

低负荷下厌氧氨氧化处理养殖废水的启动研究

马婧一, 荀方飞, 葛亚军

(北京市环境卫生设计科学研究所, 北京 100028)

摘要: 厌氧氨氧化作为新型生物脱氮技术其关键在于如何实现厌氧氨氧化反应的启动, 现有研究多以模拟废水为研究对象, 本文以猪场废水为对象的研究, 利用 ASBR 为反应器, 接种反硝化污泥培养厌氧氨氧化细菌, 在 NH_4^+-N 与 NO_2^--N 浓度均为 100 mg/L 的条件下, 运行 125 d, 经历启动初期、过渡期、系统稳定运行期三个阶段, 厌氧氨氧化反应器中 NH_4^+-N 的去除率达 91.70%, NO_2^--N 去除率 92.0%; NH_4^+-N 的容积负荷为 36.90 mg/L·d, NO_2^--N 的容积负荷为 37.55 mg/(L·d), 成功实现了厌氧氨氧化反应器的启动。该研究成果对厌氧氨氧化技术在工程实践的应用具有重要的指导意义。

关键词: 废水; ASBR 反应器; 低负荷; 厌氧氨氧化; 废水处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-643X(2012)04-0132-03

Study on the low load start-up of anaerobic ammonia oxidation treated with breeding wastewater

MA Jingyi, XUN Fangfei, GE Yajun

(Beijing Environmental Sanitation Engineering Research Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: As a new biological nitrogen removal technology, the start-up of ANAMMOX reactor is very important. Most of researches focus on synthetic wastewater, there is rare report about its application in piggery wastewater. The culture of anaerobic oxidation biomass seeded with anaerobic denitrification sludge in the anaerobic sequencing batch reactor. It took 125 days that ANAMMOX reactor was started up successfully under the 100mg/L concentration of ammonia nitrogen (NH_4^+-N) and nitrite nitrogen (NO_2^--N), which was departed into initial phase of start-up, transition period and steadily operative period. At the end of the reactor start-up, the removal rate of ammonia and nitrite achieved 91.7%, 92.0% respectively; The volume loads of ammonia and nitrite were 36.9, 37.6 mg/(L·d) respectively. The result has important guiding significance on ANAMMOX technology in engineering practice.

Key words: wastewater; ASBR reactor; low load; anaerobic ammonia oxidation; wastewater treatment

0 引言

厌氧氨氧化 (ANAMMOX - Anaerobic ammonium oxidation) 是指在厌氧或缺氧条件下, 微生物直接以 NH_4^+-N 为电子供体, NO_2^--N 为电子受体, 生成 N_2 的过程^[1-2]。厌氧氨氧化具有以下优势: 不需要外加有机碳源作为电子供体, 节省 40% 运行费用^[3], 防止二次污染; 前置反应只需将一半 NH_4^+ 转化为 NO_2^- , 节省供氧量; 厌氧氨氧化菌生长缓慢, 污泥产量少, 节省污泥处理费用^[4]。

厌氧氨氧化工艺最难实现的是 ANAMMOX 过程, 这是由于厌氧氨氧化菌生长缓慢 (倍增时间 11~29 d^[5-6]) 负荷冲击对反应器稳定性破坏时间长。

因此, 研究厌氧氨氧化混培物的培养条件对推动该工艺实用化有重要意义, 已成为 ANAMMOX 工艺研究的热点。

厌氧氨氧化的研究主要反应器和培养菌群的研究, 国外一般接种含厌氧氨氧化菌的污泥并在反应器内进行富集培养厌氧氨氧化菌^[7-8], 国内除了采用厌氧污泥启动厌氧氨氧化反应器外^[9-10], 还有研究者采用厌氧颗粒污泥和好氧污泥混合接种的方法启动 ANAMMOX 反应器^[11]。

本试验以接种厌氧消化污泥进行驯化, 以经亚硝化处理后的猪场养殖废水为基质, 通过控制温度、碳氮比、 NH_4^+-N 浓度、 NO_2^- 浓度、pH 值、HRT 等参数, 成功实现了厌氧氨氧化的启动。

