

以 FA 与 FNA 为控制因子的短程硝化启动与维持

韩晓宇^{1,2}, 张树军^{1,3}, 甘一萍³, 王洪臣³, 彭永臻^{1*}

(1. 北京工业大学北京市水质科学和水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124; 2. 中国中轻国际工程有限公司, 北京 100026; 3. 北京城市排水集团有限公司, 北京 100063)

摘要: 为了实现污泥消化液旁侧脱氮, 降低主处理区进水氮负荷, 试验采用 A/O 工艺研究消化污泥脱水液短程硝化启动与维持, 在常温、长 SRT、较高 DO 条件下, 逐步提高进水 ALR(以 N 计)从 0.23 kg/(m³·d)到 0.78 kg/(m³·d), 强化 FA 对 NOB 的抑制作用, 成功启动了短程硝化. 针对废水碱度不足的水质特征, 利用 FA 与 FNA 的联合抑制使短程硝化得到稳定维持, 在稳定运行的 30 d 内 NO₂⁻-N 积累率一直保持在 90% 以上. 在此期间反应器平均 DO 浓度一直保持在 2 mg/L 以上, 即使平均 DO 浓度提高到 4.8 mg/L 左右, 也未出现 NO₂⁻-N 积累率降低, 说明利用上述手段维持的短程硝化具有抵抗高 DO 冲击能力. 通过降低进水 ALR, 导致反应器后段 FNA 浓度增加, 强化了 FNA 的抑制作用, 虽然 FA 的抑制作用降低, 短程硝化仍然连续运行达 2 个月, 当反应器后段 FNA 的抑制作用撤除后, 短程硝化在 3 d 后被彻底破坏, 充分证明了 FNA 对 NOB 抑制作用及其对维持本系统短程硝化所起的重要作用.

关键词: 污泥脱水液; 生物脱氮; 短程硝化; 游离氨; 游离亚硝酸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0809-06

Start Up and Maintain of Nitritation by the Inhibition of FA and FNA

HAN Xiao-yu^{1,2}, ZHANG Shu-jun^{1,3}, GAN Yi-ping³, WANG Hong-chen³, PENG Yong-zhen¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. China BCEL International Engineering Co. Ltd., Beijing 100026, China; 3. Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100063, China)

Abstract: In order to treat the digested sludge dewatering liquor bypass and reduce influent ALR of wastewater treatment plant, the startup and maintenance of nitritation was investigated in an A/O reactor. NOB activity was inhibited and nitritation was stated up successfully by increasing the influent ALR (in N, the same below) step by step from 0.23 kg/(m³·d) to 0.78 kg/(m³·d), in spite of normal temperature, long SRT and high DO concentration. Due to the deficiency of alkalinity in influent, nitritation could be maintained steadily by the associated inhibition of free ammonia (FA) and free nitrous acid (FNA). The nitrite accumulation ratio always kept at above 90% during the period of maintaining nitritation for 30 days, and correspondingly the average concentration of DO was higher than 2 mg/L. The nitrite accumulation ratio did not decline even if the average DO concentration increased to 4.8 mg/L, which demonstrated that high DO could not destroy the nitritation built by the associated inhibition of FA and FNA. The concentration of FNA at the last chambers was increased by reducing the influent ALR in order to enhance the inhibition of FNA. The nitritation was still maintained for two months although the inhibition of FA was weakened. But the nitritation was destroyed completely in 3 days after the inhibition of FNA was eliminated, which showed the inhibition of FNA to NOB was very critical to maintain steadily nitritation.

