

逆流湍动床短程硝化反应器的运行性能及基质抑制动力学模型

金仁村^{1,2}, 阳广凤¹, 马春¹, 郑平²

(1. 杭州师范大学环境科学系, 杭州 310036; 2. 浙江大学环境工程系, 杭州 310029)

摘要:采用模拟含氨废水和逆流湍动床(inverse turbulent bed, ITB)反应器研究了短程硝化工艺的运行性能及基质抑制动力学模型。结果表明,采用“预挂膜”和“快速排泥”的联合挂膜方法,以及“低浓度,高负荷”的启动策略,可在 20 d 将 ITB 短程硝化反应器 NH_4^+ -N 负荷升至 $0.59 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 实现快速启动。在进水 NH_4^+ -N 浓度为 $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水力停留时间(HRT)为 3 h, NH_4^+ -N 负荷为 $5.60 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,该反应器 NH_4^+ -N 去除速率最高可达 $4.25 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。 NO_2^- -N 最高生产率可达 $3.70 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。在 Haldane、Edwards、Aiba、Luong 模型中,Haldane 和 Aiba 模型更适用于对短程硝化的基质抑制动力学行为的数学模拟。当进水 NH_4^+ -N 浓度为 $630 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT 为 8 h, NH_4^+ -N 负荷为 $1.89 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,在 Haldane 模型中,最大氨氧化速率 $r_{\max}$ 为 $1.84 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 抑制动力学常数 K_{IH} 为 $97.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 半饱和常数 K_m 为 $0.188 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 取得最大氨氧化速率时的游离氨浓度为 $4.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 Aiba 模型中,测得 $r_{\max}$ 为 $1.83 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 抑制动力学常数 K_{IA} 为 $114 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词:短程硝化;逆流湍动床;工艺性能;基质抑制;模型;生物脱氮

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)01-0217-08

Performance and Substrate Inhibition Kinetics Model of Nitrification Process in Inverse Turbulent Bed Reactor

JIN Ren-cun^{1,2}, YANG Guang-feng¹, MA Chun¹, ZHENG Ping²

(1. Department of Environmental Science, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, China; 2. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The performance of a nitrification inverse turbulent bed (ITB) reactor was tested and the substrate inhibition kinetics characteristics of the reactor were analyzed. The results showed that a rapid reactor startup could be realized within 20 d with a strategy that combined the biofilm attachment method named “precoating carrier treatment” and “rapid suspending sludge discharge”, with the feeding strategy named “low strength, high load”. When operated at a hydraulic retention time of 3 h and influent NH_4^+ -N of $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, corresponding to a nitrogen loading rate of $5.60 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, a maximum NH_4^+ -N removal rate of $4.25 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ was observed. The maximum NO_2^- -N production rate was as high as $3.70 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. Four inhibition kinetic models (Haldane, Edwards, Aiba and Luong) were analyzed through non-linear regression to represent the inhibitions caused by substrate of nitrification process and the parameters of models were gained, which were $r_{\max}$ of $1.84 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, K_{IH} of $97.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and K_m of $0.188 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for Haldane model, and $r_{\max}$ of $1.83 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ and K_{IA} of $114 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for Aiba model. It was proposed that Haldane and Aiba models well fitted the process data harvested in the ITB reactor.

Key words: nitrification; inverse turbulent bed (ITB); process performance; substrate inhibition; model; biological nitrogen removal

目前流行的传统硝化/反硝化生物脱氮技术存在处理成本高、运行不稳定等诸多缺点,亟需升级换代。在这种背景下,一批新型生物脱氮技术应运而生。如短程硝化-反硝化、短程硝化-厌氧氨氧化等^[1]。这些技术基本上以短程硝化作为其核心工艺之一。

基于短程硝化的新型生物脱氮工艺具有诸多优势。以短程硝化-厌氧氨氧化为例,由于其在短程硝化阶段需氧量大幅度减小,可节约可观的曝气能耗;在厌氧氨氧化阶段,又无需外加有机碳源,其运行费用可比传统生物脱氮工艺节省近 40%^[1]。短程硝化-

厌氧氨氧化已成为当前废水生物脱氮技术领域的研究热点^[2,3],并实现了产业化^[4]。但在该耦合工艺中,目前文献报道^[5,6]的厌氧氨氧化工艺最高氮转化速率为 $26 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$;而短程硝化工艺的最高氨氮转化速率^[7]仅有 $3.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,后者已成为耦合工艺的瓶颈。开发高效短程硝化反应器已势在必行。

收稿日期:2010-01-20;修订日期:2010-07-12

基金项目:国家自然科学基金项目(50808060);浙江省自然科学基金项目(Y5090072);中国博士后科学基金项目(20100471713)

作者简介:金仁村(1979~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境生物技术,E-mail: jrczju@yahoo.com.cn

