

控制 pH 实现短程硝化反硝化生物脱氮技术

高大文^{1,2}, 彭永臻^{2,3}, 王淑莹³

(1. 东北林业大学 森林资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150040, E-mail: gdw@tsinghua.edu.cn;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要: 采用序批式活性污泥法, 在温度为 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下, 通过控制反应器内初始 pH 为 7.8~8.7 开发了一种新型短程硝化生物脱氮工艺. 试验结果表明: 经过 25 d 的运行, 曝气结束时出水中主要以亚硝酸盐为主, 硝酸盐氮在 4 mg/L 以下, 亚硝酸盐累积率达 90% 以上; 在整个硝化期间游离氨 (FA) 质量浓度都在 0.52~4.72 mg/L, 均在抑制硝酸菌活性的阈值范围内. 因此, 控制 pH 实现短程硝化反硝化生物脱氮工艺的机理是利用反应体系内的高 pH 和高游离氨浓度对硝酸菌产生抑制, 从而在硝化过程中产生亚硝酸盐积累.

关键词: 生物脱氮; SBR; 短程硝化反硝化; 游离氨

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2005)12-1664-03

Nitrogen removal from wastewater via shortcut nitrification – denitrification achieved by controlling pH

GAO Da-wen^{1,2}, PENG Yong-zhen^{2,3}, WANG Shu-ying³

(1. College of Forest Resources and Environment, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China, E-mail: gdw@tsinghua.edu.cn; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
3. School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: A novel technology for nutrient removal from wastewater was developed using the sequencing batch reactor (SBR) activated sludge process. Nitrogen removal can be achieved at $28 \pm 1^\circ\text{C}$ via shortcut nitrification and denitrification by controlling the pH value at 7.8–8.7. The experimental results indicated that nitrite was the main element in the effluent when aeration was ended after twenty – five days, that nitrate was less than 4 mg/L, and that the nitrosation rate ($\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NO}_x^- - \text{N}$) was more than 90%. In addition, as free ammonia (FA) concentration was always at 0.52–4.72 mg/L during nitrification, it would inhibit the nitrite oxidizers. So the shortcut mechanism achieved in nitrification – denitrification by controlling the pH value is that using the inhibition of the nitrite oxidizers to raise pH value and free ammonia results in accumulation of the nitrite.

Key words: biological nitrogen removal; SBR; shortcut nitrification and denitrification; free ammonia

短程硝化反硝化生物脱氮工艺与以往传统生物脱氮方法的根本不同是它在硝化阶段只将氨氮氧化为亚硝酸盐氮, 造成亚硝酸盐积累, 然后直接进入反硝化阶段. 在曝气阶段可以节约 25% 因为供氧而消耗的能源, 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

省等优点^[1~3]. 研究人员通过控制 pH 发现了亚硝酸盐积累^[4,5]. 因此, 控制 pH 大小将有利于实现短程硝化反硝化生物脱氮工艺. 本文利用这一特点, 通过控制反应器内初始 pH 去实现短程硝化过程. 由于反应初始条件是在全程硝化基础上进行试验的, 因此, 在控制 pH 的同时, 还应控制排泥, 使反应器内硝酸菌的量逐渐减少, 亚硝酸菌逐渐累积并成为优势菌种.

1 试验

试验装置为 SBR 反应器^[6]. 所用废水取自某

收稿日期: 2004-03-09.

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (50138010), 黑龙江省自然科学基金资助项目 (E0230).

作者简介: 高大文 (1967-), 男, 副教授, 博士;

彭永臻 (1949-), 男, 教授, 博士生导师.

豆腐加工场排放的黄泔水, COD 质量浓度在 10 000 ~ 15 000 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在 25 ~ 75 mg/L. 为便于研究, 试验用自来水对黄泔水进行稀释, 并根据试验投加一定量氯化铵来保证反应器内含有较高的氨氮浓度. 分析方法均按照国家环境保护局发布的标准方法^[7]. 文中给出的试验结果都是经过几个运行周期试验得出重现性很好的试验数据.

