附积床生物膜反应器同步硝化反硝化脱氮特性

张岩'郭岩'2,白玉华',谈玲玲',王永胜3,小山登一郎4

(1.北京工业大学建筑工程学院北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室北京 100124;2.中国恩菲工程技术有限公司北京 100038;3.福州城建设计研究院,福州 350001;4.NET株式会社,日本)

摘要:基于传统的生物膜技术开发了新型的附积床生物膜反应器并考察其脱氮效果.结果表明,在不同 HRT 下可以获得稳定 的 COD 去除效果,平均去除率达 81.7%;在水力停留时间为 3.90 h,NH⁺₄-N、TN 的平均负荷分别为 0.47 kg(m³·d)、0.59 kg(m³·d)时,可以获得NH⁺₄-N 92.7%和 TN 67.5%的去除效果.实验中混合液的溶解氧浓度(DO)是影响 TN 去除效果的最重 要因素,pH 是影响NH⁺₄-N、TN 去除效果的重要因素之一,最佳脱氮效果的控制条件为 DO 在 0.1~2.0 mg/L之间,pH 值在 7.0~ 7.5 之间,分析了实验中同步硝化反硝化脱氮的机制.

关键词 生物膜 脱氮 污水处理 同步硝化反硝化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0134-06

Simultaneous Nitrification and Denitrification by Catching Bed Biofilm Reactor

ZHANG Yan1 , GUO Yan12 , BAI Yu-hua1 , TAN Ling-ling1 , WANG Yong-sheng3 , Koyama Toichiro4

Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. China Enfi Engineering Corporation, Beijing 100038, China;
 Fuzhou City Construction Design & Research Institute, Fuzhou 350001, China; 4. NET Co. Ltd., Japan)

Abstract :Catching bed biofilm reactor combined with traditional biofilm process as a novel treatment was developed. The performance of the reactor for nitrogen removal was investigated. Steady removal effect with 81.7% of average COD removal rate was achieved in various hydraulic retention time (HRT). Even when hydraulic retention time (HRT) was only at 3.90 h with average NH_4^+ -N volumetric loading of 0.47 kg/($m^3 \cdot d$) and TN of 0.59 kg/($m^3 \cdot d$) 92.7% of average NH_4^+ -N removal rate and 67.5% of average TN removal rate were achieved. In the experiment dissolved oxyger(DO) was the most crucial factor for removal rates of TN and pH was a crucial factor for removal rates of NH_4^+ -N, TN. The optimal condition was with DO 0.1-2.0 mg/L and pH of 7.0-7.5. Mechanisms of TN removal via simultaneous nitrification and denitrification in the experiment were analyzed.

Key words biofilm ; nitrogen removal ; wastewater treatment ; simultaneous nitrification and denitrification

同步硝化反硝化(SND)因具有节省反应器体积 和占地面积、缩短反应时间、节约能耗、无需酸碱中 和等优点而受到了人们的普遍关注.国内外的学者 对 SND 的研究主要集中于 MBR 和 SBR 工艺脱氮效 果和影响因素方面^[1~6],其中 Meng 等^{2]}采用气提式 膜生物反应器处理人工配水,当混合液 DO = 1.0 mg/L时取得最佳脱氮效果.方茜等^[3]采用 SBR 工艺 处理模拟城市污水,当 pH 值为 7.11~8.43 之间时, TN 去除率基本保持在 80%以上.

相比之下,连续流附着系统具有维护更方便、投 资运行费用更低的优点,长期以来对其脱氮效果和 机制的研究多为采用生物流化床和曝气生物滤池工 艺.Aslan 等^[7]采用生物流化床处理高含氮污水,取 得了93%以上的脱氮效果.Liu 等^[8]采用曝气生物 滤池处理纺织废水,COD、NH⁴₄-N和 TN 的去除率分 别可达到52%、90%和45%.但是,生物流化床能耗 较大、载体易分层及曝气生物滤池对进水要求高、需 要反冲洗等缺陷仍然是难以突破的瓶颈.鉴于此,本 实验采用软性纤维填料,将新型生物载体 Bio-fix 置 于连续流工艺中组成附积床生物膜反应器并用于处 理生活污水,考察其在不同负荷下同步硝化反硝化 脱氮效果,以找到最佳工况和控制参数,探寻其脱氮 机制.