20 世纪 90 年代,出现了一种新型生物膜反应器——逆流湍动床 (ITB) 反应器,最初用于厌氧生物处理^[8]. 在该反应器底部引入厌氧反应所产的沼气,可实现床层膨胀. 用空气取代沼气,ITB 即可用于废水好氧生物处理^[9]. ITB 具有许多优点,较之两相流化床和两相逆流化床,ITB 无需液体回流;较之三相流化床和气升式反应器,ITB 因载体密度和粒径较小,所需表观气速和能耗也相应较小^[10]. 作为一种节能型流化床,ITB 在短程硝化工艺中具有潜在应用价值. 法国 Bernet 课题组对此进行了探索研究,重点考察了温度^[11]、载体投加量^[9]、 O_2/NH_4^+-N 比^[12]等参数对短程硝化(亚硝酸盐累积)的影响.

此外,在短程硝化反应中,氨既是基质,也是亚硝酸细菌生长的抑制剂. 采用数学模型分析其基质抑制特性显得尤为必要,但迄今这方面的系统研究尚属少见. 有鉴于此,笔者试验了短程硝化 ITB 反应器的运行性能,并尝试建立基质抑制动力学模型,以期对短程硝化反应器的设计、操作和应用提供依据.

1 材料与方法

1.1 接种污泥

接种污泥取自某味精生产企业含氨废水处理厂曝气池. 污泥浓度 SS (总固体浓度) $7.21\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, VSS (挥发性固体浓度) $4.74\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $VSS/SS = 0.65$.

1.2 模拟废水

模拟废水由 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $NaHCO_3$ 、无机盐成分和微量元素组成,其中, $(NH_4)_2SO_4$ 和 $NaHCO_3$ 按需添加. 无机盐和微量元素成分见文献^[13].

1.3 试验装置和载体

供试逆流湍动床如图 1 所示. 反应器由有机玻璃管制成,内径 0.09 m ,有效体积 3.6 L . 流态化区介于曝气头和液面之间. 曝气头以下区域为沉淀区. 当反应器运行时,液体和空气分别由反应器顶部和中部引入,气液上升流引起反应器顶部部分液体向下流动,并导致混合液密度下降,悬浮载体(密度较水轻)随混合液向下运动实现流态化. 载体运动范围被控制在曝气头以上的区域(流态化区). 在处理废水过程中,生物膜附着生长在载体上,部分脱落的生物膜在沉淀区与出水分离,可实现反应器与沉淀池的一体化^[10].

载体为中空玻璃珠,主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,粒径 0.15 mm ,密度 $460\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. 载体投加量为

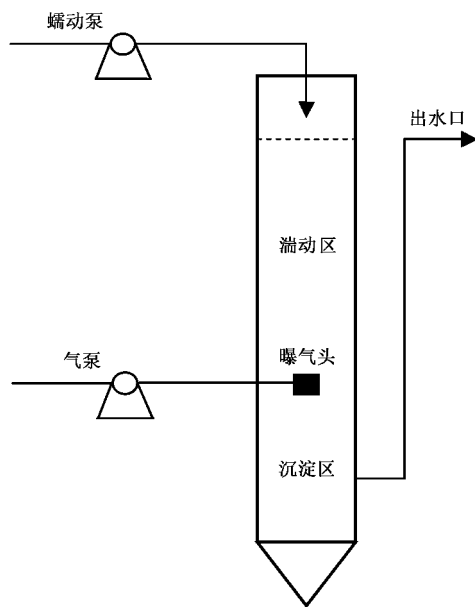


图 1 逆流湍动床反应器

Fig. 1 Inverse turbulent bed reactor and its flow diagram

20% (体积分数). 载体(预)挂膜试验在序批式生物反应器(SBR) (5 L) 中进行. 操作周期(总时长 24 h) 为: 瞬时进水, 曝气 21.5 h , 沉淀 2 h , 排水 0.5 h .

1.4 分析项目和方法

NH_4^+-N 、 $NO_2^- -N$ 、 $NO_3^- -N$ 、SS、VSS、pH 和 DO 采用标准方法^[14]. 游离氨 (NH_3) 的计算方法参见文献^[15]. 生物颗粒 VSS 和生物膜厚度测定方法同文献^[16].

2 结果与讨论

2.1 启动特性及其分析

2.1.1 间歇试验

一般认为,自养型微生物产胞外多聚物 (EPS) 能力比异养型微生物弱,而 EPS 常被视为形成和维持生物膜的关键物质^[17,18],因此,当废水中缺乏有机物时,硝化生物膜较难形成^[19]. 为了加速硝化细菌在载体表面的固定,选用易生物降解有机物含量较高的味精废水(中低浓度)作为培养基,采用间歇培养,在 SBR 反应器中进行载体挂膜. 味精废水的基本水质为: $NH_4^+-N\ 289\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD $1220\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, BOD $880\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, BOD/COD 0.72 . SBR 排出比为 0.2 . 间歇运行 7 d 后,电镜观察显示,载体表明已附着一层淡黄色生物膜,即停止本阶段试验,将载体转移至 ITB 内,开始连续流试验.

