文章编号:1673-1689(2005)06-0001-05

UASB 厌氧氨氧化反应器启动研究

周少奇, 姚俊芹
(华南理工大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 采用一套有效容积为 3.2 L 的 UASB 反应器,接种普通城市污水处理厂污泥浓缩池污泥,以自配含 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的废水为进水,对 ANAMMOX 反应过程的启动和运行特征进行了研究. 结果表明:进水溶解氧质量浓度为 2.7~3.2 mg/L,反应器的启动经历了污泥适应期、ANAMMOX 活性表现期及 ANAMMOX 活性提高期 3 个阶段,在反应器运行的第 119 天,NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率分别为 96.6%, 75.4%,成功启动了厌氧氨氧化过程. 在将 NH_4^+-N 浓度从 50 mg/L提高到 70 mg/L,使进水中 NH_4^+-N 比 NO_2^--N 为 1∶1.32 时,NH_4^+-N、NO_2^--N、TN 的去除率分别达到了 99.9%,99.9%和 91.2%. ANAMMOX 反应过程中,去除的 NH_4^+-N、NO_2^--N 和生成的 $N0_3^-$-N 的比例表现为 1∶1.54∶0.30. pH 出水高于进水,稳定在 8.4 左右. 碱度进、出水变化不大. 获得的具有厌氧氨氧化活性的污泥为褐色,并在反应器的下部形成了褐色颗粒污泥. 运行表明,容积负荷、反应区温度对 ANAMMOX 反应的稳定运行产生明显影响.

关键词: 厌氧氨氧化; UASB; 启动; 生物脱氮
中图分类号: X 172 **文献标识码**: A

Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Reaction in UASB Bioreactor

ZHOU Shao-qi, YAO Jun-qin
(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The start-up of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process and operational characteristics in a 3.2 L Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor seeding with activated sludge from a municipal sewage treatment plant was investigated. The UASB bioreactor was feed with artificial wastewater composed of ammonium and nitrite at proper NH_4^+-N/NO_2^--N ratio and the influent dissolved oxygen concentration of 2.7 ~ 3.2 mg/L. The results demonstrated that ANAMMOX process was achieved successfully with high removal efficiencies of NH_4^+-N and NO_2^--N upto 99.6% and 75.4% after 119 day's of operation and acclimation. The removal efficiencies of NH_4^+-N, NO_2^--N and TN could reach as high as 99.9%, 99.9%, and 91.2% after the concentration of NH_4^+-N increased form 50 mg/L to 70 mg/L and the ratio of NH_4^+-N to NO_2^--N was equal to 1∶1.32. Furthermore, the average ratio of removed

收稿日期:2005-05-17; **修回日期**:2005-06-19.
基金项目:国家自然科学基金项目(20377013);广东省自然科学基金重点项目(020959)和教育部新世纪优秀人才计划项目资助课题.
作者简介:周少奇(1965-),男,湖南益阳人,教授,博士生导师.
万方数据

ammonia, removed nitrite and produced nitrate was 1 : 1.54 : 0.30 at the stable stage of the process. The effluent pH kept around 8.4 and the alkalinity varied a little. The biomass obtained with high ANAMMOX activity was brown. The grain-sludge of brown was found at the bottom of the bioreactor. The operation showed that the volume load and the temperature of reaction part could influence the running of the bioreactor.

