

文章编号: 1000 - 582X(2006)03 - 0124 - 04

FA 和 pH 值对低 C/N 污水生物亚硝化的影响*

魏 琛¹, 罗 固 源²

(1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067; 2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400030)

摘 要:采用活性污泥法 SBR 工艺研究低 C/N 含氮污水实现亚硝化要求的适宜 pH 值和游离氨 (FA) 浓度. 结果表明: 低 C/N 含氮污水可实现稳定的亚硝化, 其亚硝化率最高可达 90%; pH 值为 6.5 ~ 8.5 适宜亚硝化细菌的生长; 当游离氨刚升高时, 亚硝化菌对游离氨的抑制反应迅速, 而硝化菌对游离氨的抑制反应滞后, 经过一段时间适应之后, 亚硝化菌逐渐赢得了生长或和活性上的竞争优势, 而硝化菌处于劣势, 导致亚硝化现象出现, 即处于较高 FA 环境有利于亚硝化菌的优势竞争; 试验得出亚硝化系统适宜的 FA 浓度为 7 ~ 10 mg/L; 而长 SRT 系统长期运行污泥将会逐渐失去活性; 亚硝化现象的出现与消失是各种环境因素的综合表现导致污泥本质结构发生变化的结果, 杆状絮体可能是良好亚硝化现象的特征污泥相.

关键词:亚硝化; 亚硝酸盐氮积累; FA; 抑制

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

低 C/N 含氮污水生物脱氮的最大障碍在于反硝化碳源不足, 而通过亚硝化反应脱氮可大量节约碳源. 因此很有必要对低 C/N 污水亚硝化反应的适宜运行条件进行研究.

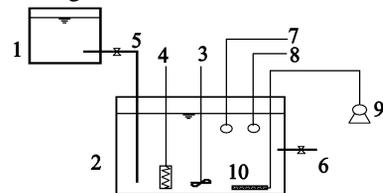
从理论上分析, pH 值从以下 2 方面对亚硝化反应产生影响, 一方面是亚硝化细菌生长要求有合适的 pH 值, 另一方面是 pH 对游离氨 (free ammonia, FA) 浓度有重大影响, 从而影响亚硝化细菌的活性. 但目前对低 C/N 含氮污水实现亚硝化的最佳 pH 值尚无定论^[1-2].

此外, pH 值对氨的形态有重大影响. 废水中氨随 pH 不同分别以分子态 (FA) 和离子态 (NH_4^+) 存在^[3], pH 值与 NH_4^+ -N 浓度 2 者对 HNO_2 积累的影响可以看作是 FA 对亚硝酸盐积累的影响^[4]. 分子态游离氨对硝化细菌、亚硝化细菌都有抑制作用, 但硝化细菌对 FA 更为敏感. 通过控制游离氨对 2 类硝化细菌的生长产生选择性影响, 进而使 2 类硝化细菌活性产生差异, 最终可控制硝化类型^[5-6]. 目前对于亚硝化系统适宜的 FA 浓度控制也缺乏广泛深入研究.

1 试验设计

1.1 试验流程及运行参数

试验采用活性污泥法 SBR 工艺, 试验流程如图 1. 废水由高位水箱进入 SBR 反应器 (有效容积 20 L) 底部, 反应后经排水管流走. 每个反应周期 (T) 由间歇进水 (5 min)、连续曝气 (11.5 h)、静置沉淀 (20 min)、间歇出水 (5 min) 构成. 反应器每周期进、出水量仅为其反应容积的一半. 反应器曝气量由人工调节曝气机流量控制, 以保证反应器中溶解氧处于目标范围之内. 反应器温度由恒温加热器控制, 以使温差 < 2 . 接种污泥取自某污水处理厂曝气池, 本试验过程中污泥浓度维持在 0.9 ~ 1 g/L 之间, 污泥浓度比较稳定.



1. 高位水箱; 2 反应器; 3. 搅拌器; 4 恒温加热器; 5 进水管; 6 排水管; 7. DO 探头; 8 pH 探头; 9 鼓风机; 10 曝气砂头

图 1 试验流程图

* 收稿日期: 2005 - 11 - 20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50378095)

作者简介: 魏琛 (1975 -), 女, 贵州毕节人, 重庆工商大学教师, 博士, 主要从事水污染控制理论与技术研究.

