

移动床生物膜系统 SND 影响因素研究

魏海娟, 张永祥, 张 粲

(北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124)

摘要: 采用移动床生物膜反应器实现了稳定同步硝化反硝化脱氮. 实验研究了 C/N 对同步硝化反硝化脱氮的影响, 结果表明, 随着 C/N 的增加, 同步硝化反硝化脱氮效率提高, 在好氧条件下总氮去除率最高达到 92.9%, 但当 C/N = 12 时, TN 去除率提高并不明显; 实验研究了 pH 对氨氮和 TN 去除效果的影响, 结果表明, 氨氮去除 pH 适宜区域为 8.03 ~ 9.01, TN 去除 pH 适宜区域为 8.03 ~ 8.55; 实验分析了实际生活污水中碱度和 pH 值对脱氮效果的影响, 并对比研究了理论碱度和实际碱的关系, 结果表明碱度和 pH 在同步硝化反硝化脱氮中对氮素去除的影响不大, 不需要额外调节系统 pH, 也不需要反硝化过程中补充碱度. 单个周期内同步硝化反硝化过程中 pH 值和碱度变化规律的研究表明, pH 可以指示 SND 中氮素转化过程.

关键词: 移动床生物膜系统; 同步硝化反硝化; C/N; pH; 碱度

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2342-05

Study on Affecting Factors of Simultaneous Nitrification and Denitrification in Moving-bed Biofilm System

WEI Hai-juan, ZHANG Yong-xiang, ZHANG Can

(College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The phenomenon of simultaneous nitrification and denitrification (SND) has taken place in moving-bed biofilm reactor (MBBR) steadily. The effect of C/N to denitrification effectiveness has been also studied in the experiment. The results of the treatment show that better denitrification efficiency could be obtained by increasing C/N ratio and the removal ratios of TN reached 92.9%. When C/N ratio is 12, the amplitude of TN removal ratio is not obvious. The effects of pH to ammonia nitrogen and TN removal ratio have been researched. The results show that the proper range of pH is 8.03-9.01 to removing ammonia nitrogen and the proper range of pH is 8.03-8.55 to TN efficiency. The experiment analyzed the influence of alkalinity and pH to denitrification efficiency, moreover, the relation of theoretical alkalinity and practical alkalinity has been studied. The results indicate that the influence of pH and alkalinity to removal efficiency of ammonia nitrogen and TN is low in SND, so does not need to adjust pH and increase alkalinity. The changes of pH and alkalinity during the reaction course were also investigated, and the result shows that pH can indicate the conversion process of nitrogen during a single representative period in SND.

Key words: simultaneous nitrification and denitrification (SND); moving-bed biofilm reactor (MBBR); C/N; pH; alkalinity

近年来大量研究表明, 在一些工艺流程中普遍存在硝化和反硝化反应在同一反应器中同时发生的现象 (simultaneous nitrification and denitrification, SND)^[1~6], 报道认为, 同传统脱氮工艺相比, SND 工艺具有减少反应设备的数量和尺寸, 简化工艺流程, 降低耗氧量和碱度消耗量等优点^[7~9]. 目前, 国内外对活性污泥法的 SND 研究已取得了一定效果^[10~13], 而对生物膜法 SND 研究报道则较少. 鉴于活性污泥法低氧曝气 SND 脱氮工艺出现了泥龄较长、污泥膨胀等问题^[14~16], 实验采用移动床生物膜反应器研究 C/N、pH 值和碱度 3 个因素对同步硝化反硝化脱氮的影响, 以期为进一步探索同步硝化反硝化技术提供一定的理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置

移动床生物膜反应器由有机玻璃制成, 反应器

总容积 15 L, 主体部分由反应区 (12 L)、沉淀区 (3 L) 和曝气装置组成, 直径 20 cm, 总高 50 cm. 内置大连宇都 BioMTM 微生物膜载体, 空气压缩机供氧, 砂头曝气, 采用蠕动泵控制进水流量. 当废水通过载体移动床时, 水流和气流带动载体填料在反应器内滚动, 在反应器一定范围内达到水、气、固三相充分混合: 在曝气管周围, 水、气和悬浮填料呈现旋流状态, 曝气头上方的空气推动填料和水流快速上升, 并将上方填料推向周围区域, 使填料在反应器内处于运动状态, 接着大部分填料又被推向反应器底部, 参与下一次循环, 如此往复循环, 使反应器中水质更趋于均匀, 传质效率高.

