

循环流化床厌氧氨氧化反应器 脱氮性能研究

高彦宁^{1,2}, 刘志军¹, 古川宪治²

(1. 大连理工大学化工与环境生命学部, 辽宁 大连 116023;
2. 日本熊本大学工学部环境工学学科, 日本 熊本 860-8555)

摘要:对循环流化床上部附加无纺布作填料的固定床复合式厌氧氨氧化反应器的性能进行了研究,通过控制废水的循环量来调节反应器底部微生物颗粒的流化状态,并对反应器内对富集的厌氧氨氧化菌除氮性能进行了研究。结果表明,反应器稳定运行 270 d,总氮去除率及亚硝氮去除率分别维持在 80% 及 90% 以上;最大氮负荷达到 $15.2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,相应的最大氮去除率达 $9.9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。通过批实验,得到反应器稳定运行期厌氧氨氧化菌比活性为 $0.3 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}^{-1}$ 。出水悬浮物(SS)浓度检测、微生物颗粒粒径分布测试、微生物颗粒的扫描电镜(SEM)观测结果均表明,循环流化床厌氧氨氧化反应器具有较高的生物滞留能力,形成的微生物颗粒具有较佳性能。采用荧光原位测定(FISH)分析结果显示,厌氧氨氧化菌在反应器微生物群落中含量超过 70%。

关键词:厌氧氨氧化;流化床反应器;脱氮效率
中图分类号: X703 **文献标识码:** A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0075-04

Study on nitrogen removal properties of a high-rate hybrid anammox reactor

GAO Yan-ning^{1,2}, LIU Zhi-jun¹, FURUKAWA Kenji²

(1. Faculty of Chemical, Environmental and Biological Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 2. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 8608555, Japan)

Abstract: A new hybrid reactor combined the advantages of fluidized bed with fluidization achieved by internal recirculation and fixed bed using nonwoven fabrics as biomass carrier is developed. Its potential nitrogen removal property is evaluated. The results show that, the hybrid reactor can operate stably for about 270 days. The total nitrogen removal rate and nitrite removal rate are around 80% and above 90%, respectively. The maximum nitrogen loading rate reaches $15.2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ with corresponding nitrogen removal rate of $9.9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. The specific anammox activity of $0.3 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}^{-1}$ is calculated as the result of batch test. Better microbial retention capability and sludge characteristics are also proved by low concentration of effluent suspended solids, granule size distribution assay and SEM observation. FISH analysis reveals an anammox bacterium content over 70%.

Key words: anammox; hybrid reactor; nitrogen removal

厌氧氨氧化(Anammox)反应是以氨氮为电子供体,亚硝氮为电子受体,生成氮气及硝氮的一种新颖的生物脱氮工艺^[1-2]。由于采用厌氧氨氧化工艺可节省传统除氮工艺过程中由于添加外部碳源及引入曝气等造成的操作成本,因而其经济性及高效性引起了世界范围内的广泛关注^[3]。

由于厌氧氨氧化菌增殖极其缓慢^[4](增殖期为 11 d),造成反应器启动周期长、微生物流失等问题^[5]。为了解决这一问题,各国学者们尝试采用各种反应系统或运行策略,一种典型的技术是采用装填有各种填料的固定床生物膜反应器^[6-8],微生物黏附在填料表面形成具有一定厚度的生物膜,从而

保证了较好的生物滞留性,但此类反应器在稳定运行期间,会出现污泥及气泡阻塞等问题;另一种典型的技术是在流化床反应器内形成颗粒污泥^[6],气升式^[9]及搅拌式^[4,10-12]流化床反应器是促进微生物颗粒化的常见型式。流化状态使反应器内的基质分布更加均匀,传质效率提高。因此,当颗粒污泥形成后,脱氮能力可以维持在较高水平^[9]。但由于形成微生物颗粒需要较大的水力剪切力,流化床反应器启动初期的流化状态较难控制,易造成微生物流失,致使反应器启动失败^[6]。

目前,对于脱氮负荷大于 $10 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的生物反应器的研究文献报道较少。日本的 Tsushima

收稿日期:2011-02-26;修回日期:2011-05-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10972049)

作者简介:高彦宁(1981-),女,博士生,研究方向为废水生物反应器,gaoyanning0624@hotmail.com;刘志军(1969-),男,博士后,教授,博士生导师,粉体流强化传热及节能技术与装备,环境流体多相流传递理论与技术装备,ANAMMOX 工艺过程技术与装备,通讯联系人,0411-84986285,liuzj@dlut.edu.cn。

