

快速启动短程硝化过程起始 pH 值对 亚硝酸盐积累的影响

王淑莹, 李 论, 李凌云, 顾升波, 杨 庆

(北京工业大学 环境与能源工程学院 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: 为利用实际生活污水快速启动短程硝化, 试验采用 3 个 SBR 装置在温度为 25 °C、 $\rho_{\text{D}_0} = 2 \text{ mg/L}$ 、曝气时间分别为 $T/2$ 、 $3T/4$ 、 $7T/8$ (T 为从曝气开始到“氨谷”出现的时间) 时考察亚硝酸盐积累的情况. 运行 12 个周期后, 3 个反应器中的亚硝酸盐积累率分别为 5%、2%、5%. 反应器混合液初始 pH 值从小于 7.5 水平调节到 7.7~8.0, 稳定运行几个周期后发现, 亚硝酸盐积累率分别提高到了 50%、47%、70%, 曝气时间为 $7T/8$ 时的反应器中的亚硝酸盐积累率上升速率最快, 成功启动短程硝化. 结果表明, 在适当的曝气时间下, 利用反应体系内 pH 对硝化菌群结构的影响及 FA 对硝酸菌的抑制作用可以提高亚硝酸盐积累率, 快速启动短程硝化.

关键词: 序批式活性污泥法; 快速启动; 短程硝化; 游离氨

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2011)07-1067-06

短程硝化反硝化生物脱氮工艺与传统的生物脱氮工艺的根本不同在于它在硝化阶段只将氨氮氧化为亚硝酸盐氮, 造成亚硝酸盐的积累, 然后直接进入反硝化阶段. 在曝气阶段可以节省 25% 因曝气而消耗的能源, 在反硝化阶段可以节省 40% 的有机碳源, 同时可以减少污泥产量和占地面积^[1-2]. 短程硝化反硝化工艺是目前生物脱氮领域的研究热点, 各国学者做了大量研究, 并开发出了许多污水脱氮新工艺, 如 Sharon、Oland、Canon、Anammox 工艺^[3-6]等.

在硝化过程中, 氨氧化菌 (AOB) 的活性高于亚硝酸氧化菌 (NOB) 的活性时可以使亚硝酸盐积累. pH、温度、溶解氧、 CO_2 和重金属等因素都可以影响亚硝酸盐的形成^[7]. 彭永臻等^[8]将供气量作为控制参数, 使反应器中的 ρ_{D_0} 平均为 0.32 mg/L, 运行 3 个星期后亚硝态氮积累率达到了 92.4%. 高大文等^[9]通过控制 pH 实现了短程硝化反硝化, 经过 25 d 的运行, 亚硝态氮积累率达到了 90% 以上, 并探讨了 pH 影响短程硝化的机理.

本研究旨在一定的温度、溶解氧等条件下, 控制合适的曝气时间及 pH 值, 使反应器内亚硝酸盐积累率上升, 逐渐淘汰 NOB, 使 AOB 成为优势菌种. 通过过程控制在 SBR 中利用实际生活污水快速启动短程硝化反硝化.

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

本试验采用 3 个同样的 SBR 反应器, 由有机玻璃制成, 如图 1 所示, 有效容积为 12 L, 上部为圆柱形, 底部呈圆锥体, 在反应器壁上的垂直方向设置一排间距为 10 cm 的取样口, 用以取样和排水, 底部设有排

收稿日期: 2009-06-01.

基金项目: “城市水资源与水环境国家重点实验室” 开放研究项目 (QAK200802); 北京市高校人才强教计划资助项目; 北京工业大学研究生科技基金 (ykj-2009-2772).

作者简介: 王淑莹 (1953—), 女, 黑龙江肇源人, 教授, 博士生导师.

泥管,以黏砂块作为微孔曝气器,采用鼓风曝气,采用转子流量计调节曝气量,由温度控制仪控制反应器内温度,温度传感器在线监测反应器内水温的变化,Multi340i型便携式多功能pH值、DO测定仪在线测定反应过程中的pH值和 ρ_{DO} .

