

# 胶体态有机物对生物膜硝化过程的影响

李久义, 栾兆坤, 朱宝霞, 陈福泰, 贾智萍(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要:**利用曝气生物滤池研究了胶体态和溶解态有机物对生物膜中硝化过程的影响. 实验结果表明, 胶体态有机物的水解过程进行得较为迅速, 不会成为生物降解的限制过程. 70 % 有机物的氧化在滤池的进口 40 cm 内完成, 而随着进水有机物浓度的增加硝化过程向滤池的上部迁移. 胶体态有机物对硝化过程的抑制作用比同样浓度溶解态有机物略大.

**关键词:**胶体态有机物; 生物膜; 生物硝化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-05-0070

## Effects of Colloidal Organic Substrate on Nitrification in Biofilms

Li Jiuyi, Luan Zhaokun, Zhu Baoxia, Chen Futai, Jia Zhiping (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** The effects of colloidal and soluble organic substrates on nitrification in biofilms were investigated in biological aerated filters. The results showed that the hydrolysis process of colloidal organic matter took place rapidly, which could not be the limiting step of its oxidation in the biofilm. Some 70 % organic matter oxidation was accomplished at the 40 cm at the bottom of the both filters, while the increase of organic matter in the influent resulted in the displacement of nitrification from the bottom to the upper part of filter bed. It was observed that the greater reduction on nitrification was caused by colloidal organic matter than by soluble organics at the same COD concentration.

**Key words:** colloidal organic substrate; biofilm; biological nitrification

生物硝化是应用最广泛的废水脱氮方法之一. 但是, 硝化过程通常是不稳定的, 导致这些不稳定的因素包括硝化菌较慢的比增殖速率、硝化菌对环境条件反应敏感以及和异养微生物之间对溶解氧和空间的竞争等. 城市污水包括碳水化合物、蛋白质、脂类、腐殖质、核酸以及其它有机污染物, 它们相对含量变化很大<sup>[1,2]</sup>. 这些需要从废水中去除的污染物是处于颗粒态、胶体态和溶解态的复杂混合体, 它们的粒径从小于  $0.001\mu\text{m}$  到大于  $100\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>. 通过研究异养、自养微生物对空间和溶解氧的竞争, 一些学者探讨了溶解态有机物对生物膜中硝化过程和微生物种群分布的影响<sup>[4~7]</sup>. 另外, 有研究表明颗粒态有机物导致硝化降低的程度与同样浓度溶解态 BOD 相同<sup>[8]</sup>. 但是对于废水中大量存在的胶体态有机物对生物膜硝化影响的研究却没有报道.

城市污水中大约 30 % 的 COD 是胶体态有机物构成的<sup>[9]</sup>. 研究表明, 相对分子质量大于  $10^6$  的有机高分子不能透过生物膜的胞外高分子框架, 而只有相对分子质量为几百的小分子才能够穿过细胞膜<sup>[10]</sup>. 因此, 为了优化废水处理过程, 特别是同步碳氧化和硝化, 有必要来研究生物膜中胶体态有机物对硝化的影响.

本研究的目的是在上流式曝气生物滤池中对比胶体态和溶解态有机物对硝化过程的影响. 实验中用淀粉和葡萄糖分别来模拟胶体态和溶解态有机物.

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验装置

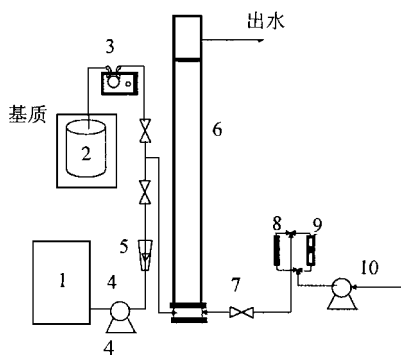
在 2 个完全相同的上流式曝气生物滤池

基金项目: 国家自然科学基金项目(59838300)

作者简介: 李久义(1976 ~ ), 男, 博士生, 主要从事水污染控制基本原理和应用技术研究.

