

好氧颗粒污泥亚硝化工艺的启动与运行特性研究

杨洋, 左剑恶*, 卜德华, 顾夏声

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:以具有硝化功能的活性污泥与厌氧产甲烷颗粒污泥的混合物接种小试曝气上流式污泥床反应器, 采用自配无机氮废水为进水, 在中温(30~35℃)条件下成功培养获得亚硝化颗粒污泥, 亚硝化工艺的进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷可达 $2.5 \sim 3.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 氨氮去除率和亚硝化率均可稳定在 90% 以上; 进水中约 100 mg/L 的有机 COD 对亚硝化工艺的运行无明显影响; 常温(约 20℃)条件下亚硝化工艺也能高效稳定运行。

关键词:亚硝化工艺; 好氧颗粒污泥; 曝气上流式污泥床反应器

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2462-05

Start-up and Operation Characteristics of Aerobic Granular Short-Cut Nitrification Process

YANG Yang, ZUO Jian-e, BU De-hua, GU Xia-sheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In a lab-scale aerated upflow sludge bed (AUSB) reactor inoculated with the mixture of anaerobic granular sludge and aerobic sludge, using synthetic ammonia-rich wastewater as influent, aerobic short-cut nitrification granules were cultivated. After that, the short-cut nitrification reactor could be operated stably with very high efficiency under mesophilic condition (30~35℃), and the influent loading rate ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) could reach $2.5 \sim 3.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. The ammonia removal efficiency and the short-cut nitrification ratio ($\text{NO}_2^- / \text{NO}_x^-$) were above 90% respectively. Some organic COD (about 100 mg/L) existed in the influent had no obvious effects on the operation of the short-cut nitrification process. The short-cut nitrification reactor could also be operated stably with very high efficiency under ambient temperature (about 20℃).

Key words: short-cut nitrification process; aerobic granular sludge; AUSB reactor

高效稳定的亚硝化工艺是许多新型生物脱氮工艺如 SHARON(single reactor for high activity ammonia removal over nitrite)工艺^[1]、亚硝化-厌氧氨氧化工艺^[2]等的基础和关键, 但实现亚硝化工艺高效稳定运行具有一定困难。目前, 研究者主要通过如下 2 种方法实现稳定的亚硝化工艺: ①利用在较高温度(30~35℃)下氨氧化细菌(ammonia oxidation bacteria, AOB)比亚硝酸氧化细菌(nitrite oxidation bacteria, NOB)具有略高的生长速率, 将运行在 30~35℃左右的反应系统的污泥龄控制在这二类细菌倍增时间之间, 即 1 d 左右, 逐渐将反应系统中生长速率较慢的 NOB 淘汰^[1,3]; ②利用 AOB 和 NOB 对溶解氧亲和能力的差别, 将溶解氧控制在较低水平(1 mg/L 左右), 即限制性供氧, 使对溶解氧具有较高亲和能力的 AOB 得以生长, 而抑制亲和力较弱的 NOB 的生长^[4~7]。但是, 将污泥龄控制在仅有 1 d 左右, 会使反应系统内的生物量较低, 导致系统只能在较低负荷下运行; 同样, 由于溶解氧是亚硝化反应的重要基质之一, 限制溶解氧的供应, 必然导致系统反应速率的降低; 因此, 这 2 种方法虽可实现亚硝化工艺, 但难

以保证其在较高负荷下的稳定运行。为了实现亚硝化工艺的高效稳定运行, 本文通过好氧亚硝化颗粒污泥的培养, 在较高溶解氧、较长污泥龄和较低温度等条件下, 研究了亚硝化颗粒污泥亚硝化工艺启动和连续运行的特性。

1 材料与方法

1.1 试验装置及流程

采用如图 1 所示的试验装置和工艺流程, 其中的曝气上流式污泥床(aerated upflow sludge bed, AUSB)反应器由有机玻璃制成, 反应器的总体积为 3.05 L, 反应区体积为 1.60 L, 沉淀区为 1.45 L。废水由反应器底部进入, 经过反应区、沉淀区后, 由上部出水口排出。通过带阀门的转子流量计调节并计量曝气量。在反应区和沉淀区之间设有三相分离器, 反应器内的温度通过水浴夹套中的热水循环进行调节。

收稿日期: 2006-10-23; 修订日期: 2007-04-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601190)

作者简介: 杨洋(1979~), 男, 博士后, 主要研究方向为废水厌氧生物处理技术, E-mail: yangyang97@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jiane.zuo@tsinghua.edu.cn

和控制,除第 328~351 d 期间反应器内的温度为室温 20℃外,其余运行时间反应器内的温度均控制在 30~35℃之间.

