

交替好氧/缺氧短程生物脱氮工艺抗冲击负荷能力

高大文^{1,2}, 彭永臻³, 王淑莹³

- (1. 东北林业大学 森林资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150040;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;
3. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要:采用序批式间歇活性污泥反应器(SBR)研究了进水有机物和氨氮负荷对交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺的影响。研究结果认为:进水中不同COD和氨氮质量浓度均没有对交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺中的实时控制参数和处理效果产生影响,系统运行稳定,仅是由于进水COD和氨氮质量浓度的大幅度变化将会导致各自的好氧曝气所需时间有所差异;进水氨氮质量浓度越高,所需硝化时间越长。但经过实时控制以后,无论进水氨氮质量浓度如何变化,硝化和反硝化作用都是很完全的;反应器最终出水中基本检测不到氨氮和亚硝酸盐氮质量浓度。因此,可以得出交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺抗冲击负荷能力强,当采用实时控制策略控制脱氮过程时,系统运行稳定。

关键词:生物脱氮;冲击负荷;交替好氧/缺氧;序批式反应器

中图分类号:X 703 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9954(2006)07-0038-04

Impact of influent COD and ammonia mass concentration on alternating oxidic-anoxic shortcut nitrification-denitrification

GAO Da-wen^{1,2}, PENG Yong-zhen³, WANG Shu-ying³

- (1. College of Forest Resources and Environment, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang Province, China; 2. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang Province, China; 3. School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The effects of influent COD and ammonia nitrogen mass concentration on alternating oxidic-anoxic shortcut nitrification-denitrification were studied specially in some experiments carried on a sequencing batch reactor (SBR). The following results show that: Real-time control parameters and removal efficiency were not influenced by different influent COD and ammonia nitrogen mass concentration in biological nitrogen removal process via alternating oxidic-anoxic shortcut nitrification-denitrification, and the operation of whole system was stable. However, aeration time was changeable with various COD and ammonia nitrogen mass concentration in influent. More time duration for the nitrification was needed, if ammonia nitrogen mass concentration in influent was much high. Nitrification and denitrification were whole finished because of using real-time control strategies, and ammonia and nitrite were not detected in effluent of SBR. Therefore, it shows that there is strong ability resisting the change of influent COD and ammonia in alternating oxidic-anoxic shortcut nitrification-denitrification process, and the system is stable when using real-time control strategies controls the process for nitrogen removal.

Key words: nitrogen removal via biotechnology; impact loads; alternating oxidic-anoxic; sequencing batch reactor

尽管短程硝化反硝化生物脱氮工艺与传统生物脱氮技术相比,有许多优点^[1-3],但是,如果稍微实时控制不当,短程硝化过程就有向全程硝化过渡的

倾向,这样就有可能逐渐转变为传统的全程硝化过程^[4]。另外,在SBR法生物脱氮工艺研究中,无论传统的全程硝化还是短程硝化,反硝化时,都要产生

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50138010)和黑龙江省自然科学基金资助项目(E0230)

作者简介:高大文(1967—),男,博士,副教授,主要从事污水生物处理及其智能控制的研究,E-mail:gdw@mail.tsinghua.edu.cn。

碱度。如果将反硝化产生的碱度合理利用,将会节约硝化过程投加的碱量。因此,为解决这些问题,提出了交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺,并取得了较好的效果^[5-7]。

通过研究得出实时控制交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺具有如下优点:①实时控制曝气和搅拌时间,使反应器内硝化产生的亚硝酸盐氮及时还原为氮气,不为硝酸菌提供生长所需的底物,从根本上抑制硝酸菌的生长。因此,该工艺能稳定、持久地维持短程硝化类型,避免全程硝化的出现,充分发挥短程硝化的各项优势;②交替缺氧反硝化产生的碱度为下一个阶段的硝化过程所利用,这一现象相当于增加了该硝化过程的碱度投加,提高了硝化速率;另外,对反硝化产生碱度的重复利用,又相应减少了整个工艺的碱度投加量。因此,该工艺不仅提高了硝化速率,而且具有节约药剂的优点;③实时控制硝化和反硝化时间,使反应器内硝化产生的亚硝酸盐氮及时通过反硝化过程去除,减小由于亚硝酸盐氮累积所造成的硝化速率下降。因此,该工艺在实现短程硝化过程基础上,有利于提高硝化速率,缩短反应时间。但是,在实际污水处理工程中,污水中污染物质量浓度由于各种各样的原因随时间波动较大,而此时实时控制参数是否仍能准确控制交替好氧和缺氧时间和该工艺对有机物和氨氮的去除效率是否受进水污染物负荷影响等问题均未

