

原生颗粒污泥单级自养脱氮工艺处理污泥压滤液的研究

曹建平, 杜兵, 刘寅, 秦永生

(北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要:在长期运行的处理污泥压滤液的气提亚硝化反应器中发现了单级自养脱氮反应, 并形成了具有自养脱氮性能的原生颗粒污泥. 以原生颗粒污泥启动并运行了单级自养脱氮反应器, 对污泥压滤液进行脱氮处理取得了良好效果. 进水总氮浓度为 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, 总氮平均去除率为 74.81%, 最高达 86.92%, 总氮平均去除负荷(以 N 计, 下同)为 $0.68 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 最高达 $0.90 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 投加粉末活性炭后单级自养脱氮反应得到强化, 运行稳定性得到提高. 进水基质浓度、氮负荷及曝气量对自养脱氮反应影响较大. 污泥压滤液中的有机物、pH 值和碱度对单级自养脱氮反应影响较小. 曝气量/ ΔTN 、曝气量/ $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及 $\Delta\text{ALK}/\Delta\text{TN}$ 比值可作为单级自养脱氮反应重要的运行指标.

关键词:单级自养脱氮; 污泥压滤液; 颗粒污泥

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2988-07

Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal Reactor with Self-generated Granular Sludge for Treating Sludge Dewatering Effluent

CAO Jian-ping, DU Bing, LIU Yin, QIN Yong-sheng

(Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Single-stage autotrophic nitrogen removal (SANR) has been observed in a long-term operated nitrosation air-lift reactor for treating digested sludge dewatering effluent from sewage wastewater treatment plant. A kind of so called self-generated granular sludge which undertake the SANR reaction has oriented formed. The performance of SANR reactor cultivated above sludge for treating sludge dewatering effluent has been tested and better results have been reached. When the influent total nitrogen (TN) was kept about 350 mg/L (mainly ammonium nitrogen), the average TN removal efficiency and nitrogen removal load were 74.8% (maximum 86.92%) and $0.68 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ [maximum $0.9 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$] respectively. The operation stability and nitrogen removal efficiency have been enforced after adding a certain quantity powered activated carbon. The influent ammonium concentration, nitrogen load and aeration rate have a great effect on SANR reactor as well as the influent organic compound, pH, alkalinity have a relatively low effect. The parameters such as the ratios of aeration rate/ ΔTN , aeration rate/ $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\Delta\text{ALK}/\Delta\text{TN}$ can be used for better controlling the reaction.

Key words: single-stage autotrophic nitrogen removal; sludge dewatering effluent; self-generated granular sludge

单级自养脱氮是一种适于高氨氮低碳废水处理的高效经济的脱氮技术. 1999 年由 Strous^[1,2] 等提出 CANON 工艺以及 Gent 大学提出 OLAND 工艺^[3] 的单级自养脱氮技术后, 其在国内外的研究与应用得到了深入发展^[4-8]. 亚硝化与厌氧氨氧化这 2 个反应在单个反应器或生物膜内实现, 简化了工艺流程, 节省动力消耗及运行费用.

对稳定运行的 ANAMMOX 反应器注入空气, 在 SBR^[9] 和气提反应器^[10] 中均实现了 CANON 工艺; 生物膜 SBR 接种普通好氧活性污泥和厌氧污泥同样成功启动了单级自养脱氮反应^[12]. 在处理含高浓度氨氮的垃圾渗滤液及污泥消化液的 SBR 中^[13,14] 以及悬浮填料床反应器中也实现了全程自养脱氮反应^[15]. 而采用两阶段悬浮式膜生物脱氮反应器实现了处理消化污泥脱水液的 OLAND 工艺^[16].

颗粒污泥具有良好的沉降性能和较高的生物量, 应用于单级自养脱氮能有效解决污泥持留问题

并能达到较高的脱氮效能. 但目前实现的大多为基于生物膜的单级自养脱氮反应, 成功的颗粒污泥单级自养脱氮反应报道很少^[17]. 通过向厌氧颗粒污泥或厌氧氨氧化颗粒污泥中接种好氧污泥, 所实现的好氧颗粒污泥所需的条件苛刻^[11,18], 在实际工艺中的可行性较差. 本研究所实现的是利用悬浮污泥亚硝化反应器长期运行的原生态颗粒污泥所进行的单级自养脱氮反应.

1 材料与方法

1.1 材料

本研究以北京市高碑店污水处理厂厌氧消化污泥的机械脱水滤液为原水, 其主要水质指标如下: COD $101.23 \sim 239.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH $7.43 \sim 8.75$,

收稿日期: 2008-11-17; 修订日期: 2009-02-12

作者简介: 曹建平(1979 ~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为水污染治理与控制技术, E-mail: greenwish2004@126.com

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 75.88 ~ 219.21 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 0.07 ~ 0.71 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 1.16 ~ 6.53 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 碱度(ALK, 以 CaCO_3 计)为 753.15 ~ 1991.21 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 为了更好地研究在复杂基质条件下的单级自养脱氮反应性能, 通过在水中添加少量工业级碳酸氢氨来控制不同的氨氮浓度.

