

不同温度下溶解氧对短程硝化的影响及相关研究

卞 伟, 李 军, 王 盟, 侯爱月, 岳耀冬, 张彦灼, 张舒燕, 梁东博
(北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124)

摘 要: 着重考察了不同温度条件下,溶解氧(DO)对硝化阶段出水中亚硝酸盐氮积累率 ρ 的影响。结果表明,温度分别为30、25、20℃时,DO对 ρ 值的影响呈现很大的差别。同时,在试验过程中发现,实现亚硝酸盐氮的初期积累作为短程硝化启动的重要环节具有一定的特殊性,其中pH值是影响亚硝酸盐氮初期积累的重要因素。此外还对“达标”点和两种“氨谷”点的定义及确定方法进行了说明,并分析了三者之间的关系,能够在出水氨氮达标的前提下,高效地实现短程硝化。

关键词: 温度; 溶解氧; 亚硝酸盐氮积累率; 初期积累; 达标点; 氨谷点

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0084-05

Effects of Dissolved Oxygen on Partial Nitrification under Different Temperatures and Related Research

BIAN Wei, LI Jun, WANG Meng, HOU Ai-yue, YUE Yao-dong, ZHANG Yan-zhuo,
ZHANG Shu-yan, LIANG Dong-bo

(College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Effects of dissolved oxygen on accumulation rate of nitrite under different temperatures were investigated. The results showed significant different effects under temperatures of 30, 25, and 20℃. Meanwhile, it was observed that the initial accumulation of nitrite, as an important initiator of the partial nitrification process, had a certain degree of particularity, where the pH value was an important factor for the initial accumulation of nitrite. The definitions of the “complying point” and two types of “least ammonia point” were also explained, and analyzed the relationship between the three points. It was able to achieve efficient partial nitrification on the premise that the effluent ammonia was in compliance with national standards.

Key words: temperature; dissolved oxygen; accumulation rate of nitrite; initial accumulation; complying point; least ammonia point

实现短程硝化反硝化的关键是将硝化过程控制在 NO_2^- 阶段,硝化阶段出水中亚硝酸盐氮的积累率 ρ 是体现短程硝化效果最直观、最有效的指标,其中 $\rho = \text{NO}_2^- / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ 。近年来,已建立了很多可

行的实现短程脱氮的控制手段和策略,研究了低DO浓度、高温、抑制剂、高pH值、短污泥龄等的作用^[1-3]。在SBR工艺中,硝化过程的pH值伴随时间的变化存在一定的规律和特征点(“氨谷”点),通

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07201-011); 国家自然科学基金资助项目(51078008);
北京工业大学研究生科技基金资助项目(ykj-2013-10459)

通信作者: 李军 E-mail: jglijun@bjut.edu.cn

过 pH 值的特征曲线能大致确定硝化阶段的最佳曝气时间,目前,以 pH 值特征曲线为基准的控制技术对于短程硝化的启动和稳定运行有很大贡献^[4~6]。笔者着重考察了不同温度条件下,DO 对硝化阶段出水的亚硝酸盐氮积累率的影响;同时,在研究过程中,对亚硝酸盐氮初期积累的特殊性以及通过 pH 值特征曲线确定最佳曝气时间的方法有了一些新的认识。

1 材料与方法

1.1 试验废水及接种污泥

试验废水由人工配制,以氯化铵作为氨氮的来源,其对应氨氮浓度为 70 mg/L;以碳酸氢钠为碱度的来源,其对应碱度为 500 mg/L(以 CaCO_3 计);以磷酸二氢钾作为磷的来源,其对应磷的浓度为 2 mg/L;pH 值为 7.8~7.9。接种污泥取自北京高碑店污水处理厂曝气池,其硝化性能良好, f 值在 0.75 左右,SVI 值在 90 mL/g 左右。

1.2 试验装置

试验装置主要由定时搅拌器、DO 探头、pH 探头、WTW 主机、恒温水浴槽、加热棒、精确曝气装置、

反应器等组成,如图 1 所示。

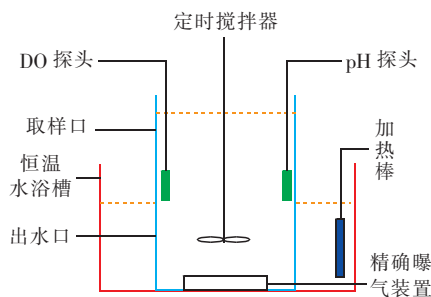


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

反应器由有机玻璃制成,为立方体结构。总有效容积为 5.2 L,长、宽、高分别为 18、12、24 cm。

1.3 试验过程

采用活性污泥法的 SBR 工艺,考察了不同温度条件下溶解氧对硝化出水亚硝酸盐氮积累率的影响。接种启动后,整个试验过程主要包括两大阶段,分别为亚硝酸盐氮初期积累阶段和影响考察阶段,其中亚硝酸盐氮初期积累又分为 2 个阶段,影响考察分为 7 个阶段,整个过程合计为 9 个阶段,即阶段 I~IX。各阶段运行参数见表 1。