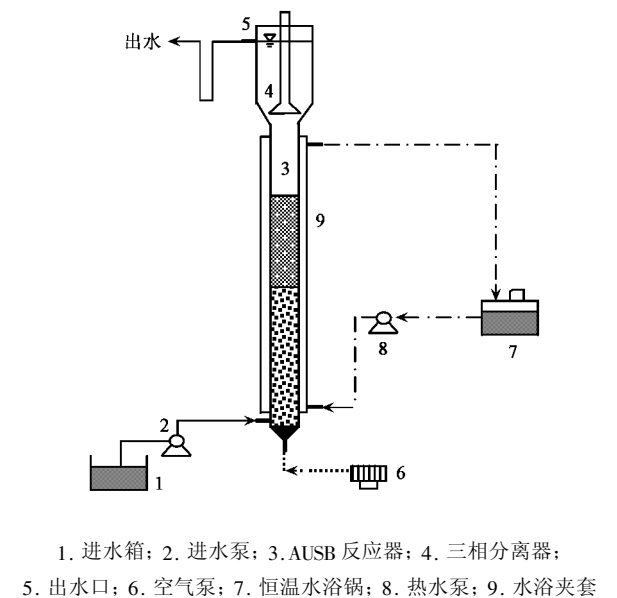


图 1 试验装置及工艺流程示意

Fig.1 Experimental apparatus and process scheme chart

1.2 接种污泥与试验用水

接种污泥为具有硝化功能的活性污泥与厌氧产甲烷颗粒污泥的混合物,活性污泥取自本实验室的一个处理含氨氮废水的好氧反应器,厌氧污泥取

自深圳某处理啤酒废水的生产性 UASB 反应器.接种后,AUSB 反应器内的污泥浓度(以 VSS 计,下同)为 2.0 g/L,其中活性污泥 VSS 约为 0.4 g/L,厌氧颗粒污泥 VSS 约为 1.6 g/L.

试验用水为人工配水,即在自来水中加入适量 NH_4HCO_3 、按氮磷比 10:1 加入 KH_2PO_4 ,同时还在每 L 配水中加入 1 mL 微量元素溶液,其组成^[8]为: 15 g/L $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.43 g/L $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.24 g/L $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.99 g/L $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.25 g/L $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.22 g/L $\text{NaMoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.19 g/L $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.08 g/L Na_2SeO_3 和 0.02 g/L H_3BO_4 .

1.3 分析项目及测试方法

氨氮: 纳氏试剂比色法^[9];亚硝酸氮和硝酸氮: DX-100 型离子色谱; COD: TL-1A 型污水 COD 速测仪; pH 值: Thermo Orion 828 型 pH 计;溶解氧: Thermo 810A 型溶解氧仪; SS 和 VSS: 标准重量法^[9].

2 结果与讨论

2.1 好氧颗粒污泥亚硝化工艺的启动运行

AUSB 反应器从启动到实现稳定的亚硝化工艺共经历了 140 d,在前 40 d 中,其进水 NH_4^+-N 负荷基本维持在 $0.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 左右;在后 100 d 中,反应器的进水 NH_4^+-N 负荷逐渐提高到 $2.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 左右. AUSB 反应器的启动运行结果如图 2 所示.