2.1.2 连续流试验

连续流试验采用模拟废水作为进水,采用短HRT(8 h)、低 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度进水($70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、较高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷 $[0.21\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}]$ 启动,在保证基质供应量的同时,避免基质和产物抑制。一旦去除率 $>80\%$,即提高进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度,提高幅度为 $28\sim42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,期间HRT一直保持不变。

由图2可知,在初期(8 d前)反应器 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率从 38.9% 逐渐提高至 87.8% ,去除速率增长较慢,说明由SBR转移至ITB后,生物颗粒需要逐步适应变化的水质。此后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率呈现指数增长态势。至第13 d,进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 升至 $210\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $13.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达 93.8% , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率达 $0.59\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,已明显高于实用的硝化工艺 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷 $[0.11\sim0.17$

$\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}]^{[20,21]}$,说明本反应器的启动已完成。

即使计入SBR的运行时间,也可在20 d内将本反应器 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷升至 $0.59\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,启动比文献报道值^[11](120 d)快,原因可能是:①采用有机物质丰富的废水进行初期间歇培养,利用异养菌在载体表面的“预挂膜”^[22],“预挂”的生物膜可分泌足量的EPS,能改善载体表面的物理、化学和热力学性质,有利于在后续连续流试验阶段形成硝化生物膜,即本研究利用了“预挂膜”的生物膜培养方法;②在ITB内,沉淀区置于反应器底部,悬浮生长污泥容易流失,其对附着生长污泥的生态竞争作用较弱,有利于生物膜的形成和发展,即还利用了“快速排泥挂膜法”的优势^[23];③采用了“低浓度,高负荷”的启动策略,既保证了基质绝对量的供给,又避免了基质和产物抑制。

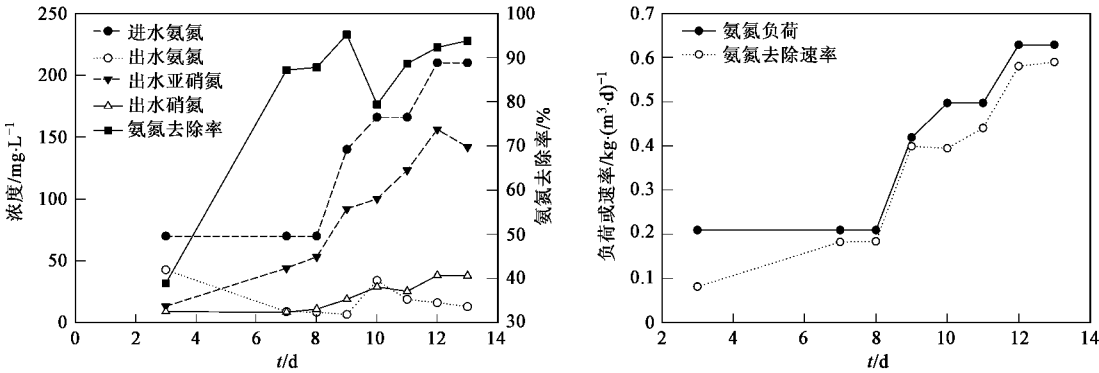


图2 启动期硝化湍动床运行性能

Fig.2 Performance of nitrification inverse turbulent bed during startup

2.2 短程硝化效能及其分析

分别通过提高进水基质浓度和缩短HRT的方式对ITB的工作潜能进行了试验。

2.2.1 基质浓度试验

本阶段试验历时149 d,其中,前132 d,保持HRT为8 h不变,进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度由 $295\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $1470\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水浓度处于 $18.1\sim93.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率保持在 87.3% 以上, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷随之提高到 $4.40\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率也增至 $4.13\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,见表1。

133~146 d,进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度和HRT均未改变,但随着运行时间的延长,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度增大到 $370\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除负荷则降到 $3.29\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (表2)。说明在该基质浓度下,反应器效能已达极限,容易失稳。

基质浓度试验所获得的反应器 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效能最高可达 $4.10\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,是一般传统活性污泥和生物膜硝化工艺效能 $[0.4\sim0.5\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}]^{[24]}$ 的8倍以上,也高于ITB中的报道值^[9,11,12]。从直接原因分析,这是高生物量和高生物活性共同作用的结果。本反应器污泥浓度(以VSS计)为 $16.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,高于报道值^[25];硝化活性(比氨氮去除速率)为 $10.3\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$,远高于文献参考值^[26]。

进一步分析,这可能与本研究所采用的运行策略有关:①采用逐步小幅度增大 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷的运行方法,有利于硝化细菌对基质的适应。在其他条件满足时,细胞的比生长速率由单位细胞承载的基质负荷控制,随着时间的推移,反应器内硝化细菌逐渐扩增,需要更高的负荷维持其最大比生长速率。但递增幅度过大时,易形成浓度冲击,导致游离氨抑