- 1 材料与方法
- 1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示.高亲水性纤维填料反应 器高 800 mm,长 110 mm,宽 100 mm,有效容积 8.2 L,其中悬挂 2 片 biofix 填料,填充率为 21.5%,其正 下方分别设一微孔曝气头.原水由蠕动泵连续打入 反 应器,与微生物作用后流入二沉池.二沉池有效

基金项目 国家自然科学基金项目(50978004);中日合作研究与开发 项目(40004014200714)

收稿日期 2009-02-08 ;修订日期 2009-04-30

作者简介 :张岩(1962~),女 ,副教授 ,主要研究方向为污水生物处理, E-mail :yzhang@bjut.edu.cn

容积为 11.4 L.水力停留时间(HRT)通过调节进水 蠕动泵转速控制 ,考虑到既要保持系统的污泥浓度 , 又要节约能耗 ,将污泥回流比控制在 100% ,控制反 应器内混合液温度为 25℃ ± 2℃.



 1. 进水槽; 2. 进水泵; 3. 玻璃转子气体流量计; 4. 空气泵;
 5. Bio-fix 填料; 6. 加热棒; 7. 微孔曝气头; 8. 高亲水性纤维 填料反应器; 9. 加热棒外部温控器; 10. 污泥回流泵; 11. 沉淀池
 图 1 附积床生物膜反应器实验装置

Fig.1 Schematic diagram of catching bed biofilm reactor

1.2 高亲水性纤维填料特性

实验中采用的高亲水性生物填料 Bio-fix(BX) 由日本 NET 株式会社提供,其具体参数如表1所示.填料呈立体网格状,其中少量为疏水性纤维材质,可以保持填料立体结构,大部分为亲水性的聚丙 烯酸树脂纤维材质.BX 填料与其他的盾式亲水性填料相比,具有稳定的立体网格结构,加之运行时气水 在其中自由流动,可以防止污泥堵塞结块;与其他的 完全疏水性填料相比,BX 填料可以附着大量微生物,防止生物膜大量脱落,因此可以形成厚度适中的 生物膜.此外网格结构又可以拦截污染物,使生物膜 和污染物同时附积于填料表面,因此称本系统为附 积床生物膜反应器.

表1 填料技术参数

Table 1	Characteristics of the carrier	
参数	规格	
宽/mm	2×70	
高/mm	630	
厚/mm	20	
比表面积/m ² ·m ⁻³	113.8	
材质	丙烯酸树脂纤维	

1.3 原水水质及实验内容

实验用水取自北京工业大学西校区家属楼化粪 池上清液 原水水质情况及实验运行条件如表 2 所 示.反应器启动时采用直接挂膜法 种泥取自北京工 业大学水资源恢复实验室某小试实验的二沉池回流 污泥 经4 d 的间歇挂膜培养后开始进行连续运行 实验,实验分1~6个阶段运行,考察不同 HRT 条件 下的运行状况.

表 2 各试验阶段的运行条件及进水水质情况

Table 2 Influent quality and operational characteristics in each test	stage
---	-------

项目							
	Ι	Ш	Ш	\mathbf{N}	V	VI	
HRT/h	9.12	7.59	6.03	5.00	3.90	2.94	
$COD/mg \cdot L^{-1}$	251 ~ 452	296 ~ 418	242 ~ 496	270 ~ 443	234 ~ 375	224 ~ 279	
NH_4^+ -N/mg·L ⁻¹	53 ~ 93	83 ~ 104	80 ~ 105	78 ~ 100	65 ~ 91	68 ~ 94	
$TN/mg \cdot L^{-1}$	_	91 ~ 107	97 ~ 121	83 ~ 108	85 ~ 111	92 ~ 115	

1.4 分析方法

pH 值采用 pHTESTEr 10BNC 型 pH 仪测定.DO 采用 HANNA HI2400 型 DO 测定仪.NO₃⁻-N采用麝香 草酚光度法测定^[12].总凯氏氮(TKN)采用 KDY-9820 凯氏定氮仪测定.NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、混合液悬浮固体 浓度 MLSS 及进出水悬浮固体浓度 SS 采用国家标 准方法^[13].试验中基本保证 TKN 每4 d 测 1 次数据, 其余项目皆每 2 d 测 1 次数据.