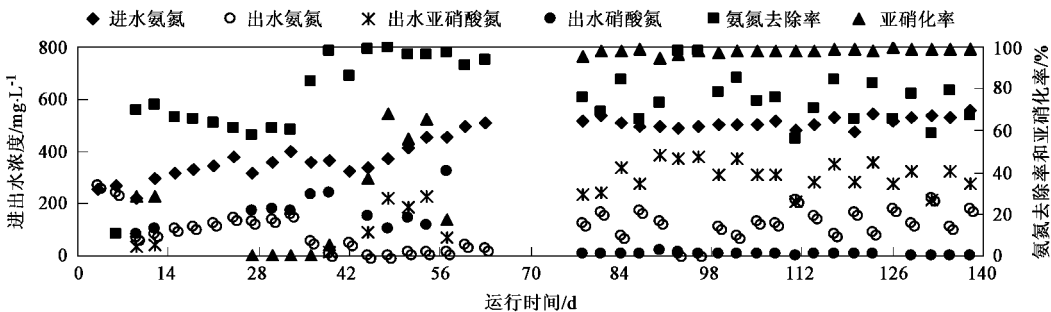


图 2 AUSB 反应器的启动运行结果

Fig.2 Performance of AUSB reactor during start-up period

由图 2 可知,在前 40 d 中,反应器的进水氨氮浓度稳定在 300 mg/L,但氨氮去除率不高,出水氨氮约为 100 mg/L,出水产物以硝酸氮为主,仅有少量亚硝酸氮.从第 35 d 开始,将反应器内的 pH 值从 6.7 提高到 7.5 左右,结果发现,反应器对氨氮的去除效果明显增加,第 40 d 时,出水氨氮浓度只有 5 mg/L,但产物仍以硝酸氮为主.

在第 41~60 d 期间,逐渐将进水氨氮浓度升高到 550 mg/L,使其进水 NH_4^+-N 负荷也相应提高到 $1.0\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,结果发现,反应器对氨氮的去除效果很好,去除率基本在 95% 以上,同时还发现,出水中亚硝酸氮浓度明显增加,但其浓度不稳定,在 20~200 mg/L 之间波动,这说明,该反应器已开始向亚硝化转化.在第 61~80 d 之间,未对反应器的运行数

据进行监测,但反应器仍维持运行.

在第 81 ~ 140 d 期间,进水氨氮浓度仍基本维持在 550 mg/L 左右,通过增加进水流量逐渐将反应器的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷提高到 $2.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,结果发现,在此阶段的运行中,反应器对氨氮的去除效果有所下降,出水氨氮浓度平均为 120 mg/L,但出水中亚硝酸氮浓度一直维持在较高水平,约为 300 mg/L,而硝酸氮的浓度一直维持在很低水平($<5\text{ mg/L}$),这说明,ASUB 反应器内实现了稳定的亚硝化工艺.

由于接种污泥中有一定量的厌氧产甲烷颗粒污泥,因此从运行初期开始,ASUB 反应器内部就有少量颗粒污泥.随着反应器在曝气、好氧条件下运行时间的增加,部分接种的厌氧颗粒污泥发生了解体,但其中多数一直保持着颗粒形态,只是其外形和颜色均发生了较明显变化,特别是其颜色的变化较为明

显,最初的接种厌氧颗粒污泥呈深黑色,逐渐变浅成为灰色、褐色,最终成为棕色,甚至部分呈棕红色.这与典型厌氧颗粒污泥的黑色^[10]和好氧颗粒污泥的黄色^[11]均有不同.当 ASUB 反应器内实现稳定的亚硝化工艺时,其内部颗粒污泥的外观和表面的细菌形态如图 3 所示.

由图 3 可知,在 ASUB 反应器中存在着大量呈良好颗粒状的棕色颗粒污泥,其外形均为较规则的椭球状,多数颗粒的粒径均在 1.0 mm 以上.电镜照片还表明,亚硝化颗粒污泥表面主要生长分布着几种不同大小的球菌和少数杆菌或丝菌.除外观和颜色发生变化外,更大的变化在于颗粒污泥的功能,即通过在 ASUB 反应器内长期的运行培养,接种时的厌氧产甲烷颗粒污泥已逐渐转变成为具有良好亚硝化活性的好氧颗粒污泥.



图 3 好氧亚硝化颗粒污泥的照片
Fig.3 Photo of aerobic short-cut nitrification granular sludge

2.2 好氧颗粒污泥亚硝化工艺的高效稳定运行

经过 140d 的连续运行,在 ASUB 反应器内实现了稳定的亚硝化工艺,但反应器对氨氮的去除效率并不高,而本研究的目的是实现亚硝化工艺的高效稳定运行,即在保证亚硝化率(亚硝化率指出水中亚硝酸氮在总硝态氮中的比值)的前提下尽可能地提高氨氮去除率,因此,在接下来的试验中,通过运行条件的改变,对好氧颗粒污泥亚硝化工艺的高效稳定运行特性进行了研究.在此过程中,试验分为 2 阶段进行:第 141 ~ 171 d 期间,为了减少影响因素,ASUB 反应器的进水仍然采用没有有机物的纯无机自配水;而第 209 ~ 309 d 期间,为了模拟亚硝化工艺处理实际废水,在反应器的进水中加入了一定浓度的有机物.整个试验过程中,ASUB 反应器的进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷维持在 $2.5\sim3.0\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$.