1.2 实验装置

本实验采用气提式反应器(图 1), 升降流管内径比为 1:2, 高径比为 15:1, 有效容积 16.0 L, 其中反应区容积 14.0 L, 不主动排泥. 沉淀分离区中部添加纤维填料以增加污泥持留.

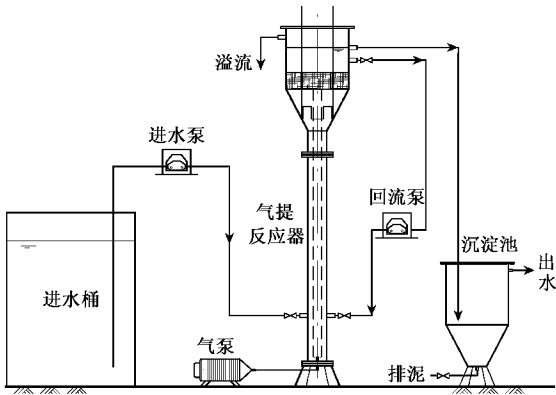


图 1 单级自养脱氮反应装置

Fig.1 Single-stage autotrophic nitrogen removal bioreactor system

1.3 实验方法

本研究是基于在长期运行的常温半亚硝化反应器处理污泥压滤液的实验中发现的单级自养脱氮现象. 实验分为亚硝化反应器中自养脱氮的发现与单级自养反应器的运行 2 部分. 在反应器运行之初, 以实现污泥压滤液长期稳定亚硝化反应为目的, 控制 pH 为 7.0 ~ 8.5、污泥龄为 75 ~ 100 d 等工艺参数, 并通过调节玻璃转子流量计控制沉淀分离区的 DO 为 0.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 使亚硝化反应程度维持在 50% 左右. 在发现单级自养脱氮反应后通过调节供气量、进水量等工艺参数控制有利于脱氮反应的溶解氧、碱度、氮负荷率等因素水平, 考察不同进水氨氮浓度时的总氮去除能力. 随后投加适量的粉末状活性炭(10 ~ 15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 强化在气提反应器中发现的原生颗粒污泥的成长, 对比分析系统脱氮性能. 最终确定单级自养脱氮工艺处理污泥压滤液的工艺条件和控制因素.

1.4 接种污泥

本实验接种的是以高氨低有机碳的人工模拟废水为基质培养的常温亚硝化污泥, 棕褐色, 悬浮生长, 沉降性能较好, 亚硝化活性良好. 反应器内混合

液污泥浓度 4.695 0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 污泥龄 > 75 d.

1.5 分析方法

采用国家标准分析方法^[19]. 每批次均进行加标回收测定, 回收率在 90% 以上为有效数据.

2 结果与分析

2.1 亚硝化反应器中的自养脱氮

以较低的进水氮负荷启动气提反应器对污泥压滤液进行亚硝化实验, 控制出水氨氮与亚硝酸盐氮的等比例, 以满足后续实验要求. 在 1 ~ 103 d 通过提高进水氨氮浓度以及进水量分阶段提高总氮进水负荷(图 2), 平均进水总氮负荷为 0.67 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 最高达 1.75 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 出水亚硝酸盐氮浓度占总氮浓度的 40% ~ 55%, 污泥压滤液的亚硝化反应较为稳定. 在 0 ~ 75 d 出水总氮的损耗率仅为 0.02 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 出水总氮浓度与进水相近; 76 ~ 103 d 总氮进水负荷提高到了 1.5 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 以上, 此时出水总氮的损耗率有了较明显的提高, 平均为 0.06 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 出水总氮的最高去除率达到 13.0%, 反应器中的脱氮现象逐渐明显. 随后 104 ~ 187 d, 为验证反应器中出现的自养脱氮反应, 将总氮进水负荷稳定控制在 0.70 ~ 0.80 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 此时进水总氮平均浓度为 294.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均 COD 为 289.63 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均 HRT 为 0.42 d, 随着反应的进行出水总氮的损耗率明显提高, 总氮平均去除负荷为 0.11 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 最高为 0.18 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 总氮平均去除率为 15.7%, 最高为 25.0%. 而此阶段的出水 COD 值平均减少量仅为 5.9%, 完全不能满足减少总氮的反硝化需要, 因此总氮主要是通过自养反应去除.

