

气升式生物反应器用于废水脱氮的组合工艺研究

韩越梅^{1,2}, 刘志军¹, 许晓飞¹, 黄士博¹, 闫卓¹, 刘凤霞^{1*}

(1. 大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024;

2. 大连大学机械工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 在内循环气升式反应器中, 研究开发了一套半硝化(PN)和厌氧氨氧化(ANAMMOX)单级一体化同步处理高浓度含氮废水工艺。反应器的内筒为限氧区, 借助于富集的好氧氨氧化菌(AOB)活性污泥实现废水的半硝化反应, 内筒底部进行间歇式曝气, 提供半硝化反应所需氧气和水力环流所需动力; 反应器的外环筒为厌氧区, 借助于富集的厌氧氨氧化菌(ANAMMOX)活性污泥实现厌氧氨氧化反应。反应温度为 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH 维持在 7.5 ~ 8.0。反应器成功启动并稳定运行 120 d, 考察反应器内、外筒溶解氧浓度(DO)的变化和系统的脱氮性能。结果表明, 反应器内、外筒有效地分隔了限氧区和厌氧区, 内筒平均 DO 值为 2.5 mg/L, 外筒平均 DO 值为 1.5 mg/L, 可满足半硝化和厌氧氨氧化的反应条件。合成废水的氨氮浓度最高达 200 mg/L, 氮负荷为 $280 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^3)$, 反应器运行 120 d 后, 总氮去除率达到 75%, 表明反应器内 AOB 菌和 ANAMMOX 菌能够协同作用, 从而实现了组合脱氮的工艺。

关键词: 气升式反应器; 半硝化; 厌氧氨氧化; 协同作用; 脱氮

中图分类号: X703.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0160-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.039

Study on gas-lift bioreactor in combined process for nitrogen removal from wastewater

HAN Yue-mei^{1,2}, LIU Zhi-jun¹, XU Xiao-fei¹, HUANG Shi-bo¹, YAN Zhuo¹, LIU Feng-xia^{1*}

(1. R&D Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 16024, China;

2. College of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: A single-stage process combined with Partial Nitrification (PN) and ANAMMOX in an inner loop gas-lift reactor is researched and developed. The inner tube is oxygen-limited, in which activated sludge enriched with ammonia oxidation bacteria (AOB) is used to perform PN reaction. The batch aeration from the bottom of the inner tube can supply the oxygen for PN reaction and power for hydraulic loop. The outer tube is an anaerobic zone, in which activated sludge enriched with ANAMMOX is used to conduct anaerobic ammonium oxidation reaction. At $35 \pm 2^\circ\text{C}$ and pH 7.5 - 8.0, the reactor can start successfully and operate stably for 120 days. The effects of dissolved oxygen (DO) in inner and outer tube and the nitrogen removal are investigated. The result shows that double-tube structure separates the oxygen-limited area and anaerobic area effectively. The average of DO in inner and outer tubes are 2.5 mg/L and 1.5 mg/L, respectively, which can meet the requirement for PN and ANAMMOX reactions. Ammonia concentration of synthetic wastewater is up to 200 mg/L and total nitrogen load is $280 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^3)$. After 120 days operation, the total nitrogen removal is up to 75%. It suggests that AOB and ANAMMOX cooperatively work well in the gas-lift reactor and the single-stage combined process is successfully performed.

Key words: gas-lift reactor; PN; ANAMMOX; cooperative work; nitrogen removal

近年来, 在诸多含氮废水处理工艺中, 由于厌氧氨氧化(ANAMMOX)反应具备无需外加有机碳源、无需通氧和动力消耗低等优点, 成为废水生物脱氮领域的研究热点之一^[1]。但由于 ANAMMOX 菌繁殖率较低、倍增时间较长, 而且需要严格的厌氧环境, 其在废水脱氮处理的实际工程应用中受到一定的限制^[2]。

目前, 人们对 ANAMMOX 废水脱氮工艺进行了有效的改进和组合, 相继开发了两级联合的

ANAMMOX 工艺, 如半硝化-厌氧氨氧化(PN-ANAMMOX)工艺和短程脱氮-厌氧氨氧化(SHARON-ANAMMOX)工艺^[3-4], 并已在废水脱氮中得以初步应用。但由于两级组合工艺的设备成本、占地空间、能源消耗等均较高, 因此, 越来越多的研究者致力于单级反应器内实现脱氮联合工艺的研究, 如荷兰学者提出的 CANON 工艺和日本学者提出的 SNAP 工艺^[5]。这 2 种工艺都是在单一的反应器内接种厌氧氨氧化菌和好氧氨氧化菌, 形成内层

