全程自养脱氮新技术处理污泥脱水液的研究

杨虹 ,李道棠 ,朱章玉(上海交通大学生命科学技术学院 , 上海 200240)

摘要 :以含有高浓度氨氮的消化污泥脱泥污水为基质 ,在悬浮填料床反应器中实现了稳定的全程自养脱氮过程 . 在填料表面培养形成了全程自养脱氮混菌生物膜 . 反应器的主控条件为 $T = 28$ ℃ , pH = 8.0 左右 , 溶氧为 0.8 ~ 1.0 mg/ L . 两级串联反应器的平均表面负荷为 NH_4^+- N 3 ~ 4 g/ (m^2• d) , 总的全程自养脱氮率达 70 %左右 .对处理高氨氮含量和低 C/ N 比的废水 ,全程自养脱氮较常规硝化-反硝化脱氮技术可大大降低氧耗并无需外加有机碳源 , 因此具有很好的应用前景 .

关键词 :全程自养脱氮 ; 悬浮填料床反应器 ; 污泥脱水液
中图分类号 : X172 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301 (2001) 05-03-0105

Autotrophic Ammonium-Removal of Sludge Liquor

Yang Hong , Li Daotang , Zhu Zhangyu(School of Life Science and Biotechnology , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200240 ,China)

Abstract : The autotrophic ammonium-removal process was realized in floating bed reactors with sludge liquor as substrate . Biofilm of autotrophic bacteria were formed on the surface of carriers in reactors . The main operation conditions of the reactors were as the following : $T = 28$ ℃ , pH = 8.0 and DO = 0.8 ~ 1.0 mg/ L . The average surface load of two reactors in series was NH_4^+- N 3 ~ 4 g / (m^2• d) , and the general autotrophic ammonium-removal efficiency was about 70 % . The Autotrophic ammonium-removal technology promises considerable savings in regard to the oxygen consumption and external organic carbon addition compared with the conventional nitrification-denitrification technology when it was used to treat ammonium-rich and unfavourable C/ N ratio wastewater .

Keywords : autotrophic ammonium-removal ; floating bed reactor ; sludge liquor

目前在工程中主要采用(自养) 硝化-(异养) 反硝化工艺脱氮 .对于氨氮含量高的废水如污水处理厂的消化污泥脱水液和垃圾渗滤液等采用常规硝化-反硝化工艺处理时 ,能耗太大且要外加有机碳源以满足异养反硝化的需要 ,故处理费用很高 . A . Hippen 等[1]于 1997 年在德国 Mechernich 地区的垃圾渗滤水处理厂发现了一个非常重要的新型生物脱氮现象 :全程自养脱氮 (deammonification 或 autotrophic ammonia removal) .即在限制溶氧下 ,有超过 60 %的氨氮在生物转盘反应器中转化成 N_2 而得到去除 ,整个氨氮去除过程全部由自养菌完成 .其能耗仅为常规硝化-反硝化脱氮能耗的 1/3 .瑞士的 H .Siegrist 等[2]也有类似的发现 .

至今为止 ,全程自养脱氮现象仅出现在生物转盘反应器处理垃圾渗滤水的工程中 ,未见有其它报道 .如果能将其进行人为控制用于处理更多种类的低 C/ N 比和高氨氮浓度的废水 ,将具有重要的理论和实践价值 .本文将以消化污泥脱水液为基质进行悬浮填料床反应器的全程自养脱氮研究 .

1 材料与方法

全程自养脱氮系统的设计 :系统主体由 2 只体积为 30L 的圆柱状有机玻璃反应器组成 ,有效体积为 25L .反应器配备了曝气和搅拌系统 ,温度控制系统(温度计和自动加热器) , pH 传感器及反馈控制系统(以 $NaCO_3$ 溶液为 pH 调节剂) .以上系统均由 PLC 控制仪控制 .系统的流程见图 1 .

2 个反应器中均装填了多孔球状塑料填料 ,可供微生物附着生长的填料比表面积达到了 80 m^2/ m^3 反应器体积 .

实验污水 :闵行污水厂消化污泥脱水液 ,经预处理后备用 .废水的成分见表 1 .

作者简介 :杨虹(1964 ~) ,男 ,博士 ,副教授
收稿日期 :2000-12-30

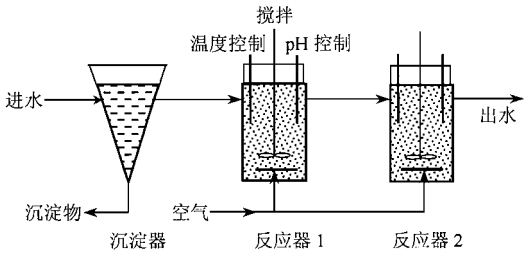

图 1 全程自养脱氮实验流程

Fig.1 Flow scheme of autotrophic ammonium-removal system

表 1 闵行污水厂消化污泥脱水液成分/ mg·L^{-1}

Table 1 Sludge liquor composition of Minhang wastewater treatment plant

pH	TKN	COD_{Cr}	BOD_5	NH_4^+-N	NO_3^--N	NO_2^--N	TOC
7.2	1200	350	200	1250	3.2	0.9	102

接种污泥:取自闵行污水厂延时曝气池.

pH、温度、溶氧和 TOC 使用仪器测定.其它测定方法如下:COD_{Cr}采用标准重铬酸钾法,BOD_5 采用稀释法,TKN、NH_4^+-N、NO_3^--N,NO_2^--N 采用文献[3]方法.