Key words: anammox; UASB; start-up; biological nitrogen removal

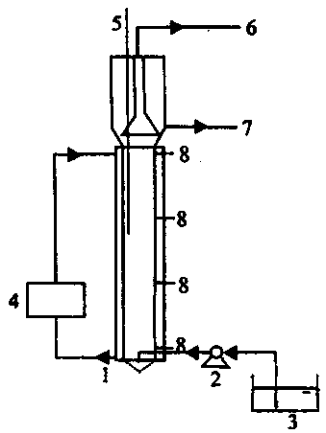
厌氧氨氧化(ANAMMOX)是1995年荷兰Delft大学一个生物脱氮流化床在运行至第420天时发现的一种新型生物脱氮现象[1],它能同时去除氨氮和亚硝酸盐氮两种污染物,且不需要消耗有机物,具有传统生物脱氮工艺无法比拟的节能优点.微传感器研究显示,自然界和人工生态系统的许多缺氧、好氧界面上,如土壤干湿界面[2]、海底缺氧环境[3,4]、海湾[5]都有ANAMMOX发生,说明ANAMMOX菌广泛存在.目前,对ANAMMOX的研究大部分还是在实验室阶段,要应用于工程实践,还需要对ANAMMOX反应过程的启动及其运行特征进行认真探讨.

S. K TOH等[6]以澳大利亚悉尼污水处理厂的污泥为驯化微生物,以固定床连续流反应器在5个月的时间里获得了ANAMMOX活性.陈坚、阮文权[7]等采用了好氧活性污泥和厌氧颗粒污泥混合接种的方法,成功地启动了实验室规模的厌氧氨氧化反应器,氨氮、亚硝基氮和总氮的去除率保持在90%、99%和95%以上,郑平、张少辉[8,9]等以污水处理厂好氧污泥,经过短暂硝化培养后,以挂膜厌氧反应器,经过105 d的启动运行,氨氮和亚硝酸盐氮的去除率达到95%以上,以污水处理厂厌氧消化污泥和养殖场厌氧污泥的混合物进过反硝化培养,110 d也内成功启动ANAMMOX反应器.陈坚、阮文权[9]等采用了好氧活性污泥和厌氧颗粒污泥混合接种的方法,成功地启动了实验室规模的厌氧氨氧化反应器,氨氮、亚硝基氮和总氮的去除率保持在90,99%和95%以上.左剑恶、杨洋[10]等采用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,分别经过225,220和250 d的启动运行,均成功实现了厌氧氨氧化过程,氨氮的去除率都达到80%以上.作者用电子计量学方法对ANAMMOX反应的机理进行了初步理论探讨[11,12].作者基于有关"电子计量学"理论研究结果并参考国内外有关成果,以广州某城市污水处理厂浓缩池污泥为种泥,在有氧环境下通过UASB生物反应器对ANAMMOX反应过程的启动和运行特征进行研究.

1 材料与方法

1.1 试验装置

采用如图1所示试验装置和工艺流程.厌氧UASB反应器,有效容积为3.2 L,其中反应区2.28 L,沉淀区0.92 L,通过恒温循环水浴控制反应区温度为(32±1) ℃.



1. UASB反应器; 2. 进水隔膜泵; 3. 配水桶; 4. 循环水浴; 5. 温度计; 6. 排气; 7. 出水; 8. 取样口

图1 试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus and process scheme chart

1.2 试验用水与接种污泥

试验用水采用人工配水.主要元素(g/L):KH_2PO_4 0.027, $MgSO_4 \cdot H_2O$ 0.300, $CaCl_2$ 0.136, $NaHCO_3$ 0.500, NH_4Cl 和 $NaNO_2$ 按所需质量浓度配制.微量元素Ⅰ(g/L): EDTA 5.000 $FeSO_4$ 5.000;微量元素Ⅱ(g/L): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.430, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.250, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.990, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.190, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.24, H_3BO_4 0.014.微量元素的加入量为Ⅰ、Ⅱ各1 ml/L.

接种污泥取自广州某城市污水处理厂污泥浓缩池.此污泥为黑褐色,普通光学显微镜镜检显示污泥结构细碎,未见微型动物,丝状菌少. MLSS为36.7

g/L，接种量为 2.4 L，为反应器有效容积的 75%.

1.3　分析方法[13]

NH_4^+：纳氏试剂光度法；NO_2^-：N-(1-萘基)-乙二胺光度法；NO_3^-：紫外分光光度法；pH：酸度计；碱度：滴定法.

