

基质质量浓度对不同载体 UAFB-Anammox 反应器脱氮性能的影响

高大文¹, 袁青^{1,2}, 黄晓丽¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090;

2. 浙江博世华环保科技有限公司, 杭州 310015)

摘要: 为了研究厌氧氨氧化膜生物反应器运行的稳定性, 利用3个分别以组合填料、聚氨酯泡绵和立体弹性纤维作为填料的上流式固定床(up-flow anaerobic fixed bed, UAFB)生物膜反应器, 以人工配水为研究对象, 考察了进水基质($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$)质量浓度对不同生物载体反应器脱氮效能及挂膜效果的影响. 结果表明: 与聚氨酯泡绵和立体弹性纤维相比, 添加组合填料的反应器耐基质质量浓度冲击能力最强. 随着基质质量浓度的增加, 其对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除率先降低后上升的趋势. 当基质质量浓度均达226 mg/L时, 两者的去除率分别为76.37%和77.53%, 氮去除负荷为 $1.32 \text{ kg}\cdot\text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$. 含聚氨酯泡绵填料的反应器在最大基质质量浓度下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率仅为44.90%和41.41%. 添加立体弹性纤维填料的反应器的脱氮稳定性介于前两者之间. 组合填料具有较高的比表面积和较好的亲水性, 易于微生物附着生长且不易脱落; 而聚氨酯泡绵填料比表面积及表面粗糙度均低于组合填料, 且微生物截留能力较低, 导致其受到冲击后生物膜易脱落, 故其耐基质质量浓度冲击能力最差; 立体弹性纤维表面粗糙度高利于微生物附着, 但亲水性差且对微生物亲和性低, 易发生膜损失.

关键词: 厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, Anammox); 基质质量浓度; 上流式固定床(up-flow anaerobic fixed bed, UAFB); 生物载体

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2015)10-1493-08

doi: 10.11936/bjtxb2015040026

Effect of Substrate Concentration on UAFB-Anammox Reactors With Different Carriers

GAO Da-wen¹, YUAN Qing^{1,2}, HUANG Xiao-li¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Zhejiang Bestwa Envi Tech Co. Ltd., Hangzhou 310015, China)

Abstract: To study the stability of anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bioreactor, three up-flow anaerobic fixed bed (UAFB) bioreactors with different carriers (combined carrier, polyurethane foam carrier and elastic fiber carrier) were set-up with artificial water. The effects of substrate concentration on nitrogen removal and biofilm formation were investigated. Results show that with the polyurethane foam and elastic fiber, the reactor with combined carrier has more stable performance and stronger ability in resistance of high substrate concentration. With the increase of the substrate concentration, the removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ of the reactor with combined carrier shows an upward trend after the first

收稿日期: 2015-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21177033); 黑龙江省自然科学基金资助项目(ZD201412)

作者简介: 高大文(1967—), 男, 教授, 主要从事污水生物处理、环境生物技术及区域环境化学方面的研究, E-mail: gaodw@hit.edu.cn

drop. When the substrate concentration reaches 226 mg/L, the NH_4^+ -N and NO_2^- -N removal rates are 76.37% and 77.53%, respectively, and nitrogen removal loading rate is $1.32 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. The nitrogen removal rate of the reactor with polyurethane foam carrier is impacted by the substrate concentration significantly. The NH_4^+ -N and NO_2^- -N removal rates are only 44.90% and 41.41% at the maximum substrate concentration. The performance of the reactor with elastic fiber carrier is between the former two. Combined carrier had large surface area and high hydrophilic, which makes it easy for the microbe to grow and connect biofilm closely. The ability in resistance of high substrate concentration is the worst, which attributes to lower surface area, roughness and the low microbial interception capacity. Elastic fiber carrier has a high surface roughness which is beneficial for microbe to grow, however the hydrophilicity is low and the biofilm is easy to wash off.

Key words: anaerobic ammonium oxidation (Anammox); substrate concentration; up-flow anaerobic fixed bed (UAFB); carriers

