

厌氧氨氧化技术处理 VB₁₂ 高浓度有机废水工艺介绍

谢昕

山东本源环境科技股份有限公司

摘要：针对VB₁₂生产废水总氮含量高的特征，介绍厌氧氨氧化技术用于VB₁₂废水处理的工程应用实例。某VB₁₂生产企业废水处理工程为新建项目，设计规模上万吨，出水要求达到《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中IV类水质标准（总氮执行《子牙河流域水污染物排放标准DB13/2796-2018》重点控制区排放标准）间接排放标准。该工程采用“IC厌氧+厌氧氨氧化+A/O+深度处理”工艺，自调试运行以来，处理效果良好，出水水质稳定，达到排放标准要求。

关键词：VB₁₂废水；脱氮；厌氧氨氧化

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2024.07.109

一、概况

VB₁₂又叫钴胺素，是唯一需要胃壁细胞分泌物（内源因子）帮助才能被吸收的维生素，参与制造骨髓红细胞，防止恶性贫血，防止大脑神经受到破坏。除了医用（含OTC药物），还大量用于动物饲料、营养补充剂和食品强化剂，如维生素强化面粉、再制食品、婴儿食品等。近年来，随着临床应用不断取得进展。VB₁₂作为辅酶参与人体内许多生化代谢反应，临床用途在不断扩大。而且，随着生活水平的提高和人口老龄化趋势的加剧，大众对维生素以及添加各种维生素的营养食品、保健品需求将日益增大；另一方面，VB₁₂作为重要的饲料添加剂，随着肉类、家禽、蛋类、奶类等食物的消耗而增长。综上所述，VB₁₂市场需求仍将有持续增长。

随着VB₁₂行业的发展壮大，生产周期中的废水污染问题日益凸显。生产废水氨氮含量高，碳氮比低，脱氮工艺的选择直接影响整个废水处理系统的运行成本和总氮达标问题。传统的硝化-反硝化脱氮工艺应用广泛，但脱氮时需要额外投加碳源，导致运行成本较高。且高浓度的氨氮会抑制微生物的生长和代谢，致使反硝化和COD去除效率不高。短程硝化和厌氧氨氧化工艺，耗氧少、反应速度快、剩余污泥量少且无须外加碳源，因此具有运行成本低、节省反应器体积和反应时间等优势。但由于亚硝氮难以稳定地生成，使规模化启动困难，运行条件苛刻，因此大规模应用实例较少。

河北某VB₁₂生产企业每天废水排放量上万方，出水要求达到《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中IV类水质标准（总氮执行《子牙河流域水污染物排放标准DB13/2796-2018》重点控制区排放标准）。该工程采用“厌氧+厌氧氨氧化+AO”工艺，工程调试120天，废水经处理后，总氮、氨氮指标均达标。

二、进出水水质及处理重点分析

进出水水质详见下表：

进出水	COD (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	SS (mg/L)	pH	水温 (℃)
进水	8086	778	43	1000	3-11	37-40
出水	≤ 30	15	0.3	10	6-9	-

由上表可以看出，本项目废水水质具有以下特点：

（一）温度较高

各厂区生产废水混合后温度为40~45℃左右。后续高效厌氧反应器运行温度一般控制在35℃~37℃，而好氧系统运行温度超过35℃时，会有异常现象发生，出水水质变差。基于以上考虑，各生产废水在厂区降温后输送至污水处理站。

（二）总氮较高

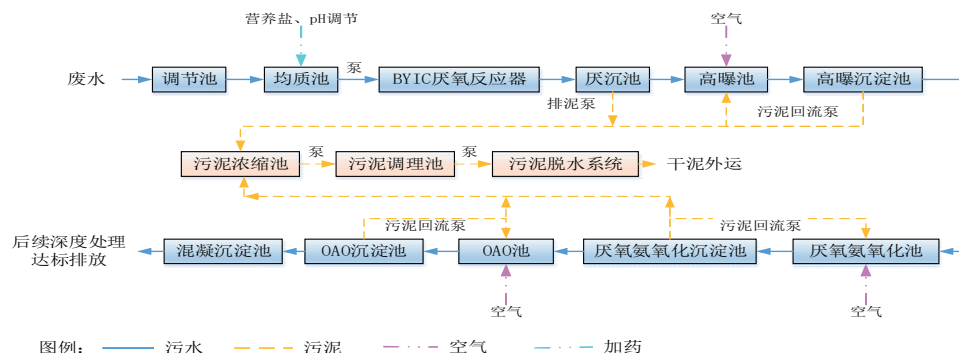
废水中总氮主要以有机氮和氨氮形式存在，有机氮在厌氧环境下，通过厌氧氨化作用会快速分解为无机氮，大部分以氨氮的形式存在于废水中。最终处理出水氨氮要求较高，要求选择具有良好的脱氮效果，先进的、经济性良好的处理工艺。

