

上向流直接供氧生物膜硝化动力学研究^①

王鸿良

(云南省环境科学研究所, 云南昆明 650034)

摘要 对上向流直接供氧生物膜硝化动力学进行了试验和讨论. 结果表明, 在此试验条件下, 硝化反应速度随着氯化氨浓度的增加呈现出从半级反应到零级反应的过渡. 之后反应速度保持常数, 并与氯化氨浓度的变化无关. 本文还用不同厚度生物膜对硝化动力学的影响作了试验, 发现随着生物膜厚度的减少, 其零级硝化反应速度平台也呈现了逐级降低的趋势. 本试验研究是在丹麦技术大学环境科学与工程系完成的.

关键词: 生物膜; 上向流; 硝化; 动力学

中图分类号: Q73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2001)06-039-05

0 前言

过多的含氮污水排入天然水体将会增加水体中的营养成分, 从而引起水体中藻类的大量繁殖, 造成水体的富营养化, 对饮用水源、水产业、工业用水都带来了很大的危害. 因此, 国外自60年代起就对污水除氮技术进行了广泛的研究. 生物脱氮是污水中的含氮有机物在生物处理过程中被异养型硝化细菌将其转化为 NO_3^- , 最后再由反硝化细菌将 NO_3^- 还原转化为 N_2 的过程, 它具有处理效果好, 处理过程稳定可靠, 操作管理较方便的优点. 一般而言, 生物硝化用作为硝化—反硝化脱氮系统的一步或反硝化—硝化脱氮系统的第二步, 硝化作用的好坏将直接影响最终的脱氮效率^{[1][8]}.

生物膜作为微生物固着生长型处理方法, 主要有滴滤池, 高负荷生物滤池, 塔式生物滤池, 淹没式生物滤池和生物转盘等^[2]. 生物膜法与活性污泥法主要不同之处是, 氧化池中的微生物附着在固体填料的表面, 不象日曝气池中的活性污泥(MLSS)那样随波逐流. 生物膜法不需要回流污泥, 也不存在污泥沉降性能问题. 且构筑物内可以维持较高的微生物量, 水力停留时间较悬浮生长型的短, 负荷率高, 脱氮效率高^[3].

生物膜厚度是用来估算生物膜反应速度的一个主要设计参数, 当生物膜厚度增加时, 说明其体积量的增加, 随之生物膜反应速度也会增加. 但生物膜过厚往往造成反应器的堵塞, 影响硝化反应的正常进行. 因此研究生物膜厚度与硝化反应速度的关系对生物膜脱氮工艺具有重要的意义.

本研究采用沉浸式、上向流、直接通入纯氧装置, 对生物膜的硝化反应动力学进行研究以考察在此试验条件下的动力学特征.

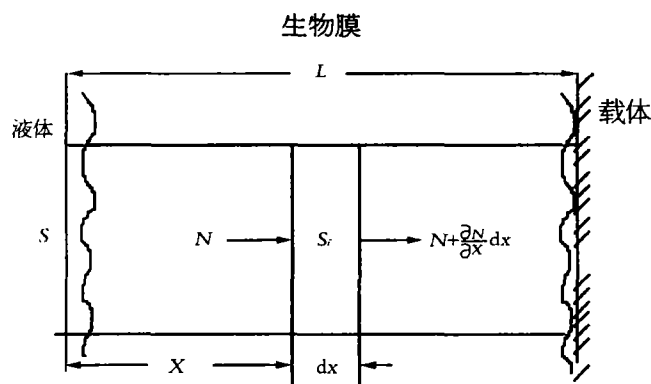


图1 物质在理想生物膜中的扩散

1 理论依据

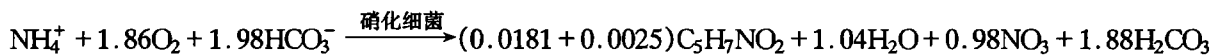
图1是一种假定均匀的理想化生物膜. 水

① 收稿日期: 2001-01-09; 基金项目: 国家留学基金资助;
第一作者简介: 王鸿良, 男, 硕士. 研究方向: 生物膜技术.

中,即生物膜外面的物质浓度为 S ,通过分子扩散传入生物膜内,扩散系数为 D . N 为沿横截面的迁移, L 为生物膜厚度.