收稿日期: 2002-08-22; 修订日期: 2002-11-18

(UBAF) 中进行连续的实验研究,实验装置见图 1.UBAF 由有机玻璃制造,放置在恒温室内(25℃±1℃),高 2 m,内径 5.5 cm.滤池内装填页岩陶粒 1.5 m,粒径 2~4 mm,比表面积 3.99 m<sup>2</sup>/g,空隙率 0.75,堆积密度 890 kg/m<sup>3</sup>.在滤池高度 10、40、70、100、130 和 150 cm 处设取样口,用于取样和水头损失测定.



1. 自来水箱 2. 冰箱 3. 蠕动泵 4. 水泵 5. 液体流量计  
6. BAF 7. 阀门 8. 曝气流量计 9. 反冲洗气体流量计  
10. 空气压缩机

图 1 曝气生物滤池反应器

Fig.1 Schematic of the reactor

1.2 废水与实验步骤

试验过程采用人工配水作为原水,废水中含有氮源、无机碳源、有机碳源和一些微量元素(表 1).2 个 UBAF 反应器采用不含有机碳源的配制废水进行不接种挂膜,原水中的 pH 在 7.5~8.0 之间.在试验中 UBAF 的原水中含有恒定 50 mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,而有机物浓度逐渐增加,进水 COD 浓度从 25 依次增加到 50、100、200 和 300 mg/L.滤池 A 以葡萄糖作为唯一的有机碳源,滤池 B 分别以葡萄糖和淀粉按照 COD 值 1:1 配比作为有机碳源.试验中,废水和空气分别以 0.6 和 10 m/h 的表面流速从滤池的底部通过滤床,滤池出水溶解氧浓度大于 3 mg/L.当 UBAF 的水头损失达到 100 cm 后,进行反冲洗.反冲洗的程序为:先以气、水表面流速分别为 25 和 55 m/h 冲洗 10 min,然后以同样的水流速度单独冲洗 5 min.

1.3 分析方法

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、挥发性附着固体(VAS)、COD、TOC 和碱度按照标准方法测

定.淀粉通过淀粉-碘比色法确定<sup>[11]</sup>,由于淀粉-碘络合物的吸光值受温度影响很大,测定过程应当在恒定的温度下进行.

表 1 实验过程中配水组成(用时稀释 20 倍)

Table 1 The composition of concentrated synthetic waste water

| 组分                                              | 浓度/g·L <sup>-1</sup> |           |
|-------------------------------------------------|----------------------|-----------|
|                                                 | 滤池 A                 | 滤池 B      |
| NaHCO <sub>3</sub>                              | 10                   | 10        |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4.97                 | 4.97      |
| MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O            | 0.16                 | 0.16      |
| CaCl <sub>2</sub>                               | 0.02                 | 0.02      |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 0.0015               | 0.0015    |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                 | 0.04                 | 0.04      |
| FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O            | 0.005                | 0.005     |
| 葡萄糖                                             | 0.50~6.00            | 0.25~3.00 |
| 淀粉                                              |                      | 0.24~2.88 |

2 结果与讨论

2.1 滤池生物量和反冲洗

实验进行过程中由于载体表面生物膜的生长造成生物滤池运行水头损失的增加.在不同 COD/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N(C/N)条件下,滤池的反冲洗频率和沿柱高生物量分布见表 2 和表 3.总体上看,在不同的进水 C/N 条件下,生物量都是从滤池底部随柱高增加而减小.同时,随着进水 C/N 比增加,2 个滤池沿柱高各点生物量的数值都增加.滤池的运行周期也因为进水 COD 的增加逐渐缩短.从 2 个滤池的对比可以看出,在滤池 A 的底部生物量总是略大于滤池 B;但是

表 2 实验运行过程中滤池反冲洗频率

Table 2 The frequency of backwashing of both filters during experiment

| 进水 COD<br>/ mg·L <sup>-1</sup> | 反冲洗周期 / d |       |
|--------------------------------|-----------|-------|
|                                | 滤池 A      | 滤池 B  |
| 25                             |           |       |
| 50                             | 10~15     | 10~15 |
| 100                            | 5~7       | 6~9   |
| 200                            | 3         | 3~4   |
| 300                            | 1         | 2     |

在滤池 A 的上部生物量却略小于滤池 B.从反冲洗上比较,当进水 COD 较高时,滤池 A 的反冲洗频率总是要高于滤池 B.这说明不同的基质条件对滤池反冲洗有影响,溶解态有机物容

易造成滤池水头损失的迅速增加,反冲洗频率 增加.