2　结果与讨论

2.1　反应器的启动

本次采用低浓度、低负荷启动. 在第 1～100 天，氨氮的质量浓度在 20～80 mg/L，亚硝酸盐氮的质量浓度在 10～110 mg/L，水力停留时间 10～20 h，平均为 11 h，氨氮、亚硝酸盐氮和总氮的容积负荷分别为 0.08～0.12 kg NH_4^+-N/(m^3 · d)、0.15～0.25 kg NO_2^+-N/(m^3 · d)、0.23～0.37 kg TN/(m^3 · d). 在第 100～162 天，氨氮的质量浓度在 40～90 mg/L，亚硝酸盐氮的质量浓度在 70～180 mg/L，水力停留时间为 24 h，反应器的氨氮、亚硝酸盐氮和总氮的容积负荷分别为 0.04～0.08 kg NH_4^+-N/(m^3 · d)、0.08～0.16 kg NO_2^--N/(m^3 · d)、0.13～0.23 kg TN/(m^3 · d).

图 2～4 可以看出 ANAMMOX 反应过程的启动经历了 3 个明显的阶段，即污泥适应阶段(第 1～56 天)→活性表现阶段(第 57～99 天)→活性提高阶段(第 100～119 天).

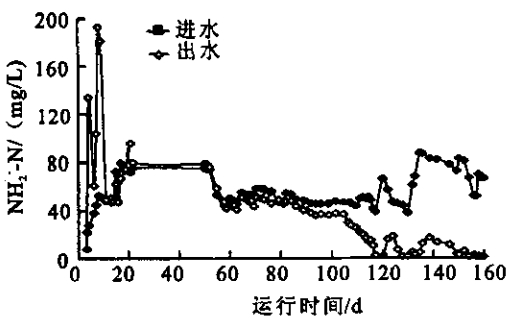


图 2　进、出水氨氮含量及其变化曲线

Fig. 2　Variation of NH_4^+-N during the operation

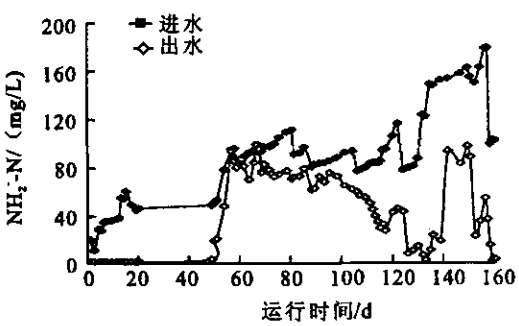


图 3　进、出水亚硝氮含量及其变化曲线

Fig. 3　Variation of NO_2^--N during the operation

万方数据

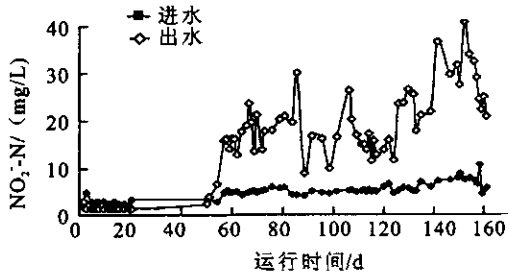


图 4　进、出水硝氮含量及其变化曲线

Fig. 4　Variation of NO_3^--N during the operation

2.1.1　污泥的适应阶段　接种污泥为城市污水处理厂污泥，污泥中存在许多异养菌，而进水不含有机物，因此，在接种之后，污泥中的异养反硝化菌首先利用污泥中有机物进行反硝化，随后异养反硝化菌以其他菌体及自身作为有机碳源，继续进行反硝化，表现为出水中 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的含量几乎为 0，由于死亡的菌体释放出 NH_4^+-N，使得出水 NH_4^+-N 的含量大部分时间高于进水. 第 56 d 左右，出水氨氮不再高于进水氨氮，NO_2^--N 去除率逐渐降低为 0%，说明接种污泥中可用于反硝化的有机物已耗尽.

