

解庆林, 李小霞, 李艳红, 等. 2009 基于 ASBR 反应器的厌氧氨氧化启动及特性研究[J]. 环境科学学报, 29 (4): 759– 763
Xie Q L, Li X X, Li Y H, *et al.* 2009. Start up of an anaerobic ammonium oxidation process in an anaerobic sequencing batch reactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29 (4): 759– 763

基于 ASBR 反应器的厌氧氨氧化启动及特性研究

解庆林^{1 2 *}, 李小霞³, 李艳红¹, 游少鸿¹, 潘小桃¹, 赵文玉¹

1 桂林工学院资源与环境工程系, 桂林 541004
2 贺州学院, 贺州 542800
3 桂林市规划设计研究院, 桂林 541004
收稿日期: 2008-06-18 修回日期: 2008-10-21 录用日期: 2009-02-16

摘要: 采用 ASBR 反应器, 接种消化污泥和厌氧颗粒污泥的混合污泥, 在温度 (35±1)℃、HRT 为 24 h、pH 为 7.3~8.5 的条件下经过 160 d 的培养, 获得了砖红色的厌氧氨氧化菌菌胶团. 试验结果表明: 进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度约为 180 mg·L⁻¹, 平均总氮容积负荷为 0.38 kg m⁻³ d⁻¹ 时, NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 的去除率平均为 93.2% 和 95.7%, TN 平均去除率为 86.9%. 厌氧氨氧化反应过程出水 pH 值高于进水, 稳定在 7.74 左右.
关键词: 序批式厌氧反应器 (ASBR); 厌氧氨氧化; 污泥; pH 值
文章编号: 0253-2468 (2009) 04-759-05 中图分类号: X703 文献标识码: A

Start up of an anaerobic ammonium oxidation process in an anaerobic sequencing batch reactor

XIE Qinglin^{1 2 *}, LIXiaoxia³, LIYanhong¹, YOU Shaohong¹, PAN Xiaotao¹, ZHAO Wenyu¹

1 Department of Resource and Environmental Engineering Guilin University Guilin 541004
2 Hezhou University, Hezhou 542800
3 Guilin Planning and Design Institute, Guilin 541004

Received 18 June 2008 received in revised form 21 October 2008 accepted 16 February 2009

Abstract Digested sludge and anaerobic granular sludgewere inoculated together in an Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR). The Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) bacteria were domesticated for 160 d with HRT of 24 h, pH of 7.3~8.5, temperature of (35±1)℃, and influent concentrations of NH₄⁺-N and NO₂⁻-N of 120 mg·L⁻¹. Experimental results indicate that the average removal rate of NO₂⁻-N, NH₄⁺-N and TN were 93.2%, 95.7% and 86.9%, respectively. The average volume load of the ASBR Anaerobic Ammonia Oxidation reactor was 0.38 kg m⁻³ d⁻¹. The effluent pH values from the ANAMMOX reaction process were higher than the influent and stabilized at about pH 7.74. High rates of anaerobic ammonia oxidation were observed for the small brick red granular sludge produced at the end of the start-up process.
Keywords Anaerobic Sequencing Batch Reactor; anaerobic ammonium oxidation; sludge traits; pH

1 引言 (Introduction)

目前, 脱除废水中的氨氮广泛采用传统硝化-反硝化技术, 当废水为高氨氮、低 C/N 比时, 能耗大 (硝化曝气) 且需要外加有机碳源进行反硝化和投加碱中和硝化过程产生的酸. 厌氧氨氧化 (Anaerobic Ammonium Oxidation, 简称 ANAMMOX)

是近年来发展起来的高效生物脱氮技术, 在厌氧条件下, 微生物直接以 NH₄⁺ 为电子供体, 以 NO₃⁻-N 或 NO₂⁻ 为电子受体, 将 NH₄⁺、NO₃⁻-N 或 NO₂⁻ 转变成 N₂ 的生物氧化过程, 与传统的硝化反硝化工艺相比, 它不需要外加有机碳源进行反硝化, 污泥产量少; 完全不需要氧气, 节省了大量的运行费用; 不需要酸碱中和剂, 避免了二次污染.