（三）总磷较高

综合废水中磷含量约为43mg/L，本工程磷的排放指标要求较高，考虑脱氮工艺中硝化菌世代周期长的特性，本工程生化处理工艺无法同时满足脱氮除磷的效果，并且单纯依靠生化处理工艺，处理出水磷含量不能达到排放要求，所以方案中考虑通过化学除磷的方式去除污水中的总磷。

三、工艺选择及设计参数

根据废水水质特点及排放标准要求，采用“预处理+厌氧处理+好氧处理+深度处理”的工艺路线。



预处理工段对废水收集，并完成水量均衡和水质调节，实现水量稳定，COD波动小，水温、pH值稳定，碱度适宜，使厌氧反应器进水符合厌氧微生物生长条件。

废水经厌氧反应后部分有机氮转变成无机氮并以氨氮的形式存在，废水氨氮含量升高，通过高曝池+厌氧氨氧化+OAO工艺组合工艺，加强对氨氮的去除效果。高曝池可进一步降低废水中的有机物、氨氮及来水的悬浮物，为后续厌氧氨氧化池提供更优质的反应条件。厌氧氨氧化工艺是一种高效污水脱氮技术，该技术利用厌氧氨氧化菌生物特性，可直接将污水中的氨氮转化为氮气。利用厌氧氨氧化菌一步去除污水中85%以上的氨氮和TN，整个生化过程为自养脱氮过程，即不需有机碳源。

该项目将废水分别进入两组传统A/O好氧组合池和四组氨氧化组合池，并联运行提供很好的对比分析基础。

两组好氧池和一组厌氧氨氧化组合池主要运行参数对比详见下表：

技术内容	2# 好氧	3# 好氧 氨氧化	氨氧化组合池		单位	
			OAO			
进水量	原水量	1000	950	/	230	m ³ /d
	厌氧出水量	5930	5520	4900	4900	m ³ /d
池容积	20000	20000	7920	3200		m ³
停留时间	69	74	38.5	15		h
COD 容积负荷	0.835	0.78	0.85	2.7		kgCOD/m ³ .d
COD 污泥负荷	0.103	0.095	0.20	0.32		kgCOD/MLSS.d
氨氮容积负荷	0.138	0.128	0.25	0.07		KgNH ₃ -N/m ³ .d
氨氮污泥负荷	0.017	0.016	0.06	0.008		kgNH ₃ -N/MLSS.d
COD	86	86	/	80		Mg/l
氨氮	17	28	24	5		Mg/l
亚硝酸盐氮	0.50	0.56	23	1.2		Mg/l
硝酸盐氮	62	47	50	6		Mg/l
DO	0.86	0.28	0.5	1.0		
SS	8200	8200	4000	8300		Mg/l
SV30	99%	99%	80%	98%		
pH	7.12	7.22	7.0	7.4		
TDS	3782	3871	3980			Mg/l
电导率	7487	7816	7500			Us/cm
风机风量	470	470	64	36		m ³ /min
硝化液回流量 / 回流倍数	950/385%	950/414%				m ³ /h
污泥回流量	295/119%	290/126%	175	240		m ³ /h
回流污泥浓度	14110	14110				Mg/l
排泥量 / 污泥浓度	14000	14000	2/4000	7/14000		m ³ /h Mg/l
排泥量(绝干污泥)	10000	9600	192	2352		kg

四、厌氧氨氧化菌培养及控制指标

本项目接种含水率92%的厌氧氨氧化菌种787.5吨。前期氨氮、亚硝酸盐浓度40-50mg/L，菌种驯化期主要控制指标如下：

1. 控制最佳底物浓度。氨氮：亚硝酸盐=1：2.7（底物摩尔比1：1.06），硝酸盐越低越好。厌氧氨氧化过程的底物是氨和亚硝酸盐，但如果二者的浓度过高，也会对厌氧氨氧化过程产生抑制作用。氨的抑制浓度为684~1773mg/L，NO₂⁻的抑制浓度为248~552mg/L。在NO₂⁻浓度高于920mg/L时，细菌完全受到抑制，长期处于高NO₂⁻浓度下，细菌活性会完全消失。