等^[13]和 Isaka 等^[14]采用无纺布为填料的厌氧氨氧化反应器,分别得到了 26 kg/(m³·d)和 11 kg/(m³·d)的最大脱氮负荷。然而,相应的总氮去除率却很低,反应器在高负荷下运行的时间也较短。本文研究循环流化床厌氧氨氧化反应器,反应器上部采用无纺布作填料,强化生物滞留能力,下部通过循环液大量循环实现微生物颗粒的流态化,从而实现反应器长期稳定运行。从脱氮效率、微生物颗粒质量、系统的稳定性等方面考察了回流量对厌氧氨氧化反应器脱氮性能的强化效果。

1 材料与方法

1.1 实验装置

反应器的有效容积为 2.85 L,结构示意图见图 1。反应器底段采用升流式进水方式,将一部分出水作为回流循环返回,实现微生物颗粒的流态化。反应器上段采用无纺布作填料,防止微生物从出水口及回流水口流失。反应器外侧设有恒温水套,使反应器内温度控制在 35℃。

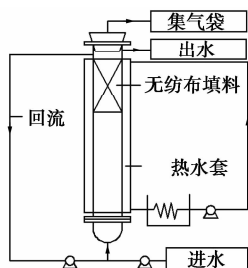


图 1 循环流化床厌氧氨氧化反应器流程图

循环流化床反应器的运行分为 3 个阶段:初始阶段采用间歇性回流循环,每天循环 1 次,每次 15 min。回流比(回流量与进水量之比)为 1:1;第 50 d 后进入第二阶段,回流时间延长为 1 h,回流比调整为 2:1;第 94 d 后进入第三阶段,反应器稳定运行,开始连续回流操作,回流比从 2:1 增大到 5:1。

1.2 接种污泥

接种污泥采用实验室低温保存的厌氧氨氧化污泥,微生物质量浓度为 3.2 g/L。将接种的 *Anammox* 菌用 KHCO₃ 溶液清洗 2 遍,并用氮气曝气 20 min。

1.3 废水组成

反应器进水采用人工合成废水,成分及质量或体积浓度如下:(NH₄)₂SO₄ 50 ~ 360 mg/L, NaNO₂ 50 ~ 360 mg/L, KH₂PO₄ 162 mg/L, KHCO₃ 187.5 mg/L, FeSO₄·EDTA 0.5 mL/L(其中 FeSO₄ 18 g/L; EDTA 10 g/L),无机盐溶液 2 mL/L(其中 NaCl 0.5

g/L, CaCl₂·2H₂O 0.7 g/L, KCl 0.7 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.5 g/L)。进水溶解氧 DO 控制在 1 mg/L 以下。

1.4 分析方法

氨氮质量浓度(氮质量浓度)测定采用改进的邻苯基苯酚比色法^[15]。亚硝氮及硝氮质量浓度(氮质量浓度)测量根据 APHA 标准^[16],分别采用比色法及镀铜铬还原法。出水的悬浮物(SS)质量浓度、反应器内的污泥质量浓度 MLSS(混合液悬浮固体)及 MLVSS(混合液挥发性悬浮固体)采用重量法测量。废水的溶解氧质量浓度及 pH 分别用溶氧仪(D-55,日本堀场株式会社)及 pH 计(B-211,日本堀场株式会社)进行测定。*Anammox* 菌的比厌氧氨氧化活性(Specific ANAMMOX Activity, SAA, 单位质量厌氧氨氧化菌氮处理速度)由文献[11]推荐的批实验方法通过计算得出。

使用光学显微镜(ECLIPSE E600,日本尼康株式会社)对 *Anammox* 微生物的外观进行观察。颗粒污泥粒度分布采用激光散射粒子分布仪(LA-920,日本堀场株式会社)进行测试。颗粒污泥的微观形态采用扫描电镜 SEM(JSM-6390LV,日本电子株式会社)进行观测。

采用荧光原位测定(FISH)技术对反应器内微生物群落的构成进行分析,分析测定方法按文献[17-18]中介绍的标准荧光原位杂交技术进行。厌氧氨氧化菌探针采用 Am820(DNA 序列:5'-CAAAACCCCTCTACTTACTGCCC-3'),染色剂为红色;好氧菌探针采用探针组合 EUB 338 I and EUB 338 II:EUB 338(I+II)(DNA 序列:5'-GCWGC-CWCCCGTAGGWT-3')^[19-20],染色剂为绿色。测试样本取自第三阶段第 142 d 的 *Anammox* 菌颗粒。