基金项目: 广西高校人才小高地建设环境工程创新团队资助计划项目 (No 桂教人 [2007] 71); 广西环境工程与保护评价重点实验室基金项目 (No 桂科能 0704K028); 广西教育厅科研项目 (No 桂教科 200708LX208); 广西自然科学基金项目 (桂科青 0640069)
Supported by the Program to Sponsor Teams for Innovation in the Construction of Talent Highlands in Guangxi Institutions of Higher Learning (No GuiJiaoRen [2007] 71), the Guangxi Key Laboratory Fund of Environmental Engineering and Protection (No GuKeNeng0704K028), the Education Department of Guangxi Project (No GuiJiaoKe200708LX208) and the Guangxi Science Foundation (No GK0640069)
作者简介: 解庆林 (1963—), 男, 教授 (博士), E-mail xieqinglin@gliite.edu.cn * 通讯作者 (责任作者)
Biography: XIE Qinglin (1963—), male professor (Ph.D.), E-mail xieqinglin@gliite.edu.cn * Corresponding author
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

国内外学者对厌氧氨氧化反应器接种污泥问题均进行了大量研究,国外一般接种含厌氧氨氧化菌的污泥并在反应器内进行富集培养厌氧氨氧化菌;国内已有采用厌氧颗粒污泥和好氧污泥混合接种的方法启动 ANAMMOX 反应器和采用好氧硝化颗粒污泥成功地启动 ANAMMOX 反应器的报道. 本试验的创新是在 ASBR 反应器 (ASBR Anaerobic Sequencing Batch Reactor) 中接种消化污泥和厌氧颗粒污泥的混合污泥培养出了厌氧氨氧化菌,并研究厌氧氨氧化菌培养过程中各态氮、pH 值及污泥浓度的变化规律和特点,以期开发出一种用消化污泥和厌氧颗粒污泥的混合污泥培养 ANAMMOX 菌的新途径,探索基于 ASBR 反应器培养厌氧氨氧化菌的可行性.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 接种污泥与废水

接种消化污泥和厌氧颗粒污泥的混合污泥,消化污泥取自桂林市第四污水处理厂的消化池,泥水界面清楚,上清液比较清;厌氧颗粒污泥取自桂林漓泉啤酒厂污水处理站,颗粒污泥粒径 2~5mm.

试验废水采用人工配水,有基本元素、微量元素和含 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的废水组成,其中基本元素由 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$, $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$, $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 配制而成, NH_4Cl 和 NaNO_2 按需投加.

微量元素溶液有两种: ① Fe-EDTA 溶液是在 1L 溶液中加入 5 000g EDTA-Na 和 5 000g 的 FeSO_4 ; 每升原水中投加此溶液 2mL; ② 微量元素: 在 1L 溶液中加入 15 000g EDTA, 0 430g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0 240g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0 990g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0 250g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0 220g $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0 190g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0 014g H_3BO_3 , 0 050g $\text{NaVO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 每升原水中投加此溶液 1mL; ③ $m(\text{NH}_4^+) : m(\text{NO}_2^-) = 1:1$

2.2 试验装置及测试方法

序批式厌氧氨氧化反应器 (ASBR) 由有机玻璃制成, 总体积 8 0L, 有效体积 6 5L, 在反应器壁的垂直方向设置一排间距为 4cm 的取样口, 用以取样和排水; 底部设有排泥管.

NH_4^+-N 用纳氏试剂分光光度法测定; NO_2^--N 用 $\text{N}-(1\text{-萘基})\text{-乙二胺}$ 分光光度法测定; NO_3^--N 用紫外分光光度法测定; pH 用便携式 pH 测定仪测定.

