

海绵作填料在上流式厌氧固定床反应器中厌氧氨氧化

吕 鑑¹, 张 莉¹, Kenji Furukawa², 梁小田^{1,3}

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124; 2 Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan; 3 北京市市政工程设计研究总院, 北京 100082)

摘 要: 为了研究以海绵作填料进行厌氧氨氧化反应的可行性,在某上流式厌氧固定床反应器中利用人工配制高 $\text{NH}_4\text{-N}$ 水进行了实验研究. 结果表明,利用人工配制废水作为实验用水,在水力停留时间为 3.1 h, 容积负荷为 $3.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,总氮的去除率可达到 75%. 稳态运行时,反应器内部呈碱性, $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除量、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 去除量与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的生成量之间的比值为 1:1.21:0.19. 以海绵作填料,与其他填料(新型丙烯酸纤维、聚乙烯醇凝胶)相比,所需启动时间短,操作简便,并能在较短的水力停留时间内高效地处理高浓度的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 废水.

关键词: 厌氧氨氧化; 脱氮; 亚硝氮; 硝氮; 总氮

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2009)12-1670-05

近年来,国内外学者对污水生物脱氮工程中暴露出的问题和现象进行了大量研究,力求缩短氮素的转化过程,并提出了一些突破传统理论的新认识^[1-3],厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation,简称 ANAMMOX)脱氮技术便是其中的一种. ANAMMOX 菌生长极其缓慢,倍增时间长达 11 d ^[4-8],进行 ANAMMOX 过程的反应器须能高效滞留 ANAMMOX 菌,因此寻找高效、经济的填料进行 ANAMMOX 实验具有重大意义. 作者利用海绵作填料对人工配制高氮废水进行 ANAMMOX 实验,并对 ANAMMOX 系统的操作性能以及填料对 ANAMMOX 菌的滞留能力进行研究.

1 材料与方 法

1.1 实验装置

实验过程中以上流式圆柱腔体作为 ANAMMOX 反应器(见图 1). 此上流式厌氧固定床反应器主体结构采用透明有机玻璃制成,以便观察反应区内载体流化情况和产气等反应情况. 反应器高 37 cm, 高与内径之比(H/R)为 4.7, 外径 10.5 cm, 有效容积 2.6 L, 取样口分别距底部 2.1、8.4、16.8、25.2、33.6 cm. 反应器外包裹绝缘加热带以同时起到调温和避光作用. 模拟废水由蠕动泵送入反应器, 整个反应系统为连续运行. 实验所用 PE 海绵粒径为 1.06 mm, 厚度为 10 mm, 各单面的面积为 960 cm^2 , 填充量为 37%, 密度为 $0.995 \text{ g}/\text{cm}^3$. 实验种泥取自古川研究室另一 50 L 以无纺布作为填料的上流式固定床反应器中培养的 ANAMMOX 颗粒污泥, 起始种泥量 10.4 g.

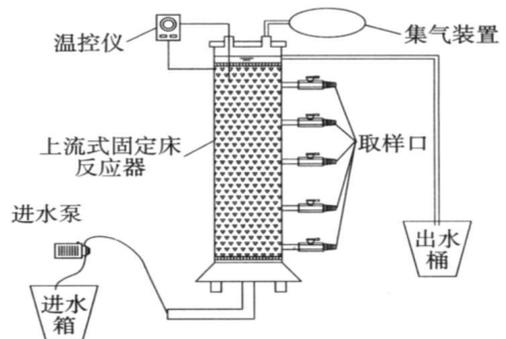


图 1 上流式 ANAMMOX 实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of up-flow ANAMMOX column reactor

1.2 实验用水

本实验采用人工配制高氮废水作为实验用水, 人工废水采用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_2 等(质量浓度为 30 ~ 230 mg/L)混合作为实验用水中氨氮与亚硝氮源, 此外废水中还包含 KHCO_3 (35 ~ 45 mg/L)、 KH_2PO_4 (14 ~ 18 mg/L)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9 ~ 11 mg/L)、 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9 ~ 11 mg/L)。

