SBBR工艺中亚硝酸型同步硝化反硝化的 过程控制

荣宏伟¹²,凌忠勇¹,彭永臻²,张可方¹,谢 多³ (1.广州大学土木工程学院,广东,广州 510006; 2.北京工业大学,北京市水质科学与水环境恢复工程

重点实验室 北京 100022; 3.深圳市华盟建筑设计有限公司 广东 深圳 518000)

摘 要:采用序批式生物膜反应器(SBBR),在生物膜培养驯化初期实现了亚硝酸盐硝化,通过调节曝气量控制系统内的溶解氧浓度,实现了 SBBR 工艺中的亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮,出水中亚硝酸盐累积率(NO₂-N/NO_x-N)达到 90%左右,TN 低于 8mg·L⁻¹,去除率为 71.4%~85.6%。为了实现 SBBR 工艺中亚硝酸型同步硝化反硝化的过程控制,考察了亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮过程中 DO_xpH 和 ORP 的变化规律。试验结果表明,DO_xpH 和 ORP 的变化规律与反应器内 COD 的降解和"三氮"的转化有良好的相关性,并在不同温度条件下的亚硝酸型同步硝化反硝化硝化过程中具有良好的重现性,可以依据 DO_xpH 和 ORP 在变化曲线上的特征点作为 SBBR 法亚硝酸型同步硝化反硝化的过程控制参数。

关键词 SBBR ;亚硝酸型同步硝化反硝化 过程控制 ;温度 中图分类号 :X703.1 文献标识码 :A 文章编

在生物脱氮中, 亚硝酸盐型的硝化 - 反硝化生 物脱氮过程是经过 NH₄⁺-N→NO₂⁻→N-N₂ 途径完成 的,与传统生物脱氮过程相比避免了亚硝酸盐氧化 成硝酸盐,硝酸盐再还原成亚硝酸盐这两个多余环 节,因而可以节省 25% 的氧气和节约 40% 的有机 碳源。因此,它具有降低能耗、节省碳源、减少污泥生 成量、占地面积小等优点,它越来越受到国内外污水 处理专家的重视,并成为污水生物脱氮研究领域的热 点^[1-7]。在亚硝酸盐型硝化反硝化的两个主要反应步 骤中,反硝化技术容易控制实现,因此硝化过程中获 得稳定持久的 NO₂-N 成为技术关键。

虽然很多因素会导致硝化过程中亚硝酸盐累积[™], 但是,到目前为止,经过 NO₂-N 途径在实际工程中 实现生物脱氮的成功应用并不多见。其主要原因是 影响亚硝酸盐累积的控制因素比较复杂,并且硝酸菌 能迅速地将亚硝酸氮转化为硝酸盐氮,造成已经实现 的亚硝酸盐氮脱氮工艺又恢复为全程硝化过程。

本研究针对南方地区城市污水碳源偏低、碳氮

文章编号:1000-3700(2008)12-023-05

比明显失调的特点,采用序批式生物膜反应器(SB-BR)处理城市污水,通过控制 DO 实现稳定高效的 亚硝酸型同步硝化反硝化,研究了 SBBR 工艺中 DO、ORP 和 pH 的变化与有机物去除和亚硝酸型同 步硝化反硝化脱氮的相关性,探索研究在不同温度 下应用 DO、ORP 和 pH 控制和维持 SBBR 工艺中 的亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮过程的可行 性,实现系统的实时过程控制,为亚硝酸型同步硝化 反硝化生物脱氮技术更好地应用于实际工程提供理 论依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

序批式生物膜反应器装置如图 1 所示,采用有 机玻璃材料,填料选用组合纤维填料,反应器内径为 15 cm ,高 125 cm ,有效容积为 17 L,曝气采用微孔 曝气,用转子流量计调节曝气量控制溶解氧浓度,采 用恒温器控制反应器中的水温。

