

一体化 A/O 生物膜反应器低温硝化研究

张秀红¹, 周集体¹, 郭海燕², 纪磊¹, 曲媛媛¹

(1. 大连理工大学环境与生命学院, 大连 116023; 2. 大连交通大学环境科学与工程学院, 大连 116028)

摘要: 采用自行设计制作的新型一体化 A/O 生物膜反应器, 研究了温度、进水碱度对反应器硝化性能的影响. 结果表明, 当反应器温度控制在 20、15 和 10℃ 时, 硝化率分别为 98%、90% 和 60%. 此时进水 COD 和 TN 浓度分别为 100 ~ 150 mg/L 和 65 ~ 78 mg/L. 总氮去除率分别为 50%、30% 和 20%. 当反应器温度控制在 8℃, 进水中不加有机碳源, 随着进水碱度的增加, 硝化率从 72% 提高到 95%, 在低温下取得了良好的硝化效果. 当进水碱度为 280 mg/L 时, 反应器各区出现亚硝酸盐积累, 亚硝化率达到 80%. 详细分析了形成亚硝酸盐积累的原因.

关键词: 一体化生物膜反应器; 硝化; 短程硝化; 温度; 碱度

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0142-05

Study on Nitrification in a Combined Biofilm Reactor at Low Temperature

ZHANG Xiu-hong¹, ZHOU Ji-ti¹, GUO Hai-yan², JI Lei¹, QU Yuan-yuan¹

(1. School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: An experimental study was carried out to investigate the nitrification performance of a novel combined airlift biofilm reactor devised and made by our lab. The results showed that when the temperature of the reactor was maintained at 20, 15 and 10℃, the nitrification efficiency was 98%, 90% and 60% respectively with the influent COD ranging between 100 ~ 150 mg/L and TN being 65 ~ 78 mg/L. Under the above conditions the total nitrogen removal efficiency was 50%, 30% and 20% as a result of the absence of organic carbon and low temperature. At 8℃, nitrification efficiency increased (from 72% to 95%) in evidence with the increasing influent alkalinity when no organic carbon was added to the influent. When the influent alkalinity was 280 mg/L, nitrite accumulation occurred in each zone of the reactor. The accumulation rate was as high as 80%. The reason of nitrite accumulation was analysed in detail.

Key words: combined biofilm reactor; nitrification; short-cut nitrification; temperature; alkalinity

传统的生物脱氮包括自养硝化和异养反硝化 2 个过程. 传统的生物脱氮工艺是将硝化和反硝化分设在 2 个不同的处理单元, 分别完成硝化和反硝化达到脱氮的目的. 如 A/O、Bardenpho 工艺; 或者是在时间上造成交替缺氧和好氧环境的同一个反应器中进行, 如 SBR 工艺. 这些工艺中有的不仅需要分设多个处理单元, 而且反硝化需要补充碳源, 能耗较高. 近年来, 一体化生物膜反应器的开发为生物脱氮能够高效、低成本运行提供了可能. 基于以上原因, 本研究室开发制作了利用曝气推动力实现硝化液循环的一体化生物膜反应器, 在宏观环境上实现了反应器内不同 DO 浓度分区的存在, 使得硝化反应和反硝化反应可以在反应器的不同区域同时发生; 采用生物膜法有利于世代生长时间长的硝化菌的生长, 生物膜内部可能存在的缺氧微环境也为同时硝化和反硝化反应的发生创造了条件. 温度是影响生物脱氮的重要因素, 本试验主要研究低温下该反应器的硝化效果.

1 材料与方法

1.1 试验装置

一体化 A/O 生物膜反应器试验装置见图 1. 反应器由 3 部分组成: 好氧区、缓冲区和缺氧区. 其有效容积分别为 135 L、90 L 和 135 L. 3 个区域设置的弹性填料的密度分别为 0.015 m³/m³, 0.011 m³/m³ 和 0.021 m³/m³. 其中好氧区底部设曝气装置.

