

文章编号:1674-991X(2013)04-0286-07

ANAMMOX 生物滤池深度处理干法腈纶废水的性能与可行性

徐浩^{1,2,3}, 田智勇^{1,2}, 宋永会^{1,2*}, 张立成³, 孙晨^{1,2}

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 中国环境科学研究院城市水环境科技创新基地, 北京 100012

3. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168

摘要:针对石化干法腈纶厂出水氨氮浓度高、可生化性差、无法达标的问题,以石化干法腈纶厂三沉池出水作试验用水,研究厌氧氨氧化(ANAMMOX)生物滤池工艺深度处理干法腈纶废水的可行性与脱氮性能。结果表明,经过130 d驯化,ANAMMOX生物滤池对干法腈纶厂出水中氨氮具有较强的去除能力,出水 NH_4^+-N 浓度由184.1~205.3 mg/L降到23.4~30.3 mg/L,去除率达83.5%;外加 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 去除率达93.6%以上, NH_4^+-N 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 去除摩尔比接近1:1(理论值为1:1.32),TN去除负荷达2.36~4.80 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$);但出水TN浓度仍高达165.9~180.7 mg/L,并主要以难降解含氮有机物的形式存在。ANAMMOX生物滤池对出水难降解的 COD_{Cr} 具有进一步的去除能力,去除负荷可达2.39~2.56 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),出水 COD_{Cr} 由487.9~532.1 mg/L降至188.6~212.3 mg/L,处理后出水可满足GB 8978—1996《污水综合排放标准》中石化工业所要求的二级排放标准。

关键词:厌氧氨氧化;腈纶废水;生物滤池;脱氮;深度处理

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2013.04.045

Performance and Feasibility of ANAMMOX Bio-filter Process for Advanced Treatment of Dry-spun Acrylic Fiber Wastewater

XU Hao^{1,2,3}, TIAN Zhi-yong^{1,2}, SONG Yong-hui^{1,2}, ZHANG Li-cheng³, SUN Chen^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. Department of Urban Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Municipal and Environmental Engineering College, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China

Abstract: Aiming at the high ammonia-nitrogen concentration, low biodegradability and non-compliance issues of dry-spun acrylic fiber wastewater, the effluent of third-sedimentation tank was taken as experimental substrate to research the feasibility and performance of ANAMMOX bio-filter process for advanced treatment of dry-spun acrylic fiber wastewater. The results indicated that the ANAMMOX bio-filter had a good denitrification ability of dry-spun acrylic fiber wastewater after 130 days domestication, the effluent ammonia-nitrogen concentration decreased from 184.1-205.3 mg/L to 23.4-30.34 mg/L, and the removal efficiency of ammonia-nitrogen reached 83.5%. The removal efficiency of $\text{NO}_2^- -\text{N}$ reached up to 93.6%, the removal of $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ and $\text{NO}_2^- -\text{N}$ efficiencies were close to 1:1 (theoretical value 1:1.32), and the total nitrogen removal load reached 2.36-4.80 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$). However, the effluent concentration of total nitrogen was still as high as 165.9-180.7 mg/L, mainly existing in the form of

收稿日期:2012-11-28

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07202-010);国际科技合作计划项目(2010DFB90590)

作者简介:徐浩(1986—),男,硕士研究生,主要研究废水生物脱氮技术,xuhaoemail@qq.com

*责任作者:宋永会(1967—),男,研究员,博士,主要从事水污染控制技术研究,songyh@craes.org.cn

refractory organics. In addition, the removal of COD_{Cr} with ANAMMOX bio-filter process was confirmed, the removal load reached up to 2.39-2.56 $kg/(m^3 \cdot d)$, the effluent COD_{Cr} decreased from 487.9-532.1 mg/L to 188.6-212.3 mg/L , which could meet the requirement of Class II standard of *National Discharge Standard for Petrochemical Industry* (GB 8978-1996) in China.