Key words: sludge dewatering liquor; biological nitrogen removal; nitritation; free ammonia (FA); free nitrous acid (FNA)

由于世界范围内水体富营养化现象的不断发生, 各国学者对污水脱氮除磷做了大量研究, 并开发出了许多污水脱氮新工艺, 如 SHARON^[1]、OLAND^[2]、CANON^[3]、ANAMMOX^[4]等, 这些新技术的关键是如何将硝化过程控制在亚硝化阶段. 研究发现, 游离氨(free ammonia, FA)对亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)和氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)产生抑制作用的浓度为 0.1 ~ 1.0 mg/L 和 10 ~ 150 mg/L^[5], 最新研究结果表明, 当 FA 浓度达到 6 mg/L 时就可完全抑制 NOB 的生长^[6]; 游离亚硝酸(free nitrous acid, FNA)完全抑制 NOB 和 AOB 生长的浓度分别为 0.02 mg/L 和 0.4

mg/L^[7~9]. 因此可以利用 FA 或 FNA 的选择抑制作用使系统中的 NOB 受到抑制而 AOB 不受抑制, 从而将硝化控制在亚硝化阶段. 也有研究者发现 NOB 对 FA 的抑制具有适应性, 反应器长期运行后短程硝化会被破坏^[10], 但目前还鲜见 NOB 对 FNA 的抑制具有适应性, 因此笔者首次提出利用 FA 与 FNA 联合抑制维持短程硝化处理碱度不足废水, 即在反

收稿日期: 2008-04-15; 修订日期: 2008-06-03

基金项目: 北京市科技计划项目(D07050601500000); 北京市教委科技创新平台项目(PXM2008-014204-050843); 北京市高层次人才强教深化计划高层次人才项目

作者简介: 韩晓宇(1984~), 男, 硕士, 主要研究方向为污水生物处理及智能控制, E-mail: hxy-hit@163.com

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

应器启动初期利用废水中较高的 FA 浓度使 NOB 受到抑制,启动短程硝化,之后由于 NO_2^- -N 大量积累,较低的 pH 值导致较高的 FNA 浓度,便可利用反应器前段较高浓度的 FA 和后段较高浓度的 FNA 共同维持短程硝化.

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验装置由有机玻璃加工而成,见图 1. 反应器平均分为 9 个格室,各格室有效容积为 4 L,第 1 个格室为缺氧区,其余 8 格室为好氧,可根据试验需要调整出水位置在第 6~9 格室.二沉池为竖流式,容积为 15 L.2 台蠕动泵控制进水和污泥回流流量,由于进水 COD/NH_4^+ -N 极低,未设内循环,1 台气泵为好氧格室曝气,1 台搅拌器为缺氧区提供搅拌,反应器配备在线检测的 pH 计和 DO 仪.在反应器各格室设置取样点,分别用缺 1、好 1、好 2、好 3、好 4、好 5、好 6、好 7、好 8 表示.

1.2 试验接种污泥与用水水质

试验接种污泥取自北京高碑店污水厂的二沉池回流污泥,污泥呈黄褐色,沉降性能良好,SV 在 50% 左右.本试验用水为该厂脱水机房产生的消化污泥脱水液,其各项水质指标见表 1.从表 1 可以看出,此污泥脱水液的 C/N 在 0.7 左右、碱度/ NH_4^+ -N 在

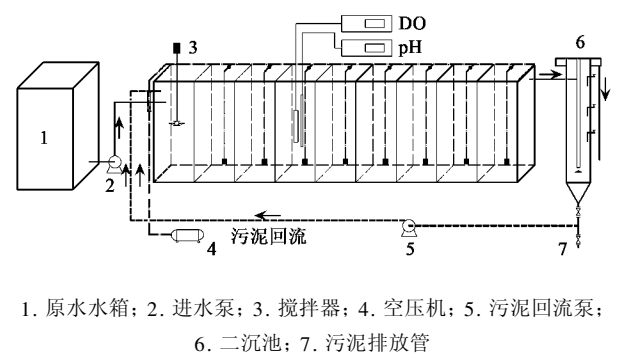


图 1 A/O 工艺试验装置示意
Fig.1 Schematic diagram of A/O process

5.5 左右,本试验所处理对象是一种低 COD/NH_4^+ -N 且硝化所需碱度不足的废水.