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, Anammox)是指在厌氧或缺氧条件下,一类微生物以亚硝酸盐(NO_2^-)为电子受体氧化铵盐(NH_4^+),生成氮气及少量的硝酸盐的过程^[1-3]. 基于此过程研究的 Anammox 工艺是目前已知最为经济的生物脱氮途径之一^[4-7],近年来备受关注. 然而,厌氧氨氧化菌属于浮霉菌门,生长缓慢且对环境因素敏感,这限制了其进一步的推广应用. 氨氮(NH_4^+ -N)与亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)作为 Anammox 菌的关键生长基质,在其富集培养及工艺运行过程中起着至关重要的作用,然而当两者质量浓度达到一定值时,会对 Anammox 过程产生抑制作用^[8-11]. 在实际废水处理过程中,进水水质的波动会影响 Anammox 反应器的运行效能,甚至导致反应器的失稳. 在 Anammox 工艺应用过程中,常利用具有生物载体(填料)的固定生物膜反应器,这类反应器能有效截留微生物,在反应器稳定运行等方面具有较好的表现^[12-16]. 然而,不同填料对 Anammox 反应器运行效果的影响不同^[17-18],特别是对进水水质波动的抗冲击能力目前还不明确,因此,考察基质质量浓度对不同填料 Anammox 固定生物膜反应器脱氮效能的影响,对厌氧氨氧化工艺的实际应用具有重要意义.

本研究以填充组合填料、聚氨酯泡沫填料、立体弹性纤维填料 3 种不同载体的上流式固定床(up-flow anaerobic fixed bed, UAFB)生物膜反应器为研究对象,在实验室人工配水的情况下分别进行基质质量浓度(NH_4^+ -N、 NO_2^- -N)冲击试验,比较 3 个反应器的在不同的基质质量浓度条件下的脱氮性能及 Anammox 效能,对比分析基质质量浓度对 3 种不同生物载体的 UAFB 反应器稳定性的影响.

1 材料与方法

1.1 实验装置

试验采用 3 套结构与尺寸完全相同的 UAFB 反应器作为 Anammox 反应器,反应器结构见图 1. 此 UAFB 反应器主体结构采用透明有机玻璃制成,高 37 cm,高与内径之比(H/R)为 5.28,外径 9 cm,有效容积 1.38 L,反应区 1L,反应器外包加热装置,由温控仪控制反应器内温度,利用遮光布避光. 反应器壁设 3 个取样口,间隔 6.5 cm. 实验室模拟废水由蠕动泵从底部进入反应器,从沉淀区上部流出,整个反应系统连续运行.

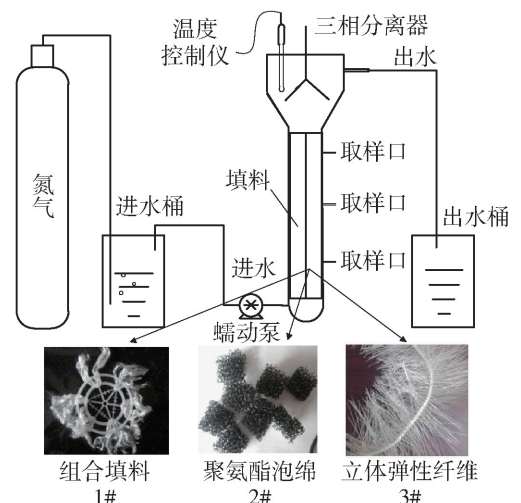


图 1 UAFB 反应器反应器系统

Fig. 1 System of up-flow anaerobic biofilm reactor

1.2 生物填料

综合考虑厌氧氨氧化菌特性、填料性质及其环境特性等影响微生物挂膜性能的因素,选择 3 种填

料进行实验,分别为组合填料(软性与半软性填料组合)、聚氨酯泡绵(聚乙烯球固定)及立体弹性纤维,各填料性质如表 1 所示,反应器中 3 种不同填料填充比均为 70%。

组合填料特点是不堵塞,不结团,比表面积大,单个片状,串状填充于 1#反应器中。聚氨酯泡绵是多孔性弹性体,因分子结构中具有亲水性而具备强烈的吸水能力,用聚乙烯球将泡绵立方体固定于 2#反应器中。立体弹性填料丝条立体均匀辐射排列在 3#反应器中,该填料在有效区域内能立体全方位均匀舒展满布,能在运行过程中获得较大的比表面积。

表 1 填料性质^[19]

Table 1 Characteristics of the carriers

填料	规格/ mm × mm	材质	比表面积/ (m ² ·m ⁻³)	持水量/g
1#	120 × 50	醛化纤维	360	0.76
2#	10 × 10	聚氨酯		20.84
3#	120 × 70	弹性纤维	300	1.17

