

全程自养脱氮颗粒污泥培养及动力学研究

肖洋¹, 廖德祥², 李小明^{1*}, 杨麒¹, 曾光明¹, 易婷¹, 刘精今¹

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 上海海事大学海洋环境与工程学院, 上海 201306)

摘要: SBR 反应器接种厌氧颗粒污泥, 经过 3 个阶段培养, 成功培养出全程自养脱氮颗粒污泥, 并对颗粒污泥系统进行动力学研究. 建立了描述全程自养脱氮的动力学模型. 由于溶解氧(DO)在颗粒污泥内呈梯度分布, 模型引入 DO 校正系数. 通过模型研究反硝化作用、亚硝酸盐和 DO 对过程的影响, 模拟结果与实测结果相一致. 结果说明, 异养反硝化菌的存在, 在一定程度上影响厌氧氨氧化(ANAMMOX)过程, 但是随着启动的进行, 反硝化的影响逐渐降低. 初始亚硝酸盐浓度为 20~30 mg/L 时, 厌氧氨氧化开始受到抑制, 总氮去除率开始降低. DO 浓度的过高或过低都会导致全程自养脱氮效果受限制. 根据进水氨氮浓度调整 DO 浓度, 可使总氮去除效率达到较佳水平. 进水氨氮浓度为 80 mg/L 时, 最佳 DO 为 0.3~0.6 mg/L.

关键词: 全程自养脱氮; 颗粒污泥; 厌氧氨氧化; 动力学模型

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2667-07

Enrichment and Dynamic Analysis of Deammonification Granules

XIAO Yang¹, LIAO De-xiang², LI Xiao-ming¹, YANG Qi¹, ZENG Guang-ming¹, YI Ting¹, LIU Jing-jin¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. College of Ocean Environment and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Deammonification process was started-up in a sequencing batch reactor (SBR) seeded with anaerobic granular sludge. A kinetic model describing deammonification process was proposed. Due to the presence of concentration gradient of dissolved oxygen (DO) in granular sludge, model correction factors of DO were introduced. The influences of denitrification process, nitrite and DO on granular sludge activity were studied by model and good agreement was obtained between the experimental results and simulation results. Heterotrophic denitrifiers has some influence on the ANAMMOX process during the initial cultivation, and the influence decreases gradually during the following operation period. When nitrite concentration is 20-30 mg/L, a total nitrogen removal efficiency begins to drop caused by inhibition of nitrite. With high or low DO concentration, the activity of deammonification is inhibited. A total nitrogen removal efficiency can simultaneously reach higher levels by controlling appropriate DO related NH_4^+ -N concentration of inflow. In a NH_4^+ -N concentration of 80 mg/L, the optimal DO level for a maximal nitrogen gas production is at 0.3-0.6 mg/L.

Key words: deammonification; granular sludge; ANAMMOX; kinetic model

全程自养脱氮是短程硝化和厌氧氨氧化(ANAMMOX)的结合体, 即氨氮首先被氧化为亚硝酸盐, 然后发生厌氧氨氧化反应, 产生氮气. 全程自养脱氮与传统生物脱氮工艺相比, 具有需氧量低、不需要外加有机碳源(COD)、污泥产量少, 有效容积高, 运行费用低等优点, 是一种具有可持续发展模式的废水生物处理技术. 全程自养脱氮反应易受基质浓度、溶解氧(DO)等影响而且反应器中厌氧氨氧化菌生长非常缓慢(菌体数量倍增期约为 11 d)^[1], 厌氧氨氧化启动时间长, 用传统实验手段很难把握其生长、作用规律, 通过模型可深入研究全程自养脱氮过程的作用机制和影响因素^[2]. 参考描述亚硝化、硝化与厌氧氨氧化的 CANON 模型^[3]和活性污泥模型 ASM3^[4], 同时考虑反硝化作用、DO 在颗粒污泥内的分布和基质浓度抑制现象, 建立符合间歇运行方式的颗粒污泥动力学模型. 本试验结合国内外最新研究, 以厌氧颗粒污泥为种泥, 在 SBR 反应器中培养

全程自养脱氮颗粒污泥. 通过实际运行检测理论模型适用性, 并用模型研究全自养脱氮动力学特性和反应影响机制.