装置运行条件:温度 28~30 ;pH 值 6.5~8.5 (其中进水 pH 值 8.2~8.5,出水 pH 值 6.5~7.5); DO 0.2(周期开始)~0.6(周期结束) mg/L; HRT 1 d; T 12 h; 试验期间不排泥;系统污泥负荷 0.07~0.35 kgNH₄⁺-N/kgMLSS·d (启动阶段)、0.32~0.36 kgNH₄⁺-N/kgMLSS·d (亚硝化阶段)。

1.2 试验水质及分析方法

试验原水为人工配水,水质如表 1。

表 1 试验模拟原水水质表

COD	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	TP	碱度	pH
20~40	70~330	<2	0.5~1	320~500	8.2~8.5

试验测定项目与方法:氨氮采用纳氏试剂比色法;亚硝酸盐氮采用 N-1-萘乙二胺比色法;硝酸盐氮采用变色酸 HACH 比色法;pH 采用 pH-S-3S 型酸度计;溶解氧采用 YSI5100 型溶解氧仪;MLSS 采用重量法。

2 试验结果及分析

该阶段试验共进行了 220 d,经历启动培养(1~108 d)、稳定亚硝化(109~176 d)、污泥失活(177~195 d)、短暂亚硝化(196~208 d)、完全硝化(209~220 d)等 5 个阶段,运行情况如图 2、图 3 所示。

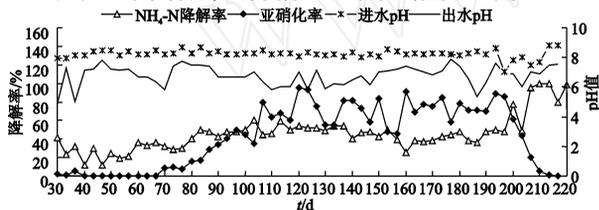


图 2 pH 对氨氮降解率和亚硝化率的影响

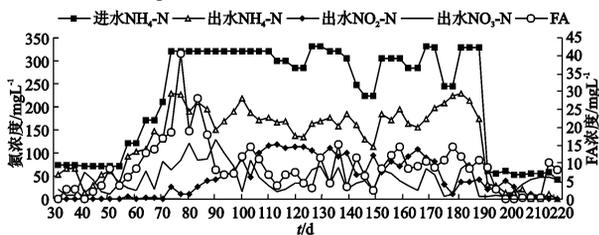


图 3 游离氨对系统进出水浓度的影响

2.1 pH 值的影响分析

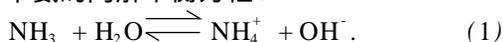
图 2 为试验过程中 pH 值的变化情况。由图 2 可知:绝大部分时间 pH 值的变化范围为:6.5~8.5 (其中进水 pH 值 8.2~8.5,出水 pH 值 6.5~7.5)。从试验结果看来,上述范围内的 pH 值适宜亚硝化细菌的生长,但 pH 值与 NH₄⁺-N 降解率、亚硝化率无明显的直接线性关系。

在以下的论述中所提到的 pH 值均指一个周期中的平均 pH 值。

2.2 游离氨的影响分析

2.2.1 pH 值与游离氨

根据水中氨的离解平衡方程:



游离氨的浓度可按式(2)求得:

$$\text{FA} = \frac{17}{14} \times \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}] \times 10^{\text{pH}}}{K_b / K_w + 10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

式(2)中:K_b为氨的离解常数,K_b=10^{-9.24}(20);K_w为水的离解常数,K_w=0.69×10⁻¹⁴(20);K_b/K_w=e^[6.344/(273+T)]。

表 2 为进水 NH₄⁺-N 浓度 330 mg/L、温度 30 时,按式(2)计算出的 FA 随 pH 值的变化。可看出反应器中 pH 值的很小变化也会导致 FA 浓度产生较大波动,特别是当 pH 值 >7.5 之后。