1.3 运行条件

反应器启动过程中,控制反应器内温度为(35 ± 0.5)℃,进水 pH 为 8.0 ± 0.5,DO 的质量浓度小于 0.8 mg/L,NH₄⁺-N 的质量浓度为 50 ~ 70 mg/L,NO₂⁻-N 的质量浓度为 50 ~ 70 mg/L。启动成功待反应器高效、稳定运行一段时间后开始做稳定性冲击实验,组合填料(1#)、聚氨酯泡绵填料(2#)、立体弹性纤维填料(3#)基质质量浓度冲击实验在分别在反应器稳定运行的第 302 ~ 332 天、第 320 ~ 350 天、第 289 ~ 318 天进行,实验过程中,进水基质质量浓度增加由人工配水完成,通过每 3 d 增加 28 mg/L 总氮质量浓度来增加进水负荷,其中 NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 的质量浓度各增加 14 mg/L,连续增加 9 次。进水基质质量浓度由 100 mg/L 升到 226 mg/L。如表 2 所示。

1.4 实验废水

人工模拟废水的主要成分^[19-20]如下:NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 的质量浓度通过实验室人工配水增加,KHCO₃的质量浓度为 1 000 mg/L,KH₂PO₄的质量浓度为 50 mg/L,MgSO₄·7H₂O 的质量浓度为 200 mg/L,CaCl₂·2H₂O 的质量浓度为 151 mg/L,微量元素的体积分数为 0.313 mL/L^[19],维生素的体积分数为 0.25 mL/L^[19]。

表 2 运行条件

Table 2 Operating conditions

参数	控制范围
温度/℃	35 ± 0.5
进水 pH	8.0 ± 0.5
ρ(DO)/(mg·L ⁻¹)	≤ 0.8
进水流量/(L·d ⁻¹)	3.6
HRT/h	6.67
ρ(NO ₂ ⁻ -N)/(mg·L ⁻¹)	100 ~ 226
ρ(NH ₄ ⁺ -N)/(mg·L ⁻¹)	100 ~ 226

1.5 分析项目及方法

NH₄⁺-N 用纳氏试剂分光光度法测定;NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法进行测定;NO₃⁻-N 采用麝香草酚分光光度法进行测定;pH 和 DO 用德国 WTW (pH/Oxi 340i) 手提式多参数测试仪进行测定。

1.6 扫描电镜

在基质质量浓度冲击试验前后在反应器中部取挂膜的 3 种生物载体,修剪为方便操作的小段,先经过戊二醛固定、乙醇梯度脱水及乙酸异戊酯置换等操作。然后,再通过临界点干燥、离子溅射喷金处理后,使用扫描电镜(Hitachi S-4300 型,日本)对样品进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同填料 UAFB-Anammox 反应器脱氮效能

3 个 UAFB-Anammox 反应器基质质量浓度冲击试验分别运行了 31、31、30 d,反应器运行过程中进、出水 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 质量浓度及其去除率的变化如图 2、3 所示。

2.1.1 组合填料(1#)反应器

1#反应器的进水 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 的质量浓度均为 100 mg/L 时,两者的平均去除率分别为 95.67%、88.66%,氮去除负荷为 0.65 kg·N/(m³·d)。当进水 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 的质量浓度均增加到 114 mg/L 时(见图 2),两者的去除率分别下降到 61.93% 和 70.30%。同时,总氮去除率由 92.00% 降到 65.92%,氮去除负荷为 0.56 kg·N/(m³·d)(见图 3)。随着基质中 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 质量浓度的继续增加,NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 的去除率逐渐降低。作为 Anammox 过程的基质,NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 超过一定质量浓度会对其产生抑制作用,同时 NO₂⁻-N 的毒

性强于 $\text{NH}_4^+-\text{N}^{[21]}$. 故出现随着基质质量浓度的升高, Anammox 菌活性降低进而导致反应器氮去除负荷能力下降^[22-23], 且 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 去除率比 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率低的现象. 当基质中 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的质量浓度均增加到 184 mg/L 时(见图 2), 去除率达最低, 仅为 51.47% 和 40.35%, 此时反应器氮去除负荷为 $0.60 \text{ kg}\cdot\text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ (见图 3). 随着基质质量浓度的继续升高, 出水中 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的质量浓度不升反降, 去除率有升高的趋势. 当基质质量浓度达到 226 mg/L 时(见图 2), $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的去除率分别为 76.37%、77.53%, 氮去除负荷为 $1.32 \text{ kg}\cdot\text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ (见图 3). 此时, 添加有组合填料的 Anammox 反应器已逐渐适应基质负荷冲击. 主要原因是组合填料的比表面积较大, 因此微生物在醛化纤维上的分布较为均匀. 由于该组合填料的亲水性较好, 有利于微生物的附着与生长, 因此可以获得较高的生物量. 同时, 由微生物形成的生物膜能够与醛化纤维紧密结合, 不易脱落. 这使反应器获得了