2. pH：pH值通过酶促反应，影响氨氧化菌（AOB）和亚硝酸盐氧化菌（NOB）活性。且氨和NO₂⁻在水溶液中会发生离解。因此厌氧氨氧化系统pH控制在7-8之间，最适pH在8左右。

3. 温度：适宜温度为30-37℃，最适温度在30℃左右。

4. 污泥浓度：6000-10000mg/L。

5. 溶解氧：0.8-1.1mg/L，需要根据出水硝酸盐氮含量调整，当硝酸盐升高时，降低溶解氧，当氨氮升高时，增加溶解氧。

6. 悬浮物：过高的悬浮物会导致菌群结构遭受改变，建议将进水悬浮物控制在300mg/L以下。

7. 厌氧氨氧化的底物之一“NO₂⁻”需要通过短程硝化反应生成，因此还需要控制一定的COD数量，一般COD与发生短程硝化反应的氮比例为2.49：1。

连续运行已见到效果的情况下，采用递增污水进水量方式，使微生物逐步适应新的生活条件。该项目厌氧氨氧化系统启动周期106天，负荷递增比例为3%-5%，负荷提升间隔5-7天。厌氧氨氧化菌及现场运行照片见图。



图 厌氧氨氧化菌及现场运行照片

五、运行效果及数据

工程建成后已稳定运行超过三年。厌氧氨氧化组合池作为主要脱氮主要工艺段，其进出水水质如下：

工艺段	水量 (m ³ /d)	项目	COD _{cr} (mg/l)	TN (mg/L)	SS (mg/L)	TP (mg/L)	pH
厌氧氨氧化组合池	30000	进水	≤ 807	≤ 420	≤ 200	≤ 14	6-9
		出水	≤ 100	≤ 22	≤ 100	≤ 11	6-9
		去除率	85-95%	95-98%	50%	10-20%	-

六、技术经济分析

厌氧氨氧化运行费用主要包括设备电费、液碱药剂

费，针对该厂同等水质下的厌氧氨氧化与传统好氧池运行费用，厌氧氨氧化吨水运行费用节省60.3%，详见下表：

氨氧化与好氧运行费用对比				
	氨氧化 +OAO	2#	3#	单位
日进水量	4900	5900	5500	m ³ /d
潜水搅拌机功率	36	55	55	kw
回流泵总功率	15	110	110	kw
污泥泵功率	44	30	30	kw
二沉池减速机	2.2	2.2	2.2	kw
新二沉池		1.75	1.75	kw
曝气量	100	475	475	m ³ /min
功率	165	783.75	783.75	kw
总功率	262.2	980.95	980.95	kw
电费	4404.96	16479.96	16479.96	元/d
液碱	2	0	0	t
药剂费	1400			元/d
污泥产量	8.77	33.79	33.79	吨
板框电费	88.59	341.27	341.27	元/d
板框药剂费	384.67	1481.83	1481.83	元/d
吨水费用	1.271	3.085	3.320	元/t
节省费用		60.3%		

七、结论

1. 采用厌氧氨氧化组合工艺，可以实现VB₁₂行业高总氮废水的稳定达标，总氮平均去除率达到95%，为VB₁₂及发酵行业废水处理提供了新的实践案例。

2. 厌氧氨氧化组合工艺与传统A0工艺运行对比，总氮指标更低、池容积减少约40%，需氧量减少50%以上，运行费用减少60%，产泥量减少50%以上，碳源需要量减少80%，因该项目现有曝气系统的风机和曝气设备均不是最好运行状态，此数据可以作为参考，氨氧化工艺的优势过于明显，但实际上氨氧化的技术优势也完全可以凸显出来，适合极力推广使用。

参考文献

[1]初永宝 赵少奇 刘生 赵华章 短程硝化-厌氧氨氧化在实际垃圾渗滤液处理工程中的启动运行研究 北京大学学报(自然科学版)第57卷第2期 2021年3月

[2]唐崇俭 郑平 陈小光 厌氧氨氧化工艺的基质抑制及其恢复策略 应用基础与工程科学学报 第18卷4期 2010年8月

[3]Seongjun P, Wookeun B, Jinwook C, et al. Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate[J]. Process Biochemistry, 2007, 42(12): 1671-1676.

[4]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. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 95: 830-839

[5]Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z G. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched nitrobacter culture. Water Research, 2007, 41: 826-834