

# 移动床生物膜反应器同步硝化反硝化脱氮特性研究

张永祥, 魏海娟, 施同平, 张 璨, 田 森  
(北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 为了研究同步硝化反硝化过程中的脱氮特性, 采用移动床生物膜系统, 在 C/N 比为 12 的条件下, 分析了单个代表性周期内同步硝化反硝化过程中三氮和有机物降解规律, 并研究了各技术参数对同步硝化反硝化脱氮性能的影响. 结果表明, 在移动床生物膜中实现了同步硝化反硝化现象, 脱氮效率达到 90%; 考察了反应过程中  $\rho(\text{DO})$ 、氧化还原电位  $V(\text{ORP})$ 、pH 值和碱度等技术参数的变化规律, 建立了这些参数与同步硝化反硝化中各污染物指标间的关系. 同时对比研究了理论碱度和试验过程中实际碱度间的关系, 发现在移动床生物膜反应器中, 同步反硝化作用产生的碱度可以补充硝化作用消耗的碱度, 反应过程中不必再补充碱度.

**关键词:** 移动床生物膜系统; 同步硝化反硝化; 脱氮; 碱度

**中图分类号:** X 703

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0254-0037(2008)12-1320-06

传统脱氮理论认为, 硝化反应在有氧条件下发生, 反硝化反应在缺氧条件时发生, 因此传统脱氮工艺将硝化和反硝化反应分别隔离在 2 个反应器中进行, 或者在时间或空间上造成交替好氧或缺氧环境的同一反应器中进行. 随着有氧条件下的总氮的非同化减少现象的发现<sup>[1-5]</sup>, 同步硝化反硝化技术逐渐引起了水处理工作者的青睐. 与传统的脱氮处理工艺相比, 同步硝化反硝化工艺具有简化反应器、节约能耗、无需污泥和混合液回流等优点<sup>[6-10]</sup>. 本文着重研究移动床生物膜反应器的  $\rho(\text{DO})$ 、 $V(\text{ORP})$ 、pH 值和碱度在同步硝化反硝化脱氮过程中的变化规律, 以期为进一步探索同步硝化反硝化技术提供一定的理论基础.

## 1 试验部分

### 1.1 实验装置

移动床生物膜反应器由有机玻璃制成, 反应器主体部分由反应区、沉淀区和曝气装置组成, 直径 20 cm, 总高 50 cm, 总容积为 15 L, 反应区容积 12 L, 沉淀区容积 3 L, 实验装置图如图 1 所示. 反应器内置大连宇都 BioMTM 微生物膜载体, 空气压缩机供氧, 用曝气砂头曝气, 采用蠕动泵控制进水流量. 当废水通过载体移动床时, 水流和气流带动载体填料在反应器内紊动, 在曝气管周围, 水、气和悬浮填料呈现漩流状态, 出气孔上方的空气推动填料和水流快速上升, 并将上方的填料推向周围区域, 随着填料体积的增多, 部分填料被推向反应器底部, 参与下一次循环, 如此往复循环, 使反应器中水质更趋于均匀, 传质效率高.

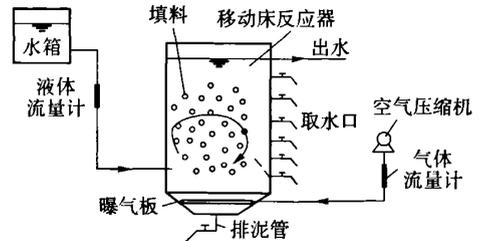


图 1 移动床生物反应器装置示意  
Fig. 1 Schematic diagram of moving-bed biofilm reactor

收稿日期: 2008-09-01.

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372113).

作者简介: 张永祥(1962-), 男, 黑龙江绥化人, 教授.

## 1.2 实验材料

### 1.2.1 载体

采用宇都 BioMTM 微生物膜载体, 它是一种新型悬浮填料, 具有密度小、耐冲刷、抗磨损、节省能耗、理化稳定性高等特点. 该填料采用生物酶的促进配方将高分子材料进行改性, 提高了酶的生物催化作用, 比表面积较大, 使得生物挂膜容易, 生物膜附着力强, 固着活性微生物量大, 生物活性高, 亲水性好, 生化处理效率高. 填料为短管状, 内设交叉面支撑, 外有鱼鳍状沟棱. 载体各个技术参数如表 1 所示.

