

进水 COD 浓度及 C/N 值对脱氮效果的影响

侯红娟¹, 王洪洋¹, 周 琪²

(1 上海宝钢技术中心, 上海 201900 2 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 进水 COD 浓度及 C/N 值是影响系统反硝化效果的两个重要参数, 为此研究了不同进水 COD 浓度在不同 C/N 值条件下的脱氮效果。结果表明: 进水 COD 为 150 mg/L 和 200 mg/L 左右时, 脱氮率随 C/N 值的增加而增加, 而进水 COD 为 100 mg/L 左右时, 系统的脱氮率随时间增加而降低; 进水 COD 浓度 < 200 mg/L 时, 反应条件相同、C/N 值相同而进水 COD 浓度不同, 系统的脱氮率也不相同, 进水 COD 浓度高, 则脱氮率也高; 当进水有机碳源浓度较低时, 需要以进水 COD 浓度及 C/N 值共同来表示系统的脱氮能力。

关键词: 低浓度城市污水; 进水 COD; 碳氮比; 反硝化脱氮

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2005)12-0019-05

Effect of Influent COD Concentration and C/N Ratio on Denitrification

HOU Hong-juan¹, WANG Hong-yang¹, ZHOU Qi²

(1 Technical Center, Baosteel Shanghai 201900 China; 2 State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092 China)

Abstract Influent COD concentration and C/N ratio are the important parameters affecting the denitrification. The denitrification effect under different COD and C/N ratio was investigated. The result shows that when influent COD is about 150 mg/L and 200 mg/L, denitrification rate is increased with the increase of C/N ratio, while COD is about 100 mg/L, the denitrification rate is decreased with the increased time. When the influent COD is less than 200 mg/L, the denitrification rate is varied with the variable influent COD under the same reaction condition and C/N ratio, with the high concentration of influent COD resulting in high denitrification rate. At the lower concentration of organic carbon source in influent, both influent COD concentration and C/N ratio are required to show the denitrification capability.

Key words urban wastewater with low concentration; influent COD; C/N ratio; denitrification

反硝化是以有机物作为电子供体, 将硝态氮还原为氮气, 因此有机底物的含量对反硝化效率有很大的影响, 一般常用 BOD_5/TN 、 COD/TN 等来表示。文献中保证完全反硝化需要的 COD/N 范围很广, 满足或完成反硝化的 COD/N 值为 4~15, 最小为 3~4^[1~4]。国外城市污水的有机物浓度比较高,

通常 COD 为 600~800 mg/L^[5], 至少为 300~400 mg/L^[6~8]。国内研究反硝化的 COD 浓度一般也为 300~400 mg/L^[9~12], C/N 值对反硝化效果的影响也都是在中高 COD 浓度下得出的。

在我国, 许多南方城市污水的 BOD_5 、 COD 浓度都比较低, 属于低浓度甚至是超低浓度污水, COD

一般为 200 mg/L, 有的甚至更低。应该说, 对 COD 为 200 mg/L 左右时脱氮效果的研究很少^[13] (平均进水 COD 为 234.9 mg/L, 因 C/N 值低, TN 去除率只有 35%~40%), 对于低 COD 浓度下 C/N 值以及进水 COD 浓度对脱氮效率的影响方面的研究也很少。

1 试验材料与方法

1.1 原水

采用人工配水进行试验。以葡萄糖作为碳源; 氨氮和有机氮的比例采用 3:1, 氨氮采用 NH₄Cl, 有机氮采用尿素; 以 KH₂PO₄ 作为磷源, 并添加适量的微量元素。试验配水方案设计见表 1。

