

生物膜 SBR 反应器中低氨氮浓度废水亚硝化启动试验研究

郭劲松¹, 方芳¹, 罗本福², 秦宇¹, 杨国红¹

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 中国市政工程西南设计研究院, 成都 610081)

摘要: 为建立生物膜 SBR 反应器处理中低氨氮浓度废水的自养脱氮系统, 采用控制 DO 浓度、HRT 和不同生物载体填料的 4 组小试生物膜 SBR 反应器, 对中低氨氮浓度废水进行了单级自养脱氮工艺亚硝化阶段的启动试验研究。结果表明: 接种普通好氧活性污泥和厌氧污泥, 在水温 30℃±2℃, 氨氮浓度 60~120mg/L, DO 为 0.8~1.0mg/L 和 HRT=24h 条件下, 运行 130d 可实现稳定的亚硝化, YJZH 软性组合填料更适合于微生物附着。

关键词: 生物膜; SBR; 中低氨氮废水; 亚硝化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0686-05

Start-up Experiment on Nitrification of Mid-Low Ammonia Concentration Wastewater in SBR Biofilm Reactor

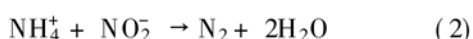
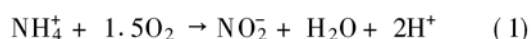
GUO Jir-song¹, FANG Fang¹, LUO Ben-fu², QIN Yu¹, YANG Guo-hong¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Southwest Municipal Engineering Design & Research Institute of China, Chengdu 610081, China)

Abstract: The start-up experiment on nitrification of mid-low NH_4^+-N concentration wastewater was carried out in four SBR biofilm reactors for the establishment of completely autotrophic nitrogen removal process by the control of DO and HRT and different medias. The results show that on the conditions of temperature 30℃±2℃, ammonia concentration 60~120mg/L, DO 0.8~1.0mg/L and hydraulic retention time 24h, the inoculating general active aerobic sludge and anaerobic sludge was nitrified stably after 130 days, and the YJZH media was more suitable for microorganism coherence.

Key words: biofilm; SBR; mid-low NH_4^+-N concentration wastewater; nitrification

传统脱氮工艺存在能耗大、需大量消耗 COD、剩余污泥量多等弊端, 与现今低能耗、最小的 COD 氧化、最少的剩余污泥产量以及将所含污染物资源化和能源化的发展方向相悖。生物膜内实现一体化的自养脱氮工艺则体现了这一趋势^[1,2]。当条件适当时, 生物膜系统中可能存在亚硝化细菌、硝化细菌和厌氧氨氧化细菌 3 种不同的自养微生物, 由于亚硝化细菌与硝化细菌对氧的亲合性不同和传质限制等因素, 亚硝化菌在生物膜表层可能聚集, 而当氧由生物膜表面向内扩散到被全部消耗后, 出现厌氧层, 厌氧氨氧化细菌便可能生长。随着未被亚硝化的氨氮与亚硝化后的亚硝态氮扩散至厌氧层, Anammox 反应便能进行, 从而达到脱氮的目的。这一工艺过程可由下式表示:



本研究利用生物膜 SBR 反应器对中低浓度的氨氮废水进行了亚硝化阶段启动试验, 并重点考察了 DO 和 HRT 对亚硝化进程的影响, 为进行

Anammox 反应创造良好的运行控制条件。

1 材料与方法

1.1 试验装置与流程

试验装置及工艺流程见图 1。图中 SBR 反应器由有机玻璃加工而成, 呈方形, 有效容积为 30.1 L; 反应器内置多面空心球填料, 试验中期增设弹性立体填料或软性组合填料以强化微生物附着能力; 内设恒温加热棒, 控制水温在 30℃±2℃; 内置低功率潜水搅拌机。

1.2 试验用水与接种污泥

试验用水为人工配制的中低浓度氨氮废水, 即在自来水中加入适量的 NH_4HCO_3 , 使氨氮浓度控制在 60~120mg/L; 加入适量的 KH_2PO_4 使 N/P 比约为 14; 加入适量的 NaHCO_3 , 调节 pH 值至 7.5~

收稿日期: 2005-02-08; 修订日期: 2005-06-18

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20050611010); 重庆市自然科学基金项目(CSTC2005BB7266); 重庆大学骨干教师资助项目

