厌氧氨氧化工艺处理低氨氮污水的影响因素研究

李 捷[1], 张 杰[2]
(1. 华南理工大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510641; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 考察了厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺处理低氨氮污水的影响因素。结果表明,当进水 NO_2^- - N浓度较低时,提高 NO_2^- - N浓度可促进 ANAMMOX反应的进行,而当 NO_2^- - N浓度过高时(>118.4 mg/L)则会对该反应产生抑制作用,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;适当增加进水的无机碳(IC)浓度可刺激厌氧氨氧化菌的生长,但过高浓度的 IC会对厌氧氨氧化菌的生长带来不利影响;进水中总有机碳(TOC)的存在不利于厌氧氨氧化反应的进行;ANAMMOX菌的自养固定 CO_2 过程会导致周边环境呈碱性,为保证反应的顺利进行,应当控制反应器中的 pH值。

关键词: 厌氧氨氧化; 低氨氮污水; 亚硝酸盐; 无机碳; 总有机碳; pH值
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: C **文章编号**: 1000-4602(2008)23-0067-05

Study on Influencing Factors of Treatment of Low Ammonia Sewage by ANAMMOX Process

LI Jie[1], ZHANG Jie[2]
(1. *College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou* 510641, *China*; 2. *School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin* 150090, *China*)

Abstract: The influencing factors of treatment of low ammonia sewage by anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX) process were investigated. The results show that when the influent NO_2^- - N concentration is low, the ANAMMOX reaction can be promoted by increasing NO_2^- - N concentration. But when NO_2^- - N concentration is high (more than 118.4 mg/L), the ANAMMOX reaction is inhibited though the ANAMMOX bacteria still keep a relatively high activity. The growth of ANAMMOX bacteria can be promoted by increasing appropriately inorganic carbon (IC) concentration in the influent. However, the excessive inorganic carbon concentration would be harmful to the growth of ANAMMOX bacteria. The existence of TOC in the influent is unfavorable for the ANAMMOX reaction. The process of autotrophic CO_2 fixation by ANAMMOX bacteria can result in the increase of pH value, so it is necessary to control the pH value in the reactor to ensure the successful ANAMMOX reaction.

Key words: ANAMMOX; low ammonia sewage; nitrite; inorganic carbon (IC); total organic carbon (TOC); pH value

目前,我国大多数城市污水的有机碳与营养盐比值偏低,已不适于采用传统脱氮工艺来处理。厌氧氨氧化(ANAMMOX)过程的发现为废(污)水的处理提供了一个全新的生物脱氮技术,它以氨作为

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电子供体、亚硝酸盐作为电子受体,在厌氧条件下完成氮的去除过程。与传统的全程硝化过程相比,厌氧氨氧化过程可节省 62.5%的供氧量和 50%的耗碱量,无需外加碳源,且短程硝化—厌氧氨氧化过程的产泥量只有传统生物脱氮过程的 15%。但厌氧氨氧化技术也有其局限性:一是其细菌生长速度较慢(世代时间长达 10～14 d),致使反应器启动时间长;二是其应用范围较窄,目前多被用于处理高氨氮废(污)水,且处理水水温较高;三是其脱氮过程必须在无分子态氧的条件下进行,这一条件很难控制。

笔者所在的课题组经过多年的试验研究,已成功地将厌氧氨氧化技术应用于城市污水深度处理中[1,2],拓宽了其应用范围。在此基础上,笔者深入探讨了 ANAMMOX技术处理低氨氮污水的影响因素,以期进一步提高该技术的处理效能。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置采用下向流生物膜滤池,由有机玻璃制成,内径为 7 cm、高为 2 m;填料采用页岩颗粒(粒径为 2.5～5 mm),填料高度为 1.6 m。具体见图 1。