2 结果和讨论

2.1 全程自养脱氮系统的启动

将接种污泥以 4000 mg/L 加入到反应器中,通入消化污泥脱水液,通过控制曝气和搅拌,使反应器的填料悬浮于整个反应器中,形成悬浮填料床反应器,将 2 个反应器并行进行启动.

启动过程的主要控制条件:7.5 ≤pH≤8.5, T = 28 ℃,溶氧(DO) =1.0 mg/L. 经过约 6 个月的运行,反应器中填料表面的生物膜挂膜完成.此时反应器中已基本无悬浮污泥存在,反应器的氨氮负荷为 2 ~ 3g/(m^2·d),氨氮的自养去除率达 20 % ~ 30 %. 可以认为全程自养脱氮悬浮填料床反应器的启动基本完成.

2.2 串联反应器的系统运行

将 2 只完成启动的反应器串联运行,伴随着氨氮负荷的逐步提高,尽可能地维持 pH 和溶氧的稳定.图 2 显示了全程自养脱氮系统的氨氮去除情况,数据为整个串联实验运行期间的平均操作结果.

由于反应器中 DO 的存在(1.0 mg/L 左右),就排除了明显的异养反硝化的存在. 废水的 C/N 比很低(0.08 左右)且进出水的 TOC 差值也很小(小于 10 %),也进一步说明了这一点.由于进水中 NO_3^--N 和 NO_2^--N 很小,可忽略.故进水的 NH_4^+-N 减去出水中的 NH_4^+-N + NO_3^--N + NO_2^--N, 其值就基本代表了氨氮全程自养转化为氮气的量.由于自养菌生长缓慢,故氨氮转化为有机氮的量在氮平衡中也可忽略.系统的全程自养脱氮率在运行 3 个月后达到 40 % ~ 50 %, 运行 6 个月后达到了 65 % ~ 70 %, NH_4^+-N 平均表面去除速率达 2 g/(m^2·d)左右.

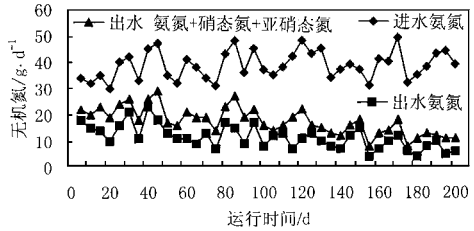

图 2 全程自养脱氮系统的无机氮平衡和氨氮的自养去除

Fig.2 Autotrophic ammonium-removal and inorganic nitrogen balance of the system

系统的全程自养脱氮率和反应器中 DO 浓度见图 3 和图 4.

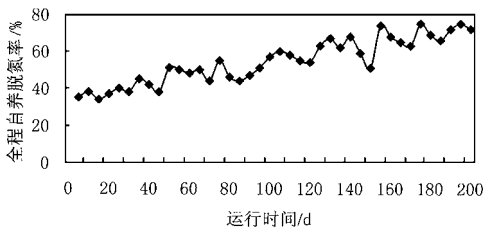

图 3 系统的全程自养脱氮率

Fig.3 Autotrophic ammonium-removal efficiency of the system

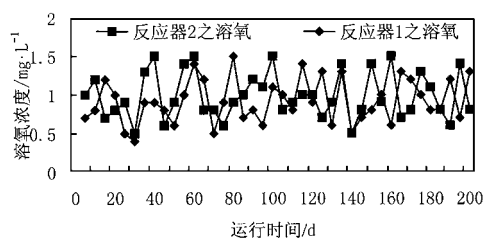

图 4 系统运行期间反应器中的溶氧浓度

Fig.4 Dissolved oxygen concentration in the reactors

氧气浓度必须严格限制,才能保证全程自养脱氮的进行.如果系统中 DO 过高就形成 NO_3^- 的积累,则全程自养脱氮过程将会停止.

通过溶氧控制,使中间产物主要为 NO_2^-,就可以保证全程自养脱氮过程的进行. 实验过程中,当将反应器中的溶氧提高到 2.0 mg/L 以上时,全程自养脱氮

过程会立即被中止，NH_4^+-N 基本全部转化为 NO_3^-，而无 N_2 的生成. 另外，pH 的控制也是另一主要因子. 当 pH 在 7.5 ~ 8.5 范围时，NH_4^+ 转化为 NO_2^- 的过程能顺利进行而不受游离氨的抑制，而 NO_2^- 转化为 NO_3^- 的反应却会受到游离氨的明显抑制，这也是全程自养脱氮所需要的 pH 范围.

