

供氧充足环境下 SBBR 实现短程硝化的控制研究

许朕, 杨朝晖*, 曾光明, 徐峥勇, 王荣娟, 孙赛武

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 在供氧充足条件下对序批式生物膜反应器 SBBR 实现短程硝化的途径和机理进行研究. 以垃圾渗滤液为处理对象, 控制反应器主要环境参数为: 溶解氧(DO) 5 mg/L, pH 7.0, 温度(*t*) 25℃, 采用全排水方式, 进水周期为 12 h. 通过数学推导和模型分析, 确定以游离氨 FA、CO₂ 和 HNO₂ 浓度为直接控制因素, 进水周期为间接控制因素, 在 SBBR 反应器中实现了有效的短程硝化. 结果表明, 在氨氮 NH₄⁺-N 容积负荷 0.52 kg/(m³·d), NaHCO₃ 浓度 1.5 mg/L 的进水条件下, NH₄⁺-N 转化率达到 89%, NO₂⁻-N 积累率达到 83%, 短程硝化作用显著. 由此得出 FA 浓度是供氧充足情况下实现亚硝态氮 NO₂⁻-N 积累的关键因素, CO₂ 作为氨氧化细菌 AOB 的碳源, 则具有进一步提升反应器性能的作用.

关键词: SBBR; 短程硝化; 模型; 氨氮转化; 亚硝态氮积累

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1860-07

Control of Shortcut Nitrification in SBBR with Adequate Oxygen Supply

XU Zhen, YANG Zhao-hui, ZENG Guang-ming, XU Zheng-yong, WANG Rong-juan, SUN Sai-wu

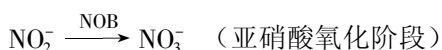
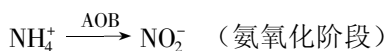
(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: At the high level of dissolved oxygen(DO) in sequencing batch biofilm reactor(SBBR), the approach and mechanism for realizing shortcut nitrification were researched. Landfill leachate was used as handling of object, the mainly environment parameters of the reactor were controlled as follow: DO 5 mg/L, pH 7.0, temperature 25℃, adopted all drainage mode and 12-hour cycle influent. Through mathematical derivation and modeling analysis, determined free ammonia(FA), CO₂ and HNO₂ as the direct control factors, whereas the influent cycle time was the indirect one, shortcut nitrification was achieved effectively in SBBR. When the volume load of ammonia(NH₄⁺-N) was 0.52 kg/(m³·d) and NaHCO₃ was 1.5 mg/L in the reactor, the shortcut nitrification effect was apparent as NH₄⁺-N conversion rate was 89% and NO₂⁻-N accumulation rate achieved 83% at the same time. With adequate oxygen supply, the key factors of achieving NO₂⁻-N accumulation is FA concentration, and as the carbon source of ammonia-oxidizing bacteria, CO₂ can upgrade the reactor performance further.

Key words: SBBR; shortcut nitrification; model; ammonia conversion; nitrite accumulation

序批式生物膜反应器 SBBR 是在序批式活性污泥反应器 SBR 的基础上发展产生的, 它兼有生物膜反应器和 SBR 反应器的优点, 在结构上更加适合培养世代时间较长、细胞产率较低的菌种生长, 如氨氧化细菌(AOB), 因此 SBBR 在生物脱氮领域有自身的优势^[1~5].

传统的硝化反应分为 2 个阶段, 氨氮(NH₄⁺-N) 首先被 AOB 氧化成亚硝态氮(NO₂⁻-N), NO₂⁻-N 被亚硝化细菌(NO₂)继续氧化成硝态氮(NO₃⁻-N):



Voets 等^[6]在 1975 年提出了短程硝化反硝化生物脱氮工艺, 指出在硝化阶段可以通过抑制亚硝酸氧化的进行, 使氮素停留在 NO₂⁻ 形态. 由于短程硝化相比传统的全程硝化可节省 25% 的耗氧量和 40% 的碳源^[7], 能够大幅度降低运行能耗, 因而其成为了近年来研究的热点.

稳定的 NO₂⁻-N 积累是实现短程硝化的关键^[8]. 之前的研究大多在低溶解氧(DO)的环境条件下进行^[9~14]. 在低 DO 条件下, AOB 和 NOB 的增殖速率均下降, 而 AOB 对于有限 DO 的竞争力强于 NOB, 补偿了由于低 DO 所造成的代谢活性下降, 使得氨氧化阶段没有受到明显的影响, 从而实现 NO₂⁻-N 的积累^[15]. 这种方式以牺牲 AOB 的生长量为代价, 在有效抑制 NOB 的同时也在一定程度上削弱了对 NH₄⁺-N 的高效转化, 同时低 DO 也不利于好氧异养菌的生长, 降低了异养菌降解 COD 的能力, 对 COD 的去除不利. 本研究选择高 DO 环境, 以数学模型为基础, 分析 SBBR 反应器的硝化性能并探寻短程硝化的实现途径.