1.2 废水水质

收稿日期: 2008-09-11; 修订日期: 2008-11-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40372113)

作者简介: 魏海娟 (1979 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水、污泥处理及资源化理论与技术, E-mail: xw2986 @ emails.bjut.edu.cn

实验水质为北京某高校家属区化粪池实际生活污水,其水质状况如表 1 所示.

表 1 实际生活污水水质指标						
Table 1 Water-quality index of waste water						
指标	pH	COD/mg•L ⁻¹	BOD ₅ /mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg•L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/mg•L ⁻¹	TN/mg•L ⁻¹
波动范围	7.2~8.0	200~300	90~200	60~100	0.42~1.50	80~110

从表 1 可以看出,实际生活污水中,进水氨氮浓度比普通生活污水要高(大多数生活污水氨氮浓度约 50 mg/L 左右),这使得原水具有 C/N(COD/TN)较低的特点,平均 C/N 在 3.0 左右,在 C/N 试验中按比例投加葡萄糖调整 C/N.

1.3 试验运行方式与检测方法

实验为序批式运行方式,运行周期 12 h,进水 10 min,曝气 11 h,沉淀 40 min,排水 10 min,反应器内生物载体填充率为 53%.主要检测指标和分析方法: NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 及 TN 均采用标准方法^[17];COD 采用 5B-3(B)COD 多元速测仪; DO 采用 H12400P 型 DO 测定仪; pH 值采用 55500-10 型 pH

计;ORP 采用 ORP Testr10 型测定仪;碱度采用 COM-300 型自动电位滴定仪.

2 结果与分析

2.1 C/N 对同步硝化反硝化脱氮的影响

从废水生化脱氮角度来看,只有当 COD/TN≥7 时才能取得较好的总氮去除率^[18].从表 1 可以看出,实验中所用原水平均 C/N(COD/TN)在 3.0 左右, C/N 值较低,因此实验尝试按比例投加葡萄糖,控制 C/N(COD/TN)分别为 3/1、7/1、10/1 和 12/1.温度为 25℃ 左右, pH 在 7.0~8.5 之间, DO 为 2.5 mg/L 左右.氨氮和总氮去除率与 C/N 值关系如图 1 所示.

