

# 全程自养脱氮污泥颗粒化及其脱氮性能的研究

唐林平, 廖德祥, 李小明\*, 曾光明, 易婷

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘要:** 利用厌氧颗粒污泥作为种泥, 启动 SBR 反应器, 旨在培养全程自养脱氮颗粒污泥以及研究全程自养脱氮过程中污泥理化性质的变化. 结果表明, 先在厌氧条件下富集厌氧氨氧化微生物, 然后在曝入的氮气中添加一定量空气, 控制反应器的 DO 在 0.3~0.5 mg/L, 实现全程自养脱氮颗粒污泥培养是可行的, 总氮去除率最高达到 75.3%. 实验用水中过高的钙盐和磷盐会形成钙盐沉积物, 并在污泥中积累, 导致污泥中有机组分减少, 污泥脱氮性能变差. 降低试验用水中 Ca 盐的投加量, 经过驯化, 污泥中的有机组分会逐渐增加, 污泥脱氮性能逐渐恢复.

**关键词:** 全程自养脱氮; 亚硝化; 厌氧氨氧化; 颗粒污泥

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0411-05

## Cultivation and Nitrogen Removal Characteristics of Deammonification Granules

TANG Lin-ping, LIAO De-xiang, LI Xiao-ming, ZENG Guang-ming, YI Ting

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** An SBR reactor seeded with anaerobic granular sludge was started up to enrich deammonification bacteria and investigate its nitrogen removal characteristics. Research results showed that deammonification granular sludge could be cultivated successfully with firstly enriched ANAMMOX microorganisms in anaerobic condition and then controlled the dissolved oxygen in the SBR reactor between 0.3 and 0.5 mg/L, in which the maximum total nitrogen removal rate reach 75.3%. When the Ca and P concentrations of the medium exceeded the necessary quantity, salt precipitation was observed and interfered with microbial activity and caused a decrease of the nitrogen removal rate of the reactor system. Salt precipitation was avoided by diminishing adequately the Ca and P concentrations of the medium during the following operation period, and the total nitrogen removal rate restored.

**Key words:** deammonification; nitrification; ANAMMOX; granular sludge

废水生物脱氮通常采用传统的硝化-反硝化工艺, 该工艺处理高含氮、低 C/N 比的废水(如垃圾渗滤液, 消化污泥脱水液)时, 能耗大且异养反硝化时需要外加有机碳源, 处理费用高. 20 世纪 90 年代, 由于厌氧氨氧化菌和厌氧氨氧化代谢途径的最新发现, 为废水生物脱氮开辟了新途径, 先后开发出 CANON<sup>[1~3]</sup>、OLAND<sup>[4,5]</sup> 和 deammonification<sup>[6,7]</sup> 等全程自养脱氮工艺. 所谓全程自养脱氮就是指废水中的氨氮首先被亚硝酸菌在微氧条件下部分氧化成亚硝酸, 然后产生的亚硝酸与部分剩余的氨氮发生厌氧氨氧化反应生成氮气. 目前全程自养脱氮工艺都是将亚硝化和厌氧氨氧化联合起来在生物膜系统中实现氨氮的自养去除, 而全程自养脱氮在颗粒污泥中实现还未见相关报道.

全程自养脱氮颗粒污泥将亚硝化和厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 结合, 在单一反应器中实现, 可以节省能源和碳源, 并提高容积效率. 和其他自养脱氮技术相比, 自养型颗粒污泥脱氮的优势在于: 可以实现最佳的生物反应效率. 不同种类的微生物群体, 经过培养驯化形成颗粒污泥, 其在空间上形成了最佳

的天然生物分布, 使得反应效率最高; 此外, 颗粒污泥良好的沉降性能和较高的生物体浓度以及反应器中无需填料, 使得反应器容积效率最佳. 因此本研究拟结合国内外最新研究进展, 启动 SBR 颗粒污泥反应器, 旨在利用厌氧颗粒污泥作为种泥, 培养全程自养脱氮颗粒污泥, 并分析其培养过程的规律和特点, 对促进污泥颗粒化、快速启动全程自养脱氮反应器的方法及其机制作探讨.

### 1 材料与方法

#### 1.1 接种污泥

接种污泥取自江西某啤酒厂废水处理厂的厌氧颗粒污泥, MLSS 50.43 g·L<sup>-1</sup>, MLVSS 21.30 g·L<sup>-1</sup>, MLVSS/MLSS 为 0.42.