2.3 试验方法

在 ASBR 反应器中接种 2.0L 的消化污泥和

2.5L 厌氧颗粒污泥 (全部为颗粒污泥), 4.5L 混合污泥 MLSS 为 $109.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, MLVSS $64.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, MLVSS/MLSS 为 0.59 采用间歇式进水, 水力停留时间为 24h 整个培养过程中反应器置于 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中, pH 为 7.3~8.5 采用黑布遮光和氮气曝气, 以达到无光无氧条件. 启动时进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的浓度均为 $220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.

3 结果 (Results)

3.1 厌氧氨氧化污泥培养

ASBR 反应器自 2007-03-10 日开始启动, 历时 160d 结束了厌氧氨氧化菌的培养, 进出水 NH_4^+-N , NO_2^--N 和 TN 的浓度变化情况见图 1.

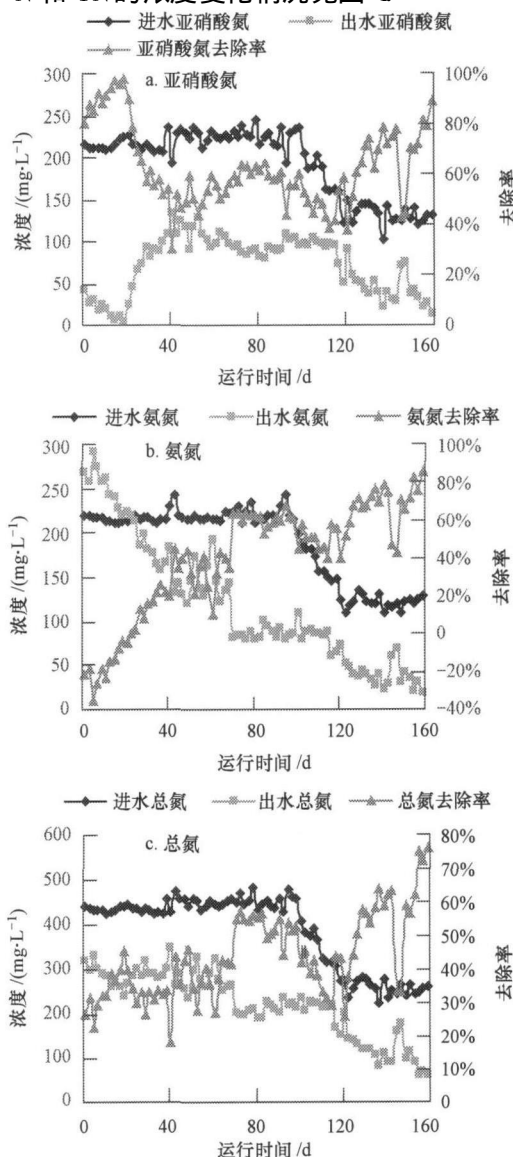


图 1 培养期进出水氮变化及去除率

Fig. 1 Concentration and removal rate of nitrogen in the domesticated training phase (a nitrite nitrogen, b ammonia nitrogen, c total nitrogen)

ASBR 反应器启动分为三个阶段。

1) 启动前期 (1~64d). 启动前期为污泥适应与转化期. 污泥接种后, 开始进水培养 ANAMMOX 菌. 起始进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度都为 $220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总氮容积负荷约为 $0.43 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. 由图 1 可以看出, 反应器启动前 20d, 出水 NO_2^--N 浓度降低到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 去除率达到了 90%, 此后出水 NO_2^--N 浓度开始缓慢升高; 相反出水 NH_4^+-N 浓度高于进水浓度达到 $297.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这主要是因为接种的混合污泥中存在大量的异养菌, 而进水中不含有机物. 因此, 接种后污泥中的异养反硝化菌首先利用污泥中的有机物和 NO_2^--N 进行反硝化, 随后异养反硝化菌以其他细菌及自身作为有机碳源, 继续进行反硝化, 死亡的菌体释放出 NH_4^+-N , 从而导致反应器出水 NO_2^--N 的浓度降低, NH_4^+-N 浓度升高. 第 29d 开始 NH_4^+-N 浓度低于进水 NH_4^+-N 浓度, 这标志着厌氧氨氧化反应器中已形成无机的自养营养环境. 培养到第 64d 时, 出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度分别为 $146.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $110.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此期间出水氨氮浓度很不稳定.