表 1 BioMTM 载体的主要技术参数

Table 1 Technical parameters of BioMTM carrier

高/ mm	直径/ mm	厚度/ mm	翼片高/ mm	$\rho$ / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	孔隙率/ %	比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ )	总比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ )
7	10	0.7	1.0	0.96~0.99	84	614	1 100

### 1.2.2 废水水质

实验水质采用在实际生活污水中投加葡萄糖配制而成, 实际生活污水取自北京某高校家属区化粪池, 其水质状况如表 2 所示.

表 2 实际生活污水水质指标

Table 2 Water-quality index of waste water

指标	pH	$\rho(\text{COD})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{BOD}_5)$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{TN})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
波动范围	7.2~8.0	200~300	90~200	60~100	0.42~1.50	80~110

从表 2 中可以看出, 实际生活污水中, 进水氨氮质量浓度比普通的生活污水要高(大多数生活污水的氨氮质量浓度约为 50 mg/L), 这使得原水的 C/N 比较低, 平均为 3.0, 试验通过投加葡萄糖为碳源, 调整 C/N 比为 12 左右.

## 1.3 试验运行方式

试验采用序批式运行方式, 运行周期为 12 h, 进水 10 min, 曝气 11 h, 沉淀 40 min, 排水 10 min. 检测  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  采用纳氏试剂法; 检测  $\text{NO}_2^--\text{N}$  采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; 检测  $\text{NO}_3^--\text{N}$  采用麝香草酚分光光度法; COD 采用 5B-3(B)COD 多元测速仪; TN 采用碱性过硫酸钾紫外分光光度计法; DO 采用 HI2400P 型 DO 测定仪; 检测 pH 值采用 55500-10 型 pH 计; 检测碱度采用 COM-300 型自动电位滴定仪.

## 2 结果与分析

### 2.1 反应器同步硝化反硝化脱氮效果

实验考察了稳定运行阶段反应器通过同步硝化反硝化技术对 TN 去除的效果. 实验过程中反应器内填料填充率为 53%, 温度为室温(25℃)左右, pH 为 7.0~8.5,  $\rho(\text{DO})$  为 3.5 mg/L 左右, 反应器每天运行 2 个周期, 每隔 1 个周期取样检测进水和出水  $\rho(\text{TN})$ , 图 2 为稳定运行第 43 个周期到 95 个周期之间的 TN 去除情况.

从图 2 中可以看出, 考察阶段进出水  $\rho(\text{TN})$  均比较稳定. 进水  $\rho(\text{TN})$  为 75.11~90.84 mg/L, 而出水  $\rho(\text{TN})$  大多在 15 mg/L 以下, 平均进水浓度为 82.22 mg/L, 此阶段 TN 去除率均高于 80%, 平均去除率为 84.44%, 最高达 90.14%, 在好氧条件下取得了较好的 TN 去除效果. 为了进一步研究脱氮机理, 有必要对单个周期内各参数的变化规律进行考察.

## 2.2 单个典型曝气周期内反应器同步硝化反硝化脱氮特征

实验控制反应器内填料填充率为 53%，温度为 25℃ 左右，pH 为 7.0~8.5， $\rho(\text{DO})$  为 3.5 mg/L 左右，每周期 12 h，待反应器系统稳定后，随机抽取单个周期，每隔 1 h 取样一次，对始终曝气的 11 h 取样，分析其中  $\rho(\text{COD})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$  和  $\rho(\text{TN})$  的变化情况，单个代表性周期内的变化结果如图 3 所示。