1.3 操作条件、分析项目及方法

对于 ANAMMOX 反应, 最佳的 pH 为 8, 最佳的温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ ^[9]。本实验在无光、厌氧、 $32\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为 7 ~ 8 的条件下进行。光照对于氨氮的去除效果具有副作用(约 30% ~ 50% 的削减), 因此利用黑色乙烯基薄塑料围布覆盖以创造避光环境。配好的进水用 N_2 吹脱以驱除水中的溶解氧(DO), 进水中的 DO 质量浓度维持在 $1.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。 NH_4^+ 采用靛酚反应(indophenol reaction with α -pheniphenole)法测定^[10], NO_2^- 采用分光光度法测定, NO_3^- 采用紫外分光(ultraviolet spectrophotometric screening)法测定。实验所用的蠕动泵、pH 仪、DO 测定仪、自动温控仪型号分别为 ROLLER PUMP RP-2000、METTLER TOLEDO 320 PH Meter、HORIBA、pH/DO meter D-55、TOHO ELECTRONIC CO. LTD TP-673。

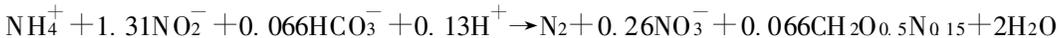
实验运行 120 d, 在不同反应条件下, 均在一定的时间间隔内(24 h 左右)取样, 并对 pH、碱度以及温度进行测定, 三氮实验每 2 d 分析 1 次。为增加 ANAMMOX 菌的数量, 以 2 ~ 3 d 总氮(TN)去除率连续超过 76% 为判据, 采用缩短水力停留时间(HRT)和增加进水浓度的方法逐步提高进水的 TN 负荷。

在实际应用中, 对于大型的污水处理厂, 基质浓度以及流速的波动现象时有发生, 因此不同的生物反应器对基质浓度以及流速突变的稳定性研究是十分必要的。本实验还进行了抗负荷冲击实验, 并以 TN、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除率作为衡量反应器性能的指标。

2 结果与讨论

2.1 反应器的启动

本实验条件下, 采用上流式厌氧固定床反应器在氮负荷(NLR)为 $0.1\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ (TN 质量浓度为 60 mg/L; HRT 为 12 h)的条件下 2 个月内成功实现了 ANAMMOX 反应器的启动。启动前期, $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除率波动较大; 启动后期, 出水各项指标以及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除率均趋于稳定。氨和亚硝酸盐以一定比例被同时转化是 ANAMMOX 的本质特征, 因此 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除及两者的去除量之比可作为 ANAMMOX 反应状况的主要判据。启动阶段后期, $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除量之比为 1 : 1.29, 此值与 ANAMMOX 反应的特征理论值(1 : 1.32)比较接近; 此外, 启动后期, 平均 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的容积负荷分别为 1.11 、 $1.08\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 可认为在 $\text{NH}_4\text{-N}$ 高质量浓度(30 ~ 200 mg/L)条件下成功完成了 ANAMMOX 反应器的启动, 此时反应器内污泥呈红色颗粒状。



从启动时间上来讲, 海绵作填料的反应器的启动时间明显低于新型丙烯酸纤维(Biofill)、聚乙烯醇凝胶(PVA-gel)作填料的反应器的启动时间(见表 1), 并且操作运行简便, 在实际应用中具有很大意义。

表 1 利用 Biofill、PVA-gel、海绵作填料各参数对比

Table 1 Comparison of the parameters by using Biofill, PVA-gel and sponge as fillers

填料名称	启动时间/d	HRT/h	最高 N 负荷/ ($\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$)	进水 $\text{NH}_4\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	最高负荷 时的 TN 去 除率/%	$\text{NH}_4\text{-N}$ 去除量: $\text{NO}_2\text{-N}$ 去除量: $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成量	操作 过程
PVA-gel	100	16 ~ 3	—	25 ~ 300/25 ~ 300	70	1 : 1.12 : 0.22	复杂
Biofill	110	23.4 ~ 7.81	2.0	20 ~ 220/20 ~ 220	73	—	简单
海绵	60	12 ~ 3.1	3.5	30 ~ 225/30 ~ 225	75	1 : 1.21 : 0.19	简单

2.2 反应器的稳定阶段

稳定性是反应器的基本性能, 一个不稳定的反应系统, 即使反应潜力再大, 其应用也受限制. 在反应器运行过程中, 由于负荷冲击是反应器运行失稳的最常见原因之一, 抗负荷冲击能力便成了衡量该海绵填料反应器稳定性优劣的重要指标^[1]. 本研究拟以反应器抗负荷冲击实验(基质浓度和 HRT 两方面)测定反应器的稳定性能.

