

硝化生物膜启动厌氧氨氧化反应器的研究

马富国¹, 张树军^{1,2}, 曹相生¹, 甘一萍², 孟雪征¹, 周 军²,
王洪臣², 彭永臻¹

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022; 2 北京
城市排水集团有限责任公司, 北京 100038)

摘 要: 研究了以自养型硝化生物膜启动厌氧氨氧化反应器的可行性。试验结果表明, 采用先培养自养型硝化生物膜再启动厌氧氨氧化反应器的方法, 可在 110 d 内成功启动厌氧氨氧化反应器, 200 d 时反应器对 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的去除负荷分别达到 $0.526 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $0.536 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。启动初期的出水 pH 值低于进水 pH 值, 到后期则出水 pH 值高于进水 pH 值。第 110 ~ 200 天时去除的 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的量与 NO_3^- -N 的生成量之比为 1 : 1 : 0.33; 稳态运行时反应器内呈碱性。因此, NH_4^+ -N 去除量、 NO_2^- -N 去除量和 NO_3^- -N 生成量之间的比值以及反应器内 pH 值的变化可以指示厌氧氨氧化反应器的启动进程。

关键词: 硝化生物膜; 厌氧氨氧化反应器; 启动

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2008)23-0024-05

Start-up of ANAMMOX Bioreactor by Nitrifying Biofilm

MA Fu-guo¹, ZHANG Shu-jun^{1,2}, CAO Xiang-sheng¹, GAN Yi-ping²,
MENG Xue-zheng¹, ZHOU Jun², WANG Hong-chen², PENG Yong-zhen¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100038, China)

Abstract: The start-up of the ANAMMOX bioreactor by autotrophic nitrifying biofilm was studied. The experimental results show that the ANAMMOX bioreactor can be initiated within 110 d when cultivating autotrophic nitrifying biofilm before the start-up of the bioreactor. At the 200th day, the volumetric loading rates of NH_4^+ -N and NO_2^- -N are $0.526 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and $0.536 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ respectively. At the beginning of the start-up phase, the effluent pH value is lower than the influent pH value, but gradually, the effluent pH value becomes higher than the influent pH value as the pH value of the liquid in the bioreactor is alkaline. Between the 110th and 200th day, the ratio of the NH_4^+ -N removal, the NO_2^- -N removal and the NO_3^- -N production is 1 : 1 : 0.33. The variation in nitrogen ratio and also in pH can demonstrate the start-up progression of the bioreactor.

Key words: nitrifying biofilm; ANAMMOX bioreactor; start-up

厌氧氨氧化 (Anammox) 工艺是目前已知最简 捷和最经济的生物脱氮途径^[1~3], 是指在厌氧或缺

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重点项目 (2006BAC19B01); 北京市科技计划项目

氧条件下,厌氧氨氧化菌以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为电子受体,将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 直接氧化为 N_2 的过程,此工艺在废水生物脱氮领域具有良好的应用前景。然而,厌氧氨氧化菌生长缓慢,倍增时间长达 11 d,最大比生长速率仅为 0.06 d^{-1} 左右^[4],故需找到合适的接种污泥,并设法促进接种污泥的生长,以加速 Anammox 反应器的启动。

从电子受体的角度来看,厌氧氨氧化为亚硝酸盐的还原反应,类似于反硝化反应,因此有人以反硝化污泥为接种物成功启动了厌氧氨氧化反应器^[5]。从电子供体的角度来看,厌氧氨氧化为氨的氧化反应,类似于自养型硝化反应,此外硝化细菌还具有代谢多样性,既能进行好氧氨氧化反应,也能进行厌氧氨氧化反应。因此,创建适于自养型硝化菌的生长环境将有助于厌氧氨氧化菌的生长,从而加速厌氧氨氧化反应器的启动。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

反应器采用有机玻璃制造,有效容积为 8.4 L,采用软性海绵作为载体 ($L \times B \times H = 1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$)。试验装置如图 1 所示,水浴套的温度设置为 30℃。

