

单级自养脱氮生物膜 SBR 工艺的启动研究

方 芳, 郭劲松, 秦 宇, 罗本福, 杨国红
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 于生物膜 SBR 反应器中接种普通好氧活性污泥和厌氧污泥, 在温度为 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、pH 值为 7.5~8.5、DO 值为 0.8~1.0 mg/L 和 HRT 为 24 h 的条件下, 进行了处理中低浓度氨氮 (60~120 mg/L) 废水的单级自养脱氮工艺的启动研究。结果表明, 经过污泥驯化期、亚硝化选择期和污泥适应期三个较为典型的阶段后, 亚硝化率达到了 77%, 脱氮能力为 40%。异养菌被淘汰而自养型细菌开始富集时的特征污泥絮体为杆状, 而稳定的亚硝化系统建立并具一定自养脱氮功能时的特征污泥絮体则呈花瓣状。

关键词: 单级自养脱氮; 生物膜; SBR; 亚硝化

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)01-0058-04

Start-up Research of One-step Autotrophic Nitrogen Removal Process in SBR Biofilm Reactor

FANG Fang, GUO Jin-song, QN Yu, LUO Ben-fu, YANG Guo-hong
(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The start-up experiment was carried out in SBR biofilm reactor for the establishment of one-step autotrophic nitrogen removal process with the mid-low ammonia nitrogen concentration wastewater by the control of DO, HRT and temperature. The experimental results show that the stable ratio of nitrification and nitrogen removal achieves 77% and 40% respectively, under the conditions of temperature $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$, ammonia concentration 60 - 120 mg/L, DO 0.8 - 1.0 mg/L, pH 7.5 - 8.5 and hydraulic retention time 24 h, inoculating general aerobic active sludge and anaerobic sludge after sludge domestication step, nitrification choice step, sludge adapting step. When heterotrophic bacteria are washed out and autotrophic bacteria are accumulated, the characteristic sludge is bacilliform flocs. And when the nitrification system is set up and achieves some functions of autotrophic nitrogen removal, the characteristic sludge is petal-like flocs.

Key words: one-step autotrophic nitrogen removal; biofilm; SBR; nitrification

传统生物脱氮技术基于硝化—反硝化原理, 存在工艺流程长、回流能耗高和碳源需求量大等问题。近年来, 一些研究者报道了依靠自养细菌完成整个

脱氮过程的新型脱氮现象^[1], 但对自养脱氮机理认识的不足制约了该工艺的发展, 虽然国外 Delft 技术大学、Gent 微生物生态实验室和国内杨虹等^[2~6]在

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20050611010); 重庆市自然科学基金资助项目 (CSTC2005BB7266); 重庆大学骨干教师资助项目

工艺运行控制方面取得了一些成果,并认为自养脱氮可能是亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌在好氧和厌氧环境下分别完成亚硝化和反亚硝化的结果,但这些推论尚未得到证实,而且也未形成共识。2002 年 Schmidt 等^[7]发现通常被认为是专性厌氧的厌氧氨氧化菌与亚硝化单胞菌在限氧条件下能共存(属共生关系),这为自养脱氮工艺的研究提供了新的思路。

笔者利用生物膜 SBR 反应器进行了单级自养脱氮的启动研究,重点考察了污泥培养过程中 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的转化和系统污泥性状的变化,以便为进一步提高脱氮效果和进行机理分析打下基础。

1 材料和方法

1.1 试验装置与流程

方形 SBR 反应器(见图 1)由有机玻璃加工而成,有效容积为 30.1 L;反应器内置多面空心球填料,试验中期换为软性组合填料以强化微生物附着能力;通过恒温加热棒,控制水温在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$;内置低功率潜水搅拌机。