1 材料与方法

1.1 SBR 反应器的运行

SBR 反应器为有机玻璃组成的圆柱形体, 工作体积 $V = 7 \text{ L}$ (高度为 74 cm, 直径为 11 cm), 用黑色遮光材料包裹, 以防光对厌氧氨氧化菌的损害. 外设热水恒温水浴系统, 控制反应器温度在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$. 进水采用人工模拟废水, 运行方式采用间歇进出水方式. 模拟废水在加入反应器前先让反应器静置 1

收稿日期: 2008-10-15; 修订日期: 2008-12-22

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCENT-0770); 国家自然科学基金项目(50478054); 科技部国际科技合作重点项目(2004DFA06200)

作者简介: 肖洋(1984~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: xiaoxiaohao123@ yahoo. com. cn
* 通讯联系人, E-mail: xmli@ hnu. cn

h,随后由底部水泵向反应器加入模拟废水,同时打开氮气、空气阀输送气体.试验过程采用间歇曝气和气体流量计调节相结合的方式控制曝气量.人工模拟废水组成(g/L): (NH₄)₂SO₄ 0.31 (NH₄⁺-N约 0.07 g/L), NaNO₂ 0.345 (NO₂⁻-N约 0.07 g/L), NaHCO₃ 0.5, NaH₂PO₄ 0.05, MgSO₄·7H₂O 0.2, CaCl₂·2H₂O 0.03~0.05, 微量元素溶液 1.0 mL/L;微量元素溶液组成(g/L): ZnSO₄·7H₂O 0.43, CuSO₄·5H₂O 0.25, CoCl₂·6H₂O 0.24, FeSO₄·7H₂O 6.25, MnCl₂·4H₂O 0.99, NaMoO₄·2H₂O 0.22, NiCl₂·6H₂O 0.19, H₃BO₄ 0.014, NaWO₄·2H₂O 0.054, EDTA 15. 测定方法均参照文献[5]. NH₄⁺-N: 纳氏试剂光度法; NO₂⁻-N: N-(1-萘基)-乙二胺光度法; NO₃⁻-N: 酚二磺酸光度法; pH 值: PHB-5 微机笔型酸度计; COD: 微波消解滴定法; DO: 溶解氧仪(Orion 810A + Thermo); 重量法测定 MLSS 和 MLVSS.

1.2 模拟方法

建立符合间歇反应器的颗粒污泥动力学模型,模型中除了3种主要自养菌的生长动力学方程外,

加入了异养反硝化菌生长衰减动力学.异养反硝化菌好氧、缺氧生长和内源呼吸采用类似 ASM3 描述方法,其中缺氧生长(反硝化)以 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 作为电子受体,内源呼吸仅以 NO₃⁻ 作为反应物.为简化模型,不添加 ASM 模型中 COD 的好氧、缺氧贮藏, X_{STO} 的好氧、缺氧呼吸和有机物的水解,这样的简化方式不影响模拟预测.模型中除了 Monod 方程描述外,加入 Haldane 方程来描述底物抑制作用.反应器中氨氮和硝酸盐浓度远远小于抑制条件,所以忽略其对过程的抑制作用^[6].亚硝酸盐是很强的生物抑制剂,它对厌氧氨氧化反应也有明显的抑制作用.当亚硝酸盐浓度超过 100 mg/L时,厌氧氨氧化过程完全受到抑制^[6].模型在厌氧氨氧化动力学部分加入亚硝酸盐的抑制影响.整个过程 pH 值稳定在 8.0 左右, pH 对过程影响可以忽略.模型中所涉及的动力学、化学计量学矩阵见表 1 和表 2.用 MATLAB 软件编写动力学模型,程序主要算法采用 4 阶龙格-库塔法(ODE-IVPs).模拟参数的取值参考 ASM3 和文献 [1,7,8].

表 1 亚硝化、硝化、厌氧氨氧化、反硝化化学计量学矩阵

过程 <i>j</i>	组分 $i/\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$										
	S_{O_2}	S_{S}	S_{NH_4}	S_{NO_2}	S_{NO_3}	S_{N_2}	X_{NH}	X_{NO}	X_{AN}	X_{H}	X
亚硝化											
亚硝酸菌生长	$1 - 3.43/Y_{\text{NH}}$		$-1/Y_{\text{NH}}$	$1/Y_{\text{NH}}$			1				
好氧内源呼吸	$-(1 - f_{\text{X}})$						-1				f_{X}
缺氧内源呼吸					$-(1 - f_{\text{X}})/2.86$	$(1 - f_{\text{X}})/2.86$	-1				f_{X}
硝化											
硝酸菌生长	$1 - 1.14/Y_{\text{NO}}$			$-1/Y_{\text{NO}}$	$1/Y_{\text{NO}}$			1			
好氧内源呼吸	$-(1 - f_{\text{X}})$							-1			f_{X}
缺氧内源呼吸					$-(1 - f_{\text{X}})/2.86$	$(1 - f_{\text{X}})/2.86$		-1			f_{X}
厌氧氨氧化											
厌氧氨氧化菌生长			$-1/Y_{\text{AN}}$	$-1/Y_{\text{AN}} - 1/1.14$	$1/1.14$	$2/Y_{\text{AN}}$			1		
好氧内源呼吸	$-(1 - f_{\text{X}})$								-1		f_{X}
缺氧内源呼吸					$-(1 - f_{\text{X}})/2.86$	$(1 - f_{\text{X}})/2.86$			-1		f_{X}
好氧及反硝化											
异养菌好氧生长	$1 - 1/Y_{\text{H}}$	$-1/Y_{\text{H}}$								1	
基于 NO ₂ ⁻ 缺氧生长		$-1/Y_{\text{H}}$		$-(1 - Y_{\text{H}})/2.86 Y_{\text{H}}$		$(1 - Y_{\text{H}})/2.86 Y_{\text{H}}$				1	
基于 NO ₃ ⁻ 缺氧生长		$-1/Y_{\text{H}}$			$-(1 - Y_{\text{H}})/2.86 Y_{\text{H}}$	$(1 - Y_{\text{H}})/2.86 Y_{\text{H}}$				1	
好氧内源呼吸	$-(1 - f_{\text{X}})$									-1	f_{X}
缺氧内源呼吸					$-(1 - f_{\text{X}})/2.86$	$(1 - f_{\text{X}})/2.86$				-1	f_{X}