2 结果与讨论

2.1 除氮性能

反应器系统运行 270 d,根据运行参数变化可分为 3 个阶段。开始启动阶段,考虑到接种微生物是厌氧菌与好氧菌共生竞争的生物群落,在较强的流化状态下,氧传质被强化,好氧菌易占主体,厌氧菌会受到抑制。在启动初期,采用间歇式回流,每天 1 次,每次 15 min,回流比为 1:1。从图 2 可以看出,厌氧氨氧化活性在逐渐增加,氮去除性能趋于稳定。到第 50 d,氮负荷达到 2.0 kg/(m³·d),亚硝氮去除率及总氮去除率分别达到 95% 及 80%。

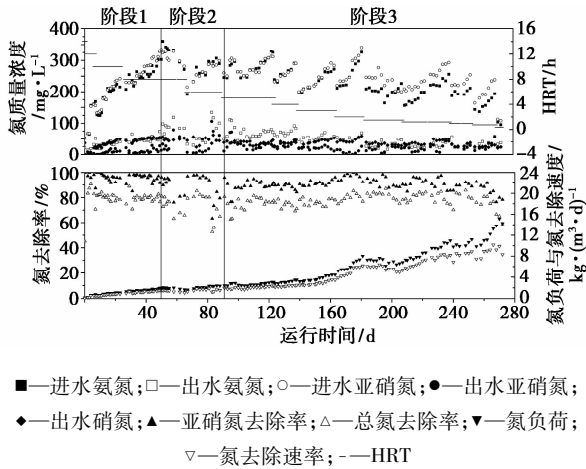


图2 循环流化床厌氧氨氧化反应器除氮性能

第二阶段 51~93 d。由图2可以看出,这一阶段的氮处理效果不太稳定。由于溶氧的缺乏使好氧菌大量分解,造成反应器短期有机物浓度升高,厌氧氨氧化菌活性受到抑制,同时异养反硝化菌的活性有所提高。Strous等^[6]的研究中也提到,菌种的迁移转化会造成反应器处理性能的波动。在本阶段,增加回流持续的时间,使其增大为1 h,回流比增大到2:1,使反应器内各种成分得到稀释,缓解有机物浓度升高对厌氧氨氧化活性的抑制。同时,缩短水力停留时间(HRT),可加速有机物的排出。

第三阶段从第94 d开始,系统的除氮性能基本稳定,开始持续回流。反应器内的氮负荷快速提升,在第255 d,反应器氮负荷达到11.2 kg/(m³·d), HRT缩短到1 h以内,平均亚硝氮去除率及总氮去除率分别为92%、87%。在实验末期,反应器的最大氮负荷达到15.2 kg/(m³·d), HRT缩短到0.34 h,相应的总氮去除率为65%,相应的除氮速率为9.9 kg/(m³·d)。Tsushima等^[13]采用无纺布作为填料的升流式反应器,最大的除氮速率高达26 kg/(m³·d),但相应氮的去除率较低。本研究中,反应器运行的大部分阶段,总氮去除率均在78%以上,说明循环流化床厌氧氨氧化反应器具有在高负荷下稳定运行的能力。

大量的回流液稀释了进水,使反应器实际进水质量浓度大大降低,传质阻力降低。反应器运行阶段,实际进水质量浓度在30~100 mg/L范围内。Strous等^[4]研究认为,亚硝氮对厌氧氨氧化活性抑制的起始质量浓度范围为70~180 mg/L。因此,反应器实际进水质量浓度对活性的抑制程度也较低。此外,在较低质量浓度下,反应器对HRT缩短引起的负荷冲击更具承受力。由图3可以看出,回流比