反应器最初设计的结构是通过设置 2 个物理隔板(阻水板)而形成 3 个区^[1]. 但运行过程中发现好氧区容积相对较小, 导致硝化过程成为脱氮的限制步骤. 因此, 将好氧区和缓冲区之间的隔板抽掉, 从而增加了硝化区的容积. 缓冲区是否曝气可根据运行情况而定. 缓冲区的存在不仅保证了缺氧区较低的 DO 浓度, 而且增强了反应器对进水水质波动的抗冲击能力. 根据硝化过程优先的原则, 当进水氨氮负荷增加时, 可通过使缓冲区曝气, 提高缓冲区 DO 浓度而增加硝化区容积, 反之可减小曝气量和硝化区容积, 硝化液在缺氧区和好氧区的循环则利用了曝气产生的推动力, 从而不需外加水泵, 节约了动力消耗. 硝化液的循环量大小可通过增加或减小阻水

收稿日期: 2005-11-22; 修订日期: 2006-04-24

作者简介: 张秀红(1977 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水的生物处理.

板面积来调节(止水板由上下 2 片部分重合的隔板组成,通过增加或减小 2 片隔板重合的面积可改变止水板面积的大小),使硝化液回流量与系统反硝化能力相匹配,最大程度地使硝化过程中产生的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 进行反硝化,同时可避免因过量曝气造成的能量浪费.

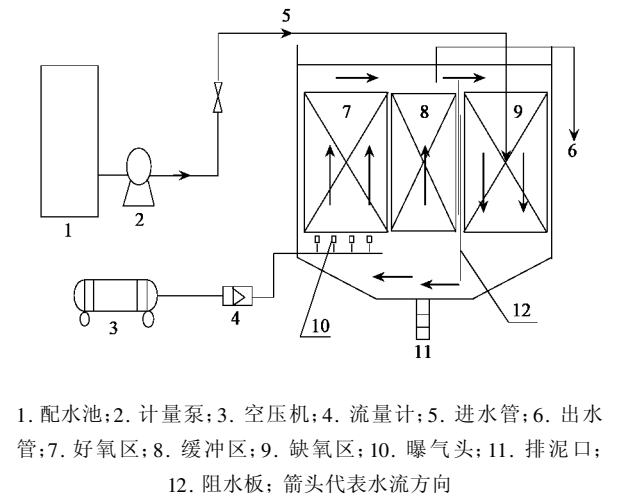


图 1 试验装置

Fig.1 Schematic drawing of the combined biofilm reactor

污水经布水管可分别流入反应器的各区域,并可用流量计调节各区域进水量比例.生物膜上脱落的污泥汇集在集泥斗里,经自然挤压浓缩后排出.反应器从缓冲区溢流水.

1.2 试验条件

本实验中,反应器整个运行过程从缺氧区进水,进水流量和曝气速率保持不变,分别为 20 L/h 和 25 L/min,水力停留时间(HRT)为 18 h.水温随着试验的方案要求而改变,这可以通过温度控制仪和加热器来实现.研究中所使用的合成废水的组成如表 1 所示.由蔗糖、尿素、食用碱配制,同时还投加少量硫酸镁、磷酸氢二钾、氯化钙、氯化钠、硫酸亚铁等.

根据反应器运行的温度和进水基质的浓度而把整个实验过程分为 2 个阶段.各阶段的运行参数如表 2 所示.

表 1 实验所用合成废水的化学组成

Table 1 Chemical composition of synthetic wastewater

指标	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	指标	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
蔗糖	0 ~ 350	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2
尿素	150	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3
磷酸氢二钾	28	NaCl	7
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4		

表 2 不同试验阶段的运行参数

Table 2 Operational changes performed throughout the experimentation

阶段	运行时间 /d	温度 / $^{\circ}\text{C}$	进水 COD / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	进水碱度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TN / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
I	1 ~ 34	20	100 ~ 150	230	60 ~ 74
	35 ~ 69	15	100 ~ 150	230	68 ~ 78
	70 ~ 103	10	100 ~ 150	230	63 ~ 74
II	104 ~ 130	8	0 ~ 10	230	70 ~ 80
	131 ~ 156	8	0 ~ 10	280	75 ~ 85
	157 ~ 183	8	0 ~ 10	330	70 ~ 80

1.3 分析方法

COD 的测定采用微波消解重铬酸钾法; $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用钠氏试剂光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用 $N\text{-(1-萘基)-乙二胺}$ 光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用酚二磺酸光度法; TN 采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[3]; pH 值采用 PHS-25 型酸度计; DO 采用 JPSJ-605 型溶解氧分析仪测定.