表 1 不同基质浓度下短程硝化性能

Table 1 Performance of nitrification at different substrate concentrations

NH ₄ ⁺ -N					NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N
进水浓度	出水浓度	去除率	负荷	去除速率	出水浓度	出水浓度	积累率
/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/%	/kg·(m ³ ·d) ⁻¹	/kg·(m ³ ·d) ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/%
295	23.0	92.2	0.883	0.815	245	23.0	91.4
350	29.3	91.6	1.05	0.960	312	15.9	95.1
378	42.8	88.7	1.13	1.00	320	22.1	93.6
420	41.0	90.3	1.26	1.13	359	22.7	94.1
462	58.5	87.3	1.38	1.21	392	4.9	98.8
490	22.1	95.5	1.47	1.40	396	64.4	86.0
518	28.4	94.5	1.55	1.47	449	36.7	92.4
560	52.2	90.7	1.68	1.52	453	24.9	94.8
602	67.1	88.9	1.80	1.60	409	114	78.3
630	55.8	91.1	1.89	1.72	534	9.0	98.3
700	50.4	92.8	2.10	1.94	660	9.0	98.7
770	52.2	93.2	2.31	2.15	694	0.0	100
840	88.2	89.5	2.51	2.25	655	114	85.2
910	72.0	92.1	2.72	2.51	561	243	69.7
980	63.9	93.5	2.93	2.74	395	430	47.9
1 120	18.0	98.4	3.35	3.30	3.2	987	0.3
1 330	54.9	95.9	3.98	3.82	716	613	53.8
1 470	92.3	93.7	4.40	4.13	839	510	62.2

表 2 高基质浓度下反应器短程硝化性能

Table 2 Performance of nitrification at high substrate concentration

运行时间 /d	NH ₄ ⁺ -N					NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N
	进水浓度	出水浓度	去除率	负荷	去除速率	出水浓度	出水浓度	积累率
	/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/%	/kg·(m ³ ·d) ⁻¹	/kg·(m ³ ·d) ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/%
1	1 470	99.9	92.2	4.40	4.10	837	463	64.4
3	1 470	140	91.6	4.40	3.98	748	357	67.7
5	1 470	315	88.7	4.40	3.46	897	335	72.8
7	1 470	328	90.3	4.40	3.42	753	327	69.7
9	1 470	315	87.3	4.40	3.46	924	228	80.2
11	1 470	296	95.5	4.40	3.51	908	249	78.5
13	1 470	321	94.5	4.40	3.44	1 054	127	89.3
15	1 470	370	90.7	4.40	3.29	1 045	92.8	91.8
17	1 470	320	88.9	4.40	3.44	771	55.2	93.3

制。②反应器流态接近全混流^[27],易使基质浓度维持在抑制阈值以下。③反应器采用高负荷方式启动,且大部分时间反应器内NH₄⁺-N(同出水NH₄⁺-N)维持在28 mg·L⁻¹以上,可使氨氧化细菌处于基质饱和状态[基质浓度达饱和常数K_s典型值(7 mg·L⁻¹)^[1]的4倍以上]。从生态学的角度看,在这种生态系统中有利于*r*-对策细菌的生长,不利于*k*-对策细菌的生长,前者虽然基质亲和力相对较弱,但活性则相对较高。

从NO₂⁻-N积累率[NO₂⁻-N/(NO₂⁻-N+NO₃⁻-N)]来看(表1、2),运行期间,NO₂⁻-N积累率经历了一个逐渐升高(至100%)→迅速下降(至0.3%)→稳步上升(至93.3%)的过程。但其变化的原因前后

有异。根据图3,14~110 d,DO低于2.0 mg·L⁻¹,游离氨浓度为(2.15±1.47) mg·L⁻¹,该DO浓度一般可使生物膜反应器出现亚硝酸积累^[28]。另据报道,游离氨对硝酸细菌的抑制浓度非常低(0.6 mg·L⁻¹),对亚硝酸细菌的抑制浓度相对较高(5~40 mg·L⁻¹)^[29],因此NO₂⁻-N积累率逐步升高,最后达100%,已显现出游离氨和DO双因子联合控制短程硝化的有效性。113~127 d,DO浓度升高至3.5 mg·L⁻¹以上,尽管游离氨浓度>1.1 mg·L⁻¹,甚至高达11.9 mg·L⁻¹,但NO₂⁻-N积累率仍迅速下降,该结果说明,此时DO是短程硝化的主控因子。由于硝酸细菌能逐渐适应较高游离氨环境,仅仅通过控制游离氨的短程硝化调控策略有可能失效^[30]。最

