

气提式内循环硝化反应器运行性能的研究

林丰妹¹ 郑平^{1*} 赵洋阳¹ 胡宝兰¹ 陈健松²

¹(浙江大学环境工程系 杭州 310029) ²(杭州市环保局拱墅环保处, 杭州 310014)

摘 要 气提式内循环反应器具有很好的生物硝化性能,能承受高进水氨浓度(78.49mmol/L),具有高容积转化效率(163.18 mmol/L·d),运行性能稳定(氨去除率保持在 94.42% 以上)。在气提式内循环反应器的运行过程中,可产生硝化颗粒污泥。颗粒污泥开始出现的时间约为 45d,颗粒污泥的粒径平均值 0.83 mm,沉降速度 55.53m/h,氨氧化活性 0.95mmol (NH₄⁺-N)/g(VS)·d。硝化颗粒污泥也具有厌氧氨氧化活性,氨氧化速率 0.23mmol (NH₄⁺-N)/g(VS)·d,亚硝酸还原速率 0.24mmol (NO₂⁻-N)/g(VS)·d。

关键词 气提式内循环硝化反应器,硝化颗粒污泥,厌氧氨氧化

中图分类号 TQ92 文献标识码 A 文章编号 1000-3061(2002)04-0492-05

厌氧氨氧化(Anaerobic ammonia oxidation, ANAM-MOX)是以氨(NH₄⁺-N)为电子供体,硝酸盐(NO₃⁻-N)为电子受体的微生物反应,反应产物是氮气(5NH₄⁺+3NO₃⁻→4N₂+9H₂O+2H⁺或 NH₄⁺+NO₂⁻→N₂+2H₂O)。由于其能同时去除氨与硝酸盐,且不需外加有机碳源而倍受环境工程界的关注^[1-3]。

要开发这一反应,必须解决电子受体(硝酸盐)的供给问题和接种污泥的来源问题。气提式内循环生物反应器是 90 年代初期开发的新型生物反应器,已成功应用于有机污染物的控制^[4]。本研究旨在试验该反应器进行硝化反应的性能,以期将它用作硝化反应器,解决厌氧氨氧化反应器的硝酸盐供给问题^[5,6];此外,还试图采用该反应器来培育硝化颗粒污泥,充分挖掘氨氧化菌所具有的厌氧氨氧化活性^[7],满足厌氧氨氧化反应器对接种污泥的需求。

1 材料与方 法

1.1 模拟废水

试验采用的模拟含氨废水的组成见表 1。

1.2 原始接种污泥

原始接种污泥是杭州四堡污水处理厂的好氧活性污泥,有关性状:TS(Total Solid)39.87 g/L,VS(Volatile Solid)15.6 g/L,VS/TS 39.12% pH 6.94。

表 1 模拟含氨废水的组成

Table 1 Composition of synthetic ammonia wastewater

Component	Concentration (g/L)	Component	Concentration (g/L)
KH ₂ PO ₄	0.027	NaHCO ₃	Added as need
MgSO ₄ ·H ₂ O	0.300	(NH ₄) ₂ SO ₄	Added as need
CaCl ₂	0.136	Trace elements solution I	1mL/L
KHCO ₃	0.500	Trace elements solution II	1mL/L

(1)Trace elements solution I (g/L): EDTA 5.000, FeSO₄ 5.000;

(2)Trace elements solution II (g/L): EDTA 15.000, H₃BO₃ 0.014, ZnSO₄·7H₂O 0.430, MnCl₂·4H₂O 0.990, CuSO₄·5H₂O 0.250, NaMoO₄·2H₂O 0.220, NiCl₂ 0.199, NaSeO₄·10H₂O 0.210

1.3 试验装置

气提式内循环反应器由有机玻璃制成,有效容积为 9.2L。污泥接种量 7500mL。氧气由气泵提供,通气量 13.7 L/min,升流段的溶解氧浓度 7.5mg/L 左右,降流段的溶解氧浓度 6.0 mg/L 左右。模拟含氨废水由蠕动泵泵入反应器升流段底部,随液体和气体逐渐上升,后经降流段循环至升流段,形成液体内循环。出水先经沉淀区分离污泥,尔后排放,污泥靠重力回流至反应器。pH 控制在 7.5~8.5,反应器置于 30℃ 的恒温室中运行。