收稿日期: 2012-04-26; 修回日期: 2012-05-16

作者简介: 马婧一 (1981-), 女, 辽宁锦州人, 工程师, 硕士研究生, 主要从事固体废弃物处理相关领域的研究。

1 试验设计

1.1 试验装置

厌氧氨氧化发生装置为厌氧序批式生物反应器 (ASBR), 条件控制装置为摇床, 整套装置如图 1。厌氧序批式生物反应器置于摇床中, 保持避光条件。

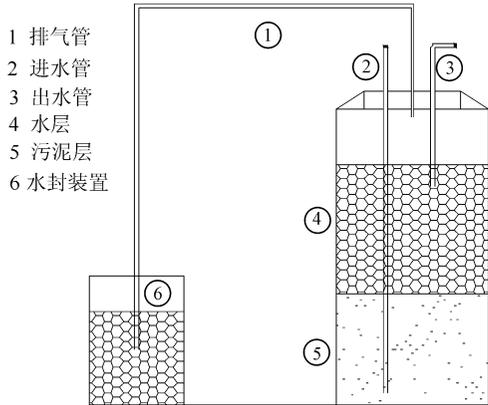


图 1 厌氧氨氧化启动试验装置

1.2 试验用水

国内厌氧氨氧化实验研究大多采用添加微量元素的配制水质, 本实验采用实际猪场污水经亚硝化处理后的出水以验证厌氧氨氧化处理实际废水的可能性。亚硝化阶段出水 COD 为 600 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 450 mg/L, 亚硝酸盐含量高, 而厌氧氨氧化属自养菌, 为限制异养菌的繁殖, 同时降低亚硝酸盐的毒性作用, 试验初期须对亚硝化处理后的出水进行一定的稀释, 稀释倍数为 4.5, 此时 C/N 约为 1.6, 为满足厌氧氨氧化的要求, 不足的氨氮以氯化铵提供, 亚硝态氮由亚硝酸钠提供, 保持 $\text{NH}_4^+:\text{NO}_2^- \approx 1:1$ 各参数, 水质控制指标见表 1。

表 1 水质控制指标 (低负荷) mg/L

控制项	COD	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	NO_2^-	pH
浓度	120 ~ 200	90 ~ 110	90 ~ 110	7.4 ~ 7.6

1.3 培养方式

把厌氧反硝化泥接种于 ASBR 反应器后, 开始厌氧氨氧化菌的培养。以氨和亚硝酸盐作为电子供体和电子受体, 启动厌氧氨氧化反应器。厌氧氨氧化反应器按照厌氧 SBR 运行方式运行 (进水 - 反应 - 沉淀 - 排水), 采取固定氨氮浓度的方式启动厌氧氨氧化。在无光的条件下, 用摇床进行搅拌。

表 2 反应控制参数 (低负荷) $^{\circ}\text{C}$, mg/L, d, r/min

控制项	温度	pH 值	DO	HRT	转速
指标值	28 ~ 32	7.42	0.2 ~ 0.8	2.5	145

1.4 检测方法

实验分析及仪器见表 3。

表 3 实验分析及仪器

序号	分析项目	测定方法	测定仪器
1	pH 值	电极法	PHSJ - SF 型 pH 计
2	MLSS	重量法	FA2004N 电子分析天平
3	氨氮	纳氏试剂	SP - 756 P 紫外可见
		分光光度法	分光光度计
4	亚硝酸	N-(1-萘基)-乙二胺	SP - 756 P 紫外可见
	盐氮	二盐酸分光光度法	分光光度计
5	硝酸盐氮	电极法	DDS - 11A 型数显电导率仪

2 试验结果分析

厌氧氨氧化启动过程中, 每一运行周期 (2.5 d) 检测一次水质, 共监测 125 d, 50 个周期, 水质指标检测结果绘制成图 2。启动阶段的前约 80 d 内出水水质变化波动较大, 后 40 多天去除率较高, 且稳定。以氨氮变化为主要指标, 整个启动过程可明显划分为三个阶段: 反应初期 (1 ~ 32 d)、过渡期 (32 ~ 80 d) 和稳定运行期 (80 ~ 125 d)。

