

填充床快速启动厌氧氨氧化反应器及其脱氮性能研究

陈胜¹, 孙德智¹, 遇光禄²

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 哈尔滨工业大学建筑设计研究院, 哈尔滨 150090)

摘要:以城市污水厂二沉池污泥为种泥,以悬浮填料填充床生物膜反应器为厌氧氨氧化(ANAMMOX)反应器,采用高负荷培养和好氧预挂膜低负荷培养法分别培养与富集厌氧氨氧化菌,并研究其脱氮性能。结果表明,好氧预挂膜低负荷培养法可以在较短时间内(90 d左右)快速启动厌氧氨氧化反应器,稳定期反应器出水氨氮和亚硝氮保持稳定,去除率均接近100%,总氮去除率在75%以上,高负荷培养法因高浓度氨氮和亚硝氮的抑制作用而启动失败(190d)。启动过程中pH变化表明,厌氧氨氧化反应器出水pH略高于进水,pH值可用作厌氧氨氧化反应器启动进程的指示参数。上流式厌氧填充床ANAMMOX反应器具有高负荷和高效率的优点,当反应器进水氨氮和亚硝氮浓度低于800 mg/L时,其去除率几乎达100%,低于国家一级标准。

关键词:厌氧氨氧化;填充床;悬浮填料;启动;生物脱氮

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)03-0691-06

Rapid Startup and Nitrogen Removal Characteristic of Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor in Packed Bed Biofilm Reactor with Suspended Carrier

CHEN Sheng¹, SUN De-zhi¹, YU Guang-lu²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. The Architectural Design and Research Institute, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Packed bed biofilm reactor with suspended carrier was used to cultivate ANAMMOX bacteria with sludge inoculums from WWTP secondary settler. The startup of ANAMMOX reactor was comparatively studied using high nitrogen loading method and low nitrogen loading method with aerobically biofilmed on the carrier, and the nitrogen removal characteristic was further investigated. The results showed that the reactor could be started up successfully within 90 days using low nitrogen loading method, the removal efficiencies of ammonium and nitrite were nearly 100% and the TN removal efficiency was over 75%, however, the high nitrogen loading method was proved unsuccessfully for startup of ANAMMOX reactor probably because of the inhibition effect of high concentration of ammonium and nitrite. The pH value of effluent was slightly higher than the influent and the pH value can be used as an indicator for the process of ANAMMOX reaction. The packed bed ANAMMOX reactor with suspended carrier showed good characteristics of high nitrogen loading and high removal efficiency, 100% of removal efficiency could be achieved when the influent ammonium and nitrite concentration was lower than 800 mg/L.

Key words: anaerobic ammonium oxidation; packed bed; suspended carrier; startup; biological nitrogen removal

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)是 Moulder 等^[1]在 1995 年发现的氨氮厌氧生物氧化现象,即在厌氧环境中,微生物直接以铵为电子供体,以硝氮或亚硝氮为电子受体,将氨氮、硝氮或亚硝氮直接还原为氮气的生物氧化过程,厌氧氨氧化过程中不需要添加有机物,是一种新型高效的生物脱氮工艺。Konrad 等^[2]研究表明,参与厌氧氨氧化的细菌是一种自养菌,生长极其缓慢,倍增时间长达 11 d。因此如何快速培养与富集厌氧氨氧化细菌、减少菌体流失、提高反应器内的生物量,是保证厌氧氨氧化反应器高效稳定运行的关键,常见方法有培养生物膜^[1,2]和颗粒污泥法^[3-5]2 种。

ANAMMOX 反应器的启动过程,实质上是反应器内微生物的活化和扩增过程。国内外的众多研究

表明,流化床^[1]、固定床^[5]、厌氧 SBR^[7,8]、气提式反应器^[9]、UASB^[10]等反应器都可以作为 ANAMMOX 菌培养和富集装置。一些学者^[11,12]对各种 ANAMMOX 反应器进行了综述和评价,认为气提式反应器运行负荷最高,但其结构复杂,对操作与控制要求相对较高,流化床运行负荷次之,但污泥易流失且动力消耗大;UASB 等负荷较高,但是菌体易流失,需要设置复杂的三相分离装置;厌氧 SBR 运行负荷较低且自动控制要求高;固定床容易出现短流和堵塞、难维护的问题。因此,提出开发新型高效

