

间歇生物反应器中 氮的赋存状态与转化规律研究*

王 雷 张秀霞 李恋云 白雪晶

(中国石油大学(华东)化学工程学院)

摘 要 目前废水生物脱氮技术着重于对氨氮的去除,很难达到去除总氮的目的。为了更好的去除氨氮及总氮,实验研究了不同进水 pH、溶解氧浓度、进水 C/N 比及不同温度条件下间歇生物反应器中氮的存在状态及其转化规律。结果表明:在生物反应器运行初期氨氮、总氮浓度均有明显的下降;进水氨氮浓度在 30~70 mg/L 的污水,优化处理操作参数为 pH 值 8.0 ± 0.5 ,溶解氧 (4.2 ± 0.5) mg/L,温度 20~26℃,C/N 为 6,曝气时间 6 h,沉淀 2 h,氨氮去除率可达到 90%,总氮去除率接近 60%。

关键词 生物脱氮;总氮;氨氮;氮的赋存状态;转化规律

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)06-0053-05

0 引 言

随着现代工业的不断发展,化肥、洗涤剂 and 农药的普遍应用,废水中氮磷含量过高的危害日益显现。赤潮、水体富营养化等使水中溶解氧降低,从而引起水质恶化、水生生物大量死亡以至湖泊退化,增加水处理的难度,严重时造成水体黑臭,导致巨大的经济损失和不良环境影响。因此,有效降低废水中氮磷等营养物浓度,已成为现代废水处理技术的一项重要课题。

为有效防治水体富营养化,各国均制定了严格的氮、磷排放标准^[1],中国环境保护部也在“十二五”期间将污水中氨氮纳入总量控制指标体系。单纯地关注于氨氮去除已经不能达到环保要求,由于污水中的总氮含量在 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中没有明确限定,本文选取 GB 18486—2001《污水海洋处置工程污染控制标准》中对总氮的排放要求作为总氮的控制指标。当前在贫营养状态下,氨氮的去除较容易达标,但是当反应进行到反硝化过程时,水中的 COD 已经较低,不足以支持反硝化的继续进行,从而导致总氮的去除率不高。因此,本实验通过各项水质指标的分析,在间歇生物反应器内研究进水 pH 值的变化、溶解氧浓度(DO)、C/N(COD/NH₄⁺—N)比及温度与氮形态转化的相关性,为提高含氮污水中总氮及氨氮的处理效率提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

活性污泥取自青岛经济技术开发区某污水处理厂二沉池的回流污泥。过程中保持系统中混合液悬浮固体浓度(MLSS)约 3 000 mg/L,混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)约 2 500 mg/L。

贫营养生活污水为人工配制,COD 约 150.0 mg/L,氨氮为 30.0 mg/L,总磷为 6.0 mg/L,模拟污水的配方:1 L 自来水中加入 0.281 1 g 葡萄糖,0.141 2 g 硫酸铵,0.055 g 磷酸氢二钾。实验采用间歇生物反应器见图 1。其有效容积为 3 L。

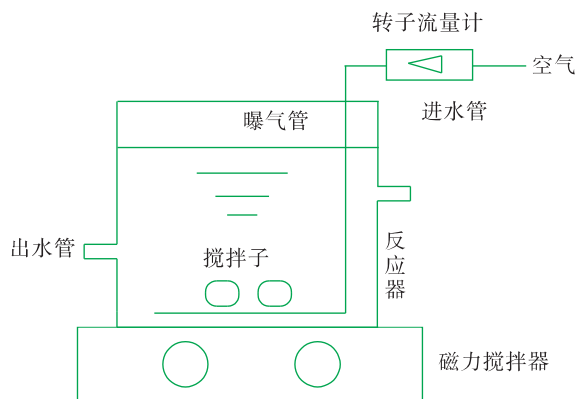


图 1 实验装置

* 基金项目: 中国石油大学(华东)自主创新科研项目(11CX06042A)。

王雷, 中国石油大学(华东)化学工程学院环境科学与工程专业在读硕士, 研究方向: 水污染控制及回用技术研究。通信地址: 山东省青岛市经济技术开发区长江西路 66 号中国石油大学(华东)化学工程学院环境科学与安全系, 266580

