

短程硝化过程中 NO_2^- -N 高效富集的 工艺条件实验研究

吕永涛¹ 王磊^{1*} 吴红亚² 陈祯³ 王韬¹ 王志盈¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055;

2. 咸阳昱闻土木工程有限公司, 咸阳 712000;

3. 江苏盛立环保工程有限公司, 南京 210019)

摘要 针对厌氧氨氧化工艺需要提供充足的亚硝酸盐氮为电子受体的问题, 利用培养基对 SBR 中具有短程硝化功能的污泥进行富集培养, 得到氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的数量之比为 $10^4:1$, 并研究了工艺条件对短程硝化的影响, 结果表明, 适合氨氧化菌生长的最佳温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为 7.5 、 $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N 值为 1 。以适合氨氧化菌生长的最佳环境条件优化 SBR, 在进水氨氮浓度为 250 mg/L 时, 氨氮的转化率达到 90% 以上, 亚硝酸盐氮积累率维持在 85% 以上, 反应器中氨氧化菌与亚硝酸盐氧化菌的数量之比为 $10^3:1$, 亚硝酸盐的高效积累为厌氧氨氧化工艺处理高氨废水的过程提供了稳定的电子受体。

关键词 短程硝化 SBR 影响因素 氨氧化菌

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)01-0077-04

Effects of operating conditions on shortcut nitrification process

Lü Yongtao¹ Wang Lei¹ Wu Hongya² Chen Zhen³ Wang Tao¹ Wang Zhiying¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Xianyang Yu Wen Civil Engineering Co. Ltd., Xianyang 712000, China;

3. Jiangsu Sunny Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Nanjing 210019, China)

Abstract To provide sufficient nitrite as electron acceptor for Anammox process, the effects of operating conditions on shortcut nitrification were investigated in an SBR. Culture medium was used for enrichment of ammonium-oxidizing bacteria (AOB) inoculated from SBR, the AOB and nitrite-oxidizing bacteria (NOB) was present in a quantitative ratio of $10^4:1$. Operating conditions of shortcut nitrification were investigated, the optimal temperature of $30\text{ }^\circ\text{C}$, pH of $7.5 \sim 8$ and $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N of 1 were gained for the growth of AOB. The SBR was optimized according to the optimal conditions, and 90% of ammonia removal efficiency and above 85% of nitrite accumulation efficiency were reached respectively when the influent ammonia concentration was 250 mg/L . The quantity of AOB and NOB was in a ratio of $10^3:1$. Sufficient nitrite was provided as stable electron acceptor for the subsequent Anammox process for high ammonia concentration wastewater treatment.

Key words shortcut nitrification; SBR; influence factors; ammonium-oxidizing bacteria

厌氧氨氧化是指在厌氧条件下, 以亚硝酸盐为电子受体, 羟胺和联氨为中间产物, 将氨氮直接氧化为氮气的微生物过程^[1] ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), 该工艺具有简洁、经济的优点^[2,3], 成为了国内外研究的热点。由于实际废水中亚硝酸盐浓度很低, 不能为厌氧氨氧化工艺提供充足的电子受体, 需要在厌氧氨氧化工艺前设置短程硝化工艺, 形成新型的短程硝化-厌氧氨氧化生物脱氮工艺^[4,5]。如何提高亚硝酸盐的累积率是短程硝化研究的重点^[6], 作者利用 SBR 反应器培养了具有一定短程硝化功

能的污泥, 但是亚硝酸盐氮的积累率仅为 70% 左右, 为实现高效的亚硝酸盐氮的积累, 先利用培养基对氨氧化菌进行富集和纯化, 在此基础上研究适合

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108367); 陕西省教育厅专项基金资助项目(11JK0759); 陕西省教育厅重点实验室建设项目(11JS056)

收稿日期: 2010-07-05; **修订日期:** 2010-10-08

作者简介: 吕永涛(1980~), 男, 讲师, 博士, 主要从事废水的生物脱氮理论与技术研究工作。E-mail: hybos2000@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wl0178@126.com

