

氨氮废水处理过程中的好氧反硝化研究

吕锡武 李 峰 稻森悠平 水落元之

提要 采用序批式反应器处理氨氮废水,试验结果验证了好氧反硝化的存在,好氧反硝化脱氮能力随混合液溶解氧浓度的提高而降低,当溶解氧浓度为 0.5mg/L 时,总氮去除率可达到 66.0%。并结合理论分析,对好氧反硝化的机理进行了探讨。

关键词 氨氮 硝化 好氧反硝化 溶解氧 碳氮比

0 前言

传统水处理理论认为:氨氮的去除是通过硝化和反硝化两个相互独立的过程实现的,由于对环境条件的要求不同,这两个过程不能同时发生,而只能序列式进行,即硝化反应发生在好氧条件下,反硝化反应则发生在严格的缺氧或厌氧条件下。在这种理论指导下,传统的生物脱氮工艺都是将缺氧区(或厌氧区)与好氧区分隔开,如 A/O 系统。在好氧区供氧充足,氨氮被硝化菌群氧化成硝酸盐氮,然后混合液一般被回流至前置式缺氧段;在缺氧条件下,反硝化菌利用硝酸盐氮和原污水中的有机物完成反硝化过程,达到脱氮的目的。而在后置式反硝化场合,因为混合液中有有机物的缺乏,一般还需要人工投加碳源,但脱氮效果可高于前置式,理论上可达到近于百分之百的脱氮。

迄今为止的水处理实践几乎都是以上述传统理论为指导,采用序列式硝化反硝化脱氮模式运行着。

然而近年来,国内外的不少研究和报道已能充

分证明,反硝化可发生在有氧条件下,即好氧反硝化(Aerobic denitrification)的存在^[1~2]。而在许多实际运行中的好氧硝化池中也常常发现有 30% 的总氮损失^[3]。作者在采用序批式反应器处理某化肥厂氨氮废水的研究中也发现了类似的现象。本文在试验研究的基础上,结合理论分析和讨论,对好氧反硝化的机理进行初步的探讨。

1 试验方法

1.1 反应器及运行工况

序批式反应器试验装置采用有机玻璃柱制成,内径 100mm,高 700mm,有效容积 5L。一个完整的工作周期为 12h,由 5 个阶段构成,其工作模式为进水 0.5h,缺氧搅拌 3h,曝气 7h,沉淀 1h,排水 0.5h。反应器置于 28℃ 恒温箱中,每周期处理水量 3L(即排水后保留容积为 2L),废弃 25mL 混合液的剩余污泥以维持泥龄在 85d 左右。

1.2 废水水质情况

试验采用人工模拟某化肥厂废水水质,为满足

(4)减少污泥处理过程中,磷从污泥转入上清液的数量,在浓缩池前投加一定的化学沉淀剂,如投加粉煤灰。在污泥脱水前也可加入少量的粉煤灰。

通过采取上述措施,经过一段时间运行,发现该厂除磷效果明显改善,出水的总磷基本上在 1.5mg/L 以下。该方案实施后,每年可减少向漓江排放总磷为 $(8.0 - 1.5) \times 100\,000 \times 365 = 237\,250\text{kg}$ 。同时,脱水污泥中磷含量有较大的提高,便于该厂污泥的堆肥利用,具有非常明显的经济效益和环境效益。

参考文献

1 Richard I S, et al. Phosphorus and Nitrogen Renoval From Municip-

pal Wastewater. New York, Lew 's Publishes, 1991. 141 ~ 201

2 冯生华,等. 生物除磷脱氮工艺的探讨. 给水排水, 1994, 20(2): 18 ~ 21

3 许亚同. 废水中氮磷的处理. 上海:华东师范大学出版社, 1996

4 颜秀勤. A + A²/O 工艺处理城市污水的生产性试验研究. 给水排水, 1998, 24(3): 18 ~ 22

5 张国照,汪慧贞. 强化吸附作用在生物除磷工艺中的应用. 给水排水, 1999, 25(8): 33 ~ 35

作者通讯处:541004 广西桂林工学院资源与环境工程系

电话:(0773) 126 呼 1855350, 13707737123

收稿日期:1999-12-29

研究需要选用 3 种进水负荷,其 COD/N 比值分别为 5.78、4.26 和 2.03(后者为某化肥厂废水水质),具体水质指标如表 1 所示。

2 结果与分析

2.1 COD/N 比值对好氧反硝化的影响

在三种不同的 COD/N 比值进水条件下,反应器达到稳定运行时,NH₃-N 去除率均接近 100%(99%以上),COD 去除率也在 90%左右,但总氮去除率却有明显的差别。按进水 COD/N 比值由高到低的排列,出水 NO₃⁻-N 浓度分别为 18.79mg/L,23.6mg/L 和 27.93mg/L。这表明进水 COD 越高,出水 NO₃⁻-N 浓度越低,总氮去除率越高,从而说明了碳源对生物反硝化的重要影响,数据参见表 1。

