

常温低氨氮污水生物滤池部分亚硝化的实现

王俊安^{1,2}, 李冬¹, 张杰¹, 李占¹, 陶晓晓¹

(1. 北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124;

2. 北京桑德环保集团 技术研发中心, 北京 101102)

摘要: 采用火山岩活性生物陶粒滤料反应器, 在常温(8~25℃)、低 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ (60~90 mg/L)条件下, 通过控制曝气, 实现了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累, 系统启动后 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的累积率大于80%。结果表明: DO控制是实现亚硝化的主要途径, 而游离氨(FA)抑制可作为优选氨氧化细菌(AOB)的辅助途径, 水力停留时间(HRT)的调整是控制亚硝化比例的主要手段; 间歇运行条件下, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 的变化均具有零级反应动力学特征, 且 NH_4^+-N 的转化速率为4.32 mg/(L·h), $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的积累速率分别为3.05、0.40 mg/(L·h), 根据此规律, 将实现部分亚硝化的HRT确定为9~14 h。

关键词: 短程硝化; 部分亚硝化; 厌氧氨氧化; 生物脱氮; 生物滤池

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2012)01-0121-05

Partial Nitrosification in Biofilter for Sewage With Low Ammonia at Room Temperature

WANG Jun-an^{1,2}, LI Dong¹, ZHANG Jie¹, LI Zhan¹, TAO Xiao-xiao¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Technology Research & Development Center, Beijing Sound Environmental Protection Group, Beijing 101102, China)

Abstract: A biofilter reactor filled with lava as a carrier is used under the condition of room temperature (8–25 °C) and low $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ (60–90 mg/L). The $\text{NO}_2^- - \text{N}$ is accumulated through the method of aeration control in the reactor, and its accumulation rate can reach more than 80% after startup. Results show that DO control is the main approach for realizing nitrosification whereas the restraining of free ammonia can be the assistant method for choosing ammonia oxidization bacteria (AOB), and HRT adjusting is the key way to control the result of $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$. According to the experiment result, the changes of $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$, and $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ all have the dynamics characteristics of zero-grade reaction. Furthermore, the conversion rate of NH_4^+-N is 4.32 mg/(L·h), and the accumulation rates of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ are 3.05 and 0.40 mg/(L·h), respectively. Accordingly, the HRT for partial nitrosification should be controlled from 9 to 14 h.

Key words: nitrosification; partial-nitrosification; ANAMMOX; biological nitrogen removal; biofilter

城市污水是国际公认的“城市第二水源”, 目前污水深度脱氮处理面临的硝化曝气能耗大以及反硝化碳源物耗高等问题, 严重制约了城市污水处理与

资源化的进程^[1]. 亚硝化/异养反硝化工艺与亚硝化/厌氧氨氧化(ANAMMOX)自养脱氮工艺均可以省去 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 之间的相互转化过程, 且

收稿日期: 2009-12-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878003); 北京市自然科学基金资助项目(8092006).

作者简介: 王俊安(1981—), 男, 博士研究生, 主要从事污水生物除磷脱氮方面的研究, E-mail: wangjunan001@163.com.

ANAMMOX 自养脱氮相对于短程异养反硝化,更具有可持续发展意义^[2]. 笔者所在的课题组以厌氧/好氧(A/O)生物除磷的出水为基础用水,成功实现了常温城市污水 ANAMMOX 反应器的启动与稳定运行^[3]. 控制常温、低 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 城市污水条件下的部分亚硝化,即通过调整工艺运行参数,在保证亚硝酸盐能稳定积累的前提下,将系统出水中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的比例控制为 1:1.32 是 ANAMMOX 工艺在城市污水处理中实现工程化的关键,但目前有关部分亚硝化的报道主要针对高温(30℃左右)、高 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ (大于 100 mg/L) 废水的处理^[4-5],有关常温、低 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 城市污水条件下部分亚硝化的研究鲜见报道.

基于生物膜法工艺具有同时过滤、吸附和生物降解等功能,能较好地净化水质,结合城市污水处理的实际特点,根据氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO₂⁻)的生理生态特性,通过 DO、游离氨(FA)抑制和水力停留时间(HRT)等控制途径,对常温、低 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 城市污水生物滤池的部分亚硝化进行了探索性试验,以期 ANAMMOX 工艺在城市污水处理中的工程化应用提供基础依据.

