

温度对高氨氮废水单级自养脱氮系统效能的影响

毛福荣，张超，刘石虎，和雪杰，黄巍，周健
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要：现有单级自养脱氮系统通常在中温(25~35℃)条件下运行,温度控制成为该技术应用的瓶颈。以高氨氮(2 000 mg/L)废水为研究对象,采用序批式生物膜反应器,探究了温度为30、15℃时,高氨氮废水单级自养生物膜脱氮系统的构建方法,以及温度对系统脱氮效能的影响。结果表明,当温度为30℃时,采用逐步提高进水氨氮负荷的方法,反应器运行118 d,进水氮负荷达到0.50 kgN/(m³·d),TN去除率达到91.9%,系统构建成功;在此基础上,采用逐步降低温度(每次降低2.5℃)至15℃,进水氮负荷降为0.25 kgN/(m³·d),经过260 d的运行,低温系统构建成功,TN去除率为87.0%。温度对单级自养脱氮系统效能的影响显著,在氮负荷为0.50 kgN/(m³·d),温度分别为35、30、25、20℃时,TN平均去除率分别为93.1%、91.6%、88.0%、81.7%;而直接采用15℃运行时系统崩溃。

关键词：高氨氮废水；单级自养脱氮；温度；序批式生物膜反应器；微生物系统构建
中图分类号：TU992 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-4602(2019)15-0019-06

Effect of Temperature on Performance of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System for Treating High Ammonia Nitrogen Wastewater

MAO Fu-rong, ZHANG Chao, LIU Shi-hu, HE Xue-jie, HUANG Wei, ZHOU Jian
(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The existing single-stage autotrophic nitrogen removal system is usually operated at medium temperature (25~35℃), and temperature control has become the bottleneck of the application of the technology. High ammonia nitrogen (2 000 mg/L) wastewater was treated by a sequencing batch biofilm reactor, and the construction method of a single-stage autotrophic biofilm nitrogen removal system at temperatures of 30℃ and 15℃ was discussed. The effect of temperature on the nitrogen removal of the system was explored. The results showed that the system was successfully constructed at 30℃ by gradually increasing the influent ammonia nitrogen load to 0.50 kgN/(m³·d) after 118 days, and the TN removal rate reached 91.9%. On this basis, a low temperature system was successfully constructed after 260 days when the temperature was gradually decreased to 15℃ (decreased by 2.5℃ each time) and the nitrogen load decreased to 0.25 kgN/(m³·d), and the TN removal rate reached 87.0%. The temperature had a significant effect on performance of the single-stage autotrophic nitrogen removal

基金项目：重庆市技术创新与应用示范项目(社会民生类重点研发项目)(cstc2018jscx-mszd0301)
通信作者：周健 E-mail:zhoujiantt@126.com

system. When the nitrogen load was $0.50 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the average TN removal rates of the system were 93.1%, 91.6%, 88.0% and 81.7% at 35 °C, 30 °C, 25 °C and 20 °C. However, the system collapsed when it directly operated at 15 °C.

Key words: high ammonia nitrogen wastewater; single-stage autotrophic nitrogen removal; temperature; sequencing batch biofilm reactor; construction of microbial system

垃圾处理行业产生的大量老龄化垃圾渗滤液是典型的低碳氮比、高浓度氨氮废水^[1],采用传统生物脱氮工艺时往往需要投加大量碳源以满足脱氮要求^[2];采用折点氯化法、吹脱法等物化脱氮技术,则存在成本高、易造成二次污染等问题^[3]。因此,如何经济有效地去除老龄化垃圾渗滤液中的氨氮成为研究热点。

单级自养脱氮技术具有工艺流程短、无需有机碳源、耗氧低、剩余污泥量小等特点^[4]。由于厌氧氨氧化细菌(AnAOB)的最适温度为30~40 °C^[5];并且在5~20 °C时亚硝酸盐氧化细菌(NOB)的比增长速率大于氨氧化细菌(AOB),只有在20~35 °C时,才会出现亚硝态氮的积累^[6],因此,现有单级自养脱氮研究大多针对中温(25~35 °C)下的中、低氨氮浓度($\leq 500 \text{ mg/L}$)废水^[7~8],但是系统对中温的要求,导致单级自养脱氮工艺运行成本增加,成为实际废水处理的瓶颈。

