

# 反硝化生物滤池脱氮的中试研究

石东<sup>1</sup>, 丁磊<sup>2</sup>, 董良飞<sup>1</sup>

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏正本净化节水科技实业有限公司, 江苏 常州 213000)

**摘要:** 以某城市污水厂初沉池出水为原水,采用中试规模的移动床生物膜反应器/沉淀池/反硝化生物滤池工艺进行生物脱氮,重点考察了反硝化生物滤池的脱氮效果及C/N值对脱氮效率的影响,探讨了反硝化生物滤池再启动后的恢复情况,并构建了反硝化生物滤池脱氮动力学模型。结果表明,在稳定运行期间反硝化生物滤池对TN的去除率为86.4%~96.5%,当 $2.5 < C/N$ 值 $< 5$ 时,TN去除率与C/N值无相关性,平均去除率为93.3%,最佳C/N值为3.45。反硝化生物滤池经过3 d维护后再启动,运行12 h后即可恢复到滤池维护前的脱氮水平。在该中试条件下,反硝化遵循零级反应动力学,反应速率为 $174.4 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。

**关键词:** 反硝化生物滤池; 脱氮; C/N值; 再启动; 动力学

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0043-05

## Pilot Study on Denitrification Biofilter for Nitrogen Removal

SHI Dong<sup>1</sup>, DING Lei<sup>2</sup>, DONG Liang-fei<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Zhengben Water Purifying and Saving Technology Industrial Co. Ltd., Changzhou 213000, China)

**Abstract:** The effluent from the primary settling tank of a municipal wastewater treatment plant was selected as the raw water, and a pilot scale experiment of the moving bed biofilm reactor/sedimentation tank/denitrification biofilter process was conducted for biological nitrogen removal. The nitrogen removal efficiency of denitrification biofilter as well as the effect of C/N ratio on the removal of total nitrogen were investigated, the recovery of denitrification biofilter after restart was discussed, and the denitrification kinetic model was built. The results showed that the removal of TN reached 86.4% to 96.5% in the stable period, the removal of TN had no correlation with C/N ratio when C/N ratio was between 2.5 and 5, the average removal of TN was 93.3%, and the optimum ratio of C/N was 3.45. After maintained for 3 d, another 12 h was needed to restore the removal efficiency of TN. Under the pilot scale conditions, denitrification followed zero-order kinetics, and the value was  $174.4 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ .

**Key words:** denitrification biofilter; nitrogen removal; C/N ratio; restart; kinetics

城市污水处理厂二级出水中往往含有较高浓度的硝酸盐氮,大量的硝酸盐排入水体导致地下水和

基金项目: 常州市科技局国际科技合作项目(CZ20150015); 江苏正本净化节水科技实业有限公司委托研发项目(KYH14020228)

通信作者: 董良飞 E-mail: dlff@cczu.edu.cn

地表水中硝酸盐含量日益增加,不仅污染饮用水水源,也给河流湖泊造成富营养化危害。为切实加大水污染防治力度,国务院发布了《水污染防治行动计划》。依据计划内容,重点湖泊、重点水库、近岸海域汇水区域的城镇污水处理设施应于 2017 年底全面达到 GB 18918—2002 的一级 A 排放标准。

反硝化生物滤池(DNBF)处理污水的本质是利用填料上的微生物,在缺氧条件下以  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  为电子受体,以有机底物为电子供体,将硝态氮还原成氮气释放出去<sup>[1]</sup>。由于 DNBF 具有较好的脱氮效果、较大的生物量和良好的过滤性能,已成为城市污水深度处理领域研究和应用的热点<sup>[2~4]</sup>。

本中试以移动床生物膜反应器(MBBR)/沉淀池/DNBF 组合工艺处理山东某污水厂初沉池出水,主要研究了 DNBF 的脱氮性能及 C/N 值对反硝化的影响,分析了 DNBF 的再启动恢复能力,并对反硝化动力学进行了探讨,以期为后续 DNBF 的设计与运行提供理论支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验装置

中试流程见图 1,包括 MBBR、沉淀池与 DNBF,污水经过 MBBR 硝化反应后在沉淀池进行泥水分离,部分污泥回流至 MBBR,剩余污泥外排,沉淀池上清液提升至 DNBF,经反硝化处理后排放。

