

梁运珊, 袁兴中, 曾光明, 等. 2008. 生物活性炭流化-泥滤耦合硝化与反硝化试验[J]. 环境科学学报, 28(6): 1079 - 1084

Liang Y S, Yuan X Z, Zeng G M, et al. 2008. Experimental study on nitrification and denitrification in biological activated carbon fluidization-sludge filtration coupling system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(6): 1079 - 1084

生物活性炭流化-泥滤耦合硝化与反硝化试验

梁运珊, 袁兴中*, 曾光明, 刘存芳, 张长, 张金生

湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082

收稿日期: 2007-04-26 修回日期: 2008-03-15 录用日期: 2008-03-27

摘要: 构建生物活性炭流化-泥滤耦合系统, 以果壳活性炭为载体, 通过连续进水试验研究了系统的硝化与反硝化特性, 同时考察了生物活性炭的形成过程及其特征. 试验结果表明, 通过对反应器中悬浮污泥的排除和进水条件的控制可形成生物活性炭. 生物膜在活性炭上的分布受循环流体作用影响, 具有独特的空间和微生物生理分布特征. 在反应器 COD 容积负荷约 $2.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ 和氨氮容积负荷约 $0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ 的进水条件下, 系统对 COD 和氨氮去除率可分别达到 92% 和 70%; 通过对出水的泥滤控制, 可以有效地增强系统的反硝化能力; 出水 pH 值的变化也反映出系统兼具硝化与反硝化的效能.

关键词: 生物活性炭; 流化; 硝化; 反硝化; 生物膜; 泥滤

文章编号: 0253-2468(2008)06-1079-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

Experimental study on nitrification and denitrification in biological activated carbon fluidization-sludge filtration coupling system

LIANG Yunshan, YUAN Xingzhong*, ZENG Guangming, LIU Cunfang, ZHANG Chang, ZHANG Jinsheng

College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

Received 26 April 2007; received in revised form 15 March 2008; accepted 27 March 2008

Abstract: To investigate the nitrification and denitrification process and demonstrate biological activated carbon formation, biological activated carbon with hull activated carbon as carrier was coupled with a fluidized sludge filtration system and used under continuous flow conditions. The formation of biological activated carbon was achieved by removing the superfluous suspended sludge from the reactor and controlling the influent conditions. The distribution of biofilm on the activated carbon was influenced by the circulating fluidization. It produced distinctive microorganism distributions in different zones, and the biofilm represents some characteristics of the microbial physiology. The removal rate of COD and $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ reached 92% and 70%, respectively, under conditions where the volumetric loading of the reactors was $2.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ and $0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$. The denitrification of the system was effectively improved by controlling the sludge filtration. The variation of the effluent pH could also indicate the presence of both nitrification and denitrification in the system.

Keywords: biological activated carbon; fluidization; nitrification; denitrification; biofilm; sludge filtration

1 引言 (Introduction)

生物活性炭 (Biological Activated Carbon, BAC) 技术的应用始于 20 世纪 70 年代, 该技术实质是利用活性炭具有巨大比表面积、发达孔隙结构以及优良的吸附性能等特点, 以活性炭作为载体构建生物膜, 从而形成生物活性炭以对污染物质进行降解 (李安婕等, 2006). 近年来, BAC 技术在国内外水处

理领域得到了广泛的应用 (Walker *et al.*, 1999; Chung *et al.*, 2005; 李安婕等, 2006). Herzberg 等 (2003) 等指出, 在常规的颗粒生物活性炭 (BGAC) 反应器中, 生物膜在活性炭表面的覆盖并不完整, 而在这些活性炭表面生物膜裸露的位点上, 基质可以更容易地渗入颗粒内部并发生粒子内的扩散和降解作用, 导致该位点上活性炭仍保持良好的吸附性能, 这恰好可以解释 BGAC 反应器具有较高生物

基金项目: 国家重点基础研究计划 (973) 项目 (No. 2005CB724203); 国家自然科学基金项目 (No. 50678062)

Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2005CB724203) and National Natural Science Foundation of China (No. 50678062)

作者简介: 梁运珊 (1982—), 女, E-mail: lyss3399@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: yxz@hnu.cn

Biography: LIANG Yunshan (1982—), female, E-mail: lyss3399@126.com; * Corresponding author, E-mail: yxz@hnu.cn

膜活性的机理. 相关研究也表明,在适当的温度和营养条件下,BAC可以同时发挥活性炭的物理吸附和微生物降解作用(Lee *et al.*, 2005; Duan *et al.*, 2007).

