

全程硝化与短程硝化的特性对比研究

彭赵旭¹, 彭永臻^{1,2}, 左金龙^{1,3}

(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022; 3 哈尔滨商业大学 环境工程系, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘 要: 为了深入了解全程硝化和短程硝化的异同, 采用 SBR 反应器研究了全程硝化和短程硝化的脱氮除磷特点。结果表明, 在曝气量一定的情况下, 短程硝化的 DO 上升速率大于全程硝化的, 而全程硝化的氨氮降解速率大于短程硝化的。全程硝化过程中亚硝态氮的浓度始终较低, 而短程硝化的亚硝态氮浓度则逐渐升高且增加速率保持稳定。全程硝化和短程硝化的硝态氮浓度都是从某一时间之后以恒定的速率增长。全程硝化过程中, 亚硝态氮的积累率先短期升高之后逐步下降; 在短程硝化中, 亚硝态氮积累率逐渐上升, 在好氧吸磷结束后亚硝态氮积累率保持稳定。

关键词: 短程硝化; 全程硝化; SBR 工艺; 亚硝酸盐; 溶解氧

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2008)23-0006-06

Comparison of Characteristics of Complete Nitrification and Shortcut Nitrification

PENG Zhao-xu¹, PENG Yong-zhen^{1,2}, ZUO Jin-long^{1,3}

(1 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2 College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 3 Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: In order to understand the difference between complete nitrification and shortcut nitrification, the SBR was used to study nitrogen and phosphorus removal by the complete nitrification and the shortcut nitrification. The results show that when the aeration rate is constant, the DO increase in the shortcut nitrification is faster than that in the complete nitrification. Also, the decrease in ammonia nitrogen is faster in the complete nitrification than in the shortcut nitrification. The nitrite nitrogen concentration in the complete nitrification is low throughout aeration while that in the shortcut nitrification is gradually increased at a steady rate. The nitrate nitrogen concentrations in both nitrifications are increased uniformly after a certain time period. Finally, the nitrite nitrogen accumulation rate in the complete nitrification is first rapidly increased and then is gradually decreased while that in the shortcut nitrification is gradually increased and is kept constant after aerobic phosphorus uptake.

Key words: shortcut nitrification; complete nitrification; SBR; nitrite; DO

传统的生物脱氮工艺首先通过硝化作用使氨氮 转化为硝态氮, 然后通过反硝化作用使硝态氮还原

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重点项目 (2006BAC19B03); 北京市教委科技创新平台项目

为氮气,从而达到降低水中总氮浓度的目的。目前国内外的很多研究都表明,可以通过控制硝化过程,使微生物氧化氨氮生成亚硝态氮来实现短程硝化反硝化^[1~3]。与全程硝化反硝化相比,短程硝化反硝化可以节约硝化过程中约 25%的供氧能耗和反硝化过程中 40%的碳源需求量^[4]。但是有关全程硝化与短程硝化的对比研究还不多见,笔者采用 SBR 反应器,系统地研究了全程硝化与短程硝化过程中脱氮除磷以及各在线监测参数的变化情况,以期更深入地了解两者之间的区别。

1 试验材料和方法

1.1 试验用水水质

试验采用模拟生活污水,分别以葡萄糖、NH₄Cl、KH₂PO₄ 作为碳源、氮源和磷源;通过投加 NaHCO₃ 来补充进水碱度,以满足硝化反应对碱度的要求;通过投加 MgSO₄ 和 CaCl₂ 来满足微生物生长对 Mg²⁺和 Ca²⁺的要求。配水水质见表 1。

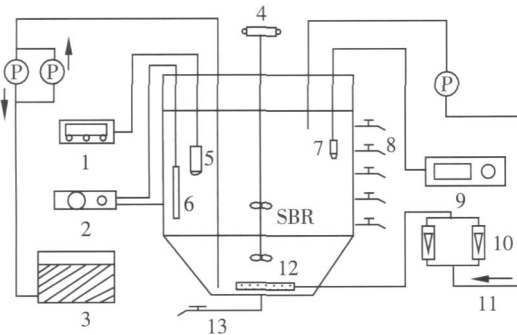
表 1 原水水质

Tab 1 Quality of synthetic wastewater

项 目	数 值
COD/(mg·L ⁻¹)	217~436
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	44~77
PO ₄ ³⁻ -P/(mg·L ⁻¹)	3~6.8
碱度/(mg·L ⁻¹)	200~450
pH	6.8~8.0

