

SBR 工艺处理高质量浓度尿素废水短程硝化特性

李伟光¹, 闫立龙^{1,2}, 李娟¹, 傅文博¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 东北农业大学 资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

摘 要: 为实现短程脱氮技术处理高质量浓度尿素废水, 通过采用 SBR 工艺考察反应过程中 pH、曝气时间、尿素容积负荷对高质量浓度尿素废水短程硝化特性的影响. 结果表明: 用 SBR 工艺处理高质量浓度尿素废水效果稳定, 出水中含有大量的亚硝酸氮, 发生了短程硝化; 当 pH 在 7~10 的范围内时, 亚硝酸盐积累率均在 90% 以上; 在试验条件下, 曝气时间对短程硝化过程影响不大, 尿素水解反应成为限速步骤; 尿素容积负荷没有影响亚硝酸盐氮的积累率, 当进水尿素容积负荷控制在 $1.13 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下时, 能够获得较高的尿素去除率和氨氮转化率. 高浓度尿素废水处理中短程硝化脱氮过程更容易实现.

关键词: 尿素; 短程硝化; SBR; pH

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0367-6234(2009)02-0061-05

Short-cut nitrification characteristics in treating wastewater with high-concentration urea with SBR

LI Wei-guang¹, YAN Li-long^{1,2}, LI Juan¹, FU Wen-bo¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology Harbin 150090 China
2. School of Resource and Environment Northeast Agricultural University Harbin 150030 China)

Abstract In order to achieve nitrogen removal via nitrite directly in treating wastewater with high-concentration urea, the influences of pH value, aeration time and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ volume loading on the short-cut nitrification characteristics were investigated using SBR. The results showed the feasibility to treat wastewater with high-concentration urea by using SBR. Urea was converted into nitrite mostly in the effluent and then short-cut nitrification occurred. Controlling the pH value in the range of 7~10, the nitrification rate ($\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NO}_x^- - \text{N}$) of more than 90% was achieved. In the experimental conditions, aeration time had little effect on the nitrite accumulation, and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ hydrolyzation became the limit step. The $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ volume loading had no effect on the nitrite accumulation, but when it was controlled below $1.13 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, higher $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ removal rate and ammonium nitrogen transformation rate were obtained. It is easy to achieve nitrogen removal via short-cut nitrification in treating wastewater with high-concentration urea.

Key words urea; short-cut nitrification; sequencing batch reactor (SBR); pH

目前, 人们十分重视高效低耗生物脱氮工艺的开发, 近年来研究了许多污水脱氮新技术, 如 SHARON 工艺^[1]、厌氧氨氧化^[2]等, 这些工艺的共同特征是在实现短程硝化的基础上进行脱氮. 短程硝化在硝化阶段只将氨氮氧化为亚硝酸盐氮, 故可以节约 25% 的供氧量, 在反硝化阶段可以节约 40% 的有机碳源, 同时具有减少污泥产量

和占地面积等优点^[3]. 目前, 短程硝化反硝化脱氮技术更多用于氨氮废水的处理过程中, 而有关对高质量浓度尿素废水生物处理过程中短程硝化现象与特性的研究未见报道. 本文采用 SBR 工艺处理高质量浓度尿素废水, 针对试验过程中发生的短程硝化现象进行研究, 考察 pH、曝气时间及尿素容积负荷对短程硝化的影响, 以期的高质量浓度尿素废水处理工艺的优化奠定基础.

收稿日期: 2007-04-24

作者简介: 李伟光 (1962-), 男, 教授, 博士生导师.

1 试 验

1.1 试验装置

试验装置为 5 个相同的由有机玻璃制成的柱形 SBR 反应器 (R0~ R4), 反应器高 1000 mm, 内径 150 mm, 有效容积 14 L, 用砂质微孔曝气头进行布气, 沿反应器高度方向每间隔 250 mm 设取样口, 如图 1 所示. 试验装置设在某化工厂冷凝液泵房内.

