

易鹏, 张树军, 孟春霖, 等. 2010 城市污水连续流半亚硝化实现维持机理与工艺创新研究 [J]. 环境科学学报, 30(8): 1608– 1614
Y i P, Zhang S J, Meng C L, *et al*. 2010 Mechanism of partial nitrification and process innovation in a continuous flow process treating municipal wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(8): 1608– 1614

城市污水连续流半亚硝化实现维持机理与工艺创新研究

易鹏¹, 张树军^{1, 2}, 孟春霖², 甘一萍², 彭永臻^{1,*}, 曹相生¹

1 北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124
2 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100022

收稿日期: 2009-12-07 修回日期: 2010-01-08 录用日期: 2010-04-15

摘要: 常温 (20~29℃) 限氧条件下 ($DO < 0.2\text{ mg L}^{-1}$), 以城市污水 A/O 除磷工艺处理出水为原水, 在推流式好氧反应器中, 考察了城市污水连续流半亚硝化实现维持的内在机制与影响因素, 开发了一套新型半亚硝化工艺运行模式. 试验结果表明, 接种污泥性质、反应器污泥浓度 (MLSS) 和单级反应器好氧/缺氧交替内循环的运行方式是城市污水实现维持半亚硝化的关键影响因素. 随着回流比的加大, 亚硝氮累积率持续稳定上升, 试验获得亚硝氮累积率平均为 85%, 最高达到 96%. 长期在低 DO 条件下运行, 污泥沉降性能良好, SVI 值在 70~110 mL g⁻¹. 半亚硝化工艺出水 $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 平均为 1.0, 可为城市污水的厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 提供合适的进水基质. 试验后期, 总氮 (TN) 去除率达到 50%, 批量实验证实去除途径为厌氧氨氧化, 这一试验结果为开发低氨氮城市污水同步半亚硝化-厌氧氨氧化工艺提供了研究基础.
关键词: 城市污水; 半亚硝化; 限氧条件; 亚硝氮累积率; 厌氧氨氧化

文章编号: 0253-2468(2010)08-1608-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Mechanism of partial nitrification and process innovation in a continuous flow process treating municipal wastewater

Y I Peng¹, ZHANG Shu jun^{1, 2}, MENG Chun lin², GAN Y i ping², PENG Yongzhen^{1,*}, CAO X iangsheng¹

1 Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering Beijing University of Technology, Beijing 100124
2 Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100022

Received 7 December 2009 **received in revised form** 8 January 2010; **accepted** 15 April 2010

Abstract The effluent of an Anaerobic/Oxic (A/O) process removing phosphorus from municipal wastewater was used as influent to a partial nitrification process. Under the conditions of normal temperature (20~29℃) and limited oxygen ($DO < 0.2\text{ mg L}^{-1}$), the mechanism of nitrification and the factors allowing partial nitrification to be maintained in a continuous flow process while treating municipal wastewater were investigated. A new operation mode of partial nitrification was also developed. The experimental results show that the characteristics of the inoculated sludge, sludge concentration and aerobic/anoxic alternating operation were the key factors influencing maintenance of partial nitrification of municipal wastewater. As the sludge return ratio increased, the nitrite accumulation rate increased accordingly, with a nitrite accumulation rate of 85% and the highest value of 96%. Good sludge settlement properties were maintained with SVI values of 70~110 mL g⁻¹ under low DO conditions. Average effluent $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ of the partial nitrification process was about 1.0, which could produce suitable influent for the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) reactor. During the latter period of the experiment, total nitrogen (TN) removal efficiency was about 50% in the aerobic reactor, and the batch experiments verified that ANAMMOX had taken place in the reactor. The above results can provide helpful background for developing autotrophic nitrogen removal from municipal wastewater in a single reactor.

Keywords municipal wastewater; partial nitrification; limited oxygen condition; nitrite accumulation rate; ANAMMOX

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (No. 2006BAC19B01); 北京市科技计划项目 (No. D07050601500000); 北京市教委科技创新平台项目 (No. PXM 2008-014204-050843)
Supported by the “Eleventh Five-Year” Key Project Financed by National Science and Technology Support Program (No. 2006BAC19B01), the Beijing Science and Technology Plan Project (No. D07050601500000) and the Science and Technology Innovation Platform Project Financed by Beijing Municipal Education Commission (No. PXM 2008-014204-050843)
作者简介: 易鹏 (1985—), 男, E-mail: yipeng_1985@sina.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: py@bjut.edu.cn
Biography: YI Peng (1985—), male, E-mail: yipeng_1985@sina.com; * **Corresponding author:** E-mail: py@bjut.edu.cn
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 引言 (Introduction)