生物流化床反应器综合了介质流态化和微生物固定化的技术原理,同时一体化的生物流化床反应器始终以其结构紧凑、设计简单及占地面积少等优势而备受关注(Tsuneda *et al.*, 2003; Wen *et al.*, 2003; Rabah *et al.*, 2004). 但是,在实际应用中好氧流化床内部由于存在流体紊动性和较高溶解氧等因素,使其在实现反硝化作用时对反应条件的要求极为苛刻(崔玉波, 2004),尤其在连续式好氧运行模式下生物膜的溶解现象影响着系统稳定运行(曹从荣, 2005). 如何合理优化反应器结构功能特征,增强废水处理的稳定性能,使处理系统兼备硝化与反硝化功能,成为流化床反应器进一步发展应用的重要因素.

本研究中将生物活性炭技术与流化床技术有机结合,通过在反应器的三相分离处设置出水滤板,增强三相分离区的沉淀分离效果,并形成动态污泥滤层,对系统处理出水进行泥滤控制,在流化床反应器基础上建立生物活性炭流化-泥滤耦合系统,探索在连续式好氧运行方式下生物活性炭的形成过程,并通过运行过程不同阶段的反应特征分析探讨该系统的硝化与反硝化效能.

2 材料及方法 (Materials and methods)

2.1 试验用水

试验用水采用人工配制的模拟废水,其化学组成见表1. 微量元素母液成分为: EDTA \cdot Na $_2$ \cdot 2H $_2$ O 15g \cdot L $^{-1}$, CoCl $_2$ \cdot 6H $_2$ O 0.24g \cdot L $^{-1}$, CuSO $_4$ \cdot 5H $_2$ O 0.25g \cdot L $^{-1}$, ZnSO $_4$ \cdot 7H $_2$ O 0.43g \cdot L $^{-1}$, MnSO $_4$ \cdot H $_2$ O 0.84g \cdot L $^{-1}$, NaMoO $_4$ \cdot 2H $_2$ O 0.22g \cdot L $^{-1}$, Fe(SO $_4$) $_3$ 0.46g \cdot L $^{-1}$,其中每L水加0.5mL.

表1 模拟废水组成

Table 1 Components of the synthetic wastewater

基质名称	浓度/(mg \cdot L $^{-1}$)
COD	按实验要求调节
NH $_4^+$ -N	按实验要求调节
KH $_2$ PO $_4$	4~8
NaCl	15
MgSO $_4$	5
NaHCO $_3$	调节 pH 值至 7~8

2.2 试验装置

生物活性炭流化床由有机玻璃构成,主床内径50mm、有效高度为700mm;副床内径80mm、有效高度为650mm,其上部的三相分离口处设置出水滤板,由带孔有机玻璃片与滤布粘合而成. 反应器有效容积为5.4L. 试验装置如图1所示. 模拟废水经恒流泵打入反应器内. 曝气区设置微孔曝气头,采用ACO电磁式空气压缩机供气,通过转子流量计控制曝气量. 流体在反应器中呈逆时针方向循环流动. 反应器在室温25~30 $^{\circ}$ C下运行.