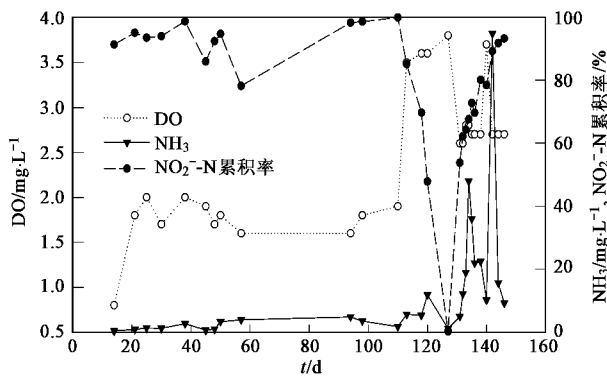


图3 游离氨、DO、NO₂⁻-N积累率随运行时间的变化

Fig.3 Variation of NH₃, DO and nitrite accumulation with operating time

后时段 (131 ~ 146 d), DO 调整为 2.6 ~ 2.8 mg·L⁻¹,游离氨为(26.8 ± 26.5) mg·L⁻¹,亚硝酸盐积累逐步恢复. 由以上分析可知,DO 和游离氨联合调控是本反应器实现亚硝酸盐积累的优选策略. 其

中,根据 Haldane 动力学模型,亚硝酸细菌的最优生长基质(游离氨)浓度范围为 3 ~ 4 mg·L⁻¹,该条件对选择性抑制硝酸细菌也有效,因此作为游离氨浓度推荐值^[31,32]. 此外,由以上讨论可知,本反应器 DO 的适宜操作范围为 1.0 ~ 2.8 mg·L⁻¹. 在稳定期,所得亚硝氮积累率大于文献报道值^[9,11,12] (80% 左右),体现了 DO 和游离氨联合调控的优势.

2.2.2 HRT 试验

保持进水NH₄⁺-N浓度为 700 mg·L⁻¹不变,通过缩短 HRT 的方式,提高NH₄⁺-N负荷,考察反应器的氨转化潜力. 在 HRT 试验期间,DO 和 NH₃ 控制为 1.5 ~ 2.8 mg·L⁻¹和 3 ~ 4 mg·L⁻¹,短程硝化反应器的运行性能见表 3. 其中,当 HRT 为 4.4 ~ 8.0 h 时,所得结果为拟稳态(连续 3 d 运行参数相对偏差 <5%)数据. 在 HRT 为 3.0 h 条件下,所得结果为连续运行几日的数据.

表 3 不同 HRT 下反应器短程硝化性能

Table 3 Performance of nitrification at different HRTs

运行时间 /d	HRT /h	NH ₄ ⁺ -N				NO ₂ ⁻ -N		NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N
		出水浓度 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	负荷 /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	去除速率 /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	出水浓度 /mg·L ⁻¹	出水浓度 /mg·L ⁻¹	出水浓度 /mg·L ⁻¹	积累率 /%
1	8.0	31.4	95.5	2.10	2.00	588	8.2		98.6
11	6.4	93.1	86.7	2.63	2.28	576	51.7		91.8
21	5.4	107	84.8	3.13	2.65	572	3.5		99.4
31	4.4	124	82.2	3.85	3.16	576	0.0		100.0
33	3.0	168	75.9	5.60	4.25	438	3.5		99.2
34	3.0	255	63.5	5.60	3.56	462	4.7		99.0
35	3.0	265	62.2	5.60	3.48	444	0.0		100.0
36	3.0	232	66.8	5.60	3.74	382	23.5		94.2
37	3.0	304	56.5	5.60	3.16	436	0.0		100.0
38	3.0	299	57.3	5.60	3.21	388	0.0		100.0
39	3.0	332	52.6	5.60	2.95	410	2.4		99.4
40	3.0	343	51.0	5.60	2.86	400	0.0		100.0
41	3.0	370	47.1	5.60	2.64	402	0.0		100.0

由表 3 可知,在第 1 ~ 33 d,HRT 由 8.0 h 缩短至 3.0 h,短程硝化反应器出水NH₄⁺-N浓度由 31.4 mg·L⁻¹升高至 168 mg·L⁻¹,与此对应,NH₄⁺-N负荷从 2.10 kg·(m³·d)⁻¹提高至 5.6 kg·(m³·d)⁻¹. 在这些条件下,NH₄⁺-N 去除率由 95.5% 下降至 75.9%,NH₄⁺-N去除速率从 2.0 kg·(m³·d)⁻¹升至 4.25 kg·(m³·d)⁻¹. 但从第 34 d 开始,尽管 HRT 保持 3.0 h 不变,出水NH₄⁺-N浓度仍逐渐升高,NH₄⁺-N 去除速率逐渐减小,说明在该条件下短程硝化反应器已达最大潜能. 因此,HRT 试验所得的最高 NH₄⁺-N负荷为 5.6 kg·(m³·d)⁻¹,最大NH₄⁺-N去除速率为 4.25 kg·(m³·d)⁻¹,均大于基质浓度试验所

得值,这可能与基质抑制现象有关.