1.2 试验装置和方法

SBR 反应器见图 1。



1.DO 测定仪 2.pH 测定仪 3.贮水箱 4.搅拌器 5.DO 探头
6.pH 探头 7. ORP 探头 8. 取样口 9. ORP 测定仪
10. 转子流量计 11. 进气管 12. 曝气器 13. 放空阀

图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of SBR

反应器由有机玻璃制成,上部为圆柱形,下部为圆锥体,高为 700 mm,直径为 200 mm,总有效容积为 12 L,每周周期结束后排水体积为 3 L,充水比为

0.25。在反应器壁的垂直方向设置一排间距为 10 cm 的取样口,用于取样和排水。底部设放空管,用于放空和排泥。以曝气砂头作为微孔曝气器,由转子流量计调节曝气量。pH、DO、ORP 探头置于反应器内,在线监测各指标的变化。试验期间温度控制在 (23 ± 0.5) 。运行方式为瞬时进水、好氧曝气、缺氧搅拌(投加甲醇作为反硝化的碳源)、沉淀和闲置待机。取前期培养的具有良好脱氮除磷性能的全程硝化和短程硝化污泥进行研究(试验期间,全程和短程硝化好氧末期的平均亚硝酸盐积累率分别为 7.92% 和 69.61%)。通过每周周期结束后排放泥水混合液来控制全程和短程污泥的 MLSS 分别为 2 463 mg/L 和 2 371 mg/L,两种污泥的沉降性能也相似,SVI 分别为 133 mL/g 和 131 mL/g。由于好氧阶段的 DO 始终处于低水平 (< 1 mg/L),硝化反应结束后突跃点十分明显,可作为好氧反应结束的标志^[5,6]。利用 ORP 曲线上的“硝酸盐膝”来控制缺氧过程的终点^[7,8]。

1.3 分析项目与方法

COD: 5B-3 型 COD 快速测定仪; NO₃⁻-N: 麝香草酚分光光度法; NO₂⁻-N: N-(1-萘基)-乙二胺光度法; NH₄⁺-N: 纳氏试剂分光光度法; MLSS、SS: 重量法; PO₄³⁻-P: 钼酸盐分光光度法; DO、pH、ORP 和温度: 台式溶解氧在线检测仪。

2 结果和分析

2.1 DO 的变化

就理论上而言,硝化等量的氨氮时短程硝化可比全程硝化节约 25% 的耗氧量。试验期间在曝气过程中不再调整曝气量,通过前期试验的摸索,控制全程硝化的曝气量为 20 L/h,短程硝化的曝气量为 17 L/h,虽然以 DO 的突跃点作为好氧结束的标志,但是在试验期间两者的好氧时间基本都在 2 h,于是将 2 h 作为好氧反应的时间。这个时间能确保短程硝化没有曝气过度,且全程硝化的过度曝气时间 ≤ 10 min。图 2 是全程硝化和短程硝化在曝气阶段的 DO 变化曲线。

从图 2 可以看出,虽然全程硝化的曝气量大于短程硝化的曝气量,但是在反应过程中其 DO 值却长期低于短程硝化的,说明全程硝化的确比短程硝化消耗了更多的氧气。在整个好氧反应过程中,全程硝化和短程硝化的平均 DO 分别为 0.33 mg/L 和 0.36 mg/L。试验条件下短程硝化比全程硝化节约