低 C/N 是目前我国城市污水的典型水质特征, 依靠传统硝化反硝化生物脱氮处理存在较多不足之处, 如需要投加碳源, 供氧动力消耗大, 产生大量温室气体 (CO_2) 和剩余污泥, 处理效果难以进一步提高等. 为了解决以上弊端, 以 ANAMMOX 为基础的自养脱氮技术逐渐受到研究学者的重视和应用. ANAMMOX 是在厌氧条件下, 以亚硝酸盐作为电子受体, 将氨氮直接氧化生成氮气. 它是由荷兰代尔夫特技术大学的 Mulde 等 (1997) 于 1995 年在反硝化流化床中发现的. 由于 ANAMMOX 过程能同时去除氨氮和亚硝氮, 无需外加有机碳源和污泥产量低等优点, 与传统的脱氮工艺相比可节省 40% 的运行费用, 因此, 在含氮废水的治理上具有较高的开发价值.

亚硝酸盐 (NO_2^-) 是 ANAMMOX 工艺的必需基质之一, 因此, 短程硝化工艺便成为了 ANAMMOX 过程的前处理工艺. 短程硝化理论上可比全程硝化减少 25% 硝化需氧量、40% 反硝化碳源、50% 污泥产量和反硝化池容积 (Cindada *et al.*, 2005). 短程硝化的标志被普遍认为是亚硝氮累积率稳定在 50% 以上, 在短程硝化的基础上, 半亚硝化要求大约一半的氨氮不被硝化, 而被硝化的氨氮停留在亚硝氮阶段. 据文献报道 (郑平等, 2004 冉竞龙等, 2009), 实现亚硝酸盐积累的因素主要有: 温度、溶解氧 (DO)、pH 值、游离氨 (FA)、游离羟胺 (FH)、水力负荷、有害物质、污泥龄以及生物群体所处的微环境等. 目前在这些因素中, 利用温度的控制在理论上和实践中都实现了稳定亚硝化过程. 例如在高温条件下实现稳定短程的 SHARON 工艺 (Hellings *et al.*, 1998). 然而大部分研究都局限于高氨氮废水水质条件, 通过对以上单一因素或者多个因素的控制, 可以比较容易实现亚硝氮累积 (Jung-Hoon Kim *et al.*, 2008 Takehiko Shinohara *et al.*, 2009). 但对于低氨氮废水水质条件, 在常温连续流中实现亚硝氮累积并稳定维持的研究鲜有报道, 田志勇等 (2008) 研究了常温限氧条件下 SBR 反应器中的部分亚硝化, 曾薇等 (2009) 利用实时控制技术优化硝化种群, 在常温 SBR 工艺中实现了较高的亚硝氮累积率. 这些研究都局限于 SBR 法, 要实现对常温大流量低氨氮城市污水的处理, 必须探索在连续流中长久稳定维持亚硝氮积累的方法和途经. 本试验以

城市污水 A/O 生物除磷工艺处理水为原水, 在常温限氧条件下, 对连续流城市污水的半亚硝化进行了试验研究, 开发了一套新型工艺运行模式, 实现了稳定的半亚硝化, 可为城市污水的厌氧氨氧化自养脱氮提供合适的进水基质保证.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试验装置

试验装置由推流式好氧反应器和二沉池组成 (图 1), 有机玻璃材质. 反应器总容积为 35L, 有效容积为 28L, 分为 7 个格室 (每个格室容积相同), 每个格室中设置内径为 4cm 的曝气筒, 容积约为格室容积的 15%. 曝气装置采用砂块曝气头, 将其置入筒底进行曝气, 由转子流量计控制气量. 通过气提作用使筒内液流与筒外液流形成内循环, 为反应器内处理水提供溶解氧. 反应器每个格室内安装搅拌器 (搅拌叶片面积 $A = 18\text{cm}^2$, 转速为 200r min^{-1}), 搅拌器叶片悬于格室底部与曝气筒底部之间, 提供混合动力, 以加强传质和防止污泥沉降. 二沉池采用竖流式, 有效容积为 15L. 试验进水和污泥回流采用蠕动泵控制, 反应器运行期间进水量约 144L d^{-1} , 相应的水力停留时间 (HRT) 约 4.6h, 不排泥. 批量试验装置如图 2 所示.