溶解氧浓度通过转子流量计控制进气量来控制;反应器内的温度由温控仪控制;采用磁力搅拌器搅拌,使缺氧和低溶解氧浓度时反应器内各处混合均匀。

1.2 实验方法

将从某污水处理厂二沉池取回的活性污泥置于生物反应器中,控制适量的曝气强度,曝气 2~3 h,使活性污泥处于饥饿状态。初始反应条件:0.5 L 活性污泥加 1 L 自配贫营养生活污水。运行周期 8 h^[2]:进出水 0.5 h,曝气 6 h,沉淀 1.5 h。于每天 6:30、14:30 和 21:30 静置 1.5 h,排出 1 L 上清液,然后再加 1 L 自配的贫营养生活污水,完成活性污泥的驯化。通过测定排出液的氨氮、总氮、硝酸氮、亚硝酸氮、COD、pH、DO,考察不同实验条件下,氮的赋存状态及转化规律。

1.3 测定方法

COD 采用微波密封消解法;DO 采用溶解氧仪器法;pH 值采用 pH 计测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法;总氮采用碱式过硫酸钾消解紫外分光光度法;亚硝酸氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸分光光度法;硝酸氮采用酚二磺酸分光光度法;MLSS、MLVSS 采用重量法测定^[3]。

2 结果与讨论

2.1 进水 pH 对氮的转化和去除率的影响

在活性污泥驯化的基础上,调节实验参数为:模拟污水氨氮浓度在 35~55 mg/L 范围内,温度控制在 25℃左右,曝气 6 h,静止 2 h,控制进水 pH 值分别为 6.5,7.0,7.5,8.0,生物反应器不同时刻各形态氮浓度的变化见图 2、图 3。

由图 2 可知,在初始氨氮浓度为 35 mg/L,进水 pH 值为 7.0 和 8.0 时,生物反应器的出水氨氮浓度接近 0.1 mg/L,氨氮的去除率高达 99%,完全能满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的一级标准(氨氮浓度小于 15 mg/L)的要求。当进水氨氮浓度为 43 mg/L,进水 pH 值为 7.5 时,出水的氨氮浓度为 14.4 mg/L 能够达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准的要求。在进水 pH 值为 6.5 时,出水氨氮的浓度为 35.42 mg/L,去除率仅为 32.3%,处理后出水无法达到排放标准。由于硝化菌对 pH 值变化十分敏感,在 pH 值为 7.0~8.0 时活性最强,pH 值超出这个范围,活性就大大减弱^[4],所以 pH 值为 8.0 时氨氮的去除效果较好。

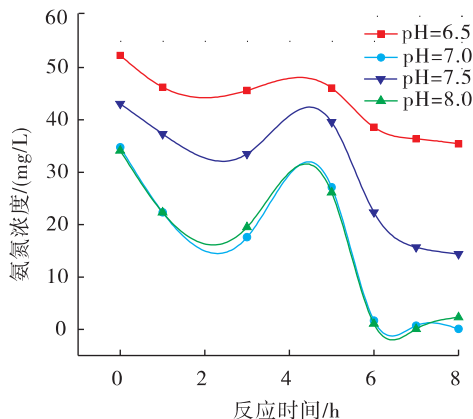


图 2 不同 pH 值时氨氮的浓度变化

从图 2 还可看出,生物反应器中氨氮的浓度先下降,再回升,再快速下降,因此,氨氮去除过程可分为两步:第一步,活性污泥絮体吸附水中氨氮导致其浓度降低;第二步,污泥中的微生物分解氨氮,使其转化为生物体的组成部分或是其它无机态氮。

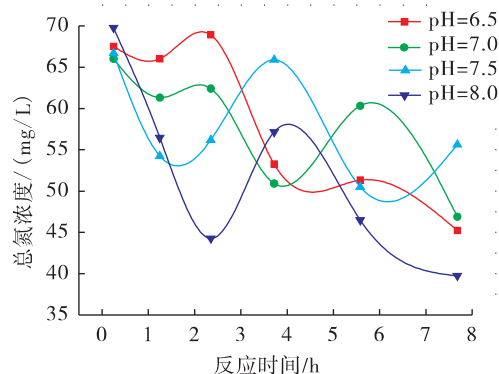
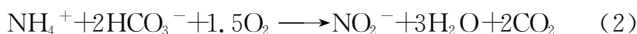
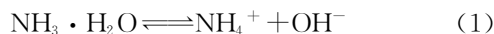