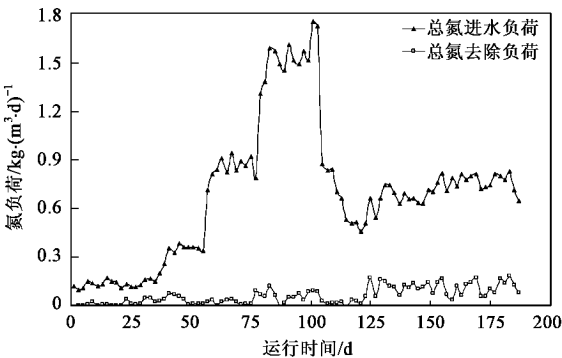


图 2 气提亚硝化反应器中总氮负荷历时曲线

Fig.2 Variation of volumetric total nitrogen load in the air-lift nitrosation bioreactor

2.2 单级自养脱氮反应器的运行效果

为了进一步考察气提亚硝化反应器中所发现的

单级自养脱氮反应,进行了以下3个阶段的实验.阶段Ⅰ(191~207 d)进水平均氨氮 $508.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以较低的进水量启动单级自养脱氮反应,并根据脱氮效果逐渐提高进水量以提高进水总氮负荷,平均 HRT 为 0.53 d.阶段Ⅱ(208~228 d)降低进水氨氮平均浓度到 $334.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 HRT 为 0.41 d,最小为 0.30 d.阶段Ⅲ(229~247 d)维持前一阶段的进水浓度,而投加粉末活性炭以促进反应器中原生颗粒污泥的成长,扩大厌氧氨氧化菌的生存环境,强化自养脱氮反应,并通过提高进水量而提高进水总氮负荷.此阶段最高进水量为 $66.60 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$,HRT 为 0.24 d.

阶段Ⅰ出水剩余氨氮和亚硝酸盐氮平均浓度分别为 $130.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $108.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (见图3),表明此时亚硝化反应为主导反应,且保持了半亚硝化反应的特性,自养脱氮菌的反应活性成为限制性因素.阶段Ⅱ、Ⅲ中,总氮去除率不断提高,出水氮素的构成也发生了明显的变化,剩余氨氮和亚硝酸盐氮平均浓度分别为: $31.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $23.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $22.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $11.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,两者不再以等比例的形式在出水中剩余,而是随反应条件变化过量一方在出水中剩余,硝酸盐氮逐渐占据了出水总氮的主要部分,此时厌氧氨氧化等自养脱氮反应成为主导,亚硝化反应的程度成为影响总氮去除效果的主要因素.

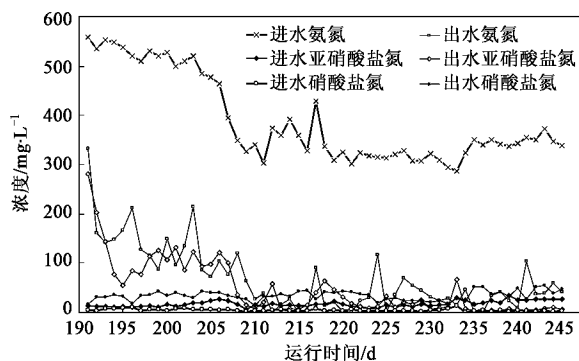


图3 单级自养脱氮反应器的氮素历时曲线

Fig. 3 Concentration curve of ammonium, nitrite, nitrate in the SANR bioreactor

硝酸盐氮生成率较低,阶段Ⅰ平均为 5.41%,低于后两阶段的 8.36% 和 8.63%.由于本实验所基于的半亚硝化反应的硝酸盐生成量很低,因此后两阶段较高的硝酸盐氮生成率与自养脱氮过程中较高等度的厌氧氨氧化反应有关.硝酸盐氮生成量与总氮去除量之比平均为 0.11,且波动性不大,较 Strous 等^[2]提出的厌氧氨氧化反应化学计量学中 0.13 的

比值略低.其原因,一是由于本实验的控制条件与 Strous 的实验可能有差异,二是可能存在着其他的同步脱氮反应,从而使比值降低,仍需进一步实验验证.

2.3 单级自养脱氮反应器的脱氮能力

阶段Ⅱ、Ⅲ的总氮去除率明显高于阶段Ⅰ(见图4).阶段Ⅰ的总氮平均去除率为 48.43%,最高为 58.51%.后两阶段出水总氮平均浓度分别下降到 $89.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $83.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率分别为 74.81% 和 76.69%,最高分别达到了 86.92% 和 85.64%.投加活性炭的阶段Ⅲ的总氮去除率略高于未投炭的阶段Ⅱ.在实验条件的调控下,单级自养脱氮反应器的脱氮性能不断提升.