了 15%的曝气量。试验采用的是平均亚硝酸盐积累率为 69. 61%的短程硝化污泥和 7. 92%的全程硝化污泥,理论上前者的耗氧量是后者的 84. 27%,即短程硝化可比全程硝化节约 15. 73%的曝气量,这与试验值 (15%)比较吻合。由氧气在水中的传质方程可知,当液相主体中的 DO 低时,氧容易从气相扩散进入液相。所以试验中理论值和实际值符合的主要原因是好氧反应过程中系统的 DO 始终处于很低的水平,氧气在水中的传质效率较高。

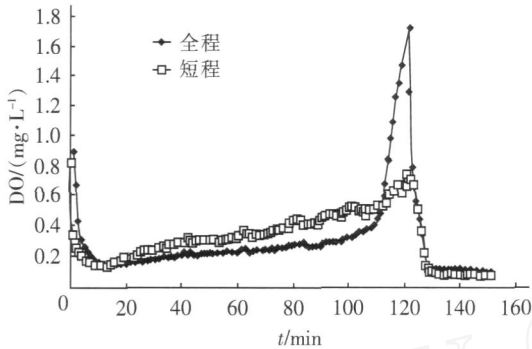


图 2 全程硝化与短程硝化在曝气阶段的 DO 变化
Fig 2 Variations of DO in aeration process during complete and shortcut nitrifications

2.2 “三氮”浓度的变化

生物的全程硝化分两步 ($\text{NH}_4^+ - \text{N} \rightarrow \text{NO}_2^- - \text{N} \rightarrow \text{NO}_3^- - \text{N}$) 进行,其中第一步是限速步骤,而短程硝化则只进行第一步。全程硝化与短程硝化的氨氮浓度变化见图 3。

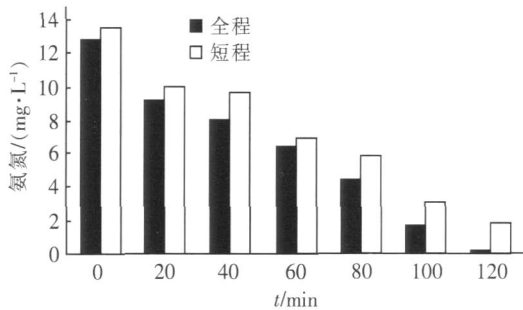


图 3 全程硝化与短程硝化的氨氮浓度变化比较
Fig 3 Variations of ammonia nitrogen concentration during complete and shortcut nitrifications

由图 3 可以看出,在整个曝气过程中,全程硝化和短程硝化的氨氮降解速率分别为 6. 30、5. 81 mg/(L · h),全程硝化的氨氮降解速率只比短程硝化快约 8. 6%。分析其原因主要是硝化过程的第一步速率较慢,在这一过程中全程硝化和短程硝化相同,但是全程硝化还将进行第二步反应,这一过程会降低

系统中的亚硝态氮浓度,促进第一步反应的进行,即加快了氨氮的降解速率。

全程硝化系统中由于硝化菌数量多,因此第一步生成的亚硝态氮会很快转化为硝态氮,导致亚硝态氮浓度始终维持在较低的水平上。在好氧反应末期,当 DO 逐渐上升时,由于氨氮浓度已经很低,亚硝态氮的来源受到限制,而其本身还在不断地被氧化为硝态氮,因此亚硝态氮浓度逐渐降低 (见图 4)。由于全程硝化的第二步反应速率较快,而亚硝态氮的来源一直充足,所以全程硝化没有受到影响。在一定数量的硝化菌作用下,从曝气的第 20 分钟起硝态氮的生成速率基本保持稳定。对于短程硝化来说,由于亚硝化菌所占比例较大,因此亚硝态氮的生成速率比全程硝化快了许多,从第 20 分钟起,短程硝化的亚硝态氮和硝态氮生成速率均逐渐趋于稳定。