1.2 试验用水水质

试验所用废水取自北京工业大学教工区生活中的实际生活污水. 原水 $\rho_{COD} = 127.8 \sim 279.7 \text{ mg/L}$,
 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 44 \sim 65 \text{ mg/L}$, $\rho_{BOD_5} = 105 \sim 150 \text{ mg/L}$,
 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 0.04 \sim 0.42 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 0.06 \sim 0.15 \text{ mg/L}$. 反应器中首先进行硝化反应,然后在缺氧状态下进行反硝化. 3个反应器中的停曝气时间都控制在“氨谷”出现之前,但每个反应器停曝气的时间按梯度有所不同.

COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和混合液悬浮固体(MLSS)质量浓度等的分析方法均按照国家环保总局发布的标准方法^[10],见表1. 文中给出的试验结果都是经过几个周期试验得出的重现性很好的试验数据.

表1 分析项目和分析方法

Table 1 Analysis items and analysis method

分析项目	分析方法	分析项目	分析方法
ρ_{COD}	重铬酸钾快速测定法	ρ_{MLSS}	滤纸称重法
$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	纳氏试剂分光光度法	污泥沉降比	100 mL量筒静沉法
$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$	N-(1-萘基)-乙二胺光度法	pH, 温度	Multi340i
$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$	麝香草酚分光光度法	ρ_{DO}	Multi340i

1.3 试验方法

将一定量污泥混匀均分到3个反应器中,起始污泥质量浓度为2800 mg/L,并给反应器编号为1#、2#、3#. 反应器内温度保持在25℃, ρ_{DO} 保持在2 mg/L. 运行3个反应器,观察每个反应器中氨谷出现的时间,试验结果为每个反应器中氨谷出现的时间大致相同,从曝气开始到氨谷出现大约需要560 min. 此后运行时,1#反应器的曝气时间为280 min,提前 $T/2$ (T 为从曝气开始到氨谷出现的时间)停曝气;2#反应器的曝气时间为420 min,提前 $T/4$ 停曝气;3#反应器的曝气时间为490 min,提前 $T/8$ 停曝气. 运行几个周期后再校准氨谷出现时间,3个反应器曝气时间依然按照提前 $T/2$ 、提前 $T/4$ 、提前 $T/8$ 停曝气,考察在运行同样的周期后,3个反应器中亚硝酸盐积累的快慢. 在每个反应周期结束时,通过洗泥来去除反应器内剩余的氨氮,以保证下一个周期运行时的起始条件是相同的.

2 结果与分析

2.1 试验结果

1#反应器中反应起始pH值为7.21,曝气时间为280 min,结束曝气时 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 从43.71 mg/L下降到25.36 mg/L, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 0.085 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 12.125 \text{ mg/L}$,见图2. 2#反应器中反应起始pH值为7.4,曝气时间为415 min,结束曝气时, $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 从45.241 mg/L下降到19.246 mg/L, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 0.356 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 21.827 \text{ mg/L}$,见图3. 3#反应器中反应起始pH值为7.31,曝气时间为480 min,

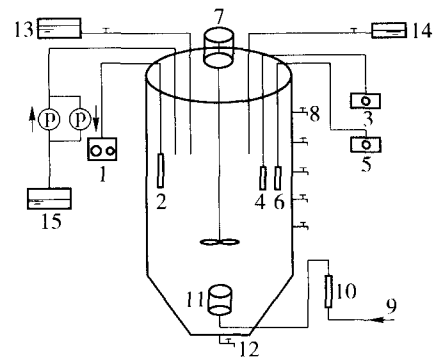


图1 SBR试验系统与控制示意

Fig. 1 The schematic diagram of experimental system and control equipments in SBR process

结束曝气时, $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 从 42.183 mg/L 下降到 13.13 mg/L, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 0.221 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 23.397 \text{ mg/L}$, 见图 4.

