

低 C/N 高氨氮消化污泥脱水液部分亚硝化研究

张树军^{1,2}, 马富国², 曹相生^{2*}, 甘一萍¹, 孟雪征², 周军¹, 王洪臣¹, 彭永臻²

(1. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100038; 2. 北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 采用缺氧滤床+ 好氧悬浮填料生物膜工艺, 在常温(15~ 29℃)、高溶解氧(6~ 9 mg/L) 条件下, 于好氧反应器中实现和维持了脱水液部分亚硝化. 结果表明, 通过综合调控进水氨氮负荷(ALR)、进水碱度/氨氮、水力停留时间, 可以调节出水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$. 当进水氨氮平均为 315.80 mg/L、平均进水 ALR 为 0.43 kg/(m³·d)、进水碱度/氨氮为 5.25 时, 出水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 为 1.25 左右, 为后续 ANAMMOX 工艺创造了进水基质条件. 同时将好氧区游离氨(FA)控制在 1.0~ 10.3 mg/L, 实现了亚硝酸盐氮累积率 70%~ 80% 的部分亚硝化. 综合分析表明, 通过动态调控维持反应器内适宜的 FA 浓度是实现部分亚硝化的主要影响因素. 本研究开发了一种适合消化污泥脱水液水质特点的新型部分亚硝化技术.

关键词: 污泥脱水液; 部分亚硝化; 悬浮填料; 厌氧氨氧化; FA

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-1695-06

Partial Nitrification of Digested Sludge Liquor with Low C/N and High concentration Ammonia

ZHANG Shu-jun^{1,2}, MA Fu-guo², CAO Xiang-sheng², GAN Yi-ping¹, MENG Xue-zheng², ZHOU Jun¹, WANG Hong-chen¹, PENG Yong-zhen²

(1. Beijing Drainage Group Company Limited, Beijing 100038, China; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The experimental system consisted of anoxic filter and aerobic suspended carrier biofilm reactor. The partial nitrification was achieved and maintained stably in the aerobic reactor under normal temperature(15~ 29℃) and high DO(6~ 9 mg/L). The nitrification with 70%~ 80% nitrite accumulation efficiency was obtained when FA concentration was in the range of 1.0~ 10.3 mg/L by controlling influent ammonia loading rate(ALR), ratio of alkalinity and ammonia and HRT in the aerobic reactor. The effluent nitrite/ammonia ratio was about 1.25 when the average influent ammonia, influent ALR and influent ratio of alkalinity and ammonia were 315.80 mg/L, 0.43 kg/(m³·d) and 5.25, respectively. So the effluent of partial nitrification process provided the influent substrate demand for the following ANAMMOX process. The integrative analysis indicated that the proper FA concentration was the main factor achieving the partial nitrification. The study developed a novel partial nitrification technology adapt to water characteristics of digested sludge liquor.

Key words: sludge liquor; partial nitrification; suspended carrier; ANAMMOX; FA

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 是 Mulder 等^[1] 在 20 世纪 90 年代开发出的一种新的氨氧化途径, 是指在缺氧条件下, 厌氧氨氧化菌以 NO_2^- -N 为电子受体, 将 NH_4^+-N 直接氧化为氮气的过程^[2], 这是目前已知的最简捷和最经济的生物脱氮途径^[2,3]. Jetten 等^[4] 在 1998 年研究发现能进行厌氧氨氧化反应的微生物是自养菌, 这就意味着 NO_2^- -N 可以在无有机碳源的条件下转化为氮气. 厌氧氨氧化菌的最大比生长速率为 0.06 d⁻¹, 倍增时间长达 11 d. 由于厌氧氨氧化的顺利进行需要 NO_2^- -N 作为电子受体, 而 NO_2^- -N 必须通过合理的工艺设计和生物转化来实现处理系统的自给. 因此需要在厌氧氨氧化工艺前置 1 个部分亚硝化工艺, 即将废水中的 NH_4^+-N 首先在好氧反应器中部分(约

50%) 转化为 NO_2^- -N, 随后废水中的 NH_4^+-N 和生成的 NO_2^- -N 在后续的反应器中进行厌氧氨氧化, 达到高效脱氮目的. 因此, 部分亚硝化工艺成为 ANAMMOX 工艺最理想的前处理工艺, 它不但将硝化过程稳定地控制在亚硝化阶段, 而且调节出水中 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的比例满足 ANAMMOX 反应的要求.