1) S_{O_2} : 溶解氧, S_{S} : 易生物降解有机底物(COD), S_{NH_4} : NH₄⁺-N浓度, S_{NO_2} : NO₂⁻-N浓度, S_{NO_3} : NO₃⁻-N浓度, S_{N_2} : 氮气(N₂), X_{NH} : 亚硝酸菌, X_{NO} : 硝酸菌, X_{AN} : 厌氧氨氧化菌, X_{H} : 异养菌, X : 惰性颗粒性有机物质, Y_{NH} : X_{NH} 产率系数, Y_{NO} : X_{NO} 产率系数, Y_{AN} : X_{AN} 产率系数, Y_{H} : X_{H} 产率系数, f_{X} : 内源呼吸中 X 的产率

表 2 亚硝化、硝化、厌氧氨氧化、反硝化动力学矩阵

Table 2 Kinetic rate expressions for aerobic ammonium and nitrite oxidation and ANAMMOX and denitrification

过程	反应速率/ $\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$
亚硝化	
亚硝化菌生长	$\mu_{\text{NH}}^{\text{m}} \cdot S_{\text{O}_2} / (K_{\text{O}_2\text{NH}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{NH}_4} / (K_{\text{NH}_4\text{NH}} + S_{\text{NH}_4}) \cdot X_{\text{NH}}$
好氧内源呼吸	$b_{\text{NH}} \cdot S_{\text{O}_2} / (K_{\text{O}_2\text{NH}} + S_{\text{O}_2}) \cdot X_{\text{NH}}$
缺氧内源呼吸	$b_{\text{NH}} \cdot n \cdot K_{\text{O}_2\text{NH}} / (K_{\text{O}_2\text{NH}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{NO}_3} / (K_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}) \cdot X_{\text{NH}}$
硝化	
硝化菌生长	$\mu_{\text{NO}}^{\text{m}} \cdot S_{\text{O}_2} / (K_{\text{O}_2\text{NO}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{NO}_2} / (K_{\text{NO}_2\text{NO}} + S_{\text{NO}_2}) \cdot X_{\text{NO}}$
好氧内源呼吸	$b_{\text{NO}} \cdot S_{\text{O}_2} / (K_{\text{O}_2\text{NO}} + S_{\text{O}_2}) \cdot X_{\text{NO}}$
缺氧内源呼吸	$b_{\text{NO}} \cdot n \cdot K_{\text{O}_2\text{NO}} / (K_{\text{O}_2\text{NO}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{NO}_3} / (K_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}) \cdot X_{\text{NO}}$
厌氧氨氧化	
厌氧氨氧化菌生长	$\mu_{\text{AN}}^{\text{m}} \cdot K_{\text{O}_2\text{AN}} / (K_{\text{O}_2\text{AN}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{NO}_2} / (K_{\text{NO}_2\text{AN}} + S_{\text{NO}_2} + (S_{\text{NO}_2})^2 / K_{\text{i}}) \cdot S_{\text{NH}_4} / (K_{\text{NH}_4\text{AN}} + S_{\text{NH}_4}) \cdot X_{\text{AN}}$
好氧内源呼吸	$b_{\text{AN}} \cdot S_{\text{O}_2} / (K_{\text{O}_2\text{AN}} + S_{\text{O}_2}) \cdot X_{\text{AN}}$
缺氧内源呼吸	$b_{\text{AN}} \cdot n \cdot K_{\text{O}_2\text{AN}} / (K_{\text{O}_2\text{AN}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{NO}_3} / (K_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}) \cdot X_{\text{AN}}$
好氧及反硝化	
异养菌好氧生长	$\mu_{\text{H}}^{\text{m}} \cdot S_{\text{O}_2} / (K_{\text{O}_2\text{H}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{S}} / (K_{\text{S}} + S_{\text{S}}) \cdot X_{\text{H}}$
基于 NO_2^- 缺氧生长	$\mu_{\text{H}}^{\text{m}} \cdot \eta \cdot K_{\text{O}_2\text{H}} / (K_{\text{O}_2\text{H}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{S}} / (K_{\text{S}} + S_{\text{S}}) \cdot S_{\text{NO}_2} / (K_{\text{NO}_2} + S_{\text{NO}_2}) \cdot X_{\text{H}}$
基于 NO_3^- 缺氧生长	$\mu_{\text{H}}^{\text{m}} \cdot \eta \cdot K_{\text{O}_2\text{H}} / (K_{\text{O}_2\text{H}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{S}} / (K_{\text{S}} + S_{\text{S}}) \cdot S_{\text{NO}_3} / (K_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}) \cdot X_{\text{H}}$
好氧内源呼吸	$b_{\text{H}} \cdot S_{\text{O}_2} / (K_{\text{O}_2\text{H}} + S_{\text{O}_2}) \cdot X_{\text{H}}$
缺氧内源呼吸	$b_{\text{H}} \cdot n \cdot K_{\text{O}_2\text{H}} / (K_{\text{O}_2\text{H}} + S_{\text{O}_2}) \cdot S_{\text{NO}_3} / (K_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}) \cdot X_{\text{H}}$