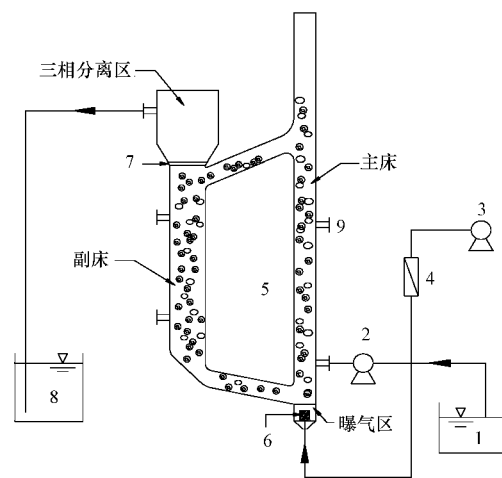


图1 试验装置示意图 (1. 合成废水储罐, 2. 进水泵, 3. 空气压缩机, 4. 流量计, 5. 流化床反应器, 6. 曝气头, 7. 出水滤板, 8. 出水储罐, 9. 取样口)

Fig. 1 Schematic of the experimental equipment (1. Synthetic wastewater tank, 2. Influent pump, 3. Air compressor, 4. Rotameter, 5. Fluidized bed reactor, 6. Sparger, 7. Effluent filter plate, 8. Effluent tank, 9. Sample ports)

2.3 试验方法

以长沙市固体废弃物污水处理厂曝气池中的活性污泥为接种污泥,采用粒径为0.5~1mm的果壳活性炭作为载体,填充率约4%. 将接种污泥和载体投入反应器,并以污泥上清液灌满,闷曝3d后开始连续进水. 曝气量维持在0.08m 3 \cdot h $^{-1}$. 试验进程主要分为2个阶段,第1阶段为污泥驯化及物理吸附过程,考察系统运行初期的效果及稳定性能,将HRT维持在8.6h,连续进水,观测系统变化特征;第2阶段为生物活性炭的形成过程并进行硝化与反硝化研究. 在第2阶段,为避免悬浮态微生物与固着态微生物在流化体系中因营养竞争所引起的负面效应,在运行的最初两天不定时地将反应器中的悬浮污泥排除,以促使微生物有效固着生长于载体之上,发挥生物降解作用的优势;考虑到悬浮污泥排

出后系统微生物量突然减小,而反应器中微生物对进水的适应性能尚处于较低阶段、承受冲击能力较为脆弱,过高的容积负荷会阻碍硝化细菌的生长和处理功能的发挥,使期初挂膜难度较大(温沁雪等, 2006)。因此,适当调节葡萄糖和氯化铵的加入量以控制进水 COD 和氨氮浓度,保持 HRT 不变,运行至镜检,可见大多数载体上均已附着有微生物。随后提高基质负荷,将 HRT 缩短为 4.3h,并逐渐调节 COD 和氨氮容积负荷分别至 $2.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ 和 $0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$,通过光学显微镜观察生物活性炭的形成过程,通过测试进出水的 COD 和氨氮值、出水硝酸盐氮变化以及 pH 值等参数探讨系统的硝化与反硝化的特征。

2.4 测试项目及方法

COD 采用微波消解滴定法; NH_4^+ -N 采用纳氏试剂光度法; NO_3^- -N 采用酚二磺酸光度法; NO_2^- -N 采用 N(1-萘基)乙二胺光度法; pH 值采用玻璃电极法; MLSS 采用重量法(国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会, 1989); 生物膜及微生物相采用光学显微镜观察。

3 结果(Results)

3.1 污泥驯化及物理吸附过程

驯化初始阶段,反应器的三相分离口处时常浮现出少量的白色气泡和黑色失去活性的死泥,污泥结构日趋松散,且随水流失现象严重。镜检发现漫游虫活跃,污泥菌胶团中滋生了大量菌丝,而载体上无附着微生物。驯化 10d 后,反应器运行状况开始逐渐稳定,跑泥现象减轻,出水 SS 值逐渐下降。从第 13~30d,在进水 COD 和氨氮浓度分别为 $569.62 \sim 831.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $53.12 \sim 85.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均容积负荷分别为 $2.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ 和 $0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ 的条件下,系统对 COD 和氨氮的平均去除率分别可达到 95.70% 和 90.86%。这一阶段,系统对 COD 和氨氮去除效果较好的原因主要在于活性污泥本身的吸附降解特性及活性炭的吸附性能。但是,短暂的稳定之后,由于活性炭趋于吸附平衡状态,其吸附能力有所下降,如 Aktaş (2007) 和李安婕等 (2006) 的研究所述。此时载体上固着的微生物极少,系统中的微生物活性处于较低水平,生物降解作用仍处于劣势;在氧气充足的循环流化体系中,大量的悬浮态微生物在攫取水中营养物质的竞争上占据优势,异养菌开始迅速增殖,悬浮污泥浓度上升;部分活

