

生产性短程硝化-厌氧氨氧化装置处理制药废水的启动性能

丁爽¹, 郑平¹, 张宗和¹, 陆慧锋¹, 张萌¹, 吴大天², 吴泽高²

1 浙江大学环境工程系, 浙江 杭州 310058

2 金华天乙环保科技有限公司, 浙江 金华 321017

丁爽, 郑平, 张宗和, 等. 生产性短程硝化-厌氧氨氧化装置处理制药废水的启动性能. 生物工程学报, 2014, 30(12): 1889-1900.

Ding S, Zheng P, Zhang ZH, et al. Start-up of a full-scale system for short-cut nitrification and Anammox in treatment of pharmaceutical wastewater. Chin J Biotech, 2014, 30(12): 1889-1900.

摘要: 为拓展新型生物脱氮技术的应用领域, 研究了生产性短程硝化-厌氧氨氧化装置处理制药废水的启动性能。制药废水氨氮浓度为 (430.40 ± 55.43) mg/L 时, 氨氮去除率达 $(81.75 \pm 9.10)\%$, 实现了短程硝化-厌氧氨氧化工艺对制药废水的生物脱氮。制药废水短程硝化系统的启动时间约为 74 d, 亚硝氮积累率达 $(52.11 \pm 9.13)\%$, 证明了结合模拟废水和实际废水的“两步法”模式对短程硝化系统启动的适用性。制药废水厌氧氨氧化系统的启动时间约为 145 d, 最大容积氮去除速率达 6.35 kg N/(m³·d), 容积效能为传统硝化-反硝化工艺的数十倍, 证明了结合菌种自繁和菌种流加的模式对厌氧氨氧化系统启动的适用性。

关键词: 生产性装置, 短程硝化, 厌氧氨氧化, 制药废水, 启动性能

Received: May 29, 2014; **Accepted:** November 24, 2014

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 51278457), National Science and Technology Support Program (No. 2013BAD21B04), Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20110101110078).

Corresponding author: Ping Zheng. Tel/Fax: +86-571-88982819; E-mail: pzheng@zju.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 51278457), 国家科技支撑项目 (No. 2013BAD21B04), 高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20110101110078) 资助。

Start-up of a full-scale system for short-cut nitrification and Anammox in treatment of pharmaceutical wastewater

Shuang Ding¹, Ping Zheng¹, Zonghe Zhang¹, Huifeng Lu¹, Meng Zhang¹, Datian Wu², and Zegao Wu²

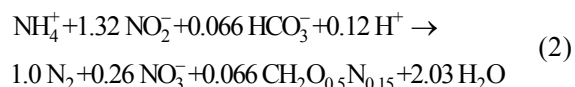
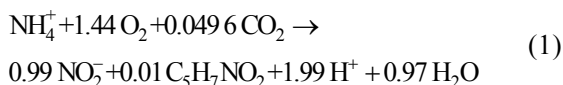
¹ Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China

² Jinhua Tianyi Environmental Protection Technology Co., Ltd, Jinhua 321017, Zhejiang, China

Abstract: In order to broaden the application area of the new nitrogen removal technology, a full-scale system for short-cut nitrification and anaerobic ammonium oxidation (Anammox) was investigated in the nitrogen removal from a strong-ammonium pharmaceutical wastewater. When the influent ammonium concentration was (430.40±55.43) mg/L, ammonia removal efficiency was (81.75±9.10)%. The short-cut nitrification and Anammox system could successfully remove nitrogen from the pharmaceutical wastewater. The start-up of short-cut nitrification system took about 74 d and the nitrite accumulation efficiency was (52.11±9.13)%, the two-step mode using synthetic wastewater and actual wastewater was suitable for the start-up of short-cut nitrification system. The start-up of Anammox system took about 145 d and the maximum volumetric nitrogen removal rate was 6.35 kg N/(m³·d), dozens of times higher than those for the conventional nitrification–denitrification process. The strategy achieving Anammox sludge by self-growth and biocatalyst addition was suitable for the start-up of Anammox system.

Keywords: full-scale reactor, short-cut nitrification, Anammox, pharmaceutical wastewater, start-up

短程硝化 (Short-cut nitrification) 是以氧气为氧化剂将氨氧化为亚硝酸的生物反应, 其化学计量关系见式 (1)^[1]。厌氧氨氧化 (Anaerobic ammonia oxidization, Anammox) 是以亚硝酸为氧化剂将氨氧化成氮气的生物反应^[2-3], 其化学计量关系见式 (2)^[4]。短程硝化工艺和厌氧氨氧化工艺都是近十余年中涌现的新型生物脱氮工艺的典型代表。在工程应用中, 借助短程硝化工艺将废水中一半的氨转化为亚硝酸盐, 再借助厌氧氨氧化工艺将产生的亚硝酸盐和剩余的氨转化为氮气, 可实现废水脱氮。相比传统硝化-反硝化工艺, 短程硝化-厌氧氨氧化工艺具有高效、经济、节能等优点。



制药行业是我国发展最快的行业之一。2009年《中国统计年鉴》显示: 我国制药行业的年废水排放量为 52 718 万 t, 列行业第八^[5]。制药废水氨氮含量较高, 一般在 400–10 000 mg/L, 属高浓度含氨废水。在荷兰、德国、瑞士、日本等发达国家, 短程硝化-厌氧氨氧化工艺已成功应用于处理污泥消化液、制革、半导体、马铃薯加工等低 C/N、低悬浮物的废水^[6-9]。而在我国, 中试以及生产性规模短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理实际废水的案例少有报道^[10], 在制药废水中的工程应用则未见报道。

本文报道了生产性短程硝化-厌氧氨氧化装置处理制药废水的启动性能, 以期为该工艺的

实际应用提供理论依据和技术参数。

1 材料与方法

1.1 工艺流程

本试验采用菌种流加式短程硝化-厌氧氨氧化工艺(图1)^[11]。短程硝化系统(图1A)包括短程硝化种子罐(2.5 m³)和短程硝化反应池(200 m³)。短程硝化种子罐以模拟废水作为进水,主要功能是为短程硝化反应池提供高活性的种泥。短程硝化反应池以实际废水作为进水,废水经调节池均质后进入短程硝化反应池,将进水内一半的氨转化为亚硝酸盐,经二沉池沉淀后再进入厌氧氨氧化系统。厌氧氨氧化系统(图1B)包括一级厌氧氨氧化种子罐(0.05 m³)、

