

常温条件下厌氧氨氧化生物滤池影响因素

李冬^{1,2}, 王俊安², 陶晓晓², 李占², 张杰¹

(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: 为了推动厌氧氨氧化(ANAMMOX)在城市污水处理中的工程化应用,在常温条件下,采用生物滤池反应器,分别考察了硝酸盐、磷酸盐、氨盐和亚硝酸盐对 ANAMMOX 运行效能的影响. 试验结果表明:当进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度提高至约 500 mg/L 时,不会对总氮去除负荷产生明显的影响;而当进水总磷质量浓度大于 10 mg/L 时,总氮去除负荷下降明显,停止投加磷酸盐后,总氮去除负荷可以得到恢复;适当提高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度,有利于总氮去除负荷的提高. 可见常温条件下,硝酸盐对于低氨氮城市污水 ANAMMOX 生物滤池的脱氮活性基本不存在影响. 而正磷酸盐浓度负荷对于 ANAMMOX 反应具有一定的影响,且进水磷酸盐浓度的提高对常温低氨氮城市污水 ANAMMOX 反应存在可逆性抑制作用.

关键词: 厌氧氨氧化; 生物滤池; 城市污水; 生物脱氮; 常温

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0869-04

Effect factors for ANAMMOX biofilter at room temperature

LI Dong^{1,2}, WANG Jun-an², TAO Xiao-xiao², LI Zhan², ZHANG Jie¹

(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: In order to promote the engineering applications of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) for urban sewage treatment, the impact of nitrate, phosphate, ammonia and nitrite on the running performance of ANAMMOX biofilter reactor at room temperature was investigated respectively. Experimental results show that there is no significant impact on the TN removal load when the influent $\text{NO}_3^- - \text{N}$ concentration is increased to about 500 mg/L. However, the TN removal load will drop obviously when the influent TP concentration is higher than 10 mg/L, which can be restored after stopping dosing phosphate. Appropriately increasing the concentration of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ is beneficial to the improvement of TN removal load. At room temperature conditions, nitrate basically has no effect on the ANAMMOX biofilter for municipal wastewater with low ammonia. But for phosphate, it has a certain impact on the activity of ANAMMOX, and the improvement of the influent phosphate concentration has a reversible inhibition for ANAMMOX reaction in the urban sewage with low ammonia.

Key words: ANAMMOX; biofilter; municipal wastewater; biological nitrogen removal; room temperature

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation,

ANAMMOX)一经发现,便引起了国内外研究者的极大兴趣^[1-5]. 目前,ANAMMOX 工艺在国际上已经有不少成功的案例,其处理对象主要为污泥消化上清液和垃圾渗滤液等高温高氨氮废水^[6-9].

本文以城市污水为研究对象,在常温条件下,实现了 ANAMMOX 生物滤池反应器的启动. 为了进一步探究其长期运行的稳定性以及工程化应用的可行性,分别考察了硝酸盐、磷酸盐、

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878003);城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(08UWQA08);北京市自然科学基金资助项目(8092006);国家水体污染控制与治理科技重大专项课题(2008ZX07208-003-003)(2008ZX07420-004-BJUT001)(2008ZX07208-005-003).

作者简介: 李冬(1976—),女,博士,教授;

张杰(1938—),男,教授,中国工程院院士.

铵盐和亚硝酸盐对 ANAMMOX 生物滤池反应器运行效能的影响.

1 试验

1.1 试验装置

试验装置采用有机玻璃柱制成的生物滤池反应器模型,内径 70 mm,高度 2.0 m,柱内装填粒径为 5.0 ~ 8.0 mm 的页岩陶粒,装填高度为 1.50 m,底部设 300 mm 高的河卵石承托层,滤柱壁上每 200 mm 设一个取样口,水流采用上向流.反应装置如图 1 所示.

