

亚硝化反应器的启动及控制因子研究

张杰¹, 李冬^{1,2}, 杜贺², 郝卫东², 陶晓晓², 李占²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090;

2. 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, lidong2006@bjut.edu.cn)

摘要: 为探究亚硝化反应器的启动, 在常温条件下, 经 190 d 运行, 对温度、pH、游离氨 (FA) 和溶解氧进行了监测. 在 SBR 运行方式下, 在进水中投加铵盐, 使氨氮质量浓度达 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶解氧为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在连续流运行方式下停止投加铵盐, 维持溶解氧为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果表明, 高氨氮进水氨氧化菌 (AOB) 可以得到强化增殖, 亚硝酸盐迅速积累; 连续流低氨氮进水仍可实现亚硝酸的稳定积累, 但当溶解氧质量浓度 $> 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硝酸化现象严重, 而恢复低溶解氧一段时间后, 亚硝酸盐又得到重新积累; 氨氧化菌虽对温度敏感, 但升温后硝化性能立即恢复. 高氨氮可加快亚硝化反应器的启动, 而低溶解氧却是维持亚硝酸盐积累的控制因子.

关键词: 城市生活污水; 活性污泥连续流; 亚硝酸积累; 低溶解氧; 常温

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0864-05

Startup and controlling factors for the nitritation reactor

ZHANG Jie¹, LI Dong^{1,2}, DU He², HAO Wei-dong², TAO Xiao-xiao², LI Zhan²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China, lidong2006@bjut.edu.cn)

Abstract: Temperature, pH, free ammonia (FA) and dissolved oxygen (DO) were monitored to study the start-up of nitritation reactor at room temperature during 150 d. First, in the SBR operation mode, ammonium salt was added in the influent to make ammonia concentration reach $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and DO reach $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Then in the continuous stream mode, DO was maintained stable at $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and ammonium salt was not added. The result shows that the proliferation of AOB can be enhanced in high concentration ammonia water, so nitrite can be accumulated rapidly. In the continuous low concentration ammonia influent reactor, accumulation of nitritation can be achieved when DO is $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and it turns to be full nitrification under $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, but nitritation can be accumulated again after DO is resumed. The resistant mutation of ammonia oxidizer is poor with temperature decrease, but the nitrification performance can be recovered immediately after temperature rise. The start-up of nitritation reactor can be started rapidly under high ammonia, and low DO is the major factor for accumulation of nitritation.

Key words: municipal wastewater; continuous flow activated sludge; nitrite accumulation; low DO; room temperature

厌氧氨氧化是指在厌氧条件下, Anammox 细

菌将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 作为电子供体, 以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 作为电子受体的脱氮过程, 此过程无需分子态氧和有机物的参与, 所以这种生物脱氮技术从理论上突破了传统硝化反硝化工艺的束缚, 解决了后者在经济、效率、环境二次污染上存在的诸多问题^[1-3]. 但是, 厌氧氨氧化技术的应用却一直局限于高温、高氨氮的工业废水处理^[4-10], 在常温低氨氮城市生活污水脱氮技术领域尚未涉足. 其根本原因在

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878003); 北京市自然科学基金资助项目(8092006); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金(08UWQA08); 国家科技重大专项-水专项(2008ZX07208-003-003)(2008ZX07420-004-BJUT001)(2008ZX07208-005-003).

作者简介: 张杰(1938—), 男, 教授, 中国工程院院士.

