

实际生活污水短程/全程硝化反硝化处理中试研究

马勇¹, 陈伦强², 彭永臻^{1, 2*}, 吴学蕾²

(1. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090; 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)

摘要:常温条件下,用 A/O 生物脱氮工艺中试试验装置处理实际生活污水,控制好氧区低 DO 浓度(0.5 mg/L),实现了短程硝化反硝化反应,亚硝酸氮平均积累率可达 85% 或更高。研究了低 DO 短程硝化反硝化、低 DO 全程硝化反硝化和高 DO 全程硝化反硝化 3 种运行方式或状态在总氮去除率、耗氧量、污泥性能和反应机理上的差别。结果表明,短程硝化反硝化是生物脱氮的最优运行方式,它可有效提高系统脱氮率、降低运行费用。短程硝化反硝化过程中缺氧区和好氧区的 pH 值变化幅度较大;而全程硝化反硝化过程中,缺氧区 pH 值变化很小或基本不变化,好氧区 pH 值变化幅度较大。全程硝化和短程硝化的硝化速率相差不大,但短程反硝化速率和全程反硝化速率相比增加了 15%。可以应用 DO 和 pH 在线控制 A/O 工艺硝化反应过程。

关键词:全程硝化反硝化;短程硝化反硝化;A/O 中试;实际生活污水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2477-06

Short Cut/ Complete Nitrification and Denitrification in a Pilot-Scale Plant Treating Actual Domestic Wastewater

MA Yong¹, CHEN Lun-qiang², PENG Yong-zhen^{1, 2}, WU Xue-lei²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: It is realized short-cut nitrification and denitrification in an A/O pilot-scale plant treating actual domestic wastewater controlling DO concentration (0.5 mg/L) in low level at normal temperature, the average nitrite accumulation rate reached 85% or above. Three operational modes: low DO short-cut nitrification and denitrification (Mode 1), low DO complete nitrification and denitrification (Mode 2) and high DO complete nitrification and denitrification (Mode 3) were briefly compared, based on the nitrogen removal, operating cost, sludge characteristics and operational mechanism. Experimental results showed that the Mode 1 is the best modes of biological nitrogen removal, in terms of improving nitrogen removal and reducing operating cost. The net pH change in aerobic zones and anoxic zones is high for Mode 1, but the net pH change in anoxic zones is very small for Mode 3. The nitrification rate is the smallest for Mode 2, and the nitrification rate for Mode 3 is little higher than that of Mode 1; the denitrification rate for Mode 1 is larger than that of Mode 3 about 15%. It is feasible using DO and pH on-line sensors to control the nitrification process.

Key words: complete nitrification and denitrification; short-cut nitrification and denitrification; A/O pilot-scale plant; actual domestic wastewater

生物脱氮过程主要由 2 个阶段共同完成,即通过硝化作用将氨氮转化为硝酸氮,再通过反硝化作用将硝酸氮转化为氮气从水中溢出。在硝化阶段,氨氮转化成硝酸氮是由 2 类独立的细菌完成的不同反应,首先由亚硝酸菌(*nitrosomonas*)将氨氮转化为亚硝酸盐(NO_2^- -N),然后由硝酸菌(*nitrobacter*)将亚硝酸盐转化为硝酸盐(NO_3^- -N)。传统生物脱氮过程中硝化作用的最终产物是硝酸盐,反硝化作用以硝酸盐作为电子受体。而短程硝化-反硝化生物脱氮的基本原理是将硝化过程控制在亚硝酸盐阶段,阻止 NO_2^- -N 进一步硝化,然后直接进行反硝化。显然,与传统的生物脱氮工艺相比,短程硝化-反硝化生物脱

氮工艺可以避免在硝化过程中亚硝酸盐氧化为硝酸盐及在反硝化过程中硝酸盐再还原成亚硝酸盐这 2 个多余的反应。因此,从理论上说,可节约供氧量 25% 左右,节约反硝化所需碳源 40% 左右,减少污泥生成量,减少硝化过程的投碱量,缩短反应时间,相应地减少了反应器容积 30%~40%^[1]。正是由于短程硝化反硝化生物脱氮工艺具有上述优点,近年

收稿日期: 2005-11-09; 修订日期: 2005-12-28

基金项目: 国家自然科学基金国际(地区)重大合作项目(50521140075); 国家自然科学基金项目(5047804); 北京市管高校学术创新团队项目

作者简介: 马勇(1976~),男,博士,主要研究方向为污水生物处理及其过程控制。

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

来,该工艺已成为水处理界的研究重点和热点.