因为 AOB 是好氧细菌,增加溶解氧有利于 AOB 活性的提高.此外,由于好氧亚硝化颗粒污泥的形成,稳定运行时 ASUB 反应器的污泥龄一直维持在

15 d 左右,使得反应器内的污泥浓度明显高于普通的活性污泥法.因此,第 141 ~ 171 d 期间,在维持 pH 值 7.5 的条件下,DO 由 3 mg/L 提高到了 5 mg/L 左右.在此阶段 ASUB 反应器的运行结果如图 4 所示.

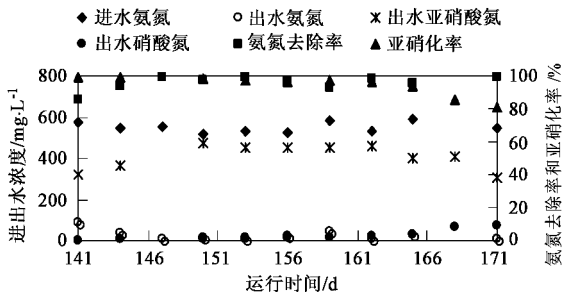


图 4 第 141 ~ 171 d ASUB 反应器的运行结果
Fig.4 Performance of ASUB reactor during the days of 141 ~ 171

由图 4 可知,ASUB 反应器的进水氨氮浓度稳定在 600 mg/L 左右,反应器对氨氮的去除效果明显增加,去除率稳定在 90% 以上.在此阶段,亚硝酸氮仍

然是出水中的主要产物,其浓度平均约为 400 mg/L,而硝酸氮浓度平均仅为 20 mg/L.这说明,AUSB 反应器内实现了亚硝化工艺的高效稳定运行,反应器的氨氮去除率和亚硝化率均可维持在 90%左右.

上述各阶段试验均采用无机自配水作为反应器的进水,即在进水中未加入任何有机物,但实际废水中只含有氨氮而没有有机物的情况很少见,因此,第 209~309 d 期间,考察了有机物对亚硝化工艺的影响.在此阶段,AUSB 反应器的自配水中加入了少量葡萄糖,其浓度约为 100 mg/L 左右.第 209~309 d 期间,AUSB 反应器的运行结果如图 5 所示.

由图 5 可知,AUSB 反应器的进水氨氮浓度维持在 600~700 mg/L,但出水的氨氮浓度有所变化:第 249 d 之前,出水氨氮浓度基本在 50 mg/L 以下;第 250~285 d,出水氨氮浓度在 50~150 mg/L 之间波动;第 286 d 后,出水氨氮浓度又恢复到 50 mg/L 以下.这是因为,随着有机物的持续加入,反应器内利用有机物的异养菌逐渐增加,污泥量增长明显,在亚硝化反应器高效稳定运行期,污泥 VSS 的平均增长速率约为 $0.013\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$,而在有机物影响试验阶

段,污泥 VSS 的平均增长速率达到了 $0.089\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$.第 209~285 d 期间,反应器的曝气量保持恒定,随着污泥量的明显增加,溶解氧的消耗也随之增加,导致第 250~285 d 期间反应器内的 DO 逐渐由 3 mg/L 降至 1 mg/L.由于异养菌对溶解氧的亲和能力大于自养菌,因此,污泥中的异养细菌优先利用溶解氧,使得 AOB 的生长受到抑制,导致反应器的运行效果变差,出水氨氮浓度增加,氨氮去除率最低已经降到了 75%.为了消除 AOB 受到的抑制,恢复反应器的运行效果,第 286 d 后,增加曝气量,使 DO 又恢复至 3 mg/L,结果发现,反应器对氨氮的去除效果逐渐得到改善,出水氨氮浓度随之降低.从图 5 还可看出,在此阶段,出水中仍以亚硝酸氮为主要产物,即反应器的亚硝化率未受到进水中有机 COD 和反应器内 DO 变化的影响,一直稳定维持在 95%以上.这说明,有机物对亚硝化工艺的影响,主要表现在利用有机物的异养菌与 AOB 对溶解氧的竞争,当溶解氧充足时,少量有机物对亚硝化工艺的稳定运行不会产生明显影响.

