

碳氮比对 PU 合成革废水反硝化脱氮过程的影响

王庆¹, 丁原红¹, 任洪强^{1*}, 凌云²

(1. 南京大学宜兴环保研究院, 江苏宜兴 214200;
2. 青岛中油华东院安全环保有限公司, 山东青岛 266070)

摘要:对预先经过生化工艺处理的 PU 合成革废水样品进行全分析表明,其总氮的主要存在形式为硝酸盐氮,质量浓度约为 285 mg/L;采用缺氧 MBR 工艺对 PU 合成革废水生化出水进行了反硝化处理,结果表明:投加外部碳源,使原水 C/N 从 1.6 增大到 3.3,可以实现约 90.9% 的总氮去除率;反硝化后的出水中硝氮仍是占比最大的组分,反硝化过程中发生亚硝氮的积累,但随着出水的 C/N 不断增大,反硝化效率不断提高。

关键词:硝酸盐氮; A MBBR; PU 合成革废水

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0101-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.024

Effects of C/N on the denitrification of PU synthetic leather wastewater treated by anaerobic moving bed bio-film reactor

WANG Qing¹, DING Yuan-hong^{1*}, REN Hong-qiang¹, LING Yun²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University, Yixing 214200, China;
2. Qingdao China petroleum EDI Safety & Environment Protection Co., Ltd., Qingdao 266070, China.)

Abstract: An anaerobic moving bed biofilm reactor (AMBBR) is used to treat PU synthetic leather wastewater, in which the nitrate is the biggest concentration of total nitrogen. The results show that when C/N of wastewater is increased from 1.6 to 3.3, the removed nitrogen quantity and efficiency are simultaneously increased. The maximum removal efficiency and quantity of total nitrogen are 90.9% and 192.3 mg/L, respectively. The C/N is slowly increased when the performance of denitrification in anaerobic MBBR runs very well.

Key words: nitrate; anaerobic moving bed bio-film reactor (AMBBR); PU synthetic leather wastewater

目前 PU 合成革废水主要有生物法、物化法(吸附、萃取)、化学法(催化氧化、超临界水氧化、碱性水解)等多种物理化学或生化处理技术,而广泛应用的生化工艺处理的出水总氮经常性超标或波动较大^[1]。

MBBR (Moving Bed Bio-film Reactor Process, 简称 MBBR 法)反应器内悬浮填料的内外表面均能附着生长生物膜,填料在曝气或机械搅拌作用下,在反应池内呈流化状态,生物膜与废水接触充分,因此,MBBR 对难降解的高强度工业废水具有很好的处理效果。

经分析生化后 PU 合成革废水的组分和含量可知,其最大含氮组分为硝酸盐氮,因此,笔者利用缺氧 MBBR 工艺对来自于杭州富阳兴业合成革有限公司经过生化处理后的出水原水进行分析^[2]。考

察缺氧 MBBR 的反硝化脱氮反应过程中 C/N 比对反硝化过程的影响。

1 实验材料与方法

缺氧 MBBR 反应器:所用填料为聚乙烯材质,这种载体的特殊形状使微生物在有保护的载体内表面生长。填料性能参数如表 1 所示。填料的填充率为 40%,通过机械搅拌或好氧曝气,使每个反应器

表 1 填料的技术指标

指标	长度/ mm	直径/ mm	厚度/ mm	填料总表 面积/mm ²	空隙率/ %
数值	7	10	0.7	670	88
指标	密度/ (g·cm ⁻³)	生物有效面 积/mm ²	总比表面积/ (m ² ·m ⁻³)	有效比面积/ (m ² ·m ⁻³)	
数值	0.9	490	690	500	

收稿日期: 2015-09-01

基金项目: 江苏省科技厅资助项目 (BE2014616)

作者简介: 王庆 (1972-), 男, 工程硕士, 高级工程师, 同济大学在职博士生, 主要从事工业废水处理工程设计及科研工作, sl_0917@163.com;
任洪强 (1964-), 男, 博士, 教授, 南京大学长江学者, 研究方向为污水处理与资源化技术, 通讯联系人, hqren@nju.edu.cn。

内的悬浮填料都能保持较好的流化状态。

反应启动:将取自宜兴市清源市政污水处理厂消化池的污泥加入缺氧 MBBR 反应器中进行接种培养和驯化,以使该生化系统能尽快适应 PU 合成革废水中 DMF 等成分的抑制作用。