Key words: ANAMMOX; acrylic fiber wastewater; bio-filter; nitrogen removal; advanced treatment

石化干法腈纶废水是在干法腈纶生产过程中产生的高浓度含腈有机废水,具有组分复杂、难生物降解、对环境污染较大等特征,其处理工艺和方法相对比较复杂。目前的处理方法如化学法、生物法、物理化学法等虽能取得一定的效果,但仍存在许多问题,主要表现在出水氨氮浓度较高,仍有大量含氮难降解有机物和丙烯腈低聚物, COD_{Cr} 难以达标等^[1-3]。而且传统的处理工艺存在能耗高,脱氮效果差,需要补充碳源等问题^[4]。

厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺作为一种新型的自养型生物脱氮工艺,以氨为电子供体、以亚硝酸盐为电子受体进行生物反应,反应产物为氮气^[5-7]。由于该工艺具有不需要外加有机碳源,污泥产量少,不需要酸碱中和剂,避免二次污染等优点被认为是当前最具发展和应用前景的生物脱氮技术^[8]。笔者将ANAMMOX工艺应用于腈纶废水深度处理中,旨在探讨ANAMMOX生物滤池工艺处理腈纶废水的可行性和脱氮效果。

1 材料与方 法

1.1 试验装置

ANAMMOX生物滤池装置包括进(配)水桶、出水桶、ANAMMOX生物滤池、恒温控制池和蠕动泵等。其中ANAMMOX生物滤池采用上向流生物滤池反应器,该反应器由有机玻璃柱制成,高150 cm,内径为14 cm,有效装填容积为4.24 L,反应器内置已完成ANAMMOX细菌挂膜,粒径为2.0~5.5 mm的火山岩滤料,滤料填装高度为130 cm(图1)。反应器温度通过恒温加热器控制,反应器外层包裹保温材料,以维持温度恒定。

1.2 细菌种源与试验用水

试验所用ANAMMOX菌种源自成功挂膜的ANAMMOX火山岩颗粒生物填料。试验用水为某腈纶厂废水处理站三级沉淀池出水,该出水的 COD_{Cr} 为470~550 mg/L , NH_4^+ -N浓度为180~210 mg/L , NO_2^- -N浓度小于1 mg/L , NO_3^- -N浓度为40~50 mg/L ,TN浓度为280~320 mg/L ,pH为7.3~

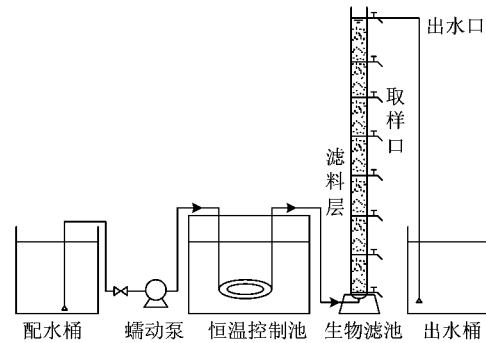


图1 ANAMMOX生物滤池装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental ANAMMOX bio-filter

7.6。试验过程中采用人工配水方式为ANAMMOX生物滤池提供基质,该基质成分: $NaHCO_3$ 为300 mg/L , KH_2PO_4 为30 mg/L , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 为200 mg/L , $CaCl_2$ 为136 mg/L ,微量元素I、II各为1 mL/L 。其中微量元素I由5 000 mg/L 的EDTA和5 000 mg/L 的 $FeSO_4$ 制成;微量元素II由5 000 mg/L 的EDTA,430 mg/L 的 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$,240 mg/L 的 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$,990 mg/L 的 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$,250 mg/L 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,190 mg/L 的 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和14 mg/L 的 H_3BO_4 制成^[9]。以 $NaNO_2$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 分别提供电子受体和电子供体,并适时调整添加量。

1.3 分析项目及测定方法

NH_4^+ -N浓度采用纳氏试剂光度法测定, NO_2^- -N浓度采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定, NO_3^- -N浓度采用麝香草酚分光光度法^[10]测定,pH采用starter3C型实验室pH计测定,温度采用0~100 $^{\circ}C$ 水银温度计测定, COD_{Cr} 采用5B-3(C)型 COD_{Cr} 快速测定仪测定。

1.4 试验启动及运行

试验的启动及运行分为3个阶段。第一阶段为ANAMMOX生物滤池活性恢复阶段,通过人工配水为厌氧氨氧化过程提供生物基质,对已挂膜的ANAMMOX生物滤池中的细菌进行活性恢复,进水 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N浓度分别为60和80 mg/L ,进水

流速为 1.0 m/h;第二阶段为生物驯化阶段,按正比例梯度(5%→10%→30%→50%→70%→100%)逐步增加腈纶废水,对反应器 ANAMMOX 生物膜进行驯化,以逐步适应试验水质^[11];第三阶段为正常运行阶段。整个试验过程反应器内温度保持在约 30 ℃。生物反应所需 NO₂⁻-N 基质通过外加亚硝酸钠的方式提供。通过评估运行效果,考察 ANAMMOX 生物滤池工艺深度处理干法腈纶废水的可行性与脱氮效果。