研究发现高游离氨(FA)浓度^[2]、高pH值^[3]、高温(>28℃)^[4]、低DO浓度^[5]等因素可抑制硝酸菌增殖或活性,从而造成亚硝酸菌在硝化系统中占优势,实现短程硝化.由于一般生活污水的氨氮浓度相对较低(<100mg/L),进水pH值一般在7.0~7.8之间变化,一般不会出现高游离氨浓度和高pH值情况,虽然生活污水水温随季节性变化,但平均水温维持在20℃左右,因此,实现连续流A/O工艺的短程硝化难度很大,国内外在此方向上的研究基本处于空白^[6].本试验基于短程硝化反硝化和全程硝化反硝化生物脱氮理论的不同,应用中试试验装置处理实际生活污水在常温下实现A/O工艺短程硝化反硝化的基础上,从供氧量、总氮去除率、污泥特性和反应机理等方面详细研究了短程/全程硝化反硝化不同之处和存在的问题,以及它们之间相互转化所需注意的问题,从而为污水处理厂的运行和

优化提供技术支持和理论依据.

1 材料与方法

1.1 中试试验装置

试验所用反应器已达到中试规模,由聚氯乙烯塑料制作(如图1).反应器运行体积为300L,分为8个格室(每个格室体积相等,根据需要反应器的格室数可以变换),反应器前2个格室缺氧运行,后6个格室好氧.二沉池采用竖流式,体积为100L.试验进水、回流污泥和硝化液回流均采用蠕动泵控制.反应器混合液的温度维持在20~22℃范围内,反应器污泥浓度为3400~3700mg/L,SRT控制在15d左右,内循环回流比为2,污泥回流比为0.7,进水量为30L/h,HRT为10h,通过调节鼓风机阀门开启度来控制好氧区DO,反应器中放置DO、pH和ORP在线传感器,以测定硝化反硝化反应过程中DO、ORP和pH的变化规律.

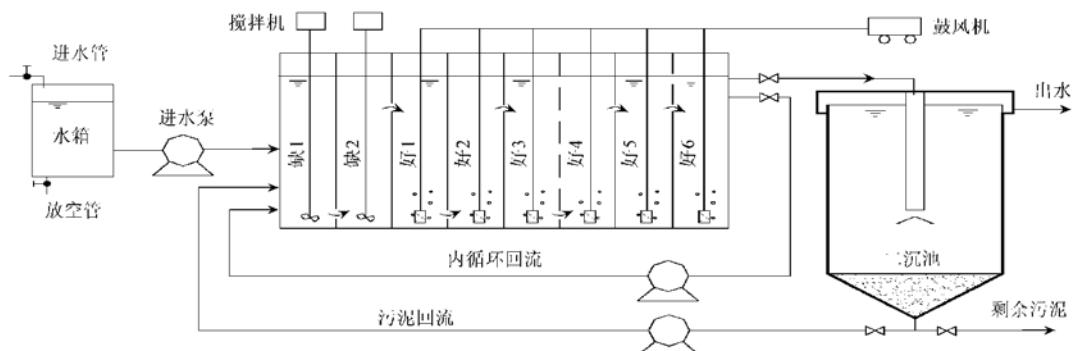


图1 A/O中试工艺试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of A/O pilot-scale plant

1.2 试验用水

采用北京工业大学家属区化粪池内的生活污水,进水水质如表1所示,平均进水COD浓度为248.6mg/L,而平均进水总氮(TN)浓度为84.9

mg/L,由此可知试验所应用的生活污水具有C/N低(仅为2.93)的特点,反硝化所需碳源远远不足,由于短程反硝化可以降低碳源消耗量,因此对短程硝化反硝化的研究更具有实际应用意义.

