

# 氨氮对内循环生物流化床亚硝化过程影响

雷 鸣<sup>1</sup>, 温沁雪<sup>1</sup>, 陈志强<sup>1</sup>, 施汉昌<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, E-mail: lei\_0647@sohu.com;

2. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘 要:** 为实现内循环生物流化床 (ITFB) 短程脱氮处理高氨氮废水, 在小试 ITFB 反应器内考察了氨氮浓度对生物膜亚硝化特性的影响. 通过 5 个月的连续试验, 研究了 ITFB 反应器历经启动培养、短暂亚硝化、硝化系统破坏、硝化系统恢复、完全硝化五个过程中, 氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的转化规律及游离氨毒性作用对短程硝化过程的影响. 试验结果表明: 反应器启动初期出现了短暂亚硝化, 平均亚硝化率为 79%; 在进水氨氮浓度增加到 300 mg/L 时, 系统再次实现了亚硝化, 平均亚硝化率达 81%, 但由于游离氨浓度的影响使得系统硝化能力受到严重影响, 系统氨氮去除率降低至 22%; 系统恢复后, 亚硝化现象不明显. 反应器内游离氨浓度随进水氨氮浓度升高而增加至 8 mg/L 时, 系统内硝化细菌和亚硝化细菌活性均受到抑制. 通过提高进水氨氮浓度来实现系统短程脱氮过程稳定运行的可逆性较差.

**关键词:** ITFB; 硝化; 亚硝化; 游离氨; 亚硝化率

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)06-0891-04

## Effect of ammonia concentration on nitrification process in internal-circulation three-phase bio-fluidized bed (ITFB)

LEI Ming<sup>1</sup>, WEN Qin-xue<sup>1</sup>, CHEN Zhi-qiang<sup>1</sup>, SHI Han-chang<sup>2</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: lei\_0647@sohu.com; 2. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In order to achieve partial nitrification via nitrite (nitrification) in internal-circulation three-phase bio-fluidized bed (ITFB) to treat high strength nitrogen, the effect of ammonia concentration on the biofilm nitrification process was investigated in a lab-scale ITFB reactor. During five months, the experimental periods were divided into five different phases, including the startup phase, the temporary nitrification phase, the destroy phase of nitrification, the recovery phase of nitrification and the complete nitrification phase. The transformation relationship among nitrogen species and the inhibition effect of free ammonia on nitrification process were investigated. The results showed that the nitrification ratio of 79% was achieved under the start-up condition. When the ammonia concentration in influent increased from 100mg/L to 300mg/L, partial nitrification was obtained again and the average nitrification ratio was 81%. However, the nitrification capacity was destroyed by the high concentration of free ammonia; correspondingly the ammonia removal rate was decreased to 22%; no nitrification was observed after the system was recovered. The activities of AOB and NOB would be inhibited simultaneously when FA concentration increased to 8mg/L. It was not very feasible to achieve stable nitrification process by increasing ammonia concentration in the influent.

**Key words:** ITFB; nitrification; nitrification; free ammonia; nitrification ratio

收稿日期: 2006-10-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目  
(2002AA601200).

作者简介: 雷 鸣 (1983—), 男, 硕士研究生;

施汉昌 (1950—), 男, 教授, 博士生导师.

传统的生物脱氮主要由硝化和反硝化两个过程完成. 硝化过程可分为两个阶段, 分别由两类硝化细菌完成, 第一步在氨氧化细菌 (AOB) 的作用

下氨氮( $\text{NH}_4^+$ )转化为亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ ),第二步在亚硝酸盐氧化细菌(NO<sub>B</sub>)的作用下亚硝酸盐转化为硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ );反硝化过程中, $\text{NO}_3^-$ 先转化为 $\text{NO}_2^-$ ,然后转化为 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}$ ,最后转化为 $\text{N}_2$ .如果将硝化过程控制在第一步,抑制亚硝酸盐向硝酸盐的转化,由 $\text{NO}_2^-$ 直接反硝化或厌氧氨氧化,就形成了所谓的短程硝化反硝化或短程硝化厌氧氨氧化.