进行详细研究。因此,为了考察实时控制交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺在实际污水处理厂应用的可行性,进行了进水污染物质量浓度对系统的冲击负荷试验。

1 试验材料与方法

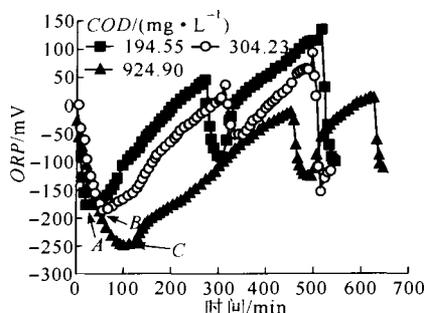
本研究采用的试验装置为 SBR 反应器,反应器结构和控制装置见参考文献[6]。并根据反应阶段 DO、ORP 和 pH 值的变化逐时取样测定 COD、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 、MLSS 和碱度等指标。

试验中所采用的分析方法均按照国家环境保护局发布的标准方法^[8],并且文中给出的试验结果都是经过几个运行周期试验得出重现性很好的数据。

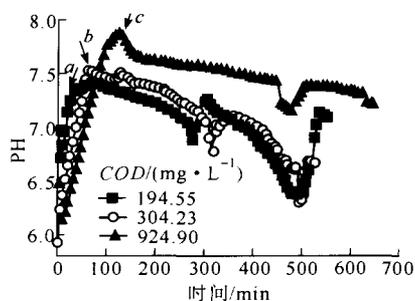
2 结果与讨论

2.1 进水有机物质量浓度对系统的影响

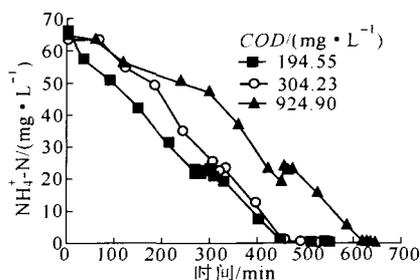
试验过程中,维持进水氨氮质量浓度在 63—66 mg/L,初始碱度 270—300 mg/L,反应器温度保持在 $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$,初始 MLSS 在 4.5 g/L 左右。在此试验条件下,改变进水 COD 质量浓度为 194.55 mg/L、304.23 mg/L 和 924.90 mg/L,考察进水 COD 质量浓度对交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺的影响,试验结果如图 1 所示。



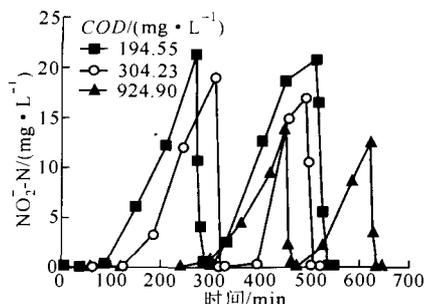
(a) 进水 COD 质量浓度对 ORP 变化趋势的影响



(b) 进水 COD 质量浓度对 pH 值变化趋势的影响



(c) 进水 COD 质量浓度对反应器内 NH_4^+-N 转化的影响



(d) 不同进水 COD 质量浓度下亚硝酸盐氮的变化

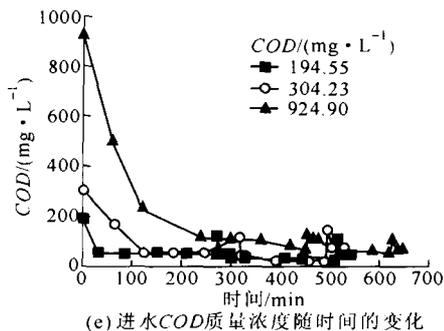


图1 进水COD质量浓度对交替好氧/缺氧脱氮工艺的影响

Fig. 1 Effect of influent COD mass concentration on alternating oxic-anoxic shortcut nitrification-denitrification