表 1 SBR 反应器各阶段运行参数

Tab. 1 Operation parameters of each stage of SBR reactor

项 目	阶段 I	阶段 II	阶段 III	阶段 IV	阶段 V	阶段 VI	阶段 VII	阶段 VIII	阶段 IX
DO/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	1~1.5	1~1.5	1.5~2	1.5~2
温度/ $^{\circ}\text{C}$	30 ± 1	30 ± 1	30 ± 1	25 ± 1	20 ± 1	30 ± 1	25 ± 1	30 ± 1	25 ± 1
pH 值	7.9~7.2	≥ 8	7.9~7.2	7.9~7.2	7.9~7.2	7.9~7.2	7.9~7.2	7.9~7.2	7.9~7.2
周期数	12	12	13	13	13	13	13	13	13

在曝气时间的确定上,本文引入了“达标”点的概念,即按出水氨氮达到一级 A 排放标准(5 mg/L)作为硝化的结束点。阶段 I、II 在“达标”点之前停曝气,阶段 II 通过持续添加碱度,维持 pH 值 ≥ 8 。阶段 III~IX 以“达标”点对应的时间为曝气时间,它们的试验过程相同,每个阶段依次为:

第 1 个周期,按要求控制初始溶解氧,恒定曝气,在线测定 pH 值的沿程变化,绘出 pH 值特征曲线,得到其“氨谷”点对应的的时间 t_1 。

第 2 个周期,按要求控制整个周期的溶解氧,渐减曝气,在线测定 pH 值的沿程变化,绘出 pH 值特征曲线,得到其“氨谷”点对应的的时间 t_2 ;试验过程中,按一定时间间隔取样并测定其“三氮”(NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^-) 浓度,绘出“三氮”浓度随时间的变化曲线,在曲线上查找氨氮“达标”点所对应的时间,记

为 t_3 ,并计算出 t_3 时刻的亚硝酸盐氮积累率 ρ_1 。

第 3~12 个周期,按表 1 中的参数进行培养运行,曝气时间为 t_3 ,每个周期沉淀 30 min,通过出水口排水。

第 13 个周期,按要求控制整个周期的溶解氧,渐减曝气,按一定时间间隔取样并测定其“三氮”浓度,绘出“三氮”浓度随时间的变化曲线,在曲线上查找氨氮“达标”点所对应的时间,记为 t_4 ,并计算出 t_4 时刻的亚硝酸盐氮积累率 ρ_2 。

阶段 I、II 曝气时间的确定以及亚硝酸盐氮积累率的计算等均借鉴上述过程。

1.4 分析项目与方法

氨氮:纳氏试剂分光光度法,亚硝酸盐氮:N-(1-萘基)-乙二胺光度法,硝酸盐氮:麝香草酚分光光度法。

试验后期采用 FISH 技术对 AOB、总菌两者之间的比例关系进行测定。FISH 分析过程^[7,8]: 活性污泥样品首先在 4℃、4% 的多聚甲醛溶液中固定 3 h; 固定后的污泥样品经超声分散处理后, 取 1~3 μL 散布于明胶包埋过的玻片上; 玻片在空气中干燥后, 依次用 50%、80%、98% 的乙醇各浸渍 3 min, 以脱去细胞中的水分; 此后, 使用探针进行杂交, 取 9 μL 探针混合液滴入每个凹槽后, 迅速将玻片放入杂交管中, 置于 46℃ 杂交炉中杂交 2 h; 杂交完成后, 用数毫升淋洗液润洗玻片, 并在 48℃ 淋洗液中洗脱 20 min; 玻片在空气中干燥后, 滴加抗荧光衰减剂。采用 OLYMPUS BX52 荧光显微镜对每个污泥样品随机拍摄 20~25 张照片, 用 Leica QWIN 软件进行分析, 从而确定 AOB 在总菌中所占的比例。

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸盐氮的初期积累

试验初期, 并没有考虑到亚硝酸盐氮初期积累的特殊性。在反应器全程硝化性能稳定后, 直接进入阶段 I, 经过该阶段的运行后, 发现其亚硝酸盐氮积累率并没有提高。故增加了阶段 II, 具体结果见图 2。阶段 I、II 均在“达标”点之前停曝气, 每个周期的曝气时间均为 90 min。

