

高氨氮渗滤液处理的 ANAMMOX A²/O 工艺研究

赵宗升¹, 李炳伟², 刘鸿亮², 赵云霞¹, 许其功², 陈智均¹ (1. 北京交通大学土木建筑学院, 北京 100044; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012, E-mail: zhaozongs@vip.sina.com)

摘要:通过好氧出水回流到厌氧流化床可以实现厌氧氨氧化过程. 对于高浓度氨氮渗滤液, ANAMMOX 反应可使 ANAMMOX A²/O 工艺比普通 A²/O 工艺的 TN 去除率提高 15%~20%, 达 32% 以上; 好氧出水 NO₂⁻-N 浓度有较大幅度地降低, 改善了出水水质. ANAMMOX 反应总反应级数为 3 级, 对 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的反应级数均为 1 级, 反应速率常数为 $-3.43\text{E}-5 \text{ L}^2 \cdot (\text{mmol}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

关键词:ANAMMOX; 厌氧氨氧化; 渗滤液; 脱氮; 动力学

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2003)06-04-0121

A Study on ANAMMOX A²/O Process for Ammonium-rich Leachates

Zhao Zongsheng¹, Li Bingwei², Liu Hongliang², Zhao Yunxia¹, Xu Qigong², Chen Zhijun¹ (1. School of Civil Engineering and Architecture, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China E-mail: zhaozongs@vip.sina.com)

Abstract: The ANAMMOX reaction could be realized by recycling the aerobic effluent to the anaerobic fluidized bed. A TN removal rate of 32% could be reached in ANAMMOX A²/O process for the ammonium-rich leachate. It is increased by 15%~20% compared to the A²/O process without ANAMMOX. NO₂⁻-N concentration and NO₂⁻-N/NO₃⁻-N ratio in the aerobic effluent are decreased significantly. The effluent quality is improved. The ANAMMOX reaction has a total reaction order of 3, and the reaction orders for NH₄⁺-N, NO₂⁻-N and NO₃⁻-N are 1. The reaction constant is $-3.43\text{E}-5 \text{ L}^2 \cdot (\text{mmol}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

Keywords: ANAMMOX; leachate; denitrification; ammonium; kinetics

厌氧氨氧化 (Anaerobic Ammonium Oxidation, ANAMMOX) 是近年来得到确认的一种生物化学反应, 是以亚硝酸盐或硝酸盐为电子受体、以氨为电子供体自养生物脱氮过程. ANAMMOX 生物化学原理的提出和确认使大幅度节省好氧氨氧化的动力消耗和反硝化碳源成为可能. ANAMMOX 过程首先由 Broda (1977) 年提出^[1], Mulder (1995) 在实验室反硝化流化床内发现了这一过程^[2], 同年 Graaf 又证明了这一反应为生物化学反应^[3], 随后 Graaf (1996) 的研究表明, ANAMMOX 过程是由自养菌催化完成的^[4]. 荷兰 Delft 理工大学的研究表明, 他们培养的厌氧氨氧化菌具有浮游真菌的 3 个性质: 通过发芽进行细胞分裂、内室分室化和在细胞壁存在火山口结构. 根据 16S rRNA 分析提出了这种厌氧氨氧化菌的后选名为 *Brocadia Anammoxidans*^[5]. 其他有关的研究

表明亚硝酸细菌 (*Nitrosomonas*) 也可以进行 ANAMMOX 反应^[6]. 在其它反应器中也发现了厌氧氨氧化菌^[7~8].

迄今为止, ANAMMOX 技术仍处于理论研究阶段, 应用其处理实际氨氮废水的报道较少; 垃圾渗滤液, 特别是晚期渗滤液, 其处理难度在于其高氨氮浓度和低 C/N 比, 处理过程中存在自由氨及亚硝酸盐抑制和反硝化碳源不足、脱氮效率低等问题^[9~11]. 本文的目的就是研究将 ANAMMOX 技术应用于高氨氮渗滤液处理的可行性和效率, 研究将好氧出水回流实现 ANAMMOX A²/O 流程的工艺特性.

1 试验材料与方法

1.1 渗滤液原水水质

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目 (96-909-05-02)

作者简介: 赵宗升 (1959~), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为水及固体废物污染控制.