试验所用的水样来自原 PU 合成革废水生化处理系统的出水,某批次样品的水质指标如表 2 所示。

表 2 PU 合成革废水全分析 mg/L

废水指标	COD _{Cr}	TOC	TN	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	DMF
数据	23.7	5.131	335.6	0.064	334	0.74	32.5	低于 1

由表 2 可知,PU 合成革废水中 COD 等常规指标符合《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902—2008),仅总氮超标,其总氮为 335.6 mg/L,而亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氨氮 3 项之和为 334.8 mg/L,可见 PU 合成革废水中的总氮主要是无机氮,而硝酸盐氮在无机氮中的比例为 99.8%,由此可见,其总氮主要为硝酸盐氮的形式,同时,该废水的 C/N 比严重失调,若采用生化法除氮,则需要进行额外的碳源投加。

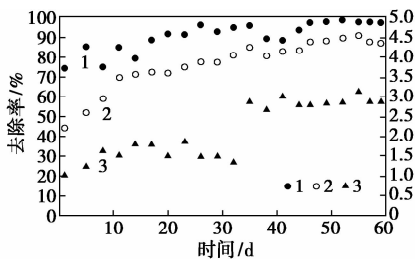
试验中所加碳源为乙酸钠。

试验中水质指标的测定:COD_{Cr}、硝氮、亚硝氮、氨氮和总氮均依据《水和废水的分析监测方法(第 4 版)》所述方法进行测定。

2 结果和讨论

2.1 反硝化增强的过程中 C/N 比的变化

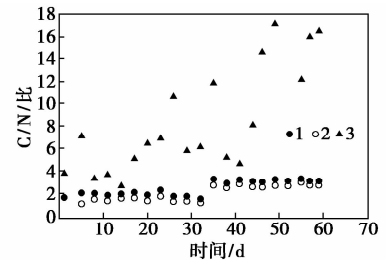
驯化时间对 C/N 比、总氮去除率、COD 去除率的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着驯化时间的延长,经缺氧 MBBR 所去除掉的有机物和氮的 C/N 比值逐渐提高,C/N 从 1.0 逐渐提高到了 2.8,同时总氮和有机物 COD 的去除率也得到了提高,其中,总氮从 74.5% 提高到了 97.5%,COD 从 44.4% 提高到了 87.2%,说明缺氧 MBBR 的反硝化作用得到了增强。



1—总氮去除率;2—COD 去除率;3—C/N

图 1 驯化时间对 C/N、总氮、COD 去除率的影响

将原水、出水的 C/N 比与去除掉污染物中的 C/N 比进行对比,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,去除掉污染物中的 C/N 在 1.0~2.8 之间,原水的 C/N 在 1.7~3.3 之间,两者进行线性拟合,其斜率为 1.0998,可以说数值非常接近,结果如图 3 所示。但出水的 C/N 比的波动非常大,在 2.8~17.1 之间。随着驯化时间的延长,原水、出水的 C/N 比与去除掉的污染物中的 C/N 三者都有增大,但出水 C/N 增加更快,超过正常反硝化所需的 C/N 比(文献认为 C/N 在 3~5 之间,可以认为碳源充足)^[3],因此,随着 MBBR 反硝化能力的提高,原水中需另外投加碳源,只需满足 C/N 在 2.8 左右即可满足反硝化所需碳源。



1—原水 C/N;2—出水 C/N;3—去除的污染物中 C/N

图 2 原水、出水及去除的污染物中的 C/N 比情况

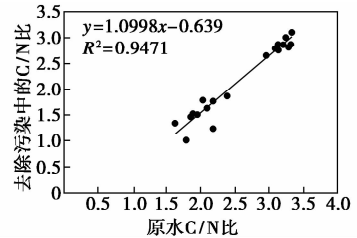
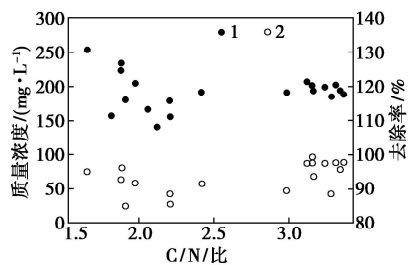


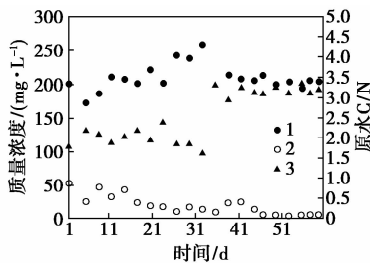
图 3 原水 C/N 比与去除掉的污染物中的 C/N 比的关系

虽然提高原水的 C/N 比有助于总氮的去除率和去除量,但原水 C/N 在 1.6~3.3 之间变化时,仍然可以实现 90.9% 的总氮去除率和 192.3 mg/L 的