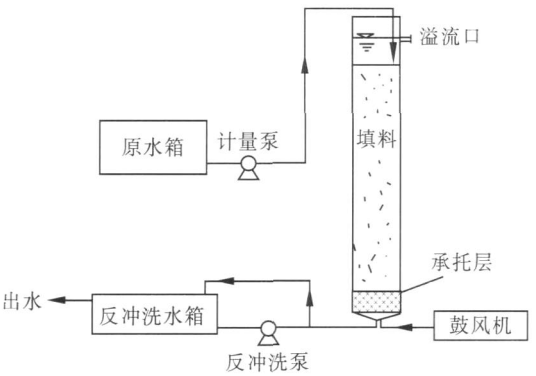

图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental setup

试验原水为某城市生活污水处理厂的二沉池出水,其 COD为 25～45 mg/L, TOC为 9～12 mg/L, NH_3 - N为 15～40 mg/L, pH值为 7.40～7.85,水温为 25～28 ℃。

厌氧氨氧化菌的培养采用以硝化菌为主的污泥作为接种污泥,为满足 ANAMMOX工艺的进水要求,试验中向原水投加亚硝酸盐,以满足厌氧氨氧化菌的脱氨需要。根据笔者所在课题组的前期研究结果[1,2],确定进水中适宜的 NO_2^- - N与 NH_3 - N之比为 1.3 ∶1,并维持滤速为 2.49 m/h。经过约 2个月的运行,滤料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菌。当维持原水的 NH_3 - N为 40 mg/L时, ANAMMOX滤池对 NH_3 - N的去除率稳定在 98%以上。至此,培养阶段结束。

1.2 分析项目及方法

COD:重铬酸钾法; TOC、IC:燃烧氧化 - 非分散红外吸收法; NH_3 - N: 纳氏试剂分光光度法; NO_2^- - N:N - (1 - 萘基) - 乙二胺分光光度法; NO_3^- - N:麝香草酚分光光度法; DO、pH 值:电化学探头法;温度:温度计。

2 结果与讨论

2.1 底物的影响

厌氧氨氧化反应的基质是氨氮和亚硝酸盐氮。已有的研究表明,高浓度的氨氮或亚硝酸盐会对 ANAMMOX过程产生抑制作用[3～6],但这些研究均是针对高氨氮废(污)水的,为进一步探明 ANAMMOX工艺处理低氨氮污水时 NO_2^- - N的抑制作用,试验中尽量维持进水氨氮不变(NH_3 - N为 36～40 mg/L),向进水中投加不同量的亚硝酸盐,考察系统的运行效果,结果见图 2。

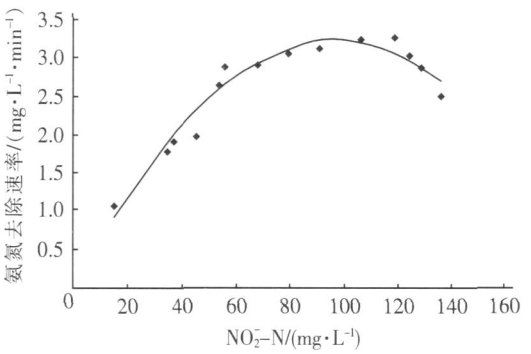

图 2 不同 NO_2^- - N浓度时的氨氮去除速率

Fig 2 Ammonia nitrogen removal rate under different concentrations of NO_2^- - N

从图 2可以看出,随着进水 NO_2^- - N浓度的升高,对氨氮的去除速率也随之增大,当进水 NO_2^- - N为 118.4 mg/L时,对氨氮的去除速率达到最高值为 3.28 mg/(L·min);但当进一步提高进水 NO_2^- - N浓度时,对氨氮的去除速率反而随之下降。由此说明,当 NO_2^- - N浓度较低时,提高 NO_2^- - N浓度可促进 ANAMMOX反应的进行;但过高浓度的 NO_2^- - N(>118.4 mg/L)会对 ANAMMOX反应产生抑制作

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用。当 NO_2^- - N浓度为 136 mg/L时,与 NO_2^- - N浓度为 118.4 mg/L时相比,对氨氮的去除速率下降了约 23.5%,但高于 NO_2^- - N浓度为 60 mg/L时的。由此说明,当 NO_2^- - N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,这与 ANAMMOX工艺处理高氨氮废(污)水时有明显差别。

