

接种不同普通污泥的厌氧氨氧化反应器的启动运行研究

杨洋, 左剑恶*, 沈平, 顾夏声

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: yangyang97@mails.tsinghua.edu.cn)

摘要: 采用 3 套相似的小试 UASB 系统, 分别接种普通厌氧颗粒污泥、普通厌氧颗粒污泥与好氧活性污泥的混合污泥以及河底污泥, 以自配含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的废水为进水, 分别经过 225d、220d 和 250d 的启动运行, 均成功实现了厌氧氨氧化过程, 氨氮去除率都达到 80% 以上, 但在各反应器中由厌氧氨氧化过程所去除的氨氮与亚硝酸氮的比例有较大区别。

关键词: 厌氧氨氧化; 接种污泥; UASB 反应器; 河底污泥

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)增刊-0039-04

Start-up of Anaerobic Ammonia Oxidation Reactors Inoculated with Different Sludge

YANG Yang, ZUO Jian-e, SHEN Ping, GU Xia-sheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: yangyang97@mails.tsinghua.edu.cn)

Abstract: Seeded with normal anaerobic granular sludge, mixed sludge (normal anaerobic granular sludge and aerobic activate sludge), river sediments respectively, feeding with synthetic wastewater containing ammonia and nitrite, three similar lab-scale UASB systems were started up. After 225, 220 and 250d's operation respectively, anaerobic ammonia oxidation processes were obtained successfully in three reactors, the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiencies were all above 80%. The ratios of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removed to $\text{NO}_2^-\text{-N}$ removed through anaerobic ammonia oxidation process in three reactors were different.

Key words: anaerobic ammonia oxidation; seed sludge; UASB reactor; river sediments

厌氧氨氧化工艺是目前已知最简捷和最经济的生物脱氮途径^[1-3], 是指在厌氧或缺氧条件下, 厌氧氨氧化细菌以 NO_2^- 为电子受体, 将 NH_4^+ 直接氧化为 N_2 的过程^[1]。有研究表明, 厌氧氨氧化工艺具有较强的适应性: 温度在 6~43 之间, pH 值在 6.7~8.3 之间厌氧氨氧化污泥均表现出一定的活性, 在最适条件下, 最大比氨氧化速率可达 $55\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$ ^[4]。对厌氧氨氧化细菌的研究表明, 厌氧氨氧化细菌属于浮霉状菌 (*Planctomycete*), 具有世代周期长和外形不规则等特点, 目前已报道的厌氧氨氧化细菌有 *Candidatus Brocadia anammoxidans*、*Candidatus Kuenenia stuttgartiensis*、*Candidatus Scalindua sorokinii*、*Candidatus Scalindua wagneri*、和 *Candidatus Scalindua brodae* 等 5 种, 前 2 种细菌是在污水处理系统中发现的, 后 3 种是在黑海的缺氧水域中发现的^[5]。尽管对上述 5 种厌氧氨氧化细菌已经进行了详细深入的研究, 但目前人们对于厌氧氨氧化细菌在自然界中的分布情况仍不是很清楚, 因而利用普通接种污泥成功启动厌氧氨氧化反应器的研究并不多见。因此, 本研究利用 3 种不同来源的

普通污泥作为接种污泥, 对厌氧氨氧化反应器的启动运行进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试验装置及流程

采用如图 1 所示的试验装置和工艺流程共 3 套, 其中的 UASB 反应器由有机玻璃制成, 分别为 R1、R2 和 R3。R1 的总体积为 2.80L, 反应区体积为 1.72L, 沉淀区为 1.08L; R2 与 R3 相同, 总体积为 3.05L, 反应区体积为 1.60L, 沉淀区为 1.45L。利用水浴夹套中的循环热水将 3 个反应器的反应区温度维持在 30~35 之间。

1.2 接种污泥与试验用水

接种污泥分别为某处理啤酒废水的 UASB 反应器中的颗粒污泥、该颗粒污泥与某处理生活污水的 CASS 池中的活性污泥的混合泥以及清华大学河底泥, 接种后反应器中污泥浓度分别为 15.8、

基金项目: 国家“863”计划重大水专项课题 (2002AA601190)