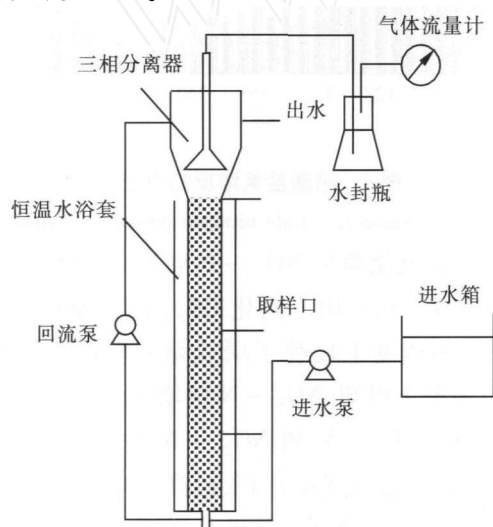


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 接种污泥

培育硝化生物膜的接种污泥取自高碑店污水处理厂的二沉池回流污泥;启动厌氧氨氧化反应器的接种污泥取自高碑店污水处理厂二沉池的回流污泥,其 MLSS 为 3 497 mg/L,MLVSS 为 2 294 mg/L,

MLVSS/MLSS 为 65.6%。

1.3 试验用水

以 A/O 悬浮填料生物膜部分亚硝化工艺的出水为原水,通过稀释、投加亚硝酸钠和氯化铵将氨氮和亚硝酸盐氮的浓度维持在一定比例后作为进水。

1.4 分析项目及方法

氨氮:纳氏试剂比色法;亚硝酸盐氮:N-(1-萘基)-乙二胺光度法;硝酸盐氮:麝香草酚分光光度法;COD:快速 COD 测定仪;SS 和 VSS:重量法^[6]。

2 结果与讨论

2.1 厌氧氨氧化反应器的启动方式

生物反应器的启动过程,实质上是微生物活化和扩增的过程,其关键是使微生物的数量尽快达到要求,也就是使菌种成为反应器内的优势菌种。对于生长缓慢的微生物,提高反应器内生物量的策略是减少微生物流失,通常采用两种方法:培养生物膜使微生物固定在生物膜内;培养颗粒污泥并创造良好的沉降条件,使生物体留在反应器内。研究中采用上流式生物膜反应器,通过形成生物膜来截留微生物。

2.2 硝化生物膜的培育

在生物反应器的启动中,既可以利用生态学上的 k 对策,通过对反应器施加低负荷(即低负荷法)来富集培养对基质亲和力较高的微生物,也可以采用 r 对策,通过对反应器施加高负荷(即高负荷法)来富集培养生长较快的微生物。试验中在培育硝化生物膜时,采用高负荷法来富集培养菌群,并促使菌群形成生物膜,以有效滞留菌体。取高碑店污水处理厂的二沉池回流污泥,于反应器中用曝气头充氧使 DO 维持在 2~3 mg/L;通过投加污泥脱水液 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 200~600 mg/L) 来富集一定量的硝化菌;通过投加 Na_2CO_3 将碱度控制在 3 000~4 000 mg/L,以便于进行硝化反应。到第 30 天对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率达到 90.3%,在海绵填料上能观察到污泥附着,并有生物膜形成,表明硝化生物膜培育成功,于是将反应器由好氧转变为厌氧运行,使反应器以硝化反应为主逐渐转变为以厌氧氨氧化反应为主。

2.3 启动过程中厌氧氨氧化活性的指示参数

2.3.1 氨氮的变化

前 60 d 与其他厌氧氨氧化反应器的启动相似,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度高于进水;75 d 后对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 开始有所去除,但效果并不稳定;110 d 后 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 开