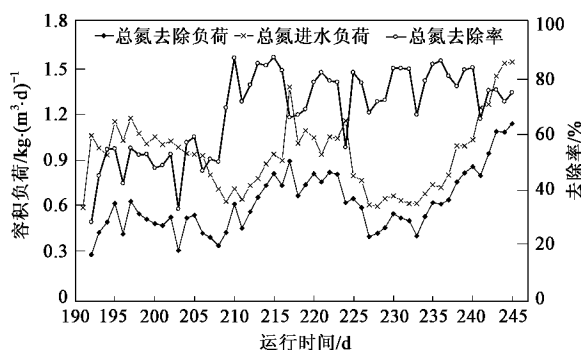


图4 单级自养脱氮反应器的总氮进水负荷及去除负荷曲线

Fig. 4 Variation of volumetric total nitrogen load in SANR reactor

阶段Ⅰ进水总氮容积负荷平均为 $1.01 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,而总氮平均去除负荷仅为 $0.49 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.阶段Ⅱ中进水浓度有所降低,但通过提高进水量维持进水总氮平均负荷 $0.91 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,此时总氮平均去除负荷为 $0.68 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,较阶段Ⅰ有了明显的提高.19~28 d,随着进水氮负荷的提高,总氮去除负荷相应提高,此后继续提高进水负荷时,去除负荷呈现饱和并有所下降趋势.35 d 的 HRT 缩短到 0.28 d,总氮去除率迅速下降到 54.70%,较短的 HRT 引起污泥流失量增加,污泥龄迅速下降到 15~20 d,对自养脱氮反应造成不利影响,虽逐渐降低了进水量,但总氮去除负荷未能继续提高,而呈降低的趋势.

阶段Ⅲ将流失的污泥重新接种到气提反应器中,并投加粉末状活性炭,以较小的水力负荷来改善活性炭与原生颗粒污泥的结合能力,促进复合颗粒的形成和成长,经过 7 d 的低负荷适应期后总氮去除率逐渐提高.自养脱氮的颗粒污泥呈现较快的增长,粒径增大为 0.4 mm 左右,自养脱氮能力得到明显的提高.进水总氮平均容积负荷 0.92

$\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,最高 $1.53\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,而总氮平均去除负荷为 $0.70\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,最高达 $1.14\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$.随后 10 d 中,总氮去除率基本维持在 72% 左右,而总氮去除负荷随着进水负荷而提高,未出现明显下降.

3 讨论

3.1 亚硝化反应器中单级自养脱氮反应的出现原因

分析本研究中的亚硝化反应器中出现的单级自养脱氮现象,原因主要有以下几点:① 为了将污泥压滤液的亚硝化反应程度控制在 50% 左右,控制反应器的供气量,使混液溶解氧浓度在 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,较低的溶解氧使得亚硝化污泥的絮团中心区域长时间处于缺氧或厌氧状态,为厌氧氨氧化反应的进行提供了必要条件;② 本研究中控制 75 d 以上的超长污泥龄,使得增长速率较慢、所需泥龄较长的各种微生物都能在反应器中滞留,特别是厌氧氨氧化菌的生长增殖为单级自养脱氮反应提供了微生物基础;③ 较高的进水氮负荷促使并保持污泥絮团中形成外层好氧内层缺氧的分层结构,使得厌氧氨氧化反应在高速旋流的水力条件下仍能顺利进行.特别是在 79~103 d 中大幅提高进水氮负荷,使得厌氧氨氧化反应不断加强,单级自脱氮反应明显出现.在 125~187 d 控制相应的工艺参数,自养脱氮反应不断增强.

3.2 单级自养脱氮反应器的影响控制因素

3.2.1 基质浓度

阶段 I 通过较高基质浓度维持进水氮负荷,亚硝化所产生的较高浓度的亚硝酸盐对厌氧氨氧化菌产生抑制,总氮去除率不高.此时厌氧氨氧化菌的活性成为反应器的限制性因素.阶段 II 降低了基质浓度,而通过提高进水量维持一定的负荷,生成的亚硝酸盐不足以形成抑制,总氮去除率不断提高.此时厌氧氨氧化菌活性不再成为限制性因素,取而代之的是亚硝化程度.当亚硝化程度达到或接近适合厌氧氨氧化反应要求的 1:1 左右的氨氮与亚硝酸盐氮比值时,总氮去除率也较高,否则过量一方在出水中剩余.因此基质浓度是影响单级自养脱氮能力的重要因素之一.

3.2.2 进水氮容积负荷

进水氮负荷对自养脱氮效果的影响较明显.启动阶段(图 2)较高的进水氮负荷有利于厌氧氨氧化菌在絮团中心缺氧区的增殖,使得自养脱氮反应得到加强.在单级自养脱氮的运行实验中,从阶段 II 中

负荷与去除率的关系(图 4)可以看出,当进水总氮容积负荷 $<0.90\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时,反应器的总氮去除负荷随进水负荷的提高而升高,总氮的去除率也逐渐升高,最高达到 86.92%;当进水氮负荷继续提高时,总氮去除负荷不再随之升高,而是保持相对稳定的去除能力,脱氮能力几乎达到饱和;再提高进水总氮负荷时,自养脱氮菌的活性将受到一定的抑制,脱氮能力反而下降.控制适宜的进水氮负荷对于保证自养脱氮反应器的高效运行十分重要.在本实验条件下,原生态颗粒污泥自养脱氮反应器进水氨氮浓度控制在 $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,适宜的进水总氮负荷为 $0.90\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右,此时脱氮能力能够达到 $0.80\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右.

