

常温条件下接种 OLAND 污泥启动 Anammox 反应器的研究

张沙,汪涛*,黄超,马江红,董博颖,张尧
(河北工业大学能源与环境工程学院,天津300401)

摘要:采用固定床生物膜反应器(FBR)常温条件下接种 OLAND 污泥启动厌氧氨氧化(Anammox)反应器。温度 15~25℃,水力停留时间(HRT)从 2.0 d 缩短至 1.5 d,进水 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的质量浓度分别从 60 mg/L 和 30 mg/L 逐步增加到 320 mg/L 和 260 mg/L。启动第 1 天, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 即实现同步去除,首次表现出 Anammox 活性。反应器历经 101 d, Anammox 工艺成功启动。在启动过程的稳定期(第 103~111 天),进水 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 达到 320 mg/L 和 260 mg/L, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的平均去除率均大于 90%,其平均去除速率分别为 167.61 g/(m³·d) 和 198.78 g/(m³·d);总氮负荷达 387 g/(m³·d),总氮平均去除率为 84.61%,总氮去除速率(NRR)高达 336.44 g/(m³·d)。反应器效果良好,Anammox 工艺稳定运行。

关键词: Anammox; OLAND 污泥; 常温; 启动

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0169-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.040

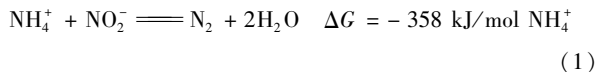
Study on the start-up of Anammox reactor inoculated with OLAND sludge at room temperature

ZHANG Sha, WANG Tao*, HUANG Chao, MA Jiang-hong, DONG Bo-ying, ZHANG Rao
(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: Anammox reactor is started up in a fixed bed reactor by inoculating the oxygen-limited autotrophic nitrification/denitrification sludge at room temperature. The temperature is in the range of 15–25℃. Hydraulic retention time (HRT) is shortened from 2 d to 1.5 d. The influent concentrations of NH_4^+ -N and NO_2^- -N is gradually increased from 60 mg/L and 30 mg/L to 320 mg/L and 260 mg/L, respectively. The results show that the nitrogen removal rate of Anammox reactor can reach 4.08 g/(m³·d) on day 101, which indicates the successful start-up of Anammox reactor. The Anammox activity is firstly observed on day 1, resulting from the synchronized removal of NO_2^- -N and NH_4^+ -N. The average removal efficiencies of NH_4^+ -N and NO_2^- -N are higher than 90%. Their average removal rate can reach 167.61 g/(m³·d) and 198.78 g/(m³·d), respectively, during the stable operation period (day 103 to 111). Moreover, with a total nitrogen load of 387 g/(m³·d), average removal efficiency and max removal rate of total nitrogen are 84.61% and 336.44 g/(m³·d), respectively. The reactor is running well and the Anammox process operates stably.

Key words: Anammox; OLAND sludge; room temperature; start-up

Anammox 工艺(anaerobic ammonium oxidation, 厌氧氨氧化)^[1]是指 Anammox 菌在严格厌氧条件下,利用 NH_4^+ 和 NO_2^- 发生化学反应,生成 NO_3^- 和 N_2 的过程。该工艺是荷兰 Delft 大学开发的新型生物脱氮技术。



式(1)说明 Anammox 是产能过程,可为 Anammox 菌(自养,以 CO_2 为碳源)的生长提供能量。与传统生物脱氮工艺相比,厌氧氨氧化大大节省了有机电子供体及酸碱中和所需试剂,减轻了二次污染和温室气体 CO_2 的排放,符合可持续发展经济战略。但 Anammox 菌生长缓慢,11 d 的世代周期导致污水处理厂的启动期达 3 个月之多,制约了厌氧氨氧化工

艺的工业化应用进程。启动反应器时接种污泥的性质、所含菌群的种类和数量直接影响反应器的启动周期。孙根行等^[2]在 ASBR 反应器中通过接种厌氧颗粒污泥和好氧絮状污泥历经 40 d 和 70 d 首次观察到 Anammox 活性;周英杰等^[3]通过对普通活性污泥进行硝化和反硝化预处理富集 Anammox 菌,耗时 102 d 成功启动 Anammox 工艺。考虑到限氧自养硝化反硝化(OLAND)污泥含有一定比例的厌氧氨氧化菌,本实验拟通过接种 OLAND 污泥在常温条件下启动 Anammox 工艺。该方法有望加速 Anammox 菌的富集和 Anammox 工艺启动,且反应器置于室温条件(15~25℃),可显著减少温控能耗。