收稿日期 2008-04-09

基金项目 国家自然科学基金(50878058) 北京市教委科技创新平台项目(PXM2008_014204_050843)

作者简介 荣宏伟(1973-) 男 副教授 博士后 主要从事水污染控制方向研究 联系电话 13342885955 E-mail rhwcn@126.com。



1.2 试验用水

试验采用人工模拟废水,以自来水、淀粉、 NH₄Cl、KH₂PO₄、MgSO₄、CaCl₂、FeSO₄ 及一些微量元 素配制而成,投加适量 NaHCO₃ 控制 pH 为 7.5 左 右。试验期间原水水质见表 1。

表 1	原水水质/mg・L	-1
	MANJANJANJA ING D	

		Table 1	Raw water quality			
项目	COD	TN	NH_4^+-N	NO ₃ ⁻ N	NO ₂ -N	
数值	$150 \sim 200$	26.6~32.1	22.7~29.4	0.1~0.3	0.1~0.4	

1.3 检测项目及方法

COD:重铬酸钾消解法;氨氮(NH4+N):纳氏 试剂光度法;硝态氮(NO3-N):麝香草酚分光光度 法;亚硝酸盐氮(NO2-N):N-(1-萘基)-乙二胺光 度法;总氮(TN):过硫酸钾消解-紫外分光光度 法;DO、ORP和pH采用德国WTW在线监测仪。

1.4 试验方法

SBBR 反应器接种污泥取自广州猎德污水厂二 沉池的回流污泥,生物膜培养采用好氧运行方式,将 新鲜污泥加入悬挂填料的反应器,同时加入模拟污 水连续曝气,经过 30 d 左右的培养,生物膜逐渐成 熟,颜色呈黄褐色。镜检能观察到菌胶团、丝状菌、累 枝虫、轮虫等,出水 NH4⁺-N、COD 去除率均在90% 以上,表明生物膜挂膜成功,然后进行生物膜的亚硝 酸型同步硝化反硝化试验。

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸型同步硝化反硝化的实现

生物膜挂膜成功后,工艺的操作步序为瞬间进 水-曝气反应-沉淀-出水,曝气时间以氨氮降到最 低(<1 mg·L⁻¹)为标准,曝气量恒定 50 L·h⁻¹,静沉 20 min,排水 10 min,一天运行两次,每次运行结束 后将剩余污泥全部排出,试验过程中进出水采用全 换容方式。为了避免高温对实现亚硝酸型硝化反硝 化工艺的干扰,采用反应器内温度为(26 ± 1) °C,将 曝气量恒定 50 L·h⁻¹ 经过 13 d 的连续运行,试验结果 如图 2 所示。可以看出,在系统运行的初期($1\sim5$ d), 出水中主要以亚硝酸盐氮为主,具有较好的亚硝酸 盐氮累积,累积率达到 70%以上。随着运行天数的 增加($5\sim13$ d),生物膜的硝化能力增强,出水中硝 酸盐氮浓度逐渐升高,亚硝酸盐氮浓度开始下降,亚 硝酸盐氮累积率出现明显的下降趋势,在 13 d 时累 积率降低到 51%。总氮出水浓度在此阶段基本稳定 在 22 mg·L⁻¹左右,没有明显的变化起伏。



因此,对于短程硝化的实现主要在初期生物膜 培养驯化阶段,这主要是由于在加入活性污泥挂膜 后,活性污泥由悬浮状态逐渐与载体接触附着生长, 对附着生长的新环境存在一个适应阶段。而亚硝酸 菌最大比生长速率(0.04~0.08)大于硝酸菌最大比 生长速率(0.02~0.06),因而对附着生长环境的适 应也较快。因此在初期生物膜亚硝化作用较强,亚硝 酸盐累积率较高。但随着硝酸菌对环境的逐渐适宜, 硝酸菌开始生长,将部分亚硝酸盐氮进一步氧化为 硝酸盐氮,使得亚硝酸盐氮累积率迅速下降。

