

碱度对常低温处理生活污水亚硝化的影响

张肖静¹, 李 冬², 周利军², 程庆锋¹, 范 丹², 张 杰¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2. 北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 100124 北京)

摘 要: 为探究碱度对亚硝化过程的影响及通过碱度控制亚硝化出水比例的可行性, 在序批式反应器(SBR)内快速启动亚硝化后考察不同进水碱度和氨氮比下的氨氮转化率、氨氮氧化速率及微生物活性. 结果表明, 硝化污泥经高氨氮预驯化可以实现亚硝化的快速启动, 亚氮积累率维持在 96% 以上. 碱度不足时, 氨氮转化率与进水碱度和氨氮比成线性关系. 周期试验表明, 碱度可以指示亚氮质量浓度, 碱度小于 50 mg/L 将导致氨氮氧化停止, 比无机碳源质量摩尔浓度小于 3.0 mmol · g⁻¹ 将导致微生物数量及活性降低. 实际运行中, 可以通过碱度有效控制出水亚硝化比例.

关键词: 碱度; 碱度和氨氮比; 序批式反应器; 常低温; 生活污水; 亚硝化

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)04-0038-06

Effect of alkalinity on partial nitrification of domestic sewage at ordinary and low temperatures

ZHANG Xiaojing¹, LI Dong², ZHOU Lijun², CHENG Qingfeng¹, FAN Dan², ZHANG Jie¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, 100124 Beijing, China)

Abstract: To study the effect of alkalinity on partial nitrification(PN) and the feasibility to control the ratio of nitrite to ammonia in effluent, the PN was rapidly started-up in a sequencing batch reactor. The ammonia conversion rate, ammonia oxidation rate and the microbial activity were investigated in different ratio of the inflow alkalinity to ammonia. Results showed that the PN could be achieved quickly by pre-cultivating the sludge with high ammonia nitrogen, and over 96% nitrite accumulation rate was sustained. The rate can be controlled flexibly with the liner relationship between ammonia conversion and the ratio of alkalinity to ammonia while alkalinity is insufficient. Cycling experiments show a good indication of alkalinity on nitrite, the alkalinity less than 50 mg/L will stop the ammonia oxidation, and the inorganic carbon less than 3.0 mmol · g⁻¹ will lead to the reduction of microbial population and activity. In actual operation, the ratio of nitrite to ammonia in effluent can be effectively controlled by the alkalinity.

Key words: alkalinity; Alkalinity/ammonia; sequencing batch reactor(SBR); ordinary and low temperature; domestic sewage; partial nitrification

收稿日期: 2012-06-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878003); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0008); 北京市自然科学基金项目(8092006); 国家重大科技专项水专项(2012ZX07202-005); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)开放基金(QAK201005).

作者简介: 张肖静(1986—), 女, 博士研究生;

李 冬(1976—), 女, 博士生导师;

张 杰(1938—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

通信作者: 张 杰, 6282031@163.com.

亚硝化-厌氧氨氧化作为一种新型脱氮技术, 因其能耗少、污泥产量低等优点受到重视. 亚硝化是指通过控制某种条件将硝化反应控制在亚硝化阶段, 从而缩短反应历程, 减少 DO 的消耗. 厌氧氨氧化^[1]是在没有有机碳源的情况下, 利用完全自养的厌氧氨氧化菌, 以氨氮为电子受体, 亚氮为电子供体, 反应生成 N₂ 排放. 厌氧氨氧化要