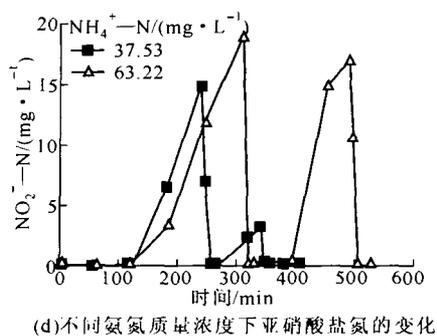
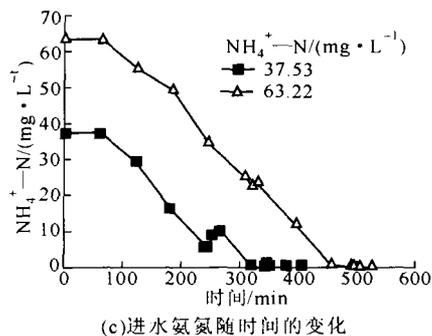
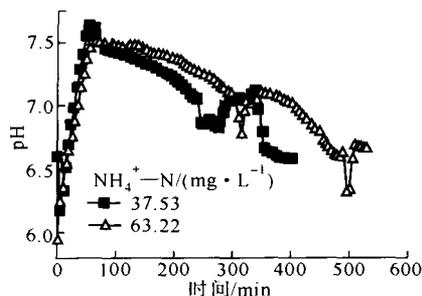
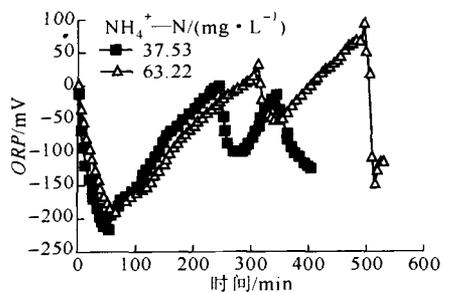
图1分别显示了进水COD质量浓度对ORP和pH值等控制参数的影响以及氨氮、亚硝酸盐氮和COD质量浓度随时间的变化情况。从图1(a)和(b)可以看出,不同进水COD质量浓度并没有改变ORP和pH值的变化规律,而只是由于进水COD质量浓度的差异使得各自的好氧曝气时间有所不同,进水COD质量浓度越高,第1阶段的曝气时间越长。同时,在ORP和pH曲线上,也清晰看到可以预测进水COD质量浓度大小的特征点(A点、B点、C点和a点、b点、c点),有关这部分内容详见文献[9]。从图1(c)和(d)可以看出,经过交替硝化反硝化,氨氮几乎被全部去除,反应器最终出水中基本检测不到氨氮质量浓度。结合图1(e),进一步证实

了硝化反应只有在COD降解完成后才发生。

综上,当进水COD质量浓度变化时,由于采用了实时控制策略,交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺没有受到影响,系统运行稳定。

2.2 进水氨氮质量浓度对系统的影响

试验过程中,维持进水COD质量浓度在300—380 mg/L,初始碱度270—300 mg/L,反应器温度保持在 26 ± 1 °C,初始MLSS在4.5 g/L左右。在此试验条件下,改变进水氨氮质量浓度为37.53 mg/L和63.22 mg/L,考察进水氨氮质量浓度对交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺的影响,试验结果如图2所示。



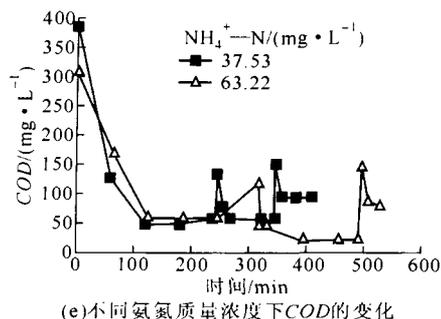


图2 不同进水氨氮质量浓度对交替好氧/缺氧脱氮工艺的影响

Fig. 2 Effect of influent ammonia nitrogen mass concentration on alternating oxic-anoxic shortcut nitrification-denitrification