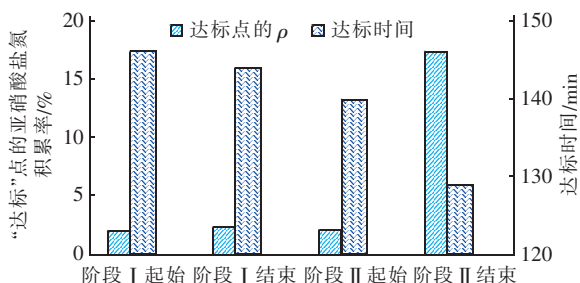


图2 初期积累阶段亚硝酸盐氮积累率的变化

Fig.2 Variation of accumulation rate of nitrite in initial accumulation stage

由图2可知, 经过阶段 I 的运行, 亚硝酸盐氮积累率几乎没有提高; 而经过阶段 II 的运行, 亚硝酸盐氮积累率有了显著提高, 从 2.15% 提高至 17.4%。阶段 I 中 DO、温度分别控制在 0.5~1 mg/L、(30±1)℃, 采取提前停曝气的方式进行渐减曝气。根据已有的大量文献可知, 前述的参数和方法均有利于短程硝化的实现, 这一点在后续的阶段 III 中也得到了证明, 然而, 阶段 I 并没有达到预想效果, 这一点足可以看出亚硝酸盐氮初期积累的特殊性。阶段 II

与阶段 I 的唯一区别就在于控制整个周期的 pH 值在 8 以上, pH 值对短程硝化的影响主要体现在两个方面: AOB 与 NOB 对环境 pH 值有不同的最佳范围, AOB 的最适 pH 值为 7~8.5, NOB 的最适 pH 值为 6~7.5; pH 值对游离氨 (FA) 的浓度有很大影响, NOB 对 FA 更敏感。

对比分析阶段 I、II 可知, pH 值是实现亚硝酸盐氮初期积累的重要影响因素, 从微生物学的角度来看, 亚硝酸盐氮的初期积累与后续进一步提高亚硝酸盐氮积累率有很大的不同。究其原因在于, 亚硝酸盐氮的初期积累实际上是打破 AOB 与 NOB 之间的竞争平衡关系, 而后续积累率的提高实际上是提高了 AOB 对 NOB 的竞争优势, 当 pH 值不利于 AOB 成为优势菌群时, 快速实现亚硝酸盐氮的初期积累将会受到一定的影响。

图2给出了阶段 I、II 运行前后的达标时间, 阶段 I 从 146 min 变化到 144 min, 阶段 II 从 140 min 变化到 129 min。与阶段 I 相比, 阶段 II 的变化较为显著, 原因在于阶段 II 中亚硝酸盐氮积累率得到一定提高, 从而缩短了硝化时间。

2.2 不同温度下 DO 对亚硝酸盐氮积累率的影响

为了考察温度和 DO 对提高亚硝酸盐氮积累率的协同影响, 根据实际情况设计了 7 个运行阶段, 分别为阶段 III~IX, 具体的试验过程与运行参数在前述内容中已经介绍。以 t_{33} 、 t_{43} 、 t_{53} 、 t_{63} 、 t_{73} 、 t_{83} 、 t_{93} 分别表示阶段 III~IX 运行前的达标时间; t_{34} 、 t_{44} 、 t_{54} 、 t_{64} 、 t_{74} 、 t_{84} 、 t_{94} 分别表示阶段 III~IX 运行后的达标时间; ρ_{31} 、 ρ_{41} 、 ρ_{51} 、 ρ_{61} 、 ρ_{71} 、 ρ_{81} 、 ρ_{91} 分别表示阶段 III~IX 运行前的出水亚硝酸盐氮积累率; ρ_{32} 、 ρ_{42} 、 ρ_{52} 、 ρ_{62} 、 ρ_{72} 、 ρ_{82} 、 ρ_{92} 分别表示阶段 III~IX 运行后的出水亚硝酸盐氮积累率。从试验得到, t_{33} 、 t_{43} 、 t_{53} 、 t_{63} 、 t_{73} 、 t_{83} 、 t_{93} 分别为 136、148、166、149、167、119、116 min; t_{34} 、 t_{44} 、 t_{54} 、 t_{64} 、 t_{74} 、 t_{84} 、 t_{94} 分别为 97、137、208、133、141、106、112 min; ρ_{31} 、 ρ_{41} 、 ρ_{51} 、 ρ_{61} 、 ρ_{71} 、 ρ_{81} 、 ρ_{91} 分别为 16.50%、52.65%、55.20%、29.40%、34.00%、42.20%、45.00%; ρ_{32} 、 ρ_{42} 、 ρ_{52} 、 ρ_{62} 、 ρ_{72} 、 ρ_{82} 、 ρ_{92} 分别为 54.50%、61.80%、27.10%、40.60%、39.10%、53.00%、46.50%。可以看出, 阶段 V 的亚硝酸盐氮积累率有所下降, 而达标时间有所提高; 其他 6 个阶段与阶段 V 相反, 亚硝酸盐氮积累率有所提高, 而达标时间有所下降。经过阶段 V 的运行, 亚硝酸盐氮积累率由 55.20% 降低到 27.10%, 达标时间由 166 min 提高

