

文章编号:1000-582X(2008)01-0088-05

厌氧氨氧化反应器启动及污泥产率系数测定

任宏洋^a, 张代钧^{a,b}, 丛丽影^a, 祖波^a

(重庆大学 a. 资源及环境科学院; b. 西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘要:在膨胀颗粒污泥床中接种厌氧颗粒污泥,采用间歇进水、间歇出水方式运行 210 d,成功启动了厌氧氨氧化反应器。在总氮容积负荷为 $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 下,氨氮去除率达 75%,亚硝酸盐氮去除率达 85%,污泥颜色由原来的黑色渐渐变为棕色,厌氧颗粒污泥逐渐解体,新的厌氧氨氧化污泥颗粒粒径较小。氨氮、亚硝酸盐氮去除量和硝酸盐氮生成量的比例为 1:1.1:0.18。在对厌氧氨氧化过程电子流分析基础上,建立了厌氧氨氧化细胞产率系数与 NH_4^+ 、 NO_2^- 去除量和 NO_3^- 生成量之间的计量学关系,估算出厌氧氨氧化菌产率系数为 $0.080 \text{ mol CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}/\text{mol NH}_4^+$ 。

关键词:厌氧氨氧化;反应器启动;颗粒污泥;产率系数

中图分类号 X703

文献标志码:A

Anammox Bioreactor Starting-up and Estimation of Sludge Yield Coefficient

REN Hong-yang^a, ZHANG Dai-jun^{a,b}, CONG Li-ying^a, ZU Bo^a

(a. College of Resource & Environmental Science, b. Key Laboratory of Southwest-China Resources' Exploitation & Environmental Disaster Control Engineering, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: An Anammox bioreactor was started-up successfully with inoculating anaerobic granular sludge in an expanded granular sludge bed with an intermittent inflow and outflow operational mode for around 210 days. At total nitrogen loading of $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the removal efficiency of NH_4^+ -N and NO_2^- -N were 75% and 85% respectively. Although the sludge color changed from black to brown and the initial anaerobic granular sludge broke up gradually, Anammox sludge granulation still was not satisfied. The ratio of NH_4^+ -N, NO_2^- -N removed and NO_3^- -N produced was 1:1.1:0.18. Based on analyses of electron streams in Anammox, the chemometrics formulae among cell yield, NH_4^+ -N, NO_2^- -N removed and NO_3^- -N produced were developed. The yield coefficient of Anammox sludge was estimated with $0.080 \text{ mol CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}/\text{mol NH}_4^+$.

Key words: Anammox; bioreactor starting-up process; granular sludge; yield coefficient

厌氧氨氧化过程以 NH_4^+ 作为电子供体, NO_2^- 或 NO_3^- 作为电子受体,生成 N_2 。与传统的硝化反硝化脱氮过程相比,厌氧氨氧化脱氮技术能节省大量的氧气和有机物,是一项极具发展潜力的新型生物脱氮技术^[1]。郑平、左剑恶等人通过接种硝化污

泥^[2]、反硝化污泥^[3]、厌氧污泥^[4]等研究了厌氧氨氧化反应器启动过程。厌氧氨氧化菌生长缓慢,反应器的启动时间较长,笔者通过接种厌氧颗粒污泥研究启动厌氧氨氧化反应器的过程,探讨了厌氧氨氧化污泥产率系数的估算方法,为厌氧氨氧化工艺

收稿日期:2007-09-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50378094);重庆大学研究生科技创新基金资助项目(200609Y1A0260185)

作者简介:任宏洋(1980-),男,重庆大学博士研究生,研究方向:废水处理理论与技术,环境生物技术。

张代钧(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(Tel/Fax)023-65105875;(E-mail)dzhang@cqu.edu.cn。

的反应器启动和实际应用积累基础资料。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置

取实验室前期培养厌氧颗粒污泥^[5] 800 mL 在EGSB(膨胀颗粒污泥床, Expanded Granular Sludge Bed)中接种,启动厌氧氨氧化反应器,装置如图1所示。反应器总体积为3.0 L,反应区为1.5 L,高度为1.0 m。外部用恒温水浴套保温,并用黑色遮光材料包裹,避光运行。