1 材料和方法

1.1 试验装置

采用有机玻璃柱加工而成的生物滤柱,如图 1 所示,内径为 185 mm,总高为 3.0 m,柱内装填粒径

表 1 试验进水水质

Table 1 Water quality of experiment influent

项目	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_2^--\text{N})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TP})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	水温/ ℃	pH
范围	50~100	60~90	<1	<1	0.1~1.00	8~25	7.5~7.8

1.3 检测项目与分析方法

水样分析项目中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 采用纳氏试剂分光光度法; $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 采用麝香草酚分光光度法; $\rho(\text{DO})$ 和温度采用 WTW inoLab StirrOx G 多功能溶解氧在线测定仪;pH 值采用 OAKLON Waterproof pHTestr 10BNC 型 pH 测定仪; $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 等检测指标均按中国国家统计局和美国环境总署发布的标准方法测定.

1.4 反应器启动过程

为了探究系统处理水中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 变化的动力学规律,反应器一直采用间歇运行方式. 系统自然挂膜初期在底部进行曝气,在常温条件下,调整曝气

为 6.0~8.0 mm 的火山岩活性生物陶粒滤料,装填高度为 1.4 m,底部为 200 mm 高的卵石承托层,柱壁上每隔 200 mm 设置一个取样口,滤料上方水柱高为 1.0 m,滤柱底部和滤料上方水柱中均安装有曝气装置,滤柱中部安装有处理水内循环装置.

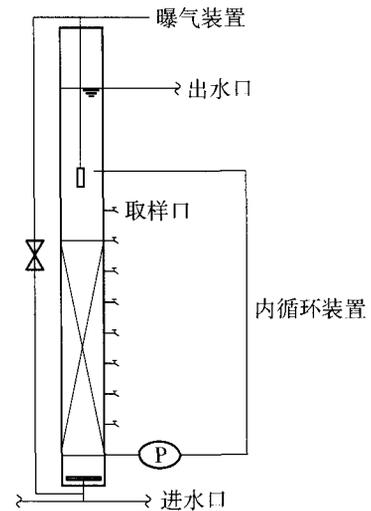


图 1 亚硝化生物滤池试验装置示意

Fig. 1 Experimental arrangement schematic diagram of nitrosification biofilter

1.2 试验用水

以北京工业大学教工家属西区生活污水经 A/O 生物除磷工艺后的出水为试验用水. 试验进水水质如表 1 所示.

量控制水中的 $\rho(\text{DO})$ 保持在 2~4 mg/L. 15 d 之后,当出水中 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 与 $\rho(\text{TN})$ 的比例大于 50% 时,认为硝化生物膜启动成功. 自启动 1 个月之后,为更好地优选 AOB,对曝气方式进行了改进,采用在滤料上方水柱中曝气和内循环联合作用方式控制进入生物膜中的 $\rho(\text{DO})$,其中柱上方水中的 $\rho(\text{DO})$ 基本保持在 7~8 mg/L,内循环滤速为 4.02 m/h,同时在 10 个连续周期内,通过人工投加铵盐和碱度(使反应器中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 达到 200 mg/L 左右,碱度的质量浓度约为 1 500 mg/L) 作为辅助手段来抑制 NOB 的生长. 该工况条件下连续运行 2 个月之后,在仅利用 DO 控制手段的条件下,NO₂⁻-N 的积累率

能稳定在 80% 以上, 认为生物膜法亚硝化反应器的启动取得了初步成功.

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸盐氮的积累

在间歇运行条件下的反应周期内, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的变化具有线性变化趋势 (见图 2), 而 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 与 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 比例的变化则呈二次曲线变化趋势 (见图 3).

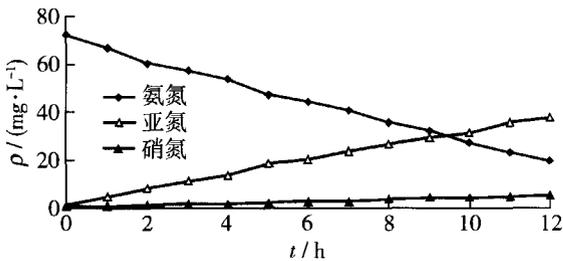


图 2 反应周期内 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的变化

Fig. 2 Change curve of $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ in a reaction cycle