表 1 试验方案设计

Tah 1 Experimental scheme

COD / (mg·L ⁻¹)	NH ₄ -N / (mg·L ⁻¹)	有机氮 / (mg·L ⁻¹)	TKN / (mg·L ⁻¹)	COD / TKN	TP / (mg·L ⁻¹)
100	7.5	2.5	10	10	3
	9.4	3.1	12.5	8	3
	12.5	4.2	16.7	6	3
	15	5	20	5	3
150	15	5	20	7.5	3
	22.5	7.5	30	5	3
	28.1	9.4	37.5	4	3
	37.5	12.5	50	3	3
200	30	10	40	5	3
	37.5	12.5	50	4	3
	50	16.7	66.7	3	3

1.2 反应条件

试验采用 3 个间歇反应器, 均为有机玻璃制成, 其有效容积为 5 L, 进水用蠕动泵, 出水用电磁阀。用继电器控制系统的进水、排水、曝气和搅拌。

每周期充水比为 40% (相当于推流反应器中的污泥回流比为 150%), 即设计脱氮率为 60%。每天运行 4 个周期, 每周期为 6 h, 其中缺氧 2 h (包括进水 0.5 h)、好氧 2.5 h、沉淀 0.75 h、排水 0.5 h、闲置 0.25 h。每个反应器每天排泥 250 mL, 即污泥龄为 20 d。待处理效果稳定后连续监测 5~7 d 取平均值, 同时测定一个周期 COD、NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的沿程变化情况。

1.3 分析项目及方法

COD 标准法; NH₄⁺-N: 纳氏试剂光度法; NO₃⁻-N: 紫外分光光度法; TN: 过硫酸钾氧化—紫外分光光度法; DO: 膜电极法; pH: 玻璃电极法。

2 试验结果及分析

2.1 对 COD 的去除效果

图 1、2、3 分别为进水 COD 为 200、150 和 100

mg/L 左右时不同 C/N 值条件下 COD 的沿程变化情况。可以看出, 进水 COD 浓度以及 C/N 值的变化对出水 COD 的影响不大, 进水期结束后, 由于稀释、反硝化及微生物的代谢作用, COD 浓度有很大的降低, 1 h 后反应器中的 COD 与出水 COD 值相差无几, 而且进水 COD 浓度对出水 COD 浓度也没有明显的影响, 出水 COD 均为 50~60 mg/L。出水 COD 中基本上为不可生物降解或难以生物降解物质, 其中一部分为配水的自来水中原有的 COD, 多为生物难降解物质; 另外还包括一些微生物吸收分解有机物时产生的中间产物以及细胞物质内源代谢产生的残留物质等。也有学者认为是有机物的降解达到平衡状态时的平衡浓度^[3]。

