

低基质厌氧氨氧化 SBBR 反应器启动研究

周安兴^{1,3}, 方芳¹, 杨吉祥², 季新¹, 陈猷鹏², 郭劲松^{1,2}

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 401122; 3. 贵安新区水务有限公司, 贵州贵阳 550025)

[摘要] 采用 SBBR 反应器, 接种普通污水厂剩余污泥, 以人工配制含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的低氨氮废水为进水, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 分别为 24.3~32.0 mg/L、31.9~37.5 mg/L, pH 为 7.60~7.75, 水温为 $(32\pm 1)^\circ\text{C}$, 考察低基质条件下厌氧氨氧化反应器启动及稳定运行特征。结果表明: 经 100 余天后, SBBR 厌氧氨氧化反应器成功启动。进水 TN 为 60.8~68.7 mg/L 时, 平均去除率为 88.3%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除率均达到 95% 以上。稳定运行期间, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除量和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量的质量浓度之比为 1:1.37:0.27, 出水 pH 略高于进水, 稳定在 7.95 左右。

[关键词] 厌氧氨氧化; 启动; SBBR; 低基质

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2015)01-0044-04

Start-up of anammox under low substrate condition by using a sequencing batch biofilm reactor (SBBR)

Zhou Anxing^{1,3}, Fang Fang¹, Yang Jixiang², Ji Xin¹, Chen Youpeng², Guo Jinsong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Division of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 401122, China; 3. Guian New District Water Co., Ltd., Guiyang 550025, China)

Abstract: The start-up and characteristics of stably running anaerobic ammonium oxidation (anammox) under low substrate conditions has been investigated, using SBBR and inoculated excess sludge from an ordinary sewage treatment plant, and artificially prepared low ammonia-nitrogen wastewater consisting of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ as influent, when the mass concentrations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ are 24.3~32.0 mg/L and 31.9~37.5 mg/L, respectively, pH 7.60~7.75 and temperature of the influent $(32\pm 1)^\circ\text{C}$. The results show that the SBBR can be started up successfully, after 100 days or more. And, when the mass concentration of influent TN is 60.8~68.7 mg/L, the average removing rate is 88.3%, and the removing rates of both $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ can reach 95% above. The mass concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removing rate, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ removing rate, and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ production quantity is 1:1.37:0.27. The effluent pH is stable, at about 7.95, which is a little higher than that of influent.

Key words: anaerobic ammonium oxidation (anammox); start-up; SBBR; low substrate

厌氧氨氧化 (anammox) 已被公认为高效低耗的生物脱氮工艺, 其基本原理是在厌氧条件下, 厌氧氨氧化菌以 NO_2^- 为电子受体, 以 NH_4^+ 为电子供体, 将 NH_4^+ 、 NO_2^- 转化为 N_2 的生物氧化过程^[1]。与传统的硝化反硝化脱氮过程相比, 具有耗氧量少、无需外加碳源、无需外加酸碱中和试剂, 污泥产量减少 90% 等优点。然而, 由于厌氧氨氧化菌世代周期长达 11 d^[2], 如何快速启动反应器, 成为厌氧氨氧化研究的重点内容之一^[3]。

厌氧氨氧化工艺主要用于处理高氨氮废水, 如

垃圾渗滤液、禽畜粪便消化液、制药废水^[4], 关于低氨氮废水厌氧氨氧化处理的研究还比较少。M.M. Kuypers 等^[5]在黑海表层至深层中发现了厌氧氨氧化菌, 表明某些厌氧氨氧化菌是在低氨氮环境下生存的, 因而厌氧氨氧化有可能在低氨氮条件下直接启动。

目前, 常见厌氧氨氧化反应器主要有 UASB、SBR、生物转盘、生物滤池、流化床等^[6]。序批式生物膜反应器 (SBBR) 能够克服微生物流失的问题, 且填料可为厌氧氨氧化菌提供良好的生长微环境^[7]。由

于厌氧氨氧化工艺尚未普及,在条件许可的情况下,厌氧氨氧化反应器启动接种的污泥宜为厌氧氨氧化污泥。但研究表明,接种好氧污泥、厌氧污泥、硝化污泥、反硝化污泥均可成功启动厌氧氨氧化反应器^[8],表明普通污泥也可以启动厌氧氨氧化。