求进水亚氮与氨氮的比例为 1.32, 因此, 亚硝化作为厌氧氨氧化的前体反应, 其出水比例的控制及稳定性至关重要。

现有研究一般通过调节 HRT 或者碱度来控制出水亚硝化比例。研究表明, HRT 与氨氮转化率具有很好的相关性。Liang Zhiwei 等^[2]在固定床生物膜反应器中通过控制 HRT 为 12 h 实现了半亚硝化, 但是该方法依赖于稳定的进水基质浓度、微生物活性及微生物数量等, 半亚硝化稳定性不强; Feng Yujou 等^[3]和 Vejmelkova D 等^[4]通过控制碱度分别在膜生物反应器 (Membrane Bioreactor, MBR) 和连续搅拌反应器 (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) 中实现了半亚硝化, 通过控制碱度实现的半亚硝化比较稳定, 受基质浓度、微生物活性等影响较小, 因此, 碱度将成为控制亚硝化比例的有效手段。现有的研究仅指明碱度对出水比例控制的有效性, 关于碱度对亚硝化过程、亚硝化稳定性及微生物活性的影响未见充分研究。另外, 碱度作为重要的无机碳源, 其改变将对完全自养的亚硝化菌 AOB 造成何种影响也值得探讨。本文旨在研究进水碱度控制亚硝化出水比例的同时, 考察碱度对常低温生活污水亚硝化过程的影响, 为半亚硝化的稳定实现提供技术支持。

1 实 验

1.1 实验装置

实验装置采用圆柱形序批式反应器 (SBR), 材料为有机玻璃。反应器内径 15 cm, 高 50 cm, 有效体积为 7 L。反应器内置搅拌器, 底部安装曝气环, 在反应器一侧等距设置 5 个取样口, 见图 1。

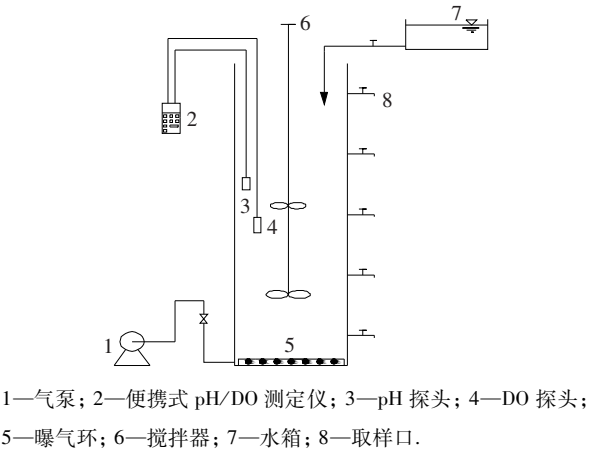


图 1 实验装置图

1.2 实验废水及接种污泥

实验废水采用实验室内处理生活污水的 A/O (厌氧/好氧) 除磷工艺二级出水, 实验期间 A/O

出水水质: 氨氮 75 mg/L 左右, COD < 50 mg/L, $\rho(\text{NO}_x^-) < 1 \text{ mg/L}$, 水温 $(15 \pm 3)^\circ\text{C}$ 。进水中添加 NaHCO_3 补充碱度。接种污泥为以 A²/O 工艺运行的某城市污水厂的回流污泥, 污泥取回后首先在高氨氮废水 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 200 mg/L 左右) 中以 SBR 方式预驯化两周, 之后接种至 SBR 反应器, 接种时 MLSS 为 7.1 g/L, MLVSS 为 5 g/L, 接种量为 4 L。

1.3 实验方法

实验包括启动 (0 ~ 30 周期)、稳定运行 (31 ~ 116 周期)、碱度影响试验 (117 ~ 209 周期) 3 部分。SBR 运行方案: 进水 5 min, 曝气 4.5 h, 沉淀 30 min, 排水 5 min, 每天运行 2 个周期。稳定运行阶段逐渐减少曝气时间, 碱度影响阶段恢复为 4.5 h, 逐渐降低进水碱度和氨氮比, 考察不同比值下的亚硝化过程。整个试验过程曝气量恒定在 0.15 ~ 0.18 L/min, 初始 DO 在 0.8 mg/L 左右。

1.4 分析项目及方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$: $\text{N} - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$ 分光光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 紫外分光光度法; 碱度: 电位滴定法; COD: 5B - 3B 型 COD 快速测定仪; MLSS: ROYCE MODEL711 快速测定仪; MLVSS: 重量法; DO、pH、T、ORP: WTW 多电极便携式测定仪。亚氮积累率、游离氨 (FA) 和游离亚硝酸 (FNA) 分别按照以下公式计算:

$$\text{亚氮积累率} = \frac{\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})}{\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) + \rho(\text{NO}_3^- - \text{N})} \times 100\%$$

$$\rho(\text{FA}) = \frac{17}{14} \times \frac{\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \times 10^{\text{pH}}}{e^{[6.344/(273+T)]} + 10^{\text{pH}}}$$

$$\rho(\text{FNA}) = \frac{47}{14} \times \frac{\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})}{e^{[-2.300/(273+T)]} \times 10^{\text{pH}}}$$