表1 试验进水水质/mg·L⁻¹

Table 1 Influent characteristics/mg·L⁻¹

项目	pH	COD	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	温度/℃	碱度
范围	7.15~7.7	163.2~389.7	68.5~110.2	65.4~105.7	0.05~0.25	0.69~1.83	13~27	200~420
平均值	7.50	248.6	84.9	79.1	0.15	1.18	20	320

1.3 分析项目及方法

COD、TN、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P、

总碱度、MLSS等测定均采用国家规定的标准方法,水样经离心后测定. DO和温度测定采用

WTW-level 2 溶解氧在线仪, pH 值和 ORP 采用 WTW 在线测定仪.

2 结果与讨论

2.1 短程硝化反硝化的实现和机理分析

试验中维持其它条件不变, 改变好氧区 DO 浓度获得系统亚硝酸盐的积累率[NO₂-N/(NO₂-N + NO₃-N) × 100%]和 DO 浓度之间的关系(图 2). 由图 2 可知, 试验初期维持反应器内低 DO 浓度(0.3~0.7 mg/L, 均值为 0.5 mg/L), 随着反应的进行, 亚硝酸盐积累率逐渐升高, 20d 后达到 85% 左右或更高(甚至实现了 100% 的亚硝酸盐积累率), 随后增加 DO 浓度, 10 多天的高 DO 运行, 反应器内亚硝酸盐积累率开始以较快的速度下降, 并降低到 15%. 然后再次维持低 DO 浓度, 大约经过 2 个污泥龄时间运行, 重现了短程硝化反硝化, 最后亚硝酸盐积累率稳定在 80% 以上. 由此可知, DO 浓度是本试验 A/O 工艺实现短程硝化反硝化的主要原因, 另外, 可知 DO 浓度也是 A/O 工艺实现短程硝化反硝化最可行、最易于控制的因素. 维持低 DO 浓度可重现系统短程硝化反硝化反应, 而提高 DO 浓度将破坏系统短程硝化反硝化.

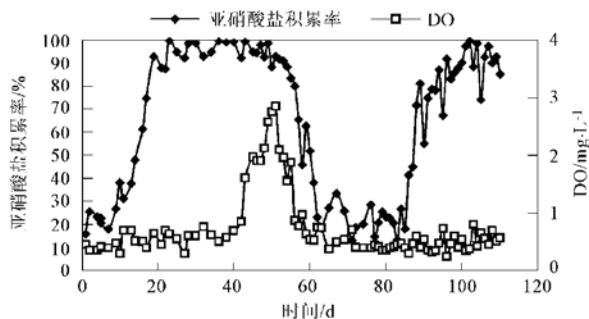


图 2 亚硝酸盐的积累率和 DO 浓度的关系

Fig. 2 Correlation between nitrite accumulation ratio and DO

溶解氧浓度对硝化菌比增长速率的影响可由下式表示:

$$\mu_{\text{硝化}} = \mu_A \frac{S_{\text{NH}_4^+}}{K_{A,\text{NH}_4^+} + S_{\text{NH}_4^+}} \cdot \frac{S_O}{K_{A,O} + S_O} \quad (1)$$

式中, $\mu_{\text{硝化}}$ 为硝化菌的比增长速率(h^{-1}), 即单位生物量的增值速率; μ_A 为硝化菌最大比增长速率(h^{-1}); K_{A,NH_4^+} 为氨氮的饱和常数, 为 $\mu_{\text{硝化}} = 1/2 \mu_A$ 时的氨氮浓度, 也称之为半速率常数(mg/L); $K_{A,O}$ 为溶解氧饱和常数(mg/L); $S_{\text{NH}_4^+}$ 为反应器内氨氮浓度(mg/L); S_O 为反应器内 DO 浓度(mg/L).