表 1 试验用水水质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristics of the sludge dewatering liquor/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
指标	平均值	最小值	最大值
COD	167.9	79.7	340.0
NH_4^+ -N	230.9	126.1	324.8
PO_4^{3-} -P	20.3	8.4	35.2
pH	7.68	6.93	8.60
碱度(以 CaCO_3 计)	1 275.8	900.9	1 538.0

1.3 反应器运行条件

整个试验过程共 163 d,分为 4 个阶段,每个阶段反应器的运行参数见表 2.

表 2 试验各阶段反应器的运行参数

Table 2 Operational conditions of the A/O process							
阶段	ALR $/\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$	平均 DO 浓度 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	污泥回流比 (R_s)	温度 $/^\circ\text{C}$	MLSS $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SRT $/\text{d}$	运行时间 $/\text{d}$
1	0.23~0.26	2.3	0.5	25.2~28.8	4 000±700	65	21
2	0.37~0.41	2.2	0.5	23.4~29.8		50	33
3	0.59~0.78	3.5	0.25	16.5~24.6		29	40
4	0.17~0.32	6.8	0.25	14.1~19.3		72	69

1.4 分析方法

COD 、 NH_4^+ -N、 PO_4^{3-} -P、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、MLSS 均采用国家标准方法测定^[11],pH 值、DO、温度采用 Multi340i 便携式多功能测定仪测定.

2 结果与讨论

2.1 短程硝化的启动

试验通过逐步提高进水 NH_4^+ -N 负荷(ammonium loading rate, ALR),提高反应器 FA 浓度,在培养驯化污泥的同时,逐步加强 FA 对 NOB 的抑制作用.从图 2 可以看出,在试验的第 1 阶段,进水 ALR 维持在

$0.23\sim0.26\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时,各格室 FA 浓度的平均值(FA_{av})在 1.0 mg/L 左右,此阶段没有出现 NO_2^- -N 的积累;第 2 阶段提高进水 ALR 到 $0.37\sim0.41\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,此时 FA_{av} 提高到 2.5 mg/L 左右,此阶段后期出现了 NO_2^- -N 的少量积累, NO_2^- -N 积累率达到 3% 左右,但由于进水水质的变化,导致 FA_{av} 大幅度下降,出水中 NO_2^- -N 积累现象消失,而在此阶段的反应中间过程一度出现 NO_2^- -N 的积累,最高浓度达 30 mg/L;第 3 阶段进一步提高进水 ALR 到 $0.62\sim0.78\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,此时 FA_{av} 提高到 3.75 mg/L 左右,反应器出水中迅速出现 NO_2^- -N 积累,

NO_2^- -N 积累率迅速升高到 91% 左右, 至此短程硝化成功启动.

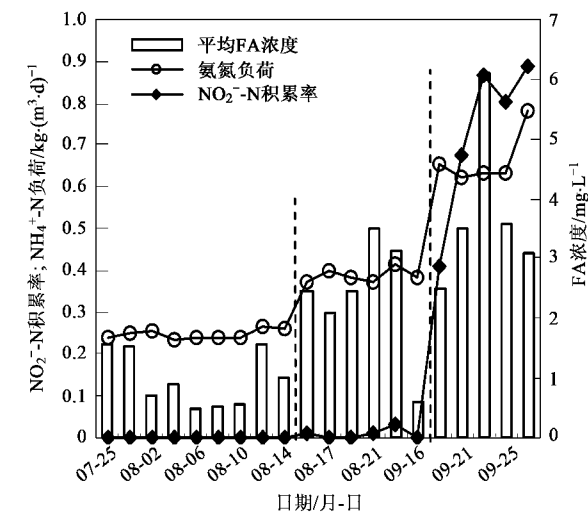


图2 短程硝化启动时期的进水氨氮负荷、 NO_2^- -N 积累率、 FA_{av} 曲线

Fig.2 Influent ALR, NO_2^- -N accumulation ratio and FA_{av} in the start up period of nitritation

