

中试厌氧氨氧化反应器的运行性能及其过程动力学特性

唐崇俭¹, 郑平^{1*}, 张吉强¹, 陈建伟¹, 丁爽¹, 周尚兴², 丁革胜²

(1. 浙江大学环境工程系, 杭州 310029; 2. 浙江蜜蜂集团, 义乌 322002)

摘要:研究了上流式中试厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)反应器在环境温度下的运行性能及其过程动力学特性. 基质浓度试验表明, 中试厌氧氨氧化反应器可在进水亚硝酸盐浓度为 $(380.4 \pm 18.3) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 稳定运行, 继续提升至 $(480.5 \pm 21.9) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应器性能恶化. 在水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)试验中, HRT可缩短至3.43 h, 反应器容积基质氮去除速率可达 $3.45 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 长期运行中, 温度对中试厌氧氨氧化反应器的性能影响较大. 采用改进型的Stover-Kincannon模型可较好地模拟非抑制状态下中试厌氧氨氧化反应器在不同温度范围下的行为. 获得的Stover-Kincannon模型动力学参数及其出水基质浓度预测公式和总基质去除率预测公式, 可用于指导中试厌氧氨氧化反应器的实际操作.

关键词:中试厌氧氨氧化反应器; 运行性能; 温度; 过程动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1834-05

Performance and Process Kinetics of Pilot-Scale ANAMMOX Bioreactor Under Different Water Temperatures

TANG Chong-jian¹, ZHENG Ping¹, ZHANG Ji-qiang¹, CHEN Jian-wei¹, DING Shuang¹, ZHOU Shang-xing², DING Ge-sheng²

(1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Zhejiang Mifeng Group Ltd., Yiwu 322002, China)

Abstract: Performance and process biokinetics of the upflow pilot-scale anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) reactor were investigated at ambient temperature. The results of substrate testing showed that the pilot-scale ANAMMOX reactor operated stably when the influent nitrite concentration reached $(380.4 \pm 18.3) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; while the nitrite inhibition occurred when its concentration arrived at $(480.5 \pm 21.9) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The results of shortening of hydraulic retention time (HRT) showed that the HRT could be shortened to 3.43 h, and the nitrogen removal rate was as high as $3.45 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. Temperature was found to affect the performance of the ANAMMOX reactor significantly during long-term operation. The modified Stover-Kincannon model was applied to model the non-inhibition performance of the pilot-scale reactor under different temperature ranges. Good fitting results were obtained. The process biokinetic parameters and effluent substrate concentration prediction equations as well as the substrate removal efficiency prediction equations obtained in different temperature ranges are helpful to the stable operation of the pilot-scale ANAMMOX bioreactor.

Key words: pilot-scale ANAMMOX bioreactor; performance; temperature; process biokinetics

在全国“一控双达标”行动后, 废水有机污染得到有效控制, 氮磷污染上升为主要环境问题^[1]. 根据中国环境状况公报, 2008年我国氨氮排放量高达127万t, 全国地表水氨氮超标现象普遍存在, 所致的水体富营养化十分严重^[2]. 氮污染控制已成为当前亟待解决的重大环保课题.

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)是一种新型生物脱氮技术. 在缺氧条件下, 厌氧氨氧化(ANAMMOX)菌能够以亚硝酸盐为电子受体氧化氨生成氮气^[3], 从水中去除氮素污染物. 厌氧氨氧化工艺无需曝气, 可减少能耗, 也无需补充有机物, 运行费用降低^[4]. 据报道, 该工艺去除1kg氮的成本仅为0.75欧元, 远远低于传统硝化-反

硝化工艺(2~5欧元)^[5]. 因此, 自其问世以来, 即受到了环境工程界的高度关注. 该工艺已成功应用于污泥压滤液等高氨氮废水处理^[6].