从第 14 d 开始,降低曝气量至 40 L·h⁻¹,以此降 低反应过程中的溶解氧(DO)浓度。随着运行天数 的增加,在低溶解氧的条件下,出水中的硝酸盐氮浓 度开始明显下降,同时亚硝酸盐氮浓度也出现小幅 下降,但亚硝酸盐累积率开始上升,而且上升速率逐 日加快。从 23 d 以后,累积率上升速率开始减慢,并 趋于稳定。到 25 d 时,亚硝酸盐累积率达到 90%左 右,曝气结束时出水硝酸盐氮浓度维持在 1 mg·L⁻¹ 以下,亚硝酸盐氮浓度稳定在 5 mg·L⁻¹左右。总氮的 出水浓度在此阶段出现了明显的下降趋势,从 14 d 时的 22.82 mg·L⁻¹降低到 25 d 时的 7.31 mg·L⁻¹,并在 25 d 以后出水浓度基本稳定在 8 mg·L⁻¹以下,TN 去 除率为 73.4%~85.6% ,系统在好氧条件下发生了亚 硝酸盐型的同步硝化反硝化。

因此,DO 是影响亚硝酸型硝化过程的重要因 素之一,在低溶解氧条件下,亚硝酸菌对 DO 的亲和 力要比硝酸菌强,使得低溶解氧下亚硝酸菌增殖速 率加快,并补偿了由于低氧所造成的代谢活动下降, 使整个硝化阶段中氨氧化未受到明显影响。同时,低 溶解氧环境使得氧在生物膜内的扩散受到限制,在 生物膜内部为反硝化菌提供了的良好的缺氧环境, 并利用亚硝酸盐氮进行反硝化反应。

至此,利用生物膜培养驯化初期实现的亚硝酸 盐硝化,通过调节曝气量,控制反应器内溶解氧浓 度,在 SBBR 反应器内实现了亚硝酸型同步硝化反 硝化生物脱氮。

2.2 亚硝酸盐型同步硝化反硝化过程 DO、ORP 和 pH 的变化

图 3 和图 4 示出了 SBBR 工艺在进水温度为 26℃时稳定运行过程中 DO、ORP 和 pH 的变化以 及以此相对应的 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N(简称"三 氮")、TN、和 COD 的典型变化规律。



Fig.3 The profiles of DO, ORP and pH during simultaneous nitrification and denitrification via nitriteat 26°C

由图 3 可以看出,在亚硝酸型同步硝化反硝化 过程中 ORP 值曲线共出现 4 个特征点,分别为反应 初期的凸点(a)、凹点(A)、减速上升点(B)和反



应结束的快速上升点(C);而 DO 和 pH 的变化规 律一样,共出现了 3 个特征点,全部与 ORP 曲线的 A、B、C 特征点相吻合。通过比较这些特征点与图 4 反应过程中 COD 的降解以及"三氮"的变化,发现 它们具有非常好的相关性。所以根据这些相关性和 特征点出现的先后,可以把整个亚硝酸型同步硝化 反硝化过程划分为三个阶段,即生物膜对有机物的 吸附降解阶段(反应开始到 A 点)、有机物难降解 阶段(A 点到 B 点)和亚硝酸型同步硝化反硝化阶 段(B 点到 C 点)。

2.2.1 生物膜对有机物的吸附降解阶段

在这个阶段的初期,从反应开始到 a 阶段(0~ 6 min),主要是原水与生物膜自身的附着水进行相 互稀释混合的过程,由图 4 可以明显看到 COD、TN 和 NH4+-N 快速下降。由图 3 中可以看到,在此阶段 DO 和 pH 迅速下降,这是因为在序批式反应器中, 经过前一个周期的闲置阶段,生物膜内部已经发生 了厌氧发酵反应,因此当配水进入系统后混合液的 pH 会迅速下降。同时生物膜内处于"饥饿"状态的 内源呼吸期的微生物活性最强,开始大量摄取有机 物,造成供氧大大小于耗氧,DO 迅速下降;而 ORP 在此阶段却略有上升,由于生物膜在这个阶段是以 稀释混合为主,污水中还原态物质(NH4+)的浓度不 断减少,而相应的氧化态物质浓度却没有多大变化, 这是引起 ORP 值升高的主要原因。

