生物接触氧化流化床处理氨氮污水的实验研究

卜全民[1,2],毕 军[1,2],袁增伟[1,2],黄 蕾[1,2]

(1.南京大学环境学院,江苏 南京 210093;2.南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,江苏 南京 210093)

摘要:为了提高生物接触氧化流化床处理氨氮污水的脱氮效果,采用生物接触氧化流化床在自然温度下处理人工配制模拟生活污水实验的方法,研究了氨氮污水脱氮处理的可行性、方法与效果。实验结果表明:氨氮被氧化成硝酸可由两类独立的细菌分别催化完成;反应的适宜温度为 20~35℃;亚硝酸菌的最适 pH 值为 7~8.5 之间,硝酸菌为 6~7.5;亚硝酸菌和硝酸菌溶解氧质量浓度在 0.5 mg/L 以上才能取得较好的硝化效果。反应器内填料粒径在 10 mm 左右有利于提高氨氮的去除效率;间歇式进水方式使活性污泥具有良好的沉降性,可为氨氮的去除提供良好的环境条件。

关键词:生物接触氧化;氨氮;碱度;脱氮;硝化

中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-6933(2008)05-0096-05

Experimental study of treatment of ammonia Nitrogen sewage with biological contact oxidation fluidized bed

BU Quan-min[1,2], BI Jun[1,2], YUAN Zeng-wei[1,2], HUANG Lei[1,2]

(1. *School of Environment, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*; 2. *State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

Abstract: To enhance the efficiency of nitrogen removal of ammonia nitrogen sewage, the feasibility, methods and results of denitrification of the ammonia nitrogen sewage were studied by experiments using the biological contact oxidation fluidized bed to treat the synthetic municipal wastewater at normal temperature. The experimental results indicate that ammonia nitrogen can be converted to nitric acid by two independent kinds of bacteria respectively. The suitable temperature range is 20~35℃. The suitable pH value range for nitrosobacteria is 7-8.5, and that for nitrate bacteria is 6~7.5. Better effect can be achieved when the concentration of dissolved oxygen for nitrosobacteria and nitrate bacteria is higher than 0.5 mg/L. The best grain size of packing material is about 10 mm. Intermittent loading can improve the settling ability of activated sludge, which provides a good environmental condition for ammonia nitrogen removal.

Key words: biological contact oxidation; ammonia nitrogen; alkalinity; denitrification; nitrification

氨氮污水排入水中会降低水中的溶解氧,对鱼、虾类等产生毒害,并被水生植物、藻类等所利用,引起水体富营养化[1]。鉴于国内外对处理氨氮污水的研究还处于起步阶段,脱氮率较低,处理效果不理想,含氨氮污水的处理一直是困扰在水处理工程技术领域内的一大难题[2]。因此,开展氨氮污水处理的研究,对改善水体环境具有十分重要的现实意义。为此,依据在生物圈的氮素循环中,氮素以氨的形式输入,经过微生物的同化、氨化、硝化、异化性硝酸盐还原等生物转化作用及其相伴的迁移运动,借反硝化作用,以氮气的形式输出,从而最终实现通过微生物的脱氮作用脱除氨氮,本实验以氨氮污水的生物

基金项目:国家科技支撑计划(2006BAC02A15);江苏省高校自然科学基础研究项目(08KJB620001);江苏省博士后基金资助项目(0801006C);国家自然科学基金重点资助项目(40771080,06CJY014)

作者简介:卜全民(1976—),男,江苏徐州人,讲师,博士,主要从事水处理、风险分析研究。E-mail:qmbu@sina.com

通信作者:毕军,教授,E-mail:jbi@nju.edu.cn

接触氧化流化床处理为研究对象进行了较为深入的研究。主要实验过程和结果分析研究如下。

1 实验内容和装置

本实验主要研究生物接触氧化流化床的启动和碱度对处理效果的影响以及影响该反应的主要因素。采用生物接触氧化流化床,连续曝气,不在空间或时间上形成明显的缺氧、好氧之分,进水采用人工配制的污水。

1.1 实验污水性质

污水是模拟生活污水以一定比例配制的人工污水,其中以葡萄糖为微生物碳源,并配以一定的营养元素,配水时用 $NaHCO_3$ 或 KH_2PO_4 调节 pH 值。母液营养元素的基本组成如表 1 所示。