作者简介: 杨洋 (1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废水厌氧生物处理技术。

* 通讯联系人, E-mail: jiane.zuo@tsinghua.edu.cn

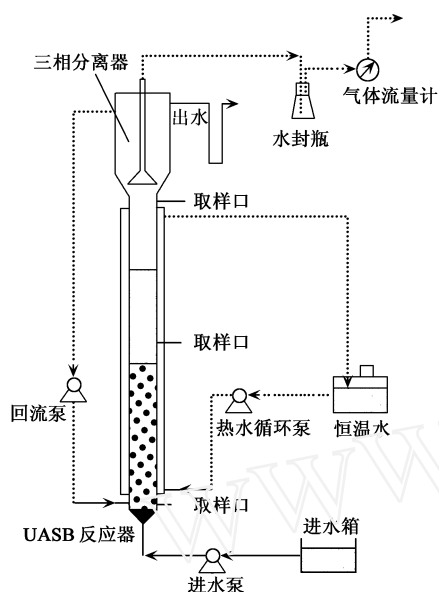


图1 试验装置及工艺流程示意图

Fig. 1 Experimental apparatus and process scheme chart

13.2 和 9.3 g/L, 污泥的 VSS/SS 分别为 0.73、0.72 和 0.26。

试验用水都为含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的自配水, 不同之处是 R1 的进水中添加了少量葡萄糖, 而 R2 和 R3 的进水中均未添加任何有机物。进水中还都加入了适量的 KH_2PO_4 和微量元素 (EDTA : 10 mg/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 4.4 mg/L、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 3.2 mg/L、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 10.2 mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 3.2 mg/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 11 mg/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 10 mg/L 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 2.2 mg/L)^[6]。

1.3 分析项目及测试方法

氨氮: 纳氏试剂比色法^[7];

亚硝酸盐: N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[7];

硝酸盐: DX-100 型离子色谱;

COD: TL-1A 型污水 COD 速测仪;

悬浮固体 (SS) 和挥发性悬浮固体 (VSS): 标准重量法^[7]。

2 结果与讨论

2.1 R1 反应器的启动运行

R1 反应器在运行的前 18d 内与普通厌氧反应器相似, 出水氨氮浓度略高于进水浓度, 但从第 25 天开始, 进水中的氨氮开始得到稳定去除^[8]。图 2 为 R1 反应器氨氮容积负荷稳定在 $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右时的氨氮去除情况。在此阶段, 进水中主要成分浓度为: 氨氮 120 ~ 150 mg/L, 亚硝酸氮 200 ~ 320

mg/L, 有机 COD 160 ~ 320 mg/L。

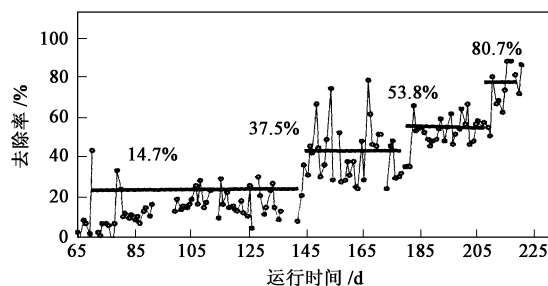


图2 R1 反应器的氨氮去除率

Fig. 2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency of R1 reactor

从图 2 可知, 氨氮容积负荷稳定在 $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, R1 的氨氮去除率逐渐增加: 第 65 ~ 145 天, 去除率一般小于 30%, 平均为 14.7%; 第 146 ~ 185 天, 氨氮去除率明显升高, 在 30% ~ 60% 之间有所波动, 平均为 37.5%; 第 186 ~ 215 天, 氨氮去除率进一步提高, 平均达 53.8%; 第 216 ~ 225 天, 氨氮去除率稳定在 80% 左右, 平均为 80.7%, 最高达到了 88.3%, 此时出水中的氨氮浓度仅为 30 mg/L 左右, 说明在 R1 中成功实现了厌氧氨氧化。

由于厌氧氨氧化过程首先是在一个反硝化流化床反应器中发现的^[1], 因此, 在 R1 的进水中加入了有机物 (葡萄糖), 以模拟反硝化反应器的运行。在第 216 ~ 225 天期间, R1 反应器进水中各主要成分平均浓度分别为, 氨氮 150 mg/L, 亚硝酸氮 320 mg/L, 有机 COD 160 mg/L, 亚硝酸氮和有机 COD 的去除率平均为 77.1% 和 91.8%。理论计算表明, 在反硝化过程中, 消耗 1 mg 有机 COD 可以将 0.58 mg $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化为氮气^[9]。据此计算, 将由反硝化反应所去除的亚硝酸氮扣除后, 发现, 由厌氧氨氧化反应所去除的氨氮与亚硝酸氮的比值平均约为 0.75, 该值与国外文献^[3]报道的比值接近。

R1 反应器在运行到第 100 天时, 接种污泥中的颗粒污泥已几乎全部解体, 在随后连续 100 多天的运行过程中也未发现新的颗粒污泥生成。

2.2 R2 反应器的启动运行

对厌氧氨氧化细菌的研究表明, 厌氧氨氧化细菌是一种自养细菌, 在其生长时无需有机碳源。因此, 在 R2 和 R3 反应器的启动运行过程中均直接采用无机配水, 即在进水中不加入有机物。R2 反应器的进水氨氮浓度约为 200 mg/L, 其氨氮容积负荷和去除率随运行时间的变化如图 3 所示。