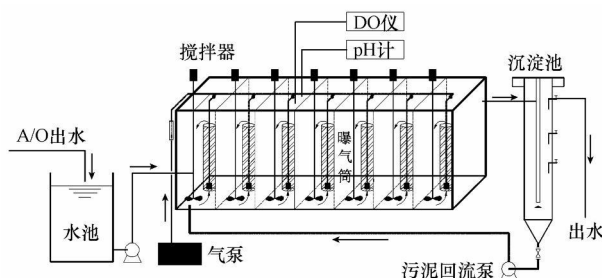


图 1 半亚硝化反应器流程图

Fig 1 Diagram of the partial nitrification reactor

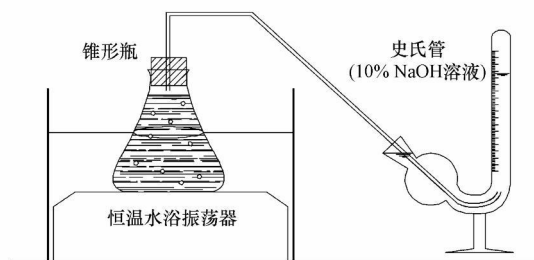


图 2 批量试验装置示意图

Fig 2 Diagram of the batch experiments

2 2 试验原水

试验原水采用城市污水 A /O(厌氧 /好氧)除磷工艺的出水, 具体水质指标如表 1所示. 进水 COD

均值 $51.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 基本为难生化降解 COD, 为半亚硝化的实现提供了良好的水质条件, 有利于优化硝化污泥种群.

表 1 试验原水水质
Table 1 The characteristics of the raw wastewater

项目	pH	COD $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	TN $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	NH_4^+-N $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	NO_2^--N $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	NO_3^--N $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	TP $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
范围	7.5~8.0	23.4~92.8	45.6~60.7	43.0~54.7	0~0.1	0.1~1.4	0.12~0.82
平均值	7.7	51.6	51.4	49.3	0.05	0.7	0.35

2 3 反应器的启动与运行

试验采用接种混合污泥的方法启动反应器, 混合污泥包括两种不同来源的污泥, 分别为短程硝化污泥(用于处理高氨氮废水的短程硝化试验)和全程硝化污泥(高碑店污水处理厂二沉池回流污泥). 接种短程硝化污泥 15L, 全程硝化污泥 5L 混合污泥 MLSS为 $12000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 试验总运行时间为 120d 接种后, 反应器内 MLSS为 $4000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, SV_{30} 和 SVI 值分别为 35%和 $85\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右. 控制反应器各格室曝气筒外 $\text{DO}<0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 适当调整 HRT, 使氨氮转化大约一半左右. 初期亚硝氮累积率为 78.9%, 随着反应器的运行, 亚硝氮累积率稳步提高, 表明接种该混合污泥有利于快速实现城市污水的半亚硝化. 之后保持该 DO 水平条件, 研究了不同回流比状态下(25%、50%、75%和 100%)半亚硝化反应器的运行和亚硝氮累积率变化情况.

2 4 分析项目与方法

COD采用重铬酸钾法; 氨氮采用纳氏试剂分光光度法; 亚硝酸盐采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; 硝酸盐采用麝香草酚分光光度法; pH 值及温度采用 pH 计探头(德国 WTW); DO 采用 DO 测定仪(德国 WTW); 碱度采用酸碱指示剂滴定法(以 CaCO_3 计); MLSS采用重量法(国家环境保护总局, 2002). N_2 组分采用气相色谱仪(Agilent/6890N)测定, 色谱柱为 Porapak T 不锈钢柱($6\text{ft}\times 2\text{mm}$), 以氦气作为载气, 流量为 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温、进样器和热导检测器温度分别为 70、100和 100°C . 亚硝氮累积率采用公式 $\text{NO}_2^--\text{N}/(\text{NO}_2^--\text{N}+\text{NO}_3^--\text{N})$ 计算.