本研究提出一种在固定床反应器(FBR)中接种 OLAND 污泥常温启动厌氧氨氧化工艺的方法。该

收稿日期:2016-08-29

基金项目:国家自然科学基金项目(31400432);河北省自然科学基金项目(E2014202225)

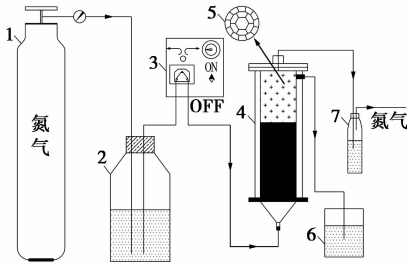
作者简介:张沙(1989-),女,硕士生;汪涛(1982-),男,博士,讲师,主要从事新型污水脱氮技术的研究,通讯联系人,022-60435775, wangtao82@hebut.edu.cn。

方法绿色、节能, 以期为 Anammox 的快速启动和工艺稳定运行提供一种新方法。

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行条件

本实验在 FBR 中启动 Anammox 工艺, 反应器的有效容积约为 2.6 L, 由有机玻璃制成, 装置示意图见图 1。



1—氮气; 2—进水箱; 3—蠕动泵; 4—固定床生物膜反应器; 5—载体; 6—出水箱; 7—排气水封

图 1 实验装置示意图

FBR 内填充蜂窝状改性聚乙烯填料, 为 Anammox 菌提供附着载体。每 2 天更新一次模拟废水并曝气 (95% N₂ + 5% CO₂), 出水口和排气口进行水封处理, 为 Anammox 菌提供厌氧环境; FBR 表面用黑布包裹, 避免光线直射引起藻类生长和 Anammox 菌的生长抑制。废水由蠕动泵注入反应器的底部, 均匀分布后自下而上流经反应器。FBR 置于室温条件, 温度控制在 15 ~ 25℃。

1.2 接种污泥和模拟废水

接种污泥取自本实验室已成功启动 OLAND 工艺的 FBR。成功启动时, 总氮负荷达 50 g/(m³·d), 最大总氮去除率和去除速率分别达 89.54% 和 38.82 g/(m³·d)。

实验根据 Van^[4] 报道的 Anammox 培养基成分模拟废水, 主要成分除 (NH₄)₂SO₄ 和 NaNO₂ 外, 还包括以下成分: KHCO₃ 1.25 mg/L, KH₂PO₄ 0.025 mg/L, CaCl₂·2H₂O 0.3 mg/L, MgSO₄·7H₂O 0.2 mg/L, FeSO₄ 0.006 25 mg/L, EDTA 0.006 25 mg/L 和 1.25 mL/L 的微量元素。微量元素液的组成为: EDTA 15 mg/L, ZnSO₄·7H₂O 0.43 mg/L, CoCl₂·6H₂O 0.24 mg/L, MnCl₂·4H₂O 0.99 mg/L, CuSO₄·5H₂O 0.25 mg/L, NaSeO₄·10H₂O 0.21 mg/L, NaMoO₄·2H₂O 0.22 mg/L, NiCl₂·2H₂O 0.19 mg/L, H₃BO₄ 0.014 mg/L, NaWO₄·2H₂O 0.050 mg/L。(NH₄)₂SO₄ 和 NaNO₂ 的初始浓度分别为 60 mg/L 和 30 mg/L, 根据反应器的除氮能力, 梯度提高负荷