为了在低氮氮浓度条件下快速启动厌氧氨氧化工艺,采用 SBBR 反应器,以污水厂剩余污泥为泥源,研究厌氧氨氧化快速启动过程中氮素的变化规律及稳定运行特征,为该工艺的工程化应用提供依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置

厌氧氨氧化 SBBR 反应器如图 1 所示。

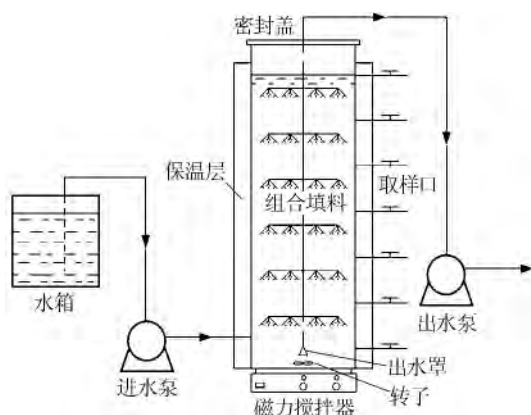


图 1 实验装置示意

实验装置由有机玻璃制成,高 70 cm,内径 15 cm,总体积 12.0 L,有效容积 9.0 L,内置软性组合填料。外部设恒温水浴层,保持 SBBR 反应器内部温度在 $(32 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。为了防止光照对厌氧氨氧化菌的抑制,外部用黑色塑料布包裹。人工配水由蠕动泵泵入反应器底部,采用间歇进水、间歇出水的方式运行,进水 0.5 h,搅拌反应 22 h,静置 1 h,排水 0.5 h,每个周期处理水量为 8.0 L。

1.2 接种污泥及模拟废水

接种污泥取自重庆市某污水处理厂的剩余污泥,MLSS 为 6 000 mg/L,pH 为 7.70,接种量为反应器有效体积的 50%。

实验用水采用人工模拟废水, NH_4^+-N 和 NO_2^--N 分别由 NH_4Cl 和 NaNO_2 提供,按质量浓度 1:1.32 配制,质量浓度分别为 24.3~32.0、31.9~37.5 mg/L。其他主要成分还包括 KH_2PO_4 30 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 496 mg/L, CaCl_2 136 mg/L, KHCO_3 500 mg/L。微量元素:EDTA 5 000 mg/L, FeSO_4 5 000 mg/L;微量元素

: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 430 mg/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 240 mg/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 990 mg/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 190 mg/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24 mg/L, H_3BO_3 14 mg/L。微量元素、的加入量各 1 mL/L。进水 COD 小于 50 mg/L,pH 在 7.60~7.75。

在反应器启动的前 35 d,未对进水中的溶解氧(DO)进行处理,之后发现进水 DO 达到 6~8 mg/L,故采用氮气对进水中的 DO 进行吹脱,使 DO 降至 (0.5 ± 0.2) mg/L。反应器启动初期接种污泥随着出水流出,由于第 1 周出水含有较多污泥,没有测试出水水质。2 周后在排水管上加上出水罩防止微生物流失。

1.3 分析测试项目和测试方法

水质指标采用废水分析方法测定^[9], NH_4^+-N 采用水杨酸-次氯酸钠分光光度法测定; NO_2^--N 采用 N -(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定; NO_3^--N 采用氨基磺酸紫外分光光度法测定;pH 采用 Five GoTM pH 计测定。