2) 负荷调整期 (65~120d). 启动中期从第 65d 到第 97d 此期间反应器工作性能改善, 进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度分别维持 $220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的浓度都稳定在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, NH_4^+-N 和 NO_2^--N 去除率稳定在 52.3% 左右, 而且两者以 1:1 的比例去除, 这是厌氧氨氧化的重要特征, 说明反应器内已经形成了厌氧氨氧化反应. 但在一个月时间里 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率都没有升高, 可能由于进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度太高. 因此, 从第 98d 开始, 逐渐降低进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的浓度至 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, NH_4^+-N 和 NO_2^--N 两者的去除率逐渐提高. 培养到 120d 时, 反应器出水 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 TN 浓度分别为 $28.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $25.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $69.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别为 75.1%、79.1% 和 72.1%, 说明反应器中的厌氧氨氧化已经成为主导反应, 且用这种混合污泥能够快速培养出厌氧氨氧化微生物.

3) 稳定运行期 (121~160d). 从第 121d 到 160d 反应器进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度逐渐降低, 厌氧氨氧化菌培养到 160d 时, 反应器出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度分别为 $14.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 11.3

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别为 83.4% 和 90.1%, 总无机氮的去除率为 78.6%. 厌氧氨氧化反应器的培养阶段结束.

3.2 厌氧氨氧化反应器负荷提高

完成厌氧氨氧化污泥的培养后, 为了进一步提高厌氧氨氧化反应器的负荷, 考察反应器的抗负荷冲击能力, 在其它条件不变的条件下, 从第 161d 起, 把进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度提高, 并每两天对反应器出水水质监测 1 次, 试验结果见图 2

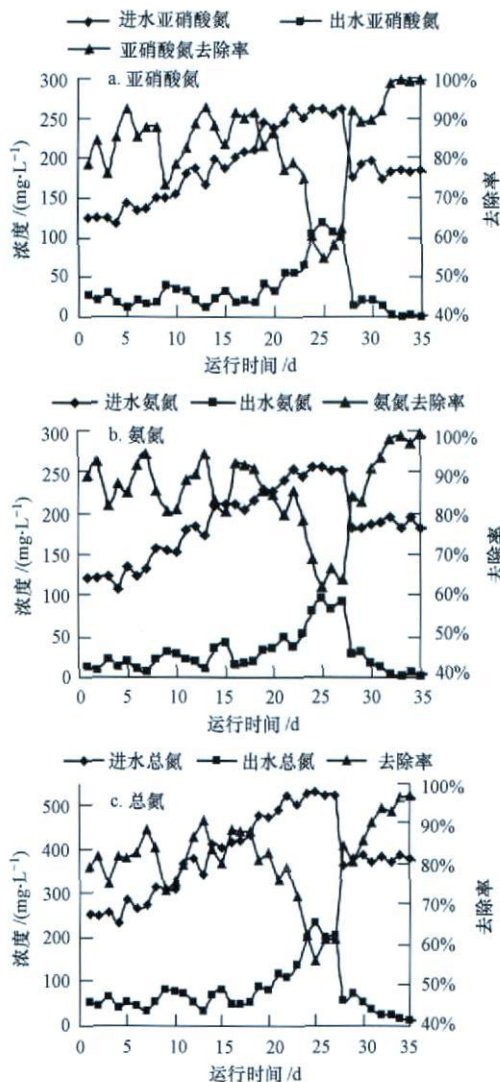


图 2 负荷提高期进出水氮变化及去除率

Fig 2 Concentration and removal rate of total nitrogen in the load increase phase (a nitrite nitrogen, b ammonia, c total nitrogen)