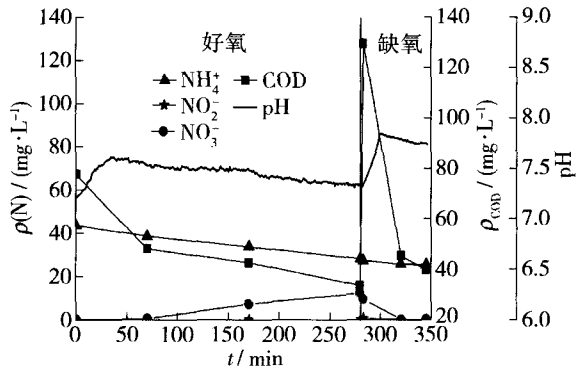


图 2 1#反应器内 1 个周期中 $\rho(\text{N})$ 、 ρ_{COD} 和 pH 值
Fig. 2 Concentration of nitrogen and COD and pH value of a cycle for the first reactor

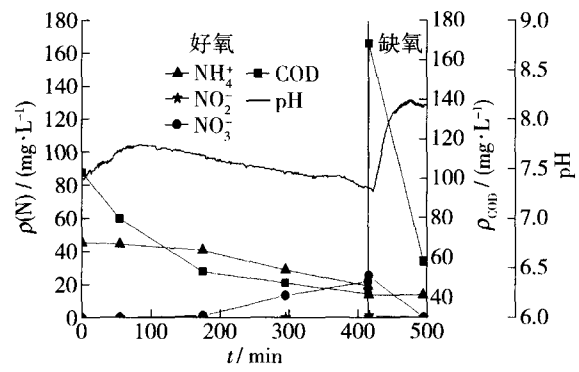


图 3 2#反应器内 1 个周期中 $\rho(\text{N})$ 、 ρ_{COD} 和 pH 值
Fig. 3 Concentration of nitrogen and COD and pH value of a cycle for the second reactor

1#、2#、3#反应器运行的前 12 周期, ρ_{DO} 保持在 2 mg/L, 温度控制在 25℃, 采用先好氧后缺氧的运行方式, 不调节进水 pH 值, 如图 5 所示. 1#、2#、3#反应器中混合液中的初始 pH 值在 7.3 ~ 7.6, 大多处于 7.5 以下. 1#反应器中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率在 5% 以下, 2#反应器的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率在 2% 以下, 3#反应器的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率在 3% 以下. 3 个反应器中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累率很低. 1#、2#、3#反应器中的比氨氧化速率有减小的趋势, 这段期间出水 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 多数在 25 mg/L 以下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率也比较高, 在 60% 以上, 这是由于排泥量少, 硝化菌 (AOB 和 NOB) 的流失较少, 硝化比较完全, 1#、2#、3#反应器中 3#反应器的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率较高且稳定, 分析原因是曝气时间充分, 硝化反应进行得比较完全, 见图 6. 在这 12 周期的运行中可以看出, 虽然进行了提前停曝气的对比试验, 但并没有出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率上升的现象.

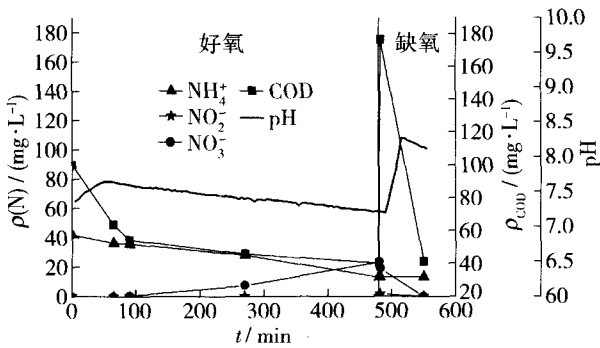


图 4 3#反应器内 1 个周期中 $\rho(\text{N})$ 、 ρ_{COD} 和 pH 值
Fig. 4 Concentration of nitrogen and COD and pH value of a cycle for the third reactor

