

文章编号:1672-058X(2009)02-0117-06

厌氧氨氧化反应器启动运行研究进展

周均¹, 戴宏民¹, 路青²

(1. 重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆 400067; 2. 江南大学, 无锡 214122)

摘要:厌氧氨氧化技术作为一种新型脱氮技术,在废水生物脱氮领域具有良好的应用前景,介绍了厌氧氨氧化技术机理,并阐述了厌氧氨氧化(ANAMMOX)反应的影响因素;分析了近年来采用不同反应器、不同泥源进行ANAMMOX反应启动和运行研究进展,对不同研究的启动时间、完成启动的评判标准、运行控制条件等进行了比较。

关键词:厌氧氨氧化;反应器;生物脱氮

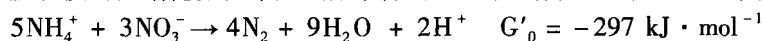
中图分类号:X 703

文献标识码:A

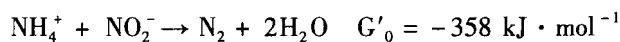
废水生物脱氮,防止水体富营养化是水污染控制领域的一个研究重点。传统的生物脱氮采用硝化和反硝化相结合的生物方法,但所涉及的工艺流程长、成本高(能耗高,需添加有机碳源)。上世纪九十年代发现的厌氧氨氧化技术核心是以氨为电子供体,亚硝酸盐为电子受体,产物为氮气的生物反应^[1-2]。由于参加该过程的微生物是自养型微生物,无需添加有机碳源,无需氧气参与,产碱量为零,同时还能减轻二次污染,故而成为目前最经济的生物脱氮工艺。然而目前厌氧氨氧化的实际应用还受制于其漫长的启动阶段,其原因在于厌氧氨氧化细菌的生长速率很低(0.072 d^{-1} , $32\text{ }^{\circ}\text{C}$)以及单位氨氮生成的生物量很低(0.088 g g^{-1}),污泥倍增时间为11 d,此外,一部分微生物被出水洗出给该工艺的正常运行带来较大障碍^[3]。参考国内外相关方面的研究,就ANAMMOX反应的影响因素,不同泥源及反应器启动ANAMMOX反应的方法比较做一综述。

1 ANAMMOX 机理

Mulder^[1]等在实验室规模的反硝化流化床反应器中,发现了氨和硝酸盐的同时消失,推测反应方程式如下:

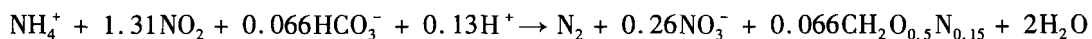


Van de Graaf^[4]等又证明厌氧氨氧化过程是一个生物化学反应过程。随后通过 N^{15} 标记的氨做研究,证明亚硝酸盐才是关键的电子受体的自养生物脱氮反应,其反应式:



其中,联胺和羟胺是中间产物,实验已证明联氨可以促进ANAMMOX反应。

Strous^[3]等根据化学计量和物料衡算估算出厌氧氨氧化总的反应式:



2 ANAMMOX 影响因素

2.1 环境因素

pH值、温度、溶解氧是影响ANAMMOX反应的重要因子。Jetten^[5]等认为pH范围为6.7~8.3,最佳为

收稿日期:2008-11-10;修回日期:2008-12-19。

作者简介:周均(1985-),女,重庆市北碚区人,硕士研究生,从事环境规划与管理研究。

8.0, 厌氧氨氧化工艺的合适温度范围为 30 ~ 43 °C, 最佳为 40 °C。而稳定运行时, ANAMMOX 菌对环境条件要求不那么苛刻。Kazuichi^[6] 等结果表明温度保持 20 ~ 22 °C 时, ANAMMOX 活性不受影响并且可以保持氮的稳定去除, 总氮去除最大可达 8.1 kg/(m³ · d)。众多研究^[1-5] 表明, ANAMMOX 反应是厌氧过程, 尤其在 ANAMMOX 菌富集初期, 当反应器中存在溶解氧时, 抑制反应的正常进行, 但是其反应是可逆的。Sitong Li^[7] 等用 The non-woven rotating biological contactor (NRBC) 反应器, 发现当进水中存在氧时, 好氧菌消耗水中的氧, 为厌氧氧化菌创造厌氧环境, 氨氮和亚硝基氮再通过 ANAMMOX 反应去除, 其中总氮最高可稳定去除 2 ~ 2.3 kg/(m³ · d)。

