

[4] King C J. Handbook of Separation Process Technology [M]. Chapter 15, "Separation Process Based on Reversible Chemical Complexation" New York: John Wiley&Sons, 1987, 760-774.

[5] 戴猷元, 秦炜, 张瑾. 有机物络合萃取技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 8-24, 39-40.

[6] 杨义燕, 孙彦, 戴猷元. 有机磺酸类化合物的络合萃取研究[J]. 环境化学, 1998, 17(1): 24-28.

[7] H Ziegenfuß, G Maurer. Distribution of acetic between water and organic solutions of tri-n-octylamine. Fluid Phase Equilibria, 1994, 102 (2) : 211-255.

[8] Kirsch T. Distribution of oxalic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, 35(5) : 1722-1735.

[9] 张瑾, 戴猷元. 络合萃取的“摆动效应”及应用. 现代工业, 1999, (3): 8-10

A/O 中试工艺亚硝酸氮积累现象的讨论*

吴学蕾 王淑莹 马勇 彭永臻 王璞

(北京工业大学水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022)

摘要: 采用 A/O 中试装置处理低 C/N 比的实际生活污水, 控制 SRT 为 15 天左右, 污泥浓度 (MLSS) 在 3000mg/L~4000mg/L, pH 为 7.2~7.6 之间, 在常温范围内控制溶解氧 (DO) 浓度为 0.5mg/L 成功实现了亚硝酸氮积累。研究发现, 提高 DO 浓度在 2.0mg/L 左右就能很快破坏已经形成的亚硝酸氮积累现象; 但要恢复亚硝酸氮积累现象需要将 DO 浓度降到很低水平 ($\leq 0.5\text{mg/L}$), 并且需要较长的过程 (近一个月的时间)。溶解氧浓度是控制亚硝酸氮积累的关键参数。对于低 C/N 比废水, 实现亚硝酸氮积累现象后, 可在相同进水碳源的情况下, 最大程度去除亚硝酸氮、硝酸氮, 从而提高总氮去除率。

关键词: 生物脱氮; A/O 中试装置; 亚硝酸氮积累; 溶解氧浓度

近年来, 随着经济的迅猛发展, 使人民生活水平得到很大提高, 但同时也带来了诸多问题, 人们对环境的破坏导致环境质量的严重恶化便是其中之一, 其中水体环境的现状尤其让人担忧。国家陆续颁布了多项法律法规旨在解决水体污染这一问题, 明确提出对氮、磷等营养物的去除是非常重要的, 并制定了严格的排放标准。

目前对水体中氮磷等营养物质的去除主要有: 化学、物理化学及生物处理方法等。其中, 采用生物方法处理污水中的氮、磷等营养物质是研究的热点领域。生物处理方法处理生活污水实现短程脱氮更是焦点之一。

亚硝酸氮积累现象多发生在间歇运行的工艺中, 国内外学者对在连续流中成功实现亚硝酸氮积累现象的研究还不多见。本试验以低 C/N 比的实际生活污水为研究对象, 主要讨论如何在 A/O 中试工艺中成功实现亚硝酸氮积累现象, 摸索试验条件, 找出关键因素从而使亚硝酸氮积累现象稳定维持。

1 试验装置与方法

A/O 生物脱氮系统主要由合建式缺氧-好氧推流反应器和竖流沉淀池组成, 模型采用透明有机玻璃制作, 其结构如图 1 所示。合建式反应器总有效容积为 300L, 其中缺氧区占 25%, 好氧区占 75%。为了模拟推流运行状态, 将反应器沿池长分 8 格, 缺氧区 2 个格, 好氧区 6 个格。缺氧区通过机械搅拌器的搅拌使反应器内的活性污泥与进水底物、回流污泥和回流硝化液充分混合。好氧区由空压机供气, 采用烧结砂头作为微孔曝气器, 溶解氧 (DO) 浓度通过气体流量计和阀门控制。

检测分析的项目主要有 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、pH、DO 等。COD 采用兰州连华科技 5B-3 型快速测定仪、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂光度法、 NO_3^- 采用麝香草酚分光光度法、 NO_2^- 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法、pH 及 DO 采用 WTW Oxi 330i 测定仪测定。

* 基金项目: 国家自然科学基金-国际 (地区) 重大合作项目 (50521140075)