- 2 结果与讨论
- 2.1 对 COD 的去除效果

系统在不同 HRT 下对 COD 的去除效果如图 2

所示.进水 COD 浓度在 224 ~ 496 mg/L之间,出水为 6~135 mg/L,平均去除率为 81.7%,实验中平均 COD 进水负荷从第 Ⅰ 阶段的 0.85 kg(m³·d)增加至 第 Ⅶ 阶段的 2.08 kg(m³·d),但在不同的 HRT 下, COD 去除率波动较小.这是由于,一方面 BX 填料上 附着了大量生物膜并随着系统的运行不断增厚,另 一方面 MLSS 从初期的1 770 mg/L逐步增加到最后的 4240 mg/L,使得试验中的污泥负荷始终保持在 0.1 ~0.35 kg(kg·d)之间的较低水平,有效保证了 COD 较高的稳定去除率.

2.2 对NH₄⁺-N的去除效果

系统在不同 HRT 下对NH4 -N的去除情况如图 3



Fig.2 COD removal under different HRT

所示,进水NH⁴₄-N浓度在 53~105 mg/L,在HRT为 9.12 h、进水NH⁴₄-N平均负荷为 0.20 kg(m³·d)时, 出水NH⁴₄-N平均浓度为 10.37 mg/L,平均去除率为 85.59% 随着系统的稳定,其处理能力不断提高,当 HRT逐步缩小到 3.90 h,进水NH⁴₄-N平均负荷增大 至 0.46 kg(m³·d),出水NH⁴₄-N平均浓度为 5.50 mg/L,平均去除率反而上升至最高的 92.74%.随后 继续缩小HRT 至 2.94 h,进水NH⁴₄-N平均负荷为 0.65 kg(m³·d),出水NH⁴₄-N平均浓度为 20.00 mg/L,平均去除率降为 74.75%.因此当系统HRT 过 短时会对硝化效果产生一定影响.



图 3 不同工况下 NH_4^+ -N的去除情况

Fig. 3 NH₄⁺ -N removal under different HRT

NH₄⁴-N容积负荷与去除负荷之间的关系如图 4 所示 线性相关系数 $R^2 = 0.8970$,当NH₄⁴-N容积负 荷 < 0.5 kg/(m³·d)时,系统能够保持稳定较高的 NH₄⁴-N 去 除 率,而当 NH₄⁴-N 容 积 负 荷 > 0.5 kg/(m³·d)时 随着负荷的加大,硝化效率的增长开 始趋于平缓,但此时 0.49 kg/(m³·d)的平均去除负 荷仍然远大于同类型其他工艺去除负荷 0.1 kg/(m³·d)左右的水平^[9].





运行初期为了保证系统的硝化效果,借鉴本课 题组之前的研究成果,当悬浮液 DO 为 4.5 mg/L左 右时可以取得 95% 以上的硝化率 因此控制悬浮液 DO为4.5 mg/L左右.进水TN在83~121 mg/L之间. 系统在不同 HRT 下对 TN 的去除情况如图 5 所示. 在 HRT 为 7.59 h 时,平均负荷 0.31 kg(m³·d) 出水 TN 平均浓度为 65.4 mg/L ,平均去除率仅为 32.1%. 当 HRT 进入 6.03 h 后,初期 TN 去除率仍处于较低 水平,为了增强其脱氮效果,在系统运行至 154 d 时,将混合液的 DO 由 4.5 mg/L左右调低至 2.0 mg/L 左右,随即 TN 的去除率不断上升,随着系统的稳 定 在该工况末期,TN 去除率已达到 80% 左右,当 HRT 继续减小至 5.00 h 和 3.90 h 时,进水 TN 平均 负荷分别为 0.47 kg/(m³·d)、 0.59 kg/(m³·d),出水 TN 平均浓度为 28.8 mg/L、31.5 mg/L, 平均去除率 为 70.4%、67.5%.这时观察到填料上生物膜显著 加厚,内部很可能已经形成了良好的缺氧/厌氧 环境.

