

文章编号:1673-5005(2007)06-0112-05

水解酸化-生物接触氧化工艺处理 锦纶 6 废水的脱氮特性分析

刘 芳¹, 赵朝成¹, 张秀霞¹, 刘国华²

(1. 中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061; 2. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 200051)

摘要:采用水解酸化-两段生物接触氧化工艺处理锦纶 6 废水,考察了进水有机负荷对化学需氧量和总氮去除效果的影响,并对系统内的脱氮特性进行了分析。结果表明,当进水有机负荷在 $1.37 \sim 3.95 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,化学需氧量去除率较为稳定,总氮去除率呈现先升后降的趋势。水解酸化池内硝化作用、反硝化作用、氨化作用、水解作用和酸化作用同时存在,对氮元素的转化产生重要影响,生物接触氧化池的脱氮主要是通过好氧反硝化反应进行。

关键词:锦纶废水;水解酸化;生物接触氧化;生物脱氮

中图分类号:X 703.1 **文献标识码:**A

Characteristics of nitrogen removal from nylon-6 wastewater in hydrolysis acidification-submerged biofilm process

LIU Fang¹, ZHAO Chao-cheng¹, ZHANG Xiu-xia¹, LIU Guo-hua²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China;

2. Environmental Science and Engineering College in Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: A hydrolysis acidification-submerged biofilm system was selected for nylon-6 wastewater treatment. The effects of influent organic loadings on chemical oxygen demand (COD) and total nitrogen (TN) removal was investigated, and the characteristics of nitrogen removal were also analyzed. As influent organic loadings varied from $1.37 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ to $3.95 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD removal efficiency became relatively steady, while TN removal efficiency first increased and then decreased. The transformation of nitrogen is affected by nitrification, denitrification, ammonification, hydrolysis and acidification in the hydrolysis acidification reactor, and aerobic denitrification reaction is contributed to nitrogen removal in submerged biofilm reactors.

Key words: nylon wastewater; hydrolysis acidification; submerged biofilm; biological nitrogen removal

锦纶 6 废水是一种可生化性较好的含氮有机废水,废水中主要污染物为己内酰胺、6-氨基己酸及其链状、环状低聚物。在好氧环境中己内酰胺会降解为 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 ,导致系统中氨氮含量升高,从而增加了该废水的处理难度。此外,己内酰胺属于低毒化合物,它主要作用于动物的中枢神经,可引起实质性脏器的损害^[1],Sheldon 和 Vogel 也指出己内酰胺可以导致基因突变,进而对染色体进行破坏^[2-3],因此必须采取有效的处理方法,防止或减缓己内酰胺对环境

造成的污染。国内外许多学者对含氮有机废水的处理进行了大量研究^[4-5],处理方法主要有活性污泥法和生物膜法。与活性污泥法相比,生物膜法具有耐冲击负荷、耗能少、易操作、无污泥膨胀等优点,同时系统内微生物呈附着状态,有利于世代期较长的硝化细菌在反应器内富集。笔者采用水解酸化-两段生物接触氧化工艺,在不添加碳源的情况下研究锦纶废水中有机物和总氮的去除特性,为该工艺在锦纶 6 废水中的实际工程应用提供理论依据。

收稿日期:2007-05-19

基金项目:上海市科委项目(042312045)和上海市博士后基金资助项目

作者简介:刘芳(1976-),女(汉族),山东济宁人,副教授,博士后,主要研究方向为水污染控制及资源回收。

1 试验

1.1 试验装置

图1为装置示意图。水解酸化池、两段生物接触氧化池和沉淀池均采用有机玻璃制成。3个反应器的有效容积均为7.875 L,池内设置组合纤维填

料,组合纤维填料的塑料环片直径为25 mm,片间距离50 mm,填料充填量为3 048片/m³。水解酸化池设置搅拌器,两个接触氧化池底部均匀布置6个多孔砂芯曝气头。沉淀池为中央进水的竖流式沉淀池,有效容积6.625 L,泥斗容积1.25 L。池体中间设置中央导流筒,导流筒直径3.5 cm,总长25 cm。