收稿日期: 2007-07-23; 修订日期: 2007-09-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB724203); 国家自然科学基金项目(50478053); 湖南省自然科学基金项目(04JJ3004, 05JJ2004); 湖南省科技计划项目(05FJ3001); 长沙市科技计划重点项目(K051132-72)

作者简介: 许朕(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: nolan1011@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yzh@hnu.cn

1 材料与方

1.1 接种污泥

接种污泥取自长沙市第一污水处理厂二沉池好氧活性污泥。MLSS 153.45 g/L, MLVSS 95.14 g/L, MLVSS/MLSS 0.62。

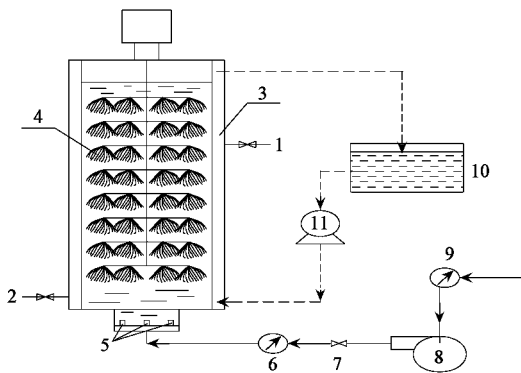
1.2 处理废水

处理废水采用长沙市黑麋峰垃圾填埋场的垃圾渗滤液, 经测定渗滤液水质指标为: $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 650 mg/L \pm 20 mg/L, COD 2 100 mg/L \pm 150 mg/L, BOD 1 168 mg/L \pm 50 mg/L, SS 378 mg/L \pm 20 mg/L, pH 8.25 \pm 0.1。

1.3 实验装置及运行方式

1.3.1 实验装置

实验采用 SBBR 反应器(图 1), 该装置为圆柱形有机玻璃容器, 有效容积 3 L, 内部填充软性填料, 待挂膜成熟之后, 反应器工作容积为 2 L。反应器底部配备微孔曝气头, 空压机通过曝气头产生上升气流, 为反应器提供氧气, 气流大小可通过流量计进行控制。反应器外层设置水浴控温层, 以此控制反应器的温度。



1. 取样口; 2. 出水口; 3. 水浴控温层; 4. 组合式填料;
5. 微孔曝气头; 6. 转子流量计; 7. 空气调节阀; 8. 空压机;
9. 时间控制器; 10. 恒温水容器; 11. 恒温水循环泵

图 1 SBBR 反应器装置示意

Fig.1 Schematic chart of the SBBR reactor

1.3.2 SBBR 运行方式

实验进水周期为 12 h, 单周期采用瞬时进水→连续曝气反应→静置→出水→洗涤的运行方式, 整个生化反应过程处于好氧环境下, 静置期为出水前 30 min, 以保证出水水质。由于未设置厌氧反硝化段, 若采用部分出水, 经长期运行之后, 势必引起各种含氮物质的严重积累, 使反应系统崩溃, 所以本实验采用全排水, 即在每个周期结束时将反应器内液

体全部排出, 再通入清水对反应器进行洗涤, 避免残留物质对下一周期的影响。

1.3.3 参数控制

整个试验过程, 反应器 DO 控制在 5 mg/L, 温度 (t) 控制在 25℃, 并通过加入 45% NaOH 和 35% HCl, 使反应器 pH 值维持在 7.0。

1.4 分析方法

COD: 消解比色法; $\text{NH}_4^+ \text{-N}$: 纳氏试剂比色法; $\text{NO}_2^- \text{-N}$: *N*-萘基-乙二胺比色法; $\text{NO}_3^- \text{-N}$: 酚二磺酸紫外分光光度法; SS: 重量法; DO: 溶解氧测定仪; pH 值: pH 测定仪(德国 Sartorius 普及型 pH 计)。

1.5 模型分析

以往的研究多以高 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累率作为短程硝化实现的标志, 笔者则认为保持较高的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率同样至关重要, 实现有效的短程硝化应该基于以上 2 个方面。

$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累率可以分别表示为:

$$\sigma_{\text{NH}_4^+ \text{-N}} = \frac{S_{\text{NH}_4^+, \text{in}} - S_{\text{NH}_4^+, \text{out}}}{S_{\text{NH}_4^+, \text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\sigma_{\text{NH}_4^+ \text{-N}}$ 为 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率(%); $S_{\text{NH}_4^+, \text{in}}$ 为进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度(mg/L); $S_{\text{NH}_4^+, \text{out}}$ 为出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度(mg/L)。

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{NO}_2^- \text{-N}} &= \frac{S_{\text{NO}_2^-, \text{out}}}{S_{\text{NO}_2^-, \text{out}} + S_{\text{NO}_3^-, \text{out}}} \times 100\% \\ &= \frac{1}{1 + S_{\text{NO}_3^-, \text{out}}/S_{\text{NO}_2^-, \text{out}}} \times 100\% \end{aligned} \quad (2)$$

式中, $\sigma_{\text{NO}_2^- \text{-N}}$ 为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累率(%); $S_{\text{NO}_2^-, \text{out}}$ 为出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度(mg/L); $S_{\text{NO}_3^-, \text{out}}$ 为出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度(mg/L)。

根据公式(1)可知, 提高 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率就需要使 $S_{\text{NH}_4^+, \text{in}} - S_{\text{NH}_4^+, \text{out}}$ 增大, 根据之前的研究^[16~18], 可以认为:

$$S_{\text{NH}_4^+, \text{in}} - S_{\text{NH}_4^+, \text{out}} = \tau \cdot X_{\text{AOB}} \cdot Y_{\text{NH}_3} \cdot \mu_{\text{AOB}}^{\text{net}} \quad (3)$$

式中, τ 为水力停留时间 HRT(d); X_{AOB} 为反应器内 AOB 的浓度(mg/L); Y_{NH_3} 为 AOB 对底物 NH_3 的利用系数; $\mu_{\text{AOB}}^{\text{net}}$ 为 AOB 的净生长速率(d^{-1})。而:

$$\mu_{\text{AOB}}^{\text{net}} = \mu_{\text{AOB}} - \mu_{\text{AOB}}^{\text{dec}} \quad (4)$$