2 结果与讨论

2.1 温度对反应器硝化效果的影响

通过使用温度控制仪和加热器使反应器的温度稳定在实验所需的温度.首先使反应器的温度稳定在 20 $^{\circ}\text{C}$,运行一段时间之后降为 15 $^{\circ}\text{C}$,最后降为 10 $^{\circ}\text{C}$.需要说明的是此处的温度值为 1 d 内的平均值,由于反应器较大,温度测定会产生误差,误差为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$.在这一阶段的 3 个运行温度下进水 COD 浓度都在 100 mg/L 和 150 mg/L 之间波动,其它的运行条件都相同.这一阶段共运行了 101 d,每个温度下运行 30 d.在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时,进出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度及硝化率变化情况如图 2 所示.进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 56 ~ 70 mg/L,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 0 ~ 3 mg/L,平均硝化率为 98%.出水以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主.此后 4 d 内将反应器温度逐渐降为 15 $^{\circ}\text{C}$,运行结果如图 3 所示. $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均出水浓度为 5 mg/L,硝化率 90%.反应器温度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 降为 15 $^{\circ}\text{C}$,在进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 负荷基本不变的情况下,硝化率下降了 8%,这说明温度的下降对硝化细菌的活性产生了影响,硝化细菌活性降低,但在 15 $^{\circ}\text{C}$ 时,仍能维持良好的硝化效果,硝化抑制现象并未出现.

运行 30 d 之后,温度在 4 d 内逐渐降低为 10 $^{\circ}\text{C}$,平均硝化率仅为 60% (图 4),与 15 $^{\circ}\text{C}$ 相比,硝化率下降了 30%.这表明当温度从 15 $^{\circ}\text{C}$ 降为 10 $^{\circ}\text{C}$,硝化细菌活性受到较大影响,在低温 10 $^{\circ}\text{C}$ 下,出现硝化抑制现象.在以上 3 个温度下,反应器中好氧区 DO 浓

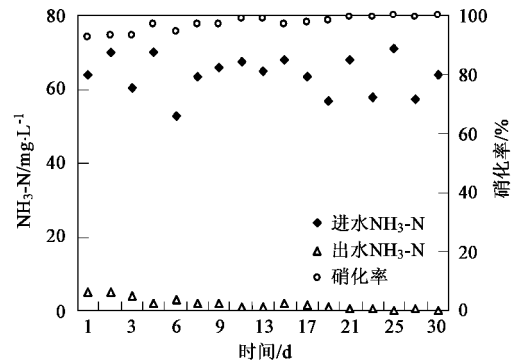


图 2 20℃下进出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度及硝化率随时间的变化
Fig.2 Influent and effluent concentrations and nitrification efficiency of $\text{NH}_3\text{-N}$ versus time at 20℃

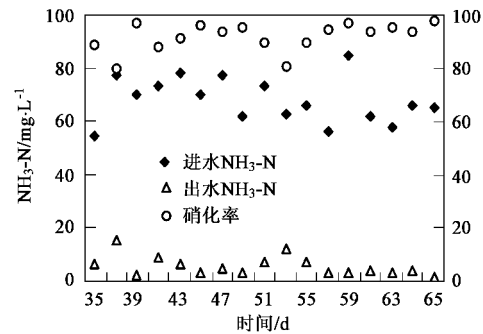


图 3 在 15℃下进出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度及硝化率随时间的变化
Fig.3 Influent and effluent concentrations and nitrification efficiency of $\text{NH}_3\text{-N}$ versus time at 15℃

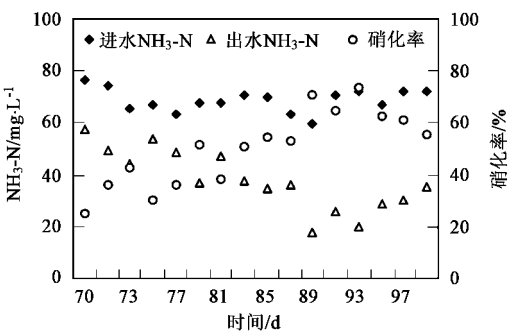


图 4 在 10℃下进出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度及硝化率随时间的变化
Fig.4 Influent and effluent concentrations and nitrification efficiency of $\text{NH}_3\text{-N}$ versus time at 10℃