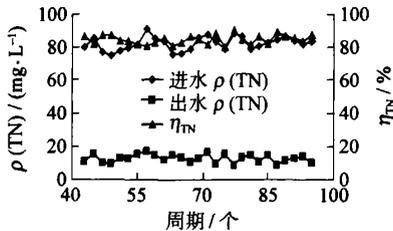


图 2 TN 去除效果随周期变化曲线

Fig.2 The change curve of TN removal result vs. periodicity

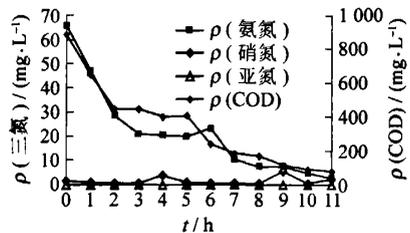


图 3 单个代表性周期  $\rho$ (三氮)和  $\rho$ (COD)变化曲线

Fig.3 Track curve of  $\rho$ (triple-nitrogen) and  $\rho$ (COD) vs. time

移动床生物膜反应器具有很好的有机物降解能力。在移动床生物反应器中，开始曝气 2 h 内，反应器中的  $\rho(\text{COD})$  迅速由初始的 884.9 mg/L 下降到 447 mg/L，经过 11 h 的降解， $\rho(\text{COD})$  降为 73.74 mg/L，去除率高达 92%，说明附着在载体上的微生物在降解初期具有较强的吸附有机物的能力，进水有机物在短时间内被迅速去除主要是由于生物膜(填料)对有机碳源具有良好的吸附性能。同时在曝气 2 h 内，硝化反应的进行使  $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$  下降也较快，氨氮去除了近 60%，11 h 后  $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$  几乎为零；从图 3 可以看出，在 11 h 的曝气过程当中，几乎检测不到亚硝酸盐氮，而且  $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$  也一直保持在 5 mg/L 以下，曝气结束时检测  $\rho(\text{TN})$  为 5.49 mg/L，好氧条件下总氮的去除率  $\eta_{\text{TN}}$  为 89.93%。而从图 4 中可以看出，好氧状态下总氮的亏损在整个曝气过程中一直发生，随着反应的进行，附着在载体上的硝化细菌将污水中氨氮转化为亚硝态氮和硝态氮，然后反硝化细菌再进行反硝化脱氮，将亚硝态氮和硝态氮迅速转化为气体从反应器中逸出。在同一好氧移动床生物反应器中，实现了污水的有机物氧化、硝化和反硝化 3 个过程的同时发生。在这一阶段既发生了好氧硝化也发生了好氧反硝化(即同步硝化反硝化)，并且取得了较好的总氮去除效果。

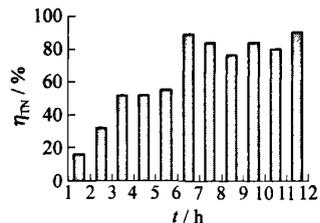


图 4 单个周期内  $\eta_{\text{TN}}$  随时间变化

Fig.4 Track curve of  $\eta_{\text{TN}}$  vs. time

## 2.3 $V(\text{ORP})/\rho(\text{DO})$ 变化规律

系统曝气量一直维持初始状态不变。但从图 3 可见，在反应初始 2 h， $\rho(\text{DO})$  不断大幅度降低，主要是由于在去除有机物过程中，COD 的降解和硝化作用的顺利进行均需大量的氧提供电子供体；同时，由于系统中硝化细菌等为了获得足够的能量用于生长，氧化分解了大量的  $\text{NH}_4^+$  等还原态污染物，导致  $V(\text{ORP})$  迅速上升；2 h 后，COD 进入缓慢降解阶段，大量的  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_2^-$  已经被转化，因此氧利用率减小，导致  $\rho(\text{DO})$  有小的跃升，此时还原态污染物被氧化分解出现了平台，从图 5 也看出，此时 TN 去除率曲线也趋于平缓。从第 5 h 开始，由于附着在载体上的生物膜具有一定的储碳能力，此时储存碳源开始降解，导致  $\rho(\text{DO})$  开始下降，同时又为反硝化提供碳源，脱氮效率再次增加。从 7 h 开始， $\rho(\text{DO})$  开始跃升，再次引起  $V(\text{ORP})$  跃升，而系统中有机物已经处于难降解状态，随后的降解速率很小，因此， $V(\text{ORP})$  的跃升可以指示有机物降解已完成，此后， $\eta_{\text{TN}}$  也不再增加，指示反硝化结束。