实践经验表明, 中试规模厌氧氨氧化反应器的启动与运行对于厌氧氨氧化工艺的生产性应用具有重要作用^[6,7]. 通过运行中试厌氧氨氧化反应器, 可富集培养厌氧氨氧化菌, 为生产性装置提供菌种, 以缩短其启动时间^[6,7]. 本课题组前期研究采用常规

收稿日期: 2009-09-28; 修订日期: 2009-12-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z332); 国家自然科学基金项目(30770039); 国家科技支撑计划项目(2008BAD4B05)

作者简介: 唐崇俭(1984~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废物生物处理与资源化, E-mail: chjtang_anammox@126.com

* 通讯联系人, E-mail: pzheng@zju.edu.cn

活性污泥成功启动了中试厌氧氨氧化反应器^[8],本试验报道其后续运行性能,在此基础上研究了中试厌氧氨氧化反应器的过程动力学特性。

1 材料与方法

1.1 试验废水

试验采用模拟废水,其组成(g/L)为^[9]: KH_2PO_4 0.01, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.005 6, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.3, KHCO_3 0.05;微量元素浓缩液 I、II 各 1.25 mL/L. 微量元素浓缩液 I 的成分(g/L)为^[10]: EDTA 5, FeSO_4 5;微量元素浓缩液 II 的成分(g/L)为^[10]: EDTA 15, H_3BO_4 0.014, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.99, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.25, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.43, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.19, $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.21, $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.22. NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_2 提供,浓度按需配制,pH 采用盐酸调控. 所用药品均为工业级。

1.2 试验装置

中试装置采用高效厌氧氨氧化反应器(图1)^[11],由不锈钢制成,总容积 2.5 m^3 ,反应区的内径为 0.8 m,高 1.8 m,内置旋流布水器和软性填料^[11]. 废水通过磁力泵连续泵至反应器底部,在上升运动中由 ANAMMOX 菌将氮素污染物转化成氮气,氮气从反应器顶部的气室引出,净化水从反应器上部的溢流堰排放. 从中部测得反应器内污泥浓度(VSS)为 14.5 g/L ,VSS/TSS 为 0.74.

1.3 试验方法

在基质浓度试验期(Phase I),维持 HRT 为 13.71 h,逐步提高进水基质浓度,考察反应器承受基质浓度的能力. 在 HRT 试验期(Phase II),控制进水基质浓度相对稳定,逐步缩短 HRT,考察反应器所能承受的 HRT. 在反应器长期运行时(Phase III),根据环境温度的变化控制反应器的进水浓度和 HRT,以使反应器稳定运行,并在此基础上分析反应器的过程动力学特性。

1.4 测定项目与方法

氨氮:水杨酸-次氯酸盐光度法^[12];亚硝氮:*N*-(1-萘基)-乙二胺光度法^[12];硝氮:紫外分光光度法^[12];pH 值:pHS-9V 型酸度计;温度:水银温度计;TSS、VSS:重量法^[12].

2 结果与讨论

2.1 基质浓度试验(Phase I)

基质浓度试验从 2008 年 5 月末开始,至 8 月初结束,历时 2 个月,记为 Phase I,该阶段的水温为

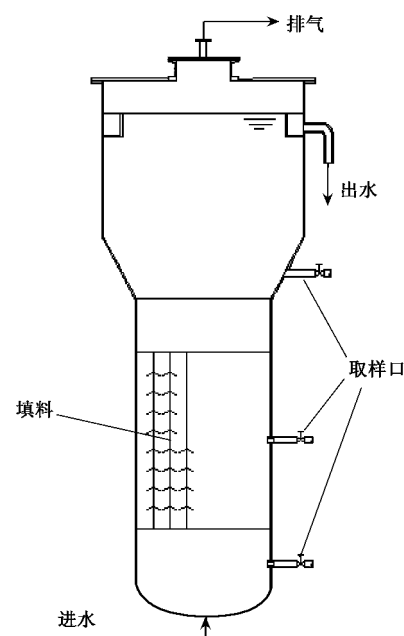


图1 中试 ANAMMOX 反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of pilot-scale ANAMMOX reactor system