性炭载体上已吸附的微生物因缺乏养分而衰竭,出现解吸现象,阻碍了生物膜的形成。同时,反应器内因污泥浓度增长过快而引发污泥膨胀现象。系统对 COD 和氨氮的去除率均出现明显波动,尤其表现为出水氨氮浓度迅速上升。该阶段运行结果如图 2 所示。

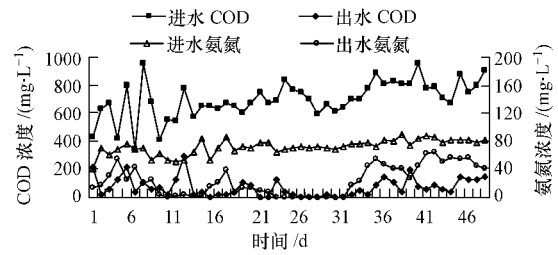


图 2 驯化及物理吸附过程 COD 和氨氮浓度变化

Fig 2 COD and NH_4^+ -N concentrations in the acclimation and physical adsorption phase

3.2 生物活性炭的形成过程

生物膜形成初期:在反应系统中的悬浮污泥排除的情况下,HRT 保持 8.6h,连续进水运行 12d。由试验结果可见,系统对 COD 和氨氮的去除率较低且极不稳定,该阶段 COD 平均去除率只有 63.6%,氨氮平均去除率为 48.5%。

生物膜增长至稳定阶段:第 13d 起将 HRT 缩短为 4.3h。最初系统由于运行条件的突然改变,COD 和氨氮去除率均有下降;但随着生物膜的增长及微生物适应废水能力的逐步增强,系统对 COD 和氨氮的去除率快速呈现上升趋势。第 21d COD 去除率达到 93.75%,之后稳定在 85% 以上,平均去除率约 92%。氨氮的去除稳定期相对滞后,在第 30d 后平均去除率约达到 70%。

生物活性炭形成过程系统对 COD 和氨氮去除效果如图 3 所示。

在生物活性炭形成过程中,由连续镜检发现,微生物多从载体的凹陷处先行固着,然后逐渐增殖至包围载体。第 10d 起发现部分载体上已附着有一定数量的微生物,其活性炭整体形态如图 4a 所示。在光学显微镜下放大 100 倍可见载体上的微生物多由钟虫、累枝虫、盖虫等交叠而成,同时有少量红斑颧体虫及丝状菌等,并可观察到少量轮虫穿梭于载体孔隙中或活动于生物膜周围。在生物膜快速增长至稳定的过程中,生物膜厚度逐渐增大且结构致密性增强。稳定的生物膜边缘较为平滑,厚度多在 $120 \sim 380 \mu\text{m}$ 之间,在载体表面不同部位的厚薄程度呈

现不均一性,如图 4b 所示.与此同时,部分脱落的生物膜及细碎的污泥上浮至三相分离区,在出水滤板的承托作用下形成一个相对稳定的动态污泥滤层,

厚度约 3 ~ 5cm,为混合菌群的存在提供了有利环境.

