

试验研究

两种 UASB—厌氧氨氧化反应器对比启动研究

傅金祥, 陈敬新, 郜玉楠, 范旭, 张吉, 于燕, 姜曦

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁沈阳 110168)

[摘要] 对比研究了 2 种 UASB—厌氧氨氧化反应器的启动。采用 2 个 15 L UASB 反应器 A、B, A 添加海绵填料, B 无填料, 在温度为 $(33\pm 2)^\circ\text{C}$, 进水 pH 为 6.5~7.5 的条件下启动反应器。结果表明, 2 个反应器均经历了适应期、提高期和稳定期 3 个阶段, A 反应器在 80 d 进入稳定期, 氨氮和亚硝氮去除率达 99.8% 和 99.9%, B 反应器在 105 d 进入稳定期, 氨氮和亚硝氮去除率达 98.1% 和 98.9%。A 反应器污泥为褐色, 并有红色颗粒污泥, B 反应器污泥颜色为深褐色。

[关键词] 厌氧氨氧化; 上流式厌氧污泥床; 海绵填料

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)07-0021-04

Comparative study on the starting-up of two UASB-ANAMMOX reactors

Fu Jinxiang, Chen Jingxin, Gao Yunan, Fan Xu, Zhang Ji, Yu Yan, Jiang Xi

(Municipal and Environmental Engineering Institute, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: The starting-up of upflow anaerobic sludge blanket (UASB)-anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process has been investigated comparatively in two 15 L UASB reactors. To Reactor A, sponge filler is added and to Reactor B, no filler is added. When the temperature is $(33\pm 2)^\circ\text{C}$ and influent water pH 6.5~7.5, the reactors can be started up. The results show that these two reactors have undergone three stages: adaptation period, improving period and stabilizing period. The removing rates of NH_4^+-N and NO_2^--N are 99.8% and 99.9%, respectively, when Reactor A goes to stabilizing period in 80 d. The removing rates of NH_4^+-N and NO_2^--N reach 98.1% and 98.9%, respectively, when Reactor B goes to stabilizing period in 105 d. The sludge color in Reactor A is brown, with small red particles and the sludge in Reactor B is dark brown.

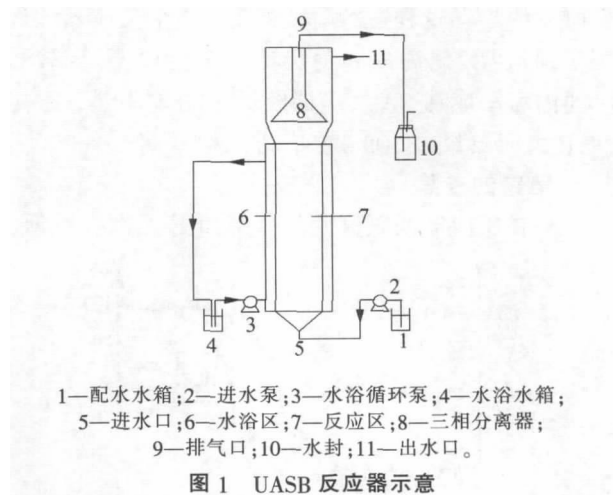
Key words: anaerobic ammonium oxidation; upflow anaerobic sludge blanket; sponge filler

厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMON) 是荷兰 Delft 技术大学 20 世纪 90 年代提出的一种新型生物脱氮技术, 是指在厌氧条件下微生物直接以 NH_4^+ 为电子供体, 以 NO_3^- 和 NO_2^- 为电子受体产生氧化还原反应, 产物为 $\text{N}_2^{(1-2)}$ 。与传统硝化反硝化工艺相比, 它具有节约氧耗、无需外加有机碳源、污泥产量低等优点^[3], 尤其适用于处理低碳氮比废水, 是目前已知的最简捷、最经济的生物脱氮途径。但是, 厌氧氨氧化菌生长非常缓慢 (世代时间为 11~29 d^[4]), 唐崇俭等成功启动中试 ANAMMOX 反应器历时 255 d^[5], 因此 ANAMMOX 反应器的快速启动具有重要的现实意义。笔者对比研究了 2 套不同 UASB—厌氧氨氧化装置的快速启动。