HRT 试验期间,出水 NO₂⁻-N 积累率一直高于 98.6%,NO₂⁻-N 最高产量达 3.70 kg·(m³·d)⁻¹,也大于基质浓度试验所得值.

2.3 基质抑制模型及其分析

由上述讨论可知,基质抑制效应是短程硝化反应器高效性的重要阻碍之一,因此有必要作深入研究. 在进水NH₄⁺-N浓度为 630 mg·L⁻¹,HRT 为 8 h,水温为 30℃的条件下,通过调控进水 pH,进而控制反应器内的游离氨浓度,以分析短程硝化反应的基质抑制特性.

目前,应用最多的硝化反应基质抑制动力学方程为 Haldane 模型^[33,34]:

$$r = \frac{r_{\max} S}{K_s + S + S^2/K_{\text{IH}}} \tag{1}$$

其他模型也有可能适用于基质抑制动力学过程. Edwards^[35]提出了以下模型:

$$r = r_{\max} \left[\exp\left(-\frac{S}{K_{\text{IE}}}\right) - \exp\left(-\frac{S}{K_s}\right) \right] \tag{2}$$

Edwards 还提出,描述乙醇发酵的产物抑制的 Aiba 模型^[36]也适用于基质抑制过程.

$$r = \frac{r_{\max} S}{K_s + S} \exp\left(-\frac{S}{K_{\text{IA}}}\right) \tag{3}$$

此外,Luong^[37]也提出过应用下式对基质丁醇抑制酵母生长的过程进行数学描述:

$$r = \frac{r_{\max} S}{K_s + S} \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^n \tag{4}$$

式中, r 为基质转化速率 $[\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}]$; $r_{\max}$ 为最大基质转化速率 $[\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}]$; S 为基质浓度 $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$; K_s 为半饱和常数 $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$; K_{IH} 为 Haldane 抑制动力学常数 $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$; K_{IE} 为 Edwards 抑制动力学常数 $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$; K_{IA} 为 Aiba 抑制动力学常数 $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$; S_m 为净生长停止的基质浓度; n 为 Luong 动力学常数.

分别采用上述模型对试验结果进行拟合. 由图 4~7 可知,从复相关系数 R^2 来看,这些模型均可描述游离氨对短程硝化的抑制动力学行为. 所得 Luong 模型中净生长停止的基质浓度 S_m 为 $1.26 \times 10^6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,不合常识,因此认为 Luong 模型不适用. 此外,所得 Edwards 模型中,最大 NH_4^+ -N 转化速率 $r_{\max}$ 为 $1.76 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,与实际运行数据 $[1.84 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}]$ 差异较大,因此认为 Edwards 模型不适用. 以 Haldane 模型拟合,测得 $r_{\max}$ 为 $1.84 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,抑制动力学常数 K_{IH} 为 $97.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,半饱和常数 K_m 为 $0.188 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 当 $S = \sqrt{K_m K_{\text{IH}}}$ 时,基质转化速率最大. 由此可知,取得最大氨氧化速率的游离氨浓度为 $4.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,接近文献结果,比活性污泥系统的参考值 $(3 \sim 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 大,这种差异可能主要归因于生物膜的屏障作用^[31,32].

本研所得描述短程硝化基质抑制动力学模型如下.

Haldane 模型:

$$r = \frac{1.84S}{0.188 + S + S^2/97.4} \quad (R^2 = 0.955) \tag{5}$$

Aiba 模型:

$$r = \frac{1.83S}{0.172 + S} \exp\left(-\frac{S}{114}\right) \quad (R^2 = 0.955) \tag{6}$$

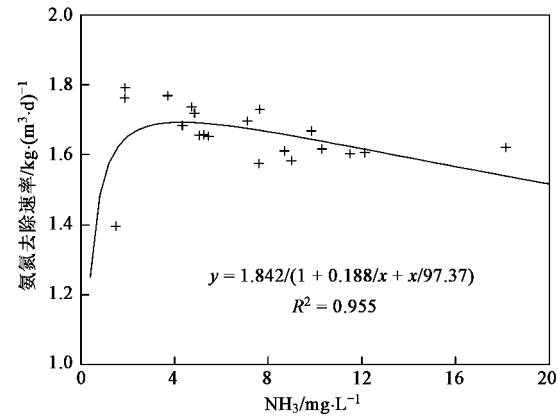


图 4 Haldane 模型拟合结果

Fig. 4 Experimental data and Haldane model predictions of NH_4^+ -N conversion rate