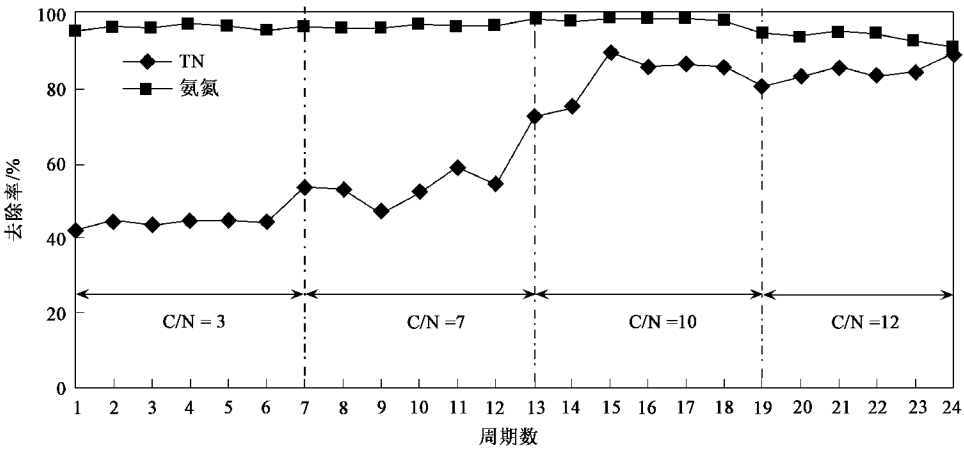


图 1 氨氮和 TN 去除率随不同 C/N 变化曲线

Fig.1 Change curve of NH₄⁺-N and TN removal ratios with different C/N

从图 1 可以看出,在整个 C/N 实验过程中均存在好氧条件下的 TN 损失,即发生了同步硝化反硝化.在生物载体上附着着一层生物膜,污水中的有机碳源首先被生物膜外层细菌吸附,在生物膜外部进行硝化反应,将氨氮转化为亚硝态氮和硝态氮,而生物膜内部细菌利用吸附的和胞内储存的碳源在厌氧环境下将硝化产生的硝态氮和亚硝态氮再进行反硝化,发生了同步硝化反硝化,在 C/N=3 左右时也能取得近 50% 的 TN 去除率,当 C/N 在 10 左右时能取得 85% 左右的 TN 去除率.

从图 1 还可以看出,在不同 C/N 下,移动床生物

反应器对于氨氮去除率都很高,均在 93% 以上.随着 C/N 增大,氨氮去除率也逐渐增大,从 C/N 为 3 时的 95.3% 逐渐增加到 C/N 值为 10 时的近乎 100%,出水几乎检测不出氨氮,但是当 C/N=12 时,氨氮去除率有所减小,但减幅不大,平均去除率为 94% 左右,究其原因可能是由于随着有机碳源增加,自养好氧型的硝化菌受到抑制,此时占优势的异养好氧菌首先利用氮物质进行合成代谢,大量消耗溶解氧,从而抑制了硝化菌的活性,阻碍了硝化作用的顺利进行.

有机碳源是反硝化过程中生物生长代谢必需的

物质和能量来源,同时也是异养好氧菌和反硝化过程的电子受体,碳源越充足,则总氮的去除率就越高^[19].从图 1 可以看出,在维持进水氨氮浓度不变情况下,通过投加葡萄糖逐渐增加进水 COD 浓度, TN 去除率增加很明显.当 C/N = 3 时, TN 的平均去除率只有 44% 左右,出水总氮含量为 26.48 mg/L.当 C/N 调整到 7 时, TN 的去除率有所上升,但上升幅度较小,平均去除率为 55% 左右.当 C/N 增大到 10 时, TN 去除率最高能增大到 89.7%,平均在 85% 左右,出水 TN 保持在 10 mg/L 以下,继续增加葡萄糖使 C/N = 12 时,平均去除率稳定在 86% 左右,此时 TN 去除率和 C/N = 10 时增加不大,基本是对 C/N = 10 时的保持,因此,以下试验中 C/N 值均为 10.

2.2 进水 pH 对脱氮效果的影响

pH 值是影响生物硝化和反硝化过程的重要因素之一.实验在温度为室温(25℃左右), DO 为 2.5 mg/L 左右, C/N 为 10 的条件下,考察了 pH 值变化(6.00、6.52、7.00、7.48、8.03、8.55、9.01)对氨氮和总氮去除率影响,其中每个 pH 运行 8 个周期,再求其平均值,实验结果如图 2 所示.