1 试验仪器和方法

1.1 试验装置

试验装置为 2 套相同的 UASB 反应器, 见图 1。



UASB 反应器采用有机玻璃制成, 内外两层, 内层为反应区, 直径 10 cm, 总高 200 cm, 容积 11 L, 沉淀区容积 4 L。外层为恒温水浴区, 用温控器控制反应器温度为 $(33\pm 2)^\circ\text{C}$ 。反应器外部用黑布包裹, 防

止光照对细菌的影响。A 反应器添加边长为 2 cm 的立方体海绵填料, B 反应器不添加填料。接种污泥为城市污水处理厂厌氧消化污泥, 每个装置均接种 7 L。

1.2 试验废水

试验采用模拟废水, 其组成: KH_2PO_4 0.01 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.005 6 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.3 g/L, KHCO_3 1.25 g/L; 微量元素浓缩液 各 1 mL/L。微量元素的成分^[6]: EDTA 5 g/L, FeSO_4 5 g/L; 微量元素的成分: EDTA 15 g/L, H_3BO_3 0.014 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.99 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.43 g/L, $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.21 g/L, $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.22 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.19 g/L。氨氮 (NH_4^+-N) 和亚硝氮 (NO_2^--N) 由 NH_4Cl 和 NaNO_2 提供, 浓度按需配制。pH 采用 NaHCO_3 调控。

1.3 测定项目与方法

NH_4^+-N : 纳氏试剂分光光度法; NO_2^--N : $\text{N}-(1-$ 萘基)-乙二胺分光光度法; NO_3^--N : 紫外分光光度法; 温度: 普通水银温度计; 溶解氧: LODTM 便携式溶解氧仪^[7]。

2 试验结果与讨论

同时启动 A、B 2 台 UASB 反应器, 2 个反应器均采用低基质浓度、低水力负荷的方法启动。控制 2 个反应器的初始条件相同, 即温度为 $(33 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、进水 pH 为 6.5~7.5、初始亚硝氮为 30 mg/L、初始氨氮为 23 mg/L、初始 HRT 为 48 h, 在此条件下, 对 2 个反应器的启动过程进行对比研究。2 个反应器均经历了适应期、提高期和稳定期 3 个阶段, 并在较短时间内启动成功。A 反应器经过 80 d 左右进入稳定期, B 反应器经过 105 d 左右进入稳定期。