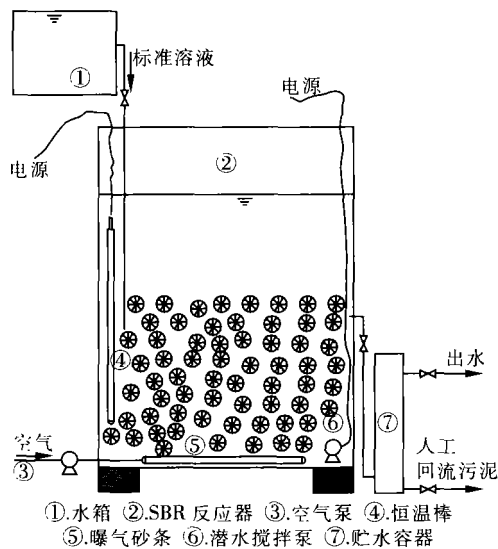


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of SBR reactor

1.2 试验用水与接种污泥

试验用水为人工配制的中低浓度氨氮废水,即在自来水中加入适量的 NH_4HCO_3 并控制氨氮浓度为 $60\sim 120\text{ mg/L}$;加入适量的 KH_2PO_4 使 N/P 约为 14;加入适量的 NaHCO_3 调节 pH 值至 $7.5\sim 8.5$;配制微量元素标准溶液(EDTA : 5.0 g/L , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 1.6 g/L , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 2.2 g/L , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 5.1 g/L , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 1.6 g/L , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.1 g/L , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 5.5 g/L , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 5.0 g/L),按 2 mL/L 投加微量元素标准溶液。人工配水水质如表 1 所示。

表 1 人工配水水质

Tab 1 Components of synthetic wastewater

项目	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
	COD	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	TP
数值	<20	60~120	<2	4~8

接种污泥取自重庆渝北城南污水处理厂曝气池的好氧污泥和唐家桥污水处理厂浓缩池的厌氧污泥,接种浓度为 3.8 gVSS/L 。

1.3 分析测试项目、方法与仪器

pH: Sension2 型便携式 pH/ISE 测量仪;悬浮固体(SS)和挥发性悬浮固体(VSS):标准重量法^[8];氨氮:纳氏试剂比色法;亚硝酸盐: N - 1 - 萘基 - 乙二胺比色法;总氮:过硫酸钾氧化 - 紫外分光光度法;COD:重铬酸钾 - 硫酸银氧化法;溶解氧:便携式溶氧仪。

2 试验结果与分析

生物膜 SBR 反应器采用连续曝气、间歇进出水方式运行,每周期换水两次,每次的换水量为反应器容积的 $1/2$,其出水经沉淀后污泥回流至反应器。根据文献[9、10]将 pH 值控制在 $7.5\sim 8.5$,水温控制在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$,HRT 为 24 h ,DO 值控制在 $0.8\sim 1.0\text{ mg/L}$ 。

在上述条件下反应器连续运行了 210 d,根据亚硝态氮的积累情况将整个培养过程划分为 3 个阶段,即污泥驯化期、亚硝化选择期和污泥适应期(见表 2)。

表 2 反应器运行情况

Tab 2 Experiment results in reactor

项目	污泥驯化期	亚硝化选择期	污泥适应期
运行时间 /d	1~40	41~120	121~210
进水氨氮 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	60~78	73~120	72~100
出水氨氮 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	11~42	25~52	15~30
出水亚硝氮 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1~41	10~40	40~57
出水硝态氮 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	6.0~39	3.0~48	1.6~20
出水 COD / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	380~15	15~12	15~12

2.1 污泥驯化期

前 40 d 为淘汰异养菌、富集自养菌的污泥驯化期,此间氨氮、亚硝态氮和硝态氮之间的转化见图 2。

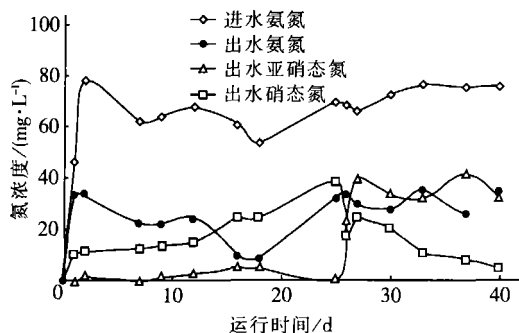


图 2 污泥驯化期氮的转化

Fig 2 Nitrogen transformation during sludge domestication

在不外加有机碳源、进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 约为 65 mg/L 的低负荷条件下,运行 7 d 后出水 COD 从初期的 380 mg/L 下降到 130 mg/L,这是由于接种污泥中占绝对多数的异养菌迅速消耗反应器内的有机污染物所致。8~12 d 时大量的异养菌开始自溶而释放出一定量的有机物质,因此出水 COD 值略有回升,在此阶段活性污泥絮体明显减小,出水也较为混浊,含有较多的微生物细胞残体。当系统运行至 27 d 时出水 COD 下降到 15 mg/L 左右,并在此后一直稳定在这一较低水平。

