

短程硝化/厌氧氨氧化工艺处理氧化铁红废水

冯兴会^{1,2}, 汪晓军^{1,2}, 陈振国^{1,2}, 陈 婧¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006; 2. 佛山市化尔铵生物科技有限公司, 广东 佛山 528300)

摘 要: 采用短程硝化/厌氧氨氧化工艺对氧化铁红废水进行脱氮处理, 分析沸石曝气生物滤池(Z-BAF)亚硝化的可行性, 以及碱度和氨氮的比值对亚硝化作用的影响, 并对比了 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 作为碱度供体的经济成本。结果表明, 废水经 Z-BAF 生化处理后, 可实现氨氮的部分亚硝化, 通过调节进水碱度能够控制氨氮的亚硝化率, 使出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值稳定在 1.0 ~ 1.4 之间。以 Na_2CO_3 作为碱度的来源, 采用两级 Z-BAF 分步投加碱度法, 可以避免一次投加导致 pH 值过高问题, 从而降低对生化反应的影响, 并且使用 Na_2CO_3 代替常用的 NaHCO_3 作为碱度供体可节省约一半的成本。反应器稳定运行阶段, 一级 Z-BAF 的亚硝态氮产率为 $0.36 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 二级 Z-BAF 的亚硝态氮产率为 $0.67 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 厌氧氨氧化反应器经过 100 d 运行后, 总氮去除率可稳定在 70% 以上。

关键词: 氧化铁红废水; 短程硝化; 厌氧氨氧化; 沸石; 曝气生物滤池

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)01-0102-05

Treatment of Iron Oxide Red Wastewater by Partial Nitrification/Anammox Process

FENG Xing-hui^{1,2}, WANG Xiao-jun^{1,2}, CHEN Zhen-guo^{1,2}, CHEN Jing¹

(1. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters <Ministry of Education>, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Hua An Biotech Co. Ltd., Foshan 528300, China)

Abstract: Partial nitrification/Anammox process was applied for the nitrogen removal of iron oxide red wastewater. The feasibility of nitrification in zeolite biological aerated filter (Z-BAF) was investigated, and the effect of alkalinity/ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ratio on nitrification rate was analyzed. The cost of Na_2CO_3 and NaHCO_3 served as alkalinity donors was compared. The results showed that partial nitrification was achieved after $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was oxidized in Z-BAF. The nitrification rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ could be controlled by adjusting the influent alkalinity, and the effluent $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ratio was consistently between 1.0 and 1.4. High pH value caused by one-step addition could be avoided by using a two-step addition method in Z-BAF process when Na_2CO_3 served as alkalinity donor, and it also reduced the impact on biochemical reaction. Using Na_2CO_3 instead of NaHCO_3 as alkalinity donor could save half the cost. The nitrite production rate (NPR) of the first and second stage Z-BAFs were $0.36 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and 0.67

基金项目: 广东省级应用型科技计划项目(2015B020235013、2017B020236004)

通信作者: 汪晓军 E-mail: cexjwang@scut.edu.cn

kg/(m³·d) during stable operation phase. The total nitrogen (TN) removal rate kept above 70% in Anammox reactor after 100 days of operation.

Key words: iron oxide red wastewater; partial nitritation; Anammox; zeolite; biological aerated filter