3.2.3 曝气量

曝气量对于单级自养脱氮反应有显著的影响.一是直接影响单级自养脱氮的前级亚硝化反应,供气不足使亚硝化程度较低,造成厌氧氨氧化反应所需的亚硝酸盐不足,从而出水中残余较多氨氮,同时供气量少使气提反应器内的旋流速度降低,不利于传质,反应效率下降;反之亚硝酸盐在出水中剩余较多,并且可能引起亚硝酸盐抑制;二是影响污泥颗粒中好氧亚硝化区与厌氧脱氮区的相对平衡状态,从而间接影响脱氮效率.在进水氮负荷适宜的时期如 208~218 d(图 5),随曝气量增加总氮去除负荷也相应提高.而进水氮负荷较高的 220~225 d,总氮去除负荷与曝气量却呈现负相关.

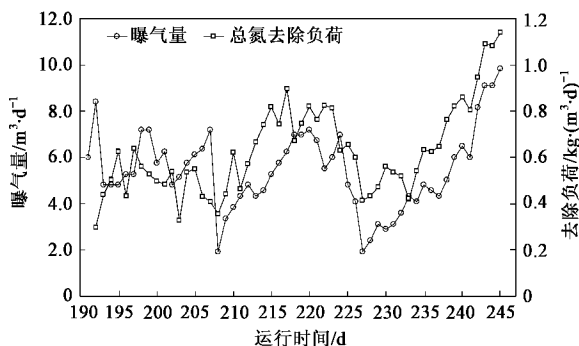


图 5 单级自养脱氮反应器曝气量与总氮去除负荷关系曲线

Fig.5 Relationship of aeration rate and volumetric total nitrogen load

阶段 I 中曝气量/ ΔTN 较曝气量/ $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的比值略高(图 6),而阶段 II、III 则相反.其主要原因是,阶段 I 中亚硝化反应为主导而厌氧氨氧化活性受到限制,为控制厌氧氨氧化适宜的半亚硝化反应程度,需要较多的曝气量来氧化氨氮,从而使去除单位氨氮的曝气量低于去除单位总氮的曝气量.阶段 II、III

中,厌氧氨氧化等自养脱氮反应的活性得到最大发挥,经自养脱氮反应直接去除的氮量不断增加,使出水氨氮浓度成倍下降,使去除单位氨氮的曝气量高于去除单位总氮的曝气量.因此,在反应器运行中可以根据这 2 个比值的相互关系来表征单级自养脱氮反应器中的主导反应,从而对工艺进行调控.

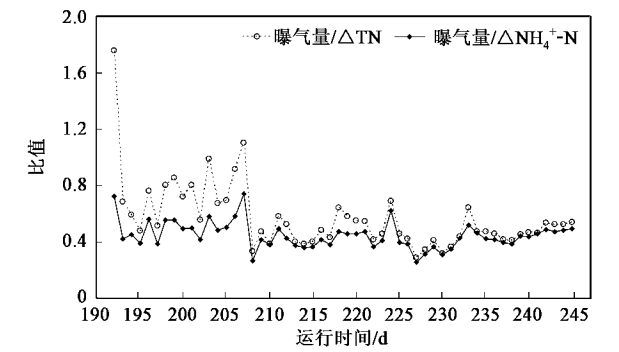


图 6 单级自养脱氮反应器的曝气量与氮素变化的关系
Fig.6 Relationship of aeration rate and variation of nitrogen

单级自养脱氮效果与曝气量/ ΔTN 及曝气量/ $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 此两值呈负相关,随着脱氮效率提高,厌氧氨氧化反应所消耗的氮量增加,亚硝化反应需氧量逐渐减少并接近理论值.在单级自养脱氮反应运行良好的阶段 II、III,此两比值都基本保持了相对的稳定性.而在脱氮效率较差的阶段 I 中,此两比值随进水负荷有较大波动.因此还可以根据此两比值的稳定程度,来初步判断单级自养脱氮反应运行的稳定性.

3.2.4 有机物

本实验中各进水容积负荷条件下,出水中 COD 的损耗量较少,在单级自养脱氮反应的启动阶段仅为 6% 左右,未对脱氮效果产生显著的影响.在单级自养脱氮反应运行期间,出水 COD 的减少量有所增加,特别是粉末活性炭的投加后 COD 的减少量最高达到了 20.51%,这表明原生颗粒污泥以及投炭强化后的颗粒对于原水中的有机物特别是悬浮态有机物产生了一定的吸附,仍未对单级自养脱氮反应产生显著影响.而一定量有机物的存在有助于污泥絮体的紧密结合,从而易于在水力条件等因素的促进下生成颗粒污泥.

3.2.5 pH 值与碱度

在亚硝化反应为主导的阶段 I 中,出水 pH 值的变化幅度很大,在对原水未添加碱的情况下多次下降到 6.5 以下,已经不利于自养脱氮反应.而随着自养脱氮反应成为主导,出水 pH 值的波动性逐渐

减少,基本能够稳定在 7.7 左右.出水碱度的变化同样反映出相似的规律性.