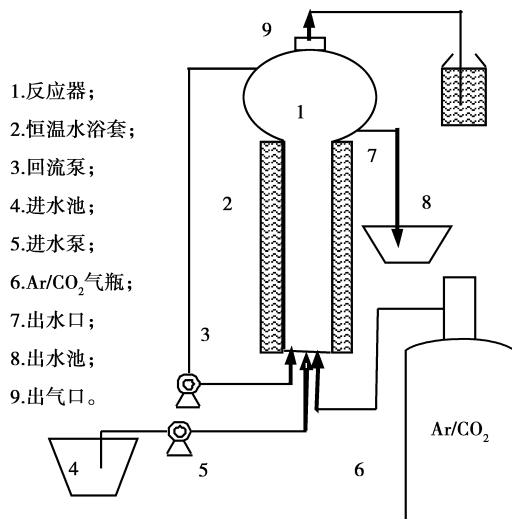


图1 实验装置示意图

实验用水为人工合成废水,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_2 作为基质,加入少量的 NaHCO_3 ,1 L合成废水加入1 mL微量元素液,主要组分包括: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2.2 g/L; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.6 g/L; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5.0 g/L; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5.5 g/L; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5.0 g/L; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1.6 g/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5.0 g/L; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.1 g/L; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.42 g/L; EDTA, 5 g/L。

1.2 实验方法

针对厌氧氨氧化菌生长缓慢,产率低特性,采用间歇进水、间歇出水的方式运行,延长污泥停留时间,防止污泥的流失。进水1 h,反应21 h,沉淀1.5 h,出水0.5 h。回流流量为4.8 L/h,反应器温度控制在32 ℃。在反应器底部通入 Ar/CO_2 混合气体,其中 Ar 95%、 CO_2 5%,通过气体的搅拌,使污泥和溶液充分接触,气体流速5~10 mL/min。pH值通过加入 NaHCO_3 进行调节,控制在7.6~8.0。

1.3 实验分析项目及测定方法

本实验的分析项目主要包括: NO_2^- -N(1-萘基)-乙二胺光度法; NH_4^+ -N,纳氏试剂光度法; NO_3^- -N,酚二磺

酸光度法;pH值,pH计(PB-10,Sartorius公司)。

2 实验结果与讨论

2.1 厌氧氨氧化效果

启动过程中,进、出水 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N浓度变化,如图2、3所示。前12 d由于厌氧污泥中反硝化菌内源呼吸过程, NO_2^- -N浓度维持在较低水平, NH_4^+ -N几乎没有降解。随后的30 d内,厌氧氨氧化活性一直较低, NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的去除率在2%~8%。可能是在反应器启动初期,厌氧氨氧化菌浓度较低,同时高达70 mg/L的 NO_2^- -N抑制了厌氧氨氧化过程。过高的 NO_2^- -N会对厌氧氨氧化过程产生抑制^[6],Third等人利用SBR启动厌氧氨氧化反应器过程中,进水 NO_2^- 浓度达到5 mmol/L(70 mg NO_2^- -N/L)时,厌氧氨氧化活性也大幅度下降^[7]。在实验的第43天,逐渐降低进水 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N浓度到40 mg/L,厌氧氨氧化活性逐渐恢复,在长达40余天活性恢复时间内 NH_4^+ -N去除率维持在20%~30%之间, NO_2^- -N去除率维持在26%~33%之间。随后, NH_4^+ -N和 NO_2^- -N去除率逐渐增加。经过210 d运行, NH_4^+ -N和 NO_2^- -N去除率最终达到75%和85%,总氮容积负荷和去除率分别为0.11 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)和74%,厌氧氨氧化反应器启动基本成功。