表 1 COD/N 比值对硝化和除氮效果的影响

COD/ N	COD/ mg/ L			氨氮/ mg/ L			硝态氮/ mg/ L		总 氮
	进水	出水	去除率 / %	进水	出水	去除率 / %	进水	出水	去除率 / %
5. 78	346. 6	26. 75	92. 28	59. 92	<0. 2	>99. 7	0	18. 79	68. 61
4. 26	252. 96	18. 52	92. 68	59. 36	<0. 2	>99. 7	0	23. 60	60. 21
2. 03	106. 6	12. 86	87. 94	52. 64	<0. 2	>99. 6	0	27. 93	46. 88

从化肥厂的典型生产废水(表 1 中 COD/N = 2.03)的处理效果看,氨氮的硝化非常彻底,除氨氮是一件较为容易的事,但总的氮的去除效果却不理想(只有 46.88%)。其原因在于进水有机物浓度过低,即 COD/N 比值过低(2.03),难以满足反硝化过程对碳源的需求。因此,对于氨氮含量高,而有机物浓度低的化肥工业废水,或其它类型的氨氮废水,要达到有效的除氮目的,就必须考虑人工投加有机物的措施,以提高总氮的去除率。一般来说,当 COD/N 低于 4 时,就有必要向废水中投加有机物。

2.2 好氧过程中的反硝化

为了考察水处理过程中除氮的特征,对 COD/N = 5.78 的进水处理过程进行了氮元素的跟踪测定,结果列于图 1。图 1 中,曝气是从第 3.5h 开始(之前先经过 0.5h 进水和 3h 缺氧),此后经 7h 曝气至第 10.5h 的期间为好氧阶段。从跟踪测定结果可以明显观察到好氧反硝化确实发生了。处理过程中,有两次总氮的明显降低,第一次发生在缺氧阶段;第二次发生在好氧阶段的 2h 内,即曝气开始后的 2h。

从图1可直观地发现,发生在缺氧阶段的第一

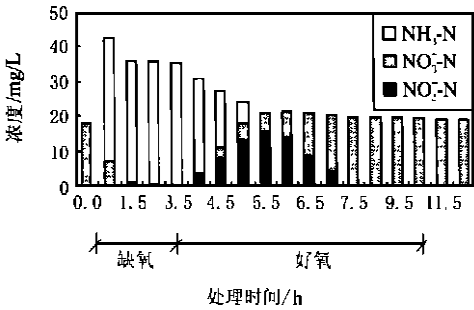


图 1 处理过程中氮元素变化情况

次总氮降低,只是硝酸盐反硝化的结果;而在好氧初期的 2h 中,既发生了氨氮的硝化,同时也有反硝化导致的总氮的去除,即同时发生了硝化和反硝化。氮元素的跟踪测定结果表明,表 1 中对三种不同 COD/N 比值的进水处理,好氧阶段的反硝化总氮去除率分别为 24.99%,17.16%和 3.92%。由此可见,碳源不仅影响缺氧反硝化,也同样影响好氧反硝化效率,碳源越充足,总氮去除率越高。同时的 COD 跟踪测定表明,由于好氧阶段开始后 COD 迅速降低,碳源已不能满足反硝化的要求,因而总氮没有下降,如图 2 所示。

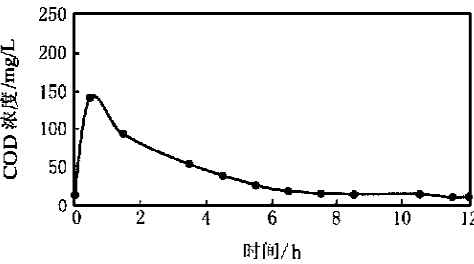


图 2 处理过程中 COD 浓度变化情况

2.3 溶解氧浓度对好氧反硝化的影响

以 COD 浓度 400mg/L,NH₃-N 40mg/L 的人工配水作为试验用水,反应器的 MLSS 控制在 4 000mg/L,采用 TDO-100 型数字式溶解氧(DO)自动控制仪控制 11h 的好氧处理过程中的曝气,使混合液 DO 浓度分别控制在 4mg/L,2mg/L 和 0.5mg/L,以考察好氧过程中 DO 浓度对硝化反硝化的影响,试验结果如图 3 所示。图 3 的结果表明,在三种 DO 浓度下,经 11h 的好氧过程,也均实现了 100%的硝化反应,即 NH₃-N 去除率为 100%。但总氮去除率却有较大差异,按 DO 浓度自高到低,TN 去除率依次分别为 35.9%、47.5%、66.0%。总氮去除率