式中, μ_{AOB} 为 AOB 的生长速率(d^{-1}); $\mu_{\text{AOB}}^{\text{dec}}$ 为 AOB 的衰减速率(d^{-1})。

生物生长速率的影响一般从生长因子和抑制因子两方面进行探讨。

Anthonisen 等^[19]认为 AOB 的生长因子包括游离氨(FA)浓度、O₂ 浓度、CO₂ 浓度,因此可得公式(5):

$$\mu_{AOB} = \mu_{AOB}^{\max} \cdot \frac{S_{NH_3}}{K_{NH_3,A} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,A} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{CO_2,A} + S_{CO_2}} \quad (5)$$

式中, μ_{AOB}^{\max} 为 AOB 的最大生长速率(d⁻¹); S_{NH_3} 为反应器内 NH₃ 浓度(mg/L); S_{O_2} 为反应器内 O₂ 浓度(mg/L); S_{CO_2} 为反应器内 CO₂ 浓度(mg/L); $K_{NH_3,A}$ 为 AOB 利用 NH₃ 的饱和常数(mg/L); $K_{O_2,A}$ 为 AOB 利用 O₂ 的饱和常数(mg/L); $K_{CO_2,A}$ 为 AOB 利用 CO₂ 的饱和常数(mg/L)。

由于本试验采用了较高的曝气量,为微生物的生长提供了充足的氧气[S_{O_2} (5 mg/L) \gg $K_{O_2,A}$ (0.4 mg/L)]^[20],故公式(5)可以简化为:

$$\mu_{AOB} = \mu_{AOB}^{\max} \cdot \frac{S_{NH_3}}{K_{NH_3,A} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{CO_2,A} + S_{CO_2}} \quad (6)$$

在抑制因子方面,则包括 FA 浓度, HNO₂ 浓度,其抑制作用可以采用以下模型进行模拟^[20,21]:

$$r_{i, \text{inhibited}} = r \frac{k_i}{k_i + I} \quad (7)$$

式中 i 代表抑制物,抑制速率 $r_{i, \text{inhibited}}$ 通过未抑制速率 r 、抑制物浓度 I 和抑制常数 k_i 得以计算.所以公式(6)可以进一步修改为:

$$\mu_{AOB} = \mu_{AOB}^{\max} \cdot \frac{S_{NH_3}}{K_{NH_3,A} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{CO_2,A} + S_{CO_2}} \cdot \frac{k_{NH_3,A}}{k_{NH_3,A} + S_{NH_3}} \cdot \frac{k_{HNO_2,A}}{k_{HNO_2,A} + S_{HNO_2}} \quad (8)$$

式中, $k_{NH_3,A}$ 为 NH₃ 对 AOB 的抑制常数; $k_{HNO_2,A}$ 为 HNO₂ 对 AOB 的抑制常数; S_{HNO_2} 为反应器内 HNO₂ 浓度(mg/L).令:

$$\mu_{AOB}^{\text{dec}} = b_{AOB} \quad (9)$$

式中, b_{AOB} 为 AOB 的衰减速率(d⁻¹).则:

$$\mu_{AOB}^{\text{net}} = \mu_{AOB} - \mu_{AOB}^{\text{dec}} = \mu_{AOB}^{\max} \cdot \frac{S_{NH_3}}{K_{NH_3,A} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{CO_2,A} + S_{CO_2}} \cdot \frac{k_{NH_3,A}}{k_{NH_3,A} + S_{NH_3}}$$

$$\cdot \frac{k_{HNO_2}}{k_{HNO_2} + S_{HNO_2}} - b_{AOB} \quad (10)$$

所以:

$$S_{NH_4^+, \text{in}} - S_{NH_4^+, \text{out}} = \tau \cdot X_{AOB} \cdot Y_{NH_3} \cdot \mu_{AOB}^{\text{net}} = \tau \cdot X_{AOB} \cdot Y_{NH_3} \cdot \left(\mu_{AOB}^{\max} \cdot \frac{S_{NH_3}}{K_{NH_3,A} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{CO_2,A} + S_{CO_2}} \cdot \frac{k_{NH_3,A}}{k_{NH_3,A} + S_{NH_3}} \cdot \frac{k_{HNO_2}}{k_{HNO_2} + S_{HNO_2}} - b_{AOB} \right) \quad (11)$$

同样根据公式(2)可知,为了提高 NO₂⁻-N 积累率,必须使 $S_{NO_2^-, \text{out}}/S_{NO_3^-, \text{out}}$ 尽可能增大.由于本实验采用单周期全排水,故可以近似认为各个周期相互独立,前一周期并不对后一周期产生影响.就单个周期而言:

$$S_{NO_2^-, \text{out}} = S_{NO_2^-, \text{pro}} - S_{NO_2^-, \text{con}} \quad (12)$$

式中, $S_{NO_2^-, \text{pro}}$ 为由 NH₄⁺-N 转化的 NO₂⁻-N 浓度(mg/L); $S_{NO_2^-, \text{con}}$ 为通过继续氧化被去除的 NO₂⁻-N 浓度(mg/L)。