图2(a)和(b)显示,整个脱氮过程中,ORP和pH值的变化规律并没有随进水氨氮质量浓度的变化而变化,表征各阶段硝化和反硝化情况的特征点仍清晰可见。从图2(c)、(d)和(e)可以看出,当反应进行65min时,反应器内COD质量浓度仍在125mg/L以上,并且有继续降解的趋势,因此,此区间只存在COD降解过程,而没有发生硝化作用;由于采用的是豆制品实际废水,水中本身含有有机氮,使得这一阶段微生物仅利用了有机氮进行同化作用而没有利用氨氮,见图2(c)。另外,由于进水COD质量浓度比较接近,使得2种进水氨氮质量浓度下的ORP和pH值几乎同时到达凹点和峰值,见图2(a)、(b),此特征点就是前面研究论证过的可以预测进水COD质量浓度大小的点。因此,再一次证明ORP和pH值曲线上凹点和峰值出现时间的先后可以预测进水COD质量浓度的大小。

因为试验过程中除进水氨氮质量浓度人为进行调整外,其他各种试验条件尽量保持一致,所以,当COD降解结束时,2种进水氨氮质量浓度下的硝化速率基本相同,均为每min每g活性污泥产生约0.027mg硝酸盐氮,见图2(d)。

从图2中还可以看出,由于进水氨氮质量浓度的不同,使得2种进水条件下的硝化时间也不同,但是,经过适时控制以后,无论进水氨氮质量浓度如何变化,硝化和反硝化作用都是很完全的,反应器最终出水中基本检测不到氨氮和亚硝酸盐氮质量浓度,另外,在反硝化过程中,由于投加的碳源适量,即保证了反硝化的顺利进行,又使反硝化结束时出水中COD质量浓度较低,并达到国家《污水综合排放标准》。

综上,当进水氨氮质量浓度变化时,由于采用了实时控制策略,交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物

脱氮工艺没有受到影响,系统运行稳定。

3 结论

(1)不同进水COD质量浓度没有对交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺中的实时控制参数和处理效果产生影响,系统运行稳定。而只是由于进水COD质量浓度的差异使得各自的好氧曝气时间有所不同,进水COD质量浓度越高,第1阶段的曝气时间越长。

(2)不同进水氨氮质量浓度没有对交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺中的实时控制参数和处理效果产生影响,系统运行稳定。由于进水氨氮质量浓度的不同,使得不同进水条件下的硝化时间也不同,但是,经过实时控制以后,无论进水氨氮质量浓度如何变化,硝化和反硝化作用都是很完全的,反应器最终出水中基本检测不到氨氮和亚硝酸盐氮质量浓度。

综上,当进水COD和氨氮质量浓度变化时,由于采用了实时控制策略,交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺没有受到影响,系统运行稳定。

参考文献:

- [1] Joanna surmacz-Gorska, Andrzej Cichon, Korneliusz Miksch. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(10): 73—78.
- [2] Hellings C, Schellen A, Mulder J W, et al. The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(9): 135—142.

3 结果与讨论

3.1 合成

(1)合成的21个取代嘧啶基硫脲化合物中,除化合物 Ia、Ib^[3]外,其余均未见文献报道。化合物 Ia—IIIg 均为固体,均溶于甲醇、乙醇、氯仿及二甲基亚砜,微溶于水。所合成的化合物均很稳定,长期放置外观无明显变化。化合物结构组成经元素分析、IR 和¹H NMR 得到确证。

(2)由于氯甲酸酯、硫氰酸钾以及它们的反应产物烷氧酰基异硫氰酸酯遇水易分解,故反应须在干燥条件下进行,防止因吸潮而降低反应产率。合成过程中,由于反应产物在乙酸乙酯中的溶解度较小,应先将第一步反应中产生的氯化钾分离出去再进行下一步反应,以提高产物纯度。另外,根据中间体烷氧酰基异硫氰酸酯遇水分解的特性,采用水、醇以及 DMF 的混合溶剂重结晶产物,效果较好。