3 结果与分析(Results and analysis)

3 1 半亚硝化控制影响因素与稳定维持机理分析

3 1 1 进出水三氮变化关系 进出水三氮变化关系如图 3所示, 进水氨氮平均在 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 亚硝氮和硝氮基本在 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内, 属于典型的低氨

氮浓度工况. 出水氨氮和亚硝氮比较稳定, 二者浓度比例接近 1.0 运行至第 65d时, 受到进水氨氮负荷增加的影响, 出水氨氮浓度有所上升, 当进水氨氮负荷降至平均值附近后, 出水氨氮和亚硝氮浓度比例重新稳定在 1.0左右. 试验后期出水氨氮和亚硝氮浓度比例相对值逐渐减小, 二者出水浓度由启动初期的 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 推测反应器中发生了其他反应(主要为 ANAMMOX), 综合作用导致出水氨氮和亚硝氮同比下降. 出水硝氮由起初的大于 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐减至 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 亚硝氮累积率相应稳步上升, 分析为在各格室好氧/缺氧交替内循环运行方式下, 亚硝酸氧化菌(NO_B)与氨氧化菌(AOB)在竞争 O_2 过程中处于不利地位, 致使亚硝酸氧化作用逐渐减弱.

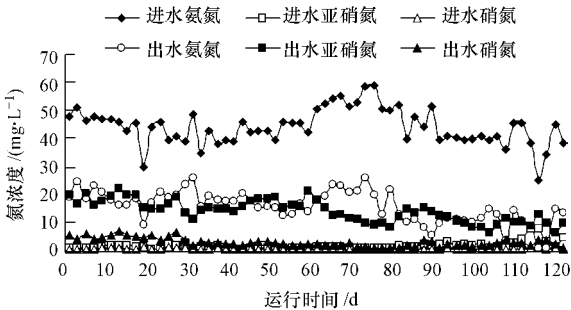


图 3 进出水三氮变化关系

Fig 3 NH_4^+-N , NO_2^--N and NO_3^--N concentrations in the reactor over time

3 1 2 稳态运行时的氮素变化规律分析 试验稳态运行第 60d 沿程取样分析, 测得原水温度为 27.4°C , pH 值为 7.62, 氨氮浓度为 $42\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 各参数在各格室的变化情况如图 4和图 5所示. 原水进入第一个好氧格室中, 经回流稀释与生化反应共同作用, 氨氮、亚硝氮和硝氮浓度分别为 $29.4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚硝氮累积率为 90%. 混合液在各格室沿程推流过程中, 氨氮逐渐降低,

亚硝氮和硝氮逐渐增加, 与亚硝氮大幅增加相比, 硝氮增幅较小. 同时, 反应器沿程 pH 值和碱度均下降, 碱度降幅与氨氮降幅比值为 6.26 小于理论值 7.14 可能是由于存在局部缺氧区域发生了 ANAMMOX(转化等量氨氮耗碱量较少) 或反硝化(产生碱度)所致. 反应器末端格室中, 氨氮、亚硝氮和硝氮浓度分别为 $14.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $22.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚硝氮累积率为 91.4%, $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 为 1.61 应当适当减小 HRT, 使 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 接近 1.0 左右, 以便为 ANAMMOX 提供合适进水基质. 半亚硝化反应器出水氨氮、亚硝氮和硝氮均有所降低, 分析二沉池中由于泥层较厚 ($\text{DO}\leq 0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 可能发生了 ANAMMOX 或反硝化, 使得出水三氮均有小幅损失, 这也与二沉池中 pH 值上升和碱度增加结果相吻合.

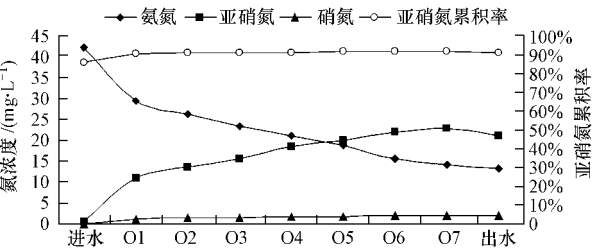


图 4 稳态运行时沿程参数变化

Fig 4 Parameter variations in the flow pathway during the stable operation period

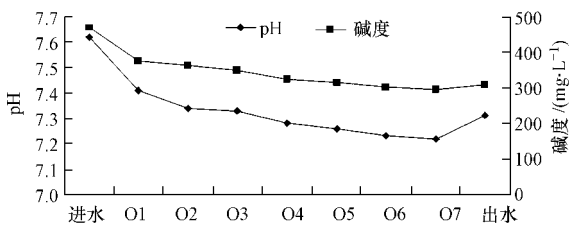


图 5 稳态运行时沿程参数变化

Fig 5 Parameter variations in the flow pathway during the stable operation period