在反应体系中, NH₄⁺-N 的转化主要存在如下途径:①吹脱;②微生物合成自身组成物质;③硝化作用.假设参与硝化部分的 NH₄⁺-N 占总转化量的比例为 λ ,根据单周期生物脱氮理论,1 mol NH₄⁺-N 可以氧化生成 1 mol NO₂⁻-N,而 1 mol NO₂⁻-N 可以继续氧化生成 1 mol NO₃⁻-N^[22],结合公式(12),可以得到:

$$\frac{S_{NO_2^-, \text{out}}}{S_{NO_3^-, \text{out}}} = \frac{46}{18} \cdot \lambda \cdot (S_{NH_4^+, \text{in}} - S_{NH_4^+, \text{out}}) - S_{NO_2^-, \text{con}}}{\frac{62}{46} S_{NO_2^-, \text{con}}} = 1.9 \cdot \lambda \cdot \frac{S_{NH_4^+, \text{in}} - S_{NH_4^+, \text{out}}}{S_{NO_2^-, \text{con}}} - 0.74 \quad (13)$$

所以 $\frac{S_{NH_4^+, \text{in}} - S_{NH_4^+, \text{out}}}{S_{NO_2^-, \text{con}}}$ 增大,可使 NO₂⁻-N 积累率增加.类似公式(11)的推导,单周期 NO₂⁻-N 消耗量可表示为:

$$S_{NO_2^-, \text{con}} = \tau \cdot X_{NOB} \cdot Y_{NO_2} \cdot \mu_{NOB}^{\text{net}} = \tau \cdot X_{NOB} \cdot X_{NO_2} \cdot \left(\mu_{NOB}^{\max} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2,N} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{CO_2,N} + S_{CO_2}} \cdot \frac{k_{NO_3,N}}{k_{NH_3,N} + S_{NH_3}} \cdot \frac{k_{HNO_2,N}}{k_{HNO_2,N} + S_{HNO_2}} - b_{NOB} \right) \quad (14)$$

式中, X_{NOB} 为反应器 NOB 的浓度 (mg/L); Y_{NO_2} 为 NOB 对底物 NO_2^- 的利用系数; $\mu_{\text{NOB}}^{\text{net}}$ 为 NOB 的净生长速率 (d^{-1}); $\mu_{\text{NOB}}^{\text{max}}$ 为 NOB 的最大生长速率 (d^{-1}); S_{NO_2} 为反应器内 NO_2^- 浓度; $K_{\text{NO}_2, \text{N}}$ 为 NOB 利用 NO_2^- 的饱和常数 (mg/L); $K_{\text{CO}_2, \text{N}}$ 为 NOB 利用 CO_2 的饱和常数 (mg/L); $k_{\text{NH}_3, \text{N}}$ 为 NH_3 对 NOB 的抑制常数; $k_{\text{HNO}_2, \text{N}}$ 为 HNO_2 对 NOB 的抑制常数; b_{NOB} 为 NOB 的衰减速率 (d^{-1}).

结合公式(11)和(14)可得:

$$\frac{S_{\text{NH}_4^+, \text{in}} - S_{\text{NH}_4^+, \text{out}}}{S_{\text{NO}_2^-, \text{con}}} = \frac{\tau \cdot X_{\text{AOB}} \cdot Y_{\text{NH}_3} \cdot \mu_{\text{AOB}}^{\text{net}}}{\tau \cdot X_{\text{NOB}} \cdot Y_{\text{NO}_2} \cdot \mu_{\text{NOB}}^{\text{net}}} \quad (15)$$

$$= \frac{X_{\text{AOB}} \cdot Y_{\text{NH}_3} \cdot \mu_{\text{AOB}}^{\text{net}}}{X_{\text{NOB}} \cdot Y_{\text{NO}_2} \cdot \mu_{\text{NOB}}^{\text{net}}}$$

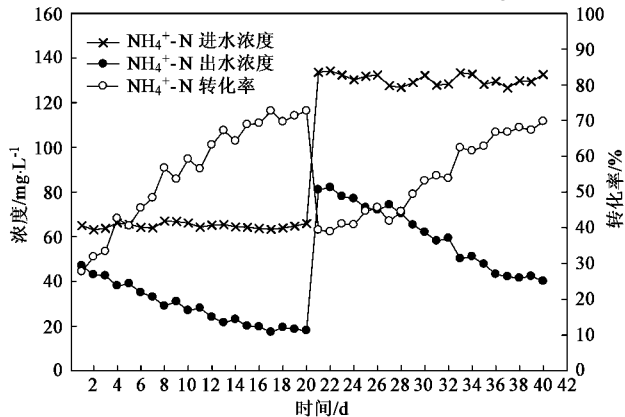
综合对照公式(11)和(15)可见, 实现短程硝化的直接控制因素包括 NH_3 、 CO_2 和 HNO_2 . 实验在此基础上开展单因素分析, 研究在 SBBR 反应器中以上各因素对短程硝化性能的影响.

2 结果与分析

2.1 生物膜的驯化

在 SBBR 反应器内投加活性污泥 1 L, 并加入清水, 连续曝气 48 h, 进行预挂膜. 在反应器预挂膜完成以后, 进入生物膜驯化阶段. 将渗滤液进行稀释, 控制进水负荷, 进水周期为 12 h. 检测每个周期结束时出水的 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 浓度, 并根据所得数据计算 NH_4^+ -N 转化率和 NO_2^- -N 积累率, 具体结果见图 2.