对于污染物在生物膜的渗透,我们有 $\beta = \sqrt{\frac{2DS}{k_{ovf}L^2}}$,式中 k_{ovf} 为物质体积去除速率常数,无量纲参数 β 是基质可穿透的相对膜厚度的表达式,也称 β 为穿透度.如果 $\beta \geq 1$ 时,说明生物膜被全部穿透,此时生物膜发生零级反应.使得膜外水中也发生不依赖于底质 S 的零级反应,我们有物质的表面反应速率 $r_A = k_{of} * L = \text{常数}$.如果 $\beta < 1$ 时,说明生物膜被部分穿透,此时生物膜发生半级反应,我们有 $r_A = k_{1/2} * S^{1/2} = \sqrt{2D * k_{ovf} * S}$ ($k_{1/2}$ 为半级反应表面速率常数)^[4].

生物去除几乎总是氧化还原过程,需要两种基质:氧化剂和还原剂.在生物硝化过程中,氧化剂为氧,还原剂为 NH_4^+ ,对于硝化反应,我们有:



该反应是由两组自养型硝化细菌——亚硝酸细菌 (*Nitrosomonas*) 和硝酸细菌 (*Nitrobacter*),将氨氮转化为硝态氮的生物反应过程.硝化细菌几乎存在于所有污水处理过程中,它们都是革兰氏染色阴性,不生芽孢的短杆菌和球菌.硝化细菌有强烈的好氧性,不能在酸性条件下生长.由于这两组细菌生活时都不需要有机物作为养料,且是通过氧化无机物的氮化合物得到生长所需的能量,故称为化能自养型细菌^[1].

从上述反应式可知,每氧化 1mg 氨氮为硝酸氮,需要消耗碱 7.07mg (以 CaCO_3 计),共需氧 4.57mg.因此如果污水中没有足够的碱度,硝化反应将导致 pH 下降,使反应速率减缓.为保证硝化反应的正常进行,本研究中始终保持 NaHCO_3 过量,约 275mg/L.

生物膜反应动力学的一项重要研究成果是决定哪种基质对去除起限制作用^[5].如图 2 所示,“ox”表示氧化剂,“red”表示还原剂, x_1 代表生物膜中临界点,超过该点将由于两种基质中的一种耗完而使反应停止.

根据 Harremoes 等人理论^[5],我们有:

$$\frac{S_{ox}}{S_{red}} \geq \frac{D_{red}}{D_{ox}V_{ox, red}}$$

式中 $V_{ox, red}$ 为化学计量系数,如果该不等式的符号为“>”,那么还原剂可能成为去除作用的限制因素.反之,若为“<”,则由于氧化剂由于其渗透距离最短而成为主要制约因素.本研究中我们让 O_2 及 NaHCO_3 总是过量,从而使 NH_4^+ 成为限制因素,由于 $D_{\text{NH}_4} = 8.5 * 10^{-5} \text{m}^2/\text{d}$, $D_{\text{O}_2} = 1.7 * 10^{-4} \text{m}^2/\text{d}$, $V_{\text{O}_2, \text{NH}_4} = \frac{1}{4.25}$,故上式可计算为

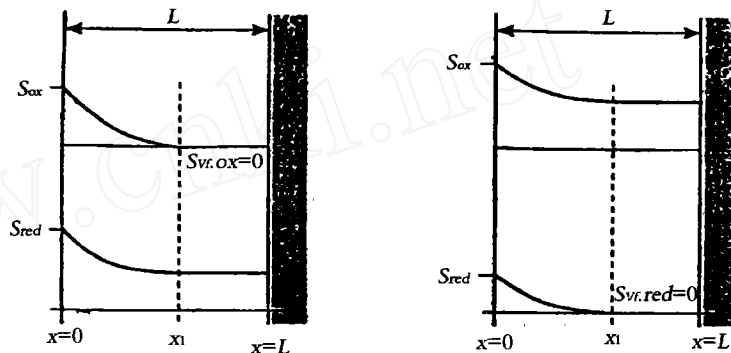


图 2 氧化剂和还原剂部分渗透和速率极限示意图

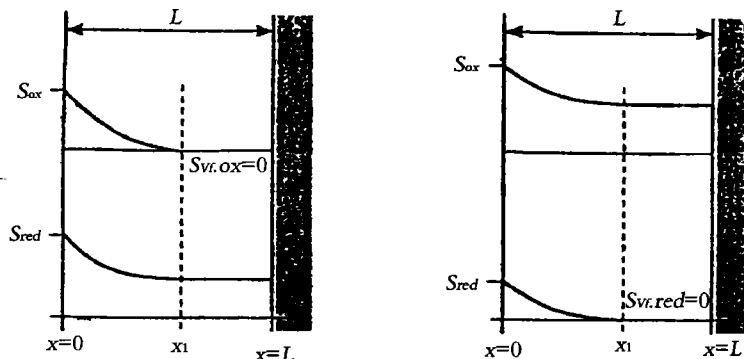


图 3 试验流程示意图

$$\frac{S_{ox}}{S_{red}} \geq 2.13.$$

本研究中控制 $S_{ox} > 25\text{mg/L}$.

