

控制低溶解氧实现亚硝化的稳定性

杜贺, 李冬*, 周川, 梁瑜海, 王曼, 袁朋飞, 姜松, 张杰

(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)

摘要:以 A/O 除磷工艺的二级出水为进水, 通过低溶解氧控制, 实现了亚硝酸盐的稳定积累. 为研究系统的稳定性, 从 3 个方面分别研究了总氮损失、水力停留时间(HRT)和回流比(R)对稳定亚硝化的影响. 结果表明, 系统的表观亚硝化率受 COD 浓度影响, COD ≤ 50 mg/L 时, 表观亚硝化率降低, COD > 50 mg/L 时, 表观亚硝化率会增加; 延长和缩短 HRT 都对稳定亚硝化存在正反两方面影响, 应根据实际情况进行动态控制; 提高回流比会增加破坏稳定亚硝化的风险, 以较低回流比 0.5 为宜. 另外, 低溶解氧浓度不会降低系统的亚硝化效率, 在 HRT = 6 h, $R = 0.5$, $t = 22 \sim 24^\circ\text{C}$ 条件下, 平均氨氮去除率达 83%, 氨氮去除负荷为 0.28 kg/(kg·d), 亚硝酸盐积累率接近 100%.

关键词:稳定亚硝化; 低溶解氧; 总氮损失; 水力停留时间; 回流比; 亚硝化效率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2365-05

Achieving the Stability of Nitrosation Under Low DO Concentration

DU He, LI Dong, ZHOU Chuan, LIANG Yu-hai, WANG Man, YUAN Peng-fei, JIANG Song, ZHANG Jie

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: With A/O phosphorus removal process of secondary effluent as raw water, the stable accumulation of nitrite was achieved under low DO. Total nitrogen loss, hydraulic retention time (HRT) and sludge recycle ratio (R) was separately studied on the effects of stable nitrosation. According the result, apparent nitrosation rate was affected by the concentration of COD influence, when COD ≤ 50 mg/L, apparent nitrosation rate was reduced; when COD > 50 mg/L, it was increased. Extension and shortening of HRT has positive and negative effects on nitrosation efficiency, dynamic controlling was an effective method. The system stability would be undermined leading to the risk of nitrification by elevating sludge recycle ration. In addition, low DO concentration did not reduce nitrosation rate. Under the condition of HRT = 6 h, $R = 0.5$, $T = 22 \sim 24^\circ\text{C}$, the average ammonia nitrogen removal rate reached 83%, the ammonia nitrogen removal load reached 0.28 kg/(kg·d), the nitrite accumulation ratio was close to 100%.

Key words: stability of nitrosation; low DO; total nitrogen loss; hydraulic retention time; sludge recycle ratio; efficiency of nitrosation

随着氮素污染的日益严重, 水体富营养化现象也愈来愈严重, 目前最成熟的脱氮工艺为硝化反硝化工艺, 但由于消耗碳源、能源较高, 已不符合可持续发展的要求. 近年来, 许多专家学者致力于生物脱氮新理论、新工艺的探索研究, 其中以短程反硝化技术和短程硝化-厌氧氨氧化技术为代表, 弥补了传统脱氮技术的缺陷^[1~4], 而如何将硝化反应稳定控制在亚硝酸盐阶段成为上述 2 种脱氮技术的瓶颈. 目前公认的能够控制短程硝化的因子主要有: 低溶解氧、游离氨、温度等方面, 并取得一定的研究成果^[5~10]. 对于城市生活污水而言, 通过控制游离氨和温度实现亚硝化并不现实, 溶解氧成为可用的控制因子. 而且当前的亚硝化工艺多与城市污水二级处理相耦合, 这意味着氨氧化菌(AOB)与其他异养菌共存, 涉及到多种微生物对营养物质的不同需求和竞争问题, 生物链比较复杂, 生态平衡容易破坏, 影响亚硝化的稳定性. 基于此, 本试验利用 A/O 除磷工艺的出水, 通过低溶解氧控制, 成功实现了常温

城市污水二级出水的稳定亚硝化, 同时考察了 COD、水力停留时间、回流比对稳定亚硝化的影响, 以解决深度处理中厌氧氨氧化工艺的亚硝酸盐来源问题.