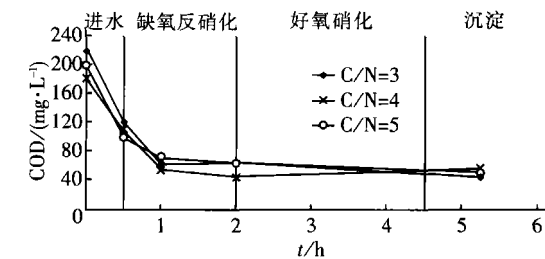


图 1 COD 为 200 mg/L 时 C/N 值对 COD 处理效果的影响

Fig. 1 Influence of C/N on COD removal under COD 200 mg/L

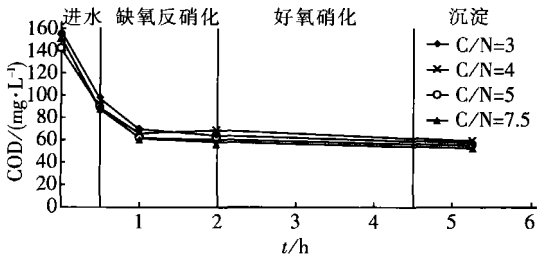


图 2 COD 为 150 mg/L 时 C/N 值对 COD 处理效果的影响

Fig. 2 Influence of C/N on COD removal under COD 150 mg/L

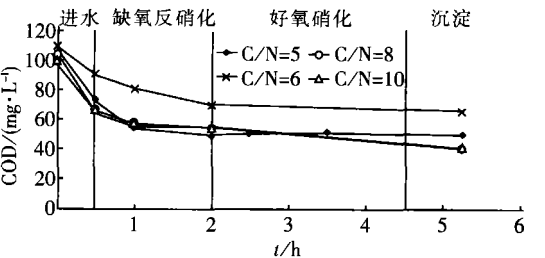


图 3 COD 为 100 mg/L 时不同 C/N 值对 COD 去除效果的影响

Fig. 3 Influence of C/N on COD removal under COD 100 mg/L

2.2 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果

图 4、5、6 分别是进水 COD 为 200、150 和 100 mg/L 左右时不同 C/N 值条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的沿程变化情况。可以看出, 对氨氮的去除率都比较高, 均在 98% 以上。缺氧段氨氮浓度几乎保持不变, 进水结束后氨氮浓度降低是稀释作用的结果; 进入好氧期后, 反应器中 COD 浓度很低, 氨氮迅速降解, 氨氮的降解时间与反应器中的氨氮浓度有关, 氨氮浓度越高, 完成硝化所需要的时间也越长。

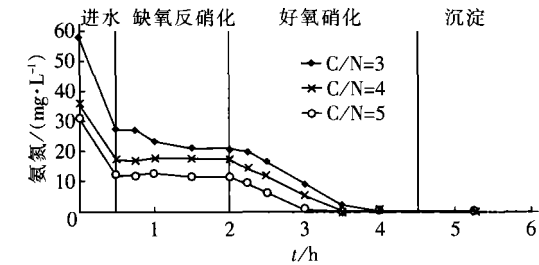


图 4 COD 为 200 mg/L 时 C/N 值对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 处理效果的影响

Fig 4 Influence of C/N on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal under COD 200 mg/L

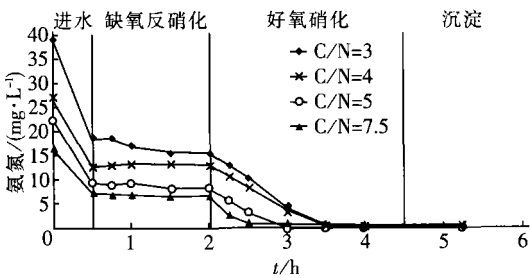


图 5 COD 为 150 mg/L 时 C/N 值对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 处理效果的影响

Fig 5 Influence of C/N on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal under COD 150 mg/L

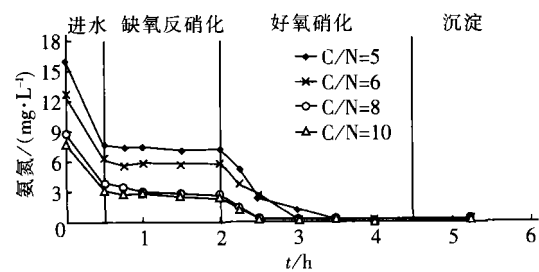


图 6 COD 为 100 mg/L 时不同 C/N 值对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果的影响

Fig 6 Influence of C/N on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal under COD 100 mg/L

2.3 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除效果

图 7 为进水 COD 为 200 mg/L 左右时 C/N 值对反硝化效果的影响。C/N 值越低, 对总氮的去除率越低, 出水中的硝态氮浓度也越高。所加碳源 (葡萄糖) 属于易生物降解物质, 因此反硝化主要发生在进水期及进水结束后的 0.5 h 内。C/N 值为 5 时, 缺氧期结束时反应器中检测不到硝态氮, 实现了完全反硝化。而 C/N 值为 3 和 4 尤其是 C/N 值为 3 时, 缺氧期结束时硝态氮的含量很高, 这也说明脱氮率降低是由碳源不足引起的。但从去除的总氮量来看, C/N 值为 3、4、5 时对总氮的平均去除量分别为 22.91、24.93 和 26.29 mg/L , 相差不大。这是因为反硝化对于硝态氮浓度而言为零级反应, 与硝态氮的浓度无关。