分别至 320 mg/L 和 260 mg/L。

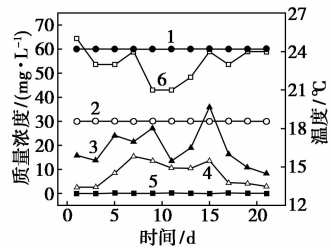
1.3 反应器主要参数测定方法

为检测 FBR 反应器的运行性能及过程控制, 每 2 天取样一次, 并测定参数值。需要测定的主要参数包括 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N、pH 和温度 (T) 等。各参数的检测方法如下: NH₄⁺-N, 纳氏试剂分光光度法; NO₂⁻-N、N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; NO₃⁻-N, 酚二磺酸光度法; 均依据《水和废水监测分析方法》(第三版)^[5] 中的实验方法进行检测。pH 和 T 根据仪器说明书用便携式 pH 计笔式酸度计测定。

2 实验结果与讨论

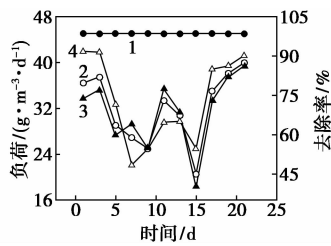
根据反应器的运行效能和氮素去除情况, 实验过程可分为适应期、负荷提高期和稳定期 3 个阶段。

2.1 适应期 (1 ~ 21 d)



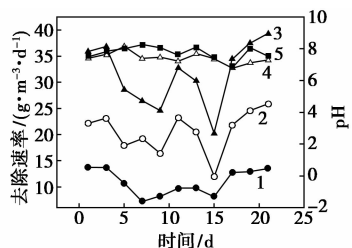
1—进水氨氮; 2—进水亚硝酸氮; 3—出水氨氮; 4—出水亚硝酸氮; 5—出水硝酸氮; 6—温度

(a)



1—总氮负荷; 2—总氮去除率; 3—氨氮去除率; 4—亚硝酸氮去除率

(b)



1—亚硝酸氮去除速率; 2—氨氮去除速率; 3—总氮去除速率; 4—出水 pH; 5—进水 pH

(c)

图 2 适应期氮素、温度和 pH 的变化趋势

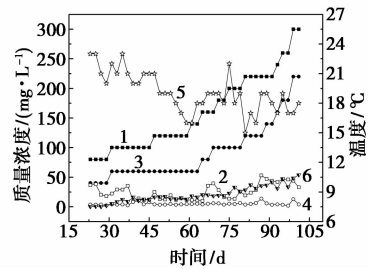
接种 OLAND 污泥至 FBR 中。进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的浓度分别是 60、30 mg/L, HRT 为 2 d, 温度为 21 ~ 25 $^\circ\text{C}$, 如图 2 所示。

因 OLAND 污泥中含有一定比例的 Anammox 菌, 第 1 天, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 实现同步去除, 去除量分别达 44.26、27.52 mg/L, FBR 表现出 Anammox 活性。在此阶段, 污泥中厌氧氨氧化菌的活性得到稳定和一定程度的提高。因接种污泥中含溶解氧 (DO)、氨氧化菌 (AOB) 将 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 氧化成 $\text{NO}_2^- -\text{N}$, 使出水 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 浓度呈上升趋势, 在适应期结束时又趋于初始值; AOB 消耗接种污泥中 DO, 为 Anammox 菌创造厌氧的生存环境。反应器启动第 1 天, 总氮去除速率 (NRR, 以 N 计) 和总氮去除率即达 35.89 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 79.76% [图 2 (b)、(c)], 随着菌群对新环境的适应, NRR 和总氮去除率出现波动, 在第 21 天, NRR 和总氮去除率达最大值 39.35 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 87.44%。亚硝化过程产酸, 使出水 pH 低于进水。

2.2 负荷提高期 (21 ~ 101 d)