表 1 人工污水基本组分

组 分	质量浓度/(mg·L^{-1})	组分	质量浓度/(mg·L^{-1})
葡萄糖	1 000	$CaCl_2$	2
$(NH_4)_2CO_3$	50	$MgSO_4$	4
KH_2PO_4	20	$NaHCO_3$	1 000
NH_4Cl	50	酵母膏	50

微量元素的母液组成如表 2 所示。

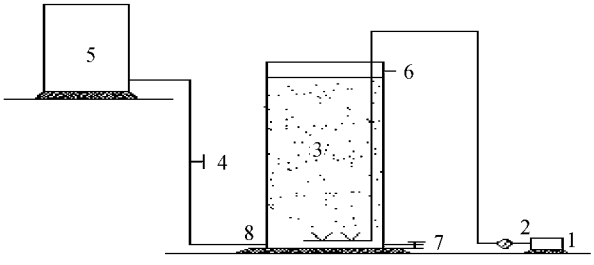
表 2 微量元素的母液组成

组 分	质量浓度/(μg·L^{-1})	组分	质量浓度/(μg·L^{-1})
$FeCl_3·4H_2O$	80	$CoCl_2·6H_2O$	80
$MnCl_4·4H_2O$	20	$InCl_2$	2
$NiCl_2·6H_2O$	2	$CuCl_2·2H_2O$	1.2
EDTA	40	H_3BO_3	2
$(NH4)_6Mn_7O_{24}·4H_2O$	3.6	HCl	40

注:HCl 的质量分数为 36%。

1.2 实验流程

实验流程如图 1 所示。



1—空气泵;2—流量计;3—悬浮填料;4—止水阀;
5—水箱;6—出水口;7—排泥口;8—进水口

图 1 实验流程示意图

实验所用的反应器为有机玻璃圆筒柱,反应器由下面进水,顶部出水。以生活污水厂回流污泥作为接种污泥,在反应器内与填料(聚氯乙烯悬浮粒子)混合,处理后的上清液从顶部出水管排出,污泥则从底部排出。为了模拟实际情况,采用自然温度。

反应器总体积 3 L,有效容积 2.5 L。悬浮粒子填充率为 50% ~ 60%,间歇进水,连续曝气。为保证悬浮粒子的充分扰动,减少动力消耗,选用曝气量为 0.4 L/min。生物接触氧化反应器内,污泥产生量很少,因此不需要频繁排泥。

2 反应器的启动

从反应器接种污泥开始,采取适宜的操作方法,从较低的氨氮浓度开始逐步提氨氮浓度,以驯化硝化细菌,由于硝化细菌世代时间较长,用生活污水处理厂回流污泥接种硝化细菌。在启动时期保持水力停留时间(HRT)为 24 h,间歇进水,连续曝气,曝气量为 4 L/min。在这一曝气量下悬浮填料可以充分扰动,溶解氧质量浓度为 3 mg/L 左右,C∶N 控制为 10∶1 左右,进水 pH 值控制在 7 ~ 8 之间,检测反应器启动运行数据如表 3 所示。

表 3 反应器启动运行数据

时间	状态	$\rho(NH_4^+-N)$	$\rho(NO_2-N)$	$\rho(NO_3-N)$	$\rho(TN)$
第 1 天	进水	17.26	7.72	0.06	25.05
	出水	1.73	8.27	0.27	10.25
第 2 天	进水	20.62	4.12	0.02	24.75
	出水	4.66	4.52	0.06	9.19
第 3 天	进水	23.86	0.51	0.04	24.45
	出水	0.91	0.25	0.05	1.21
第 4 天	进水	35.89	0	0	35.88
	出水	0.96	8.22	0.07	9.25
第 5 天	进水	46.81	0	0.02	46.79
	出水	3.59	5.49	0.03	9.18
第 6 天	进水	47.91	0.14	0.07	48.08
	出水	2.13	4.86	0.03	7.02
第 7 天	进水	53.93	0.28	0.04	54.32
	出水	16.42	6.12	0.07	22.58
第 8 天	进水	56.89	3.93	0.04	60.94
	出水	11.93	8.21	0.17	20.38
第 9 天	进水	58.08	0.53	0.02	58.67
	出水	23.38	0.76	0.09	24.27
第 10 天	进水	58.72	6.87	0.07	65.81
	出水	0.56	1.96	0.52	3.03