由式(1)可知, 当环境中溶解氧浓度升高时, 硝化菌比增值速率增加, 根据目前的分类, 硝化菌主要由亚硝酸菌和硝酸菌所组成, 这 2 种菌在不同溶解氧时表现出的增长速率不同. 亚硝酸菌的氧饱和常数一般为 0.2~0.4 mg/L, 而硝酸菌的氧饱和常数为 1.2~1.5 mg/L. 当控制反应器内 DO 浓度在 0.5 mg/L 时, 把这 2 种菌的氧饱和常数代入式(1), 可以得出在此溶解氧下, 亚硝酸菌的比增值速率比硝酸菌大 2.2~2.4 倍. 由此可以证明在低溶解氧下, 硝酸菌被抑制并逐渐被淘汰, 使亚硝酸菌逐渐积累起来, 最终导致亚硝酸菌的活性或量远远大于硝酸菌, 至此, 硝化产物主要以亚硝酸盐氮为主. 本研究正是在此机理下实现了短程硝化反硝化, 这一观点与 Laanbroek 提出的低 DO 下亚硝酸盐大量积累是由亚硝酸菌对 DO 的亲和力较硝酸菌强相符^[7].

2.2 A/O 工艺短程硝化反硝化和全程硝化反硝化的比较

为了详细比较短程硝化反硝化和全程硝化反硝化在脱氮效率、运行管理、污泥特性等方面的不同, 为实际污水厂未来实现短程硝化反硝化提供指导, 试验分 3 个阶段进行, 分别是低 DO 浓度下以短程硝化反硝化为主的反应、低 DO 浓度下以全程硝化反硝化为主的反应以及高 DO 浓度下全程硝化反硝化, 试验进水水质基本恒定, 进水 TN 浓度为 75 mg/L, 进水 COD 浓度为 200 mg/L.

2.2.1 低 DO 浓度下短程硝化反硝化反应

图 3 是控制低 DO 浓度下系统以短程硝化反硝化为主时, 反应器各格室氮化合物浓度和 pH 值的变化规律. 由图 3 可知, 维持好氧区低 DO 浓度, 硝化反应在好氧区第 5 格室基本完成. pH 值在好氧格室一直下降, 但当硝化完成时, 不再产生酸度, 曝气吹脱导致 CO₂ 逸出, 所以 pH 值随后升高. 因此, 好氧区第 5 格室的 pH 值最低, 称为“氨谷”, 好氧区 pH 值变化幅度大约为 0.4. 由于硝化反应在好氧区 5 格室和 6 格室完成, 在相同供气量下, 由于系统耗氧量大大降低, 因此表现为 DO 浓度的大幅度上升, 因此由 DO 浓度产生突跃以及 pH 曲线上出现“氨谷”可获知系统完成硝化. 好氧区所需曝气量共为 1.25 m³/h, 最后好氧区出水亚硝酸盐浓度为 23.5 mg/L, 硝酸盐浓度为 3 mg/L, 系统亚硝酸盐积累率为 89%, 由图 3 可知总氮浓度在好氧区有所下降, 最后系统总氮去除率为 65.1%. 由于反硝化过程中产生碱度缺氧区 pH 值升高, pH 差值(ΔpH) 为 0.08, 相对较大. 经计算可得系统缺氧区反硝化速率

为 $2.58 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 好氧区硝化速率为 $0.75 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$.

2.2.2 低DO浓度下全程硝化反硝化反应

图4是系统恢复全程硝化反硝化后, 依然维持实现短程硝化反硝化所需要的低DO浓度, 反应器

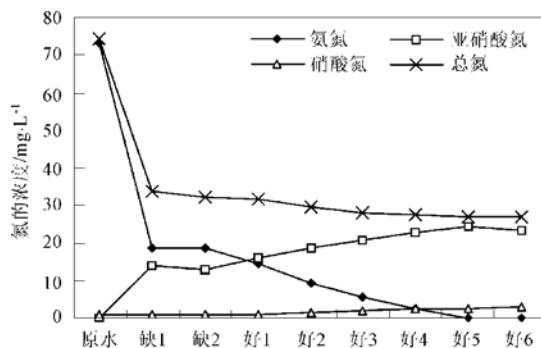


图3 低DO浓度下短程硝化反硝化为主时, 氮化合物浓度、pH和DO的变化规律

Fig. 3 Variation of nitrogenous compounds concentration and pH value via nitrite pathway in low DO