作者简介: 郭劲松(1963~), 男, 教授, 博导, 主要从事水污染控制的理论与技术研究, E-mail: Guoyuhao@cta.cq.cn

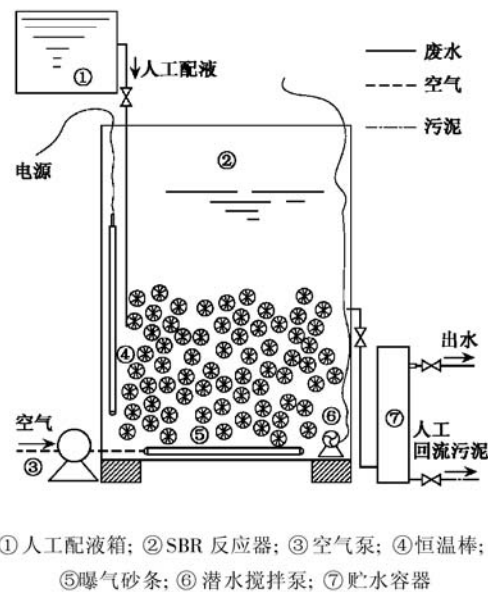


图 1 试验装置及工艺流程示意图
Fig. 1 Schematic representation of the reactor and work flow

8.5; 配制微量元素标准贮存溶液(EDTA 5.0g/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.6g/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.2g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.1g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.6g/L, $(\text{NH}_4)_6\text{M}_2\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.1g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.5g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.0g/L), 按 2mL 微量元素贮存液/1L 溶液加入反应器. 人工配水水质如表 1 所示.

表 1 人工配水水质表/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 1 Components of synthetic wastewater/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

COD	NH_4^+-N	NO_2^--N	TP	pH	微量元素
< 20	60~ 120	< 2	4~ 8	7.5~ 8.5	适量

接种污泥取自重庆渝北城南污水处理厂曝气池中的好氧污泥和唐家桥污水处理厂浓缩池中的厌氧污泥, 接种浓度 VSS 为 3.8g/L.

1.3 分析测试项目、方法与仪器

pH: Sension2 型便携式 pH/ISE 测量仪; 悬浮固体(SS) 和挥发性悬浮固体(VSS): 标准重量法^[3]; 氨氮: 纳氏试剂比色法^[3]; 亚硝酸盐: N-1-萘基-乙二胺比色法; 总氮: 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法; COD: 重铬酸钾-硫酸银氧化法; 溶解氧: LDOTMHQ10 便携式溶解氧测量仪.

1.4 试验设计

本试验为生物膜式 SBR 反应器, 共 4 组, 分别为 1~ 4 号反应器, 各组进水水质相同, 均采用连续曝气、间歇进出水方式运行, 每周周期换水 2 次, 每次换水量为反应器容积的 1/2, 出水经沉淀后污泥回流至反应器中. 根据文献将 pH 控制在 7.8~

8.5^[4,5], 水温控制在 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[6,7], 其它控制条件如表 2.

表 2 各反应器控制条件
Table 2 Control parameters of each reactor

反应器	$\text{DO}^{11}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	HRT/d	填料
1 号	0.8~ 1.5	1	直径 25mm 多面空心球+ YJDT 弹性立体填料
2 号	0.2~ 0.8	2	直径 18mm 多面空心球+ YJDT 弹性立体填料
3 号	0.8~ 1.5	1	YJZH 软性组合填料
4 号	1.5~ 2.0	2	YJZH 软性组合填料

1) 反应运行的 60~ 75d, 溶氧仪故障可能导致 DO 控制不稳定.

在以上不同控制条件下进行中低氨氮浓度废水的亚硝化对比试验研究, 得出适宜的 DO 范围和 HRT.

