# 深床过滤中的生物反硝化动力学实验研究

范荣桂<sup>1</sup>,范 彬<sup>2</sup>, 栾兆坤<sup>2</sup>

(1.辽宁工程技术大学 资源与环境工程学院,辽宁 阜新 123000;2.中国科学院 生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京 100085)

摘 要:研究了深床过滤过程中的生物反硝过程,构建了相应的动力学模型,分析了反硝化脱氮中的传质及生物反应过程对 反应动力学的影响;实验结果证实了升流式深床过滤过程中的生物反硝化反应动力学级数在 1/2~1 级之间,并与所建动力学模型 基本吻合.图 2,表 1,参 9.

关键词:深床过滤;生物反硝化;反应动力学

生物反硝化作用是指在无氧条件下,利用反硝化 菌将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>还原为 N<sub>2</sub>的过程.反硝化作用是生 物脱氮的关键环节.反硝化菌属异养兼性厌氧菌,在无 分子态氧时,以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>或 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>为电子受体,以有机碳为 电子供体进行反硝化反应<sup>[1]</sup>.

由于异养反硝化菌生长周期短,速度快,在废水 处理中多有研究<sup>[2-4]</sup>. Nilsson 等人还采用固定化技术对 异养反硝化过程中出水细菌数量变化情况进行了研 究<sup>[5]</sup>.本研究则以轻质填料为生物膜载体,考察生物反 硝化动力学行为.

### 1 实验装置与实验方法

生物反硝化实验装置及工艺流程如图 1 所示.实验系统由反硝化塔、外加碳源加料装置及相应的辅助装置构成.进水硝酸盐氮浓度 20~70)×10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup>,进水浊度 1.5~5 NTU, CODq(25~50)×10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup>; 塔内充填 3~4 mm 的轻质填料,填料高度 2.0 m,反硝化塔总高为 3.3 m;采用纯度为 95%的工业品甲醇为外加碳源.反硝化塔上均匀布置 7 个采样口.实验时水力负荷为 4~7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d.实验中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N采用比色法及离子色谱法同时测定,测定方法符合《水和废水监测分析方法》<sup>16</sup>之规定.

文章编号: 1672-9102 2007) 02-0119-04



Fig.1 Experimental set-up and craftwork flow chart

## 2 深床过滤过程中的生物反硝化动力 学模型

图 2 为简化的深床生物反硝化模型. 若废水以薄 层的形式流过填料层,并假设在流动过程中不会产生 扰流,没有反混作用,即认为流动过程类似于推流式; 且只考虑生物反硝化作用,并认为反应速度恒定;整 个系统处于稳定状态.取塔中任意一薄层,如图 2,对 其进行物料衡算,有:

收稿日期:2006-10-10

基金项目: 国家"863 "高技术研究发展项目 2003AA601010)

作者简介:范荣楫 1962-),男,安徽芜湖人,博士,副教授,主要从事水资源与水污染控制工程技术研究.



图 2 深床过滤中的生物反硝化模型

Fig.2 Model of bio-denitrification in the processes of the deep bed filtration

$$\nabla \cdot \mathbf{C}_{z} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{Z}) \cdot \mathbf{r} = \nabla \cdot \mathbf{C}_{z+z} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{z}) \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_{z}}{\partial t}$$

式中, V 为体积流量, m<sup>3</sup>/h; C<sub>z</sub> 为 Z 断面处的硝酸盐氮 浓度, kg/m<sup>3</sup>; A 为填料塔横截面面积, m<sup>2</sup>; Z 这薄层厚 度, m; r 为生物硝化反应速度, kg/m<sup>3</sup>·h.

令 C=C<sub>Z+Z</sub>-C<sub>Z</sub>,  $\frac{V \cdot C_{Z} \cdot V \cdot C_{Z+Z}}{A \cdot Z} = -\frac{V \cdot C}{A \cdot Z} = \frac{\partial C}{\partial}$ 上式变为:  $-\frac{\partial C}{\partial} + r = \frac{\partial C}{\partial t}$ .