2 试验方法

2.1 试验装置

试验流程如图3所示,采用上向流直接供氧,具有生物膜的介质(Biocarbonate - Stones 2.5 - 3.5mm),来自于丹麦HUNDESTED污水处理厂,通过直接供纯氧控制反应器中的溶解氧大于25mg/L,以使 NH_4^+ 成为控制因素.反应器尺寸及有关参数如表1所示.试验污水采用人工合成.试验过程中保证氧和 NaHCO_3 总是过量. NH_4^+ 、 NaHCO_3 及其它营养液配方如表2所示.降低生物膜厚度的方法是:从反应器中取出生物膜介质,通过一定程度的搅拌与淘洗,使得介质间发生相摩擦而达到减少生物膜厚度的目的.

表1 试验有关参数

项目	单位	数值
空床体积	m^3	0.00015
介质比表面积	m^2/m^3	1000
生物膜表面积	m^2	0.15
横截面积	m^2	0.001
滤层高度	m	0.15
进液流速	L/h	0.5
循环比		10
温度	$^{\circ}\text{C}$	20~25
介质空隙率		0.33

表2 NH_4^+ 、 NaHCO_3 及营养液配方^[7]

母液	母液浓度	试验用量 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	污水中浓度
1	20g/L KH_2PO_4	0.5	10mg/L KH_2PO_4
2	80g/L $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5	40mg/L $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	5.4g/L FeSO_4		2.7mg/L FeSO_4
3	40g/L $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5	20mg/L $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4	HCl(25%)	0.05	pH \approx 2
	350mg/L ZnCl_2		17.5 $\mu\text{g/L}$ ZnCl_2
	194mg/L $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$		9.7 $\mu\text{g/L}$ $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	60mg/L H_3BO_3		3.0 $\mu\text{g/L}$ H_3BO_3
	171mg/L $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		8.5 $\mu\text{g/L}$ $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	120mg/L $\text{NiCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		6 $\mu\text{g/L}$ $\text{NiCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	141mg/L $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		7.1 $\mu\text{g/L}$ $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
180mg/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9 $\mu\text{g/L}$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
5	4.95g/L NH_4Cl (1300mg/L)		1.0~20 mg/L
6	15.22g/L NaHCO_3	275mg/L	

2.2 测试方法

本研究的主要分析项目为溶解氧,氨氮及硝酸氮.溶解氧采用ORION840型溶解氧测量仪测量.氨氮及硝酸氮采用DTU 试验室 Autoanalyzer 比色计测试,如图4所示.

3 讨论

与以往文献描述试验流程^[6~10]所不同的是本试验直接使纯氧从反应器底部进入,一方面由于氧进入反应后能与生物膜介质(biocarbonate stones)充分接触并扩散为细微的气泡,这对硝化反应的进行十分有利.另一方面由于纯氧在水中的饱和度可达43mg/L(1atm, 20 $^{\circ}\text{C}$),使得氧气向生物膜溶液中的推动力为空气向溶液推动力的4.7倍.因此,很容易实现在试验过程氧总是过量,而氨氮成为反应的限制因素.试验开始采用较高的氨氮(NH_4Cl)溶液,其浓度为20mg/L.它的作用是活化生物膜及得到零级反应的动力学数据

点.由于 Biocarbon 介质取自于丹麦 Hundedsted 污水处理厂,并已在冰箱内放置数天,故需要首先对其进行活化.

通过配制不同进口浓度(范围从 1mg/L 至 20mg/L)的溶液进行试验,运行期间始终保持一个高溶解氧的水平(大于 25mg/L).待运行稳定后取进口样品进行分析,得到表 3 结果.

根据物质平衡原理,我们有 $m_{进} = m_{出} + m_{去除}$,因此 $Q * C_{进} = Q * C_{出} + r * A$, Q —进液流速 m^3/d (假定进出反应器流量相等), $C_{进}$ —进口浓度, mg/L , $C_{出}$ —出口浓度, mg/L , r —硝化反应速率, $g/m^2 \cdot d$, A —介质表面积, m^2 , $r_A = Q(C_{进} - C_{出})/A$. 通过计算得到生物膜硝化动力学曲线如图 5 所示.