近年来的研究发现了一些能抑制亚硝酸盐氮氧化菌增殖或活性, 从而造成氨氧化菌在硝化系统中占优势的因素包括: 高 pH 值^[5]、高 FA 浓度^[6]、高温(> 25℃)^[7]、低 DO 浓度^[8] 以及投加硝化反应选择性

收稿日期: 2008-07-21; 修订日期: 2008-09-27

基金项目: “十一·五” 国家科技支撑计划重点项目(2006BAC19B01); 北京市科技计划项目

作者简介: 张树军(1970~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为污水生物处理技术及理论, E-mail: lxsj@tom.com

* 通讯联系人, E-mail: cao0531@bjut.edu.cn

化学抑制剂等. 然而大部分研究基于间歇流, 所处理水质大部分是人工配水, 对采用连续流生物膜工艺处理实际废水, 尤其针对消化污泥脱水液的研究鲜见报道. 因此对连续流工艺部分亚硝化的研究具有重要意义. 本研究采用“缺氧滤床+ 好氧悬浮填料生物膜工艺”, 在常温(15~29℃)、高DO(6~9 mg/L)条件下, 实现了消化污泥脱水液的部分亚硝化, 进而为ANAMMOX工艺提供合适的进水基质条件.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验所用反应器由有机玻璃制作(如图1). 好氧反应器有效容积为54 L, 平均分为9个格室, 每个格室均设为取样点, 依次标记为好1~好9; 缺氧反应器为柱状结构($\phi = 8\text{ cm}$, $H = 190\text{ cm}$), 有效容积9.5 L; 二沉池采用竖流式. 试验进水、回流污泥和硝化液回流采用蠕动泵控制, 试验温度为15~29℃. 反应器出水回流比为50%~100%, 污泥回流比为50%, 通过调节空气泵阀门开启度控制好氧区DO浓度, 曝气采用穿孔曝气管. 悬浮填料采用软性海绵做填料($L \times B \times H = 1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$), 好氧反应器悬浮填料填充率为40%, 缺氧反应器填充率为90%.

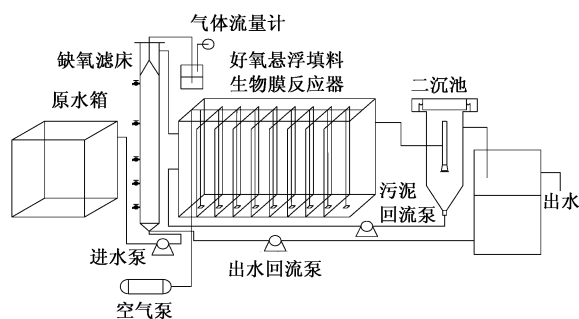


图1 缺氧滤床+好氧悬浮填料生物膜工艺系统流程

Fig. 1 Flow diagram of anoxic filter and aerobic suspended carrier biofilm reactor

本试验分3个工况进行, 第1工况进水ALR为 $0.12\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 出水回流比为100%, 处理流量 $Q = 20\text{ L/d}$; 第2工况进水ALR为 $0.23\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 出水回流比为50%, 处理流量 $Q = 40\text{ L/d}$; 第3工况进水ALR为 $0.41\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 出水回流比为50%, 处理流量 $Q = 60\text{ L/d}$.

1.2 试验用水及水质

试验用水取自北京高碑店污水处理厂污泥脱水液, COD 100~300 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 200~600 mg/L, 碱度

(以 CaCO_3 计) 1000~1800 mg/L, pH值为7.0~7.8. 为了便于将研究应用于实际工程不对污泥脱水液采取任何处理, 接种污泥取自北京高碑店污水处理厂全程硝化污泥.

1.3 分析项目及方法

水样分析项目中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用麝香草酚分光光度法; DO和温度采用WTW inoLab Stirrox G多功能溶解氧在线测定仪; pH采用OAKLON Waterproof pHTestr 10BNC型pH测定仪; 碱度、MLSS和SVI均按照文献[9]的方法测定.

