

常温条件下短程硝化反硝化生物脱氮影响因素的研究*

支霞辉¹ 丁峰² 彭永臻³ 马鲁铭¹

(1. 同济大学环境学院, 上海 200092; 2. 青岛理工大学环境学院, 山东 青岛 266033;

3. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要 试验采用 SBR 工艺研究了不同盐度、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、pH 和温度等因素对含盐废水短程硝化反硝化的影响。发现在 20~25 °C, pH>8.5 条件下, 通过提高进水氨氮浓度可以使亚硝化率 $[\text{NO}_2^- / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)]$ 达到 90% 以上。实验证明, 亚硝酸菌有较高的耐盐性, 能在高盐环境中保持良好的活性。

关键词 短程硝化反硝化 常温 亚硝化率

The study of shortcut nitrification-denitrification at normal temperature Zhi Xiahui¹, Ding Feng², Peng Yongzhen³, Ma Luming¹. (1. Environmental Institute, Tongji University, Shanghai 200092; 2. Environmental Institute, Qingdao Technological University, Qingdao Shandong 266033; 3. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract: Several parameter which included salinity, pH, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and temperature were studied to evaluate their effects to the shortcut nitrification-denitrification in the treatment of salinity wastewater with SBR process. It is found that under the condition of temperature at 20~25 °C and pH>8.5, the average rate of nitrosation $[\text{NO}_2^- / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)]$ is above 90% depending increasing the concentration of influent ammonia. The result indicated that nitrosomon have strong endurance to salinity and can keep nicer activity in the environment containing highly-concentrated salt.

Keywords: Shortcut nitrification-denitrification Normal temperature Rate of nitrosation

当反硝化以 NO_3^- 为电子受体时, 生物脱氮过程称为全程硝化反硝化; 当以 NO_2^- 为电子受体时, 称为短程硝化反硝化。其标志是由稳定且高效的亚硝酸盐的积累。影响亚硝酸盐积累的主要因素有游离氨(FA)浓度、DO、温度、pH、污泥龄及盐度等^[1~3]。生物硝化的适宜温度为 20~30 °C。当温度超过 25 °C, 硝化反应速率降低, 而亚硝化反应速率增大^[4]。SHARON 工艺认为实现短程硝化反硝化的温度应控制在 30~35 °C^[5], 对于大量的城市污水来说, 如常温低氨污水, 要使其升温、保持温度, 动力消耗巨大。因此, 研究常温条件下短程硝化反硝化生物脱氮的影响因素, 对于降低实际工程中动力消耗具有重要的现实意义。

1 材料与方法

1.1 实验装置

采用两个小型 SBR 反应器(见图 1), 有效容积 12 L。顶部进水, 底部设有排泥管; 曝气管位于反应器的底部, 内设砂头曝气装置; 侧部设数个取样管, 阀门控制, 兼做排水管。

1.2 分析项目及监测方法

COD_{Cr} 采用重铬酸甲法; 氨氮采用纳氏试剂光度法; 硝酸盐采用酚二磺酸光度法; 亚硝酸盐采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; MLSS 采用重量法; pH 采用 pH 计(德国 WTW); DO 采用 DO 测定仪。

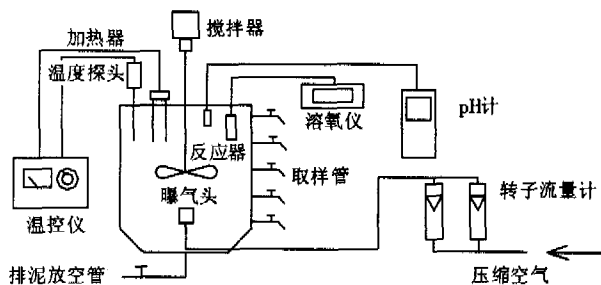


图 1 SBR 反应器示意图

2 结果与讨论

实验采用青岛某小区生活污水, 氨氮为 50~150 mg/L, COD_{Cr} 为 400~900 mg/L, 用 NaOH 调节 pH。活性污泥接种自城市污水处理厂二沉池回流污泥, MLSS 为 3 000~5 000 mg/L, 污泥培养驯化期一个月左右。