3.1.3 低 DO 的控制及影响 本试验通过革新的充氧方式(向曝气筒内充氧, 气提作用使筒内液流与筒外液流形成内循环, 为曝气筒外混合液提供溶解氧, 各格室形成好氧/缺氧内循环运行模式)来控制系统内 DO 基质缺乏竞争梯度, 实现了城市污水的半亚硝化, 并长期稳定维持了较高的亚硝氮累积率. 低 DO 对 NOB 的抑制可用基质缺乏竞争原理来解释. 硝化反应是一个双基质限制反应, 除游离氨

(FA)外, DO 也是 AOB 代谢的必要底物. 研究认为 $1\sim 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FA 对 NOB 产生抑制, 而不会对 AOB 产生抑制 (Seongjun Park *et al.*, 2009), 由于城市污水氨氮浓度较低, FA 在 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 因此通过高 FA 实现城市污水短程硝化比较困难. Hanaki (1990) 等研究表明, 低 DO 基质条件下 AOB 增殖速率加快, 补偿了由于低氧造成的代谢活性下降, 使得整个硝化阶段中氨氧化未受到明显影响, 而 NOB 受到明显抑制, 从而造成亚硝酸盐的大量积累.

与仅通过减少曝气量实现低氧的充氧方式比较, 各格室好氧/缺氧内循环运行模式, 不仅可以提高氨氧化速率, 缩短反应时间, 对于 AOB 和 NOB 的选择抑制也是有利的. 曝气筒中溶解氧较高 (DO 在 $0.5\sim 1.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 可以提高氨氧化速率, 同时体积较小(本试验中曝气筒占格室体积的 15%), 由于亚硝氮氧化反应的滞后性, 可以阻止亚硝氮氧化反应的进行, 通过液流内循环作用, 给曝气筒外混合液提供溶解氧 ($\text{DO}<0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NOB 与 AOB 在 DO 竞争中仍然处于劣势, 亚硝氮氧化反应同样不能顺利进行. 长期在这种充氧模式下运行, NOB 将受到持续抑制, 亚硝酸盐累积率将会逐渐提高. 本革新的充氧方式与全容积连续充氧方式的区别在于空间上存在着 DO 梯度, 而与全容积间歇充氧方式相比, 它是一种在时间上好氧/缺氧交替更为频繁的充氧方式. 全容积连续充氧方式长期运行, NOB 会逐渐适应低氧环境, 从而导致短程破坏. 全容积间歇充氧方式运行, AOB 可以通过产率系数 (Y_{AOB}) 的增加来提高自身在反应器中的绝对生物量, 并补偿因间歇曝气引起的比底物利用速率下降, 从而使比增殖速率 (μ_m) 和氨氧化速率不变. 与此相反, NOB 却不具备这种补偿特性, 导致其 μ_m 和对亚硝酸盐氧化速率降低, 引起了亚硝酸盐的积累 (Lim *et al.*, 2007; Liet *et al.*, 2008; 蒋轶锋等, 2009). 本革新的充氧方式是一种在时间上好氧/缺氧交替更为频繁的充氧方式, 它不仅有利于稳定维持半亚硝化, 而且运行维护管理简便易行.

3.1.4 不同回流比对半亚硝化的影响关系 本试验历时 4 个月, 每月考察 1 个回流比水平, 总共分为 4 个回流比水平 (25%、50%、75% 和 100%), 回流比从 25% 依次增加至 100%. 由图 6 可知, 在 4 种不同回流比情况下, 亚硝氮累积率存在明显差异. 本试验中亚硝氮累积率最高时段对应回流比为 75%.

此时,亚硝氮累积率平均为 91.2%,最高为 96.3%;在 25%回流比条件下,亚硝氮累积率最低,平均为 78.8%,最低为 73.6%.由图 7 可知,随着运行时间的推移(回流比逐渐加大),反应器中 MLSS 与亚硝氮累积率都有所提高,二者有着较好的相关性,但回流比增加到 100% 的时候,亚硝氮累积率出现下降,分析随着运行时间的推移,在回流比 100% 情况下,反应器发生了其他反应(推测主要为 ANAMMOX)导致 TN 去除率增大,使得出水氨氮和亚硝氮均下降,而硝氮有所上升,相比而言,采用公式 $\text{NO}_2^- \text{-N} / (\text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N})$ 计算出的亚硝氮累积率表现为有所下降.

