

亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺处理高含氮废水的研究

廖德祥¹, 吴永明², 李小明^{1*}, 杨麒¹, 曾光明¹

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 江西省科学院能源研究所, 南昌 330029)

摘要: 采用实验室规模的亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺, 研究其对高含氮、低 C/N 废水的处理能力。结果表明, 亚硝化反应器水力停留时间控制在 1.0d 时, 亚硝化活性比较稳定, 进水氨氮浓度对其影响不大。进水氨氮浓度在 400~600 mg/L 时, 出水亚硝酸氮浓度都在 260~280 mg/L, 可以通过控制进水氨氮浓度调节出水亚硝酸氮/氨氮的比率。亚硝化反应器出水的亚硝酸氮/氨氮的比率对厌氧氨氧化脱氮率有重要的作用。当进水氨氮浓度为 480 mg/L 时, 出水中亚硝酸氮/氨氮的比率为 1.2 左右, 进入厌氧氨氧化反应器的氮物质去除率达到 84%。

关键词: 亚硝化; 厌氧氨氧化; 联合工艺; 氮; 废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)09-1776-05

Nitritation-ANAMMOX Process for Treatment of Ammonium Rich Wastewater

LIAO De-xiang¹, WU Yong-ming², LI Xiao-ming¹, YANG Qi¹, ZENG Guang-ming¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Research Institute of Energy Resources, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China)

Abstract: Combination of a nitritation process and anoxic ammonium oxidation (ANAMMOX) process for the treatment of ammonia rich influents is evaluated. Herein the combined process was studied with manmade synthetic wastewater. Research results show that when the hydraulic retention time (HRT) was 1 day, the nitritation activity was stable and the influent ammonium concentration has little effect on it. When the influent ammonium concentration is 400~600 mg/L, the effluent nitrite concentration is always between 260 mg/L and 280 mg/L, so the effluent nitrite/ammonium ratio can be adjust by control the influent ammonium concentration. The total nitrogen elimination was depended strongly on the nitrite/ammonium ratio in the inlet of the ANAMMOX reactor. When the inlet ammonium was 480 mg/L of the combined process, the nitrite/ammonium ratio of the nitritation process was about 1.2, the total nitrogen elimination was 84%.

Key words: nitritation; ANAMMOX; combined process; nitrogen; wastewater

废水生物脱氮通常采用传统的硝化-反硝化工艺, 该工艺处理高含氮、低 C/N 的废水(如垃圾渗滤液, 消化污泥脱水液)时, 能耗大且异养反硝化时需要外加有机碳源, 处理费用高。20 世纪 90 年代, 研究发现 1 种全新的氨氧化途径, 此生物反应在厌氧的条件下, 以 NH_4^+-N 为电子供体, NO_2^--N 为电子受体, 把 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 同时转化为 N_2 , 称之为厌氧氨氧化。Jetten 等^[1] 1999 年研究发现, 能进行厌氧氨氧化反应的微生物是自养菌, 这就是说, NO_2^--N 可以在不添加有机碳源条件下转化为 N_2 。Strous 等^[2] 人在 SBR 反应器中用含 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NaHCO_3 的合成废水富集培养出厌氧氨氧化菌, 该微生物的生长速率(倍增时间 11d)和细胞产率($\text{VSS}/\text{NH}_4^+-\text{N}=0.11$)都很低。

开发利用厌氧氨氧化工艺, 废水中必须同时含有 NH_4^+-N 和 NO_2^--N , 一般的废水中没有足够的 NO_2^--N , 因此需要在厌氧氨氧化工艺前置 1 个亚硝化工艺, 这就是亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺。废水

中的氨氮首先在好氧反应器中部分(约 50%)转化为亚硝酸氮, 随后废水中剩余的氨氮和生成的亚硝酸氮在后续的反应器中进行厌氧氨氧化, 达到脱氮的目的。

与传统的硝化-反硝化工艺相比, 联合工艺可节省 50% 的 O_2 耗和 100% 的外加碳源, 且污泥产量少, 因此具有非常好的应用前景^[3,4]。本试验主要研究亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺对高含氮、低 C/N 废水的处理。

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行

亚硝化在 1 个曝气、连续慢速搅拌的反应器 R_1 中进行(总体积 3.25L, 有效体积 3L, 直径 11cm)。

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50478054); 湖南省自然科学基金项目(WJ2002101)