1) $\mu_{\text{NH}}^{\text{m}}$: X_{NH} 最大生长速率, $K_{\text{O}_2\text{NH}}$: X_{NH} 氧饱和系数, $K_{\text{NH}_4\text{NH}}$: X_{NH} 氨氮饱和系数, K_{NO_3} : 硝态氮饱和系数, b_{NH} : X_{NH} 内源呼吸速率, n : 缺氧衰减因子, $\mu_{\text{NO}}^{\text{m}}$: X_{NO} 最大生长速率, $K_{\text{O}_2\text{NO}}$: X_{NO} 氧饱和系数, $K_{\text{NO}_2\text{NO}}$: X_{NO} 亚硝酸盐饱和系数, b_{NO} : X_{NO} 内源呼吸速率, $\mu_{\text{AN}}^{\text{m}}$: X_{AN} 最大生长速率, $K_{\text{O}_2\text{AN}}$: X_{AN} 氧饱和系数, $K_{\text{NO}_2\text{AN}}$: X_{AN} 亚硝酸盐饱和系数, K_{i} : 亚硝酸盐对厌氧氨氧化的抑制系数, $K_{\text{NH}_4\text{AN}}$: X_{AN} 氨氮饱和系数, b_{AN} : X_{AN} 内源呼吸速率, $\mu_{\text{H}}^{\text{m}}$: X_{H} 最大生长速率, $K_{\text{O}_2\text{H}}$: X_{H} 氧饱和系数, K_{S} : X_{H} 生长与底物利用饱和常数, K_{NO_2} : X_{H} 亚硝态氮饱和系数, b_{H} : X_{H} 内源呼吸速率, η : 缺氧生长校正因数

2 结果与分析

2.1 颗粒污泥反应器的脱氮性能

SBR 反应器接种厌氧颗粒污泥后,以模拟废水为基质启动全程自养脱氮反应器.整个试验分为 3 个阶段(图 1),第 1 阶段(0 ~ 55 d)是培养厌氧氨氧化阶段,此阶段反应器维持厌氧环境(向反应器曝氮气),水力停留时间 HRT 为 10 ~ 20 d.由于微生物生存环境的改变,部分微生物死亡,死亡细胞溶菌后造成含氮物质和有机物质的释放,反应器内氨氮和 COD 有所上升.前期以反硝化作用为主,试验中定期补加亚硝酸盐.第 35 d 后,氨氮和亚硝酸氮同时去除,说明出现厌氧氨氧化现象.第 2 阶段(56 ~ 155 d)为培养全程自养脱氮阶段,此阶段给反应器曝入混合气体(氮气和空气),DO 为 0.5 ~ 0.8 mg/L, HRT 为 3 ~ 5 d,进水不添加亚硝酸盐.从图 1 可以看出,在 56 ~ 65 d 氨氮过多地转化为亚硝酸氮,总氮去除

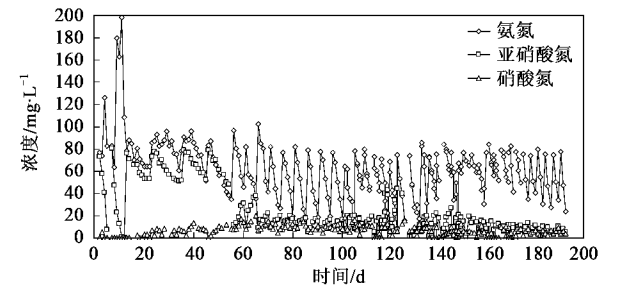


图 1 SBR 反应器中全程自养脱氮颗粒污泥的培养
Fig.1 Start-up of deammonification process in SBR

率低.厌氧氨氧化菌活性受到 DO 和积累亚硝酸盐的抑制,而亚硝酸菌则表现高活性.在第 116 d,空气曝入过多,再次造成 DO 对反应体系的冲击.第 3 阶段(156 ~ 200 d)为提高全程自养脱氮能力阶段.此阶段 DO 控制在 0.3 ~ 0.6 mg/L, HRT 为 2 ~ 3 d(进一步提高基质负荷).图 1 中显示后期反应器脱氮能力高而且稳定.