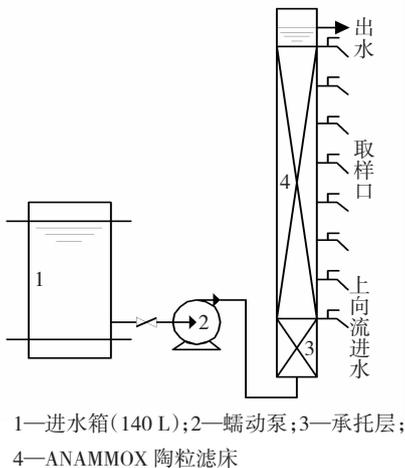


图 1 厌氧氨氧化生物滤柱试验装置示意图

1.2 试验原水

试验原水以某大学教工家属西区生活污水经厌氧/好氧(A/O)生物除磷工艺处理后的二级出水为原污水,人工投加适量 NaNO_2 以保证 ANAMMOX 反应的基质要求.原污水水质: $\text{COD}_{\text{Cr}} = 50 \sim 60 \text{ mg/L}$; $\rho_{\text{NH}_4^+ - \text{N}} = 60 \sim 80 \text{ mg/L}$; $\rho_{\text{NO}_2^- - \text{N}} < 1 \text{ mg/L}$; $\rho_{\text{NO}_3^- - \text{N}} < 1 \text{ mg/L}$; 总磷为 $0.18 \sim 0.74 \text{ mg/L}$; 水温为 $8 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.50 \sim 8.00$.

1.3 试验方法

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; COD_{Cr} 按中国国家统计局和美国环境总署发布的标准方法测定.

试验过程中,每次改变进水的基质浓度时,运行 1 d 后再取样化验.另外,由于试验用水中的有机氮含量较低,故以“三氮”浓度之和来表示总氮的浓度.以 TN 去除负荷来表征 ANAMMOX 生物滤池的运行效能.

2 结果与讨论

2.1 硝酸盐对 ANAMMOX 反应的影响

ANAMMOX 的电子受体为亚硝酸盐,而不是硝酸盐,但其产物有少量的硝酸盐生成,而且如果 ANAMMOX 反应的预处理单元——部分亚硝化单元的曝气过量,进入 ANAMMOX 反应单元的硝酸盐量将会增加,这说明探究硝酸盐浓度对 ANAMMOX 反应是否存在影响是必要的.通过人工投加硝酸盐逐渐提高 ANAMMOX 反应器进水的硝氮浓度,系统在不同硝氮浓度条件下对总氮去除负荷的变化如图 2 所示.

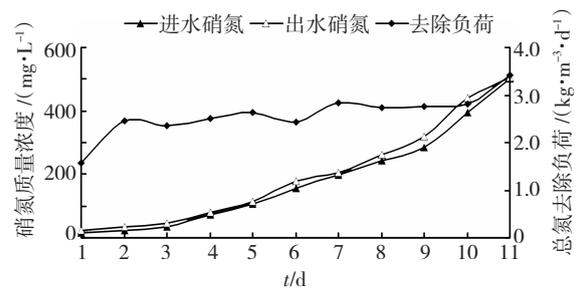


图 2 不同硝氮浓度条件下总氮去除负荷的变化

由图 2 可知,在进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度从 16.85 mg/L 逐渐提高到 500.31 mg/L 的过程中,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度也同步提高,且均略大于进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度值,这是由于生物滤柱反应器内 ANAMMOX 反应生成了少量的硝酸盐.另外,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的逐渐提高不但对 ANAMMOX 反应没有表现出抑制作用,反而对 TN 的去除负荷有提高的趋势,尤其是当进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度达到本试验的最高值 500.31 mg/L 时,系统对总氮的去除负荷达到了 $3.43 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,分析其原因,主要在于系统中除了 ANAMMOX 自养脱氮反应,还应该存在硝酸盐反硝化异养脱氮反应,由于 A/O 出水中仍含有一定浓度的 COD,在较高浓度 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 存在的条件下,反硝化异养菌得到了快速增殖,从而使系统对 TN 的去除量进一步提高.