2 结果与讨论

2.1 反应器 1

系统进出水水质如表 3, 试验结果如图 2 所示. 反应器经过 200d 以上的连续试验, 根据亚硝态氮的积累情况, 整个培养过程可划分为 3 个较为明显的阶段. 第 1~ 50d, 在不外加碳源, 进水氨氮浓度控制在 65mg/L 左右的低负荷条件下, 出水 COD 从 168mg/L 逐渐下降到 15mg/L 左右, 硝态氮浓度从 10mg/L 上升到 45mg/L , 亚硝态氮从 0.2mg/L 上升到 34mg/L , 在第 45~ 50d 出水 COD、氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度均较为稳定, 说明在缺氧和有机碳源不足条件下, 反应器内异养型细菌的优势地位已被自养型细菌取代, 已构建了以自养型细菌占主导的微生物系统. 这一阶段可视为污泥驯化期.

表 3 反应器 1 运行状况/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 3 Experiment results of No. 1 reactor/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

参数名称	污泥驯化期 (I 阶段)	亚硝化选择期 (II 阶段)	污泥适应期 (III 阶段)
运行时间/d	1~ 50	51~ 133	134~ 210
进水氨氮	60~ 78	73~ 120	72~ 100
出水氨氮	17~ 37	22~ 50	18~ 34
出水亚硝氮	0.2~ 34	12~ 31	30~ 53
出水硝态氮	10~ 45	12~ 47	9~ 35
出水 COD	168~ 15	12~ 15	12~ 15

第 51~ 133d, 进水氨氮浓度控制在 $73\sim 120\text{mg/L}$, 除在第 51d 增设弹性立体填料改善微生物的挂膜情况外, 未对系统进行其它调整. 此阶段出水 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 浓度波动均较大, 但 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度总体趋势为先升后降, NO_2^--N 先降至最低 8.7mg/L 后逐渐上升至

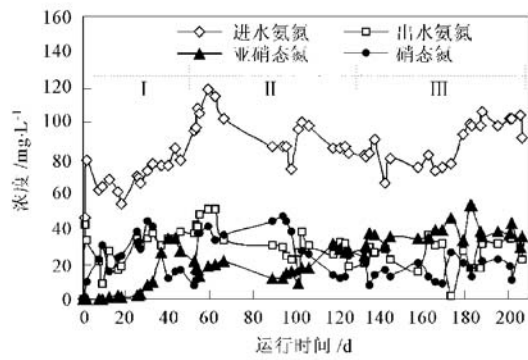


图 2 反应器 1 氮转化关系

Fig. 2 Nitrogen translation in No. 1 reactor

37.0mg/L. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率约 60% ~ 70%, 亚硝态氮积累率约 30% ~ 60%. 试验中观察到在加入弹性立体填料后反应器内微生物的附着有所改善, 第 100d 后出水中几乎不含活性污泥. 实验中出水指标波动较大的现象与生物膜表面上硝酸菌占据一定比例和试验期间溶氧仪故障导致溶解氧有少许的波动有关, 从而导致硝化菌的活性部分恢复, 亚硝化菌的富集受到干扰. 硝化菌的活性部分恢复也可能与 Wiesmann 证实低溶解氧对硝化细菌的抑制有一定滞后性有关, 在滞后期之后部分硝化菌对低氧环境有一定的适应性^[8]. 稳定控制 DO 在 0.8 ~ 1.5 mg/L, 在运行至 100d 后, 各项出水指标波动幅度较小, 约第 125d 后系统重新回复亚硝化状态, 但出水中硝态氮始终不可能降低到 0, 这也说明了部分硝化菌对低氧的适应性是非逆的. 这一经历硝化菌的阶段可视为亚硝化选择期, 亚硝化选择期客观上优化了生物膜表面亚硝化菌的选择进程.

第 134~ 210d, 反应器出水各项指标均较为稳定. 出水氨氮 30mg/L 左右, 氨氮降解率约 80%, 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度 15mg/L 左右, 出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度稳定在 40mg/L 左右, 亚硝化积累率约 70% 左右. 说明系统运行 5 个月后, 稳定的亚硝化反应系统已经形成. 这一阶段可视为亚硝化持续提高和污泥的适应期.

2.2 反应器 2

系统进出水水质如表 4, 试验结果如图 3 所示.

反应器经过 200d 的连续试验, 根据亚硝态氮的积累与变化情况, 依据上节的分析, 整个培养过程可大致分为 3 个阶段.