表 2 pH 值变化对 FA 的影响

pH	6.5	7	7.5	7.8	8	8.2	8.5
FA/mgNH ₃ L ⁻¹	1.05	3.31	10.3	20	30.87	46.8	83.7

2.2.2 游离氨对氨氮降解率和亚硝化率的影响

图 3、图 4 为游离氨(FA)对亚硝化系统运行过程的影响,可见游离氨对氨氮降解率和亚硝化率有明显影响,而 pH 值的微小变化将对游离氨浓度产生重大影响(见表 2),这对亚硝化系统运行的自控水平提出了较高要求。

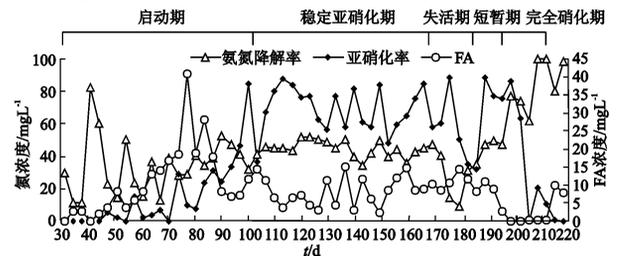


图 4 游离氨对氨氮降解率和亚硝化率的影响

2.2.3 游离氨对试验进程的影响

1) 启动阶段

从图 3、图 4 可以看出,启动阶段前期进水 NH₄⁺-N 浓度保持为约 70 mg/L,逐渐提高进水 pH 值(由 7.8 缓慢升至 8.5),FA 浓度也相应升高。在第 35~50 d 之间,FA 由 0.2 mgNH₃/L 升至 8.32 mg/L,出水 NH₄⁺-N 浓度也相应上升,两者变化趋于同步,至第 50 d 系统 NH₄⁺-N 降解率已降至 14%,而 NO₂⁻-N 亦无积累。这说明污泥尚不能适应 FA 的升高,亚硝化菌受到抑制;但硝化菌所受抑制相比较弱。

至第 60 dNH₄⁺-N 降解率上升到 35.7%,出水 NO₂⁻-N 也自从小于 0.5 mg/L 积累达 4 mg/L 说明经过适应,亚硝化菌开始逐步建立起适应 FA 毒性影响的酶系统,硝化活性逐渐回升;同时硝化菌受抑制的效果逐渐显现。但此时系统仍为硝酸型硝化系统,出水 NO₂⁻-N 以 NO₃⁻-N 为主。

从第 61 d 开始逐步升高进水氨氮浓度(70 mg/L 升至 320 mg/L),保持进水 pH 值在 8.2~8.7 之间。其

间(如第 78 d) FA 值曾升高到 40.76 mg NH₃/L, 此时 NO₂⁻-N 积累达 9.3 mg/L, 亚硝化率升到 10% 左右。

自第 79 d 开始到 217 d 止, 进水 pH 值一直稳定在 8.2~8.5 之间, 至第 90 d FA 回落至 7~10 mg/L 左右。在第 90~176 d 的反应过程中 FA 基本保持在 7~10 mg/L 之间(个别最高 FA 为 15 mg/L, 个别最低 FA 为 3 mg/L 左右)。

自第 79 d FA 开始变化平稳之后, NH₄⁺-N 降解率和亚硝化率一直保持逐步升高的趋势。到第 83 d NH₄⁺-N 降解率已升至约 50%, 此后至稳定亚硝化期结束时, NH₄⁺-N 降解率均保持在 50%~60%; 而至第 90 d 亚硝化率已升达 30%。

2) 稳定亚硝化阶段

到 109 d 时系统开始出现较明显 NO₂⁻-N 积累至 176 d, 亚硝化现象稳定持续了 2 个月, 此期间 NO₂⁻-N 一直稳定地积累, 亚硝化率在 50%~90%, 说明系统已实现了亚硝化。此时 NH₄⁺-N 去除率也保持在 50%~60% 左右。