驯化期分为 2 个阶段, 1~20 d 为第 1 阶段, 采用稀释比 0.1, NH_4^+ -N 进水负荷为 $0.13 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,



NH_4^+ -N 转化率由最初的 27% 提升到 72%, 此阶段 NO_2^- -N 积累率较低, 转化的 NH_4^+ -N 最终以 NO_3^- -N 形式存在, 可见反应器内尚以全程硝化为主, NOB 数量仍然较多, 活性与 AOB 匹配, 使大部分 NO_2^- -N 能及时转化为 NO_3^- -N, 从而未出现 NO_2^- -N 的明显积累. 20~40 d, 采用稀释比 0.2, 增加进水负荷为 $0.26 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 由于系统受到冲击, NH_4^+ -N 转化率迅速下降, 仅为 37%, 待生物膜逐渐适应条件变化后重新获得较好的除氨效果, 最终转化率达到 68%. 在此阶段 NO_2^- -N 积累率逐渐增加, 达到 75%. 一般认为在全程硝化过程中, 氨氧化是限速步骤, NH_4^+ 一旦形成 NO_2^- 能立即被氧化为 NO_3^- [23], 因此 NO_2^- -N 出现积累的事实也说明 NOB 活性已经受到了抑制. 以 NO_2^- -N 积累的出现为标志, 驯化阶段结束.

2.2 反应器性能提升

驯化期结束后, 继续改变稀释比, 逐渐增加 NH_4^+ -N 进水负荷, 分析 NH_4^+ -N 对反应系统氮素转化的影响. 本阶段控制反应器其他环境条件稳定, 在不同进水负荷下测定 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的出水变化情况, 实验结果见图 3.

此阶段共持续 40 d, 进水稀释比最初为 0.25, 采用每隔 10 d 提升 0.05 的策略, 最终达到 0.4, 即进水负荷从 $0.325 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 上升至 $0.52 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 由图 3 可见, 除系统受到冲击的最初几天以外, NH_4^+ -N 转化率基本维持在 60%~70% 之间, 进水 NH_4^+ -N 的增加并没有明显的提升 NH_4^+ -N 的转化率, 而与此同时 NO_2^- -N 积累率则在整个过程中呈现出不断增加的趋势, 最终能达到 83%, NO_2^- -N 积累效果明显. 短程硝化反应在整个反应器中占据绝对优势, NO_2^- -N 氧化反应得到很好的抑制.

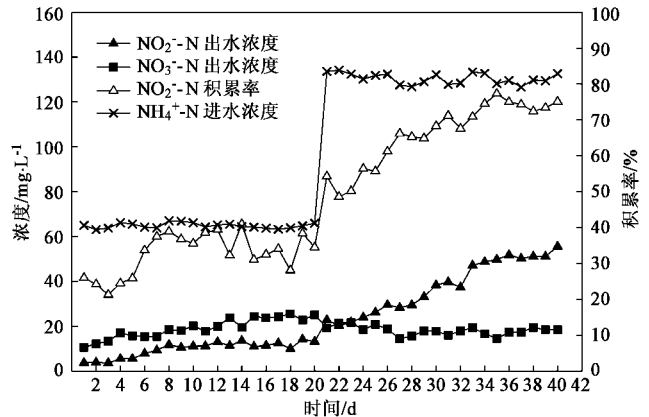


图 2 驯化阶段 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 浓度以及 NH_4^+ -N 转化率和 NO_2^- -N 积累率的变化情况

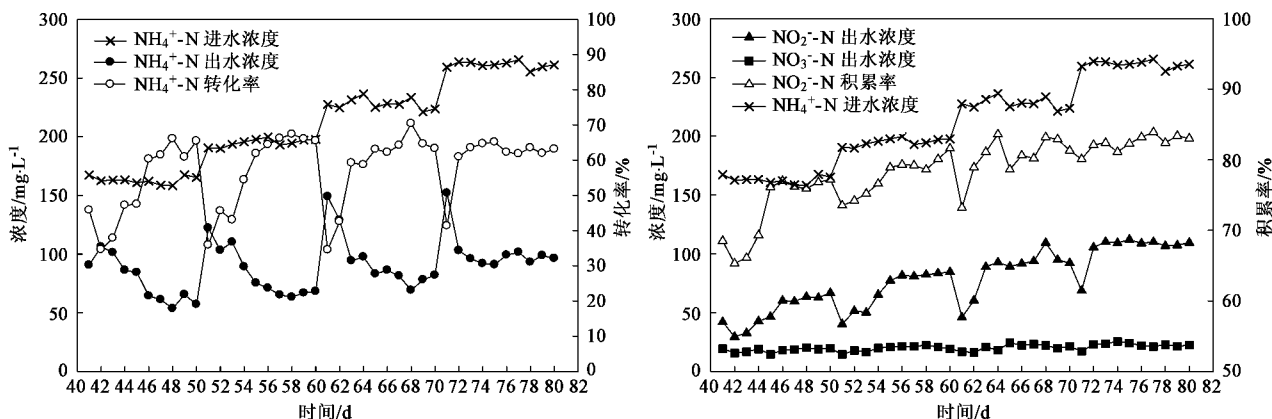


图3 不同进水负荷下 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 浓度以及 NH₄⁺-N 转化率和 NO₂⁻-N 积累率的变化情况

Fig.3 Concentration of ammonium, nitrite and nitrate, ammonium conversion and nitrite accumulation rate in different influent loads

为了进一步改善反应器效能,强化短程硝化作用,特别是提高 NH₄⁺-N 的转化率,笔者通过添加无机碳源(NaHCO₃)进行尝试,选择 1.0、1.5 和 2.0 mg/L 的浓度梯度,同时继续维持反应器 pH 值 7.0 不变,结果见图 4.