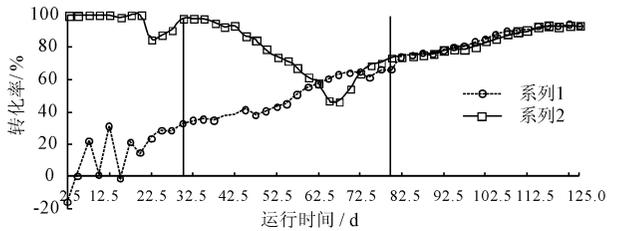


图 2 启动阶段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 变化曲线

2.1 反应初期阶段

反应初期阶段为污泥的适应与转化阶段, 厌氧氨氧化菌在这一阶段开始生长。这一阶段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的反应量相差很多, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基本上没有参加反应, 而 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 全部反应消耗掉, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的反应量与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的反应量不符合厌氧氨氧化的理论数值, 据此断定, 此阶段反应器内进行主题反应不是厌氧氨氧化反应。

2.1.1 反应初期氨氮的变化 反应初期阶段出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度极不稳定, 甚至出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度高于进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度, 这是因为接种厌氧污泥为普通的厌氧活性污泥, 污泥培养阶段进行的是硝化反应, 进入 ASBR 反映其后但硝化并未完全终止, 反应器启动之后, 进水中 COD 浓度控制在低浓度范围内, 有机成分含量很低, 这就使原污泥中的异养菌 (主要为反硝化菌) 只能对污泥中的有机物进行降解或进行内源降解以维持生存, 因而部分蛋白质分解生成

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。此时厌氧氨氧化菌极少,还不能大量消耗反应器内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,结果行成了出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量高于进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的现象(图3、图4)。

2.1.2 反应初期 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的变化 反应初期阶段 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除稳定,在启动初期其平均去除率可达

96.0%以上,在这一阶段内,污泥中的有机物含量能够满足反硝化菌进行反硝化的碳源,这很容易使 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在反硝化菌的作用下变成 N_2 ,因此出水的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量非常低(图5),去除率接近100%(图6),反应器内发生的反应主要是反硝化反应。

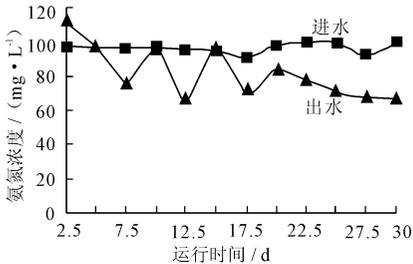


图3 反应初期氨氮变化

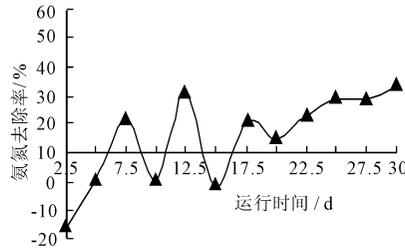


图4 氨氮去除率曲线

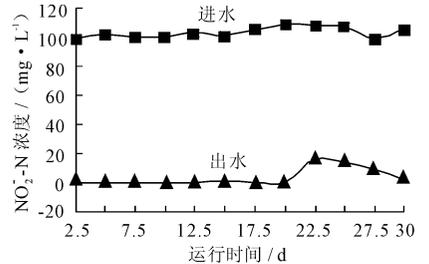


图5 反应初期 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 变化曲线图

2.2 过渡期阶段

如图7所示:过渡阶段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率逐步升高,这一阶段进水中 COD 控制在 100 mg/L 以下,反应器中有机物含量很低,反硝化菌没有充足的碳源可以利用,传统的反硝化作用逐渐减弱,而在厌氧条件下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 通常情况下是不能去除的。因此,反应器中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的降低表明反应器已经开始了厌氧氨氧化反应。本阶段刚开始阶段反硝化菌活性逐渐在降低,但仍高于厌氧氨氧化菌的活性,致使反应器中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除率在一段时期内逐步下降,但随着厌氧氨氧化菌活性的增强,反应器出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 开始下降,去除率逐步回升。在启动过渡期内,随着厌氧氨氧化菌富集程度逐渐加大,反应器内的主导反应逐步由传统反硝化反应转变为厌氧氨氧化反应,反应器内微生物的作用也逐步由反硝化向厌氧氨氧化过渡,这一转变主要表现在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率稳