2 试验结果与讨论

试验于 2005 年春启动，所用启动污泥取自高碑店污水处理厂二沉池，所用原水为北京工业大学家属区的生活污水，原水的 C/N 较低，约为 2.5~3.5。进水 COD 为 100~300mg/L、总氮(TN)为 90~110mg/L、NH₃-N 为 80~100mg/L，pH 为 7.2~7.8。生活污水由蠕动泵计量进入反应器反应，经沉淀池沉淀获得处理水。回流污泥量和硝化液回流量由蠕动泵计量控制，污泥回流比基本在 0.75，硝化液回流比在 2.0 左右。反应器的 SRT 维持在 15 天左右，污泥浓度（MLSS）为 3000mg/L~4000mg/L，系统处理出水 COD≤50mg/L。

如图 2 所示为在试验阶段反应器内溶解氧（DO）浓度以及亚硝酸氮的积累率情况。亚硝酸氮积累率的计算公式：亚硝酸氮积累率（%）=（亚硝酸氮浓度×100）/（亚硝酸氮浓度+硝酸氮浓度），其中浓度单位均采用 mg/L。

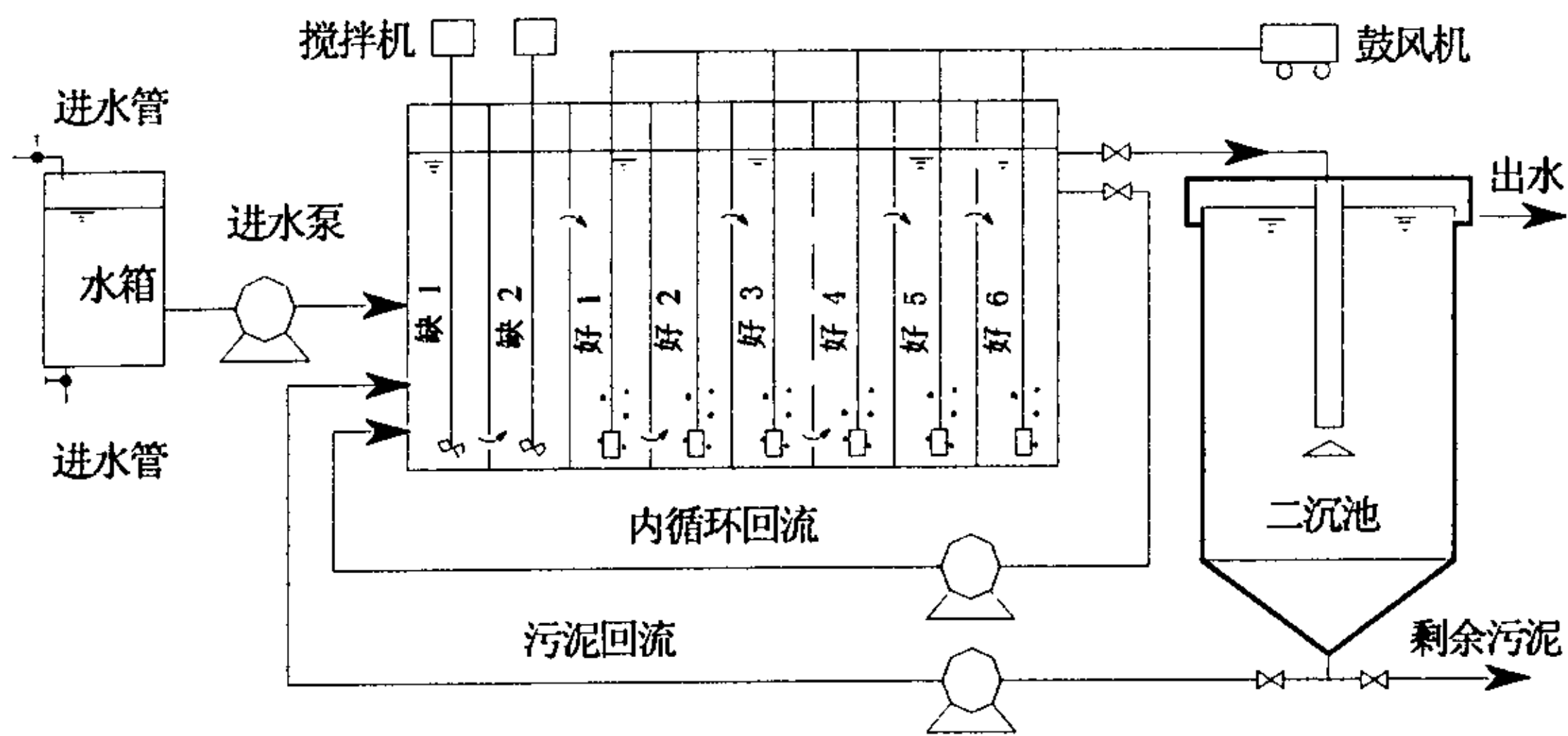


图 1 A/O 工艺试验模型装置

从图 2 可见，试验初期亚硝酸氮积累率约为 25%，3 月 14 日亚硝酸氮积累率上升到了 80%，随后继续升高到 90%以上，即反应器内成功实现了亚硝酸氮积累的现象。该积累现象稳定持续了近一个月的时间，直到 4 月 15 日亚硝酸氮积累率低于 80%，并且呈快速下降趋势，4 月 22 日亚硝酸氮积累跌到 20%以下。从 4 月底到 5 月初的几天里，虽然亚硝酸氮积累有小幅提升，但最高值仍在 30%以下，直到 5 月 20 日亚硝酸氮积累率一直维持在 15%左右。从 5 月 23 日开始又出现了亚硝酸氮积累率逐步升高的趋势，到 5 月 28 日的亚硝酸氮积累率为 81%，随后反应器中的亚硝酸氮积累率均维持在 85%左右，显现出亚硝酸氮稳定积累的势头。