2.2　碳的影响

无需消耗大量的碳源即可实现对氮的去除,这是厌氧氨氧化技术备受青睐的主要原因。但在现实废(污)水中,碳的存在是不可避免的。目前关于碳对厌氧氨氧化过程的影响的研究,大多集中于对 COD、有机物的研究[7～10]。但在现实处理系统中,污水中的碳以无机碳(IC)和有机碳(OC)两种类型存在,且有机碳亦并非以一种形式存在,因此,考察无机碳和有机碳对厌氧氨氧化反应的影响,对改进该类工艺的处理效能具有更现实的意义。

2.2.1　IC的影响

试验考察了不同 IC浓度对 ANAMMOX滤池运行效果的影响,结果见表 1。

表 1　不同 IC浓度时的氨氮去除速率

Tab.1　Ammonia nitrogen removal rate under different IC concentrations

进水 IC/(mg·L^{-1})	进水 NH_3 - N/(mg·L^{-1})	氨氮去除速率/(mg·L^{-1}·min^{-1})
30.08	76.4	4.46
48.96	58.1	4.62
55.77	62.3	4.99
61.39	50.7	3.83
110.7	57.1	3.75

从表 1可以看出,当进水 IC浓度从 30.08 mg/L升至 55.77 mg/L时,对氨氮的去除速率也随之升高;但是,当进一步提高进水 IC浓度时,对氨氮的去除速率却出现下降的趋势。这说明,适当增加进水的 IC浓度,可促进厌氧氨氧化菌的生长,但当 IC浓度超过一定范围时,会促进异养型反硝化菌的生长,增强了其与厌氧氨氧化菌竞争基质(NO_2^- - N)的能力,从而出现了随 IC浓度的升高而 NH_3 - N去除速率下降的现象。由此可见,虽然厌氧氨氧化菌能在以 CO_2或碳酸盐为唯一碳源的无机盐培养基中生长,但高浓度的 IC同样会给厌氧氨氧化菌的生长带来不利影响。

2.2.2　TOC的影响

不同 TOC浓度对 ANAMMOX工艺处理效果的影响见表 2。

表 2　不同 TOC浓度时的氨氮去除速率

Tab.2　Ammonia nitrogen removal rate under different TOC concentrations

进水 TOC/(mg·L^{-1})	进水 NH_3 - N/(mg·L^{-1})	氨氮去除速率/(mg·L^{-1}·min^{-1})
13.09	57.5	3.69
15.74	57.5	3.62
16.06	57.1	3.59
17.28	55.3	3.36
32.29	54.1	2.33
45.97	61.5	2.12

由表 2可知,在维持进水氨氮浓度基本不变的前提下,随着进水 TOC浓度的增加,系统对氨氮的去除速率随之下降。这表明,有机物浓度的高低对厌氧氨氧化反应有很大的影响。这可以从两方面进行解释:一方面,厌氧氨氧化菌属于化能自养的专性厌氧菌[11],当存在有机物时,反应器中的异养菌增殖速度远远超过厌氧氨氧化菌,从而抑制了厌氧氨氧化菌的活性,使其脱氮效率降低;另一方面,异养菌也可以和厌氧氨氧化菌竞争 NO_2^- - N,从而抑制厌氧氨氧化反应。试验中还发现,在这种较高浓度 TOC条件下,随着运行时间的延长,滤料上的生物膜颜色逐渐由原来的红色变为暗红色;在高浓度 TOC状态下运行 2～3 d后,滤池仍可恢复至原来的处理水平;但当在高浓度 TOC状态下运行约 2周后,生物膜颜色变为暗黑色,处理系统已不可恢复。

2.3　温度的影响

温度是影响细菌生长和代谢的重要条件,郑平等[12]应用 ANAMMOX技术处理高氨氮废水时发现,厌氧氨氧化反应的适宜温度为 30～40 ℃;当温度 <15 ℃时,反应速率较低;当温度 >40 ℃时,ANAMMOX菌的活性剧降。在本试验中,在原水水温条件下,考察了温度对 ANAMMOX工艺处理低氨氮污水的影响,结果见表 3。

表 3　不同温度下的氨氮去除速率

Tab.3　Ammonia nitrogen removal rate under different temperatures

进水温度/℃	进水 NH_3 - N/(mg·L^{-1})	氨氮去除速率/(mmol·L^{-1}·h^{-1})
15.9	50 ±1.3	9.69
19		12.81
21.3		14.23
25		16.41
27.8		17.96