二级厌氧氨氧化种子罐(2.5 m³)以及厌氧氨氧化反应器(10 m³)。一级厌氧氨氧化种子罐为二级厌氧氨氧化种子罐提供种泥,二级厌氧氨氧化种子罐为厌氧氨氧化反应器提供种泥。短程硝化出水经厌氧氨氧化反应器处理,氨和亚硝酸转化为氮气,脱氮后废水经二沉池沉淀后排放。

1.2 主体装置

短程硝化装置采用该厂原有二级生化反应池(长×宽×高=8.0 m×5.0 m×5.5 m,图2),容积约为200 m³。

采用已获发明专利的厌氧氨氧化装置^[12](图3A和3B),内径为1.3 m,高约13.0 m,总容积约为10.0 m³,工作体积约为5.0 m³。从下到上依次包括布水系统、反应系统和分离系统^[12]。

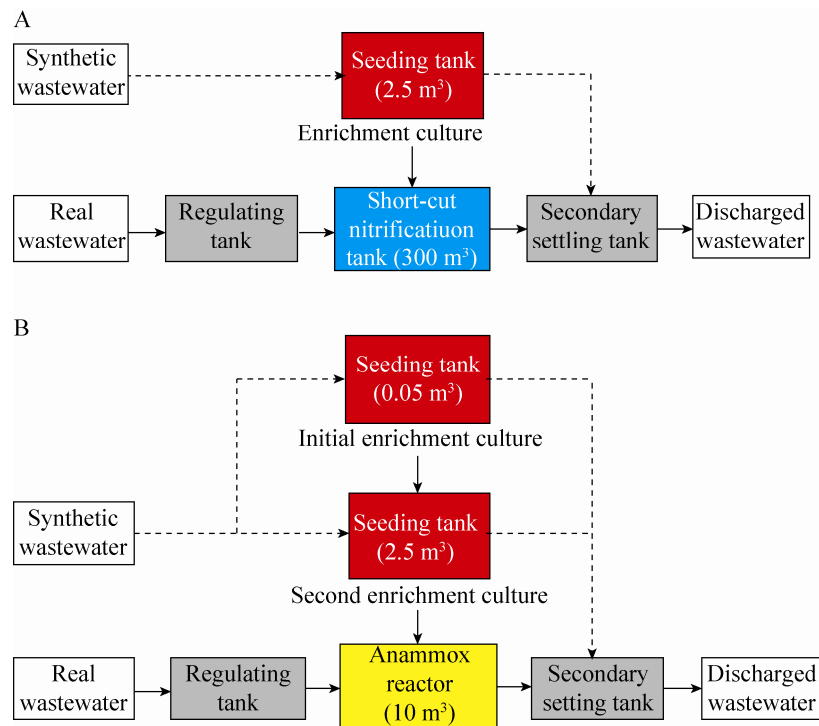


图1 菌种流加式短程硝化(A)-厌氧氨氧化(B)工艺

Fig. 1 Short-cut nitrification system (A) and Anammox system (B) with sequential biocatalyst addition.



图 2 短程硝化反应池

Fig. 2 Short-cut nitrification tank.

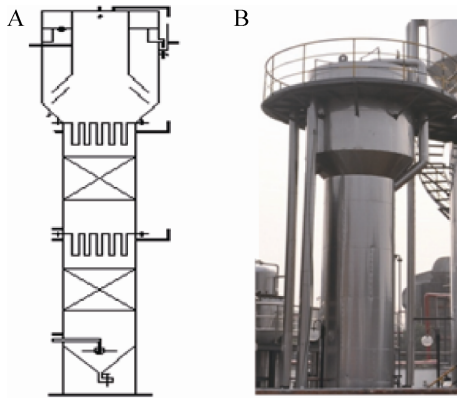


图 3 厌氧氨氧化反应器结构图 (A) 和实体图 (B)

Fig. 3 Structure diagram (A) and picture (B) of Anammox reactor.

1.3 接种污泥

短程硝化系统的原始接种污泥为硝化污泥和反硝化污泥。厌氧氨氧化系统的接种污泥为厌氧消化污泥、硝化污泥、反硝化污泥和少量厌氧氨氧化污泥。接种污泥的理化指标列于表 1。

表 1 接种污泥的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of seeding sludges

Seeding sludge	SS (g/L)	VSS (g/L)	SS/VSS	Diameter (mm)
Anaerobic granular sludge	51.20	43.50	0.85	1.00–3.00
Nitrification-denitrification sludge	30.20	19.30	0.64	Bio-floc
Anammox sludge	46.80	40.20	0.86	1.00–2.00

1.4 废水组成

1.4.1 短程硝化系统模拟废水组成

模拟废水阶段和过渡阶段采用模拟废水，其组成见表 2。

表 2 短程硝化模拟废水组成

Table 2 Composition of synthetic wastewater in short-cut nitrification system

Composition	Concentration (kg/m ³)	Composition	Concentration (g/L)
Substrates		Trace elements	
NH ₃ ·H ₂ O	Add as needed	EDTA	50.00
Na ₂ CO ₃	Add as needed	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5.00
Minerals		CoSO ₄ ·7H ₂ SO ₄	1.90
KH ₂ PO ₄	0.025	MnCl ₂ ·4H ₂ O	5.06
CaCl ₂	0.005 6	CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.57
MgSO ₄	0.10	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	5.00
Trace elements	50.00 mL/m ³	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	1.10

1.4.2 厌氧氨氧化系统模拟废水组成

模拟废水阶段和过渡阶段采用模拟废水，其组成见表 3。

表 3 厌氧氨氧化模拟废水组成

Table 3 Composition of synthetic wastewater in Anammox system

Composition	Concentration (kg/m ³)	Composition	Concentration (g/L)
Substrates		Trace elements	
(NH ₄) ₂ SO ₄	Add as needed	EDTA	10.00
NaNO ₂	Add as needed	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5.00
Minerals		H ₃ BO ₃	0.014
KH ₂ PO ₄	0.010	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.99
CaCl ₂	0.0056	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.025
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.10	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.43
		NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.19
Trace elements	50.00 mL/m ³	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.22