2.2 颗粒污泥内 DO 的分布

由于氧气在颗粒污泥内的传质限制,使颗粒污泥内形成好氧区和缺氧-厌氧区,相应地影响着好氧菌和厌氧菌分布.因此了解 DO 在颗粒污泥内传质和反应过程是至关重要的.从普通试验运行中往往只能知道实际的 DO 浓度,而 DO 在颗粒污泥内的分布却很难测得.根据生物膜内基质扩散-反应方程,模拟 DO 在颗粒污泥内浓度分布.

用 Monod 方程描述生物降解反应中生物膜内任一点 DO 的消耗速率:

$$r_{ut} = -q \times X_f \times S_f / (K + S_f)$$

式中, r_{ut} : DO 消耗速率, q : DO 最大消耗速率, X_f : 颗粒污泥内生物体密度, S_f : 颗粒污泥内该点的 DO 浓度, K : 半饱和常数.

DO 进入颗粒污泥靠分子扩散,遵守 Fick 第二定律:

$$r_{diff} = D_f \times d^2 S_f / dr^2$$

式中, r_{diff} : DO 扩散速率, D_f : DO 在颗粒污泥生物膜内扩散系数 ($D_f = 0.8 \times D_{O_2}$), D_{O_2} : DO 在水中扩散系数, r : 距离颗粒污泥内壁的距离.

假设:①主体溶液中没有生物反应发生;②颗粒污泥表层和混合液的交界面,传质阻力很小可以忽略;③颗粒污泥内生物密度和空隙率等分布均匀,污泥性能稳定;④颗粒污泥内生物分布主要受 DO 影响.基于以上假设,在稳态下,由于 DO 扩散和利用是同步的,平衡方程为:

$$D_f \times d^2 S_f / dr^2 - q \times X_f \times S_f / (K + S_f) = 0 \tag{1}$$

无量纲化后,边界条件: $dS_f / dr (r = 0) = 0$ (在生物膜内壁传质动力为 0), $S_f (r = 1) = 1$.

亚硝化过程为主要耗氧过程,综合考虑,选用精度较高的二级反应动力学,用 MATLAB 模拟 DO 在颗粒污泥内分布(图 2).求解过程:对于高阶微分方程 $D_f \times d^2 S_f / dr^2 = q \times X_f \times S_f / (K + S_f)$,将方程降阶,转化为一阶微分方程,根据边界条件,用 ODE-BVP 求解方法,模拟结果如图 2.

颗粒污泥内部 r 为 0~0.8 是缺氧-厌氧区,适合厌氧氨氧化菌生长,在膜厚度为 r 为 0.8~1.0 的表层是好氧区,适合亚硝酸菌、硝酸菌和异养菌的生长.模型引入 DO 校正系数,由中值定理可得 a (好氧菌 DO 校正系数)为 0.5, b (厌氧菌 DO 校正系数)为 0.1.实际上各颗粒污泥粒径大小存在差异^[9],粒径较小的颗粒污泥形成的缺氧-厌氧区范围较窄,而且颗粒污泥不都是完整的球体,所以并非所有的颗

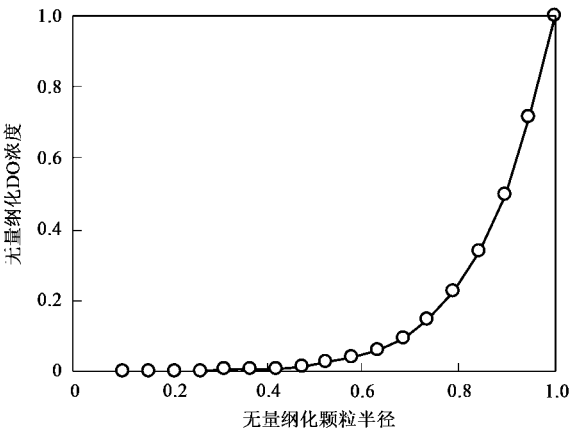


图 2 颗粒污泥内溶解氧分布曲线
Fig.2 Oxygen distribution in granular sludge

粒污泥都能形成适合厌氧氨氧化菌的生存环境,所以加入厌氧氨氧化速率抑制系数 c 进行辅助校正.