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从表 3可以看出,随温度的升高,对氨氮的去除速率也随之增大。另外发现,随着进水水温的变化,ANAMMOX滤池的氨氮容积负荷率也有所变化,水温越高,则容积负荷率也越高。由此可知,厌氧氨氧化反应对温度的变化比较敏感,低温不利于厌氧氨氧化反应的进行。

2.4 pH的影响

pH对 ANAMMOX的影响主要表现为其对细菌和基质的影响,氨氮和亚硝酸盐在液相中的分配也会受其影响。据 Strous等人报道,ANAMMOX反应的适宜 pH值为 6.7～8.3,最大反应速率出现在 pH=8.0左右。根据 ANAMMOX反应机理,厌氧氨氧化菌脱氨过程对 pH没有影响;诸多文献也指出,ANAMMOX工艺无需外加酸碱中和剂。为进一步考察 ANAMMOX技术处理低氨氮污水时 pH值的变化,检测了 ANAMMOX滤池沿程的 pH值,结果如图 3所示。

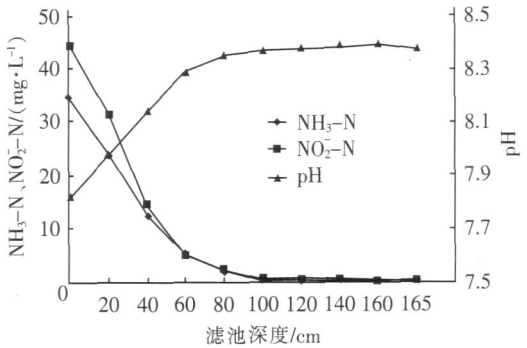

图 3 滤池中 pH值的变化

Fig 3 Change of pH value in biofilter

从图 3可以看出,随着 ANAMMOX反应的进行,滤池中 pH值沿程增加,当 ANAMMOX反应结束时,pH趋于平稳。Marc Strous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 CO_2作碳源。由此可见,尽管 ANAMMOX菌的异化作用不会影响 pH值,但自养生物会通过固定 CO_2致使周边环境呈碱性,因此,为保证 ANAMMOX反应的顺利进行,应当控制反应器中的 pH值。

2.5 其他因素的影响

Strous等[13]的试验结果表明,在溶解氧浓度为 0.5%～2.0%空气饱和度的条件下,ANAMMOX活性被完全抑制。此外,现有资料显示,厌氧氨氧化菌属光敏性微生物,光能抑制其活性,国内外研究中通常将厌氧氨氧化试验装置置于黑暗中进行。本试验未对反应器进行特殊的避光处理,对于光的影响还有待于进一步的研究。有研究表明,磷酸盐对 ANAMMOX菌也会产生影响,厌氧氨氧化菌富集培养物只能耐受 1 mmol/L的磷酸盐,浓度达 5～50 mmol/L时,可导致厌氧氨氧化活性完全丧失[14];国内外学者还进行了细菌抑制或灭活试验,表明抗菌素、杀菌剂($HgCl_2$)、氧化磷酸化解耦联剂等都会不同程度地降低厌氧氨氧化活性,有的甚至使其活性完全丧失。在处理低氨氮污水时,这些影响因素还有待进一步的探讨。

3 结论

① 当 NO_2^--N浓度较低时,提高 NO_2^--N浓度可促进 ANAMMOX反应的进行;当 NO_2^--N浓度过高时(>118.4 mg/L)则会对 ANAMMOX反应产生抑制作用,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。

② 适当增加进水的 IC浓度可刺激厌氧氨氧化菌的生长,但过高浓度的 IC会给厌氧氨氧化菌的生长带来不利影响。

③ TOC的存在不利于厌氧氨氧化反应的进行。

④ ANAMMOX反应对温度的变化比较敏感,低温不利于 ANAMMOX反应的进行。

⑤ ANAMMOX菌的自养固定 CO_2过程会导致周边环境呈碱性,为保证反应的顺利进行,应当控制反应器中的 pH值。

参考文献:

[1] 李捷,熊必永,张杰. 生活污水脱氮新技术[J]. 哈尔滨工业大学学报,2007,39(4):561-565.