2 结果与讨论

2.1 ANAMMOX 生物滤池的活性恢复

进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度分别为 60 和 80 mg/L,进水流速为 1.0 m/h,经过 30 d 的运行,氨氮、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮浓度变化如图 2 所示。氨氮和亚硝酸盐氮浓度逐日降低,并肉眼可见明显气泡由反应器连续溢出,填料上生物膜呈现典型的砖红色。由图 2 可知,NH₄⁺-N 浓度由 60 mg/L 降到接近 0,去除率达到 99%。NO₂⁻-N 浓度由 80 mg/L 降低到 7.8 mg/L,去除率为 90.93%。氮素转化摩尔比 NH₄⁺-N:NO₂⁻-N:NO₃⁻-N 为 1:1.35:0.20,接近厌氧氨氧化过程的理论值(1:1.32:0.26)。由此可见,ANAMMOX 菌的活性在试验条件下得到较快的恢复。ANAMMOX 反应器活性恢复过程大体可分为生物快速增长期、生物选择滞后期、生物快速启动期^[12]。在试验启动前期波动较大,可能是由于溶解氧等环境因素以及菌种自身代谢调整的原因。经过

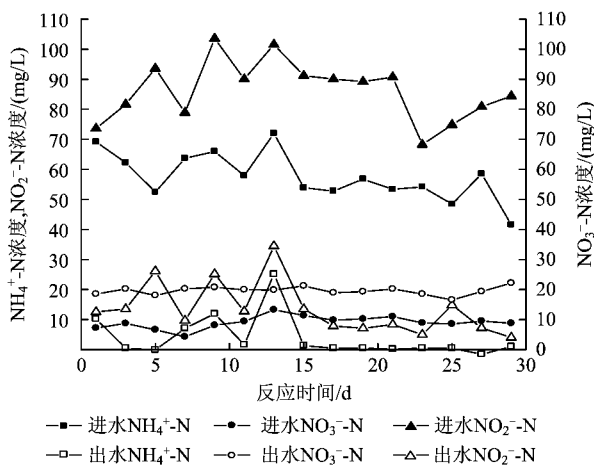


图 2 活性恢复阶段氮素化合物去除效果

Fig.2 Removal performance of nitrogen compounds under recovery stage

30 d 的连续进行,出水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度降至 5 mg/L 以下,这时可以认为生物滤池进入快速启动期,ANAMMOX 菌的活性已经得到充分恢复。

2.2 ANAMMOX 生物滤池的驯化与脱氮效果

ANAMMOX 生物滤池经过活性恢复试验后,开始按比例混入实际腈纶废水。为保证 ANAMMOX 反应正常进行,当腈纶废水混合比例≤30%,混合后废水 NH₄⁺-N 浓度≤60 mg/L 时,通过人工补充部分硫酸铵控制反应器进水 NH₄⁺-N 浓度稳定在 60 mg/L,同时人工投加亚硝酸钠控制反应器进水 NO₂⁻-N 浓度稳定在 80 mg/L;当腈纶废水混合比例>30%时,混合后废水 NH₄⁺-N 浓度>60 mg/L,无需人工补充氨氮,根据混合后废水氨氮浓度,按 NH₄⁺-N 与 NO₂⁻-N 摩尔比为 1:1.32 人工投加亚硝酸钠,以补充基质。

不同腈纶废水混合比例下氨氮、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮浓度的变化如图 3 所示。

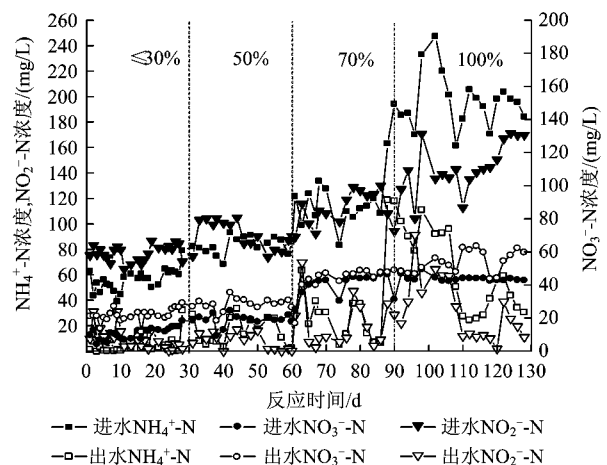


图 3 不同腈纶废水混合比例下氮素化合物的去除效果

Fig.3 Removal performance of nitrogen compounds under different acrylic fiber wastewater mixing ratio