2 结果和分析

2.1 短程硝化的实现

在保证反应器内混合液初始碱度充足的前提下, 通过投加 NaOH 水溶液使反应器内初始 pH 始终保持在 7.8 ~ 8.7. 为区别通过控制温度实现的短程硝化工艺^[8], 试验温度为 $28 \pm 1^\circ\text{C}$. 又因为试验起始阶段硝酸菌含量较多, 因此, 为使反应器内亚硝酸菌占有优势, 在试验进行到 7 月 17 日时安排了一次排泥, 排泥量大约占总污泥量的 47% 左右. 在此试验条件运行 25 d 时, 曝气结束时出水中主要以亚硝酸盐氮为主, 硝酸盐氮在 4 mg/L 以下, 亚硝酸盐累积率达 90% 以上, 结果见图 1.

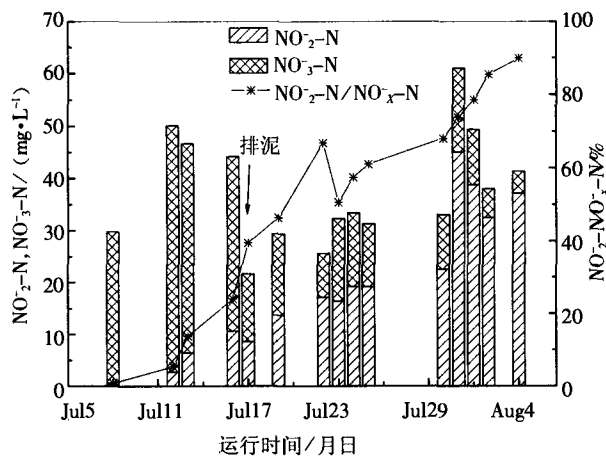


图 1 曝气结束时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度和 $\text{NO}_2^- - \text{N} / \text{NO}_x^- - \text{N}$ 的变化 (控制 pH = 7.8 ~ 8.7)

由图 1 可以看出, 当反应器初始 pH 控制在 7.8 ~ 8.7 时, 随着运行天数的增加, 曝气结束时出水中亚硝酸盐氮的含量逐渐增高, 硝酸盐氮的含量逐渐下降, 反应器内亚硝酸盐氮累积率由运行起始阶段的 5% 最后升高到 90% 以上. 当 7 月 17 日排泥时, 由于硝化菌 (包括亚硝酸菌和硝酸菌) 大量流失, 造成曝气结束时出水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度锐减, 结合图 2, 此时出水中仍含有许多氨氮 (23.6 mg/L, 这也间接说明污泥排放使硝酸菌和亚硝酸菌的量减少了. 但从亚硝酸盐累积率来看, 此时亚硝酸盐累积率有一个突跃, 升高的速率在整个试验过程中最大, 由此说明高

pH 对硝酸菌的抑制要大于亚硝酸菌. 因此, 通过提高反应器内混合液初始 pH, 结合排泥能够有效的获得短程硝化反硝化脱氮过程.

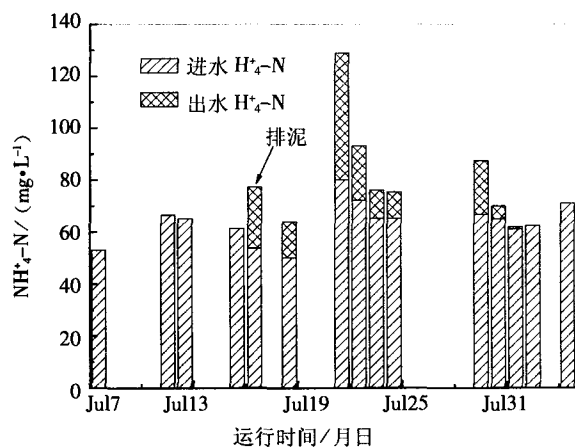
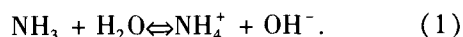


图 2 曝气前后进、出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的变化 (控制 pH = 7.8 ~ 8.7)