第 1~ 40d 为污泥驯化期. 在第 34d 前硝态氮和亚硝态氮浓度各有一个较大的增长期, 在第 35~ 40d 期间, 出水氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度均相对

稳定. 出水 COD 在此期间也从 153mg/L 逐渐下降并稳定在 20mg/L 左右. 这标志着淘汰异养微生物, 培养自养微生物的污泥驯化期已完成.

第 46~ 135d 为亚硝化选择期. 从第 46~ 90d 硝态氮浓度逐渐回升到 62.0mg/L, 亚硝态氮浓度则回落到 6.8 mg/L 的最低值, 第 91~ 135d 系统才逐渐向亚硝态氮积累的方向发展, 在第 130d 亚硝态氮浓度达到约 40 mg/L, 亚硝态氮积累率达到 60% 左右, 但硝态氮浓度仍有约 30mg/L.

表 4 反应器 2 运行状况/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Experiment results in No. 2 reactor/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

参数名称	污泥驯化期 (I 阶段)	亚硝化选择期 (II 阶段)	污泥适应期 (III 阶段)
运行时间/d	1~ 45	46~ 135	136~ 210
进水氨氮	60~ 78	73~ 120	72~ 100
出水氨氮	17~ 38	8~ 42	9~ 28
出水亚硝氮	0.3~ 50	6.8~ 52	12~ 33
出水硝态氮	6.8~ 36	11~ 53	15~ 30
出水 COD	153~ 20	20~ 15	20~ 15

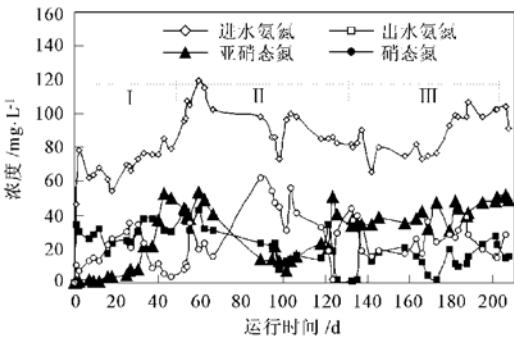


图 3 反应器 2 氮转化关系

Fig. 3 Nitrogen translation in No. 2 reactor

第 136~ 210d 为污泥适应期, 出水亚硝态氮浓度较为稳定, 平均为 45 mg/L, 亚硝态氮的积累率达到约 70%, 但出水硝态氮浓度相对较高, 平均为 22 mg/L.

2 号反应器试验结果说明, 0.2~ 0.5mg/L 的较低溶解氧水平能够实现亚硝化菌的富集, 但却难以使其成为绝对优势菌种. 2 号反应器在整个试验过程中挂膜情况不理想, 这与较低溶解氧限制了自养微生物增长速率和所用的填料表面较光滑有关.

2.3 反应器 3

系统进出水水质如表 5, 试验结果如图 4 所示.

第 1~ 40d 为污泥驯化期. 如图 4 所示, 前 30d 内硝态氮和亚硝态氮均有较大幅度的增长, 第 30d 后出水亚硝态氮浓度稳定在平均 33.0mg/L, 硝态

氮平均在 21.0mg/L,出水 COD 从 150mg/L 逐渐下降且稳定在 15mg/L 左右,这标志着污泥驯化期完成.在此阶段微生物在填料上的附着能力较弱,出水较为浑浊.

第 41~ 120d 为亚硝化选择期.进水氨氮浓度控制在 70~ 120mg/L,系统出水氨氮浓度在第 60d 后逐渐下降,相应氨氮的去除率平均达到 70%.由于运行到 60~ 75d 期间溶氧仪故障导致 DO 控制不太稳定,第 60~ 100d 亚硝态氮浓度逐渐降至最低 4.9mg/L,硝态氮浓度上升至最高 47.9mg/L.第 100d 后 DO 严格控制在 0.8~ 1.0mg/L,亚硝态氮的积累明显好转,而硝态氮浓度则逐渐下降,系统呈良性发展态势.为改善系统的挂膜状况,在第 50d 换多面空心球填料为弹性 YJZH 软性组合填料后,挂膜情况明显改善,期间有少量生物膜脱落.