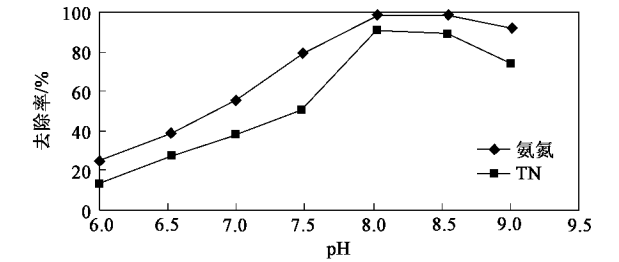


图 2 pH 对氨氮和 TN 去除率的影响

从图 2 可以看出,在酸性环境下,氨氮和 TN 平均去除率均不高.当 pH 为 6.00 时,氨氮和 TN 的平均去除率分别仅为 24.77% 和 13.29%;随着 pH 提高,氨氮和 TN 去除率均增大,但 TN 去除率增幅小于氨氮,直到 pH 增大到 7.48 时,氨氮去除率才接近 80%,同时 TN 也有一定去除,去除率达到 50.88%,虽然在好氧条件下能实现 TN 亏损,但效果并不理想,究其原因,酸性环境硝化速率缓慢,影响了硝化过程的发生.从图 2 还可以看出,氨氮高效去除集中在 pH 为 8.03~9.01 区域,当 pH 为 8.03 和 8.55 时,氨氮去除率均达到 98% 以上,当 pH 继续增大到 9.01 时,氨氮去除率有所减小,从 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$ 平衡关系可知,随着 pH 继续增大, NH_3 比例相应增多,由于硝化细菌对 NH_3 极其敏感,硝化作用受到抑

制,但仍能达到 92.53%; TN 高效去除区域为 pH 8.03~8.55,在此区间, TN 去除率能达到 90% 左右.但当 pH 继续增加时抑制了亚硝酸盐还原酶的活性,导致反硝化作用受到抑制,使 TN 去除率呈下降趋势,当 pH 为 9.01 时, TN 去除率减小至 74.39%.

2.3 实际生活污水中碱度和 pH 对脱氮效果的影响

考察了实际生活污水中进出水碱度和 pH 对同步硝化反硝化脱氮效果的影响.实验稳定运行 16 个周期,运行条件同上,实验结果如图 3 所示.

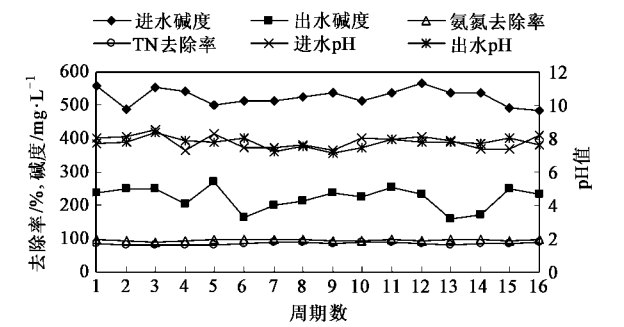


图 3 实际生活污水中碱度和 pH 值对氨氮和 TN 去除率的影响

Fig.3 Effect of alkalinity and pH to ammonia nitrogen and TN removal ratios in real sanitary waste

硝化作用是完成脱氮的重要过程,而进水碱度又直接影响硝化作用,碱度不足将抑制氨氮转化,一般认为,为了使生化出水能维持 pH 在 7 以上,要求有 100 mg/L 的剩余碱度^[20].从图 3 可以看出,实验期间进水碱度为 483.00~568.45 mg/L,波动并不是很大;相应进水 pH 范围 7.32~8.31,属于中偏碱性环境.经过脱氮后出水碱度值均有所减少,但维持在 162.21~250.681 mg/L,剩余碱度均在 100 mg/L 以上;而理论上进水碱度为 435.85~538.93 mg/L 时才能满足实验中进水水质硝化需求,且此时出水碱度为 0,但实际出水碱度却表明,运行过程中没有发生碱度不足现象.究其原因主要是,在硝化过程中伴有反硝化过程发生,反硝化产生的碱度对硝化需要碱度进行了必要补充,使出水碱度均大于 100 mg/L,为脱氮提供了必要保证.因此,实际运行中不需要补充碱度,原水水质碱度可以满足同步硝化反硝化脱氮需求.相应出水 pH 值范围为 7.14~8.35,可以看出反应过程对 pH 的影响不大,且此范围是硝化细菌和反硝化细菌适宜生存范围.从图 3 还可以看出,实验过程中氨氮转化率均在 90% 以上,最高为 99.7%,平均转化率为 96.68%;好氧条件下 TN 去除率最高为 91.75%,平均为 86.09%,出水氨氮和 TN 均满足城镇污水处理厂污染物排放标准一级 A(GB

18918-2002),之所以取得很好的脱氮效果,主要是因为生物填料具有较大比表面积,且容易挂膜,为微生物尤其是世代周期长的硝化和反硝化细菌提供了良好生存空间,镜检也发现填料上微生物相十分丰富;同时反应系统具有很好的传质特性,在水流和气流的作用下,填料上老化的生物膜不断得到更新,使系统具有生物量大和生物活性高的特点,为硝化和反硝化的发生创造了良好的条件.