从图 3 可知, 在启动阶段, R2 反应器的氨氮容

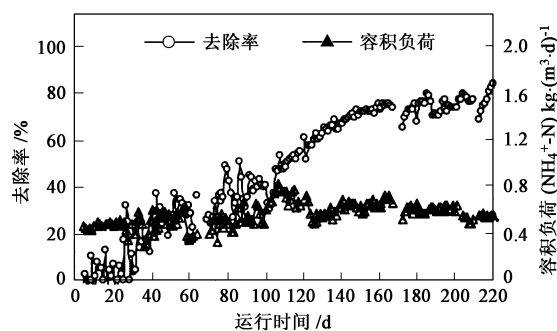


图3 R2反应器的氨氮容积负荷和去除率

Fig. 3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency and loading rate of R2 reactor

积负荷稳定在 $0.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右时,其氨氮去除率分阶段逐渐提高.在40d以前,R2反应器对氨氮的去除率处于较低水平,且波动较大;从第60天开始,则有明显提高;在第100~160天期间,氨氮去除率呈直线上升,从50%增加到75%;在第161~220天期间,氨氮去除率的提高较缓慢,逐渐稳定在了80%以上,这时可认为厌氧氨氧化反应器R2成功实现了启动.

R2反应器进水中氨氮与亚硝酸氮的比值采用了文献中^[1]提到的0.76,但在运行过程中对该比值进行了调整,从第100天起该比值调整为1.0.根据进水中氨氮和亚硝酸氮的浓度变化,计算得到R2反应器中去除的氨氮与亚硝酸氮的比值随运行时间的变化如图4所示.可知,在第70天之前R2反应器所去除的氨氮与亚硝酸氮的比值波动较大;在第70~90天期间,该比值呈直线上升,从第90天起,该比值基本稳定在1.15左右.这一比值与文献报道^[1]和R1反应器中的比值有较大差别,氨氮的消耗明显多于亚硝酸氮的消耗.

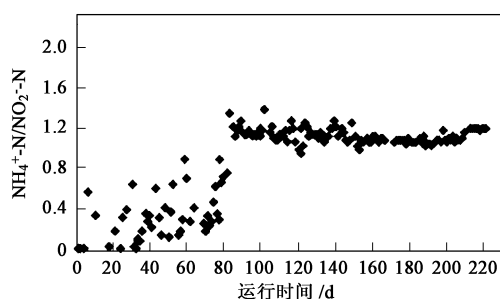


图4 R2反应器中所去除的氨氮与亚硝酸氮的比值

Fig. 4 Ratios of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removed to $\text{NO}_2^-\text{-N}$ removed in R2 reactor

R2反应器的接种污泥中有部分普通厌氧颗粒污泥,与R1反应器不同的是,R2反应器中的颗粒

污泥未随运行时间的延长而大量解体,但是其颜色发生了明显变化,由原来的深黑色逐渐转变为棕黄色;对这些棕黄色颗粒污泥进行活性测试,证实其确实具有相对较高的厌氧氨氧化活性,是一种具有厌氧氨氧化功能的颗粒污泥;对其进行扫描电镜观察还发现,颗粒污泥内部大部分细菌已经死亡,而颗粒表面却分布着一层外观相似的椭圆状细菌,其厚度约为 $2.6 \mu\text{m}$,这些细菌的外观特征与文献报道的厌氧氨氧化细菌相似.关于厌氧氨氧化颗粒污泥的有关研究内容将另文发表.

2.3 R3反应器的启动运行

R3反应器与R2相同,也直接采用无机配水作为进水.但其进水氨氮浓度较低,在第133天之前进水浓度为 120 mg/L ;在第134~250天期间为 220 mg/L .相应的,亚硝酸氮浓度与氨氮浓度的比例基本维持在1.0左右.

R3的氨氮容积负荷和去除率随运行时间的变化如图5所示.可知,R3反应器的氨氮容积负荷在第133d之前,基本稳定在 $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右;而在第134~250天期间,则增加到 $0.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$.与R1和R2不同,R3反应器在运行初期,就有较高的氨氮去除率,在第22天时氨氮去除率就达到了50%,这可能是由于R3反应器以河底污泥接种,河底污泥中含有较多的无机成分,其中某些无机成分对氨氮具有吸附作用,使得R3反应器在启动初期就获得了相对较高的氨氮去除率.但在随后150d即第23~172天期间,R3反应器的氨氮去除率没有明显提高,基本维持在50%左右;在第173~220天期间,氨氮去除率呈直线上升,从50%增加到75%;在第221~250天期间,氨氮去除率增长缓慢并稳定达到了80%,这样厌氧氨氧化反应器R3也成功完成了启动.

