

文章编号:1672-9250(2007)01-0074-05

碳氮比对悬浮填料生物反应器氮去除效果的影响

陆天友¹,唐忠德²

(1. 贵州大学土木建筑工程学院, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州省建筑设计研究院, 贵州 贵阳 550002)

摘要:文章研究了 C/N 对悬浮填料生物反应器脱氮效果的影响。出水中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 浓度以及 pH 值变化均受 C/N 的影响,实验得到的最佳 C/N 质量比为 12:1, TN 去除率平均在 85%。

关键词:悬浮填料;同步硝化反硝化(SND);氮形态分布;C/N;pH 值

中图分类号:X703

文献标识码:A

悬浮填料生物处理工艺将悬浮生长的活性污泥法和附着生长的生物膜法结合到一起,应用前景非常广泛。悬浮填料孔隙率大,密度接近于水,直接投加至反应器内,当生物膜形成以后,在正常的曝气条件下,即可实现填料的充分流化^[1]。国内外应用悬浮填料反应器处理有机污染物和氮、磷营养物质都取得了一定效果^[2-3],特别对于氨氮浓度较低的微污染水体、生活污水和石化废水处理效果较好^[4-7],并研究了影响反应器硝化和反硝化效果的各种因素^[8-9]。本文就悬浮填料反应器应用于高氨氮污水的治理进行了研究。氮营养元素的去除很大程度依赖于污水中碳源有机物的种类和数量。鉴于此本实验以一种柱状聚氯乙烯悬浮填料为载体,针对高浓度氨氮污水,采用同步硝化反硝化工艺,考察了 C/N 质量比对悬浮填料生物反应器脱氮效果的影响。

1 材料与方法

1.1 实验装置

悬浮填料生物反应器实验装置如图 1 所示,实验所用反应器为有机玻璃制成,其内径 10 cm,高 40 cm,容积 3 L,有效容积 2.5 L。选用聚氯乙烯悬浮

填料,图 2 为悬浮填料外形照片,中空圆柱状,中间有交叉横梁,高 1 cm,横截面直径 1 cm。密度略小于水,比表面积 $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。填料的投配比约为 50%。

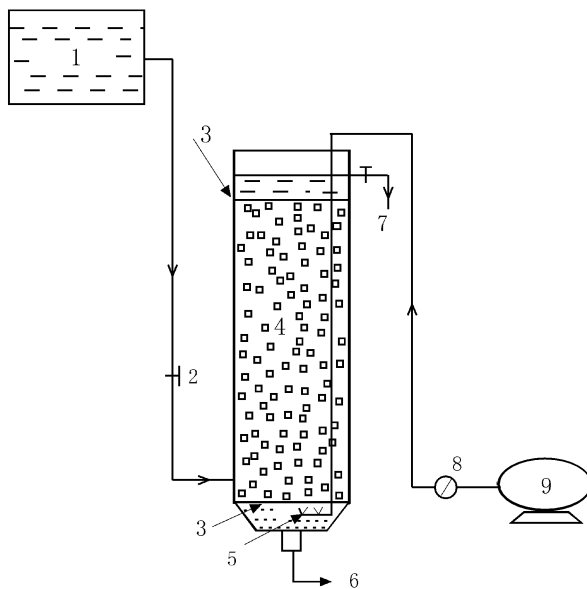


图 1 实验装置及流程图

Fig. 1. Experimental set and flow chart.

1. 高位槽;2. 进水阀;3. 挡板;4. 反应器;5. 曝气口;
6. 排泥口;7. 出水口;8. 气体流量计;9. 空气泵

1.2 实验用水

试验用水为人工模拟废水,用自来水加葡萄糖、碳酸氢钠、氯化铵、碳酸铵、磷酸二氢钾、硫酸镁、氯

收稿日期:2007-01-15;修回日期:2007-02-10

基金项目:贵州省科技攻关项目(黔科合 N Y 字[2005]3020 号)

第一作者简介:陆天友(1974—),男,讲师,主要从事给排水工程的教学和科研。



图 2 悬浮填料外形照片

Fig. 2. Photo showing the suspended carrier.

