

# 生活污水脱氮新技术

李 捷<sup>1,2</sup>, 熊必永<sup>1</sup>, 张 杰<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 华南理工大学 环境科学与工程学院, 广州 510641)

**摘 要:** 采用缺氧下向流生物膜滤池研究 ANAMMOX 工艺在城市生活污水深度处理中的效能, 结果表明, ANAMMOX 工艺不仅适用于处理高氨废水, 也可用于城市生活污水深度处理中. 实验过程中, 氨氮、亚氮的消耗量及硝态氮的生成量三者之间的关系为:  $m(\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}) : m(\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}) : m(\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}) = 1 : (1 \sim 1.5) : (0.17 \sim 0.27)$ ,  $\rho / (\Delta\text{TC}) = 0.3 \sim 1.3 \text{ mg/L}$ . 从总体脱氮效果考虑, 进水中  $m(\text{NO}_2^- - \text{N}) : m(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 1.3 : 1$  是获得良好脱氮效果的适宜配比.  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  在一定程度上的提高, 有利于加快 ANAMMOX 反应的进程, 当亚硝酸盐氮质量浓度超过  $118.4 \text{ mg/L}$  时, 就已不是 ANAMMOX 的理想状态, 但此时 ANAMMOX 反应并没有停止, 厌氧氨氧化菌仍保持较高的活性. pH 可以用来判断 ANAMMOX 反应的进程, 随着 ANAMMOX 反应的进行, pH 升高, 但当 ANAMMOX 反应停止时, pH 趋于平稳.

**关键词:** ANAMMOX; 生物膜滤池; 生活污水; 深度处理; 脱氮; 亚硝酸盐; pH

**中图分类号:** X703.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0367-6234(2007)04-0561-05

## Innovative nitrogen removal process for domestic wastewater treatment

LI Jie<sup>1,2</sup>, XIONG Bi-yong<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** The performances of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in nitrogen removal from secondary effluent of domestic wastewater were investigated by using a downflow anoxic biofilter. The results showed that ANAMMOX process is suitable for advanced wastewater treatment as well as ammonia-rich wastewater treatment. The relation between ammonium consumption, nitrite consumption and nitrate production could be found to be  $m(\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}) : m(\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}) : m(\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}) = 1 : (1 \sim 1.5) : (0.17 \sim 0.27)$ , and the consumption of total carbon ranged from  $0.3$  to  $1.3 \text{ mg/L}$  during the experiment. The results showed that ammonia removal rate were improved with increasing nitrite concentration, and the reactor rate reached a climax at  $118.4 \text{ mg/L}$  of nitrite nitrogen concentration. Beyond the concentration, the ANAMMOX process was significantly inhibited though the ANAMMOX bacteria still showed a relatively high activity. The data also indicated that the proper ratio of  $m(\text{NO}_2^- - \text{N}) : m(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  in influent was  $1.3 : 1$  to achieve excellent nitrogen removal. Besides, the data suggested that the pH could be used as an indicator to monitor the course of ANAMMOX reaction in biofilter. The pH increased steadily with the ANAMMOX reaction, and stopped changing as the reaction finished.

**Key words:** ANAMMOX; anoxic biofilter; domestic wastewater; advanced treatment; nitrogen removal; nitrite; pH

随着生活水平的提高,城市污水中 C/N 的降低越来越不利于氮的去除,而外加碳源的高费用

迫使寻求高效低耗的脱氮新工艺.近年来,厌氧氨氧化菌的发现给传统营养盐去除工艺的改善提供了一个契机.自从 Mulder 等<sup>[1-2]</sup>发现氨氮的厌氧生物氧化现象,证实了 Broda<sup>[3]</sup>的预言之后,国内外学者对这一新型生物脱氮技术进行了大量的研究,各种不同类型的反应器应运而生<sup>[4-7]</sup>,其目的

收稿日期: 2005-03-03

作者简介: 李 捷 (1972—),女,博士;

张 杰 (1938—),男,博士生导师,中国工程院院士.

均是为了富集世代时间长达 3 周<sup>[8]</sup>的厌氧氨氧化菌. 但迄今为止, 对厌氧氨氧化的研究大都集中于高氨废水的处理, 如污泥消化液、垃圾渗滤液等; 若能将厌氧氨氧化技术开发应用于生活污水的深度处理之中, 以其低耗氧、无需外加碳源、无需中和剂等诸多优点, 必将会有很好的应用前景.