为3:1时,系统耐受的最高亚硝氮浓度随HRT的缩短而逐渐降低,而回流比增大到5:1时,HRT继续增大,系统耐受的亚硝氮浓度反而有所增加。

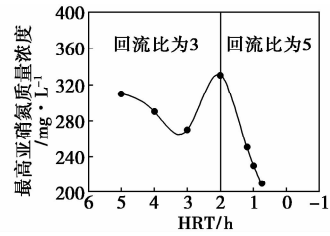


图3 不同回流比下HRT与最大亚硝氮质量浓度的关系

在反应器运行第142 d后,通过批实验测定了Anammox菌颗粒的比活性为0.3 kg/(kg·d),比Tsushima等^[13]报道的1.6 kg/(kg·d)要小,但对反应器进行批实验后,测定的反应器比厌氧氨氧化活性为1.98 kg/(kg·d),高于文献[13]的报道,也高于Li等^[21]报道的0.58 kg/(kg·d)及Fuji等^[7]报道的1.58 kg/(kg·d)。持续的回流使反应器内的厌氧氨氧化菌长期处于基质不足的状态,相对形成的颗粒污泥对基质的消耗速率就小。而在整个反应器内,回流降低反应器内实际基质浓度,反应器整体对基质的消耗速率较高,从而弥补了微生物颗粒活性的不足。

2.2 污泥性状分析

对190~270 d的出水悬浮物质量浓度(SS)的监测结果表明,出水SS质量浓度均不超过20 mg/L,表明反应器内的无纺布具有较好的生物滞留性。第142 d(第三阶段)采集的微生物颗粒样本的粒度分布见表1。从中可以看出,接种的微生物颗粒主要尺寸在2~5 mm范围内,而反应后期,颗粒污泥主要尺寸在1~2 mm范围内,究其原因主要是随着实际进水浓度的降低,回流增大及HRT缩短使水力剪切力增强,大尺寸颗粒解体为小尺寸颗粒。

表1 颗粒污泥粒径度分布变化 %

运行时间	1 mm 以下	1~2 mm	2~5 mm	5 mm 以上
第1天	10	26	52	12
第142天	29	51	19	1

对反应器内采集的3种样本进行SEM观测,从图4(a)、图4(b)可以看出,颗粒表面比较致密,内部有簇状的颗粒团结构,与Strous等^[6]在玻璃球载体表面观测到的厌氧氨氧化生物膜内结构相似。图4(c)所示内部为疏松的絮状结构,这表明微生物颗

粒可能处于分解状态。附着在无纺布填料上的微生物团也呈棕色絮状,见图 4(d)。

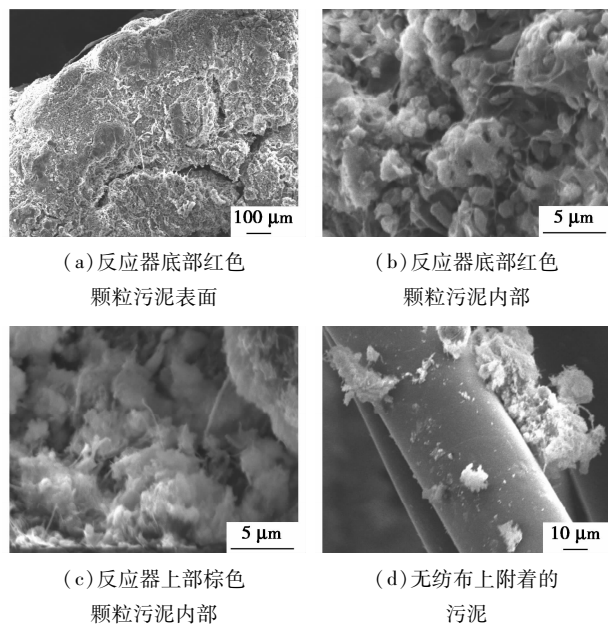


图 4 污泥微观 SEM 图像

2.3 FISH 分析

对反应器运行到第 142 d(第三阶段)的 *Anammox* 菌采样进行 FISH 分析,厌氧氨氧化菌用红色标记,见图 5 中深灰色部分,好氧菌采用绿色标记,见图 5 中浅色部分。由图像分析软件可得,厌氧氨氧化菌的质量分数约为 70%。同时,可以看出,厌氧氨氧化菌团聚在颗粒中心,外层包裹着好氧菌,这与 Tsushima 等^[13]的测试结果一致。

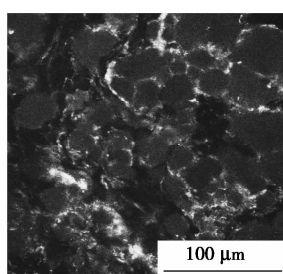


图 5 反应器中 *Anammox* 菌的 FISH 图像
(第 142 d)