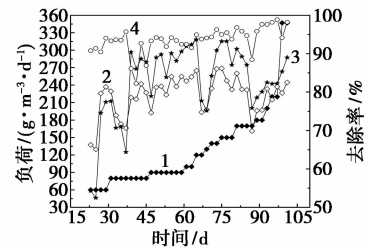
如图 3 所示, 在负荷提高期, 进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的浓度以 20 mg/L 的增幅由 80 mg/L 和 40 mg/L 逐渐增加至 260 mg/L 和 180 mg/L, HRT 缩短至 1.5 d, 温度为 15 ~ 23 $^\circ\text{C}$ 。随曝气及污泥中 DO 的耗尽, AOB 及好氧菌逐渐消亡, Anammox 菌逐渐成为优势菌群。较适应期, 该阶段的 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的出水稳定, 并在第 75 天, 总氮负荷为 200 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 总氮去除率达最大值 86.19%。第 101 天, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 去除率分别为 89.02% 和 98.21%, 而去除速率分别升高至 178.05 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 144.05 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; 而 NRR 由适应期的 39.35 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 升高至 286.24 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 反应器表现出良好的除氮效能 [图 3 (b)、(c)]; 自第 63 天, 出水 pH 均高于进水, 出水 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 浓度呈上升趋势 [图 3 (a)、(c)]。意味着 Anammox 菌种数量增加并逐渐占主导地位。孙根行等^[2] 通过接种厌氧污泥启动 Anammox, $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的去除率 (64.2% 和 71.7%) 是本实验成功启动时的 69% 和 72%。

有研究表明^[6], pH 可指示 Anammox 反应器的性能。Anammox 反应中 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 转化为 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 的产能用于 CO_2 的固定, 因此出水 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 浓度在某种程度上反映 Anammox 菌的增值情况^[7]。反应器运行到第 101 天后, 氮素出水稳定, 总氮去除率大于



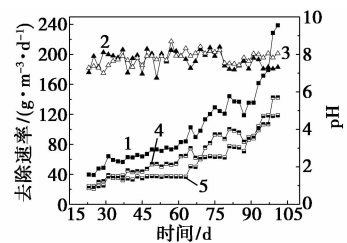
1—进水氨氮; 2—出水氨氮; 3—进水亚硝酸氮;
4—出水亚硝酸氮; 5—温度; 6—出水硝酸氮

(a)



1—总氮负荷; 2—总氮去除率; 3—氨氮去除率;
4—亚硝酸氮去除率

(b)



1—总氮负荷; 2—进水 pH; 3—出水 pH; 4—氨氮去除速率;
5—亚硝酸氮去除速率

(c)

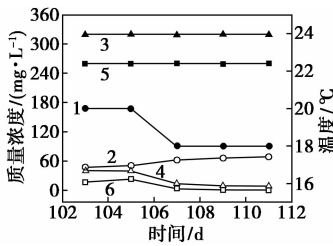
图 3 负荷提高期氮素、温度和 pH 的变化趋势

80%、出水 pH 大于进水及出水, $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 浓度大于 0, 表明 Anammox 反应占主导地位, Anammox 工艺成功启动。

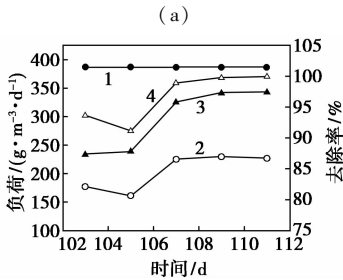
2.3 稳定期 (101 ~ 111 d)

在稳定期, 进水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的负荷分别为 213、173 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, HRT 为 1.5 d, 温度为 17 ~ 20 $^\circ\text{C}$ (见图 4)。

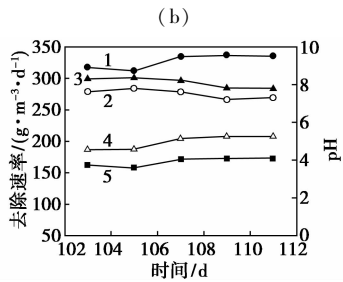
该时期 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 的平均去除率均大于 93%, 在第 109 天, NRR 达最大值 336.44 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。张海芹等^[8] 在 30 ~ 35 $^\circ\text{C}$ 接种厌氧絮状/颗粒的混合污泥经 120 d 启动 Anammox 反应, 在 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 负荷为 62.3 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 68 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的稳定运行期, 平均去除率分别为 97.4%、99.7%。张海芹等的启动效果略好于本实验, 但其为 Anammox 菌的生长提供了最适温度 (33 ~ 35 $^\circ\text{C}$)^[9], 而本实验是在室温条件启动, 减少温控能耗。