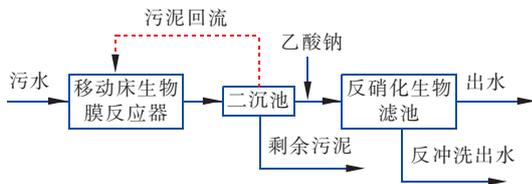


图 1 中试工艺流程

Fig. 1 Flow chart of pilot-scale experiment

DNBF 装置如图 2 所示,滤池主体由有机玻璃制成,设计水量为  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ ,水力停留时间为 1.35 h。滤池直径为 480 mm,总高为 4 000 mm,底部配水区高为 500 mm,承托层厚为 300 mm,滤料层厚度为 2 200 mm,清水区为 700 mm,超高取 300 mm。

在滤料层 100 mm 高度处设第一个取样口,之后每 200 mm 设置一个,共 8 个取样口。滤料采用纳米微晶复合滤料,其堆积密度为  $715 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,粒径为 3~5 mm,比表面积约  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 。滤池采用上向流设计,正常运行时原水在配水区混合均匀,通过长柄滤头配水布气系统实现均匀配水,再从滤池上面的

出水口流出。反冲洗时气与水首先进入配水区,再通过长柄滤头实现配水布气,最后从滤池上面的反冲洗出水口流出。反冲洗采用先气冲 3 min,再气水联合冲洗 5 min,最后水冲 8 min 的方式,其中气冲强度为  $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,水冲强度为  $7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

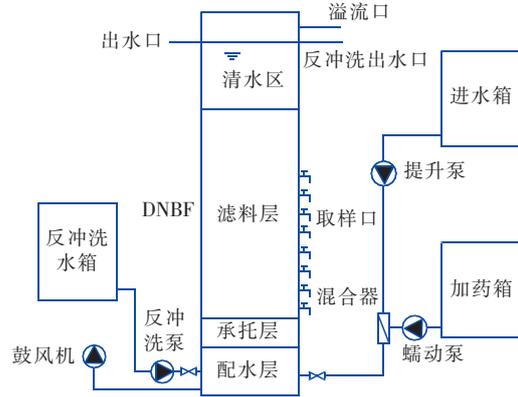


图 2 反硝化生物滤池中试装置

Fig. 2 Schematic diagram of pilot scale denitrification biofilter

### 1.2 原水水质及分析方法

以某污水厂的初沉池出水作为中试水源,在经过 MBBR 处理及沉淀后进入 DNBF,其水质见表 1。

表 1 中试原水水质

Tab. 1 Quality of raw wastewater  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	TN	COD	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	DO
范围	29~81.1	35~57	0.3~6.6	27.6~78.7	6~8

TN 采用过硫酸钾氧化—紫外分光光度法测定,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  采用酚二磺酸分光光度法测定, COD 采用快速分析法测定,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  采用纳氏试剂光度法测定, DO 采用碘量法测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 DNBF 的脱氮效果

中试采用恒定流速、连续进水的自然挂膜方式<sup>[5,6]</sup>,由于选用的滤料比表面积大,表面粗糙,吸附能力强,水中游离微生物极易附着到滤料表面。在水温为  $19 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,滤速为  $1.66 \text{ m}/\text{h}$  的条件下经过一段时间的培养,肉眼可见滤料表面布满黄褐色生物膜,同时滤池上部有大量气泡析出,标志着反应器挂膜完成。

反硝化的主要目的是去除污水中的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  可以被微生物作为最终电子受体<sup>[7]</sup>,通过生物异化还原转化成气态氮,从水中逸出,或通过生物同化还原转化为  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  进入合成过程。异化

作用是反硝化反应的主要过程,去除的氮约占总去除量的70%~75%。通过异化作用完成的反硝化脱氮过程叫做异养反硝化,异养反硝化需要有机碳源来提供给反硝化菌,以用于产能、细胞合成和脱氮等。中试选用 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 作为外加碳源<sup>[8-10]</sup>,对DNBF的脱氮性能进行研究。

在稳定运行阶段DNBF进水TN为29~81.1 mg/L,出水TN为1.4~5.8 mg/L,去除率为86.4%~96.5%。虽然进水TN浓度波动较大,但出水TN浓度却相对较为稳定,表明其抗冲击负荷能力较强。

在反硝化脱氮系统中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 并不是首要去除目标,但微生物的同化反应必须有 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 参与, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的消耗能间接反映系统中微生物的数量。稳定运行期间进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为0.3~6.6 mg/L,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降低到0.18~3.38 mg/L,平均去除率为30%。在没有曝气的情况下,反应器内部 $\text{DO} < 0.5$  mg/L,并不具备硝化的条件,反应器中氨氮的去除主要依靠微生物的同化作用。

