

论述与研究

黄水的亚硝化/厌氧氨氧化处理效果研究

黄拓¹, 郑敏^{1,2}, 李继云¹, 汪诚文¹

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 昆士兰大学高等水管理研究中心, 澳大利亚)

摘要: 采用亚硝化/厌氧氨氧化组合工艺处理源分离黄水, 通过接种好氧 MBR 池污泥、以稀释的腐熟黄水为进水在 9 d 后成功启动亚硝化反应器, 出水亚硝态氮积累率达到 $(97.7 \pm 1.1)\%$, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值为 1.09 ± 0.08 ; 分析亚硝化反应器在典型周期的运行特征发现, 反应器内可形成高浓度的游离氨 (FA) 和游离亚硝酸 (FNA), 对 NOB 活性产生联合抑制作用。另外, 考察了厌氧氨氧化反应器的启动运行效果, 并进一步对其进行运行优化, 发现进水 pH 值和氮容积负荷是影响厌氧氨氧化处理效果的关键因素, 当厌氧氨氧化反应器进水 pH 值约为 7.6、氮容积负荷为 $1.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 该组合工艺对源分离黄水的总氮去除率可达到 70%。

关键词: 黄水; 亚硝化; 厌氧氨氧化; 启动; 氮容积负荷; pH 值

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0001-06

Treatment Effect of Yellow Water by Nitrosation/Anaerobic Ammonium Oxidation Process

HUANG Tuo¹, ZHENG Min^{1,2}, LI Ji-yun¹, WANG Cheng-wen¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Advanced Water Management Centre, University of Queensland, Australia)

Abstract: A combined process of nitrosation and anaerobic ammonium oxidation was used to treat source-separated yellow water. The nitrosation reactor was successfully started up within 9 days through inoculation of the sewage sludge from an aerobic MBR and feeding diluted decayed yellow water, in which nitrite accumulation rate of the effluent reached $(97.7 \pm 1.1)\%$ and the effluent $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ratio was 1.09 ± 0.08 . Operating characteristics of the nitrosation reactor in a typical operational cycle was analyzed, and it was found that high concentration of FA and FNA formed in the nitrosation reactor had a combined inhibitory effect on NOB activity. In addition, the start-up and operation of anaerobic ammonium oxidation process were investigated, and the optimization of the anaerobic ammonium oxidation process was further carried out. It was found that pH and nitrogen volumetric load of the influent were the key factors affecting the treatment effect of the anaerobic ammonium oxidation. When the influent pH of the ammonia oxidation reactor was about 7.6 and the nitrogen volumetric load was $1.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the removal rate of total nitrogen in the source-separated yellow water by the combined process could reach 70%.

Key words: yellow water; nitrosation; anaerobic ammonium oxidation; start-up; nitrogen

volumetric load; pH

黄水是城市生活污水源分离式排水系统的主要产物,含有大量的氨氮,而氨氮是引起水体环境恶化的主要污染物之一。我国对地表水的氨氮排入有着严格的控制标准,早在“十二五”期间就明确将其纳入重点减排治理对象,在“十三五”规划中,各地的氨氮减排指标更是得到了进一步加强。目前,传统的生物脱氮途径为氨氧化/硝化/反硝化,对应的工艺主要包括经典的三段式、A/O、SBR等,这些工艺具有操作方便、出水水质稳定等优点,同时也存在耗氧量且反硝化段需要另外补充碳源、处理成本偏高等缺点。因此,如何高效而又节能地实现黄水脱氮对地表水环境保护具有重要的意义。