22~30℃. 由图2可见,反应器进水氨氮和亚硝酸盐浓度逐渐由 (142.7 ± 16.9) 和 $(164.0 \pm 13.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 (299.1 ± 15.6) 和 $(380.4 \pm 18.3) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 浓度分别为 (54.4 ± 15.3) 、 (34.8 ± 20.8) 和 $(53.5 \pm 9.2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [图2(a)];氨氮和亚硝酸盐去除率分别升高为 $81.7\% \pm 0.0\%$ 和 $90.7\% \pm 5.6\%$ [图2(b)];容积基质氮去除速率(nitrogen removal rate, NRR)升高为 $(1.02 \pm 0.08) \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ [图2(c)];反应器去除的 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 与产生的 NO_3^- -N 之比为 $1 : (1.39 \pm 0.14) : (0.22 \pm 0.06)$,接近文献报道值,反应器内的厌氧氨氧化功能稳定. 继续将进水 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度提高为 (413.7 ± 35.7) 和 $(480.5 \pm 21.9) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度升高为 (149.7 ± 20.3) 和 $(74.6 \pm 24.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;平均 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 去除率分别降低至 63.5% 和 84.5%,反应器的性能呈现恶化趋势. 降低进水基质浓度后,反应器的出水基质浓度降低,污染物去除率升高,反应器性能恢复[图2(a)]. 但继续提高进水基质浓度时,反应器的除污效能再次恶化[图2(b)],表明所试中试厌氧氨氧化反应器所能承受的进水基质浓度已趋于饱和,进一步提高进水基质浓度,易诱发基质(亚硝酸盐)抑制^[13],不利于反应器的稳定运行. 在 Phase I 期,所获得的反应器最大容积基质氮去除速率为 $1.35 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ [图2(c)].