1 材料与方法

1.1 试验装置

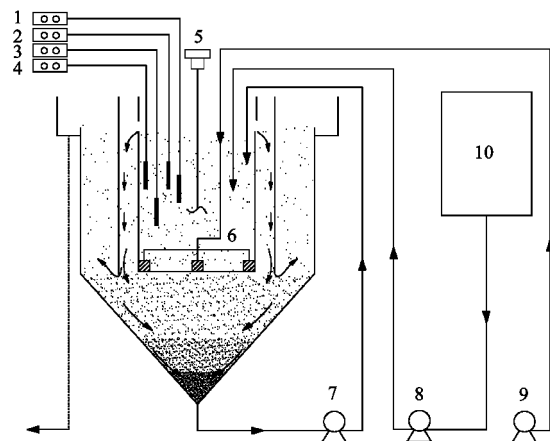
试验采用反应器由有机玻璃制成, 采用合建的方式, 将曝气池与沉淀池合建于一个反应器之中, 如图 1 所示. 其中, 反应器总体积 136 L, 曝气池有效体积 30 L, 沉淀区 106 L. 在距曝气池外围 5 cm 处设圆柱形挡板, 以增加沉淀区泥水混合物的絮凝接触几

收稿日期: 2009-12-01; 修订日期: 2010-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878003); 北京市自然科学基金项目(8092006); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(QAK201005); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07208-003-003, 2008ZX07420-004-BJUT001, 2008ZX07208-005-003, 2009ZX07424-001)

作者简介: 杜贺(1980~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理与水环境恢复, E-mail: herdu@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: lidong2006@bjut.edu.cn



1. 在线 pH 测定仪; 2. 在线 DO 测定仪; 3. 在线 ORP 测定仪;
4. 在线电导测定仪; 5. 曝气器; 6. 曝气头; 7. 回泥泵;
8. 进水泵; 9. 曝气泵; 10. 原水箱

图 1 试验装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus chart

表 1 试验用水水质

Table 1 Influent characteristics

NH_4^+-N / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^--N / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_2^--N / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	P / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	碱度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	温度 / $^{\circ}\text{C}$	pH
60 ~ 75	< 1	< 1	30 ~ 170	< 1	400 ~ 500	14 ~ 26	7.8 ~ 8.1

(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^--N 采用麝香草酚分光光度法; MLSS、MLVSS、SV 和 SVI 均按标准方法测定^[11]; DO 和温度采用 EUTECH DO2000PPG 多功能溶解氧在线测定仪; pH 采用 WTW pH296 型在线测定仪; ORP 采用 WTW ORP296 型在线测定仪。

2 结果与讨论

在试验中发现:亚硝化反应器不仅导致了氮的形式的转化($\text{NH}_4^+-\text{N} \rightarrow \text{NO}_2^--\text{N}$),还存在氮损失现象,随着反应器在不同工况下的运行,总氮损失率在 20% ~ 60% 波动。在反应器启动后进入亚硝酸盐稳定积累阶段,对总氮损失问题进行考察,分析总氮损失是低 DO 引起的 2 种脱氮作用所致:一种是反硝化作用,另一种是厌氧氨氧化作用(在本反应器启动初期曾接入少量厌氧氨氧化污泥导致)。

2.1 COD 对稳定亚硝化的影响

在第 256 ~ 287 d, 进水 COD $\leq 50 \text{ mg/L}$ (图 2), COD 消耗量很少, COD 去除率 < 10%。这是因为此部分有机物主要为难降解有机物质,故进入限氧亚硝化系统后, COD 难以被继续降解,这表明此时反硝化作用很弱,因此可以推断,此时的氮损失主要由厌氧氨氧化作用导致的,而其副产物(硝酸盐)增加明显^[12],尤其在 278 ~ 287 d 时段内,当总氮损失达