近年来,亚硝化/厌氧氨氧化(ANAMMOX)这一高效低耗的新型脱氮技术正受到越来越多的关注^[1-7],与传统的生物脱氮途径不同,该工艺在第1阶段通过调节pH值、游离氨(FA)与游离亚硝酸(FNA)等关键因子将硝化过程控制在亚硝化阶段,然后在第2阶段通过厌氧氨氧化菌的作用,在厌氧条件下以第1阶段出水中的氨为电子供体、亚硝酸根为电子受体反应生成氮气,从而实现氮的高效去除。该脱氮途径非常适用于处理低碳氮比的废水,目前已经被应用于养殖废水、垃圾渗滤液等废水处理中。其优点是,各菌种全程自养无需额外添加碳源。Siegrist等人^[8]研究发现,传统硝化/反硝化工艺处理1 mol的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 需要消耗1.9 mol的 O_2 ,而亚硝化/厌氧氨氧化工艺只需要消耗0.8 mol的 O_2 ,处理系统的曝气量及运行成本大大降低。黄水具有高氮低碳的特点,符合亚硝化/厌氧氨氧化的进水条件,为此,笔者收集了源分离黄水,研究了源分离黄水生物处理亚硝化工艺的启动与长期运行效果,分析了反应器在典型周期中的运行特征;同时进一步通过厌氧氨氧化工艺,考察了亚硝化/厌氧氨氧化组合工艺对源分离黄水的处理效果,以期对源分离式尿液尾水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 源分离黄水的水质特征

试验收集的源分离黄水水质如下:COD为309.5~1 178.5 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为619.0~763.0 mg/L,碱度(以 CaCO_3 计)为1 800~2 200 mg/L,TP为12.1 mg/L, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 为8.5 mg/L, Ca^{2+} 为12.9

mg/L, K^+ 为96.1 mg/L, Mg^{2+} 为16.1 mg/L, Na^+ 为354.0 mg/L。

1.2 亚硝化/厌氧氨氧化反应器

试验用亚硝化/厌氧氨氧化组合工艺装置如图1所示。其中,亚硝化反应器采用SBR结构,由有机玻璃制成,有效容积为2.7 L;运行周期为8 h,即进水5 min、搅拌/好氧曝气7 h、沉降50 min、排水5 min;出水进入调节池,作为厌氧氨氧化反应器的进水。厌氧氨氧化反应器采用UASB结构,由有机玻璃制成,总容积为1.68 L、有效容积为1.13 L,高径比为8.6,反应区内径为60 mm,并设置为避光运行;反应器底部进水、顶部出水,并在顶部设有排气管以排出厌氧反应产生的气体。

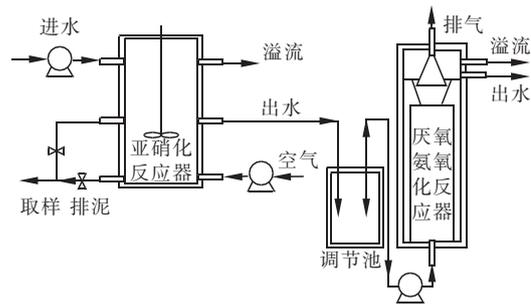


图1 亚硝化/厌氧氨氧化反应器装置

Fig. 1 Schematics of nitrosation/ANAMMOX reactor

1.3 检测项目与方法

COD、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、MLVSS和MLSS均参照《水和废水监测分析方法》测定,温度和pH值采用便携式pH计测定。

亚硝化反应器出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率(NAR)的计算方法如下:

$$\text{NAR} = \frac{\text{NO}_2^- - \text{N}_{\text{eff}}}{\text{NO}_2^- - \text{N}_{\text{eff}} + \text{NO}_3^- - \text{N}_{\text{eff}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\text{NO}_2^- - \text{N}_{\text{eff}}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}_{\text{eff}}$ 分别为亚硝化反应器出水的亚硝态氮和硝态氮浓度。

FA和FNA浓度的计算方法如下:

$$\text{FA} = \frac{17}{14} \cdot \frac{\rho_{\text{NH}_4^+ - \text{N}} \cdot 10^{\text{pH}}}{e^{6.334/(273+T)} + 10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

$$\text{FNA} = \frac{47}{14} \cdot \frac{\rho_{\text{NO}_2^- - \text{N}}}{e^{2.300/(273+T)} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (3)$$

式中: $\rho_{\text{NH}_4^+ - \text{N}}$ 和 $\rho_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$ 分别为氨氮和亚硝态氮的浓度,mg/L; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 亚硝化反应器的运行特征