综上所述,DNBF较高的TN去除率有以下几个方面的原因:①DNBF进水中的氮主要以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 两种形式存在,其中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 约占TN的95%,MBBR较高的硝化效率是后续脱氮的基础;②DO浓度由进口处的6.34 mg/L迅速降低到0.1 m滤层高度处的0.43 mg/L,此后沿程DO浓度始终低于0.5 mg/L,较低且稳定的DO浓度保障了滤池内部菌落组成的稳定;③采用的陶粒滤料比表面积达到了60 m<sup>2</sup>/g,粗糙的表面与多孔内部结构为微生物的附着与生长提供了良好的环境,有利于反硝化菌的繁殖。

## 2.2 C/N值对反硝化脱氮效果的影响

在反硝化过程中,有机物(碳源)和硝酸盐都可能成为微生物生长的限制性因素。碳源不足时,反硝化不能完全进行,出水TN不达标;碳源投加过量时,出水中有机物含量增高,降低了出水水质。因此,适宜的碳氮比是保证反硝化的必要条件。

由于DNBF进水为经过MBBR处理后的二级出水,其中能被微生物利用的有机物浓度较低,故需在DNBF进水中投加 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 以补充碳源。在中试条件下,因无法控制进水TN浓度,当进水TN浓度波动较大时,由于无法及时调整加药量,因此C/N值波动较大。图3为C/N值对TN去除率的影响。当C/N值<2.5或C/N值>5时,TN去除率处于相

对较低的水平,均低于90%,其中,当C/N值为2.2时TN去除率仅有82.4%。当2.5<C/N值<5时,TN去除率相对较高,超过90%的概率达到95%,平均去除率为93.3%。这说明当C/N值在2.5~5之间时,满足理论上反硝化脱氮对碳源的需求。为了分析C/N值对反硝化脱氮效果的影响,对2.5<C/N值<5之间的数据作相关性分析,得到拟合度 $R^2 = 0.0038$ ,由此可知,当2.5<C/N值<5时,TN去除率与C/N值无相关性。经计算,在该C/N值范围内最佳C/N值为3.45。

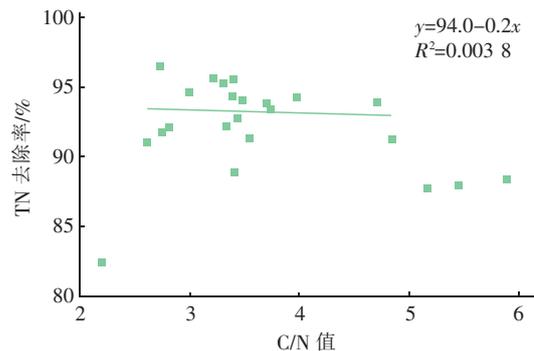


图3 C/N值对TN去除率的影响

Fig. 3 Removal of TN under different C/N ratios

根据 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 完全反硝化理论计算,去除1 mg的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 需要2.86 mg碳源。有研究表明在实际过程中投加的外碳源量要比理论值多30%。故满足反硝化脱氮需要的C/N值为3.72,但在实际工程中该值会受到多种因素的影响,如生物膜的生长状态、碳源品质及操作条件(温度、水力负荷、溶解氧浓度)等。当以 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 为外加碳源时,由于反硝化菌的过量吸附作用,即使 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 投加过量,也不易出现出水COD值升高的现象,而当 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 投加过少时,不至于产生严重的碳源不足问题。因此在实际反硝化过程中,当C/N值在2.5~5之间时对TN去除率没有明显影响。

## 2.3 DNBF的再启动

本中试研究的DNBF基本上是在条件稳定且营养物质充足的情况下运行,但在实际工程中,可能因为工艺升级或部分设备故障(如配水布气系统维修)等原因,出现一段时间没有废水及营养物质进入DNBF反应器,甚至需将滤池清空等极端情况,此时滤池将处于维护状态。滤池维护会导致反应器内微生物群落组成、生理状态等发生变化,同时也会引起微生物生长、活性及细胞表面性质的改变,再启动

运行初期将出现反硝化效果变差的现象。本中试将滤池停止进水,滤料挖出来并暴露在空气中的时间定为滤池维护时间,当反应器重启(滤料回填,反应器重新进水)时,DNBF 的反硝化效果可反映滤池经过维护后的恢复能力。考察了滤池维护 3 d 后,DNBF 脱氮性能的恢复情况。