收稿日期: 2003-01-24; 修订日期: 2003-03-25

试验用原渗滤液取自北京市某生活垃圾填埋场,其基底水质 COD 为 1000~2300mg/L, BOD₅ 为 55~99mg/L, NH₄⁺-N 为 480~590mg/L, TN 为 660~870mg/L, pH 值为 8~8.2, 碱度为 4720~5240mg/L. 试验过程中通过向原渗滤液中加入 NH₄HCO₃ 和 Na₂CO₃ 提高 NH₄⁺-N 浓度和碱度. 试验渗滤液 NH₄⁺-N 平均浓度为 1200~3000mg/L, COD/NH₄⁺-N 比值约为 0.4~0.8, 属碳氮比极低渗滤液, 反硝化碳源不足.

1.2 试验流程与设备

试验流程如图 1 所示. 该流程的主要特点是采用好氧出水回流的方式实现 ANAMMOX 过程, 称其为 ANAMMOX A²/O 流程. 试验中厌氧流化床和曝气池温度由温度控制器控制, 厌氧流化床温度为 35℃, 曝气池温度为 20℃. pH 在线检测. 厌氧流化床内装颗粒活性炭填料. 试验系统设计与运行参数见表 1.

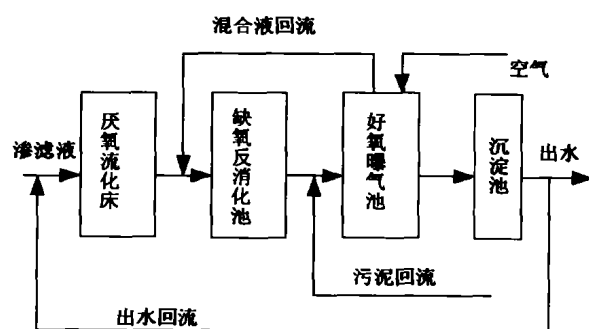


图 1 ANAMMOX A²/O 工艺试验流程

Fig. 1 The test diagram of ANAMMOX A²/O process

1.3 分析方法

COD_{Cr}: 重铬酸钾法; NH₄⁺-N: 纳试剂比色法; NO₃⁻-N: 戴氏合金还原法; NO₂⁻-N: N-萘基-乙二胺比色法; SS: 重量法; 总氮: 过硫酸钾紫外分光光度法; DO: 溶解氧测定仪.

2 结果与讨论

2.1 平均值分析

在本研究之前, 试验系统已经进行了 600 多天的试验研究工作^[10~12], 微生物经过了充分的驯化. 本文试验分为 5 个阶段, 其中阶段 I 为

普通 A²/O 流程试验, 其余 4 个阶段为 ANAMMOX A²/O 流程试验, 它们的持续时间分别为: 0~14d; 14~44d; 44~103d; 103~125d 和 125~160d. 这期间的系统运行参数见表 2. 由于 NO₂⁻-N 等对 COD 及 BOD 检测有干扰, 试验过程中出水 COD 及 BOD₅ 浓度比进水浓度还高, 故这里不予列出, 有关 NO₂⁻-N 及 NH₄⁺-N 对 COD 和 BOD 检测的影响有待专门研究. 分阶段的系统平均水质指标见表 3~表 6.

表 1 试验流程系统设计与运行参数

Table 1 Design and operation parameter of the test system

参数	数值	参数	数值
厌氧有效容积/L	40	缺氧名义 HRT/h	24
好氧有效容积/L	40	好氧名义 HRT/h	60
缺氧有效容积/L	16	污泥回流比/%	300
系统进水流量/L·d ⁻¹	16	混合液回流比/%	300
系统 HRT/h	142	出水回流比/%	30
厌氧名义 HRT/h	60		

表 2 试验系统平均运行参数/mg·L⁻¹

Table 2 Average operation parameters of test system/mg·L⁻¹

阶段	I	II	III	IV	V
进水 COD	1145	1433	1524	968	1599
进水 BOD ₅	68	75	99		
DO	1.6	1.3	1.0	1.8	1.7
缺氧 pH	7.82	7.77	7.88	7.54	7.42
好氧 pH	6.63	6.43	6.53	6.01	6.10
MLSS	5263	6521	2527	3135	2955

表 3 系统平均 NH₄⁺-N 浓度/mg·L⁻¹

Table 3 Average concentrations of ammonia-N/mg·L⁻¹

阶段	原水	厌氧	缺氧	好氧	总去除率/%
I	1129	1174	417	259	77
II	1124	852	200	111	90
III	1016	709	412	112	89
IV	714	520	5.9	2.5	99.6
V	2366	1623	135	70	99.7

试验结果表明, 增加了好氧出水回流的 ANAMMOX A²/O 流程较普通 A²/O 流程在 NH₄⁺-N、TN 去除率均有较大地提高. 其中 TN 去除率从普通 A²/O 的 12.4% 提高到 30% 左右, 基本上进水 TN 浓度越高其去除率也越高, 说明 ANAMMOX A²/O 流程对高浓度废水作用更明显. 因为进水没有充足的易利用的反硝

化碳源,所以脱氮效率的提高不可能由常规反硝化来完成,内源呼吸反硝化也不可能这样大幅度地提高脱氮效率.试验在第 30 天以内曝气池 MLSS 较高,约在 6000~7800mg/L 之间.通过排泥使 MLSS 下降,第 40 天以后就不再排污泥,MLSS 基本稳定在 3000mg/L 左右,所以脱氮效率的增加应主要是 ANAMMOX 作用的结果.