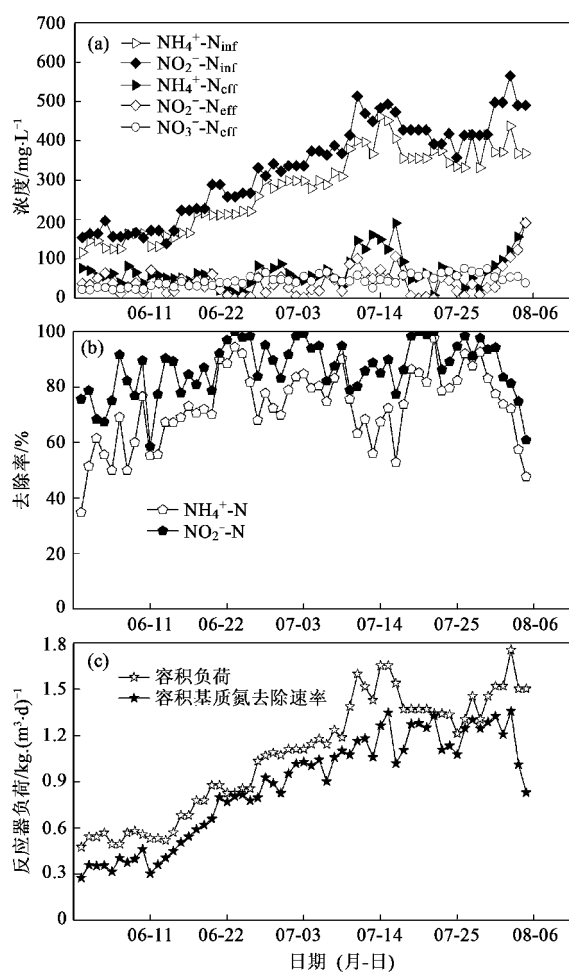


图2 基质浓度试验期反应器的运行性能

Fig. 2 Performance of the pilot-scale ANAMMOX reactor during Phase I

2.2 HRT 试验 (Phase II)

在基质浓度试验结束后,进入 HRT 试验阶段,至 2008 年 9 月末结束[图 3(a)],记为 Phase II,此时的水温为 23 ~ 30℃. 控制进水氨氮浓度为 210 ~ 300 mg·L⁻¹,亚硝酸盐浓度 210 ~ 320 mg·L⁻¹,分 4 步将 HRT 缩短为 3.43 h,反应器的运行性能如图 3 所示. 由图 3(a)可知,反应器在 HRT 试验中出水浓度波动较大,至 HRT 缩短为 3.43 h 时,反应器出水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度升高为 103.4 ~ 155.0 mg·L⁻¹,NO₂⁻-N 浓度高达 84.3 ~ 142.5 mg·L⁻¹. 根据基质浓度试验的结果,反应器处于饱和状态,若继续缩短 HRT,也会造成反应器过载. 在缩短 HRT 过程中,硝酸盐产生量较为稳定[图 3(a)].

在 HRT 试验中,随着 HRT 的缩短,反应器的容积负荷提升为 3.54 ~ 4.54 kg·(m³·d)⁻¹,容积基质氮去除速率可达 2.98 ~ 3.45 kg·(m³·d)⁻¹,约为基

质浓度试验最高值的 3 倍,可见采用低 HRT 大流量的方式运行厌氧氨氧化反应器进而富集培养厌氧氨氧化菌具有较大的优势. 目前,国内实验室小试装置的容积基质氮去除速率普遍低于 3 kg·(m³·d)⁻¹[14~17]. 本中试装置的容积基质氮去除速率达 3.45 kg·(m³·d)⁻¹,为厌氧氨氧化工艺的生产性应用打下了基础.

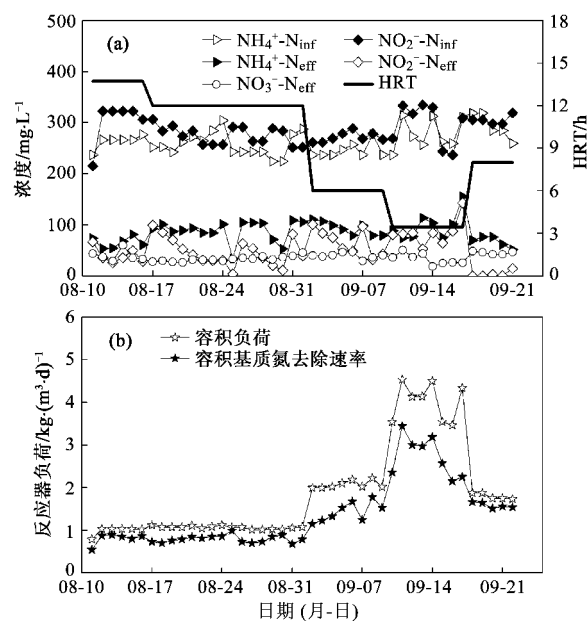


图3 HRT 试验时反应器的运行性能

Fig. 3 Performance of the pilot-scale reactor during Phase II

2.3 长期运行性能 (Phase III)

中试厌氧氨氧化反应器近 1 年的运行性能如图 4 所示(2008 年 10 月中至 11 月初,由于设备故障,反应器运行不连续). 由图 4 可见,温度对厌氧氨氧化工艺性能的影响较大,关于温度对中试厌氧氨氧化反应器性能的影响已在前期研究中进行了探讨[8].

在冬季(2009 年 12 月、1 月),由于水温偏低(5 ~ 14℃),此时将 HRT 延长为 48 h,将进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度设置为 (150 ~ 230) mg·L⁻¹,反应器的容积基质氮去除速率 (NRR) 为 (0.14 ± 0.05) kg·(m³·d)⁻¹. 在春季(2008 年 3、4 月),水温为 15 ~ 24℃,HRT 设为 13.71 h,进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度为 (200 ~ 300) mg·L⁻¹ 时,所获得的反应器容积基质氮去除速率为 (0.60 ± 0.12) kg·(m³·d)⁻¹. 在 2008 年 7 ~ 9 月,由于设置了简易太阳能加热装置,水温可稳定在 28 ~ 34℃,设置 HRT 为 8 h,进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度为 (300 ~ 550) mg·L⁻¹,反应器的容积基质氮去除速率最高可达 2.81 kg·(m³·d)⁻¹[图 4(c)].