化钙、以及微量元素等模拟含有较高氨氮浓度的污水(水质见表 1 和表 2)。进水 COD_{Cr} 质量浓度:700 ~ 2 000 mg/L, NH₄⁺-N 质量浓度 100 mg/L 左右。

表 1 人工废水基本组分

Table 1. The composition of wastewater

组分	质量浓度/(mg/L)	组分	质量浓度/(mg/L)
葡萄糖	按实验要求决定	CaCl ₂	10
(NH ₄) ₂ CO ₃	133	MgSO ₄	20
NH ₄ Cl	133	NaCl	20
KH ₂ PO ₄	135	FeSO ₄ ·7H ₂ O	10
NaHCO ₃	400	酵母膏	50

表 2 微量元素的母液组成

Table 2. Composition of Trace elements in wastewater

组分	浓度/(mg/L)	组分	浓度/(mg/L)
FeCl ₃ ·4H ₂ O	10.0	CoCl ₂ ·6H ₂ O	10.0
MnCl ₂ ·4H ₂ O	25.0	ZnCl ₂	250
NiCl ₂ ·6H ₂ O	250	CuCl ₂ ·2H ₂ O	150
EDTA	5.00	H ₃ BO ₃	250
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	450	36% HCl	5 mL/L
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	500		

1.3 水质分析方法

实验中需测定的水质指标及监测方法包括: COD_{Cr} 用国标重铬酸钾法测定; NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TN 采用国标法; 溶解氧采用 YSI-MOD-EL58 型溶氧仪测定; pH 值采用 pHs-3C 型 pH 计测定。

1.4 试验方法

接种污泥取自城市污水处理厂剩余污泥, 实验采用序批式进水, 连续曝气控制模式, 每天进水一次。主要控制参数为: 曝气量为 0.6 L/min, 溶解氧浓度 3 mg/L, 反应从进水开始计时, 10 h 后取样测定, pH 值为 8 ~ 8.5, 实验温度为室温。在启动阶段, 控制每次的进水浓度, 根据反应器的去除效果逐渐提高进水中的 COD、NH₄⁺-N 浓度, 提高方式为 COD、NH₄⁺-N 浓度分别从 200 mg/L 和 20 mg/L 起以 10% ~ 15% 的梯度逐步提高, 当观察到填料上附着了一层淡黄褐色的生物膜, 并且 COD 和 NH₄⁺-N 的去除率保持在 80% 以上时启动结束, 此时 NH₄⁺-N 质量浓度达到 100 mg/L, 启动历时一个月完成。待运行稳定后考察 COD/NH₄⁺-N 质量比(以下简称 C/N)对脱氮过程的影响。六台反应器同时运行, 所取数据均为稳定后的均值, 进水 TN 以 NH₄⁺-N 计。

2 结果与讨论

在生物脱氮系统中, 反硝化菌以碳源作为电子供体, NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 作为电子受体, 将 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 还原成氮气, 同时达到去除有机物的效果。碳源的类型和 C/N 对脱氮效果有着显著影响^[10]。本实验以葡萄糖为碳源, 研究了 C/N 对脱氮过程的影响。

2.1 C/N 对脱氮效果的影响

首先选取 C/N 为 4、6、9、12、16, 考察反应器中的脱氮效果, 以选择较佳的 C/N 范围。进水 NH₄⁺-N 质量浓度约为 96 mg/L 时, 考察这 5 个 C/N 时的 NH₄⁺-N 和 TN 的去除率, 结果见图 3(a)。由图 3(a) 可以看出, 随着进水中 C/N 的提高, NH₄⁺-N、TN 的去除率随之升高, 当 C/N 达到 9:1 时, NH₄⁺-N 去除率达到最高, 约为 95%。继续提高 C/N, NH₄⁺-N 去除率基本维持不变, 但 TN 去除率继续升高, 当 C/N 达到 12:1 时, TN 的去除率达到最大值, 约为 88%。继续提高 C/N, NH₄⁺-N 和 TN 的去除率开始呈下降趋势。

为了进一步优化 C/N 对 NH₄⁺-N、TN 去除效果的影响, 分别控制进水 C/N 从 9:1 至 14:1 六个不同工况条件下进行试验, 进水 TN 全部以 NH₄⁺-N 形式存在, 控制进水 NH₄⁺-N 质量浓度为 100 mg/L 左右, 监测 NH₄⁺-N 和 TN 的出水数据及其去除率。