通过添加 NaHCO₃, NH₄⁺-N 转化率和 NO₂⁻-N 积累率均得以提高.特别是在第 1 个浓度梯度(1.0 ~ 1.5 mg/L), NH₄⁺-N 转化率上升幅度明显,从之前的 60% 左右迅速提高到 89% .

2.3 单周期 NH₄⁺-N 转化效果

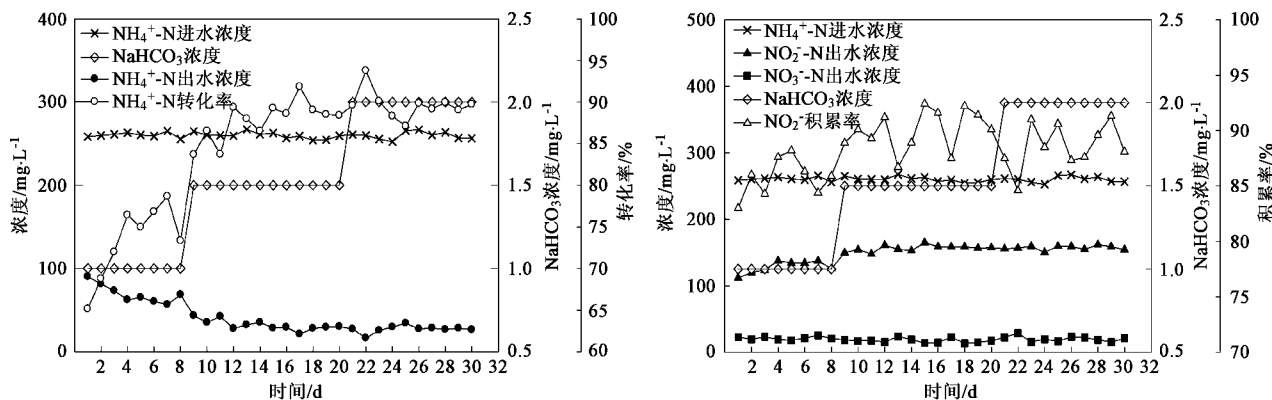


图4 不同无机碳源浓度下 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 浓度以及 NH₄⁺-N 转化率和 NO₂⁻-N 积累率的变化情况

Fig.4 Concentration of ammonium, nitrite and nitrate, ammonium conversion and nitrite accumulation rate at different bicarbonate concentration

在 NH₄⁺-N 容积负荷 0.52 kg/(m³·d), NaHCO₃ 浓度 1.5 mg/L 的进水条件下分析单周期 NH₄⁺-N 的转化效率,以 10 个周期的均值作图,结果如图 5 所示.从 NH₄⁺-N 转化率的增长曲线来看,前 6 h, NH₄⁺-N 转化速率较快,75% 的 NH₄⁺-N 在此期间得到转化.后 6 h,由于反应器内 NH₄⁺-N 浓度降低,AOB 能够利用的底物减少,因此转化速率下降.

3 讨论

3.1 NH₄⁺-N 容积负荷对短程硝化的影响

本实验 NH₄⁺-N 容积负荷从最初的 0.13 kg/(m³·d)逐渐提升到 0.52 kg/(m³·d).从式(11)和

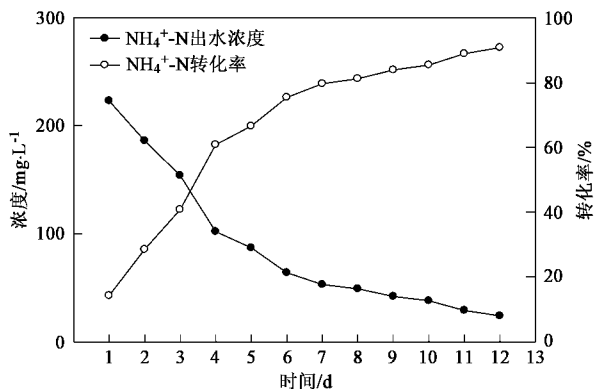


图5 单周期 NH₄⁺-N 浓度和转化率变化情况

Fig.5 Concentration of ammonium and ammonium conversion rate in a reaction cycle

(15)可以看出,对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累率有直接影响的是游离氨(FA).这是因为 AOB 的实际反应底物为 FA, AOB 以 FA 为基质进行氨氧化反应,将 NH_3 氧化成 NO_2^- ,但同时 FA 对 AOB 和 NOB 也有较强的抑制作用,FA 浓度在 0.1 ~ 1.0 mg/L 就可以抑制 NOB 的活性,从而使亚硝酸氧化受阻,而当浓度达到 10 ~ 150 mg/L 时, AOB 活性也会开始受到抑制^[19].所以控制 FA 浓度是实现短程硝化的关键因素之一.在液相中 FA 可以按以下公式进行计算^[24]:

$$\text{FA} = \frac{17}{14} \times \frac{[\text{NH}_4^+ \text{-N}] \times 10^{\text{pH}}}{K_b/K_w + 10^{\text{pH}}} \\ = \frac{1.214[\text{NH}_4^+ \text{-N}] \times 10^{\text{pH}}}{e^{[6.324/(273+t)]} + 10^{\text{pH}}} \quad (16)$$

式中, K_b 为氨的解离常数; K_w 为水的解离常数.