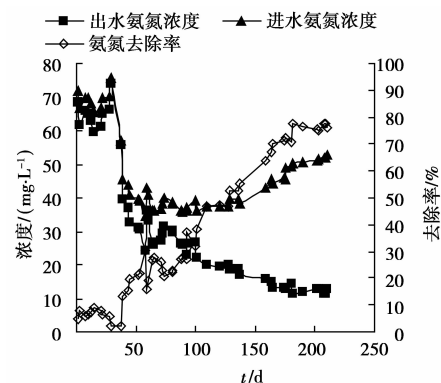


图2 氨氮降解情况

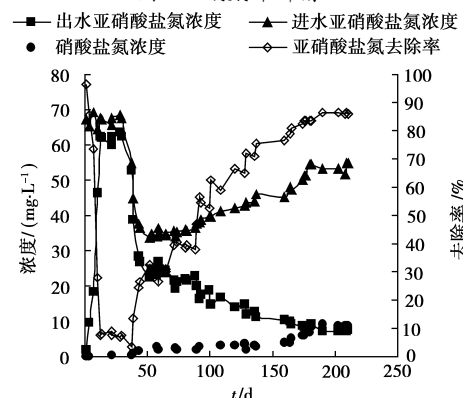


图3 反应器内硝酸盐氮、亚硝酸盐氮变化情况

在相似的启动条件下,接种不同污泥的厌氧氨氧化反应器性能显示出较大的差异。Dapena-Mora 等通过接种具有较高厌氧氨氧化活性污泥,同时启动了气提式反应器和 SBR,总氮负荷率分别达到 2.0 和 0.75 kg/(m³·d),NO₂⁻-N 去除率达 99%^[8]。Strous 等人在 SBR 中接种厌氧氨氧化颗粒污泥,总氮负荷为 1.0 kg/(m³·d)^[9]。U. Imajo 等人以甲烷化颗粒为载体,混合接种厌氧氨氧化污泥,形成了厌氧氨氧化颗粒污泥,100 d 后,总氮容积负荷达到 2 kg/(m³·d)^[10]。硝化菌具有基质多样性和代谢多样性,*Nitrosomonas europaea*, *Nitrosomonas eutroph* 等在氧受限的条件下,以 NO₂⁻-N 作为电子受体进行厌氧氨氧化反应。硝化过程的中间产物,NO、NO₂、N₂O 能一定程度上提高厌氧氨氧化活性,促进厌氧氨氧化菌生长,2.24 μmol/L NO₂ 条件下,*Brocadia anammoxidans* 比生长速率由 0.003 提高到 0.004 h⁻¹^[11]。郑平等通过富集的硝化污泥启动厌氧氨氧化反应器^[2],总氮去除速率达到 2.09 kg/(m³·d)。与之相比,笔者通过接种厌氧颗粒污泥启动厌氧氨氧化反应器,总氮负荷率较低。左剑恶等人采用 3 套相似的 UASB 系统分别接种普通厌氧污泥、普通厌氧污泥与好氧活性污泥混合污泥、河底污泥成功启动了厌氧氨氧化反应器^[4],容积负荷分别为 0.3、0.6 和 0.4 kg/(m³·d)。郑平等^[3]通过先培养自养反硝化生物膜,再启动厌氧氨氧化反应器,总氮容积负荷达到 0.143 kg/(m³·d)。陈永等人利用 ANAMMOX 滤池进行生活污水的深度处理时,当温度为 27.8 °C,氨氮容积负荷为 116.88 mg/(L·h)^[12]。Toh 等人接种市政污水厂活性污泥,启动固定床厌氧氨氧化反应器,总氮去除速率为 0.12 kg/(m³·d),而其同时用可可加工厂污水处理厂中调节池污泥、好氧污泥以及回流污泥混培物作为接种污泥启动厌氧氨氧化反应器却没有成功^[13]。厌氧氨氧化反应器启动过程的差异可能与接种污泥中的厌氧氨氧化菌浓度相关,厌氧氨氧化菌富集培养物只有在细胞密度高达 10¹⁰个/mL 时才显现厌氧氨氧化活性,单个厌氧氨氧化菌不具备繁殖能力^[14]。因此应选择较高活性硝化污泥或厌氧氨氧化污泥启动厌氧氨氧化反应器。

启动成功后污泥颜色由黑色渐渐变为棕色,而在反应器壁上逐渐出现一些暗红色附着物,但总体污泥红色特征并不明显,有可能是由于厌氧氨氧化菌的浓度偏低。反应器启动过程中 EGSB 中上升流速较高,有利于污泥颗粒的形成,但进水中不含有有机营养物质,丝状菌的代谢过程被抑制,导致颗粒化

过程受到影响。原先的厌氧颗粒污泥逐渐解体后,新的厌氧氨氧化颗粒粒径主要分布于 0.05 ~ 0.10 mm,如图 4 所示,污泥相中存在部分絮体,反应区内污泥浓度为 10.8 gMLSS/L,颗粒化还处于初级阶段。