表 5 反应器 3 运行状况/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 5 Experiment results in No. 3 reactor/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

参数名称	污泥驯化期 (I 阶段)	亚硝化选择期 (II 阶段)	污泥适应期 (III 阶段)
运行时间/d	1~ 40	41~ 120	121~ 210
进水氨氮	60~ 78	73~ 120	72~ 100
出水氨氮	11~ 42	25~ 52	15~ 30
出水亚硝氮	0.1~ 41	10~ 40	40~ 57
出水硝态氮	6.0~ 39	3.0~ 48	1.6~ 20
出水 COD	150~ 15	15~ 12	15~ 12

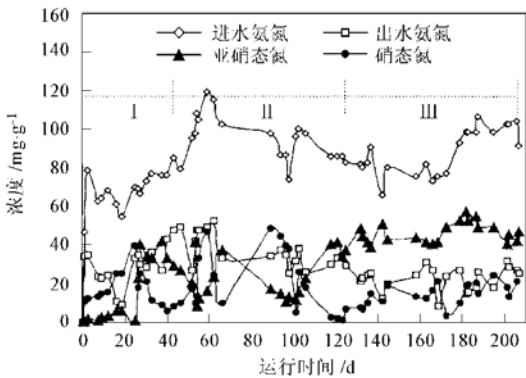


图 4 反应器 3 氮转化关系

Fig. 4 Nitrogen translation in No. 3 reactor

第 3 阶段(121~ 210d)为亚硝化持续提高和污泥的适应期:运行至 130d 以后,系统出水氨氮浓度稳定在 25mg/L 左右,氨氮的降解率达到 85% 左右,出水亚硝态氮浓度稳定在 40~ 55mg/L,亚硝化积累率达 80% 左右,硝态氮浓度在 10~ 20mg/L 的较低范围内.填料上生物膜生长良好,具有活性的污泥基本全部附着在填料上,出水较清.说明稳定的亚硝化反应系统已经形成.

3 号反应器的试验结果表明 DO 在 0.8~ 1.5mg/L,尤其在 0.8~ 1.0mg/L 相对 2 号的 DO 水平更有利于氨氮的降解和亚硝化的实现,建立以亚硝化菌为优势菌种的微生物系统.从 3 号挂膜的情况可见采用 YJZH 软性组合填料在本试验中优于 1 号和 2 号反应器内置的多面空心球和弹性立体填料.

2.4 反应器 4

系统进出水水质如表 6,试验结果如图 5 所示.

表 6 反应器 4 运行状况/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 6 Experiment results in No. 4 reactor/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

参数名称	污泥驯化期(I 阶段)	第 2 阶段(II 阶段)
运行时间/d	1~ 35	36~ 210
进水氨氮	60~ 78	70~ 120
出水氨氮	7~ 35	12~ 36
出水亚硝氮	1.6~ 59	40~ 57
出水硝态氮	6.0~ 39	1.6~ 20
出水 COD	160~ 25	25~ 15

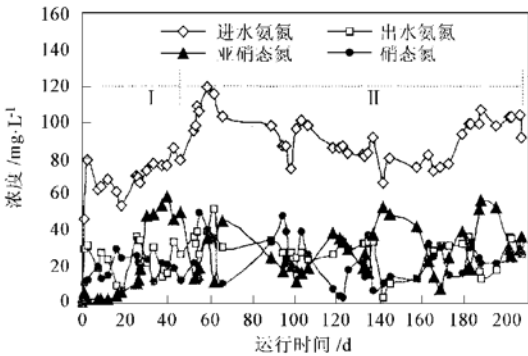


图 5 反应器 4 氮转化关系

Fig. 5 Nitrogen translation in No. 4 reactor

第 1~ 35d 为污泥驯化期.运行至第 30d 后系统出水 COD 从 160mg/L 下降并稳定在 25mg/L 左右,硝态氮和亚硝态氮浓度达到动态的平衡.说明 DO 在 1.5~ 2.0mg/L 相对 3 号反应器更早实现了异养菌的淘汰,自养菌的富集.

但运行到第 36d 以后,系统出水中亚硝态氮和硝态氮浓度波动很大,交替增减,表明 4 号反应系统的亚硝化选择期、污泥适应期均不明显.4 号试验表明系统在 1.5~ 2.0mg/L,尤其是在 1.8mg/L 以上很难建立亚硝化菌占优势的微生物系统.