始得到稳定去除。因此,主要对 110 ~ 200 d 的运行进行了研究。结果见图 2。

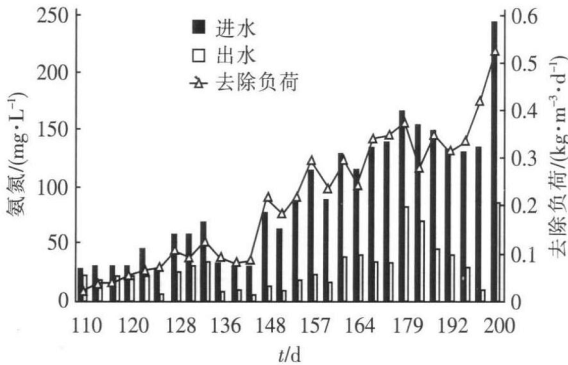


图 2 氨氮浓度的变化

Fig 2 Variation of ammonia nitrogen in reactor

在由好氧硝化生物膜的培育转入厌氧氨氧化反应器的启动后,先采用低负荷,控制进水氨氮浓度为 20 ~ 40 mg/L,水力停留时间为 8 h。启动后的 110 ~ 200 d,对 NH_4^+ - N 的去除率整体呈增长趋势。在此阶段逐渐增加进水 NH_4^+ - N 浓度 (30 ~ 260 mg/L),对 NH_4^+ - N 的去除负荷逐渐升高,由 110 d 的 $0.021 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 升高到 200 d 的 $0.526 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。相应地对总氮的去除负荷也逐渐升高,表明参与反应的微生物量增加^[7]。厌氧氨氧化反应器进水中的 DO 在 1 ~ 2 mg/L 之间,由于采用的是部分亚硝化工艺处理污泥脱水液的二沉池出水,几乎没有可供硝化的碱度,因此反应器中 NH_4^+ - N 的去除主要是由于发生了厌氧氨氧化所致。综上所述,在启动后逐渐增加进水氨氮浓度有利于厌氧氨氧化菌的生长。

2.3.2 亚硝酸盐氮的变化

在启动后的 110 ~ 200 d 维持 HRT 为 8 h,使进水 NO_2^- - N 浓度逐渐由 19 mg/L 增至 180 mg/L (见图 3),对 NO_2^- - N 的去除负荷由 $0.016 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增加到 $0.536 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

Anammox 反应的基质为 NH_4^+ - N 和 NO_2^- - N, 基质浓度决定反应速度,但 NO_2^- - N 浓度过高会对厌氧氨氧化过程产生抑制。据报道,当 NO_2^- - N > 100 mg/L 时,能完全抑制厌氧氨氧化反应^[8];而 Jetten 等认为,当 NO_2^- - N > 280 mg/L 时,Anammox 过程才会被抑制,但是当 NO_2^- - N > 140 mg/L 时就已经不是 Anammox 的最理想浓度了^[9]。由图 3 可知,随着进水 NO_2^- - N 浓度的增加,对 NO_2^- - N 的去除负荷逐渐升高,且在进水 NO_2^- - N 浓度达到

180 mg/L 时,对 NH_4^+ - N 和 NO_2^- - N 的去除负荷并没有下降,说明厌氧氨氧化并没有受到抑制。由此可知,以生物膜启动的厌氧氨氧化反应器具有较强的抗冲击负荷能力。

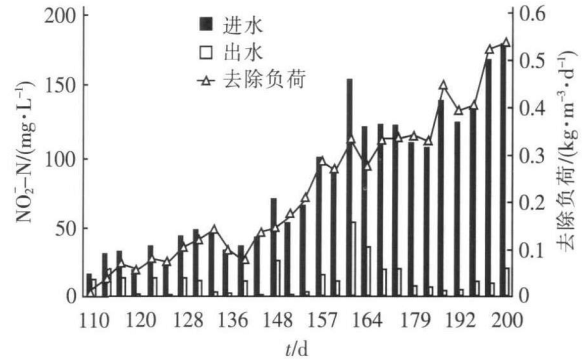


图 3 亚硝酸盐氮浓度的变化

Fig 3 Variation of nitrite nitrogen content in reactor

2.3.3 硝酸盐氮的变化

硝酸盐氮的变化见图 4。

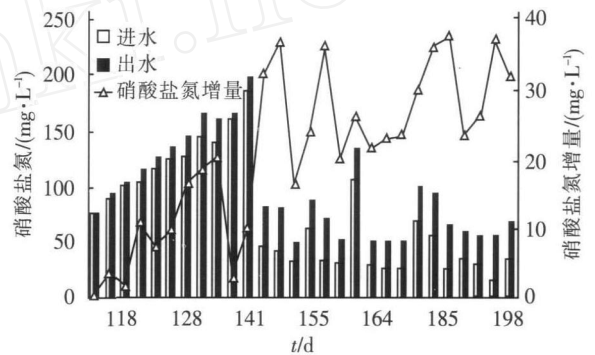


图 4 硝酸盐氮浓度的变化

Fig 4 Variation of nitrate nitrogen content in reactor

厌氧氨氧化菌从 NO_2^- - N 转化为 NO_3^- - N 的过程中获得还原力用于同化 CO_2 , 因此 NO_3^- - N 的增长在某种程度上反映了厌氧氨氧化菌的增殖情况^[10]。由图 4 可知, NO_3^- - N 的增加量整体呈上升趋势,随着 NH_4^+ - N 和 NO_2^- - N 去除量的增加, NO_3^- - N 的增量也逐渐升高,最高时达 37.3 mg/L。这说明,厌氧氨氧化菌的活性是逐渐增加的。