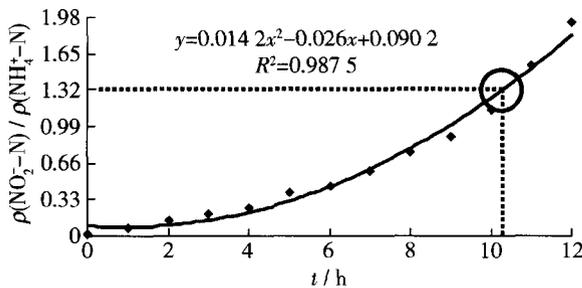


图 3 反应周期内 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})/\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的变化规律

Fig. 3 Change characteristic of $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})/\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ in the reaction cycle

结合图 2, 分别对 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的变化进行线性回归. 结果表明, 其线性相关系数均大于 0.96, 故认为均符合零级动力学反应特性. 这说明在本试验反应控制条件下, 城市污水中氮素的转化速率基本不受反应器内 NH_4^+-N 、碱度等基质质量浓度变化的影响, 经计算分析, 确定 NH_4^+-N 的平均转化速率为 $4.32 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, NO_2^--N 和 NO_3^--N 的平均积累速率分别为 3.05 和 $0.40 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$.

可见, 在反应周期内, NO_2^--N 的平均积累速率大于 NO_3^--N 的平均积累速率, 前者为后者的 7.63

倍, 这说明在本试验生物膜系统内部, 经过 3 个月的运行培养, 具有亚硝化功能的 AOB 已经占据了绝对优势.

根据图 3 可知, $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 与 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的比例从反应初的 0.01 逐渐增加至反应 12 h 的 1.93, 该变化趋势符合二次曲线变化规律, 其相关系数为 0.9875. 分析其原因主要是由上述各种氮素质量浓度的线性规律变化所造成的. 试验结果表明, 当进水 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 为 $72.26 \text{ mg}/\text{L}$ 时, 要使 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的比例达到 ANAMMOX 反应适宜进水的要求 $(1:1.32)^{[6]}$, 大约需要 10 h, 此即为生物滤柱系统实现部分亚硝化所需的 HRT. 经计算分析, 当进水的 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 在 $60 \sim 90 \text{ mg}/\text{L}$ 波动时, 生物滤池部分亚硝化所需的 HRT 应控制在 $9 \sim 14 \text{ h}$.

2.2 滤料上方水中 pH 值的变化

生物滤池系统反应周期内, pH 值的变化基本符合硝化反应的变化规律 (见图 4、图 5).

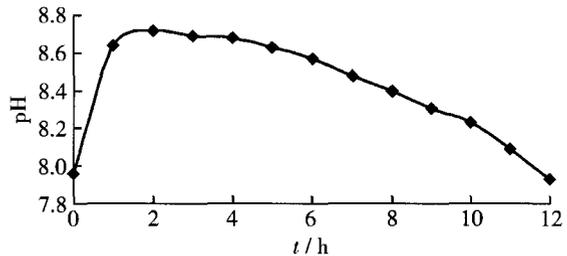


图 4 反应周期内 pH 值的变化规律

Fig. 4 Change characteristic of pH value in the reaction cycle

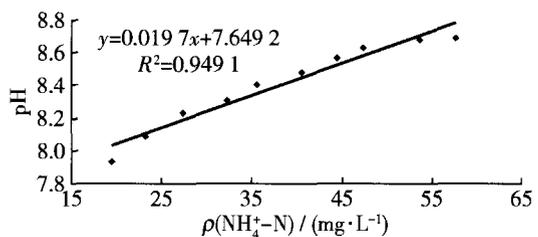


图 5 反应周期内 pH 值与 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的关系

Fig. 5 Relationship between pH value and NH_4^+-N concentration in the reaction cycle

由图 4 可知, pH 值从反应开始至 2 h 内呈升高趋势, 从反应初的 7.96 增加至 8.72, 增加幅度较大, 这是由于柱上方水柱中曝气对水中 CO_2 的吹脱作用造成的. 之后由于 NH_4^+-N 的氧化是个产酸过程, 所以随着 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的不断降低, 处理水中的碱度也不断被消耗, pH 值从反应 2 h 时的 8.92 逐渐

降至反应 12 h 时的 7.93, 由图 5 可知, 系统在此反应过程中, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 pH 值的变化具有较好的线性相关关系, 这对整个亚硝化过程具有一定的指示作用.