1.4 分析方法

1.4.1 NH₄⁺-N 水杨酸-次氯酸盐光度法^[12]。

收稿日期:2001-12-24,修回日期:2002-04-14。

基金项目:浙江省自然科学基金(No.500014)和教育部优秀青年教师基金资助项目。

* 通讯作者:Tel:86-571-86971709; Fax:86-571-86971648; E-mail: pzheng@zju.edu.cn

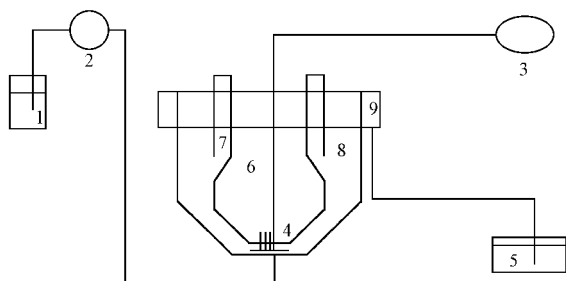


图1 气提式内循环反应器系统及其工艺流

Fig.1 Internal-loop air-lift bioreactor and its flow diagram

1. Influent bottle ; 2. Influent pump ; 3. Aeration pump ;
4. Blowhole ; 5. Effluent bottle ; 6. Riser ;
7. Downcomer ; 8. Settling section ; 9. Overflow weir

1.4.2 $\text{NO}_2^- - \text{N}$: N (1-萘基)-乙二胺光度法^[12]。

1.4.3 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 紫外分光光度法测定^[12]。

1.4.4 TS、VS 重量法^[12]。

1.4.5 pH值:pHS-9V型酸度计。

1.4.6 DO: YSI MODEL58 溶解氧仪。

1.4.7 污泥沉降速度:随机取50~100粒颗粒污泥于0.5m高装满清水的沉降筒中,根据距离和时间比测定沉降速度。

1.4.8 污泥湿密度:取一定量污泥于刻度离心管中,以500 r/min的离心速度离心10min。弃上清液,根据污泥重量和体积计算污泥湿密度。

1.4.9 颗粒污泥粒径:随机抽取100颗颗粒污泥,在Nikon显微镜(YS2-H,中国)下用测微尺测定颗粒的长度与宽度,然后用Sauter公式计算平均粒径。

$$D = \frac{1}{n} \sum (ab^2)^{\frac{1}{3}}$$

式中,D为平均粒径,a为颗粒长度,b为颗粒宽度,n随机抽取颗粒粒数。

1.4.10 污泥硝化活性:试验在三角瓶中进行,设3个重复。每个三角瓶加入60mL模拟废水,20mL磷酸缓冲液和20mL污泥,在pH7.5和30℃的条件下,作摇床振荡培养(转速100 r/min)。设置氨的初始浓度12mmol/L,定期测定氨浓度,根据氨消失速率计算氨氧化活性。

1.4.11 粒污泥图片:采用与计算机相联的德国Leica研究显微镜(DMLB+QCOLite,德国)拍摄。

2 结果与讨论

2.1 硝化颗粒污泥的形成与基本性状

2.1.1 硝化颗粒污泥的形成:颗粒污泥的形成大约历时6个月,可区分为污泥驯化、絮体形成和颗粒污泥形成三个阶段。接种污泥呈松散状态(图2a),

经过15d驯化培养,松散污泥逐渐凝聚,形成絮体(图2b)。连续培养45d后,出现污泥颗粒(图2c)。此后,保持进水氨浓度不变,通过提高水力负荷(缩短水力停留时间),筛选沉降性能好的活性污泥。反应器运行180d后,形成活性高和沉降性好的颗粒污泥。