从图 5 可知,随着浓度的增加,硝化反应速度也随之较快地增加. r_A 与 $C_{NH_4}^{1/2}$ 之间呈现线性关系, $y = 0.2482x$, $R^2 = 0.952$,在超过标准转换浓度后,硝化反应呈零级反应,其 $r_{max} = 0.42 g/(m^2 \cdot d)$. 之后反应速度不随 $NH_4^+ - N$ 浓度的增加而变化. 因此可得生物膜厚度 $L = (2D_{NH_4} * C_{critical})/r_{max} = 910.7 \mu m$, 速率常数 $k_{of} = 461.2 d^{-1}$. 因此,在上向流直接供氧生物膜处理污水的硝化作用依然满足传统的生物膜动力学理论.

生物膜厚度对生物膜处理废水工艺有着非常重要的作用,生物膜厚度不够将达不到预期的处理效果,反之则易造成堵塞. 一般来说,在好氧条件下培养具有某种功能的生物膜大约需要 14 天^[4]. 生物膜的不断增长要通过其不断的脱落来保持平衡. 如果其增长的速度大于脱落的速度,结果是不可避免地造成阻塞,下面两种情况可造成生物膜脱落:

- (1) 水力冲刷不断作用在生物膜表面上,导致其外层稳定脱落,实际反应中可利用水力负荷来控制生物膜的生长;
- (2) 生物膜底部的老化,细菌的降解会导致其吸附能力的减弱,从而导致生物膜在一部份面积上全部脱落. 然而滤料上裸露的部份又开始生长新的膜,从而使其处于不断的脱落和再生长的状态下.

本研究采用手工冲刷生物膜介质而使生物膜厚度降低,以考察不同生物膜厚度条件下的硝化反应速度. 从图 6 可知,随着生物膜厚度的减少,其零级硝化反应速度平台也逐级降低,表明由于生物膜厚度降低,其完全穿透的浓度也就越低,在实际处理中为保持一定的处理效果,要根据工艺情况确定所需的生物膜厚度.

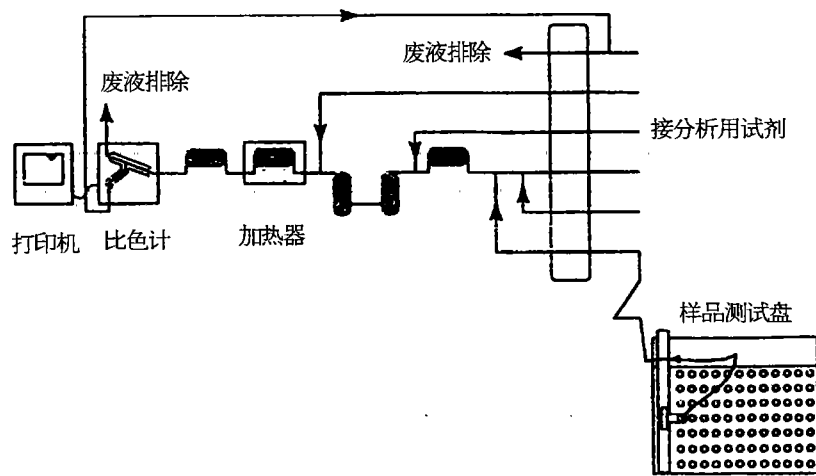


图4 NH_4-N 及 NO_3-N 分析示意图

表3 氨氮和硝酸氮浓度分析结果

NO	氨氮/ $mg \cdot L^{-1}$		硝酸氮/ $mg \cdot L^{-1}$	
	进口浓度	出口浓度	进口浓度	出口浓度
1	19	15.21	0.0	6.15
2	19.68	13.1	0.0	6.23
3	15.55	10.89	0.0	6.08
4	12.00	9.00	0.0	6.00
5	11.50	6.25	0.0	6.15
6	10.01	4.37	0.0	6.10
7	8.50	1.01	0.0	3.45
8	6.00	0.85	0.0	2.85
9	4.50	0.64	0.0	2.70
10	1.94	0.35	0.0	1.80
11	1.50	0.11	0.0	1.20
12	1.00	0.08	0.0	0.75