作者简介: 廖德祥(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程。

* 通讯联系人, E-mail: xmli@hnu.cn

厌氧氨氧化在反应器 R_2 中进行(总体积 3.25L, 有效体积 3L, 直径 11cm). 试验初期, R_1 、 R_2 反应器同时启动. R_1 中接种长沙市第二污水净化厂二沉池的活性污泥, 接种后反应器中的污泥浓度约为 3 000 mg/L, SVI= 126 mL/g. 模拟废水由蠕动泵从反应器底部打入, 水力停留时间(HRT)为 1.5d. R_2 中接种具有全程自养脱氮作用的生物膜, 其中含有丰富的厌氧氨氧化微生物, 由于厌氧氨氧化微生物对氧敏感, 模拟废水在加入反应器前充氮气 4~5 次, 以去除废水中的氧.

待 R_1 、 R_2 分别启动完成后, 将 2 个反应器联合起来. 如图 1 所示, 模拟废水从 R_1 底部流进, 经亚硝化反应后出来的 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 混合液作为 R_2 的进水, 在 R_2 中进行厌氧氨氧化, 实现亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺脱氮.

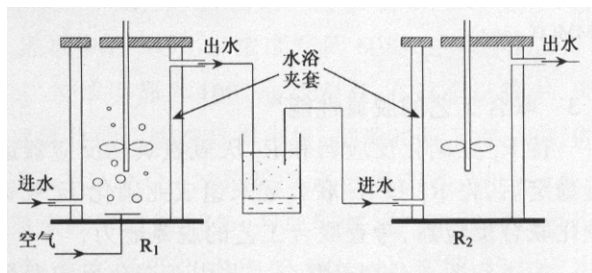


图 1 联合工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of the nitritation-ANAMMOX process

1.2 试验用水

模拟废水组成(g/L): NaHCO_3 3.5, KH_2PO_4 0.087, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.3, CaCl_2 0.05. 微量元素溶液 0.5mL/L. NH_4^+-N 、 NO_2^--N 分别以 NH_4Cl 和 NaNO_2 的形式添加, 用量根据不同试验阶段所需添加.

微量元素溶液组成(g/L): $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.75, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.075, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.3,

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.375, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.3.

1.3 分析方法

分析方法均参照文献[5]. COD 采用微波消解滴定法; NH_4^+-N 采用纳氏试剂光度法; NO_2^--N 采用 N -(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^--N 采用酚二磺酸光度法; 总无机氮(TIN)浓度为 $[\text{NH}_4^+-\text{N}] + [\text{NO}_2^--\text{N}] + [\text{NO}_3^--\text{N}]$.

2 结果与讨论

2.1 亚硝化反应器的启动

亚硝化反应器的目的是形成 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的混合液, 作为厌氧氨氧化反应器的进水, 因此对 R_1 中 NH_4^+-N 只要求部分氧化为 NO_2^--N (约 50%). 要使硝化反应控制在亚硝化阶段, 就要求抑制硝化细菌生长. Hellinga^[6] 研究发现温度高于 30℃时, 亚硝化菌生长速度高于硝化菌, 这时只要控制合适的水力停留时间(HRT)就可以把硝化细菌洗出反应器.

试验阶段, 模拟废水连续加入到 R_1 中, DO 维持在较高水平(1.0~2.0 mg/L), pH 控制在 7.0~7.7 之间, HRT 为 1.5d, 温度为 29℃±1℃. 从图 2 可以看出, 反应器中 NO_2^--N 逐渐积累, 7d 后, 出水 NO_2^--N 浓度就开始稳定高于 NH_4^+-N 浓度. 同时 NO_3^--N 在反应启动后也逐渐升高, 并于第 9d 达到最大值 81.3 mg/L, 随后慢慢下降, 到第 23d 时出水中已检测不到 NO_3^--N , 这表明亚硝化菌成为系统中优势硝化菌种, 亚硝化反应器的启动完成. 但是此时 R_2 反应器还没有启动完成, 直到 42d, R_2 厌氧氨氧化活性稳定后, 才将 R_1 、 R_2 联合起来. 此间只对 R_1 亚硝化反应的活性进行间断监测, 数据未在文中给出. 在亚硝化反应器启动成功后, 反应器中的污泥浓度下降到 2 670 mg/L, SVI= 98 mL/g, 污泥的沉降