收稿日期: 2008-03-03; 修订日期: 2008-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50478054); 国际科技合作重点项目 (2004DFA06200); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-04-0770); 长沙市科技计划重点项目 (K051132-72)

作者简介: 唐林平 (1984~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: zfflp@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: xmli@hnu.cn

### 1.2 试验用水

根据试验的进度采用不同的模拟废水(见表1),其中模拟废水1参考文献[8]中的废水组成.许多研究者<sup>[9-11]</sup>也采用文献[8]的人工模拟废水来富集厌氧氨氧化微生物.

| 表 1 模拟含氮废水组成                                                       |        |                      |                      |
|--------------------------------------------------------------------|--------|----------------------|----------------------|
| Table 1 Composition of synthetic wastewater                        |        |                      |                      |
| 组分                                                                 | 模拟废水 1 | 模拟废水 2 <sup>1)</sup> | 模拟废水 3 <sup>2)</sup> |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g·L <sup>-1</sup> | 0.31   |                      |                      |
| NaNO <sub>2</sub> /g·L <sup>-1</sup>                               | 0.345  | 0                    | 0                    |
| KHCO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>                               | 1.258  |                      |                      |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /g·L <sup>-1</sup>                | 0.05   | 0.005                |                      |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/g·L <sup>-1</sup>             | 0.2    |                      |                      |
| CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O/g·L <sup>-1</sup>             | 0.3    | 0.005                |                      |
| 微量元素溶液/L                                                           | 1.0    |                      |                      |

1) 模拟废水2中,除停止添加 NaNO<sub>2</sub>,其余组分与模拟废水1相同;  
2) 模拟废水3中,除 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 添加量与模拟废水2不同,其余组分都相同

微量元素溶液组成(g·L<sup>-1</sup>)<sup>[8]</sup>: EDTA 15, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.25, ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O 0.43, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.24, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.99, NaMoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.22, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.19, H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> 0.014, NaWO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.054, FeSO<sub>4</sub> 6.25.

### 1.3 试验装置及运行

试验在1个有机玻璃制成的柱形SBR反应器中进行(图1).工作体积7.0 L(垂直反应区内径为90 mm,高为786 mm,有效体积5.0 L;沉降区内径180 mm,高100 mm,有效体积2.0 L),垂直反应区配备1个恒温水浴系统,控制反应器的温度在35℃±1℃.模拟废水在加入反应器前先放在高位水箱,调节pH值在8.0左右,并用氮气曝气0.5 h,以去除水中的溶解氧(DO).而后反应器在一边通入氮气的条件下一边由底部用水泵加入模拟废水.通入氮气的作用一方面是让反应器保持在厌氧环境,另一方面是使泥水混合,让微生物与营养物质充分接触,同时给微生物提供剪切力.

### 1.4 分析方法

分析方法均参照文献[12].COD采用微波消解滴定法;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N采用纳氏试剂光度法;NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N采用酚二磺酸光度法;pH值采用PHB-5微机笔型酸度计;总无机氮(TIN)浓度为[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N]+[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N]+[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N].