本文以城市生活污水的二沉池出水为原水, 展开了 ANAMMOX 在低氨废水处理中的应用研究, 对 ANAMMOX 反应的影响因素进行了探讨, 有助于进一步探明该反应机理.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验装置

本实验装置为一下向流生物膜滤池, 材质为有机玻璃, 内径 7 cm、高 2 m. 填料采用页岩颗粒 (粒径 2.5 ~ 5 mm), 填料高度 1.6 m, 详见图 1. 以城市生活污水的二沉池出水为研究对象, 二沉池出水 (即本实验的原水) 水质为 COD25 ~ 45 mg/L, TOC9 ~ 12 mg/L,  $\text{NH}_4\text{-N}$ 15 ~ 40 mg/L, pH7.40 ~ 7.85, 水温 25 ~ 28 .

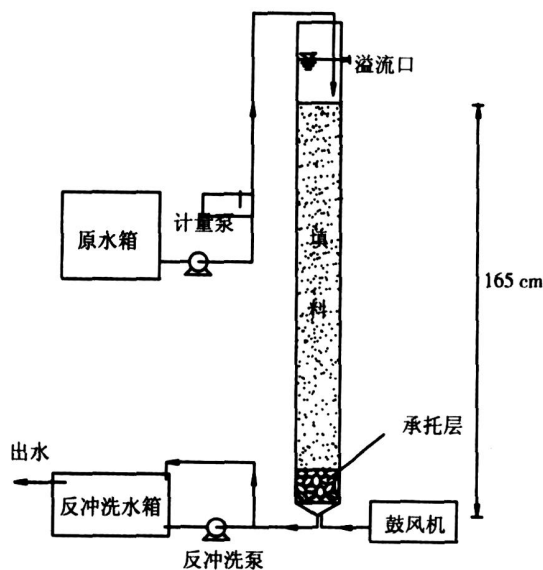


图 1 实验装置示意图

厌氧氨氧化菌的培养采用硝化菌为接种污泥, 为满足 ANAMMOX 工艺进水要求, 实验中向二沉池出水中投加亚硝酸盐, 以维持厌氧氨氧化菌脱氮需要. 经过约 2 个月的运行, 滤池上附着的生物膜颜色发生了明显的变化, 由硝化生物膜的土黄色逐渐转变为棕褐色, 随着厌氧氨氧化菌生物量的增多, 滤料上生物膜的颜色又逐渐变为红色, 进水泵的输水管壁上也附着了大量的厌氧氨氧化细菌; 当维持二沉池出水  $\text{NH}_4\text{-N}$  40 mg/L

时, ANAMMOX 滤池中的  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除率稳定在 98% 以上. 证实厌氧氨氧化技术不仅适用于高氨高温废水的处理, 也可用于城市污水的深度处理之中.

### 1.2 检测方法

所有的监测项目均在北京工业大学水质科学与水环境恢复工程实验室中完成, 具体检测方法与仪器见表 1.

表 1 检测方法与仪器

| 检测项目                   | 检测方法                       |
|------------------------|----------------------------|
| COD                    | PhotoLab S12 (WTW)         |
| TOC                    | MultNC 3000                |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ | 纳氏试剂光度法                    |
| $\text{NO}_3\text{-N}$ | PhotoLab S12 分光光度法 (WTW)   |
| $\text{NO}_2\text{-N}$ | N - (1 - 萘基) - 乙二胺光度法      |
| DO                     | Oxi 315i (WTW)             |
| pH                     | 奥立龙 Thermo Orion Model 868 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 3 种无机氮的转变关系

根据 Van de Graaf 的结论<sup>[9]</sup>, 厌氧氨氧化过程中, 氨氮、亚硝态氮的消耗与硝态氮的生成之间关系为  $1\ 1.31\ 0.22$ . 本实验中这 3 种无机氮之间的关系见图 2.  $m(\Delta\text{NH}_4\text{-N})/m(\Delta\text{NO}_2\text{-N}) = 1$  ( $1 \sim 1.5$ ) ( $0.17 \sim 0.27$ ), 反应过程中  $\rho(\Delta\text{TC}) = 0.3 \sim 1.3\text{ mg/L}$ . 说明此滤池中氨氮的去除主要依赖于厌氧氨氧化菌的作用, 厌氧氨氧化菌并非仅局限于高氨高温废水的处理, 还可用于城市生活污水的深度处理中, 可以作为污水生物处理的最后一道工序.