氧化铁红无机颜料被广泛应用于建材、涂料等领域,一般采用湿法工艺中的混酸法(硝酸-硫酸)生产氧化铁红。但该方法产生的废水中氨氮浓度高达800~1 000 mg/L,且含大量硫酸盐。目前,对于氧化铁红废水的脱氮方法主要有吹脱法和磷酸铵镁沉淀法^[1],但这两种方法的处理成本高、能耗大、易产生二次污染。若采用生物法脱氮,涉及的反应主要包括硝化/反硝化、短程硝化/反硝化、厌氧氨氧化(Anammox)等。对于反硝化反应,废水中含有硫酸盐,硫酸盐还原菌不仅竞争碳源而且容易产生恶臭(H₂S)。Anammox因不需要添加碳源,故硫酸盐还原菌数量无法增长,且其进水需同时含有亚硝态氮和氨氮,二者在Anammox过程中转化为N₂,二次污染风险较小。对于硝化反应,因氨氧化细菌(AOB)把NH₄⁺-N转化为NO₂⁻-N后,极易被硝化细菌(NO₂⁻-N)转化为NO₃⁻-N,故抑制NO₂⁻-N是实现短程硝化的关键。由于沸石曝气生物滤池反应器(Z-BAF)可通过游离氨(FA)抑制NO₂⁻-N,从而实现稳定的短程硝化^[3],因此Z-BAF短程硝化/Anammox脱氮工艺具有可行性。

笔者通过分离式短程硝化/Anammox工艺处理氧化铁红废水,探究Z-BAF反应器亚硝化的可行性,分析碱度与氨氮的比值对亚硝化率的影响,并以经济性更高的Na₂CO₃代替NaHCO₃作为碱度供体进行亚硝化反应,以期氧化铁红废水的脱氮处理寻求一种低碳节能的方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验装置如图1所示。反应器由有机玻璃柱制成,Z-BAF反应器高径比为15,总体积为11.8 L,有效体积为7 L。Anammox反应器高径比为14.3,总体积为4 L,有效体积为2 L。Z-BAF的DO为3~6 mg/L,水力停留时间(HRT)为6~12 h,温度为20~30℃,亚硝化柱上覆盖加热带。Anammox反应器采用上流式厌氧污泥床(UASB)工艺,置于(30±2)℃恒温水浴缸中,顶部设置三相分离器。Z-BAF挂膜启动方法参照文献[4]。

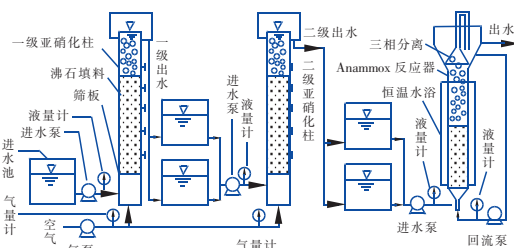


图1 两级Z-BAF耦合厌氧氨氧化装置示意

Fig.1 Schematic diagram of two-stage Z-BAF and Anammox reactor

装置以天然沸石为填料,平均粒径为1~2 mm。Z-BAF接种污泥取自广东省某垃圾填埋场,污泥浓度为3 500 mg/L左右,容积指数为250 mL/g。Anammox使用上述消化污泥,以模拟废水启动。试验所用废水取自广东省某氧化铁红厂,具体水质: NH₄⁺-N为800~1 000 mg/L,pH值为3~5;经预处理(加碱曝气沉铁)^[1]后氨氮为300~700 mg/L,偏碱性(pH值为8.0~8.5),碱度低于200 mg/L(以CaCO₃计),COD为15~20 mg/L,属于低碳低碱度高氨氮型废水。

1.2 试验方法

将预处理后的废水分别稀释至氨氮浓度为200、250、350、400、450、500、600 mg/L。以氨氮浓度为200 mg/L的废水启动Z-BAF,以NaHCO₃为碱度供体,且碱度/氨氮值为8,当单级Z-BAF亚硝化率(NAR)达到90%以上时,可认为装置启动成功。以氨氮浓度为350 mg/L的废水分析碱度对亚硝化的影响,反应器每隔5~7 d反冲洗1次。将两个单独启动并运行良好的Z-BAF装置串联在一起,以Na₂CO₃替代NaHCO₃作为碱度供体,控制碱度/氨氮值为4,分别加入两级进水池中,二级的HRT与一级一致,两个反应器均每隔5~7 d反冲洗1次。