氨氧化菌的最佳工艺条件。其目的是以最佳工艺条件优化反应器的运行,为后续厌氧氨氧化工艺的稳定运行奠定基础。

1 实验材料和方法

1.1 实验装置

实验采用 SBR 反应器实验,总容积 6 L,有效容积 4.6 L,一天 4 个周期运行,每周期包括进水 5 min,曝气搅拌反应 320 min,沉淀 30 min,出水 5 min,反应器采用水浴夹套加热的方式维持恒温。

1.2 进水水质

SBR 短程硝化进水水质的主要成分有 NH_4Cl 、 NaHCO_3 及含磷微量元素 (K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 的浓度分别为 21.2 g/L 和 53.6 g/L,投加量 0.5 mL/L)。

1.3 氨氧化菌的富集

1.3.1 菌种来源

氨氧化菌富集实验中所用的活性污泥主要来自好氧 SBR 中具有特定功能的短程硝化功能的活性污泥。

1.3.2 氨氧化菌富集培养基^[7]

NaCl 0.3 g, $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.14 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.03 g, 0.1 mol/L KH_2PO_4 10 mL, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.66 g, 将该培养基混合液稀释至 1 L,在 0.1 MPa 大气压下灭菌 30 min。

1.3.3 氨氧化菌富集培养方法

取 1 mL SBR 活性污泥接种到装有 100 mL 富集培养基的 250 mL 锥形瓶中,在 30 °C、120 r/min 的摇床里振荡培养,每隔几天取样,采用格里斯试剂检验亚硝酸盐的生成情况,呈现红色表示有亚硝酸盐存在,每隔一周移取 1 mL 富集培养液接入新鲜培养基,继续培养并进行上述测试。重复操作 7 次后,实现氨氧化菌的富集和纯化^[8]。

1.4 分析项目及方法

常规分析方法^[9]:氨氮采用纳氏试剂光度法;亚硝酸盐氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法;硝酸盐氮采用紫外分光光度法。

氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌数量测定方法^[10]:采用细菌最大可能计数法(MPN法),用格里斯试剂和二苯胺试剂作为显色剂检测亚硝氮和氨氮的生成。

1.5 短程硝化影响条件实验研究

各取 2 mL 富集后的氨氧化菌悬液放入 100 mL

基质中(基质浓度根据不同的实验条件确定),基质在转速为 120 r/min 的摇床上振荡培养,反应一周后,通过测定氨氮、亚硝氮和硝氮浓度研究工艺条件对短程硝化的影响。

2 实验结果与讨论

2.1 短程硝化工艺条件影响研究

MPN 计数法分别对富集后的氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌数量进行计数,得出氨氧化菌数量与亚硝酸盐氧化菌数量比为 $10^4:1$,说明前者占绝对优势,分别研究不同温度、pH 和 $n\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 对短程硝化的影响,得到以下结果。

2.1.1 pH 值对短程硝化的影响

将氨氧化菌悬液放入温度为 30 ± 2 °C,初始氨氮浓度为 10 mg/L 的基质中,通过 1% 的磷酸和氢氧化钠调节 pH 分别为 6、6.5、7、7.5、8 和 8.5,得到不同 pH 值对短程硝化的影响(图 1)。

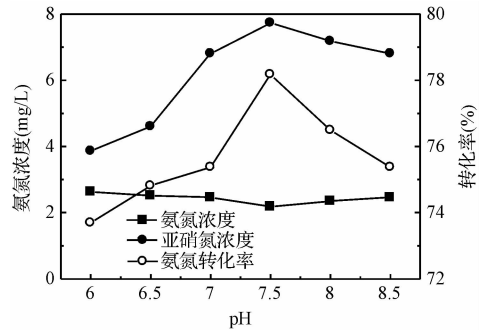


图 1 pH 对短程硝化作用的影响

Fig. 1 Effect of pH on nitritation

由图 1 可知,随着 pH 的增大,亚硝氮浓度和氨氮转化率都是先增大后减小,在 pH 值为 7.5 时,氨氮转化率和亚硝氮浓度达到最大,处理效果最好。pH 值过高或过低均不利于短程硝化作用的进行,它对短程硝化反应的影响主要表现在:(1)氨氧化细菌生长需要有合适的酸碱环境;(2)酸碱度通过对游离氨浓度来影响氨氧化细菌的活性。因此,选择合适的 pH 值不仅为氨氧化细菌创造了适宜的生长条件,也控制了游离氨的浓度,以此获得高的亚硝酸盐氮的积累量。

