

悬浮生物膜载体强化氨氮降解研究

王文斌, 祁佩时

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 为了缩短氨氮降解时间, 提高氨氮转移速率, 利用新型悬浮载体对氨氮降解进行了研究. 将生物膜培养分成 3 个阶段, 每个阶段采用不同的运行条件, 提高了膜上硝化菌的附着量, 在载体上培养形成了以丝状细菌为附着体的蜂窝状微生物薄膜, 增加了微生物附着的比表面积, 薄膜的形成有利于氧气的扩散和基质的转移, 为硝化菌提供了有利的生存环境. 试验在 pH 值 7.8~8.2, 温度为 24~29℃ 的条件下, 在曝气 90min 时, 氨氮从 78 mg/L 降解到 2 mg/L 以下, COD 从 140~300 mg/L 降解到 50 mg/L 以下; 在曝气 180min 时, 氨氮浓度从 80~130 mg/L 降解到 3.5 mg/L 以下, COD 浓度从 150~350 mg/L 降解到 46 mg/L 以下. 试验实现了同步去除 COD 和氨氮, 与传统的活性污泥法相比, 缩短了氨氮的降解时间, 提高了氨氮降解速度. 从微生物学和动力学理论对悬浮生物膜载体高效的氨氮降解和硝化机理进行了分析.

关键词: 悬浮载体; 氨氮; 生物膜; 培养驯化; 硝化; SBR

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2502-05

Study of Ammonium-Nitrogen Removal in Suspended Carrier Biofilm Reactor

WANG Wenbin, QI Peishi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to improve the ammonium-nitrogen (NH_4^+-N) biodegradation rate, a suspended carrier was exploited and biofilm was cultivated in three different phases in a sequencing batch reactor (SBR). A flimsy honeycomb-shape biofilm was formed between the endocentric columns on the suspended carrier, which increased the cling amount of nitrobacteria and provided the better condition for nitrobacteria. The bioreactor was operated at the temperature ranges of 24~29℃ and pH between 7.8 and 8.2. When the influent COD and NH_4^+-N concentrations varied in a range of 140~300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 40~78 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, under 90 min aeration, the effluent concentrations were less than 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Under 180 min aeration, the influent COD concentration varied from 150 to 350 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and NH_4^+-N concentration in the range of 80~130 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the effluent concentration below 45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 3.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The results indicated that the ammonium-nitrogen biodegradation rate is much greater than that of the conventional activated sludge process. The active fraction of the biofilm is affected by the concentration of substrates in the bulk liquid, the actual metabolic rates within the biofilm, and the thickness of the biofilm. The suspended carrier configuration used in this investigation and the method of cultivating biofilm are beneficial for decreasing biofilm thickness, for increasing the activated biomass of nitrobacteria, and for increasing surface area of the biofilm relative to the volume of the reactors, which insulating in a high rate of nitrification.

Key words: suspended carrier; ammonia; biofilm; nitrification; biodegradation rate; SBR

在生物去除有机物和氨氮的过程中, 曝气时间较长, 导致运行成本相应增加. 曝气时间的长短主要由 NH_4^+-N 的降解时间决定. 因此, 提高氨氮降解速率来缩短曝气时间是一个亟待解决的问题.

生物膜是在一些界面上生长(尤其是固-液界面上生长)的微生物聚合体^[1]; 是通过胞外聚合物由离散细胞簇之间相互粘附和离散细胞簇与固相载体之间相互黏附所构成的结构^[2,3]. 有研究表明, 膜内生物体的分布是不均匀的^[4], 且孔隙率和密度分布也是不均匀的^[5]. 一般生物膜由氧化有机物的异养细菌层、起硝化作用的自养细菌层和起反硝化作用的厌氧细菌层组成^[6]. 生物膜具有较长的污泥停留时间, 这对于生长缓慢和产率系数较低的自养微生物尤其适合. 虽然生物膜法有一些优越性, 但是生物