## 2 结果与讨论

### 2.1 SBR反应器的脱氮性能

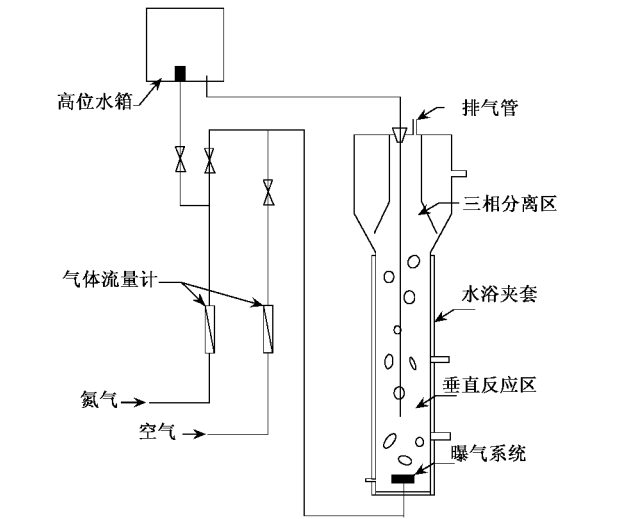


图 1 全程自养脱氮 SBR 反应器装置  
Fig.1 Deammonification SBR reactor

整个试验为期190 d,从试验进程来看整个试验可分为2个阶段(如图2),第1阶段(0~52 d)为厌氧氨氧化培养阶段,反应器维持厌氧环境,以模拟废水1为进水(进水中同时含有NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N,浓度都控制在80 mg/L±10 mg/L左右),旨在先富集一部分厌氧氨氧化微生物;第2阶段(52~190 d)为实现全程自养脱氮阶段.在第2阶段的第52~152 d,以模拟废水2为进水,第153~190 d,以模拟废水3为试验进水,控制反应器中DO为0.3~0.6 mg/L, (进水中只含有NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N),旨在使反应器实现亚硝化与厌氧氨氧化的共存,达到全程自养脱氮.

从图2可以看出,在试验第1个周期(HRT=22 d)的前10 d,反应器中反硝化作用明显,表现为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N快速去除(试验中在第6 d和第11 d时补给NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N),去除速率达到21.7 g/(m<sup>3</sup>·d),与此同时反应器的COD浓度从984 mg/L降低到549 mg/L,第11 d后反硝化的作用逐渐降低.进水中没有添加有机碳源,反应体系中的COD主要是微生物内源呼吸作用产生的.这一试验现象与赵志宏等<sup>[13]</sup>的研究结果相似.在第3周期(36~45 d),反应体系出现一定的厌氧氨氧化活性,表现为氨氮和亚硝酸氮的同时去除.从第5周期(53~58 d)开始,改变反应器的运行方式,以模拟废水2为试验进水,控制反应器HRT为5 d,曝入混合气体(氮气和空气)使反应器维持DO浓度为0.5~0.8 mg/L.从图2可以看出,在第5周期,氨氮几乎都转化为亚硝酸氮,这说明运行方式的改变,造成溶解氧对反应体系冲击,厌氧氨氧化微生物受到溶解氧的抑制,而亚硝化菌表现一定的活

性.经过 7 个周期的驯化(35 d),总氮的去除率达到 75.3%.为促进污泥生长,进一步降低反应器的 HRT 到 3 d,以提高基质负荷.经过 30 个周期的驯化(90 d),总氮的去除速率达到  $19.2\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ .

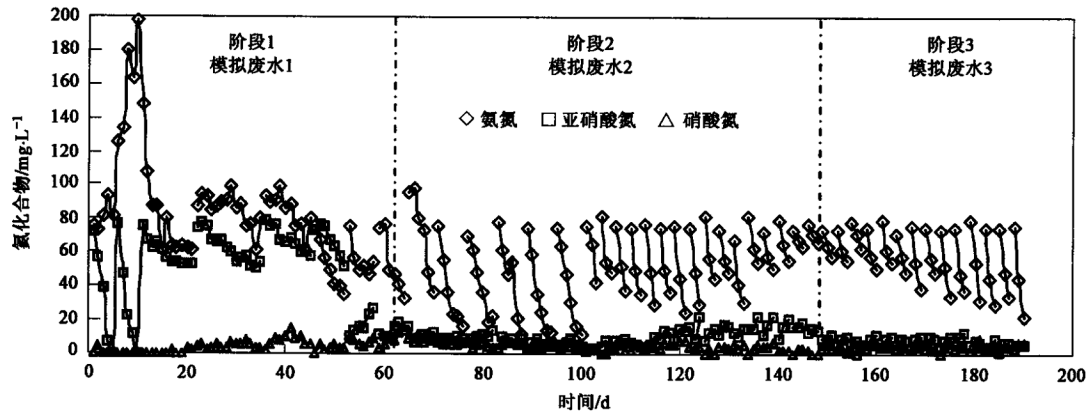


图 2 SBR 反应器的脱氮性能变化  
Fig.2 Operation of SBR reactor with synthetic wastewater

2.2 污泥的演化过程

全程自养脱氮颗粒污泥培养试验共进行 190 d,随着反应体系脱氮性能的变化,污泥的理化特征也发生了变化.