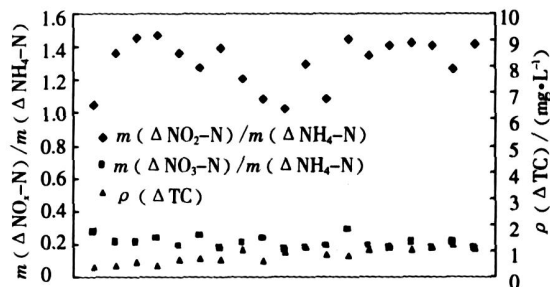


图 2 ANAMMOX 滤池中  $\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\Delta\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\Delta\text{NO}_3\text{-N}$  的比例关系

### 2.2 $\text{NO}_2\text{-N}$ 对 ANAMMOX 反应的影响

厌氧氨氧化反应的基质是氨氮和亚硝酸盐氮, 对于许多微生物,  $\text{NO}_2^-$  是有毒害作用的; 国内

外研究结果显示,亚硝酸盐氮和氨氮的质量浓度过高均会对厌氧氨氧化过程产生抑制. Christian Fux<sup>[10]</sup>、Strous<sup>[11]</sup>认为,当 NO<sub>2</sub> - N 的质量浓度大于 100 mg/L 时,就能完全抑制厌氧氨氧化活性;而 Jetten 等<sup>[12]</sup>认为,当 NO<sub>2</sub> - N 质量浓度高于 280 mg/L 时, Anammox 过程才会被 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 所抑制,但是当 ρ(NO<sub>2</sub> - N) > 140 mg/L,就已经不是最理想的状态了. 对于 NO<sub>2</sub> - N 的抑制质量浓度各研究者的结论不同,这可能与实验水质及所采用的具体工艺形式有关,但有一点是都认同的,即高质量浓度的 NO<sub>2</sub> - N 会对 ANAMMOX 过程产生抑制作用.

以上报道均是针对高氨氮废水的研究结果,为进一步探明 ANAMMOX 工艺在处理低氨氮废水时 NO<sub>2</sub> - N 的抑制作用,尽量维持进水氨氮不变(ρ(NH<sub>4</sub> - N) = 36 ~ 40 mg/L),向进水中投加不同量的亚硝酸盐,考察 ANAMMOX 滤池运行效果,结果见图 3.

此外,由于 ANAMMOX 生物膜滤池中的生物量由悬浮生长的活性污泥絮体和固着生长的生物膜两部分组成,均难以精确计量污泥负荷率;同时 ANAMMOX 反应沿滤层不断进行,参加反应的基质质量浓度也随之降低,而反应进行的快慢与反应物质质量浓度有关,为统一考察 NO<sub>2</sub> - N 对 ANAMMOX 反应的影响情况,以滤池沿水流方向 0 ~ 20 cm 段滤层的氨氮平均去除速率来表示 NO<sub>2</sub> - N 的抑制作用.

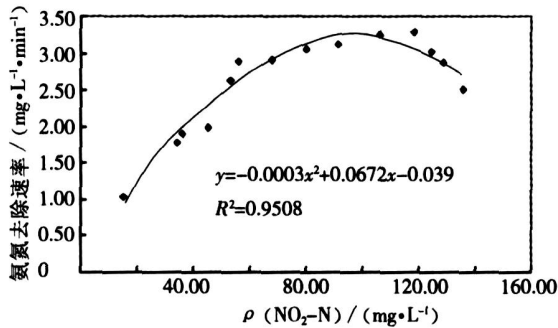


图 3 不同 NO<sub>2</sub> - N 时的氨氮去除速率

从图 3 可以看出,随着进水中 NO<sub>2</sub> - N 质量浓度的提高,氨氮的最大去除速率也随之增大,当进水 ρ(NO<sub>2</sub> - N) = 118.4 mg/L 时,氨氮最大去除速率达最高值 3.28 mg/(L · min);但当进一步提高进水中 NO<sub>2</sub> - N 质量浓度时,氨氮最大去除速率反而随之降低. 这说明高质量浓度的 NO<sub>2</sub> - N (本实验的结果为 > 118.4 mg/L)对 ANAMMOX

反应产生了抑制作用.