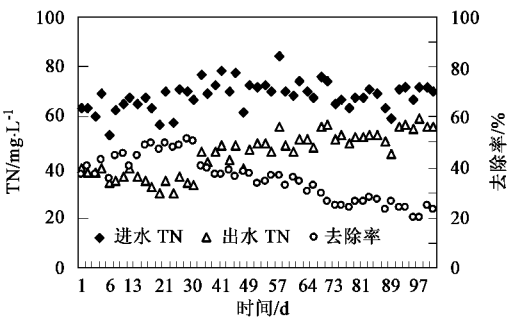


图 5 第 1 阶段进出水 TN 浓度及去除率随时间的变化
Fig.5 Influent and effluent concentrations and removal percentages of TN versus time in the first phase

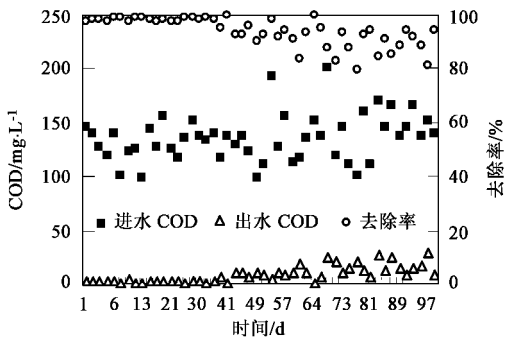


图 6 第 1 阶段进出水 COD 及去除率随时间的变化
Fig.6 Influent and effluent concentrations and removal percentages of COD versus time in the first phase

度都大于 3 mg/L,缓冲区 DO 大于 1.5 mg/L,所以 DO 不是限制硝化的因素. 10℃下硝化效果较差主要原因是温度的影响. 在 20℃和 15℃下,反应器出水主要以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为主, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度总是低于 1 mg/L. 但是在 10℃下,出水中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度达到 5.5 mg/L,部分亚硝酸盐开始积累. 这说明随着温度的降低,氨氧化细菌和亚硝酸盐氧化细菌的活性都有所降低,但幅度不同,亚硝酸盐氧化细菌活性降低幅度更大一些. 在这一阶段,进水 COD 浓度为 100 ~ 150 mg/L, C/N 小于 3,对于反硝化来说,碳源不足,因此反硝化效果不好,总氮去除率不高. 在 20、15 和 10℃下,平均总氮去除率分别为 50%、30% 和 20%,总氮的进出水浓度及去除率如图 5 所示. 在整个实验过程中 COD 的去除效果较好,平均去除率分别为 98%、94% 和 90% (图 6). 即使温度下降到 10℃,仍能获得较好的去除效果,一定程度上说明温度对异养菌的活性影响较小 (20 ~ 10℃).

2.2 进水碱度对硝化效果的影响
2.2.1 反应器运行效果

第 2 阶段反应器温度控制在 $8^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,反应器进水中不加有机碳源. 研究低温下进水碱度对反应器硝化效果的影响. 根据进水碱度的不同而分为 3 个实验部分. 首先将进水碱度控制在 230 mg/L,然后

增加碱度至 280 mg/L,最后增加到 330 mg/L,每个条件运行26 d.

图 7 是第 2 阶段 NH₃-N 进出水浓度及去除率随时间变化情况.当进水碱度为 230 mg/L时(从 104 d 到 130 d),平均的硝化率为 72%.出水及各区的 NO₂⁻-N 浓度始终低于 3 mg/L.当进水碱度增加到 280 mg/L(从 131 d 到 156 d),平均硝化率增加到 88%.硝化反应是一个消耗碱度的过程,因此不难理解当碱度增加时硝化效果也随之提高.在这一过程中,随着运行的稳定,好氧区、缺氧区及出水中 NO₂⁻-N 浓度明显增加,平均值为 43 mg/L,最大的亚硝酸盐积累率达到 80%,发生短程硝化.当进水碱度继续增加到 330 mg/L(从 157 d 到 182 d),平均硝化率达到 95%.亚硝酸盐不再积累,出水 NO₂⁻-N 的平均浓度为1 mg/L.(见图 8)

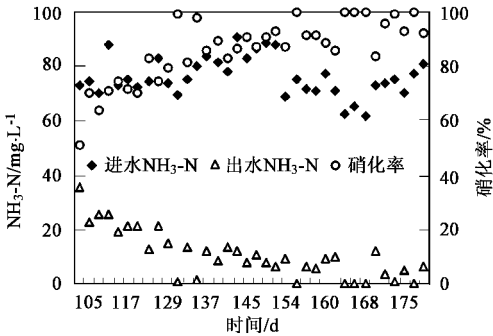


图 7 第 2 阶段进出水 NH₃-N 浓度及硝化率随时间的变化

Fig.7 Influent and effluent concentrations and nitrification efficiency of NH₃-N versus time during the second phase