率,从而加速沉淀,利于泥水分离;曝气采用可调曝气泵控制,连接 4 个微孔黏砂曝气头,均匀置于曝气区底部;在曝气池内安装、器进行、,以弥补曝气混合作用的不足;试验进水、污泥回流均采用蠕动泵控制。试验在室温(12 ~ 24 $^{\circ}\text{C}$)下进行,污泥浓度为 1 000 ~ 2 000 mg/L , SRT 控制在 30 d 左右,污泥回流比为 50% ~ 140%, 进水流量在 57 ~ 120 L/d , 相应 HRT 控制为 6 ~ 12.4 h, 通过调节曝气量大小控制反应区 DO 浓度,并设置 DO、ORP、pH 在线监测仪。

1.2 试验用水

试验用水采用北京工业大学家属区生活污水经 A/O 除磷工艺处理后的二级出水,主要水质指标如表 1 所示。

1.3 分析检测方法

NH_4^+-N 采用纳氏试剂光度法; NO_2^--N 采用 N-

到高峰时(图 3), 对应图 2 中此段的表观亚硝化率明显降低。287 ~ 319 d, 由于前处理 A/O 除磷工艺运行状况不佳, 进水中 COD 浓度较高 (> 50 mg/L), 见图 2。按照理论计算每还原 1 mg 亚硝酸氮需要 COD 1.72 mg , 每还原 1 mg 硝酸盐氮需要 COD 2.86 mg ^[4]。然而, 实际 COD 耗量远小于造成此总氮损失的理论 COD 耗量, 即总氮损失并非全部由反硝化作用造成, 也由厌氧氨氧化作用造成。图 2 中大量 COD 同时被消耗, COD 去除率一度高达 77%, 图 3 出水硝酸盐几乎为 0, 反硝化作用增强, 说明反硝化作用不但消耗系统中已有的硝氮, 也利用了厌氧氨氧化作用产生的硝氮, 表观亚硝化率大幅增加。

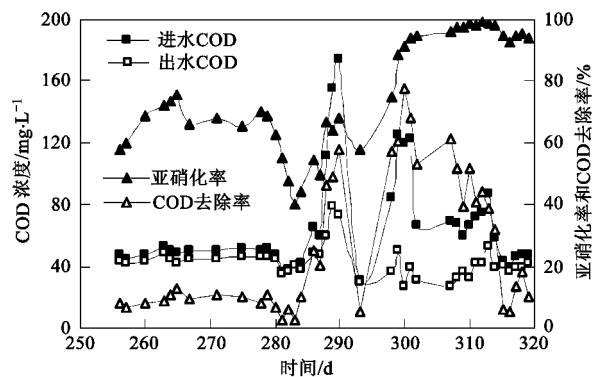


图 2 COD 对亚硝化性能的影响

Fig. 2 Effects of COD on nitrosation performance

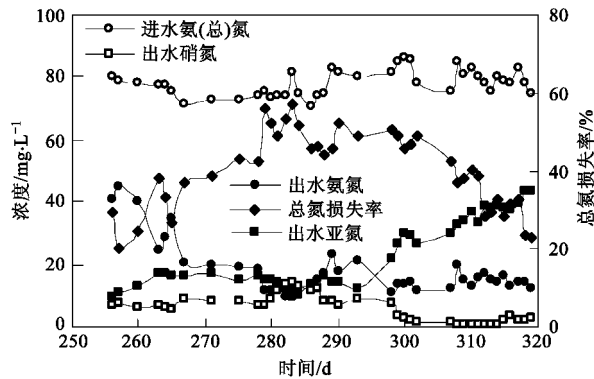


图3 氮素化合物浓度与总氮损失

Fig. 3 Nitrogen compounds concentration and TN loss

2 种作用都会消耗亚硝酸盐,当 $\text{COD} \leq 50 \text{ mg/L}$ 时,厌氧氨氧化作用占主导地位,其在消耗亚硝酸盐同时会产生硝酸盐副产物,降低表观亚硝化率,由于还需要消耗一定的氨氮,从而使 AOB 所利用的底物浓度降低^[13],间接导致亚硝化速率下降,降低亚硝化性能.而当 $\text{COD} > 50 \text{ mg/L}$ 时,反硝化作用占优,一方面会消耗系统中原有的硝氮和亚氮,一方面还可以消耗掉厌氧氨氧化带来的硝氮,使系统中硝态氮含量减少至零点,这说明低氧下高 COD 浓度,基本不影响系统的硝化性能,反而能够降低硝酸盐含量,对维持亚硝化的稳定性起到促进作用.