2 结果与讨论

2.1 不同工况下出水亚硝氮、硝氮、亚硝酸盐氮累积率的变化

实现亚硝化的关键在于抑制亚硝酸盐氮氧化菌的增长, 从而导致亚硝酸盐氮在硝化过程中得到稳定的积累. 但是, 由于氨氧化菌与亚硝酸盐氧化菌的协同增殖方式, 排除亚硝酸盐氧化菌的增殖比较困难, 只能通过混合系统中氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌之间数量或活性的不平衡实现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累, 图2给出了不同工况下出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及亚硝酸盐氮累积情况.

如图2所示, I、II、III分别代表第1工况、第2工况和第3工况. 由于接种的是全程硝化污泥, 亚硝酸盐氧化菌的活性较高, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在亚硝酸盐氧化菌的作用下几乎全部被转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$. 第20 d出水硝氮高达189 mg/L, 随着反应系统FA对亚硝酸盐氧化菌的抑制作用, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 逐渐降低, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和亚硝酸盐氮累积率逐渐升高. 第32 d实现亚硝化, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为95.5 mg/L, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为96.4 mg/L. 第2工况增大进水ALR后, 亚硝酸盐氮累积率平均在70%左右, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均在43 mg/L左右, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 平均在101 mg/L左右. 第3工况继续增大进水ALR, 亚硝酸盐氮累积率、出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 几乎恒定. 为了获得稳定的亚硝化和较高的亚硝酸盐氮累积率, 详细分析了温度、DO、FA、pH值, 以获取实现和维持亚硝化的主要影响因素.

2.2 亚硝化影响因素分析

2.2.1 温度对亚硝化的影响

Balmelle等^[10]认为, 在10~20℃条件下硝化菌属活性大, 无论FA浓度多大, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累都很低, 此条件下温度对硝化菌活性的影响比FA对其

抑制作用大. 当温度为 20~ 25℃ 时, 硝化反应速率低于亚硝化反应速率. 当温度超过 25℃ 时, FA 对硝化菌的抑制作用大于温度的作用, 可能因 FA 的抑制作用导致 NO_2^- -N 的累积. 此外, 由 SHARON 工艺可知, 氨氧化菌成为优势菌种的温度范围是 30~ 36℃^[7]. 高景峰^[11] 在通过 SBR 处理啤酒废水的试验

中发现, 28℃ 是实现短程硝化反硝化的最低临界温度, 系统长期在常温 (19.5~ 23.5℃) 下运行, 硝化类型转变为硝酸型硝化. 本试验在常温 (15~ 29℃) 下进行, 没有对温度进行人为控制, 因此温度不是本试验形成亚硝化的主要影响因素.

2.2.2 DO 对亚硝化的影响

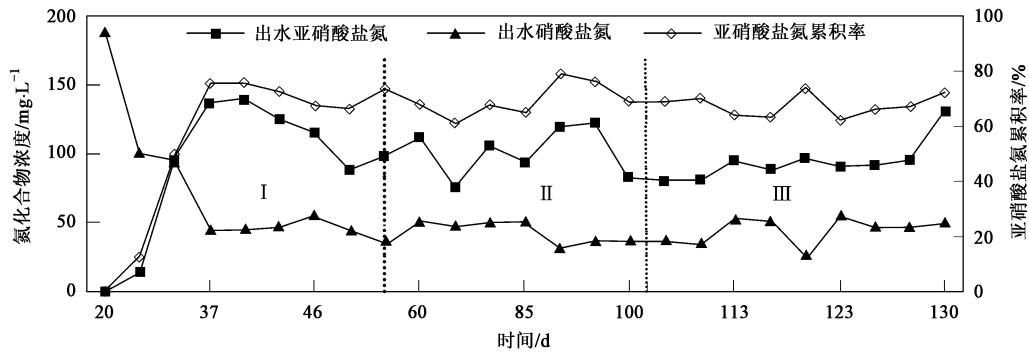


图 2 不同工况下出水亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮累积率的变化情况
Fig. 2 Variation of effluent nitrite, nitrate and nitrite accumulation at different phase