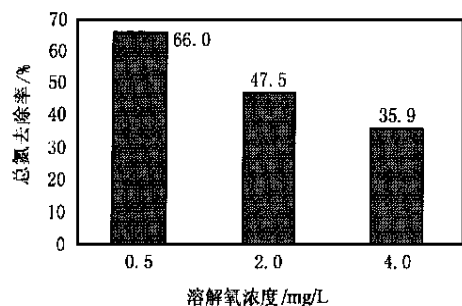


图3 溶解氧对硝化反硝化效率的影响

是随着 DO 的降低而提高。这意味着,在试验的 DO 范围内,DO 浓度的降低对完全硝化没有造成不利影响,却反而提高了反硝化的效率。这一研究成果对于指导脱氮实践显然有十分积极的意义,因为在工程实践中,维持较低的 DO 浓度,即意味着运行费用的降低,而同时还提高了脱氮效率。

3 机理探讨

对于好氧反硝化的现象,本文试以试验研究结果为依据,并结合近年来较一致认同的研究成果和理论为基础,从生物学、生物化学以及物理学的角度对好氧反硝化的机理进行一些有意义的探讨。

3.1 生物学角度

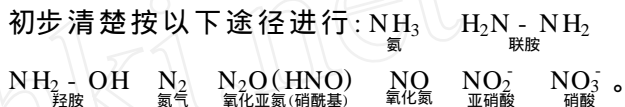
对于好氧反硝化的现象,近年来生物学上的发现和进展已经可以给出令人较为满意的答案。最初,反硝化被认为是一个严格的厌氧过程^[4],因为反硝化菌作为兼性需氧菌优先使用 DO 呼吸(甚至在 DO 浓度低至 0.1mg/L 时也如此)。这一特点阻止了使用硝酸盐和亚硝酸盐作为最终电子受体。不过这种限制只是对于专性厌氧反硝化菌而言。由于 80 年代好氧反硝化菌的重要发现,使得好氧反硝化的解释有了生物学的依据。已知的好氧反硝化菌有 *Pseudomonas* Spp、*Alcaligenes faecalis*、*Thiosphaera Pantotropha*, 这些好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌^[5~6]。正因为如此,能够直接把氨转化成最终气态产物^[6]。Robertson 等人还提出了好氧反硝化和异养硝化的工作模型,即 *Thiosphaera Pantotropha* 和其它好氧反硝化菌使用硝酸盐/亚硝酸盐呼吸(好氧反硝化),氨氧化(这里指的是异养硝化,而不是传统意义上的自养硝化),以及在最后一步作为过量还原能量的累积过程形成 Poly-β-hydroxybutyrate (PHB)。关于好氧反硝化和异养硝化菌,其反应速

率随着 DO 增加而减少的规律,也有类似的报道^[5]。与厌氧反硝化细菌相比,好氧反硝化菌的一般特征为反硝化速率慢一些,但能较好适应厌氧(或缺氧)好氧周期变化^[6]。

3.2 生物化学角度

好氧反硝化所呈现出的最大特征是好氧阶段总氮的损失。一方面这一现象可由存在的好氧反硝化菌的生物学理论予以解释;另一方面从生物化学的途径也能解释一部分总氮损失的原因。

关于硝化作用的生物化学机制的研究,目前已初步清楚按以下途径进行:



在这个过程中,至少有三个中间产物 N_2 、 N_2O 和 NO 能以气体形式产生。其中硝化、反硝化过程均可以产生中间产物 NO、 N_2O , 而且其比例可高达总氮去除率的 10% 以上^[7], 而 Marshall Spector 甚至发现过硝酸盐反硝化过程中 N_2O 最大积累量可达到总氮去除率 50% ~ 80%^[8]。较多的研究报道表明,在好氧硝化过程中,如果碳氮比值较低,DO 较低,或 SRT 较小,都能导致 N_2O 释放量增大^[9];而且还有人发现,好氧条件的反硝化会产生比厌氧条件反硝化时更多的 N_2O 中间产物^[10]。