2.4 单个周期内碱度、pH 对 TN 去除的影响

为了进一步考察移动床反应器系统同步硝化反硝化中碱度、pH 和 TN 去除率之间的关系,每隔 1 h 取样 1 次,对曝气的 11 h 进行取样分析,分析其中 pH、碱度和 TN 的变化情况,单个代表性周期内的变化结果如图 4 所示.

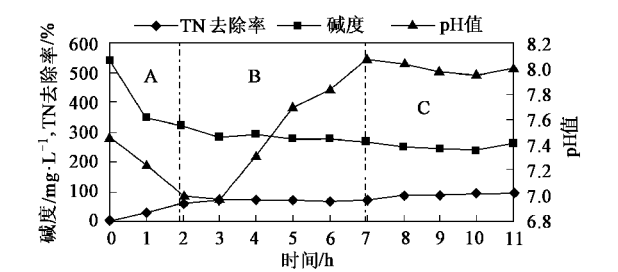


图 4 单个周期内碱度(A)、pH 值和 TN 去除率随时间变化曲线
Fig.4 Track curve of alkalinity A, pH and TN removal ratios vs time

硝化过程中 pH 的变化是曝气吹脱 CO_2 和硝化消耗(HCO_3^-) 2 个因素共同作用的结果.从图 4 可以看出,在 11 h 的好氧反应历程中,根据 pH 的变化可分为 3 个阶段.在 A 段,反应初始的前 2 h 阶段,异养菌对有机底物的分解和合成代谢最终都形成 CO_2 , CO_2 溶解在水中导致 pH 由初始 7.45 下降至 6.86,已经无法满足硝化反应顺利进行所需的 pH;碱度也相应有所减小,由初始的 538.73 mg/L 降至 320.68 mg/L,总氮去除率仅有 30% 左右,这是由于初始 2 h 内,系统在自养硝化菌的作用下,将大部分氨氮转化亚态氮或硝态氮,消耗碱度,使碱度减小.在 B 段,随着反硝化电子供体的减小,反硝化作用逐渐占据了优势, TN 去除率逐渐增大至 83.8%,碱度生成值补充了碱度消耗值,从第 2 h 后开始,系统 pH 值有所回升,由 6.86 增大到 8.08,可以满足硝化细菌和反硝化细菌对 pH 的要求,同时碱度减幅变小,指示氨氮降解基本结束. C 段开始,由于系统中作为电子供体的氨氮逐渐被降解,其浓度已经降至 10 mg/L 以下,导致系统中作为反硝化电子受体的亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的缺乏,反硝化速率减缓, pH

出现一个转折点, TN 去除率和碱度变化均趋于平缓,指示反硝化反应基本结束.

2.5 SND 过程中实际碱度与理论碱度关系

从化学计量学角度分析,硝化过程中每去除 1 g NH_4^+ -N 约减少 7.14 g 碱度(按 CaCO_3 计,下同);反硝化过程中每 1 g NO_3^- -N 被反硝化,产生 3.57 g 碱度.一般生活污水在硝化反应过程中碱度往往是不充足的,如不补充碱度,就会使 pH 急剧降低,影响氨氮的硝化程度.同步硝化反硝化过程中,反硝化反应产生的碱度将随时补充硝化反应消耗的碱度.试验对单个周期内的实际碱度进行了检测,同时,从化学计量学角度对理论碱度进行计算,结果如图 5 所示.

