曝气生物滤池内的自养反硝化作用

王春荣¹,王宝贞^{1*},王 琳² (1.哈尔滨工业大学水污染控制研究中心,黑龙江 哈尔滨 150090; 2.中国海洋大学, 山东 青岛 266003)

摘要:采用多孔介质——火山岩为载体的上向流曝气生物滤池(BAF),研究了限制供氧条件下,无有机碳源时反应器的硝化反硝化特性.结果 表明,在 10~30 范围内.20 为临界点,低于 20 时,硝化速率缓慢;高于 20 后,硝化速率加快.温度从 20 升高到 30 ,硝化速率增长仅为 10%,这一特性与悬浮生长反应器内温度对硝化速率的影响完全不同.此外,稳定运行的 BAF 内存在大量氮流失现象,分析认为,限制供氧和 无有机碳源时,生物膜内发生了以 Anammox 反应为主的自养反硝化作用,大量的氮以 N₂ 的形式流失.

关键词:自养反硝化;氮流失;厌氧氨氧化;供氧受限;有机碳源

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2004)06-0746-04

Autotrophic denitrification in biological aerated filter. WANG Chun-rong¹, WANG Bao-zhen¹, WANG Lin² (1.Water Pollution Control Research Center, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China ; 2.Ocean University of China, Qingdao 266003, China). *China Environmental Science*, 2004,24(6) : 746~749

Abstract : Adopting upflow biological aerated filter (BAF) with porous medium-lava as carrier with the nitrification and denitrification characteristics of the reactor with no organic carbon source were studied under the oxygen-limited condition. In the range of test temperature (10~30), 20 was a temperature critical point, the nitrification rate was slow at lower than 20 , but the rate was accelerated at higher than 20 . As temperature raised from 20 to 30 , the rate increased slowly (only 10%). This character was completely different from the influence of nitrification rate in suspended growth reactor. In addition, in BAF of steady operation, there existed the phenomenon considerable nitrogen loss. Analysis hold that at oxygen-limited condition and no organic source, there happened in the biological membrane autotrophic denitrification of mainly. Anammox reaction, with considerable nitrogen loss in N₂ form.

Key words :autotrophic denitrification ;nitrogen loss ;anaerobic ammonium oxidation ;oxygen limitation ;organic carbon source

废水除氮处理中,多数采用生物脱氮技术.近 年来多数研究者都将目光集中在开发一种能耗 低、有机碳源用量少、基建运行费用低的高效生 物脱氮工艺上.

对于废水生物脱氮处理,其中的含氮化合物 可以通过亚硝态氮路径去除^[1-4],即氨氮仅被氧 化到亚硝态氮,就对其进行反硝化,可以节省近 25%的氧和 40%的电子供体(有机碳源).而且对 亚硝态氮进行反硝化的速率要比对硝态氮进行 反硝化快 1.5~2 倍^[4].亚硝态氮可以通过选择性 抑制或限制亚硝酸盐氧化菌的活性达到累积.游 离氨与氨氮浓度和 pH 值有关,浓度在 1~5mg/L 范围时可抑制亚硝酸盐的氧化.此外,高温和低溶 解氧也会限制亚硝酸盐氧化菌的活性^[1]. 本试验采用多孔填料——火山岩为载体,用 上向流曝气生物滤池(BAF)进行废水脱氮处理, 对限制供氧及无有机碳源时,曝气生物滤池内的 硝化反硝化特性进行研究,并对硝化过程中出现 的氮流失现象做出分析.

- 1 材料与方法
- 1.1 试验装置

上向流曝气生物滤池的实验装置由有机玻 璃制成,反应器为圆柱形,高为 2m,直径为 10cm, 总容积 15.7L,有效容积 11.8L.工艺流程见图 1.

● 解氣也会限制亚硝酸盐氧化菌的活性[1] * 责任作者,教授, baozhen@public.hr.hl.cn、 ◎ 1994-2008 Chima Academic Journal Electronic Publishing House, All rights reserved.