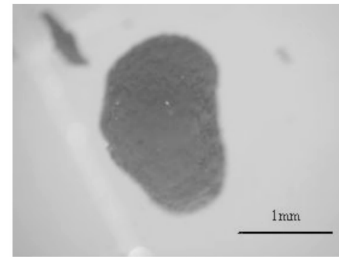


图 4 颗粒污泥显微照片

启动过程中 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 计量学关系如图 5 所示。

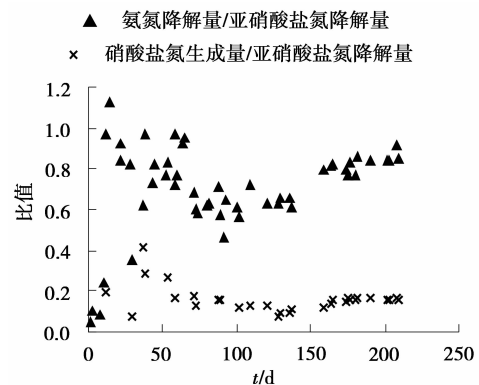


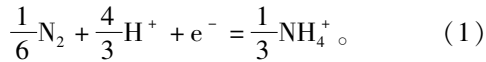
图 5 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮比值

初期由于反硝化菌内源呼吸作用,NO₂⁻-N 大量被降解,而 NH₄⁺-N 降解量很少, NH₄⁺-N 降解量与 NO₂⁻-N 降解量之比为 0.05,随着厌氧氨氧化活性逐渐增强, NH₄⁺-N 降解量、NO₂⁻-N 降解量和 NO₃⁻-N 产生量之比为 1:1.1:0.18。Strous^[9] 等人研究结果表明 NH₄⁺-N 降解与 NO₂⁻-N 降解比为 1:1.32,NO₂⁻-N 转化与 NO₃⁻-N 生成之比为 1:0.22。郑平、张少辉^[3] 等人利用自养型反硝化生物膜,启动的厌氧氨氧化反应器中 NH₄⁺-N 去除量、NO₂⁻-N 去除量和 NO₃⁻-N 生成量比值为 1:1.01:0.19,根据 van de Graaf 等人提出的厌氧氨氧化生化反应机理模型^[15],NH₄⁺ 和 NO₂⁻ 以及 NO₃⁻ 的计量学关系的不同体现了厌氧氨氧化菌生长过程中能量代谢和合成代谢的耦合状况的不同^[16]。

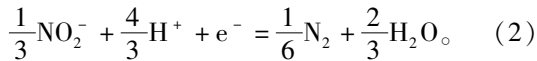
2.2 基于电子流平衡估测厌氧氨氧化菌产率系数

微生物生长过程是能量代谢过程和细胞合成代谢过程的耦合^[16]。在厌氧氨氧化过程中,NH₄⁺ 和 NO₂⁻ 发生的氧化还原过程为厌氧氨氧化菌的细胞合成和增殖提供能量,NO₂⁻ 既作为电子受体参与能

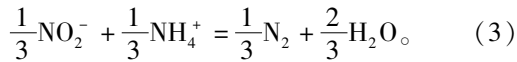
量代谢过程,又作为电子供体,在固定二氧化碳的过程中生成 NO_3^- 。假设用于能量代谢的电子份数为 f_e ,而用于合成代谢的电子份数为 f_s ,不管电子传递过程如何进行,用于细胞合成部分的电子流与用于细胞内能量代谢电子流总保持恒定^[17],即 $f_e + f_s = 1$ 。细菌产率系数与进行合成代谢的电子份数 f_s 有关。在能量代谢过程中,电子供体半反应如式(1)所示。



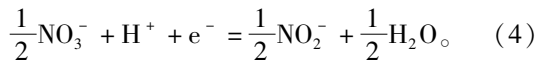
电子受体半反应



能量代谢方程 R_e 可表示为

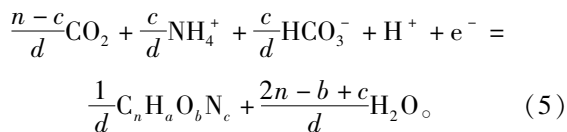


在细胞合成代谢过程中,电子供体半反应

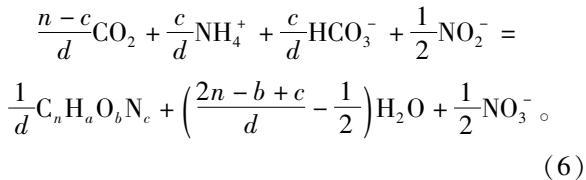


细胞合成代谢电子受体半反应是 CO_2 获得电子形成细胞过程,根据理论需氧量(ThOD)守恒原理,8 g COD氧化成 CO_2 过程中,释放 1 mol 电子,因此,细胞的合成反应过程中, CO_2 获得 1 mol 电子形成 8 g 细胞 COD。设细胞化学计量式表示为 $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_c$,1 mol $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_c$ 的 COD_{cr} 为 $(2n + 0.5a - 1.5c - b) \times 16$ (mg),因此 CO_2 获得 1 mol 电子形成 $1/(4n + a - 2b - 3c)$ mol $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_c$ 。