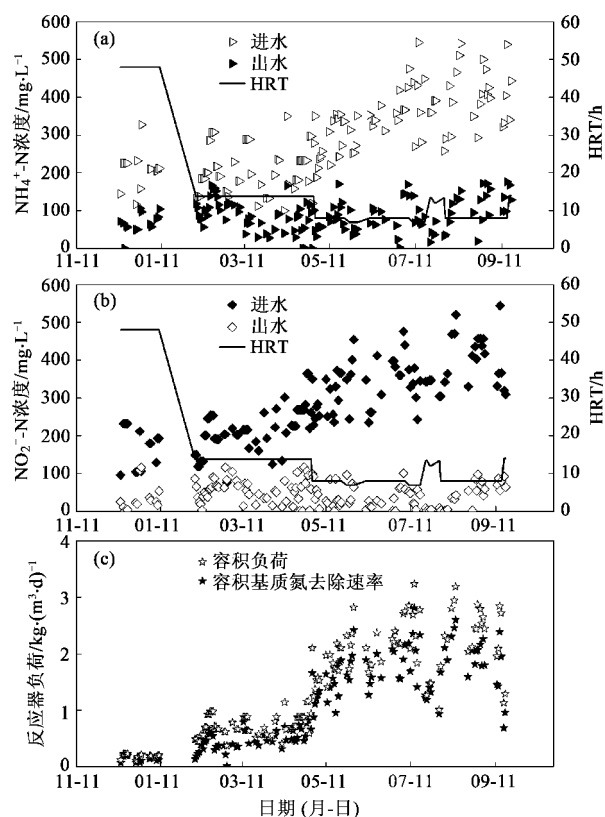


图4 中试厌氧氨氧化反应器近1年的运行性能

Fig. 4 Performance of the pilot-scale ANAMMOX reactor during the one year operation

2.4 过程动力学特性

采用改进的 Stover-Kincannon 模型[式(1)]来描述中试厌氧氨氧化反应器在不同温度下的动力学行为^[18,19].

$$\frac{V}{Q(S_i - S_e)} = \frac{V}{U_{\max} Q S_i} K_B + \frac{1}{U_{\max}} \quad (1)$$

式中, S_i 为进水 NH_4^+ -N 浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; S_e 为出水 NH_4^+ -N 浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $U_{\max}$ 为最大容积基质氮去除速率常数, $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; K_B 为饱和常数, $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; Q 为进水流量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; V 为反应器空床体积, m^3 .

在不同的温度范围,选取出水 NO_2^- -N 浓度低于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的运行数据(非抑制状态^[18]),以 $V/Q(S_i - S_e)$ 为纵坐标,以 V/QS_i 为横坐标作图,结果如图5所示.

由图5可知,采用改进型 Stover-Kincannon 模型可较好拟合中试厌氧氨氧化反应器的运行情况,相关系数(R^2)为 $0.89 \sim 0.93$. 不同温度范围下反应器的过程动力学参数列于表1. 另外,根据物料守恒,可以得出用于预测反应器出水 NH_4^+ -N 浓度(S_e)和 NH_4^+ -N 去除率(E)的公式^[18,19],其结果也列于表1.