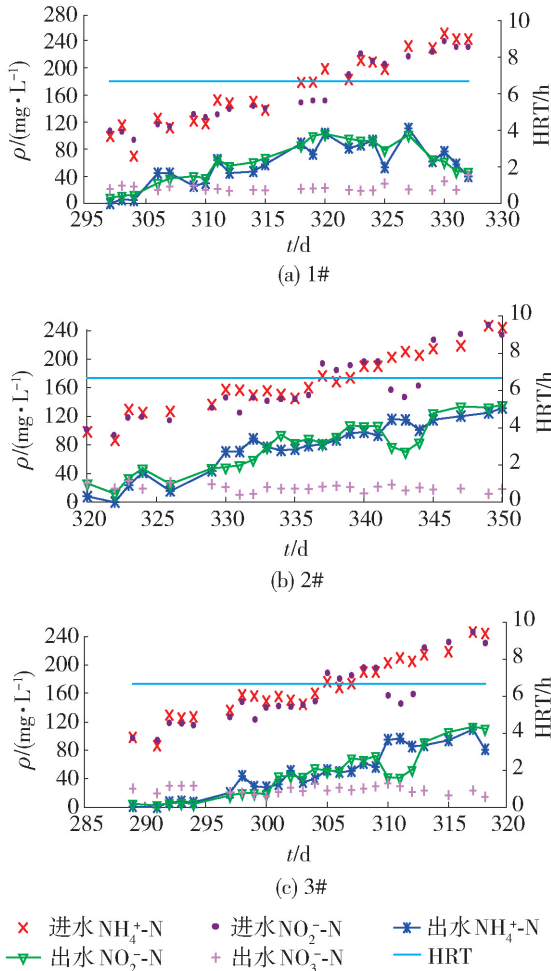


图2 不同基质质量浓度下氮素质量浓度的变化
Fig.2 Variation of nitrogen concentration in influent and effluent

较好的微生物截留能力^[19], 故负荷冲击膜损失较小(见图 4(a)). 这些因素均可在一定程度上缓解基质质量浓度升高对 Anammox 系统的冲击作用, 使反应器保持稳定性.

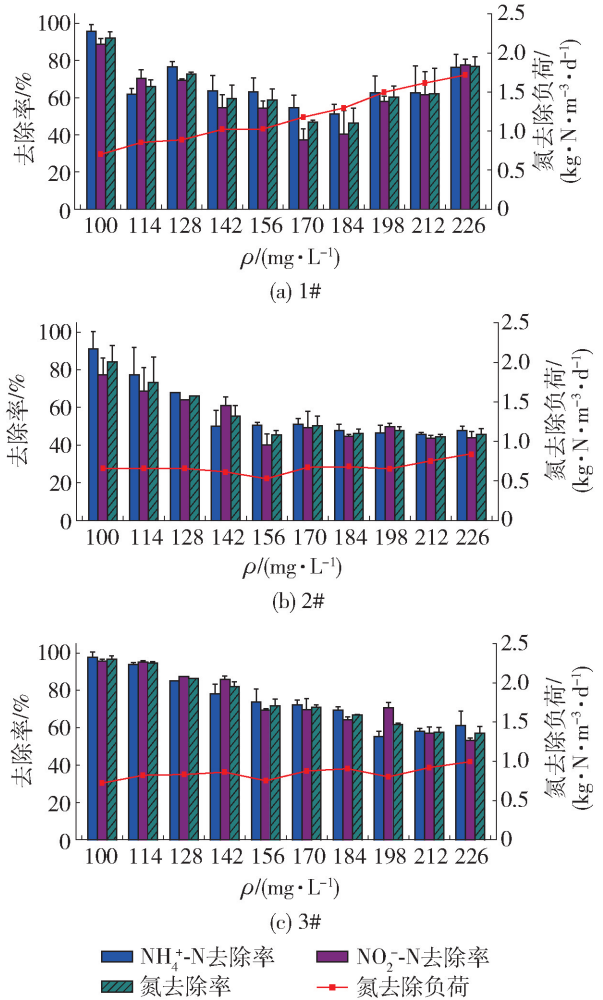
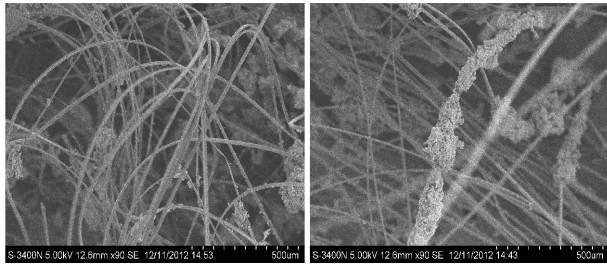