亚硝化反应是消耗碱度的反应,每氧化 1 mg 氨氮为亚硝酸盐氮需要消耗碱度 7.14 mg.因此,碱度的消耗量可以作为亚硝化反应程度的表征之一.亚硝化反应为单级自养脱氮耦合反应关键的第一步,因此对于碱度消耗程度的分析有助于更好地控制单级自养脱氮反应程度.图 7 中可以看出,阶段 I 中亚硝化反应显著发生,而自养脱氮反应活性不高,较多的氨氮被亚硝化,同时消耗了大量碱度,使去除单位总氮的耗碱量较高,平均比值为 10.03,与单独亚硝化反应接近.而在阶段 II,单级自养脱氮反应活性较高,进水氨氮有很大一部分是通过耗碱极少的厌氧氨氧化反应去除,从而使单位总氮消耗碱度量降低,平均比值仅为 6.72.在脱氮反应运行效果更好的阶段 III 中,该比值进一步降低为 5.80.因此 $\Delta\text{ALK}/\Delta\text{TN}$ 的比值可作为单级自养脱氮反应的重要的运行指标,较高的比值与亚硝化反应的主导地位有关,而较低的比值一般与较高的自养脱氮活性相对应.

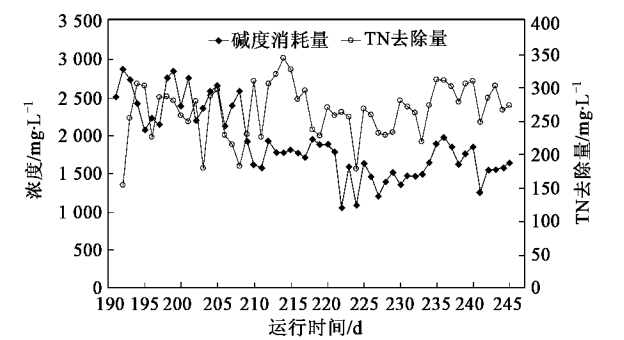


图 7 单级自养脱氮反应器的碱度消耗量与总氮去除量变化
Fig.7 Relationship of consumption of ALK and variation of total nitrogen

3.3 投加粉末活性炭强化自养脱氮

3.3.1 投加粉末活性炭对于总氮去除能力的强化

投炭后的阶段 III 总氮平均去除率为 76.69%, 高于前一阶段的 74.81%, 且脱氮的稳定性明显改善.同时反应器所能达到的进水负荷及去除负荷都有了大幅提高(图 4).投炭后最高进水氮负荷达 $1.53\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 此时的总氮去除率虽有所降低, 仍有 74.36%; 而未投炭时最高进水氮负荷达到 $1.37\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时, 总氮去除率已下降到了 65.37%.投炭后所能达到的最高总氮去除能力为 $1.14\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 明显高于未投炭时的 $0.90\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$.这表明,投炭后反应器脱氮能力及稳定性都得到了加强.

3.3.2 投加粉末活性炭对于需氧量的影响

投炭后单级自养脱氮反应器对供气量的需求有所降低(图 5),去除单位总氮所需曝气量平均为 $0.45\text{ m}^3\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 低于投炭前的 $0.48\text{ m}^3\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$.投炭前后系统对于曝气量需求的差距,随着进水总氮负荷的提高而加大,在进水负荷同为 $0.81\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时,去除单位总氮所需曝气量分别为 0.46 和 $0.42\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$;而进水负荷升高到 $1.2\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右时,这 2 个数值分别变为 0.69 和 $0.47\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$.因此,投炭的自养脱氮系统可以在一定程度上节约供气量,尤其在较高进水氮负荷情况下,从而降低了反应的能耗.

3.3.3 粉末活性炭对于碱度消耗的影响

投加粉末活性炭提高了脱氮能力,使进水中氨氮通过厌氧氨氧化反应脱除的比例增加,而通过亚硝化反应转化的比例相对减少,因此经过亚硝化反应所消耗的碱度有所降低.投炭后反应器中脱除单位总氮所消耗的碱度量为 5.80 (图 7),而在同等条件下未投炭时该值为 6.72 ;而且投炭后该值的变化幅度较小,仅为 $4.86\sim 6.79$,远小于未投炭时的 $4.04\sim 14.08$.

由此可见,投加粉末活性炭使单级自养脱氮系统脱氮性能得到强化,而且反应的经济性加强.究其原因主要是粉末活性炭具有巨大的比表面积,良好的吸附性能有助于自养脱氮菌形成较大的颗粒化污泥,从而使得颗粒内部的厌氧氨氧化菌等自养脱氮菌的活性区域扩大,自养脱氮反应得到加强;同时,粉末活性炭所具有的丰富孔隙,使得所形成的颗粒污泥不同反应层的物质交换能力得到加强,减少了代谢产物的潜在抑制性影响,从而达到较高的反应活性,也使亚硝化的氧利用率提高,反应器宏观耗氧水平有所降低.