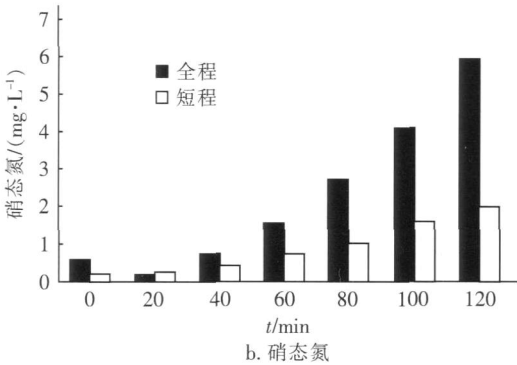
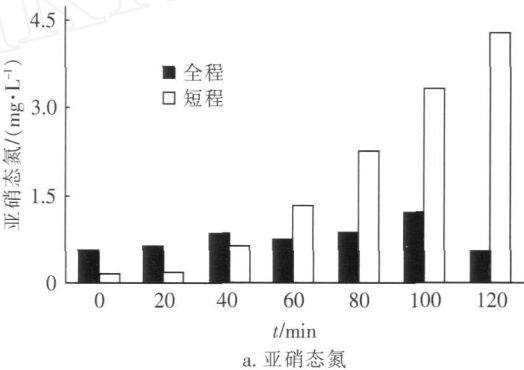


图 4 全程硝化与短程硝化的亚硝态氮和硝态氮浓度变化比较

Fig 4 Variations of nitrite and nitrate nitrogen concentrations during complete and shortcut nitrifications

2.3 总氮浓度的变化

全程及短程硝化过程中 TN 的变化见图 5。

从图 5 可以看出,总氮的减少主要发生在曝气反应的前 20 min,在这段时间内全程和短程硝化所

去除的总氮分别占整个曝气过程中总氮减少量的 53.72%和 57.44%。原水投加方式为瞬时混合,在混合期间,由于吸附作用的存在,COD的减少量大于稀释作用的减少量,并且在整个曝气过程中,COD几乎不再改变。这说明进水中的部分 COD在曝气反应初期被活性污泥絮体吸附或吸收而转化为内碳源,并且正是它提供了好氧反硝化过程中的碳源。从 2.2 节的分析可知,全程硝化和短程硝化的氨氮降解速率在整个好氧反应阶段保持稳定,但是亚硝态氮和硝态氮的生成速率在好氧初期却不明显,从 20 min 之后才逐渐保持稳定。这说明在前 20 min 发生了非常明显的同步硝化反硝化(SND)现象。有研究指出 PHB 可以作为 SND 的反硝化碳源,而 PHB 只在反应初期合成,因此也只是在反应初期 PHB 充足的时候 SND 现象才明显。

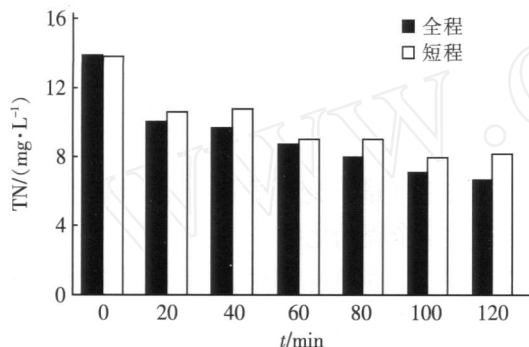


图 5 全程硝化与短程硝化的总氮浓度变化比较

Fig 5 Variations of total nitrogen concentration during complete and shortcut nitrifications

另一个有趣的现象就是好氧反应过程中亚硝态氮积累率的变化情况。对于全程硝化来说,随着好氧反应的进行,亚硝态氮积累率呈现先上升后下降的趋势(见图 6)。上升阶段只出现在反应开始后的前 20 min,由前面的分析可知,导致这段时间亚硝态氮积累率升高的主要原因是 SND 过程的反硝化作用。随着反应的进行,SND 作用减弱,硝态氮浓度开始升高,由于亚硝化菌在种群中不占优势,因此亚硝态氮浓度始终较低,导致亚硝态氮积累率持续下降。

对于短程硝化来说,随着好氧反应的进行,亚硝态氮积累率先是逐渐升高,从 60 min 之后开始保持稳定。前 20 min 的变化情况与全程硝化的相似,主要是由于 SND 的反硝化作用使亚硝态氮的生成速率大于硝态氮的生成速率。从亚硝态氮和硝态氮浓