2.3 预测模拟

2.3.1 COD 对颗粒污泥活性影响的预测模拟

试验过程没有加入有机碳,但是发现仍有 COD 的存在,反应体系中的 COD 主要是微生物内源呼吸作用产生的.在 0~50 d, COD 浓度从 984 mg/L 降低到 100 mg/L 以下. COD 浓度的变化说明异养反硝化菌前期为优势菌群,可是随着试验进行,生长基质 COD 的减少,反硝化作用也逐渐减弱.异养反硝化与厌氧氨氧化菌之间竞争基质亚硝酸盐,直到第 50 d,厌氧氨氧化现象才明显.反应器中 COD 的存在影响着脱氮性能.本文用模型研究有机物对颗粒污泥活性的影响(图 3),生物量和曝气量以第 3 阶段稳定期估计,从动力学分析其原因.

总氮气产量与反硝化氮气产量曲线之间的空间为 ANAMMOX 氮气产量.在 COD 浓度为 10~30 mg/L, DO 控制在 0.3~0.6 mg/L, COD 对全程自养脱氮没有重要影响[图 3(a)].在 COD 浓度为 180~200 mg/L,曝气量与图 3(a)相同,反硝化氮气产量增多,而厌氧氨氧化氮气产量下降,总脱氮效率明显下降[图 3(b)].反应器中 COD 浓度过高,利于异养菌好氧、厌氧生长,增加亚硝酸盐和氧气消耗.亚硝酸盐消耗使得厌氧氨氧化菌生长基质减少,降低厌氧氨氧化效率.有机物的好氧降解导致反应器氧气不足,降低亚硝酸菌活性,亚硝酸盐生成少,进一步降低了厌氧氨氧化效率.考虑亚硝酸盐不足,在[图 3(b)]的基础上,通过添加亚硝酸盐,总脱氮效率明显恢复[图 3(c)],这与试验第一阶段补加亚硝酸盐目的一样旨在维护厌氧氨氧化活性.考虑反应器中氧气

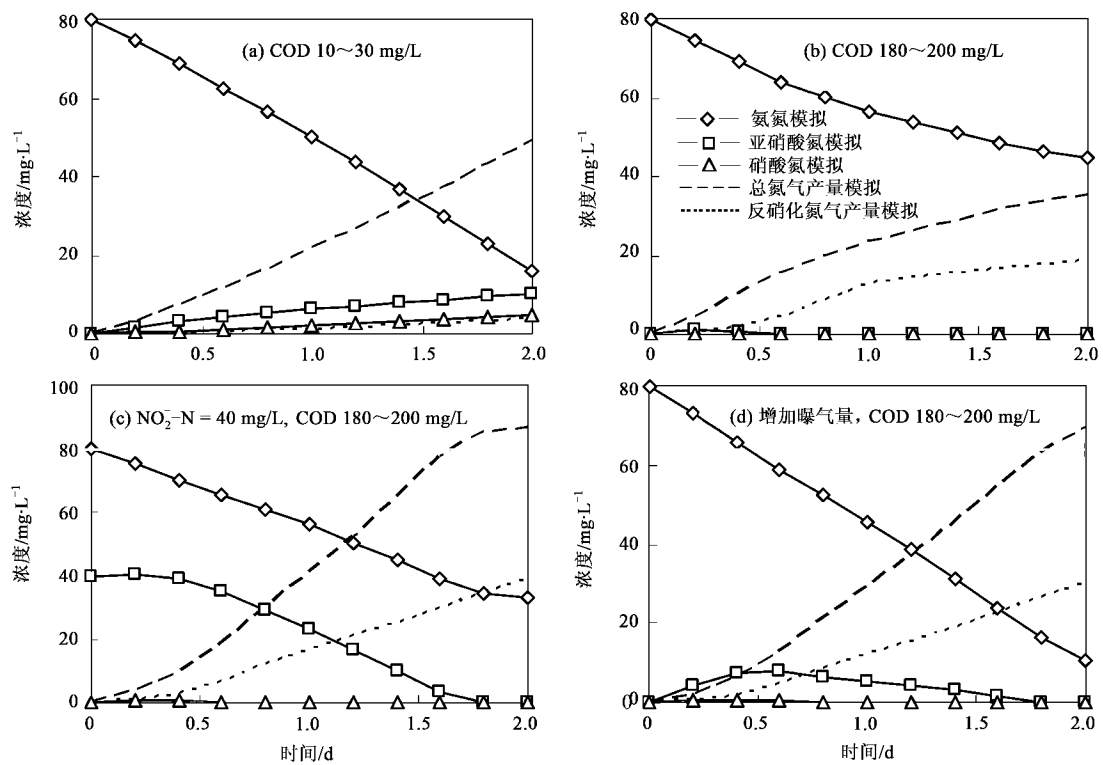


图 3 COD对氮的转换影响模拟结果

Fig.3 Simulation influence of COD loads on nitrogen conversions

不足,在图 3(b)的基础上,通过增加曝气量,也可以恢复脱氮效率[图 3(d)].这与 Hao 等研究一致^[2],最大氮气生成量所对应的最佳 DO 随 COD 浓度增加有所增大.