从实验数据可知:出水氨氮质量浓度基本在 5 mg/L 左右,NO_2-N 质量浓度 6 mg/L 左右,NO_3-N 质量浓度在 0.1 mg/L 以下,出水中的氮 50% 以上以亚硝态氮的形式存在,可见硝化反硝化反应存在,反应良好。由于氮是微生物细胞的基本组成部分,因此在生物处理过程中,污水中一部分氮会被同化成为生物细胞的组成部分。实验中 TN 的去除率在 60%,说明生物处理过程中大部分氮的消失是由于硝化反硝化作用而被脱去。出水中亚硝态氮所占比例高达 50%,说明生物处理过程中以短程硝化反硝化为主,启动过程中各种污染物的去除率如表 4 所示。

表 4　启动过程中各种污染物的去除率　%

时间	氨氮去除率	TN 去除率	出水 TN 中 NO_2 所占比例
第 1 天	0.900456	0.590913	0.806168
第 2 天	0.775805	0.628694	0.492034
第 3 天	0.910899	0.690689	0.703895
第 4 天	0.905967	0.709429	0.677048
第 5 天	0.880588	0.694957	0.627601
第 6 天	0.860978	0.658768	0.580541
第 7 天	0.695425	0.583905	0.271647
第 8 天	0.761188	0.656938	0.302963
第 9 天	0.789387	0.664902	0.403674
第 10 天	0.597146	0.585829	0.032121

表 4 实验数据显示出反应系统运行 10 天后基本稳定，氨氮、总氮都取得了良好的处理效果，说明利用生物接触氧化流化床处理氨氮污染物是高效可行的。

整个系统启动两周后观察填料，填料上形成生物膜，出水水质逐步稳定，污染物去除率也逐渐稳定。由此可知，系统启动已经完成且进水氨氮质量浓度为 40 mg/L 时处理效果为最好。所以选用这一进水为起始浓度研究各因素对反应器处理效果的影响。

3　碱度对去除氨氮的影响

实验系统采用间歇进水，HRT 为 24 h，进水 COD 质量浓度在 600 mg/L 左右，C∶N 约为 10∶1，间歇进水，连续曝气，曝气量为 4 L/min，溶解氧浓度为 3 mg/L，进水 pH 值控制在 6.5 ~ 8，起始进水含氮质量浓度为 40 mg/L，起始碱度（$NaHCO_3$ 与氨氮的摩尔比）为理论计算值 2∶1，然后逐渐降低碱度，在不同的碱度值下测定各种出水指标，检测碱度影响运行数据如表 5 所示。

碱度影响实验进行了 10 d，选取了 7 个摩尔比。从表 5 可知，碱度不需要有理论值那么高，出水的处理效果完全可以达标，在摩尔比高于 0.5∶1 时，出水中无论 COD 还是氨氮、总氮都有很好的处理效果。当摩尔比小于 0.5∶1 时，出水氨氮浓度明显升高。

检测不同碱度下各污染物的去除率如表 6 所示。

表 6　不同碱度下各污染物的去除率　%

时间	NH_4^+ 去除率	TN 去除率	亚硝化率	碱度消耗率
第 1 天	0.971593	0.931594	0.942005	0.065474
第 1 天	0.942559	0.857818	0.942005	0.077217
第 3 天	0.957412	0.872136	0.991114	0.23500
第 4 天	0.978146	0.948842	0.891886	0.337623
第 5 天	0.982604	0.924357	0.954775	0.316073
第 6 天	0.975321	0.963788	0.670973	0.470498
第 7 天	0.91292	0.822810	0.984511	0.740141
第 8 天	0.798959	0.732001	0.998595	0.558774
第 9 天	0.894229	0.834301	0.994670	0.68000
第 10 天	0.988732	0.958951	0.97530	0.721273