步增长, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率总体上呈先下降后上升的趋势,且氨氮与亚硝态氮的驱逐率逐渐接近。

2.3 稳定反应阶段

在反应器稳定运行期内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率稳定增加,在稳定期的后9个反应周期,基本稳定在85%以上,其平均去除率为91.7%;而 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除率同样基本稳定在85%以上,本阶段后9个周期平均去除率可达92.0%,见图8。其中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除量: $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除量的比值(计算平均浓度求得)为1:1.02,与厌氧氨氧化反应的特征理论值1:1.32相接近接。稳定运行阶段后9个周期平均氨氮和亚硝氮容积负荷率分别为36.90 mg/(L·d),37.55 mg/(L·d),至此标志了厌氧氨氧化反应器启动的成功,此时反应器内厌氧氨氧化菌富集充分,并具有较高的活性。

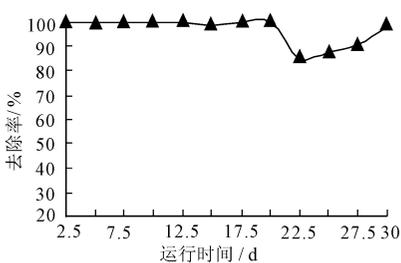


图6 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率曲线

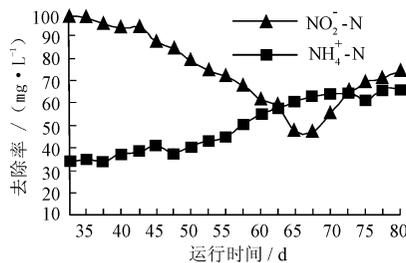


图7 过渡期氨氮和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率曲线

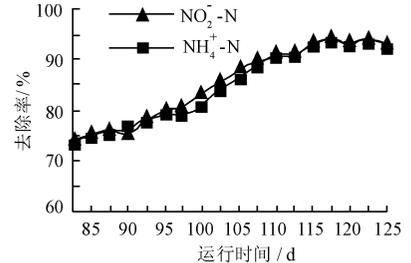


图8 稳定期氨氮和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率曲线

3 结 语

以接种厌氧反硝化污泥培养厌氧氨氧化细菌的方式,低负荷下启动厌氧氨氧化反应,经过80d的培养,反应进入稳定期,反应稳定运行后 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去

除率最高达到91.7%, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除率达到92.0%,两者的去除量之比接近厌氧氨氧化反应的特征理论值,氨氮和亚硝氮容积负荷率分别为36.90、37.55 mg/L·d。与其它启动方式相比较,该 (下转第137页)

标准与检测值评价结果关系图见图1。

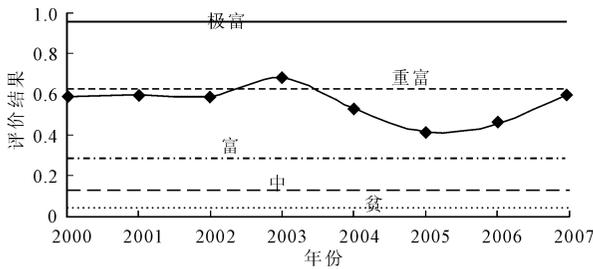


图1 标准与检测值评价结果关系图

3 结 语

通过计算,得到如下结论:①2000年至2007年本监测点主要处于富营养与重富营养状态之间,更加偏向于重富营养状态。②从时间上看,2000-2007年西巢湖富营养化处于波动状态,2003年处于最严重状态,2005年处于最轻微状态,但仍处在富营养化状态之上。③本文创造性的采用水文中常用的经验频率公式将指标监测值与标准统一进行归一化,然后进行对比分析,得到富营养化评价结果,具有一定的科学性与创新性。

参考文献:

[1] 丁坚钢. 基于模糊模式识别理论的富营养化评价模型及

应用[J]. 中国农村水利水电, 2011(10): 76-68.