3 结论

采用循环流化床厌氧氨氧化反应器实现了较高的脱氮效率。反应器稳定运行 270 d 后,系统的总氮去除率基本在 80% 左右,亚硝氮去除率在 90% 以上,系统最大的氮负荷达 $15.2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,相应的脱氮速率达 $9.9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。不断提高回流量或缩短 HRT 均有助于系统除氮性能的提高。反应器上

部的无纺布填料有效地发挥了截流 *Anammox* 菌的效果,降低了出水中微生物的含量。

参考文献

- [1] Mulder A, Van de Graaf A A, Robertson L A, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1995, 16(3): 177 - 184.
- [2] Van de Graaf A A, Mulder A, de Bruijn P, *et al.* Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1995, 61(4): 1246 - 1251.
- [3] Jetten M S M, Cirpus I, Kartal B, *et al.* 1994—2004; 10 years of research on the anaerobic oxidation of ammonium [J]. *Biochem Soc Trans*, 2005, 33(1): 119 - 123.
- [4] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65(7): 3248 - 3250.
- [5] Furukawa K, Rouse J D, Yoshida N, *et al.* Mass cultivation of anaerobic ammonium-oxidizing sludge using a novel nonwoven biomass carrier [J]. *J Chem Eng Jp n*, 2003, 36(10): 1163 - 1169.
- [6] Strous M, van Gerven E, Kuenen J G, *et al.* Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (*Anammox*) process in different reactor configurations [J]. *Water Res*, 1997, 31(8): 1955 - 1962.
- [7] Fuji T, Sugino H, Joseph DR, *et al.* Characterization of the microbial community in an anaerobic ammonium -oxidizing biofilm cultured on a nonwoven biomass carrier [J]. *J Biosci Bioeng*, 2002, 94(5): 412 - 418.
- [8] Tsung H H, Yu J F, Chun M H, *et al.* PVA-alginate immobilized cells for anaerobic ammonium [J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2008, 35(7): 721 - 727.
- [9] Sliemers A O, Third K, Abma W, *et al.* CANON and *Anammox* in a gas-lift reactor [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2003, 218(2): 339 - 344.
- [10] 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(5): 589 - 596.
- [11] Dapena-Mora A, Arrojo B, Campos J L, *et al.* Strategies to improve the settling properties of *anammox* sludge in a SBR [J]. *J Chem Tech Biotechnol*, 2004, 79(12): 1417 - 1420.
- [12] Dapena-Mora A, Campos J L, Mosquera-Corral A, *et al.* Stability of the *Anammox* process in a gas-lift reactor and a SBR [J]. *J Biotechnol*, 2004, 110(2): 159 - 170.
- [13] Tsushima I, Ogasawara Y, Kindaichi T, *et al.* Development of high-rate ammonium-oxidizing (*anammox*) biofilm reactors [J]. *Water Res*, 2007, 41(8): 1623 - 1634.
- [14] Isaka K, Sumino T, Tsuneda S. High nitrogen removal performance at moderately low temperature utilizing anaerobic ammonium oxidation reactions [J]. *J Biosci Bioeng*, 2007, 103(5): 486 - 490.
- [15] Kanda J. Determination of ammonium in seawater based on the indophenol reaction with *o*-phenylphenol (OPP) [J]. *Water Res*, 1995, 29(12): 2746 - 2750.

(下转第 80 页)

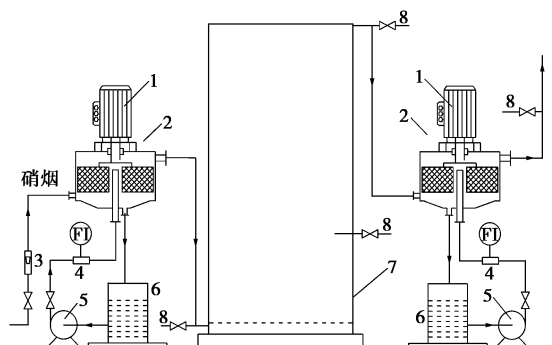
文献[12]认为上述反应(1)~(4)属于快速反应,在超重力场中被强化吸收,瞬间被脱除。而在气相中的反应(5)是一个很慢的过程,尤其是在较低浓度下极慢,因此探索氧化时间对氧化度的影响规律将有助于氧化器的设计。