收稿日期:2009-05-04;修订日期:2009-09-18
基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505);北京林业大学新教师基金项目(BLX2007013)
作者简介:陈胜(1978~),男,讲师,主要研究方向为污水处理技术与理论,E-mail:hitchensheng@126.com

ANAMMOX 反应器是该工艺工业化应用的关键技术,并将生物膜工艺的载体开发作为重要研究方向之一.本课题组开发的悬浮填料填充床反应器兼具 UASB 与固定床的优点,无需支撑可直接悬浮在水面以下,同时起到生物膜和三相分离器作用,可以有效滞留菌体,流化和反冲洗容易,且安装维护方便^[13].本实验拟采用该悬浮填料填充床来研究 ANAMMOX 反应器快速启动方法及其脱氮性能.

1 材料与方 法

1.1 反应装置

厌氧氨氧化反应在上流式厌氧填充床生物膜反应器中进行,该反应器由上部的填充床和底部的污泥床组成(见图 1),其中上部填充床由密度略小于水的悬浮填料构成,无需任何支撑,自动悬浮在水面以下,无需设置三相分离设备;轻微曝气(N_2)时容易实现流化和反冲洗,可以有效避免堵塞^[10].厌氧反应器有效容积 2.0 L,反应器外包装避光材料,反应器由温控系统控制温度在 30 ~ 35℃,pH 控制在 7.8 左右,装置连续运行并设置内回流装置,水力停留时间控制在 2 d.填料采用聚乙烯空心圆柱体,其直径为 7 mm,高度为 9 mm,壁厚为 0.5 mm,比表面积为 900 m^2/m^3 ,密度为 0.95 ~ 0.99 g/cm^3 ,填充比为 50%.在培养富集阶段采用模拟废水,启动成功后采用前端好氧移动床 SHARON 反应器的出水.

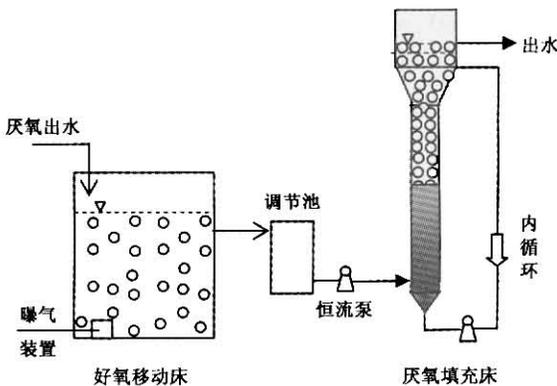


图 1 实验装置

Fig. 1 Diagram of experimental setup

1.2 实验方法

本实验采用生物膜法进行培养富集厌氧氨氧化细菌,分别采用高负荷培养法和好氧预挂膜低负荷培养法进行启动快慢比较研究.

(1)高负荷培养方法 在反应器 R1 接种某城市污水处理厂二沉池污泥 800 mL,连续进水.模拟

废水成分: $(NH_4)_2SO_4$ 0.9429 g/L (氨氮 200 mg/L); $NaNO_2$ 0.9857 g/L (亚硝氮 200 mg/L); $NaHCO_3$ 1 050 mg/L; NaH_2PO_4 28.33 mg/L; Na_2HPO_4 150 mg/L; $MgSO_4$ 100 mg/L; 无水 $CaCl_2$ 0.03 mg/L; CH_3COONa 0.146 g/L; 微量元素少许.氨氮、亚硝氮及总氮容积负荷(以 N 计)分别为 50、50、100 $g/(m^3 \cdot d)$.

(2)好氧预挂膜低负荷培养法 在反应器 R2,先培养硝化生物膜,即反应器接种污泥后,曝气处理模拟氨氮废水,水质如下:氨氮 200 ~ 400 mg/L; $NaHCO_3$ 1 050 mg/L; NaH_2PO_4 28.33 mg/L; Na_2HPO_4 150 mg/L; $MgSO_4$ 100 mg/L; 无水 $CaCl_2$ 0.03 mg/L; CH_3COONa 0.5 g/L; 微量元素少许.控制 pH 在 7.0 ~ 7.8、DO 在 3 ~ 4 mg/L 左右,连续进水培养 15 d,待填料挂膜成功后,逐渐减小曝气量,直至停止曝气,静置 1 d 后,改用厌氧氨氧化模拟废水进水,操作方法和控制条件与 R1 一样,只是模拟进水中氨氮和亚硝氮浓度控制在 70 mg/L,其它成分不变,其氨氮、亚硝氮及总氮容积负荷分别为 17、17、35 $g/(m^3 \cdot d)$.待启动一段时间产生一定效果后,将进水改成经 SHARON 工艺半亚硝化处理过的垃圾渗滤液.