由图 3 可以看出,腈纶废水对 ANAMMOX 菌具有一定的冲击作用,在第 0~10 天出水水质存在一定的波动。但是初始接入腈纶废水的混合比例较低,经稀释后其中有毒有害、难降解的物质相对较少,经过 20 d 驯化后出水 NH₄⁺-N 逐渐趋于稳定。试验第 0~30 天,接入的腈纶废水分别为 5%,10%,30%。由图 3 可以看出,当腈纶废水混合比例≤30%时,对 ANAMMOX 菌的影响不大,NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 的去除率保持在 95.1% 和 96.7% 以上,TN

去除负荷可达 $2.1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 氮素转化摩尔比保持在 $1:1.31:0.20$, 接近理论值。由此可见, 较低比例的腈纶废水(腈纶废水混合比例 $\leq 30\%$ 时)对细菌影响不大, ANAMMOX 生物滤池可以在较短的时间内驯化稳定。

第 30 ~ 60 天, 腈纶废水混合比例增大到 50% 后, 反应器进水基质浓度负荷开始提高, 出水水质也出现了较大的波动, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度分别增加至 26.3 和 16.9 mg/L 。但经过 19 d 的进一步驯化和稳定后, 二者出水浓度分别又重新回落到 1.9 和 1.4 mg/L , 去除率分别保持在 95.0% 和 97.8% 以上, TN 去除负荷达到 $2.64 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 氮素转化摩尔比保持在 $1:1.23:0.15$, 可见反应器进水中腈纶废水混合比例达到 50% 时, 厌氧氨氧化反应开始受到一定影响, 相比混合比例 $\leq 30\%$ 时其达到稳定工况所需的驯化时间有所增加, 但是 ANAMMOX 生物滤池依旧可以保持较高的脱氮效率。

第 60 ~ 90 天时, 腈纶废水混合比例增加到 70% 后, 氨氮、亚硝酸盐氮的完全去除周期达到 30 d, 其完全处理周期明显长于 50% 腈纶废水混合比例的处理周期。分析原因, 一方面是由于反应器进水基质浓度负荷的进一步提高; 另一方面是由于厌氧氨氧化作为一种自养生物过程, 随着混合后废水 COD_c 的增加, 有机物开始对 ANAMMOX 过程表现出明显影响。ANAMMOX 过程对氮素的去除贡献率持续降低, 反硝化得到强化, 造成厌氧氨氧化运行不稳定。从硝酸盐氮浓度变化也可以看出, 此时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度只有 4 mg/L 。但经过约 90 d 的稳定期, 随着 ANAMMOX 菌的缓慢扩增, 反应器的处理效果慢慢得到恢复, 氨氮和亚硝酸盐氮的去除率又重新回到约 95% , 可见此时 ANAMMOX 菌在与异养反硝化菌的竞争中还未处于劣势。

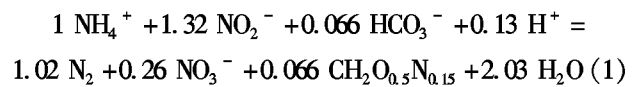
第 90 ~ 130 天时, 进水完全为腈纶废水, 从图 3 可以看出, 反应器 ANAMMOX 活性受到明显影响。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度从 $163.1 \sim 247.2 \text{ mg/L}$ 降到 $118.5 \sim 91.8 \text{ mg/L}$ 。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度从 $108.1 \sim 170.8 \text{ mg/L}$ 降到 $37.4 \sim 58.8 \text{ mg/L}$ 。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 最高去除率只有 62.8% , $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的最高去除率为 73.2% 。随后试验将 HRT 增加 1 倍, 至 3 h 时, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度进一步降至 $30.3 \sim 56.2 \text{ mg/L}$, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度降至 $10.0 \sim 35.1 \text{ mg/L}$ 。随着 HRT 的增加, 氮的去除率也有一定的增加, 但并未呈现文献报道的明显线性

正相关关系^[13]。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化量基本稳定在 147.90 、 146.28 和 24.48 mg/L , 氮素转化摩尔比保持在 $1:1.00:0.17$, 反硝化现象进一步增强^[14], 但是 ANAMMOX 过程仍处于主导地位。由此可见, ANAMMOX 生物滤池在深度处理石化干法腈纶废水时, ANAMMOX 菌并未受到明显毒害性抑制。

2.3 ANAMMOX 生物滤池的性能与可行性分析

2.3.1 氮素化合物转化情况

根据 Strous 等^[15]的研究, 厌氧氨氧化反应的化学计量公式:



由式(1)可知, ANAMMOX 过程中所消耗的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与生成的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化摩尔比为 $1:1.32:0.26$ 。在 ANAMMOX 生物滤池工艺处理腈纶废水时, 其转化摩尔比为 $1:1.00:0.17$, 可见在试验中氮素的转化除了厌氧氨氧化反应外, 还存在其他方式的氮素转化过程。由于在有机环境下, ANAMMOX 生物滤池工艺极有可能同时存在厌氧氨氧化和反硝化 2 种主要的厌氧脱氮反应^[16]。从两方面分析: 1) 假定试验中所消耗的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 完全用于厌氧氨氧化过程, 根据式(1), 氮素转化摩尔比为 $1:1.32:0.26$, 而实际为 $1:1.00:0.17$ 。则需要额外投加 0.32 mol 的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。该结论与实际试验运行不相符, 故该假定不成立。2) 假定试验中所消耗的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 完全用于厌氧氨氧化过程, 根据式(1), 则厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4^+ - \text{N}:\text{NO}_2^- - \text{N}:\text{NO}_3^- - \text{N}$ 摩尔比理论值为 $0.76:1.00:0.19$ 。与实际对比, 可以看出所消耗的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 有 0.24 mol 用于其他反应, 即硝化反应, 根据硝化反应公式, $0.24 \text{ NH}_4^+ - \text{N} \rightarrow 0.24 \text{ NO}_3^- - \text{N}$, 产生 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 摩尔量为 $0.24 \text{ mol} + 0.19 \text{ mol} = 0.43 \text{ mol}$, 而实际只有 0.17 mol , 可见有 0.26 mol $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 用于反硝化反应。故可知整个反应中存在厌氧氨氧化反应、硝化反应、反硝化反应, 并以厌氧氨氧化反应为主。其所占比例平均约为 $0.76:0.24:0.26$ 。

2.3.2 pH 与 COD_c 变化情况

研究表明^[17-19], 厌氧氨氧化反应受多种环境因素的影响, 主要包括基质(如 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$)浓度、 COD_c 、pH、温度和光照等。

根据文献[20]可知, ANAMMOX 菌适宜的 pH

为 7.02 ~ 8.36, pH 对生物处理的影响一方面通过影响细胞内的电解质平衡, 直接影响微生物的活性及其能否存活; 另一方面 pH 还会影响溶液中基质或抑制物的浓度, 而间接影响微生物的活性^[16]。不同腈纶废水混合比例下的 pH 变化如图 4 所示。从图 4 可以看出, 初期 0 ~ 30 d 低基质浓度的腈纶废水, 进水 pH 平均值保持在 8.01, 出水平均值为 8.64, 表明进水 pH 为 8.01 时, 厌氧氨氧化反应活跃, 消耗 OH⁻ 造成出水 pH 升高。当腈纶废水混合比例增加到 50% 后, pH 开始下降, 进水 pH 平均值为 7.61, 说明随着腈纶浓度增加, 进水 pH 逐渐接近实际腈纶废水 pH (7.3 ~ 7.6), 出水 pH 平均值为 8.34, 处于 ANAMMOX 菌适宜的范围。