2.2 水力停留时间对稳定亚硝化的影响

在第 230 ~ 293 d 约 60 d 的稳定运行期内,维持反应器 DO 在 0.15 ~ 0.25 mg/L 范围,水温在 20℃ 以下,水力停留时间先从 8 h 增至 12.4 h、后降至 8 h,试验结果见图 4 和图 5.

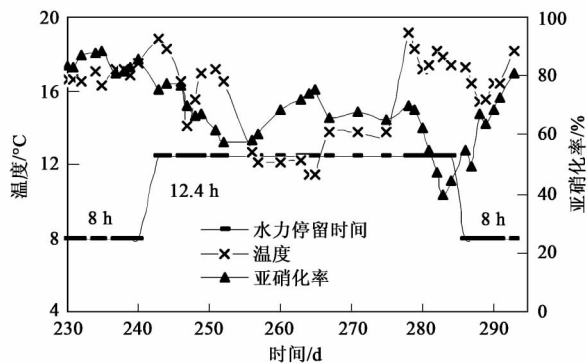


图4 水力停留时间对亚硝化性能影响

Fig. 4 Effects of HRT on nitrosation performance

由图 4 可见,当 HRT 从 8 h 增加至 12.4 h 时,亚硝化率从 89% 降至最低 40%;而后恢复 8 h 的 HRT 后,亚硝化随之逐渐增加至 81%. 图 5 中氨氮去除率、总氮损失率两曲线变化趋势基本相同,当

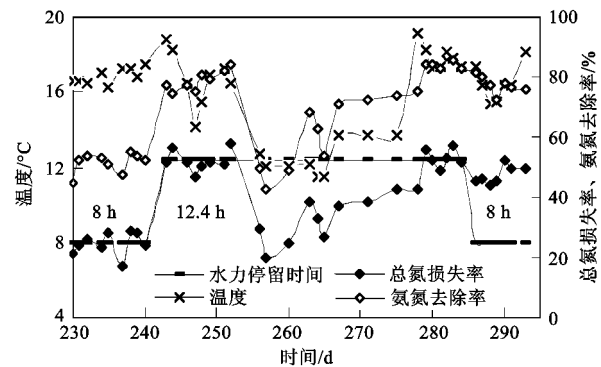


图5 水力停留时间对氨氮去除和总氮损失的影响

Fig. 5 Effects of HRT on ammonia nitrogen removal and total nitrogen removal

HRT 为 8 h 时,平均氨氮去除率为 52%,平均总氮损失率为 25%;当 HRT 延长至 12.4 h 后,两者分别为 81%、49%,分别提高了 29%、25%,意味着系统硝化性能的提高,但此时(即第 243 d, HRT 开始提高时)图 4 中表观亚硝化率整体呈持续下降趋势,其原因是 HRT 增加延长了亚硝酸氧化菌(NO₂-oxidizing bacteria)在系统中的停留时间,导致出水中硝酸盐增加^[14,15].其中在第 256 ~ 280 d 阶段内,图 4、5 中各参数出现较大波动,这主要是因水温从 18℃ 骤降至 12℃,受温度突变影响细菌活性降低,氨氮去除率降低并随温度起伏,但一直处于下降趋势的表观亚硝化率却出现反弹,这是因为相对 NO₂-oxidizing bacteria, AOB 对低温更敏感^[16](在第 256 ~ 287 d ANAMMOX 作用占优);此时,副产物硝酸盐随之减少,表观亚硝化率相对提高,总氮损失率显著降低也能证明厌氧氨氧化作用的减弱.当重新调整 HRT 至 8 h,在水力冲击作用下,平均氨氮去除率与总氮损失率稍有下降,分别为 78%、48%,但与此前的 8 h 停留时间相比平均氨氮去除率却提高 26%,这说明前阶段较长的水力停留时间促进了系统的转化能力;此时缩短 HRT 减少了 NO₂-oxidizing bacteria 和脱氮细菌的作用时间,也是亚硝化率增加的原因之一.