收稿日期:2004-03-19

基金项目:黑龙江省 2002 年杰出青年专家基金



图1 试验装置流程

Fig.1 Diagram of the tested unit 1.高位水箱 2.平衡水箱 3.反应器 4.填料 5.空气扩散器 6.取样口 7.流量计 8.气泵

火山岩填料取自五大连池火山口的天然矿石,其孔隙度达 62.5%,粒径介于 3~5mm,实际密度 1.673×10³kg/m³,堆积密度 0.628×10³kg/m³.

1.2 试验用水

试验用水自行配制,主要由 NH4Cl、KH2PO4、 CaCl₂·H₂O、MgSO₄·7H₂O、FeSO₄·7H₂O、食用碱 等按一定比例配制而成.

1.3 试验启动及运行

曝气生物滤池启动期间,氨氮浓度控制在 80~90mg N/L左右.微生物采用接种方式培养,接 种污泥取自哈尔滨望江宾馆 SBR 池中的活性污 泥,经过近 40d 的培养,出水氨氮浓度以及硝态氮 浓度变化不大,认为反应器已挂膜成功.

正常运行期间,通过向反应器内投加缓冲试 剂 NaHCO₃,维持 pH 值在 7.0~7.8 之间.一些研究 认为 pH 值在偏碱性范围内变化时,不影响硝化 效果^[5].整个试验过程中水力停留时间(HRT)通 过调整进水流量维持在 2.5~48h,进水氨氮浓度 在 80~90mg N/L 之间变化,各个周期的应用负荷 和温度变化见表 1.由于试验过程采用自行配水, 进水 SS 浓度非常低,再加之硝化菌生长速率缓 慢,所以大约 15~20d 左右进行一次反冲洗.反冲 洗后 2~3d 滤池恢复正常运行.

连续运行期间主要测定反应器进出水及各

个取样口处的 NH4⁺-N、NO2 -N、NO3 -N 浓度。

1.4 分析方法及主要测定参数

温度、pH 值、DO、水及空气的流量.其中 NH4⁺-N、NO2⁻-N、NO3⁻-N、温度,每天测1次, 均按文献[6]中的标准方法进行;pH值和DO每天 监测1~2次,保证反应器在指定的条件下运行.空 气和水的流量根据具体试验条件,做周期性调整, 稳定运行期间根据流量计随时监测控制.pH 值 采用 pHS-3C 监测,DO 根据碘量法测定.

表 1 各测试阶段反应器的运行条件

Table 1 Operating conditions of reactor in different phase

运行	温度	NH₃-N 负荷	运行	温度	NH₃-N 负荷
阶段	()	$[g NH_3 - N/(m^3 \cdot d)]$	阶段	()	$[g NH_3 - N/(m^3 \cdot d)]$
	10	69		15	1100
	10	275		20	1100
	10	413		25	1100
	15	552		30	1100
	15	825		30	1320
	20	825			

2 结果与讨论

2.1 温度对 BAF 反应器内脱氮效果的影响

图 2 给出了负荷为 1.10kg/(m³·d),温度从 15 升高到 30 时,反应器出水氨氮、硝态氮和亚硝 态氮浓度的变化情况.



图 2 不同温度下,进出水 NH₄⁺-N 及出水 NO₃⁻-N、 NO₂⁻-N 浓度变化曲线

Fig.2 The concentration of NH_4^+ - N, NO_3^- - N and NO_2^- - N at different temperature

— — 进水 NH4⁺-N — — 出水 NH4⁺-N — — NO3⁻-N — — NO2⁻-N

从图 2 中可见以 20 为温度临界点,当温度 低于 20 (15)时,氨氮去除率较低,仅为进水总 氮的 25%左右;而当温度达到 20 时,氨氮去除 率明显升高,达到 65%以上,并随温度的进一步升 高.氨氮去除率增加得较缓慢.随着温度的升高出 水硝态氮含量略有增加趋势,从 2.5~3.0mg N/L (15

)升高到 6.9~7.0mg N/L(30),而出水亚硝态氮 浓度基本上稳定在 0.3~0.7mg N/L 之间.