第一作者: 支霞辉, 女, 1976 年生, 博士研究生, 主要从事水污染控制领域的研究。

* 国家“863 计划”资助项目(No. 2003AA601010-05)。

2.1 温度对短程脱氮的影响

温度对亚硝化菌氧化氨氮的饱和常数和亚硝酸菌反应速率的影响可用式(1)和式(2)^[6,7]表示:

$$K_N = 10^{(0.051T - 1.158)} \quad (1)$$

$$\mu_{N, \max} = 0.47e^{0.098(T-15)} \quad (2)$$

式中: T 为温度, $^{\circ}\text{C}$; K_N 为硝化反应饱和常数, mg/L ; $\mu_{N, \max}$ 为 $T^{\circ}\text{C}$ 时亚硝化菌最大比增长速率, d^{-1} 。

由式(2)可知,随着温度的提高,亚硝化菌最大比反应速率也越大。研究了 pH 为 8.5、 DO 为 2~3 mg/L 、 MLSS 为 4 500 mg/L 条件下,进水氨氮为 80~85 mg/L ,温度分别为 20、25、28、30、35 $^{\circ}\text{C}$,氨氮的降解和亚硝酸盐的积累情况见图 2 和图 3。由图 2 可知,30 $^{\circ}\text{C}$ 和 35 $^{\circ}\text{C}$ 时氨氮 2 h 内已经降解了 80% 以上,4~5 h 基本降解完全;25 $^{\circ}\text{C}$ 和 28 $^{\circ}\text{C}$ 氨氮降解速度基本相同,6 h 去除率均达到 80%;20 $^{\circ}\text{C}$ 时氨氮降解速度较慢,6 h 去除率仅为 50% 左右。说明在常温下(25 $^{\circ}\text{C}$ 左右),氨氮降解仍然能取得较为理想的结果。

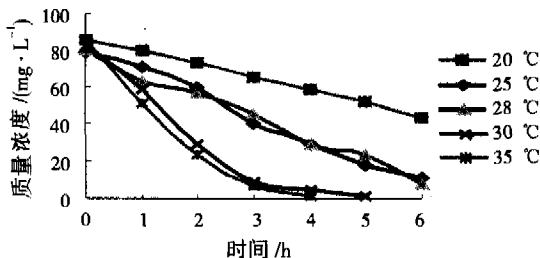


图2 不同温度下氨氮浓度变化曲线

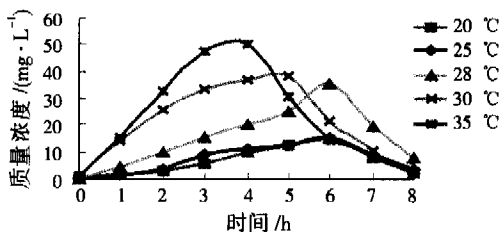


图3 不同温度下亚硝酸盐浓度变化曲线

由图 3 可知,亚硝酸盐的积累有了明显差异。30 $^{\circ}\text{C}$ 和 35 $^{\circ}\text{C}$ 时系统内亚硝化速率明显提高,亚硝酸盐的积累量加大,4~5 h 内硝化结束,反硝化时间 3 h 以上;25 $^{\circ}\text{C}$ 和 28 $^{\circ}\text{C}$ 时硝化时间为 6 h,反硝化在 2 h 内完成。可见提高反应温度($>30^{\circ}\text{C}$),虽然可以促使亚硝酸菌生殖,在硝化阶段结束后积累大量亚硝酸盐,但也相应地延长了反硝化时间。常温下(25 $^{\circ}\text{C}$)硝化反硝化的时间分配较为理想,而较低温度下(20 $^{\circ}\text{C}$),6 h 氨氮的降解不完全,所以亚硝酸盐的积累量也较少。由此可得出结论,亚硝酸菌对高氨氮、高 pH 的废水水质有极强的适应性,即使在常温条件下,氨氮的去除率和亚硝酸盐的积累率都能达到 80% 以上。