收稿日期: 2015-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(10972049)

作者简介: 韩越梅(1972-), 女, 博士生, 研究方向为废水生物脱氮技术; 刘凤霞(1976-), 博士, 副教授, 研究方向为多相流技术与装备, 通讯联系人, 0411-84986479, liufx@dlut.edu.cn。

厌氧、外层好氧的生物膜结构,2个菌种在反应器内协同作用,从而实现废水脱氮的效果。这些组合工艺虽然取得了较高的脱氮性能,但在不同程度上仍然存在菌体易流失、反应条件难控制等问题^[6]。

为了在单一反应器内实现PN-ANAMMOX同步联合工艺,解决生物菌体流失和工艺参数可控的问题,本文中设计使用特殊的气升式内循环反应器结构^[7],在反应器的中央循环管内装填可悬浮的生物填料,AOB菌在填料上附着生长;在中央循环管外的环筒间隙装填固定化的网状纤维填料,以便ANAMMOX菌附着生长,并实现有效截留。通过控制内筒的曝气量和曝气方式实现内、外筒间的水力循环,并控制内外筒的溶解氧浓度^[8],为半硝化和厌氧氨氧化提供各自适宜的反应条件,实现AOB菌与ANAMMOX菌一体化同步联合脱氮工艺。

1 实验装置与测试方法

1.1 反应器设计

图1为气升式反应器实验流程图。反应器内筒为AOB菌适宜生长的限氧区,实现入水氨氮的部分亚硝化反应;反应器外筒为ANAMMOX菌适宜生长的厌氧区,进水口设置在内筒底板以上10 mm位置处,保证氨氮废水首先进入内筒进行半硝化反应,其产物亚硝氮和水中剩余的部分氨氮会随水力循环进入外筒,为ANAMMOX反应提供营养来源。

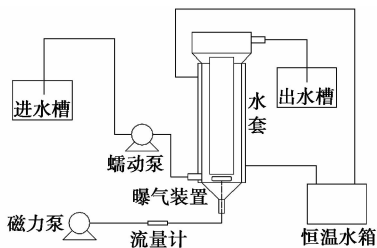


图1 气升式反应器实验流程图

反应器的进水为人工合成废水,从进水箱经蠕动泵进入反应器的内筒中,通过控制蠕动进水泵的转速从而调节废水在反应器内的水力停留时间。在反应器的外层设置了水夹套,夹套内通入热水,通过恒温控制器保证反应器内的温度维持在 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。反应器内通过加入 NaHCO_3 溶液使废水的pH保持在7.5~8.0。反应器底部的曝气装置通过外部连接的曝气泵进行间歇曝气。

反应器采用壁厚为5 mm的有机玻璃管加工而成。为了实现限氧区和厌氧区的有效分隔,采用内外双层筒壁的结构,如图2所示。对反应器各部分

结构尺寸进行了优化设计,为获得内、外筒液体容积比约为1:1的效果,内、外筒直径之比为0.7;当反应器的高径比大于4时,内筒上升气体会直接从出口或液面处排出,一般不会随环流向下返入外筒内,因此反应器的高径比取为4^[9]。为了便于在实验室内操作和测试,反应器的有效容积控制在4 L以下。

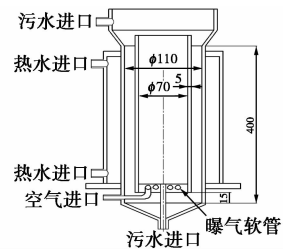


图2 反应器结构图

反应器的各部分尺寸参数确定为:外筒内径110 mm,内筒内径70 mm,高400 mm,有效容积3.6 L。为避免水力循环流动过程出现死区,内筒底部与外筒底部间隙应不小于内外筒的间隙,本研究中取为15 mm。反应器操作时,为避免内筒中好氧颗粒载体掉落,在内筒的底部装设了多孔底板,并预留高度为15 mm的溢流堰。在内筒底板下表面设置了曝气软管,软管与曝气泵相连。通过间歇曝气为内筒好氧反应供氧,同时也实现了内层与外层之间的水体产生密度差,从而实现内外筒的水力循环。