可见,水力停留时间对系统稳定亚硝化的影响是双重的.其一,延长 HRT 可以直接提高亚硝化性能,缩短 HRT 可以抑制硝化作用,间接提高亚硝化性能;其二,在直接提高亚硝化性能同时也会增加全程硝化的风险,如果 HRT 过低,亚硝化能力(微生物数量与活性)未能同步得到提高,反而会降低硝化性能.总之, HRT 对系统是一个综合的、动态的影响,以 HRT 的积极作用为主,调整为辅,本试验采取了先延长 HRT 增强亚硝化性能,再缩短 HRT 提高

亚硝化率的方法,将氨氮去除率提高至 81%,同时获得较好的亚硝化效果.

2.3 回流比对稳定亚硝化的影响

在第 298 ~ 318 d,水温一直维持在 22 ~ 24℃ 范围内,保持 HRT = 6 h 不变,分别选取 3 个回流比 0.5、1.0、1.4 进行考察,每一工况稳定 4 d 取样测定,试验结果见图 6 和图 7.

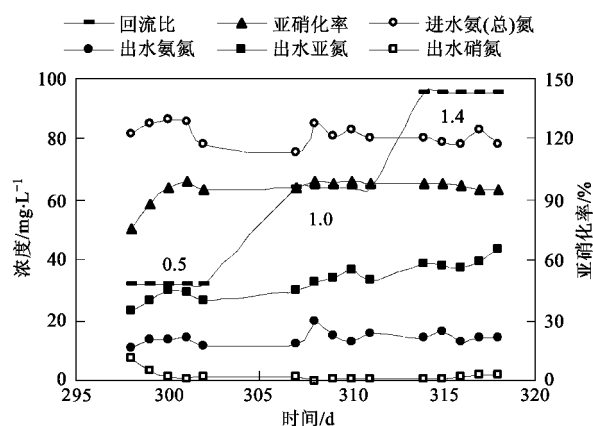


图 6 回流比与氮素化合物浓度关系

Fig. 6 Relation of R and nitrogen compounds concentration

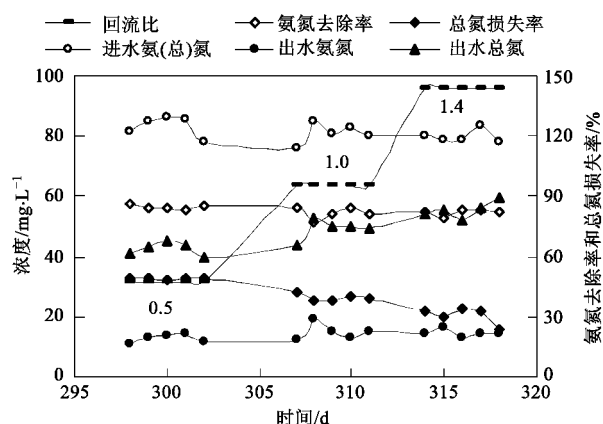


图 7 回流比对系统性能的影响

Fig. 7 Effects of R on system performance

从图 6 可见,随回流比的提高平均亚氮浓度由 27 mg/L 不断增至 43 mg/L;在回流比 (R) 为 0.5 工况下,出水硝酸盐浓度逐渐下降,至 1.0 工况时几乎为 0,到 1.4 后期略有上升;平均亚硝化率在回流比为 1.0 时增加到 98% 后稍有降低. 图 7 中总氮损失率随回流比增加而降低,在 3 个回流比下的平均总氮损失率依次为 49%、39%、31%. 由于脱氮作用减弱,参与厌氧氨氧化作用的氨氮减少,氨氮去除率理应降低,但是实际的氨氮去除率却没有变化,始终保持在 83% 左右,说明真实的氨氮去除率是增加

的,实际上图 6 中亚氮浓度的不断增长也可以说明这一点,所以可认定增大 R 能提高亚硝化性能;但是硝化细菌以亚氮为底物,在亚氮浓度增长同时,也增加了系统硝化的风险,从另一方面看,硝化作用同厌氧氨氧化作用存在着对底物亚硝酸盐的竞争,增加 R 弱化厌氧氨氧化作用,会助长 NOB 增殖,所以回流比增大不利于亚硝化系统的稳定. 另外,自养亚硝化菌增殖较慢,以高负荷运行较好,而且回流比还关系到系统动力消耗和运行成本,结合本试验运行情况,取回流比 0.5 为宜.