到 208 min,在阶段 V 运行过程中,温度控制在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$,DO 控制在 $0.5 \sim 1 \text{ mg/L}$ 之间,pH 值的变化范围为 $7.9 \sim 7.2$,由此可以看出,在及时停曝气的方式下,当温度降低到 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,即使 DO 利于短程硝化,也不能提高出水的亚硝酸盐氮积累率。

阶段 III、IV、VI、VII、VIII、IX 的亚硝酸盐氮积累率以及达标时间的变化趋势相同,但是在变化的速率和幅度上却有很大的差别,具体如图 3 所示。

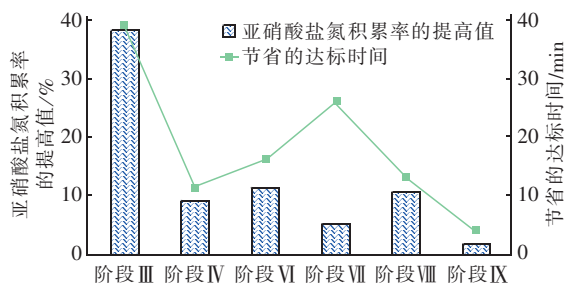


图3 各阶段亚硝酸盐氮积累率的提高值和节省的达标时间

Fig. 3 Increase of nitrite nitrogen accumulation rate and standard time saved

由图 3 可知,除阶段 VII 之外,其他 5 个阶段节省的达标时间与亚硝酸盐氮积累率的提高值之间呈现很好的正相关性,亚硝酸盐氮积累率的提高值越大,硝化过程缩短的幅度就越大,这样就会节省更多的达标时间,这一现象与常规理论相符。至于阶段 VII,分析其原因在于:阶段 VI 结束后停滞了几天,进入阶段 VII 后,并没有驯化,微生物的活性未得到充分恢复,这样测定出的运行前的达标时间就会偏大,节省的达标时间主要来自于微生物活性提高的作用。

由图 3 中的阶段 III、VI、VIII 可以看出,温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,随着 DO 浓度的升高,亚硝酸盐氮积累率的提高速率呈下降趋势,但即使 DO 浓度升高到 $1.5 \sim 2 \text{ mg/L}$ 之间时,亚硝酸盐氮积累率的提高速率仍然处于较高水平;由阶段 IV、VII、IX 可以看出,温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,随着 DO 浓度的升高,亚硝酸盐氮积累率的提高速率同样呈下降趋势,当 DO 浓度升高到 $1.5 \sim 2 \text{ mg/L}$ 时,亚硝酸盐氮积累率的提高速率几乎为零;由阶段 III 与 IV、阶段 VI 与 VII、阶段 VIII 与 IX 均可以看出,当 DO 浓度一定时,高温利于亚硝酸盐氮积累率的提高。

综上,当温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,只要 DO 浓度不超过 2 mg/L ,均能实现短程硝化的启动和稳定运行;当温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,可以通过控制 DO 在

$0.5 \sim 1 \text{ mg/L}$ 之间,实现短程硝化的启动,而在稳定运行阶段,可以将 DO 浓度提高到 $1.5 \sim 2 \text{ mg/L}$,以缩短硝化时间;当温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,仅通过控制 DO 并不能实现短程硝化,应采取更为有利的条件和方法。

在试验后期,运用 FISH 技术对阶段 IV、VII、IX 运行前、后的菌群比例进行了分析。结果显示,阶段 IV 运行前、后 AOB 占总菌的比例分别为 4.36% 、 4.98% ;阶段 VII 运行前、后 AOB 占总菌的比例分别为 4.87% 、 5.12% ;阶段 IX 运行前后 AOB 占总菌的比例分别为 5.14% 、 5.19% 。三个阶段分别提高了 0.62% 、 0.25% 、 0.05% ,AOB 比例提高的变化趋势与亚硝酸盐氮积累率提高值的变化趋势吻合。但是,变化幅度并不是很明显,这是因为每个阶段的周期数相对较少,而 AOB 存在一定的世代周期,与出水亚硝酸盐氮积累率的变化相比,AOB 的变化存在一定的滞后性。