从图 2 可知, 从负荷提高的第 1~10d 进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度从 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的浓度略有波动, 但很快就恢复正常, 去除率仍然比较高, 为

86.1%和85.9%。第11~18d提高进水氨氮和亚硝酸氮的浓度到 200mg L^{-1} 时,出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率仍维持在90.7%和91.4%;但在第19~28d继续提高 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度为 250mg L^{-1} 时,反应器出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度突然升高到 91.4mg L^{-1} 和 98.1mg L^{-1} ,去除率降低至63.7%和62.3%,出水水质恶化,说明进水负荷已经超出了ASBR反应器中厌氧氨氧化菌所承受的范围。随后将进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的降低至 180mg L^{-1} 左右时,二者的去除率均逐渐回升;第28~34d维持进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的浓度为 180mg L^{-1} 左右, NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率稳定在平均为93.2%和95.7%,总氮去除率稳定在89.6%左右。

3.3 pH值的变化

厌氧氨氧化反应器培养期和负荷提高期进出水pH的变化如图3所示。由图3可知,厌氧氨氧化的培养过程中,反应器启动初期出水pH高于进水很多,是由于接种的污泥为厌氧污泥,在反应器内发生反硝化过程导致出水pH值升高;在负荷调整期、稳定运行期和负荷提高期出水pH平均为7.74,略高于进水pH值。

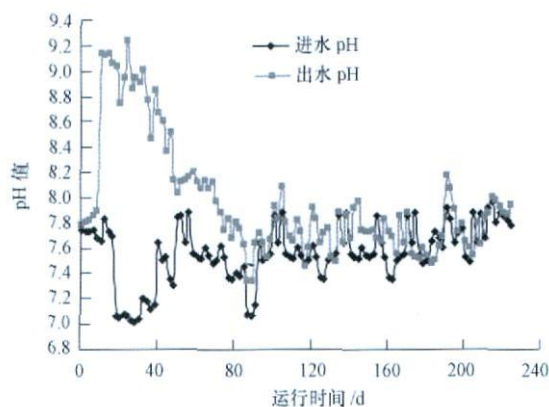


图3 厌氧氨氧化反应器进出水pH值的变化

Fig. 3 Variation of pH in the ANAMMOX reactors

3.4 污泥 (Sludge)

在厌氧氨氧化污泥的培养过程中,接种污泥为黑褐色,刚开始培养时反应器出水浑浊,有大量的污泥流失,一个月后,有少量的颗粒污泥和絮状污泥上浮,下沉污泥颜色基本没变,颗粒污泥的粒径逐渐变小,此时污泥的SS为 10.53g L^{-1} ,VSS为 8.27g L^{-1} ,VSS/SS为0.78。显微镜下微生物照片为图4中的(a);运行到68d时,污泥SS为 9.71g L^{-1} ,VSS为 7.86g L^{-1} ,VSS/SS为0.81,由于反应器的连续搅拌,接种的颗粒污泥全部变为絮状污

泥,没有上浮污泥,污泥由原来的棕色变为较暗的黄褐色。显微镜下微生物照片为图4中的(b),主要以杆状菌为优势菌;第120d时,污泥SS为 9.46g L^{-1} ,VSS为 7.93g L^{-1} ,VSS/SS为0.84。由图4中(c)微生物照片可以看出有少量的红色细菌出现;第160d时,污泥SS为 9.54g L^{-1} ,VSS为 8.12g L^{-1} ,VSS/SS为0.58,由图4中(d)微生物照片可以看出有大量的红色细菌生成,且有菌胶团形成,粒径约为 $75\mu\text{m}$,表明厌氧氨氧化菌在反应器中已经成为优势菌。