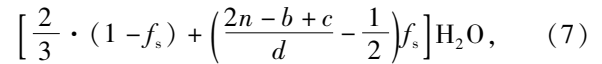
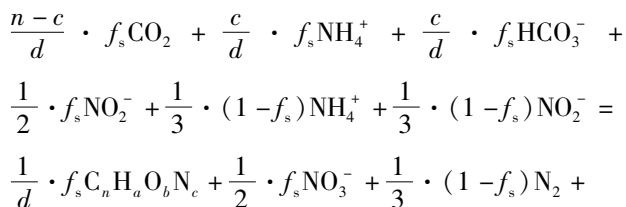
令 $d = 4n + a - 2b - 3c$,电子受体半反应



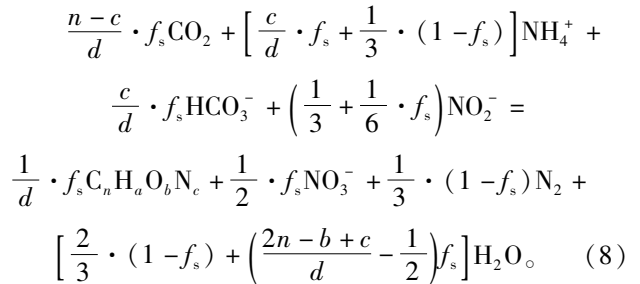
细胞合成代谢方程 R_s 为^[16]



根据生化反应的电子流守恒计量方程 $R = f_e R_e + f_s R_s$,将厌氧氨氧化过程中能量代谢和细胞合成代谢耦合,可得厌氧氨氧化菌生长过程反应式,如式(7)所示。



整理得



根据式(8)可得

$$\frac{\text{NO}_2^- \text{ 降解量}}{\text{NO}_3^- \text{ 生成量}} = \frac{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} \cdot f_s}{\frac{1}{2} \cdot f_s} \quad (9)$$

厌氧氨氧化污泥产率系数 Y 可表示为

$$Y = \frac{\text{细胞生成量}}{\text{NH}_4^+ \text{ 降解量}} = \frac{\frac{1}{d} \cdot f_s}{\frac{c}{d} \cdot f_s + \frac{1}{3} \cdot (1-f_s)} \quad (10)$$

由式(9)、(10)可得, NO_2^- 的降解和 NO_3^- 生成的计量学关系与厌氧氨氧化菌的化学组成无关,合成代谢的电子份数(f_s)可由 NO_2^- 的降解和 NO_3^- 生成的计量学关系表示。

Strous 在 SBR 中富集培养厌氧氨氧化菌,测得 NO_2^- 的降解和 NO_3^- 生成的计量学关系为 1.32:0.26^[9],由式(9)计算可得, f_s 为 0.14,设厌氧氨氧化菌细胞计量式为 $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$,则由式(10)求出产率系数为 0.105 mol $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$ /mol NH_4^+ ,Strous 通过反应器内碳元素质量平衡分析,测得产率系数为 0.066 ± 0.01 mol $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$ /mol NH_4^+ ,比理论计算值偏小 27%~45%,这可能是由于反应器内厌氧氨氧化菌衰减所致。本研究中, NO_2^- 降解和 NO_3^- 生成的计量学关系为 1:0.16, f_s 为 0.11,计算出产率系数为 0.080 mol $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$ /mol NH_4^+ ,比 Strous 的 0.105 mol $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$ /mol NH_4^+ 偏小近 20%,说明反应器中厌氧氨氧化菌生长较慢,这也是导致反应器启动时间较长原因之一。