可见在用 ANAMMOX 深度处理生活污水 (低氨废水) 时, NO<sub>2</sub> - N 在一定程度上的提高有利于加快 ANAMMOX 反应的进程,但同时也存在亚硝酸盐氮质量浓度过高引起的抑制效应. 在本实验中,当亚硝酸盐氮质量浓度超过 118.4 mg/L 时,就已不是 ANAMMOX 的理想状态,亚硝酸盐对厌氧氨氧化过程产生明显的抑制作用,氨氮去除速率下降. 当 NO<sub>2</sub> - N 质量浓度高达 136.0 mg/L 时,氨氮最大去除速率与 ρ(NO<sub>2</sub> - N) = 118.4 mg/L 时相比,下降了约 23.5%,但高于 ρ(NO<sub>2</sub> - N) < 60 mg/L 时的去除速率. 这说明当 NO<sub>2</sub> - N 质量浓度过高时, ANAMMOX 反应并没有停止,厌氧氨氧化菌仍保持较高的活性. 可见,在用 ANAMMOX 深度处理生活污水 (低氨废水) 时, NO<sub>2</sub> - N 的抑制作用具有自身的特点,与 Christian Fux<sup>[10]</sup>、Strous<sup>[11]</sup> 在处理高氨废水时所得的结果有明显的差别.

2.3 适宜 m(NO<sub>2</sub> - N) m(NH<sub>4</sub> - N) 配比的确定

为了考察 ANAMMOX 滤池总体脱氮效果,跟踪监测 NO<sub>2</sub> - N 和 NH<sub>4</sub> - N 的变化情况,现仅列出 m(NO<sub>2</sub> - N) m(NH<sub>4</sub> - N) = 1.0: 1、1.3: 1、1.4: 1 时的 3 组数据,见图 4 所示.

从图 4 (a) 可以看出,当进水中 m(NO<sub>2</sub> - N) m(NH<sub>4</sub> - N) = 1.0 1 时,在沿水流方向滤层 60 cm 高度处, ANAMMOX 反应即已停止,此时,虽然还残留有 NH<sub>4</sub> - N,但是由于 NO<sub>2</sub> - N 不足,厌氧氨氧化菌得不到充足的电子受体,反应停止,从而导致 NH<sub>4</sub> - N 未得到完全去除.

当进水中 m(NO<sub>2</sub> - N) m(NH<sub>4</sub> - N) = 1.5 1 时 (图 4 (c)), 电子受体 NO<sub>2</sub> - N 充足,氨氮去除速率较高,高于 m(NO<sub>2</sub> - N) m(NH<sub>4</sub> - N) ≤ 1.3 1 时的速率 (图 4 中拟合直线段的斜率即为氨氮去除速率),但是 NH<sub>4</sub> - N 完全去除后,出水中仍有多余的 NO<sub>2</sub> - N;而当 m(NO<sub>2</sub> - N) m(NH<sub>4</sub> - N) = 1.3 1 时 (图 4 (b)), 电子受体与电子供体完全反应, ANAMMOX 滤池出水中 NO<sub>2</sub> - N 和 NH<sub>4</sub> - N 趋于 0. 从以上数据分析可见,在将 ANAMMOX 应用于生活污水 (低氨废水) 深度处理时,进水中 m(NO<sub>2</sub> - N) m(NH<sub>4</sub> - N) = 1.3 1 是获得良好脱氮效果的适宜配比,而这也进一步证明了 Marc Strous<sup>[13]</sup> 通过元素平衡做出的厌氧氨氧化化学计量关系的推断.