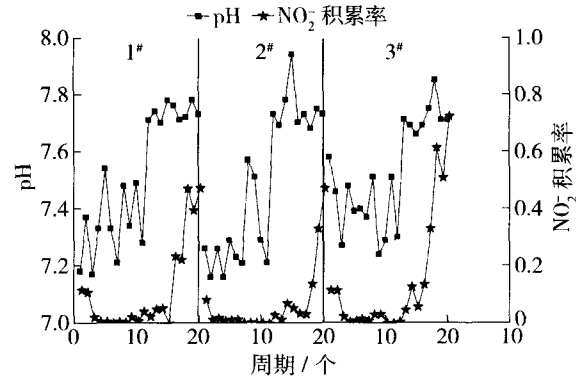


图 5 不同 pH 值下的亚硝态氮积累率
Fig. 5 Narwith different pH value

从第 13 个周期开始, 向反应器中投加 NaOH 溶液使混合液初始 pH 值在 7.7 ~ 8.0, 随着运行周期的增加, 在曝气结束时, 1#反应器中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率由 5% 逐渐上升到 50%, 2#反应器的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率由 2% 逐渐上升到 47%, 3#反应器中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率上升最快, 达到了 70% 以上. 但此时检测曝气结束时出水中 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 锐减, 见图 5. 结合图 6 可知, 3 个反应器中出水 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 有所提高, 超过了 25 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率下降. 但此时 3 个反应器中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率都有了一个突跃. 同时由图 6 还可以看出, 3 个反应器中的比氨氧化速率在调整 pH 值之后都有了明显提高, 但提高的程度有所不同. 从第 13 个周期开始, 可以明显看到: 在提前停曝气、提高起始 pH 值的情况下, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率上升, 而且由于曝气时

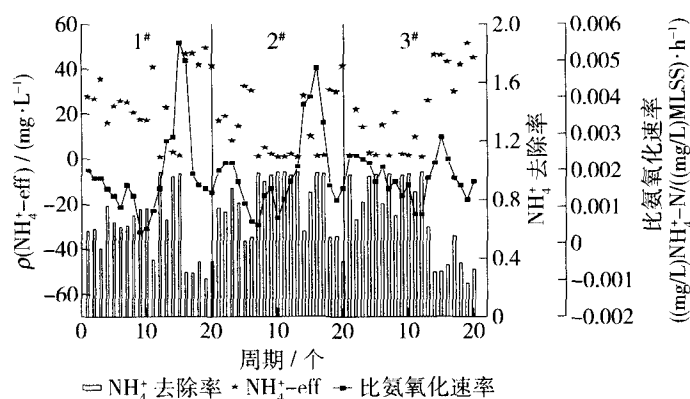


图6 3个反应器中的氨氮去除率、出水 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、比氨氧化速率

Fig. 6 Ammonia removal rate and effluent concentration of ammonia and specific ammonia oxidation rate

间的不同, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的情况也不同. 由此说明, pH 对 NOB 的抑制要大于 AOB, 因此通过控制硝化阶段的曝气时间、提高反应器中混合液的初始 pH 值, 能有效获得高的积累.

2.2 分析与讨论

2.2.1 pH 对硝化反应的影响分析

硝化反应分为 2 步^[11]:

第 1 步: 氨氮被氧化成亚硝酸盐为



第 2 步: 亚硝酸盐被氧化成硝酸盐为



AOB 是在氨氧化的过程中增殖的, 通过过程控制准确把握“氨谷”出现时间、及时停曝气, 不给 NOB 增殖的时间, 保证 AOB 充分增长. 当温度保持在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{DO}} = 2\text{ mg/L}$ 时, 拟通过提前停曝气来实现短程硝化, 经过 12 周期的运行, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 并没有积累. 因为温度控制在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, AOB 的最大比增长速率要大于 NOB 的最大比增长速率^[12], 在这个温度下有利于 AOB 的生长, ρ_{DO} 在 2 mg/L 也不抑制 AOB 的生长^[13]. AOB 生长的最佳 pH 值为 $7.0 \sim 8.5$, NOB 生长的最佳 pH 值为 $6.0 \sim 7.5$ ^[14], 而此时反应器中的起始 pH 值都在 7.5 以下, 不在抑制 NOB 生长的范围之内, 综合以上条件可以看出, AOB 在这个环境下的生长是没有优势的, 在此条件下不能通过提前停曝气来实现短程硝化.

2.2.2 FA 对硝化细菌的影响分析

pH 对短程硝化的影响目前主要有 2 个原因: 一是微生物的生长、繁殖和环境中的 pH 值密切相关, pH 值影响微生物细胞膜的通透性及其表面带电性, 因此不同的微生物有不同的最佳 pH 值范围, AOB 的生长需要高的 pH 值. 二是根据



高 pH 值下, 游离氨的形成抑制了硝化菌的活性, 游离氨 (FA) 的质量浓度^[15]为

$$\rho_{\text{FA}} = \frac{17 \times c(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \times 10^{\text{pH}}}{14 \times \left(\frac{K_b}{K_w} + 10^{\text{pH}} \right)} \quad (4)$$

式中, ρ_{FA} 为游离氨质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_b 为氨的离解常数, $K_b = 10^{-9.24}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$); K_w 为水的离解常数, $K_w = 0.69 \times 10^{-14}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$); $K_b/K_w = e^{(6.344/(273+T))}$. 由此可见, pH 值不仅对硝化菌群的生长有影响, 而且还对 ρ_{FA} 有影响, 从而影响硝化菌群的活性和结构.