2.2 基质浓度

Moreno G^[8] 等研究表明: 高初始 NO₂⁻ N/VSS(S₀/X₀) 比值对产甲烷菌有影响, S₀/X₀ 比值高微生物活性也高。A. Dapena - Mora^[9] 等试验发现初始 S₀/X₀ 在 0.018 - 0.140gNO₂⁻ - N · (gVSS)⁻¹ 不会抑制 ANAMMOX 反应。

高亚硝酸盐浓度抑制厌氧氨氧化反应, 不同种类厌氧氨氧化菌承受亚硝酸盐浓度不同。Strous 等人研究证明亚硝酸盐超过 7 mmol/L 抑制 ANAMMOX 反应。Egli^[10] 等人研究指出 Candidatus "Kuenenia stuttgartiensis" 能耐受亚硝酸盐高达 13 mmol。

进水 NH₄⁺/NO₂⁻ 比值大可以提高氨氮去除率, 一方面高氨氮比例意味着低亚硝酸盐, 可以减少亚硝酸盐对 ANAMMOX 菌的抑制; 另外高氨氮可以阻止亚硝酸盐被氧化成硝酸盐。Ikuo Tsushima^[11] 等, 在 HRT = 8 h, 进水总氮浓度为 800 mg/L, NH₄⁺/NO₂⁻ 比值为 (0.95 ~ 1.05) 时, 研究表明: 进水其总氮去除率达到最大为 1.5 kg/(m³ · d)。

2.3 无机物

Boran Kartal^[12] 等认为 ANAMMOX 过程不能直接用来处理高盐度废水, 但是经过一段时间的驯化, 逐步提高盐浓度不会影响其活性, ANAMMOX 污泥最高可承受盐浓度为 30 mg/L。Van de Graaf^[2] 等人试验发现氯化物在 50 mmol/L 以下, 磷酸盐 1 mmol/L 时对 ANAMMOX 没影响, 磷酸盐在 5 mmol/L 时 ANAMMOX 活性下降, 硫酸盐 1 或 5 mmol/L 可以促进 ANAMMOX。A. Dapena - Mora^[9] 等研究发现磷酸盐 15 mmol/L 时对 ANAMMOX 没影响。Egli^[10] 研究指出 Candidatus "Kuenenia stuttgartiensis" 能耐受磷酸盐高达 13 mmol/L。

2.4 有机碳

厌氧氨氧化污泥中存在着异养反硝化菌, 有机物的存在会导致其与厌氧氨氧化菌之间的基质竞争。N. Chamchoi^[13] 等研究表明 COD 浓度在 100 ~ 400 mg/L 之间时, 对 ANAMMOX 反应没影响。Van de Graaf 发现系统中存在醋酸盐 1 或 5 mmol/L, 可促进 ANAMMOX。A. Dapena - Mora^[9] 结果表明醋酸盐在 10 mmol/L 以内对 ANAMMOX 反应没影响。

2.5 其他因素

抑制传统硝化反硝化反应的烯丙基硫脲、氯霉素, 在 1 mg/L 以内对 ANAMMOX 活性均没影响^[9]。短 HRT 对可以促进厌氧氨氧化菌反应, 短的停留时间可以避免亚硝酸盐的抑制; 另外, 厌氧氨氧化中可能有的对反应不利中间产物也随水流出。Kazuichi^[6] 等在温度 37 °C, HRT 在 90 min 时, 40 d 后进水总氮浓度为 50 kg/(m³ · d), 随后当 HRT 缩短为 40 min 时, 总氮浓度为 19.1 kgN/(m³ · d), 氮去除率为 11.5 kg - N/(m³ · d)。其结果表明在合适的氨氮和亚硝基氮浓度下, 随着 HRT 减少, 氮去除率增加。