2.3 “达标”点与两种“氨谷”点之间的关系

与渐减曝气相比,恒定曝气下得出的 pH 值特征曲线的“氨谷”点有所提前,这是因为在硝化的后半段,氨氮负荷比较低,产生 H^+ 的速率下降,恒定曝气使得在硝化后半段对 CO_2 的吹脱作用增强,当吹脱速率强于产 H^+ 的速率时,pH 值就会上升。在 1.3 节已对“达标”点和两种“氨谷”点的定义以及确定方法进行了介绍。以 t_{31} 、 t_{41} 、 t_{51} 、 t_{61} 、 t_{71} 、 t_{81} 、 t_{91} 分别表示恒定曝气下阶段 III ~ IX 中“氨谷”点对应的时间,从试验得到各值分别为 115、115、125、130、150、95、90 min;以 t_{32} 、 t_{42} 、 t_{52} 、 t_{62} 、 t_{72} 、 t_{82} 、 t_{92} 分别表示渐减曝气下阶段 III ~ IX 中“氨谷”点对应的时间,从试验得到各值分别为 165、170、195、170、180、145、145 min。阶段 III ~ IX “氨谷”点平均值分别为 140、142.5、160、150、165、120、117.5 min。

对“达标”点对应的时间 (136、148、166、149、167、119、116 min) 与“氨谷”点平均值 (140、142.5、160、150、165、120、117.5 min) 进行相关性分析。经过计算上述两组数据的平均值分别为 143、142.14 min,两者之间的相关系数 $r = 0.9875$ 。可以看出,这两组数据有很高的相关性和可替代性。即可以用两个“氨谷”点对应时间的平均值代替“达标”点对应的时间。

3 结论

① 在短程硝化的启动过程中,亚硝酸盐氮的

初期积累是一个重要环节,具有很强的特殊性,应该将其与后续的短程硝化启动过程区分开。亚硝酸盐氮的初期积累过程对环境的要求较高,其中 pH 值是亚硝酸盐氮初期积累的一个重要影响因素。

② 不同的温度条件下,DO 对短程硝化的启动和稳定运行均有影响。当温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,只要 DO 不超过 2 mg/L ,均能实现短程硝化的启动和稳定运行;当温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,可以通过控制 DO 在 $0.5 \sim 1\text{ mg/L}$ 之间,实现短程硝化的启动,而在稳定运行阶段,可以将 DO 提高到 $1.5 \sim 2\text{ mg/L}$,以缩短硝化时间;当温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,仅仅通过控制 DO 并不能实现短程硝化,应该采取更为有利的条件和方法。

③ 在实际应用中,可以用两种“氨谷”点所对应时间的平均值来代替“达标”点所对应的时间,即将两种“氨谷”点对应时间的平均值作为曝气时间,这样既能保证出水氨氮达标,也有利于短程硝化的实现。

参考文献:

- [1] Zhu G B, Peng Y Z, Li B K, *et al.* Biological removal of nitrogen from wastewater[J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2008, 192: 159 – 195.
- [2] 尚会来, 彭永臻, 张静蓉, 等. 温度对短程硝化反硝化的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(3): 516 – 520.
- [3] 高兰, 章北平, 郑源贾, 等. 溶解氧浓度对好氧阶段生物脱氮途径的影响[J]. *华中科技大学学报: 自然科学版*, 2013, 41(2): 114 – 119.
- [4] 郭建华, 彭永臻, 黄惠珏, 等. 好氧曝气时间实时控制实现短程硝化[J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2009, 49(12): 1997 – 2000.
- [5] 高大文, 彭永臻, 杨庆, 等. 应用实时控制实现和稳定短程硝化反硝化[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(12): 1 – 5.
- [6] 吴昌永, 陈志强, 彭永臻, 等. 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.
- [7] Amann R I. In situ identification of micro-organisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic acid probes[J]. *Molecular Microbial Ecology Manual*, 1995. DOI: 10.1007/978-94-011-0351-0_23.
- [8] 曾薇, 杨庆, 张树军, 等. 采用 FISH、DGGE 和 Cloning 对短程脱氮系统中硝化菌群的比较分析[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(5): 734 – 739.



作者简介: 卞伟(1989 –), 男, 江苏扬州人, 博士研究生, 从事水污染控制技术研究。

E-mail: yangzhibei@126.com

收稿日期: 2016-08-12

提高水源利用效率
减少生态环境污染
促进持续稳定发展