综上所述,在低溶解氧运行条件下,氨氮的平均去除率为 83%,去除负荷可高达 0.28 kg/(kg·d),亚硝酸盐浓度最高时达 43.7 mg·L⁻¹,亚硝化率接近 100%. 说明系统的硝化效果较好,氨氮去除率并没有因低氧浓度受到影响,不一定按照传统的观点,维持系统较高的 DO 水平 (> 2 mg·L⁻¹) 才能保持较好的硝化性能;另外,由于 AOB 的氧饱和常数为 0.2 ~ 0.4 mg·L⁻¹,其对氧的亲合力比 NOB 大,能够弥补低氧不足,所以维持较低的溶解氧浓度就可以实现充分的亚硝化反应,而且 A/O 除磷工艺出水中可生物降解有机物较少,以此作为试验原水的工艺设计避免了异养菌对溶解氧的竞争,确保了系统中 AOB 的主体地位,实现了高氨氮去除率并获得很好的亚硝化率.

3 结论

(1) 以二级出水为原水,氧浓度为 0.2 mg/L 左右时,COD 会影响系统的表观亚硝化率, COD ≤ 50 mg/L 时,表观亚硝化率降低, COD > 50 mg/L 时,表观亚硝化率会增加.

(2) 水力停留时间对稳定亚硝化的影响是双重的,应根据实际情况进行动态调节.

(3) 提高回流比可以增强亚硝化性能,但会面临向全程硝化转化的风险,不利于亚硝化系统的稳定,综合考虑经济性能和 AOB 的自身特点,取回流比为 0.5.

(4) 低溶解氧浓度能够满足 AOB 对氧的需求,因而不会降低氨氮去除效果.

参考文献:

- [1] Jetten M S M, Horn S J, Loosdrecht M C M. Towards a more sustainable wastewater treatment system [J]. Water Sci Technol, 1997, 35(9):171-180.
- [2] Dapena-Mora A, Fernandez I, Campos J L, et al. Evaluation of activity and inhibition effects on ANAMMOX process by batch

- rests based on the nitrogen Gas production [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2007, **40**(4):859-865.
- [3] 王英阁,胡宗泰. 生物脱氮新工艺研究进展[J]. 上海化工, 2008, **33**(11):1-5.
- [4] 叶建锋. 废水生物脱氮处理新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [5] 支霞辉,丁峰,彭永臻,等. 常温条件下短程硝化反硝化生物脱氮影响因素的研究[J]. 环境污染与治理,2006, **28**(4):254-256.
- [6] 叶建锋,徐祖信,操家顺. 亚硝酸型半硝化影响因素的试验研究[J]. 水处理技术,2005, **31**(10):5-7.
- [7] 孙英杰,张隽超,胡跃城. 亚硝酸型硝化的控制途径[J]. 中国给水排水,2002, **18**(6):9-31.
- [8] 徐步元,王得楷,方世跃,等. SHARON 法处理垃圾焚烧厂渗滤液[J]. 兰州大学学报,2008, **44**(1):17-19.
- [9] 吕艳丽,单明军,王旭,等. 短程硝化-厌氧氨氧化处理焦化废水的研究[J]. 冶金能源,2007, **26**(5):55-58.
- [10] 史一欣,倪晋仁. 晚期垃圾渗滤液短程硝化影响因素研究[J]. 环境工程学报,2007, **1**(7):111-114.
- [11] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [12] Vande Graaf A A, De Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ^{15}N studies in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology*, 1997, **143**:2415-2421.
- [13] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1998, **50**:589-596.
- [14] 张楠. 不同水力停留时间对膜生物反应器中同步硝化反硝化的影响[J]. 浙江建筑,2008, **25**(2):53-55.
- [15] 李红岩,张昱,高峰,等. 水力停留时间对活性污泥系统的硝化性能及其生物结构的影响[J]. 环境科学,2006, **27**(9):1862-1865.
- [16] 张杰,付昆明,曹相生,等. 序批式生物膜 CANON 工艺的运行与温度的影响[J]. 中国环境科学,2009, **29**(8):850-859.