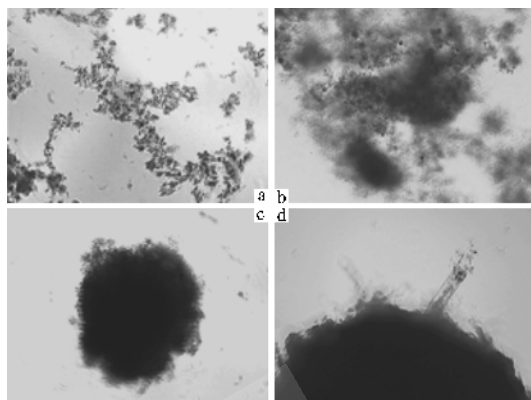


图2 硝化颗粒污泥的形成过程

Fig.2 Development of nitrifying granular activated sludge

- a. Seeding sludge(10×10);
- b. Flocc-like sludge(10×10);
- c,d. Granular sludge(10×10) and (10×20)

2.1.2 颗粒污泥的理化性状:硝化颗粒污泥为咖啡色,呈圆形或椭圆形(图2c),颗粒表面粗糙,内部可见较多的丝状菌(图2d)。硝化颗粒污泥耐低温贮藏,将其放入无氧血清瓶,置于4℃冰箱内存存6个月,无颗粒裂解现象。

反应器运行30、45、60、75d,取样测定颗粒污泥的粒径、沉降速度和湿密度,测定值见表2。颗粒污泥大小不一,粒径范围为0.35~2.41mm。随着运行时间的延长,颗粒污泥逐渐增大,粒径大于1.0mm的颗粒所占的比例逐步提高(30d,占29%;75d,占81%)。颗粒污泥的粒径分布见表3。

表2 颗粒污泥的部分物理性状

Table 2 Some physical characteristics of nitrifying granular activated sludge

t/d	30	45	60	75
Average diameter/mm	0.82	1.30	1.40	1.54
Settling velocity/(m/h)	55.53	75.6	74.88	82.44
Wet density/(g/mL)	1.007	1.081	1.052	1.066

颗粒污泥具有良好的沉降性能。反应器正常运行时,沉淀区的泥水界面清晰。沉降速度的测定值高于文献报道的其它好氧颗粒污泥^[8-10]。

颗粒污泥具有很高的氨氧化活性。测定结果(图3)表明,在同样的试验条件下,颗粒污泥完全氧化培

养液中的氨(12mmol/L)只需32h,接种污泥则需200h;颗粒污泥的氨氧化速率为 $0.95\text{mmol}(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{g}(\text{VS})\cdot\text{d})$,接种污泥仅为 $0.14\text{mmol}(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{g}(\text{VS})\cdot\text{d})$ 。

表3 不同时间污泥颗粒粒径分布表

Table 3 Distribution of diameters of sludge granules

t/d	Diameter/mm			
	<0.5	0.5~1.0	1.0~0.5	>1.5
30	22%	49%	23%	6%
45	2%	24%	45%	29%
60	0%	27%	35%	38%
75	3%	16%	34%	47%

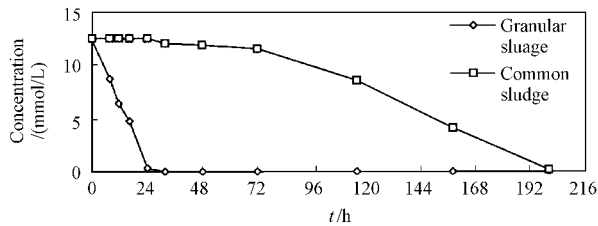


图3 颗粒污泥活性测定曲线

Fig.3 The activity of granular activated sludge

硝化颗粒污泥不仅具有好氧氨氧化活性,将其置于厌氧条件下培养,也具有厌氧氨氧化能力。以硝化颗粒污泥作为接种物,可顺利完成厌氧氨氧化反应器的启动(另文发表)。根据计算,启动初期接种物的氨氧化活性为 $0.23\text{mmol}(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{g}(\text{VS})\cdot\text{d})$,亚硝酸还原活性为 $0.24\text{mmol}(\text{NO}_2^--\text{N})/(\text{g}(\text{VS})\cdot\text{d})$ 。