A/O 反应器中 NH_4^+ -N、pH 值、碱度的沿程变化见图 3, 由于该脱水液碱度不足, 随着硝化反应的进行, NH_4^+ -N 由原来的 126 mg/L 降低到 68 mg/L, 碱度由 401 mg/L 降低到 14 mg/L, 当碱度降低到 40 mg/L 以下时, 硝化反应在好氧第 3 格室停止, NH_4^+ -N 基本不再被氧化, 虽然此时碱度消耗量较少, 但由于系统缓冲能力弱, 所以会产生 pH 值的大幅度下降, 好 3 格室 pH 值比上一格室下降了 0.5, 是好 2 格室 pH 值下降值的 3 倍左右. 因此在保证高硝化率的前提下, 很难保证反应器后段较高的 FA 浓度(图 3).

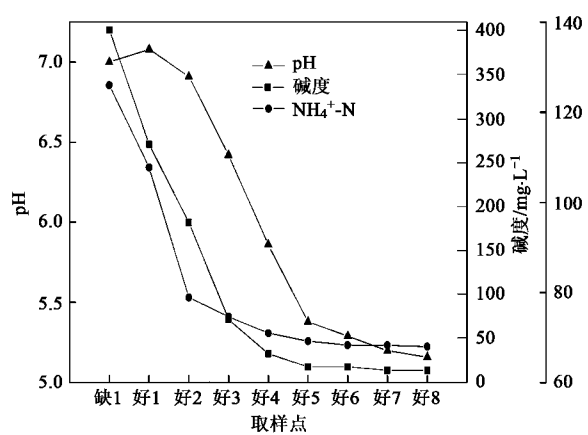


图3 pH 值、碱度、氨氮沿程变化曲线

Fig.3 Variations of pH, alkalinity and NH_4^+ -N

随着进水 ALR 的增加, 硝化反应结束点向后推移, 碱度缺乏而缓冲能力弱的格室数减少, 导致反应器出水的 pH 值有所升高, 污泥回流液与原水混合后的 pH 值也相应升高, 因此反应器首段及整个系统的 pH 值升高, FA 浓度增加, 且第 3 阶段污泥回流比(R_s)降低为 25%, 减小了回流污泥的稀释作用, 进一步提高了反应系统的 pH 及 FA 浓度, 见图 4, 各阶段缺氧区的 FA 浓度值分别为 2.2、4.5、10.2 mg/L. 短程硝化的实现与反应器内 FA 浓度增加规律完全一致, 虽然第 2 阶段 FA_{av} 达到了 NOB 发挥抑制作用的浓度, 但由于反应器后段 FA 浓度很低, 使得产生的 NO_2^- -N 会被进一步氧化为 NO_3^- -N, 与试验结果吻合. FA 对 NOB 的抑制不仅与反应器中 FA 的最大浓度有关, 同时也与污泥在一个循环周期中的受抑制时间的比例有关, 受抑制时间比例 $r = (\text{FA 浓度} > 1.0 \text{ mg/L 的格室数}) / (\text{总格室数})$, 各阶段最大 FA 浓度和 NOB 受抑制($\text{FA} > 1.0 \text{ mg/L}$)时间比例的典型值分别为 2.2、4.5、10.2 mg/L 和 1/3、1/2、2/3, 从以上分析可以看出, 本试验短程硝化成功启动的决定性因素是系统中 FA 的抑制作用.