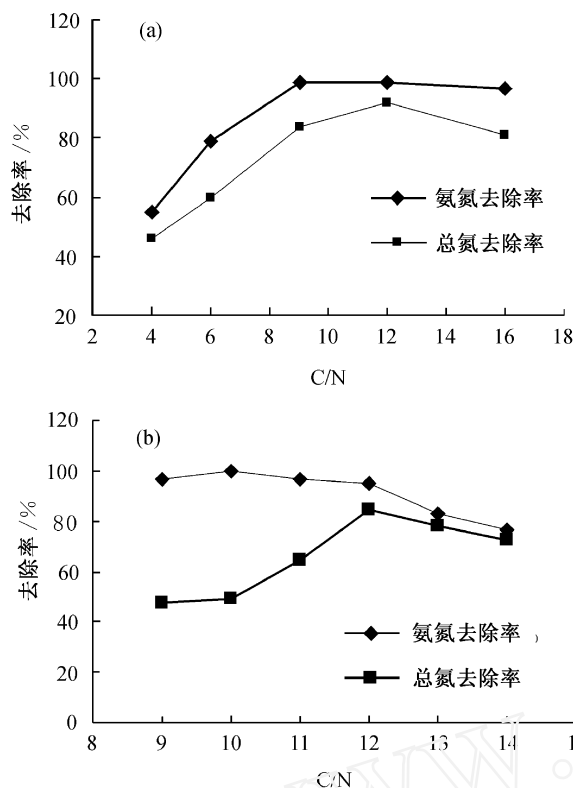


图3 碳氮比对氮去除率的影响

Fig. 3. The influence of C/N ratio on the removal rate.

图3(b)为 NH_4^+-N 和TN去除率随C/N在9—14时的变化图,从图中可以看出,当C/N小于12时 NH_4^+-N 的去除率一直保持在95%左右,而TN的去除率随C/N的升高而逐渐提高,当C/N大于12时TN和 NH_4^+-N 的去除率又开始逐渐下降。当C/N为12时总氮去除率最高,平均85%。

进水氨氮浓度在90~120 mg/L之间变化,C/N为12,连续运行90天,考察反应器的稳定性,图4为总氮去除率的变化图。从图中可以看出悬浮填料反应器运行稳定,总氮去除率在85%左右。可见该反应器可以用于单级生物脱氮。

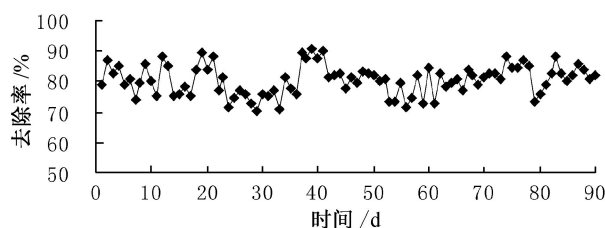


图4 C/N为12时TN的去除率

Fig. 4. The removal rate of TN under C/N ratio of 12.

2.2 不同C/N条件下反应器中氮形态的变化规律

为了揭示C/N在脱氮过程中的作用,对不同C/N时出水中氮形态的变化规律进行了研究,进水 NH_4^+-N 质量浓度为105 mg/L左右,C/N分别为9、10、11、12、13、14,对其中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 、TN、pH值进行了长时间的测定。六个反应器在不同的C/N下同时运行,每一工况下稳定运行100天,不同C/N下出水中氮形态的变化见表3。

从表3可以看到出水中的氮形态随C/N的变化,发生了明显的改变,出水 NO_3^--N 质量浓度变化受C/N影响较大。出水中 NO_3^--N 质量浓度最高达到50.24 mg/L,最低为1.42 mg/L; NH_4^+-N 其次,质量浓度在3~30 mg/L之间;在高C/N下 NO_2^--N 较低,低C/N下 NO_2^--N 偏高,对出水水质不利。随着C/N的升高,出水中氨氮含量逐渐升高, NO_2^--N 和 NO_3^--N 质量浓度逐渐降低,出水TN质量浓度也相应变化,先降低再升高,当C/N为12时,出水水质最好,总氮质量浓度最低在10~15 mg/L之间。

表3 不同碳氮比下的运行状况(均值)