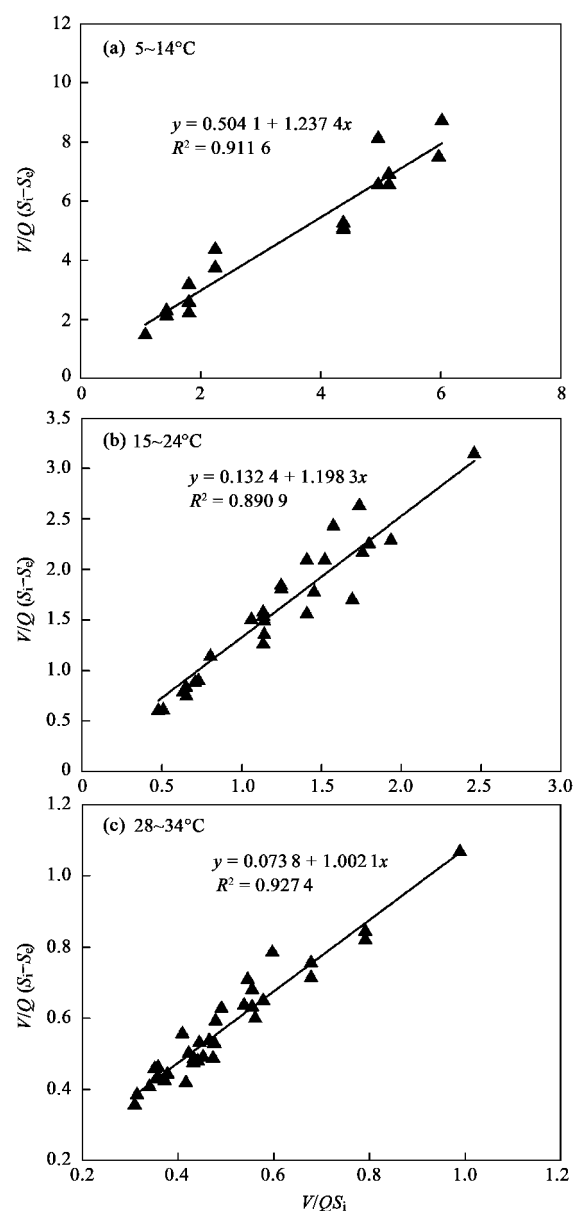


图5 改进型 Stover-Kincannon 模型在不同温度范围的拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve for modified Stover-Kincannon model under different water temperature

由表1可知,在水温较低时所获得的反应器容积基质氮去除速率仅为 $U_{\max}$ 的8%左右,而在 $28 \sim 34^\circ\text{C}$ 时,所获得的反应器实际基质氮去除速率也仅为 $U_{\max}$ 的21%,若该推论成立,表明中试反应器还具有很大的反应潜力,其厌氧氨氧化功能有待进一步开发. 根据反应器的进水 NH_4^+ -N 浓度和进水流量可预测出水浓度和总基质去除率,这对于该中试厌氧氨氧化反应器的高效、稳定运行具有指导作用.

在不同温度范围下,由 NH_4^+ -N 去除率的预测公式(表1)计算出 NH_4^+ -N 去除率,与反应器实测值进

表 1 中试厌氧氨氧化反应器的过程动力学特性

Table 1 Process kinetic characteristics of the pilot-scale ANAMMOX reactor under different temperature

温度范围/℃	NRR /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	$U_{\max}$ /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	K_B /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	出水 η 质浓度 (S_e) 预测公式	η 质去除率(E) 预测公式
5~14	0.14 ± 0.05	1.98	2.45	$S_e = S_i - \frac{1.98S_i}{2.45 + QS_i/2.5}$	$E = \frac{1.98}{2.45 + QS_i/2.5} \times 100\%$
15~24	0.60 ± 0.12	7.55	9.05	$S_e = S_i - \frac{7.55S_i}{9.05 + QS_i/2.5}$	$E = \frac{7.55}{9.05 + QS_i/2.5} \times 100\%$
28~34	2.81	13.55	13.58	$S_e = S_i - \frac{13.55S_i}{13.58 + QS_i/2.5}$	$E = \frac{13.55}{13.58 + QS_i/2.5} \times 100\%$