由表 5、表 6 可知：碱度的高低直接影响进、出水的 pH 值，从而影响生物反应的亚硝化率，反应器内的反硝化类型随之改变。

图 2 为氨氮的进、出水浓度 ~ 时间关系。

由图 2 知只要保持一定的碱度，进水氨氮浓度

表 5　碱度影响运行数据

时间	$c(NaHCO_3)∶c(NH_4\text{-}N)$	状态	$\rho(NH_4)$	$\rho(NO_2)$	$\rho(NO_3)$	$\rho(TN)$	碱度	pH 值
第 1 天	2∶1	进水	46.47	0.96	0.062	47.551	393.39	7.34
		出水	1.29	1.79	0.108	3.23	367.61	8.23
第 2 天	1∶1.5	进水	23.02	0	0	23.02	365.65	7.06
		出水	1.31	1.82	0.11	3.23	367.65	8.25
第 3 天	1∶1	进水	47.37	0	0	47.34	323.5	7.21
		出水	1.97	3.61	0.0032	5.5792	245.1	7.75
第 4 天	0.8∶1	进水	51.29	0.84	0.015	52.163	341.85	7.48
		出水	1.07	1.24	0.15	2.46	225.75	7.94
第 5 天	0.5∶1	进水	35.71	0.076	0	35.761	264.45	7.01
		出水	0.61	1.95	0.089	2.671	180.6	7.7
第 6 天	0.4∶1	进水	59.97	0.53	0.069	60.609	219.3	6.99
		出水	1.43	0.51	0.25	2.18	116.1	7.75
第 7 天	0.4∶1	进水	65.66	0.51	0.09	66.28	174.15	6.6
		出水	5.68	5.93	0.091	11.714	45.15	6.8
第 8 天	0.3∶1	进水	81.61	1.137	0.057	82.765	219.3	7.3
		出水	16.34	5.77	0.0078	22.1481	96.75	7.22
第 9 天	0.3∶1	进水	82.85	1.87	0.056	84.786	193.5	7.45
		出水	8.74	5.26	0.025	14.015	58.05	6.96
第 10 天	0.5∶1	进水	89.38	0.74	0.037	90.177	212.85	7.52
		出水	0.91	2.39	0.031	3.342	58.05	6.95

的提高并不影响出水水质。

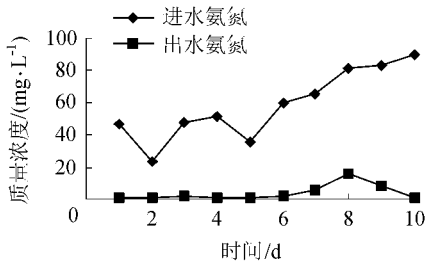


图 2　氨氮的进、出水浓度～时间关系

测定进、出水碱度变化～时间关系如图 3 所示。

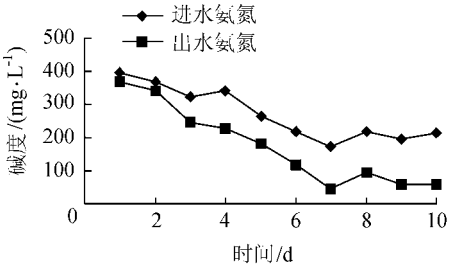


图 3　进、出水碱度～时间变化关系

由图 3 得知碱度的消耗和氨氮的浓度基本呈正相关，氨氮浓度升高，所消耗的碱度量也随之增大。只要进水中的碱度不低于反应中的消化量，生物反应就可以正常进行，但 pH 值会比较低，特别是出水的 pH 值。当 pH 值低于 7 时将影响亚硝酸菌的活性，当 pH 值低于 6 时将抑制消化反应的进行。

4　讨论及结果分析

4.1　短程硝化-反硝化作用

长期以来无论是理论上还是在工程实践中，都一直认为要实现污水生物脱氮就必须使 NH_4^+ 经历典型的硝化和反硝化过程才能被安全地被除去[3-4]，但从实验中氨氮的微生物转化过程来看，氨氮被氧化成硝酸是由两类独立的细菌催化完成的两个不同反应，二者可分开独立进行。对于反硝化细菌，无论是 NO_2^- 还是 NO_3^- 均可以作为最终受氢体，因而整个生物脱氮过程可以经过 $NH_4^+ \rightarrow HNO_2 \rightarrow N_2$ 的途径完成。