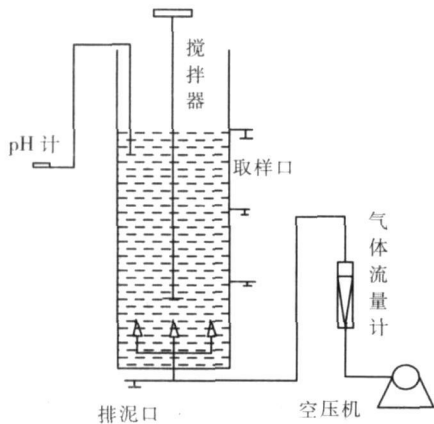


图 1 SBR 试验装置示意图

1.2 试验水质

试验用水取自该厂冷凝液出水, 其水质为: COD_{Cr} 1.09~ 36.4 mg/L, 氨氮, 0~ 1.53 mg/L, 亚硝酸氮, 0~ 3.26 mg/L, 尿素, 200~ 800 mg/L, pH 7.20~ 8.52 温度为 23~ 27 ℃. 试验水质具有低 COD_{Cr} 、低氨氮、高尿素的特点.

1.3 试验方法

接种污泥取自该厂污水处理厂回流污泥, 在 R0 反应器内经 50 d 的培养、驯化后, 将其转入各 SBR 反应器中, 使 R0~ R4 反应器内的污泥质量浓度均为 2800~ 3000 mg/L. 其污泥相关指标为: $MLVSS/MLSS=0.8$, 沉降比 15% ~ 25% .

试验中用时间控制 SBR 反应器的运行, 具体过程如下: 短时进水, 曝气时间为 8~ 12 h (根据试验需要, 调整曝气时间), 沉淀 1 h 排水 0.5 h, 其余时间闲置, 每天运行一个周期.

1.4 分析项目与方法

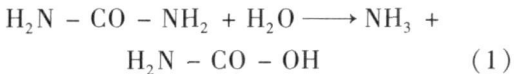
尿素: 二乙酰一肟法^[4]; 氨氮: 纳氏试剂比色法; 亚硝酸盐氮: N- (1- 萘基) - 乙二胺光度法; 硝酸盐氮: 紫外分光光度法; pH: pH S- 3C 精密 pH 计; 溶解氧: DO- 14P 型 DO 计.

2 结果与讨论

2.1 短程硝化现象的发生

采用生物法处理尿素废水过程中, 尿素在微

生物分泌的尿素氨基水解酶 (简称脲酶) 的作用下首先水解为 NH_3 和 CO_2 ^[5], 其反应如式 (1) ~ (4) 所示.



氨氮的产生为亚硝化菌提供了充足的底物, 使亚硝化过程成为可能. 在曝气时间为 8 h 的条件下, 研究了 R0 反应器出水中各形态氮 (尿素、氨氮、亚硝酸氮、硝酸氮) 质量浓度的变化, 其结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出, SBR 具有较好的尿素去除效果, 处理效果稳定, 在进水平均尿素质量浓度为 403.46 mg/L 的条件下, 出水尿素平均质量浓度为 56.00 mg/L, 尿素平均去除率为 86.06%, 说明 SBR 能够处理高质量浓度尿素废水; 出水中尿素最终转化产物主要以亚硝酸氮形式存在, 氨氮次之, 硝酸氮质量浓度最低, 其中 R0 反应器出水氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮的平均质量浓度分别为 33.31 mg/L、152.82 mg/L 和 9.20 mg/L, 在全部试验过程中, 亚硝酸氮质量浓度均高于硝酸氮质量浓度, 说明在反应器内发生了短程硝化现象.

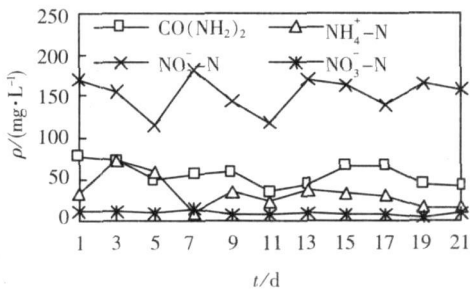


图 2 R0 反应器中各形态氮质量浓度的变化

2.2 pH 对短程硝化的影响

大量试验表明, 在生物硝化过程中, pH 是影响短程硝化的主要因素之一. 受化工厂实际生产稳定性的影响, 其排放污水存在 pH 变化的可能性. 在进水尿素质量浓度为 336~ 440 mg/L, 温度 23~ 27 ℃, 溶解氧大于 2 mg/L 的条件下, 通过 20 多天的试验运行, 考察了 pH 对尿素去除效果的影响.