1.2 菌体及挂膜载体

好氧活性污泥取自大连某污水处理厂的普通硝化污泥,挂膜载体采用与水密度接近的生物填料[型号为K1,见图3(a)],在有效容积为4 L的SBR中进行驯化和挂膜培养。驯化时,以氨氮 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 作为氮源,通过温度和pH控制其反应过程,使其维持在半硝化的状态。测试结果表明,当SBR的进水氮负荷达到 $2.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,氨氮转化率可达50%左右,出水的亚硝氮 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 浓度和氨氮浓度近似相等,硝氮 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 浓度低于20 mg/L。经过60 d的挂膜培养,K1载体内部挂膜生长了厚度约1 mm的淡黄色生物膜。在电镜下可以清晰地观测到AOB菌落[见图3(b)]。

厌氧氨氧化活性污泥取自实验室中正在运行的ANAMMOX生物膜反应器。该反应器已经连续稳定运行400 d以上,总氮负荷为 $2.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,总氮去除率在85%以上^[10]。ANAMMOX生物膜载体为多孔树脂纤维,接种后填料表面附着了红色的生物膜[见图3(c)]。在电镜下观察生物膜层,可以看出填料上所挂的ANAMMOX生物膜比较致密[见

图 3(d)]。

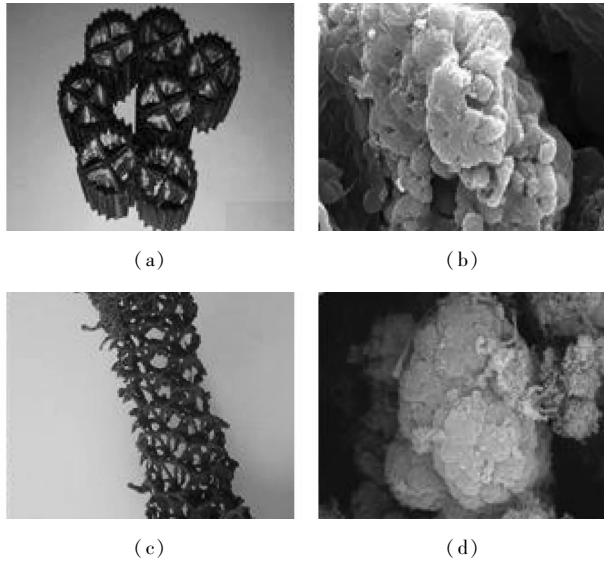


图 3 好氧氨氧化菌(AOB)载体和厌氧氨氧化菌(ANAMMOX)载体图片以及扫描电镜图片

反应器启动前,在内筒添加挂膜培养后的 K1 载体,填料的体积填充率为 40%;在内筒和外筒之间的环隙通道内放置挂膜培养后的 ANAMMOX 网状纤维载体,纤维载体经拉伸后,可减小流动阻力,也为生物膜继续生长提供了足够空间。

1.3 人工合成废水

采用人工合成废水进行实验研究,废水的主要成分如见表 1。

表 1 气升式反应器内进水组成 mg/L

| 成分 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | NaNO ₂ | NaHCO ₃ | FeSO ₄ ·7H ₂ O |
|------|---|-------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 质量浓度 | 50 ~ 200 | 0 ~ 100 | 70 ~ 180 | 18 |
| 成分 | EDTA | CaCl ₂ | KH ₂ PO ₄ | |
| 质量浓度 | 10 | 136 | 27 | |

1.4 测定项目与方法

检测方法按照《水和废水监测分析方法》。NH₄⁺-N 采用纳氏分光光度法;NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;NO₃⁻-N 采用离子色谱法;DO 采用雷磁溶解氧分析仪;pH 采用梅特勒 pH 计检测。

2 结果与讨论

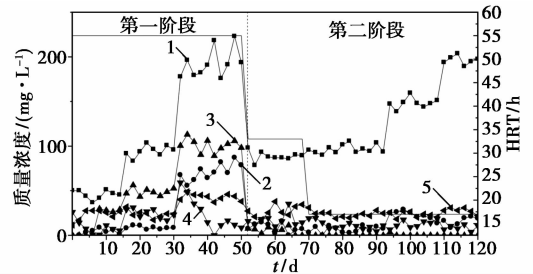
2.1 反应器的启动

反应器操作运行时,根据进水浓度将反应器分为启动和运行 2 个阶段,各段的工艺参数见表 2。反应器进出水的氨氮(NH₄⁺-N)、亚硝氮(NO₂⁻-N)