膜也有一些根本的局限性. 在生物膜的系统中, 微生物聚合体和液相之间存在基质通量, 当基质通过固液表面时, 在生物膜上将有一个浓度梯度的形成, 只有一部分生物膜能够参与反应^[7], 以致生物膜内活性生物体的分布随生物膜的厚度变化而变化^[5]. 生物膜的外部以活性生物体为主, 而生物膜的内部以生物体残骸为主^[8]. 根据生物膜比活性所确定的硝化生物膜厚度一般小于 25 μm ^[9], 氨氮生物氧化只在很薄的一部分表层生物膜内发生. 因此, 试验采用序批式悬浮生物膜载体反应器, 根据生物膜法和悬浮生长法的优点, 针对减少生物膜的厚度、增加生物

收稿日期: 2005-10-28; 修订日期: 2006-01-09

基金项目: 国家科技攻关专题基金项目(2001269)

作者简介: 王文斌(1973~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水处理研究, E-mail: ww789@yahoo.com.cn

膜的比表面积和活性微生物的数量进行研究, 来提高氨氮的降解效率, 并对该载体的氨氮降解和硝化作用进行了机理分析.

1 材料与方法

1.1 载体

悬浮载体材料为改性有机聚合物, 内掺入某种有利于微生物生长的化合物, 该化合物对环境无不良影响; 载体表面经过特殊的技术处理, 便于硝化菌和其他微生物的附着. 载体外形为 $\phi 53\text{mm} \times 53\text{mm}$ 圆柱型, 内部为向心的圆柱条. 载体的比表面积为 $236\text{ m}^2/\text{m}^3$, 密度为 $0.995\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 载体在挂膜之前静止时浮于水面曝气时, 依靠曝气的搅拌和水力作用与污水混合在一起. 挂膜后的载体, 曝气时流化于水体之中, 停止曝气后, 载体沉入池底.

1.2 试验流程与装置

反应器由有机玻璃制成, 直径 400mm , 高度 $1\,000\text{mm}$, 有效容积为 100L , 试验装置如图 1 所示. 载体投加量为 30L , 投配率为 30% . 试验运行按序批式 SBR 反应器运行, 每次排水为有效容积的 $1/2$.

1.3 试验用水及水质分析方法

试验用水取自某小区的生活污水, 为了便于对氨氮的降解进行研究, 向污水中加入含有适量的 NH_4Cl 、 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 等物质的人工配水, 混合后污水的 pH 值在 $7.8\sim 8.2$ 之间. 进水的浓度特征如表 1 所示. 水样采集后放入冰箱内 $-4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存, 分析前 30min 取出, 进行分析化验. 水样分析在取样后的 12h 内完成.

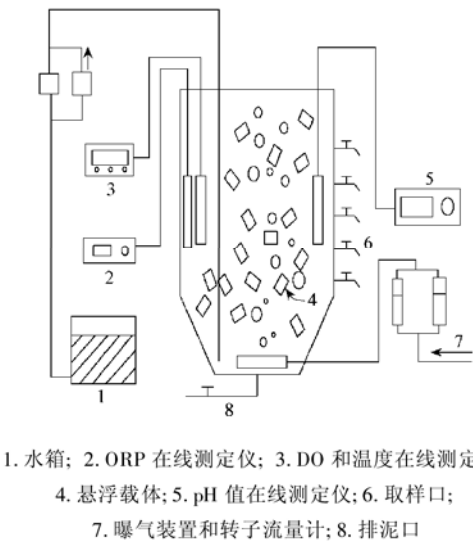


图 1 试验装置示意
Fig. 1 Schematic of experimental system

表 1 进水的浓度和特征

Table 1 Influent concentration and characteristics						
成分	NH_4^+-N	COD	NO_x^--N	KH_2PO_4	TN	
浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	20~ 150	120~ 350	0~ 0.22	64~ 70	30~ 175	

1.4 项目分析与方法

COD: XJ-I 型 COD 消解重铬酸钾滴定法; SS: 重量法; NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N : 哈纳多功能参数仪; DO: 在线 DO 测定仪; MLSS: 重量法; pH 值: 在线检测; ORP: 在线检测; 定期进行微生物显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 载体的挂膜与微生物培养

悬浮载体序批式反应器中生物膜的培养是试验成功与否的关键因素之一, 试验对运行条件进行严格的控制, 载体上的生物膜生长如表 2 所示.