2.1.2　ANAMMOX 活性表现阶段　在没有可利用的有机物作为电子供体后，第 57 天反应器内立刻出现 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的同时去除，并伴有明显 NO_3^--N 的生成，这些都是 ANAMMOX 反应的特征[14]，标志着反应器进入了 ANAMMOX 活性表现阶段. NO_2^--N 的去除量明显高于 NH_4^+-N 的去除量，可能是污泥中存在其他的自养反硝化菌去除了亚硝酸盐氮.

2.1.3　ANAMMMOX 活性提高阶段　据文献报道[14]，ANAMMOX 菌只有在严格缺氧的条件下具有厌氧氨氧化活性，氧气对 ANAMMOX 活性的抑制是可逆的，ANAMMOX 菌的增殖很慢，倍增时间为 11 d，依靠 ANAMMOX 菌的增殖来提高去除率需要足够的时间. 在 ANAMMOX 活性表现期的近两个月里，NH_4^+-N 和 NO_2^--N 去除率提高的很慢. 分析原因，是对进水没有采取消除溶解氧的措施，进水中溶解氧含量为 2.7～3.2 mg/L，从而造成在 UASB 反应器内自下而上，顺水流方向存在好氧区、缺氧区和厌氧区. 进水量大，则带入反应器的氧多，厌氧区的体积相对小，发挥活性的 ANAMMOX 菌的数量较少. 为加快启动，必须将进水带入的溶解氧降低，以增大反应器中的厌氧区. 于是第 100 天将进水量调小，水力停留时间从活性表现阶段的 11 h 延长至 24 h，此后，ANAMMOX 活性

迅速提高，在第 119 天，NH_4^+-N 和 NO_2^--N 去除率达到 96.6%和 75.4%，ANAMMOX 反应过程成功启动. NO_2^--N 有剩余，说明电子供体不足. 随后的运行中，将 NH_4^+-N 质量浓度从 50 mg/L 提高到 70 mg/L，使进水中 NH_4^+-N 比 NO_2^--N 为 1∶1.32 时，NH_4^+-N、NO_2^--N、TN 的去除率分别达到了 99.9，99.9%和 91.2%.

用普通城市污泥用 119 的短时间启动 ANAMMOX 反应过程说明自然界中可能存在多种菌具有 ANAMMOX 活性. 同时也说明，在该反应器中存在多种菌协同作用，最终实现了 ANAMMOX 过程.

在随后的稳定运行中，将停留时间稳定在 24 h，采取改变进水浓度的方法，改变容积负荷，运行结果显示该方法可行. 因此在对进水没有进行消除溶解氧的影响时，宜通过调节进水浓度来调节容积负荷，以保证反应器中厌氧区的大小，减少氧气的抑制作用.

2.2 ANAMMOX 反应过程中的三氮比

Graaf[15]等人通过 ^{15}N 标记试验发现，ANAMMOX 反应过程中有少量的 NO_2^- 转化为 NO_3^-，由 NO_2^- 生成 NO_3^- 可能是为了给厌氧氨化菌固定碳提供电子. 在 ANAMMOX 活性提高期和稳定运行期(第 100～163 天)，氮平衡计算出去除的 NH_4^+、去除的 NO_2^-，产生的 NO_3^- 的比率为 NH_4^+ ∶ NO_2^- ∶ NO_3^- = 1∶1.54∶0.30，亚硝酸盐氮的消耗量高于文献报道值 1∶1.32∶0.26[14]，可能是运行时间不够长，而且进水基质中亚硝酸盐氮含量过剩，污泥中可能还存在其他自养反硝化菌去除了亚硝酸盐氮.