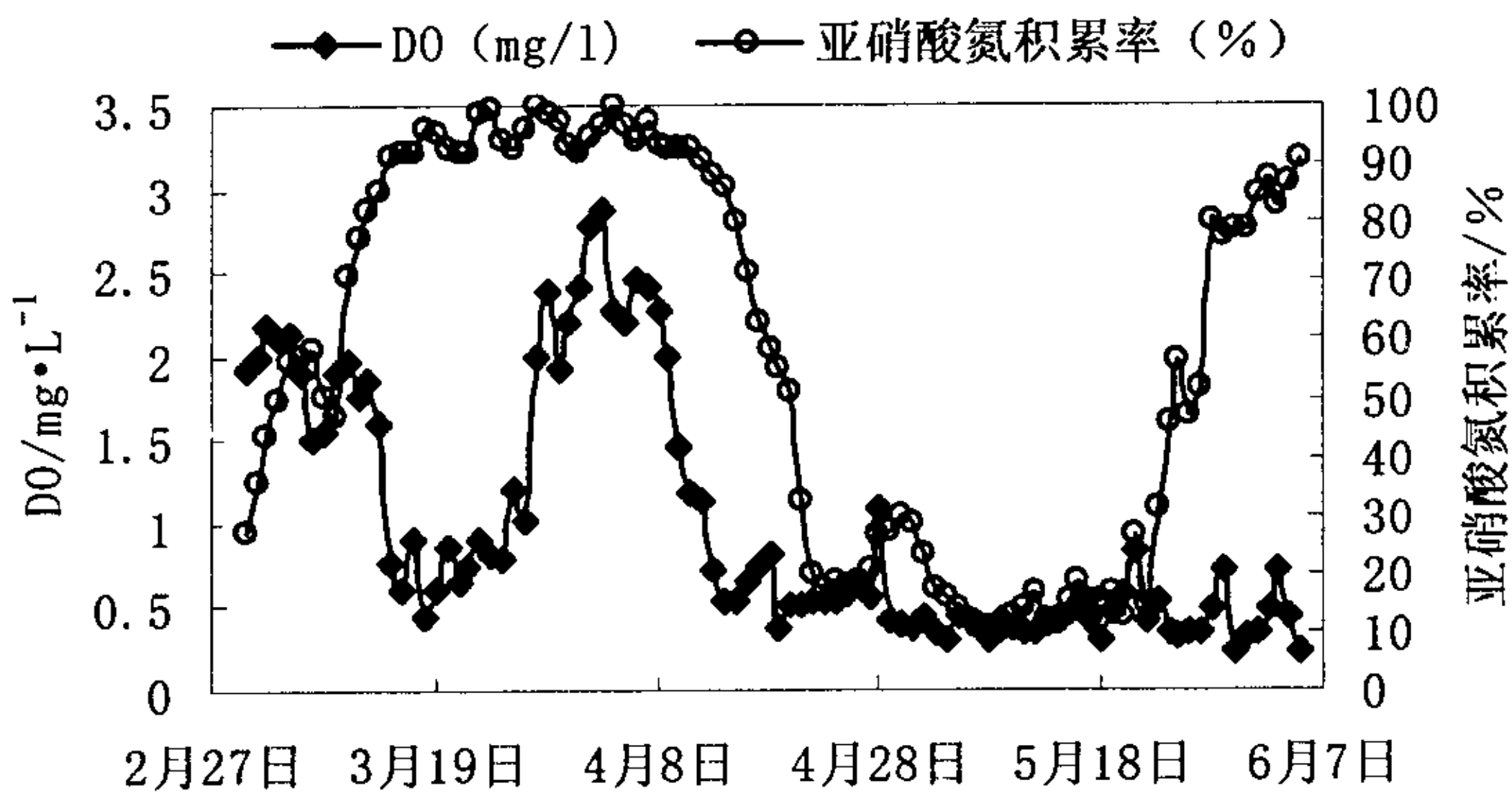


图 2 DO 浓度及亚硝酸氮积累率曲线

造成亚硝酸氮积累的因素很多，如：DO 浓度、游离氨（FA）浓度、温度、pH 值等，本试验对该积累现象的成因进行讨论分析，并且指出如何实现亚硝酸氮积累现象的稳定维持，从而为实际设计和运行提供参考。

2.1 DO 浓度的影响分析

溶解氧浓度是控制亚硝酸氮积累的关键参数之一。根据目前的分类，硝化菌主要由亚硝酸菌和

硝酸菌所组成，这两种菌在不同溶解氧所表现出的增长速率不同。

在低 DO 条件下，亚硝酸菌和硝酸菌的增殖速率均下降，但是亚硝酸菌对于有限溶解氧的竞争力强于硝酸菌，补偿了由于低溶解氧所造成的代谢活动下降，使得整个硝化阶段中氨氮氧化没有受到明显影响，而亚硝酸氮大量积累^[1]。亚硝酸菌氧饱和常数一般为 0.2~0.4mg/L，硝酸菌为 1.2~1.5mg/L，所以维持较低浓度的 DO 可以实现亚硝酸氮的积累^[2]。

如图 2 所示，在试验初期 DO 浓度在 2.0mg/L 左右，到 3 月 15 日下降到 0.76mg/L，在 3 月 27 日之前的时间里 DO 浓度均维持在 0.8mg/L 左右。与 DO 浓度变化相对应的是反应器中亚硝酸氮积累率的逐步上升和稳定维持。