FA 对 NOB 的活性抑制可以用选择性抑制机理来解释, 即硝化基质浓度超过 NOB 的转化利用阈值, 而低于 AOB 的转化利用阈值.

根据 Anthonisen 的选择性抑制学说^[16]:当 ρ_{FA} 达到 0.6 mg/L 时,几乎可以全部抑制 NOB 的活性,从而阻止亚硝态氮的继续转化,而达到 NO_2^- -N 的积累.当 $\rho_{FA} > 5$ mg/L 时,才会对 AOB 产生抑制,达到 40 mg/L 时,才会对 NO_2^- -N 的形成有所影响.

由式(4)可知,在氨氧化过程中,随着氨氮浓度的减少及 pH 值的下降, ρ_{FA} 下降.根据式(4)算出调节 pH 值前后 3 个反应器中某一周期停曝气时的 ρ_{FA} ,见图 7.不调节 pH 值时,1#、2#、3#反应器中停曝气时的 ρ_{FA} 分别为 0.42、0.26、0.14 mg/L, ρ_{FA} 均在抑制 NOB 的活性阈值范围之外,那么由此可知,在氨氧化过程中的一段时期内, ρ_{FA} 不抑制 NOB 的活性,此时 NOB 可以将 NO_2^- -N 转化成 NO_3^- -N, NO_2^- -N 积累率自然很低.调节 pH 后,1#、2#、3#反应器中停曝气时的 ρ_{FA} 分别为 1.13、0.61、0.63 mg/L, ρ_{FA} 均在抑制 NOB 的活性阈值范围之内,由此可知,在整个氨氧化过程中, ρ_{FA} 都可以抑制 NOB 的活性,阻止 NO_2^- -N 向 NO_3^- -N 的转化,所以 NO_2^- -N 积累率会明显提高.

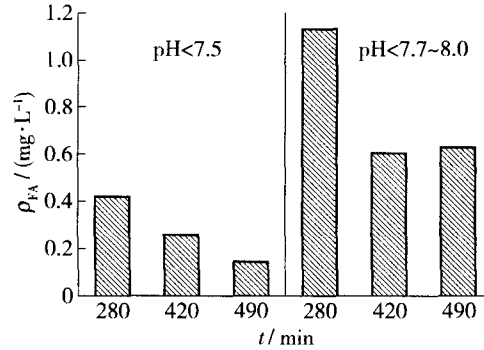


图 7 3 个反应器中的游离氨的质量浓度
Fig. 7 Concentration of free ammonia for three reactors

3 结束语

温度为 25 ℃, $\rho_{DO} = 2$ mg/L,采用 pH 值作为控制参数,利用实际生活污水在 SBR 中快速启动短程硝化.在不调节 pH 值的情况下,只依靠缩短曝气时间来提高亚硝酸盐积累率,效果甚微.调整 pH 值,使其在 7.7~8.0,对比不同的曝气时间,当曝气时间为 7T/8 时,亚硝酸盐积累率最高,达到 70% 以上.

本试验利用 pH 对硝化菌(AOB 和 NOB)的选择性抵制作用达到促进 AOB 生长淘洗 NOB 的目的. ρ_{FA} 、pH 值与 $\rho(NH_4^+-N)$ 相关,调整 pH 值后, ρ_{FA} 在抑制 NOB 的活性阈值范围之内,而不在抑制 AOB 的活性阈值范围之内.这样使得硝化阶段尽可能停留在氨氧化阶段,提高了亚硝酸盐积累率,使 AOB 成为优势菌种,实现了活性污泥中菌群的种群优化,符合 Anthonisen 的选择抑制学说.