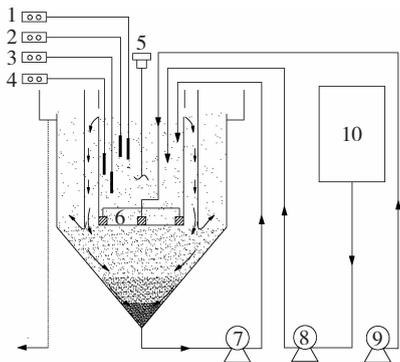
于厌氧氨氧化反应所需要的稳定亚硝化问题一直没有解决。

本试验采用活性污泥连续流形式进行常温低氨氮城市生活污水的亚硝化实验研究,以期城市生活污水的厌氧氨氧化提供技术支持。

1 试验

1.1 试验装置

试验采用由有机玻璃制成的合建式反应器,将曝气区与沉淀区合建于一个反应器之中,如图1所示。其中,反应器总体积136 L,曝气池有效体积30 L,沉淀区106 L。在距曝气池外围5 cm处设圆柱形挡板,以增加沉淀区泥水混合物的絮凝接触机率,从而加速沉淀,利于泥水分离;曝气采用可调曝气泵控制,连接4个微孔粘砂曝气头,均匀置于曝气区底部;在曝气池内安装搅拌器进行搅拌,以弥补曝气混合作用的不足;试验进水、污泥回流均采用蠕动泵控制。试验在室温(15~25℃)下进行,污泥浓度为500~1 000 mg·L⁻¹,SRT控制在30 d左右,通过调节曝气量大小控制反应区DO浓度,并设置DO、ORP、pH在线监测仪。



1—在线 pH 测定仪;2—在线 DO 测定仪;3—在线 ORP 测定仪;4—在线电导测定仪;5—搅拌器;6—曝气头;7—回泥泵;8—进水泵;9.曝气泵;10—原水箱。

图1 试验装置图

1.2 试验用水

试验用水采用某大学家属区生活污水经A/O除磷工艺处理后的二级出水,主要水质指标为: $\rho_{\text{NH}_4^+-\text{N}} = 60 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho_{\text{NO}_3^- - \text{N}} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho_{\text{NO}_2^- - \text{N}} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD为30~170 mg·L⁻¹, $\rho_{\text{P}} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,碱度为400~500 mg·L⁻¹,温度为14~26℃,pH=7.8~8.1。

1.3 实验与分析检测方法

NH₄⁺-N采用纳氏试剂光度法;NO₂⁻-N采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法;NO₃⁻-N采用麝香草酚分光光度法;MLSS、MLVSS、SV和SVI

均按国家环保局发布的标准方法测定^[11];采用先进的在线监测设备采集实时参数(DO和温度采用EUTECH DO2000PPG多功能溶解氧在线测定仪;pH采用WTW pH296型在线测测定仪;OPR采用WTW ORP296型在线测定仪)。

2 结果与讨论

2.1 亚硝化反应器接种诱导期

本阶段大约进行了50 d。反应器接种来自卡鲁赛尔氧化沟的硝化污泥和来自Cannon工艺脱落的生物膜,溶解氧控制在0.2 mg·L⁻¹以下,接种5 d后进出水三氮质量浓度变化如图2所示。初期由于污泥回流不良,造成混合液悬浮固体质量浓度不足300 mg·L⁻¹,该条件下,氨氮转化率极低,至第8 d转化率不足10%。后采取措施,在泥区加设了循环泵,定期扰动,保持了污泥回流通畅,反应区混合液污泥质量浓度渐渐升为500 mg·L⁻¹。在反应器内由于接种了硝化污泥和Cannon工艺生物膜,故反应器内存活着亚硝化菌、硝化菌和厌氧氨氧化菌,也有少许反硝化菌。在曝气恒定低氧条件下运行,实际上继承了Cannon工艺的生化反应,表现其进出水总氮有大量损失。到第21 d进水总氮为84 mg·L⁻¹,出水总氮21 mg·L⁻¹,总氮损失了63 mg·L⁻¹。这其中反硝化贡献是很小的,正是因为:1)低氧条件下硝化率低;2)生活污水二级处理水多为难降解有机物。从而反证了亚硝化菌、厌氧氨氧化菌联合的亚硝化-厌氧氨氧化之生化反应占据了主导地位。随着时间的推移,Cannon功能在逐渐减弱和消失,硝化菌群正在适应新的生态环境,但未见明显效果。

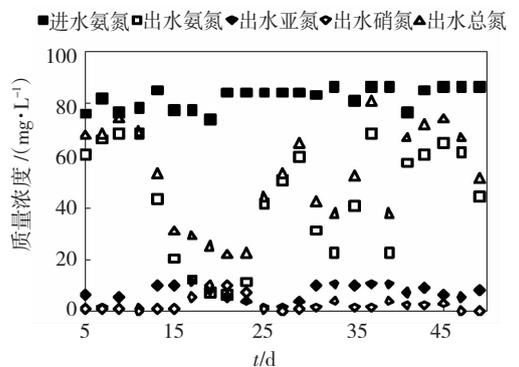


图2 第一阶段反应器运行结果

2.2 低氧、高氨氮亚硝化菌强化培养期

本阶段运行了10 d。因反应器故障此阶段采取SBR方式培养活性污泥,从第53 d运行至第63 d,在高氨氮、低溶解氧下培养污泥,污泥质量浓度为1 000 mg·L⁻¹,保持进水氨氮总质量浓度