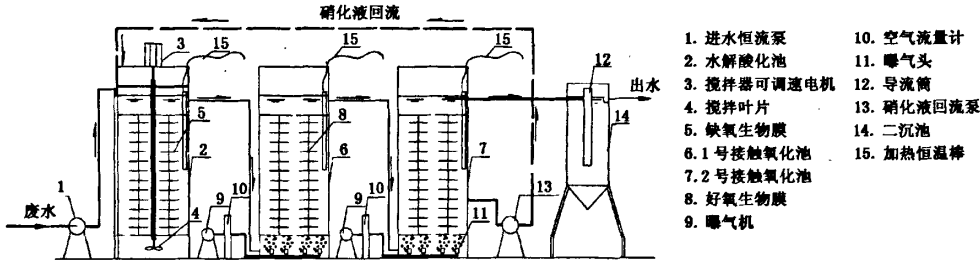


图1 水解酸化-两段生物接触氧化工艺装置示意图

试验废水由进水恒流泵提升至水解酸化池。水解酸化池内设置填料,增加了反应器中微生物的浓度,从而提高水解酸化效率。废水经过搅拌器叶片的提升,在反应器中形成循环流,与缺氧生物膜充分接触。经水解酸化作用后,废水从反应器的上部流出进入两段生物接触氧化池。在两段生物接触氧化池内,通过曝气产生的空气搅拌作用,生物膜中的微生物与废水和氧气充分接触,对废水中水解酸化产生的小分子有机物进行进一步降解,同时发生硝化反应。废水经一级厌氧、两级好氧处理后,顺导流筒进入沉淀池,经过一定时间的停留,废水中的悬浮物沉降到泥斗中形成剩余污泥,处理后的废水经沉淀池上部溢流堰排放出系统。

1.2 试验废水及操作条件

本研究采用一定浓度的己内酰胺配制废水。为了保证微生物生长良好,添加一定量的KH₂PO₄,并加入一定量的NaHCO₃,以调节进水pH值,使之满足工艺条件要求。合成废水的水质特征见表1。试验操作条件见表2。

表1 合成废水水质特征				
浓度c/(mg·L ⁻¹)				pH值
COD	BOD ₅	TN	NH ₄ ⁺ -N	
7.0~7.5	444~1495	222~745	22~75	2~6

表2 试验操作条件					
进水流量 q/(L·h ⁻¹)	回流比	溶解氧浓度c/(mg·L ⁻¹)			水温 θ/℃
		水解 酸化池	1号接触 氧化池	2号接触 氧化池	
0.65	3	0.5~1.0	3.0~3.3	1.8~2.3	22±2

1.3 分析测试方法

主要分析测试项目包括化学需氧量(COD),NH₄⁺-N,NO₃⁻-N,NO₂⁻-N,总氮(TN),pH值,溶解氧(DO),生物相等,COD测定采用重铬酸钾消解法,NH₄⁺-N测定采用纳氏试剂比色法,NO₃⁻-N测定采用紫外分光光度法,NO₂⁻-N测定采用N-1-萘基乙二胺比色法,TN测定采用碱性过硫酸钾消解氧化法,pH值采用PHSJ-4A型pH计测定,DO采用TWT/330型溶氧仪测定,生物相采用光学显微镜测定。

2 试验结果分析

2.1 有机物和总氮的去除

有机物和总氮在不同进水有机负荷条件下的去除效果分别如图2和图3所示。

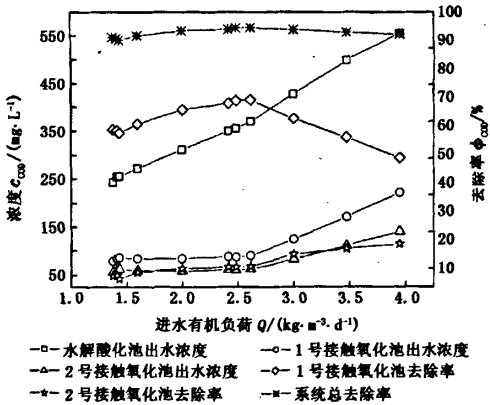


图2 进水有机负荷对COD去除效果的影响

从图2看出,当有机负荷逐步增加时,1号接触氧化池和2号接触氧化池中COD去除率呈现不同

变化趋势。有机负荷较低条件下,1 号接触氧化池中 COD 去除率随有机负荷的增加而上升,而此时进入 2 号接触氧化池的有机物浓度较低,2 号接触氧化池中 COD 去除率处于较低水平,变化幅度不大。随有机负荷持续增加,1 号接触氧化池中 COD 去除率下降,此时 2 号接触氧化池中 COD 去除率却保持了一定程度的上升态势,从而保证了系统总 COD 去除率的稳定。不过试验中发现,当系统在较高有机负荷下运行时,虽然总去除率仍较高,但出水悬浮物的沉降性能开始变差,导致出水悬浮物增多。