2.4 pH 的变化

周少奇<sup>[14]</sup> 从生化反应电子流守恒原理出发,推导了厌氧氨氧化反应的生化反应计量方程式,

从理论上证明 ANAMMOX 反应以  $\text{NH}_4^+$  作为细胞合成的氮源,需要消耗一定的碱度,并指出,所有的 ANAMMOX 反应都有  $\text{H}^+$  产生,所以,反应过程中会有 pH 下降的现象.诸多文献也指出,ANAMMOX 工艺无需供氧、无需外加有机碳源维持反硝化、亦无需额外投加酸碱中和试剂.但是,ANAMMOX 反应过程中 pH 是否确无变化,其变化趋势如何,迄今仍未见报道.本实验中以滤速 2.74 m/h 运转 ANAMMOX 滤池,当其运行稳定后,使进水组分中  $m(\text{NO}_2 - \text{N})/m(\text{NH}_4 - \text{N})$  分别为 1.0、1.5、1.3 时,考察随厌氧氨氧化反应的进行, pH 沿程变化情况.其中  $m(\text{NO}_2 - \text{N})/m(\text{NH}_4 - \text{N}) = 1.3$  的结果见图 4.

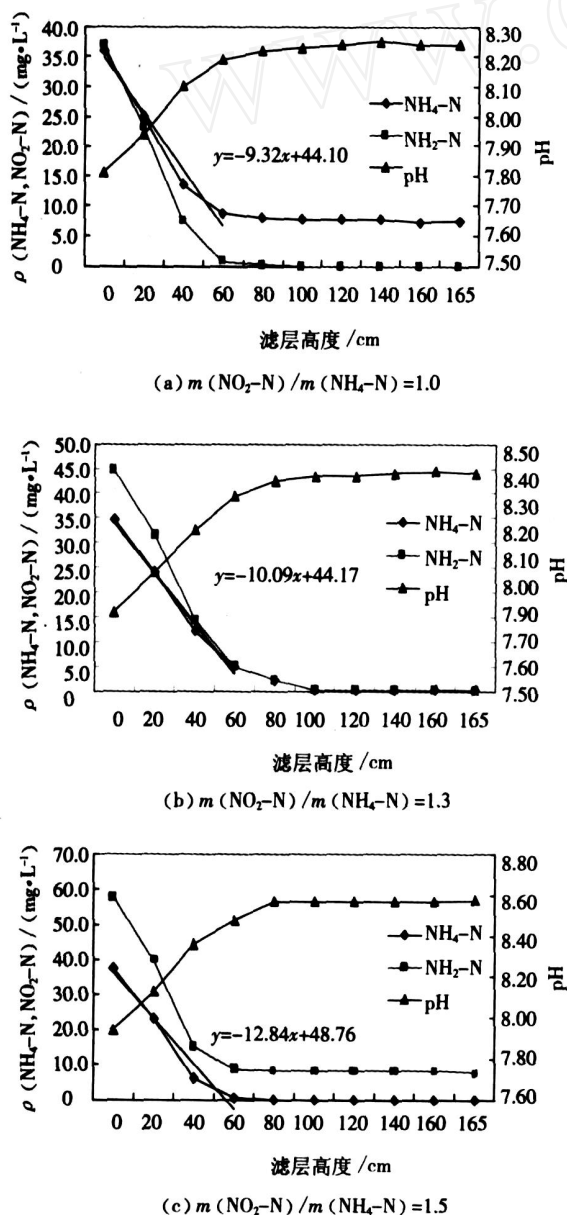
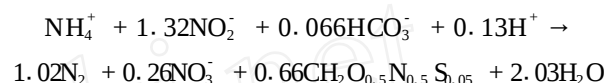


图 4 不同  $m(\text{NO}_2 - \text{N})/m(\text{NH}_4 - \text{N})$  时 ANAMMOX 滤池的处理效果

根据 ANAMMOX 反应机理,厌氧氨氧化菌脱氮过程对 pH 没有影响;但从本实验的结果观察到,随着 ANAMMOX 反应的进行,滤池中 pH 沿程增加,当 ANAMMOX 反应停止时, pH 趋于平稳,图 4(a) - (c) 均有所显示,即 pH 可作为 ANAMMOX 反应进程的指示剂. Marc Strous<sup>[15]</sup> 曾推断,因 ANAMMOX 过程是在自养微生物作用下完成的,需一定量的  $\text{CO}_2$  作碳源,由于自养固定  $\text{CO}_2$ ,会导致周围环境碱度的升高,通过元素平衡推断厌氧氨氧化的化学计量关系为<sup>[10]</sup>



本实验的结果证实了这一推断.而现有的实验室或工程水平上的 ANAMMOX 工艺研究中,迄今没有关于 pH 变化的相关报道,作者认为,因现有的 ANAMMOX 工艺大都采用流化床或 SBR 工艺,反应器中营养物质与微生物处于完全混合状态,虽然 ANAMMOX 反应器出水的 pH 较进水会有所上升,但随着 ANAMMOX 反应进行的 pH 变化规律,对于完全混合反应器很难观察到.