2.2 盐度对短程脱氮的影响

实验采用的含盐废水为海水和生活污水按不同的比例进行配制。通过逐渐添加海水的方法,研究了盐度对亚硝酸菌和硝酸菌生长活性的影响。

活性污泥经过培养驯化阶段,亚硝酸菌已经对低盐度水质有了适应性,逐步开始增加海水的含量。海水添加比例为 10%、15%、20%、30%、40%、50%、60%、70% (体积分数)。试验研究了 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 pH 为 8.5~9.0、进水氨氮为 80 mg/L 时,不同含盐量对短程脱氮的影响。

由图 4 可知,随着盐度的增加,去除率有所增加。说明高氨氮浓度、高 pH 的水质情况下,亚硝酸菌在充分适应含盐废水时,耐盐性逐步得到提高。

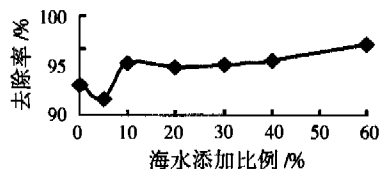


图4 含盐量对氨氮去除率的影响

由图 5 可知,硝化过程中氨氮的降解速度随着含盐量的增加有所加快,含海水 50% 的废水 2 h 氨氮去除率达到 50% 以上,4 h 氨氮去除率达到 80% 以上。由图 6 可知,随着含盐量的增加,亚硝酸盐的积累也逐步增加,亚硝化率提高。但反硝化阶段由于积累的亚硝酸盐较多,反硝化时间也就越长。说明含盐量的提高对氨氮的降解与亚硝酸盐的积累有促进作用。

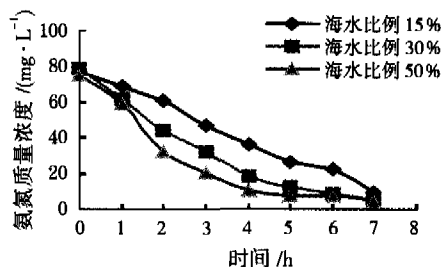


图5 含海水 15%、30%、50% 氨氮降解对比

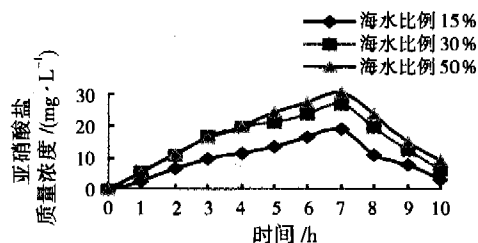


图6 不同海水比例亚硝酸盐的浓度变化

2.3 常温下 pH 对短程脱氮的影响

pH 是亚硝酸硝化的重要因素。研究表明,硝酸菌生长的最佳 pH 为 7.4~8.3,而亚硝酸盐的最佳 pH 则高于 8^[8]。利用亚硝酸菌和硝酸菌的最佳 pH 不同,控制混合液中 pH 就能控制硝化类型及硝化

产物^[9]。实验研究了 25℃, 进水氨氮 68 mg/L、进水 pH 分别为 8.68 和 7.16 时, 系统内氨氮与亚硝酸盐的变化, 见图 7 和图 8。

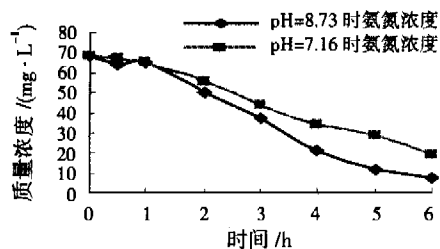


图 7 氨氮与 pH 的变化曲线

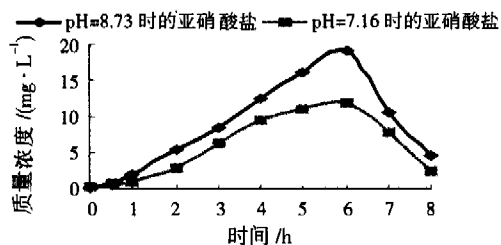


图 8 不同 pH 浓度下亚硝酸盐浓度增长曲线

进水 pH 为 8.73 时氨氮的去除率为 88%，硝化结束后亚硝酸盐为 19.5 mg/L；进水 pH 为 7.16 时氨氮的去除率为 70%，硝化结束后亚硝酸盐为 11.85 mg/L，说明高 pH 有利于亚硝酸菌的生长，造成亚硝酸盐的积累。