根据本试验的现象, 可以这样认为: 在刚开始启动时, FA 升高, 亚硝化菌对 FA 的抑制反应迅速, 而硝化菌对 FA 的抑制反应滞后(游离氨初期表现为对亚硝化菌的抑制强于硝化菌)。但经过一段时间(约几十天)适应之后, 2 类硝化菌都将在一定程度上对 FA 的影响作出反应和调整, 其结果是: 在该适应过程中亚硝化菌逐渐赢得了生长或和活性上的竞争优势, 而硝化菌处于劣势, 导致亚硝化现象出现, 即在较高 FA 抑制环境中, 经过一定 pH 值下的稳定培养可有利于亚硝化菌逐渐取得对硝化菌的竞争优势。

3) 污泥失活阶段

在并未对系统作任何调整的情况下, 第 177~195 d NH₄⁺-N 处理效果出现明显的恶化, 出水 NH₄⁺-N 高达 200 mg/L, 而且 NO₂⁻-N 出水浓度亦下降至 50 mg/L 以下。此时 NO₂⁻-N 下降是由于硝化效果变差, NH₄⁺-N 不能被有效降解所致。虽然 NO₂⁻-N 浓度下降, 但出水 NO_x⁻-N 仍以 NO₂⁻-N 为主, 系统亚硝化率仍有 70% 左右。

试验表明, 系统 FA 浓度在 7~10 mg/L 时长期运行会逐渐使污泥失活。这说明在系统不排泥情况下, 污泥中微生物的生理功能受到影响, 从而最终使污泥失去良好的处理能力。这也说明长 SRT 不利于建立长期稳定的亚硝化系统。

由于污泥失活, 使出水 NH₄⁺-N 升高, 促使系统 FA 相应上升至 15~20 mg/L, 最高可达 25 mg/L, 硝化作用减弱。此时系统中的硝化菌与亚硝化菌相比仍处于相对劣势, 但亚硝化菌的竞争优势正在逐步丧失。

4) 短暂亚硝化阶段

为解除此时高 FA 对系统的不利影响, 调整系统进水 NH₄⁺-N < 70 mg/L, 使第 196~216 d FA 为 0.2~0.5 mg/L。在这个范围之内, 对 2 类硝化菌均不会产生抑制作用, 系统硝化性能恢复, 出水 NH₄⁺-N < 30 mg/L, 系统迅速再次出现亚硝化现象, 亚硝化率最高可达 90% 左右。

但此时亚硝化只能维持短暂的时间(12 d), 之后系统回复到启动初期的硝酸型硝化状态, 亚硝化现象逐渐消失。

5) 完全硝化阶段

自 209 d 开始, 系统开始转变为硝酸型硝化, 出水 NO_x⁻-N 以 NO₃⁻-N 为主, NO₂⁻-N 浓度 < 1 mg/L。于第 217~220 d 将系统进水 pH 值提高至约 8.8, 使 FA 升高到 8~10 mg/L, 但系统再未出现 NO₂⁻-N 的积累。

试验表明, 亚硝化现象消失之后难以恢复, 再次提高 FA 浓度也不能使亚硝化现象重新出现。

2.3 污泥相的变化

图 5 为亚硝化稳定期的污泥镜检照片。图中可看出: 污泥絮体均呈杆状, 絮体长度为 0.4~1.1 mm, 宽约为 0.1 mm。短暂亚硝化期污泥镜检结果也与图 5 相同。

图 6 为污泥失活期的污泥镜检照片。图中可看出: 污泥絮体分散细碎, 呈针尖状。污泥适应期镜检结果也与图 6 相同。在整个反应过程中, 污泥沉降性均良好, SV_I 在 70~80 之间。系统污泥呈黄褐色。