根据反应系统 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 pH 值的变化, 可以计算出反应器内 $\rho(\text{FA})$ 的变化, $\rho(\text{FA})$ 可按以下公式计算:

$$A = \frac{1.214 \times B \times 10^{\text{pH}}}{e^{6.344/T} + 10^{\text{pH}}}$$

式中, A 为 $\rho(\text{FA})$ (mg/L); B 为 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ (mg/L); T 为温度 (K).

由于反应系统在长期运行过程中, 水温、pH 值和 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的变化较复杂, 本试验对 $\rho(\text{FA})$ 的计算均取其平均值. 经计算, 当投加 NH_4^+-N 和增加碱度时, 反应器内的平均 $\rho(\text{FA})$ 约为 58.28 mg/L; 当停止投加 NH_4^+-N 和增加碱度时, 反应器在长期运行过程中的平均 $\rho(\text{FA})$ 基本维持在 1.38 mg/L 左右.

2.3 生物膜亚硝化机制

硝化过程由 AOB 和 NOB 这 2 类微生物共同完成, 要想实现亚硝化, 就必须利用 2 类微生物的生理学差异, 通过调整系统运行参数, 抑制或淘汰反应器中的 NOB, 使 AOB 相对于 NOB 占优势, 将 NH_4^+-N 的硝化过程控制在亚硝化阶段, 从而实现 NO_2^--N 的积累. 影响 NO_2^--N 积累的因素有 DO、温度、pH 值、FA、游离羟胺 (FH)、HRT、有机物、有害物质、SRT 以及生物群体所处的微环境等, 可以通过以上单一因素或者多个因素的控制来实现亚硝化. 由于生物膜法自身的特点, 难以对反应器中的 SRT 进行控制, 因此, 在常温、低 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 污水条件下保证生物膜中 AOB 的优势也就更加困难. 本试验主要通过联合反应器上方水中曝气和处理水携氧内循环的运行方式, 并以投加铵盐和碱度作为辅助手段, 经过 3 个月, 成功实现了生物滤池 NO_2^--N 的稳定积累, 其主要作用机理如下.

1) 低 DO 控制: 据文献报道, AOB 的 DO 饱和常数一般为 0.2 ~ 0.4 mg/L, 而 NOB 的 DO 饱和常数一般为 1.2 ~ 1.5 mg/L, 在低 $\rho(\text{DO})$ 条件下 AOB 对 DO 的亲合力大于 NOB^[7], 当硝化系统中 $\rho(\text{DO})$ 受到限制时, AOB 在硝化系统中的比例会大大增加, 并造成 NO_2^--N 积累. 本试验过程中, 通过在反应器上方水中曝气和处理水携氧内循环的联合, 对生物滤池中 $\rho(\text{DO})$ 起到了较好的控制作用, 内循环水中的 DO 进入生物膜系统内部后, 很快会被耗氧的硝化

细菌消耗掉, 从而造成对优选 AOB 有利的低 $\rho(\text{DO})$ 环境, 这是能获得 NO_2^--N 稳定积累的主要原因.

2) FA 短期抑制 NOB: 据报道, AOB 对 pH 值比较敏感. Quinlan^[8] 研究了 pH 值对 AOB 最大活性的影响, 结果表明, 当 pH 值在 8 附近时, 它的生长速率可以达到最大值, 而当 pH 值小于 7 时, 其生长速率会快速下降. 另外, 废水中 pH 值的增加能提高 $\rho(\text{FA})$, 且 NOB 比 AOB 更易受到 FA 的抑制. Abeling 等^[9] 报道, FA 可抑制 NO_2^--N 向 NO_3^--N 的转化, 当 $\rho(\text{FA})$ 为 1.0 ~ 5.0 mg/L 时, 对亚硝化反应没有影响, 却会对硝化有抑制作用, 这就有利于 NO_2^--N 的积累. Turk 等^[10] 研究表明, 间接接触质量浓度为 5 mg/L 的 FA 可造成 NO_2^--N 的积累, 但该积累不稳定, 原因是 NOB 对 FA 有一定的适应性. NOB 对 FA 可以产生适应性, 且这种适应性是不可逆的^[11], 这就影响了系统中 NO_2^--N 积累的稳定性. 因此, 本试验中通过投加铵盐和增加碱度, 使平均 $\rho(\text{FA})$ 在短期内达到较大值 58.28 mg/L, 对 NOB 起到了明显的抑制作用, 促进了常温条件下 NO_2^--N 的积累, 因此, 利用 FA 短期抑制作用机理来优选 AOB 也是可行的.