图 9 为一个运行周期内，氨氮降解与 pH 变化的关系图。pH 变化能反应氨氮降解速率，pH 变化幅度越大，氨氮降解越快；反之则相反。图 9 中没有给出反硝化阶段的氨氮和 pH 的变化曲线，因为在反硝化中氨氮与 pH 的变化不存在数值上的关系。利用 pH 的变化规律，可以实现短程硝化反硝化过程的自动控制。

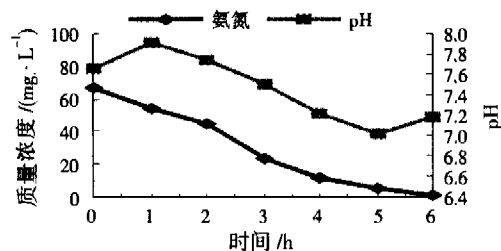


图 9 氨氮与 pH 的变化曲线

2.4 常温条件下进水氨氮对短程脱氮的影响

分子态游离氨(FA)对硝化作用有明显的抑制性。硝化杆菌属比亚硝化单胞菌属更易受 FA 的抑制^[10,11]。由 FA 浓度的计算公式可知^[12,13]，进水氨氮的浓度直接影响短程硝化反硝化的进程以及硝化阶段结束后系统内的亚硝酸盐的积累。图 10 是 25℃、pH 为 8.5 时，不同进水浓度氨氮去除率的比较。由图 10 可知，进水氨氮浓度越高，氨氮的去除率也越高。高氨氮废水的 FA 含量也较高，而 FA 是影

响亚硝酸菌活性及增殖的直接因素。

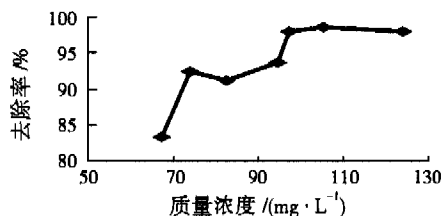


图 10 不同进水浓度下氨氮去除率的比较

图 11 和图 12 是 25℃、pH 为 8.5 时，不同进水氨氮浓度下，运行周期内氨氮的降解与亚硝酸盐的积累情况。在较低进水氨氮浓度时，硝化 5~6 h，反硝化 2 h；在较高进水氨氮浓度时，硝化 6~7 h，反硝化 3 h 以上。说明提高进水氨氮浓度虽然可以促使亚硝酸菌生殖，但也相应延长了反硝化时间，随着反应的进行，亚硝酸菌对废水水质产生适应性，经过一段时间的培养，硝化时间将缩短，运行周期的反应时间也相应缩短。

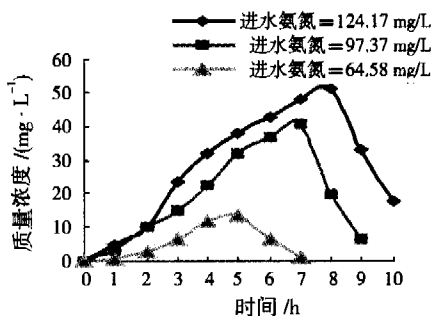


图 11 不同进水氨氮浓度下亚硝酸盐的变化对比

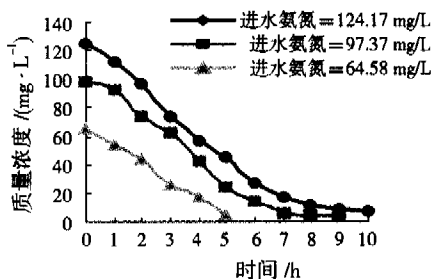


图 12 不同进水氨氮浓度下氨氮的降解对比

3 结论

(1) 亚硝酸菌比硝酸菌更适应高温环境，但常温下(20~25℃)，通过提高进水氨氮浓度和 pH 可以实现短程硝化反硝化。

(2) 在废水的短程脱氮生物处理过程中，适当的增加盐度将有助于增强亚硝酸菌的活性，增加硝化阶段亚硝酸盐的积累，缩短反应时间，有利于短程硝化反硝化的维持。

(3) pH 变化不大的情况下，增加生活废水的进水氨氮浓度会提高亚硝酸盐的积累率，延长反应时间。

(下转第 278 页)