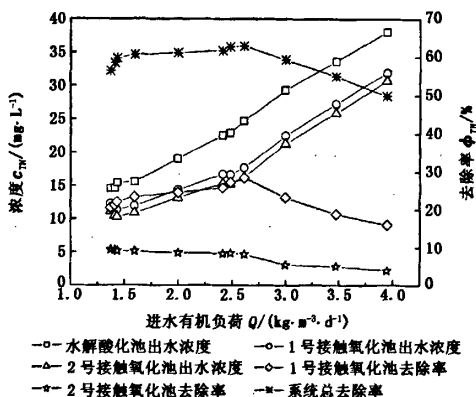


图3 进水有机负荷对 TN 去除效果的影响

图3表明,当有机负荷在 $1.37 \sim 2.61 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 变化时,1 号接触氧化池 TN 去除率和系统 TN 去除率有所上升,而 2 号接触氧化池 TN 去除率略有下降。随着有机负荷进一步增加,1 号接触氧化池 TN 去除率明显降低,2 号接触氧化池 TN 去除率持续降低,系统 TN 去除率也明显降低。

经分析,上述现象是由于在同时发生有机物降解和硝化反应的反应器内,异养菌和硝化菌相互利用和竞争造成的。在混合微生物生长体系中,不同微生物如果需要相同的营养或呼吸的最终受氢体时,微生物的增长量取决于它对基质的利用能力,存在着竞争。对基质利用能力强的(即具有动力学优势的)增殖快,生长量大。在生物膜生长中也存在着类似的规律。Wanner 的生物膜增长模型表明^[6],在异养菌和自养菌共存时,由于两者增长速率的差异,两者之间存在着空间竞争,其结果是表面膜中生长的主要是异养菌。实质上异养菌和自养菌之间的竞争就是动力学选择的过程。

异养菌和自养菌利用的营养物质不同,在这一方面不存在竞争。自养菌的有机细胞质可部分作为异养菌的基质,使异养菌有了较多的电子供体而得

以生存;同时,异养菌代谢产生的 CO_2 可为自养菌所利用。这是异养菌和自养菌相互利用的一方面。但是,两者会同时竞争水中的氧、 NH_3 等其他营养物质以及生长空间。两者增殖速率的差异造成了空间分布的不同。有研究报道^[7],异养菌对氨的同化作用速率远大于硝化菌对氨的氧化,而且随着有机物的增加,硝化作用的氨饱和常数也随之增加。这表明当有机物存在时,异养菌阻碍了硝化菌和氨的接触,从而使氨的氧化受到限制。重要的是异养菌和硝化菌还会同时争夺水中的溶解氧。当有机负荷较低时,1 号接触氧化池中溶解氧比较充足,能同时供给异养菌和硝化菌的最大需要;这时两者之间不存在明显的竞争,表现在出水 COD 和 TN 均有较高的去除率。

图4反映了随有机负荷增加,2 号接触氧化池出水中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 占 TN 百分数的变化趋势。从图4看出,随着有机负荷增加,2 号接触氧化池出水中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 占 TN 比例明显上升, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 占 TN 比例明显降低。这是因为随有机物浓度增加,2 号接触氧化池中异养菌优先利用水中溶解氧,在溶解氧较为充足的条件下大量繁殖,同时生物膜的增厚也阻碍了氧向生物膜内层的传递。硝化菌是一种严格的好氧菌,当水中溶解氧不足或氧透过生物膜达到硝化菌表面的传递速度下降时,硝化菌吸取水中溶解氧的能力比异养菌差,这些都限制了硝化菌的繁殖,使硝化反应受到影响, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的去除率下降,进而影响反硝化作用,表现为 TN 去除率也下降。

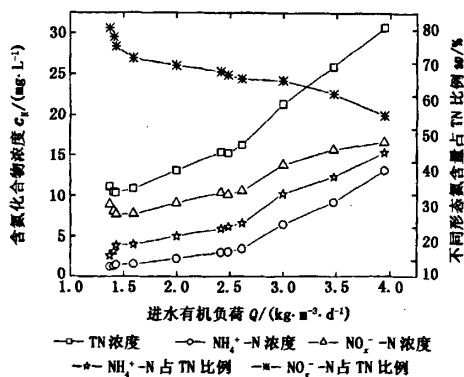
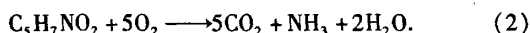
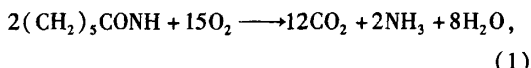


图4 2 号接触氧化池出水中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 占 TN 比例的变化趋势

2.2 水解酸化池内氮元素的转化途径分析

水解酸化池是敞开式的,上部存在一定浓度的溶解氧,所以在反应器表面的污泥层内存在一定数

量的好氧微生物,对废水中的己内酰胺和生物体本身进行有氧代谢转化成 CO_2 、 H_2O 等,反应式如下所示:



式(1)和式(2)表明微生物将有机态的氮转化成 NH_3 ,这样有助于氮元素变成气体逸出反应器从而使氮(TKN)得到降解。另一方面,也导致了水解酸化池中的 NH_3 浓度上升。

在水解酸化池的中部为缺氧段,兼性厌氧菌十分活跃,大分子有机物水解,酸化效率大大提高,酸浓度提高,pH值下降。在该段中存在着具有反硝化能力的厌氧菌,利用 NO_3^- 、 NO_2^- 中的化合态氧进行呼吸,从而把 NO_3^- 、 NO_2^- 转化为 N_2 和 N_2O 〔8〕。

水解酸化池的底部呈厌氧状态,反硝化菌以 NO_3^- 作为电子受体,利用有机物作为电子供体进行氧化还原反应,将 NO_3^- 、 NO_2^- 转化为 N_2 ,同时少量的 NO_3^- 被同化结合成细胞物质。反硝化作用受到碳源限制,进水中碳源充足,而硝态氮浓度低,占TN的比例很小,所以硝态氮会转化为 N_2 ,同时不会出现 N_2 的积累。在条件适宜时硝酸根异化还原为氨的过程仅占硝酸根还原的10%〔9〕,而进水中 NO_3^- 浓度很低,因此不考虑异化还原为氨的作用。

在常温常压下,水解酸化池内存在有氧、缺氧和厌氧3段,存在着好氧菌、兼氧菌和厌氧菌,但以兼氧菌和厌氧菌为主。在反应器内硝化作用、反硝化作用、氨化作用、水解作用和酸化作用同时存在,这些作用同时进行,对氮元素的转化产生重要影响。

2.3 两段生物接触氧化池内脱氮特性分析

根据传统生物脱氮理论,硝化和反硝化两个过程不能同时发生,而只能序列式进行,即硝化反应发生在好氧条件下,反硝化反应则发生在严格的缺氧或厌氧条件下。然而近年来,国内外的不少研究已证明,反硝化可发生在有氧条件下,即存在好氧反硝化反应〔10-11〕,而在许多实际运行中的好氧硝化池也常常发现有30%的总氮损失〔12〕。

在本系统的生物接触氧化池内也发现存在好氧反硝化现象。在进水有机物浓度约 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,各个反应器对TN去除率的贡献如图5所示。

由图5看出,在1号接触氧化池和2号接触氧化池中,TN浓度都有一定幅度降低。在1号接触氧化池中主要发生有机物降解反应,微生物在降解有

机物的同时,会需要一部分 NH_4^+-N 发生同化作用,导致一部分TN降低。但是,1号接触氧化池具有平均22.78%的脱氮功能,这些氮已超出微生物细胞生长的需要,因此认为在1号接触氧化池好氧条件下发生了反硝化作用。在2号接触氧化池中主要发生硝化反应, NH_4^+-N 转变成 NO_3^--N 和 NO_2^--N ,但从试验数据来看,2号接触氧化池也具有平均7.69%的脱氮功能,这说明在2号接触氧化池好氧条件下也发生了反硝化作用。

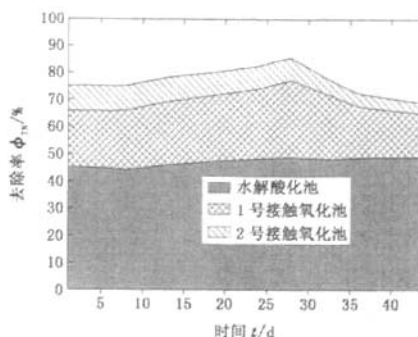


图5 各反应器对TN去除率的贡献

关于接触氧化池内存在好氧反硝化现象的机理可从微环境理论和生物学加以解释。由于氧扩散的限制,在微生物絮体内产生溶解氧梯度。微生物絮体的外表面溶解氧浓度较高,以好氧菌、硝化菌为主;深入絮体内部,氧传递受阻及外部氧的大量消耗产生缺氧区,反硝化菌占优势。微生物絮体内的缺氧微环境是形成好氧反硝化的主要原因。由于20世纪80年代好氧反硝化菌的重要发现,使得好氧反硝化的解释有了生物学的依据。已知的好氧反硝化菌有*Pseudomonas Spp*, *Alcaligenes faecalis*, *Thiosphaera Pantot ropha*,这些好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌〔13-14〕。正因为如此,能够直接把氮转化成最终气态产物。关于好氧反硝化菌和异养硝化菌,其反应速率随着DO增加而减少的规律,也有类似的报道〔13〕。与厌氧反硝化细菌相比,好氧反硝化菌的一般特征为反硝化速率慢一些,但能较好适应厌氧(或缺氧)好氧周期变化〔14〕。