图 3 不同进水 pH 值时总氮的浓度变化

由图 3 可知,在初始总氮浓度相差不大的情况下,前 2 h 总氮的浓度随进水 pH 值的增加而降低,此现象是由于表观氨氮浓度降低而引起的。随后由于污泥絮体吸附的氨氮释放以及氨氮在硝化细菌的作用下转化为硝酸氮、亚硝酸氮,使得总氮浓度有所回升。后一阶段在缺氧条件下靠反硝化作用将污水中的氮去除,总氮浓度降低。对比图 3 中四条曲线可得出:当 pH 为 8.0 时,出水的总氮浓度为 39.74 mg/L,其去除率为 38.7%,达到 GB 18486—2001《污水海洋处置工程污染控制标准》(总氮浓度 ≤ 40 mg/L),去除效果最佳。

不同进水 pH 时总氮、氨氮的去除率见图 4。

由图 4 可以看出,pH 值对氮的赋存状态有较大影响,在水溶液中存在以下反应:



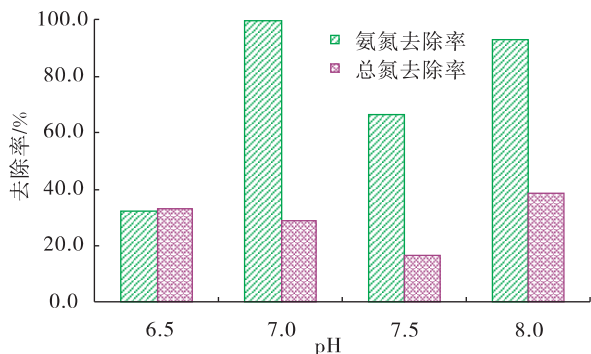


图4 不同pH时氨氮、总氮的去除率

当pH值提高时,反应(1)向左进行,游离氨浓度增加,致使氨氮浓度有所降低,从而不利于硝化反应(2)的进行。研究发现^[5]当pH值在7~8,硝化反应正常进行,pH值对活性污泥硝化速率的影响甚少。结合图4可得出,当pH为7.5时由于污泥活性最强,因而活性污泥絮体对氨氮等氮素的吸附作用较强,在连续处理同浓度污水过程中会有氨氮及硝酸氮在活性污泥絮体内累积,从而导致后续出水的氨氮、总氮值较高,反映为图4中氨氮、总氮去除率较pH值为7和8时低。故当pH值在8.0左右时污水的脱氮效果更佳,在氨氮的去除率达到90%以上的同时,总氮也有38.7%的去除,所以pH值在8.0左右有利于氨氮及总氮的去除。

2.2 溶解氧浓度对氮的转化和去除率的影响

在进水氨氮浓度在65~75 mg/L,温度控制在20℃左右,进水pH值为8.0,调节溶解氧浓度为0.5,1.0,1.6,2.4,3.8,4.2,5.5,7.3,8.6 mg/L,曝气6 h,静止2 h,分别测定不同溶解氧浓度时反应器出水氮素的浓度。图5是生物反应器不同溶解氧浓度时氨氮浓度的变化情况。