2.1.1 亚硝化反应器的启动

亚硝化反应器的接种污泥取自清华大学中水站好氧 MBR 池,接种量为 600 mL,污泥浓度在 2 g/L 左右。将事先腐熟好的黄水稀释后配制成亚硝化反应器进水,使进水氨氮浓度约为 530 mg/L,利用进水中存在的高浓度 FA 抑制 NOB 的活性。亚硝化反应器运行 27 个周期(9 d)后,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率达到 $(97.7 \pm 1.1)\%$,氨氮平均去除率为 $(52.6 \pm 2.1)\%$,出水硝态氮浓度 $< 10 \text{ mg/L}$,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 1.09 ± 0.08 ,亚硝化反应器启动成功。

2.1.2 亚硝化反应器典型周期内的运行特征

亚硝化反应器稳定运行后,典型周期内氮的转化、pH 值和 DO 浓度的变化规律如图 2 所示。

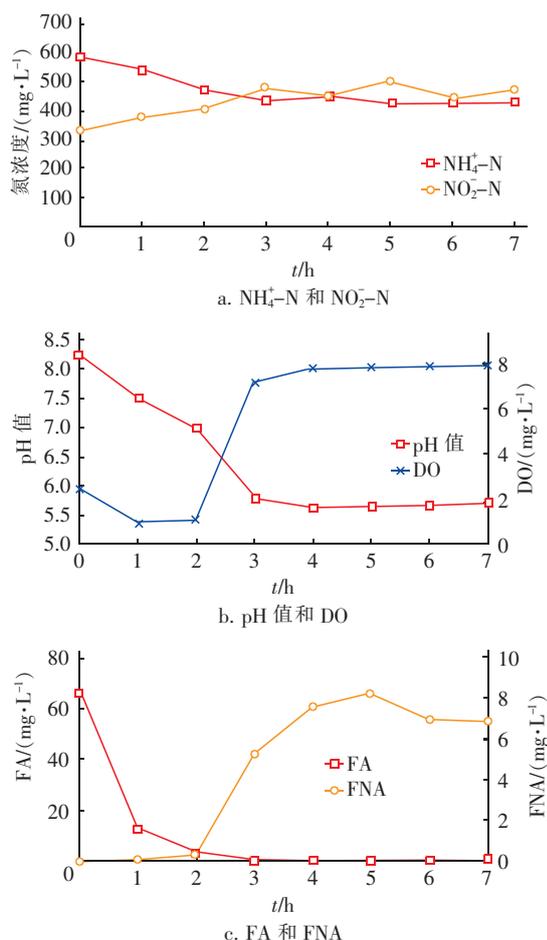


图2 亚硝化反应器典型周期内氮的转化以及 pH 值和 DO 浓度的变化

Fig. 2 Transformation of nitrogen and change of pH and DO concentration in a typical cycle of nitrosation reactor

由图 2 可知,在亚硝化反应器的典型运行周期内,氨氮浓度逐渐下降,同时亚硝态氮浓度逐渐上升。在曝气搅拌结束时,反应器内减少的氨氮量基本等于生成的亚硝态氮量,而硝态氮浓度可维持在非常低的水平(小于 10 mg/L),表明亚硝化反应器中主要发生了亚硝化反应,硝化反应几乎没有发生,NOB 活性很低。随着亚硝化反应的进行,反应器内的 pH 值逐渐下降,这是由于亚硝化反应过程会消耗碱度。无论 DO 浓度维持在 0.2 mg/L 的低水平或是 2.0 mg/L 的高水平,反应器均可以稳定地进行亚硝化反应。

NOB 活性被抑制的另一个原因可能是反应器内始终保持着高浓度的 FA 或 FNA,进一步计算典型周期中 FA 与 FNA 浓度的变化,结果如图 2(c) 所示。以往研究表明,当 $\text{FA} > 0.1 \text{ mg/L}$ 时对 NOB 有抑制作用,当 $\text{FA} > 6 \text{ mg/L}$ 时会完全抑制 NOB 活性;当 $\text{FNA} > 0.011 \text{ mg/L}$ 时对 NOB 有抑制作用,当 $\text{FNA} > 0.023 \text{ mg/L}$ 时会完全抑制 NOB 活性。在本研究中,经计算,在曝气搅拌阶段,FA 浓度逐渐下降,FNA 浓度逐渐升高,最高浓度可在 1.0 mg/L 以上。在整个曝气搅拌阶段,由高 FA 与 FNA 浓度交替对 NOB 产生抑制作用,可能是使亚硝化反应器得以保持稳定运行的原因。