2 结果与讨论

2.1 亚硝化的快速启动

回流污泥在高氨氮中预驯化两周后接种至 SBR 反应器, 进水投加 NaHCO_3 补充碱度使碱度和氨氮比为 10, pH 和温度均不控制, 每天取第 1 个周期的进出水测定各项参数。由图 2 可知, 从接种完成开始, 硝化菌 NOB 即受到很好的抑制, 运行过程中硝氮除了在第 3 周期有升高外, 之后一直在 2 mg/L 左右, 亚氮生成量在 70 mg/L 左右, 亚氮积累率在最初的波动之后, 第 5 周期上升到 98.74%, 之后一直稳定在 96% 以上。这说明经高氨氮预驯化的污泥中 NOB 已经受到很好的抑制, 而 SBR 中较低的 DO 和适宜的碱度^[5]保证了对

NOB 的持续抑制.

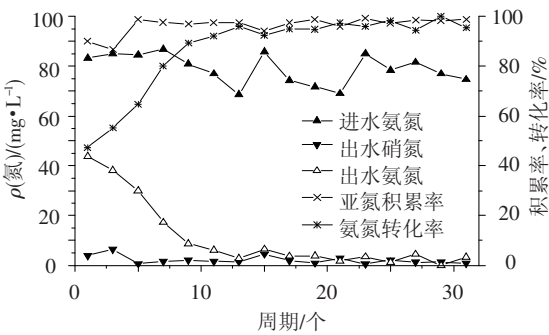


图 2 启动期间 3 氮、积累率及转化率的变化
与其他文献中的亚硝化启动时间相比(表 1),

表 1 国内外部分文献亚硝化启动时间对比

反应器	处理废水	启动方式	启动时间	亚氮积累率	文献
气提式生物膜	高氨氮配水 1 200 mg/L	加入部分亚硝化污泥	25 d	接近 100%	[6]
SBR	生活污水	高低氨氮交替	57 个周期(36 d)	接近 100%	[7]
SBR	生活污水	低氧、高氨氮	65 d	90%	[8]
固定床生物膜	人工配水	逐渐增加氨氮	30 d	85%	[2]
SBR	生活污水	(28 ± 0.5)℃实时控制	67 d	80% 以上	[9]
SBR	高氨氮 150 ~ 320 mg/L	温度(35 ± 1)℃, DO:1.0 ~ 1.6 mg/L	44 个周期(22 d)	95%	[10]
SBR	生活污水	高氨氮预驯化	14 d + 5 个周期(17 d)	96% 以上	本文

2.2 进水碱度对氨氮转化率的控制

碱度是亚硝化的重要基质,试验中逐渐减少进水碱度,分别在平均进水碱度和氨氮比为 10、7.6、6.6、5、3.6、3.0、2.4 的条件下考察氨氮转化率的变化,见图 3. 其中第 1 个比值代表碱度过量,第 2 个代表碱度充足,后 5 个代表碱度不足. 在碱度过量及充足的条件下,氨氮几乎完全被氧化为亚氮,氨氮转化率接近 100%. 当平均进水碱度和氨氮比降为 6.6 时,出水氨氮升高,在碱度不足的第 5 天迅速升高到 9.7 mg/L. 随着碱度的继续降低,出水氨氮持续升高,直至平均进水碱度和氨氮比降为 3.6 时,出水氨氮升至 36.8 mg/L,平均氨氮去除率为 51%,接近理想的厌氧氨氧化进水比例. 之后继续降低碱度和氨氮比至 2.4,氨氮去除率降为 32.8%. 在整个过程中,亚氮积累率一直稳定在 96% 左右,说明碱度的变化对亚氮积累率影响不大.

将几个碱度不足情况下的平均氨氮转化率与进水碱度和氨氮比(分别为 6.6、5.0、3.6、3.0、2.4)作图,得线性关系式 $y = 14.2018x - 0.0302$, $R^2 = 0.996$, 见图 4. 可以看出,随着进水碱度和氨氮比的减少,氨氮转化率线性降低. 在实际工程中,可以通过进水碱度和氨氮比来控制氨氮转化率,调节适宜后续反应的出水. 或者在进水碱度和氨氮比已知的情况下,估算出氨氮转化率,通过调节回流比或换水比得到理想的出水 NO_2^- 和 NH_4^+ 比.