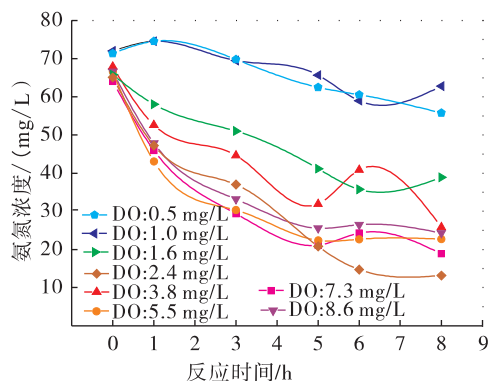


图5 不同溶解氧浓度时氨氮浓度变化

由图5可知,不同溶解氧浓度条件下,氨氮浓度

的变化可分为两部分,有机物存在时氨氮降解速率较快阶段和大部分有机物降解完成后氨氮降解速率减慢阶段。在溶解氧浓度为0.5 mg/L和1.0 mg/L条件下,氨氮的出水浓度大于55 mg/L,去除率不足20%,硝化效果较差。这是由于以下两方面的原因:①低溶解氧抑制了将亚硝酸氮转化为硝酸氮的硝化菌的活性,而亚硝酸菌在硝化过程中占据了优势地位,所以硝化速率变小^[6];②低溶解氧浓度条件下,由于溶解氧扩散阻力的影响,在污泥絮体内的微环境减少,从而使参与硝化的微生物数量减少^[7]。当溶解氧浓度大于1.6 mg/L时,氨氮的降解速率由快变慢,这是因为反应初期碳源充足,水中溶解氧浓度较低,利于硝化、反硝化作用的同时进行;到后期随着溶解氧浓度的增加,其它微生物对碳源的消耗使得碳源短缺,从而使氨氮降解速率逐渐下降。

不同溶解氧浓度时总氮浓度的变化情况见图6。

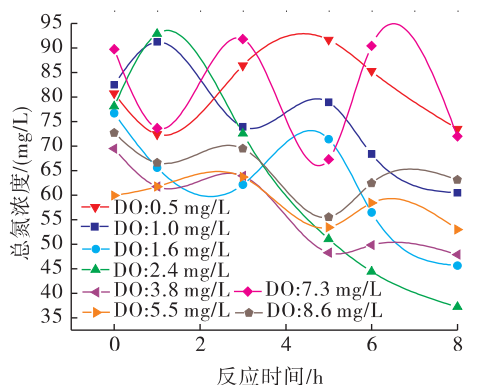


图6 不同溶解氧浓度时总氮浓度变化

由图6中看出,在溶解氧浓度为1.6,2.4,3.8 mg/L时总氮的去除效果较好。在溶解氧浓度为0.5 mg/L时,由于水中溶解氧浓度很低,反硝化菌在碳源丰富的环境中利用反应开始时生物反应器有一定浓度未排出的硝酸氮可进行反硝化反应,因而总氮浓度在进水后有一定的下降;随着曝气时间的增加,氨氮硝化反应产生较多硝酸氮,同时活性污泥吸附的氮素释放出来,总氮浓度又有一定的回升。而当曝气强度升高后,整个反应系统基本处于好氧状态,缺氧环境几乎消失,硝化菌代谢活动异常激烈;与之相反的是,由于反硝化菌须在缺氧或厌氧条件下才能存活,反硝化反应在此时也受到抑制,造成了硝态氮大量积累,出水总氮含量增加明显。

在上述实验的基础上,调整溶解氧浓度在1.6~5.5 mg/L,曝气6 h后,考察不同溶解氧浓度下氨氮、总氮的去除率,结果见图7。

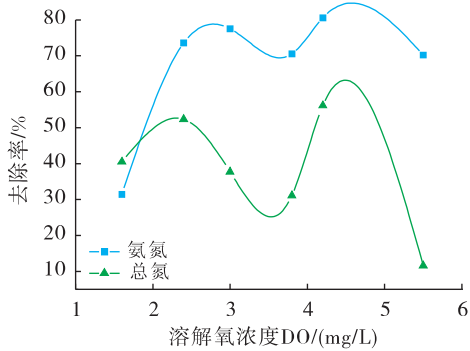


图7 不同溶解氧浓度时氨氮、总氮的去除率

由图7可知,溶解氧浓度在4.2 mg/L时氨氮、总氮的去除率均较高,分别达到80.6%和50.2%。氨氮浓度为65 mg/L的废水在溶解氧浓度为4.2 mg/L条件下处理后出水浓度总氮为40.0 mg/L,氨氮为12.2 mg/L,总氮浓度可以达到GB 18486—2001《污水海洋处置工程污染控制标准》,氨氮浓度可以达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》的一级标准。

2.3 进水C/N比对氮的转化和去除率的影响

当进水C/N比较低时,由于碳源不足,需投加碳源来保证生物脱氮效果。因此,在实际工作中,为达到高效去除氮素的目标,通常投加甲醇或乙醇来补充碳源的不足,但这样既消耗了有限的有机资源,又增加了污水厂的运行费用^[8]。如何在不投加或少投加碳源条件下,高效去除废水中的氮就显得尤为重要。在进水氨氮为50 mg/L, pH为8.0左右,曝气6 h,静止2 h,溶解氧浓度为4.2 mg/L的条件下,控制进水C/N比为3.0, 4.0, 5.0, 6.0,考察在较低C/N比条件下,保持较高脱氮效果的合适碳源浓度。不同C/N比条件下各形态氮的浓度变化规律及氨氮、总氮的去除率见图8~图10。