2.1.2 温度对短程硝化的影响

将氨氧化菌悬液放入 pH 为 7.5、初始氨氮浓度为 10 mg/L 的基质中,在摇床上震荡培养,调节温度分别为 20、25、30、35 和 40 °C,得到温度对短程硝化

的影响(图 2)。

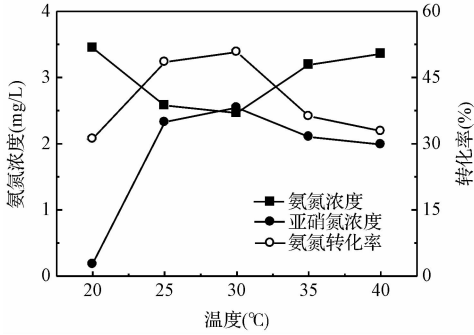


图 2 温度对短程硝化作用的影响

Fig. 2 Effect of temperature on nitritation

由图 2 可知,随着温度的升高,氨氮转化率先升高后降低,适合短程硝化反应的温度范围为 20 ~ 30 °C,温度在 30 °C 时,氨氮转化率和亚硝酸盐氮的浓度达到最大。

2.1.3 $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4^+$ -N 对短程硝化的影响

将氨氧化菌悬液放入温度为 30 ± 2 °C, pH 为 7.5,初始氨氮浓度为 5 mg/L 的基质中,通过摇床振荡培养,调节碳酸氢钠与氯化氨摩尔量之比为 0.5:1、1:1、1.5:1 和 2:1,得到不同 C/N 比对短程硝化的影响(图 3)。

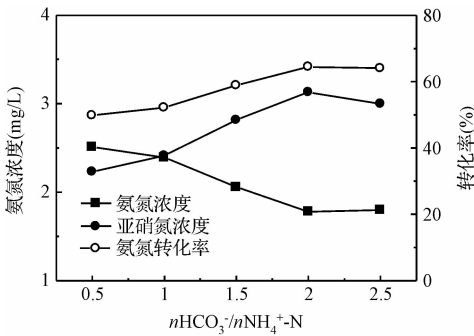


图 3 碳酸氢钠对短程硝化的影响

Fig. 3 Effect of NaHCO_3 on nitritation

由图 3 可知,随着 $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N 比值的增加,氨氮转化率逐渐增大,在 $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N 值为 1 时,亚硝氮浓度达到最大,之后随碳酸氢钠与氯化氨摩尔量之比的增大逐渐减少,主要发生亚硝氮向硝氮的转化。当 $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N = 2 时,氨氮转化率最大,而此时亚硝氮浓度最小,主要发生全程硝化。化学计量表明:全部 NH_4^+ -N 被氧化需要 2 mol $\text{HCO}_3^-/1$ mol NH_4^+ -N 比例,而当 $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N = 1:1 时,只有 50% 的 NH_4^+ -N 被氧化。这与 Gali

等^[5]得出的结论一致,为了控制硝化反应在短程硝化阶段, $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N = 1。