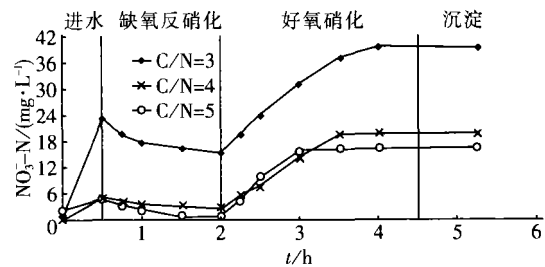


图 7 COD 为 200 mg/L 时 C/N 值对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 处理效果的影响

Fig 7 Influence of C/N on $\text{NO}_3^- - \text{N}$ removal under COD 200 mg/L

进水 COD 为 150 mg/L 左右时不同 C/N 值条件下的反硝化效果见图 8。

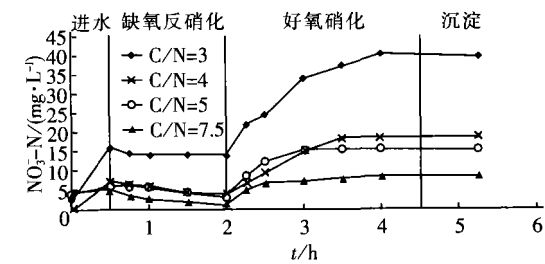


图 8 COD 为 150 mg/L 时 C/N 值对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 处理效果的影响

Fig 8 Influence of C/N on $\text{NO}_3^- - \text{N}$ removal under COD 150 mg/L

当 C/N 值为 7.5 时, 缺氧期结束时反应器中的硝态氮浓度为零, 基本上达到设计脱氮率 (60%); 而其他 C/N 值条件下因碳源不足, 缺氧期结束时硝态氮都没有降到零, C/N 值越低, 硝态氮的浓度也

越高。4种 C/N 值条件下去除的总氮量分别为 13.82、15.52、16.04 和 13.94 mg/L，相差不大，说明碳源仍然是影响脱氮率的限制因素。

图 9 为进水 COD 为 100 mg/L 左右时 C/N 值对反硝化效果的影响。即使 C/N 值达到 10 缺氧结束时也不能实现完全反硝化。这是因为长时间在低负荷条件下运行时，系统的反硝化能力下降。试验系由 C/N 值 (5) 逐渐增加到 C/N 值 (10)，C/N 值为 5 和 6 时在进水期去除的硝态氮为 2.77 mg/L，而 C/N 值为 8 和 10 时则分别减少为 1.4 mg/L 和 0.79 mg/L，即随着系统运行时间的推移，进水期的反硝化速率逐渐降低。这是由于微生物长时间处于内源代谢期，一旦有碳源进入时，首先将部分碳源贮存在体内，而不是用于反硝化脱氮。