由图 2 可见, 反应起始阶段, 由于没有排泥, 反应系统含有大量硝化菌 (其中硝酸菌的量要大于亚硝酸菌, 结合图 1), 使得硝化比较完全, 当曝气结束时, 出水中基本检测不到氨氮浓度. 但随着排泥, 曝气结束时出水中的氨氮浓度有所提高, 排泥当天曝气结束时出水中氨氮浓度就升高到 23.6 mg/L 左右, 由于排泥使活性污泥中硝化菌群数量减少是造成这一结果的主要原因. 随着试验的继续进行, 曝气结束时出水中氨氮浓度逐渐减少, 试验进行到 20 d 时, 曝气结束时出水中氨氮浓度下降到 0.8 mg/L 左右. 引起这一变化的主要原因是此期间没有排泥, 在进水氨氮底物充足的情况下, 使得亚硝酸菌的数量增加, 提高了硝化效率. 7 月 22 日曝气结束时出水中氨氮浓度突然升高是由进水氨氮浓度突然增加所致.

2.2 pH 及游离氨对短程硝化的影响

pH 对形成亚硝酸盐积累的原因主要有两方面: 一方面是亚硝酸菌本身生长需要有合适的 pH 环境, 另一方面是由于高 pH 下游离氨的生成, 从而抑制了硝酸菌的活性. 目前, 对适合于亚硝酸菌生长的最佳 pH 尚无定论, 普遍认为, 硝酸菌适宜的 pH 为 6.0 ~ 7.5; 而亚硝酸菌适宜的 pH 为 7.0 ~ 8.5^[9]. 另外, 许多研究者发现游离氨浓度的大小是形成亚硝酸盐积累的又一重要原因^[10]. 而 pH 对氨的形态有重大影响, 其反应式如下:



游离氨的浓度可按式求得^[11]:

$$C_{\text{FA}} = \frac{17}{14} \times \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}] \times 10^{\text{pH}}}{K_b / K_w + 10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

式中: C_{FA} 为游离氨质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_b 为氨

的离解常数, $K_b = 10^{-9.24}$ (20 °C); K_w 为水的离解常数, $K_w = 0.69 \times 10^{-14}$ (20 °C); $K_b/K_w = e^{(6344/(273+T))}$. 由此可见, pH 不仅对硝化菌的生长有影响, 而且还影响游离氨浓度, 从而影响硝化细菌的活性和硝化类型.

游离氨对硝酸菌活性的抑制可以用选择性抑制机理来解释, 即硝化基质浓度超过硝酸菌的转化利用阈值, 而低于亚硝酸菌的转化利用阈值. 其代表性理论是 Anthonisen 的选择性抑制学说^[12]. Anthonisen 在研究中发现: 游离氨对两类硝化细菌的抑制作用(毒性)不同, 硝酸菌对游离氨的敏感性要高于亚硝酸菌, 并就 C_{FA} 对两类硝化细菌的抑制浓度阈值开展了研究, 试验结果显示 0.6 mg/L 的 C_{FA} 几乎就可以全部抑制硝酸菌的活性, 从而使亚硝酸盐氮的氧化受阻, 出现亚硝酸盐积累; 而对亚硝酸菌只有当 $C_{FA} > 5$ mg/L 时才会对其活性产生影响, 达到 40 mg/L 才会严重抑制亚硝酸盐氮的形成. 因此, 以选择性抑制学说为基础, 通过控制 pH, 使反应器内 C_{FA} 抑制硝酸菌而不抑制亚硝酸菌, 从而使亚硝酸菌成为反应器内的优势菌种, 可以实现短程硝化脱氮工艺.