表 3 不同进水 COD 条件下滤池不同高度微生物量变化

Table 3 The evolution of biomass at different filter heights as a function of influent COD concentration

| 进水 COD<br>/<br>mg·L <sup>-1</sup> | 滤池不同高度微生物量/ mg·g <sup>-1</sup> |       |       |      |       |       |       |       |       |      |       |       |
|-----------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
|                                   | 滤池 A                           |       |       |      |       |       | 滤池 B  |       |       |      |       |       |
|                                   | 0.1 m                          | 0.4 m | 0.7 m | 1 m  | 1.3 m | 1.5 m | 0.1 m | 0.4 m | 0.7 m | 1 m  | 1.3 m | 1.5 m |
| 25                                | 10.1                           | 9.9   | 8.8   | 6.0  | 6.3   | 5.2   | 6.7   | 5.9   | 6.3   | 5.8  | 4.9   | 3.9   |
| 50                                | 13.3                           | 9.2   | 21.9  | 8.2  | 6.0   | 5.7   | 12.7  | 10.1  | 15.2  | 9.3  | 6.7   | 5.6   |
| 100                               | 15.3                           | 12.7  | 13.4  | 8.9  | 6.7   | 6.2   | 14.2  | 9.8   | 10.3  | 12.2 | 9.3   | 8.4   |
| 200                               | 17.0                           | 16.7  | 16.2  | 10.6 | 8.5   | 7.3   | 15.9  | 14.3  | 18.7  | 13.0 | 9.7   | 8.8   |
| 300                               | 22.2                           | 21.9  | 20.3  | 18.7 | 10.3  | 9.9   | 23.5  | 16.9  | 20.1  | 16.3 | 12.5  | 14.3  |

2.2 反应器中有机物的去除

试验过程中 TOC 的去除见图 2.从图 2 中可以看出,TOC 去除率随进水 COD 浓度的增加而增加.例如,当进水 COD 为 25 mg/L 时,滤池 A 和 B 的 TOC 去除为 40 % ~ 65 %;当 COD 浓度增加到 100 mg/L,2 个滤池的 TOC 去除率都稳定在 90 %左右.在进水 COD 浓度较低时 2 个滤池的 TOC 去除率的波动较大,进水有机物的浓度增加使 TOC 去除率保持稳定.对比不同状态的有机基质可以发现,滤池 B 中的有机物去除率要略大于滤池 A.

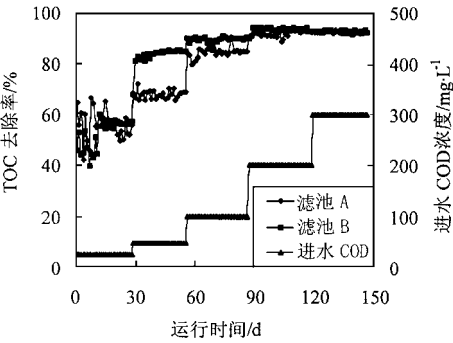


图 2 实验运行中总有机碳去除率的变化

Fig. 2 Total organic carbon (TOC) removal efficiency of both filters during operation

图 3 对比了 2 个滤池在不同进水有机物浓度条件下 TOC 去除率随滤池高度的变化关系.2 个滤池的 TOC 去除率随进水有机物浓度的增加而增加.在进水 COD 浓度为 25 mg/L 时滤池 B 的 TOC 去除率高于滤池 A,这种差别存在于滤池的底部,此时滤池底部的 10cm 和上部的 20cm 对 TOC 的去除贡献较大.随着进水有机

物浓度的增加 2 个滤池 TOC 去除率的区别逐渐缩小,有机物去除主要集中在滤池的底部,当进水 COD 浓度大于 100 mg/L 时,大约 70 %的 TOC 在滤池底部 40cm 的滤层内去除.