### 2.4 碱度/pH 对总氮去除的影响

酸碱度是影响废水生物脱氮工艺运行的重要因素之一。大量研究表明, 氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的适宜 pH 分别为 7.0~8.0 和 6.0~7.5, 当 pH 低于 6.0 或高于 9.6 时, 硝化反应停止。反硝化菌最适的 pH 为 7.0~8.5, 在这个 pH 的条件下反硝化速率最高。硝化反应是一个产酸的过程, 而反硝化是一个产碱的过程, 反硝化过程产生的碱度能适当地补充硝化过程消耗的碱度, 可以适当地调节 pH 值。但是, 传统的生物脱氮工艺中, 硝化反应和反硝化反应分别在 2 个反应器(区)完成, 为了维持硝化阶段消耗碱度对反应效果的影响, 一般都需要外加一定的碱度<sup>[11]</sup>, 提高了处理费用。同步硝化反硝化工艺将硝化反应和反硝化反应置于同一反应器中进行, 从碱度和 pH 两个参数上来说具有一定的互补和缓冲作用。为了考察移动床反应器系统同步硝化反硝化中碱度、pH 和 TN 去除率之间的关系, 试验每隔 1 h 取样一次, 对曝气的 11 h 进行取样分析, 分析其中 pH、碱度和 TN 的变化情况, 单个代表性周期内的变化结果如图 6 所示。

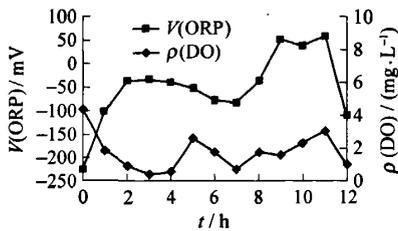


图 5 单个周期内  $\rho(\text{DD})/V(\text{ORP})$  随时间变化曲线  
Fig.5 Track curve of  $\rho(\text{DD})/V(\text{ORP})$  vs. time

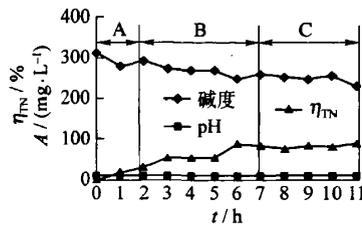
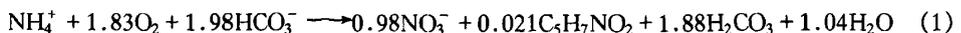


图 6 单个周期内碱度 A/pH、 $\eta_{\text{TN}}$  随时间变化曲线  
Fig.6 Track curve of alkalinity A/pH and  $\eta_{\text{TN}}$  vs. time

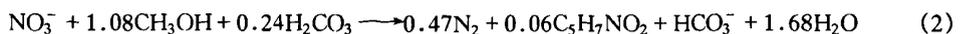
硝化过程中 pH 的变化是曝气吹脱  $\text{CO}_2$  和硝化消耗  $\text{HCO}_3^-$  2 个因素共同作用的结果。从图 6 可以看出, 在 11 h 的好氧反应历程中, 根据 pH 值的变化可以分为 3 个阶段。在 A 段, 反应初始的前 2 h 阶段, 异养菌对有机底物的分解代谢和合成代谢最终都形成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  溶解在水中导致 pH 由初始的 7.45 下降到 6.86, 已经无法满足硝化反应顺利进行所需的 pH 值; 碱度也相应的有所减小, 由初始的 314 mg/L 下降到 291 mg/L, 总氮去除率也仅有 31%, 这是由于初始 2 h 内, 系统在自养硝化菌的作用下, 将大部分氨氮先转化为亚态氮, 又在亚硝化菌作用下迅速地将亚态氮转化为硝态氮, 消耗碱度, 使得碱度有所减小。然而, 从图 5 中还可以看出, 在此过程中亚态氮和硝态氮均没有积累, 直接被异养菌将其转化为气态氮逸出, 虽然有部分碱度产生, 但碱度的生成值和硝化作用的消耗值相比仍处于劣势。在 B 段, 随着反应硝化作用电子供体的减小, 反硝化作用逐渐占据了优势, TN 去除率逐渐增大到 88% 左右, 碱度生成值补充了碱度消耗值, 从第 2 h 后, 系统 pH 值有所回升, 由 6.86 增大到 8.08, 可以满足硝化细菌和反硝化细菌对 pH 的要求, 同时碱度减小幅度变小, 指示氨氮降解基本结束。C 段开始, 由于系统中作为电子供体的氨氮逐渐被降解, 其浓度已经降至 10 mg/L 以下, 导致系统中进行反硝化作用的电子受体亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的缺乏, 反硝化速率减缓, pH 出现一个转折点, TN 去除率和碱度变化均趋于平缓。