如图 2、图 3 中圈 1 所示, 出水的 NH_4^+ 和 NO_2^- 的质量浓度相对较高, 分别达到 61、21 mg/L. 这是由于 HRT 由 3.8 h 降低至 3.1 h, ANAMMOX 菌体还未适应新的环境, 此状态持续了 1 周, 但 NH_4^+ 的去除率仍未恢复, 反应器工作性能不佳. 因此, 通过降低进水 TN 浓度到 340 mg/L 的方法使 NLR 降低到 2.6 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 以避免由于负荷过大而带来的冲击. 经过大约 2 周的时间反应器恢复到稳定状态. 反应器运行稳定后, 通过固定 HRT, 提高 TN 浓度的方法, 将 NLR 逐步提高到 3.0 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 最高的 NH_4^+ 和 NO_2^- 去除率分别为 80% 和 98%.

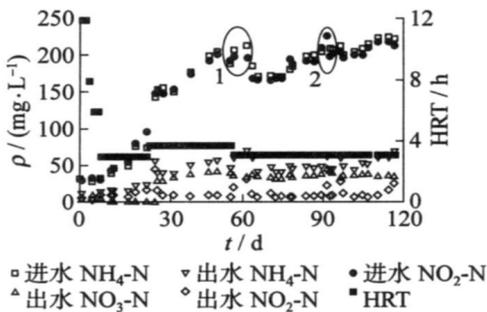


图 2 $\text{NH}_4\text{-N}$ 质量浓度、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 质量浓度以及 HRT 的变化

Fig. 2 Time courses of influent and effluent concentrations of nitrogen compounds with different HRT

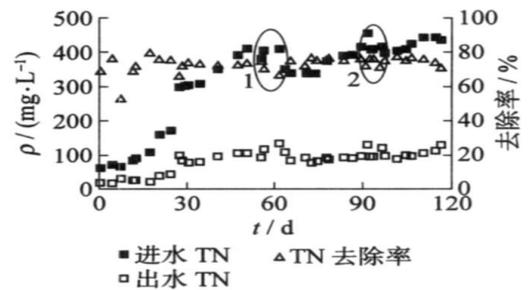


图 3 TN 质量浓度及其去除率

Fig. 3 Time courses of TN concentrations and removal efficiencies

抗水力负荷冲击实验结束后, 进行了基质浓度冲击的实验. 如图 2、图 3 中圈 2 所示, 通过固定 HRT 突然提高进水的 TN 质量浓度(390~450 mg/L)的方法以提高 NLR. 反应器性能严重恶化, 处理效果明显下降, 出水的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 再一次超过 20 mg/L. 其原因在于: 1) ANAMMOX 菌还不充足; 2) $\text{NO}_2\text{-N}$ 的过剩抑制了 ANAMMOX 菌的活性. 因此再次降低进水的 TN 质量浓度, 3 d 后恢复到稳定状态.

实验结果表明, ANAMMOX 菌的活性可以在一定的时间内恢复. 此外, 水力负荷冲击实验后, 反应器需要 2 周的时间恢复至原先状态, 而基质浓度冲击实验后, 反应器仅需要 3 d 的时间恢复至原先状态, 这表明以海绵做填料的上流式厌氧固定床反应器在基质浓度冲击的情况下其恢复能力大于水力负荷冲击时的恢复能力.