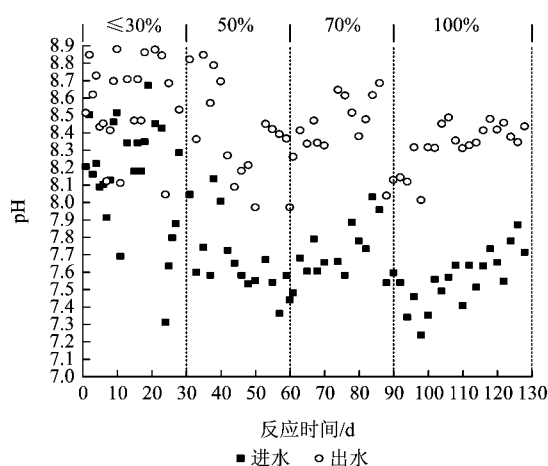


图 4 不同腈纶废水混合比例下进出水的 pH 变化

Fig. 4 The changes of pH under different acrylic fiber wastewater mixing ratio

当有机物浓度过高时, ANAMMOX 的脱氮能力将逐渐降低, 反硝化不断得到强化, 厌氧氨氧化运行不稳定。因此, 也考察了随着腈纶废水浓度的增加, ANAMMOX 对 COD_{Cr} 的去除效果 (图 5)。从图 5 可以看出, 在 ANAMMOX 生物滤池中, COD_{Cr} 有一定的去除效果。前 30 d, ANAMMOX 菌经过调整期, 进入对数增长期^[13], 其活性最好, 进水 COD_{Cr} 保持在 150 mg/L, 出水为 50 mg/L, 也表明在上向流厌氧氨氧化滤柱中, 进水 COD_{Cr} < 100 mg/L 时对厌氧氨氧化过程影响不大, 且伴随有 COD_{Cr} 的同步去除现象, COD_{Cr} 和 pH 与氮素化合物间呈良好的线性相关关系。随着腈纶废水比例增加, 特别是 60 d 后, 当混合比例达 70% 时, 出水 COD_{Cr} 开始明显上升, ANAMMOX 脱氮效果也明显下降, 说明这时有机物

浓度增加开始影响 ANAMMOX 过程, 但随着 ANAMMOX 菌的进一步增殖可以得到缓慢恢复。当进水中腈纶废水混合比例达 100% 后, 有机物对 ANAMMOX 过程的影响进一步增强, 但并未产生明显的毒害性抑制。增加水力停留时间, 出水 COD_{Cr} 有明显的下降趋势, 说明在高浓度的进水 COD_{Cr} 中, 增加 HRT 对 COD_{Cr} 的去除有一定的促进作用。其最高去除率可达 64.3%, 出水 COD_{Cr} 最低达到 188.6 mg/L。接近 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中石化工业腈纶废水 COD_{Cr} 的一级排放标准限值 (COD_{Cr} < 160 mg/L)。

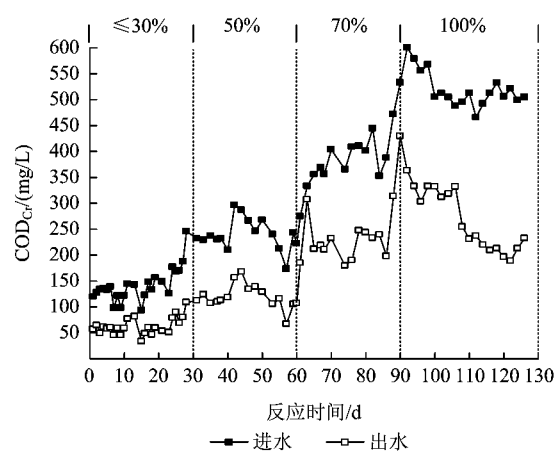


图 5 不同腈纶废水混合比例下进出水的 COD_{Cr} 变化

Fig. 5 The changes of COD_{Cr} under different acrylic fiber wastewater mixing ratio

2.3.3 脱氮性能与可行性分析

经过 130 d 的腈纶废水驯化试验表明, ANAMMOX 生物滤池深度处理干法腈纶废水时, 在进水含有较高浓度难降解有机物的条件下, ANAMMOX 反应仍然能够进行, 但是受到反硝化过程及腈纶废水二级处理尾水中有机物的影响, 厌氧氨氧化生物脱氮效率与细菌活性有所降低, 但未见明显毒害性抑制和生态退化现象。NH₄⁺-N 平均去除率为 83.5%, NO₂⁻-N 去除率在 93.6% 以上。进水 TN 浓度为 470 mg/L 时, 出水可达 100 mg/L 以下, TN 去除率为 60.8%, TN 去除负荷可达 2.36 ~ 4.80 kg/(m³·d) (图 6)。

由于腈纶废水二级处理尾水中含有大量的难生物降解含氮有机物, 部分有机物具有一定的生物毒性, 氨基无法释放出来转化为氨氮, 从而导致出水 TN 浓度无法继续降低, 也造成了 ANAMMOX 生物

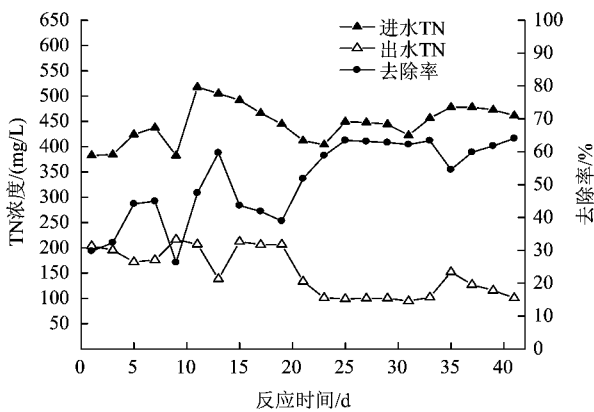


图6 试验生物滤池深度处理干法腈纶废水的脱氮效果

Fig. 6 Nitrogen removal performance of tested bio-filter in treatment of dry-spun acrylic fiber wastewater