2.1 氨氮的去除

A、B 反应器的氨氮变化分别如图 2、图 3 所示。

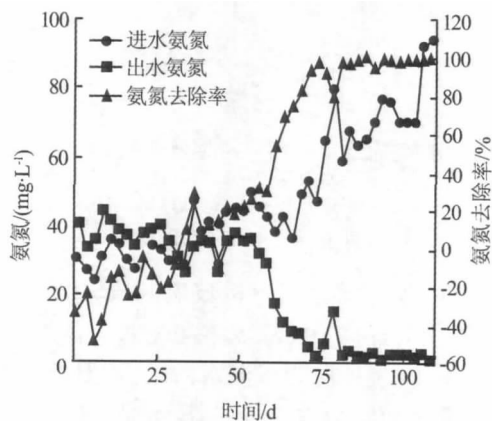


图2 A 反应器氨氮变化

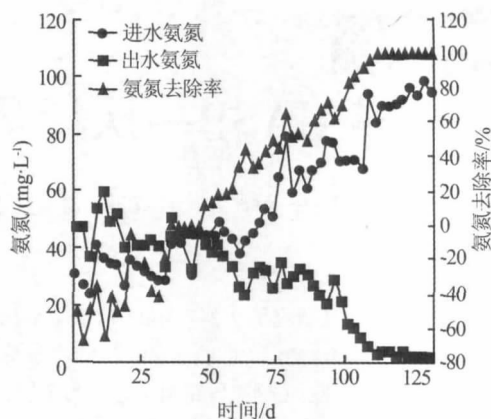


图3 B 反应器氨氮变化

由图 2 可以看出, A 反应器的启动经历了 3 个阶段, 适应期 (1~30 d 左右)、提高期 (30~80 d 左右) 和稳定期。适应期阶段, 检测到出水氨氮浓度不仅没有降低, 反而比进水氨氮浓度高, 第 8 天检测到出水氨氮高达 43 mg/L, 比进水高 12.1 mg/L, 这是由于启动初期, 厌氧氨氧化细菌比较少, 厌氧氨氧化作用还不明显, 污泥中的有机物被细菌分解释放出无机的氨氮, 因此出水氨氮浓度高于进水氨氮浓度。随着污泥中含氮有机物的减少和厌氧氨氧化反应的逐渐增强, 到 30 d 时, 出水氨氮浓度低于进水氨氮浓度, 系统开始进入提高期。据文献^[3]报道, 厌氧氨氧化细菌是一种生长缓慢的自养型细菌, 因此在提高期将 HRT 控制为 36 h, 并提高进水基质浓度来促进厌氧氨氧化菌的生长, 配水氨氮质量浓度由 23 mg/L 左右逐步提高到 60 mg/L 左右。经过 50 d 左右提高期的培养, 氨氮去除率由 10% 左右提高到 90% 以上, 去除效果较好。但该时期内系统并不稳定, 对环境的影响较为敏感, 处理效果波动大, 抗负荷冲击能力较弱, 在第 75 天时, 由于进水氨氮浓度的提高, 氨氮去除率由 92% 降到 79%。从第 80 天开始, 将 HRT 缩短至 24 h, 进水氨氮最高提高到 95 mg/L, 氨氮去除率最终稳定在 98% 左右, 最高达 99.8%, 说明该时期厌氧氨氧化菌富集充分, 活性较高, 对负荷的冲击承受能力较强, 反应器进入了稳定期。

由图 3 可以看出, B 反应器的启动同样经历了 3 个时期, 适应期 (1~45 d 左右)、提高期 (45~105 d 左右), 此后便进入稳定期。B 反应器的氨氮变化与 A 反应器类似, 但可以看出, B 反应器所经历的每个时期都较 A 反应器稍长, 说明添加海绵填料有利于厌氧氨氧化反应器的快速启动。B 反应器的适应期大约为 45 d, 在第 10 天左右, 出水氨氮达 60 mg/L,

比进水高 24 mg/L。进入到提高阶段后,控制 HRT 为 36 h,逐步提高进水氨氮浓度,其质量浓度最高达到 70 mg/L,可以看出,此阶段 B 反应器的氨氮去除效果明显提高,但稳定性差,抗负荷冲击能力较弱。第 105 天进入稳定期后,HRT 调为 24 h,氨氮质量浓度最高提高到 98 mg/L,处理效果稳定,氨氮去除率最高达 98.1%。