1.4.3 实际废水组成

实际废水为对羟基苯甲酸 (PHBA) 洗脱废水、谷氨酰胺粗母液、一级综合废水和锅炉冷却水的混合废水,具体水量水质指标见表 4。实际废水阶段的进水氨氮浓度为 500–550 mg/L, COD 浓度在 500 mg/L 以下。

1.5 分析指标

pH 值: PC-1000 型在线 pH 计; 温度: 在线温度控制仪。氨氮: 水杨酸-次氯酸盐光度法; 亚硝氮: N-(1-萘基)-乙二胺光度法; 硝氮: 紫外分光光度法; SS 和 VSS: 重量法。以上测定方法具体见《水和废水监测分析方法》^[13]。

2 结果与讨论

2.1 短程硝化系统的启动

以制药废水启动短程硝化系统面临两大难题: 一是接种物中氨氧化菌数量少、活性低; 二是制药废水中含有抑制剂。对此, 采用了“先模拟废水、后实际废水”的两步法启动模式。

2.1.1 模拟废水短程硝化系统的建立

根据功能, 模拟废水短程硝化系统的启动过程可分为全程硝化阶段 (图 4 中 Phase 1) 和短程硝化阶段 (图 4 中 Phase 2)。

全程硝化阶段的控制参数如表 5 所示。将系统中的 DO 浓度控制在较高水平, 富集硝化菌群 (氨氧化菌和亚硝酸氧化菌), 增强硝化能力。在该阶段, 进水氨氮浓度为 50.89–295.72 mg/L,

出水氨氮浓度为 5.01–62.46 mg/L, 出水亚硝氮浓度为 0.01–8.71 mg/L, 出水硝氮浓度为 2.34–266.26 mg/L, 氨氮去除率平均值为 (65.95±24.96)%, 亚硝氮积累率平均值为 (1.89±1.71)%, 氨氧化的产物主要为硝酸盐, 不积累亚硝酸盐。容积氮负荷平均值为 (0.027±0.021) kg N/(m³·d), 容积氮去除速率平均值为 (0.020±0.019) kg N/(m³·d), 已达到传统 A/O 工艺的处理效能, 说明反应系统已具备一定的硝化能力, 达到富集硝化菌群的目的。

短程硝化阶段的控制参数如表 5 所示。限氧运行, 选择性增殖氨氧化菌, 实现短程硝化。在该阶段, 进水氨氮浓度为 344.6–641.8 mg/L, 出水氨氮浓度为 94.28–256.84 mg/L, 出水亚硝氮浓度为 19.03–275.43 mg/L, 出水硝氮浓度为 106.25–343.72 mg/L, 氨氮去除率平均值为 (68.24±6.07)%, 亚硝氮积累率平均值为 (34.81±25.31)%, 通过控制反应池内水温、pH、HRT、DO 浓度以及进水氨氮浓度等工艺条件^[14], 选择性扩增氨氧化菌^[1,15-18], 逐步淘汰亚硝酸氧化菌, 使出水中的氨氮和亚硝氮之比趋近 1:1, 满足了后续厌氧氨氧化系统的要求。容积氮负荷平均值为 (0.13±0.03) kg N/(m³·d), 容积氮去除速率平均值为 (0.089±0.021) kg N/(m³·d), 相比全程硝化阶段, 反应系统的容积负荷提高, 硝化能力增大, 相应的功能菌群数量增加、活性增强。

表 4 制药废水水量水质

Table 4 Quantity and quality of pharmaceutical wastewaters

Wastewaters	Quantity (t/d)	Temperature (°C)	pH	COD (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)
PHBA washing water	20.00–30.00	20.00–30.00	<1.00	721.60	8423.40
Glutamine crude liquid	5.00–10.00	20.00–30.00	6.60	600.00	102.00
Integrated wastewater	100.00–150.00	25.00–30.00	7.80	801.00	11.10
Boiler cooling water	300.00–400.00	35.00–45.00	6.60	33.30	10.50

表 5 不同阶段短程硝化装置的控制参数

Table 5 Control parameters of short-cut nitrification reactors in different phases

Short-cut nitrification	Phase	Time (d)	Temperature (°C)	pH	HRT (d)	DO (mg/L)	Nitrogen loading rate [kg N/(m ³ ·d)]
Synthetic wastewater	Phase 1	1–19	30.00–35.00	7.50–8.50	4.17–5.56	7.00–8.00	0.009–0.071
	Phase 2	20–47	30.0–35.00	7.50–8.50	3.33–4.17	0.80–1.00	0.083–0.19
Real wastewater	Phase 3	1–33	30.00–35.00	7.50–8.50	3.33	0.80–1.00	0.10–0.20
	Phase 4	34–74	30.00–35.00	7.50–8.50	1.98–3.33	0.80–1.00	0.12–0.26

