

前置反硝化生物脱氮工艺实现亚硝酸氮积累的试验研究

吴学蕾¹, 陈伦强¹, 彭永臻^{1*}, 王亚宜², 王璞¹

(1. 北京工业大学水环境恢复重点实验室, 北京 100022; 2. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014)

摘要:通过试验实现了前置反硝化工艺亚硝酸氮的积累, 从温度、pH 值、游离氨(FA)浓度、污泥龄、溶解氧(DO)浓度等几个影响亚硝酸氮积累的主要因素逐一分析. 采用中试装置在常温条件下处理实际生活污水. 在试验开始阶段 DO 浓度维持在 0.5 mg/L, 出现了亚硝酸氮的积累, 随后提高 DO 浓度到 1.5 mg/L 以上, 亚硝酸氮积累现象随之消失, 最后又降低系统中的 DO 浓度到 0.5 mg/L 附近, 亚硝酸氮积累现象再次出现, 由此得出 DO 是实现亚硝酸氮积累的关键因素. 试验发现有效地控制 DO 浓度在 0.5 mg/L 可实现亚硝酸氮比较持久稳定的积累.

关键词:前置反硝化; 生物脱氮; 亚硝酸氮积累; 溶解氧浓度

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)12-2472-05

Experimental Study of Nitrite Accumulation in Pre-Denitrification Biological Nitrogen Removal Process

WU Xue-lei¹, CHEN Lun-qiang¹, PENG Yong-zhen¹, WANG Ya-yi², WANG Pu¹

(1. Key Laboratory of Beijing Water Environment Recovery, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. School of Architectural Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: It was realized nitrite accumulation in a pilot-scale pre-denitrification process at normal temperature. The influence factors, temperature, pH, FA and DO, for nitrite accumulation were analyzed. The nitrite was accumulated in the beginning time with the DO kept at 0.5 mg/L, however the phenomenon of nitrite accumulation was vanished when the DO increased to 1.5 mg/L. At last the nitrite accumulation was resumed when DO reduced to 0.5 mg/L. So it could be obtained that DO was the main factor to realize nitrite accumulation in the study. It was found that it was possible to keep stable and high nitrite accumulation effectively control DO at 0.5 mg/L.

Key words: pre-denitrification; biological nitrogen removal; nitrite accumulation; DO

A/O 生物脱氮工艺的主要特点是将反硝化反应器放置在系统之首, 故也称为前置反硝化生物脱氮工艺, 它是目前应用比较广泛的 1 种生物脱氮工艺^[1]. 与其他生物处理工艺一样, A/O 工艺本身也存在不足, 如运行能耗高、脱氮效率低以及运行不稳定的缺点.

Voets 等^[2]在 1975 年发现在生物脱氮硝化过程中亚硝酸积累的现象, 提出了短程硝化反硝化生物脱氮工艺. 短程硝化反硝化与传统硝化反硝化生物脱氮相比, 具有许多优点, 如在硝化过程中, 可节省约 25% 的耗氧量, 从而降低运行能耗; 在反硝化过程中可节省反硝化所需碳源大约 40%, 在 C/N 一定的情况下可提高总氮去除率并降低污泥生成^[3]. 本实验重点论述了如何实现 A/O 工艺的亚硝酸氮积累, 研究其主要影响因素, 并分析系统的处理效果.

1 材料与方法

A/O 生物脱氮系统主要由合建式缺氧-好氧推

流反应器和竖流沉淀池组成, 模型采用透明有机玻璃制作, 其结构如图 1 所示. 合建式反应器总有效容积为 300L, 其中缺氧区占 25%, 好氧区占 75%. 为了模拟推流运行状态, 将反应器沿池长分 8 格, 缺氧区 2 个格, 好氧区 6 个格. 缺氧区通过机械搅拌器的搅拌使反应器内的活性污泥与进水底物、回流污泥和回流硝化液充分混合. 好氧区由空压机供气, 采用烧结砂头作为微孔曝气器, 溶解氧(DO)浓度通过气体流量计和阀门控制.