污泥容积指数(SVI)是评价活性污泥沉降性能的重要参数,一般认为沉降性能良好的活性污泥的 $\text{SVI} < 100 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,当 $\text{SVI} > 150 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时可认为发生了污泥膨胀(彭永臻等, 2008). 本试验期间 SVI 的变化如图 7 所示,整个试验期间 SVI 为 70~106 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$,波动较小,说明本试验好氧反应器虽长期在低 DO 条件下运行,污泥沉降性能良好,未发生污泥膨胀.污泥膨胀的影响因素复杂多变,本研究活性污泥维持了良好的沉降性能可能得益于反应器各格室好氧、缺氧频繁交替的运行方式和曝气筒内相对较高 DO 值.

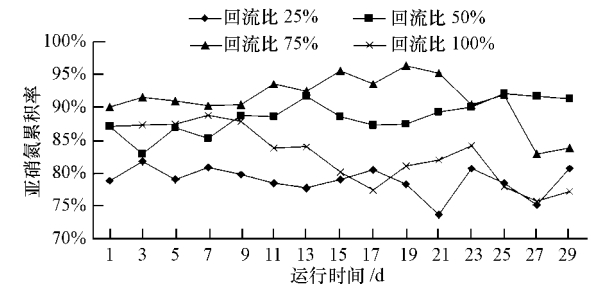


图 6 不同回流比与亚硝氮累积率的关系

Fig 6 Relationship between sludge circulation ratio and nitrite accumulation rate

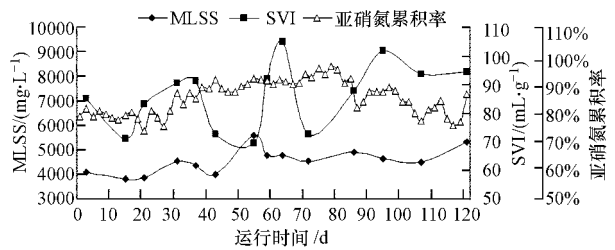


图 7 MLSS, SVI 与亚硝氮累积率的关系

Fig 7 Relationship between MLSS, SVI and nitrite accumulation

3.2 出水亚硝氮与氨氮比例关系

整个试验期间出水亚硝氮、氨氮以及二者比值关系如图 8 所示.随着运行时间的推移(在不同回流比周期下), $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 都是先升后降的.分析原因,一方面可能由于回流比的加大,使得反应器污泥浓度增加,氨氧化速率相应加快,加上进水氨氮负荷变化,导致氨氮降解出现波动;另外,反应器内可能发生了多种生物反应,如 ANAMMOX 和反硝化,对出水 $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 也会有一定的影响.观测出水 $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的变化,通过调整 HRT(适当增加或减小进水蠕动泵转速实现),基本维持了出水 $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 接近 1.0 可为后续 ANAMMOX 反应器提供合适的进水基质.因此,为使半亚硝化反应器出水 $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 稳定在目标值附近,有必要实现该工艺的实时在线控制(监控出水氨氮和亚硝氮浓度,实时调整 HRT 或 DO,使出水 $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 保持在 1.0 左右).

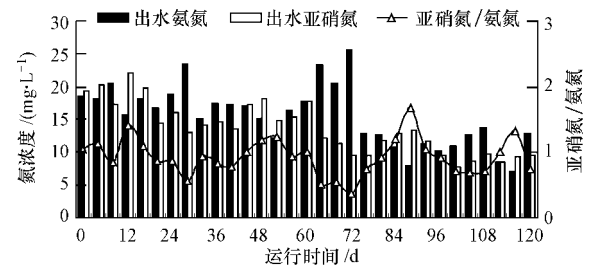


图 8 出水亚硝氮与氨氮的比值变化

Fig 8 Ratio of nitrite to ammonia in the effluent

3.3 总氮去除与 COD 之间的关系

总氮去除与 COD 之间的关系如图 9 所示,半短程反应器进水 COD 在 23~93 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间波动,均值为 51.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.半亚硝化反应器进水 COD 经过前 A/O 工艺处理后基本难以生化降解 ($\text{BOD} < 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),反硝化作用会受到限制,因此对半亚硝化反应器反硝化脱氮贡献有限,初期 10% 左右的 TN 损失是合理的.但随着运行时间的推移,半亚硝化反应器中 TN 去除率渐增,从运行初始的 10% 左右增加为后期的 50% 左右,且后期稳定在 50% 左右.然而 COD 去除量变化却不大,均值为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,仅依靠反硝化不足以产生 50% 左右的 TN 去除,表明反应器中还有其他类型反应发生,经过观察与分析(观察反应器格室内部,发现曝气筒斜对角落有部分混合液死角,且不断有微小气泡产生,用 DO 测定仪检测该区域 $\text{DO} \leq 0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在推流格室中 pH 值的降低趋势也比反应初期大幅减缓),推测反应