图3 不同进水基质质量浓度下氮素的去除情况
Fig.3 Variation of nitrogen removal rate

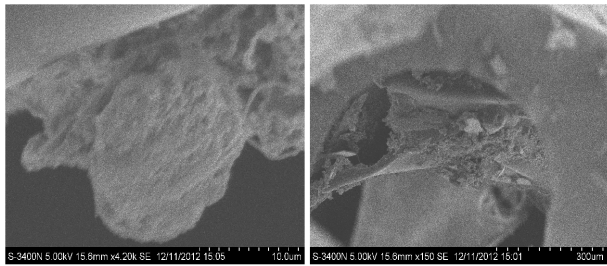
2.1.2 聚氨酯海绵填料(2#)反应器

填充聚氨酯海绵填料的 UAFB-Anammox 反应器(2#)在进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的质量浓度均为 100 mg/L 时(见图 2), 两者的平均去除率分别为 91.21% 和 77.27%, 氮去除负荷为 $0.62 \text{ kg}\cdot\text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$. 提高两者进水质量浓度到 114 mg/L 时(见图 2), $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 去除率降低明显, $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 去除率降幅相对较小, 氮去除负荷为 $0.63 \text{ kg}\cdot\text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ (见图 3). 继续增加进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的质量浓度, 两者去除率同步下降. 当基质的质量浓度增加到 226 mg/L 时(见图 2), $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 平均去除率达最低, 分别为 44.90% 和 41.41%, 氮去除负荷为 $0.52 \text{ kg}\cdot\text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ (见图 3), 均低于 1# 反应器.

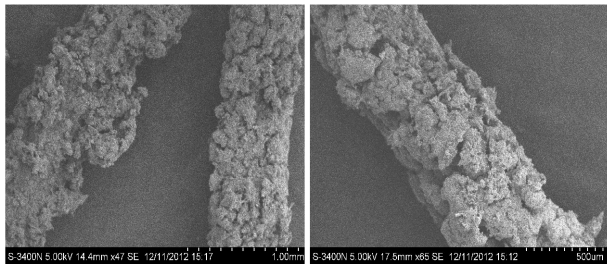
聚氨酯泡沫填料表面光滑,比表面积及载体表面粗糙度均低于组合填料,菌体不易附着生长,导致生物量较低;且菌体与载体表面结合不紧密,且分布不均匀(见图4(b)),当系统受到负荷冲击时,受到抑制或死亡的菌体容易脱落.此时,反应器内的Anammox菌除受到基质质量浓度的抑制外,生物量也有所降低,进一步影响了反应器的稳定性.



(a) 组合填料



(b) 聚氨酯泡沫



(c) 立体弹性纤维填料

图4 填料实验前后挂膜效果对比

Fig. 4 Comparison of the biofilm before and after the experiment

2.1.3 立体弹性纤维填料(3#)反应器

填充立体弹性纤维填料的UAFB-Anammox反应器(3#)在 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N进水质量浓度均为100 mg/L时(见图2),平均去除率分别为97.82%和95.66%,氮去除负荷为 $0.72 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 基质内 NH_4^+ -N与 NO_2^- -N的质量浓度对3#反应器内Anammox菌活性的影响较明显,特别是当 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的质量浓度大于184 mg/L时^[24-25]. 持续增加基质质量浓度至184 mg/L(见图2),出水 NH_4^+ -N及 NO_2^- -N的平均去除率分别为69.44%、64.25%,氮去除负荷为 $0.90 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ (见图

3). 进一步提高进水基质质量浓度到226 mg/L时(见图2), NH_4^+ -N与 NO_2^- -N的平均去除率分别为61.10%和53.18%. 3#反应器最终氮去除负荷为 $1.00 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,比1#组合填料反应器低 $0.30 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ (见图3),且明显高于2#反应器. 基质质量浓度对3#反应器稳定性的影响比1#反应器显著,但小于2#反应器. 立体弹性纤维填料表面有凹陷的坑槽,表面粗糙度高,相对于聚氨酯泡沫填料Anammox菌能有效吸附在立体弹性纤维填料表面生长(见图4(c)). 然而,立体弹性纤维填料比表面积低于组合填料,且亲水性较低,故当反应器受到冲击时,膜损失介于组合填料和聚氨酯泡沫填料之间,其耐基质质量浓度冲击能力低于组合填料但高于聚氨酯泡沫填料.