有关研究表明,当温度由30 °C降至20 °C时,AnAOB活性降低约50%^[9]。但由于好氧氨氧化和厌氧氨氧化过程具有相似的活化能(约70 kJ/mol)^[10],温度的降低将以类似的方式影响两个过程的固有速率,因此,亚硝酸盐的生成与消耗之间的平衡可能不受温度降低的影响,这使得单级自养脱氮工艺在低温条件下具有可行性。但目前关于低温单级自养脱氮系统构建的研究,主要针对低浓度氨氮废水^[9,11~12],而对于高氨氮低温单级生物膜自养脱氮系统构建的研究鲜有报道。鉴于此,笔者采用序批式生物膜反应器,构建高氨氮废水单级自养脱氮系统,探究温度对单级自养脱氮系统构建和效能的影响,以期为低温高氨氮废水单级自养脱氮系统的构建提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验采用序批式生物膜反应器(SBBR),如图1所示,高为50 cm、内径为20 cm,有效容积为10 L,内设组合填料,挂膜密度为50%。反应器由蠕动泵

供水,采用空气泵经微孔曝气盘供氧,由空气流量计调节供气量,采用恒温培养箱维持反应温度恒定。

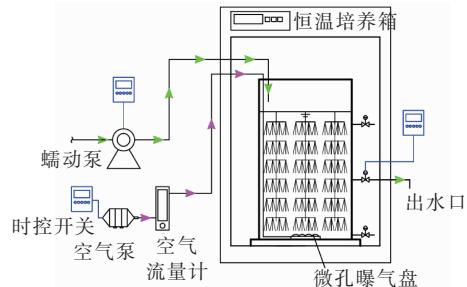


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematics of SBBR setup

1.2 试验水质

试验进水模拟老龄化垃圾渗滤液,为采用 NH_4HCO_3 配制的零有机碳源高氨氮废水,氨氮浓度为 $(2000 \pm 20) \text{ mg/L}$,并添加 KH_2PO_4 (25 mg/L)、 FeSO_4 (6.25 mg/L)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (200 mg/L)、 CaCl_2 (300 mg/L)、EDTA(25 mg/L)及微量元素(1.25 mL/L)^[13]。

1.3 试验方法

1.3.1 高氨氮废水单级自养脱氮系统的构建

① 中温条件下系统的构建

采用逐步提高进水氮负荷的方式构建单级自养脱氮系统。接种污泥(10 g/L)采用某城镇污水处理厂的脱水污泥,温度为 $(30 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$,初始DO控制在0.8~1.2 mg/L,运行工况为:瞬间进水→反应24 h(间歇曝气,曝气4 h/停曝4 h)→瞬间排水。启动初期进水氨氮浓度为 $(300 \pm 3) \text{ mg/L}$,每阶段待TN去除率稳定在85%以上时,再逐步提高进水浓度至2 000 mg/L。

② 低温条件下系统的构建

在30 °C温度下构建成功的高氨氮废水单级自养脱氮反应器的基础上,采用逐步降温的方法构建低温高氨氮废水单级自养脱氮系统。在氮负荷为 $0.25 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、初始DO浓度为2.5 mg/L、周期运行工况为瞬间进水→反应24 h(间歇曝气,曝

气4 h/停曝4 h)→瞬间排水的条件下运行反应器,运行温度自30 ℃逐步降低(每次降低2.5 ℃)至15 ℃。每阶段待TN去除率稳定在80%以上时,再逐步降低系统温度。

1.3.2 温度对系统脱氮效能的影响

采用平行试验,考察温度对系统脱氮效能的影响。在进水氮负荷为0.50 kgN/(m³·d)、运行工况为瞬间进水→反应24 h(间歇曝气,曝气4 h/停曝4 h)→瞬间排水、DO浓度为2.0~2.5 mg/L的条件下,将30 ℃条件下构建成功的5个高氨氮废水单级自养脱氮反应器的运行温度分别控制为15、20、25、30、35 ℃。

2 试验结果与分析

2.1 高氨氮废水单级自养脱氮系统的构建

2.1.1 中温条件下系统的构建

在温度为(30±1)℃的条件下,高氨氮废水单级自养脱氮系统构建过程中出水氮化合物的逐日变化情况如图2所示。

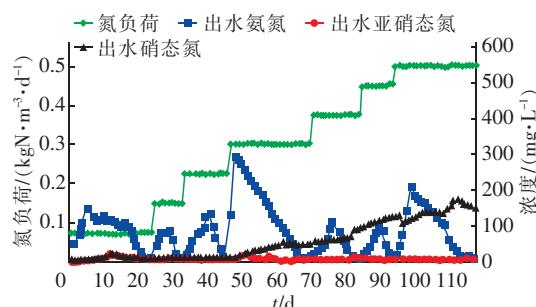


图2 高氨氮废水单级自养脱氮系统构建过程中出水氮化合物的逐日变化情况

Fig. 2 Daily variation of effluent nitrogen compounds in construction process of single-stage autotrophic nitrogen removal system fed with high ammonia nitrogen wastewater