2.2 SBR 工艺条件优化研究

为实现亚硝氮的高效积累,为厌氧氨氧化工艺的运行提供稳定的电子受体,以本实验得出的短程硝化最佳环境条件优化反应器的运行。反应器优化前后短程硝化效果如图 4 所示。

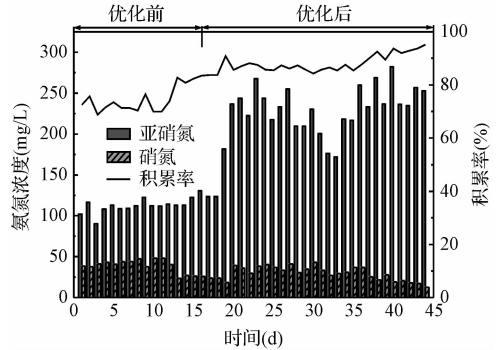


图 4 优化前后短程硝化运行效果比较

Fig. 4 Variation of nitritation performance under different operating conditions

由图 4 可知,反应器优化前(1 ~ 14 d),虽然实现了短程硝化,但出水亚硝氮积累率仅为 60% ~ 70% 左右。工艺条件优化后(15 d 开始),亚硝酸盐氮的积累率稳定提高,最终维持在 85% 以上,氨氮的转化率达到 90% 以上,采用 MPN 法对 SBR 中的硝化细菌数量计数,得出氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌数量之比为 $10^3:1$,这是系统亚硝酸盐高效积累的原因。

SBR 出水中投加 250 mg/L 的 NH_4^+ -N 作为厌氧生物转盘系统^[11]厌氧氨氧化的进水进行自养生物脱氮, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 去除率分别达到了 86% 和 97% 以上,TN 容积负荷达到 $0.488 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,达到了全程自养脱氮的目的。

3 结论

(1) 温度、pH 和 $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N 对短程硝化作用有明显的影响,适合氨氧化菌生长的最佳温度为 30 °C,最佳 pH 为 7.5, $n\text{HCO}_3^-/n\text{NH}_4^+$ -N 比值为 1。

(2) 以适合氨氧化菌生长的最佳环境条件优化 SBR,在进水氨氮浓度为 250 mg/L 时,氨氮的转化率达到 90% 以上,亚硝酸盐氮积累率维持在 85% 以上,反应器中氨氧化菌与亚硝酸盐氧化菌的数量之

比为 $10^3:1$, 实现了亚硝酸盐氮的高效积累。

参考文献

- [1] Strous M. , Van Gerven E. , Zheng P. , et al. Ammonium removal from concentrated waste streams with the Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations. *Water Research*, **1997**, 31 (8): 1955-1962
- [2] Ahn Y. H. , Choi H. C. Autotrophic nitrogen removal from sludge liquids in upflow sludge bed reactor with external aeration. *Process Biochemistry*, **2006**, 41(9) : 1945-1950
- [3] Slijkers A. O. , Derworth N. , Gomez J. L. C. , et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. *Water Research*, **2002**, 36 (10): 2475-2482
- [4] Hellinga C. , Schellen A. , Mulder J. W. , et al. The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* , **1998**, 37(99) : 135-142
- [5] Gali A. , Dosta J. , van Loosdrecht M. C. M. , et al. Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process. *Process Biochemistry*, **2007**, 42 (4): 715-720
- [6] 史一欣, 倪晋仁. 晚期垃圾渗滤液短程硝化影响因素研究. *环境工程学报*, **2007**, 1(7) : 110-114
- Shi Y. X. , Ni J. R. Study on factors affecting shortcut nitrification of mature landfill leachate. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2007**, 1(7) : 110-114(in Chinese)
- [7] 张玲华, 邝哲师, 张宝玲. 高效硝化细菌的富集培养与分离. *浙江农业学报*, **2002**, 14(6) : 348-350
Zhang L. H. , Kuang Z. S. , Zhang B. L. Research on enrichment and isolation techniques for high-efficient nitro-bacteria. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, **2002**, 14(6) : 348-350(in Chinese)
- [8] 张辉, 李培军, 王新, 等. 亚硝化细菌的筛选及培养条件的研究. *化工环保*, **2006**, 26(5) : 366-369
Zhang H. , Li P. J. , Wang X. , et al. Screening and cultivation conditions of two *Nitrosobacteria* strains. *Environmental Protection of Chemical Industry*, **2006**, 26 (5): 366-369(in Chinese)
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社, **2005**
- [10] 马放, 任南琪. 污染控制微生物学实验. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, **2002**
- [11] 吕永涛, 董凌霄, 叶向德, 等. 厌氧氨氧化在生物转盘系统中的实现. *环境科学学报*, **2007**, 27(5) : 753-757
Lü Y. T. , Dong L. X. , Ye X. D. , et al. Realization of ANAMMOX in a rotating biological contactor. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2007**, 27(5) : 753-757(in Chinese)