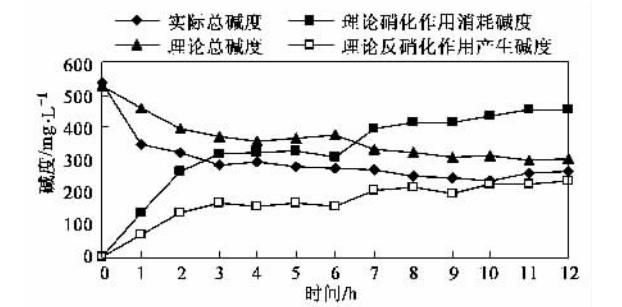


图 5 单个周期内实际碱度与理论碱度随时间变化曲线
Fig.5 Track curve of actual alkalinity and theoretical alkalinity vs time

从图 5 可以看出,反应系统中实际初始碱度值为 532.5 mg/L,从理论上来讲,如果移动床生物反应器中没有同时硝化反硝化现象的发生,系统内初始碱度将在反应结束时所剩无几(碱度消耗为 456 mg/L).理论硝化反应进行初始 1 h 时就需消耗 136 mg/L 碱度,3 h 时消耗碱度超过 300 mg/L,7 h 以后碱度消耗超过 400 mg/L,从废水处理效率来讲,当反应进行 4 h 时就需外加碱度.但是,从实际碱度曲线中可以看出,初始 1 h 时实际总碱度下降很快,此后变幅减小,这是因为反应初始,系统硝化作用占主要地位,而反硝化较弱,导致系统大量消耗碱度,反硝化产生的碱度很少,对硝化消耗的碱度补偿不足.随着反硝化反应的发生,系统中产生的碱度逐渐对系统消耗的碱度加以补偿,系统内碱度的变幅平缓,由此可推断系统发生了 SND 作用.在整个周期内,随着 TN 去除率的提高,碱度变幅很小,均在 200 mg/L 以上,系统中碱度充足,不需要外投,这与移动床反应器自身优势密不可分,系统内适合微生物生长的生物填料为硝化菌和反硝化菌同时存在提供了良好的环境,使反硝化作用产生的碱度能及时被硝化作用利用,为碱度补偿提供了保证.图 5 中显示实测值与

理论值之间存在差值,进一步说明了系统中存在有同步硝化反硝化现象。

3 结论

(1)在移动床生物膜反应器中,随着 C/N 增加,系统对氨氮的去除率影响不是很大,均在 93% 以上;而系统 SND 脱氮效率逐渐增加,当 C/N = 10 时,系统平均脱氮效率在 85% 左右,取得了较好的脱氮效果。

(2)单个周期内同步硝化反硝化过程中 pH 值和碱度变化规律研究表明,pH 可以指示 SND 中氮素转化过程。

(3)通过 pH 对脱氮效果的研究表明氨氮去除 pH 适宜区域为 8.03 ~ 9.01, TN 去除 pH 适宜区域为 8.03 ~ 8.55,本实验中实际生活污水脱氮不需要调节额外 pH 值。

(4)通过碱度对脱氮效果的研究表明,实际生活污水不需要补充碱度,在同步硝化反硝化作用下,系统反硝化产生的碱度能补充硝化需要的碱度,并从化学计量学角度进行了验证。

参考文献:

- [1] Munch E V, Lant P, Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors [J]. Wat Res, 1996, **30**(2): 277-284.
- [2] Matsuzaka E, Nomura N, Toshiaki N K, *et al.* A simple screening procedure for heterotrophic nitrifying bacteria with oxygen-tolerant denitrification activity[J]. Biosci Bioeng, 2003, **95**(4):409-411.
- [3] 马勇,陈伦强,彭永臻,等.实际生活污水短程/全程硝化反硝化处理中试研究[J].环境科学,2006, **27**(12):2477-2482.
- [4] Joo H S, Hirai M, Shoda M. Characteristics of ammonium removal by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by *Alcaligenes faecalis* No. 4 [J]. Biosci Bioeng, 2005, **100**(2):184-191.
- [5] Joong K K, Kyoung J P, Kyoung S C, *et al.* Aerobic nitrification-denitrification by heterotrophic *Bacillus* strains [J]. Bioresour Technol, 2005, **96**(17):1897-1906.
- [6] Joo H S, Hirai M, Shoda M. Piggery wastewater treatment using *Alcaligenes faecalis* strain No. 4 with heterotrophic nitrification and aerobic denitrification[J]. Wat Res, 2006, **40**(16):3029-3036.
- [7] 张龙,肖文德,李伟,等.SBR 系统中同时硝化反硝化生物脱氮研究[J].环境工程,2005, **23**(4):29-32.
- [8] 张鹏,周琪.低氧条件下完全混合系统同时硝化和反硝化的试验研究[J].上海环境科学,2003, **22**(11):755-759.
- [9] 王景峰,王暄,季民,等.聚糖菌颗粒污泥基于胞内储存物质的同步硝化反硝化[J].环境科学,2006, **27**(3):473-477.
- [10] Chu L B, Zhang X W, Li X H, *et al.* Simultaneous removal of organic substances and nitrogen using a membrane bioreactor seeded with anaerobic granular sludge under oxygen-limited conditions[J]. Desalination, 2005, **172**:271-280.
- [11] Münch E V, Lant P, Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors[J]. Wat Res, 1996, **30**(2):277-284.
- [12] Fuerhacker M, Bauer H, Ellinger R. Approach for a novel control strategy for simultaneous nitrification/denitrification in activated sludge reactors[J]. Wat Res, 2000, **34**(9):2499-2506.
- [13] Lemaire R, Meyer R, Taske A. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal [J]. Biotechnol J, 2006, **122**:62-72.
- [14] Third K A, Gibbs B, Newland M. Long-term aeration management for improved N-removal via SND in a sequencing batch reactor[J]. Wat Res, 2005, **39**(6):3523-3530.
- [15] 周群英,高廷耀.活性污泥丝状膨胀的防止和克服方法[J].同济大学学报,1998, **26**(4):400-413.
- [16] 彭党聪,王志盈,袁林江,等.活性污泥系统非平衡增长理论及其应用[J].中国给水排水,2001, **17**(20):19-21.
- [17] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.258-283.
- [18] 高景峰,彭永臻,王淑莹.有机碳源对低碳氮比生活污水好氧脱氮的影响[J].安全与环境学报,2005, **5**(6):11-15.
- [19] 徐亚同.废水中氮磷的处理[M].上海:华东师范大学出版社,1996.30-43.
- [20] 包洪新,蔡不忒.碱度对 SBR 中氨氮硝化的影响[J].河海大学学报,1995, **23**(1):44-49.
- [21] Wu C Y, Chen Z Q, Liu X H, *et al.* Nitrification-denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater [J]. Biochem Eng J, 2007, **36**(2):87-92.
- [22] Yang S F, Li X Y, Yu H Q. Formation and characterisation of fungal and bacterial granules under different feeding alkalinity and pH conditions [J]. Process Biochem, 2007, **43**(10):8-14.
- [23] Taconi K A, Zappi M E, French W T, *et al.* Methanogenesis under acidic pH conditions in a semi-continuous reactor system [J]. Bioresour Technol, 2008, **99**(5):8075-8081.
- [24] Feng Y J, Tseng S K, Hsia T H, *et al.* Partial nitrification of ammonium-rich wastewater as pretreatment for anaerobic ammonium oxidation(anammox) using membrane aeration bioreactor[J]. Biosci Bioeng, 2007, **104**(3):182-187.
- [25] Xiao F, Yang S F, Li X Y. Physical and hydrodynamic properties of aerobic granules produced in sequencing batch reactors[J]. Sep Purif Technol, 2008, **63**(7):634-641.
- [26] Appels L, Baeyens J, Degève J, *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. Prog Energy Combust Sci, 2008, **34**(6):755-781.