2.3.3.2 亚硝酸盐对颗粒污泥活性影响的预测模拟

据有关文献报道,亚硝酸盐达到某一浓度后会

对颗粒污泥活性产生抑制作用.当初始亚硝酸盐浓度为 20~30 mg/L 时,DO 控制在 0.3~0.6 mg/L,测试抑制作用是否会发生,结果如图 4 所示,其中亚硝酸盐对厌氧氨氧化的抑制系数 $K_i = 5.401 \sim 11.995$ mmol/L^[10].

当初始亚硝酸盐浓度为 20~30 mg/L 时,厌氧氨

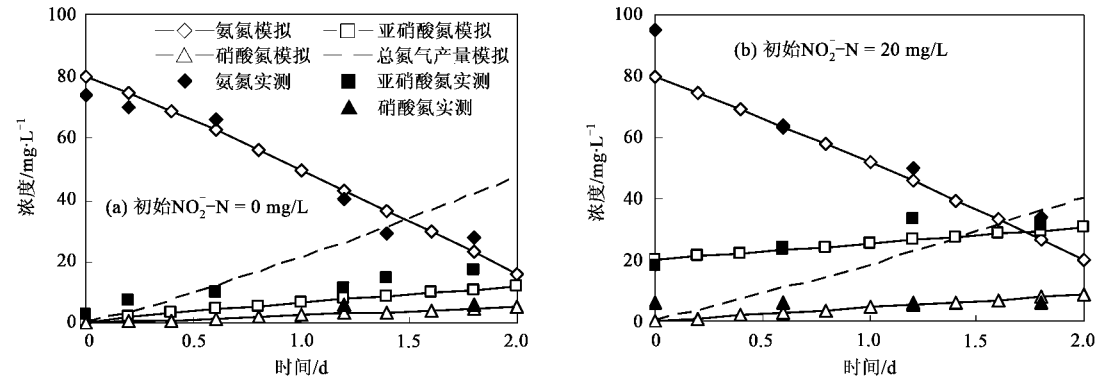


图 4 亚硝酸盐对氮的转换影响

Fig.4 Influence of nitrite concentration on nitrogen conversions

氧化受到抑制,总氮去除率降低.由于过量亚硝酸盐使厌氧氨氧化菌的非饱和和脂肪酸受到一定破坏或者使其不发生作用,这就使得厌氧氨氧化菌的生化作

用受到一定的影响.当亚硝酸盐浓度为 70 mg/L 时,亚硝酸盐不会使厌氧氨氧化活性完全消失,但是当亚硝酸盐浓度为 70 mg/L,并在反应器持续 12 h,厌

氧氨氧化活性将完全消失^[6]. 亚硝酸盐的抑制作用可以通过添加微量的厌氧氨氧化中间产物(联胺和羟胺)来恢复^[6].

2.3.3 DO 对颗粒污泥活性影响的预测模拟

DO 不但决定着各菌种在颗粒污泥中的分布,而且影响着菌种活性,它是全程自养脱氮能否正常运行的重要因素. 由于 DO 对厌氧氨氧化菌的影响是可逆的,通过在单个反应器中改变曝气量,进一步研究 DO 对脱氮过程影响. 在 DO 浓度分别为 0.1~0.2 mg/L (191 d)、0.3~0.6 mg/L (186 d)、0.7~1.2 mg/L (120 d)条件下,运行反应器,运行结果如图 5.