4.2　亚硝酸积累

传统的硝化过程是由亚硝酸菌和硝酸菌协同完成的，由于这两类细菌在开放的生态系统中形成较为紧密的互生关系[5]，因此完全的亚硝酸化是不可能的。如何控制硝化反应停止在 HNO_2 阶段是获得稳定且较高的 HNO_2 积累（即亚硝酸化率 $NO_2\text{-}N/(NO_2\text{-}N + NO_2\text{-}N)$ 至少大于 50% 以上，实现短程生物脱氮的关键[6-7]。影响亚硝酸积累的因素主要有温度、pH 值、氨浓度、氮负荷、DO 和泥龄。

4.2.1　温度

生物硝化反应在 4～45℃内均可进行，适宜温度为 20～35℃，低于 15℃硝化反应速率将降低。同时，低温对硝化产物及两类硝化细菌活性的影响也不同，12～14℃活性污泥中硝酸菌的活性受到更严重的抑制，而出现 HNO_2 积累。15～30℃范围内，硝化过程形成的亚硝酸可完全被氧化成硝酸，温度超过 30℃后又会出现 HNO_2 积累。

4.2.2　pH 值

随着硝化反应的进行，硝化过程产生的酸使污水 pH 值不断下降。亚硝酸菌要求的最适 pH 值为 7～8.5 之间，硝酸菌为 6～7.5[8]。反应器中 pH 值低于 7 则整个硝化反应会受到抑制。pH 值升高到 8 以上，则出水 HNO_2 浓度升高，即硝化产物中亚硝酸比率增加，出现 HNO_2 积累。

4.2.3　NH_3 浓度与氮负荷

污水中氨氮随 pH 值的不同分别以分子态和离子态形式存在。分子态的游离氨（FA）对硝化作用有明显的抑制作用，硝化杆菌比亚硝化单胞菌更易受到 FA 的抑制，质量浓度达 0.6 mg/L 的 FA 即可抑制硝酸菌的活性，使 HNO_2 氧化受阻，出现 HNO_2 积累[9]。只有当 FA 达到 5 mg/L 以上时才会对亚硝酸菌活性产生影响，当达到 40 mg/L 才会严重抑制亚硝酸的形成。因随 pH 值的升高，FA 浓度增大，故易于造成 HNO_2 积累。同理，当氨氮负荷过高时，由于在系统运行初期有利于繁殖较快的亚硝酸菌的增长，所以亚硝酸的产生量因大于氧化量而出现亚硝酸的积累。

4.2.4　溶解氧

亚硝酸菌和硝酸菌均是好氧菌，实验中溶解氧质量浓度在 0.5 mg/L 以上时才能很好地进行硝化作用，否则硝化作用会受到抑制。降低溶氧对氨氮的氧化影响不大，但对亚硝酸的氧化有明显阻碍，易于造成 HNO_2 积累。

4.2.5　泥龄

亚硝酸菌的世代比硝酸菌短，在悬浮处理系统中若泥龄介于硝酸菌和亚硝酸菌的最小停留时间之间时，系统中的硝酸菌会逐渐被‘淘洗’掉，使亚硝酸菌成为系统中优势硝化细菌，硝化产物以 HNO_2 为主，易于造成 HNO_2 积累。

4.3　填料影响

反应器内所用载体填料粒径为 10 mm 左右的聚氯乙烯悬浮粒子，比表面积较大，可提供较大的生物栖息空间，使大量生物得以附着生存，从而使反应器内保持较高的微生物量[10-11]。由于运行时填料间相互碰撞，使得载体表面生物膜较薄，其生物活性相

对较高。同时,由于比表面积大,使得各菌种在填料上有着明显的分层分布,由外向内分别为好氧菌种、兼氧菌种、厌氧菌种,这种菌种的多元化有利于提高氨氮的去除效率。填料对气泡起到切割、阻挡和吸附的作用,使气泡的停留时间和气、液接触表面积增加,加快了氧的转移速率,提高了传质效果和对氧的吸收能力,从而减少曝气需求量,节省了能源和设备容量。