从试验启动到 3 月 15 日虽然保持较高的 DO 浓度，但由于系统还不稳定，所以出现了亚硝酸氮积累率升高的非正常现象。为了破坏亚硝酸氮积累现象，3 月 28 日到 4 月 9 日提高曝气量，DO 浓度升高到 2.0mg/L 以上，虽然硝酸菌活性增强，但亚硝酸氮积累率并没有迅速下降，说明硝酸菌活性完全恢复需要一个适应的过程。4 月 15 日亚硝酸氮积累率出现了明显的下降趋势，为了重现亚硝酸氮积累现象以及证实 DO 浓度对亚硝酸氮积累的显著影响，在随后一个月的时间里降低曝气量，从而控制 DO 浓度降到 0.5mg/L 以下，在此期间亚硝酸氮积累率一直很低。从 5 月 23 日起亚硝酸氮积累率大幅上升，并维持在 85%左右。这说明亚硝酸氮积累从破坏到重现的恢复过程是较长的。由以上分析可见维持低溶解氧浓度是控制亚硝酸氮积累的关键因素。

2.2 FA 浓度对亚硝酸氮积累的影响分析

游离氨对硝酸菌和亚硝酸菌均有抑制作用，但是硝酸菌对 FA 浓度更为敏感。据报道，游离氨浓度为 0.6mg/L 时就可以抑制硝酸菌的活性，从而使亚硝酸氮氧化受阻，出现亚硝酸氮的积累。只有当游离氨浓度达到 5mg/L 以上时才会对亚硝酸菌产生影响，当达到 40mg/L 时才会严重抑制亚硝酸菌的活性^[3~4]。硝化反应是产酸过程，在 A/O 工艺好氧段中，第一段即好氧段进水的 pH 值最高，所以对应 FA 浓度最高。