滤池对 TN 去除率的下降^[21]。

综上所述, ANAMMOX 生物滤池直接处理干法腈纶废水二级处理尾水时, 能够进行厌氧氨氧化生物过程, 反应器具有一定的厌氧氨氧化生物脱氮能力。但是受到反硝化过程及腈纶废水二级处理尾水中有机物的影响, 厌氧氨氧化生物脱氮效率与细菌活性有所降低。通过增加一定的预处理单元或适当稀释, ANAMMOX 生物滤池工艺可用于石化干法腈纶废水二级处理尾水的深度处理。

3 结论

(1) 通过接种已挂膜成功的颗粒火山岩生物填料, 经 130 d 驯化试验表明, ANAMMOX 生物滤池工艺在深度处理可生化性较差的石化干法腈纶废水时具有较好的脱氮性能, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率可达 85% ~ 90%, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除率可达 90% ~ 95%, TN 去除率可达 60% ~ 65%。

(2) ANAMMOX 生物滤池工艺深度处理石化干法腈纶废水时, 氮素转化摩尔比 $\text{NH}_4^+ - \text{N} : \text{NO}_2^- - \text{N} : \text{NO}_3^- - \text{N}$ 接近 1:1.00:0.17, 低于理论值 1:1.32:0.26, 推测原因是腈纶废水二级出水 COD_{Cr} 高达 500 mg/L 时, 生物滤池内同时存在反硝化过程, 但厌氧氨氧化自养生物脱氮过程仍占 75% 以上。

(3) 石化干法腈纶废水二级出水 COD_{Cr} 低于 200 mg/L 时, ANAMMOX 菌仍保持较高的活性, 生物滤池具有 50 ~ 100 mg/L 的 COD_{Cr} 去除能力; 当 COD_{Cr} 增加到 500 mg/L 时, ANAMMOX 生物滤池内

明显存在厌氧氨氧化和反硝化的协同作用, 具有 200 ~ 250 mg/L 的 COD_{Cr} 去除能力。

(4) 通过逐步提高干法腈纶废水二级出水混合比例的方法实现腈纶废水浓度的梯度增加, 130 d 可以顺利实现 ANAMMOX 生物滤池的驯化与稳定。

综上所述, ANAMMOX 生物滤池工艺在深度处理干法腈纶废水时, 针对废水高 COD_{Cr} 、高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、低 B/C 比的问题, 可同时与反硝化作用协同耦合, 具有较好的处理效果, 对于生物法解决我国难降解石化工业废水处理出水水质差的问题具有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] 汪宏渭, 孙在柏, 孙国华. 干法腈纶废水处理工艺的研究[J]. 化工环保, 2005, 25(2): 128-131.
- [2] 高会杰, 唐似茵, 黎元生. 干法腈纶生产废水脱氮氮研究[J]. 化工环保, 2009, 29(2): 154-156.
- [3] 欧阳丽, 王晓明, 赵建夫, 等. 我国腈纶废水生化法处理进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(9): 11-14.
- [4] 郑丹, 邓良伟, 杨浩, 等. 猪场废水厌氧消化液的厌氧氨氧化脱氮研究进展[J]. 中国沼气, 2011, 29(4): 3-8.
- [5] van de GRAAF A A, MULDER A, DEBRUIJN P, et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, 61(4): 1246-1251.
- [6] van de GRAAF A A, DE BRUIJN P, ROBERTSON L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, 142(8): 2187-2196.
- [7] TAL Y, WATTS J E M, SCHREIER H J. Anaerobic ammonia-oxidizing bacteria and related activity in baltimore inner harbor sediment[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(4): 1816-1821.
- [8] 解庆林, 李小霞, 李艳红, 等. 基于 ASBR 反应器的厌氧氨氧化启动及特性研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(4): 759-763.
- [9] 朱明石, 周少奇, 曾武. UASB 反应器厌氧氨氧化菌的脱氮特性研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(1): 11-15.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 辛旺, 田智勇, 宋永会, 等. 复合式膜生物反应器处理干法腈纶废水启动试验研究[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(4): 305-310.
- [12] 田智勇, 李冬, 杨宏, 等. 上向流厌氧氨氧化生物滤池的启动与脱氮性能[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(4): 509-515.