2.2.1 污泥形态的变化

反应器接种后起始污泥浓度为  $7.2\text{ g/L}$ ,MLVSS/MLSS 为 0.42,颜色为黑色;随着试验的进行,由于环境条件的变化,厌氧污泥中不适应环境条件的微生物发生内源呼吸而衰减,到第 1 个周期结束(第 21 d),污泥浓度减少了  $1.4\text{ g/L}$ ,原有黑色颗粒污泥(图 3A)破碎形成灰黑色小颗粒(图 3B);试验进行

到第 52 d 时,也就是反应体系出现明显厌氧氨氧化反应时,反应器中的污泥浓度下降到  $5.224\text{ g/L}$ .试验进行到 107 ~ 112 d 时, $\text{NH}_4^+-\text{N}$  转化率和总氮的去除率都明显下降(图 2),反应器中的污泥呈白色絮状(图 3C),开始认为是反应器中溶解氧浓度不足抑制了厌氧氨氧化菌的活性,因此加大了混合气(氮气和空气)的曝气量,反应器的 DO 浓度为  $0.5\sim0.8\text{ mg/L}$ ,在接下来 13 个周期(113 ~ 151 d),反应体系出现亚硝酸氮积累(图 2),总氮去除率下降到 12.2%,污泥呈白色颗粒状(图 3D).

通过对种泥和第 112 d 的污泥做能谱分析(图

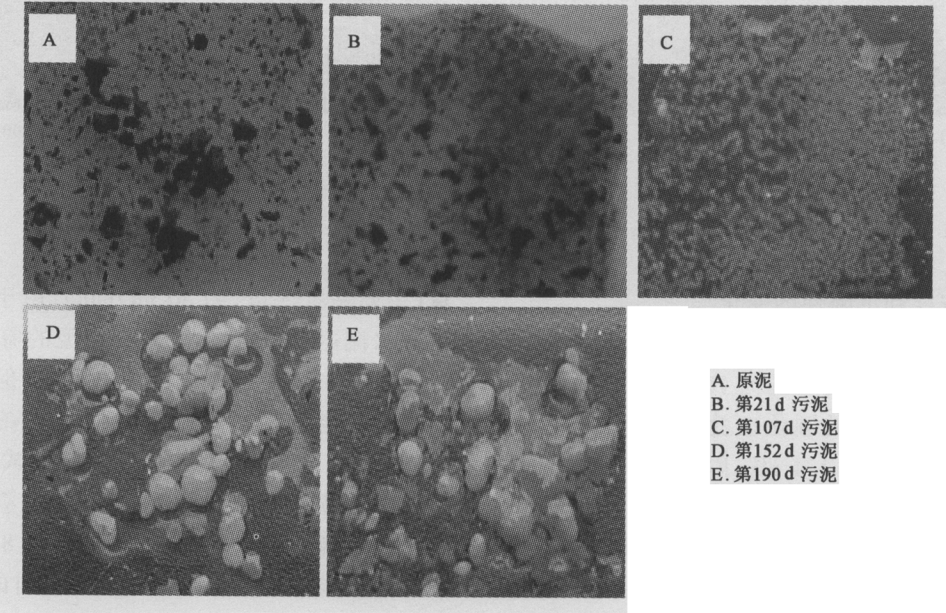


图 3 反应器中污泥形状及颜色的变化  
Fig.3 Micrographs of granules in the reactor during different stages

4),得知第 112 d 的白色絮状污泥与种泥相比,污泥中元素 C 的质量分数从 46.56% 下降到 36.35%,Ca 和 P 的质量分数分别从 1.45% 和 1.9% 增加到 3.26% 和 3.22%,这一现象与 Trigo 等<sup>[14]</sup>研究的现象相似,他们的研究认为是模拟废水中的钙离子与磷酸根离子反应生成了磷酸钙沉淀,并在活性污泥中积累,污泥中有机成分减少导致污泥的活性降低<sup>[4]</sup>,因此从第 152 d 开始采用模拟废水 3 作为试验用

水,CaCl $\cdot$ 2H $_2$ O 的添加量从 300 mg/L 减少到 5 mg/L (表 1),经过 12 个周期( $t$  为 152 ~ 190 d)的驯化,反应体系的活性得到恢复,总氮去除率达到 57.8%,与此同时白色颗粒污泥逐渐变为棕红色(图 3E),同时能谱分析第 190 d 的污泥也证实[图 4(c)],污泥中元素 C 的质量分数升高到 47.65%,而 Ca 和 P 的质量分数下降,C 的质量分数增加表明污泥中微生物组分增加,从而反应体系的活性增加.

