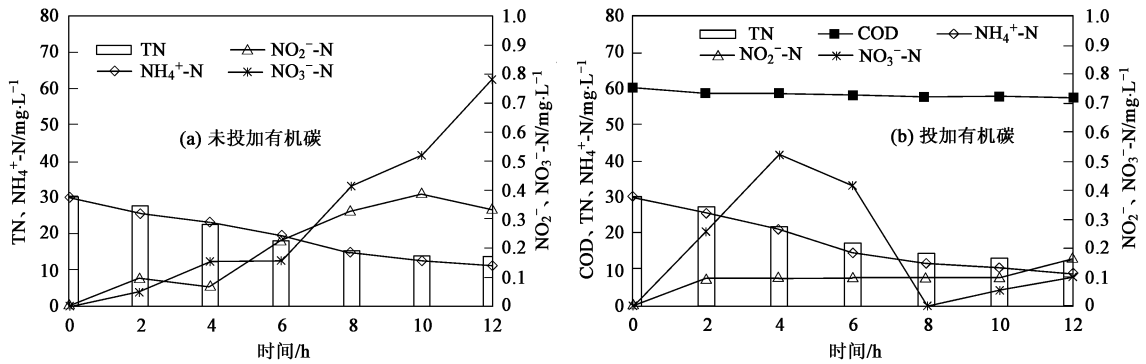


图 4 投加有机碳源前后单级自养脱氮系统氨氮转化情况

Fig. 4 Conversion of ammonium with and without addition of organic matters in the completely autotrophic nitrogen removal system

### 3 讨论

由氮素平衡试验结果可知,在未投加有机碳源的情况下,系统内 62% 的氨氮被转化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>2</sub>OH、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 等一系列氮化合物,主要产物是 N<sub>2</sub>, 占总量的 90.07%, 说明本系统实现了单级自养脱氮。

由试验结果可知,单级自养脱氮系统存在多种脱氮途径,但是每种脱氮途径去除氨氮的量有所不同。从图 4 可以看出,投加有机碳的单级自养脱氮系统的总氮去除率较未投加有机碳的系统提高了 3.73%, 说明在单级自养脱氮系统内,由传统硝化反硝化途径去除的氨氮最多占 3.73%。Helmer 等<sup>[16]</sup> 也通过试验得出单级自养脱氮系统中有 18% 的氨氮是通过硝化反硝化途径去除的。同时由空白反应器的试验结果可知,4.5% 的氨氮是通过吹脱等物化作用去除的。剩余 53.77% 的氨氮则是通过自养脱氮途径去除的。因此,自养脱氮反应在单级自养脱氮系统内起最主要的脱氮作用。

目前,关于单级自养脱氮工艺氨氮去除机制的主流假说认为,氨氮是由亚硝化和厌氧氨氧化联合去除的。由表 2 所示的试验结果可知,在进水中仅含 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的情况下,有部分 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 生成,表明亚硝化反应是存在的。但是从表 3 和图 2 可以看出,以含有 NH<sub>2</sub>OHCl 和 NaNO<sub>2</sub> 的人工模拟废水为反应器进水并且保持系统缺氧的条件下, NH<sub>2</sub>OH 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的浓度快速下降,同时系统内生成以 N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 为主的含氮类气体。由表 3 中以 KNO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 为反应器进水的试验结果可知,即使在缺氧及有机碳源存在的条件下,只有 21.78% 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 被转化为 N<sub>2</sub>, 且反应器内有 1.79 mg 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 积累,因此可以推断,单级