### 2.5 碱度的影响

从化学计量学角度分析, 依据硝化过程中  $\text{NH}_4^+ -\text{N}$  耗于异化和同化合成的经典公式<sup>[12]</sup>



通过计算表明, 每去除 1 g  $\text{NH}_3 -\text{N}$ , 约减少 7.14 g 碱度(按  $\text{CaCO}_3$ )计; 在反硝化过程中采用包括细胞合成的经典公式<sup>[10]</sup>



计算得知, 每 1 g  $\text{NO}_3^- -\text{N}$  被反硝化, 产生 3.57 g 碱度。同步硝化反硝化时, 反硝化反应产生的碱度将随时补充硝化反应消耗的碱度。一般污水对硝化反应来说, 碱度往往是不充足的, 如不补充碱度, 就会使 pH 急剧降低, 影响氨氮的硝化程度。采用同步硝化反硝化脱氮是较为理想的选择。反硝化工艺可使硝化过程

耗去的碱度约有一半得以恢复,尤其是对碱度低于 200 mg/L(CaCO<sub>3</sub> 计)的废水,反硝化产生的碱度可减少或免除为控制 pH 而投加的碱量. 试验对单个周期内的实际碱度进行了检测,同时,根据式(1)、(2)对理论碱度进行计算,结果如图 7 所示.

反应系统中实际初始碱度值为 314 mg/L,从理论上讲,如果没有同时硝化反硝化现象的发生,系统内 314 mg/L 的碱度在反应初始 3 h 内就消耗殆尽,但是,从实际碱度曲线中可以看出,系统内的碱度变化幅度很小,在 3 h 内只减小了 41 mg/L,究其原因系统是发生硝化作用的同时也发生了反硝化作用,反硝化反应产生了一定的碱度,对硝化作用消耗的碱度进行了一定程度的补充,在随后的 9 h 中,由于硝化反应和反硝化反应的同时进行,在整个周期内,随着 TN 去除率的提高,碱度的变化幅度很小,碱度值均在 200 mg/L 以上,系统中碱度充足,不需要外投. 图 7 说明了系统中存在有同步硝化反硝化现象.

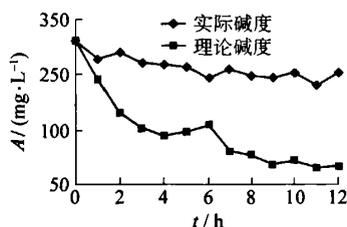


图 7 单个周期内实际碱度与理论碱度随时间变化曲线

Fig. 7 Track curve of actual alkalinity and theoretical alkalinity vs. time

### 3 结论

1) 通过对移动床生物膜系统中单个代表性周期内三氮和有机物降解过程的研究,得出了  $\rho(\text{DO})$ 、 $V(\text{ORP})$ 、pH 及碱度等参数的变化规律,建立了这些参数与同步硝化反硝化中各污染物指标间的关系,为进一步探索同步硝化反硝化技术提供了一定的理论基础.

2) 本试验中,系统发生了良好的同步硝化反硝化现象,COD、氨氮和 TN 的去除率分别达到了 92%、97%、90%,出水  $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  低于 2 mg/L,出水  $\rho(\text{TN})$  低于 10 mg/L.

3) 通过对比研究模拟碱度和试验过程中实际碱度间的关系,结果表明,在移动床生物膜反应器中,同步反硝化作用产生的碱度可以补充硝化作用消耗的碱度,反应过程中不必再补充碱度.