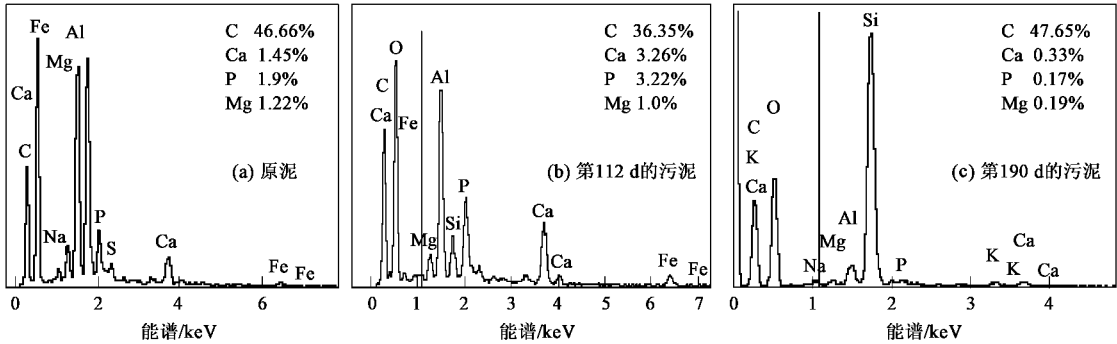


图 4 不同时期反应体系污泥组分的能谱分析对比  
Fig.4 Elemental analysis carried out with the SEM system during different stages

图 5 是全程自养脱氮颗粒污泥扫描电镜照片.可以看出,全程自养脱氮颗粒污泥轮廓清晰,较为密实.经扫描电镜放大4 000倍后可以观察到,全程自

养脱氮颗粒污泥由大量的球状菌和丝状菌聚合而成,菌群与菌群之间有较大空隙,这为基质的传递提供通道.

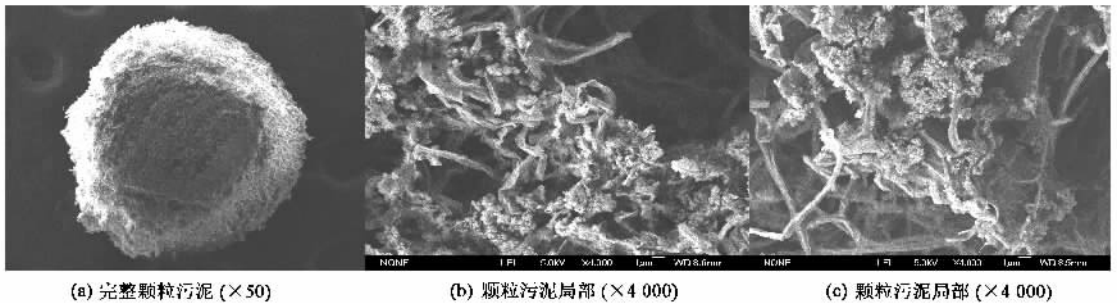


图 5 全程自养脱氮颗粒污泥的 SEM 照片  
Fig.5 Scanning electron micrographs of deammonification granular sludge

### 2.2.2 污泥浓度和沉降性的变化

SBR 反应器接种厌氧颗粒污泥后,反应器内污泥浓度达 7.2 g/L,污泥 SVI 约为 103.4 mL/g,沉降性能较好.经过第 1 周期的驯化也就是反应器运行至第 21 d,MLSS 下降了约 1.4 g/L,原有大颗粒污泥破裂,污泥的沉降性能变差,SVI 约为 128.6 mL/g; SBR 运行到 107 d 时,活性污泥颜色呈白色,以絮状和小颗粒为主,MLSS 降低到 5.34 g/L,污泥的沉降性能有所提高,SVI 降低到 114 mL/g.与此同时,反应系统的脱氮性能也在恶化,提高曝入反应器的混合气

量(主要是氮气量,约 80 mL/min),由于气流量增大带动水流速度也增大,此时对污泥的剪切力也增大,促使污泥在第 152 d 形成颗粒污泥,但是反应系统的脱氮性能没有提高,污泥中的 MLVSS 在第 152 d 达到最低 1.78 g/L.随后以废水 3 为试验用水,经过近 40 d 的驯化,MLVSS 有所提高,脱氮性能逐渐恢复,污泥沉降性能也提高(SVI 降低到 83.4 mL/g).成熟的全程自养脱氮颗粒污泥与接种时的厌氧颗粒污泥相比具有外形规则、紧凑和密实的结构,导致污泥的沉降性能提高.全程自养脱氮微生物颗粒形成过

程中 SVI、MLSS 的变化如表 2 所示.