DO 是控制亚硝酸盐累积的关键因素之一, 太高会使亚硝氮被氧化至硝氮, 太低会影响氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的活性进而影响硝化. Hanaki 等^[12] 研究表明, 低 DO 下氨氧化菌增值速率加快, 且低 DO 下对亚硝酸盐氧化菌的活性有明显抑制作用, 因此低 DO 有利于 NO_2^- -N 的累积; Laanbroek 的研究进一步证明, 低 DO 下亚硝酸盐的累积, 是由于氨氧化菌对 DO 的亲合力较亚硝酸盐氧化菌强; 一般认为最佳 DO 浓度为 1.0~ 1.5 mg/L. 本试验好氧反应区的 DO 在 6~ 9 mg/L, 在此 DO 条件下, 氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌均具有较高的活性, 故由此可知, 本试验中实现亚硝化的主要因素也不是 DO. 但是由于本试验采用的是悬浮填料, 生物膜内部可能存在局部缺氧, 关于 DO 的影响有待于进一步研究.

2.2.3 FA 与 pH 值对亚硝化的影响

图 3 给出了在好氧区沿水流方向各个格室 FA、 NO_2^- -N、pH 值和 NH_4^+ -N 的变化关系. 水中氨氮以分子态和离子态 2 种形式存在, FA 的浓度^[13] 按式 (1) 计算:

$$\text{FA}(\text{mg/L}) = \frac{17}{14} \times \frac{[\text{NH}_4^+\text{-N}] \times 10^{\text{pH}}}{K_b/K_w + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中, K_b 为氨的离解常数; K_w 为水的离解常数; $K_b/K_w = e^{6.344/(273+t)}$; t 为摄氏温度. 从上式可见 FA 是 pH 值、温度和 NH_4^+ -N 的函数, pH 值、温度和 NH_4^+ -N 浓度越高, FA 的浓度就越高.

图 3 显示沿水流方向随着硝化的进行 NH_4^+ -N 和 pH 值逐渐降低, 由公式 (1) 可知, FA 逐渐降低. Anthonisen 等^[14] 认为, FA 对亚硝酸盐氧化菌的抑制

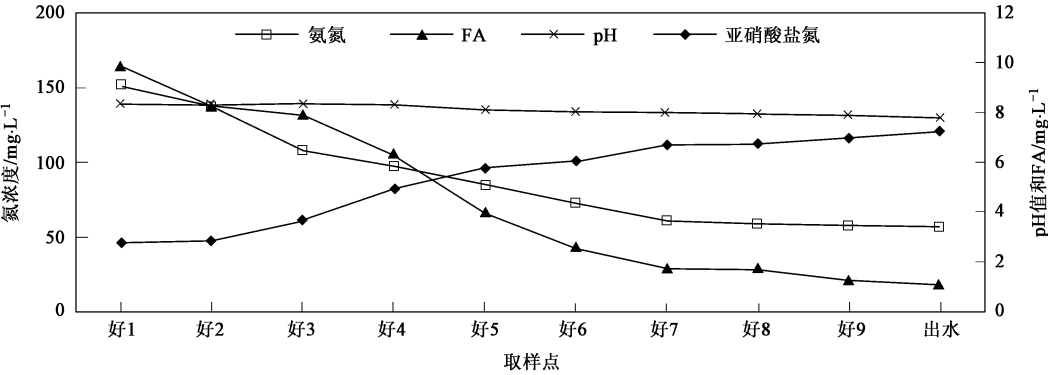


图 3 硝化过程中氨氮、FA、pH、亚硝酸盐氮浓度的变化
Fig. 3 Variation of ammonia, FA and nitrite in the reactor

范围为 0.1~1.0 mg/L, 氨氧化菌的抑制浓度在 10 mg/L 以上. 由图 3 可知, 好氧第 1 格室氨氮和 pH 值最大, 故 FA 最大, 最大时在 10 mg/L 左右; 第 9 格室 NH_4^+-N 和 pH 值最小, FA 也最小, 最小时在 1 mg/L 左右, 故由 Anthonisen 选择性抑制学说可知, 此 FA 浓度范围均在抑制亚硝酸盐氧化菌的阈值范围内.