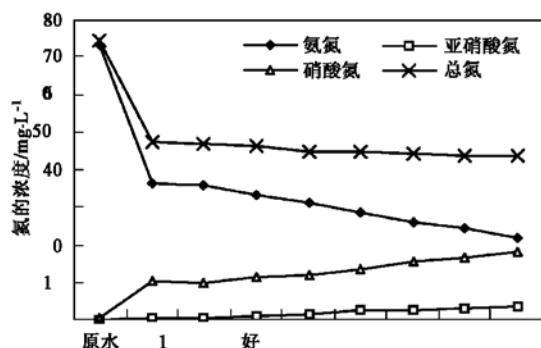


图4 低DO浓度下全程硝化反硝化为主时, 氮化合物浓度、pH和DO的变化规律

Fig. 4 Variation of nitrogenous compounds concentration and pH value via nitrate pathway in low DO

变化进一步说明问题, 虽然pH值沿好氧区也在降低, 但降低幅度很小, 仅为0.09, 这也说明系统硝化反应被严重抑制。为了获得较好的硝化效果, 需要根据系统硝化类型(短程硝化还是全程硝化)来确定好氧区的DO浓度, 全程硝化时, 应维持好氧区DO浓度大于 $1.5 \text{ mg}/\text{L}$; 短程硝化为主时, 由于亚硝酸菌的氧饱和系数较小, 因此低DO浓度就可获得较好的硝化效果, 这也是对传统硝化反应所需要DO浓度的1种补充和延伸。由于低DO浓度下, 硝化反应被抑制, 因此所需曝气量降低, 控制低DO浓度($0.4 \sim 0.6 \text{ mg}/\text{L}$)时, 系统所需曝气量为 $1.1 \text{ m}^3/\text{h}$, 好氧区最后出水硝酸氮浓度为 $18 \text{ mg}/\text{L}$, 亚硝酸氮浓度为 $3.0 \text{ mg}/\text{L}$, 低DO浓度下, 好氧区总氮浓度大约降低了 $3 \text{ mg}/\text{L}$, 系统总氮去除率仅为44.7%。缺氧

各格室氮化合物浓度和pH的变化规律。如图4可知, 硝化反应远未完成, 系统硝化效果很差, 出水氨氮浓度高达 $21 \text{ mg}/\text{L}$, 硝化产物以硝酸氮为主, 这说明全程硝化低DO运行情况下, 由于硝化菌活性被抑制, 造成系统硝化效果较差, 可从好氧区的pH值

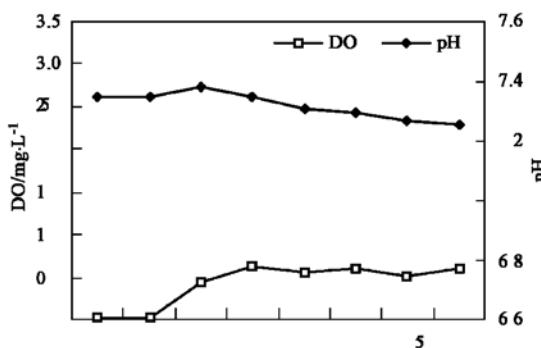
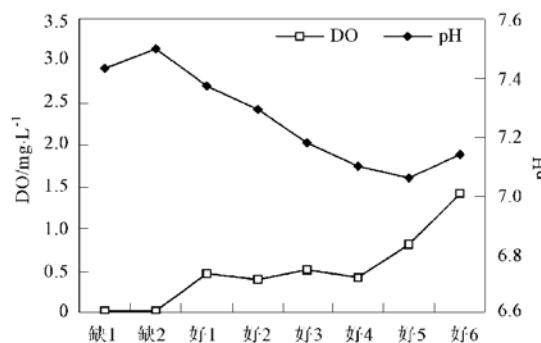


图4 低DO浓度下全程硝化反硝化为主时, 氮化合物浓度、pH和DO的变化规律

Fig. 4 Variation of nitrogenous compounds concentration and pH value via nitrate pathway in low DO

区1格室和缺氧区2格室的pH值基本相同, 并没有升高, 经计算可得系统反硝化速率为 $1.85 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 硝化速率为 $0.51 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