本反应器在常低温下(15℃左右)经过两周预驯化后运行 5 个周期就实现了稳定的亚氮积累,积累率达 96% 以上,缩短了启动时间,简化了启动条件,实现了亚硝化的快速启动.

启动后反应器内 AOB 具有较好的活性,经过一周的运行,氨氮转化率从最初的 64.59% 稳定在 95% 以上,最大氨氮氧化速率达 8.33 mg/(g·h). 方士等^[11]研究表明,在最适条件下,氨氮氧化速率最高能达 8.17 mg/(g·h),这说明文中经高氨氮预驯化的污泥不仅可以快速启动亚硝化,而且具有较高的活性.

该关系式同样适用于连续流反应器,但不适用于碱度过量和碱度充足的情况,因为碱度充足的情况下,氨氮转化率接近 100%,出水氨氮已经降低到限制性基质浓度以下,即使存在足够的碱度,氨氮转化率也难以提高. 因此,该关系式可以用于碱度不足时亚硝化出水比例的控制.

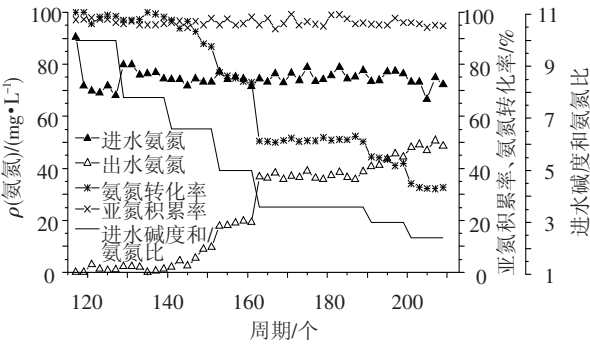


图 3 进水碱度对氨氮转化率的影响

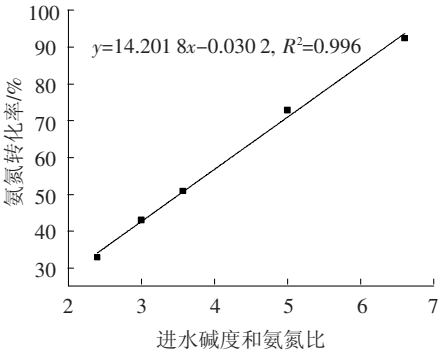


图 4 氨氮转化率与进水碱度和氨氮比的关系

2.3 单周期碱度变化分析

张子健等^[12]认为碱度过量和不足都将抑制短程硝化进程,然而从上节分析可知,3种情况下亚氮积累率变化不大,为了分析不同碱度下NOB的抑制机制,在每次改变进水碱度和氨氮比运行10~12个周期后做周期试验.选择进水碱度和氨氮比为10(碱度过量)、7.6(碱度充足)、5.0(碱度不足)3种情况进行分析.周期中碱度、氨氮、亚氮及FA、FNA的变化见图5.