本实验控制 pH 和 t 恒定,所以 FA 浓度由 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度唯一决定.在驯化第 1 阶段 FA 浓度为 0.48 mg/L,未出现明显的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累现象,说明在此浓度下 AOB 未受到抑制作用, NOB 的抑制效果也不明显.这一结果较 Anthonisen 等^[19]的研究结果偏高,笔者认为这与 SBBR 反应器中生物膜的特性有关,FA 在从液相往生物膜内部的传质过程中一方面遵循菲克定律进行扩散,另一方面在传输过程中部分 FA 被 AOB 消耗,因此在生物膜表面和内部之间浓度呈递减趋势,在进入生物膜一定厚度后 FA 浓度就降低到抑制浓度以下, NOB 的活性得以恢复. $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 容积负荷继续增加,FA 浓度从 0.95 mg/L 提升到 1.9 mg/L,生物膜内部受抑制区域不断扩大, NOB 受到完全抑制, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累得以实现. $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 容积负荷的提高也为 AOB 提供了更多的反应底物,使 AOB 的生长速率增大,从而能更充分的利用 NH_3 ,然而从实验结果来看, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率非但没有升高反而略有下降,从驯化阶段的 68% 降至 63%,可见仍有其他因素制约着短程硝化的进行.

3.2 无机碳源对短程硝化的影响

对于一般城市污水而言, COD/ $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 比值较高,大多维持在 20 左右^[20],异养菌以有机碳为碳源,氧化分解生成 CO_2 ,而自养硝化细菌又恰恰需要利用 CO_2 合成自身组成物质,这样异养菌在实现自我增殖的同时也为硝化细菌的生长提供了充足的碳源.然而垃圾渗滤液 COD/ $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 比值小,异养分解产生的 CO_2 相对较少,因此无机碳源有可能成为硝化细菌生长的限制因子.同时由于气相中的 CO_2 分压(0.035%)远低于液相分压,根据亨利定律, CO_2

将从液相转移到气相,所以上升的气流能从液相中带走部分的 CO_2 ,这也就是笔者所说的吹脱作用, Musvoto 等^[25]认为 CO_2 的吹脱速率较 NH_3 高出 2 个数量级.而本实验采用大曝气量,因此由吹脱去除的 CO_2 也是不可忽视的一部分.

在本实验中,通过添加无机碳源 NaHCO_3 , $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率提升明显.

NaHCO_3 在溶液中存在如下电离平衡:

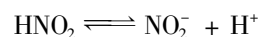


添加 NaHCO_3 使平衡右移,产生 CO_2 ,可以缓解以至消除 CO_2 对短程硝化的抑制效果,提高 AOB 的生长速率,使 AOB 能更充分地利用 NH_4^+ ,从而更多的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 得以转化.对比之前的处理结果,笔者认为由于渗滤液水质和吹脱作用,反应体系中的无机碳源确实存在不足的现象,采用外部添加是必须的.

NaHCO_3 除了能为硝化细菌提供 CO_2 之外,由于它具有吸收 H^+ 的能力,所以添加 NaHCO_3 能够增强反应器的缓冲能力.但是由于本实验通过酸碱中和作用维持反应体系 pH 值为 7.0,因此 NaHCO_3 投加过量会造成酸碱的额外消耗,增大运行投入.从图 4 可见,继续添加 NaHCO_3 至 2.0 mg/L, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率上升已不明显,这就说明 1.5 mg/L 的 NaHCO_3 投加量已经能够满足反应体系对无机碳源的需要.

3.3 NO_2^- 浓度对短程硝化的影响

NO_2^- 在溶液中同样存在着电离平衡:



HNO_2 对 AOB 和 NOB 同样具有抑制作用, Anthonisen 等^[19]认为 HNO_2 的起始抑制浓度为 0.2 ~ 2.8 mg/L. 298 K 时, HNO_2 电离常数为 6.13×10^{-4} ,因此 100 mg/L 的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 能产生 0.016 mg/L 的 HNO_2 ,在整个实验过程中, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 最大浓度为 165 mg/L,因此反应器 HNO_2 浓度远低于 0.2 mg/L.又由于采用了全排水的方式, HNO_2 在反应器中积累量小,对生物膜的毒害作用进一步降低,所以 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度不是影响 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累的关键因素.

3.4 进水周期对短程硝化的影响

本实验采用全排水的运行方式,进水周期与 HRT 相等.根据式(15)可知, HRT 并不对 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的积累产生影响,而式(11)又表明 HRT 与氨氮转化直接相关,延长 HRT 能使 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化率提高,使出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度下降,这也间接地造成 FA 浓度的降低,所以本研究将进水周期作为实现短程硝化的间接控

制因素. 尽管在外加 NaHCO_3 之后, SBBR 实现了有效的短程硝化, 但出于对反应器运行稳定性的考虑, 进一步研究了进水周期对反应器效能的影响. 本实验通过控制 FA 浓度来抑制 NOB 的生长和活性, 由于在处理过程中 NH_4^+ -N 浓度逐渐降低, FA 浓度自然也随之下降, 这就可能使 FA 对于 NOB 的活性抑制效应消失, 由于生物膜对微生物“淘洗”作用不强, 受到抑制的 NOB 依旧有部分以低活性的状态存在于生物膜内, 随着环境条件的适宜, NOB 活性能很快得到恢复, 全程硝化得以重新出现. 根据图 5, 在单个周期中, NH_4^+ -N 浓度曲线折点出现在 6 h 附近, NH_4^+ -N 经过 6 h 的硝化处理之后, 转化率已经超过了 75%, 此时对应的 FA 浓度低于 0.47 mg/L, 在本实验条件下已经证实 0.47 mg/L 的 FA 对 NOB 的抑制效果不明显, 所以每个周期的后 6 h 从一定意义上讲成为了 NOB 的活性恢复时间, 如果系统长期按此运行就会产生失稳的危险, 所以需要对进水周期做出调整. 但缩短进水周期又势必会引起出水水质的下降, 所以改变进水周期需要同时对以上 2 个方面进行考虑. 根据图 5, 在折点位 6 h 上适时延长 2 h, 采用 8 h 进水, 这样既能保证反应器内 NH_4^+ -N 浓度始终维持在 50 mg/L 以下, 也能大大缩短 NOB 活性恢复的时间, 避免全程硝化的出现, 使反应器具有更好的稳定性. 出水再经后续的反硝化处理, 就能取得良好的脱氮效果.