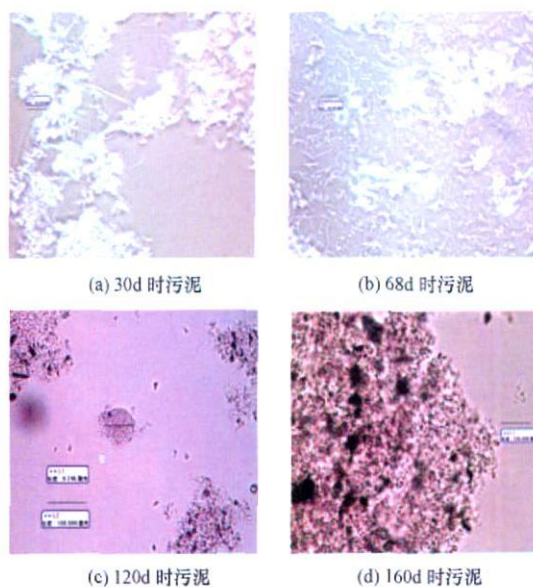


图4 厌氧氨氧化污泥

Fig. 4 ANAMMOX sludge

4 结论 (Conclusions)

1) 采用ASBR反应器,接种消化污泥和厌氧颗粒污泥的混合污泥培养厌氧氨氧化菌,经过160d的培养,获得了呈砖红色的菌胶团。此时,出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度分别为 14.9mg L^{-1} 和 11.3mg L^{-1} ,去除率分别为83.4%和90.1%,总无机氮的去除率为78.6%。

2) 负荷提高期进水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 浓度都从 120mg L^{-1} 提高到 180mg L^{-1} ,出水 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率平均为93.2%和95.7%,总氮为89.6%左右,厌氧氨氧化反应过程,出水pH平均为7.74。

参考文献 (References):

Bipin K P, Futaba K, Yuko S *et al*. 2007. Presence and activity of

- anammox and denitrification process in low ammonium-fed bioreactors [J]. *Bioresour Technol*, 98: 2201—2206
- 陈旭良, 郑平, 金仁村, 等. 2007 味精废水厌氧氨氧化生物脱氮的研究 [J]. *环境科学学报*, 27(5): 747—752
- Chen X L, Zheng P, Jin R C, *et al*. 2007. Biological nitrogen removal from monosodium glutamate-containing industrial wastewater with the Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 27(5): 747—752 (in Chinese)
- Dosta J, Fernandez I, Vazquez-Padin J R, *et al*. 2008. Short- and long-term effects of temperature on the Anammox process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 688—693
- 葛林燕, 黄勇, 袁怡. 2008 厌氧氨氧化反应器的启动运行分析 [J]. *环境污染与防治*, 30(5): 83—86
- Ge L Y, Huang Y, Yuan Y. 2008. Literature review of start-up and performance of ANAMMOX bioreactors [J]. *Environmental Pollution & Control*, 30(5): 83—86 (in Chinese)
- 吕永涛, 董凌霄, 叶向德, 等. 2007 厌氧氨氧化在生物转盘系统中的实现 [J]. *环境科学学报*, 27(5): 753—757
- L Y T, Dong L X, Ye X D, *et al*. 2007. Realization of ANAMMOX in rotating biological contactor [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 27(5): 753—757 (in Chinese)
- 秦玉洁, 周少奇, 朱明石. 2008 厌氧氨氧化反应器微生物生态的研究 [J]. *环境科学*, 29(6): 1638—1643
- Qin Y J, Zhou S Q, Zhu M S. Micro ecology of the Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor [J]. *Environmental Science*, 29(6): 1638—1643 (in Chinese)
- Tsushima I, Ogasawara Y, Kandaichi T, *et al*. 2007. Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors [J]. *Water Research*, 41: 1623—1634
- Van der Star W R L, Abma W R, Blommestein D, *et al*. 2007. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam [J]. *Water Research*, 41(18): 4149—4163
- 赵宗胜, 赵云霞, 陈智均, 等. 2007 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*, 1(2): 39—42
- Zhao Z S, Zhao Y X, Chen Z J, *et al*. 2007. The culture of anaerobic ammonia oxidation biomass seeded by two kinds of sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 1(2): 39—42 (in Chinese)