当 HRT = 2.94 时,进水 TN 平均负荷达 0.81 kg(m³·d),出水 TN 平均浓度上升为 34.6 mg/L,平 均去除率下降至 65.2%,这是由于异养菌和硝化菌 共存于同一系统中,二者在生存空间和氧气上存在 竞争,COD 容积负荷过高会促进异养菌的生长,使 系统的硝化能力降低.因而造成了最后一个阶段 TN 去除率有所下降.但仍取得了 0.53 kg(m³·d)的高 去除负荷.

2.4 DO 浓度对NH₄ -N及 TN 去除效果的影响

DO 浓度对系统的脱氮效果影响很大,系统整个运行过程中悬浮液 DO 浓度对NH⁴₄-N和 TN 去除率的影响如图 6 所示,试验条件如表 2 所示,试验中



图 5 不同工况下 TN 的去除效果 Fig.5 TN removal under different HRT

DO 控制在 0.1 ~ 7.5 mg/L之间,整体来看,DO 对于 系统NH⁺₄-N的去除没有太大影响,但对 TN 的去除 效果影响很大,当 DO 在 0.1 ~ 2.0 mg/L之间时,TN 平均去除率达 69.6%,而当 DO > 2.0 mg/L时,TN 平 均去除率大幅下降至 36.0%.这说明当 DO > 2.0 mg/L时,本系统的反硝化作用开始受到抑制,脱氮效 果不佳.因此将混合液 DO 控制在 0.1 ~ 2.0 mg/L之 间最有利于系统脱氮.





Fig. 6 Relationship between NH4+ -N , TN removal efficiency and DO

2.5 pH 值对NH⁺₄-N及 TN 去除效果的影响

pH值是影响NH⁴₄-N和 TN 去除效果的重要因 素^[16].系统整个运行过程中悬浮液 pH 浓度对 NH⁴₄-N和 TN 去除率的影响如图 7 所示,试验条件如 表 2 所示,试验期间混合液的 pH 值在 6.0~8.8之 间.当 pH 值在 7.5~8.8之间时,平均NH⁴₄-N去除率 只有 64.0%,而当混合液 pH 值在 6.20~7.50之间 时,大部分NH⁴₄-N得到去除,平均NH⁴₄-N去除率为 86.4%.因此本系统硝化作用的最适 pH 值为 6.1~ 7.5 这与王永胜^[15]的研究较为接近;同时,当 pH 在 6.5~7.0之间时,TN 平均去除率仅为 35.89%;当 pH 值在 7.0~7.7之间时,TN 去除率大幅上升,平 均去除率达到了 70.2%;当 pH 值在 7.7~8.4之间 时,TN 去除率下降显著,平均去除率仅为35.53%.

分析认为 ,pH 值较低时($6.5 \sim 7.0$)反硝化细菌 的活性受到抑制,大量 $NO_2^--N和NO_3^--N未能得到去$ 除,TN 去除率受制于反硝化效率的低下;反之,pH $值较高时(<math>7.7 \sim 8.4$)反应器的混合液呈碱性,氢氧 根离子和铵盐发生反应产生的游离氨抑制了亚硝化 细菌和硝化细菌的活性,使 NH_4^+-N 未能充分转化为 $NO_2^--N或NO_3^--N$,反硝化细菌亦因缺乏底物而不能 发挥作用,严重影响 TN 的去除效果.综上所述,根 据本试验数据将混合液的 pH 值控制在 $7.0 \sim 7.5$ 之 间最有利于系统脱氮.