2.2.3 高DO浓度下全程硝化反硝化反应

图5是高DO浓度下全程硝化反硝化为主时, 反应器各格室不同氮化合物浓度和pH值的变化规律。由于系统以全程硝化反硝化为主, 为了获得较好的硝化效果, 好氧区各格室DO浓度基本上大于 $1.5 \text{ mg}/\text{L}$, 系统最后曝气量共为 $1.55 \text{ m}^3/\text{h}$ 。由图5可知, 在好氧区5格室基本实现完全硝化, 也可从pH曲线上出现“氨氮谷点”和DO曲线上出现“DO突跃点”来判断硝化反应完成。硝化过程中pH值下降幅度较大, 从好氧区1格室的7.2降低到好氧区5格室的6.65, 然后上升, 好氧6格室的pH值为

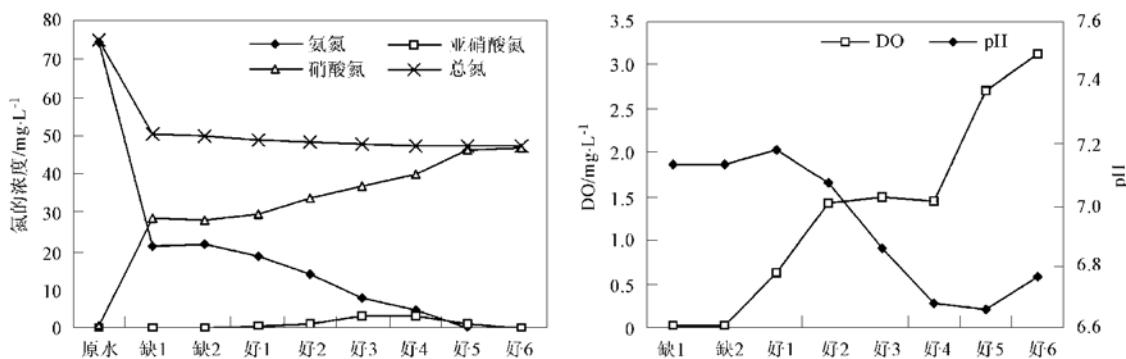


图 5 高 DO 浓度下全程硝化反硝化为主时, 氮化合物浓度、pH 和 DO 的变化规律

Fig. 5 Variation of nitrogenous compounds concentration and pH value via nitrate pathway in high DO

6.77. 好氧区出水硝酸氮浓度为 43.6 mg/L , 亚硝酸氮浓度为 0, 由于高 DO 浓度下未发生同时硝化反硝化, 且进水 C/N 很低, 所以系统总氮去除率仅为 42.6%。缺氧区硝酸氮浓度稍微降低, 但缺氧区 1 格室和 2 格室的 pH 值基本相同, 并没有升高, 经计算获得系统的反硝化速率为 $2.27 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 硝化速率为 $0.80 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

2.3 系统比较与讨论

由以上 3 种情况可知, 低 DO 短程硝化反硝化运行方式无论从节约运行费用还是总氮去除率方面都是最优的。

①由于反硝化反应所需碳源相对于全程反硝化可节约 40%, 因此在相同进水碳源下, 低 DO 短程硝化反硝化运行方式比高 DO 全程硝化反硝化运行方式在总氮去除率上提高了 22%。

②在短程硝化和全程硝化 2 种运行方式都完全硝化的情况下, 短程硝化反硝化运行方式可节约 20% 左右的曝气量, 相应降低 20% 左右的运行费用。

③另外发现全程硝化反硝化运行方式, 好氧区 pH 值变化幅度较大, 好氧区 pH 值从 7.16 降低到 6.65, 但缺氧区 pH 值变化很小或基本不变化; 短程硝化反硝化运行方式, pH 值变化幅度略低于上述运行方式, 好氧区 pH 值基本上都大于 7, 另外缺氧区 pH 值变化幅度也较大, 主要是短程硝化反硝化过程所需碱度较少, 由于短程反硝化反应速率较快, 可以快速补充系统所需碱度。因为在高 DO 浓度下硝化菌的活性较强, 而在低 DO 浓度下硝酸菌活性被完全抑制, 另外亚硝酸菌活性也有所降低, 所以全程硝化速率略大于短程硝化速率。但短程和全程的反硝化速率相差较大, 短程反硝化速率相对于全程反硝