pH 值是亚硝化反应的一个重要影响因素, 在一个硝化和反硝化循环中, pH 值的变化常在一个单位左右, 因此其对脱氮过程的影响不容忽视. pH 值对亚硝化反应的影响有两方面: 一方面是氨氧化菌生长要求有合适的 pH 环境; 另一方面是 pH 值对 FA 有很大影响. 由图 3 可知, 好氧区的 NH_4^+-N 浓度在 77~200 mg/L 之间, pH 值在 7.5~8.5 之间. 在上述 NH_4^+-N 浓度条件下, 正是由于较高的 pH 值维持好氧区较高的 FA 浓度, 进而抑制亚硝酸盐氧化菌的活性, 有利于实现较高的亚硝酸盐氮累积率. Balmelle 等^[10] 认为, 适合于氨氧化菌生长的最佳 pH 值为 8.5 左右; 有研究者认为^[15-17], pH 值在 7~8.3 之间时, 对于亚硝化是适合的. 本试验采用实际污泥脱水液, 原水 pH 值基本维持在 7.0~7.7 之间. 由图 3 可知: 在整个硝化过程中, 好氧区 pH 值均在 7.5~8.5 之间, 在适宜氨氧化菌生长所需的 pH 值范围内, 有利于氨氧化菌的生长.

图 4 给出了好氧第 1 格室 FA、好氧区平均温度、平均 DO 及亚硝酸盐氮累积率之间的变化关系. 可以看出, 好氧第 1 格室 FA 值在 2.3~10.3 mg/L,

随着硝化反应的进行 NH_4^+-N 浓度降低, pH 值下降. 由公式 (1) 可知系统内 FA 值逐渐降低. 然而由前边分析可知, 好氧反应器中最小 FA 值也在 1 mg/L 左右, 在亚硝酸盐氧化菌的抑制范围内. 由图 4 可知, 在第 50 d 和第 60 d 好氧第 1 格室的 FA 分别为 2.3 mg/L 和 2.5 mg/L, 当后边格室的 FA 值在 1 mg/L 左右时, 其出水亚硝酸盐氮累积率仍在 70% 左右, 并且沿水流方向 NO_2^--N 浓度逐渐升高. 随着好氧第 1 格室 FA 值的升高, 出水亚硝氮累积率逐渐升高, 升高幅度不大, 这可能是因为: 由于碱度不足硝化提前结束, 但没有及时停止曝气, 导致 NO_2^--N 被氧化, 亚硝酸盐氮累积率难以提高. 由以上分析可知, 合理控制 HRT, 防止过曝气是本系统形成亚硝化的必要条件.

FA 对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌均有抑制作用. 魏琛等^[18] 研究了 FA 对稳定生物亚硝化过程的影响, 认为实现亚硝化过程, 将 FA 浓度维持在 7~10 mg/L 左右是合适的. FA 是氨氧化菌的真正基质^[19], 由 Monod 反应动力学可知, 当基质浓度较高时, 反应速率也较高. 因此在不抑制氨氧化菌活性的范围内, 应尽可能提高游离氨质量浓度, 以实现高效的亚硝酸盐氮累积率. 因此本试验在第 100 d 运行第 3 工况, 增大进水氨氮负荷, 提高系统内 FA 浓度, 以实现高效稳定的亚硝化. 由以上分析可知, 在高 DO (6~9 mg/L)、常温 (15~29℃) 条件下, 通过维持反应系统中适宜的 FA 浓度, 实现了高效稳定的亚硝化, 故 FA 是本试验形成和维持亚硝化的主要因素.

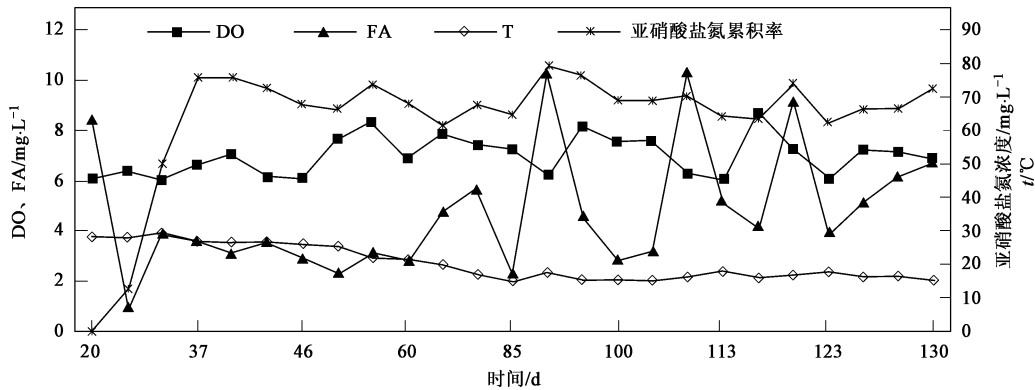


图 4 好氧反应器第 1 格室 FA、好氧反应器 DO、温度及亚硝酸盐氮累积率的变化

Fig. 4 Variation of FA in the first chamber of the aerobic reactor DO temperature and nitrite accumulation efficiency in the aerobic reactor