若生物物膜内不产生硝酸盐氮浓度积累,则 <u>∂C</u> <u>∂t</u> = 0,有: <u>dC</u> =r.

(1)若生物反硝化反应为零级反应,即,r=-k,得:
 C=-k·+C<sub>n</sub>,有 C<sub>αt</sub>=-k·HRT+C<sub>n</sub>;

(2) 若生物反硝化反应为一级反应,即 r=- kC,得: C=C<sub>in</sub>ext¢ - k),有 C<sub>cu</sub>=C<sub>in</sub>· ext¢ - k · HRT);

(3) 若生物反硝化反应为 1/2 级反应, 即 r=-  $k_{1/2}C^{1/2}$ , C<sup>1/2</sup>=-  $\frac{1}{2}k_{1/2} + C_{ln}^{1/2}$ , 有  $C_{out}^{1/2}$ =-  $\frac{1}{2}k_{1/2} \times HRT + C_{ln}^{1/2}$ .

式中, C<sub>n</sub>为进入反硝化塔时的硝酸盐氮浓度, kg/m<sup>3</sup>; k 为反硝化反应速度常数; C 为对应 时刻的硝酸盐氮 浓度, kg/m<sup>3</sup>; C<sub>at</sub>为出反硝化塔时的硝酸盐氮浓度, kg/m<sup>3</sup>; HRT 为反硝化时的水力停留时间, h.

## 3 深床过滤过程中的生物反硝化动力学分析

#### 3.1 生物反硝化中的传质过程分析

深床过滤过程中的生物反硝化动力学是由生物 膜内及生物膜表面的反硝化生物反应动力学和反应 物及产物向生物膜表面及生物膜内部的传质动力学 两者的综合作用结果.

在反硝化过程中,向生物膜内的传质也是受双底

物传质动力学的影响. 在反硝化的开始阶段,由于外 加碳源及硝酸盐氮浓度都比较高,反硝化反应受传质 过程影响小,初期的反应动力学表现为零级反应;但 很快由于外加碳源及硝酸盐氮的消耗,传质过程的影 响越来越显著,且迅速波及到生物膜内的反硝化反 应,由此可见,反硝化中反应物向生物膜内的扩散传 质是由零级向一级的转变过程;而且,二反应物的传 质速率也并非相同;反应产物的扩散传递,对生物反 硝化动力学也会带来一定的影响.

就生物反应而言,若生物膜内的反应相对于反应 地点的反应物浓度是一级,那么它转换成生物膜外的 主体相产物浓度也会是近似一级的总反应;若膜内的 反应是零级的,则整个反应速率就取决于扩散系数与 反应速率常数的相对大小.对于后种情况,如果扩散 系数足够大,即反应物进入到整个生物膜内,生物膜 内的各点同时发生生物反硝化反应,则对主体液相反 应物浓度而言,就相当于零级反应;如果扩散系数与 反应速率常数大小相当,则对整个反应而言,其动力 学级数就相当于 1/2 级.

3.2 双底物条件下的反硝化反应动力学

在生物膜反硝化过程中,外加有机碳源和硝酸盐 氮浓度都可能成为微生物增殖率限制的因素,都会影 响反硝化反应的速度.

受双底物浓度的影响, 生物反硝化动力学表达 式为:

$$U=U_{max}\frac{C_{N}}{K_{N}+C_{N}}\times\frac{C_{C}}{K_{C}+C_{C}}.$$

式中,U为单位面积填料基质去除速率,kg/(m<sup>2</sup>·d);U<sub>max</sub> 为单位面积填料最大基质去除速率,kg/(m<sup>2</sup>·d);K<sub>o</sub>C<sub>c</sub> 为外加碳源的饱和系数和出水浓度,kg/m<sup>3</sup>;K<sub>N</sub>,C<sub>N</sub>为硝 酸盐氮的饱和系数和出水浓度,kg/m<sup>3</sup>.