3 ANAMMOX 工艺反应器

由于 ANAMMOX 细菌生长缓慢, 为了提高生物保留率和系统的稳定性, 开发研究 ANAMMOX 反应器是十分重要的。

表1 不同反应器启动 ANAMMOX 反应^[3,14-19]

反应器	NLR(g/(L·d))	NH ₄ ⁺ : NO ₂ ⁻ : NO ₃ ⁻	倍增时间/d	运行时间/d
SBR	1	1: 1.32: 0.26	11	331
流化床	1.8	—	—	84
固定床	1.1	—	—	115
气提式	2	1: 1.28: 0.26	19	200
SBR	0.6	—	—	120
MABR	0.77 ^a	—	—	116
UASB	0.059	1: 1.16: 0.15	10.6	220
MSBR	0.71	1: 1.22: 0.22	18	375

注:a 为总氮去除率

由表1知不同反应器都可以启动 ANAMMOX 反应,由于反应器各具有各自优点和缺点,所以各反应器启动时间不同。

(1) SBR。SBR 反应器是目前启动 ANAMMOX 反应应用最多的一种。SBR 厌氧氨氧化氮容积去除负荷处于中等水平(0.6 kg/(m³·d))。但 SBR 反应器对培养增殖速度缓慢的 ANAMMOX 菌具有独特的优势。主要表在可以稳定运行 1 h;生物截流量高(只有 10% 增长的微生物被洗出)设备简单。高生物截留量为解决厌氧氨氧化工程化问题提供可能,认为 SBR 是富集 ANAMMOX 菌的最佳反应器^[3]。

(2) UASB。UASB 反应器中厌氧颗粒污泥的形成速度得到显著增强,大大加强了反应器的工作效率,从而保证了反应器中有较高的微生物浓度,但是反应器内必须控制好上升流速,上升流速过大会造成颗粒污泥解体,而反应器的内部结构和高径比直接影响了氮的去除,因此对有关问题还待进一步研究。

(3) 生物膜反应器。生物膜反应器有利于活性污泥积累,缩短 ANAMMOX 反应器的启动时间。郑平等^[20,21]对生物膜反应器做了大量的研究,研究表明生物膜反应器具有较强的抗基质浓度负荷冲击能力,但抗水力负荷冲击能力较弱;此外,生物膜反应器抗基质浓度冲击和水力负荷冲击的能力强于 SBR 反应器,但 SBR 反应器中的菌体积累量大于生物膜反应器。然而生物膜反应器填料价格昂贵,基建投资费用高,使用不当时填料易堵塞等缺点也制约着生物膜反应器的广泛使用。

(4) MSBR。较好地保留生物量的一种新方法是采用膜生物反应器,虽然膜的成本和膜污染清洗费用较高,但它对微生物的高保留率对于生长极其缓慢的 ANAMMOX 细菌的培养十分有利,2004 年起,有国外研究者开展了该方面的研究,Trigo C^[21]等结果表明使用 MSBR 不会缩短启动时间,但是氮去除率可达 0.36 g/(g·d)(总氮,以 VSS 计),而在流化床中氮的去除率可达 0.15 g/(g·d)(总氮,以 VSS 计),此外在 MSBR 反应器中不会出现污泥膨胀,没有亚硝基氮的积累,在 ANAMMOX 的 MSBR 中微生物会形成不规则的颗粒状污泥,这样不但可以减少膜污染,更关键的是颗粒化为解决 ANAMMOX 工程化应用的瓶颈问题提供了可能。