因为好氧硝化或好氧反硝化产生了中间产物 N_2O 作为气体逸出,构成了好氧条件下总氮损失的一部分。在此,应着重指出的是,因为好氧硝化产生了中间产物 N_2O 的逸出而导致的一部分总氮损失,实际上不是反硝化脱氮,但人们往往却将其归功于反硝化作用。

3.3 物理学角度(微环境理论)

微环境理论侧重从物理学观点,研究活性污泥和生物膜的微环境中各种物质(如 DO、有机物等)传递的变化,各类微生物的代谢活动及其相互作用,从而导致微环境中的物理、化学和生物条件或状态的改变。

微环境理论认为:由于微生物个体形态非常微小,一般属 μm 级,影响生物的生存环境也是微小的。而宏观环境的变化往往导致微环境的变化或不均匀分布,从而影响微生物群体或类型的活动状态,并在某种程度上出现所谓的表里不一(即宏观环境

与微观环境不一致)的现象。事实上,由于微生物种群结构、基质分布代谢活动和生物化学反应的不均匀性,以及物质传递的变化等因素的相互作用,在活性污泥菌胶团和生物膜内部会存在多种多样的微环境类型。而每一种微环境往往只适合于某一类微生物的活动,而不适合其它微生物的活动^[11]。

在活性污泥中,决定各类微环境状况的因素包括有机物和电子受体,如:DO、硝态氮的浓度及物质传递特性、菌胶团的结构特征、各类微生物的分布和活动状况等。在好氧性微环境中,由于好氧菌的剧烈活动,当耗氧速率高于氧传递速率时,可变成厌氧性微环境;同样,厌氧性微环境在某些条件下,也能转化成好氧性微环境。如DO浓度增高,搅拌加剧,使氧传递能力增强时,就会使菌胶团内部原来的微环境由厌氧型转为好氧型。一般而论,既使在好氧性微环境占主导地位的活性污泥系统中,也常常同时存在少量的微氧、缺氧、厌氧等状态的微环境。而采用点源性曝气装置或曝气不均匀时,则易出现较大比例的局部缺氧微环境。因此曝气阶段会出现某种程度的反硝化,或称同时硝化反硝化的现象。在生物膜法的工艺中,基质浓度和膜厚的变化对厌氧微环境的产生尤其有重大影响。

对同时去除有机物和进行硝化反硝化的工艺,硝化菌在活性污泥中约占5%左右,大部分硝化菌、反硝化菌处于生物絮体内部。在这种情况下,DO浓度增高将提高其对生物絮体的穿透力,因此可以提高硝化反应速率,但会降低反硝化速率。生物絮体内部的微环境状态,除了受DO影响外,还和有机负荷(F/M)、搅拌程度有关。高 F/M 、低DO或无搅拌时,生物絮体内微环境倾向于向缺氧或厌氧发展。反之,低 F/M 、高DO或有搅拌时,微环境向好氧状态发展。

由于好氧工艺中厌氧性微环境的存在,使得对于好氧反硝化的现象,既使从传统硝化反硝化理论的角度解释,也可以理解了。

4 结束语

序批式反应器处理氨氮废水的试验中好氧阶段的总氮损失,验证了好氧反硝化的存在,好氧反硝化脱氮效果随DO浓度升高而降低。本文从生物学和生物化学的角度对好氧反硝化现象的解释,既揭示

了好氧反硝化的客观存在,同时也是对传统硝化反硝化理论的重要发展;而微环境理论的解释,则揭示了水处理过程中各影响因素导致量与质变化的辩证关系,从物理学与生物学角度完善了传统硝化反硝化理论,加深了对好氧反硝化现象本质的认识。