[2] Duan Hongtao, Ma Ronghua, Xu Xiaofeng, et al. Two-decade reconstruction of algal blooms in China's lake Taihu [J]. Environmental Science & Technology, 2009 (43): 3522-3528.

[3] Pei Hongping, Wang Yong. Eutrophication research of West Lake, Hangzhou, China: Modeling under Uncertainty [J]. Water Resources, 2003(37): 416-428.

[4] 张 晟, 李崇明, 魏世强, 等. 三峡库区富营养化评价方法探讨 [J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 2004, 26(3): 340-343.

[5] 施慧敏, 姜翠玲, 朱立琴, 等. 北塘水库富营养评价及治理 [J]. 水电能源科学, 2011, 29(4): 41-42.

[6] 刘华祥, 李永华. 东湖富营养化的模糊评价研究 [J]. 水资源保护, 2006, 22(3): 28-29.

[7] 陈 林, 许其功, 李铁松, 等. 模糊物元识别模型在巢湖水体富营养化评价中的应用研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(4): 729-736.

[8] 刘忠华, 李云梅, 吕 恒, 等. 基于偏最小二乘法的巢湖悬浮物浓度反演 [J]. 湖泊科学, 2011, 23(3): 357-365.

[9] 张 翔, 冉启香, 夏 军, 等. 基于 Copula 函数的水量水质联合分布函数 [J]. 水利学报, 2011, 42(4): 483-489.

[10] 刘亚莲, 胡建平, 周翠英. 基于信息熵和集对理论的堤防工程安全评价 [J]. 水电能源科学, 2010, 28(10): 96-98.

(上接第134页)

启动方式达到稳定期所用时间(80 d)短于产甲烷颗粒污泥培养法100 d,与硝化颗粒污泥培养法基本相同(80 d)。启动完成后的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除效率各种启动方式基本相同。

参考文献:

[1] Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature [J]. Zallg Milkro-biol, 1997, 17: 491-493.

[2] Mulder A, Vande Graff A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. FEMS Microbiol Ecol, 1995. 16(3): 177-183.

[3] 金仁村, 胡宝兰, 郑 平, 等. 厌氧氨氧化反应器性能的稳定性和其判据 [J]. 化工学报, 2006, 57(5): 1166-1170.

[4] 王俊安, 李 东, 张 杰. 低氨氮条件下厌氧氨氧化生物滤池快速启动 [J]. 北京工业大学学报, 2011, 37(7): 1090-1095.

[5] 齐京燕, 李旭东, 曾抗美, 等. 厌氧氨氧化反应器研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(5): 748-752.

[6] 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(5): 421-437.

[7] Egli K, Franger U, Alvarez P J J, et al. Enrichment and characterization of anammox bacterium from a rotating biological contractor treating ammonium-rich leachate [J]. Arch Microbiol, 2001, 175(3): 198-207.

[8] Sliekers A O, Derwort N, Campos Gomez J L. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. Wat Res, 2002, 36(10): 2475-2482.

[9] 胡勇有, 雒怀庆, 陈 柱. 厌氧氨氧化菌的培养驯化研究 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2002, 30(11): 160-163.

[10] 阮文权, 邹 华, 陈 坚. 厌氧氨氧化混培菌的获得及其运行条件 [J]. 重庆环境科学, 2002, 24(6): 30-33.

[11] 魏学军, 邓 华, 谈 红. 厌氧氨氧化反应器的启动及运行 [J]. 新疆环境保护, 2002, 24(1): 17-21.