氨态氮在溶液中的存在形式受 pH 值影响较大，分别以分子态 (FA) 和离子态形式存在，FA 可按以下公式计算^[3]：

$$[FA] = \frac{17}{14} \times \frac{[NH_4^+ - N] \times 10^{pH}}{K_b / K_w + 10^{pH}} = \frac{1.214 [NH_4^+ - N] \times 10^{pH}}{e^{[6324 / (273 + T)]} + 10^{pH}} \tag{1}$$

式中：K_b——氨的离解常数；K_w——水的离解常数

可见游离氨浓度和 pH 值紧密相关，同时也受氨氮浓度和反应温度的综合影响。图 3 所示 FA 浓度在反应期间基本介于 0.2mg/l~0.8mg/L 之间，平均值为 0.41mg/L，在如此低的 FA 浓度下不会对硝酸菌有抑制作用。并且图 3 所示在 4 月底到 5 月中旬期间，好氧段进水 FA 值高时，亚硝化率反而较低；而在 3 月 15 日到 4 月 13 日期间以及 5 月 23 日后，好氧段进水 FA 值低时，亚硝化率反而较高。所以本试验中的 FA 浓度并不是影响亚硝酸氮积累的主要因素。

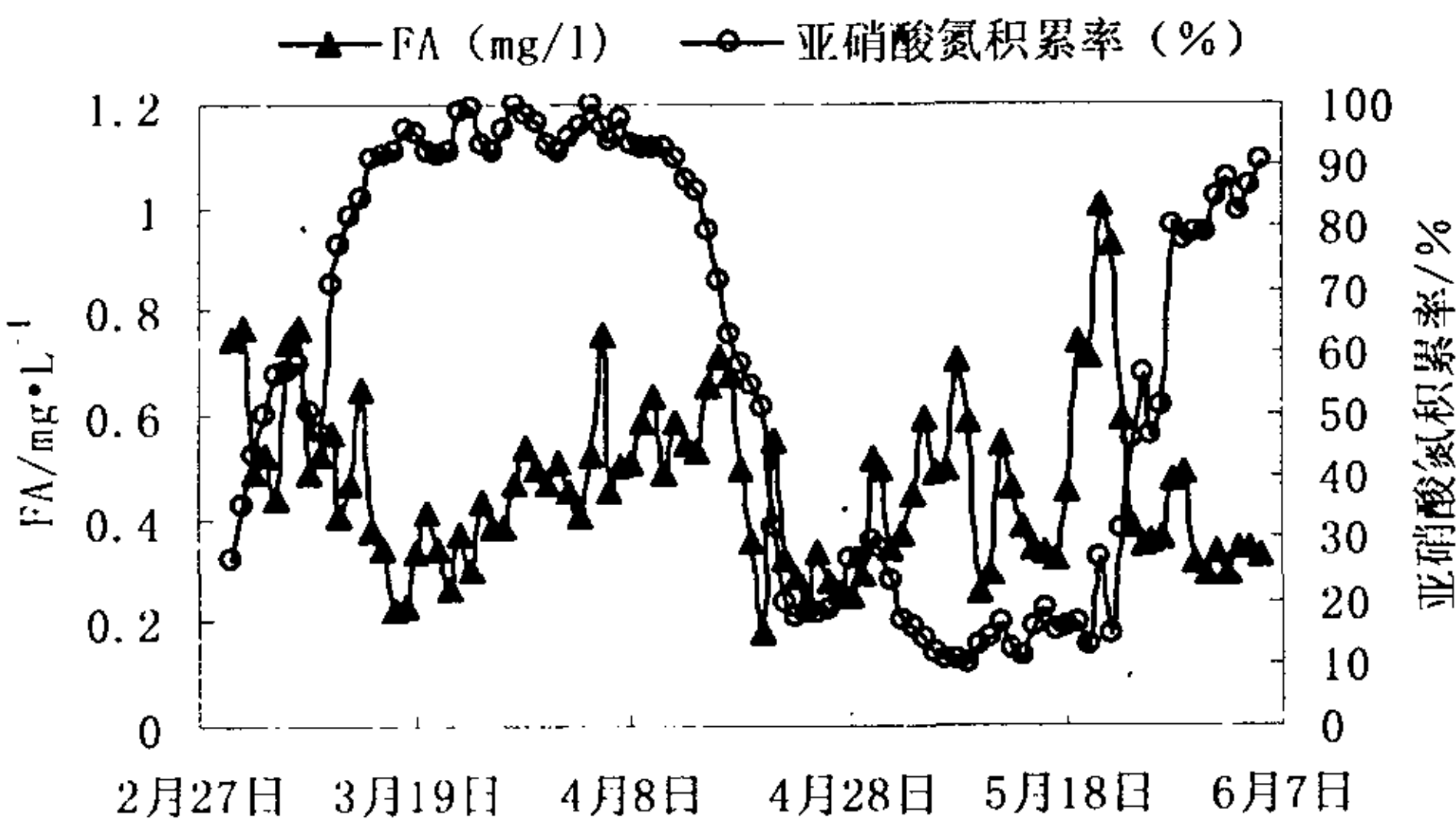


图 3 FA 浓度与亚硝酸氮积累率变化曲线

2.3 其他因素对亚硝酸氮积累的影响

试验时间从春天开始到夏天结束，反映其中没有采取加热措施，水温在 20℃~25℃之间变化。

一般生物硝化反应适宜温度为 20~35℃。低温对硝化产物及亚硝酸菌和硝酸菌的活性影响不同,12~14℃下活性污泥中硝酸菌活性受到更严重的抑制,出现 HNO_2 积累; 温度超过 30℃ 又出现 HNO_2 积累^[5]。本试验中的水温属于常温范围, 不会出现亚硝酸积累的现象。

pH 值对硝化反应有很大的影响, 混合体系中的亚硝酸菌和硝酸菌的最适宜 pH 值为 8 和 7 附近^[3]。在研究中通常利用两者最适宜 pH 值不同, 控制混合液中的 pH 值, 实现亚硝酸氮的积累。本试验中 pH 值始终在 7.2~7.6 之间, 该 pH 值范围不是亚硝酸菌的最适宜范围, 恰恰相反是硝酸菌的适宜范围。