上述试验结果表明,硝酸盐对 ANAMMOX 反应本身没有抑制作用,其对 TN 去除负荷的影响主要在于有机物的存在,有机物的存在,使反硝化异养菌得到了繁殖,反硝化异养菌在反硝化脱氮的同时,进一步降低了系统中的 COD 含量,这在一定程度上对 ANAMMOX 反应是有利的.

2.2 磷酸盐对 ANAMMOX 反应的影响

城市污水中含有一定浓度的磷酸盐,当 ANAMMOX 前端处理单元对磷没有去除或去除不够彻底时,会有部分磷酸盐进入 ANAMMOX 处理单

元,而不同浓度的总磷对 ANAMMOX 反应是否会造成影响,尚值得探讨.本试验在常温条件下,通过向原污水中投加 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (购自北京化学试剂厂),逐渐提高进水总磷的浓度,研究了低氨氮城市污水中不同浓度总磷对 ANAMMOX 生物滤柱脱氮效能的影响.在试验不同阶段,进水总磷浓度、出水总磷浓度和 ANAMMOX 生物滤柱的总氮去除负荷变化曲线如图 3 所示.

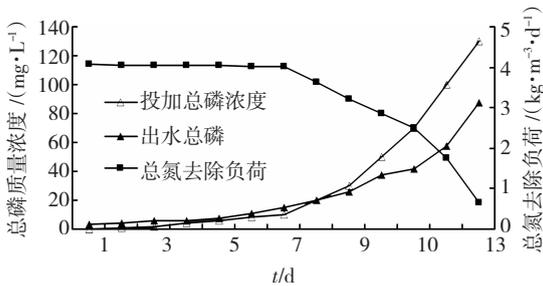


图3 投加总磷浓度、出水总磷浓度和总氮去除负荷的变化

从图3可以看出,随着进水中总磷浓度的不断增加,ANAMMOX 生物滤柱对总氮的去除负荷在试验初期变化不大.当投加总磷 $\leq 10 \text{ mg/L}$ 时,ANAMMOX 生物滤柱对总氮的去除负荷变化并不大,基本保持在 $4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右,该阶段出水总磷浓度反而大于进水总磷浓度,这是由于原水中含有少量的磷酸盐,且 ANAMMOX 生物滤柱对其基本上没有去除效果.当投加总磷 $> 10 \text{ mg/L}$ 时,随着磷酸盐投加浓度的不断增加,ANAMMOX 生物滤柱对总氮的去除负荷呈明显下降趋势.当投加总磷 = 130 mg/L 时,ANAMMOX 生物滤柱对总氮的去除负荷下降到 $0.67 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,仅为原来总氮去除负荷的 16.8%,该阶段的进水总磷浓度大于出水总磷浓度,水中总磷的损失,说明 ANAMMOX 生物滤柱对总磷有一定的去除作用.由于 ANAMMOX 生物滤柱对总氮的去除负荷呈明显下降趋势与出水总磷浓度突然减少的现象几乎是在同时出现的,故认为二者之间应该存在一定的联系.

经分析发现,伴随着 ANAMMOX 生物滤柱脱氮能力下降,反应器内有鸟粪石晶体等沉积物的形成.这些沉积物填充了 ANAMMOX 生物滤料的部分孔隙,从而阻滞了 ANAMMOX 反应基质的正常传递,其物理阻滞作用直接造成反应器脱氮负荷的明显下降^[10].

当终止磷酸盐的投加后,对 ANAMMOX 生物滤柱出水水质进行化验分析,经计算,脱氮负荷在第 24 h 时恢复到了 $2.06 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,为原来的 51.5%.之后,通过稀盐酸来调节 pH,短期降低进水 pH 至 6.00 ~ 6.70 和自来水反冲洗约 10 min

的联合作用,再运行 24 h 后取样分析,数据表明,ANAMMOX 生物滤柱脱氮负荷已经恢复到了 $3.55 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,为原来系统正常运行脱氮负荷的 88.8%.