自养脱氮反应器内的反硝化菌数量很少,或者代谢活性较低,系统内 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度的快速降低主要不是由反硝化作用引起的。而 NH<sub>2</sub>OH 为好氧条件下氨氧化反应的中间产物,因此,系统内存在图 5 所示的厌氧氨氧化代谢途径,即 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 首先被氧化为 NH<sub>2</sub>OH,生成的 NH<sub>2</sub>OH 则与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 一起被转化为 N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O 进一步转化为 N<sub>2</sub>。根据 Wood<sup>[17]</sup> 和 Thauer 等<sup>[18]</sup> 所报道的氮化合物转化吉布斯自由能, NH<sub>3</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 反应生成 N<sub>2</sub> 的总吉布斯自由能为  $\Delta G^0 = -358 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , NH<sub>3</sub> 被氧化为 NH<sub>2</sub>OH 的  $\Delta G^0 = -87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而 NH<sub>2</sub>OH 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 反应生成 N<sub>2</sub>O 的  $\Delta G^0 = -270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 生成的 N<sub>2</sub>O 则将很快被转化为 N<sub>2</sub>。因此,从热力学角度来说,图 5 所示的代谢途径是完全可行的。

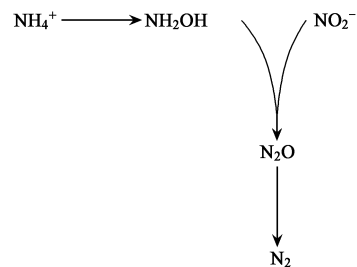


图 5 另一条厌氧氨氧化代谢途径

Fig. 5 Another metabolic pathway of ANAMMOX

以 NaNO<sub>2</sub> 为反应器进水时, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的降解速率是 NH<sub>2</sub>OH 生成速率的 2.16 倍,而且减少的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 量远远高于 NH<sub>2</sub>OH 的生成量,究其原因,可能是因为反应器运行过程中部分生成的 NH<sub>2</sub>OH 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 反应生成了 N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 等物质。

表 3 和图 3 的试验结果则表明,系统内部分氨氮是通过图 1 所示的途径去除的。因此,单级自养脱氮系统内存在 2 种自养脱氮途径。即氨氮在亚硝酸

菌的作用下被氧化为亚硝酸盐后, 生成的亚硝酸盐与剩余的氨氮分别按照图 1 和图 5 所示的途径被转化为  $N_2$ 。

学界关于亚硝化反应代谢途径的研究较为成熟, 认为氨氮是通过  $NH_3 \rightarrow NH_2OH \rightarrow NO_2^-$  这一途径被氧化为  $NO_2^-$  的。把这一途径与图 1 所示的厌氧氨氧化代谢途径联系起来可以发现, 在亚硝化代谢途径中需要把  $NH_2OH$  氧化为  $NO_2^-$ , 而在图 1 所示的厌氧氨氧化代谢途径中需要把  $NO_2^-$  还原为  $NH_2OH$ , 这 2 个过程是相反而重复的。因此, 单级自养脱氮系统内的部分氨氮可能没有经历图 1 所示的代谢途径就按照如下过程被去除了: 即部分  $NH_4^+$  首先在好氧条件下被氧化为  $NH_2OH$ , 生成的  $NH_2OH$  则与剩余的  $NH_4^+$  一起被转化为  $N_2$  而实现氨氮的去除。关于上述疑问, 还需要进一步的研究去证实。

本研究从宏观物质形态特征的角度对单级自养脱氮工艺氨氮去除途径进行了试验, 探索了单级自养脱氮工艺的机制, 但本研究成果仍有待于从单级自养脱氮系统内的微生物种类及其酶的催化作用等角度进行进一步的验证。

#### 4 结论

(1) 在未投加有机碳源的情况下, 单级自养脱氮系统内 62% 的氨氮在微生物的作用下被转化为  $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_2OH$ 、 $N_2H_4$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$  和  $N_2$  等多种氮化合物, 其中  $N_2$  占 90.07%。

(2) 单级自养脱氮系统内氨氮是由多种途径去除的。4.5% 的氨氮是通过吹脱等物化作用去除的, 不超过 3.73% 的氨氮是通过传统的硝化反硝化途径去除的, 53.77% 左右的氨氮是由自养脱氮途径去除的, 自养脱氮反应起主要的脱氮作用。