和硝氮(NO₃⁻-N)质量浓度变化见图 4。

表 2 反应器内运行参数

| T/d | NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹) | NO ₂ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹) | HRT/h |
|-----------|---|---|-------|
| 0 ~ 7 | 50 | 0 | 55 |
| 7 ~ 15 | 50 | 30 | 55 |
| 16 ~ 30 | 100 | 50 | 55 |
| 31 ~ 40 | 200 | 100 | 55 |
| 41 ~ 50 | 100 | 50 | 55 |
| 51 ~ 68 | 100 | 0 | 33 |
| 69 ~ 92 | 100 | 0 | 17 |
| 93 ~ 108 | 150 | 0 | 17 |
| 109 ~ 120 | 200 | 0 | 17 |



1—进水 NH₄⁺-N;2—进水 NO₂⁻-N;
3—出水 NH₄⁺-N;4—出水 NO₂⁻-N;5—出水 NO₃⁻-N

图 4 气升式反应器进出水氮浓度

启动初期(0 ~ 7 d),进水氨氮质量浓度为 50 mg/L,曝气量为 100 mL/min,采取连续曝气方式,经测试,出水中硝氮质量浓度达到 35 mg/L,说明厌氧氨氧化反应受到抑制,而发生了完全硝化反应。为了提高厌氧氨氧化菌的活性,在进水中配加 30 mg/L 的 NO₂⁻-N,经过 7 d 左右的适应期,出水的 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 浓度均小于 2 mg/L,说明 AOB 菌和 ANAMMOX 菌已基本适应反应器内的环境,菌群活性逐步恢复。

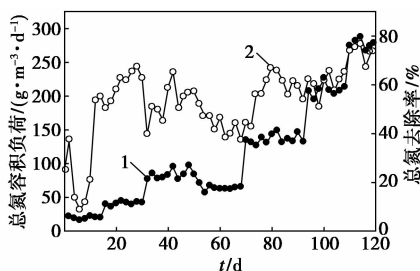
为了进一步提高 2 类不同菌种的活性,逐步提高基质浓度。从第 16 d 开始,将进水氨氮浓度提高至 100 mg/L,亚硝氮浓度提高至 50 mg/L,反应器运行至 30 d 时,出水 NH₄⁺-N 浓度降低至 8 mg/L,表明反应器内 AOB 菌与 ANAMMOX 菌活性基本恢复。在之后的 10 d 内,进一步将进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度分别提高至 200 mg/L 和 100 mg/L 时,尽管出水 NO₂⁻-N 保持较低的浓度,但是出水 NH₄⁺-N 质量浓度一直较高,达到 70 mg/L,表明氮负荷超出了反应器内微生物的处理能力。在之后 10 d 内,将进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度调低至以前的水平,系统脱氮性能逐步恢复,出水 NH₄⁺-N 质量浓度降低至 10 mg/L。

2.2 反应器氮去除效果

在反应器运行的第二阶段(51~120 d),在进水中停止投加 NaNO_2 ,只加入 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的情况下,逐步启动半硝化-厌氧氨氧化联合工艺,并采用降低 HRT 的方法提高总氮负荷。在反应初期, HRT 为 55 h,在 52 d 后,将 HRT 降低至 33 h,出水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 浓度分别为 5.89 mg/L 和 12.24 mg/L。在 69 d 后,将 HRT 进一步调低至 17 h,出水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 浓度、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 浓度分别为 6.93、14.29 mg/L。在之后 120 d 的运行过程中, HRT 保持在 17 h 不变的基础上,逐步提高进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 浓度至 200 mg/L,反应器出水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 浓度、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 浓度分别为 18.98、10.43 mg/L,半硝化-厌氧氨氧化联合工艺得以稳定运行,标志着 ALR 反应器内半硝化-厌氧氨氧化联合脱氮效果良好。

2.3 总氮负荷和总氮去除率

反应初期,总氮容积载荷为 $21 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^3)$,此时 AOB 菌和 ANAMMOX 菌尚未适应反应器内的环境,总氮去除率较低,只有 30% 左右。随着反应的进行,通过提高进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 浓度的方式逐步提高氮负荷,在第 52 d 时,氮氮载荷达到 $71 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^3)$ 。在反应器运行的第一阶段,由于不断调整改变进水浓度,对反应器内 AOB 菌和 ANAMMOX 菌造成一定的影响,致使微生物不能完全适应反应器内的环境变化,造成总氮去除率波动幅度较大。在反应器运行的第二阶段,进一步调节进水配比,在进水中只有 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的情况下,逐步降低 HRT,总氮容积负荷由 $84 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^3)$ 逐步升高至 $130 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^3)$,在第 120 d 时,总氮容积负荷达到 $280 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^3)$ 。在此期间,总氮去除率也保持平稳上升的状态,在 120 d 时,总氮去除率达到 75%。总氮负荷和总氮去除率的实验结果见图 5。