### 3 结 论

1) ANAMMOX 工艺不仅适用于处理高氨废水,也可用于城市生活污水深度处理中,可以作为废(污)水生物处理的最后一道工序.

2) 本实验过程中,氨氮、亚氮的消耗量及硝态氮的生成量三者之间的关系为  $m(\Delta\text{NH}_4 - \text{N})/m(\Delta\text{NO}_2 - \text{N})/m(\Delta\text{NO}_3 - \text{N}) = 1$  ( $1 \sim 1.5$ ) ( $0.17 \sim 0.27$ ),  $\rho(\Delta\text{TC}) = 0.3 \sim 1.3 \text{ mg/L}$ ,说明此滤池中氨氮的去除主要依赖于厌氧氨氧化菌的作用.

3)  $\text{NO}_2 - \text{N}$  在一定程度上的提高,有利于加快 ANAMMOX 反应的进程,但当亚硝酸盐氮质量浓度超过 118.4 mg/L 时,就已不是 ANAMMOX 的理想状态,亚硝酸盐对厌氧氨氧化过程产生明显的抑制作用,但此时 ANAMMOX 反应并没有停止,厌氧氨氧化菌仍保持较高的活性.

4) 从总体脱氮效果考虑,进水中  $m(\text{NO}_2 - \text{N})/m(\text{NH}_4 - \text{N}) = 1.3$  1 是获得良好脱氮效果的适宜配比.

5) pH 可以用来判断 ANAMMOX 反应的进程,随着 ANAMMOX 反应的进行, pH 升高,但当 ANAMMOX 反应停止时, pH 趋于平稳.

## 参考文献:

- [1] BRODA E. Two kinds of lithotrophs missing in nature [J]. *Z Allg Mikrobiol*, 1997, 17(6): 491 - 493
- [2] MULDER A, GRAAF van de A A, ROBERTSON L A, *et al* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1995, 16: 177 - 184
- [3] GRAAF Van de A A, MULDER A, JETTEN M S M, *et al* Anaerobic oxidation of ammonia is a biologically mediated process[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(4): 1246 - 1251
- [4] GRAAF Van de A A, BRUJN De P, ROBERTSON L A, *et al* Autotrophic growth of anaerobic ammonium - oxidizing micro - organisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1996, 142: 2187 - 2196
- [5] STROUSM, GREVEN Van de E, PNG Z, *et al*. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations[J]. *Water Research*, 1997, 31: 1955 - 1962
- [6] KONRAD E, URS F, PDERO J J A, *et al* Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium - rich leachate[J]. *Arch Microbiol*, 2001, 175: 198 - 207
- [7] DAPENA-MORA A, GAMPOS J L, MOSQUERA-CORRAL A, *et al* Stability of the ANAMMOX process in a gas - lift reactor and a SBR[J]. *Biotechnology*, 2004, 110: 159 - 170
- [8] JETTEN M S M, WAGNER M, FUERST J, *et al* Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process[J]. *Environmental Biotechnology*, 2001, 12: 283 - 288
- [9] TRAAF Van de A A, BRUJN de P, ROBERTSON L A, *et al* Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of  $^{15}\text{N}$  studies in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology*, 1997, 143: 2415 - 2421
- [10] FUX C, BOETHLER M, HUBER P, *et al* Biological treatment of ammonium - rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant[J]. *Biotechnology*, 2002, 99: 295 - 306
- [11] STROUS M, KUENEN J G, JETTEN M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(7): 3248 - 3250
- [12] JETTEN M S M, STROUSM, KATNKA T, *et al* The anaerobic oxidation of ammonium[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 22(6): 421 - 437
- [13] STROUSM, 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: 589 - 596
- [14] 周少奇. 氨氮厌氧氧化的微生物反应机理 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2000, 28(11): 16 - 19
- [15] STROUSM, KUENEN J G, FUERST J A M, *et al*. The anammox case—A new experimental manifesto for microbiological eco - physiology [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2002, 81: 693 - 702

(编辑 刘 彤)