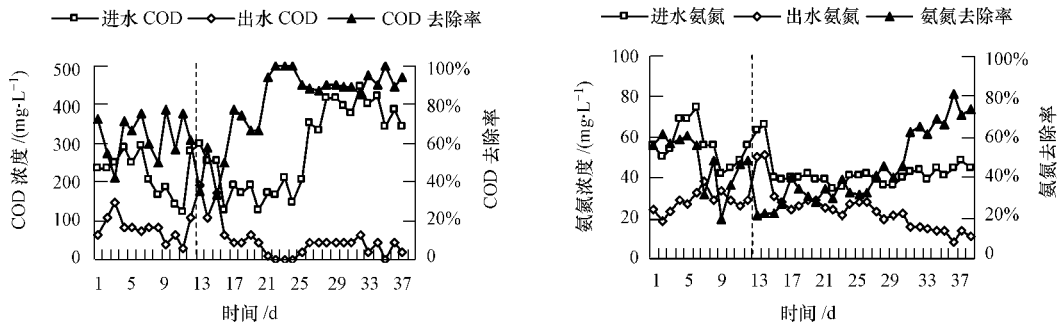


图 3 生物活性炭形成过程 COD 和氨氮变化曲线
Fig. 3 COD and NH₄⁺-N during the formation of BAC

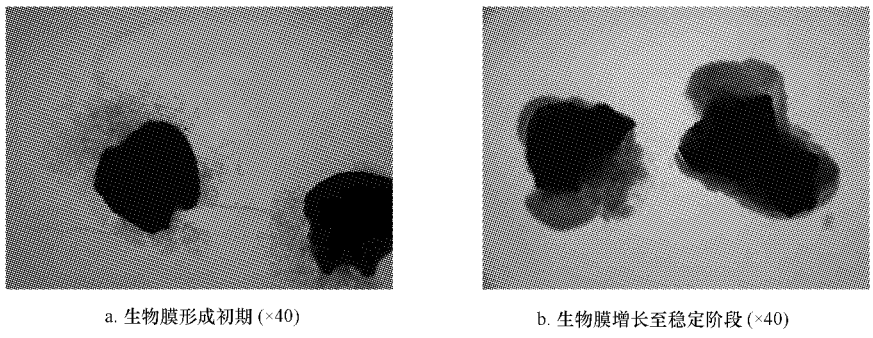


图 4 生物活性炭显微照片
Fig. 4 Micrograph of biological activated carbon (BAC)

3.3 生物活性炭形成过程中出水硝酸盐氮的变化
试验对生物活性炭形成过程出水硝酸盐氮进行了监测,如图 5 所示.在生物膜形成初期,出水中硝酸盐氮浓度较高,且随硝化反应程度的加深所产生的硝酸盐氮浓度变化较为显著.随着生物膜厚度的增长和生物活性炭稳定性的增强,出水硝酸盐氮

浓度由最初的 7.2mg·L⁻¹逐渐降低至 1.0mg·L⁻¹以下,且通过检验发现系统没有出现亚硝酸盐氮的累积.

3.4 生物活性炭形成前后 pH 值的变化
在污泥驯化及物理吸附过程和生物膜形成的初期,系统运行的不稳定性及硝化反应的产酸性导致流化体系中的 pH 值降低,出水 pH 值低于进水 pH 值,需要不定时对系统 pH 值进行适量调节.随反应进程的加深,生物活性炭形成并趋向稳定;同时,出水滤板上方的污泥层促进了反硝化菌的生长,反硝化作用逐步增强,出水 pH 值逐渐趋向中性并较之前稳定,如图 6 所示. pH 值的变化过程指示了系统酸碱平衡及稳定性的演进过程,并进一步反映出系统中硝化与反硝化过程的同时存在.