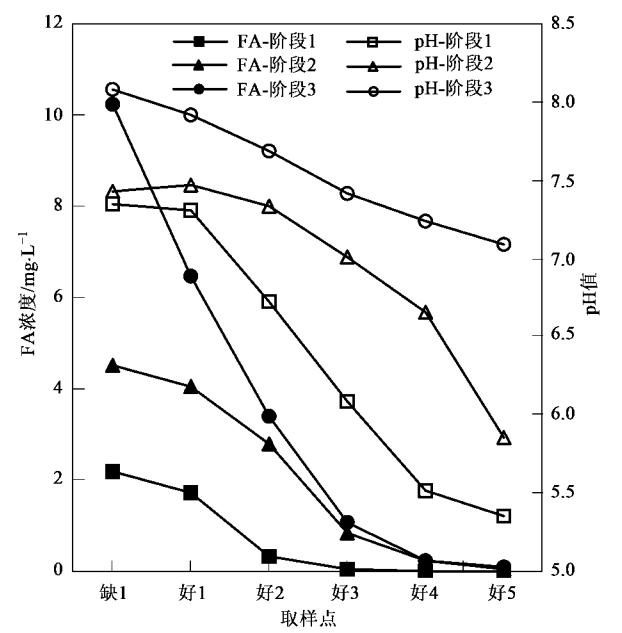


图4 各阶段典型的 FA 与 pH 值沿程变化曲线

Fig.4 Typical variations of FA and pH in different period

2.2 短程硝化的稳定维持

由图 5 可以看出, 短程稳定维持阶段的进水 ALR 与启动末期基本一致, 在 $0.50 \sim 0.74 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 之间, 但是由于进水水质变化, pH 值降低, 导致 A/O 反应器的 FA_{av} 较低, 在 $0.5 \sim 1.8 \text{ mg/L}$

之间,在整个阶段的前 15 d,各格室 DO 浓度的平均值(DO_{av})维持在 2.0 mg/L 左右,而在整个阶段的后 15 d, DO_{av} 维持在 4.8 mg/L 左右,在此条件下稳定运行的 1 个月中, NO_2^- -N 积累率一直保持在 90% 以上.

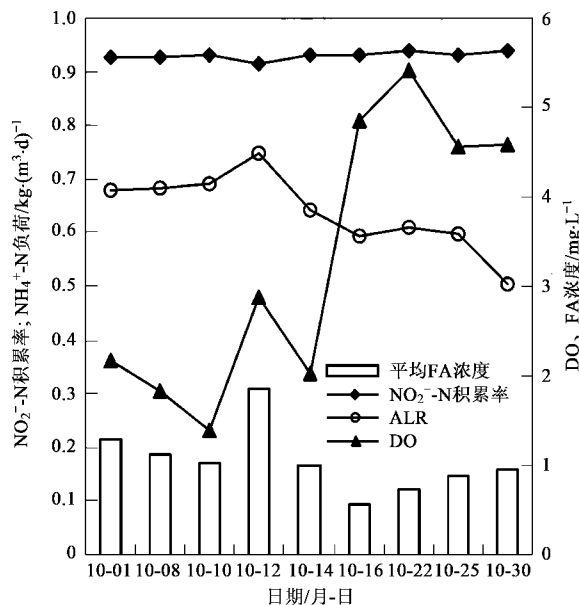


图5 进水氨氮负荷、 NO_2^- -N 积累率、 FA_{av} 、 DO_{av} 变化

Fig.5 Variations of the influent ALR, NO_2^- -N accumulation ratio, FA_{av} and DO_{av}

根据文献报道,当溶解氧较低($DO < 1.0$ mg/L)时,由于 AOB 比 NOB 对 DO 具有更强的亲和能力,因此有利于实现短程^[12,13].在本试验过程中,开始阶段 DO_{av} 维持在 2.0 mg/L 左右, NO_2^- -N 积累率没有出现下降趋势,即使进一步提高 DO_{av} 到 4.8 mg/L 左右, NO_2^- -N 积累率仍没有出现下降趋势,因此 DO 对本系统维持短程基本没发挥作用.对比短程稳定阶段与启动阶段的 FA_{av} 值可知,在此 FA_{av} 值下 FA 不能起到对 NOB 完全抑制的作用,而在短程形成后, NO_2^- -N 大量积累,且由于硝化所需碱度不足,反应器后段 pH 值较低,导致 FNA 浓度较高,好氧最后格室浓度可达 0.22 mg/L,见图 6.根据文献报道,当 FNA 浓度 > 0.02 mg/L 时就会对 NOB 产生抑制作用^[9],因此可以推断本系统短程的维持是 FA 与 FNA 共同发挥抑制作用的结果,为了证明该推断进行了第 4 阶段的试验.