从 a 到 A 阶段($6\sim45$ min), DO 和 pH 继续下降, 但 pH 下降趋势逐渐减弱,而 ORP 却由上升开始转为快速下降。该阶段主要是微生物对有机物降解阶段,在微生物利用有机物的过程中,会产生一些小分子有机酸释放到体系中,引起 pH 下降;另外微生物在氧化有机物过程中会产生一定量的 CO₂,当产气量大于曝气吹脱量时,也会引起体系 pH 下降。随着微生物降解有机物的进行,反应体系出现动态平衡,即分解产生的有机酸量与被微生物的吸收利用量达到平衡,合成反应产生的 CO₂ 量与曝气吹脱量达到平衡,合成反应产生的 CO₂ 量与曝气吹脱量达到平衡,合成反应产生的 CO₂ 量与曝气吹脱量达到平衡,合成反应产生的 CO₂ 量与曝气吹脱量达到平衡,你身份为下降趋势逐渐减弱,并趋于平缓。由于在系统中有机物降解和硝化同时发生,使得系统中供氧低于耗氧,DO 开始大幅下降。由 ORP 和 DO 的关系式(ORP=a+b ln[o₂])可知 DO 的下降是 ORP 转为下降的主要因素。

2.2.2 生物膜降解难降解有机物阶段

在此阶段(A 点到 B 点 45~135 min)系统内的 COD 继续降低,但速率比吸附降解阶段已经缓

慢很多,到这一阶段结束为止,反应器内大部分 COD 已被去除(去除率 >80%)。TN 和 NH₄⁺-N 保持 一定的速率稳定下降,NO₂-N 略有上升,而 NO₃-N 依然处于极低的水平。DO、pH 和 ORP 在凹点 A 后 均开始快速上升,主要是因为随着微生物对水中有 机物的降解达到极限后,生物膜内的好氧异养菌需 氧量逐渐减小,造成供氧开始高于耗氧 DO 转变为 迅速上升。而 DO 的上升则是 ORP 值在这个阶段升 高的原因之一,此外微生物利用有机物合成细胞物 质,体系中的氧化态物质就增加,也引起体系内的 ORP 的增长。pH 升高的原因主要有两方面 :一方面 异养微生物对有机物的合成代谢和分解代谢减弱, 产生的 CO₂ 量逐渐减小,当低于曝气吹脱量时,使得 系统内 CO₂ 量减少 pH 上升;另一方面系统内有机 酸被微生物的吸收利用持续降低,引起 pH 上升。

2.2.3 亚硝酸型同步硝化反硝化阶段

当反应器内的大部分 COD 被降解后,整个系统开始进入典型的亚硝酸型同步硝化反硝化阶段 (B 点到 C 点,135~345 min)。在此阶段 COD 会一 直维持较低的水平,TN 和 NH4+N 则保持一定的速 率稳定下降,NO2-N 开始明显上升,NO3-N 依然处 于 1 mg·L⁻¹以下极低的水平。

DO和 pH 在此阶段均表现为稳定状态,出现平 台,而 ORP 则上升速度变缓。由于在此阶段只有生 物膜内的好氧硝化菌进行稳定的硝化反应消耗氧 气,反应器内的供氧与耗氧达到平衡状态,导致 DO 基本处于不变,出现平台。而生物膜的好氧层在进行 硝化反应,把 NH4+-N 转化为 NO2-N 并产生 H⁺ 的同 时,内部的缺氧层也开始利用初期吸附的有机物作 为碳源,稳定地把 NO2-N 直接反硝化为 N2 并消耗 所生成的 H⁺,致使系统的 pH 基本保持不变,也出现 了平台。ORP 上升变缓的原因一方面是受 DO 的恒 定所影响,另一方面则是同步硝化反硝化反应使整 个系统内还原态物质(NH4⁺)在稳定减少的同时,氧 化态物质(NO2)略有增加所造成的。