另外, 试验中控制 SRT 为 15 天左右, HRT 为 8h。试验表明, 水力停留时间 (HRT) 小于 3h 就可以实现亚硝酸氮的积累^[6]。

综上所述, 温度、pH 值、SRT 等均不是构成亚硝酸氮积累的关键因素。

2.4 总氮去除效果与 DO 关系

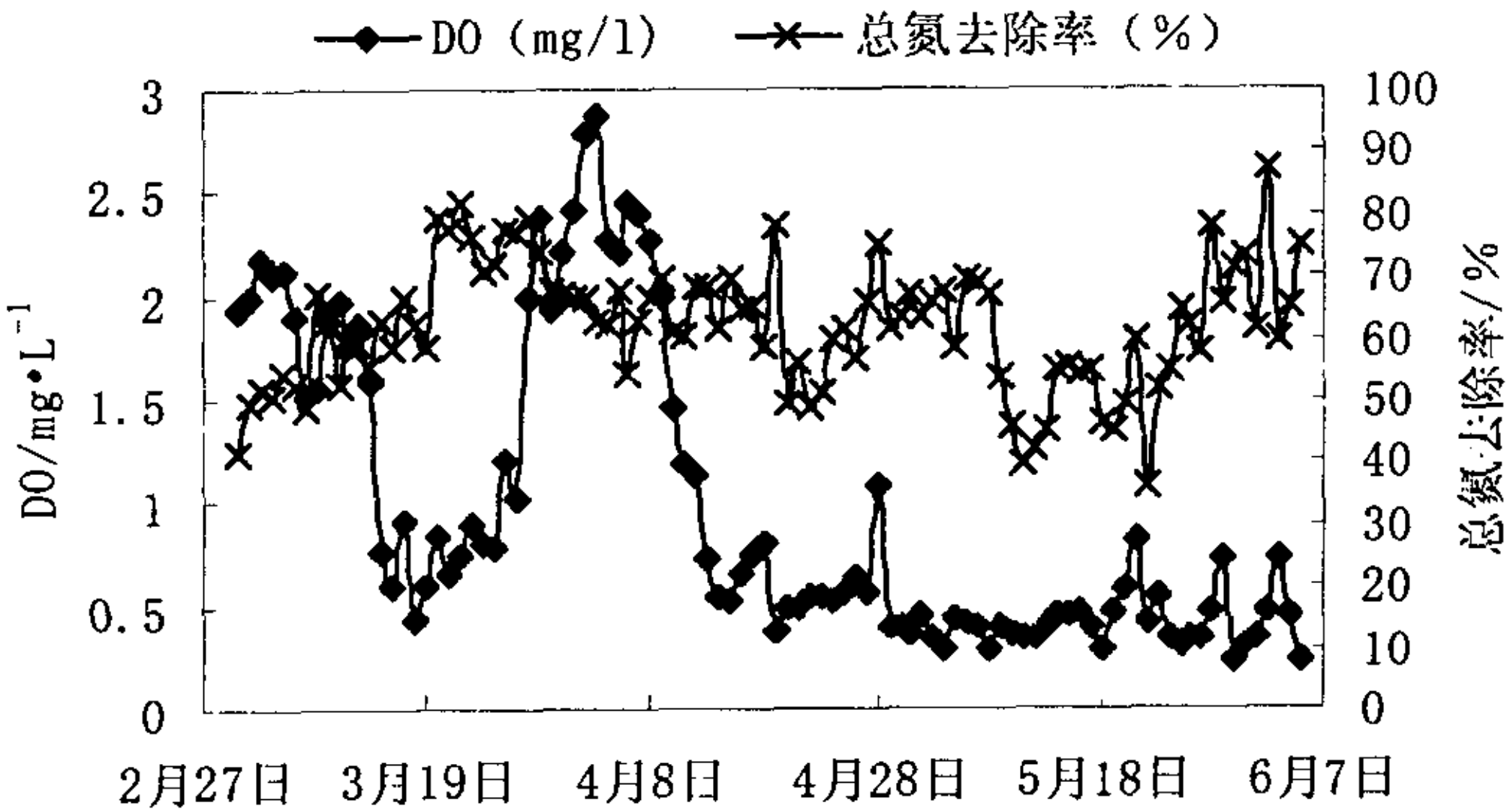


图 4 总氮去除率与 DO 关系曲线图

图 4 为总氮的去除效果与 DO 关系曲线。进水总氮浓度在 66.3~122.4mg/L 范围内波动, 平均进水总氮浓度为 81.9mg/L, 出水总氮浓度为 9.5~56.4 mg/L, 平均值为 31.3mg/L, 总氮去除率为 36.3~87.0%, 平均值为 61.8%, 由此可知系统总氮去除率偏低, 主要原因在于进水 C/N 比较低, 反硝化反应所需碳源不足, 反硝化不充分; 另外, 在恢复的初期长期维持较低的 DO 浓度 (0.4mg/L 左右) 使硝化反应不能进行彻底, 这两点导致总氮去除效果不理想。恢复阶段后期适当提高了 DO 浓度, 对应总氮去除率也有一定提高, 基本维持在 60% 以上, 最高达 85% 以上, 对于传统的 A/O 生物处理系统而言这一总氮去除率是较好的。