Table 3. The performance of reactor under different

C/N	C/N ratio (mean) mg/L				
	进水	出水			
	TN	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	TN
9	106.54	3.71	4.37	50.24	58.32
10	108.2	4.29	3.39	45.17	53.39
11	109.53	5.59	2.37	24.33	33.29
12	108.6	6.51	2.66	3.73	12.9
13	101.4	18.45	0.27	1.42	20.14
14	110.54	26.12	0.57	1.51	28.2

硝化菌是世代时间较长的菌种,在污泥系统中所占比例较小^[11],反硝化菌为异养细菌,生长较快,碳源供应不足时,异养菌大量繁殖受到抑制,此时硝化细菌相对占优势,所需碳源较少,取得较好的 NH_4^+-N 去除效果,但反硝化效果较差。随着C/N的升高,碳源渐充足,异养细菌快速繁殖,反硝化随之加强,出水中 NO_2^--N 和 NO_3^--N 浓度逐渐降低。C/N继续升高时硝化细菌在菌群中处于劣势,致使硝化作用减弱,出水中 NH_4^+-N 浓度升高,TN去除率也因此受到影响而有所降低。可见碳源充足与否对同步硝化反硝化有很大影响,适宜的C/N可以取得最佳脱氮效果。

2.3 不同 C/N 条件下的 pH 值变化规律

在硝化过程中消耗碱度,每氧化 1 g NH_4^+-N 消耗 7.14 g CaCO_3 碱度,表现为 pH 值降低。反硝化过程产生碱度,还原 1 g NO_3^--N 补偿 3.57 g CaCO_3 碱度^[12]。可见脱氮过程中伴随着明显的 pH 值变化,C/N 影响了反应器内的硝化与反硝化反应,必然引起 pH 值的变化,而硝化菌和反硝化菌对 pH 值亦非常敏感,pH 值的波动也会影响其活性。

试验过程中考察了不同 C/N 条件下 pH 值变化规律,结果见图 5 所示。进水 pH 值保持在 8.3 左右,出水 pH 值随 C/N 的升高,逐渐升高,直至 C/N 为 12 后维持在 7.5~8.0,不再随 C/N 的升高而升高。硝化过程消耗的碱度多于反硝化过程产生的碱度,在宏观上还是表现为消耗碱度,所以出水 pH 值均低于进水 pH 值。低 C/N 时反硝化很差,碱度得不到及时补偿,pH 值大幅度降低,随着 C/N 的升高,碱度补偿逐渐增大,直到 C/N 为 12 时反硝化反应已进行得较为彻底,再提高 C/N,pH 值不再升高。硝化菌的最适 pH 值为 7~8.5,反硝化菌的最适 pH 值为 6.5~8^[13]。高 C/N 时反硝化将 pH 值平衡至 7~8,更利于 SND 的顺利进行。

2.4 COD 的降解规律

反应器运行稳定后,考察 COD 在反应器中的降解规律,从进水始每 2 h 测定一次 COD 浓度,在不同的 C/N 条件下,随机选取日期测定,都可以得到相似的降解规律,如图 6 所示。图 6 为 C/N 为 12 时,一次进水后 COD 的变化情况。从图中可以看到在开始 2 h 内 COD 质量浓度快速降低至 100 mg/L 以下,以后 COD 保持在一水平。这是由于生物膜内生物量巨大,可以吸附并贮存碳源,膜上细菌分泌出的活性酶可以将微生物絮体内的有机碳水解,供给膜内部缺氧条件下的反硝化菌用于生物反

硝化脱氮^[14],反应器内有机物的去除过程推测为先吸附再降解。

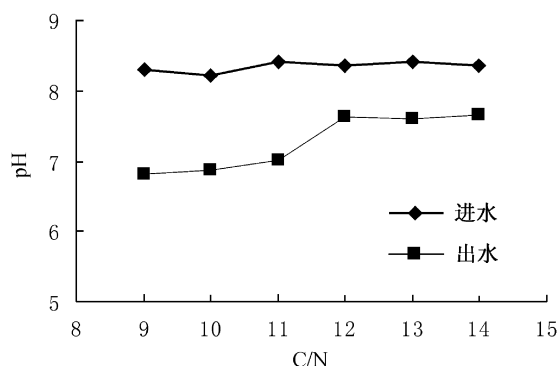


图 5 不同 C/N 下 pH 值的变化

Fig. 5. The variation of pH under different C/N ratio.