以短程硝化为基础的反硝化或厌氧氨氧化工艺有许多优点:1)短程硝化反硝化比硝化反硝化的需氧量减少了25%,而短程硝化厌氧氨氧化比硝化反硝化的需氧量减少了62.5%,可有效降低充氧消耗;2)短程硝化反硝化比硝化反硝化节约40%的有机碳源,而短程硝化厌氧氨氧化则不需要有机碳源,可以达到节约碳源的目的;3)短程硝化有效地缩短了传统硝化反硝化的反应历程,相应提高了生物脱氮的速率;4)短程硝化中没有硝化细菌的生长,由于硝酸盐反硝化菌、亚硝酸盐反硝化菌和厌氧氨氧化细菌的表观产率系数分别为0.765 gVSS/gN、0.345 gVSS/gN和0.112 gVSS/gN<sup>[1-2]</sup>,因此实现短程硝化可大大降低剩余污泥的排放量.

由此可见,对于焦化、石化、化肥以及垃圾渗滤液等高氨氮、低碳源废水的生物脱氮处理,短程硝化反硝化和短程硝化厌氧氨氧化具有重要的意义<sup>[3]</sup>,而实现这些工艺的首要前提是将硝化过程控制在亚硝化阶段.因此实现稳定高效的亚硝化过程是高浓度氨氮废水处理的关键.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置与流程

试验装置如图1所示.试验所用内循环生物流化床模型由有机玻璃制成,模型高0.2 m,直径0.1 m,有效体积1.5 L,反应器顶部设置三相分离器.反应器外壁缠绕软管,由循环水泵将恒温水槽中热水泵入软管中,以维持反应器启动后内部水温为(25 ± 1) °C.

### 1.2 试验概述

#### 1.2.1 试验水质

采用人工配制的高浓度氨氮废水,通过投加氯化氨控制进水氨氮浓度,进水COD始终维持50 mg/L,反应器内pH值通过投加碳酸氢钠控制为7.0~8.5,同时添加硫酸镁、氯化钙、氯化铁等提供微生物生长所需的微量元素.

#### 1.2.2 试验进程

试验历时5个月,分五个阶段运行,分别为启

动培养(1 d - 29 d)、短暂亚硝化(30 d - 40 d)、硝化系统破坏(41 d - 67 d)、硝化系统恢复(68 d - 97 d)、完全硝化(98 d - 134 d).试验过程中始终控制DO > 4.0 mg/L, pH 7.0 ~ 8.5,反应器启动后控制水力停留时间(HRT) 5.5 h,温度(25 ± 1) °C.

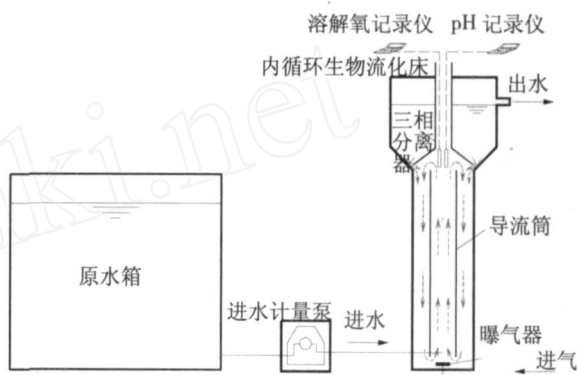


图 1 试验装置图

### 1.3 分析方法

氨氮采用纳氏试剂比色法<sup>[4]</sup>,亚硝酸盐氮采用N-(1-萘基)-已二胺光度法,硝酸盐氮采用紫外分光光度法,溶解氧(DO) AI-ON DOB2000型溶氧仪, pH HANNA PH211型酸度计, MLSS采用重量法.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 反应器启动

根据试验结果<sup>[5]</sup>,启动条件如下: COD = 50 mg/L, N/C = 2: 1, HRT = 0.5 h, T = 20 °C,启动阶段历时29 d,随后将水力停留时间调整为5.5 h,温度调整为25 °C,系统对氨氮去除率由9%升至98%,标志反应器启动结束.