由图2可知,在温度为(30±1)℃的条件下,采用逐步提高进水氮负荷的方式,反应器经过7个阶段共118 d的运行,成功构建出高氨氮废水单级自养脱氮系统。随着进水氮负荷的逐步提高,反应器出水NH₄⁺-N浓度在每次氮负荷提升后均呈现先上升、随后逐渐下降的现象,出水NO₂⁻-N浓度始终低于20 mg/L;在前50 d,出水NO₃⁻-N浓度低于10 mg/L,从第51天开始,逐渐升至150.1 mg/L。经过118 d的运行,系统在进水NH₄⁺-N浓度为2 000 mg/L、进水氮负荷为0.50 kgN/(m³·d)的条件下,出水NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N浓度分别为9.4、

1.8、150.1 mg/L,TN去除率为91.9%。

2.1.2 低温条件下系统的构建

将系统温度由30 ℃逐步降低至15 ℃(每次降低2.5 ℃),经过260 d的运行,成功构建出低温(15 ℃)高氨氮废水单级自养脱氮系统。第1阶段(1~124 d):温度由30 ℃逐步降至20 ℃的过程中,在进水氮负荷为0.25 kgN/(m³·d)的条件下,系统对NH₄⁺-N和TN的去除率分别为93.0%~96.0%和90.0%~92.0%,表明系统内的脱氮功能菌在该温度范围内适应性良好,受温度降低的影响较小。第2阶段(125~260 d):温度由20 ℃逐步降至15 ℃的过程中,系统出水NH₄⁺-N和TN浓度略有升高,去除率分别为91.0%~94.0%和87.0%~90.0%,表明AOB和AnAOB的活性均随温度的进一步降低而下降。

在温度为15 ℃、进水氮负荷为0.25 kgN/(m³·d)时,系统的氮去除负荷为0.22 kgN/(m³·d),高于Vázquez-Padín等人^[11]在15 ℃条件下构建的CANON工艺的去除负荷[0.2 kgN/(m³·d)],实现了低温条件下的系统自养脱氮。

构建成功的中温(30 ℃)和低温(15 ℃)单级自养脱氮系统,形成的生物膜都较为稳定、密实,且呈现浅红棕色。系统内致密的生物膜结构增加了氧的传质阻力,有助于在生物膜内部形成厌氧、好氧、缺氧共存的微环境。图3为系统生物膜中微生物形态的SEM图片,可知,两种温度下系统内生物膜上的细菌均以球菌为主、呈现高密度聚合生长态势,且低温系统(15 ℃)的生物膜较中温系统(30 ℃)更为致密、球菌个体更小,丰富的微生物数量使得反应器表现出良好的脱氮效能。

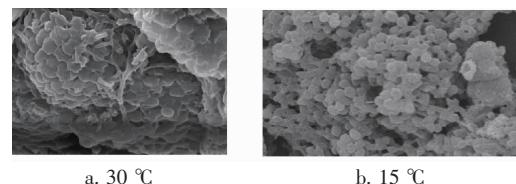


图3 系统生物膜中微生物形态的SEM图片

Fig. 3 SEM pictures of microorganism on the biofilm

2.2 温度对系统脱氮效能的影响

在35 ℃和30 ℃条件下,系统出水氮化合物浓度及TN去除率的逐日变化见图4。可知,在这两种温度下,系统出水NH₄⁺-N、NO₂⁻-N浓度变化较小,均不超过10 mg/L,出水氮化合物以NO₃⁻-N为

主, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均去除率分别为 99.5%、99.7%, TN 平均去除率分别为 93.1%、91.6%, 表明 AOB 和 AnAOB 菌群活性较好, 系统内短程硝化和厌氧氨氧化耦合程度较高, 使得系统脱氮效能较高。