试验启动污泥为高碑店污水处理厂二沉池的污泥, 所用原水为北京工业大学家属区的生活污水, 原水的 C/N 较低, 约为 3~4. 进水 COD 为 100~300 mg/L, 总氮(TN) 为 90~110 mg/L, NH₃-N 为 80~

收稿日期: 2005-12-22; 修订日期: 2006-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(50478040); 国家自然科学基金-国际(地区)重大合作项目(50521140075); 北京市重点实验室开放项目

作者简介: 吴学蕾(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

100 mg/L, pH 为 7.2~7.6. 生活污水由蠕动泵计量进入反应器反应, 经沉淀池沉淀获得处理水. 回流污泥量和硝化液回流量由蠕动泵计量控制, 污泥回流比基本在 0.75, 硝化液回流比在 2.0 左右.

检测分析的项目有 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、

pH、DO、氧化还原电位(ORP)等. COD 采用兰州连华科技 5B-3 型快速测定仪; $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂光度法; NO_3^- 采用麝香草酚分光光度法; NO_2^- 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; pH 及 DO 采用 WTW Oxi 330i 测定仪测定.

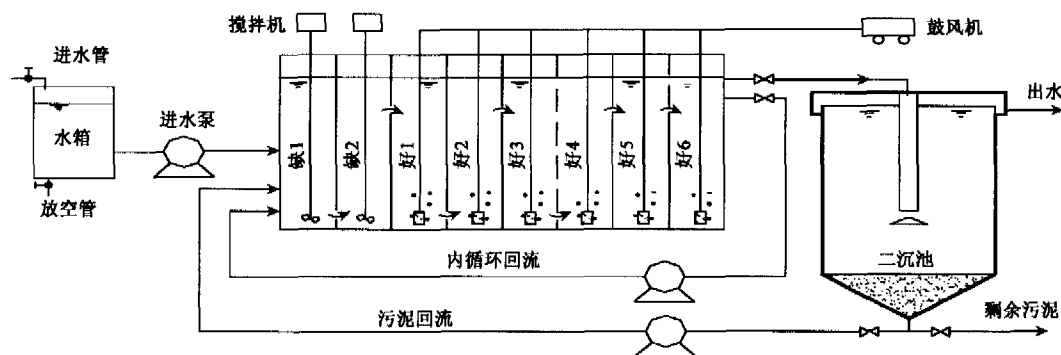


图 1 A/O 工艺试验模型装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment of A/O process

2 结果与讨论

试验过程中反应器内污泥浓度 (MLSS) 为 3 000~4 000 mg/L, 进水 COD 负荷为 0.17~0.28 kg/(kg·d), $\text{NH}_3\text{-N}$ 负荷为 0.05~0.09 kg/(kg·d), 系统处理出水 $\text{COD} \leq 50$ mg/L. 进水 pH 为 7.2~7.6, SRT 维持在 15d 左右, DO 浓度在 0.2~3.0 mg/L 间变化, DO 的具体控制见图 4.

图 2 所示为在试验阶段反应器内 NO_2^- 浓度和 NO_3^- 浓度的变化情况以及亚硝酸氮的积累率情况. 亚硝酸氮积累率的计算公式: 亚硝酸氮积累率 (%) = (亚硝酸氮浓度 × 100) / (亚硝酸氮浓度 + 硝酸氮浓度), 其中浓度单位均采用 mg/L.

在试验初期, 即 0~10d, 系统处在启动阶段, 硝酸氮与亚硝酸氮的浓度大体相当, 但当进入第 10d 后亚硝酸氮的浓度有显著提高, 与此同时硝酸氮的浓度急剧下降到 2 mg/L 左右, 并且直到 50d 时亚硝酸氮在反应器内仍保持着在数量上的绝对优势, 在此阶段实现了亚硝酸氮的积累. 反应进行到 50d 以后硝酸氮的浓度有很大提高, 而亚硝酸氮的浓度随之下降到 3 mg/L 左右. 而在 83d 时亚硝酸氮的浓度逐步升高, 伴随着硝酸氮浓度的降低.