2 实验结果

2.1 厌氧氨氧化反应器的启动

厌氧氨氧化反应器从启动到稳定运行共历时 107 d,进出水各形态氮含量和 TN 去除率变化如图 2 所示。

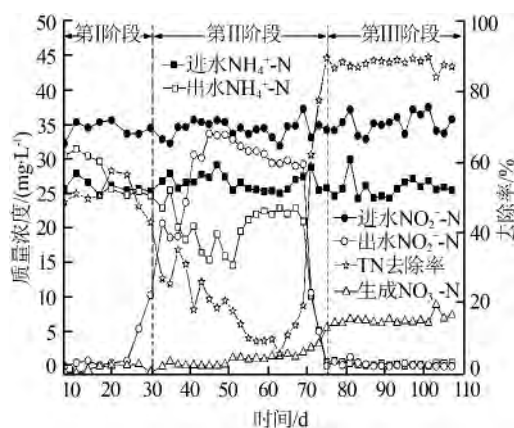


图 2 进出水各形态氮含量和 TN 去除率变化

由图 2 可见,根据脱氮性能将厌氧氨氧化反应器的启动分为 3 个阶段:第 I 阶段(1~30 d),第 II 阶段(31~75 d),第 III 阶段(76~107 d)。

第 I 阶段:在该阶段前 20 d 内,反应器出水 NH_4^+-N 没有降低,甚至出现出水 NH_4^+-N 高于进水的现象;而出水 NO_2^--N 基本在 0.1 mg/L 以下,去除率几乎达到 100%;出水 NO_3^--N 基本为 0。这主要是因为接种污泥来自普通城市污水厂,污泥中含有部分有机物,有机物厌氧水解释放出 NH_4^+-N ;同时反

反应器进水为模拟废水,不含有机化合物,部分菌群自溶死亡,分解产生 NH_4^+-N ,导致出水 NH_4^+-N 升高。而反硝化菌利用污泥中的有机物及死亡菌体作为碳源,将 NO_2^--N 反硝化为 N_2 ,使得 NO_2^--N 去除率较高。以上现象与接种普通污泥的厌氧氨氧化反应器启动所表现出的现象相似^[10]。随着接种污泥中有机氮与有机物的消耗殆尽,反应器内基质由有机/无机混合基质逐渐转变为无机基质,异养菌的生存空间减小,反硝化作用逐渐减弱,20 d 后,进出水 NH_4^+-N 浓度基本持平,平均去除率仅为 2.3%,标志着菌体自溶结束;出水 NO_2^--N 呈上升趋势,由 0.8 mg/L 升高至 10.3 mg/L,去除率由 98.6% 降到 70.0%,同时期出水中几乎无 NO_3^--N 生成,表明反硝化作用减弱。

在第 阶段, TN 的去除率呈下降趋势, 由第 20 天的 57.5% 下降至第 30 天的 42.8%; NO_2^--N 的去除量与 NH_4^+-N 去除量不成比例; 表明此阶段反应器内的主导反应为反硝化反应; 反应器内污泥由黑色逐渐向棕褐色转变。

第 阶段: 在此阶段初期(31~59 d), 出水 NH_4^+-N 波动大, 去除率为 $(25.2 \pm 18.4)\%$; 出水 NO_2^--N 逐渐上升, 由第 31 天的 18.7 mg/L 上升至第 45 天的 33.7 mg/L, 之后稳定在 32.1 mg/L 左右。出水 NH_4^+-N 的波动主要与反应器中的 DO 有关; 出水 NO_2^--N 上升, 并稳定在 32.1 mg/L 左右, 表明反硝化基本结束。第 60~68 天, 出水 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 比较稳定, 去除率分别为 12.6%、12.5%, 出水 NO_3^--N 为 1.1 mg/L; 且 NO_2^--N 、 NH_4^+-N 的去除量与 NO_3^--N 生成量的质量浓度呈现出一比例, 质量浓度比为 $1:(1.31 \pm 0.16):(0.35 \pm 0.21)$, 接近厌氧氨氧化反应的质量浓度特征理论值 1:1.32:0.26。第 69~75 天, NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的去除率迅速升高, NH_4^+-N 的去除率由 23.6% 升高至 97.5%, NO_2^--N 的去除率由 21.5% 升高至 99.7%; 出水 NO_3^--N 由 2.1 mg/L 升高到 5.6 mg/L; 且 NO_2^--N 、 NH_4^+-N 的平均去除量与 NO_3^--N 平均生成量的质量浓度比为 1:1.31:0.21。据文献报道^[11], 在厌氧氨氧化反应器中, 厌氧氨氧化细菌只有达到一定细胞浓度后才表现出厌氧氨氧化活性。反应器经过 68 d 的启动, 积累了一定的厌氧氨氧化菌, 再加上反应器内厌氧氨氧化基质浓度较低, 因此, 69~75 d 时, 厌氧氨氧化表现出活性, 且活性快速提升。