试验过程如下: 取 R0 反应器内污泥, 平均分成 4 份 (保证污泥质量浓度同 R0 反应器), 分装于反应器 R1、R2、R3 和 R4 中. 由于化工冷凝液污水 pH 一般在碱性范围内, 试验中用 2 mol/L NaOH、2 mol/L NaHCO₃ 和 1:10 H₂SO₄ 将 R1 至

R4反应器内的 pH 依次调整为 7、8、9、10 曝气时间为 8 h 考察 pH 对各形态氮及短程硝化的影响,结果如图 3 所示。

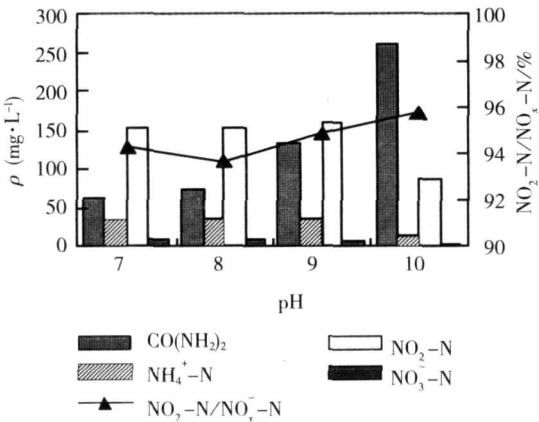


图 3 不同 pH 时各形态氮质量浓度的变化

从图 3 中可以看出,随着 pH 的升高,出水中的尿素质量浓度逐渐加大,在进水尿素质量浓度相同的条件下,R1 至 R4 反应器出水中的尿素分别为 62.23 mg/L、73.18 mg/L、133.71 mg/L 和 261.21 mg/L,说明 SBR 去除尿素的适宜 pH 范围为 7~8。同时从图 3 可以看出,4 个反应器中亚硝酸盐氮质量浓度最高,氨氮次之,硝酸盐氮质量浓度最低,亚硝酸盐氮质量浓度明显高于硝酸盐氮质量浓度,4 个反应器中均发生短程硝化现象,亚硝酸盐积累率($\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$)达到 90% 以上。一般以下几方面条件会形成亚硝酸盐的积累: 1) pH. Anthonisen^[6]等人研究认为,硝化细菌对游离氨和游离亚硝酸更为敏感,增加 pH 会增加游离氨,降低 pH 会增加游离亚硝酸,二者均会抑制硝化细菌活性;亚硝化菌适宜 pH 范围高于硝化菌,一般认为亚硝化菌适宜的 pH 范围为 7.0~8.5 而硝化菌适宜的 pH 范围为 6.0~7.5 在较高的 pH 条件下,硝化菌活性完全受到抑制,而亚硝化菌仍具有一定的活性,因此,高 pH 条件下,能够形成亚硝酸盐积累^[7,8]。2) 溶解氧^[9,10]。硝化细菌对限制溶解氧更为敏感^[11],较低的溶解氧更容易造成亚硝酸盐积累。3) 温度。亚硝化细菌和硝化细菌的最大生长速率不同。高温时,亚硝化细菌较硝化细菌具有更高的生长速率,高大文^[12]等人的研究表明,只有温度大于 28℃,利用温度实现的短程硝化反硝化工艺才能稳定运行。在本试验中,所具有的较高溶解氧(大于 2 mg/L)、较低的进水氨氮和亚硝酸盐氮(低于 4 mg/L)和较低的温度(20~27℃)等条件,均不利于亚硝酸盐积累,因此,较适宜的 pH 是出现亚硝酸盐积累的主要原因。