2.3 常温条件下的好氧颗粒污泥亚硝化工艺

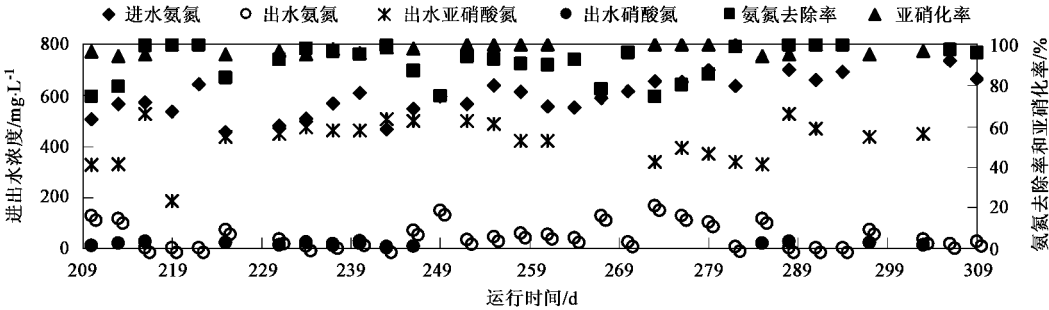


图 5 第 209~309 d AUSB 反应器的运行结果

Fig.5 Performance of AUSB reactor during the days of 209 ~ 309

前已述及,亚硝化工艺的温度常控制在 30~35℃,但维持较高温度需要较多能量,在处理常温废水时能耗较大,而且较高的温度会降低氧的溶解度,为了维持一定的溶解氧,需要增加曝气量,增加了运行成本.如果亚硝化工艺能在常温条件下稳定运行,无疑会使该工艺具有更大的应用价值.因此,第 328~351 d 期间,对常温(20℃左右)条件下的亚硝化工艺进行了研究,AUSB 反应器的运行结果如图 6 所示.

第 328 d 时,AUSB 反应器的温度直接由 35℃降至 20℃,反应器的 pH 值稳定在 7.5 左右,溶解氧维持在 3 mg/L.由图 6 可知,试验初期,当反应器的温度由 35℃降至 20℃后,微生物受温度突然降低的影

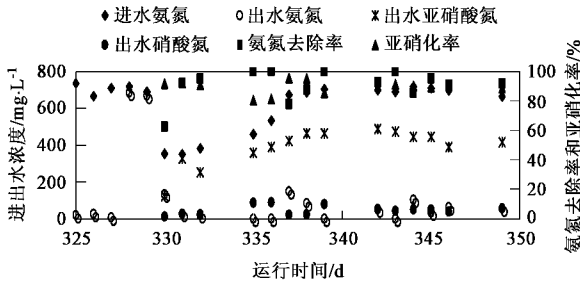


图 6 常温条件下 AUSB 反应器的运行结果

Fig.6 Performance of AUSB reactor under ambient temperature

响较大,反应器对氨氮基本没有去除效果.为了恢复反应器的运行效果,第 330 d 的进水氨氮浓度降至 350 mg/L,反应器的进水 NH_4^+-N 负荷相应降至 1.5

$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 随着反应器出水氨氮浓度的降低, 又逐渐增加进水的氨氮浓度, 第 338 d 时, 进水氨氮浓度恢复至 700 mg/L , 此后反应器的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷稳定在 $3.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右. 从图 6 中可以看出, 反应器的运行恢复稳定后, 出水氨氮浓度平均约为 50 mg/L , 亚硝化率一直稳定在 90% 左右, 出水中硝酸氮的平均浓度维持在 50 mg/L 左右. 与上述 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 的亚硝化工艺结果相比, 此时 AUSB 反应器出水中的硝酸氮浓度略有增加, 由 20 mg/L 左右升高到了 50 mg/L , 说明温度的降低, 对亚硝化工艺的运行略有影响, 但影响不大, 即常温条件下, 亚硝化工艺也可高效稳定运行.

2.4 讨论

通常人们习惯将亚硝化和硝化反应看成是“不可分割的”, 但事实上, 亚硝化反应和硝化反应是 2 个独立的生物反应, AOB 和 NOB 也是亲缘关系很远的 2 个菌群^[12, 13], 维系两者的纽带仅仅是亚硝化反应的产物可作为硝化反应的基质. 因此, 只要条件合适, 亚硝化反应完全可以单独进行.