从 C 点(345 min) 开始 DO、pH 和 ORP 均开 始出现明显的上升趋势 结合图 4 的三氮变化情况发 现 此时反应器内的 NH_4^+ -N 已经降解到 1.0 mg·L⁻¹以 下 NO_3^- -N 依然小于 1 mg·L⁻¹ 反应器内是以 NO_2^- -N (5 mg·L⁻¹左右)为 TN 的主要形态 耗氧减少并小于 供氧 ,导致 DO 快速上升 ,同时这也致使 ORP 开始 快速上升。由于 DO 的升高使系统反硝化受到抑制 , 开始以 NO_2^- -N 的硝化反应为主 (345~360 min) , NO₂⁻N 开始出现下降趋势 NO₃⁻N 开始升高 ,TN 趋 于平缓。曝气使系统内 CO₂ 不断被吹脱,使 pH 上 升。因此 C 点可以作为亚硝酸型同步硝化反硝化阶 段结束的控制点,停止曝气。

综上所述 亚硝酸型同步硝化反硝化过程中 DO、 pH 和 ORP 的变化规律与反应器内 COD 的降解和 "三氮"的转化有非常好的相关性。通过在线检测反应 器内 DO、pH 和 ORP 的变化能够间接了解反应器内 COD、三氮和 TN 的降解情况。根据反应终点 C 点 DO、 pH 和 ORP 会迅速大幅上升这一特点可以合理 安排曝气时间,达到降低能耗和节约运行成本的目 的。因此 应用 DO、pH 和 ORP 作为亚硝酸型同步硝 化反硝化生物脱氮工艺的过程控制参数是可行的。

2.3 不同温度下 DO、ORP 和 pH 的变化

在亚硝酸盐氮同步硝化反硝化系统中,温度不 仅是影响亚硝酸盐氮累积的主要因素之一,而且还 会对亚硝酸型同步硝化反硝化的速率造成影响,试 验分别选择了21℃、31℃和35℃三种不同温度条件 下与26℃时的运行情况进行对比试验,以探讨不同



温度下 DO、ORP 和 pH 在亚硝酸盐氮同步硝化反 硝化过程中的变化规律,进一步验证 DO、 pH 和 ORP 作为过程控制参数的可行性,优化控制策略。 试验结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,不同温度条件下的 DO、pH 和 ORP 变化规律并没有太大的改变。DO 和 pH 在 整个过程中都会出现一个凹点(A)、一个减速上升 点(B)和一个快速上升点(C),ORP 在曝气过程中 会先出现一个凸点(a),然后和 DO、pH 近乎同时 出现一个凹点(A)、一个减速上升点(B)、一个快 速上升点(C)。a 点、A 点和 C 点的重现性都不错, 但 B 点由于是作为有机物难降解阶段和亚硝酸型 同步硝化反硝化阶段的分界点,在实际的反应过程 中这两个阶段经常是同时发生的,界限并不明显,这 就造成在线观测的数据 B 点并不太明显。此外还可 以看出随着温度的上升,在 SBBR 亚硝酸型同步硝化 反硝化中总氮的去除速率加快,到 31℃时达到最快, 当温度升到 35℃时,由于细菌细胞内蛋白质的变性 致使反应速率开始下降,反应时间有所延长。

3 结 论

在常温(26℃)条件下 ,SBBR 工艺的生物膜培养驯化初期可实现亚硝酸盐硝化,通过调节曝气量控制系统内的溶解氧浓度,出水亚硝酸盐累积率可达到 90%左右,TN 低于 8 mg·L⁻¹,实现了稳定的亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮。