### 2.2 启动后高浓度氨氮下的运行特征

反应器经上述条件启动后,运行情况如图2和图3所示.

由图2和图3可知,反应器启动初期(30 d - 39 d),进水氨氮浓度为100 mg/L左右时,出水亚硝酸盐在45.14 ~ 80.1 mg/L,硝酸盐在4.97 ~ 36.72 mg/L,亚硝化率在56% ~ 93%,平均亚硝化率为79%,氨氮平均去除率为86%.由于亚硝化细菌和硝化细菌生长速率的差别<sup>[6]</sup>(硝化细菌的 $\mu_m = 0.28 \text{ d}^{-1} \sim 1.44 \text{ d}^{-1}$ ,亚硝化细菌的 $\mu_m = 0.46 \text{ d}^{-1} \sim 2.2 \text{ d}^{-1}$ ),使得亚硝化细菌优先在载体上生长繁殖,而硝化细菌则因适应能力比前者弱,在数量上不能与亚硝化细菌协调,造成了亚硝酸盐的积累.然而,随着运行时间的增加,硝化细菌逐步适应和增殖,出水中硝酸盐浓度开始上

升,亚硝酸盐浓度逐渐下降.第 40 d时,进水氨氮浓度为 68.45 mg/L,出水硝酸盐浓度上升至 58.87 mg/L,亚硝化率下降至 14%.可见,强化启动后虽然使得亚硝化细菌在短时间内大量增殖,然而如果后续运行阶段不能进行参数的控制,在 DO充足,环境适宜的条件下,生物膜上硝化细菌和亚硝化细菌的数量和活性最终会达到平衡,从而实现氨氮向硝酸盐的稳定转化.

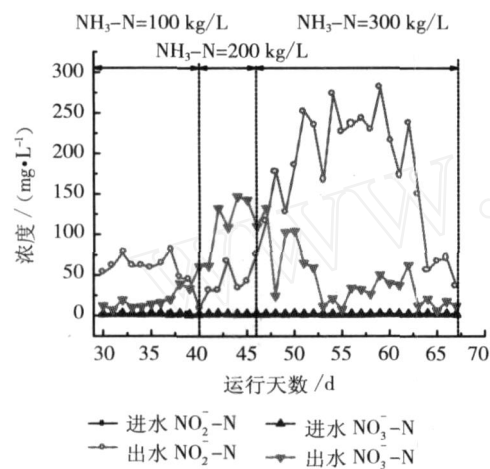


图 2 启动后进、出水 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化

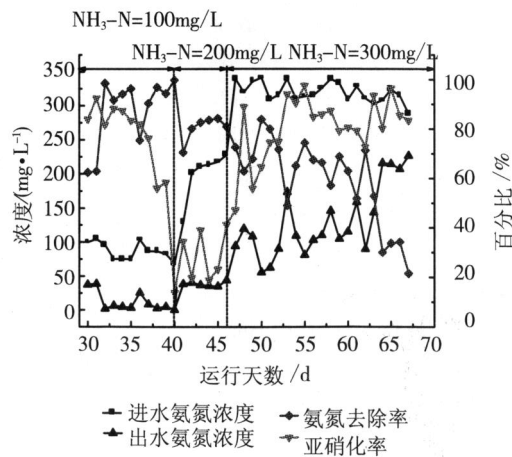


图 3 启动后氨氮浓度对亚硝化的影响

随着进水氨氮浓度的升高,至 200 mg/L 左右时 (41 d - 46 d),系统对氨氮去除率仍保持在 80%以上,出水亚硝酸盐浓度和硝酸盐浓度逐渐升高,亚硝化率虽呈现上升的趋势,但亚硝化率仍没有超过 50%.当进水氨氮浓度进一步升至 300 mg/L 左右时 (47 d - 62 d),出水亚硝酸盐浓度继续上升,而硝酸盐浓度则下降,系统又出现了较为理想的亚硝化现象,该阶段的平均亚硝化率达 81%.