以上结果表明出水亚硝态氮无积累,这完全 不同于 SHARON^[1,2]工艺,此外,温度对生物膜反 应器的影响也不同于对悬浮生长反应器的影响, 即当温度达到 20 后,随着温度的进一步升高反 应器内的硝化速率增长得较缓慢.

2.2 BAF 内氮的流失及分析

通过对 BAF 反应器内的氨氮、亚硝态氮、 硝态氮和转化到生物膜中的氮量进行质量守恒 计算.发现反应器内存在大量的氮流失现象.图 3 给出了不同运行阶段的氨氮去除率和氮流失量.当 氨氮负荷较低时,氮流失量较少可以忽略不计,但 当溶解氧量受限制,氨氮负荷恒定在 1.10kg/(m³·d) 等阶段),如果温度低 时(表1中的、、、 . 于 20 ,由于硝化菌活性不高,硝化效率和氮流 失量均较低.当温度升高到 20 后,氮流失现象 明显[达到0.5kg/(m³·d)].然而在20 时,对比负荷 分别为 0.825,1.10,1.32kg/(m³·d)时氮的流失量发 现(图 3 中的 等阶段),当负荷在 . . 0.85~1.10kg/(m³·d)范围内,随着氨氮负荷的增加, 氮流失量增加;但当负荷达到 1.32kg/(m³·d)后,硝 化效率降低.氮流失量降低.

lon di 0.5 80 NH₄+-N 去除率(%) 0.4 ----60 0.3 40 0.2 20 0.1 0 0 0 18 36 54 72 90 108 126 144 162 180 运行时间(d) 图 3 反应器不同运行阶段氮流失量和氨氮去除率 Fig.3 N loss and NH₄⁺-N removal in different operating stage

对于这一现象传统的工程解释是.可能在生 物膜内部的兼氧区发生了同步硝化反硝化作用. 此时在异养菌的作用下以传统方式将氮化物转 化成氮气而流失.然而本试验中没有加入有机碳 源,所以异养反硝化不可能发生.考虑到微生物产 量和平均硝化菌组成(CH1.7O0.45S0.04N0.19)^[7],氮化 物同化成微生物体也不是氮流失的主要原因.而 且在本试验条件下(pH值为 7.0~7.8) 氨氮的吹脱 现象可以忽略不计.

Bock^[8]等认为在供氧受限时,纯的和混合 Nitrosomonas 悬浮基质能够以氢和氨氮做电子 供体反硝化亚硝酸盐氮.其试验条件与本试验相 似,只是本试验采用生物膜工艺,文献[8]采用悬 浮生长微生物.但氧受限时,Nitrosomonas 反硝化 的比氮去除活性相当低,即不到 2mgN/(gVSS·d). 考虑到本试验中的氮去除量、通过 Nitrosomonas 进行反硝化也不是氮流失的主要原因.

另外的解释是:好氧生物膜内由氨氧化菌产 生的亚硝态氮扩散到兼氧区,然后类似于 Anammox 反应所描述的那样,在兼氧区亚硝态 氮 被 还 原 并 伴 随 着 厌 氧 氨 氧 化 反 应 . 在 Anammox 反应中^[3,9],氨氮在供氧受限条件下,由 好氧氨氧化菌部分转化成亚硝态氮[式(1)].然后 厌氧氨氧化菌再将氨氮和亚硝态氮转化成氮气 [式(2)].将两式合并就得到.供氧受限系统中的总 反应方程[式(3)].

$$1NH_3+1.5O_2 \rightarrow 1NO_2^+ + H_2O + H^+$$
(1)

 $1NH_3+1.32NO_2^++H^+\rightarrow 1.02N_2+0.26NO_3^++2H_2O(2)$

 $1NH_3+0.85O_2 \rightarrow 0.11NO_3^{-}+0.44N_2+0.14H^{+}+$

$$1.43H_2O$$
 (3)