此外, 由于短程反硝化所需碳源相对全程反硝化节约碳源大约 40%^[7], 因此对于试验所用的低 C/N 比废水, 可以在相同进水碳源的情况下, 最大程度去除亚硝酸氮、硝酸氮, 从而提高总氮去除率。

3 结论

(1) 本试验中采用 A/O 中试工艺处理低 C/N 比的实际生活污水, pH 值在 7.2~7.6 之间, 在常温条件下, MLSS 为 3000mg/L~4000mg/L, 通过控制 DO 浓度 (0.5mg/L 左右) 成功实现了亚硝酸氮积累现象。

(2) DO 浓度是实现亚硝酸氮积累的关键因素, 这主要是由于硝酸菌和亚硝酸菌的氧饱和常数不同造成的。破坏业已形成的亚硝酸氮积累现象比实现亚硝酸氮积累要容易的多, 前者只用了不足 10 天的时间, 而后者经历了近 1 个月的时间。有效控制 DO 浓度在较低水平才能使亚硝酸氮积累现象稳定维持。

(3) 亚硝酸氮积累阶段的总氮去除率略高于恢复阶段, 这主要是由于: 在恢复阶段将 DO 浓度降到很低的水平, 使硝化反应进行的很不充分; 另外进水 C/N 比较低使反硝化所需碳源缺乏, 从而未能进行很好的反硝化。因此对于低 C/N 比废水, 实现亚硝酸氮积累现象后, 可在相同进水碳源的情况下, 最大程度去除亚硝酸氮、硝酸氮, 从而提高总氮去除率。