2.3 N 的去除性能

由图 4 可知, TN 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的去除速率逐步增加, 最大的去除速率可达 2.62 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 出水的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的质量浓度均较低(见图 2、图 3), 这表明反应器的极限负荷尚未达到. 如图 5 所示, 平均 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除量和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的生成量之间的比值为 1:1.21:0.19, 此值与 ANAMMOX 反应的特征理论值(1:1.32:0.26)比较接近. TN 的去除速率与 TN 负荷也呈线性相关, 相关系数为 0.99(见图 6). 当达到最大的 N 负荷 3.5 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 此时的 TN 去除率仍为 75%, 再次说明, 本实验中的极限负荷尚未达到.

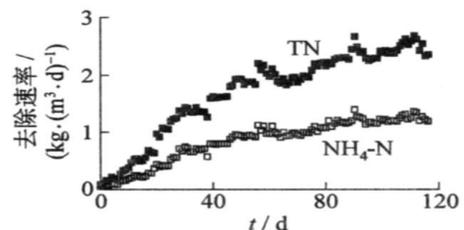


图 4 TN 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的去除速率

Fig. 4 Changes in TN and $\text{NH}_4\text{-N}$ removal rate

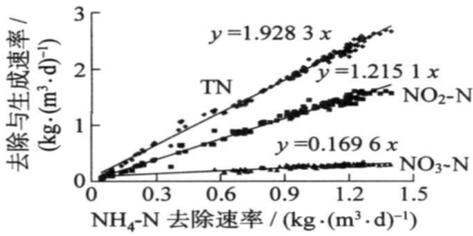


图 5 TN、NO₂-N 的降解速率、NO₃-N 生成速率与 NH₄-N 的降解速率之比

Fig. 5 TN removal, NO₂-N removal, NO₃-N production with respect to NH₄-N removal

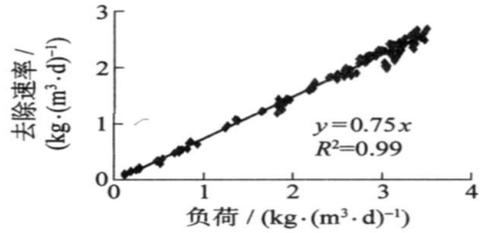


图 6 TN 去除速率与 TN 负荷的相关性

Fig. 6 Correlation between TN removal rates and TN loading rates for the reactor

3 其他影响因素

影响 ANAMMOX 反应器的因素包括进水的水质条件、HRT、温度、pH、碱度等。在厌氧系统中，pH 是反应系统酸碱程度的重要指标，也是厌氧生物反应器的重要运行参数。ANAMMOX 过程是耗酸过程，因此出水的 pH 越高说明反应中所消耗的酸越多，说明 ANAMMOX 反应进行得越彻底，处理效果就越好。在以海绵作为填料的 ANAMMOX 反应器中，进水 pH 值 7.1~7.3，出水的 pH 值可达到 8.0~8.4，表明本实验的 N 去除率较高，且比较稳定。

ANAMMOX 过程是生物反应过程。温度对生物反应有很大的影响，温度升高时，一方面酶促反应加快，另一方面酶活性的丧失也加快。因此，生物反应存在一最适温度，在这一温度下，2 种倾向趋于平衡。在本实验条件下，反应器的温度维持在 32~35 °C，此时 ANAMMOX 菌具有较高活性，处理效果最佳。

在本实验条件下，进水与出水的碱度均在 300 mg·L⁻¹（以 CaCO₃ 含量计）左右。进水与出水碱度不变的原因在于，对于 ANAMMOX 反应理论上 2 个影响因素，即 pH 和 HCO₃⁻。进水中较低的 pH 和较高的 HCO₃⁻ 与出水中较高的 pH 和较低的 HCO₃⁻ 相抵消，使得碱度基本无变化。

4 结论

在高浓度 NH₄-N (30~200 mg/L) 的条件下，对以海绵作为填料的上流式厌氧固定床反应器成功地实现了启动和运行。通过对各影响因素的控制，再一次论证了 ANAMMOX 的最佳温度 (35 °C)、pH 值 (8) 以及碱度 (300 mg/L)。实验结果表明，海绵填料对 ANAMMOX 菌具有极强的滞留能力，并且在较低 HRT (3.1 h) 和较高的 TN 负荷 (3.5 kg/(m³·d)) 下，TN 的去除率仍达 75%，出水的 NO₂-N 低于 10 mg/L，处理效果较好。在抗负荷冲击实验中，由于负荷冲击现象的出现，使得出水的 NH₄-N 与 NO₂-N 含量迅速升高，相应的 TN 去除率出现了低谷，但冲击过后，去除率很快恢复至原先状态，平均 TN 去除率再次达到 77%，这说明以海绵作为填料的 ANAMMOX 系统具有很好的抵抗冲击能力。此外，通过对比反应器抵抗水力负荷冲击和基质浓度冲击的实验可知，该反应器对抵抗基质浓度冲击的能力大于抵抗水力负荷冲击的能力。