值得进一步探讨的是, 本试验过程中并没有试图对反应器内处理水中的 pH 值进行人工投加药剂的调节, 根据反应器进水的 pH 值以及硝化产酸理论推测, 反应器中的 pH 值应该在 6.8 ~ 7.8, 且一般不会高于 8. 然而, 实测结果均偏高于推测值, 且基本保持在 7.8 ~ 8.8. 分析其原因, 主要是由于反应器滤料上方水中曝气吹脱的作用, 水中的 CO_2 被吹脱出反应系统, 从而导致了水中 pH 值的升高. pH 值在反应系统中的自然升高对于优选 AOB 是较为有利的, 这进一步说明试验中反应器所采取的运行方式起到了同时控制 DO 和 pH 值的双重作用, 这对于常温、低 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 城市污水条件下部分亚硝化试验能取得成功具有极为重要的意义.

3 结论

1) 通过在生物滤池上部水中进行曝气和处理水携氧内循环联合的方式, 可以实现对生物膜系统内 DO 的良好控制, 并同时提高处理水中的 pH 值, 这更有利于优选系统中的 AOB.

2) 本试验过程中生物膜亚硝化的作用机理主要包括低 DO 控制机理和 FA 短期抑制 NOB 机理. DO 控制是常温、低 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 城市污水条件下生物滤池部分亚硝化实现与稳定运行的优选途径, 同时,

FA 抑制途径可以作为优选 AOB 的辅助途径。

3) 亚硝化生物滤池间歇运行条件下, $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 的变化均符合零级动力学反应的特点, 而反应器内 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 与 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 的比例呈二次曲线变化规律, 根据此规律可以确定, 在本试验条件下实现部分亚硝化所需要的 HRT 为 9 ~ 14 h。

参考文献:

- [1] 王俊安, 李冬, 张杰. 以城市污水再生全流程促进社会用水健康循环[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(4): 522-526.
WANG Jun-an, LI Dong, ZHANG Jie. Municipal wastewater regeneration complete flow scheme is the key to healthy cycle of cultural water [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2009, 35(4): 522-526. (in Chinese)
- [2] 王俊安, 李冬, 田智勇, 等. 常温城市污水同步亚硝化-厌氧氨氧化研究[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 2001-2006.
WANG Jun-an, LI Dong, TIAN Zhi-yong, et al. Research on CANON process for municipal sewage in room temperature [J]. Environmental Science, 2009, 30(7): 2001-2006. (in Chinese)
- [3] 王俊安, 李冬, 田智勇, 等. 单一反应器城市生活污水深度处理试验研究[J]. 现代化工, 2008, 28(11): 48-51.
WANG Jun-an, LI Dong, TIAN Zhi-yong, et al. Experimental study on single reactor for advanced treatment of domestic wastewater [J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(11): 48-51. (in Chinese)
- [4] FURUKAWA K, INATOMI Y, QIAO S, et al. Innovative treatment system for digester liquor using anammox process [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(22): 5437-5443.
- [5] GALI A, DOSTA J, van LOOSDRECHT M C M, et al. Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: partial SBR nitrification and SHARON process [J]. Process Biochemistry, 2007, 42(4): 715-720.
- [6] 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.
- [7] LAANBROEK H J, BODELIER P L E, GERARD S. Oxygen consumption kinetics of nitrosomonas europaea and nitrobacter hamburgensis grown in mixed continuous cultures at different oxygen concentrations [J]. Arch Microbiol, 1994, 161: 156-162.
- [8] QUINLAN A V. Prediction of the optimum pH for ammonia-N oxidation by nitrosomonas europaea in well-aerated natural and domestic wastewater [J]. Water Research, 1984, 18: 561-566.
- [9] ABELING V, SEYFRIED C F. Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite [J]. Wat Sci Tech, 1992, 26(5/6): 1007-1015.
- [10] TURK O, MAVINIC D S. Benefits of using selective inhibition to remove nitrogen from highly nitrogenous wastes [J]. Env Tech Lett, 1987, 8: 419-426.
- [11] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, et al. Inhibition of nitrification of ammonia and nitrous acid [J]. Journal of Water Pollution Control Fed, 1976, 48(5): 835-852.

(责任编辑 张 蕾)