200 mg · L⁻¹ 左右,并提供足够的碱度,依据 pH 值变化情况采取不同运行周期对 SBR 反应器进行控制,10 d 后亚硝酸盐积累量显著提高,亚硝化率达 87.5%. 分析此阶段亚硝化迅速积累的原因可能是游离氨(FA)对亚硝酸氧化菌抑制作用^[12],此外,由于采用 SBR 的运行方式,可以将 DO、pH 值作为实时控制参数,防止过量曝气,也避免了向全程硝化转化;第 65 d 开始停止在进水中投加氨氮,运行 5 个周期的出水情况见图 3,亚硝酸盐积累率达 90%,并没有因氨氮浓度降低有所下降. 观察反应器中的活性污泥,发现其颜色由灰黑色变成棕黄色,沉降性能良好,说明此时系统中氨氧化菌已占绝对优势,高氨氮、低溶解氧条件下亚硝化细菌的培养顺利,亚硝化反应器启动成功.

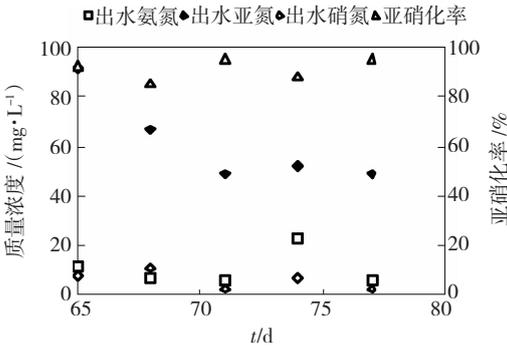


图 3 第二阶段反应器运行结果

2.3 常温、低氨氮亚硝化稳定积累期

本阶段在连续流方式下继续保持低溶解氧(约 0.2 mg · L⁻¹)持续运行了近 100 d,进水氨氮质量浓度为 80 mg · L⁻¹ 左右,运行期间亚硝酸盐都有明显积累(见图 4),至 105 天最高积累达 35 mg · L⁻¹,但由于长期运行中进水氨氮不稳定,出水亚硝酸盐变化幅度较大,在 20 ~ 35 mg · L⁻¹,亚硝化率 60% ~ 70%. 污泥沉降性能较好,SV 逐渐降低并一直维持在 20% 以下. 此后进水、回泥系统比较稳定,并于 122 d 时将 DO 提高到 0.5 ~ 1.0 mg · L⁻¹ 范围内,几日后亚硝化积累有显著提升并趋于稳定,亚硝酸盐积累达整个运行阶段最高值 37 mg · L⁻¹,亚硝化率稳定在 75% ~ 85%,出水亚氮/氨氮接近 1(见图 5),基本达到厌氧氨氧化的水质要求,由此可见,提高溶解氧有助于亚硝酸盐积累. 保持各参数不变条件下持续运行(温度浮动不大)40 d 后,发现硝酸盐有明显升高趋势,恢复 DO 至 0.2 mg · L⁻¹ 以下,硝氮浓度仍继续增加,亚硝化率低至 56%,在低溶解氧下运行 15 d 后,亚氮重新出现大量积累并在低温下稳定运行.