3.2 杀菌活性

杀菌活性结果见表3。比较其 EC_{50} 和 EC_{95} 值可以看出:化合物 IIc、IIIc,对烟草赤星病菌、番茄早疫病菌的 EC_{50} 和 EC_{95} 值均小于对照药剂,其中化合物 Ib、IIIc 对小麦赤霉病菌的 EC_{95} 值也小于对照药剂;化合物 IIg 对烟草赤星病菌的 EC_{50} 和 EC_{95} 值均小于对照药剂;化合物 Ia 对番茄早疫病菌的 EC_{50} 和 EC_{95} 值均小于对照药剂;尤其是化合物 IIc 对所有被测病原菌的 EC_{50} 值均在 20 左右,具有一定的广谱性,是很好的杀菌剂。

另外,化合物 IIIc 对马铃薯干腐病菌、烟草赤星病菌、番茄早疫病菌、小麦赤霉病菌 4 种菌种 EC_{50} 值均在 20 左右,化合物 Ia、Ib 对马铃薯干腐病菌,化合物 IIg 对烟草赤星病菌和小麦赤霉病菌的 EC_{50} 值也均在 20 左右,可见该类化合物具有很好的抑菌及杀菌作用。

3.3 化合物结构与杀菌活性的关系

从化合物结构看出,所得的嘧啶基硫脲衍生物的杀菌活性次序为氯甲酸甲酯为原料较高于氯甲酸乙酯高于氯甲酸丙酯。对 4, 6-二取代嘧啶-2-基硫脲类化合物来讲,嘧啶环中的取代基为吸电子基的硫脲化合物的杀菌活性较取代基为供电子基的硫脲化合物的活性高,且取代基的吸电子能力越强,其生物活性越强。如化合物 IIc、IIIc 的杀菌活性高于化合物 Ia、Ib、IIIb,尤其是化合物 IIc 对所有被测病原菌的 EC_{50} 值均在 20 左右,是优良的杀菌剂。4, 6-二取代嘧啶-5-基硫脲类化合物经初步的室内生物活性测试,结果表明,该化合物也具有较好的抑菌及杀菌作用,值得进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 宋宝安,胡德禹,曾松. 双酰基脲新化合物的合成及杀虫活性[J]. 化学通报,2002,(1): 44—46.
- [2] 刘源发,孙国峰,孙晓红,等. 1-芳酰基-3-(2-苯并噻唑)硫脲化合物毒力测定[J]. 西北大学学报(自然科学版),2003,33(1): 49—51.
- [3] 孙晓红,高润利,刘源发,等. 硫脲类化合物杀菌剂的合成[J]. 化学工程,2003,31(2): 75—77.
- [4] 薛思佳,管谦. 2H-1,2,4-噻二座并[2,3-a]嘧啶衍生物的合成及除草活性研究(V)[J]. 有机化学,2002,22(9): 646—650.
- [5] 曹焯程,赵国锋,张朝贤. 一种新的乙酰乳酸合成酶抑制剂结合模型[J]. 农药译丛,1998,20(2): 11—12.
- [6] 亦冰. 水杨酸嘧啶类除草剂-Pyriminobac-methyl[J]. 农药译丛,1998,20(6): 63—64.
- [7] 苏少泉. 新的 ALS 抑制剂-嘧啶水杨酸类除草剂[J]. 农药译丛,1977,19(3): 14—16.
- [8] 张兴,王兴林,冯纪年. 药剂防治技术指南[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1992. 286—297.
- [9] 高大文,彭永臻,王淑莹. 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮(I). 方法实现与控制[J]. 环境科学学报,2004,24(5): 761—768.
- [10] 高大文,彭永臻,王淑莹. 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮(II). 过程控制模式的确定[J]. 环境科学学报,2004,24(5): 769—775.
- [11] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[Z]. 北京:中国环境科学出版社,1989. 246—286.
- [12] 高大文,彭永臻,郑庆柱. SBR 工艺中短程硝化反硝化的过程控制[J]. 中国给水排水,2002,18(11): 13—18.

【上接第 41 页】

- [3] 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(6): 1371—1377.
- [4] 高大文,彭永臻,杨庆,等. 应用实时控制实现和稳定短程硝化反硝化工艺[J]. 中国给水排水,2003,19(12): 1—6.
- [5] 高大文,彭永臻,杨庆,等. 高氮废水的短程硝化反硝化脱氮技术及其过程控制[J]. 现代化工,2003,23(6): 28—31.