化速率增加了大约 15%。

④试验发现低 DO 短程硝化反硝化运行方式, 污泥沉淀性能依然很好, 并没有发生低 DO 污泥膨胀。污泥 SVI 基本维持在 $80 \sim 110 \text{ mL/g}$, 其原因可能是低 DO 浓度下, 系统亚硝酸菌活性很强, 在和丝状菌竞争中完全占据优势, 经镜检没有发现丝状菌。全程硝化反硝化高 DO 运行方式, 污泥沉淀性能也一直很好。但当系统的硝化类型为全程硝化, 运行在低 DO 情况下, 系统的污泥沉淀性能逐渐变差。

以上试验说明, 在低 DO 短程硝化反硝化运行方式下, 系统硝化效果虽然很好, 一旦系统转化为全程硝化反硝化时, 继续维持低 DO 浓度不会获得较好的硝化效果, 只有提高 DO 浓度, 才会获得较好的硝化效果, 这表明 2 种运行方式下硝化菌的菌群结构发生变化, 应根据系统硝化类型的变化确定系统运行条件, 从而实现提高出水水质、节约运行费用的目的。另外, 需注意低 DO 浓度下重现短程硝化反硝化时, 硝化效果和 DO 浓度之间存在的矛盾。

试验发现在全程和短程硝化反硝化过程中, 当硝化完成时, DO 和 pH 在线测定参数所表现的规律是一样的。可以应用 DO 和 pH 的变化规律指示硝化反应的结束, 可以应用它们在线控制曝气量, 实现节约系统运行费用的目的, 尽可能使“氨谷”或“DO 突跃点”出现在好氧区后面的格室。

3 结论

(1) 基于亚硝酸菌和硝酸菌的溶解氧饱和常数不同, 控制 DO 浓度可实现硝化菌活性或种群的变化, 维持低 DO 浓度, 导致活性污泥中硝酸菌的逐步抑制或淘汰, 亚硝酸菌成为优势菌种, 从而实现 A/O 工艺短程硝化反硝化反应。低 DO 短程硝化反硝化

运行方式并未导致污泥膨胀。

(2) 低 DO 短程硝化反硝化运行方式相对于高 DO 全程硝化反硝化运行方式, 在总氮去除率提高 22% 的情况下, 曝气量仍能节约 20%. 可以应用 DO 和 pH 在线传感器实现 A/O 工艺硝化反应的过程控制。

(3) 全程硝化反硝化运行方式, 好氧区 pH 值变化幅度较大, 出水 pH 值较低, 但缺氧区 pH 值变化很小或基本不变化; 短程硝化反硝化运行方式, 好氧区和缺氧区的 pH 值变化幅度都较大。全程硝化速率略大于短程硝化速率, 但反硝化速率相差较大, 短程反硝化速率相对于全程反硝化速率大约增加 15%.

参考文献:

- [1] Turk O, Mavinci D S. Selective inhibition: a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes [J]. Environ. Technol., 1987, **8**: 419~ 426.
- [2] Surmacz Górska J, Cichon A, Miksch K. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter a nitrification and denitrification [J]. Wat. Sci. Tech., 1997, **36**(10): 73~ 78.
- [3] Villaverde S, García Encina P A, Fdz-Polanco F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters [J]. Wat. Res., 1997, **31**(5): 1180~ 1186.
- [4] Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonia-rich wastewater [J]. Wat. Sci. Tech., 1998, **37**(9): 135~ 142.
- [5] Münnich E V, Lant P, Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors [J]. Wat. Res., 1996, **30**(2): 277~ 284.
- [6] Yuan Z G, Peng Y Z, Oehmen A, et al. Sludge population optimisation in biological wastewater treatment systems through on-line process control: What can we achieve? [A]. In: The 2nd International Conference on Instrumentation, Control and Automation[C]. Busan: 2005.
- [7] Laanbroek H J, Gerards S. Competition for limiting amounts of oxygen between nitrosomonas European and nitrobacteria winogradskyi grown in mixed continuous cultures [J]. Arch. Microbiology, 1993, **159**(6): 453~ 459.