由于 Anammox 微生物受到高溶解氧浓度的 抑制,式(3)所描述的过程必须在供氧受限的条件 下发生.本试验的 BAF 反应器中,氨氮浓度较高 而且供氧量受到限制,这就阻止了氧向深层穿透 生物膜,为自养微生物提供了适合的生存环境. 尽管出水中亚硝态氮浓度较低(图 2),但对反应 器不同高度处各个取样口的氨氮、亚硝态氮和硝



态氮浓度进行分析时发现,BAF 反应器在第 3 个 取样口处有亚硝态氮积累现象,并在第4个取样 口处累积量消失.图 4 是在 20 下,氨氮负荷为 1.10kg/(m³·d)时,对反应器第3和第4个取样口处 的氨氮、亚硝态氮、硝态氮和转移到生物体内的 氮进行守恒计算而得到的.从图 4 中可以看出,在 第3个取样口处亚硝态氮有大量累积,而到第4 个取样口处其浓度又急剧下降,而此时两取样 口间硝态氮变化不是很大.两取样口间氨氮浓度 降低 5.21mgN/L、亚硝态氮浓度降低 1.66mg N/L, 而硝态氮浓度只升高了 0.92mg N/L.从化学计量 关系上看.如果以传统的方式进行硝化作用.那么 1.66mg N/L 的亚硝态氮将被氧化成 2.24mg N/L 的硝态氮而且氨氮还要进一步氧化成亚硝态氮和 硝态氮.但在溶解氧短缺和无机碳源的情况下.硝 态氮浓度仅增加了 0.92mg N/L,这表明流失的亚 硝态氮既不可能被亚硝酸盐氧化菌氧化,也不能 被异养反硝化.只能是在供氧受限条件下.氨氮被 好氧氨氧化菌氧化成亚硝态氮,然后在生物膜的 厌氧区由厌氧氨氧化菌再将氨氮和亚硝态氮氧 化成氮气,像式(3)描述的那样,并伴随少量硝态 氮产生,由于转移到生物体中的氮量很少,它不是 氮流失的主要机理.所以流失的氮只能在生物膜 的厌氧区由硝化菌和 Anammox 作用、发生了自 养反硝化.这也解释了出水中为何亚硝态氮的浓 度较低,而硝态氮浓度略有升高的现象.





 NO_3 - N at port 3 and 4

3 结论

3.1 供氧受限和无有机碳源时,20 为温度临 界点,当温度低于 20 时,氨氮去除率较低,当温 度高于 20 后,氨氮去除率明显增加,但值得注 意的是温度从 20 升高到 30 ,其氨氮去除率增 加不是很明显,这对在常温下运行 BAF 具有重要 的实践意义.

3.2 通过理论分析和试验数据统计证明,大量 氮流失是因为供氧受限时,生物膜内部存在厌氧 区为厌氧氨氧化菌提供了生存环境,且因为试验 过程中没有加入有机碳源,因此认为反应器内发 生了自养反硝化作用.

参考文献:

- Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater [J]. Wat. Sci. Technol., 1998,37:135-142.
- [2] Verstraete W, Philips S. Nitrification denitrification process and technologies in new contexts [J]. Environmental Pollution, 1998, 102,S1:717-726.
- [3] Sliekers A O, Derwort N, Gomez J L C, *et al.* Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. Wat. Res., 2002,36:2475-2482.
- [4] Abeling U, Seyfried C F. Anaerobic aerobic treatment of high strength ammonium wastewater nitrogen removal using nitrite [J].
 Wat. Sci. Technol., 1992,26:1007-1015.
- [5] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration [J]. Wat. Res., 2003,37:1371-1377.
- [6] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法 [M]. 第 3 版.北京: 中国环境科学出版社,1989.
- [7] Prosser I J. Autotropic nitrification in bacteria [J]. Adv. Microbiol. Physiol., 1989,30:125-181.
- [8] Bock E, Wilderer P A, Freitag A. Growth of nitrobacter in the absence of dissolved oxygen [J]. Wat. Res., 1988,22:245-50.
- [9] Mike S M J, Marc S, Katinka T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999,22:421-437.

作者简介:王春荣(1978-),女,内蒙古赤峰人,哈尔滨工业大学在读 博士生,主要研究方向为污水生物处理.发表论文4篇.