试验启动初期亚硝酸氮的积累率从不足 30% 升到 60% 左右, 随后有 1 个小的回落, 这主要是由于系统刚刚建立, 反应器内环境条件尚不稳定. 在第

10d 到第 20d 的时间内亚硝酸氮的积累率从 50% 迅速提高到 90% 以上, 形成了亚硝酸氮的积累. 在第 40d 时亚硝酸氮的积累率开始下降, 第 50d 后亚硝酸氮的积累率仅为 20%. 随后, 虽然亚硝酸氮的积累率在第 60d 前后有所上升, 但仍没有超过 30%. 第 80d 后亚硝酸氮的积累率大幅升高, 试验末期亚硝酸氮的积累率已经基本稳定在 80% 以上.

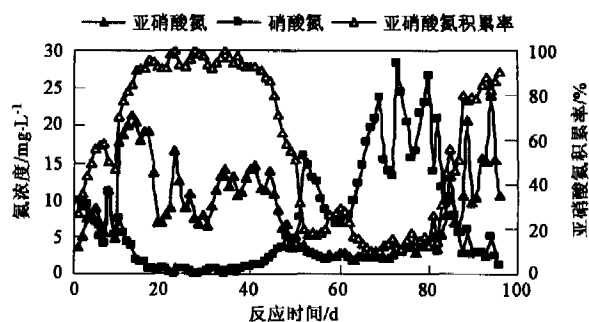


图 2 亚硝酸氮和硝酸氮浓度以及亚硝酸氮积累率随时间变化曲线

Fig. 2 Concentration of nitrite and nitrate, nitrite accumulation rate at different period

影响亚硝酸氮积累的因素很多, 如温度、pH 值、游离氨 (FA)、泥龄、溶解氧 (DO) 浓度等^[4]. 在下面的讨论中将对上述影响因素逐一分析亚硝酸氮积累现象的成因.

2.1 反应器内水温对系统实现亚硝酸氮积累的影响

试验中没有采取加热措施,水温在 20~25℃ 之间变化,随着时间的递增水温有所增加,这主要是由于试验时间从春天开始到夏天结束,也就是说水温仅是环境温度的反映。

生物硝化反应在 5~45℃ 内均可进行,适宜温度为 20~35℃,一般低于 15℃ 硝化速度降低,但低温对硝化产物及亚硝酸氮菌和硝酸菌的活性影响不同,12~14℃ 下活性污泥中硝酸菌活性受到更严重的抑制,出现 HNO_2 积累;通常情况下 15%~30% 范围内硝化过程形成的亚硝酸可完全被氧化成硝酸。温度超过 30℃ 又出现 HNO_2 积累^[5]。本试验中的水温属于常温范围,不会出现亚硝酸积累的现象,可见,本试验中的温度不是构成亚硝酸氮积累的因素。

2.2 pH 值对亚硝酸氮积累的影响

pH 值对硝化反应有很大的影响,硝酸菌和亚硝酸菌有着不同的适宜 pH 值。亚硝酸氮生成速度在 pH 值 8.0 附近达到最大;而硝酸氮生成速度在 pH 值 7.0 附近达到最大。所以混合体系中的亚硝酸菌和硝酸菌的最适宜 pH 值为 8 和 7 附近^[5]。在研究中通常利用两者最适宜 pH 值不同,控制混合液中的 pH 值,实现亚硝酸氮的积累。

试验中 pH 值始终在 7.2~7.6 之间,该 pH 值范围不是亚硝酸菌的最适宜范围。恰恰相反是硝酸菌的适宜范围。试验初期 pH 值在 7.4~7.6 之间,随后降到 7.2~7.4 左右, pH 值经历了由高到低的过程,这与反应器内实现亚硝酸氮积累现象时间基本吻合,但该 pH 值范围是不能被认为有利于亚硝酸菌的生长而不利硝酸菌的生长。因此,试验中的 pH 值也不是构成亚硝酸氮积累的关键因素。