在反应器稳定运行期间,进水 COD 平均浓度为 1 024 mg/L,出水 COD 平均浓度为 564 mg/L,COD 平均去除率为 $(44.5 \pm 9.3)\%$ 。COD 去除率较低的原因与黄水中含有大量难降解有机物有关。

2.2 亚硝化/厌氧氨氧化工艺对黄水的处理效果

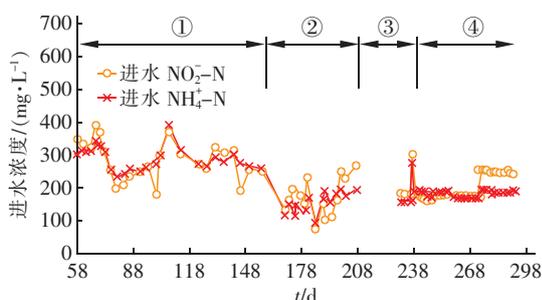
2.2.1 ANAMMOX 反应器的启动

通过接种 ANAMMOX 颗粒污泥启动厌氧氨氧化反应器,并在室温、避光条件下运行。反应器进水采用自配水,无有机碳源,含有丰富的微量元素,亚硝态氮与氨氮的比例及 pH 值符合厌氧氨氧化反应的需求。在 ANAMMOX 反应器启动初期,进水氨氮浓度为 38 mg/L,总氮容积负荷为 $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,HRT 为 19 h,氨氮去除率维持在 98% 以上,总氮去除率在 80% 以上。在反应器运行第 5 天将进水氨氮浓度提升至 75.8 mg/L,HRT 缩短至 10 h,总氮容积负荷提升到 $0.43 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;随后在第 9 天、14 天和 26 天逐步提高进水氨氮浓度,最终反应器进水氨氮浓度为 400 mg/L、亚硝态氮浓度为 430 mg/L,总氮容积负荷达到 $2.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,氨氮去

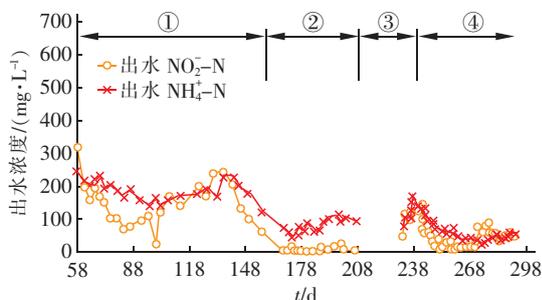
除率稳定在 $(97.3 \pm 1.1)\%$,总氮去除率稳定在 $(92.1 \pm 1.5)\%$,去除的氨氮量与亚硝态氮量之比为0.772。经过35 d的启动,ANAMMOX反应器表现出较高的厌氧氨氧化活性,运行稳定。在启动全过程中,ANAMMOX反应器对氨氮与亚硝态氮的去除率基本都保持在很高的水平,说明启动所用的接种污泥厌氧氨氧化活性很高,所以本试验的启动过程没有出现氨氮、亚硝态氮去除率很低的适应期以及随着厌氧氨氧化菌的富集而出现的去除率逐步升高的情况。