2.2 反应器Anammox效能

1#反应器稳定运行时, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比、 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比分别为 1.01 ± 0.19 、 0.21 ± 0.03 ,接近理论比值^[26]. 随着基质质量浓度的增加, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比呈先下降后上升的趋势,最终稳定在 $0.80 \sim 1.10$ (见图5(a)). NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比无明显变化,基本均接近或低于理论比值. 当进水基质质量浓度均为170 mg/L时, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比、 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比分别为 0.58 ± 0.07 、 0.21 ± 0.03 (见图5(a)). 此时,反应器内Anammox菌活性降低甚至死亡,并从填料表面脱落. 继续增加基质去除量与浓度至198 mg/L, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比和 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比呈现上升的趋势,逐渐接近理论去除比值,分别为 0.96 ± 0.08 、 0.18 ± 0.03 . 可见,组合填料使厌氧氨氧化反应器耐基质质量浓度冲击能力较强.

在填充有聚氨酯泡沫填料的2#反应器内,当基质质量浓度升高至142 mg/L时, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比和 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比接近氮略低于理论值(见图5(b)). 由于系统中无可避免地存在一定氨氧化细菌,使氨氮消耗量增加,进而导致 NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比的降低. 当进水 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的质量浓度逐渐升高, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比和 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比无明显规律且波动较大,表明反

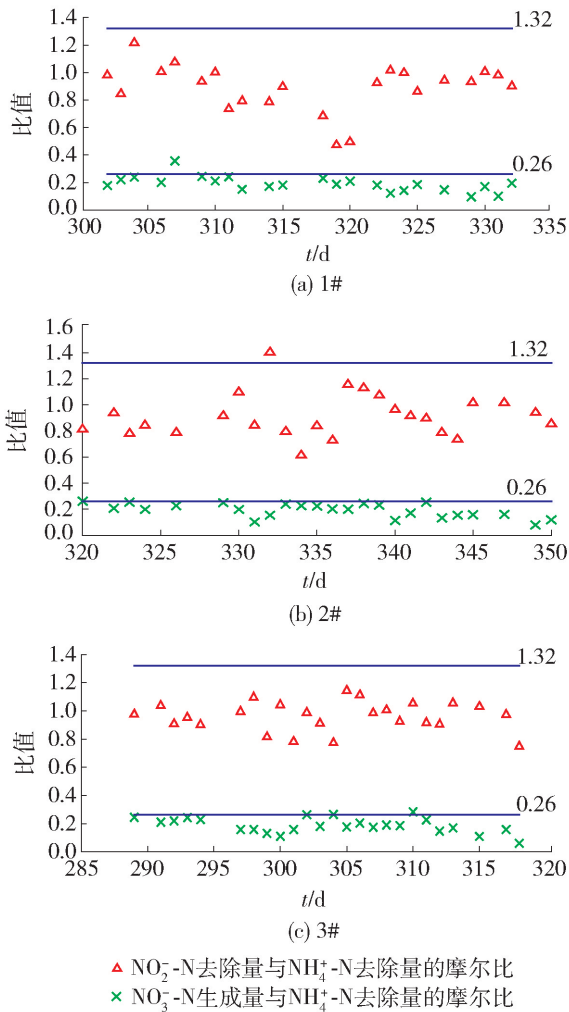


图5 系统内 NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比、 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比的变化

Fig. 5 Relationship of removed ammonium, removed nitrite and produced nitrate in reactors

反应器的稳定性较差(见图5(b)).当 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的质量浓度均为184 mg/L时, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比和 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比分别为 0.98 ± 0.08 和 0.17 ± 0.06 .基质质量浓度均增加至226 mg/L时,反应器内Anammox效能显著降低, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比和 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比分别为 0.90 ± 0.06 和 0.10 ± 0.03 (见图5(b)).聚氨酯泡沫填料表面光滑,粗糙度小,Anammox菌难以附着,虽然具有多孔的性质,但相对于Anammox菌来说孔径太大无法实现有效的富集培养^[19,27],故此系统不稳定.

添加立体弹性纤维填料的3#反应器当进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N的质量浓度均为100 mg/L时, NO_2^- -

N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比、 NO_3^- -N生成量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比分别为 0.97 ± 0.07 、 0.22 ± 0.02 (见图5(c)).随着进水基质质量浓度的升高(100~156 mg/L),2个比值的波动较大, NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比总体维持在0.70~1.20,表明系统的不稳定性.基质质量浓度继续增加(170~212 mg/L), NO_2^- -N去除量与 NH_4^+ -N去除量的摩尔比逐渐稳定在0.90~1.10(见图5(c)),表明3#反应器也可在一定程度上适应基质质量浓度冲击.这是由于立体弹性纤维填料的表面粗糙度高,Anammox菌易附着,挂膜致密坚实(见图4(c)),因此当系统受到基质质量浓度冲击时,生物膜不易脱落.