利用亚硝酸菌的最适宜 pH 环境和游离氨的选择性抑制理论实现了短程硝化反硝化脱氮工艺. 通过在线检测硝化过程 pH 的变化, 得知本工艺硝化阶段的 pH 在 7.5 ~ 8.1, 符合亚硝酸菌最佳适宜值 (pH = 7.0 ~ 8.5). 因此, 试验中获得的亚硝酸盐积累首先与亚硝酸菌最佳生长 pH 环境有关. 其次根据式(2)算出一个反应周期硝化阶段不同取样点的游离氨浓度, 并绘出游离氨浓度随曝气时间的变化曲线, 见图 3. 由图 3 可以看出, 整个硝化期间 C_{FA} 在 0.52 ~ 4.72 mg/L, 均在抑制硝酸菌活性的阈值范围内, 同时, 随着硝化反应的进行, 游离氨浓度逐渐减小, 最后水中基本检测不到游离氨, 表示硝化反应已基本结束.

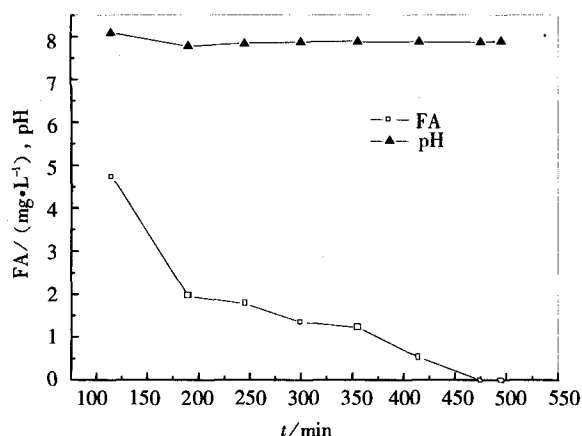


图3 硝化期间 pH 和游离氨随曝气时间的变化

3 结 论

1) 通过控制反应器内初始 pH 为 7.8 ~ 8.7, 温度为 28 ± 1 °C 的条件下, 成功地实现了短程硝化反硝化生物脱氮工艺. 经过 25 d 的运行, 曝气结束时出水中主要以亚硝酸盐氮为主, 硝酸盐氮在 4 mg/L 以下, 亚硝酸盐累积率达 90% 以上.

2) 整个硝化期间 C_{FA} 在 0.52 ~ 4.72 mg/L, 均在抑制硝酸菌活性的阈值范围内. 研究结果与 Anthonisen 提出的选择性抑制学说相一致.

参考文献:

- [1] 方 士, 李筱煊. 高氨氮味精废水的亚硝化/反亚硝化脱氮研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 79-83.
- [2] RUIZ G, JEISON 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.
- [3] HAN D W, CHANG J S, KIM J. Nitrifying microbial community analysis of nitrite accumulating biofilm reactor by fluorescence in situ hybridization[J]. Wat Sci Tech, 2003, 47(1): 97-104.
- [4] VILLAVARDE S, GARCÍA-ENCINA P A, FDZ-POLANCO F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters[J]. Wat Res, 1997, 31(5): 1180-1186.
- [5] VILLAVARDE S, F Fdz-polanco and P. A. Garcia. Nitrifying Biofilm Acclimation to Free Ammonia in Submerged Biofilters. Start-Up Influence[J]. Wat Res, 1999, 34(2): 602-610.
- [6] 高大文, 彭永臻, 王淑莹, 等. 利用 ORP 和 pH 控制豆制品废水的处理过程[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(6): 647-650.
- [7] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 246-286.
- [8] 高大文, 彭永臻, 潘 威. SBR 法短程硝化-反硝化生物脱氮工艺的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 1-4.
- [9] 孙振世, 柯 强, 陈英旭. SBR 生物脱氮机理及其影响因素[J]. 中国沼气, 2001, 19(2): 16-19.
- [10] ABELING U, SEYFRID C F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite[J]. Wat Sci Tech, 1992, 26(5/6): 1007-1015.
- [11] 唐光临, 孙国新, 徐楚韶. 亚硝化反硝化生物脱氮[J]. 工业水处理, 2001, 21(11): 11-13.
- [12] 孙英杰, 张隽超, 胡跃城. 亚硝酸盐型硝化的控制途径[J]. 中国给水排水, 2002, 18(6): 29-31.

(编辑 姚向红)