2.2 亚硝氮的去除

厌氧氨氧化反应在去除氨氮的同时去除亚硝氮,A、B 反应器的亚硝氮变化分别如图 4、图 5 所示。

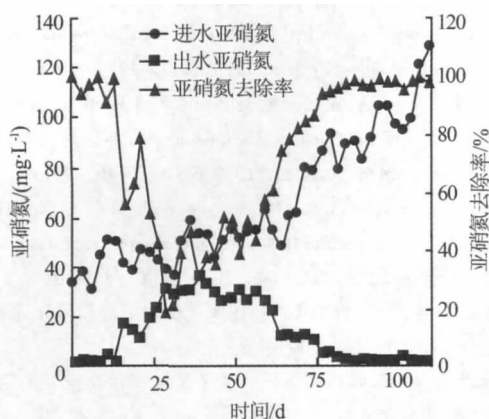


图 4 A 反应器亚硝氮变化

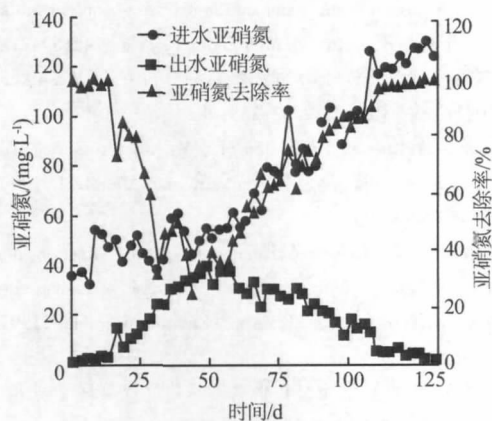


图 5 B 反应器亚硝氮变化

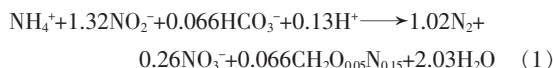
由图 4 可以看出,A 反应器在适应期初期的亚硝氮去除率最高可达 99.9%,这主要是由于反应器内的反硝化作用,反硝化细菌利用污泥中的大量有机物进行反硝化作用;随着反应的进行,反应器内的有机物被消耗殆尽,反硝化作用逐渐减弱,亚硝氮去除率逐渐下降,到第 30 天时,亚硝氮去除率降到 19%。进入提高期后,进水亚硝氮由 30 mg/L 左右逐步提高到 80 mg/L 左右,厌氧氨氧化作用开始不断提高,亚硝氮去除率也不断提高,第 80 天时,亚硝氮

去除率达到 96.4%。进入稳定期后,进水亚硝氮质量浓度最高提高到 129 mg/L,亚硝氮去除率一直稳定在 96%以上,最高达 99.9%。

由图 5 可以看出,B 反应器的亚硝氮变化与 A 反应器类似,但每个时期所经历的时间均比 A 反应器长。由于反硝化作用,初始阶段,B 反应器亚硝氮去除率非常高,最高达 99.9%;随着反硝化作用的减弱,到 42 d 时,亚硝氮去除率降到 25.2%,之后去除率开始逐渐升高。在提高期,进水亚硝氮质量浓度最高达 102 mg/L,至 105 d 时,亚硝氮去除率达到 90.7%。进入稳定期后,进水亚硝氮质量浓度最高提高到 133 mg/L,亚硝氮去除率稳定在 95%以上,最高达 98.9%。

2.3 亚硝氮去除量与氨氮去除量的比值关系

根据 M. Strous 等^[8]总结的化学计量式:



理论上厌氧氨氧化反应氨氮去除量、亚硝氮去除量、硝氮产生量的比值为 1:1.32:0.26,而试验结果表明,启动初期,A、B 2 个反应器内亚硝氮去除量与氨氮去除量的比值并没有规律,随着反应的进行,厌氧氨氧化反应逐渐成为反应器内的主导反应,最显著的特征就是亚硝氮和氨氮按一定的比例去除。在提高期,A 反应器亚硝氮去除量与氨氮去除量的比值由最初的高达 6.85 逐渐降到 2 以内,进入稳定期后,二者的比值稳定在 1.35:1~1.40:1。B 反应器在提高期亚硝氮去除量与氨氮去除量的比值由 3.98:1 逐渐降为 1.41:1 左右,进入稳定期后稳定在 1.34:1~1.37:1。2 个反应器亚硝氮去除量与氨氮去除量的比值均比理论值略高。

在整个运行过程中,出水硝氮大部分时间内比进水低,即使在提高期和稳定期也仅有一小段时间比进水高。在这一小段时间里,A 反应器硝氮的生成量仅有 3~5 mg/L,B 反应器硝氮的生成量仅有 1~2 mg/L,硝氮生成量与氨氮去除量的比值远远低于 0.26,其原因是由于反应器中仍然存在反硝化反应。

2.4 DO 的影响

厌氧氨氧化菌对氧极为敏感,据文献^[9]报道,当 DO 达到 0.5%空气饱和度时,可明显抑制厌氧氨氧化菌的活性。但通过向进水中通入氮气吹脱 DO 会大大增加污水处理的成本。周少奇等^[10]在进水溶解氧为 2.7~3.2 mg/L、HRT 为 10~24 h 的情况下,经过 119 d 成功启动了容积为 3.2 L 的 UASB 反应器,