表 2 生物反应器内载体的挂膜情况

Table 2 Growth of microorganisms on the suspended carrier	
时间/d	挂膜情况
5	个别载体出现有黄色或棕色的斑点
17	载体表面形成薄薄的红褐色致密的生物膜
24	在红褐色生物表面出现乳白色的丝状或网状菌丝
31	在红褐色生物膜表面附着白色绒毛状的疏松生物膜
38	在向心柱和向心柱之间形成蜂窝状生物膜结构(挂膜结束)

接种污泥取自某城市污水处理厂的剩余污泥, 首先将污泥 12L 与混合污水混合后加入 SBR 反应器中静置 24h , 然后一次性加入载体 30L , 每天曝气 22h , 静置 1h , 排放污水 $1/2$; 重复上述培养驯化过程 5d 后, 改为每天 2 个周期运行, 每个周期曝气 10h , 沉淀 1h , 排水和加入污水 1h , 挂膜第 17d , 在载体表面生长了薄薄一层致密的红褐色生物膜, 调整运行条件和进水浓度继续挂膜, 第 38d , 在载体内部的向心柱与向心柱之间, 形成了蜂窝状的薄膜结构, 镜检发现蜂窝状薄膜内生长有大量的累枝虫、等枝虫等原生动物和个别轮虫、线虫后生动物, 标志着生物膜已培养成熟, 挂膜结束. 挂膜期间, 试验水温在 $22\sim 27\text{ }^\circ\text{C}$, 溶解氧控制在 $2\sim 5\text{ mg/L}$ 之间. 载体挂膜后的水中静态俯视图如图 2 所示.

2.2 试验结果与分析

该试验考查了运行周期为 3h 和 4h 的条件下悬浮载体序批式反应器去除氨氮效果. 从一个工况调整到另一个工况时, 中间留有 1 周的调整适应时间. 试验期间水温为 $24\sim 29\text{ }^\circ\text{C}$.

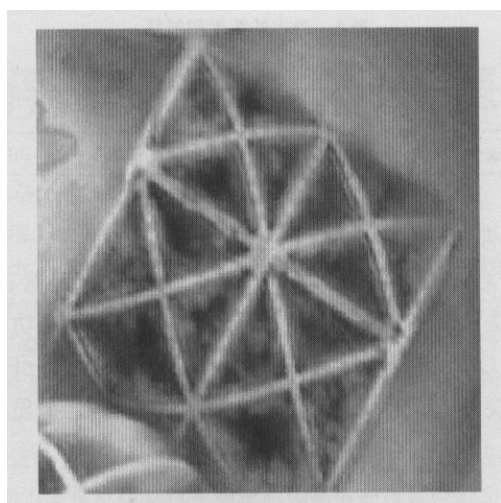


图2 载体挂膜后的水中俯视图

Fig. 2 Motionless carrier in water

2.2.1 运行周期为3h时氨氮和 COD 的降解

采用间歇式进水和排水, 每个运行周期为 3h, 其中曝气 90min, 进水时间为 10min, 沉淀 60min, 排水 20min. 在反应器中, 进、出水 COD 和氨氮浓度及其去除率的变化如图 3 和图 4 所示. 由图 4 可知, 进水氨氮浓度在 40~80 mg/L 之间时, 出水氨氮的浓度为 0.33~2.0 mg/L, 去除率在 96% 以上. 说明系统的硝化能力特别强, 出水氨氮浓度远远低于国家生活污水排放标准. COD 进水浓度在 140~300 mg/L 之间, 出水浓度在 50 mg/L 以下, 综合考虑有机物的可生化性因素, 系统对常规指标 COD 有着很好的去除效果.