通过对试验结果进行分析,造成系统第二次出现较高亚硝化率的原因为系统中游离氨的影响.游离氨浓度计算公式<sup>[7]</sup>为

$$\text{FA}(\text{mgNH}_3/\text{L}) = \frac{\text{NH}_4^+ - \text{N}(\text{mgN/L}) \times 10^{\text{pH}}}{\exp[6334/(273 + T)] + 10^{\text{pH}}}$$

Anthonisen通过分批试验发现<sup>[8]</sup>,游离氨对硝化细菌的抑制浓度为 0.1 ~ 1.0 mg/L,对亚硝化细菌的抑制浓度为 10 ~ 150 mg/L. Christian认为 0.6 mg/L 的游离氨就可以几乎全部抑制硝化细菌的活性,从而出现亚硝酸盐积累;而当游离氨浓度 > 5 mg/L 时才会对亚硝化细菌的活性产生影响,达到 40 mg/L 才会严重抑制其活性<sup>[9]</sup>.可见,不同研究者对于两类细菌受游离氨抑制的浓度的范围有着不同的结论,然而一致的是,当游离氨浓度超过了两类菌群的抑制浓度时,则整个硝化过程都受到抑制,进一步增加游离氨浓度则导致硝化效果的下降.如果游离氨的浓度高于硝化细菌的抑制浓度,而低于亚硝化细菌的抑制浓度时,则亚硝化细菌能够正常增殖,而硝化细菌活性被抑制,就会发生亚硝酸盐的积累.第 47 d - 62 d 反应器中的平均游离氨浓度为 8.0 mg/L,这段时间内出水的亚硝酸盐平均浓度为 169 mg/L,平均亚硝化率为 81%,氨氮去除率在 70%左右.根据 Christian的结论,8.0 mg/L 的游离氨浓度虽然严重抑制了硝化细菌的活性,使得系统出现了亚硝酸盐积累,但此时的游离氨浓度也已经对亚硝化细菌的活性产生影响,由图 2 可知从第 63 d 开始,出水中的硝酸盐和亚硝酸盐浓度逐渐下降,而氨氮浓度逐渐上升,导致游离氨浓度升至 40 mg/L 以上,严重抑制了两类硝化细菌的活性,氨氮去除率不断下降,在第 67 d 时降至最低为 22%,至此系统的硝化能力受到严重破坏.

2.3 系统的恢复运行

上述系统受到破坏后,降低负荷进行恢复试验.系统恢复阶段控制参数为: DO > 4.0 mg/L、pH 7.0 ~ 8.0、HRT = 5.5 h、T = 25 .恢复试验及恢复后系统的运行情况如图 4、图 5 所示.

图 4 和图 5 显示,68 d - 86 d 进水氨氮浓度维持在 100 mg/L 左右时,氨氮去除率始终在 30% 以下,从 87 d 开始将进水氨氮浓度降至 50 mg/L 左右运行 5 d,然后再逐渐上升至 100 mg/L,这时氨氮的去除率直线上升并趋于稳定,标志着硝化系统恢复阶段结束.系统稳定运行阶段 (98 d - 134 d),进水氨氮浓度由 100 mg/L 经三次升高,每次增加 50 mg/L,最后达 250 mg/L 的过程中,氨氮去除率基本保持稳定,平均去除率为 80%,而出水的平均亚硝酸盐浓度为 21 mg/L,平均硝酸盐浓度为 122 mg/L,平均亚硝化率仅为 15%,远低于之前的 81%.分析原因:1)恢复阶段的容积负荷远低于启动阶段,又由于在恢复试验之前,载体上已经附着生物膜并有一定数量的硝

化细菌,这就使得亚硝化细菌在增殖过程中不再具有启动阶段的竞争优势;因此,在低负荷恢复阶段,硝化细菌在系统中逐渐生长并发挥作用,在数量上和亚硝化细菌达到了平衡,从而导致恢复试验结束后没有出现短暂亚硝化现象;2)在缓慢提高负荷的过程中,系统内硝化细菌对高浓度游离氨逐渐适应,其活性不再受到原来浓度的游离氨的抑制,系统处于完全硝化的状态,很难实现亚硝酸盐的积累。