在第 阶段 TN 的去除率表现为先降低后升高, 由第 37 天的 35.0% 降至第 51 天的 9.2%, 再升

至第 75 天的 89.4%。在第 31~59 天, NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的去除量与 NO_3^--N 生成量的质量浓度之间不成比例; 第 60~75 天, NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的去除量与 NO_3^--N 生成量的质量浓度呈现出一比例。表明此阶段反应器内的主导反应由反硝化向厌氧氨氧化转变, 反应器内污泥由棕褐色逐渐变为黄色。

第 阶段: 反应器进入稳定期, 连续运行了 32 d, 脱氮性能稳定。TN 去除率为 84.6%~90.1%, 均值为 88.3%; 出水 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 的平均质量浓度分别为 0.38、0.29、6.75 mg/L, NH_4^+-N 、 NO_2^--N 去除率均达到 95% 以上。其中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 平均去除量与 NO_3^--N 平均生成量的质量浓度比为 1:1.37:0.27。污泥颜色由黄色转向浅红色。此时可认为在低浓度氨氮条件下成功启动厌氧氨氧化反应器, 厌氧氨氧化菌富集充分, 并具有较高的活性, 启动时间大幅度缩短, 这主要是因为 SBBR 填料为厌氧氨氧化菌提供了良好的生长微环境, 外层生物膜上的硝化菌、亚硝化菌消耗进水中的 DO, 对内层的厌氧氨氧化菌起到保护作用。

2.2 厌氧氨氧化稳定运行研究

在反应器稳定运行期间, TN 的去除率、pH 的变化、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 去除量与 NO_3^--N 生成量的质量浓度之比如图 3 所示。

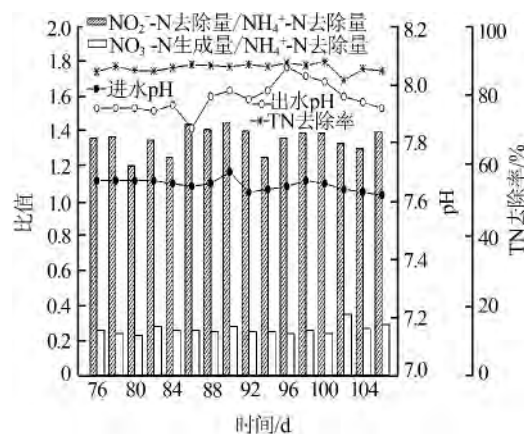


图 3 稳定运行期间 TN 去除率、pH 变化和 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 去除量及 NO_3^--N 生成量比值变化

由图 3 可见, 稳定期间, 反应器 TN 容积负荷为 60.8~68.7 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 均值为 62.8 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, TN 去除率基本稳定在 85% 以上, 平均去除率为 88.3%。 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的去除量和 NO_3^--N 生成量的质量浓度之间的比值为 $1:(1.20 \sim 1.45):(0.22 \sim 0.35)$, 均值为 1:1.37:0.27 与 M. Strous 等^[12]报道的 1:1.32:0.26 略有差异。这可能是因为反应器内基质浓度较低, 进水

含有少量的溶解氧,将 NO_2^- -N 氧化为 NO_3^- -N,而使得比例有所不同。同时接种污泥源、反应器的不同也会使所得比值不同。

反应器进水 pH 为 7.62~7.70,出水 pH 为 7.91~8.06,略高于进水。因为厌氧氨氧化菌是化能自养菌,在生物脱氮过程中,利用水中的 CO_2 作为其生长所需的无机碳源,导致 pH 升高。