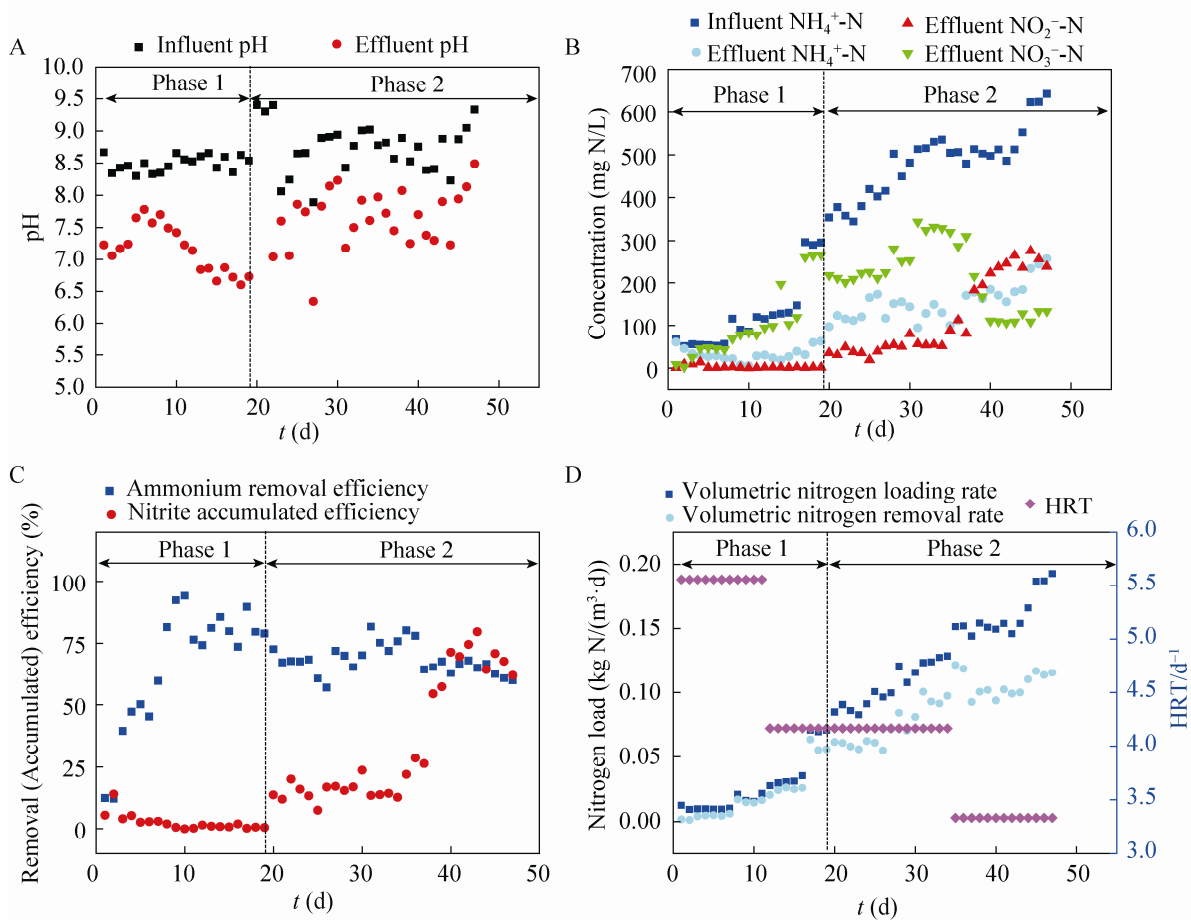


图 4 以模拟废水启动短程硝化系统的性能参数

Fig. 4 Performance parameters of short-cut nitrification system using synthetic wastewater.

2.1.2 实际废水短程硝化系统的建立

以 5–9 d 为一个周期,采用递进方式将模拟废水逐步替换为实际废水,以减少废水中抑制

剂对短程硝化系统的影响,整个过程分为过渡运行阶段(图 5 中 Phase 3)和稳定运行阶段(图 5 中 Phase 4)。

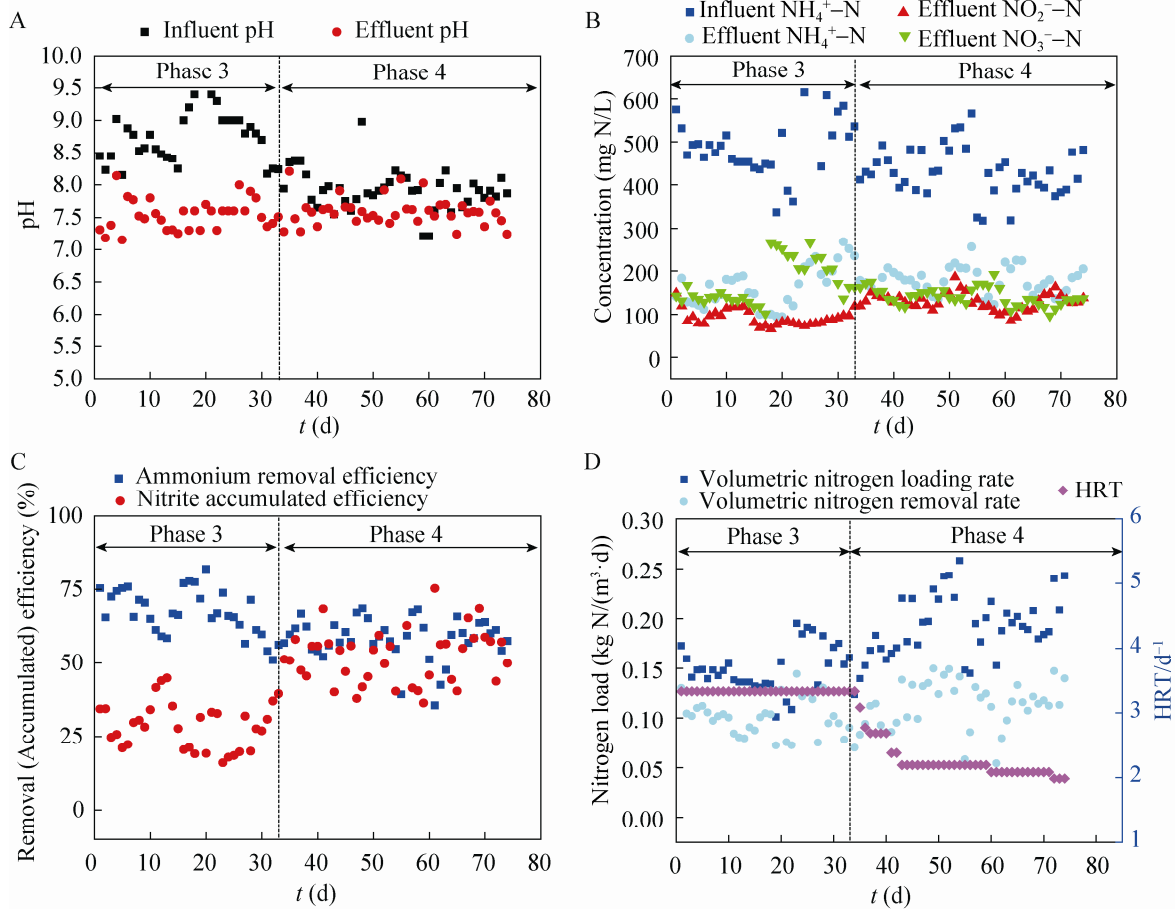


图5 以制药废水运行短程硝化系统的性能参数

Fig. 5 Performance parameters of short-cut nitrification system using pharmaceutical wastewater.