3.4 单级自养脱氮污泥特性

在对污泥压滤液的长期亚硝化实验中,气提反应器中接种的絮状悬浮污泥中逐渐形成了大量的原生态颗粒污泥(图 8).120 d 后反应器中污泥浓度增加到 $6.7895\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,表观上仍呈悬浮态,反应区内旋流状态良好,但取出观察均为细小颗粒污泥,粒径 0.2 mm 左右,形态均匀,呈棕褐色,近距离观察可见颗粒为内外 2 层,内层为黑色的核心,外层为复合生长的生物膜.180 d 取颗粒污泥进行电镜观察,颗粒粒

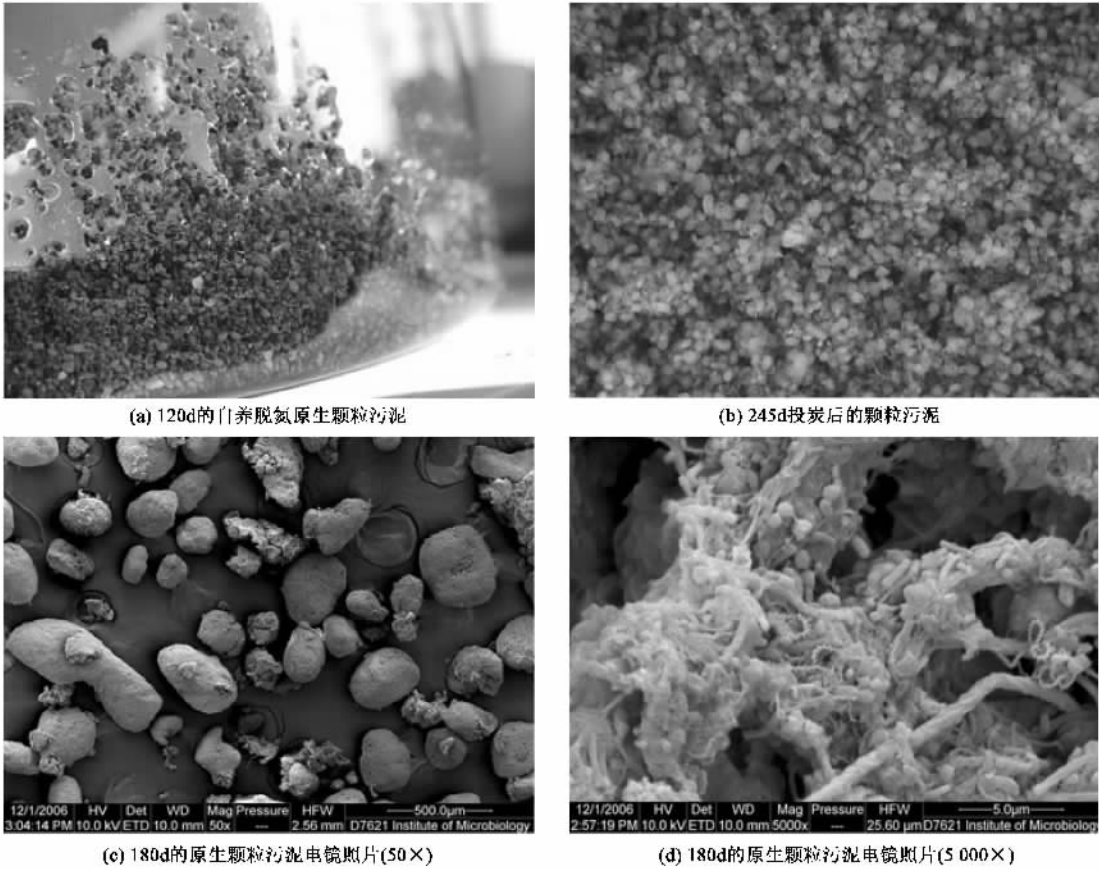


图 8 单级自养脱氮反应器中的颗粒污泥
Fig.8 Granule sludge in SANR reactor

径为 135.14 ~ 810.81 μm , 平均为 393.92 μm , 多为椭圆球状, 颗粒裂口处可见较多孔隙, 微生物种类丰富多样. 颗粒污泥的湿密度为 $1.2001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, VSS/SS = 68.11%.

投加粉末活性炭后颗粒污泥发生了较为明显的变化, 粒径有较大的分化, 其中可见粒径在 1 mm 以上的较大颗粒, 且有较多粒径较小的新生态颗粒污泥, 颗粒颜色变为浅褐色, 其间夹杂很多鲜红颗粒, 粒径较大, 为厌氧氨氧化颗粒污泥.

本研究所培养的是一种好氧亚硝化菌与厌氧自养脱氮菌共生的颗粒污泥, 具有较高活性, 同时使反应器中污泥的持留问题得以很好地解决. 实验的运行条件决定了原生颗粒污泥的形成, 主要原因有: 污泥压滤液中存在的悬浮物及细小无机颗粒, 成为颗粒污泥形成的诱导因素; 气提反应器中由空气上升形成循环旋流的动力, 维持了混合液中较高的水流剪切力, 因此所形成的颗粒污泥粒径较小, 但结构密实; 进水中含有一定浓度的有机物, 使得在低氧条件下耐受性较强的丝状菌能够在反应器中生存, 使得污泥絮体的结合性较强, 凝聚性和沉降性增强, 有利于颗粒污泥的形成; 超长污泥龄使得反应器中存在的各种类型微生物都能得到一定程度的持留; 低溶解氧条件下, 有助于形成好氧厌氧菌共生的颗粒污泥.