5 结 语

通过采用生物接触氧化流化床处理氨氮污水的实验,可得出以下结论:

a. 反应器内填料粒径在 10 mm 左右不仅具有良好的挂膜性,而且膜的生物活性比较高,有利于提高氨氮的去除效率;

b. 间歇式进水方式有利于絮凝细菌的生长,抑制膨胀污泥的形成,使活性污泥具有良好的沉降性,可为硝化作用的进行提供良好的环境条件;

c. 载体填料上各菌种微生物群落好氧菌、兼氧菌和厌氧菌的分布达到了较优的分层结构和较高的生物活性,对进水浓度增大和水力停留时间(HRT)缩短形成的高负荷有较好的处理能力和效果。

氨氮的去除是当前污水处理领域继有机污染解决后所面临的最严重也是急需解决的问题,本实验通过采用生物接触氧化流化床处理氨氮污水的研究,发现整个生物脱除氮系统的氮去除效果一直保持在良好的状态,出水水质好,且具有较好的高负荷处理能力,因此本实验的研究成果将对开发新型的氨氮污水处理工艺具有极其重要的指导与借鉴意义。

参考文献:

[1] 王鼎臣.水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2008:1-189.

[2] 石峰,武道吉,毕学军,等.KDF 树脂对于污水厂出水氨氮的吸附试验研究[J].水资源保护,2006,22(3):66-71.

[3] 王艳颖,王沛芳,徐海波.坑塘湿地对生源要素氮的净化效果[J].河海大学学报:自然科学版,2006,34(6):627-630.

[4] 李燕城,吴俊奇.水处理实验技术[M].2 版.北京:中国建筑工业出版社,2004:32-91.

[5] 何强,孙倩,翟俊,等.高氨高浓度粪便污水处理技术研究[J].重庆建筑大学学报,2007,29(4):104-106.

[6] 肖勇强.氨氮测定影响因素探讨[J].水资源保护,2004(1):13-14,30.

[7] 苑宝玲,王洪杰.水处理新技术原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2006:1-123.

[8] 王树涛,马军,田海.曝气生物滤池深度处理污水系统中温度及氨氮负荷对硝化作用的影响[J].现代化工,2006,26(2):198-201.

[9] 张守彬,于衍真.生物接触氧化技术处理二级出水中的氨氮[J].安全与环境学报,2007,7(4):54-57.

[10] 陈月芳,张万有,宋存义,等.城市污水深度处理回用过程中氨氮脱除问题的分析研究[J].工业水处理,2005,25(9):13-15.

[11] 余健,付国楷,曾光明,等.膜生物反应器去除城市污水中有机物和氮的研究[J].中国给水排水,2008,24(5):105-109.

(收稿日期:2008-10-05 编辑:高渭文)

(上接第 95 页)

[3] 刘琼玉,李太友.含酚废水的无害化处理技术进展[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(2):62-66.

[4] 吕 红,周集体,王竞.光合细菌降解有机污染物的研究进展[J].工业水处理,2003,23(10):9-11.

[5] 宋志文,郭本华,曹军.光合细菌及其在化工有机废水处理方面的应用[J].化工环保,2003,23(4):209-212.

[6] 郭本华,陆青艳,宋志文.光合细菌在环境污染防治中的应用[J].青岛建筑工程学院学报,2004,25(1):61-65.

[7] 何萍,吴向华,许志强,等.光合细菌固定化及其处理黄浒水的研究[J].扬州大学学报:农业与生命科学版,2005,26(3):91-94.

[8] 朱铁群,雷庆铎,李卫忠,等.固定化光合细菌研究与应用[J].水利渔业,2006,26(6):4-7.

[9] 李乐,李兰生,孙涛,等.固定化光合细菌降解氧化乐果[J].农业环境科学学报,2006,25(增刊):721-724.

[10] 李朝霞,朱建良.固定化白腐菌对造纸废水的生物降解研究[J].水处理技术,2005,31(12):23-26.

[11] 李朝霞.海藻酸钠-壳聚糖-粉末活性炭生物微胶囊的传递性能研究[J].化学通报,2007,70(3):228-232.

[12] 熊万永,李玉林,林君锋.光合细菌的优化培养和生长动力学[J].福建农林大学学报,2003,32(4):514-517.

[13] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境出版社,1989.

(收稿日期:2007-09-03 编辑:高渭文)