过渡运行阶段的控制参数如表 5 所示。在该阶段,进水氨氮浓度为 336.70–614.90 mg/L,出水氨氮浓度为 94.2–268.1 mg/L,出水亚硝氮浓度为 65.7–148.97 mg/L,出水硝氮浓度为 101.50–265.70 mg/L,氨氮去除率平均值为 $(66.94 \pm 7.82)\%$,亚硝氮积累率平均值为 $(29.19 \pm 8.75)\%$,相比模拟废水运行阶段,该阶段亚硝氮积累率下降,这可能是混合废水中含有少量有机物,在限氧条件下,有机物和产生的亚硝酸盐进行反硝化作用,导致亚硝酸盐积累率下降所致。容积氮负荷平均值为

$(0.15 \pm 0.02) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,容积氮去除速率平均值为 $(0.10 \pm 0.02) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,相比模拟废水运行阶段,该阶段反应系统的处理能力略有上升,说明反应系统逐步实现了由模拟废水到实际废水的转变。

稳定运行阶段的控制参数如表 5 所示。在该阶段,进水氨氮浓度为 317.40–566 mg/L,出水氨氮浓度为 123.00–256.00 mg/L,出水亚硝氮浓度为 85.00–186.20 mg/L,出水硝氮浓度为 96.90–192.00 mg/L,氨氮去除率平均值为 $(58.18 \pm 7.25)\%$,亚硝氮积累率平均值为

(52.11±9.13)%，相比过渡运行阶段，亚硝氮积累率上升，出水中氨和亚硝酸盐的比例趋于 1:1，可持续为厌氧氨氧化系统提供基质。容积氮负荷平均值为 (0.19±0.03) kg N/(m³·d)，容积氮去除速率平均值为 (0.11±0.02) kg N/(m³·d)，相比过渡运行阶段，反应系统的处理能力略有上升，说明反应系统可以稳定地处理实际制药废水。

2.2 厌氧氨氧化系统的启动

以制药废水启动厌氧氨氧化系统同样面临接种物和毒物抑制问题。对此，采用了“结合菌种自繁和菌种流加”的启动模式。

2.2.1 模拟废水厌氧氨氧化系统的建立

厌氧氨氧化系统以厌氧消化污泥和硝化污泥为种泥，其中厌氧氨氧化菌数量少、活性低^[19-20]，采用了“先建立模拟废水厌氧氨氧化系统、后建立实际废水厌氧氨氧化系统”的方法。模拟废水厌氧氨氧化系统的启动过程可分为三个阶段，分别为菌体水解阶段（图 6 中 Phase 1）、活性迟滞阶段（图 6 中 Phase 2）和活性提高阶段（图 6 中 Phase 3）^[21-22]。

菌体水解阶段的控制参数如表 6 所示。在该阶段，进水氨氮浓度为 12.00–57.74 mg/L，出水氨氮浓度为 22.33–68.47 mg/L，氨氮去除率为平均值为 (–41.88±33.58)%，种泥生境从原来的富有机质环境转变为现在的贫有机质环境，其中部分菌体发生自溶，导致出水氨氮浓度高于进水氨

氮浓度；进水亚硝氮浓度为 17.55–66.74 mg/L，出水亚硝氮浓度为 0.43–33.05 mg/L，进水硝氮浓度为 21.19–62.81 mg/L，出水硝氮浓度为 0.20–43.56 mg/L，亚硝氮去除率平均值为 (83.59±16.65)%，反应器出水氨氮升高，而亚硝酸盐和硝酸盐基本消失，反应器内以异养反硝化为主。与式 (2) 比较可知，去除的亚硝氮/去除的氨氮 (NO₂⁻-N_r/NH₄⁺-N_r) 平均值为 (–3.59±2.22)，严重偏离理论值 1.32；产生的硝氮/去除的氨氮 (NO₃⁻-N_p/NH₄⁺-N_r) 平均值为 (3.63±2.49)，严重偏离理论值 0.26，反应系统中氨氮和亚硝氮没有按比例同时去除，以异养反硝化为主，厌氧氨氧化活性未显现。容积氮负荷平均值为 (0.23±0.052) kg N/(m³·d)，容积氮去除速率平均值为 (0.080±0.039) kg N/(m³·d)，氮素的去除主要来自异养反硝化，而非厌氧氨氧化。

活性迟滞阶段的控制参数如表 6 所示。在该阶段，进水氨氮浓度为 9.00–83.85 mg/L，出水氨氮浓度为 0.30–84.87 mg/L，氨氮去除率平均值为 (37.48±33.62)%，出水氨氮浓度低于进水氨氮浓度，菌体水解阶段结束；进水亚硝氮浓度为 17.29–72.91 mg/L，出水亚硝氮浓度为 0.00–40.89 mg/L，进水硝氮浓度为 13.05–55.29 mg/L，出水硝氮浓度为 0.24–59.78 mg/L，亚硝氮去除率平均值为 (69.49±28.08)%，由于菌体水解停止，反应系统内的有机物含量降低，反硝化能

表 6 不同阶段厌氧氨氧化装置的控制参数

Table 6 Control parameters of Anammox reactors in different phases

Anammox	Phase	Time (d)	Temperature (°C)	pH	HRT (d)	Nitrogen loading rate [(kg N/(m ³ ·d))]
Synthetic wastewater	Phase 1	1–73	30.00–35.00	7.00–7.50	6.00–8.00	0.089–0.37
	Phase 2	74–206	30.00–35.00	7.00–7.50	5.45–8.00	0.13–0.66
	Phase 3	207–358	30.00–35.00	7.00–7.50	2.08–8.00	0.33–3.42
Real wastewater	Phase 4	1–60	30.00–35.00	7.00–7.50	2.00–4.00	0.52–3.08
	Phase 5	61–145	30.00–35.00	7.00–7.50	1.43–2.17	2.12–6.96