1.3 分析方法

氨氮:纳氏试剂光度法; NO_2^- -N: *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^- -N: 离子色谱法; TN: TN 测定仪.

2 结果与分析

2.1 启动过程氮素变化

控制反应器 R1、R2 温度在 30 ~ 35℃,进水 pH 在 7.8 左右,HRT = 2 d,整个启动过程中,进出水三氮变化可见图 2 和图 3.

由图 2 可知,R1 反应器随着反应时间的推移,出水氨氮浓度逐渐降低,而出水亚硝氮逐渐升高,在第 20 ~ 60 d,出水亚硝氮浓度比进水还高,在第 60 ~ 180 d 内,出水亚硝氮开始逐渐下降,低于进水亚硝氮,但是出水氨氮浓度下降至 100 mg/L 后开始趋于稳定,直至反应器运行到 190 d,氨氮去除率不到 50%,亚硝氮去除率达到 68%.但是在整个过程中,出水硝态氮始终升高,到第 190 d 时,出水硝态氮达到 140 mg/L,总氮去除率不到 30%.可以认为,本方法经过了半年时间运行最后以失败而告终.分析原因可知,较高浓度的氨氮和亚硝氮,都会对厌氧氨氧化菌的活性产生一定的抑制作用,氨氮的抑制常数为 530 ~ 1 400 mg/L,而亚硝氮的抑制常数只有 70 ~ 170 mg/L^[14].R1 反应器起初运行反应体系的亚

硝氮浓度就 $>200 \text{ mg/L}$, 这样会严重抑制厌氧氨氧化活性, 阻碍了微生物的生长与富集. 因此, 在实际设计时, 要想使用高负荷快速启动法是不实际的.