前 25 d,出水硝态氮浓度从 6.8 mg/L 逐渐上升到 38.9 mg/L,但亚硝态氮浓度仍在 1.5 mg/L 的较低水平。29~40 d 时出水硝态氮浓度逐渐下降至 5.55 mg/L,而亚硝态氮在 26~28 d 时出现陡然增加(其浓度达到了 35 mg/L),并在 29~40 d 时一直维持在 35 mg/L 左右。运行 18 d 后出水氨氮浓度从 35 mg/L 下降到 8.0 mg/L,氨氮去除率最高可达 78%;19~26 d 时出水氨氮浓度开始升高,在 27~40 d 时稳定地维持在 30 mg/L。

综上所述,在限制性供氧的条件下大量的异养型细菌逐渐失活,进而发生自溶直至被淘汰,而氨氧化菌(亚硝酸菌、硝酸菌等)开始增殖,这标志着污泥驯化期结束。

2.2 亚硝化选择期

41~120 d 时为“洗脱”硝酸菌、富集亚硝酸菌的亚硝化选择期,此间进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 73~120 mg/L。为改善系统的挂膜状况,50 d 时改换多面空心球填料为弹性 YJZH 软性组合填料。亚硝化选择期氮的转化情况见图 3。

在整个亚硝化选择期系统出水氨氮平均为 35 mg/L 且较平稳,氨氮平均去除率为 60%。出水

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度不太稳定,在 40~55 d 时从 30 mg/L 下降到 14 mg/L,亚硝态氮积累率从 77.8% 下降到 25.3%,至 65 d 时出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度又上升到 40 mg/L,对应的亚硝态氮积累率也升高到 79.4%;66~103 d 时出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度又从 40 mg/L 下降到 10.9 mg/L,随后在 120 d 前后重新达到 40.7 mg/L 的水平(亚硝态氮积累率为 65% 左右)。出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的变化刚好与亚硝态氮相反,当 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度降低时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度升高,当 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度回升时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度下降。亚硝化选择期内对总氮的去除率不高,40~100 d 时平均仅为 13%,101~120 d 时总氮去除率略有上升,平均为 22%。

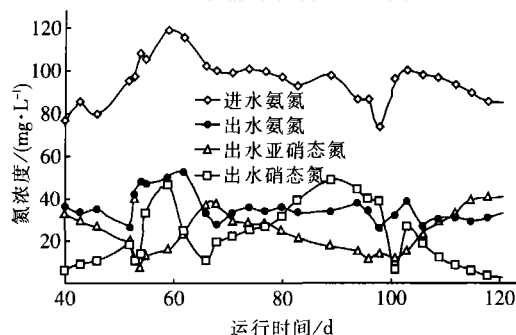


图 3 亚硝化选择期氮的转化

Fig 3 Nitrogen transformation during nitrification choice

在亚硝化选择期初期(40~55 d)亚硝态氮浓度上升而硝态氮浓度下降,这是由于在较低的溶解氧条件下,相对于亚硝酸菌而言硝酸菌对低 DO 的环境更敏感。但随着反应的持续进行,部分硝酸菌逐渐适应了低 DO 的环境,因此有部分亚硝态氮转化为硝态氮,出水亚硝态氮浓度略有下降。由于亚硝酸菌对溶解氧的亲合力较硝酸菌的大,在 56~120 d 时即抑制期过后,亚硝酸盐产率的成倍提高抵消了低 DO 环境对氨氧化速率降低的影响,而硝酸菌的产率或亚硝态氮氧化的速率并未提高,综合作用的结果导致了反应器中出现了亚硝态氮积累,因此实现亚硝态氮积累的关键是控制溶解氧。

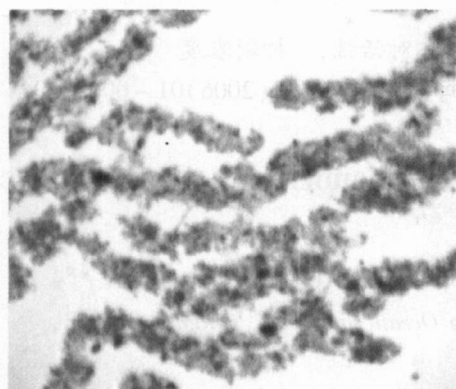
2.3 污泥适应期

121~210 d 时出水氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度均较为稳定,脱氮效果与亚硝化选择期相比有一定的提高,这段时间可视为亚硝化效果稳定期和活性污泥对自养脱氮环境的适应期。试验结果表明,出水氨氮浓度维持在 18 mg/L 的较低水平,对氨氮的去除率平均为 65.0%;出水亚硝态氮浓度较为稳定(平均为 45 mg/L),亚硝态氮的积累率约为