1—去除掉的总氮量;2—总氮去除率

图 4 C/N 比与总氮去除量和去除率的关系



1—进水总氮质量浓度,mg/L;2—出水总氮质量浓度,mg/L;
3—原水 C/N

图5 原水 C/N 比与进出水总氮浓度的关系

总氮去除量,如图4所示。MBBR可以在较宽的C/N取值范围内实现较高的反硝化效果。但在原水的C/N高于2.8以后,出水的总氮低于8 mg/L,实现了较佳的脱氮,尤其是硝酸盐的效果,结果如图5所示。

2.2 硝氮、亚硝氮与氨氮的相对含量的变化

原水和出水中硝氮、亚硝氮与氨氮质量浓度变化情况如表3所示。

表3 原水和出水中硝氮、亚硝氮与氨氮的平均质量浓度分布情况 %

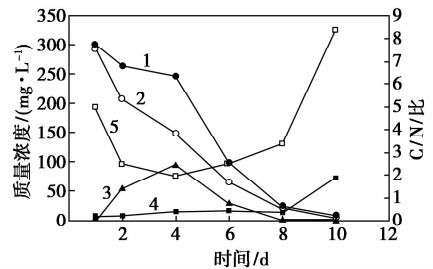
废水方式	硝酸盐	亚硝酸盐	氨氮
进水	78.95222	15.80605	5.241727
出水	64.37174	5.602519	30.02574

从表3中可以看出,原水中占比最大的是硝酸盐氮,亚硝氮次之,而氨氮最低;经过反硝化后的出水中,氨氮质量浓度的占比虽然很低,但其在总氮中的占比超过了亚硝氮,说明MBBR的反硝化能力较好,去除掉的亚硝氮和硝氮转化为氮气等气体形式,并溢出了水体。但出水总氮质量浓度低于8 mg/L时,氨氮在出水中的质量浓度大幅度地降低,说明在MBBR中存在一定程度的硝化过程,将氨氮转化成了硝氮,然后再通过反硝化的形式溢出水体。而出水总氮中的最大占比的组分仍然是硝酸盐氮。

2.3 反应时间对反硝化作用的影响

反应时间对反硝化过程的影响如图6所示。从图6中可以看出,随着反应时间的延长,反应器中总氮的质量浓度不断降低,经过10 d的反应,水中总氮质量浓度为8.8 mg/L,其中1~4 d,硝酸盐氮转化过程中产生的亚硝氮积累至最大95 mg/L,然后亚硝氮质量浓度与硝酸盐氮质量浓度一起降低,硝

酸盐氮主要转化成气体溢出水体。在硝酸盐逐渐积累和降解过程中,C/N比的变化与之相反,在亚硝氮最大积累浓度处,C/N比最低,为1.96,而当C/N比最高时,硝酸盐氮已经低至0.9 mg/L。说明随着硝酸盐氮、亚硝氮的不断转化,MBBR的反硝化能力不断提高,外部投加碳源的浓度可以不断减少。虽然在硝酸盐氮的反硝化过程中氨氮的积累不断增大,但其质量浓度最高为1.8 mg/L,不会对反硝化过程形成抑制作用。



1—TN;2—NO₃⁻-N;3—NO₂⁻-N;4—NH₄⁺-N;5—C/N

图6 反应时间对反硝化过程的影响

3 结论

(1)预先经过生化工艺处理过的PU合成革废水的总氮的主要存在形式为硝酸盐氮,投加外部碳源,C/N在1.6~3.3之间时,缺氧MBBR可以实现90.9%的总氮去除率。

(2)反硝化后的出水中硝氮仍是占比最大的组分;随着反应时间的延长,反硝化过程中发生亚硝氮的积累,但随后继续被转化成其他组分排除水体,MBBR的反硝化过程中出水的C/N比不断增大,说明反硝化效果不断提高。

参考文献

- [1] Amit Bhatnagara M S. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168: 493-504.
- [2] Zinatizadeha A A L, Ghaytoolib E. Simultaneous nitrogen and carbon removal from wastewater at different operating condition sina moving bed biofilm reactor (MBBR): Process modeling and optimization [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 53 (2): 1-14.
- [3] Lieyu Zhang, Yubing Ye, Lijun Wang, et al. Nitrogen removal processes in deep subsurface wastewater infiltration systems [J]. Ecological Engineering, 2015, 77: 275-283. ■