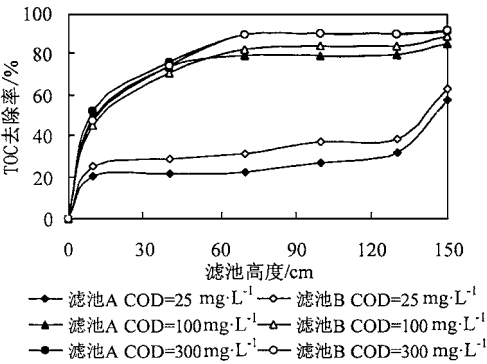


图 3 不同进水有机物浓度条件下总有机碳去除率随滤池高度的变化

Fig. 3 The profiles of total organic carbon (TOC) removal efficiency up the filters as a function of the influent COD concentration

2.3 胶体态有机物的水解

图 4 表示不同 C/ N 条件下滤池中淀粉浓度随滤池高度的变化关系.从图 4 可以发现,在实验的淀粉浓度范围内,淀粉可以在滤池的底部 40cm 内被迅速地水解.由于实验中采用的碘-淀粉比色法可以检测链长大于 8 的淀粉,所以可以认为将淀粉水解成为小分子的过程进行得很迅速,不太可能成为淀粉生物降解过程中的速率限制过程. Guellil 研究也认为由于存在大量活性细胞,在活性污泥系统中有机物的水解反应不是速率限制过程<sup>[12]</sup>.

2.4 反应器的硝化性能

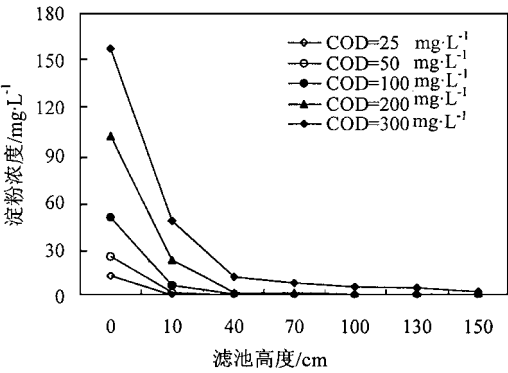


图 4 不同进水 COD 条件下淀粉浓度随滤池高度的变化  
Fig. 4 Profiles of starch along filter height as functions of influent COD concentration

图 5 表示 2 个反应器  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率随进水有机物浓度的变化关系. 当进水 COD 浓度小于  $200 \text{ mg/L}$  时, 有机物对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率的影响不大. 同时发现  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率几乎不受反冲洗的影响. 当废水的 COD 浓度提高到  $200 \text{ mg/L}$  时, 滤池 A 可以完全去除进水中的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ , 但是滤池 B 的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率不能在所有运行时间内达到  $100\%$ . 对滤池 B 来说, 在一个反冲洗运行周期内的第 1、2 天可达到完全  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除, 而第 3 天和第 4 天  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率分别下降到  $90\%$  和  $80\%$  左右. 当进水 COD 浓度增加到  $300 \text{ mg/L}$  以后, 2 个生物滤池都不能达到完全的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除效率. 滤池 A 的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率保持在  $80\%$  左右; 而滤池 B 的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率在反冲洗后的第 1 天不到  $80\%$ , 第 2 天下降到  $65\% \sim 70\%$ . 从图 5 可以明显看出, 在较高的进水有机物浓度条件下反冲洗对滤池  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除的影响很显著, 滤池的反冲洗可以提高  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除性能. Ohashi 的研究指出反冲洗在曝气生物滤池硝化过程中很重要, 他们发现反冲洗后载体上的生物膜含有较高比率的硝化微生物而被反冲掉的表层生物膜却主要由异养微生物组成<sup>[5]</sup>.