2.4 生物膜特征

由于各反应器内生态环境不同,微生物的种类、数量和代谢活性等也不相同,从而在微生物间形成相互联系、相互制约的动态平衡关系,这种动态平衡的形成和维持将直接影响系统的运行效果。水解酸化池填料上附着由兼性菌组成的生物膜。正常运行阶段观察到生物膜外观呈灰黑色,结构密实。通过

镜检发现,生物膜中含有形状不同的菌胶团,鞭毛虫、草履虫等占据优势。两段生物接触氧化池填料的表面都有大量的丝状菌(丝状菌的出现可以活化生物膜,而不会产生污泥膨胀)和数量较多的原生动物和后生动物,如轮虫、线虫和累枝虫等。此外,肉眼观察还可看见生物膜上和混合液中出现了红斑瓢体虫和寡毛虫类,而且数量较多。这些原生动物和后生动物的共同特征是附着生活或活动能力很弱,而且以水流中微小的生物及有机碎屑为食物,它们在填料上构成了复杂的小型动物群落。在试验中还发现,2号接触氧化池生物膜中的原生动物和后生动物数量比1号接触氧化池中的要多。

3 结 论

(1)进水有机负荷增大时,COD去除率较为稳定,维持在93%~95%范围内;TN去除率呈现先升后降的趋势。当进水有机负荷为 $2.61 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,TN去除率达到62.81%。

(2)进水有机负荷增加时,2号接触氧化池出水中 NH_4^+-N 占TN的比例从11.49%上升到42.82%, NO_3^--N 和 NO_2^--N 占TN的比例明显降低。

(3)水解酸化池内硝化作用、反硝化作用、氨化作用、水解作用和酸化作用同时存在,这些作用同时进行,对氮元素的转化产生重要影响。

(4)生物接触氧化池内存在好氧反硝化现象。微生物絮体内的缺氧微环境是形成好氧反硝化的主要原因。

参考文献:

- [1] 徐贻萍,马伯,王湘苏,等.低浓度己内酰胺对作业工人健康影响的调查[J].中国工业医学杂志,1997,10(5):290-292.
- [2] SHELTON T. Chromosomal damage induced by caprolactam in human lymphocytes [J]. Mutation Research, 1989,224:325-327.
- [3] VOGEL E W. Caprolactam induces genetic alterations in early germ cell stages and in somatic tissue of *D melanogaster* [J]. Mutation Research, 1989,224:339-342.
- [4] USEPA. Nitrogen control [M]. Pennsylvania, USA: Technomic Publishing Company, 1993.
- [5] TCHOBANOGLOUS G, BURTON F L, STENSEL H D. Wastewater engineering: treatment and reuse [M]. New York: Metcalf & Eddy, 2003.
- [6] WANNER O and GUJER W. A multispecies biofilm model [J]. Biotechnology & Bioengineering, 1986,28(31):314-328.
- [7] JKEISUKE H. Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor [J]. Water Research, 1990,24(3):289-296.
- [8] 李平,晏波,吴锦华,等.污水处理中 N_2O 的产生及减量化控制[J].中国给水排水,2005,21(1):25-27.
- [9] LI Ping, YAN Bo, WU Jin-hua, et al. Production and reduction control of nitrous oxide in wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2005,21(1):25-27.
- [10] DESIMONE L A. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving waste discharge: a mass balance approach [J]. Water Resources Research, 1998,34(2):271-285.
- [11] ZHAO H W, MAVINIC D S, OLDHAM W K, et al. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage [J]. Water Research, 1999,33(4):961-970.
- [12] YOO H, AHN K H, LEE H J, et al. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification(SND) via nitrite in a intermittently-aerated reactor [J]. Water Research, 1999,33(1):145-154.
- [13] RANDALL C W, BARNARD J L, STENSEL H D. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal [M]//Water Quality Management Library (5), Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, Inc, 1992.
- [14] ROBERTSON L A, VAN NIEL E W J. Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiosphaera pantotropha* [J]. Applied Environmental Microbiology, 1988,54(1):2812-2818.
- [15] VAN NIEL E W J. Nitrification by heterotrophic denitrifiers and its relationship to autotrophic nitrification [D]. Delft: Delft University of Technology, 1991.

(编辑 刘为清)