(3) 单级自养脱氮系统内存在 2 条厌氧氨氧化代谢途径: 其中一条途径即  $NH_4^+$  在好氧条件下被氧化为  $NH_2OH$  后, 生成的  $NH_2OH$  与系统内的  $NO_2^-$  在缺氧条件下被转化为  $N_2O$ ,  $N_2O$  则进一步被转化为  $N_2$  而实现氮的去除; 另外一条代谢途径即  $NO_2^-$  首先被还原为  $NH_2OH$ , 生成的  $NH_2OH$  则与系统内的  $NH_4^+$  反应生成  $N_2H_4$ ,  $N_2H_4$  继续被转化为  $N_2$  而实现氮的去除。

(4) 在足够  $NO_2^-$  存在并且缺氧的条件下, 单级自养脱氮系统内的出水氨氮浓度与空白反应器相当,  $NH_4^+$  并没有被亚硝化单胞菌以  $NO_2^-$  为电子受体

氧化为  $NO_2^-$  和  $N_2$  等化合物而得以去除, 可能是因为系统内不存在该类型的亚硝化功能菌。

#### 参考文献:

- [1] Sun G Z, Austin D. Completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite in lab-scale constructed wetlands: Evidence from a mass balance study [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(6): 1120-1128.
- [2] Sliemers A O, Derwoth N, Gomez J L C, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. *Water Research*, 2002, **36**(10): 2475-2482.
- [3] Gong Z, Yang F L, Liu S T, et al. Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on Anammox [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(5): 776-784.
- [4] Ahn Y H, Choi H C. Autotrophic nitrogen removal from sludge liquids in upflow sludge bed reactor with external aeration [J]. *Process Biochemistry*, 2006, **41**(9): 1945-1950.
- [5] Dong X, Tollner E W. Evaluation of anammox and denitrification during anaerobic digestion of poultry manure [J]. *Bioresource Technology*, 2003, **86**(2): 139-145.
- [6] Gong Z, Liu S T, Yang F L, et al. Characterization of functional microbial community in a membrane-aerated biofilm reactor operated for completely autotrophic nitrogen removal [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(8): 2749-2756.
- [7] Nielsen M, Bollmann A, Sliemers O, et al. Kinetics, Diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2005, **51**(2): 247-256.
- [8] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of  $^{15}N$  studies in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1997, **143**(7): 2415-2421.
- [9] Schmidt I, Bock E. Anaerobic ammonia oxidation by *Nitrosomonas europaea* [J]. *Arch Microbiol*, 1997, **167**(2-3): 106-111.
- [10] Schmidt I, Zart D, Bock E. Gaseous  $NO_2$  as a regulator for ammonia oxidation of *Nitrosomonas europaea* [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2001, **79**: 311-318.
- [11] 方芳, 杨国红, 郭劲松, 等. DO 和曝停比对单级自养脱氮工艺影响试验研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(9): 1975-1980.
- [12] 郭劲松, 方芳, 罗本福, 等. 生物膜 SBR 反应器中低氨氮浓度废水亚硝化启动试验研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 686-690.
- [13] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] Frear D S, Burrell R C. Spectrophotometric method for determining hydroxylamine reductase activity in higher plants [J]. *Analytical Chemistry*, 1955, **27**(10): 1664-1665.
- [15] Yatsmlnsky A K, Yatsmlnskaya N T, Kashina S B. Micellar catalysis and product stabilization in hydrazine formation reactions and micellar-modified determination of hydrazine and phenylhydrazine [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, **66**: 2232-2237.
- [16] Helmer C, Tromm C, Hippen A, et al. Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems [J]. *Water Science and Technology*, 2001, **43**(1): 311-320.
- [17] Wood P M. Nitrification as a bacterial energy source [A]. In: *Nitrification* [C], IRL Press, Oxford, UK, 1986. 39-62.
- [18] Thauer R K, Jungermann K, Decker K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria [J]. *Bacterial Rev*, 1977, **41**: 100-180.