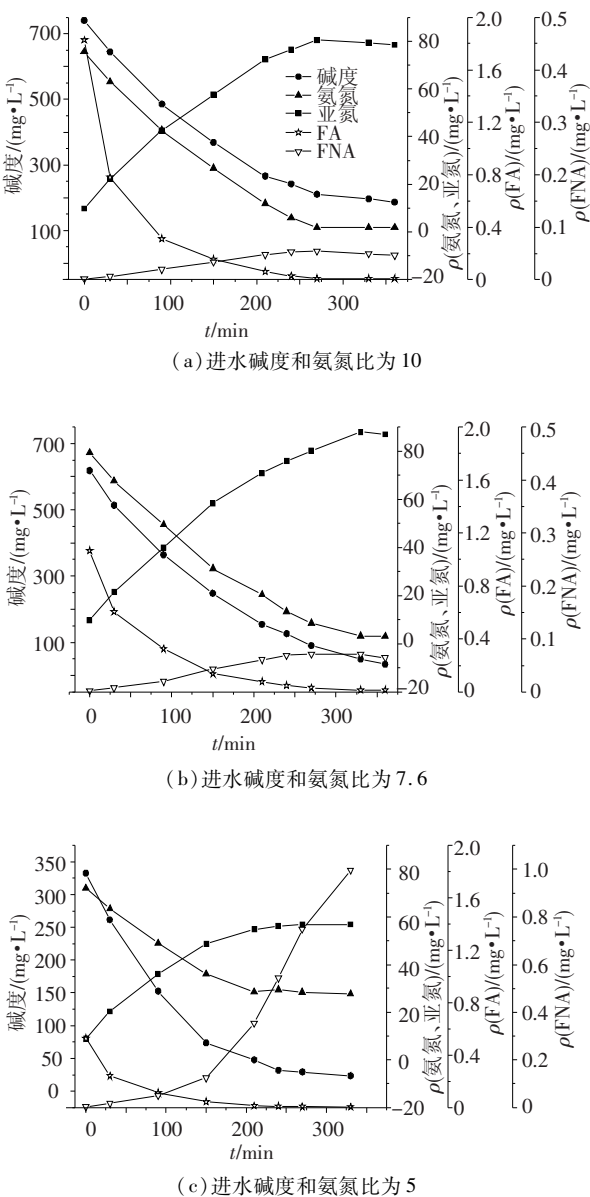


图5 不同碱度下典型周期内各参数变化

2.3.1 碱度、FA及FNA对NOB的联合抑制

比较图5(b)、(c)可知,氨氮均在碱度降为50 mg/L以下时停止氧化,说明碱度小于50 mg/L将限制AOB的活性.在图5(a)和(b)中,氨氮停止氧化后至反应结束,亚氮均有2 mg/L左右的减少,而图5(c)中,氨氮停止氧化后亚氮一直保持不变.这说明前2种情况NOB活性在周期末得到

一些恢复,而碱度不足时NOB一直被抑制.3个周期曝气量相同,周期结束时DO均升高到9.0左右,pH分别降为7.2、7.0、5.7,因此,在该反应器中起抑制作用的应该是与碱度有关的FA和FNA,FA与FNA是NOB的有效抑制剂^[13].本试验中,碱度过量周期时,随着碱度与氨氮的减少,pH与FA逐渐降低,而FNA逐渐升高,当FA在第150分钟后降低到最低抑制浓度0.1 mg/L^[13]时,FNA增加到0.034 mg/L,至周期末的0.046 mg/L,远远小于FNA对NOB的抑制浓度0.07 mg/L^[14];在碱度充足周期,FA降低到0.1 mg/L时,FNA增加到0.043 mg/L,直至周期末的0.065 mg/L,依然对NOB抑制作用不够.这是由于碱度过量及充足时,pH较高,FNA升高缓慢,难以在FA失去抑制性之后及时起到抑制作用;在碱度不足周期,初始FA在0.7 mg/L,有效抑制NOB活性,当FA降至低于0.1 mg/L时,FNA已从最初的0.004 mg/L升至0.12 mg/L,FNA开始起到抑制作用,整个周期中,FA和FNA的联合抑制使NOB被完全限制活性.因此,碱度不足更有利于亚硝化的稳定.

有研究认为,SBR中应连续投加碱度保证合适的pH,但是从本试验来说,保持pH不变无法使FNA及时升高到抑制浓度,最终将导致NOB活性的恢复.因此,在实际运行中,应优先选择碱度不足条件下的部分亚硝化,在周期初始一次性投加碱度,充分发挥碱度和FA、FNA对NOB的联合抑制作用.同时也说明,反应器中维持一定数量的初始亚氮质量浓度以提高FNA更有利于亚硝化的稳定,应选择适宜的换水比.

2.3.2 碱度对亚氮的指示作用

在同一周期中,亚氮与碱度成线性负相关的关系,碱度随时间逐渐减少,亚氮逐渐增多.将3个周期内对应时间的亚氮与碱度作图,分别得到3种进水碱度和氨氮比下的关系式,结果见图6.