为进一步研究 pH 对短程硝化的影响,在试

验进行到第 8 d 时,分析了 R1 至 R4 反应器内 pH 随时间的变化规律,其结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,虽然进水 pH 不同,但在曝气 1 h 后测定 4 个反应器内的 pH 时发现,4 个反应器内的 pH 依次为 8.12、8.18、8.41、9.77,说明 SBR 反应器内具有很强的调节 pH 能力。从式(1)~(4)可以看出,1 分子尿素水解为 2 分子 NH_3 和 1 分子 CO_2 ,水解产物对 SBR 反应器内酸碱度有一定的调节作用,当 pH 小于 8 时, NH_3 对酸碱度的调节作用是主要的, NH_3 的产生会引起 pH 的升高,随着运行时间的延长,耗碱产酸的硝化反应发生,结果导致 pH 下降,表现为图中 R1 和 R2 反应器内 pH 经历了由低到高再到低的变化;当 pH 大于 9 时, CO_2 对酸碱度的调节作用成为主要因素,生成的 CO_2 和空气中的 CO_2 进入反应器,造成 R3 和 R4 反应器内的 pH 下降。从图 4 中还可以看出,在曝气 1 h 后,4 个反应器内的 pH 基本在 8 以上,高 pH 导致了反应器内亚硝酸盐的积累,这一结论与文献报道结果一致^[7,8]。

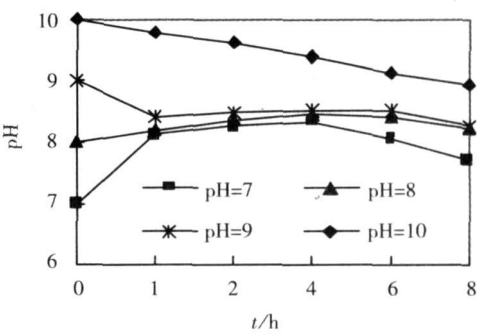


图 4 pH 随时间的变化

2.3 曝气时间对短程硝化的影响

曝气时间影响 SBR 的处理效能,在硝化系统中,长时间曝气可能会发生短程硝化向全程硝化转移的现象。为了说明各形态氮随时间的变化规律,在进水尿素质量浓度为 393.75 mg/L, COD 质量浓度为 35.7 mg/L,温度 26℃,pH=7 的条件下,对 R1 反应器内不同曝气时间下各形态氮及 pH 的变化进行了跟踪分析,结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,在此试验过程中,尿素质量浓度逐渐降低,亚硝酸盐质量浓度逐渐升高,二者表现出很好的相关性,而氨氮和硝酸盐质量浓度变化不大,曝气 8 h 后,出水尿素、氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐质量浓度分别为 96.08 mg/L、10.55 mg/L、146.49 mg/L 和 0.196 mg/L;随着曝气时间的延长,尿素质量浓度进一步降低,亚硝酸盐氮积累量逐渐加大,氨氮和硝酸盐质量浓度变化不大,均在 15 mg/L 以下。曝气 12 h 后,出水尿

素、氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮质量浓度为 16.33 mg/L、4.42 mg/L、176.24 mg/L 和 0.228 mg/L, 此时 R1 反应器对尿素的去除率为 95.85%。在此试验过程中 R1 反应器内始终发生短程硝化, 延长曝气时间, 短程硝化现象并没有消失。从图 5 中可以看出, 试验中并没有出现氨氮积累现象, 说明尿素水解产生的氨氮基本被同步转化, 此时尿素的水解反应为限速步骤, 分析其原因可能是进水中 COD_{cr} 质量浓度影响了尿素的去除速率(较图 1 在相同曝气时间 8 h 时, 此时尿素去除率为 75.60%, 降低了约 10%), 当其长期维持在很低水平时, 异养菌会大量流失, 导致尿素水解速率降低; 同时, 尿素水解过程中, 低 COD_{cr} 长时间(12 h)曝气, 因碳源缺乏, 不能为微生物正常生命活动提供充足的能量, 也会导致尿素水解速率下降, 直接表现为尿素去除率下降。有资料表明^[13], 尿素不能作为碳源, 只能作为氮源, 为此, 建议在用生物法处理高质量浓度尿素废水时, 进水中有机物需要维持一定水平, 关于进水有机负荷对 SBR 处理高质量浓度尿素废水过程中短程硝化的影响, 还有待于进一步研究。