2.3 pH 和碱度的变化

配水 pH 在 7～8 之间，测得碱度在 300～500 mg/L 之间. 启动及稳定运行过程中，出水 pH 一直高于进水，活性提高期平均为 8.2，ANAMMOX 稳定运行时，pH 稳定在 8.4 左右. 进出水碱度变化不大，出水略低于进水. 根据作者有关 ANAMMOX 反应的电子计量方程式[11,12]，当 ANAMMOX 菌以 NO_2^--N 为氮源进行增殖时，不需要消耗碱度. 本文结果表明：ANAMMOX 稳定运行阶段出水的碱度稍有降低，证明 ANAMMOX 菌确是以 NO_2^--N 为氮源进行增殖.

2.4 污泥变化

污泥接种时为黑褐色，接种后一周由于污泥中的溶解氧耗尽，污泥转变为墨黑色. 在接种的第 3d，污泥全部絮凝，反应器内气压不稳定，第 6 天又全部下沉. 随着反应器的运行，污泥中有机物的消耗和异养菌的死亡，反应器中污泥泥位逐渐下降. 运行至第 120 天左右，观察不到泥位的明显下降，污泥的颜色也已由墨黑逐渐转变为黄褐色. 在第 100 天，从反应器下部取样，污泥镜检显示，污泥已形成小颗粒，颗粒的边缘清晰. 第 160 天从反应器下部取样，发现已形成肉眼可见的褐色颗粒污泥，这与文献报导[14]的厌氧氨氧化颗粒污泥为红色不一致. 肉眼可以看到顺着自下而上的水流方向，污泥逐渐细碎. 整个启动运行中，未有污泥的流失现象，不断有气泡从污泥中冒出.

2.5 影响稳定运行的因素

2.5.1 容积负荷 在 ANAMMOX 反应的稳定运行过程中，考虑到进水溶解氧的影响，反应器容积负荷的改变是通过调节配水浓度实现的. 图 5 显示，ANAMMOX 反应过程的启动及运行过程中，每次改变容积负荷都会使反应器受到冲击. 说明反应器对负荷的冲击承受能力小，可能是城市污泥中具有 ANAMMOX 菌的数量不多. 每次容积负荷提高后，去除率对应下降，但降低负荷后，又会很快恢复高去除率.

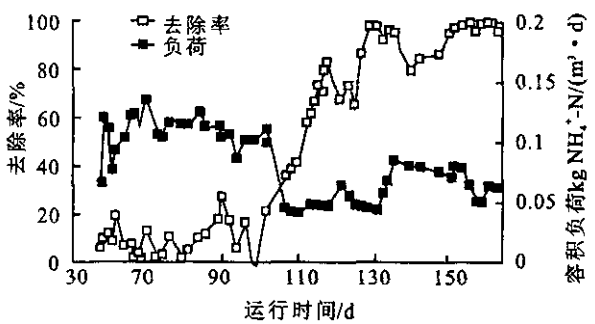


图 5 氨氮容积负荷和去除率变化

Fig. 5 Variation of NH_4^+-N removal efficiency and loading rate

2.5.2 反应温度 文献报道 ANAMMOX 菌对温度具有较强的适应性，在 20～43 ℃之间，厌氧氨氧化菌均表现出一定的活性[14]. 本次采用恒温循环水浴使反应区的温度保持在 32℃左右，ANAMMOX 反应过程顺利启动. 第 164 天，由于机械故障，导致反应区的温度下降为 27℃，对反应器的运行造成明显冲击，氨氮和亚硝酸盐氮的去除率低至接近 0%，硝酸氮的产生量接近为 0，进、出水 pH 值几乎没有变化. 这些指标都表明，ANAMMOX 菌对温度较敏感，反应温度的降低严重抑制了 ANAMMOX 菌的活性. 但在恢复 32℃后，ANAMMOX 活性又逐渐得到恢复，温度对 ANAMMOX 反应过程造成的影响正在研究中.

万方数据

3 结 论

1) 以普通城市污水处理厂的浓缩污泥为种泥,经过驯化也可以启动 ANAMMOX 反应过程,并能较快地培养出高效 ANAMMOX 微生物菌群.