次在污染区的自然环境和地理条件下筛选放射性修复植物,最后重点解决植物“小、慢、少”的瓶颈问题。瓶颈问题的解决应着重研究农艺学的改进和菌根真菌的共生。一些农业措施^[2]可以促进植物对放射性核素的吸收,农艺学的改进对强化植物吸收具有重要的作用。一方面,我国放射性污染多处于恶劣的地理环境,菌根真菌具有增加植物抗盐碱胁迫的功能,在荒山荒地、侵蚀地、草原、盐碱地和矿区等建立起植被或实现造林过程中必然发挥重要的作用,因此有必要作为重点研究的方向;另一方面,研究者之间能否进行技术合作,就修复植物本身的修复能力进行统一的评估,在筛选中建立开放的植物数据库,这是个值得探讨的问题。

参考文献

- 李 槐. 喻名德勇闯罗布泊禁区. 解放军报(网络版), 2003-06-04(9)
- Zhu Y G, Shaw G. Soil contamination with radionuclides and potential remediation. *Chemosphere*, 2000, 41:121~128
- Dushenkov S. Trends in phytoremediation of radionuclides. *Plant and Soil*, 2003, 249: 167~175
- Dushenkov S, Mikheev A, Prokhnovsky M, et al. Phytoremediation of radiocesium-contaminated soil in the vicinity of Chernobyl, Ukraine. *Environ. Sci. & Tech.*, 1999, 33: 469~475
- Dushenkov S D, Vasudev Y, Kapulnik D, et al. Removal of U from water using terrestrial plants. *Environ. Sci. & Tech.*, 1997, 37: 3 468~3 474
- Fulbright H H, Schwirian-Spann A L, Jerome K M, et al. Status and practicality of detritiation and tritium reduction strategies for environmental remediation. Aiken SC: Westinghouse Savannah River Company, 1996
- Groudev S N, Spasova I I, Georgiev P S. In situ bioremediation of soils contaminated with radioactive elements and toxic heavy metals. *Int. J. Miner Process*, 2001, 62: 301~308
- 曾学云, 吴群河. 重金属污染土壤植物修复基本机理及其发展方向. 环境污染与防治(网络版), www.zjepc.com, 2005-04-20/2005-05-23
- Fuhrmann M, Mitch M L, Stephen D, et al. Uptake of cesium-137 and strontium-90 from contaminated soil by three plant species: application to phytoremediation. *J. Environ. Qual.*, 2002, 31: 904~909
- Entry J A, Watrud L S, Reeves M. Influence of organic amendments on the accumulation of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from contaminated soil by three grass species. *Wat. Air & Soil Pollut.*, 2001, 126: 385~398
- Entry J A, Watrud L S, Reeves M. Accumulation of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from contaminated soil by three grass species inoculated with mycorrhizal fungi. *Environ. Pollut.*, 1999, 104: 449~457
- Entry J A, Emmingham W H. Sequestration of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from soil by seedlings of *Eucalyptus tereticornis*. *Can. J. Forest Res.*, 1995, 25: 1 044~1 047
- 史建君, 赵小俊, 陈 晖. 水生植物对水体中放射性铯的富集动态. 上海交通大学学报(农业科学版), 2002, 20(1): 38~41
- Zhu Y G, Smolders E. Plant uptake of radiocesium: a review of mechanisms, regulation and application. *J. Experim. Bot.*, 2000, 51(351): 1 635~1 645
- Huang J W, Blaylock M J, Kapulnik Y, et al. Phytoremediation of U-contaminated soils: role of organic acids in triggering U hyperaccumulation in plants. *Environ. Sci. & Tech.*, 1998, 32: 2 004~2 008
- Venek T. Radiophytoremediation from laboratory to field application. In: 17th WCSS, Thailand, 2002, 8: 502
- 唐世荣. 超积累植物在时空、科属内的分布特点及寻找方法. 农村生态环境, 2001, 17(4): 56~60
- 赵文虎, 徐世明, 候兰欣, 等. 农作物食用部分中⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs含量的早期预报-对⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs具有高浓集植物的筛选. 中国核科技报告, CNIC-01021, 1995
- Broadley M R, Willey N J. Differences in root uptake of radiocesium by 30 plant taxa. *Environ Pollut.*, 1997, 97 (1~2): 11~15
- Nisbet A F, Woodman R F M. Soil-to-plant transfer factors for radiocesium and radiostromium in agricultural systems. *Health Physics*, 2000, 78(3): 279~288
- 唐世荣, 郑洁敏, 陈子元, 等. 六种水培的苋科植物对¹³⁴Cs的吸收和积累. 核农学报, 2004, 18(6): 474~479
- Massas I, Skarlou V, Haidouti C. Plant uptake of ¹³⁴Cs in relation to soil properties and time. *J. Environ. Radioact.*, 2002, 59: 245~255
- Soudek P, Podracká E, Vágner M, et al. ²²⁶Ra uptake from soils into different plant species. *J. Radioanal. & Nucl. Chem.*, 2004, 262(1): 187~189
- Smith, Charles J A, Kramer, et al. Removal of metals from contaminated substrates by plants. US, 6657106. 2003-12-02
- Negri M C, Hinchman R R, Wozniak J B. Capturing a mixed contaminant plume: tritium phytoevaporation at Argonne National Laboratory's area 319. Argonne IL: Argonne National Laboratory, 2000
- 骆永明. 强化植物修复的整合诱导技术及其环境风险. 土壤, 2000, 32(2): 57~61
- 朱永懿, 杨俊诚, 陈景坚. 中国对¹³⁷Cs在农业环境中行为的研究进展. 中国核科技报告, CNIC-01118, 1997
- 朱永懿, 杨俊诚, 陈景坚, 等. 降低农作物中¹³⁷Cs污染水平的农业措施研究. 中国核科技报告, CNIC-01301, 1997
- 铁 铮. 我国植被修复研究获重大进展. 科技日报, 2006-01-26(9)