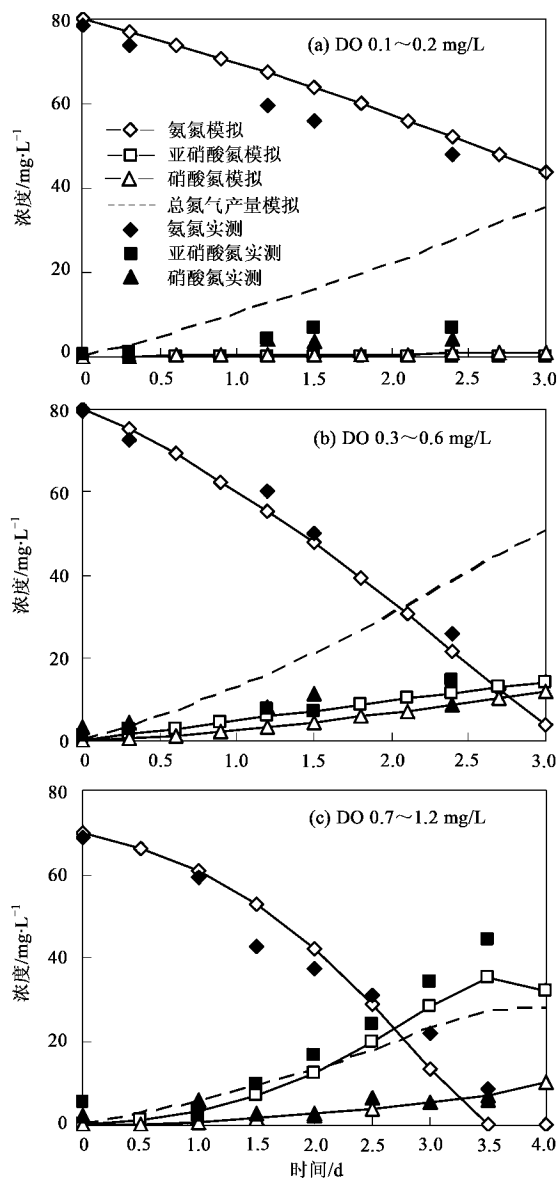


图 5 DO 对氮的转换影响

Fig.5 Influence of DO concentration on nitrogen conversions

当 DO 浓度为 0.1~0.2 mg/L 时,有利于厌氧氨

氧化反应,但是亚硝化过程受到抑制,亚硝酸盐生成速率较低,导致短时间内亚硝酸盐不能满足厌氧氨氧化过程所需,间接限制厌氧氨氧化过程活性,限制了总氮去除速率的提高,若反应时间延长,总氮去除效率仍然很高[图 5(a)]. 当 DO 浓度为 0.3~0.6 mg/L 时,亚硝酸盐的少量积累适合厌氧氨氧化所需,总氮去除率较高[图 5(b)],这与廖德祥等研究结果一致^[11];当 DO 浓度为 0.7~1.2 mg/L 时,有利于亚硝化过程,导致亚硝酸盐在反应器中积累,积累的亚硝酸盐和高浓度 DO 都会抑制厌氧氨氧化作用,使总氮去除速率降低[图 5(c)]. 从模拟结果可推测,进水氨氮浓度为 80 mg/L 时,最佳 DO 为 0.3~0.6 mg/L.

3 结论

(1) SBR 反应器中厌氧氨氧化菌生长非常缓慢,易受其他因素影响,厌氧氨氧化菌的培养是整个试验的重点. 试验初期较长的 HRT 利于厌氧氨氧化菌的富集. 中期反应器曝入混合气体,缩短 HRT,是向全程自养脱氮过程转化. 后期,降低曝气量,进一步缩短 HRT,成功培养出全程自养脱氮颗粒污泥.

(2) 建立描述全程自养脱氮过程的动力学模型. 该模型与原有的 CANON 模型相比,增加了异养反硝化菌生长衰减动力学和 Haldane 方程. 由于传质的影响,DO 在颗粒污泥内呈梯度分布,模型引入 DO 校正系数. 通过实际运行,该模型能较好地模拟全程自养脱氮过程.

(3) 异养反硝化菌的存在并与其他菌种之间竞争基质,在一定程度上影响 ANAMMOX 过程. 但是到后期,由于反应器 COD 浓度逐渐减少,反硝化对全程自养脱氮的影响也逐渐降低.

(4) 亚硝酸盐如果浓度过高会抑制厌氧氨氧化过程,使厌氧氨氧化菌活性降低.

(5) 当 DO 过高时,抑制厌氧氨氧化反应并引起亚硝酸盐积累,总氮去除效率下降;DO 过低时,亚硝化反应受抑制,亚硝酸盐产生少,总氮的去除效果也会下降. 根据进水氨氮浓度,调整 DO 浓度,可使总氮去除效率达到较佳水平.

参考文献:

- [1] 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 microorganisms[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1998, **50**(5):589-596.
- [2] Hao X D, van Loosdrecht M C M. Model-based evaluation of COD

- influence on a partial nitrification-Anammox biofilm (CANON) process[J]. Wat Sci Tech, 2004, **49**:83-90.
- [3] Hao X D, Heijnen J J, van Loosdrecht M C M. Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (CANON) process[J]. Biotechnol Bioeng, 2002, **77**(3): 266-277.
- [4] Gujer W, Henze M, Mino T, *et al.* Activated sludge model No.3 [J]. Wat Sci Tech, 1999, **39**(1):183-193.
- [5] 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.
- [6] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, **65**(7): 3248-3250.
- [7] Wiesmann U. Biological nitrogen removal from wastewater[J]. Adv Biochem Eng Biotech, 1994, **51**:113-154.
- [8] Picioreanu C, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Modelling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor[J]. Wat Sci Tech, 1997, **36**:147-156.
- [9] 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.
- [10] 郑平, 胡宝兰. 厌氧氨氧化菌混培物生长及代谢动力学研究[J]. 生物工程学报, 2001, **17**(2):193-198.
- [11] 廖德祥, 李小明, 曾光明, 等. 单级 SBR 生物膜中全程自养脱氮的研究[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(2):222-225.