这种宏观上接近于活塞流的填料床,在生物反硝 化过程中,床层大部分区域内的硝酸盐氮和外加碳源 浓度都比  $K_N$ 和  $K_c$ 大得多( $K_N$ 的典型值为 0.21 × 10<sup>-3</sup> kgNO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N/m<sup>3</sup>;  $K_c$ 的典型值为 4.0 × 10<sup>-3</sup> kgT<sub>b</sub>OD/m<sup>3</sup>), 将生物反硝化反应按零级反应处理是合理的;但考虑 到反应物有可能不能完全进入整个膜厚,即反应只在 部分膜厚内发生,则相对于主体相浓度而言,整体的 反硝化反应就有可能只是 1/2 级.此外,反硝化反应是 沿床层逐步进行的,在床层出水端附近中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N 浓 度又接近  $K_N$ 值,这就又形成了近似一级的反应.

#### 3.3 反硝化动力学经验公式

Harremoes <sup>[7,8]</sup> 总结深床反硝化时给出的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 计算式为:  $C=C_N \left(1 - \frac{0.5K_{1/2}a_V}{C_{1n}^{0.5}}\right)^2$ (式中:  $K_{1/2}$ 是 1/2 级 表面反应速度常数;  $a_V$ 为相当于床内填料填充体积的 生物膜比表面积; 为反应停留时间;  $C_N R_{n}$ 表示对应 时刻和进水时的硝酸盐氮浓度). 对此式两边开方并 整理可得:

$$C^{0.5} = C_{1N}^{0.5} - 0.5K_{1/2} \cdot a_V \cdot$$

由此可见, Harremoës 把生物反硝化时的 C<sup>05</sup> 与 看成直线关系.

我国著名的水处理专家顾夏声则认为,在缺氧条件下就 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 浓度而言,反硝化反应遵循零级反应 动力学规律<sup>[8]</sup>.一些研究也表明,当外加有机碳源充足 时,硝酸盐氮浓度高于 0.1 × 10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup> 时,反硝化动力 学级数呈零级,即反硝化速率与硝酸盐浓度无关,只 与反硝化细菌的数量有关<sup>[9]</sup>.

通过以上分析不难发现,生物反硝化时的反应速 率同时受到下列因素的影响:(1)床层及生物膜内的 微生物量(2)生物膜内的反应速率(3)硝酸盐氮和 外加有机碳源向生物膜内的扩散传质;(4) 生物反硝 化产物由生物膜内向其外部的扩散传质(5)两反应 物的浓度.上述因素之间相互制约、相互影响,速率最 低的起着决定性作用.如在反应的初期, 主体液相中 的外加碳源及硝酸盐氮很高, 传质过程可视为零级, 而生物膜内的微生物量有限,整个反应的速率主要受 到生物反硝化反应的控制;但当生物膜内的反硝化菌 足够,生物膜内的反硝化反应视为零级反应和主体液 相中外加有机碳源或硝酸盐浓度低于一定值时,整个 反硝化反应就受到传质过程的制约.此时,限制性因 素是外加有机碳源或硝酸盐氮向生物膜内的传质,总 体的反硝化反应动力学级数应视为一级. 实际的反硝 化过程应介于上述两种极端情况之间,故此,填料床 生物反硝化脱氮总的反应动力学应在 1/2~1 级之间.

# 4 实验条件下的生物反硝化反应动力 学结果

按图 1 的实验装置进行现场模拟试验,并将试验 结果整理后列于表 1 中,典型拟合关系如图 3 所示. 结果分析发现,在反应温度 14 ~ 20 ,总 HRT= 0.7~2.0 h,进水硝酸盐氮浓度为 25~58)×10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup> (远远大于 K<sub>N</sub> 值),在平均出水硝酸盐氮浓度低于 2× 10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup> 的实验条件下,其出水浓度与停留时间呈指 数衰减,即: C=C∉ - k)或 C=C∉ - k)+K. 对照动力学 模型就会发现,深床过滤中的生物反硝化脱氮反应, 其反应动力学级数为一级.