表 4 系统平均 TN 浓度/mg·L⁻¹Table 4 Average concentrations of total nitrogen/mg·L⁻¹

阶段	原水	厌氧	缺氧	好氧	总去除率/%
I	1611	1555	1428	1412	12.4
II	1520	1278	1206	1114	26.7
III	1159	1011	907	838	27.7
IV	1005	914	822	760	24.4
V	2619	2112	1813	1780	32.0

表 5 系统平均 NO₃⁻-N 浓度/mg·L⁻¹Table 5 Average concentrations of NO₃⁻-N/mg·L⁻¹

阶段	原水	厌氧	缺氧	好氧	占 NO _x ⁻ -N 比例/%
I			25.5	56	7
II	0.77	98	633	614	75
III	1.14	132	57	127	15
IV	1.0	141	485	482	81
V	0.09	368	1241	1274	82

表 6 系统平均 NO₂⁻-N 浓度/mg·L⁻¹Table 6 Average concentrations of NO₂⁻-N/mg·L⁻¹

阶段	原水	厌氧	缺氧	好氧	占 NO _x ⁻ -N 比例/%
I			687	800	93
II	0.19	3.0	98	204	25
III	0.19	141	574	734	85
IV	33.0	54	105	113	19
V	0.94	43	304	280	18

值得注意的是,ANAMMOX A²/O 流程的最终好氧出水不仅 NO₂⁻-N 浓度较普通 A²/O 有较大地降低,而且好氧出水 NO₂⁻-N 占 NO_x⁻-N 的比例也有不同程度地降低.与此相反,好氧出水的 NO₃⁻-N 浓度和其占 NO_x⁻-N 的比例均较普通 A²/O 的有所增加,这是由于 NO₂⁻-N 被厌氧氨氧化菌利用,而自由 HNO₂ 对 NO₂⁻-N 的生物氧化抑制减轻所致.

2.2 ANAMMOX 反应速率

通过对进出其中的 NH₄⁺-N 物料平衡分析,可以得出厌氧流化床内 ANAMMOX 反应的速率.厌氧流化床的 NH₄⁺-N 物料平衡方程为:

$$r = \frac{Q}{V}(c_I + Rc_R - (1 + R)c_E)$$

式中, r 为 ANAMMOX 反应速率 [mmol/(L·h)⁻¹]; Q 为渗滤液原水进水流量 (L/h), 16L/d; V 为厌氧流化床有效容积 (L), 为 40L; c_I 为渗滤液原水 NH₄⁺-N 浓度 (mmol/L); c_R 为回流的好氧沉淀池出水浓度 (mmol/L); c_E 为厌氧流化床出水 NH₄⁺-N 浓度 (mmol/L); R 为出水回流比, 为 30%. 根据上式可以计算出厌氧流化床内 ANAMMOX 反应速率, 结果见表 7.

ANAMMOX 反应速率不仅应与 NH₄⁺-N 浓度有关, 还应与 NO₂⁻-N 及 NO₃⁻-N 浓度有关. 对这些因素进行回归分析, 得出如下方程作为反应速率较为合适:

$$r = -3.43E - 5c_{NH}c_{NO_2}c_{NO_3}$$

式中, r 为 ANAMMOX 速率, mmol/(L·h); c_{NH} 、 c_{NO_2} 和 c_{NO_3} 分别为 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 的浓度, mmol/L.

该速率方程的相关系数较高, $R^2 = 0.9323$, 方程可信度较大. 其它几种形式的幂指数型回归方程的相关系数见表 8. 他们的相关系数均没有上式的大, 所以上式可以作为 ANAMMOX 的反应速率方程. 该方程表明, ANAMMOX 的反应速率常数较小, 仅为 $-3.43E - 5$, 但反应的级数较高, 总反应级数为 3, 对 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 的反应级数均为 1. 表明 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 对 ANAMMOX 反应速率有相同的贡献, 反应速率随 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 浓度增加较快地增加. 所以, 提高好氧出水回流比可望提高 ANAMMOX 反应速率. 这和 Graaf 得出的 NO₂⁻ 是最合适的电子供体的结果是不同的^[3]. 可能是由于虽然 NO₂⁻ 是更好的电子供体, 但同时它也是 ANAMMOX 反应的抑制剂^[13].