2.3 游离氨(FA)对实现亚硝酸氮积累的影响

氨态氮在溶液中的存在形式受 pH 值影响较大,分别以分子态(FA)和离子态形式存在,FA 浓度可按以下公式计算^[6]:

$$\text{FA} = \frac{17}{14} \times \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}] \times 10^{\text{pH}}}{K_b / K_w + 10^{\text{pH}}} \\ = \frac{1.214[\text{NH}_4^+ - \text{N}] \times 10^{\text{pH}}}{e^{[6.324/(273+T)]} + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中: K_b 为氨的解离常数; K_w 为水的解离常数。

可见游离氨浓度和 pH 值紧密相关,同时也受氨氮浓度和反应温度的综合影响,图 3 所示的为好氧第 1 格室的游离氨浓度及亚硝酸氮积累率。随着

pH 值的提高,游离氨(FA)浓度增加,对硝化反应不利。硝化反应是产酸过程,所以随着好氧格数的递增格室内 pH 值逐渐降低,游离氨浓度也随之下降,所以重点分析了好氧区第 1 格室的 FA 浓度。游离氨对硝酸菌和亚硝酸菌均有抑制作用,但是硝酸菌对 FA 浓度更为敏感。据报道,游离氨浓度为 0.6 mg/L 时就可以抑制硝酸菌的活性,从而使亚硝酸氮氧化受阻,出现亚硝酸氮的积累。只有当游离氨浓度达到 5 mg/L 以上时才会对亚硝酸菌产生影响,当达到 40 mg/L 时才会严重抑制亚硝酸菌的活性^[7,8]。

图 3 所示游离氨(FA)浓度在反应期间基本介于 0.2~0.8 mg/L 之间,平均值为 0.41 mg/L,在如此低的 FA 浓度下不会对硝酸菌有抑制作用。如图 3 所示当好氧区第 1 格室 FA 值高时,亚硝化率反而较低,而好氧区第 1 格室 FA 值低时,亚硝化率反而较高。所以本试验中的 FA 浓度并不是影响亚硝酸氮积累的主要因素。

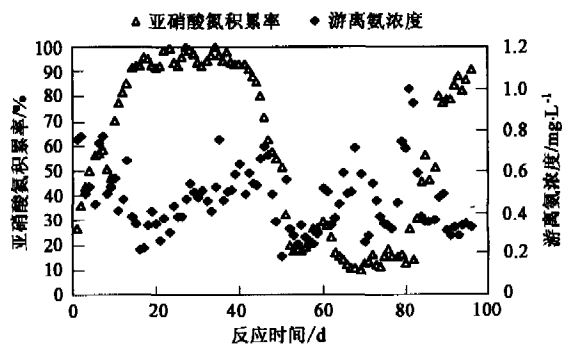


图 3 好氧第 1 格室的游离氨浓度及亚硝酸氮积累率

Fig. 3 FA concentration in the first aerobic zone and nitrite accumulation rate

2.4 污泥龄对亚硝酸氮积累的影响

$\text{NH}_3\text{-N}$ 比 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的氧化速率快,并且亚硝酸菌的世代周期比硝酸菌的世代周期短,因此在以前的研究中通常通过缩短水力停留时间(HRT),使泥龄介于亚硝酸菌和硝酸菌的最小停留时间之间,系统中硝酸菌逐渐被冲洗掉,亚硝酸菌成为优势菌属,从而实现亚硝酸氮的积累。试验表明,HRT 小于 3h 就可以实现亚硝酸氮的积累^[9]。

本试验中的 HRT 为 8h,并且通过排泥来控制污泥龄(SRT)在 15d 左右,此值大于硝酸菌的世代时间。这一泥龄不会造成亚硝酸氮的积累,可以判定本试验中的污泥龄不是构成亚硝酸氮积累的主要影响因素。

2.5 溶解氧(DO)浓度对亚硝酸氮积累的影响

溶解氧浓度是控制亚硝酸氮积累的关键参数之一. Hananki^[10]等在基质 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 80 mg/L 的情况下, 将氧控制在 0.5 mg/L 时积累的亚硝酸氮浓度达到了 60 mg/L.