器中发生了 ANAMMOX 反应 (DO、温度、基质等条件都有利于 ANAMMOX 菌的生长), 使得氨氮和亚硝氮按同等比例反应转化为氮气溢出, 导致了 TN 的大量去除。

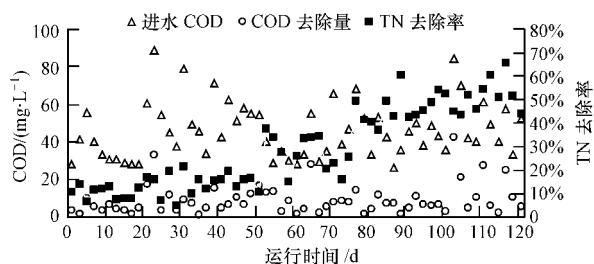


图 9 总氮去除与 COD 之间的关系

Fig 9 Relation between TN removal efficiency and COD

为了考察 TN 去除途径 (ANAMMOX), 进行了批量试验, 试验装置如图 2 所示。首先, 从半亚硝化反应器中取出 500mL 混合液 (各格室等量取样), 转移至 500mL 锥形瓶中, 通入 N_2 吹脱 5min, 然后将瓶口用带有通气管的橡胶塞封住, 室温下置于旋转式恒温水浴振荡器 (DSHZ-300 型, 中国江苏太仓市试验设备厂制) 上反应 10h, 通气管伸入盛有 10% NaOH 碱液的史氏管中 (排除 CO_2 的影响), 以计量产气量。批量试验发现, 置于史氏管中的通气管在反应过程中不断有微小气泡产生 (采用气相色谱仪鉴定 N_2 成份为 99.8%), 且该过程始末反应液中的氨氮和亚硝氮约以 1:1 的比例被消耗, 硝氮浓度略有升高但变化不大, 并伴随有 pH 升高的现象, 与 ANAMMOX 工艺的试验现象基本一致 (Vander et al., 2007; 陈旭良等, 2007)。这充分说明, 本试验反应器中伴随有 ANAMMOX 反应的发生, 这一试验结果对于开发连续流城市污水同步半亚硝化厌氧氨氧化工艺有着积极的指导意义。

4 结论 (Conclusion)

1) 接种污泥性质、各格室好氧/缺氧内循环运行方式和反应器 MLSS 是常温下低氨氮城市污水实现维持半亚硝化的关键影响因素。本试验维持半亚硝化的控制条件: 曝气筒中 DO 为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 曝气筒外 $DO < 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 反应器 MLSS $\geq 4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 最佳回流比为 75%。亚硝氮累积率随着回流比的加大而上升, 试验获得亚硝酸氮累积率平均为 85%, 最高达到 96%。

2) 采用革新的充氧运行方式 (向曝气筒内充氧, 气提作用使筒内液流与筒外液流形成内循环,

为曝气筒外处理水提供溶解氧, 各格室形成好氧/缺氧内循环运行模式) 控制系统内 DO 基质缺乏竞争梯度, 为选择性抑制 NOB 创造了条件。整个试验期间, SVI 值为 $70 \sim 106 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 没有出现污泥膨胀。

3) 根据进水 $NH_4^+ - N$ 浓度和出水 $NO_2^- - N / NH_4^+ - N$, 通过调整 HRT (适当增加或减小进水蠕动泵转速实现), 可以保证半亚硝化工艺出水 $NO_2^- - N / NH_4^+ - N$ 稳定在 1.0 左右, 可为低氨氮城市污水的 ANAMMOX 处理提供合适的进水基质。

4) 反应器在试验后期出现了较高的 TN 去除 (50% 左右), 通过批量试验考察并证实发生了 ANAMMOX 反应 (氨氮和亚硝氮同等比例消耗, 硝氮略有升高)。这一试验结果对于开发连续流城市污水同步半亚硝化厌氧氨氧化工艺具有积极的指导意义。