这里得到的 ANAMMOX 动力学方程是根

据动态试验结果得出的,这方面的研究应继续在批式反应器中进行研究,以期获得更为准确的动力学方程.这里得到的 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 对 ANAMMOX 反应速率有着同等的影响也是很有意义和值得进一步研究的.

表 7 厌氧流化床内 ANAMMOX 反应速率与反应物浓度

Table 7 Calculated reaction rates of ANAMMOX and reactant concentrations in anaerobic fluidized bed

阶段	II	III	IV	V
NH_4^+ -N 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	60.8	50.6	37.1	116
NO_2^- -N 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.21	10.1	3.85	3.07
NO_3^- -N 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	7.00	9.42	10.1	26.3
反应速度/ $\text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$	-0.06	-0.15	-0.04	-0.33

表 8 几种反应速率回归方程及其相关系数

Table 8 The reaction rate equations of ANAMMOX and their correlation coefficients

回归方程	相关系数(R^2)
$r = -0.0117c_{\text{NO}_3}$	0.8482
$r = -0.0001c_{\text{NH}^+}\text{NO}_3$	0.8113
$r = -0.0024c_{\text{NH}}$	0.7496
$r = -0.0215c_{\text{NO}_2}$	0.5263
$r = -0.0025c_{\text{NO}_3}c_{\text{NO}_2}$	0.4222
$r = -0.0005c_{\text{NH}^+}\text{NO}_2$	0.271

3 结论

(1) ANAMMOX A^2/O 流程与普通 A^2/O 流程的 TN 去除率相比,从 12.4% 提高到约 32%.

(2) ANAMMOX A^2/O 流程比普通 A^2/O 流程的最终好氧出水 NO_2^- -N 浓度有较大程度地降低,改善了出水水质.

(3) ANAMMOX 反应速率常数为 $-3.43\text{E}-5\text{L}^2\cdot(\text{mmol}^2\cdot\text{h})^{-1}$,反应速率较慢.但随反应物浓度增加,反应速率增加较快,ANAMMOX 反应速率对 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 均为一级反应,即它们的浓度对 ANAMMOX 反应有同等的影响.有关 ANAMMOX 反应的动力学研

究应进行深入研究.

参考文献:

- 1 Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature[J]. Z. Allg. Mikrobiol., 1977, 17:491~493.
- 2 Mulder A, A A van de Graaf, L A Robertson et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. FEMS Microbiol. Ecol., 1995, 16: 177~184.
- 3 Van de Graaf A A, A Mulder, P de Bruijn et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1995, 16: 1246~1251.
- 4 Van de Graaf A A, P de Bruijn, L A Robertson et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, 142:2187~2196.
- 5 Strous M, Fuerst J, Kramer E et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete[J]. Nature, 1999, 400: 446~449.
- 6 Schmidt Ingo, Bock Eberhard. Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by *Nitrosomonas eutropha* [J]. Arch. Microbiol., 1997, 167:106~111.
- 7 Egli K, Fanger U, Alvarez PJJ et al. Enrichment and characterization of Anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate. Arch Microbiol., 2001, 175(3):198~207.
- 8 Schmid M, Twachmann U, Klein M et al. Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of catalyzing anaerobic ammonium oxidation. System Appl. Microbiol., 2000, 23:93~106.
- 9 赵宗升, 刘鸿亮, 李炳伟等. 高浓度氨氮渗滤液高效脱氮途径[J]. 中国给水排水, 2001, 17(5):24~28.
- 10 赵宗升, 刘鸿亮, 袁光钰等. 垃圾渗滤液处理的 A^2/O 与混凝沉淀工艺试验研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(11):13~16.
- 11 赵宗升, 李炳伟, 刘鸿亮. 高氨氮渗滤液处理的好氧反硝化工艺研究[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5):412~415.
- 12 赵宗升. 垃圾填埋场渗滤液水质与处理技术研究[D]. 北京:清华大学环境科学与工程系, 2001. 60~128.
- 13 Schalk J, H Oustad, G Kuenen et al. The anaerobic oxidation of hydrazine: a novel reaction in microbial nitrogen metabolism. FEMS Microbiol. Lett., 1998, 158:61~67.