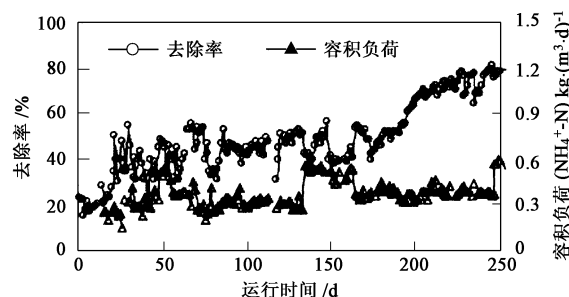


图5 R3反应器的氨氮容积负荷和去除率

Fig. 5 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency and loading rate of R3 reactor

同样也计算了R3反应器中所去除的氨氮与亚

硝酸氮的比值,结果如图 6 所示.可知,在第 50 天之前反应器所去除的氨氮与亚硝酸氮的比值从 0.2 迅速提高到 1.5;在第 51~160 天期间,该比值在 1.4 左右波动;在第 161~194 天期间,则基本稳定在 1.45;但在运行后期即第 195~250 天期间,该比值下降到 1.17,与 R2 反应器运行后期的 1.15 接近,同样明显高于文献报道的 0.76.

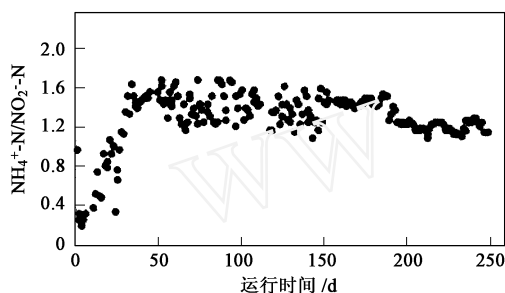


图 6 R3 反应器中所去除的氨氮与亚硝酸氮的比值

Fig. 6 Ratios of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removed to $\text{NO}_2^-\text{-N}$ removed in R3 reactor

2.4 讨论

R1、R2 和 R3 反应器中的污泥浓度大致相当,进水中的氨氮和亚硝酸氮的浓度也相差不多,但在 3 个反应器都成功启动后表现出来的由厌氧氨氧化反应所去除的氨氮与亚硝酸氮的比例却有较大差别.从启动方式来看 3 个反应器运行的最大差别就是在 R1 的进水中加入了有机物(葡萄糖),有机物是如何影响厌氧氨氧化反应中氨氮与亚硝酸氮比例的还有待进一步的研究.

本研究中采用了 3 种不同的接种污泥,反应器的运行条件大致相同,3 个反应器都在 200 多天的时候成功实现了厌氧氨氧化,氨氮去除率都达到了 80%.虽然目前人们对厌氧氨氧化细菌在自然界中的分布不是很清楚,但从本研究的结果来看,本文所选取的 3 种接种污泥中均含有一定量的厌氧氨氧化细菌,这说明,作为自然界中广泛分布的 *Planctomycete* 中的一个分支,厌氧氨氧化细菌在自然界中可能也分布较广.

3 结论

(1) 采用 3 套相似的小试 UASB 系统,分别接

种普通厌氧颗粒污泥、普通厌氧颗粒污泥与好氧活性污泥的混合污泥以及河底污泥,以自配含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的废水为进水,分别经过 225d、220d 和 250d 的启动运行,均成功实现了厌氧氨氧化过程,氨氮去除率达到 80%以上;

(2) R2 和 R3 反应器中所去除的氨氮与亚硝酸氮的比值分别为 1.15 和 1.17,与文献报道和 R1 反应器的 0.76 和 0.75 相比有较大差别,R2 和 R3 反应器中消耗的氨氮明显多于亚硝酸氮.

(3) R2 反应器中接种的普通厌氧颗粒污泥在 200 多天的连续运行期间逐渐转变为具有厌氧氨氧化活性的棕黄色颗粒污泥.

参考文献:

- [1] Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium oxidizing microorganisms [J]. *Microbiol. Biotechnol.*, 1996, **50**(5): 589~596.
- [2] Schmid M, Twachtmann 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 AA, de Bruijn, P, Robertson, LA, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1996, **142**(8): 2187~2196.
- [4] Thamdrup B, Dalsgaard T. Production of N_2 through Anaerobic Ammonium Oxidation Coupled to Nitrate Reduction in Marine Sediments [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2002, **68**(3): 1312~1318.
- [5] Kuypers MMM, Sliekers AO, Lavik G, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea [J]. *Nature*, 2003, **422**(6932): 608~611.
- [6] Linping K, Willy V. Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, **64**(11): 4500~4506.
- [7] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 3 版, 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [8] 左剑恶, 杨洋, 蒙爱红, 等. 厌氧氨氧化工艺在 UASB 反应器中的启动运行研究 [J]. *上海环境科学*, 2003, **22**(10): 1~5.
- [9] Rittmann BE, McCarty PL. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications* [M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.