### 参考文献:

- [1] MATSUZAKA E, NOMURA N, TOSHIKI N K, et al. A simple screening procedure for heterotrophic nitrifying bacteria with oxygen-tolerant denitrification activity[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003, 95(4): 409-411.
- [2] JOO H S, HIRAI M, SHODA M. Characteristics of ammonium removal by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by *Alcaligenes faecalis* No. 4[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(2): 184-191.
- [3] JOONG K K, KYOUNG J P, KYOUNG S C, et al. Aerobic nitrification-denitrification by heterotrophic *Bacillus* strains[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(17): 1897-1906.
- [4] JOO H S, HIRAI M, SHODA M. Piggery wastewater treatment using *Alcaligenes faecalis* strain No. 4 with heterotrophic nitrification and aerobic denitrification[J]. Water Research, 2006, 40(16): 3029-3036.
- [5] 李军, 王淑莹, 赫俊国. 过量储存——SND 作用脱氮特性及机理研究[J]. 北京工业大学学报, 2002, 28(2): 184-188. LI Jun, WANG Shu-ying, HE Jun-guo. Study of characteristics and mechanism of nitrogen removal by over-storage-simultaneous nitrification and denitrification[J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 2002, 28(2): 184-188. (in Chinese)
- [6] 杨青, 刘遂庆, 甘树应. Carrousel 氧化沟中的同时硝化/反硝化(SND)现象研究[J]. 环境科学, 2002, 23(增刊): 40-43. YANG Qing, LIU Sui-qing, GAN Shu-ying. Study on simultaneous nitrification and denitrification (SND) in carrousel oxidation ditch[J]. Environmental Science, 2002, 23(supp): 40-43. (in Chinese)
- [7] 高守有, 彭永臻, 王淑莹, 等. Orbal 氧化沟生物脱氮的中试研究[J]. 中国给水排水, 2005, 21(8): 5-9. GAO Shou-you, PENG Yong-zhen, WANG Shu-ying, et al. Pilot study on orbal oxidation ditch for biological nitrogen removal[J]. China Water Wastewater, 2005, 21(8): 5-9. (in Chinese)
- [8] 张龙, 肖文德, 李伟, 等. SBR 系统中同时硝化反硝化生物脱氮研究[J]. 环境工程, 2005, 23(4): 29-32.

- ZHANG Long, XIAO Wen-de, LI Wei, et al. Research on simultaneous nitrification and denitrification in SBR system[J]. Environmental Engineering, 2005, 23(4): 29-32. (in Chinese)
- [9] 张可方, 张朝升, 方茜, 等. 序批式生物膜法的脱氮除磷功效研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(3): 77-79.
- ZHANG Ke-fang, ZHANG Chao-sheng, FANG Qian, et al. Study on efficiency of nitrogen and phosphorus removal by SBBR process[J]. China Water Wastewater, 2006, 22(3): 77-79. (in Chinese)
- [10] 刘宇航, 陆晓中, 赵明, 等. 新型填料 PVF 的制备及其同时硝化反硝化反应的研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(8): 26-29.
- LIU Yu-hang, LU Xiao-zhong, ZHAO Ming, et al. Preparation of new filler PVF and ITS performance of simultaneous nitrification and denitrification[J]. Technology of Water Treatment, 2006, 32(8): 26-29. (in Chinese)
- [11] 张子健, 王舜和, 王建龙, 等. 利用碱度控制 SBR 中短程硝化反应的进程[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2008, 48(9): 1475-1478.
- ZHANG Zi-jian, WANG Shun-he, WANG Jian-long, et al. Effect of alkalinity on the  $[\text{NH}_4^+ \text{-N}]$  ratio during partial nitrification in a sequencing batch reactor[J]. J Tsinghua Univ (Sci & Teth), 2008, 48(9): 1475-1478. (in Chinese)
- [12] 徐亚同. 废水中氮磷的处理[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1996: 30-43.

## Denitrifying Characters Study Using Simutaneous Nitrification and Denitrification in Moving-bed Biofilm Reactor

ZHANG Yong-xiang, WEI Hai-juan, SHI Tong-ping, ZHANG Can, TIAN Miao  
(College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** The preent arttile aims to study the denitrifying alaracter of simultaneous nitrification and denitrification (SND). Under the condition that C/N ratio was 12, this paper analyzed the regularities of triple-nitrogen and organic matter degradation in the process of simultaneous nitrification and denitrification during a single representative period, and studied the effect of technical parameters on the performance of denitrification in moving-bed biofilm reactor (MBBR). The results show that the phenomenon of simultaneous nitrification and denitrification take place in the moving-bed biofilm reactor (MBBR), denitrification effect is excellent, and the removal efficiency of TN is 90%. The change law of  $\rho(\text{DO})$ , oxidation-reduction potential (ORP), pH and alkalinity during the reaction course were investigated, and the relationship between the parameters and contaminants was established. Meanwhile, the thesis studied comparatively the relation between simulation alkalinity and practical alkalinity during experiment. The results show that, in the moving-bed biofilm reactor (MBBR), alkalinity which is produced by effect of simultaneous denitrification can supplement consumptive alkalinity of nitrification, and therefore alkalinity needn't to be supplemented in the process.

**Key words:** moving-bed biofilm system; simultaneous nitrification and denitrification; denitrifying; alkalinity

(责任编辑 张士瑛)