2) UASB 反应器启动 ANAMMOX 反应过程,经历污泥适应期、ANAMMOX 活性表现期及 ANAMMOX 活性提高期 3 个阶段,在反应器运行的第 119 天时,NH_4^+-N 和 NO_2^--N 去除率可达 96.6%和 75.4%. 适当提高 NH_4^+-N 浓度后,NH_4^+-N、NO_2^--N、TN 的去除率分别达到 99.9,99.9%和 91.2%.

3) ANAMMOX 反应过程,出水 pH 值高于进水,稳定在 8.4 左右;进、出水碱度变化不大. 获得的具有厌氧氨氧化活性的生物为褐色,并在反应器的下部形成了褐色颗粒污泥.

4) 尽管对进水没有采取消除溶解氧措施,进水中溶解氧含量在 3.0 mg/L 左右,但在 UASB 反应器中还是成功地启动了 ANAMMOX 反应,这说明在 UASB 反应器中 ANAMMOX 菌可与多种其他微生物协同作用,形成一定的微生物生态系统,而不一定需要严格控制进水的溶解氧浓度. 这对 ANAMMOX 生物脱氮技术的工程化应用有一定的实际意义.

以普通污水厂浓缩污泥驯化培养 ANAMMOX 菌群的生理、生化特性,及有关有氧条件下 UASB 反应器中 ANAMMOX 反应的工艺控制等还需进一步深入研究.

参考文献:

[1] Mnlder A, Van de Graaf A A, Robertson L A, *et al*. Anareobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. **FEMS Microbiol Ecol**, 1995,16(3): 177－183.

[2] Jetten M S M. New pathways for ammonia conversion in soil and aquatic systems[J]. **Plant Soil**, 2001, 230(1): 9－19.

[3] Rysgaard S, Glud R N. Anaerobic N^2 production in Arctic sea ice [J]. **Limn Ocean**, 2004, 49(1): 86－94.

[4] Kuypers M M M, Sliekers A O, Lavik G, Schmid M,*et al*. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea[J]. **Nature**, 2003, 422(6932): 608－611.

[5] Dalsgaard T, Canfield D E, Petersen J, *et al*. N^2 production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica [J]. **Nature**, 2003, 422 (6932): 606－608.

[6] Toh S K, Weeb R I, Ashblt N J. Enrichment of *Autotrophic Anaerobic* ammonium-oxidizing consortia from various wastewaters[J]. **Microb Ecol**, 2002, 43:154－167.

[7] 阮文权,邹华,陈坚. 厌氧氨氧化混培菌的获得及其运行条件[J]. 重庆环境科学,2002, 24(6):30－33.

[8] Zheng P, Lin F M, Hu B L, *et al*. Start-up of anaerobic ammonia oxidation bioreactor with nitrifying activated sludge [J]. **Eenviron Sci China**, 2004, 16 (1): 13－16.

[9] 张少辉,郑平. 厌氧氨氧化反应器启动方法的研究[J]. 中国环境科学,2004,24(4):496－500.

[10] 杨洋,左剑恶,沈平, 等. 接种不同普通污泥的厌氧氨氧化反应器的启动运行研究[J]. 环境科学 2004, 25(6): 39－42.

[11] 周少奇. 氨氮厌氧氧化的微生物反应机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2000,28(11):16－19.

[12] 周少奇. 环境生物技术[M]. 北京:科学出版社,2003.

[13] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版,北京:中国环境科学出版社,2000.

[14] Jetten M S M, Strous M, van de Pas-Schoonen K T, *et al*. *The anaerobic oxidation of ammonium*[J]. **FEMS Microbiol Rev**, 1998, 22 (5): 421－437.

[15] Van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, *et al*. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ^{15}N studies in a fluidized bed reactor[J]. **Microbiol**, 1997,143(7):2415－2421.

(责任编辑:杨 萌)

万方数据