(5) 其他反应器。Huiping Chuang^[24]等,研究亚硝酸型 - ANAMMOX 联合工艺发现,采用 Down-flow hanging sponge 反应器也表现了良好的生物截留量其中硝化活性达到 0.12 g/(g·d)(氨氮,以 VSS 计)。Ikuo Tsushima^[13]采用上流式固定床生物膜反应器在 250 d 运行中总氮去除率达 26.0 kg-N/(m³·d),这是迄今文献报道的最高厌氧氨氧化反应速率,在此认为总氮去除率高是因为反应器截留微生物效果好,从而使得 ANAMMOX 菌占总菌比值高(70%)。

4 ANAMMOX 工艺污泥源

目前,国内外学者对 ANAMMOX 反应接种污泥来源问题等方面已取得了很大的进展。

表 2 不同污泥源启动 ANAMMOX 反应^[22-28]

污泥种类	启动时间/d	NLR(g/L/d)	稳定去除率% (NH ₄ ⁺ - N)	NH ₄ ⁺ : NO ₂ ⁻
产甲烷颗粒污泥	110	0.034		1.12
厌氧颗粒污泥	225	0.3	80.7	0.76
河底污泥	250	0.4	80	1.17
硝化颗粒污泥	51	2.12		
普通厌氧颗粒污泥 + 好氧污泥	220	0.6	80	1.15
硝化污泥	120	0.109	86.68	1.16
反硝化污泥	90	0.143		1
厌氧消化污泥	100	—	81	1: 1.5

由表 2 知几种污泥均能成功启动 ANAMMOX 反应。从启动时间来讲硝化颗粒污泥所用的时间最短。郑平等^[29]认为硝化颗粒污泥比产甲烷颗粒污泥启动快、污泥浓度高、而污泥活性低和稳定后的总氮去除速率小。朱静平等^[30]采用 ASBR 反应器,发现以好氧硝化污泥为污泥源培养厌氧氨氧化污泥耗时比厌氧颗粒污泥短,但是由厌氧颗粒污泥为污泥源具有较高的厌氧氨氧化活性。硝化污泥启动时间短,可能是由于硝化细菌基质代谢的多样性,同时一些硝化细菌在厌氧条件下也具有厌氧氨氧化活性。

胡宝兰等^[31]已证明 ANAMMOX 菌、硝化细菌、反硝化细菌与厌氧氨氧化作用有关。并且以反硝化污泥为污泥源启动 ANAMMOX 反应比硝化污泥所用的时间短。由此可知:硝化细菌和反硝化细菌在厌氧情况下都显现出厌氧氨氧化活性,而反硝化菌株表现出较强的厌氧氨氧化能力,对硝基氮的最大利用速率为 6.37 mg/(L·d),对氨的最大利用速率为 3.34 mg/(L·d);而硝化污泥的氨氧化、亚硝基氮活性分别为 3.22、3.36mg/(g(VS)·d)。

5 ANAMMOX 启动的特征反映

在厌氧氨氧化反应器启动过程中,通过测定 NH₄⁺ 去除量与 NO₂⁻ 去除量的比值、反应器内污泥颜色的变化及废水处理前后 pH 值变化,可了解厌氧氨氧化反应器的启动进程。

在厌氧氨氧化反应器启动过程中,NH₄⁺: NO₂⁻: NO₃⁻ 变化可指示厌氧氨氧化反应器性能的演变。Van de Graaf^[31]等认为,在厌氧氨氧化过程中固定 CO₂所需的能量和还原力来自至 NO₂⁻ - N 转为 NO₃⁻,所以 NO₃⁻ - N 的产量在某种程度上反映了厌氧氨氧化菌的增殖情况。由于不同污泥源,不同反应器,各个学者做出的结果也不尽相同,一般认为 NH₄⁺: NO₂⁻: NO₃⁻ 与文献报道的比值(1: 1.32: 0.26)接近,就认为 ANAMMOX 成为反应器内的主导反应。

厌氧氨氧化菌含有丰富细胞色素 c,所以厌氧氨氧化污泥呈浅红色。反应器内污泥逐步变为红色的过程也就是厌氧氨氧化菌在反应器中逐步成为优势菌的过程。因此,当反应器中出现红棕色污泥时可认为已成功启动 ANAMMOX 反应。