2.4 尿素容积负荷对短程硝化的影响

尿素容积负荷影响 SBR 去除尿素的效能, 在 SBR 处理尿素废水过程中, 尿素容积负荷的增加可能会引起反应器内氨氮的积累, 进而对短程硝

化产生影响。通过增加尿素质量浓度来改变进水尿素容积负荷, 为防止低 COD_{cr} 对尿素水解过程的影响, 向反应器内添加了一定量的蔗糖, 使进水 COD_{cr} 变化范围为 84.37~100 mg/L。由于实际氨氮质量浓度为进水氨氮质量浓度与尿素水解产生的氨氮质量浓度之和, 反应器内理论氨氮质量浓度采用以下公式计算:

$$\rho_r = (\rho_{in, urea} - \rho_{out, urea}) \times 0.467 + \rho_{in, A}$$

其中 ρ_r 为理论氨氮质量浓度, mg/L; $\rho_{in, urea}$ 为进水尿素质量浓度, mg/L; $\rho_{out, urea}$ 为出水尿素质量浓度, mg/L; $\rho_{in, A}$ 为进水氨氮质量浓度, mg/L; 0.467 为尿素中氮元素的百分含量。尿素容积负荷的变化对短程硝化的影响结果见表 1。

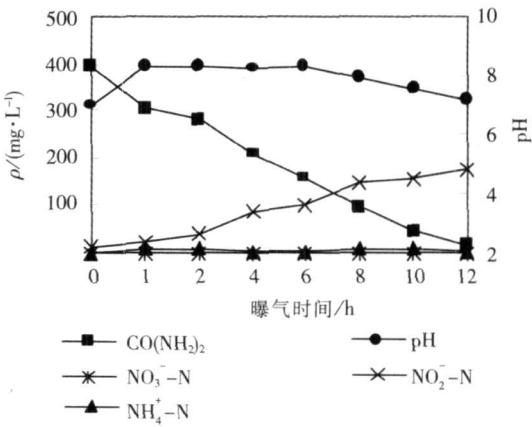


图 5 各形态氮及 pH 随时间的变化

表 1 尿素容积负荷对短程硝化的影响

CO(NH ₂) ₂				NH ₄ ⁺ -N			NO ₂ ⁻ -N 出水 mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N 出水 mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N / NO ₃ ⁻ -N %
负荷 kg·(m ³ ·d) ⁻¹	进水 mg·L ⁻¹	出水 mg·L ⁻¹	去除率 %	理论值 mg·L ⁻¹	出水 mg·L ⁻¹	转化率 %			
0.55	183.33	4.363	97.62	84.639	4.782	94.35	73.26	4.412	94.32
1.13	376.67	48.85	87.03	156.66	30.39	80.60	119.34	8.255	93.53
1.63	543.33	85.19	84.32	216.63	59.44	72.56	143.88	12.22	92.17
2.25	750.00	161.00	78.54	278.51	131.9	52.65	136.44	10.19	93.05

由表 2 可以看出, 随着尿素容积负荷的增加, 尿素和氨氮的去除率逐渐下降, 尿素容积负荷对尿素的去除效果和氨氮的转化效果影响较大, 但亚硝酸盐积累率几乎不受影响。在曝气时间一定, 当尿素容积负荷的增加即尿素质量浓度的增加时, 尿素水解菌难以将尿素完全水解, 表现为尿素去除率的下降; 同时, 在尿素水解不受限的条件下, 增加尿素容积负荷, 相当于增加进水氨氮质量浓度, 亚硝化菌难以完全转化氨氮, 导致出水氨氮累积和氨氮去除率下降, 当进水尿素容积负荷控制在 1.13 kg/(m³·d) 以下时, 能够获得较高的

尿素去除率和氨氮转化率。

3 结 论

- 1) 用 SBR 工艺可以处理高质量浓度尿素废水, 处理效果稳定, 且全部试验过程均有短程硝化现象发生, 在进水平均尿素质量浓度为 403.46 mg/L 的条件下, 出水尿素平均质量浓度为 56.00 mg/L, 尿素平均去除率为 86.06%。
- 2) SBR 工艺处理高质量浓度尿素废水能够在较宽 pH 范围内 (pH = 7~10) 发生短程硝化, 短程硝化的实现为低 COD_{cr} 高质量浓度尿素废

水处理工艺的优化奠定基础.