1—温度;2—出水硝酸氮;3—进水氨氮;4—出水氨氮;
5—进水亚硝酸氮;6—出水亚硝酸氮



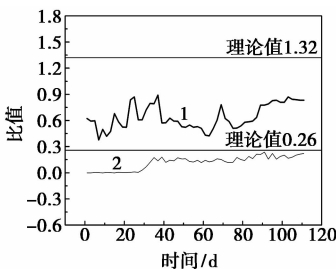
1—总氮负荷;2—总氮去除率;3—氨氮去除率;
4—亚硝酸氮去除率;



1—总氮去除速率;2—进水 pH;3—出水 pH;4—氨氮去除速率;
5—亚硝酸氮去除速率

图 4 稳定期氮素、温度和 pH 的变化趋势

Anammox 启动中的化学计量关系的变化如图 5 所示。 $R1$ (亚硝酸氮消耗量/氨氮消耗量) 在稳定期达最大值 0.871, 远小于理论值 1.32。究其原因,一方面反应器中渗入少量 O_2 , FBR 中存在亚硝化, NH_4^+ 消耗量增加, 整个反应器中 NO_2^- 的消耗量减少;另一方面或因初始反应器混合液的 pH 过高, 部分液态氨以气态逸出所致^[10]。 $R2$ (硝酸氮产生量/



1—亚硝酸氮消耗量/氨氮消耗量;2—硝酸氮产生量/氨氮消耗量

图 5 启动过程中三氮之间比例的变化趋势

氨氮消耗量) 的值一直呈上升趋势, 并在稳定期(最大值 0.237)趋近理论值 0.26。略小于理论值是因 FBR 中含少量 DO , 存在微弱亚硝化和反硝化 (Anammox 菌的代谢产物充当电子供体), 使 NO_3^- 的产量降低, NH_4^+ 消耗量增加所致。

3 结论

(1) 在 FBR 中接种 OLAND 污泥, 采用人工模拟废水。在 pH 6.75 ~ 8.39, 温度 15 ~ 25°C, HRT 36 ~ 48 h, 初始进水 $NH_4^+ -N$ 和 $NO_2^- -N$ 60 mg/L 和 30 mg/L 的条件下, 连续进水运行 101 d, 成功启动 Anammox 工艺。

(2) 第 1 天, $NH_4^+ -N$ 和 $NO_2^- -N$ 的去除量分别达 44.26 mg/L 和 27.52 mg/L, FBR 首次表现出 Anammox 活性。第 101 天, $NH_4^+ -N$ 和 $NO_2^- -N$ 的进水负荷分别为 213 $g/(m^3 \cdot d)$ 和 173 $g/(m^3 \cdot d)$, 总氮去除率大于 80%, 标志 Anammox 工艺的成功启动。

(3) 在稳定运行期, $NH_4^+ -N$ 和 $NO_2^- -N$ 的平均去除率均大于 93%, NRR 达最大值 336.44 $g/(m^3 \cdot d)$, FBR 稳定运行, 除氮效果良好。

参考文献

- [1] Mulder A, Graaf A A V D, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. FEMS Microbiology Ecology, 1995, 16(3): 177 - 183.
- [2] 孙根行, 路雪婷, 杨帆. 厌氧氨氧化反应器的启动试验研究 [J]. 工业水处理, 2015, 35(7): 85 - 88.
- [3] 周英杰, 潘松青, 张召基, 等. 种泥预处理方式对 Anammox 启动的影响 [J]. 环境科学与技术, 2016, (2): 113 - 117.
- [4] Van D G A A. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor microbiology [J]. Microbiology, 1996, 142(8): 2187 - 2196.
- [5] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [6] Li H, Zhou S, Ma W, et al. Fast start-up of ANAMMOX reactor; Operational strategy and some characteristics as indicators of reactor performance [J]. Desalination, 2012, 286(1): 436 - 441.
- [7] Jetten M S M, Niftrik L V, Strous M, et al. Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria [J]. Critical Reviews in Biochemistry & Molecular Biology, 2009, 44(2/3): 65 - 84.
- [8] 张海芹, 王翻翻, 李月寒, 等. 不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征 [J]. 环境科学, 2015, (6): 2216 - 2221.
- [9] 杨洋, 左剑恶, 沈平, 等. 温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27(4): 691 - 695.
- [10] 朱静平, 胡勇有. 不同污泥厌氧氨氧化污泥的比较 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(6): 130 - 134. ■