稳定运行期间厌氧氨氧化反应器在典型周期内 pH 和含氮物质的浓度变化如图 4 所示。

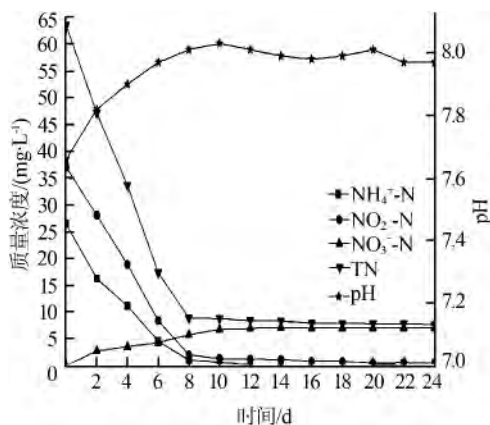


图 4 稳定期 SBBR 一个周期内 pH 和含氮物质的浓度变化

由图 4 可见,在运行周期的前 8 h 内,反应器内 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 快速去除,pH 由 7.66 升到 8.01;至 8 h 时, NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 分别降至 1.0、2.0 mg/L,总氮的去除率达到 86.0%;8 h 后, NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 的去除非常缓慢,这主要是受反应器内低基质的限制。反应进行到 12 h 后,系统内基质浓度已经降到检测限附近,TN、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 的去除率分别达到 86.7%、99.3%、96.7%;在随后的 12 h 内,反应器内 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 一直维持在很低浓度,TN 的质量浓度在 7.9 mg/L 左右,直至周期结束。根据厌氧氨氧化的脱氮性能,可以推测,SBBR 系统的周期运行时间可以缩短至 12 h,以提高氮的容积负荷,出水水质不会受到较大影响。

3 结论

以普通城市污水处理厂剩余污泥为泥源,采用 SBBR 反应器,在 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 质量浓度分别为 24.3~32.0、31.9~37.5 mg/L 的低基质下,经过 100 余天,成功启动厌氧氨氧化反应器。

在反应器稳定运行的 32 d 中,TN 容积负荷在 60.8~68.7 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$,均值为 62.8 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 。 NH_4^+ -N、

NO_2^- -N 的去除率达到 95% 以上,TN 平均去除率为 88.3%。 NH_4^+ -N 去除量、 NO_2^- -N 去除量和 NO_3^- -N 生成量的质量浓度之比为 1:(1.20~1.45):(0.22~0.35),均值为 1:1.37:0.27。出水 pH 高于进水,且稳定在 7.95 左右。通过对典型周期内氮素的监测,推测可以缩短 SBBR 系统的周期运行时间至 12 h 以提高氮的容积负荷。

参考文献

- [1] Tal Y, Watts J E M, Schreier H J. Anaerobic ammonium-oxidizing bacteria and related activity in baltimore inner harbor sediment [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(4): 1816-1821.
- [2] Byrne N, Strous M, Crepeau V, et al. Presence and activity of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria at deep-sea hydrothermal vents [J]. The ISME Journal, 2009, 3(1): 117-123.
- [3] Strous M, Pelletier E. Deciphering the evolution and metabolism of an ANAMMOX bacterium [J]. Journal of Bacteriology, 2008, 190(2): 708-717.
- [4] Liang Zhu, Liu Junxin. Landfill leachate treatment with a novel process: Anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) combined with soil infiltration system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 202-212.
- [5] Kuypers M M, Sliekers A O, Lavik G, et al. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea [J]. Nature, 2003, 422: 608-611.
- [6] Tang Chongjian, Zheng Ping, Wang Caihua. Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 1762-1768.
- [7] 于英翠, 高大文, 陶彧, 等. 利用序批式生物膜反应器启动厌氧氨氧化研究 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 843-849.
- [8] Nutchana C, Suwanchai N. Anammox enrichment from different conventional sludges [J]. Chemosphere, 2007, 66(11): 2225-2232.
- [9] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 1-10.
- [10] Suneethi S, Joseph K. ANAMMOX process start up and stabilization with an anaerobic seed in anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(19): 8860-8867.
- [11] Tsushima 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.
- [12] 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.

[作者简介] 周安兴(1989—), 硕士. E-mail: 1018127150@qq.com。
通讯联系人: 方芳. E-mail: fangfangcq@cqu.edu.cn。

[收稿日期] 2014-11-13(修改稿)