2.2.2 对氮的去除效果

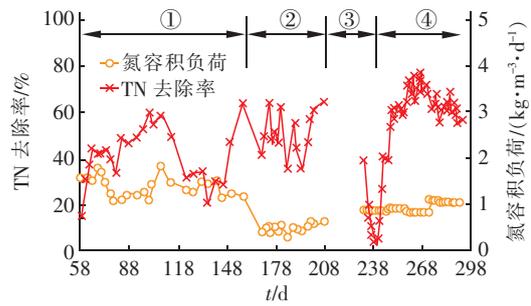
将完成启动的ANAMMOX反应器进水更换为亚硝化反应器处理源分离黄水的出水,考察亚硝化/厌氧氨氧化组合工艺对源分离黄水的处理效果。为了提高ANAMMOX反应器对氮的去除效果,对其进行运行优化,分为4个阶段,运行期间进水与出水的氨氮和亚硝态氮浓度以及氮容积负荷和总氮去除率的变化如图3所示。在阶段①(第58~159天),将ANAMMOX反应器的HRT调整为10 h,进水TN和COD分别为600、500 mg/L,pH值为5.8,进水氮容积负荷平均为 $(1.38 \pm 0.21) \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,此阶段出水氨氮、亚硝态氮浓度很高并且波动剧烈,氨氮去除率平均为 $(35.2 \pm 11.5)\%$,亚硝态氮去除率平均为 $(49.7 \pm 17.8)\%$,总氮去除率平均为 $(42.0 \pm 12.0)\%$,表明此时进水氮负荷超过了反应器的处理能力,总氮去除率较低。



a. 进水氨氮和亚硝态氮浓度



b. 出水氨氮和亚硝态氮浓度



c. 氮容积负荷与总氮去除率

图3 ANAMMOX反应器进水与出水的氨氮和亚硝态氮浓度以及氮容积负荷与总氮去除率的变化

Fig. 3 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ concentration, nitrogen volume load and TN removal rate in ANAMMOX reactor

在阶段②(第160~209天),将ANAMMOX反应器的HRT延长至20 h,此时进水TN和COD分别为400、500 mg/L,pH值为5.8,进水平均氮容积负荷降至 $(0.48 \pm 0.89) \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,出水氨氮与亚硝态氮浓度明显下降,此阶段的氨氮去除率平均为 $(49.8 \pm 9.6)\%$,亚硝态氮去除率平均为 $(96.2 \pm 3.5)\%$,总氮去除率平均为 $(51.0 \pm 9.5)\%$,明显高于第①阶段。而此时,亚硝态氮几乎完全得到去除,实际上已经达到了反应器的最大总氮去除效能。因此,降低总氮容积负荷可以有效提升ANAMMOX反应器的处理效果。

在阶段③(第210~239天,由于春节放假,中间部分时间未取样检测)再次将氮容积负荷提高到 $0.876 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,进水TN和COD分别为350、500 mg/L,pH值为5.8,反应器出水氨氮和亚硝态氮浓度快速上升,氨氮去除率最低仅为11.6%,亚硝态氮去除率最低仅为24.5%。该结果进一步证实,进水氮容积负荷是影响ANAMMOX反应器处理效果的关键因素之一。

在阶段④(第240~291天),将亚硝化反应器出水pH值调至7.8左右,以满足厌氧氨氧化反应器对pH值的要求(文献报道厌氧氨氧化反应的适宜pH值范围为6.7~8.3之间)。反应器处理效果明显好转,氨氮去除率迅速上升到88.3%,亚硝态氮去除率最高升到97.2%,之后略有下降。经稳定运行,当进水总氮浓度为346 mg/L时,出水氨氮浓度平均为 $(42.6 \pm 11.0) \text{ mg}/\text{L}$,出水亚硝态氮浓度平均为 $(20.3 \pm 10.0) \text{ mg}/\text{L}$,出水硝态氮浓度平均为 $(35.7 \pm 8.63) \text{ mg}/\text{L}$,总氮去除率平均为 $(71.5 \pm$

3.5)%。以上结果表明,ANAMMOX 反应器进水中较低的 pH 值是其获得高氮去除负荷的原因。

在 ANAMMOX 反应器运行末期,考察了反应器对 COD 的去除效果,发现当反应器进水 COD 为 473 mg/L 时,出水 COD 浓度约为 370 mg/L,去除率仅为 21.7%。已有研究表明,COD 对 ANAMMOX 反应器的脱氮效果具有重要影响。因此,本研究通过自配模拟亚硝化反应器出水的方式,在没有 COD 的条件下考察了 ANAMMOX 反应器的处理效果。此时,模拟进水的氨氮、亚硝态氮浓度比例为 1:1.3,不含 COD,pH 值约为 7.6,氮容积负荷平均为 1.0 kg/(m³·d)。结果发现,ANAMMOX 反应器运行效果稳定,氨氮和亚硝态氮去除率均在 80% 左右,与采用实际亚硝化反应器出水条件下的处理效果相当。由此表明,亚硝化反应器处理源分离黄水的出水 COD 浓度对 ANAMMOX 反应器的运行效果影响很小,可忽略不计。