由图8可知,出水总氮浓度随反应时间延长变小,当C/N为6时总氮浓度降低的多,脱氮效果更好。由于反硝化反应是在有充足的碳源的情况下发生,所以进水C/N较大的实验组在停止曝气后因为水中还剩余一部分有机碳可为沉淀过程的反硝化提供碳源,在曝气6 h后C/N比较大的生物反应器中总氮浓度下降幅度较大。

由图9可知,在此操作条件下亚硝酸氮浓度稳步上升,即硝化反应能保持较高的反应速率。在曝气停止后,亚硝酸氮浓度仍然增加,C/N为5,6的增长幅度较大,表明在沉淀过程反应器内可能发生厌氧氨氧化反应^[9]。所以在反硝化过程中可以通过控制C/N比来控制亚硝酸氮的浓度,使反硝化反应更易进行。

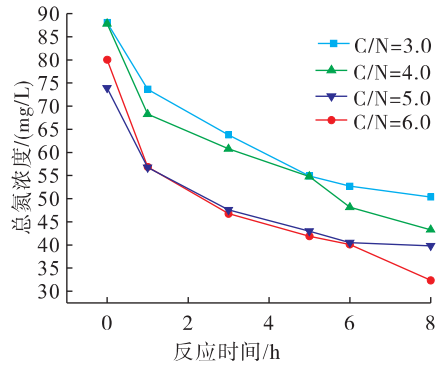


图8 不同C/N比条件下总氮的浓度变化

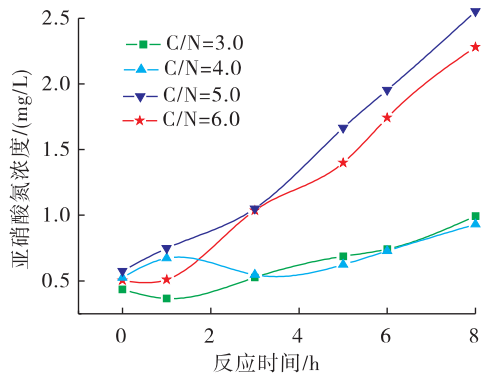


图9 不同C/N比时亚硝酸氮的浓度变化

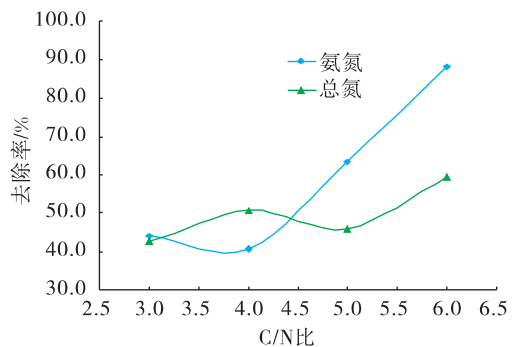


图10 不同C/N比时总氮、氨氮的去除率

由图10可知,氨氮、总氮的去除率随C/N比的增大而增加,当C/N为6.0时,氨氮的去除率接近90%,总氮的去除率亦能达到60%,所以处理同样氨氮浓度的废水C/N比值相对较大的处理效果要好些。从图10中曲线的趋势可以看出当C/N比再增加时,氮素的去除效果可能会更好,但也要考虑添加碳源的成本与获得的处理效果是否经济。