2.3 反应系统中 NH_4^+-N 、pH 值、碱度之间的变化规律

图 5 给出了稳定运行时反应器内 NH_4^+-N 、碱度、pH 值之间的变化规律. 原水碱度平均在 1 400 mg/L 左右, NH_4^+-N 平均在 400 mg/L 左右. 由于 1 g NH_4^+-N 完全硝化需要消耗 7.14 g 碱度 (以 CaCO_3 计), 故完

全硝化碱度不足. 随着硝化的不断进行 NH_4^+-N 浓度和碱度不断降低. 碱度在缺氧区下降主要是因为: 由于碳源不足, 在缺氧区反硝化产生的碱度很少, 关键是出水回流稀释作用. 随着硝化的进行 pH 值不断降低, 从图 5 可以看出: 在缺氧区 pH 值升高, 是由于反硝化和出水回流稀释造成的. 好氧第 1 格室的 pH 值

升高是因为: 二沉池污泥回流及曝气将水中 CO_2 吹脱造成的. 在整个好氧区 pH 值在 7.5~ 8.5 之间, 大于进水 pH 值(7.4 左右), 这主要是因为: 异养微生物对有机底物分解代谢和合成代谢的结果都要形成 CO_2 , CO_2 溶解在水中导致 pH 值下降, 但是曝气不断地将产生的 CO_2 吹脱, 这就引起了出水 pH 值高于

进水.

由以上分析可知, 脱水液是碱度不足、高氨氮废水, 要完全硝化碱度不足, 故本工艺实现部分亚硝化后, 大大减小了对碱度的需求, 因此本工艺是适合此类水质的新型部分亚硝化工艺.

2.4 部分亚硝化的试验效果及分析

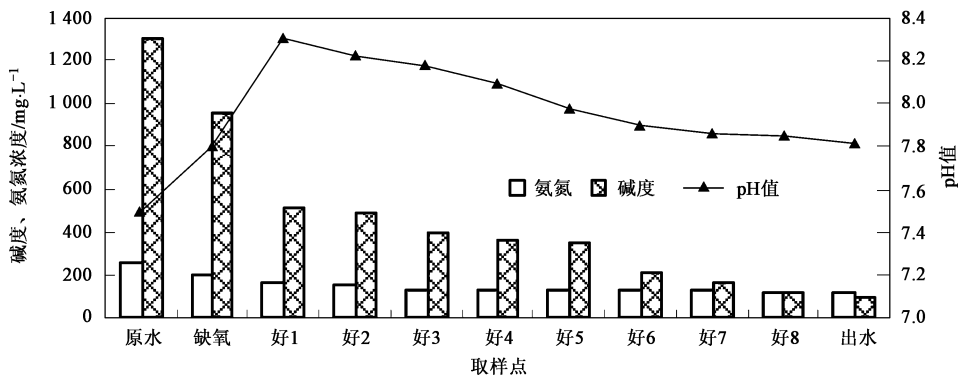


图 5 氨氮、碱度和 pH 值在系统中的变化

Fig. 5 Variation of ammonia, alkalinity and pH in the system

图 6 给出了亚硝化过程中氮素物质的转换及亚硝酸盐氮累积率的变化. 从第 37~ 46 d, 平均进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 237.5 mg/L, 平均进水 ALR 为 0.11 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 平均进水碱度为 1401.3 mg/L, 进水碱度/氨氮为 5.9, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 平均为 129.3 mg/L, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均为 47.6 mg/L, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 2.72, 其比例严重失调, 偏离了文献报道的比值(1.32: 1)^[4]. 为了减小出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的比例, 提高进水 ALR. 故从第 53 d 开始运行第 2 工况, 将进水 ALR 增大 1 倍, 从图 6 可以看出, 增大进水 ALR 后, 第 54 d 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和氨氮分别为 98.5 mg/L 和 92.2 mg/L, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 1.07. 第 67 d 碱度升高, 在 1800 mg/L 左右, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 4.7 mg/L, 可见在碱度充足的情况下具有良好的硝化效果. 从第 85d