2.3 单个反应器的 NH_4^+-N 去除速率

(1) 反应器 1　反应器启动后，整个实验运行期的 NH_4^+-N 表面负荷为 4.5 ~ 5.5g/(m²·d)，NH_4^+-N 平均表面去除速率约为 2.4g/(m²·d). 平均温度为 29 ℃，平均 pH 值为 8.2，平均 DO 为 0.9 mg/L，氮的平均全程自养脱除率为 48 %. 图 5 显示了反应器 1 的表面负荷与表面去除速率的关系.

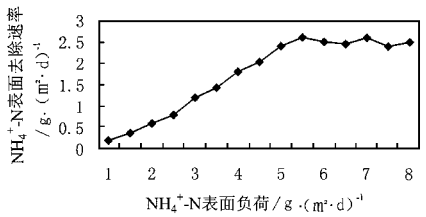

图 5　反应器 1 的表面负荷与表面去除速率的关系

Fig.5　Relationship of surface load and surface removal rate in reactor 1

当 NH_4^+-N 表面负荷增大到 6.0 g/(m²·d) 以上时，表面去除速率就难以再上升.

(2) 反应器 2　其进水为反应器 1 的出水，当稳定的全程自养脱氮过程建立后，其 NH_4^+-N 表面负荷为 2.5 ~ 3.0g/(m²·d). NH_4^+-N 平均表面去除速率约为 1.05g/(m²·d). 平均温度为 28 ℃，平均 pH 值为 7.9，平均 DO 为 0.85 mg/L，氮的平均全程自养脱除率为 38 %. 图 6 显示了反应器 2 的表面负荷与表面去除速率的关系. 以反应器 1 的出水为反应器 2 的进水时，反应器 2 的最大 NH_4^+-N 表面负荷只能达 3.0g/(m²·d). 为考察反应器 2 的性能，对 NH_4^+-N 表面负荷大于 3.0g/(m²·d) 的实验，采用与反应器 1 相同的进水.

全程自养脱氮的表面去除速率在表面负荷增大到一定程度时，就很难再上升，这可能与 DO 限制有关. 但增大 DO 会中止全程自养脱氮过程. 两级反应器串联后，最后达到的 NH_4^+-N 平均表面负荷为 3 ~ 4g/(m²·d)，总的全程自养脱氮率为 70 %左右. 如何进一步提高氮的去除率，弄清全程自养脱氮的机理是问题的关键. 至目前为止，全程自养脱氮的机理尚不清楚. H. Siegrist 等[2]建议了全程自养脱氮过程中可能发生的 2 个生化反应：

$$NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$$

$$NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

第 2 个反应类似于厌氧氨氧化[4]，但又有所不同，厌氧氨氧化必须在无自由溶氧的条件下才能进行，而在全程自养脱氮反应器中氧的浓度始终为 1.0 mg/L 左右.

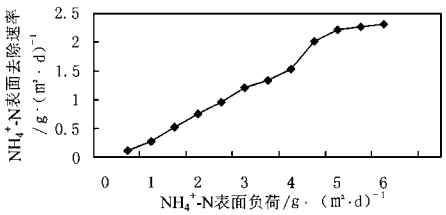

图 6　反应器 2 的表面负荷与表面去除速率的关系

Fig.6　Relationship of surface load and surface removal rate in reactor 2

3　结论

(1) 以含有高浓度氨氮的消化污泥脱泥水为基质，在悬浮填料床反应器中实现了稳定的全程自养脱氮过程. 在填料表面培养形成了全程自养脱氮混菌生物膜. 反应器的主控条件为 $T = 28$ ℃，pH = 8.0 左右，DO 0.8 ~ 1.0 mg/L. 两级串联反应器的 NH_4^+-N 平均表面负荷为 3 ~ 4g/(m²·d)，总的全程自养脱氮率达 70 %左右.

(2) 全程自养脱氮的表面负荷、去除率和反应器的启动速度应还有进一步提高的潜力. 弄清全程自养脱氮的机理是解决这些问题的关键和进一步研究的方向.

(3) 对处理高氨氮含量和低 C/N 的废水如畜禽废水、垃圾渗滤水和消化污泥脱水液等，全程自养脱氮这一新型脱氮技术，较常规硝化-反硝化技术可大大降低氧耗并无需外加有机碳源，因此具有很好的应用前景.

参考文献：

1　Hippen A, Baumgarten G, Rosenwinkel K H, et al. Aerobic deammonification ——A new experience in the treatment of wasterwaters. Wat. Sci. Tech., 1997, **35**(10): 111 ~ 120.

2　Siegrist H, Reithaar S, Koch G, Lais P. Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon. Wat. Sci. Tech., 1998, **38**(8-9): 241 ~ 248.

3　成都工学院分析化学教研室. 水质污染分析. 北京：水利电力出版社，1978. 228 ~ 312.

4　Van de Graaf A A, Kuenen J G. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. Appl. Environ. Microbiol., 1995, **61**: 1246 ~ 1251.