Anammox反应器采用消化污泥厌氧培养,前期连续进模拟废水,产生气泡后接种厌氧氨氧化细菌加速培养,此后进水改为两级Z-BAF装置的出水。

1.3 监测分析方法

氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,NO₂⁻-N

采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法测定,pH值采用PHS-3C型pH计测定,DO、水温采用哈希HQ30d便携式多功能测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 单级Z-BAF对氧化铁红废水的处理效果

在碱度/氨氮值为8、进水pH值为8.60~9.62条件下,进水氨氮浓度对亚硝化的影响如图2所示。可知,当进水氨氮浓度在455 mg/L以下时,亚硝化率(NAR)可达94%以上,可实现稳定亚硝化,且进水总氮负荷(NLR)为1.23 kg/(m³·d),亚硝态氮产率(NPR)在0.7 kg/(m³·d)以上。当进水氨氮浓度在549.17 mg/L以上时,进水pH值为9.50~9.62,NPR持续下降。可见,碱度的增加使pH值增加,不利于Z-BAF对废水的亚硝化,即过高pH值或过高碱度均不利于Z-BAF的亚硝化。

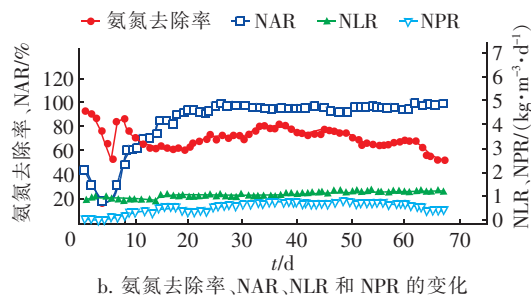
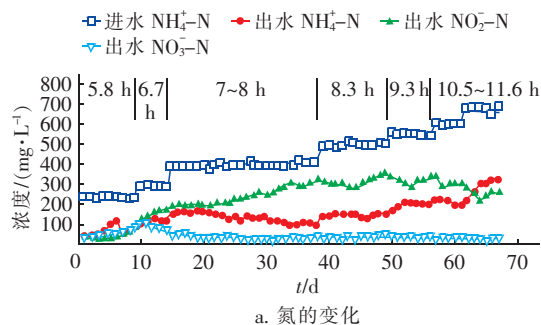


图2 进水氨氮浓度对亚硝化的影响

Fig.2 Effect of influent ammonium concentration on nitritation

在进水氨氮为350 mg/L、HRT为7.3 h和pH值为8.6~8.9条件下,分析碱度/氨氮值分别为8:1、6:1、5:1、4:1、3:1时对亚硝化的影响,结果见图3。碱度改变后,由于氨氮与Na⁺在沸石表面发生了离子交换,故出水氨氮变化不大,而亚硝态氮骤减后又增加,表明生物膜对氨氮的氧化竞争能力不

如沸石的吸附作用强。当亚硝化反应重新稳定后,出水亚硝态氮/氨氮值降低。由此可见,废水的亚硝化率可通过碱度控制。Z-BAF反应器中随碱度的消耗,pH值随填料高度的增加而降低,底部和出水处的pH值相差0.5~1^[4]。若碱度过少,pH值降至6.5以下时,AOB的生长受到抑制,活性降低。本试验中,在不同的碱度/氨氮值下,出水pH值为7.3~7.5,说明AOB的生长及活性未受到抑制,亚硝化稳定,碱度改变2~3 d后即可形成新的亚硝化平衡。

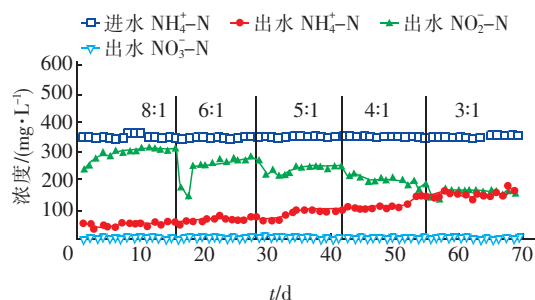


图3 碱度/氨氮值对亚硝化的影响

Fig.3 Effect of alkalinity/ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ratio on nitritation