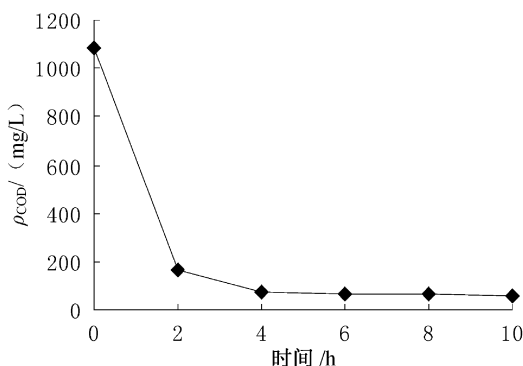


图 6 COD 降解规律

Fig. 6. The degradation of COD versus time.

3 结 论

研究不同 C/N 出水中的 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的变化规律,发现随 C/N 的升高, NH_4^+-N 质量浓度升高, NO_2^--N 和 NO_3^--N 浓度降低,当 C/N 比为 12,出水总氮质量浓度最低在 10~15 mg/L 之间。C/N 12 时出水 pH 值稳定在 7.5~8,有利于 SND 的进行。采用同步硝化反硝化工艺,悬浮填料生物反应器可以有效完成单级生物脱氮。

参 考 文 献

- [1] 刘翔,高延耀. 生物接触氧化法处理污水的一种新型填料——悬浮填料[J]. 重庆环境工程,1999,21(2):42-44
- [2] 杨玉旺. 移动床生物膜反应器处理污水的研究应用[J]. 工业水处理,2004,24(2):12-15
- [3] 张景丽,幸福堂. 移动床生物膜工艺特点、研究现状及发展[J]. 工业安全与环保,2003,29(4):13-15
- [4] 夏四清,高延耀,周增炎,等. 悬浮填料生物反应器去除有机污染物和氨氮的中试研究[J]. 给水排水,2000,26(2):42-45

- [5] 徐斌,夏四清,高延耀.应用悬浮填料处理为污染原水的影响因素探讨[J].上海环境科学,2002,21(12):738-741
- [6] Rakkoed A, Danteravanich S, Puetpaiboon U. Nitrogen removal in attached growth waste stabilization ponds of wastewater from a rubber factor[J]. wat. Sci. Tech., 1999, 40(1): 45-52
- [7] 陈洪斌,庞小东,李建忠,等.悬浮填料生物接触氧化法处理炼油废水[J].中国给水排水,2002,18(9):42-44
- [8] Ra C S, Lo K V, Shin J S, et al. Biological nutrient removal with an Internal organic carbon source in pigger wastewater treatment[J]. Water Research, 2000, 34(3): 965-973
- [9] Barlindhaug J, Odegaard H. Thermal hydrolysate as a carbon source for Denitrification[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 33(12): 99-108
- [10] Semmens M J, Dahm K, Shanahan J, et al. COD and nitrogen removal of biofilm growing on gas permeable membranes [J]. Water Reseach, 2003, 7: 4343-4350
- [11] 曹国民,赵庆祥,张彤.单级生物脱氮技术的进展[J].中国给水排水,2000,16(2):20-24
- [12] 王志盈.水污染控制工程现代生物反应理论[M].西安:西安建筑科技大学,2002:129-145
- [13] 张自杰.排水工程(下册)[M].北京:中国建筑工业出版社,1996
- [14] Rusten R, Johnsonb C H, Devall S, et al. Biological pretreatment of a chemical plant wastewater in high-rate moving bed biofilm reactors[J]. Wat. Sci. Tech., 1999. 39(1): 257-264

INFLUENCE OF C/N RATIO ON NITROGEN REMOVAL IN SUSPENDED CARRIER BIOLOGICAL REACTOR

LU Tian-you¹, TANG Zhong-de²

(1. Civil Construction and Engineering College, Guizhou University, Guiyang 550002 China;

2. Guizhou Province Architectural Design & Research Institute, Guiyang 550002, China)

Abstract

The influence of C/N ratio on the nitrogen removal was investigated in the suspended carrier biological reactor. The results showed that C/N ratio contrained the concentrations of NH_4^+-N , NO_2^--N and NO_3^--N as well as pH in the effluent. The optimal C/N ration of 12 may have effective nitrogen removal up to 85%.

Key words: suspended carrier; simultaneous nitrification and denitrification(SND); Mode distributing of Nitrogen; C/N; pH