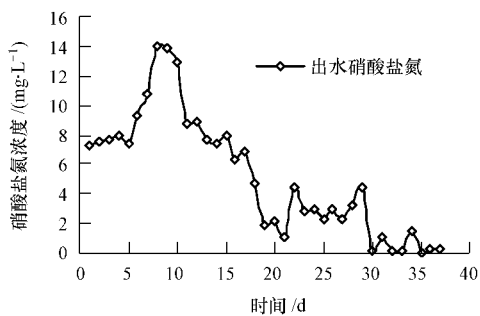


图 5 生物活性炭形成过程出水硝酸盐氮变化曲线
Fig. 5 Variation of NO₃⁻-N in the formation of BAC

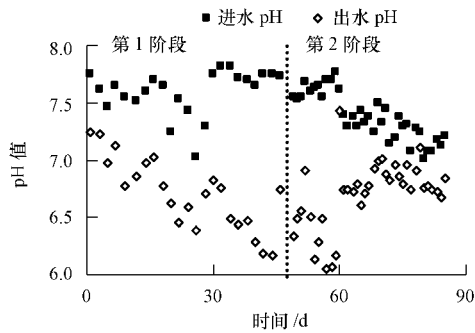


图6 试验过程 pH 值变化曲线

Fig. 6 Variation of pH value over the test period

4 讨论 (Discussion)

4.1 流化体系中的生物活性炭特征分析

由于流化床系统内三相循环过程所发生的摩擦作用,位于活性炭载体最外层的微生物呈不稳定状态,极易被水流冲刷而脱离于载体,这促使最终固着于载体之上的微生物具有较强的吸附能力和生物活性.同时,由于载体外观形状的不规则性,活性炭颗粒上不同位点在循环流化体系中受到流体剪切的程度也相应表现出不均匀性,导致微生物在载体上的分布表现出独特的空间和微生物生理分布特征.即在载体表面某些部位生物膜始终较厚,该部位微生物在载体上生长代谢周期较长,体型较大;反之,在生物膜相对较薄部位的微生物则处在旺盛的分裂生殖阶段,不断吸取水中养分而以生物群的形式在载体上扩张.生物膜在载体上分布的厚薄不均特征在整体上有效避免了过厚的生物膜引起载体吸附能力下降的弊端(Duan *et al.*, 2007).同时,如 Herzberg 等(2003)所言,载体表面不完整的生物膜覆盖特性对于生物活性炭表面及内部的吸附-解吸平衡可能起到特殊的调节作用.生物活性炭的形成促使系统对废水处理能力的逐渐提高,并验证了流化体系中微生物固定化技术在废水处理系统中的优势作用.

4.2 系统硝化与反硝化特性分析

生物活性炭的形成过程伴随着系统硝化与反硝化演进过程.生物活性炭形成后,生物固体在系统中停留时间延长,而不受水力停留时间的直接影响,硝化细菌能够得到更好的生长繁殖,从而使生物处理系统的硝化功能增强并逐渐稳定.生物膜厚度的增长过程导致生物膜内层环境中溶解氧相对不足,这为反硝化作用提供了有利的厌氧微环境;

同时,由于出水滤板对脱落的生物膜和上浮污泥可以发挥有效持流作用,促使滤板上方污泥层具有良好的稳定性,使反应器的三相分离口处沿出水方向形成了由好氧转为兼性厌氧的过渡空间.由此推断,反硝化菌可生存且被固定于生物膜内层及污泥滤层中,从而将硝化过程所产生的少量硝酸盐进行还原,促进了系统对进水氨氮的分解.污泥滤层所表现出的动态稳定性能有效减缓了三相分离区中混合液的紊流扰动,强化了泥水分离,对系统出水形成特殊的泥滤控制作用,增强了系统整体的硝化与反硝化平衡性能.

5 结论 (Conclusions)

1) 在生物活性炭流化-泥滤耦合系统中,通过对悬浮污泥的排除和进水条件的控制可形成生物活性炭,并提高系统的废水处理能力.生物膜在活性炭载体上的分布受循环流体作用的影响,表现出独特的空间和微生物生理分布特征.稳定的生物膜厚多在 $120 \sim 380 \mu\text{m}$ 之间,微生物活性较高.在 COD 容积负荷为 $2.2 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ 和氨氮容积负荷为 $0.2 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-3}$ 的条件下,系统对 COD 和氨氮去除率分别可达到 92% 和 70% 左右.