在低 DO 条件下, 亚硝酸菌和硝酸菌的增殖速率均下降, 但是亚硝酸菌对于有限溶解氧的竞争力强于硝酸菌, 补偿了由于低溶解氧所造成的代谢活动下降, 使得整个硝化阶段中氨氮氧化没有受到明显影响, 而亚硝酸氮大量积累^[11].

溶解氧浓度对硝化菌比增殖速率的影响可由下式表示^[12]:

$$\mu_{\text{硝化}} = \mu_A \frac{S_{\text{NH}}}{K_{\text{A,NH}} + S_{\text{NH}}} \cdot \frac{S_{\text{O}}}{K_{\text{A,O}} + S_{\text{O}}} \quad (2)$$

式中: $\mu_{\text{硝化}}$ 为硝化菌的比增殖速率, 即单位生物量的增殖速率, $dX_A/dt/X_A$, X_A 为硝化菌浓度, h^{-1} ; μ_A 为硝化菌的最大比增殖速率, h^{-1} ; $K_{\text{A,NH}}$ 为氨氮的饱和常数, 为当 $\mu_{\text{硝化}} = 1/2\mu_A$ 时的氨氮浓度, 也称之为半速率常数, mg/L; $K_{\text{A,O}}$ 为溶解氧饱和常数, mg/L; S_{NH} 为硝化过程中的氨氮浓度, mg/L; S_{O} 为硝化过程中的 DO 浓度, mg/L.

由式(2)可知, 当环境中溶解氧浓度升高时, 硝化菌比增殖速率也增加, 根据目前的分类, 硝化菌主要由亚硝酸菌和硝酸菌所组成, 这 2 种菌在不同溶解氧所表现出的增长速率不同.

图 4 所示为试验中好氧格室的平均 DO 浓度, 开始的前几天由于系统还不成熟所以 DO 浓度不稳定, 在 1.0~2.0 mg/L 之间波动, 但这一波动很快就消失了, 随后 DO 浓度一直维持较低浓度, 同时可以看到系统中保持较高的亚硝酸氮积累率, 均在 90% 以上. 从第 25d 开始提高系统的曝气量使反应器中的 DO 浓度逐渐升高到 2.0 mg/L 左右, 以期破坏短程硝化, 从而进一步分析 DO 在短程硝化中的作用, 实现对系统的灵活控制, 但是直到第 38d 亚硝酸氮的积累率才有所下降, 此前均维持在 90% 以上. 随后亚硝酸氮积累率明显呈直线下降趋势, 实现了短程硝化向全程硝化的转变, 随后迅速降低系统的曝气量以期降低 DO 浓度使短程硝化重现, 但是亚硝酸氮积累率仍然快速下降. 在接下来的一段时期内控制 DO 浓度平均在 0.5 mg/L 以下, 可以看到亚硝酸氮积累率一直处在较低的水平 (15%~30%). 直到第 83d 系统的亚硝酸氮积累率才开始上升, 到第 88d 达到 80% 的亚硝酸氮积累率, 并且继续上升, 最后稳定维持在 85%. 亚硝酸菌氧饱和常数一般为 0.2~0.4 mg/L, 硝酸菌为 1.2~1.5 mg/L, 所以维

持较低浓度的 DO 可以实现短程硝化, 当提高 DO 浓度时, 虽然硝酸菌活性增强, 但并没有表现为亚硝酸氮积累率迅速下降, 这说明长期维持在低 DO 条件下, 硝酸菌活性被完全抑制或部分淘洗, 其恢复需要一定的过程, 所以提高 DO 浓度初期, 亚硝酸氮积累率一直很高, 当硝酸菌活性恢复, 亚硝酸氮积累率迅速降低, 即使降低 DO 浓度, 亚硝酸氮积累率也一直降低. 由以上分析可见维持低溶解氧浓度是控制亚硝酸氮积累的关键因素.