3 结论

通过接种厌氧颗粒污泥,经过 210 d 运行,成功启动了厌氧氨氧化反应器, NH_4^+ -N 去除率达 75%, NO_2^- -N 去除率达 85%,总氮容积负荷为 0.11 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 消耗二者比值约为 1:1.1, NO_2^- -N 消耗和 NO_3^- -N 的产生之间的比值约为 1:0.16。污泥颜色由黑色渐渐变为棕色,厌氧颗粒污泥逐渐解体,新的厌氧氨氧化颗粒粒径较小。

根据电子守恒原理对厌氧氨氧化反应的电子流平衡分析,结果表明 NO_2^- 降解和 NO_3^- 生成的计量学关系与厌氧氨氧化菌的化学组成无关,估算出厌氧氨氧化菌产率系数为 $0.080 \text{ mol CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}/\text{molNH}_4^+$, 小于相关研究成果,较低的产率系数是导致反应器启动时间较长原因之一。

参考文献:

- [1] MOLDER M, 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(3): 177-184.
- [2] ZHENG P, LIN F M, HU B L. Start-up of anaerobic ammonia oxidation bioreactor with nitrifying activated sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(1): 13-16.
- [3] 张少辉, 郑平. 厌氧氨氧化反应器启动方法的研究[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(4): 496-500.
ZHANG SHAO-HUI, ZHENG PING. Studies on start-up technique of Anammox bioreactor[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(4): 496-500.
- [4] 杨洋, 左剑恶, 沈平, 等. 接种不同普通污泥的厌氧氨氧化反应器的启动运行研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(增刊): 39-42.
YANG YANG, ZUO JIAN-E, SHEN PING, et al. Start-up of anaerobic ammonia oxidation reactors inoculated with different sludge[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(S1): 39-42.
- [5] 祖波, 张代钧, 白玉华, 等. EGSB 反应器中耦合厌氧氨氧化与甲烷化反硝化的研究[J]. *环境科学研究*, 2007, 21(2): 51-57.
ZU BO, ZHANG DAI-JUN, BAI YU-HUA, et al. Study of integration of methanogenesis with simultaneous anaerobic ammonium oxidation and denitrification in EGSB reactor [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 21(2): 51-57.
- [6] 陈永, 张树德, 张杰, 等. 亚硝酸盐氮浓度对厌氧氨氧化反应的影响[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(17): 74-76.
CHEN YONG, ZHANG SHU-DE, ZHANG JIE, et al. Influence of nitrite nitrogen concentration on ANAMMOX Process [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(17): 74-76.
- [7] THIRD K A, PAXMAN J, SCHMIND M. Enrichment of Anammox from activated sludge and its application in the CANON process[J]. *Microbial Ecology*, 2005, 49(2): 236-244.
- [8] DAPENA-MORA A, CAMPOS J L, MOSQUERA-CORRAL A. Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR[J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, 110(2): 159-170.
- [9] 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.
- [10] IMAJO U, TOKUTOMI T, FURUKAWA K. Granulation of Anammox microorganisms in up-flow reactors[J]. *Wat Sci Tech*, 2004, 49(5-6): 155-163.
- [11] SCHMIDT I, HERMELINK C, VAN DE PAS-SCHOONEN K T, et al. Anaerobic ammonia oxidation in the presence of nitrogen oxides (NO_x) by two different lithotrophs [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68(11): 5351-5357.
- [12] 陈永, 李捷, 张树德, 等. 温度对 ANAMMOX 滤池的影响[J]. *重庆大学学报: 自然科学版*, 2007, 30(7): 92-95.
CHEN YONG, LI JIE, ZHANG SHU-DE, et al. Effects of temperature on the performance of anammox biofilter[J]. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition*, 2007, 30(7): 92-95.
- [13] TOH S K, WEBB R I, ASHBOLT N J. Enrichment of autotrophic anaerobic ammonium-oxidizing consortia from various wastewaters[J]. *Microb Ecol*, 2002, 43(1): 154-167.
- [14] 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [15] VAN DE GRAAF, DE BRUIJN P, ROBERTSON L A, et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of N-15 studies in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology*, 1997, 143(7): 2415-2421.
- [16] 周少奇. 氨氮厌氧氧化的微生物反应机理[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2000, 28(11): 16-19.
ZHOU SHAO-QI. Microbial biochemical reactions of anaerobic oxidation of ammonium[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2000, 28(11): 16-19.
- [17] RITTMANN B E, MCCARTY R L. 环境生物技术: 原理与应用[M]. 文湘华, 王建龙, 译. 北京: 清华大学出版社, 2004.

(编辑 张 苹)