2) 三相分离口处设置的出水滤板促使该处形成动态稳定的污泥滤层,泥层厚约 $3 \sim 5 \text{cm}$,有效减缓了三相分离区中混合液的紊流扰动,并对出水形成泥滤控制作用,为系统提供了反硝化作用空间,出水硝酸盐氮浓度可由最初的 $7.2 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐降低至 $1.0 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, pH 值逐渐趋向中性并维持相对稳定的状态.

3) 由生物活性炭的形态特征及其形成过程中系统对 COD、氨氮和硝酸盐氮的降解效果,以及出水 pH 值的变化,可反映出该反应系统兼备硝化与反硝化的效能.

责任作者简介:袁兴中(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事固体废物处理与处置及资源化研究.

References:

- Aktas Ö, Cecen F. 2007. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3): 769—777
- Cao C R. 2005. Three-phase internal circulation fluidized bed bio-reactor [D]. Beijing: Beijing Technological University, 56—95 (in Chinese)
- Chung Y C, Lin Y Y, Tseng C P. 2005. Removal of high concentration

- of NH_3 and coexistent H_2S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter [J]. *Bioresource Technology*, 96 (16): 1812—1820
- Cui Y B. 2004. Two Full-scale Biological Fluidized Bed Denitrification Reactors [J]. *Journal of Jilin Architectural and Civil Engineering Institute*, 21(2): 36—38 (in Chinese)
- Duan H Q, Yan R, Koe L C C, *et al.* 2007. Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H_2S biotrickling filtration[J]. *Chemosphere*, 66(9): 1684—1691
- Herzberg M, Dosoretz C G, Tarre S, *et al.* 2003. Patchy Biofilm Coverage Can Explain the Potential Advantage of BGAC Reactors[J]. *Environ Sci Technol*, 37(18): 4274—4280
- Lee K M, Lim P E. 2005. Bioregeneration of powdered activated carbon in the treatment of alkyl-substituted phenolic compounds in simultaneous adsorption and biodegradation processes [J]. *Chemosphere*, 58(4): 407—416
- Li A J, Liu H, Wang W Y, *et al.* 2006. Efficiency and characteristic of biological activated carbon fluidized bed for oil-2 field wastewater treatment [J]. *Environment Science*, 27(5): 918—923 (in Chinese)
- Rabah F K J, Dahab M F. 2004. Nitrate removal characteristics of high performance fluidized-bed biofilm reactors[J]. *Water Research*, 38(17): 3719—3728
- State Environment Protection Administration of China. 1989. *Monitoring and Analysis Methods of Water and Wastewater (3th edition)* [M]. Beijing: China Environment Science Press, 125—145 (in Chinese)
- Tsuneda S, Nagano T, Hoshino T, *et al.* 2003. Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor[J]. *Water Research*, 37(20): 4965—4973
- Walker G M, Weatherley L R. 1999. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 75(3): 201—206
- Wen J P, Pan L, Du L P, *et al.* 2003. The denitrification treatment of low C/N ratio nitrate-nitrogen wastewater in a gas liquid solid fluidized bed bioreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 94(2): 155—159
- Wen Q X, Shi H C, Zhou Y J, *et al.* 2006. Enhanced ammonia removal and microbial community structure analysis using bacterial quinone profile in ITFB [J]. *Environmental Science*, 27(7): 1434—1438 (in Chinese)
- 中文参考文献:**
- 曹从荣. 2005. 内循环三相生物流化床反应器[D]. 北京: 北京科技大学, 56—95
- 崔玉波. 2004. 生物流化床反硝化工程实例[J]. *吉林建筑工程学院学报*, 21(2): 36—38
- 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会. 1989. *水和废水监测分析方法 (第3版)* [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 125—145
- 李安婕, 刘红, 王文燕, 等. 2006. 生物活性炭流化床净化采油废水的效能及特性[J]. *环境科学*, 27(5): 918—923
- 温沁雪, 施汉昌, 周延俊, 等. 2006. ITFB 强化除氨及醌指纹生物群落结构分析[J]. *环境科学*, 27(7): 1434—1438