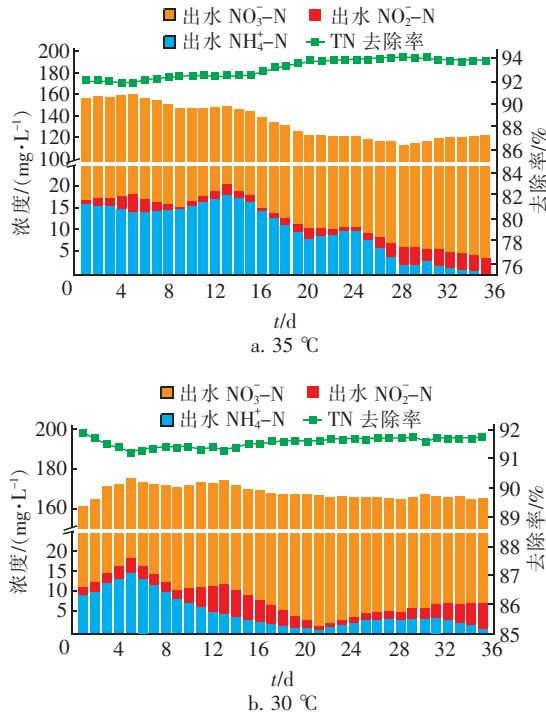


图4 温度为 35、30 ℃ 时出水氮化合物及 TN 去除率的逐日变化

Fig. 4 Daily variation of effluent nitrogen compounds and TN removal rate under temperature of 35 °C and 30 °C

在温度为 25 ℃ 的条件下, 系统出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度先从第 1 天的 2.4 mg/L 逐渐升至第 17 天的 135.3 mg/L, 随后趋于稳定, 并于第 35 天逐渐下降至 52.7 mg/L, 系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率由 99.9% 降至 93.2%, 最后恢复至 97.8% (见图 5)。这表明在 25 ℃ 时, AOB 活性受温度的抑制较小, 且能在较短时间内适应该温度。系统出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 未出现积累(不超过 5 mg/L), $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度变化不大, TN 去除率略有下降, 由 92.2% 降低至 90.2%, AnAOB 活性基本未受到影响。

在温度为 20 ℃ 的条件下, 系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 的去除率呈现先下降后上升的趋势(见图 6)。系统出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度先从第 1 天的 28.0 mg/L 逐渐升至第 21 天的 310.4 mg/L, 随后趋于稳定并逐渐降至第 35 天的 240.2 mg/L, 系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率由 98.6% 降至 88.0%, 表明 AOB 活性受

到温度的影响而明显降低。但随后系统中的功能微生物菌群对温度环境逐渐适应, 短程硝化过程能得到较好的恢复。系统内的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度未积累超过 20 mg/L, 同时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度由 131.1 mg/L 逐渐升高至 152.3 mg/L, 表明在 20 ℃ 条件下 AnAOB 活性受到一定影响。系统对 TN 的去除率由第 1 天的 92.0% 降至第 21 天的 78.2%, 而后又逐渐恢复至 80.2%, 可知在 20 ℃ 下, 单级自养脱氮系统经过一段时间的适应后, 仍能维持一定的脱氮效能。

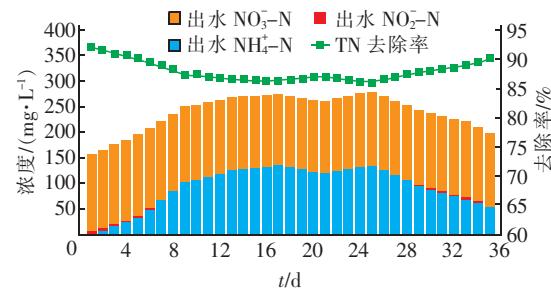


图5 温度为 25 ℃ 时出水氮化合物及 TN 去除率的逐日变化
Fig. 5 Daily variation of effluent nitrogen compounds and TN removal rate under temperature of 25 °C

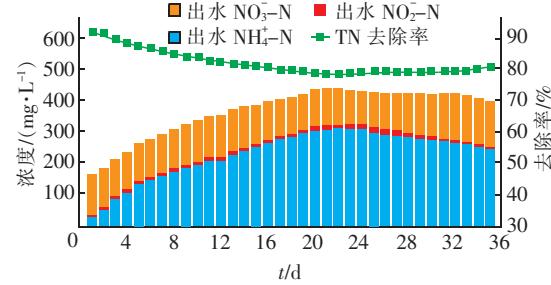


图6 温度为 20 ℃ 时出水氮化合物及 TN 去除率的逐日变化
Fig. 6 Daily variation of effluent nitrogen compounds and TN removal rate under temperature of 20 °C