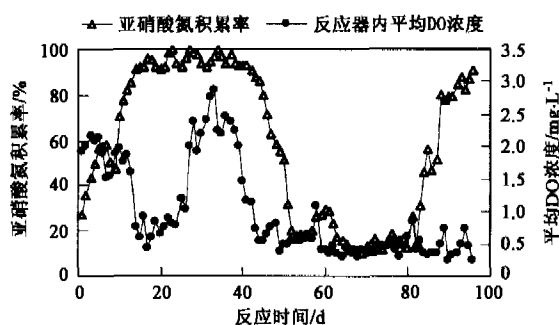


图 4 好氧区的平均溶解氧浓度及亚硝酸氮积累率

Fig. 4 Average DO concentration in aerobic zones and nitrite accumulation rate

3 结论

(1) 虽然很多因素导致亚硝酸氮的积累, 但不同的废水、不同的工艺控制亚硝酸氮积累的主要因素有所差异, 本试验中应用中试 A/O 试验装置处理实际生活污水在常温条件下, pH 在 7.2~7.6 之间, 污泥龄为 15d 时, 有效的控制 DO 浓度在 0.5 mg/L 可实现亚硝酸氮的积累, 亚硝酸氮积累率一般维持在 90% 以上, 因此较低的 DO 浓度是实现亚硝酸氮积累的主要影响因素.

(2) 基于亚硝酸菌和硝酸菌的溶解氧饱和常数不同, 是实现短程硝化反硝化的理论依据. 控制 DO 浓度可实现硝化菌群活性或结构的变化, 维持低 DO 浓度, 亚硝酸菌活性增加, 而硝酸菌活性减弱, 因此活性污泥中硝酸菌被逐渐抑制, 长期运行在低 DO 浓度可实现硝酸菌的完全抑制或部分淘洗, 系统中亚硝酸菌成为优势菌群, 从而获得持久稳定的亚硝酸氮积累.

(3) 系统亚硝酸氮积累现象不稳定, 提高 DO 浓度 (>1.5 mg/L) 大约 10d 就可以彻底破坏系统短程硝化, 而恢复系统短程硝化需要较长的时间 (大约 30d), 因此需要合理的控制 A/O 工艺运行条件.

参考文献:

- [1] 张自杰,林荣忱,金儒霖.排水工程[M].(第四版).北京:中国建筑工业出版社,2002.313.
- [2] Voets J P, Vanstaen H, Verstraete W. Removal of nitrogen from highly nitrogenous wastewaters[J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1975, **47**:394~398.
- [3] 王建龙.生物脱氮新工艺及其技术原理[J].中国给水排水, 2000, **16**(2):29~31.
- [4] Villaverde S, Fdz-Ploanco, Garcia P A. Nitrifying Biofilm Acclimation to Free Ammonia in Submerged Biofilters: Start-up Influence[J]. Wat. Res., 2000, **34**(2):602~610.
- [5] Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, *et al.* The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water [J]. Wat. Sci. Tech., 1998, **37**(9):135~142.
- [6] 于德爽,彭永臻,宋学起,等.含海水污水的短程硝化反硝化[J].环境科学,2003, **24**(3):50~55.
- [7] Abeling U, Seyfrid C F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium waste water-nitrogen removal via nitrite [J]. Wat. Sci. Tech., 1992, **26**(5/6):1007~1015.
- [8] Balmelle B, Nguyen K M, Capdeville B, *et al.* Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification[J]. Water Sci. Tech., 1992, **26**(5/6):1017~1025.
- [9] 袁林江,彭党聪,王志盈.短程硝化-反硝化生物脱氮[J].中国给水排水,2000, **16**(2):29~31.
- [10] Hanaki K, Wantawin C, Ohgaki S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor[J]. Wat. Res., 1990, **24**(3):297~302.
- [11] Laanbroek H J, Gerards S. Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacteria winogradskyi* grown in continuous cultured [J]. Arch. Microbiology, 1993, **159**(6):453~459.
- [12] Gujer W, Henze M, Mino T, *et al.* Activated Sludge Model No.3[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, **39**(1):183~193.