2.3 基质浓度对 ANAMMOX 反应的影响

为了探究常温低氨氮城市污水条件下驯化扩增后的 ANAMMOX 菌对基质负荷的耐受性,在较低温度 ($10 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下,通过人工投加铵盐和亚硝酸盐,对 ANAMMOX 反应系统进行了进一步研究,图 4 是在进水亚氮浓度不变的前提下,不同进水氨氮浓度对系统总氮去除负荷的影响结果.

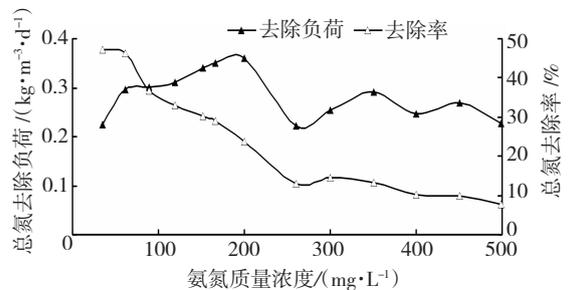


图4 不同氨氮浓度下总氮去除负荷的变化

由图4可知,随着氨氮浓度的提高,系统总氮的去除率总体呈下降趋势,而总氮去除负荷在一开始呈逐渐增长趋势,当氨氮浓度提高至 200.52 mg/L 时,系统对总氮的去除负荷达到最大值 $0.36 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,而后,继续提高氨氮浓度后,系统对总氮的去除负荷又下降并维持在 $0.25 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 附近的水平.可见,提高氨氮基质的浓度有利于提高 ANAMMOX 反应的活性,较高浓度(本试验为 499.18 mg/L ,约为 500 mg/L)的氨氮对常温低氨氮城市污水条件下长期培养的 ANAMMOX 菌并无明显的抑制作用.

为了考察亚氮对常温低氨氮城市污水条件下长期培养的 ANAMMOX 菌活性的影响,按照氨氮与亚氮质量比 = 1:1.3 的比例^[11],同步提高氨氮和亚氮的浓度,进行了对系统总氮去除负荷影响的研究.图 5 为不同氨氮和亚氮浓度之和的条件下系统对总氮去除负荷的影响效果.

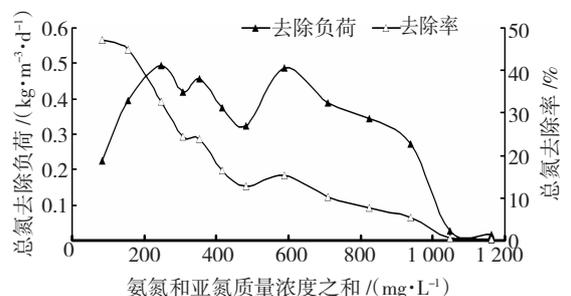


图5 不同氨氮和亚氮浓度之和条件下总氮去除负荷的变化

由图 5 可知,随着氨氮和亚氮浓度的同比增加,系统对总氮的去除率在一直下降.同时,系统的总氮去除负荷先从 $0.23 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提高至 $0.49 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,这时进水氨氮和亚氮的质量浓度值分别为 $100.86 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $137.85 \text{ mg}/\text{L}$.之后,总氮去除负荷经过逐渐下降之后,又开始上升,并达到最高值 $0.49 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,此时进水氨氮和亚氮的质量浓度分别为 $241.12 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $343.19 \text{ mg}/\text{L}$,而后,随着进水氨氮和亚氮浓度继续同步提高,总氮去除负荷逐渐下降,而当进水氨氮和亚氮的质量浓度分别为 $400.00 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $530.80 \text{ mg}/\text{L}$ 时,总氮去除负荷仍可达到 $0.27 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,但是,当进水氨氮和亚氮的质量浓度超过该值后,系统对总氮的去除基本没有效果.