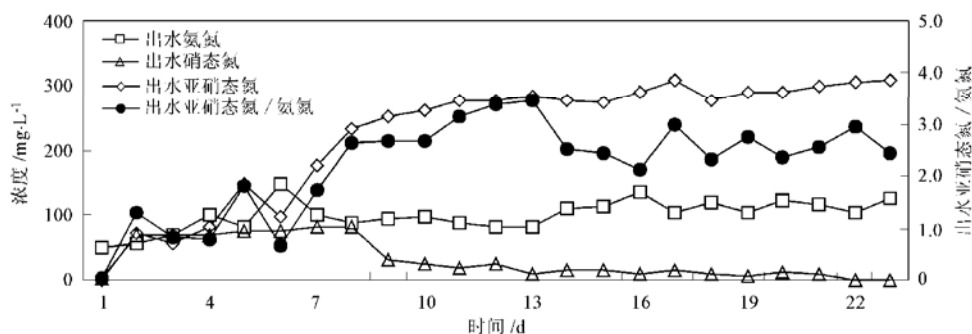


图 2 亚硝化反应器的启动

Fig. 2 Start-up of nitritation reactor

性能提高。

2.2 厌氧氨氧化反应器的启动

R_2 反应器接种具有全程自养脱氮性能的生物膜后,先厌氧、避光静置 2d,以耗尽反应器中残留的溶解氧。模拟废水(NH_4^+-N 、 NO_2^--N 浓度均为 60 mg/L ± 10 mg/L)由蠕动泵连续送入反应器,HRT

开始为 2d,温度为 $34\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$,进水的 pH 为 8.0,用 1.0 mol/L 的 NaHCO_3 控制反应器中的 pH 为 7.4~8.0。从图 3 可以看出,经过 16d 的驯化后,反应器出水中 NH_4^+-N 去除率为 86.2%, NO_2^--N 去除率为 84.6%。为了提高厌氧氨氧化反应器的处理能力,厌氧氨氧化反应器启动成功后,通过提高进水总氮负

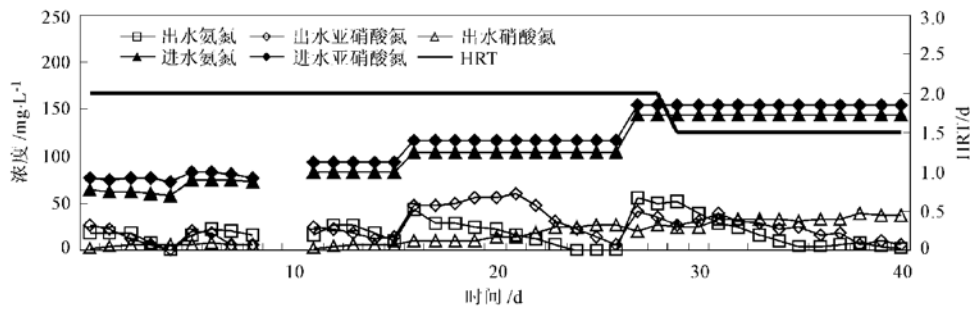


图 3 厌氧氨氧化反应器的启动

Fig. 3 Start-up of ANAMMOX reactor

荷来促进厌氧氨氧化菌的增长。

进水总氮负荷从 $75\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增加到 $110\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,厌氧氨氧化的活性没有受到影响,但是在第 17d 时,由于试验用水未用氮气冲刷,水中的溶解氧对厌氧氨氧化菌产生抑制作用^[7,8]使得出水中只有氨氮下降, NO_2^--N 不但没有减少反而增加。对实验用水作脱氧处理后,厌氧氨氧化的抑制作用解除, NO_2^--N 开始下降,直至检测不到 NO_2^--N ,继续增加进水总氮浓度,同时缩短水力停留时间,总氮负荷达 $205\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,经过 12d 的试验,出水 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 浓度分别为 1.4 mg/L 和 7.2 mg/L,这说明 R_2 的厌氧氨氧化活性较高,抗冲击能力得到加强。厌氧氨氧化的启动过程中,原有生物膜只有部分脱落,形成厌氧氨氧化生物膜。