2.5 试验结果对比分析

对比 1~ 4 号反应器试验结果可知,当 DO 在 0.2~ 1.8mg/L 范围内时生物膜 SBR 反应器可建立稳定的亚硝化系统,其中 DO 浓度为 0.8~ 1.0mg/L

时亚硝化效果最佳,而当 DO 大于 1.8mg/L 时系统很难建立稳定的亚硝化系统.这是由于低 DO 条件下,亚硝化细菌对氧的亲数和常数比硝化细菌要低很多,因此对 DO 的竞争有利于亚硝化细菌繁殖,而硝化细菌逐渐失活.当 $DO > 1.8\text{mg/L}$ 削弱了亚硝化细菌的竞争优势,并在系统出水沉淀污泥回流的条件下,很难实现硝化菌的“洗脱”,如 4 号反应器试验结果所示.

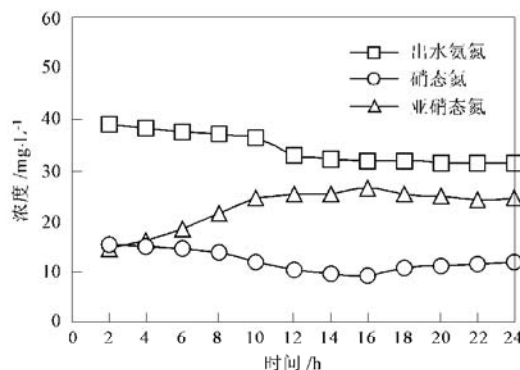


图 6 HRT 试验

Fig. 6 Experiment on HRT

DO 在 0.2~0.8mg/L 的 2 号反应器也能建立稳定的亚硝化系统,但整个培养过程系统出水硝态氮浓度相对于 1 号和 3 号反应器均较高,这说明亚硝化菌难以在微生物系统中占据绝对优势.经过验证试验这与 HRT 有关.在系统运行至 140d 前后多次对 2 号反应器做了在 1 个周期内随时间的推移各种氮的浓度变化规律试验,如图 6 所示.试验表明每 12h 内换 1/2 容积的水,即 HRT 为 24h,有利于亚硝态氮的积累.当大于 12h 后,硝态氮浓度开始逐渐回升.

本试验还比较得出了 YJZH 软性组合填料较多面空心球、YJDT 弹性立体填料更有利于自养微生物的附着.在生物膜内外创造微氧/厌氧的环境是单级自养脱氮工艺提高脱氮效果的关键,这也是本试

验后续阶段的重点.

3 结论

(1) 200d 以上的 4 组亚硝化试验对比表明:在温度为 $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、pH 为 7.8~8.5、DO 为 0.8~1.0mg/L 和 HRT = 24h 条件下,亚硝化效果最佳,运行 130d 左右可实现稳定的亚硝化.

(2) 利用一体化生物膜 SBR 反应器,在普通好氧活性污泥、厌氧污泥中能筛选出适宜于全程自养脱氮的亚硝化菌种.

(3) 4 组对比试验表明,YJZH 软性组合填料较多面空心球、YJDT 弹性立体填料更适于微生物的附着.

参考文献:

- [1] Strous M. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium oxidizing (Anammox) [J]. *Envir. Microbiol.*, 1997, **63** (4): 2446~2448.
- [2] Siegrist H. Nitrogen removal loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium rich wastewater without organic carbon[J]. *Water Sci. Technol.*, 1998, **38** (8/9): 241~248.
- [3] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [4] Alleman J E. Elevated Nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1984, **17**: 213~216.
- [5] Shamas N K. Interactions of temperature, pH and biomass on the nitrification process[J]. *JWPCF*, 1986, **58**: 52~59.
- [6] Fdz polanco F, *et al.* Temperature effect on nitrifying bacteria activity in biofilters: activation and free ammonia inhibition[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1994, **30**(11): 121~130.
- [7] Fdz polanco F. Temperature effect on nitrifying bacteria activity in biofilters: activation and free ammonia inhibition[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1994, **30**(11): 121~130.
- [8] Arp DJ, Sayavedra Soto LA, Hommes NG, *et al.* Molecular biology and biochemistry of ammonia oxidation by *Nitrosomonas europaea*[J]. *Arch. Microbiol.*, 2002, **178**: 250~255.