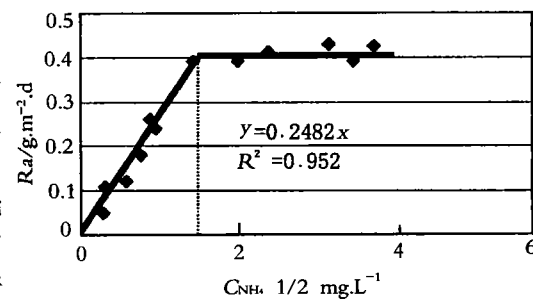


图5 NO_3^- 的形成速率与 $NH_4^+ - N$ 浓度的关系

4 结论

对采用上向流直接供氧生物膜硝化动力学的研究结果表明:在控制反应溶液中溶解氧浓度大于 25mg/L,使 O_2 及 $NaHCO_3$ 总是过量,而 NH_4^+-N 成为限制因素,从硝化动力学曲线可知,随着 NH_4Cl 浓度增加,硝化反应速度增加较快.当 NH_4Cl 浓度大于其转换浓度 2.5mg/L 时,反应速率保持常数并与氯化铵浓度的增加无关.硝化反应速度的变化呈现出从半级反应到零级反应的过渡.在不同厚度生物膜对硝化动力学的影响试验中,随着生物膜厚度降低,其零级硝化反应速度平台也呈现了逐级降低的趋势.

致谢 本研究在丹麦技术大学 PoulHarremoes 教授与助理研究员 Eberhard Morgenroth 的指导与帮助下完成的,特此感谢.

参考文献:

- [1] 章非娟.生物脱氮技术[M].北京:中国环境科学出版社,1992.13~25.
- [2] 北京市政设计研究院.简明排水设计手册[M].北京:中国建筑工业出版社,1994.500~532.
- [3] 王彩霞等.城市污水处理新技术[M].北京:中国建筑工业出版社,1993.144~163.
- [4] Henze, M., Harremoes, P., Jansen, J. L. C and Arvin, E. . Wastewater Treatment, Biological and chemical processes[J]. Springer - Verlag, Berlin, 1995.
- [5] Harremoes, P, Biofilm Kinetics. Water pollution Microbiology[M], Jone Wiley, New York, 1978. 71~110.
- [6] Sule Seker, Haluk Beyenal and Abdurrahman Tanyolac. The effects of biofilm thickness on biofilm density and substrate consumption rate in a different fluidized bed biofilm reactor[J]. Journal of biotechnology, 1995, (41):39~47.
- [7] Janning, K. F. . Hydrolysis and oxidation of particulate organic matter in biofilters Ph. D. thesis[C]. Department of Environmental science and Engineering, Technical University of Denmark, DK - 2800 lyngby, Denmark. 1998, 1~80.
- [8] Hallvard odegard. Nitrifying and Denitrifying Biofilms for wastewater treatment[M]. Nordic Council of Ministers, 1993, 1~57.
- [9] V. Lazarova. Influence of dissolved Oxygen on Nitrification Kinetics in a Circulating bed Reactor[J]. Wat. Sci. Tech. 1998, 37(4~5):189~193.
- [10] P. C. Chui. Performance of a Partly Aerated Biofilter in the Removal of nitrogen[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(1~2):187~194.

Study on Nitrification Kinetics in Upflow Biofilm and Pure Oxygen

WANG Hong-liang

(Yunnan Provincial Environment and Science Institute, Kunming 650034, China)

Abstract The kinetics of nitrification biofilm in upflow and pure oxygen has been studied. In this study, oxygen and bicarbonate are always excessive and ammonia is a limited factor. The results show that the nitrifying rate is from half order to zero order. After that, the rate keeps constant and independent with ammonia concentration. The critical concentration is 2.25 mg/L and the $k_{ovf} = 0.42 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. The effects of biofilm thickness on nitrification rate are also tested. The test shows that zero order nitrification rate decreases with the decrease of biofilm thickness.

Key words: biofilm; upflow; nitrification; kinetics

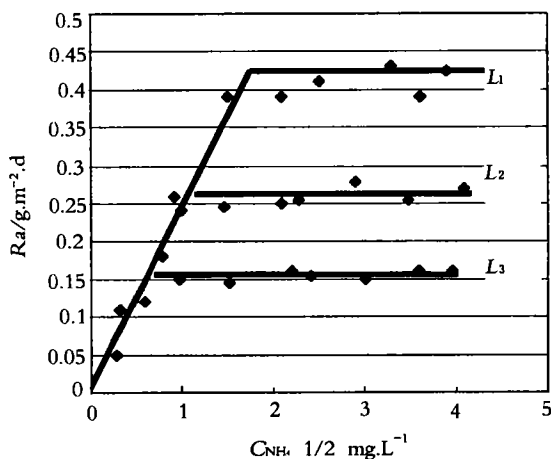


图6 不同生物膜厚度条件下的硝化反应速度