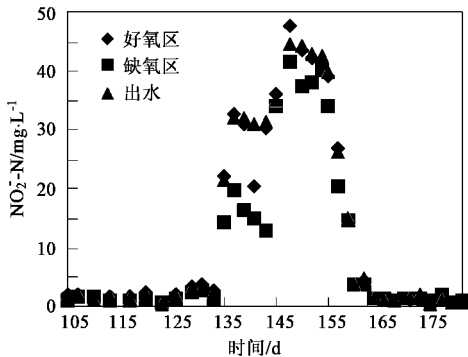


图 8 第 2 阶段好氧区、缺氧区及出水中 NO₂⁻-N 浓度随时间的变化

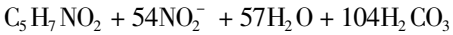
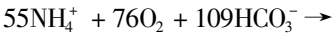
Fig.8 Nitrite concentrations in different zones and effluent during the second phase

2.2.2 短程硝化机理探讨

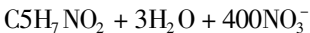
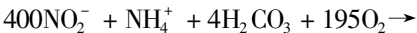
在整个实验阶段,曝气速率控制在 25 L/min,好氧区中 DO 浓度在 4~5 mg/L 之间,所以 DO 充足,DO

不成为亚硝酸盐氧化的限制因素.3 个进水碱度下,所配制的合成废水中以尿素为氮源,配制的浓度是相同的.而图 7 中,从第 154 d 开始,进水平均氨氮浓度从 80 mg/L 下降到 70 mg/L,这是由于废水在配水池中储存时间约为 75 h,时间较长,所以取样、测定时难免会有偏差;另外,本试验部分是在冬季完成的,室内温度较低,对氨氮的测定也有干扰.但实验中总的氮负荷是相同的,因而可以认为本实验中,氨氮负荷对亚硝酸盐的积累没有影响.反应器的温度控制在 8℃±1℃,低温成为亚硝酸盐积累的一个影响因素.温度降低,氨氧化细菌和亚硝酸盐氧化细菌的活性都降低.文献[4]报道,12~14℃ 下亚硝酸盐氧化细菌的活性受到更严重的抑制,会出现亚硝酸盐的积累.在本实验中温度一直保持在 8℃±1℃,低于文献所报道的温度范围.实验中只有当进水碱度增加到 280 mg/L 时,才出现了亚硝酸盐的积累.所以碱度是影响亚硝酸盐积累的重要因素.由亚硝化反应式和硝化反应式可知,亚硝化过程消耗碱度,硝化过程不消耗碱度.所以碱度的增加促进了亚硝化反应的进行,产生了 NO₂⁻,而此时由于反应器温度较低,亚硝酸盐氧化细菌的活性较低,不能及时地氧化 NO₂⁻ 为 NO₃⁻,所以 NO₂⁻ 发生积累.当碱度继续增加时,对于亚硝化反应来说,会有一定的促进作用,这可以通过平均硝化率达到 95% 而得出.而此时的亚硝酸盐氧化细菌可能由于逐渐适应了低温的环境,活性相对有所恢复,氧化 NO₂⁻ 为 NO₃⁻,从而使亚硝酸盐不再积累.这是从底物和微生物活性方面进行分析.

亚硝化反应式:



硝化反应式:



从另一方面分析,进水碱度影响进水的 pH,而 pH 影响氨氧化细菌和亚硝酸盐氧化细菌的活性和水中游离氨的浓度.3 个进水碱度下的进水 pH 分别为 7.6~8.0,8.2~8.6 及 8.4~8.8.反应器中好氧区由于发生硝化反应所以 pH 低于进水的 pH,分别为 7.0~7.3,7.6~8.0 及 7.3~7.9.好氧区 3 个 pH 范围差异不大,这一方面是由于试验设计上 3 个进水碱度差异不大;另一方面是由于 3 个进水碱度下在好氧区中发生的硝化程度不同,硝化效率高者,消耗