2 实验部分

2.1 实验装置及流程

实验采用错流旋转填料床,内装不锈钢丝网填料,孔隙率为 96.2%,转子外径 280 mm,内径 80 mm,填料层轴向高度 300 mm,其结构示意图见文献[6]。氧化塔高 3 m,直径为 0.8 m,内设气体入口分布器。

实验流程如图 1 所示。稀硝酸由磁力泵经电磁流量计计量送入旋转填料床内,经液体分布器喷向填料内侧,在超重力作用下径向穿过填料,被高速旋转的填料切割与撕裂成微小的液膜、液丝和液雾。硝烟经计量后从旋转填料床下方进入,轴向通过填料层,与液体在填料中错流接触而被吸收后,经氧化塔氧化再进入第二级旋转填料床强化吸收后排空。液体由出口流出进入稀硝酸循环罐循环。



1—变频电机;2—旋转填料床;3—气体流量计;4—电磁流量计;
5—磁力泵;6—循环罐;7—氧化塔;8—取样的口

图 1 两级旋转填料床强化吸收
NO_x + 氧化实验流程

2.2 检测方法

气体检测采用英国 KANE 产品 KM9106 型烟气分析仪检测,因仪器测量范围远小于实验中 NO_x 浓度,因而将采集的气体进行稀释再测试 NO、NO₂ 和 NO_x 的浓度,与中和滴定的方法^[13]测定的 NO_x 总浓度进行了对比,结果差别不大。采集方法参照 GB/T 13906—1992《空气质量-氮氧化物的测定》的气体采集方式,稀释的方法参见文献[14]。

NO_x 的脱除率计算公式:

$$\eta = (c_{in} - c_{out}) / c_{in} \times 100\% \quad (10)$$

式(10)中, c_{in} 、 c_{out} 分别为第二级旋转填料床入口、出口 NO_x 浓度(10^{-6})。

根据 NO_x 氧化度的定义,可表示为:

$$Do = c_{NO_2} / c_{NO_x} \quad (11)$$

式(11)中, c_{NO_2} 、 c_{NO_x} 分别为氧化罐入口、出口 NO₂ 浓度(10^{-6})。

2.3 实验条件

气速取 0.08 ~ 0.50 m³/h,喷淋密度取 4.2 ~ 33.5 m³/(m²·h),超重力因子 β 取 10 ~ 150,NO_x 浓度为 20 ~ 240 g/m³(以 NO₂ 计),氧化罐压力为 -5 kPa(表压),操作温度为室温。

3 结果与讨论

3.1 氧化时间及 NO_x 浓度对氧化度的影响

硝烟经过氧化塔的氧化过程可近似为平推流反应,因而可通过改变硝烟气量,来控制氧化时间(即停留时间),从而测试氧化度随氧化时间的关系。NO_x 氧化度和浓度及氧化时间的关系如图 2(a)所示。由图可以看到,在达到氧化度 0.5 所需要的氧化时间比较短,但是氧化度从 50% 增至 90%,则需要很长的氧化时间;尤其是在较低 NO_x 质量浓度下,即当 NO_x 质量浓度低于 40 g/m³ 时,氧化度达到 0.9 需要很长的氧化时间;随着 NO_x 质量浓度的降

(上接第 78 页)

- [16] APHA. Standard method for the examination of water and wastewater [M]. Washington DC: 19th ed. American Public Health Association, 1995.
- [17] Glockner F O, Amann R, Alfreider A, *et al.* An in situ hybridization protocol for detection and identification of planktonic bacteria [J]. Syst Appl Microbiol, 1996, 19(3): 403-406.
- [18] Schmid M C, Maas B, Dapena A, *et al.* Biomarkers for in situ detection of anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) bacteria [J]. Appl Environ Microbiol, 2005, 71(4): 1677-1684.
- [19] Amann R I, Krumholz L, Stahl D A. Fluorescent-oligonucleotide

probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology [J]. J Bacteriol, 1990, 172(2): 762-770.

- [20] Daims H, Bruhl A, Amann R, *et al.* The domainspecific probe EUB338 is insufficient for the detection of all Bacteria; development and evaluation of a more comprehensive probe set [J]. Syst Appl Microbiol, 1999, 22(3): 434-444.
- [21] Li X R, Du B, Fu H X, *et al.* The bacteria diversity in an anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) reactor community [J]. Syst Appl Microbiol, 2009, 32(4): 278-289. ■