2.3.4 3 种氮素之比的变化

在厌氧氨氧化反应器内通常存在一定数量的好氧氨氧化菌,其与厌氧氨氧化菌间存在着互生关系^[11]。好氧氨氧化菌可以消耗水中的溶解氧,为厌氧氨氧化菌消除氧的影响;厌氧氨氧化菌则可以消耗亚硝酸盐,减轻了对好氧氨氧化菌的抑制。但是,好氧氨氧化菌也会与厌氧氨氧化菌竞争 NH_4^+ - N。

在厌氧氨氧化反应器中好氧氨氧化和厌氧氨氧化均可能发生^[12],这两种反应的相对强度可以通过 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除量、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 生成量之间的比值来反映。结果见图 5。

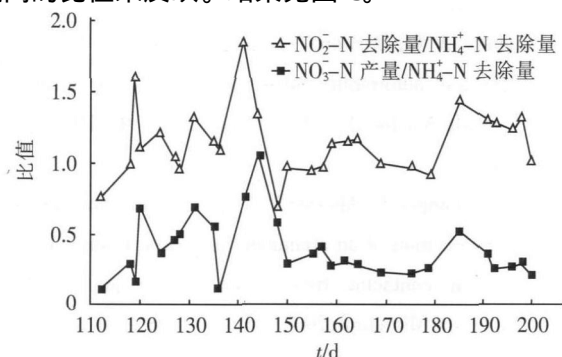


图 5 3种氮素的比值变化

Fig 5 Ratio variation of three kinds of nitrogen compounds in reactor

在 Anammox 反应中,去除的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的理论比值为 1.32。由图 5 可见,在活性提高阶段, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除量的比值逐渐升高, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 增加量与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除量的比值也逐渐升高。110 d 时去除的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的比值为 0.757,198 d 时为 1.316; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 生成量与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除量之比值由第 110 天的 0.115 变为第 198 天的 0.298。在第 110 ~ 200 天, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除量、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 生成量的比值平均为 1.11 0.33,与文献报道的比值 (1.1 1.32 0.26) 有所差别^[8]。

2.3.5 pH 值的变化

用 NaHCO_3 将进水 pH 值控制在 7.0 ~ 8.0,出水 pH 的变化如图 6 所示。

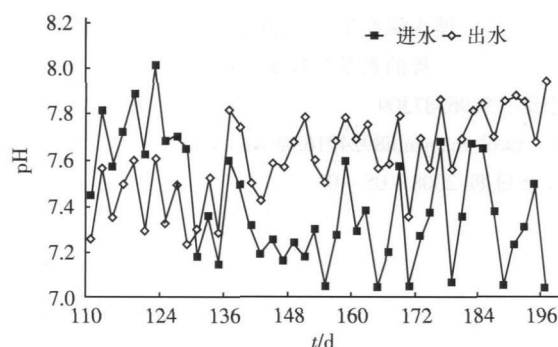


图 6 pH 值的变化

Fig 6 Variation of pH value in reactor

由图 6 可知,110 ~ 130 d 的出水 pH 值低于进

水,这可能是由于好氧氨氧化所致。好氧氨氧化是一个产酸反应,而厌氧氨氧化要消耗酸度,因此反应器内 pH 值的变化反映了这两个反应的相对强度。据报道,厌氧氨氧化的适宜 pH 值为 6.5 ~ 9.0,最佳 pH 值为 8^[8,13]。随着厌氧氨氧化菌活性的提高,厌氧氨氧化逐渐占据主导地位,从第 132 天开始出水 pH 值逐渐高于进水 pH 值,对氨氮和亚硝酸盐氮的去除负荷也逐渐升高。由图 6 可见,出水的最大 pH 值为 7.95,进、出水的 pH 差值最高可达 0.91。因此,可用 pH 值作为厌氧氨氧化反应器启动进程的指示参数。