2.3 FNA 抑制作用的确证

在短程硝化过程中,随着反应进行 NH_4^+ -N 浓度沿程降低,FA 浓度也随之降低,当硝化反应结束后

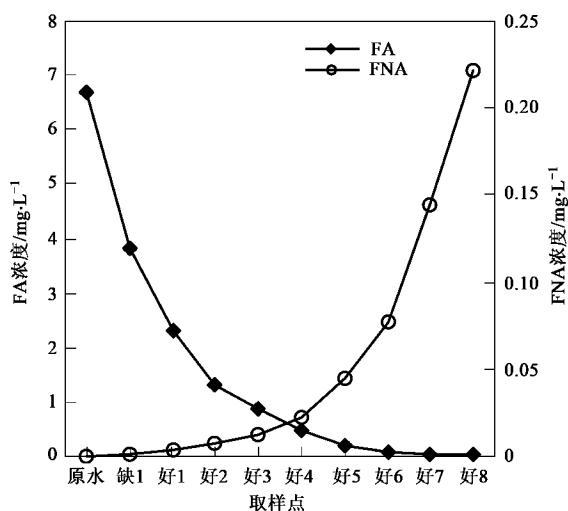


图6 FA 与 FNA 的沿程变化曲线

Fig.6 Variation of FA and FNA in the flow path

仍然进行曝气,即反应器处于过曝气状态,在过曝气格室中 FA 浓度极低,失去了 FA 对 NOB 的抑制作用,对于硝化碱度充足的废水,由于缓冲能力强好氧末段 pH 值较高,FNA 浓度低不能发挥抑制 NOB 的作用,且 AOB 的底物 FA 较少,失去了与 NOB 竞争的优势,短程会被逐渐破坏^[14].但是在处理硝化碱度不足的废水时,在过曝气格室中由于缓冲能力弱 pH 值较低,导致 FNA 浓度较高,FNA 对 NOB 存在抑制作用,短程能够稳定维持.因此为了确证 FNA 在本系统对 NOB 的抑制作用及其对维持短程的贡献,调整 A/O 反应器进水 ALR 在 0.17 ~ 0.32 $kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$,使其在过曝气状态下运行.

A/O 反应器在过曝气状态下共运行 69 d,在第 57 d 进水水质发生变化,硝化所需碱度充足.在进水硝化所需碱度不足状态下, NO_2^- -N 积累率呈逐渐下降趋势,从 92% 下降到 66%.好氧格室硝酸盐的生成量由 5 mg/L 升高到 46 mg/L,此阶段好氧末端 FNA 的浓度在 0.5 ~ 1.2 mg/L 之间,如图 7.从图 8 可以看出,好氧前 4 格室 NO_3^- -N 的产生量由 4 mg/L 增加到 41 mg/L,好氧后 4 格室 NO_3^- -N 的产生量基本稳定在 2 ~ 5 mg/L 之间,所以 A/O 反应器出水硝态氮的增长主要是好氧前段 NO_3^- -N 产生量增加所造成的.

由图 9 可知,A/O 反应器处于过曝气状态下的出水 pH 在 5.5 左右,低于稳定短程状态下出水 pH 值(6.5 左右),又由于污泥回流的作用,导致 A/O 反应器沿程 pH 值都低于稳定短程状态,pH 值降低削弱了 FA 在好氧前段对 NOB 的抑制作用,导致好氧前段 NO_3^- -N 产生量增加,缺氧池 FA 浓度由 4.7