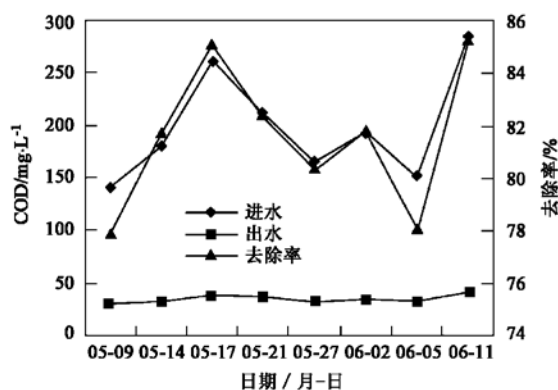


图3 曝气为 90 min 的 COD 降解及去除率

Fig. 3 COD degradation and removal rate during 90 min aeration

2.2.2 运行周期为4h时氨氮和 COD 的降解

采用间歇式进水和排水, 每个运行周期为 4h, 其中进水时间为 10min, 曝气 180min, 沉淀 40min, 排水 10min. 运行结果如图 5, 6 所示. 当进水氨氮浓

度小于 130 mg/L, COD 浓度小于 350 mg/L 时, 在 4h 的周期内, 出水氨氮浓度低于 3.5 mg/L, 出水的 COD 浓度小于 46 mg/L, 说明该悬浮载体生物膜反应器对氨氮和 COD 的降解取得了很好的效果.

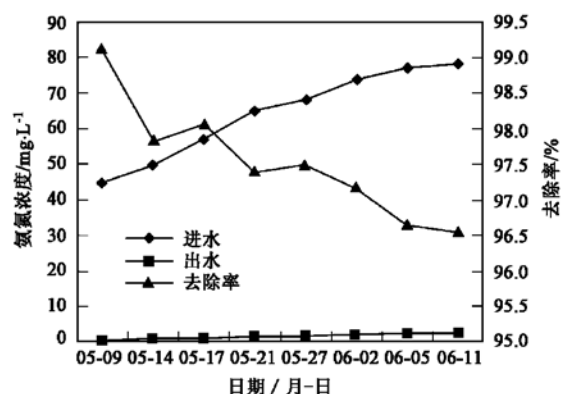


图4 曝气为 90 min 的氨氮降解及去除率

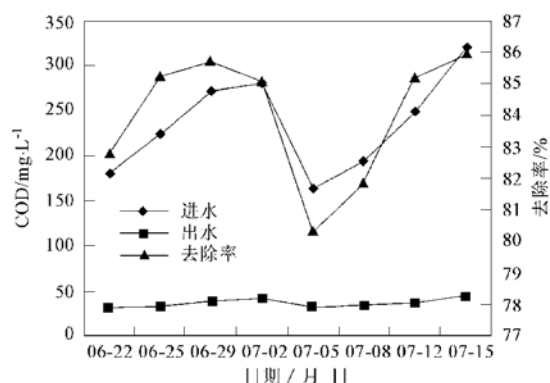
Fig. 4 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ degradation and removal rate during 90 min aeration

图5 曝气为 180 min 的 COD 降解及去除率

Fig. 5 COD degradation and removal rate during 180 min aeration

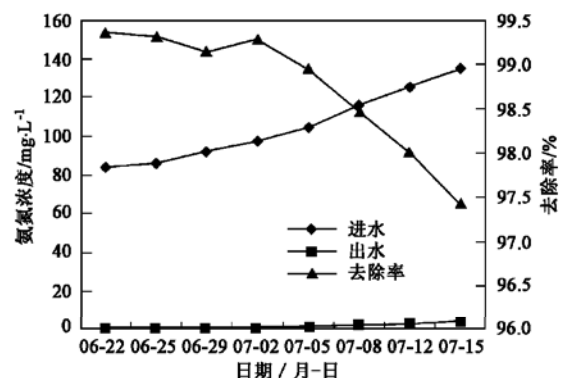


图6 曝气为 180 min 的氨氮降解及去除率

Fig. 6 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ degradation and removal rate during 180 min aeration