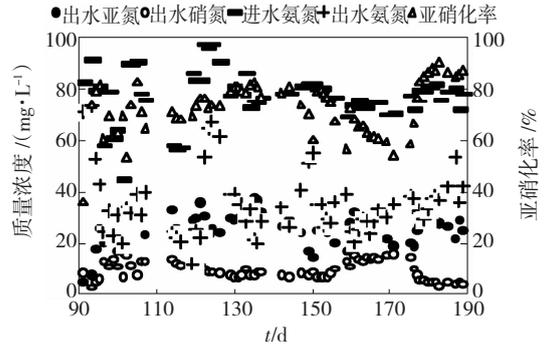


图 4 第三阶段反应器运行结果

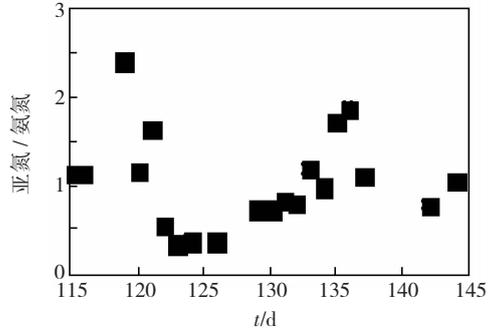


图 5 稳定期出水亚氮/氨氮比例值

3 亚硝化积累影响因子

3.1 pH 与 FA

实验用水的平均氨氮质量浓度为 80 mg · L⁻¹, pH 值为 8,由于完全混合连续流的运行方式决定了原水一旦进入即被稀释,硝化细菌实际的生存环境几乎与出水相同. 前人通过对硝化细菌的研究,普遍认为,亚硝酸盐氧化菌(NO_B)和氨氧化菌(AOB)的适宜 pH 值分别在 7、8 附近^[13],实际出水的 pH 值在 7.5 左右,介于两类硝化细菌之间,因而不能认定 pH 值是形成亚硝酸盐积累的影响因素. 游离氨是分子态的氨,其值受 pH 影响较大,FA 可按以下公式计算:

$$\rho_A = \frac{17}{14} \times \frac{\rho_B \times 10^{\text{pH}}}{K_b/K_w + 10^{\text{pH}}} = \frac{1.214 \times \rho_B \times 10^{\text{pH}}}{e^{6.344/T} + 10^{\text{pH}}}$$

式中, ρ_A 为游离氨浓度,mg · L⁻¹; ρ_B 为氨氮浓度,mg · L⁻¹; K_b 为氨氮的离解常数; K_w 为水的离解常数; T 为温度,K.

实际出水氨氮质量浓度在 30 mg · L⁻¹ 左右,考虑温度和 pH 值影响,计算出整个连续流运行期间游离氨质量浓度在 0.5 ~ 0.3 mg · L⁻¹,此值远小于国内外报道的 FA 对 NO_B 的抑制浓度(1 ~ 150 mg · L⁻¹)^[14],所以如此低的 FA 几乎不能抑制 NO_B 细菌,而且研究表明,NO_B 细菌会逐渐适应高浓度的 FA,因此不合作为 NO_B 细菌

的长期抑制因子,因此游离氨也不是本实验中亚硝化积累的控制因子。

3.2 SRT

文献[14]报道,氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO₂-OB)的世代周期不同,分别为8~36 h、12~59 h, AOB 细菌世代周期略小于 NO₂-OB 细菌世代周期。在悬浮处理系统中,若使泥龄介于两者之间,系统中 NO₂-OB 细菌会被逐渐冲洗掉,使氨氧化菌成为系统优势硝化菌种,形成亚硝酸型硝化, SHARON 工艺就是通过控制 SRT 和 HRT 等来实现亚硝化反应的。在本实验中,由于回泥不畅,曝气区混合液质量浓度始终低于 500 mg · L⁻¹, 负荷很低,污泥增长很缓慢,而且在初始阶段不时有污泥上浮导致流失,所以一直以长污泥龄(大于 30 d)状态运行,远大于 NO₂-OB 的世代周期,在此种情况下几乎不能实现对亚硝酸盐氧化菌的淘洗,所以认为 SRT 对本实验亚硝酸盐积累没有贡献。

3.3 DO

文献[15]报道, AOB 和 NO₂-OB 两种细菌的氧饱和常数不同, AOB 细菌一般为 0.2~0.4 mg · L⁻¹, NO₂-OB 细菌一般为 1.2~1.5 mg · L⁻¹, 这会导致两者对氧的亲合力不同。因此,在低氧下 AOB 细菌比 NO₂-OB 细菌更具竞争力,长期运行后 NO₂-OB 细菌的活性必然会被抑制。综合前述分析,可以认为低溶解氧(<0.2 mg · L⁻¹)是本实验亚硝化积累的控制因子。DO 对亚硝化率的影响见图 6。系统在低溶解氧(<0.2 mg · L⁻¹)下开始产生明显亚氮积累,从第 122 d 开始在 0.5~1.0 mg · L⁻¹ 范围内提高 DO, 可以看出提高 DO 能巩固亚硝化效果,但在此溶解氧下并不能维持亚硝酸盐的持久稳定积累。经分析认为:低氧条件只是对 NO₂-OB 细菌的活性产生抑制,一旦条件适宜, NO₂-OB 细菌又会逐渐恢复活性,致使反应向全程硝化转化;恢复低溶解氧运行后, NO₂-OB 细菌活性并不立即减弱,反而硝化的趋势更严重,在经过一定时间的低氧运行后,亚硝化率才逐渐提高并恢复到以前水