3) 在本试验条件下, 尿素水解成为 SBR 处理高质量浓度尿素废水的限速步骤, 为提高尿素去除率, 进水中有机物含量应维持一定水平.

4) 尿素容积负荷对亚硝酸盐积累率, 尿素去除效果、氨氮的去除效果影响较大, 当尿素容积负荷控制在 $1.13 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下时, 能够获得较高的尿素去除率和氨氮转化率.

参考文献:

[1] JETTEN M S M. Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system [J]. *Water SciTech*, 1997, 35(9): 171– 180

[2] JETTEN M S. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 22(5): 421– 437

[3] RU Z G, JELSON 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] 郑婕, 丁洪强. 二乙酰一肟法测定游泳池水中尿素的改进 [J]. *环境与健康杂志*, 2000, 17(4): 233, 241.

[5] ROBER A, BURN E, WAN Y Y, *et al*. Bacterial ureases in infectious diseases [J]. *Microbes and Infection*, 2000, 2: 533– 542

[6] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S,

et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. *Water Pollut Control Federation*, 1976, 48: 835– 843.

[7] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 控制 pH 实现短程硝化反硝化生物脱氮技术 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, 37(7): 1664– 1666

[8] SUTHERSAN S, GANCZARCEZYK J. Inhibition of nitrite oxidation during nitrification: Some observations [J]. *Water Pollut Res*, 1986, 21: 257– 262

[9] GARRIDO J M, BENTHUM van W A J, LOOS-DRECHT van M C M, *et al*. Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1997, 53: 168– 175.

[10] BERNET N, PENG D, DELGENE S J P, *et al*. Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor [J]. *Environ Eng*, 2001, 127: 266– 272

[11] JAYAMOCHAN S, OHGAKI S, HANKI K. Effect of DO on kinetics of nitrification [J]. *Water Supply*, 1988, 6: 141– 148

[12] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 短程硝化生物脱氮工艺的稳定性 [J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 63– 67.

[13] 马文漪, 杨柳燕. *环境微生物工程* [M]. 南京: 南京大学出版社, 1998

(编辑 刘 彤)

(上接第 60 页)

[2] 沈耀良. 曝气生物滤池工艺及运行控制 [J]. *水处理技术*, 2005, 30(7): 7– 10

[3] KENT T D, FITZPATRICK C S B, WILLIAMS S C. Testing of biological aerated filter (BAF) media [J]. *WatSciTech*, 1996, 34(3– 4): 363– 370

[4] 邱立平. 曝气生物滤池组合工艺特性及生活污水处理效能 [R]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士后研究报告, 2006

[5] YU Y, FENG Y, QIU L, *et al*. Effect of grain– slag media for the treatment of wastewater in a biological aerated filter [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4120– 4123

[6] HAN S, YUE Q, YUE M, *et al*. Effect of sludge– fly ash ceramic particles (SFCP) on synthetic wastewater treatment in an A/O combined biological aerated filter [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(6): 1149– 1155

[7] ROZIC M, STEFANONVIC S C, KURANJICA S. Ammonium nitrogen removal from water by treatment with clay sand zeolites [J]. *Wat Res*, 2000, 34(14): 3675– 3681.

[8] HE S, XUE G, KONG H. The performance of BAF using natural zeolite as filter media under conditions of low temperature and ammonium shock load [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(8): 291– 295.

[9] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. *水和废水监测分析方法* [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

[10] DELATOLLA R, BERK D, TUFENKJIN. Rapid and reliable quantification of biofilm weight and nitrogen content of biofilm attached to polystyrene beads [J]. *Wat Res*, 2008, 42(13): 3082– 3088

(编辑 刘 彤)