2.3 蜂窝状生物膜的形成与降解机理

由于反应器内水力剪切及载体碰撞摩擦等因素的共同作用, 载体表面的生物膜会不断脱落更新, 生物膜实际上是处于一个生长和脱落的动态平衡中. 而一般来讲, 丝状细菌的生长速度要快于球菌、杆菌

等其他的微生物,随着丝状细菌向载体周围空间生长,一些球菌、杆菌(包括硝化菌)也以丝状菌为骨架,附着在丝状菌体上生长和增殖.试验采用的分段式生物膜驯化和培养,通过运行条件的控制和改变,在载体的内表面向心柱与向心柱之间形成了蜂窝薄翼状的膜.

底物在生物膜内扩散和降解如图 7 所示,根据底物在生物膜内的扩散满足 Fick 定律,得到生物膜的反应-扩散理论基本方程^[9]:

$$D_e \frac{d^2 S_f}{dx^2} = r_s = k_{0v} \quad (1)$$

假设蜂窝状生物膜边界条件:

$$(i) \quad x = 0, \delta = 0 \text{ 及 } S^* = \frac{S_f}{S} = 1$$

$$(ii) \quad x = Th_a, \delta = 1 \text{ 及 } \frac{dS^*}{d\delta} = 0$$

变化坐标 $\delta = \frac{x}{Th_a}$, 得出:

$$\frac{dS_f}{dx} = \frac{d(S^* S)}{d(\delta Th_a)} = \frac{S}{Th_a} \frac{dS^*}{d\delta} \quad (2)$$

$$\frac{d^2 S_f}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[\frac{dS_f}{dx} \right] = \frac{S}{Th_a^2} \frac{d^2 S^*}{d\delta^2} \quad (3)$$

根据公式(1)有:

$$\frac{d^2 S^*}{d\delta^2} = \frac{k_{0v} Th_a}{D_e \cdot S} \quad (4)$$

根据 tiels 数(ϕ)定义生物膜穿透率(β)为:

$$\beta^2 = \frac{1}{\phi^2} \quad (5)$$

则:

$$\beta^2 = \frac{2D_e S}{k_{0v} Th_a^2}, \text{ 即 } \frac{d^2 S^*}{d\delta^2} = \frac{2}{\beta^2} \quad (6)$$

根据 Fick 定律,在 $x = 0$ 时, $J_{x=0} = J^*$ (界面通量),有:

$$J^* = k_{0v} Th_a \quad (7)$$

$$\text{及: } Th_a = \left[\frac{2D_e S}{k_{0v}} \right]^{\frac{1}{2}} \phi \quad (8)$$

将(8)代入(7)有:

$$J^* = \frac{1}{\beta} (2D_e k_{0v})^{\frac{1}{2}} S^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

式(1)~(9)中, S_f 为生物膜内 x 处底物浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; S 为液相中底物浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; S^* , δ 为无量纲变量; J_x 为底物在 x 处的通量, $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{t})^{-1}$; Th_a 为活性生物膜厚度,或称为可扩散生物膜厚度; β 为生物膜穿透率; k_{0v} 为单位生物膜体积在单位时间内去除底物的能力,亦即生物膜特征动力学常数,

$\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{t})^{-1}$; D_e 为生物膜中有效扩散系数.