图 5、图 6 的差异说明了亚硝化现象的出现是各环境因素综合作用下系统污泥本构发生变化的结果, 而亚硝化现象的消失也是由于污泥自身内部性质结构发生变化所致。

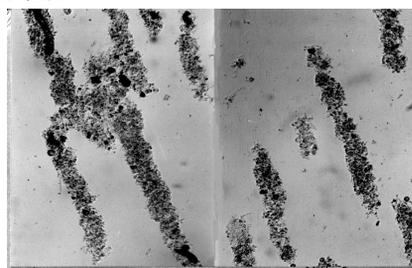


图 5 亚硝化期污泥镜检照片

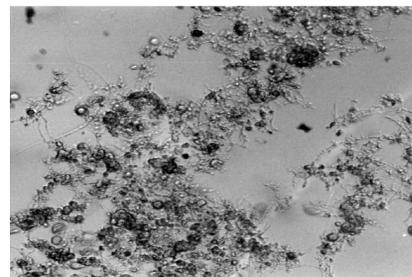


图 6 污泥失活期污泥镜检照片

3 结 论

1) 低 C/N 的污水可实现稳定的生物亚硝化,其亚硝化率最高可达 90%。本次试验中 pH 值为 6.5 ~ 8.5, FA 的适宜浓度为 7 ~ 10 mg/L,综合试验结果看来,上述范围内的 pH 值和 FA 浓度适宜亚硝化细菌的生长。开发快速简便的游离氨探头将有助于亚硝化系统的建立与运行。

2) 在刚开始启动时,游离氨升高,亚硝化菌对游离氨的抑制反应迅速,而硝化菌对游离氨的抑制反应滞后。经过一段时间适应之后,亚硝化菌逐渐赢得了生长或活性上的竞争优势,而硝化菌处于劣势,导致亚硝化现象出现,即处于较高 FA 环境也有利于亚硝化菌的优势竞争。

3) 适应高 FA 的亚硝化系统污泥长期运行将会逐渐失去活性,即长 SRT 系统不能建立长期稳定的亚硝化系统。

4) 亚硝化现象的出现与消失是各种环境因素的综合表现导致污泥本质结构发生变化的结果。杆状絮体可能是良好亚硝化现象的特征污泥相。

参考文献:

- [1] 徐楚韶,孙国新,唐光临. 亚硝化反硝化生物脱氮 [J]. 工业水处理, 2001, 21(11): 11 - 13.
- [2] 于德爽,彭永臻,宋学起,李梅. 含海水污水的短程硝化反硝化 [J]. 环境科学, 2003, 24(3): 50 - 55.
- [3] 蒙爱红,左剑恶. 一种新型生物脱氮工艺—SHARON-ANAMMOX 组合工艺 [J]. 给水排水, 2001, 27(10): 21 - 24.
- [4] VAN DONGEN, JETTEN MSM, VAN LOOSEDRECHT MCM, et al. The Sharon-anammox Process for Treatment of Ammonium Rich Wastewater [J]. Wat Sci Tech, 2001, 44(1): 112 - 121.
- [5] ALLEMAN J, SCHMIDT I, STUVEN R, et al. Elevated Nitrite Occurrence in Biological Wastewater Treatment Systems [J]. Wat Sci Tech, 1984, 17(3): 409 - 416.
- [6] BALMELL B, DEBEY P, ANDERSSON K K, et al. Study of Factors Controlling Nitrite Build-up in Biological Processes for Water Nitrification [J]. Wat Sci Tech, 1992, 26(5-6): 1 017 - 1 025.

Effects of Free Ammonium and pH on Partial Nitrification Process

WEI Chen¹, LUO Gu-yuan²

(1. Faculty of Environment and Biology Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Through an activated sludge SBR reactor, the authors study the influence of FA concentration and pH on the partial nitrification of low C/N nitric wastewater. It can be known that low C/N nitric wastewater can realize stable nitrite accumulation to 90%. Maintaining the pH between 6.5 ~ 8.5 is suitable for the growth of ammonium oxidation bacteria. While FA rising, the inhibition of ammonium oxidation bacteria is quick, but nitrite oxidation bacteria's is slow. By adapting for some time, ammonium oxidation bacteria gain the dominance, and nitrite oxidation bacteria in pessimism, which leads to the nitrite accumulation. Relatively high FA concentration is available for the competition of ammonium oxidation bacteria. Suitable FA concentration is 7 ~ 10 mg/L. Process with long MCRT can not realize stable partial nitrification. The bacillar sludge is its typical feature.

Key words: partial nitrification; nitrite accumulation; FA; inhibition

(编辑 姚 飞)