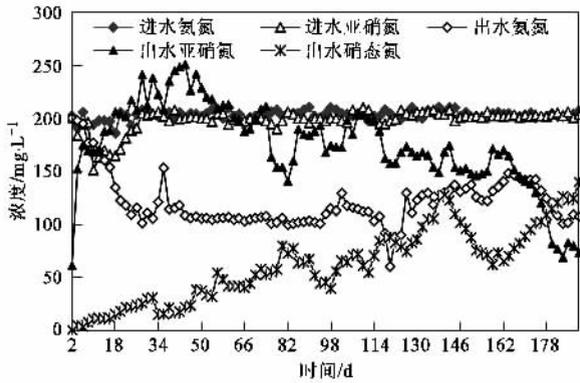


图 2 R1 启动过程中基质变化情况

Fig. 2 Variation of substrates during start-up of R1

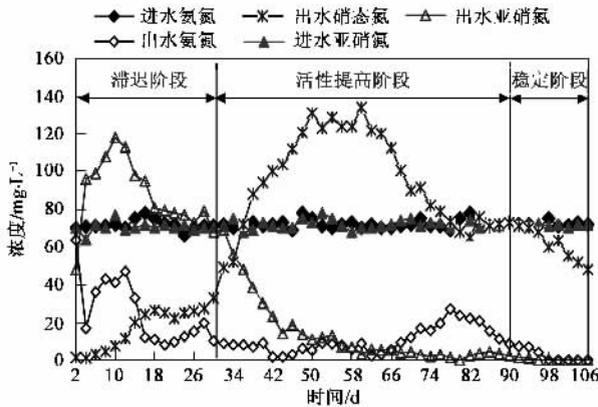


图 3 R2 启动过程中基质变化情况

Fig. 3 Variation of substrates during start-up of R2

由图 3 可知, R2 反应器启动过程可近似分为 3 个阶段: 滞迟阶段、活性提高阶段和稳定运行阶段. 滞迟阶段: 在最初的 30 d, 出水亚硝氮浓度逐渐升高, 甚至高于进水亚硝氮浓度, 氨氮、总氮浓度逐渐下降, 说明反应器内微生物种类由异养型向自养型过渡. 同时据有关报道^[16, 17], 厌氧氨氧化启动初期, 出水亚硝氮浓度会有一段急剧升高的趋势, 具体原因尚待进一步研究, 有可能是进水中带入的少量氧气, 也可能是反应器启动的必经阶段, 该阶段厌氧氨氧化尚未成为反应器的主导反应, 也就是滞迟阶段. 活性提高阶段: 在反应器运行的第 30 ~ 90 d, 出水氨氮沿着原来的趋势缓慢下降, 而出水亚硝氮急剧下降, 利用 20 d 时间(第 30 ~ 50 d)便从 70 mg/L 下降至 10 mg/L 以下. 出水硝态氮出现了先增高后降低

的趋势, 通过查阅文献, 发现这种趋势是普遍现象, 具体原因尚待进一步研究. 第 60 d 以后, 将进水换成了 SHARON 工艺出水, 该反应器是对厌氧出水的垃圾渗滤液进行半亚硝化反应, 以作为厌氧氨氧化反应器的进水. 由于垃圾渗滤液中含有一定的抑制剂, 使得厌氧氨氧化能力有所下降, 氨氮去除率降低, 但是在随后的 20 d 内, 去除率又恢复到原来的水平, 说明此时厌氧氨氧化系统已经适应了渗滤液中的抑制物质. 第 90 d 时, 氨氮和亚硝氮去除率分别达到 90% 和 96.8%. 稳定运行阶段: 第 90 ~ 106 d, 出水氨氮和亚硝氮保持稳定, 去除率均近乎 100%, 硝态氮也逐渐降低, 仍有继续下降的趋势, 通过估算, 本阶段的氨氮去除量、亚硝氮去除量、硝态氮生成量之间的比例为 $1:1:0.40$, 逐步接近厌氧氨氧化反应的特征理论值 $1:1.32:0.26$ ^[15].

R2 启动过程中总氮去除情况见图 4. 反应器运行的第 50 d 以后, 反应器总氮去除率开始逐渐增大, 第 106 d, 去除率达到 75%, 剩余的总氮均以硝态氮的形式存在, 氨氮和亚硝氮已经完全去除, 硝态氮是厌氧氨氧化反应的产物.

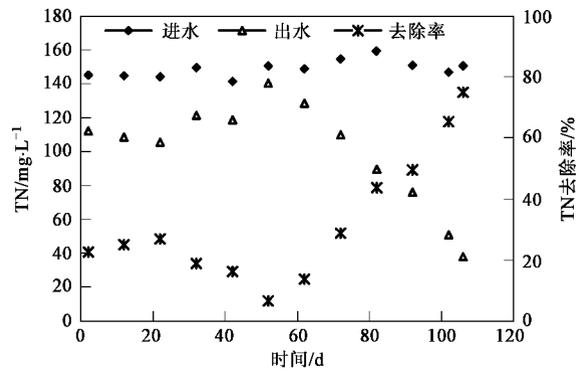


图 4 R2 启动过程中总氮变化

Fig. 4 Variation of TN during start-up of R2

2.2 启动过程 pH 变化

好氧氨氧化是产酸反应, 消耗碱度. 厌氧氨氧化是一个中性反应, 在生长过程中则需要消耗酸度. 因此在好氧硝化过程中, 反应器内 pH 会下降, 而厌氧氨氧化则会使系统 pH 升高^[18]. R1、R2 反应器进水 pH 均控制在 7.8 左右, 出水 pH 变化见图 5. R1 反应器在整个启动过程中, 出水 pH 虽然逐渐升高, 但是均比进水低, 说明厌氧氨氧化反应始终没有成为反应器的主导反应, 反应器启动失败. R2 反应器滞迟阶段, 出水 pH 逐渐由最初的 6.98 上升至 7.5, 活性提高阶段, 出水 pH 越发接近进水, 缓慢上升, 说