图 7 pH 值对NH↓ -N和 TN 去除率的影响



3 同步硝化反硝化脱氮机制分析

从同步硝化反硝化的微环境理论来看,由于氧 扩散的限制,在生物膜(絮体内)内产生 DO 浓度梯 度,微生物絮体的外表面 DO 浓度较高,以好氧菌、 硝化菌为主;深入生物膜内部,氧传递受阻及外部氧 消耗造成氧传质动力不足,产生厌氧区,反硝化菌占 优势.当反应器 DO 浓度处于较低水平时,厌氧环境 所占比例较高,可以促进反硝化作用.

根据实验结果分析,本系统硝化反硝化机制如 图 8 所示.与普通软性填料相比,本实验采用的亲水 性聚酯纤维丝填料(Bio-fix)具有更高的空隙率和比 表面积,表面拥有粗糙的纹理,使得填料表面的污泥 附着性极高,同时,填料具有独特的丝状纤维结构, 纤维丝从中心到外侧逐渐减少分布,使得填料具有 更好的附着能力,微生物可以同时在填料外表面和 纤维间隙内部生长繁殖,形成较厚的生物膜,为反硝 化提供了适宜的环境条件.因此在本系统中NH₄-N 可以在好氧性污泥中氧化为 NO_2^-N 和 NO_3^-N , $NO_3^-N进入厌氧性污泥中以有机物为电子供体被还$ 原为 N₂.实验中当混合液 DO 质量浓度 < 2.0 m/L 时,一方面由于 DO 浓度差较小,使得 DO 不能扩散 到膜深层,另一方面,DO 在膜浅层被硝化菌等好氧 菌所消耗,因此使得膜深层形成厌氧区,有效保证了 SND 的进行.



硝化反应 :NO₂⁻ + 0.5O₂→NO₃⁻ 亚硝化反应 :NH₄⁺ + 1.5O₂→NO₂⁻ + 2H⁺ + H₂O 反硝化反应 :NO₃⁻ + 5H⁺ + Org →0.5N₂ + 2H₂O + OH⁻ 图 8 生物膜和填料的脱氮工作机制

Fig.8 Nitrogen removal principles of biofilm and the carrier

试验中氮的存在形式如图 9 所示,在运行的前 期和中前期(1~154 d)由于 DO 值较高,溶解氧穿透 生物膜较深,絮体和生物膜的缺氧/厌氧环境较小, 反硝化细菌生存空间有限,转化的NH₄⁺-N大部分以 NO₃⁻-N形式存在,出水NO₃⁻-N浓度在 30~80 mg/L之 间,而后期(155~261 d)由于限制了曝气量,生物膜 内的厌氧层加厚,反硝化效果不断增强,出水的 NO₃⁻-N逐渐降至 10 mg/L左右,而出水NO₂⁻-N一直处 于 5 mg/L左右的较低水平,此时在较高的氨氮去除 率条件下基本实现了硝化过程和反硝化过程的平 衡 获得了良好的同步硝化反硝化效果,在较短的 HRT 下(2.94~5.00 h)仍然可以基本保证 60%以上 的 TN 去除率.

在试验的第Ⅲ阶段(HRT = 6.03 h),DO 的降低 使得 TN 去除率从 30% 左右大幅提高到 80% 左右, 此后虽然 HRT 逐步增大至 2.94 h,但由于 DO 浓度 控制得当,系统一直保持了 60% 以上的 TN 去除率. 由此可见,DO 是影响 TN 去除效果的重要因素.

实验中较高的 pH 值会促使游离氨浓度增加, 从而抑制硝化菌的活性;同时,不适宜的 pH 值会影 响反硝化菌的增殖和酶的活性,反硝化过程最适宜 的 pH 为 7.0~7. 5^{161} ,与本试验结果完全一致,因此



图 9 氮的存在形式

Fig.9 Varying in nitrogen transform

pH 值是影响NH⁺-N和 TN 去除效果的重要因素.

4 结论

(1)附积床生物膜反应器在不同 HRT 下可以获 得稳定的 COD 去除效果,平均去除率达 81.7%,并 且可以迅速适应增高的有机物负荷.