1—总氮去除率;2—总氮容积负荷

图5 氮容积载荷和总氮去除率变化

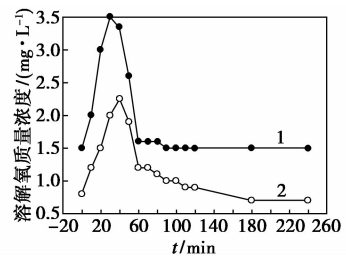
20 d 后,将反应器内 AOB 菌挂膜生长的 K1 填料和 ANAMMOX 菌挂膜生长的多孔树脂纤维填料

取出,分别对填料上挂膜生长的微生物进行称量。反应器内 60 个 K1 填料上 AOB 菌泥的总质量为 26.4 g;多孔树脂纤维填料上 ANAMMOX 菌泥的总质量为 71.0 g,单位质量菌泥的平均氮去除率为 $2.16 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d}\cdot\text{m}^3)$,表明 AOB-ANAMMOX 联合工艺具有较好的综合脱氮性能。

2.4 反应器内溶解氧浓度分布

为了实现反应器内内外筒的水力循环,并为反应器内筒的 AOB 菌供氧,需要对反应器内筒进行曝气。但在反应器外筒的 ANAMMOX 菌是极度厌氧的,对氧浓度的变化非常敏感。反应器运行时,在反应器内筒的底部进行间歇曝气,间歇曝气周期为 4 h,每次曝气时间为 0.5 h,曝气流量为 100 mL/L,静止 3.5 h。

经溶氧仪测量,反应器内、外筒溶解氧浓度随时间的变化曲线见图 6。内层溶解氧浓度在曝气期间急剧上升,最高可达 3.5 mg/L,曝气结束后逐步下降,在 60 min 时溶解氧浓度达到最低值 1.5 mg/L,之后基本维持恒定。在反应器的外筒,由于水力循环和溶解氧的扩散作用,DO 值也与内筒呈现出相同的变化规律,但峰值均偏低。在曝气阶段 DO 最高达到 2.2 mg/L 左右,随着曝气结束平稳下降,最后基本恒定在 0.8 mg/L 以下,直至逐渐趋于 0。反应器内、外筒溶解氧浓度的分布为 AOB 菌和 ANAMMOX 菌分别提供了适宜的生长环境。



1—内筒;2—外筒

图6 反应器内外层结构溶解氧浓度

3 结论

在气升式内环流反应器中实现了半硝化-厌氧氨氧化同步联合废水脱氮工艺。反应器成功启动并运行 120 d 以上,反应器进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 质量浓度为 200 mg/L 时,出水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 质量浓度、出水 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 质量浓度分别低于 20、10 mg/L。反应器进水氮负荷为 $280 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^3)$ 情况下,总氮去除率达到 75%。单位质量污泥平均除氮性能为 $2.16 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d}\cdot\text{m}^3)$ 。

(下转第 165 页)

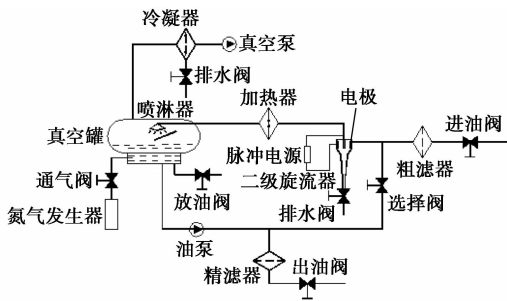


图1 三场耦合破乳脱水工艺设计构想

1.2 工艺流程

按照工艺设计构想,考虑到工艺的实用性和可操作性,三场耦合废油破乳工艺流程如图2。流程分为2个环节,分别是高压脉冲电场-旋流离心联合破乳脱水环节和真空加热破乳脱水环节。在电场-