据报道,在SBR反应器中,当初始碱度约为理论值一半时,有50%~60%的氨氮被亚硝化^[5]。但碱度低于50 mg/L时,氨氮氧化停止^[6]。本试验中,不同碱度/氨氮值下的亚硝化参数见表1。可以看出,与文献所述相差不大,说明在处理氧化铁红废水过程中,可通过调控碱度控制亚硝化,且不受水质的影响。当亚硝化出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值约为1.25时,有利于Anammox工艺的进一步脱氮。

表1 不同碱度/氨氮值下亚硝化的效果

Tab.1 Effect of nitritation under different alkalinity/ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ratio

项 目	碱度/氨氮				
	8:1	6:1	5:1	4:1	3:1
出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	302	272	246	179	152
出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	58	71	99	143	162
出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$	5.21	3.83	2.48	1.25	0.94

2.2 两级Z-BAF对氧化铁红废水的处理效果

两级BAF在垃圾渗滤液、低浓度碳氮废水、高浓度尿素废水等脱氮处理中已有许多应用^[7-8]。Z-BAF亚硝化需消耗大量的碱度, Na_2CO_3 、 NaHCO_3 常作为碱度供体。等量条件下, Na_2CO_3 可提供的碱

度约为 NaHCO_3 的 1.6 ~ 2 倍(以 1 g/L 浓度为例, Na_2CO_3 提供的碱度为 915.8 mg/L, NaHCO_3 提供的碱度为 561.4 mg/L)。因二者价格相当(约为 3.5 元/kg),所以碱度供体的选择影响废水的处理成本。为降低废水的处理成本,并避免高碱度带来的高 pH 值对亚硝化反应的抑制作用,本试验以两级 Z-BAF 为反应器,以 Na_2CO_3 作为碱度供体,按碱度/氨氮 = 4 : 1 分两次投加进反应器。在进水氨氮浓度从 355 mg/L 升高至 750 mg/L、一级进水 pH 值为 8.4 ~ 9.0、二级进水 pH 值为 8.6 ~ 9.3 条件下,两级 Z-BAF 稳定运行 70 d 后, NLR 最高可达 1.46 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,一级 NPR 为 0.36 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,二级 NPR 为 0.67 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,且最终出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值为 1.0 ~ 1.4(见图 4)。可见,以 Na_2CO_3 替代 NaHCO_3 作为碱度供体,两级 Z-BAF 可对高氨氮浓度氧化铁红废水进行部分亚硝化,为 Anammox 的进一步脱氮提供了保证。

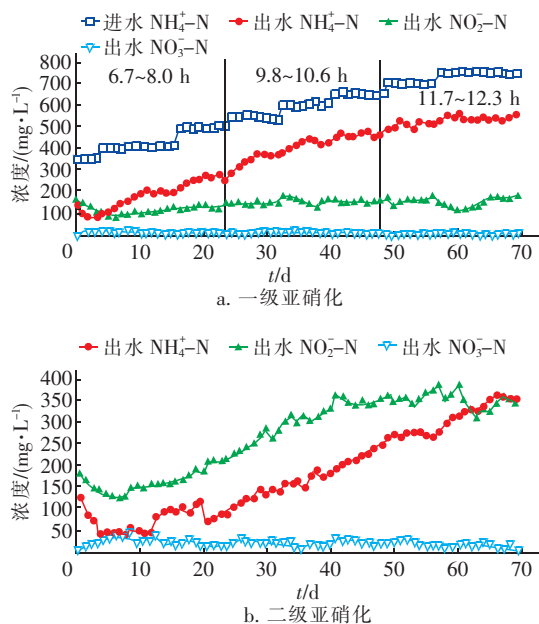


图4 两级 Z-BAF 的亚硝化效果

Fig. 4 Nitritation effect of two-stage Z-BAF

2.3 Anammox 的脱氮效果

消化污泥在 Anammox 反应器中经模拟废水 ($\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N} = 1.32 \pm 0.1$) 厌氧培养后(28 d), TN 容积负荷为 0.614 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, TN 去除负荷为 0.196 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, TN 去除率为 31.94%,肉眼可看到少量气泡。接种厌氧氨氧化细菌后,继续培养至 41 d, TN 容积负荷增加至 0.85 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,