度的变化可以推测出两者的实际生成速率在整个好氧反应过程中基本保持不变。这保证了亚硝态氮和硝态氮浓度成比例增加,而在好氧反应 60 min 之后,SND 已经很微弱了,所以亚硝态氮积累率能够保持不变。

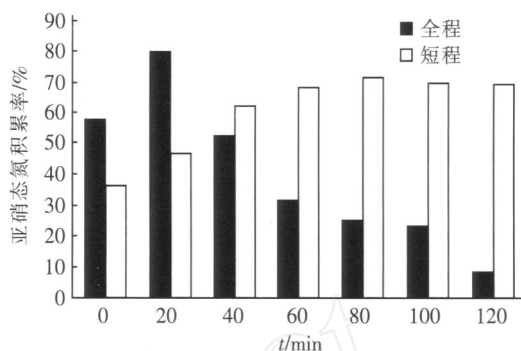


图 6 全程硝化与短程硝化的亚硝态氮积累率比较

Fig 6 Variations of nitrite nitrogen accumulation rate during complete and shortcut nitrifications

2.4 正磷酸盐浓度的变化

系统长期在低 DO 状态下运行,反应初期低 DO 会导致活性污泥絮体内部出现厌氧环境,随着好氧反应的进行,DO 逐渐升高,絮体内部过渡为好氧环境,这有利于聚磷菌(PAO)的生长,因此系统内富集了一定数量的 PAO。在每个周期的好氧反应初期都会出现少量的释磷现象,持续时间为 6~10 min,与此同时伴随着 ORP 的下降。图 7 为全程硝化与短程硝化的正磷酸盐浓度的变化。

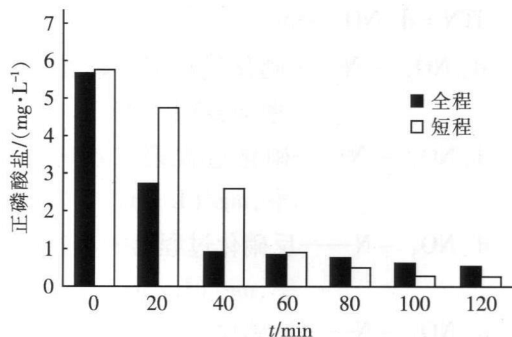


图 7 全程硝化与短程硝化的正磷酸盐浓度变化比较

Fig 7 Variations of $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ concentration during complete and shortcut nitrifications

从图 7 可以看出,无论是全程硝化还是短程硝化,曝气 60 min 后就基本上完成了吸磷过程。值得注意的是,全程硝化曝气最后阶段的 DO 已接近 2 mg/L,但是吸磷进行得并不完全,这段过度曝气的过程似乎影响了 PAO 的吸磷。但是在短程硝化过

程中,好氧后期的 DO 仍维持在 0.8 mg/L 的低水平,吸磷进行得相当完整,好氧反应结束时,水中几乎不存在正磷酸盐。另外,无论是全程硝化还是短程硝化,好氧进行到 60 min 时,基本都完成了吸磷反应,这说明好氧前期合成的 PHB 已经被分解完全。60 min 之后的 TN 浓度也几乎不变,只出现了轻微的下降趋势,这可能是由微生物的同化作用引起的。由于 60 min 之后 PHB 已消耗完毕,因此 SND 现象趋于消失,短程硝化的亚硝态氮积累率趋于稳定。这说明在短程硝化期间,亚硝态氮的生成速率和硝态氮的生成速率是稳定且成比例的,当不再有 SND 的反硝化作用时,两者的浓度比例保持稳定。