参考文献

- 1 Hong W Zhao, Donalds Mavinic, et al. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two - stage intermittent aeration process treating domestic sewage. *Water Research*, 1999, 33 (4) : 961 ~ 970
- 2 Hyung Seok Yoo, et al. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in a intermittently - aerated reactor. *Water Research*, 1999, 33 (1) : 145 ~ 154
- 3 Randall C W, Barnard J L and Stensel H D. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. *Water Quality Management Library*, Vol. 5, Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster, PA, 1992
- 4 Knowles R. Denitrification. *Microbiology Review*, 1982, 46. 43 ~ 70
- 5 Robertson L A, van Niel E W J, et al. Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiosphaera parvotrophica*. *Applied Environmental Microbiology*, 1988, 54 (1) : 2812 ~ 2818
- 6 Van Neil E W J. Nitrification by heterotrophic denitrifiers and its relationship to autotrophic nitrification. Ph D Thesis. Delft University of Technology, Delft, 1991
- 7 Hanaki K, Hong Z And Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Water Science and Technology*, 1992, 26. 1027
- 8 Marshall Spector. Production and decomposition of nitrous oxide during biological denitrification. *Water Environ Res*, 1998, 70. 1096 ~ 1098
- 9 Zheng Hong, et al. Greenhouse gas - N_2O production during denitrification in wastewater treatment. *Wat Sa Tech*, 1993, 28 (7) : 203 ~ 207
- 10 Lloyd H and Ketchum Jr. Design and physical features of sequencing batch reactors. *Water Science and Technology*, 1997, 35 (1) : 11 ~ 18
- 11 郑兴灿, 李亚新编著. 污水除磷脱氮技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998

作者通讯处: 吕锡武 李峰 210096 南京东南大学环境工程系
稻森悠平 水落元之 日本筑波日本国立环境研究所

电话: (025) 3793479 (H)

收稿日期: 2000-1-26

CONTENTS

Water Supply for Multi - Story Building without Roof Water Tank in Hangzhou Hong Juemin *et al* (1)

Abstract : The change of hydraulic status was investigated in the water supply system of multi-story residential buildings where the roof-located water tank has been abandoned. The starting plan to build such a system is described. The needed investment and operating fee are also estimated.

DE Oxidation Ditch Treating Urban Wastewater Yuan Honglin *et al* (6)

Abstract : The treatment efficiency of the DE oxidation ditch was investigated in Beishiqiao Wastewater Treatment Center in Xi 'an. The result shows that the system has achieved a removal of COD , TN and TP as high as 87.5 % ~ 91.6 % , 63.6 % ~ 66.9 % and 85.0 % ~ 93.4 % respectively and the effluent quality is better than the class II of the National Standard. One of the principal features of this system is utilizing the high adsorption ability of sludge in the selective basin and the decomposition ability of bacteria in the oxidation ditch to achieve high removal of organic and nutrient matters.

Application of KMnO_4 -PAC Process for Water Purification Zha Renguang *et al* (9)

Abstract : The operating property of composite KMnO_4 -PAC (powder activated carbon) process was evaluated and their effects to remove the colority , taste and turbidity of slight polluted raw water and to reduce the alum consumption have been proved evidently. This process will be an economical , simple and convenient alternate to improve the efficiency of old water works.

Fe-Mn Removal and Hardness TSS Reducing in Water Li Jizhen *et al* (12)

Abstract : The results of jar test , bench scale experiment and pilot plant operation show that the Aeration-Lime Alkalization process can reduce the TH and TSS level simultaneously with the removal of Fe and Mn. The treated water is quite good to meet the requirement of national drinking water standard.

Practice on Biological P Removal by A^2/O Process Zhang Xuehong *et al* (14)

Abstract : The effects of three factors which influence the phosphorus removal by A^2/O process namely dissolved oxygen contents , $\text{NO}_x - \text{N}$, and activated sludge age are analyzed from the view of engineering practice at The 4th Wastewater Treatment Plant in Guilin , Guangxi Province. Some measures have been adopted to force the efficiency of phosphorus removal. The succeeded result shows that the P removal has been improved evidently.

Study on Aerobic Denitrification during the Ammonia Wastewater Treatment Lu Xiwu *et al* (17)

Abstract : The experimental results of ammonia wastewater treatment by sequential batch reactors (SBR system) showed that denitrification happened evidently during the aerobic period and it contributed a considerable part to the whole nitrogen removal by the process. Based on experimental results and theoretical analysis , this paper also made some probes into the mechanism of aerobic denitrification.

Scheme Comparison and Decision of Water Supply System Xu Chenghua (21)

Abstract : Scheme comparison of water supply system is one of the important initial stages of engineering design and the benefit evaluation will be the key point to make decision. Beside the technical discussion , the economical balance must be quantified as possible emphatically to ensure the layout of the water supply system will be feasible technically and reasonable economically.

Orthogonal Experimental Design of Filter Jing Youhai *et al* (23)

Abstract : The superiorities and the methods of orthogonal experimental design are presented via a practical example of filtration experiment.

HCR-A High Efficiency Aerobic Oxidation Process for Wastewater Treatment Liu Kanghuai *et al* (25)

Abstract : The HCR (High Performance Compact Reactor) , an aerobic biological process , has many advantages in