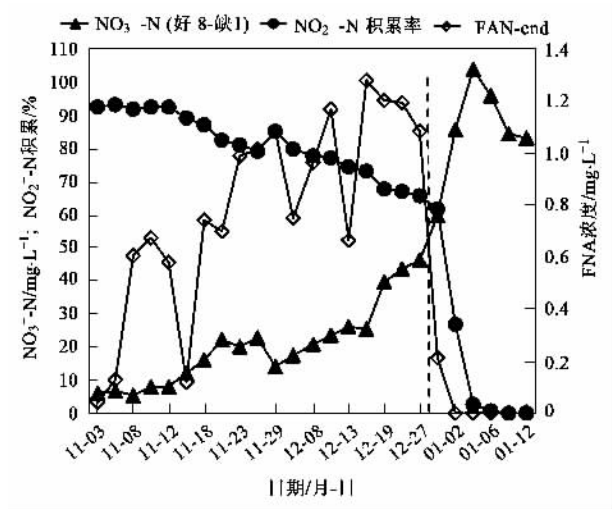


图7 FNA 浓度对 NO_3^- -N 生成量与 NO_2^- -N 积累率的影响
Fig.7 Effects of the concentration of FNA on the grew NO_3^- -N and NO_2^- -N accumulation ratio

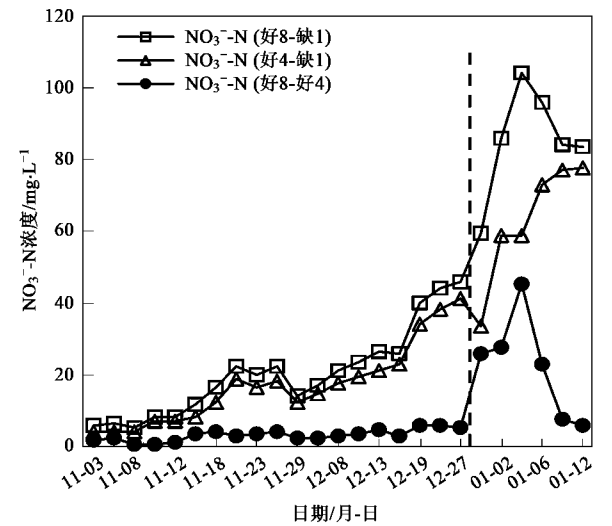


图8 NO_3^- -N 生成量曲线
Fig.8 Variation of grew NO_3^- -N

mg/L降低到 1.8 mg/L.综合以上分析可知,好氧前段 FA 抑制作用的减弱是出水 NO_3^- -N 增加主要原因,好氧后段较低的 pH 值导致了较高的 FNA 浓度对 NOB 产生抑制,是反应器后段 NO_3^- -N 生成量维持稳定的原因.

当进水水质发生变化,硝化所需碱度充足后,好氧末端 FNA 浓度迅速下降,由 1.0 mg/L 下降到 0.003 mg/L, NO_2^- -N 积累率在 3 d 的时间由 62% 下降到 3%,短程被破坏,不仅好氧前段 NO_3^- -N 生成量增加,好氧后段 NO_3^- -N 生成量也快速增加,由 5 mg/L 迅速增长到 45 mg/L,见图 7 和图 8.

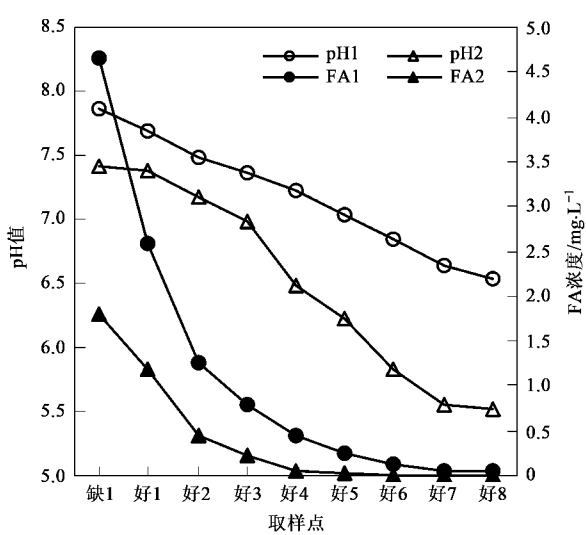


图9 不同阶段下典型的 pH 值与 FA 沿程变化
Fig.9 Variations of pH and FA in flow path in the different period