将图 4 和图 5 中总氮去除负荷的变化进行对比(见图 6),发现亚氮浓度的提高与氨氮一样也可以提高 ANAMMOX 反应的活性,且当亚氮质量浓度超过约 $250 \text{ mg}/\text{L}$ 之后,对 ANAMMOX 表现出一定的抑制作用,但 ANAMMOX 菌对其有很好的适应性.当亚氮质量浓度达到约 $350 \text{ mg}/\text{L}$ 时,总氮去除负荷的提高较为明显,当不超过 $530 \text{ mg}/\text{L}$ 时,对总氮的去除仍有很好的效果.在试验过程中,当降低基质浓度后,受抑制的 ANAMMOX 菌的活性可以快速得到恢复,这说明了常温、低氨氮城市污水条件下培养的 ANAMMOX 菌对基质负荷的变化具有较好的稳定性和高浓度耐受性,这对其在高氨氮和亚氮废水中的应用有着重要意义.

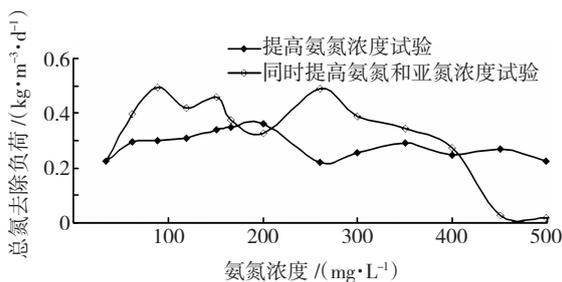


图 6 两次试验对总氮去除负荷变化的对比

3 结 论

1) 常温条件下,硝酸盐对于低氨氮城市污水 ANAMMOX 生物滤池的脱氮活性基本不存在影响.而正磷酸盐浓度负荷对于 ANAMMOX 反应具有一定的影响,且进水磷酸盐浓度的提高对常温低氨氮城市污水 ANAMMOX 反应存在可逆性抑制作用.

2) 基质浓度对于 ANAMMOX 反应存在一定的影响.在一定浓度范围内,氨氮和亚氮浓度的提高,有利于提高 ANAMMOX 生物滤池对总氮的去

除负荷,而无法保证对总氮的去除率.

3) 较高质量浓度(约 $500 \text{ mg}/\text{L}$)的氨氮对常温、低氨氮城市污水条件下长期培养的 ANAMMOX 菌并无明显的抑制作用.而当亚氮质量浓度大于 $530 \text{ mg}/\text{L}$ 时,ANAMMOX 菌的活性将受到明显地抑制作用,当降低基质浓度后,ANAMMOX 活性可以快速得到恢复.

参 考 文 献:

- [1] MULDER A, VAN DE GRAAF A A, ROBERTSON L A, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, 16(3): 177-183.
- [2] 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, 61(4): 1246-1251.
- [3] JETTEN M S M, STROUS M, VAN DE PAS-SCHOONEN K T, *et al.* The anaerobic oxidation of ammonium[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 22: 421-437.
- [4] JETTEN M S M, WAGNER M, FUERST J, *et al.* Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process[J]. *Current Opinion Biotechnology*, 2001, 12: 283-288.
- [5] 郝晓地, 仇付国, VAN DER STAR W R L, 等. 厌氧氨氧化技术工程化的全球现状及展望[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(18): 15-19.
- [6] ABMA W R, SCHULTZ C E, MULDER J W, *et al.* Full scale granular sludge ANAMMOX process[J]. *Water Sci Technol*, 2007, 55(8/9): 27-33.
- [7] VAN DE Star W R L, ABMA W R, BLOMMERS D, *et al.* Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale ANAMMOX reactor in Rotterdam[J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4149-4163.
- [8] 朱杰, 黄涛, 范兴建, 等. 厌氧氨氧化工艺处理高氨氮养殖废水研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1442-1448.
- [9] 马富国, 张树军, 曹相生, 等. 部分亚硝化-厌氧氨氧化耦合工艺处理污泥脱水液[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(2): 219-224.
- [10] 王俊安, 李冬, 田智勇, 等. 常温下磷酸盐对城市污水厌氧氨氧化的影响[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(19): 31-36.
- [11] 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(4): 589-596.