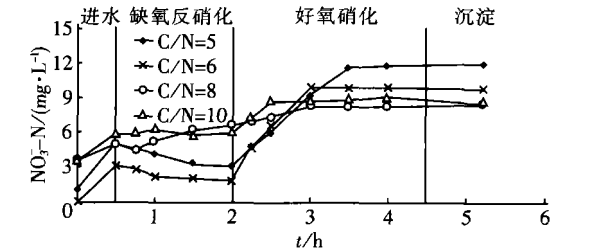


图 9 COD 为 100 mg/L 时 C/N 值对 NO₃⁻ - N 处理效果的影响

Fig 9 Influence of C/N on NO₃⁻ - N removal under COD 100 mg/L

进水期结束后缺氧反硝化期间的反硝化速率也随着系统运行时间的增加而降低。进水 COD 浓度较低，而且投加的碳源比较容易降解，在进水期基本上都被降解，因此缺氧期的反硝化主要是内源反硝化。C/N 值为 5 和 6 时，缺氧段反硝化速率分别为 0.44 gNO₃⁻ - N/(gMLSS·h) 和 0.34 gNO₃⁻ - N/(gMLSS·h)；当 C/N 值为 8 和 10 时，缺氧反应期间的硝态氮浓度呈缓慢上升趋势，观察不到反硝化现象。这是由于反应器中含有微量的溶解氧，少量氨氮被氧化为硝态氮；系统长期处于极低负荷 [0.056~0.076 gCOD/(gMLSS·d)] 运行状态下，而且有一部分 COD 是难以生物降解的，可供微生物利用的 COD 更少，实际可供微生物利用的 COD 只有 40~50 mg/L (出水 COD 为 50~60 mg/L)，活性污泥长期处于内源代谢阶段，污泥浓度下降，从 2800 mg/L 左右减少到 2100 mg/L 左右 (C/N 值从 5 到 10)，故其内源反硝化速率也降低，而且内源代

谢过程中微生物的分解也会产生氨氮以及硝态氮，这些都会增加反应器中的硝态氮浓度，因此随着系统运行时间的延长，当 C/N 值为 8 和 10 时，缺氧段已经观察不到反硝化现象。4 种 C/N 值条件下对总氮的去除率都很低，最高不超过 35%。

2.4 对 TN 去除效果

进水 COD 及 C/N 值对 TN 去除率的影响见图 10。可以看到，C/N 值相同而进水 COD 浓度不同时，三个系统的脱氮率也不相同，如 C/N 值均为 5，进水 COD 为 100、150 和 200 mg/L 左右时的脱氮率分别为 33.91%、46.75% 和 61.51%，C/N 值为 3、4、5 时进水 COD 为 200 mg/L 的系统脱氮率都高于进水 COD 为 150 mg/L 的系统，即进水 COD 浓度越高，系统的脱氮率也越高。因此要达到相同的脱氮率，不同的进水 COD 浓度所需要的 C/N 值也不同：进水 COD 为 200 mg/L 左右时，C/N 值为 5 时可以达到完全反硝化，反硝化率达到设计脱氮率；进水 COD 为 150 mg/L 左右时要达到 60% 的脱氮率需要的 C/N 值为 7.5；而进水 COD 为 100 mg/L 左右时，即使 C/N 值提高到 10 也不能达到 60% 的脱氮率。

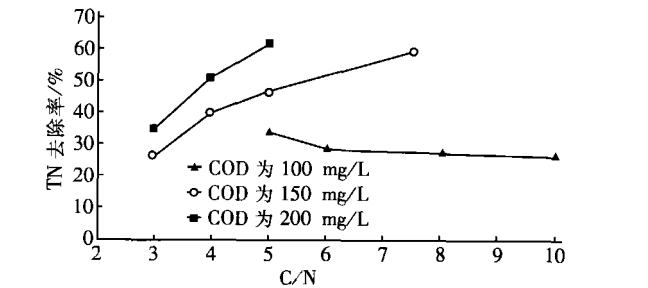


图 10 进水 COD 及 C/N 值对 TN 去除率的影响

Fig 10 Influence of influent COD and C/N on TN removal efficiency

虽然进水 COD 不同，但出水 COD 浓度却相差不大，因此低进水 COD 浓度下实际可供微生物利用的碳源的比例减小；此外，反硝化过程中 COD 有三种去除机理：合成 (assimilation)、反硝化 (denitrification) 及被氧化 (oxidation with oxygen)，缺氧期大约有 10% 的 COD 被氧化^[14]，这样可供微生物反硝化利用的 COD 更少，故低 COD 浓度下脱氮率降低。当进水 COD 值比较高时，出水 COD 以及被氧化的 COD 占总 COD 的比例较小，此时以总 COD 代替微生物可利用的碳源产生的误差很小，因此对于性质相近的污水，可以用 C/N 值来代表系统的脱氮能力；而当进水有机碳源浓度较低时，出水 COD