由于生物膜中有效扩散系数 D_e 通常取常数,底物的扩散通量 J^* 是生物膜穿透率、液相中的基质浓度和生物膜特征动力学常数 k_{0v} 的函数.当底物浓度 S 一定时,底物的扩散通量主要与生物膜的穿透率 β 和生物膜特征动力学常数 k_{0v} 有关.对于薄层的生物膜,生物膜的穿透率和膜的厚度紧密相关,因此,当膜的厚度降低时,有利于扩散通量的增加.生物膜特征动力学常数 k_{0v} 由生物膜的结构组成和生物膜内的生物化学反应速率决定,也就是说,载体上生长的微生物种群和数量对 COD 和氨氮的降解速度起着决定作用.

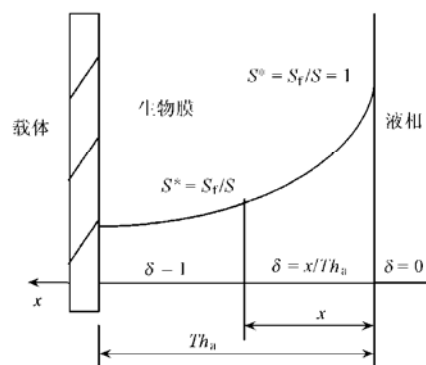


图 7 薄层生物膜反应扩散示意

Fig. 7 Mass transfer schematic of thin biofilm

试验采用的悬浮载体和分段式生物膜培养,把悬浮生长法和生物膜法的优点结合在一起,形成的蜂窝状薄膜,减少了生物膜的厚度,有利于液相主体中基质的进入和氧的透过,提高了基质通量,改善了生物膜内的基质传递困难和供氧不足,甚至使氧气和基质可以扩散到整个薄膜内,对薄膜上的生化反应起到了很好的作用.同时蜂窝状结构增大了微生物的比表面积,由于氨氮生物氧化只在很薄的一部分表层生物膜内发生,因此,生物膜比表面积的增加扩大了单位容积内活性硝化菌的生存空间,有利于提高悬浮载体生物膜上活性硝化菌(亚硝酸菌和硝酸菌)的数量,在生物膜上实现硝化菌的活性与硝化菌的生物量共同增加,从而提高了生物膜上硝化反应的特征动力学常数 k_{0v} ,使得生物膜的氨氮降解功能显著提高.

2.4 悬浮载体生物反应器的充氧能力试验

悬浮载体的加入对氧的总转移系数 $K_L a$ 和充氧能力 OC 的影响如表 3 所示.在加入 30% 的悬浮载体后,在曝气作用下,气泡由水底向上升,从载体

的缝隙或中间穿过,载体在反应器中翻腾、滚动,大气泡被切割成小气泡或微气泡,加大了气液接触面积,提高了 $K_L a$ 值,有利于氧的转移.投加率为 30% 时,氧的利用率为 8.3%,比无载体时氧的利用率有了很大的提高.悬浮载体的加入提高了溶解氧的利用效率,这对氨氮和 COD 的降解非常有利.

表 3 $K_L a$ 值及充氧性能指标¹⁾

Table 3 $K_L a$ value and oxygenation capacity

载体投加量/%	$K_L a(T)$ / min^{-1}	试验温度/ $^{\circ}\text{C}$	$K_L a(20)$ / min^{-1}	OC / $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$	E_A /%
0	0.084	24	0.077	107	4.2
30	0.151	24	0.146	211	8.3

1) $K_L a(T)$: 温度 T 时氧总转移系数; OC: 反应器充氧能力; E_A : 氧的利用率

2.5 硝化细菌和丝状细菌同时存在的原因分析

生物膜载体上液相与生物膜界面之间存在颗粒物的净通量,因而生物膜内快速生长的细菌可以取代慢速生长的细菌.但如果 2 物种不竞争任何的营养物质,而只是竞争空间,则它们的最终分布将取决于其在生物膜内各点处的相对生长速度.试验中载体内部的细菌由于不受表面剪切作用的影响而受到保护,为硝化菌生存提供了有利的条件,同时,丝状细菌由于受到低的 COD 浓度和高溶解氧的影响,以及 pH 值、序批式等其他不利于丝状菌生存的运行条件限制,因此丝状菌生长速度变得缓慢,使得硝化细菌和异养的丝状菌可以在生物膜上共存.