参考文献:

- [1] 王鹏,林华东.短程硝化反硝化影响因素分析[J].工业用水与废水,2007,38(2):12-15.
WANG Peng, LIN Hua-dong. Analysis is on factors affecting short-term nitrification-denitrification[J]. Industrial Water & Wastewater, 2007, 38(2): 12-15. (in Chinese)
- [2] RUIZ G, JEISON D, CHAMY R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Water Res, 2003, 37(6): 1371-1377.
- [3] STIJN W V H, EVELINE I P V, JOSEFA L T, et al. Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process[J]. Journal of Chemical Technology Biotechnology, 2007, 82(5): 471-480.
- [4] KIM W, INGE D B, WILLY V. Oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater[J]. Wat Res, 2005, 39(18): 4512-4520.
- [5] STROUS M, FUERST J, KRAMER E, et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete[J]. Nature, 1999, 400(6743): 446-449.
- [6] STROUS M, HEIJNEN J J, KUENEN J G. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms[J]. Applied Microbial Biotechnol, 1998, 50(5): 589-596.
- [7] VEL M, VADIVEL U, JURG K, et al. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched Nitrobacter culture[J]. Water Res, 2007, 41(4): 826-834.
- [8] PENG Y Z, GAO S Y, WANG S Y, et al. Partial nitrification from domestic wastewater by aeration control at ambient temperature[J]. Chin J Chem Eng, 2007, 15(1): 115-121.

- [9] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 控制 PH 实现短程硝化反硝化生物脱氮技术[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(12): 1664-1666.
GAO Da-wen, PENG Yong-zhen, WANG Shu-ying. Nitrogen removal from waste water via shortcut nitrification-denitrification achieved by controlling pH[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2005, 37(12): 1664-1666. (in Chinese)
- [10] 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: 246-286.
- [11] 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(3): 323-329.
- [12] PENG Y Z, ZHU G B. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2006, 73(1): 15-26.
- [13] 李凌云, 彭永臻, 杨庆, 等. SBR 工艺短程硝化快速启动条件的优化[J]. 中国环境科学, 2009, 29(3): 312-317.
LI Ling-yun, PENG Yong-zhen, YANG Qing, et al. Factors optimization of rapid start-up for partial nitrification in SBR process[J]. China Environmental Science, 2009, 29(3): 312-317. (in Chinese)
- [14] 孙振世, 柯强, 陈英旭. SBR 生物脱氮机理及其影响因素[J]. 中国沼气, 2001, 19(2): 16-19.
SUN Zhen-shi, KE Qiang, CHEN Ying-xu. Mechanism of biodenitrification of SBR and Its effecting factors [J]. China Biogas, 2001, 19(2): 16-19. (in Chinese)
- [15] ABELING U, SEYFRD C F. Anaerobic - aerobic treatment of high strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite[J]. Wat Sci Tech, 1992, 26(5/6): 1007-1015.
- [16] 孙英杰, 张隽超, 胡跃城. 亚硝酸盐型硝化的控制途径[J]. 中国给水排水, 2002, 18(6): 29-31.
SUN Ying-jie, ZHANG Juan-chao, HU Yue-cheng. The approach of controlling the nitrification via nitrite pathway[J]. China Water & Wastewater, 2002, 18(6): 29-31. (in Chinese)

Effect of Initiative pH Value on Accumulation of Nitrite During the Process of Rapid Start-up of Partial Nitrification

WANG Shu-ying, LI Lun, LI Ling-yun, GU Sheng-bo, YANG Qing

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering,
College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to realize rapid start-up of partial nitrification by using real domestic wastewater, the experiment of three same sequencing batch reactors (SBR) and the temperature is 25 °C, the dissolved oxygen (DO) is 2.0 mg/L, the aerobic time is respectively $T/2$, $3T/4$, $7T/8$ (T was the time from the beginning of aerobic to the appearance of the "ammonia valley"), is conducted to investigate nitrite accumulation. The nitrite accumulation ratios (nar) were increased by 50%, 47%, 70% in the three reactors when the initiative pH value is 7.7 - 8.0, the nar increases fastest in which the aerobic time is $7/8T$, the partial nitrification is achieved. The nar can be increased by appropriate aerobic time, by the effect of the pH value on the configuration of the nitrifying bacteria and by the inhibition of NOB to free ammonia.

Key words: SBR; rapid start-up; partial nitrification; free ammonia

(责任编辑 苗艳玲)