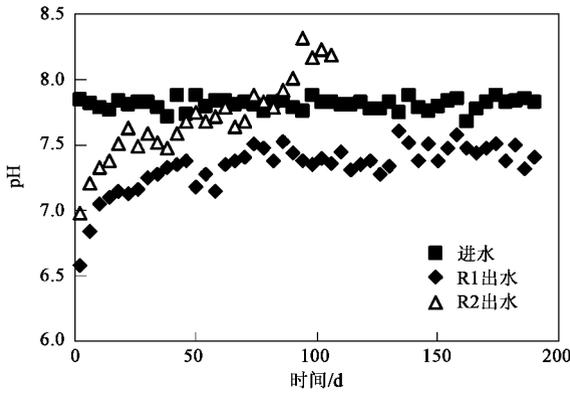


图 5 R1、R2 启动过程中 pH 变化

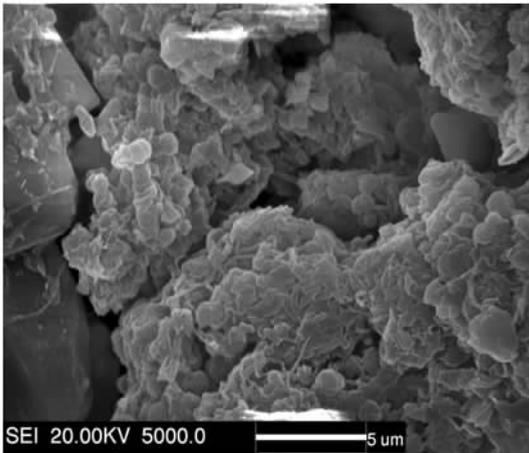
Fig. 5 Variation of pH during start-up of R1 and R2

明此时厌氧氨氧化反应正在逐渐成为主导反应. 稳定运行阶段出水 pH 超过 8.0, 明显高于进水. 杨洋等^[19]研究表明, 当 pH 值为 7.5 ~ 8.3 时, 厌氧氨氧化活性处于较高水平, 此时厌氧氨氧化速率越来越高. 本实验 R2 反应器启动过程中的 pH 变化与厌氧

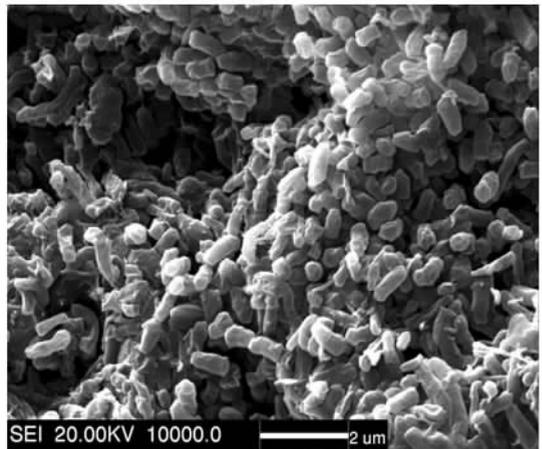
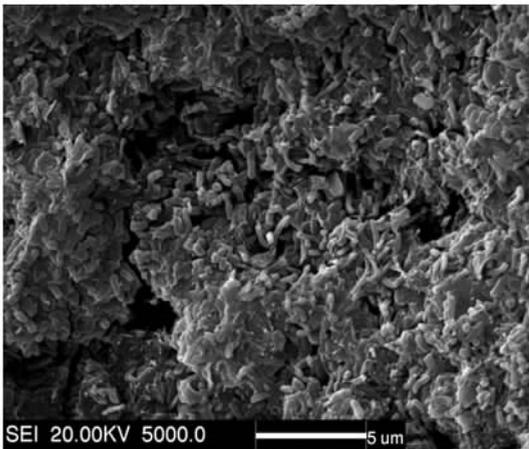
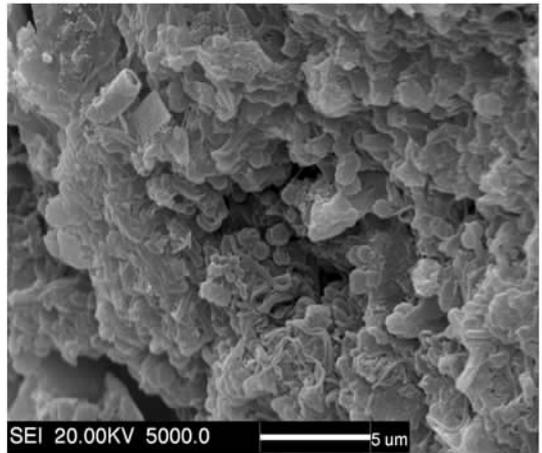
氨氧化效率的变化趋势具有较好的相似性, 因此, 可以将 pH 值用作厌氧氨氧化反应器启动进程的指示参数.