责任作者简介: 彭永臻 (1949—), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师。主要研究方向为污水生物脱氮除磷、污水处理系统的自动控制与智能控制、SBR 理论及其应用、污水资源化和污水处理工程的管理信息系统。E-mail: pyz@bjut.edu.cn

参考文献 (References):

- 陈旭良, 郑平, 金仁村, 等. 2007 味精废水厌氧氨氧化生物脱氮的研究 [J]. 环境科学学报, 27(5): 747—752
- Chen X L, Zheng P, Jin R C, et al. 2007 Biological nitrogen removal from monosodium glutamate containing industrial wastewater with the Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(5): 747—752 (in Chinese)
- Ciudad G, Rubilar O, Munoz P, et al. 2005 Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process [J]. Process Biochemistry, 40(5): 1715—1719
- 国家环境保护总局. 2002 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社
- National Environmental Protection Agency. 2002 Water and Exhausted Water Monitoring Analysis Method [M]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese)
- Hanaki. 1990 Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in suspended growth reactor [J]. Water Research, 24(3): 297—301
- Hellinga C, Schellen A A J C, Mukler J W, et al. 1998 The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater [J]. Water Sci Technol, 37(9): 135—142
- 蒋轶锋, 陈浚, 王宝贞, 等. 2009 间歇曝气对硝化菌生长动力学影响及 NO_2^- 积累机制 [J]. 环境科学, 30(1): 85—90
- Jiang Y F, Chen J, Wang B Z, et al. 2009. Effect of intermittent aeration on growth kinetics of nitrifiers and mechanism for NO_2^-

- accumulation[J]. Environmental Science 30(1): 85—90 (in Chinese)
- Kim JH, Guo X J, Park H S. 2008 Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation[J]. Process Biochemistry, 43(2): 154—160
- Li J P, Healy M G, Zhan X M, *et al*. 2008 Nutrient removal from slaughterhouse wastewater in an intermittently aerated sequencing batch reactor[J]. Bioresource Technology, 99(16): 7644—7650
- Lin B S, Choi B C, Yu S W, *et al*. 2007 Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor[J]. Desalination, 202(1-3): 77—82
- Mueller JW, van Kempen R. 1997 N-removal by SHARON[J]. Water Qual Int 3(4): 30—31
- 彭永臻, 郭建华, 王淑莹, 等. 2008 低溶解氧污泥微膨胀节能理论与方法的发现、提出及理论基础 [J]. 环境科学, 29(12): 3342—3347
- Peng Y Z, Guo J H, Wang S Y, *et al*. 2008 Energy Saving Achieved by Limited Filamentous Bulking Under Low Dissolved Oxygen Derivation, Originality and Theoretical Basis[J]. Environmental Science, 29(12): 3342—3347 (in Chinese)
- 冉竞龙, 胡勇有, 阎佳. 2009 不同物质对亚硝酸盐积累的影响 [J]. 环境科学学报, 29(7): 1405—1410
- Ran J L, Hu Y Y, Yan J. 2009. The effects of organic carbon and salts on nitrite accumulation in an ANAMOX reactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(7): 1405—1410 (in Chinese)
- Seongjun P, Wookeun B. 2009 Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid[J]. Process Biochemistry, 44(6): 631—640
- Takehiko S, Sen Q, Taichi Y, *et al*. 2009 Partial nitrification treatment of underground brine waste with high ammonium and salt content [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 108(4): 330—335
- 田智勇, 李冬, 曹相生, 等. 2008 常温限氧条件下 SBR 反应器中的部分亚硝化研究 [J]. 环境科学, 29(4): 931—936
- Tian Z Y, Li D, Cao X S, *et al*. 2008 Partial nitrification in SBR under normal temperature and limited oxygen condition[J]. Environmental Science, 29(4): 931—936 (in Chinese)
- VanderStar W R L, Alma W R, Blommestein D, *et al*. 2007. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam [J]. Water Research, 41(18): 4149—4163
- Zeng W, Zhang Y, Li L, *et al*. 2009 Control and optimization of nitrifying communities for nitrification from domestic wastewater at room temperature[J]. Enzyme and Microbial Technology, 45(3): 226—232
- 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 2004 新型生物脱氮理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社. 169—170
- Zheng P, Xu X Y, Hu B L. 2004 Novel theory and technology for biological nitrogen removal [M]. Beijing: Science Press. 169—170 (in Chinese)