2.3 联合工艺的脱氮性能

待 R_1 亚硝化反应器和 R_2 厌氧氨氧化反应器运行稳定后,将 R_1 和 R_2 联合起来组成亚硝化-厌氧氨氧化联合反应器,考查联合工艺的脱氮能力。

图 4 和图 5 分别是联合工艺中亚硝化反应器和厌氧氨氧化反应器运行的情况。联合工艺的试验分为 3 个阶段:第 1 个阶段是 R_1 、 R_2 联合运行的第 1 周,由于 R_1 出水中 NO_2^--N 浓度过高(约 300 mg/L), $\text{NO}_2^--\text{N}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 比率严重失调, NO_2^--N 在 R_2 中形成积累(最高达 273 mg/L),抑制了厌氧氨氧化微生物活性,使 R_2 中厌氧氨氧化的活性急剧下降(图 5)。据文献报道, NO_2^--N 浓度超过 280 mg/L 时会抑制厌氧氨氧化活性, NO_2^--N 浓度超过 70 mg/L 很长一段时间(12h),厌氧氨氧化的活性就会

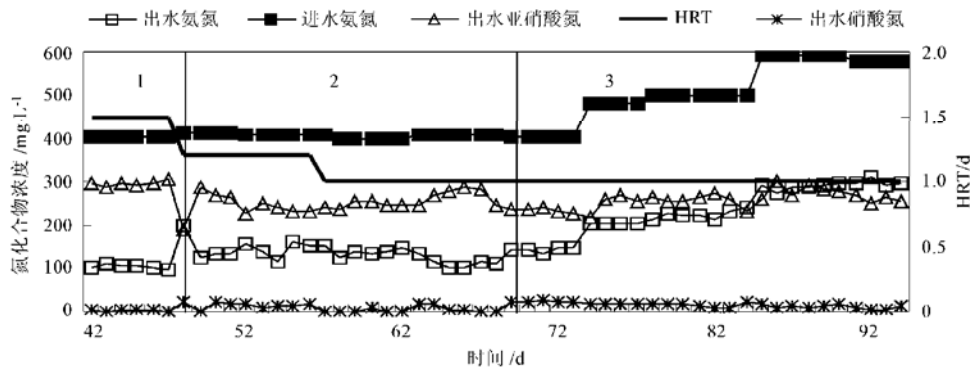


图 4 联合工艺中亚硝化反应器中氮物质的转换

Fig. 4 Conversion of nitrogen compounds in nitrification reactor of the combined process

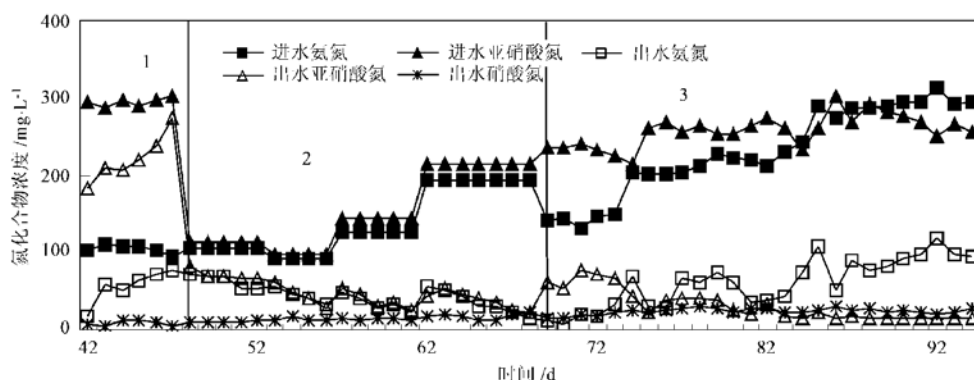


图 5 联合工艺中厌氧氨氧化反应器中氮物质的转换

Fig. 5 Conversion of nitrogen compounds in ANAMMOX reactor of the combined process

完全丧失^[9].

第 2 个阶段,为了解除高浓度 NO_2^- -N 对厌氧氨氧化的抑制作用,在第 48d 又将 R_1 、 R_2 分开.将 R_2 进水中的 NO_2^- -N 浓度降低 60%,进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度都为 100 mg/L 左右.在这个试验中,厌氧氨氧化微生物恢复得很慢,试验进行到第 68d,进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度又逐渐增加到 200 mg/L,总氮去除率达到 78%.与此同时,对 R_1 的运行也作调整,旨在降低出水中的 NO_2^- -N.在第 48d,进水 NH_4^+ -N 保持 400 mg/L 不变,提高进水流量, HRT 降低到 1.2d,同时降低反应器中的 DO 在 0.8 mg/L 左右,出水中 NO_2^- -N 从 300 mg/L 下降到 240 mg/L;进一步降低 HRT 到 1d,开始 NO_2^- -N 浓度没变化,第 64d 时, NO_2^- -N 浓度反而升高,这是由于污泥回流引起反应器中的亚硝化菌增加的缘故,随后出水 NO_2^- -N 浓度逐渐降到 230 mg/L 左右.污泥浓度稳定在 2 350 mg/L 左右, $\text{SVI}=96 \text{ mL/g}$.