3 结论

采用先培养自养硝化生物膜再启动厌氧氨氧化反应器的方法,可以在 110 d 内实现厌氧氨氧化。第 200 天时,反应器对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除负荷分别为 0.526 kg/(m³ · d) 和 0.536 kg/(m³ · d)。

在启动初期,由于好氧氨氧化占主导地位,出水 pH 值低于进水,随着启动过程的推进,厌氧氨氧化逐渐占据主导地位,出水 pH 值高于进水。第 110 ~ 200 天,氨氮去除量、亚硝酸盐氮去除量、硝酸盐氮生成量的比值平均为 1.11 0.33。

在厌氧氨氧化反应器的启动过程中,通过测定氨氮去除量、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 生成量的比值以及进出水 pH 值的变化,可以及时了解厌氧氨氧化反应器的启动进程。

利用生物膜启动厌氧氨氧化反应器在提高 Anammox 菌的固定化水平、减少菌种流失方面具有较大优势。

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] Schmid M, Twachmann U, Klein M, et al. Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of catalyzing anaerobic ammonium oxidation[J]. Sys Appl Microbiol, 2000, 23 (1): 93 - 106
- [3] 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]. Microbiol-

- gy, 1996, 142 (8): 2187 - 2196
- [4] Bock E I, Stueven R, Zart D. Nitrogen loss caused by denitrifying nitrosomonas cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor [J]. Arch Microbial, 1995, 163 (1): 16 - 20
- [5] 张少辉, 郑平, 华玉妹. 反硝化生物膜启动厌氧氨氧化反应器的研究 [J]. 环境科学学报, 2004, 24 (2): 220 - 224
- [6] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 (第 3 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [7] 杜兵, 司亚安, 孙艳玲, 等. ANAMMOX 微生物高负荷培养方法研究 [J]. 给水排水, 2004, 30 (10): 35 - 37.
- [8] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65 (7): 3248 - 3250
- [9] Jetten M S M, Strous M, van de Pas Schoonen K T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. FEMS Microbiol Rev, 1999, 22 (5): 421 - 437.
- [10] 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
- [11] Schmidt I, Sliekers O, Schmid M, et al. Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria—competitors or natural partners [J]. FEMS Microbiol Ecol, 2002, 39 (3): 175 - 181
- [12] Sliekers A O, Derwort N, Campos Gomez J L, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. Water Res, 2002, 36 (10): 2475 - 2482
- [13] Egli K, Fanger U, Alvarez P J J, et al. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate [J]. Arch Microbiol, 2001, 175 (3): 198 - 207.

作者简介: 马富国 (1984 -), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 研究方向为污水生物脱氮除磷与水环境恢复技术。

电话: 13581589882

E-mail: mafuguo19840108@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008 - 08 - 19

(上接第 23 页)

基初始 pH 值为 8.0, 接种量为 2.5 mL / 50 mL, 培养温度为 30 ℃, 摇床转速为 160 r/min。

荧光假单胞菌 C-2 产生的微生物絮凝剂对造纸中段废水有较好的处理效果, 对 COD 和浊度的去除率分别可达 87.27% 和 94.95%。

参考文献:

- [1] 阮敏, 杨朝晖, 曾光明. 多粘类芽孢杆菌 GA1 所产絮凝剂的絮凝性能研究及机理探讨 [J]. 环境科学, 2007, 28 (10): 1497 - 1501
- [2] 周旭, 黄丽萍. 利用鱼粉废水生产生物絮凝剂及其性能研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2003, 9 (4): 436 - 438
- [3] 尹华, 余莉萍, 彭辉. 固氮菌 J-25 利用味精废水产生

絮凝剂的研究 [J]. 环境化学, 2004, 22 (6): 582 - 587.

- [4] 刘晖, 周康群, 胡勇有, 等. 青霉菌 HHE-P7 利用酱油废水产生微生物絮凝剂的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7 (3): 40 - 44
- [5] 庄楚强, 何春雄. 应用数理统计基础 (第 3 版) [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2006
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

作者简介: 毛艳丽 (1975 -), 女, 河南周口人, 博士研究生, 讲师, 主要从事环境科学与工程的教学与科研工作。

电话: 15896387309

E-mail: maoyanli89240165@sina.com

收稿日期: 2008 - 05 - 03