2.3 生物膜中微生物相观察

R1、R2 反应器启动后期, 对其生物膜的颜色进行观察, 发现 R1 反应器中生物膜为黄棕色, 且含有黑色斑块, 而 R2 反应器中生物膜为深红色. 诸多研究表明, 厌氧氨氧化菌具有细胞色素 c 的特征光谱 (540 ~ 554 nm), 厌氧氨氧化菌比例越高, 污泥和生物膜红色越深^[15 20 21]. 因此, 从生物膜颜色可以判断 R2 反应器厌氧氨氧化菌已经占据优势地位. 同时, 对生物膜作进一步进行扫描电镜观察, 如图 6 所示. 可以看出 R1 反应器内生物膜微生物种类较多, 形状不一, 个体不易辨认, 优势种群没有形成. R2 反应器生物膜以球状和短杆状为主, 同其他文献报道^[22 23]的 ANAMMOX 微生物形状相符, 数量大, 个体容易辨认, 表明可能的厌氧氨氧化优势种群已经形成. 将该反应器中优势菌群作进一步的鉴定.



(a) R1 反应器生物膜



(b) R2 反应器生物膜

图 6 厌氧氨氧化生物膜扫描电镜观察

Fig. 6 Scanning electron microscope (SEM) images of ANAMMOX biofilm

2.4 ANAMMOX 反应器脱氮性能

R2 反应器启动成功后,采用 SHARON 工艺半亚硝化处理过的垃圾渗滤液作为进水,并逐步提高进水氨氮和亚硝氮浓度,增加厌氧氨氧化反应器基质负荷,来考察 ANAMMOX 的脱氮能力。当渗滤液中基质浓度不够高时,添加适量的氨氮和亚硝氮,运行情况如图 7 所示。

由图 7 可以看出,进水氨氮和亚硝氮浓度从初始的 140 mg/L 逐渐增大到 800 mg/L,也就是总氮从 280 mg/L 增大到 1 600 mg/L,运行结果同厌氧氨氧化在启动期间的 3 个阶段有些类似。每次提高进水负荷的前 4 d,出水的氨氮、亚硝氮浓度都会有明显的增大,并且随着进水浓度的提高,增大的趋势越来越明显;经过 4 d 的适应后,出水氨氮和亚硝氮浓度开始降低,直至达到未检出。当进水氨氮、亚硝氮浓度提高到 700 mg/L 时,反应器稳定运行后,出水氨氮和亚硝氮开始被检出,但浓度很低,氨氮为 13 mg/L 左右,亚硝氮为 3 mg/L,低于《生活垃圾填埋场污染控制标准》中一级排放标准。而进水浓度为 800 mg/L 时,反应器稳定运行后,氨氮浓度超过 20 mg/L,亚硝氮浓度超过 10 mg/L,不达标。因此可以推测,当反应器进水浓度超过 800 mg/L 时,出水氨氮超标。随着进水负荷的提高,出水硝态氮也有逐渐增大的趋势,且在提高负荷的前几天,浓度明显增大,但是随后降低趋于平缓,通过计算,随着进水负荷的梯度性提高,在每个氨氮和亚硝氮基质浓度下,三氮转化比例平均为 1:1.03:0.253,比较接近理论值 1:1.32:0.26^[15]。

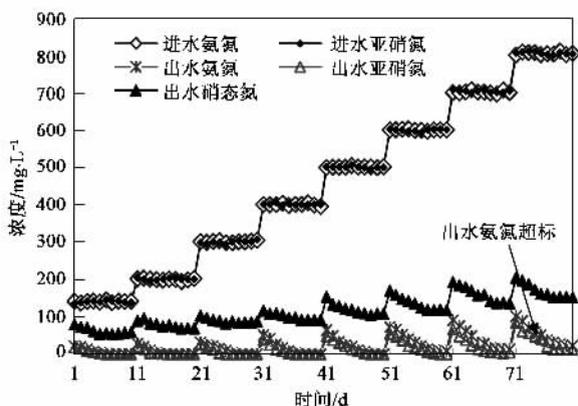


图 7 厌氧氨氧化反应器脱氮能力

Fig. 7 Ability of nitrogen removal of ANAMMOX reactor

3 结论

(1) 利用悬浮填料填充床生物膜反应器,采用

好氧预挂膜低负荷培养法可以快速富集厌氧氨氧化细菌。高负荷启动法可能会因高亚硝氮和氨氮浓度对厌氧氨氧化微生物产生抑制作用而失败。低负荷启动法可以在较短时间内(本实验约 90d)成功启动反应器,稳定期氨氮和亚硝氮去除率均达到 100%,三氮转化比例为 1:1:0.40。