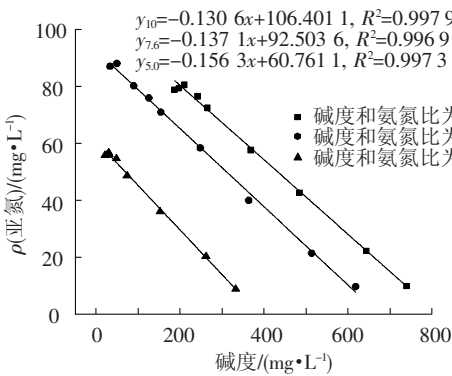


图6 不同碱度和氨氮比亚氮与碱度的关系

3种碱度和氨氮比下的关系式斜率相近,说明有较好的代表性.从这些关系式可知,碱度可以指示反应器中的亚氮质量浓度,由于碱度的测定比亚氮更简单、快速、低耗,可以通过碱度的质量浓度实时了解亚氮质量浓度,从而控制曝气时间,使反应停止在适宜的出水比例.综上,在实际工程中,水质碱度不足时可以通过调节进水碱度和氨氮比控制氨氮转化率,从而调节出水比例,而在碱度充足时可以通过实时碱度指示亚氮质量浓度,从而控制曝气时间来调节出水比例.

2.4 碱度对微生物数量及活性的影响

试验过程中 MLSS 及 SVI 的变化如图 7 所示,试验中除了取样及排水造成污泥损失之外没有额外排泥.污泥接种后的第 7 个周期,MLSS 迅速下降,这可能是微生物对新反应器的适应最终导致的优胜劣汰,之后在碱度即无机碳源充足的情况下,微生物在反应器内达到动态平衡,MLSS 稳定在 3 700 mg/L 左右.第 31~116 个周期为稳

定运行阶段,曝气时间从 4.5 h 减少到 2 h,由于曝气时间不足,吸收营养不充分,MLSS 有一定程度的减少,稳定在 3 000 mg/L 左右.之后,碱度影响阶段的曝气时间恢复为 4.5 h,由于碱度及曝气时间足够,MLSS 显著上升,至第 153 个周期,进水碱度和氨氮比降为 5.0,此时无机碳源浓度为 7.43 mmol/L,经过两天的滞后期后,比无机碳源质量摩尔浓度降低到临界点 3.0 mmol/g, MLSS 迅速下降.在该阶段,曝气量、温度、曝气时间及水质等均没有变化,导致 MLSS 减少的应该是在无机碳源的缺乏使微生物不能合成足够的营养物质,生长与衰亡无法形成动态平衡,微生物数量下降.之后进水碱度和氨氮比继续减小,无机碳源浓度降到 3.49 mmol/L,MLSS 也随之逐渐减少,SVI 值在末期降到 20 mL/g 左右,反映出微生物严重营养不足.另一方面,由于碱度不足,每个周期的大部分时间反应器内 pH 处于 6.5 以下,严重抑制了 AOB 的生长及活性^[15].