参考文献:

- [1] 赵志宏, 李小明, 廖德祥, 等. 厌氧氨氧化研究进展及其应用[J]. 净水技术, 2006, 25(5): 47-51.
ZHAO Zhi-hong, LI Xiao-ming, LIAO De-xiang, et al. Study on progress and application of anaerobic ammonium oxidation [J]. Water Treatment Technology, 2006, 25(5): 47-51. (in Chinese)
- [2] KSHIRSAGAR M, GUPTA A B, GUPTA S K. Aerobic denitrification studies on activated sludge mixed with *Thiosphaera pantotropha* [J]. Environ Tech, 1995(16): 35-43.

- [3] MUNCH E V. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors [J] . Water Research, 1996(30): 277-284.
- [4] 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: 76-112.
- [5] 郑平, 冯孝善, JETTEN M S M, 等. ANAMMOX 流化床反应器性能的研究[J] . 环境科学学报, 1998, 18(4): 367-372.
- ZHENG Ping, FENG Xiao-shan, JETTEN M S M, et al. Research on the performance of ANAMMOX FBR[J] . Science Transaction, 1998, 18(4): 367-372.
- [6] MULDER A A A, VANDEGRAAF L A. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrification fluidized bed reactor [J] . FEMS Microbiol Ecol, 1995(16): 177-183.
- [7] FURUKAWA K, JOSEPH D Rouse, YOSHIDA N, et al. Mass cultivation of anaerobic ammonium-oxidizing sludge using a novel nonwoven biomass carrier[J] . Journal of Chemical Engineering of Japan, 2003, 36(10): 1163-1169.
- [8] 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(27): 589-596.
- [9] EGLI K, FANGER U, ALVAREZ P 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.
- [10] KANDA J. Determination of ammonium in seawater based on the indophenol reaction with o-phenylphenol(opp)[J] . Wat Res, 1995, 29: 2746-2750.
- [11] 金仁村, 郑平, 胡宝兰, 等. 厌氧氨氧化反应器的稳定性及其模糊评价[J] . 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34(9): 121-127.
- JIN Ren-cun, ZHENG Ping, HU Bao-lan, et al. Stability and its fuzzy assessment of ANAMMOX reactor[J] . South China University of Technology Transaction: Natural Science, 2006, 34(9): 121-127. (in Chinese)

Sponge as Carrier and Applying It for Anammox in an Up-flow Column Reactor

LÜ Jian¹, ZHANG Li¹, Kenji Furukawa², LIANG Xiao-tian^{1,3}

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan;

3. Beijing General Municipal Engineering Design and Research Institute, Beijing 100082, China)

Abstract: In order to study the feasibility of using sponge as carrier and applying it for ANAMMOX research, experiments were carried out in an up-flow column reactor with synthetic high nitrogen wastewater as influent. The operational results showed that the TN removal efficiency as high as 75% was obtained at a high volumetric loading rate of 3.5 kg/(m³·d) and a short HRT of 3.1 hours with the synthetic wastewater as the influent. At steady operation, the liquid pH value in the bioreactor was alkaline. The ratio of NH₄-N removal, NO₂-N removal and NO₃-N production are 1:1.21:0.19. Compared with other carriers(Biofill and PVA-gel), the start-up period for the reactor of sponge as carrier is shorter, and the operation is simple. And also it showed potential for treatment of wastewater with high concentrations of NH₄-N using a short hydraulic retention time.

Key words: anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX); nitrogen removal; nitrite; nitrate; total nitrogen

(责任编辑 梁洁)