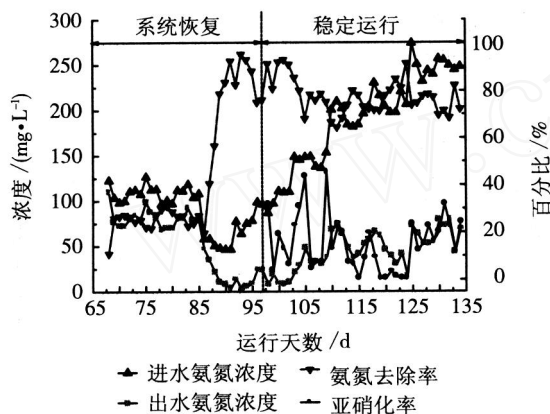


图 4 恢复后氨氮浓度对亚硝化的影响

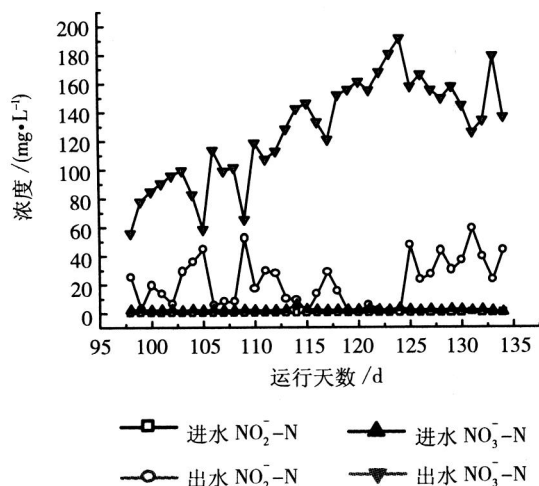


图 5 恢复后进、出水  $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度变化

### 3 结 论

1)高 N/C 和低进水 COD 的启动条件有利于硝化细菌的生长和积累,以实现硝化反应器的快速启动. 反应器启动初期可以获得较高水平的亚硝酸盐积累,亚硝化率平均为 79%,氨氮平均去除率为 86%. 但在溶解氧充足的条件下,反应器内亚硝酸盐最终向硝酸盐稳定转化。

2)提高进水氨氮浓度可以实现亚硝化,但属于不稳定积累,当反应器内游离氨浓度随进水氨氮浓度升高而增加至 8 mg/L 时,系统内硝化细菌和亚硝化细菌活性均受到抑制,系统的硝化效果降低。

3)缓慢提高运行负荷的过程使得硝化细菌能逐步适应高浓度的游离氨,使其活性不再受到原来浓度的游离氨的抑制,并且这一过程是不可逆的,所以通过高浓度游离氨抑制作用来实现亚硝酸盐积累是不稳定的。

### 参考文献:

- [1] CARSTENSEN J, HARREMOES P, MADSEN H. Statistical identification of monod-kinetic parameters from on-line measurements[J]. Water Science and Technology, 1995, 31(2): 125 - 133.
- [2] 郑平,胡宝兰. 厌氧氨氧化菌混培物生长及代谢动力学研究[J]. 生物工程学报, 2001, 17(2): 92 - 97.
- [3] 王志盈,袁林江,彭党聪,等. 内循环生物流化床硝化过程的选择特性研究[J]. 中国给水排水, 2001, 16(4): 1 - 4.
- [4] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1997.
- [5] 温沁雪,施汉昌,陈志强等. 强化启动对内循环流化床硝化效果的影响[J]. 中国环境科学, 2006, 26(3): 298 - 302.
- [6] 钱易. 现代废水处理新技术[M]. 北京:中国科学技术出版社, 1993.
- [7] CECEN F, GONENC IE. Nitrogen removal characteristics of nitrification and denitrification filters[J]. Wat Sci Tech, 1994, 29(10 - 11): 409 - 416.
- [8] ANTHON ISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, et al. Inhibition of nitrification of ammonia and nitrous acid[J]. Journal of Water Pollution Control Fed, 1976, 48(5): 835 - 852.
- [9] CHRISTIAN F, MARC B, PHILIPP H, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99: 295 - 306.

(编辑 张 红)