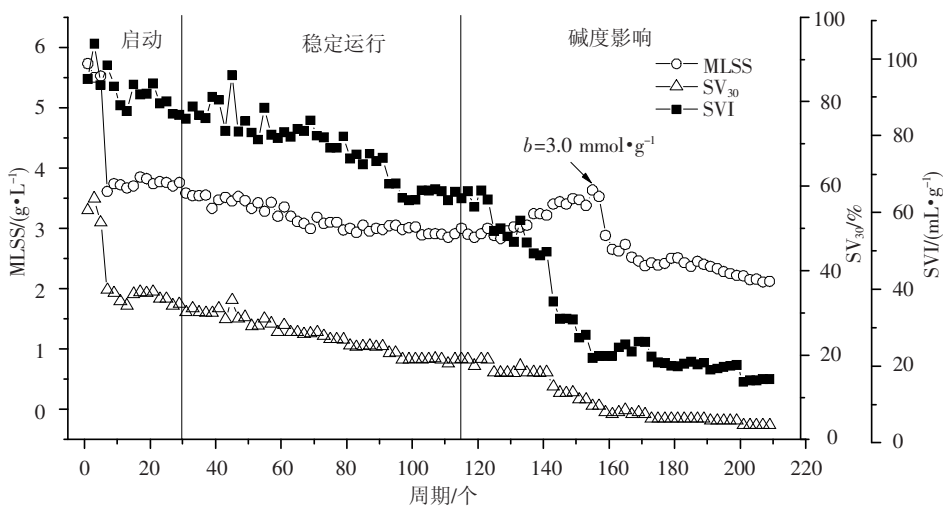


图7 污泥性能在试验过程中的变化

碱度过量、碱度充足、碱度不足 3 种情况对应的无机碳源浓度分别为 14.82、12.03、7.43 mmol/L,平均比无机碳源质量摩尔浓度分别为 7.31、5.9、4.0 mmol·g⁻¹. 3 个周期中平均氨氮氧化速率分别为 16.35、15.65、12.38 mg/(L·h),平均比氨氮氧化速率分别为 8.06、7.68、6.67 mg/(g·h),可见无机碳源的不足导致微生物数量减少,同时也限制了 AOB 的活性,导致氨氧化速率降低.因此,在反应过程中,应保证反应器中无机碳源浓度不小于 7.43 mmol/L,比无机碳源质量摩尔浓度不小于 3.0 mmol/g.

3 结 论

1) 硝化污泥经高氨氮预驯化可以实现低温生活污水亚硝化的快速启动,且具有较高的亚硝化活性,氨氮转化率达 95% 以上,亚氮积累率达 96% 以上,氨氮氧化速率达 8.33 mg/(g·h).

2) 碱度小于 50 mg/L 时,氨氮将停止氧化.碱度能够指示反应器中亚氮质量浓度.在碱度不足时可以通过进水碱度和氨氮比控制氨氮转化率,碱度充足时通过碱度指示作用控制曝气时间从而控制亚硝化比例.

3) 碱度不足更有利于亚硝化的稳定.当碱度

作为反应器内唯一无机碳源时,长期碱度不足将导致微生物数量及活性下降,应定期适当补充无机碳源.

参考文献

- [1] PATHAK B K, KAZAMA F, SAIKI Y, *et al.* Presence and activity of anammox and denitrification process in low ammonium-fed bioreactors [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(11): 2201–2206.
- [2] LIANG Zhiwei, HAN Zhiying, YANG Shangyuan, *et al.* A control strategy of partial nitrification in a fixed bed biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 710–715.
- [3] FENG Yujou, TSENG S K, HSIA T H, *et al.* Partial nitrification of ammonium-rich wastewater as pretreatment for anaerobic ammonium oxidation (Anammox) using membrane aeration bioreactor[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2007, 104(3): 182–187.
- [4] VEJMEJKOVA D, SOROKIN D Y, ABBAS B, *et al.* Analysis of ammonia-oxidizing bacteria dominating in lab-scale bioreactors with high ammonium bicarbonate loading [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2012, 93(1): 401–410.
- [5] TOKUTOMI T, SHIBAYAMA C, SODA S, *et al.* A novel control method for nitrification: the domination of ammonia-oxidizing bacteria by high concentrations of inorganic carbon in an airlift-fluidized bed reactor[J]. *Water Research*, 2010, 44(14): 4195–4203.
- [6] BARTROLI A, CARRERA J, PEREZ J, *et al.* Bioaugmentation as a tool for improving the start-up and stability of a pilot-scale partial nitrification biofilm airlift reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4370–4375.
- [7] 李冬,陶晓晓,李占,等. SBR 亚硝化快速启动过程中影响因子研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(8): 2317–2322.
- [8] 张杰,李冬,杜贺,等. 亚硝化反应器的启动及控制因子研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010, 42(6): 864–868.
- [9] 吴昌永,陈志强,彭永臻. 实时控制下短程生物脱氮的实现及其稳定性研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(19): 39–43.
- [10] 解庆林,李小霞,李艳红,等. SBR 反应器内短程硝化系统快速启动及影响因素研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(2): 134–137.
- [11] 方士,李筱煊. pH 值对高氨氮废水亚硝化、反亚硝化速率的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2001, 15(4): 346–350.
- [12] 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.
- [13] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous-acid [J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1976, 48(5): 835–852.
- [14] PRAKASAM T B S, LOHER R C. Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes [J]. *Water Reaearch*, 1972, 6: 859–869.
- [15] BURTON S A Q, PROSSER J I. Autotrophic ammonia oxidation at low pH through urea hydrolysis[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(7): 2952–2957.

(编辑 刘 彤)