平。提高氧浓度后,亚硝酸盐氧化菌的活性恢复时间约为 40 d,而从再次低氧至其活性得到抑制则需要 13 d,亚硝化活性降低与恢复的这一过程更进一步说明:低溶解氧是实现亚硝化积累持续的控制因子;同时得出由于高 DO 破坏的亚硝化过程可以通过再次降低 DO 得以恢复。

3.4 温度

反应器的启动时间总计约为 190 d,水温条件随季节变换而变化,在 25~15 °C,期间对实验温度没有采取任何控制措施。温度对亚硝酸盐积累率的影响见图 7。可以明显看出,从第 106 d 亚硝酸盐稳定积累后,亚硝化率随温度波动且滞后于温度变化,这符合目前文献中的观点:亚硝化细菌对温度的变化影响比硝化细菌更加敏感^[16]。这其中第 123 d、150 d 亚氮的降低是由温度骤降(低至 15 °C)造成,说明亚硝化细菌对温降很敏感,但短期降温对 AOB 细菌影响是暂时的,因为温度回升后,亚氮积累立即恢复。值得注意的是在亚氮于 175 d 开始恢复积累后,虽然在连续低温(15~16 °C)的影响下,亚氮积累率并没有降低,可以认为在 AOB 细菌占优势的条件下,亚硝化性能可以在 15 °C 时保持稳定。

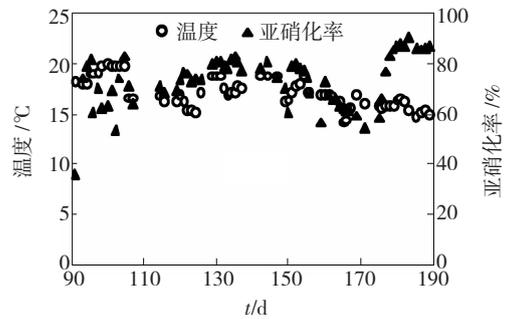


图7 温度对亚硝化率的影响

4 结论

1)采用 SBR 方式,在高氨氮(约为 200 mg · L⁻¹)、低溶解氧(0.2 mg · L⁻¹)条件下强化培养亚硝化菌,实现了亚硝化反应器的快速启动。

2)低溶解氧(0.2 mg · L⁻¹)是维持常温、低氨氮亚硝化稳定积累的控制因子。

3)氨氧化菌虽对温降敏感,但短期低温不会对其造成伤害性影响,升温后硝化性能可立即恢复,在 AOB 占绝对优势的条件下,亚硝化性能可以在 15 °C 时保持稳定。

参考文献:

[1] JETTEN M S M, HORN S J, VAN LOOSDRECHT M C

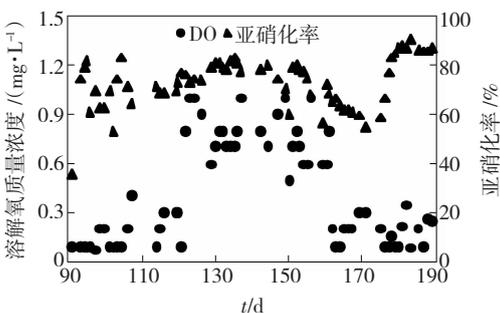


图6 溶解氧对亚硝化率的影响

- M. Towards a more sustainable wastewater treatment system [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(9):171-180.
- [2] DAPENA-MORA A, FERNANDEZ I, CAMPOS J L, *et al.* Evaluation of activity and inhibition effects on ANA-MMOX process by batch rests based on the nitrogen gas production [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2007, 40(4):859-865.
- [3] 王英阁, 胡宗泰. 生物脱氮新工艺研究进展[J]. *上海化工*, 2008, 33(11):1-5.
- [4] 徐步元, 王得楷, 方世跃, 等. SHARON 法处理垃圾焚烧厂渗滤液[J]. *兰州大学学报*, 2008, 44(1):17-19.
- [5] 吕艳丽, 单明军, 王旭, 等. 短程硝化-厌氧氨氧化处理焦化废水的研究[J]. *冶金能源*, 2007, 26(5):55-58.
- [6] 史一欣, 倪晋仁. 晚期垃圾渗滤液短程硝化影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(7):111-114.
- [7] VÁZQUEZ-PADÍN J R, POZO M J, JARPA M, *et al.* Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1):336-341.
- [8] QIAO S, KAWAKUBO Y, CHENG Y J, *et al.* Anammox process for synthetic and practical wastewater treatment using a novel kind of biomass carriers [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(6):1335-1341.
- [9] AHN Y H, CHOI H C. Autotrophic nitrogen removal from sludge digester liquids in upflow sludge bed reactor with external aeration [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(9):1945-1950.
- [10] FURUKAWA K, LIEU P K, TOKITOH H, *et al.* Development of single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitritation (SNAP) and its treatment performances [J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53(6):83-91.
- [11] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [12] 吕斌, 杨开, 王弘宇, 等. 游离氨对晚期垃圾渗滤液短程硝化影响[J]. *湖南科技大学报*, 2007, 22(1):98-101.
- [13] 徐冬梅. 亚硝酸型硝化的试验研究[J]. *给水排水*, 1999, 27(7):37-39.
- [14] 叶建锋. 废水生物脱氮处理新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [15] 郭海娟, 马放, 沈耀良. DO和pH值在短程硝化中的作用[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(1):37-40.
- [16] 叶建锋, 徐祖信, 操家顺. 亚硝酸型半硝化影响因素的试验研究[J]. *水处理技术*, 2005, 31(10):5-8.

(编辑 杨波)

(上接第854页)

性流程转变为“节制取水—节约用水—污水再生再循环”的反馈式循环流程。

3) 运用生态学原理和系统科学理论, 制定并阐明了社会用水健康循环和水环境恢复的方略。

4) 排水系统应进行功能变革, 即由“及时排除雨水, 防止市区内涝; 收集和處理城市污水, 达标排放; 维护市区清洁卫生, 控制江河水质污染”变革成为“污水再生、再利用、再循环的枢纽, 植物的营养物质循环的纽带, 能源与物质回收的基地”, 从城市基础设施工程变成维系流域水环境和水资源可持续利用的生命线工程。

参考文献:

- [1] 联合国环境规划署. “全球环境展望”专栏[J]. *环境保护*, 2008, 407(11):20-24.
- [2] 2007年中国国土资源公报[N]. *中国国土资源报*, 2008-4-25(11).
- [3] 张杰, 熊必永. 水环境恢复方略与水资源可持续利用[J]. *中国水利*, 2003, (6):13-15.
- [4] 张杰. 水环境恢复的微生物学和生态学基础[J]. *城市住宅*, 2009, (11):105-107.
- [5] 帕克 D, 马小俊. 阿斯旺大坝的功过评述[J]. *水利水电快报*, 2000, 21(4):33.
- [6] 杨恕, 陈焘. 咸海——危机和前途[J]. *兰州大学学报*, 1998, 26(1):120-127.
- [7] 朱雅文. 咸海, 濒临死亡[J]. *国外社会科学文摘*, 2001(05):71-72.
- [8] 张杰, 丛广治. 水环境恢复与城市下水道[J]. *苏州科技学院学报: 工程技术版*, 2003, 16(2):1-3.
- [9] 张杰, 丛广治. 我国水环境恢复工程方略[J]. *中国工程科学*, 2002, 4(8):44-49.
- [10] 张杰. 我国水环境恢复与水环境学科[J]. *北京工业大学学报*, 2002, 28(2):178-183.
- [11] 张杰, 李冬. 城市水系统工程技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- [12] 李冬, 张杰. 水健康循环导论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- [13] 张杰, 曹相生, 孟雪征. 水环境恢复原理及我国的工程实践[J]. *北京工业大学学报*, 2006, 32(2):161-166.
- [14] 张杰. 为我国水环境恢复而努力[J]. *给水排水*, 2003, 29(4):1.

(编辑 魏希柱)