以及被氧化的 COD 占总 COD 的比例相对较大, 这时需要以进水 COD 浓度及 C/N 值来共同表示系统的脱氮能力。

3 结论

① 进水 COD 浓度及 C/N 值的变化对 COD 的去除效果影响不大, 出水 COD 浓度一直稳定在 50 ~ 60 mg/L。

② 进水 COD 浓度为 150 mg/L 和 200 mg/L 左右时, 脱氮率随 C/N 值的增加而增加; 而进水 COD 为 100 mg/L 左右时, 因生物可利用的碳源很少, 长时间在低负荷条件下运行, 系统的反硝化能力下降, 其脱氮率随时间延长而降低。

③ 反应条件相同、C/N 值相同而进水 COD 浓度不同时, 系统的脱氮率也不相同, 进水 COD 浓度高则脱氮率也高。

④ 当进水有机碳源浓度较低时, 需要以进水 COD 浓度及 C/N 值来共同表示系统的脱氮能力。

参考文献:

- [1] Her Jinr Jye Huang Ju-Sheng Influences of carbon source and ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough[J]. *Bioresource Technology* 1995 54 (1): 45-51
- [2] Gómez M A, González López J Hontoria García E Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter[J]. *Journal of Hazardous Materials* 2000 80(1-3): 69-80
- [3] Henze M, Harremoës P. Characterisation of the wastewater The effect of chemical precipitation on the wastewater composition and its consequences for biological denitrification[J]. *Chemical Water and Wastewater Treatment* 1992 299-311.
- [4] Nyberg U, A spegren H, Andersson B, et al. Full-scale applications of nitrogen removal with methanol as carbon source[J]. *Wat Sci Tech* 1992 26(5-6): 1077-

1086

- [5] Cokgr E Ubar S zen S Othon D, et al. Respirimetric analysis of activated sludge behaviour- I assessment of the readily biodegradable substrate[J]. *Wat Res* 1998 32(2): 461-475
- [6] Fuerhacker M, Baver H, Ellinger R, et al. Approach for a novel control strategy for simultaneous nitrification/denitrification in activated sludge reactors [J]. *Wat Res* 2000 34(9): 2499-2506
- [7] Canucci A, Ramadori R, Russoetti S, et al. Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems[J]. *Wat Res* 1996 30(1): 51-56
- [8] Othon D, Ates E, S zen E, et al. Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters[J]. *Environ Poll* 1997 95(2): 191-204
- [9] 李晓晨, 杨敏, 袁丽梅. 城市污水高效低耗生物脱氮工艺研究[J]. *江苏环境科技*, 2003, 16(3): 1-3
- [10] 阎宁, 金雪标, 张俊清. 甲醇与葡萄糖为碳源在反硝化过程中的比较[J]. *上海师范大学学报*, 2002 31(3): 41-44
- [11] 李军, 杨秀山, 聂梅生, 等. 序批式生物膜法的脱氮特性及机理研究[J]. *环境科学学报*, 2002 22(3): 320-323
- [12] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. 不同碳源及投量对 SBR 法反硝化速率的影响[J]. *给水排水*, 2001, 27(5): 55-58
- [13] 金春姬, 余宗莲, 高京淑, 等. 间歇曝气周期对低 C/N 比污水生物脱氮的影响[J]. *环境污染与防治*, 2003, 25(5): 257-258
- [14] Henze M. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater[J]. *Wat Sci Tech* 1991, 23 669-679.

作者简介: 侯红娟 (1975-), 女, 山西新绛人, 博士, 研究方向为水污染控制。

电话: (021) 26643990

E-mail: hhj201@163.com

收稿日期: 2005-07-26

• 工程信息 •

广东省阳江市城市防洪排涝工程

工程内容: 以防洪、排涝为主, 结合城市景观综合治理; 投资总额: 16 563 万元; 资金来源: 省政府补助及地方政府自筹; 进展阶段: 初设阶段; 设计单位: 深圳市水利规划设计研究院; 建设单位: 阳江市水利局。

(何道明)