(2)附积床生物膜反应器具有很高的脱氮效率, 在水力停留时间为3.90 h时,NH₄⁺-N、TN的平均负 荷分别为0.47 kg/(m³·d)、0.59 kg/(m³·d)时,可以 获得NH₄⁺-N 92.7%,TN 67.5%的平均去除率.

(3) 实验中混合液的 DO 浓度是影响 TN 去除效 果的重要因素 $_{p}H$ 是影响 NH_{4}^{+} -N、TN 去除效果的重 要因素.当混合液 DO 在 0.1 ~ 2.0 mg/L之间时可以 取得平均 69.6%的较高 TN 去除率 ;当 $_{p}H$ 在 6.20 ~ 7.50 时可以取得平均 86.4%的较高 NH_{4}^{+} -N去除率 , 当 $_{p}H$ 为 7.0 ~ 7.7 时取得平均 70.2% 的最高 TN 去 除率.

(4)附积床生物膜反应器可以为亚硝化细菌、硝 化细菌和反硝化细菌提供良好的生长环境,帮助系 统实现高效同步硝化反硝化脱氮,并且维护方便,无 需外加碳源.最佳运行工况为 HRT = 3.90 h,最佳控 制参数为 DO 0.1~2.0 mg/L,pH 7.0~7.5. 参考文献:

- [1] Holman J B , Wareham D G. COD , ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/ denitrification process
 [J]. Biochem Eng J , 2005 22 : 125-133.
- [2] Meng Q J, Yang F L, Liu L F, et al. Effects of COD/N ratio and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20:933-939.
- [3] 方茜, 涨朝升, 涨可方, 等. 污泥龄及 pH 值对同步硝化反硝 化过程的影响[J]. 广州大学学报(自然科学版),2008 (3): 50-54.

- [4] Morita M, Uemoto H, Watanabe A. Nitrogen-removal bioreactor capable of simultaneous nitrification and denitrification for application to industrial wastewater treatmen[J]. Biochem Eng J, 2008 A1:59-66.
- [5] Kugleman I J, Spector M, Harvilla A, et al. Aerobic denitrification in activated sludge [J]. Environ Eng, 1991, 117 (2): 312-318.
- [6] 王建龙 王淑莹,彭永臻,等.复合生物反应器低溶解氧同步 脱氮除磷J].环境科学,2008,29(3):655-659.
- [7] Aslan S, Dahab M. Nitritation and denitritation of ammonium-rich wastewater using fluidized-bed biofilm reactors [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156:56-63.
- [8] Liu F, Zhao C C, Zhao D F, et al. Tertiary treatment of textile wastewater with combined media biologicalaerated filter (CMBAF) at different hydraulic loadings and dissolved oxygen concentrations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160:161-167.
- [9] 丁永伟,王琳,王宝贞,等.用复合式工艺提高活性污泥/生物 膜法处理效率[J].中国给水排水,2006,22(11):104-108.

- [10] Lemoine C, Payraudeau M, Meinhold J. Aeration control for simultaneous nitrification denitrification in a biological aerated filter using internal model approach[J]. Water Science & Technology, 2006, 54(8):129-136.
- [11] Gupta A B , Gupta S K. Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic waster in an aerobic RBC biofilm[J]. Water Research , 2001 , 35(7):1714-1717.
- [12] 陈宛华,吴贤芬,陈月嫦.麝香草酚和二璜酸酚分光光度法测 定NO₃-N的比较 J].净水技术 2003 **22**(1)42-43.
- [13] 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.
- [14] 刘惠军 杨凤林,胡绍伟,等.炭膜曝气生物膜反应器处理生活污水运行特性研究J].环境科学 2007 28(3) 522-527.
- [15] 王永胜.泳动床-颗粒活性污泥生物反应器污水处理性能研究[D].北京 北京工业大学 2007.45-47.
- [16] 李圭白,张杰.水质工程学[M].北京:中国建筑工业出版社, 2005.419-420.