2.5 好氧硝化反硝化的动力学模型

为了更深入地分析全程硝化和短程硝化的异同,通过建立模型来考察硝化过程中各种含氮化合物的氧化还原速率情况。假设硝化过程以 $\text{NH}_4^+ - \text{N} \rightarrow \text{NO}_2^- - \text{N} \rightarrow \text{NO}_3^- - \text{N}$ 两步进行,反硝化过程以 $\text{NO}_3^- - \text{N} \rightarrow \text{NO}_2^- - \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ 两步进行,并且在硝化反硝化过程中各步骤的反应速率保持不变,忽略微生物的同化作用,则有:

$$d\text{NH}_4^+ - \text{N} = d_+ \text{NO}_2^- - \text{N} \quad (1)$$

$$d\text{NO}_2^- - \text{N} = d_+ \text{NO}_2^- - \text{N} - d_+ \text{NO}_3^- - \text{N} + d_- \text{NO}_3^- - \text{N} - d_- \text{NO}_2^- - \text{N} \quad (2)$$

$$d\text{NO}_3^- - \text{N} = d_+ \text{NO}_3^- - \text{N} - d_- \text{NO}_3^- - \text{N} \quad (3)$$

$$d\text{TN} = d_- \text{NO}_2^- - \text{N} \quad (4)$$

式中 $d_+ \text{NO}_2^- - \text{N}$ ——硝化过程第一步的反应速率, mg/(L · h)

$d_+ \text{NO}_3^- - \text{N}$ ——硝化过程第二步的反应速率, mg/(L · h)

$d_- \text{NO}_3^- - \text{N}$ ——反硝化过程第一步的反应速率, mg/(L · h)

$d_- \text{NO}_2^- - \text{N}$ ——反硝化过程第二步的反应速率, mg/(L · h)

在好氧反应过程中,硝化反应和吸磷反应是同时进行的,一般吸磷反应会比硝化反应率先结束,在硝化反应进行时,吸磷是否发生会对它产生影响。

对于进行吸磷的全程硝化来说, $d\text{NO}_2^- - \text{N} = 0$, 解上述方程组可得:

$$d_+ \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{NH}_4^+ - \text{N} \quad (5)$$

$$d_- \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{TN} \quad (6)$$

$$d\text{NH}_4^+ - \text{N} - d\text{TN} = d\text{NO}_3^- - \text{N} \quad (7)$$

对于吸磷结束的全程硝化来说, $d\text{NO}_2^- - \text{N} = 0$ 且 $d_- \text{NO}_2^- - \text{N} = 0$, 则有:

$$d_+ \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{NH}_4^+ - \text{N} \quad (8)$$

$$d\text{NH}_4^+ - \text{N} - d\text{TN} = d\text{NO}_3^- - \text{N} \quad (9)$$

$$d_- \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{TN} = 0 \quad (10)$$

对于进行吸磷的短程硝化来说, $d\text{NO}_3^- - \text{N} = 0$, 则有:

$$d_+ \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{NH}_4^+ - \text{N} \quad (11)$$

$$d_- \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{TN} \quad (12)$$

$$d_+ \text{NO}_3^- - \text{N} = d_- \text{NO}_3^- - \text{N} \quad (13)$$

对于吸磷结束的短程硝化来说, $d\text{NO}_3^- - \text{N} = 0$ 且 $d_- \text{NO}_2^- - \text{N} = 0$, 则有:

$$d_+ \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{NH}_4^+ - \text{N} \quad (14)$$

$$d_+ \text{NO}_3^- - \text{N} = d_- \text{NO}_3^- - \text{N} \quad (15)$$

$$d_- \text{NO}_2^- - \text{N} = d\text{TN} = 0 \quad (16)$$

3 结论

在曝气量一定的情况下,短程硝化的 DO 上升速率大于全程硝化的。

在反应条件相同时,全程硝化的氨氮降解速率大于短程硝化的。全程硝化的亚硝态氮浓度始终较低,而短程硝化的亚硝态氮浓度逐渐升高且增加速率保持稳定。全程硝化和短程硝化的硝态氮浓度都是从 20 min 后以恒定的速率增长。

全程硝化过程中,亚硝态氮的积累率先升高后逐渐下降;短程硝化中,亚硝态氮的积累率逐渐上升,在吸磷反应结束后,亚硝态氮积累率保持稳定。

参考文献:

- [1] Wu Changyong, Chen Zhiqiang, Liu Xiuhong, et al. Nitrification-denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater[J]. Biochem Eng J, 2007, 36(2): 87-92
- [2] 杨庆, 彭永臻. 中试规模的城市污水常、低温短程硝化反硝化[J]. 中国给水排水, 2007, 23(15): 1-3
- [3] Ruiz G, Jeison D, Rubilar O, et al. Nitrification - denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters[J]. Bioresour Technol, 2006, 97(2): 330-335

(下转第 15 页)

2006)推荐的硝化容积负荷相比, SAFTM池的硝化容积负荷较高。这是因为 SAFTM池的填料与 BAF的填料不同,且池体较深。

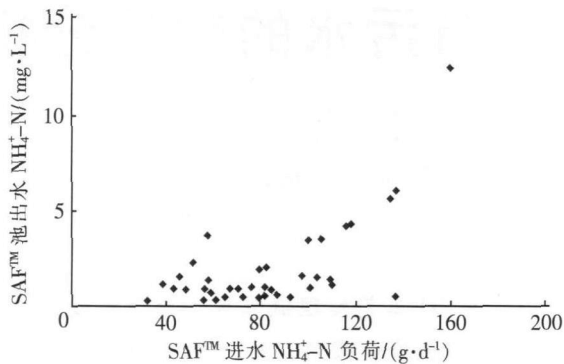


图 5 SAFTM池进水 NH_4^+ -N 负荷与出水

NH_4^+ -N 浓度的关系

Fig 5 SAFTM effluent NH_4^+ -N concentration vs influent NH_4^+ -N loading

3 结论

针对浙江北部某污水处理项目建立了包括淹没式前置反硝化生物滤池(SDFTM)、淹没式好氧滤池(SAFTM)和后置深床反硝化滤池(Denite[®])的中试系统,经过长达 5 个月的运行,结果表明系统出水水质能满足 GB 18918—2002标准的一级 A 排放标准

要求。在 Denite[®]反硝化滤池的进水中投加絮凝剂进行化学除磷,可使出水 TP(<0.5 mg/L)稳定达标排放。

参考文献:

- [1] 梅特卡夫和埃迪公司. 废水工程:处理与回用(第 4 版)[M]. 秦裕衍等译. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] deBarbadillo C, Lambert M, Parker D, et al. Denitrification filters: a comparison of manufacturers and review of performance, patent and bidding issues[A]. Proceedings of WEFTEC 2004[C]. New Orleans: WEFTEC, 2004.
- [3] Chen J, Zhou Y, Su Z, et al. Tertiary treatment of wastewater for reuse in China [A]. Proceedings of WEFTEC 2004[C]. New Orleans: WEFTEC, 2004.
- [4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [5] 金兆丰,余志荣. 污水处理组合工艺及工程实例[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

作者简介:钱勇(1964-),男,上海人,本科,高级工程师,研究方向为水污染控制。

电话:(021) 50101228

E-mail: stssam@163. com

收稿日期:2008-08-05

(上接第 10 页)

- [4] Dosta J, Gali A, El-Hadj T B, et al. Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite [J]. Bioresour Technol, 2007, 98 (11): 2065 - 2075.
- [5] Blackburne R, Yuan Z, Keller J. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing reactor treating domestic wastewater [J]. Water Res, 2008, 42 (8 - 9): 2166 - 2176.
- [6] Yang Qing, Peng Yongzhen, Liu Xiuhong, et al. Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (23): 8150 - 8164.
- [7] Lee Y, Oleszkiewicz J A. Effects of predation and ORP conditions on the performance of nitrifiers in activated sludge systems [J]. Water Res, 2003, 37 (17): 4202 - 4210.
- [8] Marsili-Libelli S. Control of SBR switching by fuzzy pattern recognition [J]. Water Res, 2006, 40 (5): 1095 - 1107.

作者简介:彭赵旭(1983-),男,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,研究方向为污水脱氮除磷技术。

E-mail: pengzhaoxu1983@163. com

收稿日期:2008-07-22