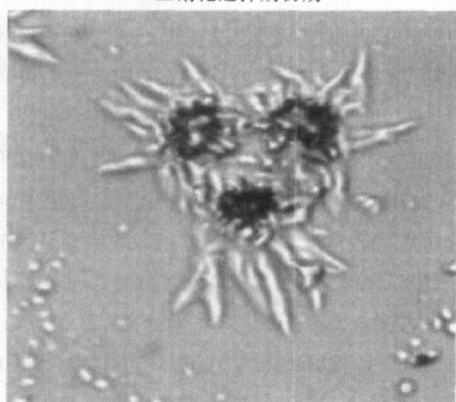
76.9%;出水硝态氮浓度保持在较低的水平(平均为 16.0 mg/L);对总氮的去除率在 175 d 后平均为 40%,剥离填料上的生物膜进行生物量的测定,系统 MLSS 在 650 mg/L 左右,MLVSS 约 460 mg/L,活性指标 (MLVSS/MLSS) 值约 0.72,系统污泥负荷平均为 0.20 kgNH₄⁺ - N / (kgMLSS · d)。从挂膜情况看, YJZH 软性组合填料较多面空心球填料更有利于微生物的附着。

3 系统污泥特征

接种污泥为好氧污泥和厌氧污泥的混合污泥,颜色偏黑,镜检显示污泥絮体较大,结构紧密,有大量钟虫、长颈虫等原生动物,同时存在轮虫和线虫。运行至 55 d 时即异养型细菌被淘汰而自养型细菌开始富集时,镜检显示系统内污泥以杆状絮体为主(见图 4),而在污泥适应期污泥絮体则主要呈花瓣状,并有大量的豆形虫、线虫等原生动物。



a. 亚硝化选择期初期



b. 污泥适应期

图 4 生物絮体镜检图

Fig 4 Micrograph of activated sludge

4 结论

① 在温度为 (30 ± 2) °C、pH 为 7.5~8.5、DO

为 0.8~1.0 mg/L 和 HRT 为 24 h 的条件下,单级自养脱氮工艺的启动可分为污泥驯化期、亚硝化选择期和污泥适应期 3 个阶段,亚硝化率达到了 76.9%,脱氮能力达到 40%。

② 异养菌被淘汰而自养型细菌开始富集时的特征污泥呈杆状,稳定的亚硝化系统建立并具一定自养脱氮功能时的特征污泥絮体为花瓣状。

参考文献:

- [1] Hippen A. Aerobic deammonification: a new experience in the treatment of wastewater[J]. Wat Sci Tech, 1997, 35(10): 111 - 120.
- [2] Sliekers A O, Derworth N, Gomez, *et al* Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. Water Res, 2002, 36(10): 2475 - 2482.
- [3] Sliekers A O, Third K A, Abma W, *et al* CANON and Anammox in a gas-lift reactor[J]. FEMS Microbiol Lett, 2003, 218(2): 339 - 344.
- [4] Michael Nielsen, Annette Bolmann, Olav Sliekers, *et al* Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor[J]. Microbiology Ecology, 2005, 51(2): 247 - 256.
- [5] Xiaodi Hao, Joseph J Heijnen, Mark C M Van Loosdrecht Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification - ANAMMOX biofilm process[J]. Water research 2002, 36(19): 4839 - 4849.
- [6] 杨虹, 李道棠, 朱章玉. 全程自养脱氮新技术处理污泥脱水液的研究[J]. 环境科学, 2001, 22(5): 105 - 107.
- [7] Ingo Schmidt, Olav Sliekers Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria-competitors or natural partners? [J]. Microbiology Ecology, 2002, 39: 175 - 181.
- [8] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 (第 3 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [9] Alicia V Quinlan Optimum temperature shift for nitrobacter winogradskyi effect of dissolved oxygen and nitrite concentration[J]. Wat Res, 1994, 28(28): 2561 - 2566.
- [10] Fdz - polanco F. Temperature effect on nitrifying bacteria activity in biofilms: activation and free ammonia inhibition[J]. Wat Sci Tech, 1994, 30(11): 121 - 130.

E - mail: xiduo@tom.com

收稿日期: 2005 - 08 - 15