图 3 表明的是不同水力停留时间下硝酸盐氮、亚 硝酸盐氮浓度及硝酸盐氮去除情况.可以看出,反硝 化过程中的硝酸盐氮浓度与水力停留时间呈一级动 力学关系,整个反硝化过程中亚硝酸盐的积累量约在 反硝化塔的 1/3 以下出现,随反硝化的进行硝酸盐氮 及亚硝酸盐氮逐渐被去除 图中标注的方程为硝酸盐 氮浓度衰减拟合方程).



图 3 反硝化过程中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮去除率 随床高率的变化

Fig.3 Variation of concentration of nitrate and nitrite-nitrogen as well as nitrate-nitrogen removal efficiency with height in denitrification process

实验中也发现,在有些情况下,出水硝酸盐氮浓 度满足 Harremoës 给出的计算公式,即反硝化反应动 力学级数表现为 1/2 级.

由前面的分析和实验的结果来看,生物膜反硝化 动力学级数应在 1/2~1 级之间,并非零级反应.单纯 从反硝化反应来看,特别是在活性污泥系统中,只要 反硝化菌数量足够,又有足够的碳源,反硝化反应应 是零级反应,即与进水硝酸盐氮浓度无关.但在生物 膜系统中,整个反硝化反应动力学不仅与生物硝化反 应有关,更主要的是与生物膜的传质有关. 填料床中受传质影响,反硝化反应难以遵循零级 反应;均衡状态下,即反应为一级,传质为一级,总反 应应为一级;介于两者之间,为 1/2 级反应.填料塔生 物膜反硝化过程中不仅受进水硝酸盐氮浓度影响,而 且受到生物膜传质过程的控制,其反应动力学级数应 在 1/2 级和一级之间.

表 1 反硝化反应拟合动力学方程及进出水硝酸盐氮浓度间的关系 Tab.1 Simulating denitrification kinetic equations and relationship between effluent concentration of nitrate-nitrogen and influent concentration of nitrite-nitrogen

序号	进水硝 酸盐氮 浓度 (mg/L)	出水硝 酸盐氮 浓度 (mg/L)	反硝化 温度 /	总水力 停留时 间 /h	拟合方程	R <sup>2</sup>
1	43.55	0	19.5	1.04	C <sub>at</sub> =46.58exp(- HRT/0.29)	0.926 3
2	45.39	1.67	19.5	1.48	C <sub>at</sub> =44.86exp(- HRT/0.22)	0.973 5
3	35.28	0	19.5	0.80	C <sub>or</sub> =32.17exp(- HRT/0.31)	0.885 4
4	63.22	0	17.5	1.66	Cat=63.31exp(- HRT/0.32)	0.991 0
5	70.04	0.87	17.5	1.12	C <sub>or</sub> =74.51exp(- HRT/0.23)	0.914 5
6	54.79	0.44	16.0	1.04	C <sub>or</sub> =55.56exp(- HRT/0.31)	0.980 8
7	46.54	3.15	15.0	0.69	C <sub>or</sub> =51.03exp(- HRT/0.29)+ 3.97	0.945 6
8	57.56	1.58	14.0	1.19	C <sub>or</sub> =57.44exp(- HRT/0.18)	0.981 7
9	46.49	11.93	11.0	1.45	Ca=40.68exp(- HRT/0.76)+ 7.37	0.945 0
10	35.09	0	14.0	0.85	C <sub>or</sub> =33.02exp(- HRT/0.27)	0.9187
11	40.47	3.05	14.0	0.86	C <sub>or</sub> =40.71exp(- HRT/0.23)+ 1.12	0.961 2
12	44.17	5.82	15.0	0.75	C <sub>or</sub> =36.67exp(- HRT/0.14)+ 7.11	0.986 9
13	41.65	3.55	15.0	0.98	C <sub>or</sub> =39.17exp(- HRT/0.23)+ 3.00	0.989 4
14	47.30	0.12	16.0	1.09	C <sub>or</sub> =46.99exp(- HRT/0.29)	0.989 7
15	41.01	0	15.5	1.97	C <sub>or</sub> =41.39exp(- HRT/0.49)	0.987 5
16	47.73	0.16	15.5	1.94	C <sub>o.t</sub> = 50.02exp(- HRT/0.53)	0.969 4
17	31.05	1.99	16.0	1.02	Cout=25.44exp(- HRT/0.23)+ 5.3	0.927 5
18	30.06	3.39	17.5	0.67	Cout=28.13exp(- HRT/0.22)+ 1.83	0.997 3
19	36.89	0.26	15.0	0.97	$C_{ot}^{1/2} = -4.95HRT + 6.08$	0.911 6
					Cat=36.09exp(- HRT/0.49)	0.928 5
20	39.57	0.60	15.0	2.32	$C_{\text{out}}^{1/2} = -2.44$ HRT+ 6.29	0.954 8
					Cat=38.85exp(- HRT/0.92)	0.954 0
21	24 54	1.06	17.0	1 1 /	$C_{out}^{1/2} = -3.79HRT + 4.95$	0.874 7
21	24.04	1.00	17.0	1.14	C <sub>at</sub> =26.16exp(- HRT/0.49)	0.890 6