(2) 反应器启动过程中出水 pH 值变化可用作厌氧氨氧化反应器启动进程的指示参数,厌氧氨氧化微生物在反应器中占主导地位表现为出水 pH 值高于进水。

(3) 悬浮填料填充床生物膜反应器具有高负荷运行、脱氮效率高的优点,当反应器进水氨氮和亚硝氮浓度低于 800 mg/L 时,其去除率几乎接近 100%,出水低于《生活垃圾填埋场污染控制标准》中一级排放标准;而当浓度高于 800 mg/L 时,氨氮出水不达标。

参考文献:

- [1] Mulder A, van de Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. FEMS Microbiology Ecology, 1995, 16: 177-184.
- [2] Konrad E, Christian L, Hans-Ruedi S, et al. Community analysis of ammonium and nitrite oxidizers during start-up of nitrification reactors[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(6): 3213-3222.
- [3] 金仁村, 郑平, 陈旭良, 等. 厌氧氨氧化反应器快速启动方法的探讨[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 629-631.
- [4] Fernández I, Vázquez-Padín J R, Mosquera-Corral A, et al. Biofilm and granular systems to improve anammox biomass retention[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 42(3): 308-313.
- [5] Tsumura I, Ogasawara Y, Kindaichi T, et al. Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors[J]. Water Research, 2007, 41(8): 1623-1634.
- [6] 杜兵, 司亚安, 孙艳玲, 等. 推流固定化生物反应器培养 ANAMMOX 菌[J]. 中国给水排水, 2003, 19(7): 62-65.
- [7] 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]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 50(27): 589-596.
- [8] 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.
- [9] Slijkere A O, Thud K A, Alma W, et al. CANON and anammox in a gas-lift reactor[J]. FEMS Microbial Letter, 2003, 218: 339-344.
- [10] 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.
- [11] 齐京燕, 李旭东, 曾抗美, 等. 厌氧氨氧化反应器研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(5): 748-752.
- [12] Jin R C, Hu B L, Zheng P, et al. Quantitative comparison of

- stability of ANAMMOX process in different reactor configurations [J]. *Bioresource Technology* , 2008 , **99**(6) :1603-1609.
- [13] Chen S , Sun D Z , Chung J S. Anaerobic treatment of highly concentrated aniline wastewater using packed-bed biofilm reactor [J]. *Process Biochemistry* , 2007 **42** :1666-1670.
- [14] 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.
- [15] Strous M , Kuenen J G , Jetten M S M. Key Physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 1999 , **65**(7) 3248-3250.
- [16] 赵宗升 , 赵云霞 , 陈智均 , 等. 厌氧氨氧化菌接种污泥的选择培养过程研究[J]. *环境工程学报* , 2007 , **1**(2) 39-42.
- [17] 朱静平 , 胡勇有 , 闫佳. 有机碳源条件下厌氧氨氧化 ASBR 反应器中的主要反应[J]. *环境科学* , 2006 , **27**(7) : 1353-1357.
- [18] 钟红春 , 周少奇 , 姚俊芹 , 等. 两种 UASB-厌氧氨氧化反应器启动和运行特征对比[J]. *化工学报* , 2007 , **58**(11) : 2798-2804.
- [19] 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.
- [20] Li X R , Du B , Fu H X , *et al.* The bacterial diversity in an anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) reactor community [J]. *Systematic and Applied Microbiology* , 2009 , **32**(4) : 278-289.
- [21] 赵志宏 , 李小明 , 廖德祥 , 等. ANAMMOX 菌的微生物学研究进展[J]. *微生物学通报* , 2007 **34**(1) :138-142.
- [22] 秦玉洁 , 周少奇 , 朱明石. 厌氧氨氧化反应器微生态的研究 [J]. *环境科学* , 2008 **29**(6) :1638-1643.
- [23] 朱静平 , 胡勇有. 不同污泥源厌氧氨氧化污泥的比较 [J]. *环境工程学报* , 2007 , **1**(6) :130-134.