由 ANAMMOX 反应式可知,ANAMMOX 菌在生长过程中需要消耗酸,反应器中 pH 值升高并且进出水 pH 值差异缩小,反映了 ANAMMOX 在反应器中逐步成为优势菌种的变化过程。朱明石^[32]试验证明 TN 去除率与出水 pH 值变化在一定范围内存在正相关关系,出水 pH 值曲线随着反应器 TN 去除率曲线的波动而变化,pH 值可作为反应器运行的控制参数^[33]。

6 展 望

厌氧氨氧化技术是一种新型生物脱氮技术,在废水处理中具有广泛的应用前途,对氮循环起着重要作

用。然而 ANAMMOX 菌生长缓慢,抗冲击能力弱,并且对环境条件的苛刻(中温、偏碱、厌氧)等,这些都制约着 ANAMMOX 技术的发展。

目前 ANAMMOX 技术主要在试验室研究,使它只能是在特定场合下作为传统脱氮技术的一种补充,把这种新工艺应用于更广泛的领域是今后的研究重点。未来要进一步加强对 ANAMMOX 研究,其中主要要加强 ANAMMOX 反应机理、代谢途径和菌种培养技术等方面的研究,优化工艺的运行条件,确定运行的最佳参数,以利于实现厌氧氨氧化工艺的实用化和长期稳定运行,为厌氧氨氧化技术在废水处理中的运用提供了理论基础。

参考文献:

- [1] MULDER A, GRAAF V, ROBERTSON A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. *FEMS Microbiol ecol*, 1995, 16(2): 177 - 183
- [2] GRAAF V, De Bruijn P, ROBERTSON A, et al. Autotrophic growth of Anaerobic ammonium oxidizing micro - organisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1996, 142(8): 2187 - 2196
- [3] STROUS M, HEIJNEN J J, KUENEN J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool to study very slowly growing microorganism [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1998, 50(8): 589 - 596
- [4] GRAAF A, MULDER A, PERTER B. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1995, 61(4): 1246 - 1251
- [5] STROUS M, KUENEN J, JETTEN M. Key physiological parameters of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1999(65): 3248 - 3250
- [6] ISAKA K, SUMINO T, TSUNEDA T. High Nitrogen Removal Performance at Moderately Low Temperature Utilizing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactions [J]. *Bioscience and bioengineering*, 2007(5): 486 - 490
- [7] SITONG L, FENGLIN Y, XUE Y, et al. Evaluation of oxygen adaptation and identification of functional bacteria composition for anammox consortium in non - woven biological rotating contactor [J]. *Bioresource Technology*, 2008(99): 8273 - 8279
- [8] MORENO G, CRUZ A, BUITR'ON G. Influence of SO/XO ratio on anaerobic activity tests [J]. *Water Sci Technol*, 1999, 40(8): 9 - 15
- [9] DAPENA A, FERN'ANDEZ I, CAMPOS J L, 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
- [10] EGLI K, FANGER U, ALVAREZ P J J. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium rich leachate [J]. *Archives of Microbiology*, 2001, 175(3): 198 - 207
- [11] TSUSHIMA I, OGASAWARA Y, KINDAICHI T, et al. Satoshi Okabe Development of high - rate anaerobic ammonium - oxidizing (anammox) biofilm reactors [J]. *Water research*, 2007(41): 1623 - 1634
- [12] BORAN K, MARIANA K, ROUMEN A, et al. Adaptation of a freshwater anammox population to high salinity wastewater [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006(126): 546 - 553
- [13] CHAMCHOI A, NITISORAVUT S, SCHMIDE J. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2008(99): 3331 - 3336
- [14] STROUS M, VAN G, KUENEN J, et al. Ammonium removal from concentrated waste streams with the Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) process in different reactor configurations [J]. *Water Res*, 1997b(31): 1955 - 1962
- [15] CAMPOS J, MOSQUERA A. Stability of the Anammox Process in a gas - lift reactor and a SBR [J]. *J Biotechnology*, 2004a(110): 159 - 170
- [16] DAPENA A, ARROJO B, Campos J L, et al. Improvement of the settling properties of Anammox sludge in an SBR [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2004b, 79(12): 1412 - 1420
- [17] ZHENG G, FENGLIN Y, SITONG L, et al. Feasibility of a membrane - aerated biofilm reactor to achieve single - stage autotrophic nitrogen removal based on Anammox Chemosphere [J]. *Bioresource Technology*, 2007(69): 776 - 784
- [18] 钟红春,周少奇,姚俊芹,等. 两种 UASB 厌氧氨氧化反应器启动和运行特征对比 [J]. *化工学报*, 2007, 58(11):