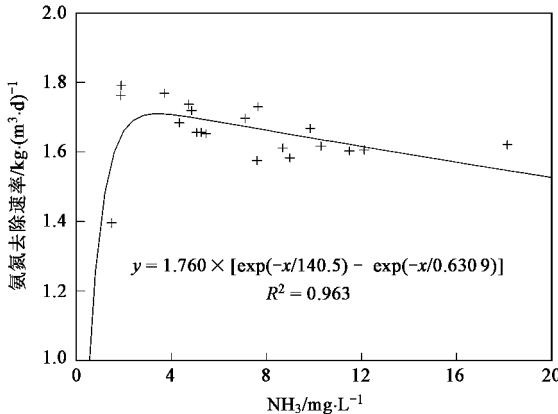


图 5 Edwards 模型拟合结果

Fig. 5 Experimental data and Edwards model predictions of NH_4^+ -N conversion rate

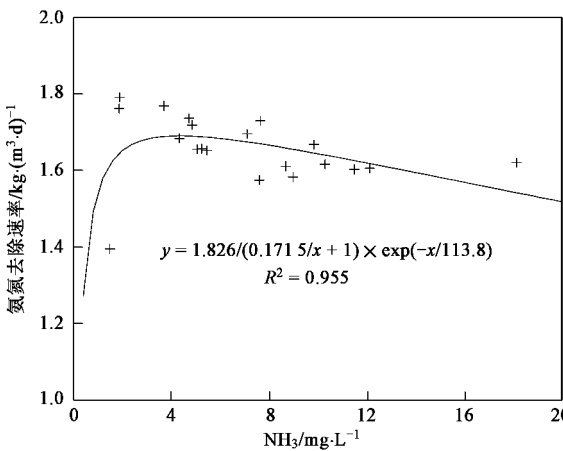


图 6 Aiba 模型拟合结果

Fig. 6 Experimental data and Aiba model predictions of NH_4^+ -N conversion rate

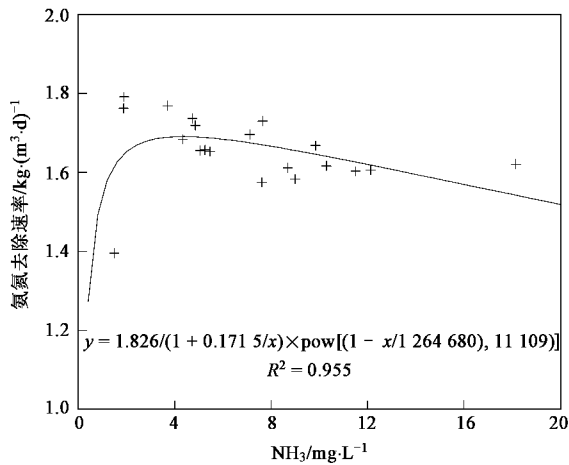


图 7 Luong 模型拟合结果

Fig. 7 Experimental data and Luong model predictions of NH_4^+ -N conversion rate

3 结论

(1) 采用“预挂膜”和“快速排泥”的联合挂膜方法,以及“低浓度、高负荷”的启动策略,可在 20 d 内快速启动短程硝化 ITB 反应器, NH_4^+ -N 负荷达 $0.63 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, NH_4^+ -N 去除速率达 $0.59 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。

(2) 采用低基质浓度高流量的方式,易挖掘 ITB 反应器的潜能。设定进水基质浓度 (NH_4^+ -N 浓度均为 $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),以提高进水流量的方式来提高容积负荷,在 HRT 缩短至 3 h 的条件下,反应器最大 NH_4^+ -N 负荷达 $5.60 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,最大 NH_4^+ -N 去除速率达 $4.25 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。

(3) 基质抑制是短程硝化反应器高效性的重要障碍。分别采用 Haldane、Edwards、Aiba、Luong 模型对短程硝化 ITB 的基质抑制动力学行为进行了数学模拟。结果表明:Haldane 和 Aiba 模型较为适用。所得 Haldane 和 Aiba 模型分别为 $r = \frac{1.84S}{0.188 + S + S^2/97.4}$ 和 $r = \frac{1.83S}{0.172 + S} \exp\left(-\frac{S}{114}\right)$ 。

参考文献:

[1] 郑平,徐向阳,胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[2] 王欢,裴伟征,李旭东,等. 低碳氮比猪场废水短程硝化反硝化-厌氧氨氧化脱氮[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 815-821.

[3] 秦宇,郭劲松,芳芳,等. 溶解氧及曝停比对单级自养脱氮系统微生物群落结构的影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 493-498.

[4] Van der Star W R L, Abma W R, Bolmmers D, *et al.* Startup of

reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam [J]. Water Research, 2007, **41**: 4149-4163.

[5] Tsushima I, Ogasawara Y, Kindaichi T, *et al.* Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors[J]. Water Research, 2007, **41**(8): 1623-1634.

[6] 唐崇俭,郑平,陈建伟,等. 基于基质浓度的厌氧氨氧化工艺运行策略[J]. 化工学报, 2009, **60**(3): 718-725.