在温度为 15 ℃ 的条件下, 系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率由 99.9% 降至 58.3%, 对 TN 的去除率由 92.2% 逐渐降低至 23.0% (见图 7)。从第 1~13 天的出水水质变化可以看出, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度逐渐升高, 而出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度变化幅度较小; 自第 21 天开始出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度快速积累, 同时出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度继续升高, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度逐渐降低; 运行至第 35 天时, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度升至 833.9 mg/L, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度积累至 694.4 mg/L, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度降至 12.7 mg/L, 单级自养脱氮系统已接近崩溃。分析认为, 由于 AOB 活性被抑制, 无法充分氧化氨氮, 导致出水氨氮浓度升高, 系

统产生的游离氨浓度随之升高。经过短暂的适应后,AOB逐渐适应低温条件,短程硝化过程得到一定的恢复,但此时AnAOB活性受低温与游离氨的双重抑制,厌氧氨氧化过程受到影响,导致系统亚硝态氮的生成与消耗之间的平衡被破坏,亚硝态氮迅速积累,游离氨、游离亚硝酸进一步抑制系统功能微生物菌群的活性,系统已无法恢复正常脱氮,导致出水水质加剧恶化。

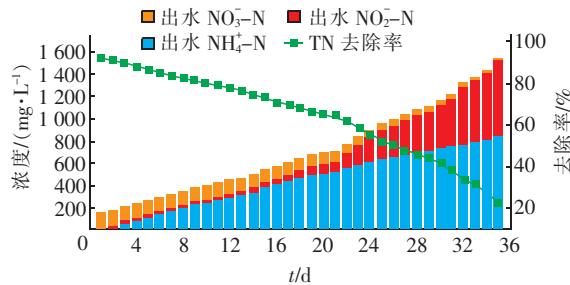


图7 温度为15℃时出水氮化合物及TN去除率的逐日变化

Fig. 7 Daily variation of effluent nitrogen compounds and TN removal rate under temperature of 15 °C

由图4~7可知,温度对单级自养脱氮系统的脱氮效能影响显著。系统对TN的去除率随温度的降低而下降,在温度为35、30、25、20℃时,对TN的平均去除率分别为93.1%、91.6%、88.0%、81.7%。在25~35℃时,高氨氮废水单级自养脱氮系统均能获得较好的脱氮效果;在20℃时,系统功能微生物菌群经过一定时间的适应,亦能恢复较好的脱氮效果。当自养脱氮系统温度由30℃直接降至15℃时,由于系统功能微生物菌群未能迅速适应低温环境,无法脱氮,在运行35d后系统崩溃。但是,如果采用逐步降低温度及负荷的方法(见2.1.2节),可以构建出低温自养脱氮系统。

3 结论

① 温度为30℃时,采用逐步提高进水氨氮负荷的方法,经过118d的运行,进水氮负荷达到0.50 kgN/(m³·d),TN去除率达到91.9%,高氨氮废水单级自养生物膜脱氮系统构建成功;在此基础上,采用逐步降低温度(每次降低2.5℃)至15℃,进水氮负荷降为0.25 kgN/(m³·d),反应器经过260d的运行,低温自养脱氮系统构建成功,对TN的去除率为87.0%。

② 温度对高氨氮废水单级自养脱氮系统的脱氮效能影响显著。系统对TN的去除率随着温度的

降低而下降,在温度为35、30、25、20℃时,TN平均去除率分别为93.1%、91.6%、88.0%、81.7%。低温对单级自养脱氮系统的冲击显著,系统直接采用15℃低温运行时发生了崩溃。

参考文献:

- [1] 孙洪伟,王淑莹,王希明,等. 高氨氮垃圾渗滤液SBR法短程深度生物脱氮[J]. 化工学报,2009,60(7):1806~1811.
Sun Hongwei, Wang Shuying, Wang Ximing, et al. Advanced nitrogen removal from landfill leachate with highly concentrated ammonia nitrogen via nitrite in SBR [J]. CIESC Journal, 2009, 60 (7) : 1806 ~ 1811 (in Chinese).
- [2] 崔树军,谷立坤,张建云,等. 高氨氮废水的处理技术及研究应用现状[J]. 中国给水排水,2010,26(14):26~29.
Cui Shujun, Gu Likun, Zhang Jianyun, et al. Treatment technologies of high concentration ammonia nitrogen wastewater and their research and application status [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26 (14) : 26 ~ 29 (in Chinese).
- [3] 黄军,邵永康. 高效吹脱法+折点氯化法处理高氨氮废水[J]. 水处理技术,2013,39(8):131~133.
Huang Jun, Shao Yongkang. Treatment of the wastewater containing high NH₃-N by high efficiency stripping-breakpoint chlorination [J]. Technology of Water Treatment, 2013,39(8):131~133 (in Chinese).
- [4] 刘竹寒,岳秀,于广平,等. 单级全程自养脱氮工艺研究进展[J]. 水处理技术,2017,43(2):8~13,17.
Liu Zuhuan, Yue Xiu, Yu Guangping, et al. Research progress on single-stage autotrophic nitrogen removal process [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43 (2) : 8 ~ 13,17 (in Chinese).
- [5] Egli K, Fanger U, Alvarez P J J, et al. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate [J]. Archives of Microbiology, 2001, 175 (3) : 198 ~ 207.
- [6] Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water [J]. Water Sci Technol, 1998, 37 (9) : 135 ~ 142.
- [7] Hawkins S, Robinson K, Layton A, et al. Limited impact of free ammonia on *Nitrobacter* spp. inhibition assessed