TN 去除负荷为 0.371 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, TN 去除率为 43.7%。自第 42 天开始,进水改为经两级 Z-BAF 亚硝化后的废水。具体运行参数见表 2。

表2 Anammox 反应器运行参数

Tab. 2 Operation parameters of Anammox reactor

项 目	模拟废水			氧化铁红废水	
HRT/h	16.70	11.10	8.33	11.10	8.33
运行时间/d	1 ~ 13	14 ~ 28	29 ~ 41	42 ~ 44	45 ~ 97

两级 Z-BAF 出水经 Anammox 处理后,出水 TN 浓度下降,而硝态氮浓度增加(见图 5)。逐步提升进水 TN 浓度,当运行至 94 d 时,进水 TN 浓度达到 550 mg/L, TN 容积负荷约为 1.59 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, TN 去除负荷约为 1.15 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, TN 去除率为 72.6%,且进水 TN 浓度在 520 ~ 567 mg/L 之间时, TN 去除率均可保持在 70% 以上。

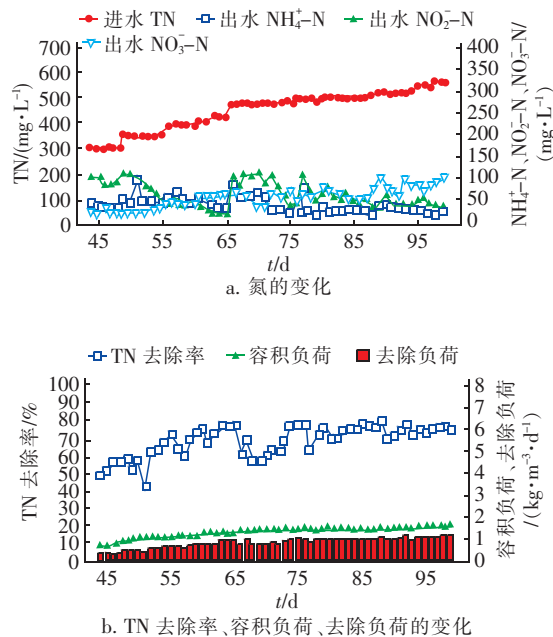


图5 厌氧氨氧化的脱氮效果

Fig. 5 Removal effect of nitrogen by Anammox

Z-BAF 出水中的 DO 亦是影响 Anammox 的重要因素,进水前需控制 DO 在 0.05 ~ 0.20 mg/L 之间。由于亚硝化出水中亚硝化细菌随之流出的可能,所以氨氮可因水中的 DO 和剩余碱度被氧化为亚硝态氮。随着装置的运行,出现氨氮浓度微降、亚硝态氮浓度微增的现象, Anammox 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值为 0.9 ~ 1.5,与理论值略有偏差。

3 结论

① 高碱度及高浓度氨氮进水均不利于 Z-BAF

对氧化铁红废水的亚硝化。在进水氨氮浓度小于 455 mg/L、碱度/氨氮值为 8 条件下,单级 Z-BAF 均能稳定进行亚硝化。进水氨氮浓度高于 549.17 mg/L 时,亚硝化效果急剧下降,NPR 从 0.792 kg/(m³·d) 下降至 0.587 kg/(m³·d)。

② 碱度可调控 Z-BAF 对氧化铁红废水的亚硝化反应,当进水氨氮为 350 mg/L,碱度/氨氮值为 4:1 时,出水 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N 值约为 1.25,且可维持一定的碱性环境(pH 值为 7.3~7.5)。