2798 - 2804

- [19] TRIGO C, CAMPOS J L, GARRIDO J M, et al. Start - up of the Anammox process in a membrane bioreactor [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006(126):475 - 487
- [20] 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
- [21] 胡宝兰, 陈旭良, 郑平. 两种 Anammox 反应器性能的对比研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(4):545 - 551
- [22] DEXIANG L, XIAOMING L. Enrichment and granulation of Anammox biomass started up with methanogenic granular sludge *World Microbiol Biotechnol* [J]. *Journal of Biotechnology*, 2007(23):1015 - 1020
- [23] 沈平, 左剑恶, 杨洋. 接种不同污泥的厌氧氨氧化反应器的启动与运行 [J]. *中国沼气*, 2004, 22(3):3 - 7
- [24] PING Z, FENGMEI L, BAOLAN H, et al. Performance of ANAMMOX granular sludge bed reactor started up with nitrifying granular sludge [J]. *Environ Sci*, 2004, 16(2):339 - 342
- [25] 康淑琴, 张少辉. 厌氧氨氧化反应器的启动及其稳定性研究 [J]. *武汉理工大学学报*, 2008, 30(2):101 - 104
- [26] 张少辉, 郑平, 华玉妹. 反硝化生物膜启动厌氧氨氧化反应器的研究 [J]. *环境科学学报*, 2004, 24(2):220 - 224
- [27] NUTCHANAT C, SUWANCHAI N. Anammox enrichment from different conventional sludges [J]. *Chemosphere*, 2007(66):2225 - 2232
- [28] 金仁村, 郑平, 胡宝兰, 等. 污泥颗粒化快速启动厌氧氨氧化反应器的探讨 [J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(10):772 - 775
- [29] 朱静平, 胡勇有. 不同污泥源厌氧氨氧化污泥的比较 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(6):130 - 134
- [30] 赵宗升, 赵云霞, 陈智均. 厌氧氨氧化菌接种污泥的选择培养过程研究 [J]. *环境工程学报*, 2007(2):39 - 42
- [31] 胡宝兰, 郑平, 胡安辉. Anammox 反应器的启动及其菌群演变的研究 [J]. *农业工程学报*, 2005, 21(7):107 - 110
- [32] 朱明石, 周少奇, 曾武. UASB 反应器厌氧氨氧化菌的脱氮特性研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2(1):11 - 15
- [33] TOH S, WEBB R, Ashbolt N. Enrichment of autotrophic anaerobic ammonium oxidizing consortia from various wastewaters [J]. *Microb Ecol*, 2002(43):154 - 167

Reserch on start - up and operation of anaerobic ammonia oxidation reactors

ZHOU Jun¹, DAI Hong - min¹, LU Qing²

(1. Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Anaerobic Ammonia oxidation (ANAMMOX) is a promising process of biological nitrogen removal in wastewater treatment. The mechanism of reaction and the effect factors on its activity were reviewed in this paper, the start - up of Anammox process and operation were discussed among different sludge and reactors, the time of start - up process, the criteria of start - up process, and the condition of operation were compared.

Key words: Anammox; reactor; biological nitrogen removal

责任编辑:代晓红