氨氮和亚硝氮去除率分别为 96.6% 和 75.4%, 杨岚等^[11]在进水溶解氧为 4.5 mg/L、HRT 为 38 h 的情况下, 经过 260 d 成功启动了容积为 4 L 的 UASB 反应器, 氨氮和总氮去除率分别为 71.20% 和 66.65%。本试验均未对 A、B 2 个反应器的进水采取除氧措施, 经检测进水溶解氧在 3~5 mg/L, 2 个反应器启动成功分别经历了 80 d 和 105 d, 氨氮和亚硝氮去除率高达 99% 以上和 98% 以上, 处理效果较好, 且在稳定期内较稳定。鉴于 A、B 2 个反应器在启动过程中 HRT 最短为 24 h, 在装置的后续运行中将继续缩短 HRT, 以研究 DO 对装置的影响。

2.5 污泥颜色变化

2 个反应器中的接种污泥均为厌氧消化污泥, 污泥颜色为黑色。在启动的第 2 天, B 反应器的污泥开始上浮, 三相分离器聚集了大量污泥, 出水浑浊; 而 A 反应器三相分离器中的污泥量较少, 出水较澄清, 说明添加海绵填料对截留污泥具有一定的优势。在适应阶段末期, 从 2 个反应器底部取泥观察, 发现 2 个反应器内的污泥均呈絮状, 沉降性好, 污泥颜色较启动初期浅。随着反应的进行, 到提高期末期, A 反应器污泥颜色变为褐色, 并且污泥中有红色颗粒污泥; B 反应器的污泥颜色为深褐色, 未发现红色小颗粒。稳定期的污泥颜色较提高期变化并不明显。据文献^[6]报道, 厌氧氨氧化细菌由于富含细胞色素 c 而呈红色, 本研究系统内污泥颜色与红色仍有差别, 分析可能是厌氧氨氧化细菌的浓度仍然不高造成的。

3 结论

(1) UASB 装置接种城市污水处理厂厌氧消化污泥可以快速启动厌氧氨氧化, 添加海绵填料的 A 反应器在运行到 80 d 时进入到稳定期, 氨氮和亚硝氮去除率最高分别为 99.8% 和 99.9%, 未添加任何填料的 B 反应器在运行到 105 d 时进入到稳定期, 氨氮和亚硝氮去除率最高分别为 98.1% 和 98.9%。可见添加海绵填料可以缩短厌氧氨氧化反应的启动时间, 并使反应器较快进入到稳定阶段。

(2) 用厌氧消化污泥启动的厌氧氨氧化反应器 A 和 B, 亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值均比理论值稍高。出水硝氮含量少, 硝氮生成量和氨氮去除

量的比值远远低于理论值, 分析产生此现象的原因是反应器内仍然存在反硝化反应。

(3) 不对进水采取除氧措施, 采用低基质浓度、低水力负荷的方法可以较快地启动 UASB—厌氧氨氧化反应器。

(4) 试验前后, 2 个反应器内的污泥颜色与接种的黑色污泥相比均发生了明显的变化, A 反应器污泥颜色变为褐色, 并且有红色小颗粒, B 反应器污泥颜色变为深褐色。

[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 Microbiology Ecology, 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]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, 61(4): 1246-1251.
- [3] van Dongen U, Jetten M S M, van Loosdrecht M C M. The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich waste water [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(1): 153-160.
- [4] 齐京燕, 李旭东, 曾抗美, 等. 厌氧氨氧化反应器研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(5): 748-752.
- [5] 唐崇俭, 郑平, 陈建伟, 等. 中试厌氧氨氧化反应器的启动与调控 [J]. 生物工程学报, 2009, 25(3): 406-412.
- [6] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor [J]. Microbiology, 1996, 142(8): 2187-2196.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 258-282.
- [8] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1999, 65(7): 3248-3250.
- [9] Strous M, van Gerven E, Kuenen J G, et al. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (ANAMMOX) sludge [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1997, 63(6): 2446-2448.
- [10] 周少奇, 姚俊芹. UASB 厌氧氨氧化反应器启动研究 [J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(6): 1-5.
- [11] 杨岚, 杨景亮, 李再兴, 等. 厌氧氨氧化反应器的启动与运行研究 [J]. 河北工业科技, 2009, 26(2): 72-76.

[作者简介] 傅金祥(1955—), 教授, 博导, 主要从事水处理技术与理论研究。电话: 15562537682, E-mail: fujinxiang@sina.com。

[收稿日期] 2012-03-28(修改稿)