表 2 试验期间污泥 SVI、MLSS 的变化  
Table 2 Changes of MLSS and SVI in SBR

| 接种时间 | MLSS               | MLVSS              | MLVSS/MVSS | SVI                 |
|------|--------------------|--------------------|------------|---------------------|
| /d   | /g•L <sup>-1</sup> | /g•L <sup>-1</sup> |            | /mL•g <sup>-1</sup> |
| 0    | 7.20               | 3.02               | 0.42       | 103.4               |
| 21   | 5.80               | 2.33               | 0.402      | 128.6               |
| 107  | 5.34               | 1.98               | 0.37       | 114                 |
| 152  | 4.94               | 1.78               | 0.36       | 87.6                |
| 190  | 4.74               | 1.86               | 0.392      | 83.4                |

3 结论

- (1) 利用厌氧颗粒污泥作为种泥, 初期控制较长的 HRT(22 d)有利于富集厌氧氨氧化微生物.
- (2) 利用厌氧颗粒污泥作为种泥, 先在厌氧条件下富集厌氧氨氧化微生物, 然后在曝入的氮气中添加一定量空气, 控制反应器的 DO 在 0.3 ~ 0.5 mg/L, 实现全程自养脱氮颗粒污泥培养是可行的.
- (3) 试验用水中钙盐及磷盐的过量添加容易使活性污泥中有机成分减少, 导致反应体系的活性降低; 降低废水中钙盐及磷盐的投加量后, 经过驯化可以慢慢恢复污泥的活性.

参考文献:

[ 1 ] Third K A, Paxman J, Schmid M, *et al.* Enrichment of ANAMMOX from activated sludge and its application in the CANON process [J]. *Microb Ecol*, 2005, **49**(2): 236-244.

[ 2 ] Third K A, Slikers A O, Kuenen J G, *et al.* The CANON System (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under Ammonium Limitation: Interaction and Competition between Three Groups of Bacteria [J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 2002, **24**(4): 588-596.

[ 3 ] Slikers A O, Third K A, Abma W, *et al.* CANON and ANAMMOX in a gas-lift reactor [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2003, **218**: 339-344.

[ 4 ] Kuai L. Ammonium removal by the oxygen limited autotrophic nitrification denitrification (OLAND) system [J]. *Applied and Environment Microbiology*, 1998, **64**: 4500-4506.

[ 5 ] Zhang D, Zhang D M, Liu Y P, *et al.* Community analysis of ammonia oxidizer in the oxygen-limited nitrification stage of OLAND system by DGGE of PCR amplified 16S rDNA Fragments and FISH [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, **16** (5): 838-842.

[ 6 ] Hippen A, Goetz B. Aerobic deammonification: a new experience in the treatment of wastewaters [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(10): 111-120.

[ 7 ] Rosenwinkel K H. Deammonification in the moving-bed process for the treatment of wastewater with high ammonia content [J]. *Chen Eng Technol*, 2005, **28**(1): 49-52.

[ 8 ] 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]. *Appl Environ Microbiol*, 1996, **142**: 2187-2196.

[ 9 ] Strous M, van Gerven E, Kuenen J G, *et al.* Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations [J]. *Water Res*, 1997, **31**: 1955-1962.

[ 10 ] Imajo U, Tokutomi T, Furukawa K. Granulation of Anammoxmicroorganisms in up-flow reactors [J]. *Water Sci Technol*, 2004, **49**(5/6): 155-163.

[ 11 ] Dapena-Mora A, Campos J L, Mosquera-Corral A, *et al.* Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR [J]. *J Biotechnol*, 2004, **110**: 159-170.

[ 12 ] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 96-120.

[ 13 ] 赵志宏, 廖德祥, 李小明, 等. 厌氧氨氧化微生物颗粒化及其脱氮性能的研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 800-805.

[ 14 ] Trigo C, Campos J L, Garrido J M, *et al.* Start-up of the ANAMMOX process in a membrane bioreactor [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, **126**: 475-487.