[7] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Water Research, **37**(6): 1371-1377.

[8] Buffiere P, Bergeon J P, Moletta R. The inverse turbulent bed: a novel bioreactor for anaerobic treatment[J]. Water Research, 2000, **34**(2): 673-677.

[9] Bernet N, Sanchez O, Dabert P, *et al.* Effect of solid hold-up on nitrite accumulation in a biofilm reactor-molecular characterization of nitrifying communities [J]. Water Science and Technology, 2004, **49**(11/12): 123-130.

[10] 金仁村,郑平,陈建伟,等. 三相逆流湍动床气液传质性能的研究[J]. 生物工程学报, 2007, **23**(1): 122-126.

[11] Bougard D, Bernet N, Chèneby D, *et al.* Nitrification of a high-strength wastewater in an inverse turbulent bed reactor: Effect of temperature on nitrite accumulation [J]. Process Biochemistry, 2006, **41**(1): 106-113.

[12] Bernet N, Sanchez O, Cesbron D, *et al.* Modeling and control of nitrite accumulation in a nitrifying biofilm reactor [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, **24**(2): 173-183.

[13] 金仁村,马春,阳广凤,等. 乙酸钠和无机盐对部分亚硝化反应器运行性能的影响[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(3): 504-512.

[14] 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.

[15] 吴莉娜,彭永臻,王淑莹,等. 游离氨对城市生活垃圾渗滤液短程硝化的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3428-3432.

[16] Arnaiz C, Gutierrez J C, Lebrato J. Support material selection for anaerobic fluidized bed reactors by phospholipid analysis [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, **32**: 240-245.

[17] Tsuneda S, Nagano T, Hoshino T, *et al.* Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor[J]. Water Research, 2003, **37**: 4965-4973.

[18] Miqueleto A P, Dolosic C C, Pozzi E, *et al.* Influence of carbon sources and C/N ratio on EPS production in anaerobic sequencing batch biofilm reactors for wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(4): 1324-1330.

[19] Tsuneda S, Miyoshi T, Hirata A. Biological nitrogen removal of wastewater discharged from demineralizer regenerating process in power plant [J]. Japanese Journal of Water Treatment Biology, 2001, **37**: 9-17.

[20] 章非娟. 生物脱氮技术 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

[21] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998.

[22] 叶芬霞. 载体好氧预挂膜处理对厌氧生物颗粒性能的影响 [J]. 环境科学研究, 2002, **15**(2): 22-25.

[23] 俞汉青, 顾国维. 生物膜反应器挂膜方法的试验研究 [J]. 中国给水排水, 1992, **8**(3): 13-17.

[24] Tsuneda S, Miyoshi T, Aoi Y, *et al.* Tailoring of highly efficient nitrifying biofilms in fluidized bed for ammonia-rich industrial wastewater treatment [J]. Water Science and Technology, 2000, **42**(3/4): 357-362.

[25] 章非娟. 生物脱氮工艺设计中的几个问题 [J]. 给水排水, 1997, **23**(4): 21-24.

[26] 林丰妹, 郑平, 赵洋阳, 等. 气提式内循环硝化反应器运行性能的研究 [J]. 生物工程学报, 2002, **18**(4): 492-496.

[27] 金仁村. 逆流湍动床生物膜反应器液相混合特性的研究 [J]. 环境工程学报, 2009, **3**(9): 1547-1551.

[28] Garrido J M, Van Benthum W A J, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, **53**(2): 168-178.

[29] Fux C, Bohler M, Huber P, *et al.* Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) in a pilot plant [J]. Journal of Biotechnology, 2002, **99**(3): 295-306.

[30] Fdz-Polanco F, Villaverde S, Garcia P A. Temperature effect on nitrifying bacteria activity in biofilters: activation and free ammonia inhibition [J]. Water Science and Technology, 1994, **30**(11): 121-130.

[31] Wiesmann U. Biological nitrogen removal from wastewater [A]. In: Fiechter A. (Ed.). Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology [C]. Berlin-Heidelberg, 1994.

[32] Antileo C, Werner A, Ciudad G, *et al.* Novel operational strategy for partial nitrification to nitrite in a sequencing batch rotating disk reactor [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, **32**: 69-78.

[33] Sheintuch M, Tartakovsky B, Narkis N, *et al.* Substrate inhibition and multiple states in a continuous nitrification process [J]. Water Research, 1995, **29**: 953-963.

[34] Surmacz-Gorska J, Gernaey K, Demuyne C, *et al.* Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) [J]. Water Research, 1996, **30**: 1228-1236.

[35] Edwards V H. The influence of high substrate concentration on microbial kinetics [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1970, **12**: 679-712.

[36] Aiba S, Shoda M, Nagatani M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1968, **10**: 845-864.

[37] Luong J H J. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1987, **29**: 242-248.