行比较,平均相对误差分别为 8.0% ± 5.5%、8.0% ± 5.0% 和 5.8% ± 4.7%,说明所用模型具有较高的精度。

3 结论

(1) 在 HRT = 13.71 h 时,中试厌氧氨氧化反应器可承受的进水亚硝酸盐浓度为 (380.4 ± 18.3) mg·L⁻¹。在进水亚硝酸盐浓度达 (480.5 ± 21.9) mg·L⁻¹ 时,反应器的运行性能恶化。

(2) 中试厌氧氨氧化反应器的 HRT 可缩短至 3.43 h,容积负荷可提高至 4.54 kg·(m³·d)⁻¹,所获得的容积基质氮去除速率为 3.45 kg·(m³·d)⁻¹。

(3) 中试厌氧氨氧化反应器的运行性能受温度影响较大。对于不同的温度范围,非抑制状态下中试厌氧氨氧化反应器的行为也可采用改进型 Stover-Kincannon 模型进行模拟。所建立的反应器出水 η 质浓度预测公式和总基质去除率预测公式对于中试厌氧氨氧化反应器在不同温度范围下的操作具有指导作用。

参考文献:

- [1] 郑平,胡宝兰,徐向阳. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京:科学出版社,2004. 1-15.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 2008 年环境状况公报[EB/OL]. <http://www.mep.gov.cn/plan/zkgb/2008zkgb/>, 2009-06-09.
- [3] Jetten M S M, Strous M, Van de Pas Schoonen K T. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. FEMS Microbiol Rev, 1999, **22** (5): 421-437.
- [4] Van Dongen U, Jetten M S M, van Loosdrecht M C M. The SHARON® -ANAMMOX® process for treatment of ammonium rich wastewater [J]. Water Sci Technol, 2001, **44** (1), 153-160.
- [5] Jetten M S M, Cirpus I, Kartal B, et al. 1994-2004; 10 years of research on the anaerobic oxidation of ammonium [J]. Biochem Soc Tran, 2005, **33**: 119-123.
- [6] Van der Star W R L, Abma W R, Bolmmers D, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam [J]. Water Res, 2007, **41** (18): 4149-4163.
- [7] 唐崇俭,郑平,陈建伟,等. 中试厌氧氨氧化反应器的启动与调控[J]. 生物工程学报, 2009, **25** (3): 406-412.
- [8] 唐崇俭,郑平,张蕾. 厌氧氨氧化反应器的接种污泥和启动策略[J]. 中国给水排水, 2008, **24** (14): 15-21.
- [9] Trigo C, Campos J L, Garrido J M, et al. Start-up of the Anammox process in a membrane bioreactor [J]. J Biotechnol, 2006, **126**: 475-487.
- [10] 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**: 2187-2196.
- [11] 郑平,陈小光,唐崇俭,等. 一种高效厌氧氨氧化反应器[P]. 中国专利, ZL 200710066691. 5, 2009-04-08.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002. 88-284.
- [13] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. Appl Environ Microbiol, 1999, **65**: 3248-3250.
- [14] Liu S T, Yang F L, Meng F G, et al. Enhanced Anammox consortium activity for nitrogen removal: impacts of static magnetic field [J]. J Biotechnol, 2008, **138** (3-4): 96-102.
- [15] 沈平,左剑恶,杨洋. 接种不同污泥的厌氧氨氧化反应器的启动与运行[J]. 中国沼气, 2004, **22** (3): 3-7.
- [16] 朱杰,黄涛,范兴建,等. 厌氧氨氧化工艺处理高氨氮养殖废水研究[J]. 环境科学, 2009, **30** (5): 1442-1448.
- [17] 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): 800-804.
- [18] 金仁村. 自养型生物脱氮反应器性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [19] Jin R C, Zheng P. Kinetics of nitrogen removal in high rate anammox upflow filter [J]. J Hazard Mater, 2009, **170** (2-3): 652-656.