### 5 结论

在深床过滤过程中的生物反硝化脱氮反应中,由 于受到生物膜内部、生物膜表面、主体液相传质过程 和生物膜内部及表面的生物反应速率的影响,其反硝 化动力学级数在 1/2~1 级之间变动,以一级为主;实验 结果对理论分析给予了充分的证实,并与所构建的理 论模型基本吻合.实验中还发现,填料床的生物反硝化 脱氮主要集中在深床底部的 1/3 处.

参考文献

[1] 徐亚同.废水生物处理的运行和管理[M].上海:华东师范大学出版 社,1989.

XU Ya-tong. Control And Management of Biological Wastewater Treatment [M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1989.

- [2] RICHARD Y R. Operating Experience of Full Scale Biological and Ion Exchange Denitrification in France [J]. Inst water Environ Mgmt, 1989, 3: 154-161.
- [3] ROENNEFAHRT K W. Nitrate Elimination with Heterotrophic Aquatic Microorganism in Fixed Bed Reactor with Buoyant Carriers [J]. Aqua, 1986, 5: 283- 292.
- [4] Liesson. Removal Nitrate with a Methylotrofic Fluid Bed : Technology and Operating Performance[J]. J AWWA, 1993 a), 85 4) : 144-163.
- [5] Nilsson etc. Denitrification of Water Using Immobilized Pseudomonas Denitrificans Cells Eur [J]. J Appl Microbiol.Biotechnol, 1980, 10 (4): 261-269.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
  Edition Board of China National Environmental Protection Bureau
  " Standard Methods for Water and Wastewater Analysis". Standard Methods for Water and Wastewater Analysis Fourth Edition) [M].
  Beijing: China Environmental Science Publishing House, 2002.
- [7] HARRMOES. The Significance of Pore Diffusion to Filter Denitrification[J]. Journal WPCF, 1976, 48 2): 377-388.
- [8] 顾夏声. 废水生物处理数学模式[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993. GU Xia sheng. Mathematics Model for Biological Wastewater Treatment[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1993.
- [9] 徐亚同.废水反硝化除氮.上海环境科学, 1994, 13(10): 8-12.
   XU Ya-tong, Wastewater Removal Nitrogen by Denitrification [J].
   Journal of Shanghai Environmental Science, 1994, 13(10): 8-12.

# Experimental Study on Kinetics of Bio- denitrification in the Process of the Deep Bed Filtration FAN Rong- gui<sup>1</sup>, FAN Bin<sup>2</sup>, LUAN Zhao- kun<sup>2</sup>

(1.College of Resource & Environmental Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Science, Beijing 100085, China)

Abstract: Bio-denitrification process was discussed and the model was constructed in the upflow process of the deep bed filtration. The effect of mass transport process and reaction processes on reaction kinetics was analyzed in the process of removal nitrogen by bio-denitrification. The result approve that the order of reaction of bio-denitrification kinetics was about 1/2~1 and accord with the constructed model basically.2figs., 1tab., 9refs.

Key words: deep bed filtration; bio- denitrification; reaction kinetics

Biography: FAN Rong-gui, male, born in 1962, Dr., associate professor, water resource and water pollution control engineering technology.