在本研究中, 亚硝化工艺不但能够高效稳定运行, 而且在通常被认为是“不利”的某些条件下(如较高的溶解氧、较长的污泥龄和较低的温度等)也能进行. 此外, 本研究的结果还显示, 温度、pH 值和溶解氧等运行条件都会对亚硝化工艺产生影响: 启动时, 仅靠维持较高的反应温度并没有实现亚硝化工艺; 随后提高了反应器的 pH 值和进水负荷后, 逐渐实现了亚硝化工艺; 为了使亚硝化工艺能够高效稳定运行, 又提高了反应器内的溶解氧. 而除了温度、pH 值和溶解氧外, 能够影响亚硝化工艺稳定运行的还有其它因素, 如游离氨浓度、亚硝酸浓度等, 因此, 只有综合考虑各种因素的影响, 亚硝化工艺才可能高效稳定运行^[14]. 笔者从微生物生长动力学的角度出发, 在充分分析 AOB 和 NOB 生长速率的影响因素的基础上, 提出并建立了亚硝化工艺稳定运行的动力学判据, 不但对本文所述亚硝化工艺的各阶段运行特性进行了解释, 而且针对其他研究者在亚硝化工艺研究中所采取的运行策略也进行了合理分析, 具体内容将另文发表.

3 结论

(1) 以具有硝化功能的活性污泥与厌氧产甲烷颗粒污泥的混合物接种 AUSB 反应器, 采用自配氨氮废水作为进水, 在 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 、pH 值为 7.5、DO 为 3 mg/L 和污泥龄约 15 d 的条件下培养获得了好氧亚

硝化颗粒污泥, 并实现了亚硝化工艺的高效稳定运行, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷可达 $2.5 \sim 3.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 氨氮去除率和亚硝化率均可达 90% 以上.

(2) 在中温($30 \sim 35^\circ\text{C}$)、DO 为 3 mg/L 、pH 值为 7.5 的条件下, 进水中约 100 mg/L 的有机 COD 对亚硝化工艺的运行没有明显影响, 反应器的进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷为 $2.5 \sim 3.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 氨氮去除率和亚硝化率均可稳定在 90% 以上.

(3) 将在中温下稳定运行的亚硝化反应器的温度降低至 20°C 左右, 经过 10d 左右的调整和运行, 成功实现了亚硝化工艺在常温 20°C 下的高效稳定运行, 当 pH 值为 7.5、DO 为 3 mg/L 、进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷为 $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右时, 反应器的氨氮去除率和亚硝化率均可维持在 90% 左右.

参考文献:

- [1] Hellings C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(9): 135 ~ 142.
- [2] van Dongen U, Jetten M S M, van Loosdrecht M C M. The Sharon-anammox process for the treatment of ammonium rich wastewater[J]. Wat Sci Tech, 2001, 44 (1): 153 ~ 160.
- [3] Hellings C, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Model based designed of a novel process for ammonia removal from concentrated flows[J]. Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems, 1999, 5(4): 351 ~ 371.
- [4] Laanbroek H J, Bodelier P L E, Gerards S. Oxygen consumption kinetics of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter hamburgensis* grown in mixed continuous cultures at different oxygen concentration [J]. Arch Microbiol, 1994, 161(2): 156 ~ 162.
- [5] Garrido J, van Benthum W A J, van Loosdrecht M C M, et al. Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor[J]. Biotechnol Bioeng, 1997, 53 (2): 168 ~ 178.
- [6] Bernet N, Peng D C, Delgenes J P, et al. Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor[J]. J of Envir Engin, 2001, 127(3): 266 ~ 271.
- [7] Wang J L, Yang N. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions[J]. Process Biochem, 2004, 39(10): 1223 ~ 1229.
- [8] 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. (第一版). 北京: 科学出版社, 2004. 90.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 276 ~ 279.
- [10] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. (第一版). 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 56.
- [11] 陈坚, 王强, 堵国成. 好氧颗粒污泥的形成及其性质[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(3): 317 ~ 321.
- [12] 刘志培, 刘双江. 硝化作用微生物的分子生物学研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2004, 10(4): 521 ~ 525.
- [13] Arp D J, Bottomley P J. Nitrifiers: More than 100 years from isolation to genome sequences[J]. Microbe, 2006, 1(5): 229 ~ 234.
- [14] 施永生. 亚硝酸型生物脱氮技术[J]. 给水排水, 2000, 26 (11): 21 ~ 23.