进水碱度充足后,系统缓冲能力变强,pH 维持在较高水平,导致 FNA 浓度降低,对 NOB 不再具有抑制作用,好氧后段失去 FNA 对 NOB 的抑制作用,NOB 活性得到恢复,将产生的 NO_2^- -N 进一步氧化成 NO_3^- -N,破坏短程,该结果说明了 FNA 对本系统维持短程具有不可替代的作用,当 FAN 抑制作用撤除后,短程立即破坏.有研究认为 FA 与 FNA 对 NOB 合成代谢发生抑制的浓度要低于对分解代谢发生抑制的浓度^[6],但本试验通过 FA 与 FNA 的抑制作用使反应器长期运行在短程硝化状态下,当抑制作用撤除后,短程在 3 d 的时间内迅速破坏,反应器内 NOB 迅速恢复活性,说明仍有大量 NOB 存在于系统中,并未因合成代谢受到抑制而通过排泥和内源代谢被淘汰掉,所以对于 NOB 合成代谢与分解代谢受抑制的阈值问题,还有待进一步研究.

3 结论

- (1)本试验利用 A/O 反应器处理实际的高 NH_4^+ -N、低碱度废水,通过逐步提高进水 ALR 增强系统内 FA 对 NOB 的抑制作用,成功实现了短程硝化.
- (2)短程启动后通过 FA 与 FNA 联合抑制稳定维持了短程硝化,在稳定维持阶段的 30 d 内, NO_2^- -N 积累率均保持在 90% 以上.
- (3)在反应器处于过曝气状态下,短程硝化的稳定维持需要 FA 与 FNA 联合抑制才能实现,当撤除系统内 FNA 的抑制作用时,短程硝化会被迅速破坏.

(4)消化污泥脱水液经短程硝化后即使不进一步处理,回流到主处理区仍可节省 40% 反硝化碳源,大大缓解了生活污水反硝化碳源不足的难题.

参考文献:

- [1] Stijn W V H, Eveline I P V, Josefa L T, *et al.* Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process [J]. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 2007, **82**(5): 471-480.
- [2] Kim W, Inge D B, Willy V. Oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater[J]. *Wat Res*, 2005, **39**: 4512- 4520.
- [3] Strous M. Missing lithotroph identified as new planctomycete[J]. *Nature*, 1999, **400**: 446-449.
- [4] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms[J]. *Applied Microbial Biotechnol*, 1998, **50**: 589-596.
- [5] Anthonisen A C, Loefer R C, Prakasam T B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Water Pollut Control Fed*, 1976, **48**(5): 835-852.
- [6] Vel M V, Jurg K, Zhiguo Y. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture [J]. *Wat Res*, 2007, **41**: 826-834.
- [7] Vadivelu V M, Yuan Z, Fux C, *et al.* The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(14): 4442-4448.
- [8] Vadivelu V M, Yuan Z, Fux C, *et al.* Stoichiometric and kinetic characterisation of *Nitrobacter* in mixed culture by decoupling the growth and energy generation processes [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2006, **94**(6): 1176-1188.
- [9] Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z G. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2006, **95**(5): 830-839.
- [10] Groeneweg J, Sellner B, Tappe W. Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH_3 concentrations near K_m : effects of pH and temperature [J]. *Wat Res*, 1994, **28**(12): 2561-2565.
- [11] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2006.
- [12] Bernat N, Dangkong N, Delgenes J P, *et al.* Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor [J]. *J Env Eng*, 2001, **127**(3): 266-271.
- [13] Aoi Y, Tsuneda S, Hirate A. Transition of bacterial spatial organization in a biofilm monitored by FISH and subsequent image analysis [J]. *Wat Sci Tech*, 2004, **49**(11-12): 365-370.
- [14] Peng Y Z, Zhang S J, Zeng W, *et al.* Organic removal by denitrification and methanogenesis and nitrogen removal by nitrification from landfill leachate [J]. *Wat Res*, 2008, **42**: 883-892.