第 69d 试验进行到第 3 阶段, R_1 、 R_2 反应器再次联合.刚开始由于 R_1 出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 比率失调,总氮去除率只有 64%;第 74d 时, R_1 进水 NH_4^+ -N 浓度增加到 480 mg/L,出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 达到 1.1~1.3 左右,总氮去除率显著提高到 84%. R_1 进水 NH_4^+ -N 浓度继续增加到 580 mg/L 时, R_1 出水中的 NH_4^+ -N 高于 NO_2^- -N,总氮去除率降低,平均只有 76%.从图 4 可以看出, R_1 反应器 HRT 控制在 1d 时,亚硝化活性比较稳定,增加进水 NH_4^+ -N 浓度对亚硝化的影响不大,出水 NO_2^- -N 浓度在 260~280 mg/L,控制进水 NH_4^+ -N 浓度可以调节出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 的比率.亚硝化反应器没有氮的去除,出水总氮较进水稍低(约

2.5%),这可能是微生物生长和曝气作用带走部分自由氮引起的. R_2 对总氮的去除跟 R_1 出水的 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 有很大关系,当 R_1 进水 NH_4^+ -N 浓度为 480 mg/L 时,进入厌氧氨氧化反应器的 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 为 1.2 左右,此时总氮去除率最高达到 84%.

3 结论

(1) 联合工艺运行时,控制亚硝化反应器温度 $29^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、pH 值 7.0~7.7、溶解氧 1.0 mg/L、HRT=1d 时,亚硝化的活性比较稳定.进水 NH_4^+ -N 浓度为 400~600 mg/L 时,出水 NO_2^- -N 浓度都在 260~280 mg/L.因此,可以通过控制进水 NH_4^+ -N 浓度来调节亚硝化反应器出水的 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 比率.

(2) 亚硝化反应器出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 比率对联合工艺脱氮效率非常重要,当进水 NH_4^+ -N 浓度为 480 mg/L 时,进入厌氧氨氧化反应器的 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 为 1.2 左右,此时总氮去除率最高达到 84%.

(3) 联合工艺在不添加有机碳源的条件下处理高氨氮、低 C/N 废水,且去除效果稳定,是 1 种很有前景的废水生物脱氮工艺.联合工艺的亚硝化和厌氧氨氧化在 2 个不同的反应器中分别进行,这样容易控制满足 2 类微生物所需的生长条件.

参考文献:

- [1] Jetten M S M, Strous M, Van de Pas Schoonen K T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium[J]. FEMS Microbiol. Rev., 1999, 22(5): 421~437.
- [2] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium oxidizing microorganisms

- [J]. Appl. Microbial. Biotechnol., 1998, **50**(27): 589~ 596.
- [3] Van Dongen U, Jetten MSM, Van Loosdrecht M C M. The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater[J]. Wat. Sci. Tech., 2001, **44**(1): 153~ 160.
- [4] Fux Christian, Bohler Marc, Hubber Philipp, *et al.* Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) in a pilot plant[J]. Journal of Biotechnology, 2002, **99**(3): 295 ~ 306.
- [5] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 96~ 120.
- [6] Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, *et al.* The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water[J]. Wat. Sci. Tech., 1998, **37**(9): 135~ 142.
- [7] Van de Graaf, Mulder A, de Bruijn P. Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidation microorganism in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, **142**(8): 2187~ 2196.
- [8] Strous M, Fuerst J, Kramer E H M, *et al.* Missing lithotroph identified as new planctomycete [J]. Nature, 1999, **400** (6743): 446~ 449.
- [9] Strous M, Kuenen J G, Jetten, M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1999, **65**(7): 3248~ 3250.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部决定自 2006 年 8 月 1 日起开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。自 2006 年 8 月 1 日起, 我刊所有来稿都将通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjkx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjkx.ac.cn

《环境科学》编辑部

2006 年 7 月 7 日