在 SBBR 工艺亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱 氮中 ,DO、pH 和 ORP 的变化规律与反应器内 COD 的降解和"三氮"的转化有非常好的相关性,可以根 据应用 DO、pH 和 ORP 作为亚硝酸型同步硝化反 硝化生物脱氮工艺的过程控制参数,合理安排曝气时间,从而达到降低能耗和节约运行成本,并维持工艺持久稳定的运行。

在不同的温度条件下,DO、pH和ORP在亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮过程中的变化规律具有良好的重现性,DO、pH和ORP作为SBBR工艺 亚硝酸型同步硝化反硝化硝化生物脱氮的过程控制 参数具有一定的可靠性。

参考文献:

- Oskar Modin ,Kensuke Fukushi, Kazuo Yamamoto. Denitrification with methane as external carbon source [J].Water Research, 2007,41(6):2726-2738.
- Gao Da Wen, Peng Yongzhen, Wang Peng. Using ORP and pH value for SBR process control of shortcut nitrification-denitrification[J].Journal of Environmental Science and Health,2003,38(12): 2933-2942.
- [3] Hyungseok Yoo, Kyu-Hong Ahn, Hyung Jib Lee, *et al.* Nitrogen Removal From Synthetic Wastewater by Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND) via Nitrification In an Intermittently-aerated Reactor[J].Wat Res.,1999,33(1):145-154.
- [4] 马勇, 李军, 彭永臻. A/O 生物脱氮工艺处理生活污水中试(三)短程硝化过程控制的研究[J].环境科学学报,2006,26(5):716-721.
- [5] 支霞辉, 王红武, 丁峰, 等. 常温条件下短程硝化反硝化生物 脱氮研究[J].环境科学研究,2006,19(1):26-29.
- [6] 高大文,彭永臻,王淑莹.高氨豆制品废水的亚硝酸型同步硝 化反硝化生物脱氮工艺[J].化工学报,2005,56(4):24-28.
- [7] 张小玲, 李斌, 杨永哲, 等. 低 DO 下的短程硝化及同步反硝化 [J].中国给水排水,2004,20(5):13-16.
- [8] 王鹏,林华东.短程硝化反硝化影响因素分析[J].工业用水与 废水,2007,38(2):12-15.
- [9] 刘晓东, 段亚萍, 桂浩尧. 短程硝化 反硝化生物脱氮技术研究[J].沈阳大学学报,2007,19(2):74-77.

PROCESS CONTROL OF SIMULTANEOUS NITRIFICATION AND DENITRIFICATION VIA NITRITE IN SEQUENCING BATCH BIOFILM REACTOR

RONG Hong-wei^{1,2}, LING Zhong -yong¹, PENG Yong-zhen², ZHANG Ke-fang¹, XIE Duo³

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University. Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality

Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

3. Shenzhen Huameng Architectural Design CO,.LTD, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Nitrite can be accumulated in the initial cultivation and attenuation stage of biofilm in sequencing batch biofilm reactor (SBBR). Nitrogen removal from wastewater by simultaneous nitrification and denitrification via nitrite was achieved by controlling dissolved oxygen (DO) concentration in SBBR. The nitrate accumulation rate removal rate (NO_2-N / NO_x-N) was 90% and TN was always less than 8mg/L when aeration was ended. The TN removal can reach between 71.4% and 85.6%. In order to achieve the process control of simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in SBBR, the variation patterns of DO $_{p}$ H and ORP during simultaneous nitrification and denitrification of SBBR. So that DO $_{p}$ H and ORP can be used as process control parameters for the simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in SBBR based on the varied curve of DO $_{p}$ H and ORP. Keywords: sequencing batch biofilm reactor (SBBR); simultaneous nitrification and denitrification via nitrite; process control; temperature