图 4 反映了 DNBF 在 HRT 为 1.35 h、进水 TN 为 31.5 ~ 64.1 mg/L 时,滤池经过 3 d 维护后脱氮效果的恢复情况。在滤池维护前,TN 平均去除率为 91.94%,维护后 TN 平均去除率为 94.78%,滤池维护之后仅 12 h 就达到了维护前的 TN 最佳去除率,且去除效果更稳定。这是因为,首先由于滤料挖出来是堆积放置的,大分部滤料仍能保持湿润状态;其次,由于反硝化菌是兼氧菌,在有溶解氧的条件下,能以游离氧作为电子受体进行反应,因此滤池维护状态对生物膜菌落组成的影响不大;第三,滤料表层生物膜几乎为老化生物膜,在滤料翻动的过程中对其内部具有活性的生物膜有保护作用;最后,由于滤料表面粗糙,能较强吸附表层的生物膜,在滤料反复挖出、回填的过程中表层具有活性的生物膜不易剥离。因此,DNBF 能在重启 12 h 后就达到滤池维护前的最佳脱氮效果,且由于滤料表面老化生物膜的脱落,再启动后的脱氮稳定性更高。可见,短时间的滤池维护对 DNBF 的脱氮性能几乎无影响。

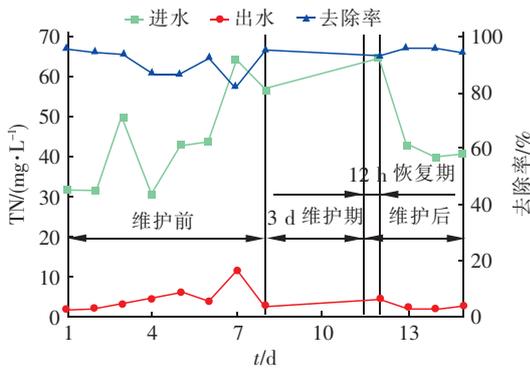


图 4 维护 3 d 后 DNBF 脱氮效果的恢复情况

Fig. 4 Recovery of TN removal after maintenance for 3 d

### 2.4 反硝化动力学

在温度为 30 ℃,水力负荷为 1.67 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h),反应器进水 TN 为 81.1 mg/L 的条件下,探讨脱氮过程的反硝化动力学<sup>[11,12]</sup>。为方便模拟与计算,对 DNBF 模型进行了简化,并作出如下 3 点假设:① DNBF 为理想推流式反应器,内部不存在反向和轴向混合现象;②反硝化过程只考虑附着生长的微生物,

不考虑悬浮生长的微生物;③整个系统处于稳定状态且没有物质积累。

任取模型中一微元体积  $V$ ,则有:  $dV = Sdh$ , 其中,  $dV$  为滤料层的体积微元;  $dh$  为滤料层的高度微元;  $S$  为滤料层的横截面积。在稳定工况下,对 TN 进行物料平衡分析可以得到:

$$QdC_{TN} = kdV \tag{1}$$

$$\frac{dC_{TN}}{dh} = k \frac{S}{Q} \tag{2}$$

式中  $Q$ ——进水流量, m<sup>3</sup>/h

$k$ ——微元内生物膜反硝化速率, mg/(L · h)

$dC_{TN}$ ——进出微元的 TN 浓度变化, mg/L

大多数学者认为当反硝化过程中有充足的碳源且 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 浓度 > 0.1 mg/L 时,反硝化速率与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 浓度呈零级反应关系,即此时反硝化速率与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 浓度无关,而与反硝化菌数量有关。

对于零级反应,其反硝化动力学可表示为:

$$\frac{dC_{TN}}{dh} = r \frac{S}{Q} \tag{3}$$

式中  $r$ ——微元内生物膜反硝化反应速率常数, mg/(L · h)

为验证反硝化速率与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 浓度是否呈零级反应关系,用模型公式对试验数据进行模拟,结果见图 5。在 0 ~ 0.7 m 高度滤料层之间,反硝化反应过程符合零级反应规律,相关系数  $R^2$  为 0.977,相关性显著,此时反应速率为  $r = 174.4$  mg/(L · h),可计算出 TN 去除负荷常数  $q = 4.2$  kg/(m<sup>3</sup> · d)。