到第 100 d 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在 191.1~ 260.4 mg/L 之间, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在 81.7~ 122.2 mg/L 之间, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在 35.9~ 58.1 mg/L 之间, $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 比例平均为 2.36. 为了提高出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度, 使出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 比例尽可能满足 ANAMMOX 进水比例要求, 从第 100 d 开始运行第 3 工况, 将进水 ALR 提高为第 2 工况的 2 倍. 提高进水 ALR 后, 从第 108 d~ 130 d 平均出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 76.8 mg/L, 平均出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为 96.24 mg/L, 平均出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 1.25, 平均进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 315.8 mg/L, 平均碱度为 1658.31 mg/L, 进水碱度/氨氮为 5.25. 由图 6 可知, 整个试验过程中亚硝酸盐氮累积率基本维持在 70%~ 80% 之间. 这可能是因为: ①本试验采用的是悬浮填料生物膜工艺, 氨化菌和亚硝酸盐氧化菌共同存在于系统

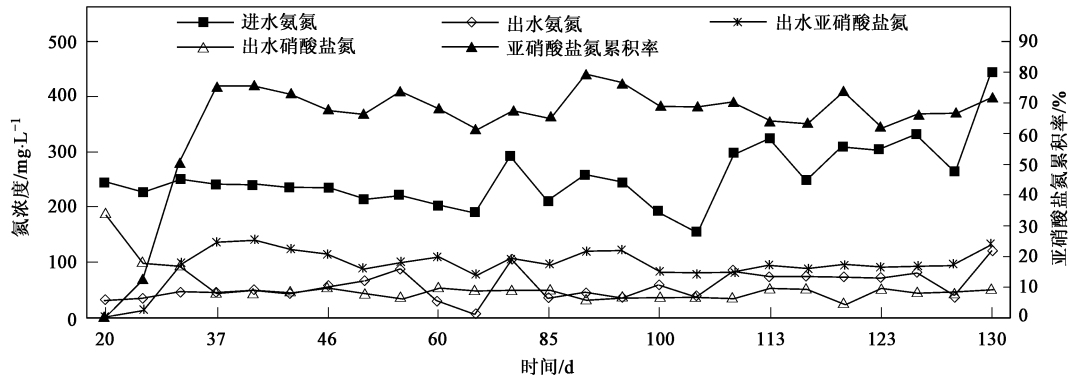


图 6 部分亚硝化反应器中氮素物质的转换及亚硝酸盐氮累积率的变化

Fig. 6 Conversation of nitrogen compounds and nitrite accumulation efficiency in the partial nitrification reactor

中,由于碱度不足,硝化可能在前几个格室提前结束,但是没有及时停止后边几个格室的曝气,即没有及时缩短水力停留时间,导致 NO_2^- -N被氧化;②在生物膜深处可能存在亚硝酸盐氧化菌,而其微环境中FA不足以抑制亚硝酸盐氧化菌。

由以上分析可知,通过综合调控进水ALR、进水碱度/氨氮和HRT,可以调节出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的比例。当进水 NH_4^+ -N平均为315.8 mg/L,平均进水ALR为0.43 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),进水碱度/氨氮为5.25时,出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为1.25左右,基本达到ANAMMOX进水要求。

2.5 部分亚硝化出水的适用性验证

将部分亚硝化反应器出水2 L转移至2 L的细口瓶中,并向其加入已经培养好的处理污泥脱水液的厌氧氨氧化污泥和磁力搅拌子,然后将细口瓶用带有空气管的塞子封住,置于磁力加热搅拌器上反应数小时,温度控制在30℃左右,通气管先通过NaOH碱液,观察气泡的产生,然后将气体通过气体采样袋进行收集,通过气相色谱进行分析。试验发现,置于碱液瓶中的通气管不断有气泡产生(经气相色谱分析99.9%为 N_2)。同时通过化验分析得知,该过程始末细口瓶中有大量的 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N以1:1.2的比例被迅速消耗, NO_3^- -N浓度升高,同时伴有pH值升高现象,与ANAMMOX工艺的试验现象一致。由以上分析可知,本试验部分亚硝化反应器出水是完全可以作为ANAMMOX反应器进水的。