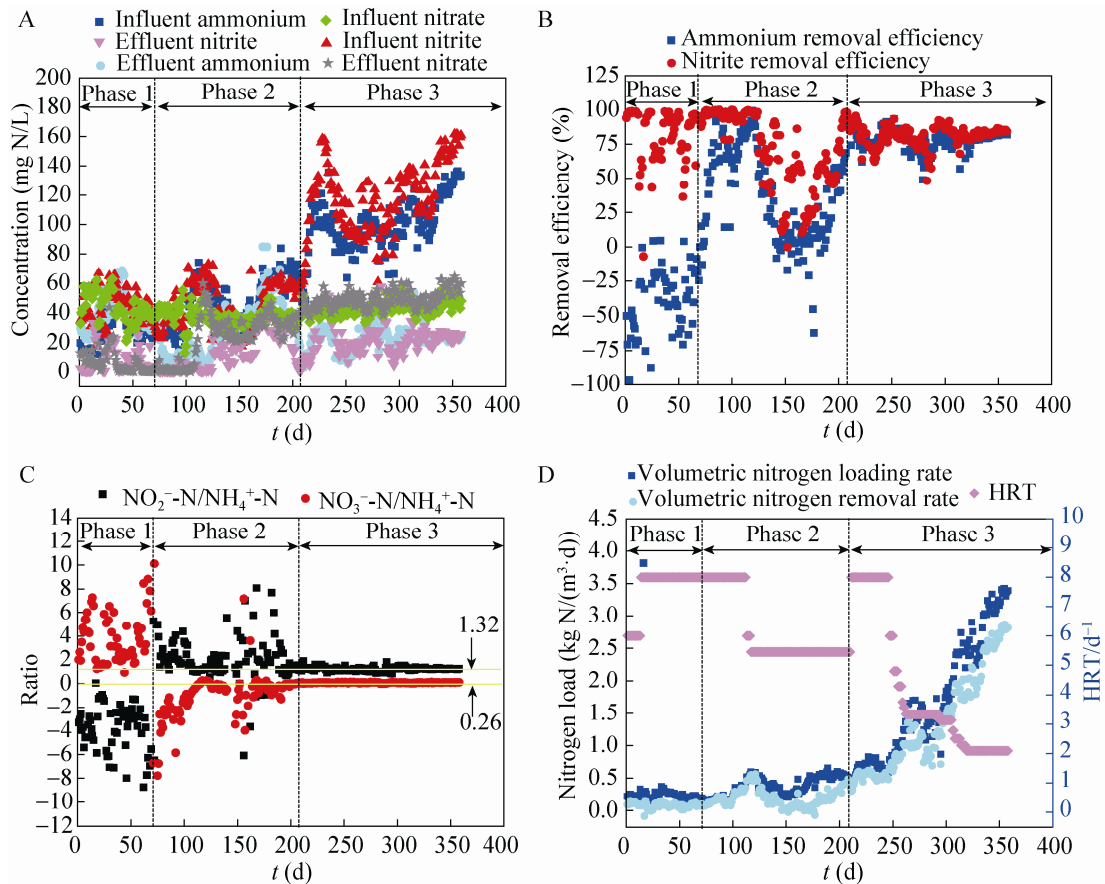


图6 以模拟废水启动厌氧氨氧化系统的性能参数

Fig. 6 Performance parameters of Anammox system using synthetic wastewater.

力降低； $\text{NO}_2^- \text{-N}_r/\text{NH}_4^+ \text{-N}_r$ 平均值为 (1.93 ± 1.80) ，仍偏离理论值 1.32； $\text{NO}_3^- \text{-N}_p/\text{NH}_4^+ \text{-N}_r$ 平均值为 (-0.91 ± 1.68) ，仍偏离理论值 0.26。反应系统中氨氮和亚硝氮同时去除，表明它已具备厌氧氨氧化能力，但从反应物消耗的比例看，它仍以反硝化为主；容积氮负荷平均值为 $(0.37 \pm 0.14) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，容积氮去除速率平均值为 $(0.20 \pm 0.14) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。相比菌体水解阶段，该阶段容积负荷和容积去除率均上升，尤其是氨氮去除，表明反应系统中厌氧氨氧化反应对氮素脱除的贡献在加大。

活性提高阶段的控制参数如表 6 所示。在

该阶段，进水氨氮浓度为 44.89–136.26 mg/L，出水氨氮浓度为 2.91–53.47 mg/L，氨氮去除率平均值为 $(77.92 \pm 7.33)\%$ ，氨氮去除率逐步上升，反应系统的厌氧氨氧化能力逐步增强；进水亚硝氮浓度为 46.72–161.64 mg/L，出水亚硝氮浓度为 1.03–57.58 mg/L，进水硝氮浓度为 33.54–55.56 mg/L，出水硝氮浓度为 37.40–64.38 mg/L，亚硝氮去除率平均值为 $(81.23 \pm 8.11)\%$ ， $\text{NO}_2^- \text{-N}_r/\text{NH}_4^+ \text{-N}_r$ 平均值为 (1.23 ± 0.16) ，接近理论值 1.32，表明反应系统中厌氧氨氧化反应已占主导地位； $\text{NO}_3^- \text{-N}_p/\text{NH}_4^+ \text{-N}_r$ 平均值为 (0.076 ± 0.033) ，与理论值 0.26 仍有差

距,表明体系中仍有一定的反硝化作用;容积氮负荷平均值为 $(1.66 \pm 0.93) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,容积氮去除速率平均值为 $(1.32 \pm 0.77) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,反应系统中的主导反应逐渐由反硝化转变为厌氧氨氧化。

2.2.2 实际废水厌氧氨氧化系统的建立

以 10 d 为一个周期,采用递进方式将模拟废水置换成实际废水。实际废水厌氧氨氧化系统的建立过程分为过渡运行阶段(图 7 中 Phase 4)和稳定运行阶段(图 7 中 Phase 5)。

过渡运行阶段的控制参数如表 6 所示。在该阶段,进水氨氮浓度为 61.02–141.78 mg/L,进水亚硝氮浓度为 22.31–168.62 mg/L,进水硝氮浓度为