2.4 温度对氮的转化和赋存状态的影响

在考察pH、溶解氧浓度、C/N比三个操作条件固定时,两组生物反应器分别处于不同的温度条件下,在其它参数一致的情况下比较温度对氮素转化的

影响。

水温分别为 14℃、26℃ 时,三种形态氮的浓度变化见图 11。

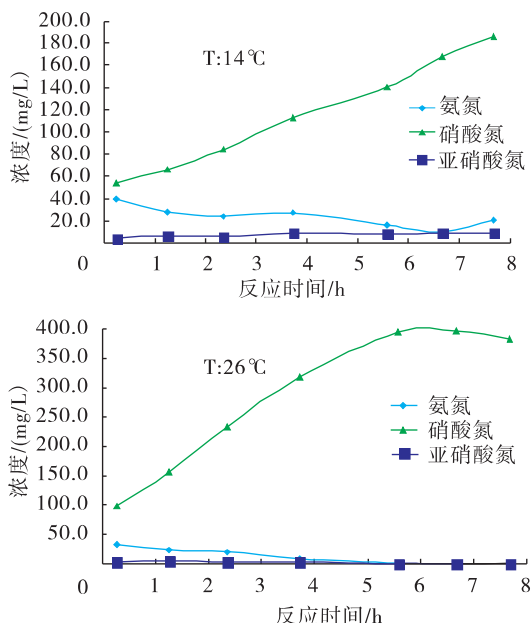


图 11 不同温度条件下氮浓度变化

由图 11 可看出当温度为 26℃ 时,7 h 后系统中氨氮及亚硝酸氮浓度基本为零,硝酸氮浓度达到 383.43 mg/L;当温度为 14℃ 时,7 h 后系统中为氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮共存,但以硝酸氮为主。反应过程硝酸氮的浓度增长在 26℃ 时较 14℃ 高,26℃ 时硝酸氮在 6 h 后有一定的降低,而 14℃ 条件下硝酸氮浓度一直处于上升趋势,但亚硝酸氮浓度较 26℃ 高。说明低温抑制硝化菌、反硝化菌的活性,不利于氮素的去除,且对硝化菌的抑制作用强于亚硝化菌。

3 结 论

◆ 氮素在间歇生物反应器中主要以氨氮、亚硝酸氮、

硝酸氮三种形态存在,脱氮过程氨氮浓度总体下降,降到一定值后不再变化;亚硝酸氮浓度最低,一般波动幅度不大,在低温或缺氧状态会有少量的增加;硝酸氮浓度总体上升,且在反应器有一定的积累,出水浓度较高。

◆ 对于氨氮浓度为 30~80 mg/L 的模拟污水,在进水 pH 值为 8.0 左右时,氨氮去除率可达 90% 以上、总氮去除率为 40% 左右。

◆ 在溶解氧浓度为 4.2 mg/L, C/N 为 6, 进水 pH 为 8.0 左右,总氮去除率可达到 60%,氨氮去除率接近 90%。

参 考 文 献

- [1] 陈璐,王洪臣.城市污水处理排放标准若干问题的探讨[J].给水排水,2010,3(36):39-42.
- [2] 张龙,肖文德.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):102-110.
- [3] 《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [4] Mogens Henze. Wastewater Treatment Biological and Chemical Processes[J]. Berlin: Springer-Verlag, 1997, 12(4):20-22.
- [5] 姜体胜,杨琦,尚海涛,等.温度和 pH 值对活性污泥法脱氮除磷的影响[J].环境工程学报,2007,1(9):10-14.
- [6] 周丹丹,马放,董双石,等.溶解氧和有机碳源对同步硝化反硝化的影响[J].环境工程学报,2007,1(4):25-28.
- [7] 张小玲.低 DO 下的短程硝化及同步硝化反硝化[J].给水排水,2001,20(5):13-19.
- [8] 彭永臻,马斌.低 C/N 比条件下高效生物脱氮策略分析[J].环境科学学报,2009,29(2):225-230.
- [9] Ying-Chih Chiu, Li-Ling Leeb, Cheng-Nan Chang, et al. Control of Carbon and Ammonium Ratio for Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Sequencing Batch Bioreactor [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007,59:1-7.

(收稿日期 2013-06-17)

(编辑 李 娟)

我国重点保护的野生动物有哪些？

中国对珍贵、濒危的野生动物实行重点保护。国家重点保护的野生动物分为一级保护野生动物和二级保护野生动物。按照中国法律规定,运输、携带国家重点保护野生动物或者其产品出县境的,必须经省、自治区、直辖市人民政府野生动物行政主管部门或者其授权的单位批准;出口国家重点保护野生动物或者其产品的,进出口中国参加的国际公约所限制进出口的野生动物或者其产品的,必须经国务院野生动物行政主管部门或者国务院批准,并取得国家濒危物种进出口管理机构核发的允许进出口证明书;海关凭允许进出口证明书查验放行;外国人在中国境内对国家重点保护野生动物进行野外考察或者在野外拍摄电影、录像,必须经国务院野生动物行政主管部门或者其授权的单位批准。

(摘编自 中华人民共和国环境保护部网 2013-11-20)