3 结论

(1) 本试验在高溶解氧(6~9 mg/L)、常温(15~29℃)、长SRT条件下,利用特定抑制因子FA对亚硝酸盐氧化菌的抑制作用,从而使氨氧化菌在数量或活性上占优势,成功地在缺氧滤床+好氧悬浮填料生物膜连续流工艺中实现了部分亚硝化。

(2) 污泥脱水液是低碳氮比、碱度不足、高氨氮废水,故实现部分亚硝化,不仅可以避免完全硝化碱度不足问题,减少反硝化所需碳源,并可与ANAMMOX工艺组合实现自养脱氮,达到较高的脱氮效率,所以该部分亚硝化工艺是适合污泥脱水液水质特点的新型脱氮技术。

(3) 在整个硝化过程中FA浓度在1.0~10.3 mg/L,均在抑制硝酸菌活性的阈值范围内,长期维持FA的选择性抑制作用,从而获得稳定的亚硝化,亚硝氮积累率可达80%左右。

(4) 通过综合调控进水ALR、进水碱度/氨氮和好氧段水力停留时间,可以调节出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的比率,当进水 NH_4^+ -N平均为315.8 mg/L,平均进水ALR为0.43 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),进水碱度/氨氮为5.25时,出水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为1.25左右,从而为ANAMMOX工艺创造了进水条件,较好的实现了匹配ANAMMOX工艺的部分亚硝化。

参考文献:

- [1] Mulder A, Van Graaf A A, Robertson L A, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. *Fems Microbiol Ecol*, 1995, **16**(3): 177-184.
- [2] Strous M, 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**(5): 589-596.
- [3] Van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology*, 1996, **142**(8): 2187-2196.
- [4] Jetten M S M, Strous M, Van de Pas Schonen K T, *et al.* The anaerobic oxidation of ammonium[J]. *FEMS Microbiol Rev*, 1998, **22**(5): 421-437.
- [5] Villaverde S, Garcia Encina P A, Fdz Polanco F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters[J]. *Wat Res*, 1997, **31**(5): 1180-1186.
- [6] Sumacz Gorska J, Cichon A, Miksch K. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter a nitrification and denitrification[J]. *Wat Sci Tech*, 1997, **36**(10): 73-78.
- [7] Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, *et al.* The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonia rich waste water[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, **37**(9): 135-142.
- [8] Munch E V, Lant P, Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench scale sequencing batch reactors[J]. *Wat Res*, 1996, **30**(2): 277-284.
- [9] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 246-286.
- [10] Balmelle B, Nguyen M, Capdeville B, *et al.* Study of factors controlling nitrite build up in biological processes for water nitrification[J]. *Wat Sci Tech*, 1992, **26**(5-6): 1017-1025.
- [11] 高景峰. SBR法去除有机物和脱氮除磷在线模糊控制的基础研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001. 193-194.
- [12] Hanaki K, Wantawin C, Ohgaki S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended growth reactor[J]. *Wat Res*, 1990, **24**(3): 297-302.
- [13] Hagopian D S, Riley J G. A closer look at the bacteriology of nitrification[J]. *Aquacultural Engineering*, 1998, **18**(4): 223-244.
- [14] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *J Water Pollut Control Fed*, 1976, **48**(5): 835-852.
- [15] 徐冬梅, 聂梅生, 金承基. 亚硝酸盐型硝化的试验研究[J]. 给水排水, 1999, **25**(7): 37-39.
- [16] 陈际达, 陈志胜, 张光辉, 等. 含氮废水亚硝化型硝化的研究[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2000, **23**(3): 74-76.
- [17] 左剑恶, 杨洋, 蒙爱红. 高氨氮浓度下的亚硝化过程及其影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2003, **25**(6): 332-335.
- [18] 魏琛, 罗国源. 游离氨对稳定生物亚硝化的影响分析[J]. 重庆环境科学, 2003, **25**(12): 50-52.
- [19] Wang J L, Yang N. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions[J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(10): 1223-1229.