4 结论

(1) 采用 SBBR 反应器, 控制反应器运行条件: DO 5 mg/L, t 25°C, pH 7.0, 在 NH_4^+ -N 容积负荷为 0.52 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), NaHCO_3 浓度为 1.5 mg/L 的进水条件下, NH_4^+ -N 转化率和 NO_2^- -N 积累率分别达到 89% 和 83%.

(2) 处理出水检测结果表明, SBBR 在运行过程中实现了有效的短程硝化. 通过模型分析和实验结果证实 FA 浓度是实现 NO_2^- -N 积累的关键因素, CO_2 作为氨氧化细菌 AOB 的碳源, 则具有进一步提升反应器性能的作用.

(3) 在单一反应周期的后期, 由于 NH_4^+ -N 浓度下降, 容易造成反应器失稳, 通过缩短进水周期, 采用 8 h 进水, 既保证出水质量, 又有效阻止 NOB 活性恢复, 使反应器达到良好的稳定性, 运行效率提高.

参考文献:

[1] 徐峥勇, 杨朝晖, 曾光明, 等. 序批式生物膜反应器(SBBR)处理高氨氮渗滤液的脱氮机理研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 55-60.

[2] 李军, 彭永臻, 顾国维, 等. SBBR 同步硝化反硝化处理生活污水的影响因素[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 728-733.

[3] Zhang Z Y, Zhou J T, Wang J, *et al.* Integration of nitrification and denitrifying dephosphatation in airlift loop sequencing batch biofilm reactor[J]. Process Biochemistry, 2006, 41: 599-608.

[4] Gieseke A, Arnb P, Amann R, *et al.* Simultaneous P and N removal in a sequencing batch biofilm reactor: insights from reactor- and microscale investigations[J]. Water Research, 2002, 36: 501-509.

[5] 黄俊, 邵林广. SBBR 工艺的现状与发展[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(6): 46-51.

[6] Voets J P, Vanstaen H, Verstraete W. Removal of nitrogen from highly nitrogenous wastewaters [J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1975, 47: 394-398.

[7] Van Dongen U, Jetten M S M, Van Loosdrecht M C M, *et al.* The SHARON-ANAMMOX Process for Treatment Ammonium Rich Wastewater[J]. Water Science Technology, 2001, 44(1): 153-160.

[8] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 短程硝化生物脱氮工艺的稳定性[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 63-67.

[9] 郭劲松, 方芳, 罗本福, 等. 生物膜 SBR 反应器中低氨氮浓度废水亚硝化启动试验研究[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 686-690.

[10] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Water Research, 2003, 34: 1371-1377.

[11] 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: 173-183.

[12] Hao X D, Heijnen J J, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process[J]. Water Research, 2002, 36: 4839-4849.

[13] 袁林江, 王志盈, 彭党聪, 等. 生物流化床内亚硝酸积累试验[J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 207-210.

[14] Chuang H P, Akiyoshi O, Hiroyuki I. Effective partial nitrification to nitrite by down-flow hanging sponge reactor under limited oxygen condition[J]. Water Research, 2007, 41: 295-302.

[15] 吴学蕾, 陈伦强, 彭永臻, 等. 前置反硝化生物脱氮工艺实现亚硝酸氮积累的试验研究[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2472-2476.

[16] Li X M, Yang Q, Zeng G M, *et al.* Model-based evaluation on the conversion ratio of ammonium to nitrite in a nitrification process for ammonium-rich wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(6): 1005-1010.

[17] Pambrun V, Paul E, Sperandio M. Control and modeling of partial nitrification of effluents with high ammonia concentrations in sequencing batch reactor[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47: 323-329.

[18] Matsumoto S, Terada A, Tsuneda S. Modeling of membrane-aerated biofilm: Effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 37: 98-107.

[19] Anthonisen A, Loehr R, Prakasam T, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. Journal of Water Pollution Control Fed, 1976, 48: 835-852.

[20] Bernhard W, Wolfgang R. The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater [J]. Water Research, 2003, 37: 1100-1110.

[21] Cheewala S H, Pole R K, Annachhatre A P. Nitrification modelling in biofilms under inhibitory conditions [J]. Water Research, 2004, 38: 3179-3188.

[22] 马军, 邱立平. 曝气生物滤池中的亚硝酸盐积累及其影响因子 [J]. 环境科学, 2003, 24(1): 84-90.

[23] 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. 36-39.

[24] 于德爽, 彭永臻, 宋学起, 等. 含海水污水的短程硝化反硝化 [J]. 环境科学, 2003, 24(3): 50-55.

[25] Musvoto E, Wentzel M, Ekama G. Integrated chemical-physical processes modeling-II Simulating aeration treatment of an organic digester supernatants [J]. Water Research, 2000, 34(6): 1868-1880.