[2] Li Jie, Xiong Bi-yong, Zhang Shu-de, *et al*. Anaerobic ammonium oxidation for advanced municipal wastewater treatment: is it feasible? [J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 17(6):1022-1024.

[3] 郑平,胡宝兰. 厌氧氨氧化菌混培物生长及代谢动力学研究[J]. 生物工程学报,2001,17(2):193-198.

[4] Fux C, Boehler M, Huber P, *et al*. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99(3):295-306.

[5] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. Appl Environ Micro-

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

biol, 1999, 65(7): 3248 - 3250.

[6] Jetten M S M, Strous M, van de Pas-Schoonen K T, *et al*. The anaerobic oxidation of ammonium[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1998, 22(6): 421 - 437.

[7] Hao X D, van Loosdrecht M C M. Model-based evaluation of COD influence on a partial nitrification-Anammox biofilm (CANON) process[J]. Water Sci Technol, 2004, 49(11 - 12): 83 - 90.

[8] 杨洋,左剑恶,沈平,等. 温度、pH值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 691 - 695.

[9] Guven D, Dapena A, Kartal B, *et al*. Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria[J]. Appl Environ Microbiol, 2005, 71(2): 1066 - 1071.

[10] Jensen M M, Thamdrup B, Dalsgaard T. Effects of specific inhibitors on anammox and denitrification in marine sediments[J]. Appl Environ Microbiol, 2007, 73(10): 3151 - 3158.

[11] van de Graaf A A, Mulder A, de Bruijn P, *et al*. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. Appl Environ Microbiol, 1995, 16(4): 1246 - 1251.

[12] 郑平,冯孝善. 废物生物处理[M]. 北京:高等教育出版社, 2006.

[13] Strous M, van Gerven E, Kuenen J G, *et al*. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, 63(6): 2446 - 2448.

[14] Jetten M, Schmid M, van de Pas-Schoonen K, *et al*. Anammox organisms: enrichment, cultivation, and environmental analysis[J]. Methods Enzymol, 2005, 397: 34 - 57.

电话: (020) 39883099
E-mail: hitlijie@163.com
收稿日期: 2008 - 07 - 17

(上接第 66页)

定。推流式人工湿地和往复式人工湿地对总氮和硝态氮的去除率无明显差别,潜流人工湿地的处理效率低于表流人工湿地。

② 蒲草床表流人工湿地对总氮和硝态氮的平均去除率分别为 84.33%和 76.32%,效果优于芦苇床表流人工湿地。

③ 人工湿地对 COD的去除效果比较稳定,去除率在 30%～65%之间,不同人工湿地对 COD去除效果的差别不明显。

参考文献:

[1] Abbas Al-Omari, Manar Fayyad. Treatment of domestic wastewater by subsurface flow constructed wetlands in Jordan[J]. Desalination, 2003, 155(1): 27 - 39.

[2] Lin Ying-Feng, Jing Shuh-Ren, Wang Tze-Wen, *et al*. Effects of macrophytes and external carbon sources on nitrate removal from groundwater in constructed wetlands[J]. Environ Pollut, 2002, 119(3): 413 - 420.

[3] Lim P E, Wong T F, Lim D V. Oxygen demand, nitrogen and copper removal by free-water, surface and subsurface-flow constructed wetlands under tropical conditions[J]. Environment International, 2001, 26(5 - 6): 425 - 431.

[4] 梁继东,周启星,孙铁珩. 人工湿地污水处理系统研究及性能改进分析[J]. 生态学杂志, 2003, 22(2): 49 - 55.

[5] 吴建强,黄沈发,丁玲,等. 人工湿地中的 SND机理以及 DO、pH对其的影响[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(6): 476 - 478.

[6] 赵桂瑜,杨永兴,杨长明. 人工湿地污水处理系统脱氮机理研究进展[J]. 四川环境, 2005, 24(5): 64 - 67.

[7] 阮红权,杨海真. 构造人工湿地技术及其应用[J]. 江苏环境科技, 2004, 17(3): 35 - 37.

电话: (0531) 82595582
E-mail: xiuchunhai@126.com
收稿日期: 2008 - 06 - 20

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net