以上研究表明,厌氧氨氧化反应器需要在适合的氮负荷条件下运行,且亚硝化反应器出水 pH 值需要调节至 6.7~8.3 之间,才能保证厌氧氨氧化反应器在较高的氮负荷下稳定运行。在此基础上,考察了亚硝化/厌氧氨氧化组合工艺的脱氮效果。结果表明,在源分离黄水进水氨氮浓度为 530 mg/L 的条件下,亚硝化反应器出水氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度分别为 220、292、27.3 mg/L,氨氮去除率为 58.4%,出水中亚硝态氮与氨氮浓度之比为 1.33,可以满足厌氧氨氧化反应器对进水基质浓度比例的要求;调整亚硝化反应器出水的 pH 值后,将其通入 ANAMMOX 反应器进行处理,出水氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度分别为 67、51.9、43.65 mg/L,对氨氮的去除率为 69.5%,对亚硝态氮的去除率为 82.2%,对总氮的去除率为 69.3%。

3 结论

① 通过接种好氧 MBR 池污泥,以稀释后的腐熟黄水作为进水,使进水中的氨氮浓度为 530 mg/L,可在 9 d 后成功启动亚硝化反应器,此时出水亚硝态氮积累率可以达到 (97.7 ± 1.1)%,氨氮去除率为 (52.6 ± 2.1)%,出水 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N 值为 1.09 ± 0.08,pH 值在 6.0 以下。亚硝化反应器内可形成高浓度的 FA 和 FNA,对 NOB 活性产生联合抑制作用。

② 在亚硝化/厌氧氨氧化组合工艺中,厌氧氨氧化反应器的脱氮效果受到亚硝化反应器出水 pH 值和氮容积负荷的影响,通过调节厌氧氨氧化反应器进水 pH 值至 7.6 左右、控制进水氮容积负荷为 1.0 kg/(m³·d) 左右,组合工艺对源分离黄水的总氮去除率可达到 70% 左右。

参考文献:

- [1] 刘杰,杨洋,左剑恶,等. 亚硝化与厌氧氨氧化串联工艺处理高氮低碳废水的研究进展[J]. 中国沼气,2009,27(3):13-18.
Liu Jie, Yang Yang, Zuo Jian'e, et al. A review on process of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) combined with short-cut nitrification for treating wastewater containing high strength ammonium [J]. China Biogas, 2009, 27(3): 13-18 (in Chinese).
- [2] 陈彦霖,隋倩雯,姜黎安,等. 厌氧氨氧化菌快速富集培养及微生物机制解析[J]. 中国给水排水,2018,34(13):26-31.
Chen Yanlin, Sui Qianwen, Jiang Li'an, et al. Quick enrichment of ANAMMOX bacteria and microbial community mechanism analysis [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(13): 26-31 (in Chinese).
- [3] 李军,杜佳,郑照明,等. 间歇曝气实现厌氧氨氧化快速启动的研究[J]. 中国给水排水,2018,34(11):20-26.
Li Jun, Du Jia, Zheng Zhaoming, et al. Study on rapid start-up of Anammox by intermittent aeration [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(11): 20-26 (in Chinese).
- [4] 韩丹,董沫,刘硕,等. 厌氧氨氧化工艺处理高氨氮污泥脱水滤液技术实践[J]. 中国给水排水,2017,33(18):63-67.
Han Dan, Dong Mo, Liu Shuo, et al. Practice of anaerobic ammonium oxidation for treatment of sludge dewatering filtrate containing high ammonia nitrogen [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(18): 63-67 (in Chinese).
- [5] 卢俊平,杜兵,孙艳玲,等. 亚硝化-厌氧氨氧化组合工艺脱氮研究[J]. 中国给水排水,2006,22(15):40-43.
Lu Junping, Du Bing, Sun Yanling, et al. Study on nitrogen removal by combined nitrosation-ANAMMOX process [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(15): 40-43.

(下转第 10 页)