图 6 表示不同进水有机物浓度条件下 2 种不同基质对滤池中氮形态分布的影响.  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率随进水有机物浓度的增加而降低. 与  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除相同, 用  $\text{NO}_x^- - \text{N}$  表示的滤池硝化

性能随进水有机物浓度的增加而降低. 图 6 显示, 在进水 COD  $25 \text{ mg/L}$  时 2 滤池都可以完全硝化, 而进水 COD  $300 \text{ mg/L}$  时在滤池 A 和 B 中分别只有  $64.7\%$  和  $58.9\%$  的进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  被转化成为硝酸盐氮. 从图 6 可以看到, 进水有机物的增加造成了  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除和硝化作用从滤池的底部向上部移动. 为了更清楚地了解含氮物质在滤池内的变化, 可以将滤床分为 3 部分: ①滤池的底部, 也就是滤床最下面  $40 \text{ cm}$ ; ②滤池的上部, 滤床  $100 \sim 150 \text{ cm}$ ; ③滤池的中部, 滤床  $40 \sim 100 \text{ cm}$ .

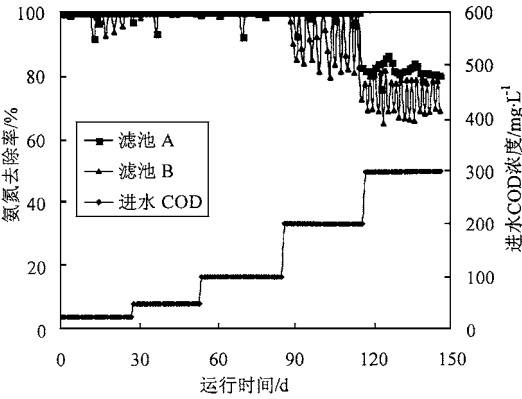


图 5 实验运行中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率的变化  
Fig. 5 Ammonia nitrogen removal efficiency of both filters during operation

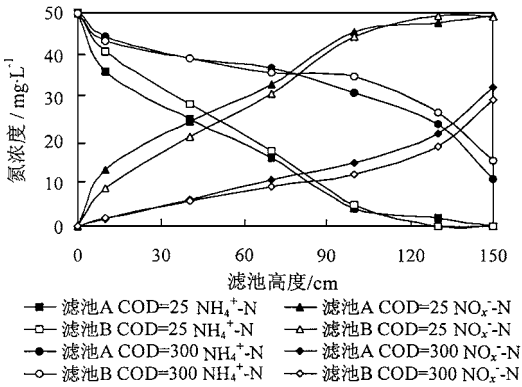


图 6 不同进水有机物浓度条件下各种形态氮随滤池高度的变化

Fig. 6 The evolution of nitrogen up the filters as a function of the influent COD concentration

滤池的下部对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除有相当的贡献, 进水 COD  $25 \text{ mg/L}$  时  $45\% \sim 50\%$  的进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  在这个区域内被去除, 而进水  $300$

mg/L COD 时只有 20 % 在此区域内被去除.在滤池底部的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除可以归为 2 种过程:同化作用的氮吸收和自养硝化.一方面,当有机物浓度较低时硝化作用发生,这可以通过 10cm 和 40cm 取样点处存在亚硝酸盐氮和硝酸盐氮来证实.图 6 中  $\text{NO}_x^-$ -N 浓度的数据表明,在进水 25 mg/L COD 时大于 90 % 的  $\text{NH}_4^+$ -N 是通过硝化作用去除的.硝化作用随着进水有机物的增加而减弱,在进水 300 mg/L COD 时被去除的  $\text{NH}_4^+$ -N 中只有 40 % 被硝化微生物氧化.另一方面,在此区域内氮的损失显示了细胞合成导致的  $\text{NH}_4^+$ -N 去除.由于大量的细胞合成,进水有机物浓度的增加使同化作用的贡献变得更重要.由于在生物膜内存在自养硝化微生物和异养好氧微生物之间对空间和氧气的竞争,在高浓度有机物时硝化作用受到削弱.Fdz Polanco 发现只有当 TOC 小于 30 mg/L 时硝化和碳氧化才会同时发生<sup>[4]</sup>.