3 结论

1) 与聚氨酯泡沫和立体弹性纤维相比,组合填料稳定性最好,耐基质质量浓度冲击能力最强.随着基质质量浓度的增加, NH_4^+ -N及 NO_2^- -N的去除率呈先降低后上升的趋势,当基质质量浓度均达226 mg/L时,两者的去除率分别为76.37%和77.53%,氮去除负荷为 $1.32 \text{ kg} \cdot \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$.

2) 基质质量浓度对含聚氨酯泡沫生物载体的Anammox系统中脱氮活性抑制作用明显,当 NH_4^+ -N及 NO_2^- -N的质量浓度均达226 mg/L时,两者的去除率分别为44.90%和41.41%,主要归因于该填料比表面积小、挂膜生物量小且受到冲击后易脱落的特点.

3) 立体弹性纤维填料反应器的氮去除负荷能力介于组合填料和聚氨酯泡沫填料之间.随着基质质量浓度的增加, NH_4^+ -N及 NO_2^- -N的去除率逐渐降低,最大基质质量浓度条件下, NH_4^+ -N及 NO_2^- -N的去除率分别为61.10%和53.18%.

参考文献:

- [1] STROUS M, KUENEN J G, JETTEN M S. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(7): 3248-3250.
- [2] VILLAVERDE S. Recent developments on biological nutrient removal processes for wastewater treatment [J]. Reviews in Environmental Science & Bio/Technology, 2004, 3(2): 171-183.
- [3] FUX C, BOEHLER M, HUBER P, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation

- (Anammox) in a pilot plant [J]. *Journal of Biotechnology*, 2002, 99: 295-306.
- [4] CHAMCHOI N, NITISORAVUT S, SCHMIDT J E. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (9): 3331-3336.
- [5] JETTEN M S, WAGNER M, FUERST J, et al. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001, 12: 283-288.
- [6] 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: 147-169.
- [7] 郝晓地, 仇付国, VAN DER STAR W R L, 等. ANAMMOX 技术工程化的全球现状及展望[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(18): 15-19.
- HAO Xiao-di, QIU Fu-guo, VAN DER STAR W R L, et al. Global situation of developing ANAMMOX technology towards engineering application [J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(18): 15-19. (in Chinese)
- [8] STROUS M, HEIJNEN J, KUENEN J, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, 50(5): 589-596.
- [9] VANHULLE S W H, VANDEWEYER H J P, MEESCHAERT B D, et al. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 1-20.
- [10] JETTEN M S, STROUS M, PAS-SCHOOEN K T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 22(5): 421-437.
- [11] MOSQUERA-CPRRAL A, DAPENA-MORA A, FERNANDEZ I, et al. Evaluation of activity and inhibition effects on ANAMMOX process by batch tests based on the nitrogen gas production[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 40: 859-865.
- [12] 唐崇俭, 郑平, 陈小光. 厌氧氨氧化工艺的基质抑制及其恢复策略[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2010, 18(4): 561-570.
- TANG Chong-jian, ZHENG Ping, CHEN Xiao-guang. Substrate inhibition and recovery strategies for ANAMMOX process [J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2010, 18(4): 561-570. (in Chinese)
- [13] 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.
- YU Ying-cui, GAO Da-wen, TAO Yu, et al. Start-up of Anammox in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(5): 843-849. (in Chinese)
- [14] LI Jie, XIONG Bi-yong, ZHANG Shu-de, et al. Anaerobic ammonium oxidation for advanced municipal wastewater treatment: is it feasible? [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(6): 1022-1024.
- [15] FUJII T, SUGINO H, ROUSE J D, et al. Characterization of the microbial community in a anaerobic ammonium-oxidizing biofilm cultured on a nonwoven biomass carrier[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002, 94(5): 412-418.
- [16] FURUKAWA K, ROUSE J D, YOSHIDA N, et al. Mass cultivation of anaerobic ammonium-oxidizing sludge using a nonwoven biomass carrier [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2003, 36(10): 1163-1169.
- [17] 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.
- [18] FERNANDEZ I, VAZQUEZ-PADIN J R, MOSQUERA-CPRRAL A, et al. Biofilm and granular systems to improve ANAMMOX biomass retention[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 42(3): 308-313.
- [19] 袁青, 黄晓丽, 高大文. 不同填料 UAFB-ANAMMOX 反应器的脱氮效能[J]. *环境科学研究*, 2014, 27 (3): 301-308.
- YUAN Qing, HUANG Xiao-li, GAO Da-wen. Comparison of nitrogen removal in UAFB-ANAMMOX reactors with different carriers [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(3): 301-308. (in Chinese)
- [20] 彭厦, 高大文, 黄晓丽. 金属离子对 ANAMMOX 反应器效能的影响[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(21): 30-33.
- PENG Sha, GAO Da-wen, HUANG Xiao-li. Impact of metal ions on performance of ANAMMOX reactor [J]. *China Water & Wastewater*, 2012, 28(21): 30-33. (in Chinese)
- [21] LIU S T, YANG F L, ZHENG G, et al. Application of anaerobic ammonium oxidizing consortium to achieve completely autotrophic ammonium and sulfate removal [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (15): 6817-6825.
- [22] 郑平, 胡宝兰, 徐向阳, 等. ANAMMOX 电子受体的研究[J]. *应用与环境生物学报*, 1998, 4(1): 74-76.
- ZHENG Ping, HU Bao-lan, XU Xiang-yang, et al. Study