③ 两级 Z-BAF 以 Na₂CO₃ 为碱度供体,分两步投加碱度,可实现氨氮为 355~750 mg/L 氧化铁红废水的部分亚硝化,出水 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N 值为 1.0~1.4,使其适用于 Anammox 的进一步脱氮处理。

④ 当 Anammox 反应器稳定运行至第 94 天、进水 TN 浓度为 550 mg/L 时,TN 容积负荷约为 1.59 kg/(m³·d),TN 去除负荷约为 1.15 kg/(m³·d),TN 去除率为 72.6%,且进水 TN 为 520~567 mg/L 时,均可保持 TN 去除率在 70% 以上。

参考文献:

- [1] 郭冠超,汪晓军,陈振国,等. 氧化铁红厂酸性废水的处理及资源化利用[J]. 中国给水排水,2013,29(18):113-115.
Guo Guanchao, Wang Xiaojun, Chen Zhenguo, *et al.* Treatment and resource use of acid wastewater in iron oxide red factory[J]. China Water & Wastewater,2013,29(18):113-115(in Chinese).
- [2] Li Q, Sun S F, Guo T F, *et al.* Short-cut nitrification in biological aerated filters with modified zeolite and nitrifying sludge[J]. Bioresour Technol,2013,136(3):148-154.
- [3] Yang Y, Chen Z, Wang X, *et al.* Partial nitrification performance and mechanism of zeolite biological aerated filter for ammonium wastewater treatment[J]. Bioresour Technol,2017,241:473-481.
- [4] 杨永愿,汪晓军,赵爽,等. 沸石曝气生物滤池短程硝化特性及其机制[J]. 中国环境科学,2017,37(12):4518-4525.
Yang Yongyuan, Wang Xiaojun, Zhao Shuang, *et al.* Partial nitrification performance and mechanism of zeolite biological aerated filter for ammonium wastewater treatment [J]. China Environmental Science, 2017, 37(12):4518-4525(in Chinese).
- [5] 张子健,王舜和,王建龙,等. 利用碱度控制 SBR 中短程硝化反应的进程[J]. 清华大学学报:自然科学版,2008,48(9):1475-1478.
Zhang Zijian, Wang Shunhe, Wang Jianlong, *et al.* Effect of alkalinity on the [NH₄⁺-N] ratio during partial nitrification in a sequencing batch reactor[J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2008, 48(9):1475-1478(in Chinese).
- [6] 张肖静,李冬,周利军,等. 碱度对常低温处理生活污水亚硝化的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2013,45(4):38-43.
Zhang Xiaojing, Li Dong, Zhou Lijun, *et al.* Effect of alkalinity on partial nitrification of domestic sewage at ordinary and low temperatures [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2013, 45(4):38-43(in Chinese).
- [7] 李达宁,汪晓军,朱官平,等. 两级曝气生物滤池对垃圾渗滤液的脱氮效果[J]. 中国给水排水,2011,27(5):28-31.
Li Daning, Wang Xiaojun, Zhu Guanping, *et al.* Pilot study on nitrogen removal from landfill leachate by two-stage biological aerated filter [J]. China Water & Wastewater,2011,27(5):28-31(in Chinese).
- [8] 王振,肖文胜,杨嘉谟,等. 常温条件下两级曝气生物滤池启动及短程硝化研究[J]. 环境科学与技术,2014,37(7):66-71.
Wang Zhen, Xiao Wensheng, Yang Jiamo, *et al.* Research on start-up and short-cut nitrification of two stage biological aerated filter at normal temperature [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(7):66-71(in Chinese).



作者简介:冯兴会(1989-),男,广西象州人,博士研究生,主要从事水污染控制理论与技术研究。

E-mail:122591160@qq.com

收稿日期:2018-08-22