碱度,则 pH 相对下降.在实验中发现当进水碱度为 280 mg/L 时,好氧区的 pH 略高.这是因为随着进水碱度的增加,硝化效果提高,进而消耗的碱度也增加.第 3 个实验部分(进水碱度为 330 mg/L)由于硝化效果最好(硝化率 95%),那么过程中消耗的碱度也最大.随着反应的进行,原来的缺氧区生物膜由黑色逐渐变为淡黄色,这是因为从好氧区回流至缺氧区的硝化液中有一部分溶解氧,并且进水中不加有机碳源,使得溶解氧在缺氧区中并没有完全消耗,导致缺氧区内溶解氧浓度增加.所以硝化区容积增加,硝化细菌数量增加,硝化效果提高,碱度消耗增大,这一现象在第 3 部分表现尤为明显.所以第 3 部分碱度消耗增加较为明显,因而第 3 部分好氧区的 pH 略低于第 2 部分.亚硝酸菌和硝酸菌所要求的最适 pH 是不同的.亚硝酸菌要求的最适 pH 在 7.5~8.5 之间,硝酸菌为 6.5~7.5.反应体系中的 pH 更有利于亚硝酸菌的生长代谢.

水中 pH 会影响游离氨的浓度,pH 增加,游离氨浓度也增加.而游离氨会对硝化反应有抑制作用,对氨氧化细菌和亚硝酸盐氧化细菌的抑制浓度不同,0.6 mg/L 的游离氨几乎就可以全部抑制硝酸菌的活性,从而使 NO_2^- 氧化受阻,出现 NO_2^- 积累.只有当游离氨达到 5 mg/L 以上时才会对亚硝酸菌活性产生影响,当达到 40 mg/L 时才会严重抑制 NO_2^- 的形成.本实验中,第 2 个实验部分好氧区 pH 较高,游离氨浓度较大,抑制了亚硝酸氧化细菌的活性,因而亚硝酸盐发生积累.在第 3 部分好氧区 pH 与第 2 部分相比相差不大,进而游离氨浓度也相差不大.而亚硝酸盐却不再积累,这表明通过调节游离氨的浓度来实现短程硝化能否长期稳定运行还有待进一步研究.

在这一阶段,进水中不加有机碳源,反硝化率很低,总氮去除率仅为 10% 左右,去除的氮用于微生物的细胞合成.

3 结论

(1) 一体化 A/O 生物膜反应器经过改进后,扩大了硝化区容积,一定容积负荷下硝化反应不再是脱氮过程的限制步骤.

(2) 在一定的有机负荷下,温度对反应器的硝化效果有明显的影响.当反应器温度控制在 20、15 和 10℃ 时,硝化效率分别为 98%、90% 和 60%.在整个实验过程中 COD 的平均去除率分别为 98%、94% 和 90%.温度对异养菌的活性影响较小(20~10℃).由于进水有机碳源不足和温度较低,总氮去除率不高,分别为 50%、30% 和 20%.

(3) 碱度是影响硝化的重要因素.随着进水碱度的增加,硝化效率明显增加.在 8℃ 条件下,进水中未加有机碳源,进水碱度为 330 mg/L 时,硝化率达到 95%.

(4) 在 8℃ 条件下,进水碱度为 280 mg/L 时,实现了短程硝化.亚硝酸盐积累率达到 80%.分析表明:短程硝化的实现与反应器结构,各种影响因素之间的相互作用密切相关.

参考文献:

- [1] Guo H, Zhou J, Wang J, *et al.* Performance and microbial structure of a combined biofilm reactor[J]. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 2005, **27**(4): 249 ~ 254.
- [2] Guo H, Zhou J, Jiang S, *et al.* Integration of nitrification and denitrification in airlift bioreactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, **23**(1): 57 ~ 62.
- [3] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].(第三册).北京:中国环境科学出版社,1998.
- [4] 涂保华,张洁.影响短程硝化反硝化的因素[J].*工业安全与环保*, 2004, **30**(1): 12 ~ 14.
- [5] Zhu S, Chen S. The impact of temperature on nitrification rate in fixed film biofilters[J]. *Aquacultural Engineering*, 2002, **26**(4): 221 ~ 237.
- [6] Ilies P, Mavinic D. The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate[J]. *Wat. Res.*, 2001, **35**(8): 2065 ~ 2072.
- [7] Lishman L A, Legge R L, Farquhar G J. Temperature effects on wastewater treatment under aerobic and anoxic conditions[J]. *Wat. Res.*, 2000, **34**(8): 2263 ~ 2276.
- [8] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. *Wat. Res.*, 2003, **37**(6): 1371 ~ 1377.
- [9] Ciudad G, Rubilar O, Munoz P. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(5): 1715 ~ 1719.