旋流联合破乳脱水环节,在螺杆泵作用下废油由进油阀通过粗滤器,可脱去油中部分固体杂质(如金属颗粒、沙粒等);在水力旋流器中融合脉冲电场,从粗滤器流出的乳化小液滴在电场作用下结聚变大,在旋流离心作用下迅速完成分离脱水;从旋流器溢流口流出的油液含水量较少,仅用旋流和电场是难以去除的,油液经预处理后进入大缓冲罐。此外,经旋流器底流口流出的油液含水量较高,进入小缓冲罐。在真空加热环节,在负压作用下,油液从大真空罐进入加热器,油液中少量水分在真空条件下被迅速气化,进入真空罐,使得油中水蒸汽充分释放,水蒸汽进入冷凝器后冷凝成水。此外系统还设置了内循环功能,增加油液流经真空罐的次数,使油液达到深度净化。

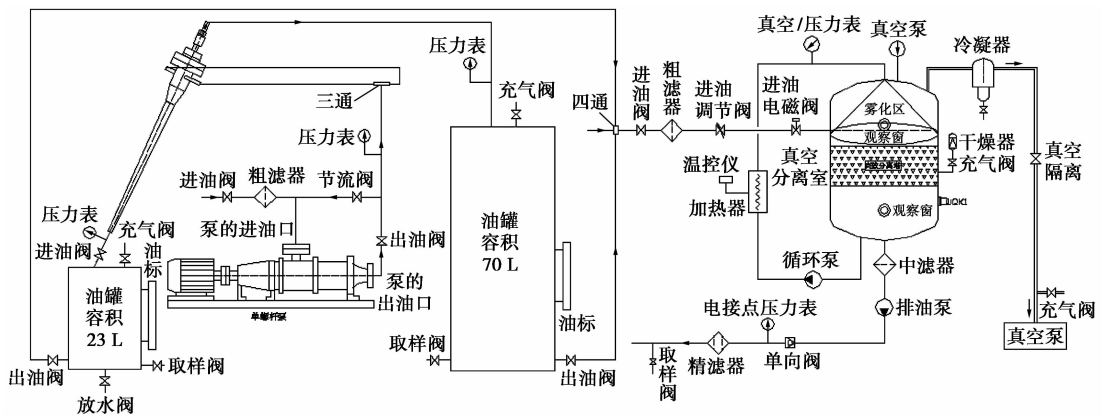


图2 工艺流程示意图

(上接第163页)

气升式反应器的内外筒可很好地实现限氧区和厌氧区的分隔,为AOB好氧菌和ANAMMOX厌氧菌分别提供适宜的生长环境,可提高不同菌种的活性,从而实现部分硝化和厌氧氨氧化的不同功效,通过控制曝气方式、曝气量、曝气时间等参数,可调控半硝化-厌氧氨氧化同步联合工艺性能,实现废水在一体化反应器中较好的脱氮效果。

参考文献

- [1] 郝晓地,仇付国, W1 R1 L1 van der Star, 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.
- [2] Sergey K, Marina G, Arnold M, et al. New biological nitrogen removal process based on anaerobic ammonia oxidation coupled to sulphide driven conversion of nitrate into nitrite[J]. Wat Res, 2006, 40(9): 3637-3645.
- [3] 周呈, 黄勇, 李祥. 部分亚硝化——厌氧氨氧化联合工艺处理高

氨氮废水研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(4): 11-15.

- [4] 李祥, 黄勇. 基于竖流式一体化反应器实现自养生物脱氮研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(6): 1471-1477.
- [5] Kenji Furukawa, Hayato Hohman, et al. Study on nitrogen removal performance for single stage nitrogen removal using Anammox and Partial Nitritation (SNAP) process[J/OL]. Osaka University Knowledge Archive: OUKA. <http://ir.library.osaka-u.ac.jp/dspace/>.
- [6] Egli K, Fanger U, Alvarez P J J, et al. Enrichment and characterization of an Anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate[J]. Archives Microbiol, 2001, 175: 198-207.
- [7] 卢刚, 郑平. 气升式内环流反应器流体动力学特征探讨[J]. 浙江大学学报, 2003, 29(2): 188-194.
- [8] 朱家亮, 张涛, 韦朝海. 基于结构参数响应的内循环流化床流体特性优化数值模拟[J]. 环境科学学报, 2012, 32(11): 2732-2740.
- [9] 郑冰玉, 张树军. 一体化厌氧氨氧化工艺处理垃圾渗滤液的性能研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1728-1733.
- [10] 高彦宁, 刘志军, 等. 循环流化床厌氧氨氧化反应器脱氮性能研究[J]. 现代化工, 2011, 31(7): 75-78. ■