在滤池的中部和上部,由于有机物浓度较低同化作用对  $\text{NH}_4^+$ -N 去除的贡献较小.随着进水有机物含量增加,滤池中部  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率先增加然后下降,当进水 COD 为 25、100 和 300 mg/L 时 40 %、50 % 和 20 % 的  $\text{NH}_4^+$ -N 在滤池中部被去除.硝化活性也随着进水有机物增加向滤池的上部迁移,进水 25 mg/L COD 时小于 10 % 的  $\text{NH}_4^+$ -N 在滤池最上面 50cm 被去除,而进水 300 mg/L COD 时被去除的  $\text{NH}_4^+$ -N 中有 60 % 在此区域内被氧化成为硝酸盐氮.

从图 6 中还可以看到, $\text{NH}_4^+$ -N 去除和硝化作用在 2 个滤池中存在差异.在不同 C/N 条件下滤池 A 的硝化效率总是略大于滤池 B,也就是说,在同样的 COD 条件下胶体态有机物对硝化过程的减弱要比溶解性有机物大.

### 3 结论

胶体态有机物能够在生物膜反应器中迅速水解成为小分子有机物,水解过程不会成为胶体态有机物生物降解的速率限制过程.有机物在曝气生物滤池中的氧化主要在滤池的底部完成,当进水 COD 大于 100 mg/L 时大约 70 % 的有机物在滤池底部的 40cm 内被氧化.随着进水

有机物的浓度增加, $\text{NH}_4^+$ -N 去除和硝化过程都向滤池的上部迁移.在同样的 COD 条件下胶体态有机物对硝化过程的减弱要比溶解性有机物大.

### 参考文献:

- 1 Henze M. Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. *Wat. Sci. Tech.*, 1992, **25** (6): 1 ~ 15.
- 2 Raunkjaer K, Hvitved Jacobsen T, Nielsen P H. Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater. *Water Res.*, 1994, **30**: 251 ~ 262.
- 3 Levine A D, Tchobanoglous G, Asano T. Size distribution of particulate contaminants in water and their impact on treatability. *Water Res.*, 1991, **25**: 911 ~ 922.
- 4 Fdz Polanco F, Mendez E, Uruena M A, Villaverde S, Garcia P A. Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification. *Water Res.*, 2000, **34**: 4081 ~ 4089.
- 5 Ohashi A, de Silva D G, Mobarry B, Manem J A, Stahl D A, Rittmann B E. Influence of substrate C/N ratio on the structure of multi-species biofilms consisting of nitrifiers and heterotrophs. *Wat. Sci. Tech.*, 1995, **32** (8): 75 ~ 84.
- 6 Okabe S, Hirata K, Watanabe Y. Dynamic changes in spatial microbial distribution in mixed population biofilms: experimental results and model simulation. *Wat. Sci. Tech.*, 1995, **32** (8): 67 ~ 74.
- 7 Satoh H, Okabe S, Notimatsu N, Watanabe Y. Significance of substrate C/N ratio on structure and activity of nitrifying biofilms determined by in situ hybridization and use of micro-electrodes. *Wat. Sci. Tech.*, 2000, **41** (4/5): 317 ~ 321.
- 8 Figueroa L A, Silverstein J. The effect of particulate organic matter on biofilm nitrification. *Wat. Env. Res.*, 1992, **64**: 728 ~ 733.
- 9 Guellil A, Block J C, Thomas F, Bersillon J L, Ginestet P. Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs. *Water Res.*, 2000, **35**: 143 ~ 150.
- 10 Jimenez B, Noyola A, Capdeville B, Roustan M, Faup G. Dextran blue colorant as a reliable tracer in submerged filters. *Water Res.*, 1988, **22**: 1253 ~ 1257.
- 11 San Pedro D C, Mino T, Matsuo T. Evaluation of the rate of hydrolysis of slowly biodegradable COD (SBCOD) using starch as substrate under anaerobic, anoxic and aerobic conditions. *Wat. Sci. Tech.*, 1994, **30** (11): 191 ~ 199.
- 12 Guellil A, Boualam M, Quiquampoix H, Ginestet P, Audic J M, Block J C. Hydrolysis of wastewater colloidal organic matter by extracellular enzymes extracted from activated sludge flocs. *Wat. Sci. Tech.*, 2001, **43** (6): 33 ~ 40.