2.6 与传统的活性污泥法降解氨氮效率比较

悬浮生物膜载体序批式反应器和传统的活性污泥法降解氨氮的时间如表 4 所示.由表 4 可知,与传统活性污泥法相比,该试验方法缩短了氨氮的降解时间,从而提高了氨氮的降解效率.

表 4 与传统的活性污泥法氨氮降解时间的比较

Table 4 Comparison of aeration time with activated sludge system

进水氨氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	序批式悬浮载体反应器		传统的活性污泥法	
	曝气时间/h	出水浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	曝气时间/h	出水浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
40	1.5	≤ 1	6	≤ 8
40~80	1.5	≤ 2	6~10	≤ 8
80~130	3	≤ 3.5	10~20	≤ 8

试验用的序批式悬浮生物膜载体反应器主要优点在于:①悬浮载体的材料中加入一些特殊物质,有利于微生物特别是硝化菌的生长;②分段式的挂膜方法优化了微生物的组成,在载体上形成了硝化细菌优势菌群,硝化速度得到提高;③由于自行形成了蜂窝状生物膜结构,增大了微生物生存的比表面积

和减少了生物膜的厚度,从而提高了悬浮载体上活性微生物的数量,有利于硝化反应的进行;④把序批式的优点和生物膜法的优点很好地结合起来,使得出水浓度大大降低,降解效率提高.

3 结论

(1) 采用新型的悬浮载体和分段式生物膜培养对氨氮降解进行了研究.试验不仅能有效的去除 COD,而且更具有较强的硝化功能,硝化作用和 COD 降解同时发生.该试验与传统的活性污泥法相比,缩短了氨氮的降解时间,提高了氨氮降解速率.

(2) 分段式生物膜培养优化了生物膜上的微生物种群和生物膜结构,增加了生物膜内活性硝化菌的数量,从而提高了硝化速率.

(3) 在悬浮载体上的向心柱之间形成蜂窝状的薄膜结构,减少了生物膜的厚度,增大了生物膜的比表面积,从而使外表面的活性微生物数量增加,处理效率提高.蜂窝状结构也改善了附着生长的生物膜内部传质困难和供氧不足的问题,有利于硝化菌充分发挥作用.另外,决定扩散和降解作用的主要因素是生物膜上微生物的种群和数量.

参考文献:

[1] Wilderer P A, Irvine R L, Goronszy M C. Sequencing batch reactor technology [M]. London: IWA Publishing, 2001.

[2] de Beer D, Stoodley P, Roe F, *et al.* Effects of biofilm structures on oxygen distribution and mass transport [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1994, 43(10): 1131~1138.

[3] Wart P S, Murga R, Srinivasan R, *et al.* Biofilm structural heterogeneity visualized by three microscopic methods [J]. Wat. Res., 1995, 29(8): 2006~2009.

[4] Lazzarova V, Manem J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment [J]. Wat. Res., 1995, 29(10): 2227~2245.

[5] Zhang T C, Bishop P L. Experimental determination of the dissolved oxygen boundary layer and mass transfer resistance near the fluid-biofilm interface [J]. Wat. Sci. Tech., 1994, 30(11): 47~58.

[6] Wu Y C, Smith E D. Fixed-film biological processes for wastewater treatment [M]. Noyes Data Corporation, 1983. 165~166.

[7] Wilderer P A, McSwain B S. The SBR and its biofilm application potentials [J]. Wat. Sci. Tech., 2004, 50(10): 1~10.

[8] Wanner O, Gujer W. Competition in biofilms [J]. Wat. Sci. Tech., 1984, 17(2~3): 27~44.

[9] 刘雨,赵庆良,郑兴灿.生物膜法污水处理技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2000. 61~63.