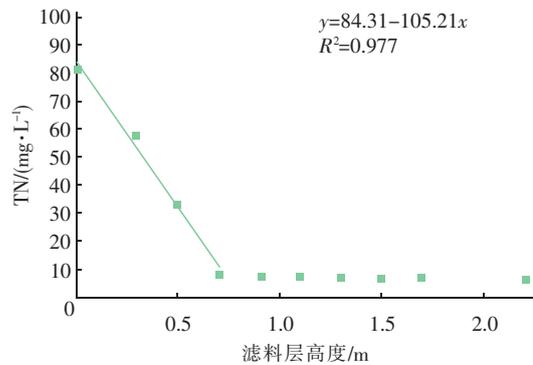


图 5 DNBF 反硝化动力学模拟

Fig. 5 Nitrogen removal kinetic simulation of DNBF

由式(3)可进一步求解得出 DNBF 反硝化零级动力学反应方程式为:

$$C_{TN} = \frac{r \times h}{v} \tag{4}$$

从式(4)可以看出,  $C_{TN}$  与过滤速度( $v$ )成反比,与滤料层高度成正比。

从2.2节可知,当C/N值在2.5~5之间波动时,TN平均去除率为93.3%,而反硝化反应速率为174.4 mg/(L·h),因此可计算出在稳定运行阶段进水TN负荷为  $p = 186.9$  mg/(L·h),再由公式(4)可得到滤料层高与进水TN浓度关系的方程式:

$$h = \frac{C_{TN} \cdot v}{p} \quad (5)$$

由于在稳定运行阶段反应器最高进水TN为81.1 mg/L,为达到较好的脱氮效果,由式(5)可计算出所需的最小滤料层高度为0.72 m。

在实际运行过程中,滤池内部DO浓度、碱度累积、生物膜老化脱落等因素都会影响滤池的反硝化,导致实际运行值与模型结果产生偏差。在该中试条件下,应用推导出的反硝化零级动力学公式对试验数据进行了验证,结果显示,模拟结果与实际运行值的最大相对误差约为20%,表明模型能较好地模拟反硝化脱氮过程。

### 3 结论

① 当进水TN为29~81.1 mg/L,水温为19~30℃时,滤池内部DO浓度低于0.5 mg/L,DNBF对TN的去除率为86.4%~96.5%。

② 当C/N值在2.5~5之间波动时,C/N值与TN去除率无相关性,平均TN去除率为93.3%,最佳C/N值为3.45。

③ 短期的滤池维护对DNBF的脱氮效果没有明显影响,滤池经过3 d维护后,仅需12 h就使TN去除率达到了维护前的水平。

④ 反硝化反应遵循零级反应动力学,反应速率为174.4 mg/(L·h),TN去除负荷常数为4.2 kg/(m<sup>3</sup>·d),该DNBF最小滤层高度应为0.72 m。

### 参考文献:

- [1] Parastar S, Nasser S, Borji S H, *et al.* Application of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle prepared by photodeposition method for nitrate photocatalytic removal from aqueous solutions[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(37/39):7137-7144.
- [2] 栾晓男,田云飞,郑力,等. 丝瓜络填料反硝化滤池对生活污水的净化[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7):3471-3476.
- [3] Dong W Y, Zhang X B, Wang H J, *et al.* Enhanced deni-

trification with external carbon sources in a biological anoxic filter[J]. *Water Sci Technol*, 2012, 66(10):2243-2250.

- [4] Chen F Y, Liu Y Q, Tay J H, *et al.* Alternating anoxic/oxic condition combined with step-feeding mode for nitrogen removal in granular sequencing batch reactors (GSBRs)[J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 105(5):63-68.
- [5] 周永刚. 反硝化生物滤池在污水厂升级改造中的应用[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(24):49-52.
- [6] 韩剑宏,刘燕,朱浩君,等. 反硝化生物滤池的自然挂膜启动研究[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(3):1-4.
- [7] Sahinkaya E, Kilic A. Autotrophic denitrification processes for simultaneous nitrate and Cr(VI) reduction[J]. *Water Res*, 2014, 50(1):278-286.
- [8] 曹相生,钱栋,孟雪征. 乙酸钠为碳源时的污水反硝化规律研究[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(21):76-79.
- [9] 孙迎雪,胡银翠,孙云祥,等. 反硝化生物滤池深度脱氮机理[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6):1857-1862.
- [10] 刘金翰,白宇,林海,等. 反硝化生物滤池用于污水深度脱氮研究[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(21):26-29.
- [11] Kim Y, Tanaka K, Lee Y W, *et al.* Development and application of kinetic model on biological anoxic/aerobic filter[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6):990-1001.
- [12] 高建锋,杨碧印,赵建树,等. 反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1):199-204.



作者简介:石东(1992-),男,江苏无锡人,硕士研究生,研究方向为水处理技术。

E-mail:513953295@qq.com

收稿日期:2016-10-08