33.90–67.80 mg/L,出水氨氮浓度为 2.65–35.15 mg/L,出水亚硝氮浓度为 0.00–31.19 mg/L,出水硝氮浓度为 41.67–84.88 mg/L,氨氮去除率平均值为 $(82.91 \pm 7.50)\%$,亚硝氮去除率平均值为 $(87.43 \pm 5.41)\%$; $\text{NO}_2^- \text{-N}_r/\text{NH}_4^+ \text{-N}_r$ 平均值为 (1.31 ± 0.17) ,接近理论值 1.32; $\text{NO}_3^- \text{-N}_p/\text{NH}_4^+ \text{-N}_r$ 平均值为 (0.18 ± 0.049) ,略低于理论值 0.26; HRT 为 2.00–4.00 h,容积氮负荷平均值为 $(1.98 \pm 0.46) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,容积氮去除速率平均值为 $(1.67 \pm 0.33) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。该阶段初期,反应器的基质转化率和容积效能良好;但在该阶段后期,氨氮、亚硝氮去除率降至 60%左右,说明制药废水中确实存在抑制剂的作用。

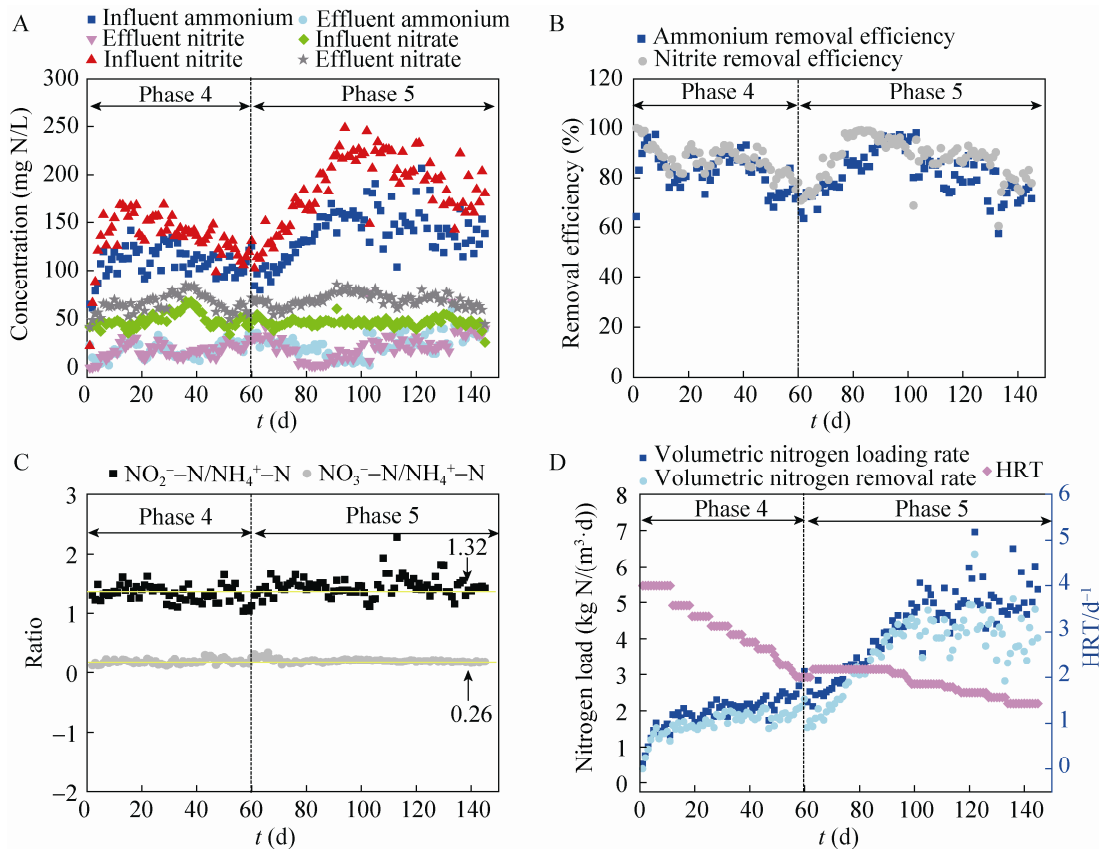


图 7 以制药废水启动厌氧氨氧化系统的性能参数

Fig. 7 Performance parameters of Anammox system using pharmaceutical wastewater.

稳定运行阶段的控制参数如表 6 所示。在该阶段,进水氨氮浓度为 79.93–206.96 mg/L,进水亚硝氮浓度为 102.43–276.33 mg/L,出水硝氮浓度为 25.88–60.13 mg/L,出水氨氮浓度为 2.45–59.78 mg/L,出水亚硝氮浓度为 1.51–76.64 mg/L,出水硝氮浓度为 44.42–85.69 mg/L,氨氮去除率平均值为 $(81.75\pm 9.10)\%$,亚硝氮去除率平均值为 $(87.36\pm 8.34)\%$; $\text{NO}_2^- - \text{N}_r / \text{NH}_4^+ - \text{N}_r$ 平均值为 (1.45 ± 0.17) ,略高于理论值 1.32; $\text{NO}_3^- - \text{N}_p / \text{NH}_4^+ - \text{N}_r$ 平均值为 (0.20 ± 0.032) ,接近理论值 0.26; HRT 为 1.43–2.17 h,容积氮负荷平均值为 $(4.31\pm 1.07) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,容积氮去除速率平均值为 $(3.66\pm 0.96) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。在稳定阶段,进水基质浓度逐步提升,基质去除率也逐渐提高,反应系统的容积氮去除速率逐步增加到 $6.35 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,说明厌氧氨氧化工艺适合制药废水脱氮处理,也证明这种结合菌种自繁和菌种流加的启动模式是可行的。