- on electron acceptor of mixed microbial culture for anaerobic ammonia oxidation [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 1998, 4(1): 74-76. (in Chinese)
- [23] 孙艳波, 周少奇, 李伙生, 等. ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器启动及有机负荷对其运行性能的影响[J]. *化工学报*, 2009, 60(10): 2596-2602. SUN Yan-bo, ZHOU Shao-qi, LI Huo-sheng, et al. Start-up of ANAMMOX-denitrification reactor and effect of organic loading on its performance of synergistic interaction[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(10): 2596-2602. (in Chinese)
- [24] 金仁村. 自养型生物脱氮反应器性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学环境与资源学院, 2007. JIN Ren-cun. Study on the performance of autotrophic nitrogen removal reactors [D]. Hangzhou: College of Environmental and Resources, Zhejiang University, 2007. (in Chinese)
- [25] 郑平, 胡宝兰. 厌氧氨氧化菌混培物生长及代谢动力学研究[J]. *生物工程学报*, 2001, 17(2): 193-198. ZHENG Ping, HU Bao-lan. Kinetics of anaerobic ammonia oxidation [J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2001, 17(2): 193-198. (in Chinese)
- [26] NI Shou-qing, LEE Po-heng, FESSEHAIE A, et al. Enrichment and biofilm formation of ANAMMOX bacteria in a non-woven membrane reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6): 1792-1799.
- [27] WANG S D, WANG D I C. Pore dimension effects in the cell loading of a porous carrier [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1989, 33(7): 915-917.
- (责任编辑 吕小红)

电控学院在碳纳米材料合成及其应用方面取得重要研究进展

(来源:北京工业大学信息门户网站 发布时间:2014-07-07)

北京工业大学电控学院在金属碳化物纳米材料合成及其在电催化应用研究方面取得重要进展,2015年6月30日电控学院在读博士生范修军以第一作者身份在国际纳米材料领域权威期刊 *ACS Nano* (IF:12.881)上发表题为“M₃C (M: Fe, Co, Ni) Nanocrystals Encased in Graphene Nanoribbons: An Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions”的最新研究成果,这是范修军同学在 *ACS Nano* 以第一作者发表的第3篇学术论文,标志着北京工业大学在碳纳米材料研究方面取得的又一重要研究成果。

电分解水制氢 (hydrogen evolution reaction, HER) 是大规模获取氢能源的最主要的途径。对于析氢反应,贵金属元素 (例如 Pt) 具有优异的电化学析氢催化活性,其析氢起始电位低,但其价格昂贵,难以大规模应用。铁族碳化物属于金属间填充化合物,由碳原子填入单质铁晶格间隙中形成,倾向于形成可在一定范围内变动组成的非计量间隙化合物。由于其独特的物理、化学及结构性能,铁族碳化物材料已经广泛应用与光学、电子学及磁学及生物医学等领域。但是,由于其较高的熔点,采用传统方法难以获得纯相、高结晶质量的纳米晶体。范修军同学在国际上首次采用热丝 CVD (HF-CVD) 法在较低温度制备出纯相、高结晶度的铁族碳化物纳米晶体,并由此获得铁族碳化物-石墨烯纳米带 (M₃C-GNRs) 复合材料。该复合材料具有接近于 Pt 的 HER 和氧还原 (oxygen reduction reaction, ORR) 催化活性,优于 Pt 的催化稳定性,为非铂电催化剂材料的研发提供了重要的学术思路和技术途径。