粉末活性炭的投加既增加了可作内核的无机颗粒, 有助于新生颗粒生成, 又可以发挥其吸附能力强、比表面积巨大的优点, 增加了小颗粒及新生颗粒的凝聚作用, 从而有助于系统了自养脱氮能力的提高.

4 结论

(1) 在长期运行的处理污泥压滤液的气提亚硝化反应器中成功启动了单级自养脱氮反应, 并形成了具有自养脱氮性能的原生颗粒污泥.

(2) 以原生颗粒污泥启动并运行了单级自养脱氮反应器, 对污泥压滤液进行脱氮处理取得了良好的运行效果. 进水总氮浓度为 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, 总氮平均去除率为 74.81%, 最高达 86.92%. 进水总氮平均容积负荷为 $0.91 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 总氮平均去除负荷为 $0.68 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 最高达 $0.90 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.

(3) 投加粉末活性炭后单级自养脱氮反应得到强化, 总氮平均去除率为 76.69%, 总氮最高去除负荷为 $1.14 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 且反应稳定性得到提高, 单位脱氮需氧量以及碱度消耗量有所减少, 呈现较好的经济性.

(4) 反应器运行中可根据曝气量/ ΔTN 与曝气量/ $\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 比值的相互关系来表征单级自养脱氮反应器中的主导反应, 并以此二值的变化幅度初步判断单级自养脱氮反应运行的稳定性. $\Delta\text{ALK}/\Delta\text{TN}$ 值可作为单级自养脱氮反应重要的运行指标, 较高比值与亚硝化反应的主导地位有关, 而较低比值一般与较高的单级自养脱氮活性相对应.

(5) 进水基质浓度、总氮负荷率及供气量对单级自养脱氮反应影响显著. 污泥压滤液中的有机物、pH 值和碱度对单级自养脱氮反应影响较小.

参考文献:

- [1] Strous M, Fuerst J A, Kramer E H M, *et al.* Missing lithotroph identified as new planctomycete [J]. *Nature*, 1999, **400**: 446-449.
- [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 Microbiol Biotechnol*, 1998, **50**(4): 589-596.
- [3] Jetten M S M, Schmidt M, Schmidt I. Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria [J]. *Reviews in Environment Science & Biotechnology*, 2002, **1**: 51-63.
- [4] Hao X D, Heijnen J J, Van Loosdrecht M C M. Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (CANON) process [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, **77**(3): 266-277.
- [5] Kuai L, Verstraete W. Ammonia removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, **64**(11): 4500-4506.
- [6] Peng D C, Niclos B, Delgenes P, *et al.* Aerobic granular sludge-a case report [J]. *Water Research*, 1999, **33**(3): 890-893.
- [7] Nielsen M, Bollmann A, Slikkers O, *et al.* Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor [J]. *FEMS Microbiology*, 2005, **51**: 247-256.
- [8] Khin T, Annachhatre A P. Novel microbial nitrogen removal processes [J]. *Biotechnology Advances*, 2004, **22**: 519-532.
- [9] Olav S A, Derwort N, Campos J L. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. *Water Research*, 2002, **36**: 2475-2482.
- [10] Olav S A, Thirid K A. CANON and Anammox in a gas-lift reactor [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2003, **218**: 339-344.
- [11] Hu Y, Ahn H C. Autotrophic nitrogen removal from sludge digester liquids in upflow sludge bed reactor with external aeration [J]. *Process Biochemistry*, 2006, **41**: 1945-1950.
- [12] 方芳, 郭劲松, 秦宇, 等. 单级自养脱氮生物膜 SBR 工艺的启动研究 [J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(1): 58-61.
- [13] 董良飞, Salzegeber D, Siegrist H, 等. 单级自养脱氮 SBR 处理消化污泥上清液研究 [J]. *中国给水排水*, 2008, **24**(13): 96-99.
- [14] 孟了, 陈永, 陈石. CANON 工艺处理垃圾渗滤液中的高浓度氨氮 [J]. *给水排水*, 2004, **30**(8): 24-29.
- [15] 杨虹, 李道荣, 朱章玉. 全程自养脱氮悬浮填料床反应器性能的研究 [J]. *上海环境科学*, 2001, **20**(8): 369-372.
- [16] 张丹, 刘耀平, 徐慧, 等. OLAND 生物脱氮系统运行及其硝化菌群的分子生物学检测 [J]. *应用与环境生物学报*, 2003, **9**(5): 530-533.
- [17] 廖德祥. 全程自养脱氮及其颗粒化的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2005.
- [18] 杨洋, 左剑恶, 卜德华, 等. 好氧颗粒污泥亚硝化工艺的启动与运行特性研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(11): 2462-2466.
- [19] 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.