参考文献

- [1] Laanbroek H J, Gerards S. Competition for limiting amounts of oxygen between nitrosomonas emopaea and nitrobacteria winogradskyi grown in continuous cultured [J]. Arch Microbiology, 1993, **159**(6):453~459.
- [2] 张小玲, 彭党聪, 王志盈等. 低 DO 紊动床内有机物对硝化过程的影响[J]. 中国给水排水, 2002, **18**(5): 13~15.
- [3] Abeling U, Seyfrid C F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium waste water-nitrogen removal via nitrite[J]. Wat Sci Tech, 1992, **26**(5/6):1007~1015.
- [4] Balmelle B, Nguyen K M, Capdeville B, *et al.* Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification[J]. Water Sci Tech, 1992, **26**(5-6):1017~1025.
- [5] 于德爽、彭永臻、宋学起等. 含海水污水的短程硝化反硝化[J]. 环境科学, 2003, **24**(3):50~55.
- [6] 袁林江, 彭党聪, 王志盈. 短程硝化-反硝化生物脱氮[J]. 中国给水排水, 2000, **16**(2): 29~31.
- [7] 胡林林, 王建龙, 文湘华等. 低溶解氧条件下生物脱氮研究中的新现象[J]. 应用与环境生物学报, 2003, **9**(4): 444~447.

溶解性有机物对土壤中重金属迁移性影响的化学机制

吴耀国* 惠 林

(西北工业大学应用化学系, 陕西 西安, 710072)

摘要: 溶解性有机质 (DOM) 对土壤中重金属迁移性的影响明显, 且主要是通过吸附-解吸作用、络合作用及溶解-沉淀作用等化学行为实现的。文章综述了 DOM 对迁移性影响的化学机制的研究进展, 从环境土壤学的发展趋势及污染土壤防治实践的需要出发, 提出了未来的研究方向。

关键词: 溶解性有机质; 重金属; 迁移性; 吸附-解吸作用; 络合作用; 溶解-沉淀作用; 土壤

按照 Tessier 等^[1]提出的方法, 土壤中重金属存在形态可分为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物结合态、有机-硫化物结合态和残渣态等几种。其中, 残渣态主要来源于天然矿物, 稳定存在于矿物晶格里, 在土壤介质中很难迁移。而其它几种形态既可能存在于土壤固相介质上, 也可能存在土壤溶液中, 土、水中的浓度与比例取决于土壤环境的 pH、Eh 及土壤的物质组成等。土壤中重金属主要以存在于溶液中溶解态形式发生迁移, 溶液重金属浓度越高, 其迁移性越好。近年研究发现^[2-9], 土壤中溶解性有机质 (DOM) 影响土壤中重金属的吸附-解吸、络合及溶解-沉淀等化学行为, 改变土壤溶液中溶解态的浓度, 改变重金属的迁移性, 影响土壤重金属的污染范围及地下水污染的风险性。因而关于 DOM 对土壤中重金属迁移性的研究已成为农业土壤学及环境科学的研究热点。本文旨在综述 DOM 对重金属在土壤中迁移性影响的化学机制, 探讨其可能的发展方向, 以期今后该方面的研究与实践提供参考。

需要申明的是, 在综述的文献中, 有许多研究是从“植物有效性”角度出发的, 而所谓“植物有效性”也是通过溶解态实现的^[10], 因此, 下文中我们也用有效性的增或减, 反映土壤溶液中重金属浓度的增加或减小。

1 溶解与沉淀

重金属可以碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物结合态等存在于土壤溶液中, 也可能存在于土壤介质中。一定环境条件下, 溶解与沉淀趋于动态平衡。当环境条件发生改变, 溶解与沉淀动态平衡被打破, 溶液中重金属离子浓度发生改变。

DOM 的出现, 可改变土壤的 pH 和 Eh^[11], 破坏原有的沉淀-溶解平衡, 改变土壤溶液中重金属浓度。pH 的改变, 首先影响重金属碳酸盐结合态, 其次是铁锰水合氧化物结合态^[12]。pH 升高时,

* 国家自然科学基金项目 (40472127), 西北工业大学英才计划资助项目

吴耀国 (1967-), 副教授, 博士 (后), 研究方向: 水、土环境污染防治。联系电话 (029)88488018, Email: wuygal@163.com.