2.3 短程硝化系统与厌氧氨氧化系统的匹配

时间匹配。短程硝化系统的启动较快,可在 2–3 个月内完成,但厌氧氨氧化系统的启动较慢,世界上第一个厌氧氨氧化工程从建设到正常生产足足花了 5 年时间^[7],本工程从启动到正常运行也花了将近 1.5 年。因此,在短程硝化系统与厌氧氨氧化系统联用时,需优先考虑厌氧氨氧化系统的启动。在厌氧氨氧化系统的启动接近完成时,再进行短程硝化系统的启动,最终实现短程硝化-厌氧氨氧化的联用。

负荷匹配。厌氧氨氧化系统对基质浓度、水量以及氨氮/亚硝氮的比例有一定的要求。在实际调试中,可根据短程硝化和厌氧氨氧化的速度来匹配反应装置,以实现反应系统的整体优化。

3 结论

短程硝化-厌氧氨氧化工艺可成功实现制药废水生物脱氮。制药废水经处理后,氨氮去除率平均值为 $(81.75\pm 9.10)\%$,厌氧氨氧化系统的容积氮去除率平均值为 $(3.66\pm 0.96) \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

模拟废水结合实际废水的“两步法”启动模式适用于短程硝化系统的工程调试。制药废水短程硝化系统的启动时间约为 74 d,亚硝氮积累率平均值为 $(52.11\pm 9.13)\%$ 。短程硝化系统可为后续厌氧氨氧化系统提供基质。

结合菌种自繁和菌种流加的启动模式适用于厌氧氨氧化系统的工程调试。制药废水厌氧氨氧化系统的启动时间约为 145 d,氨氮去除率平均值为 $(81.75\pm 9.10)\%$,亚硝氮去除率平均值为 $(87.36\pm 8.34)\%$,最大容积氮去除速率达 $6.35 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,容积效能为传统硝化反硝化工艺的数十倍。

REFERENCES

- [1] Zheng P, Xu XY, Hu BL. New Theories and Technologies of Biological Nitrogen Removal. Beijing: Science Press, 2004: 45–46 (in Chinese). 郑平,徐向阳,胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术. 北京: 科学出版社, 2004: 45–46.
- [2] Mulder A, van de Graaf AA, Robertson LA, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized-bed reactor. FEMS Microbiol Ecol, 1995, 16(3): 177–183.
- [3] van de Graaf AA, Mulder A, de Bruijn P, et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. Appl Environ Microb, 1995, 61(4): 1246–1251.
- [4] Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. Appl

- Microbiol Biotechnol, 1998, 50(5): 589–596.
- [5] National Bureau of Statistics of China. China Statistics Yearbook. Beijing: China Statistics Press, 2009 (in Chinese).
国家统计局. 2009 年中统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2009.
- [6] Abma WR, Schultz CE, Mulder JW, et al. Full-scale granular sludge Anammox process. *Water Sci Technol*, 2007, 55(8/9): 27–33.
- [7] Abma WR, Schultz CE, Mulder JW, et al. The advance of Anammox. *Water* 21th, 2007, 36(2): 36–37.
- [8] van der Star WR, Abma WR, Blommers D, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale Anammox reactor in Rotterdam. *Water Res*, 2007, 41(18): 4149–4163.
- [9] Joss A, Salzgeber D, Eugster J, et al. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and Anammox in one SBR. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(14): 5301–5306.
- [10] Tang CJ, Zheng P, Zhang JQ, et al. Performance and process kinetics of pilot-scale Anammox bioreactor under different water temperatures. *Environ Sci*, 31(8): 1834–1838 (in Chinese).
唐崇俭, 郑平, 张吉强, 等. 中试厌氧氨氧化反应器的运行性能及其过程动力学特性. *环境科学*, 31(8): 1834–1838.
- [11] Tang CJ, Zheng P, Chen TT, et al. Enhanced nitrogen removal from pharmaceutical wastewater using SBA-Anammox process. *Water Res*, 2011, 45(1): 201–210.
- [12] Zheng P, Ding S, Zhang JQ. Anqi enrichment culture reactor: CN, ZL201010295387.X. 2013-01-30 (in Chinese).
郑平, 丁爽, 张吉强. 安奇菌种富集扩培反应器: 中国, ZL 201010295387.X. 2013-01-30.
- [13] Ministry of Environmental Protection of the People Republic of China Editorial Committee of Methods for Examination of Water and Wastewater. *Methods for Examination of Water and Wastewater*. 4th ed. Beijing: Chinese Environment Science Press, 2002 (in Chinese).
国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. *水和废水监测分析方法*. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] Zheng P, Feng XS. *Biotechnology for Waste Treatment*. Beijing: Higher Education Press, 2006: 391–400 (in Chinese).
郑平, 冯孝善. *废物生物处理*. 北京: 高等教育出版社, 2006: 391–400.
- [15] Hellinga C, Schellen AAJC, Mulder JW, et al. The Sharon-process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater. *Water Sci Technol*, 1998, 37(9): 135–142.
- [16] Garrido JM, van Benthum WAJ, van Loosdrecht MCM, et al. Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in abiofilm airlift suspension reactor. *Biotechnol Bioeng*, 1997, 53(2): 168–178.
- [17] Pollice A, Tandoi V and Lestingi C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res*, 2002, 36(10): 2541–2546.
- [18] Anthonisen AC, Loehr RC, Parkasan TBS. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J Wat Pollut Control Fed*, 1976, 48(5): 835–852.
- [19] Tsushima I, Ogasawara Y, Kindaichi T, et al. Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) biofilm reactors. *Water Res*, 2007, 41(8): 1623–1634.
- [20] Strous M, Kuenen JG, Jetten MSM. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl Environ Microb*, 1999, 65(7): 3248–3250.
- [21] Ding S, Zheng P, Tang CJ, et al. Performances of Anammox-EGSB bioreactors started up with three different seeding sludges. *Chin J Biotech*, 2011, 27(4): 629–636 (in Chinese).
丁爽, 郑平, 唐崇俭, 等. 三种接种物启动 Anammox-EGSB 反应器的性能. *生物工程学报*, 2011, 27(4): 629–636.
- [22] Tang CJ, Zheng P, Chai LY, et al. Characterization and quantification of Anammox start-up in UASB reactors seeded with conventional activated sludge. *Int Biodeter Biodegr*, 2013, 82(8): 141–148.

(本文责编 郝丽芳)