- by chemical and molecular techniques [J]. Bioresour Technol, 2010, 101 (12) : 4513 – 4519.
- [8] 刘勇,李瀚翔,邓雄文,等. 氮负荷和上升流速对单级自养脱氮工艺的效能分析[J]. 工业水处理, 2017, 37 (12) : 48 – 52.
- Liu Yong, Li Hanxiang, Deng Xiongwen, et al. Efficiency analysis on one-step autotrophic nitrogen removal by nitrogen loading and upflow velocity [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37 (12) : 48 – 52 (in Chinese).
- [9] Dosta J, Fernández I, Vázquez-Padín J R, et al. Short- and long-term effects of temperature on the Anammox process[J]. J Hazard Mater, 2008, 154 (1/3) : 688 – 693.
- [10] Wiesmann U. Biological nitrogen removal from wastewater [J]. Adv Biochem Eng Biotechnol, 1994, 51 : 113 – 154.
- [11] Vázquez-Padín J R, Fernández I, Morales N, et al. Autotrophic nitrogen removal at low temperature [J]. Water Sci Technol, 2011, 63 (6) : 1282 – 1288.
- [12] Gonzalez-Martinez A, Rodriguez-Sanchez A, Garcia-Ruiz M J, et al. Performance and bacterial community dynamics of a CANON bioreactor acclimated from high to low operational temperatures[J]. Chem Eng J, 2016,
- 287 : 557 – 567.
- [13] Zhang J, Zhou J, Han Y, et al. Start-up and bacterial communities of single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitritation (SNAP) for treatment of high strength ammonia wastewater [J]. Bioresour Technol, 2014, 169 : 652 – 657.



作者简介:毛福荣(1995 –),男,江西赣州人,硕士研究生,主要研究方向为废水处理技术。

E-mail:3160907087@qq.com

收稿日期:2019 – 03 – 20

(上接第18页)

- [13] 高颖,袁林江,吕景花. 铁盐化学除磷对活性污泥生物除磷系统的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10 (10) : 5366 – 5372.
- Gao Ying, Yuan Linjiang, Lü Jinghua. Effects of simultaneous chemical phosphorus precipitation on the biological phosphorus removal in activated sludge system by ferric chloride[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10 (10) : 5366 – 5372 (in Chinese).
- [14] Wang H, Dong W, Li T, et al. Enhanced synergistic denitrification and chemical precipitation in a modified BAF process by using Fe^{2+} [J]. Bioresour Technol, 2014, 151 : 258 – 264.
- [15] Wen Y, Zheng W, Yang Y, et al. Influence of Al^{3+} addition on the flocculation and sedimentation of activated sludge: Comparison of single and multiple dosing patterns [J]. Water Res, 2015, 75 : 201 – 209.
- [16] 王悦灵,高湘,刘强. 铁盐对好氧污泥颗粒化进程的强化作用[J]. 工业水处理, 2018, 38 (3) : 34 – 37.
- Wang Yuejing, Gao Xiang, Liu Qiang. Enhancing effect of iron salts on granulation process of aerobic sludge[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38 (3) : 34 – 37 (in

- Chinese).
- [17] Oikonomidis I, Burrows L J, Carliell-Marquet C M. Mode of action of ferric and ferrous iron salts in activated sludge [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85 (8) : 1067 – 1076.



作者简介:黄潇(1990 –),男,辽宁葫芦岛人,博士,从事污水脱氮除磷与污泥资源化利用研究。

E-mail:448658787@qq.com

收稿日期:2019 – 02 – 15