- [13] 田智勇,李冬,张杰. 厌氧氨氧化过程中 COD 及 pH 与基质浓度之间的关系[J]. 环境科学,2009,30(11):3342-3346.
- [14] 吕永涛,陈祯,等. 有机物浓度对厌氧氨氧化脱氮性能影响试验研究[J]. 环境工程学报,2009,3(7):1189-1192.
- [15] STROUS M, HEIJNEN J J, KUENEN J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1998, 50:589-596.
- [16] 周少奇. 厌氧氨氧化与反硝化协同作用化学计量学分析[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2006,34(5):14.
- [17] 葛林燕,黄勇,袁怡. 厌氧氨氧化反应器的启动运行分析[J]. 环境污染与防治,2008,30(5):83-86.
- [18] 杨洋,左剑恶,沈平,等. 温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. 环境科学,2006,27(4):691-695.
- [19] 李祥,黄勇,袁怡. 高基质浓度下厌氧氨氧化反应器的启动过程[J]. 环境工程学报,2010,4(8):1771-1775.
- [20] 游少鸿,李小霞,解庆林,等. 厌氧氨氧化影响因素实验研究[J]. 工业水处理,2009,29(10):27-29.
- [21] 杨崇臣,田智勇,宋永会,等. 膜生物反应器(MBR)处理干法腈纶废水[J]. 环境科学研究,2010,23(7):912-917. ○

《环境工程技术学报》投稿须知

文稿应具有创新性、科学性、先进性、实用性,内容务求论点明确、论证可信、论据充分、数据准确、逻辑推理正确,文章结构严谨、层次清楚、重点突出、文笔精练、图表规范,并且是未在其他公开发行人期刊或正式出版的论文集发表的作品。

稿件需要清楚地提出问题。对所研究问题的背景,研究工作的目的,主要方法、原理与主要仪器设备,结果(包括主要数据)与分析以及结论等内容有清楚描述。

稿件涉及的研究项目应具有一定的前沿性,在已有的环境工程技术研究存量上,研制出新的技术方法、新系统、新设备、新仪器;在原有基础上引入新的观点、新的方法或新的改进;或是重大的新技术推广应用研究。

本刊要求作者注意保持严谨的学风。凡引用他人观点、成果,必须加以注明。

来稿全文(含图、表)以 8 000 字为宜,有价值的论文可放宽至 1.5 万字。为保证稿件评审的客观公正,提高本刊的质量,本刊实行双向匿名审稿制度。稿件中应注意避免影响匿名审稿的行文或注文出现。

作者进入《环境工程技术学报》网站(www.hjgcjxb.org.cn)登录在线投稿系统,注册用户名后,在线投递论文。投稿及查看进度等使用方法请查看网站首页的“使用指南”。本刊采用 Word 2003 版本排版。稿件图、表须工整清楚,不得自造简化字。不符合本投稿须知要求的稿件,编辑部将不予受理。

来稿的编排顺序:题目、作者姓名、工作单位及城市、邮编,中文摘要、关键词,英文题目、作者姓名汉语拼音、作者单位(英文)、英文摘要、英文关键词(与中文关键词相对应),正文以及参考文献。

在首页脚注处应注明收稿日期,基金项目(省部级以上基金资助或其他资助项目及项目批准号),第一作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、主要研究领域和 E-mail)及责任作者简介。

参考文献一般不少于 15 篇,其中外文文献不少于 5 篇。

编辑部收到稿件后即登记送审,经初、复、终审,每一审稿程序完成后均可能产生不录用稿。未被录用稿将通过 E-mail 或电话通知作者,投稿时务必写明 E-mail 和电话,以利编辑及时处理稿件,请勿一稿两投。如果超过 3 个月未收到我刊的刊用通知,作者可自行处理稿件。您的来稿,无论本刊采用与否,概不退稿,请作者务必自留底稿。

文责自负,但编辑有权对来稿做文字性修改、删节。如作者不同意删改,请注明。

来稿采用后,本刊根据文稿质量向作者支付稿酬。特殊稿件按双方协议标准执行。作者论文的著作权(含各种介质)使用费与稿酬一次付清,不再另付。

文章在《环境工程技术学报》发表后,编辑部将制作配印刷封面的抽印本 6 本和 2 本样刊赠送给作者。

作者稿件一经录用,文稿将编入我刊数据库检索系统,并提供使用功能。如不同意以上投稿须知条款内容及有关版权使用协议的规定,请作者在来稿时声明,本刊将视情况做适当处理,否则视为同意。