责任编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2005-05-23)

(上接第256页)

参考文献

- 袁林江, 彭党聪, 王志盈. 短程硝化一反硝化生物脱氮. 中国给水排水, 2000, 16: 29~31
- 王志盈, 刘超翔, 袁林江. 高氨浓度下生物硫化床内亚硝化过程的选择特性研究. 西安建筑科技大学学报, 2000, (3): 1~7
- 施永生. 亚硝酸型生物脱氮技术. 给水排水, 2000, 11: 21~23
- Collivignarelli C, Bertanza G. Simultaneous nitrification-denitrification processes in activated sludge plants: performance and applicability. *Wat. Sci. Tech.*, 1994, 40(4~5): 87~194
- Oussama T. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Wat. Res.*, 1989, 23(11): 1 383~1 388
- 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术. 北京: 建筑工业出版社, 1998
- Ralf S. The impact of organic matter on nitric oxide formation by nitrosomonas europaea. *Arch. Microbiol.*, 1992, 158: 439~443
- Benthum W A J. Nitrogen removal using nitrifying biofilm growth and denitrifying suspended growth in a biofilm airlift suspension reactor coupled with a chemostat. *Wat. Res.*, 1998, 32: 2 009~2 018
- 潘桂珉, 陈凤岗, 金承基, 等. 煤气废水亚硝化型硝化研究. 水处理技术, 1994, 8: 230~235
- 方 士, 李筱焕. 高氨氮味精废水的硝化/反硝化脱氮研究. 环境科学学报, 2001, (1): 79~83
- 赵宗升, 刘鸿亮, 李炳伟, 等. 高浓度氨氮废水的高效生物脱氮途径. 中国给水排水, 2001, (5): 24~28
- 陈际达, 陈志胜, 张光辉, 等. 含氨废水亚硝化型硝化的研究. 重庆大学学报, 2000, 5: 74~76
- Hyungseok Y. Nitrogen removal synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated. *Wat. Res.*, 1999, 33(1): 145~154

责任编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2005-06-27)