2.2 气提式内循环反应器的工作性能

2.2.1 启动期间的性能

启动期间,保持HRT(Hydraulic Retention Time) 2d)相对稳定,逐步升高进水氨浓度,提高反应器的容积负荷(图4)。接种后1~7d,反应器内硝化污泥呈松散状态,沉淀区的泥水界面不清;反应器的平均容积负荷为 $5.97\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$,氨去除率为49.30%,容积去除率仅为 $2.94\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$ 。至8~15d,松散污泥逐渐凝聚,形成絮体,沉淀区的泥水界面也随之变清;反应器的效能迅速改善,氨去除率从49.30%增到100%。16~45d,进水氨浓度从 5.47mmol/L 升至 55.30mmol/L ,容积负荷由 $5.47\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$ 增至 $55.30\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$,氨的去除率稳定在95%以上;在此期间,反应器内的絮体污泥形成颗粒污泥,沉淀区的泥水界面清晰可见。

2.2.2 运试期间的性能

(1) 升高氨浓度:完成启动后,通过保持HRT不变、升高进水氨浓度的方式,试验反应器的容积效率和运行稳定性。在进水氨浓

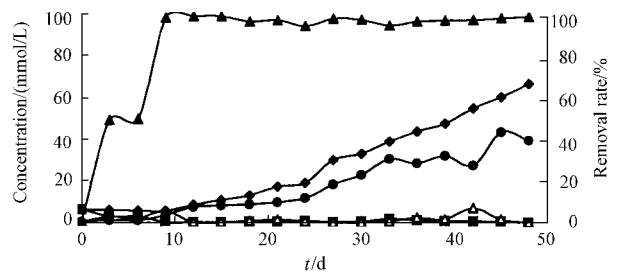


图4 启动期间气提式反应器的工作性能

Fig.4 Performance of the internal-loop air-lift bioreactor during the start-up

◆Influent ammonia ■Effluent ammonia ▲Removal rate ;
△Effluent nitrite ●Effluent nitrate

度由 55.30mmol/L 增至 78.49mmol/L 过程中,反应器的容积负荷随之升到 $78.49\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$,氨去除率接近100%,转化的主要产物是硝酸盐(48.26mmol/L),出水中的亚硝酸盐浓度稳定在较低的水平(0.90mmol/L)。这组结果表明,生物硝化反应器能承受较高进水氨浓度,具有相当高的容积转化效率和运行稳定性。

进水氨浓度(79.29mmol/L)超过 78.49mmol/L 后,反应器性能急剧恶化,氨去除率跌至64.67%,出水中的亚硝酸盐浓度升高(3.78mmol/L),硝酸盐浓度下降(22.41mmol/L)。一般认为,硝化作用由氨氧化反应和亚硝酸氧化反应组成,分别由氨氧化菌和亚硝酸菌所致。升高进水氨浓度致使氨去除率下降,说明氨氧化菌和亚硝酸菌的活性受到抑制。出水中积累亚硝酸盐,则说明氨氧化速率高于亚硝酸氧化速率,也即亚硝酸菌对氨的敏感度高于氨氧化菌。

(2) 缩短HRT:鉴于高进水氨浓度对氨氧化菌和亚硝酸菌的抑制作用,将进水氨浓度降到 40mmol/L ,继续通过缩短HRT的方式来运试反应器的容积效率和运行稳定性。HRT从22.79h缩短至5.41h,反应器的容积负荷由 $39.70\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$ 提高到 $169.19\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$,氨去除率稳定在94.42%以上,容积氨去除率由 $39.50\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$ 增加到 $163.18\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$ (表4),这组指标已大大优于文献所见的报道值(容积负荷率为 $120\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$,容积去除率达 $119.30\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$)^[11],表明气提式内循环反应器具有出色的硝化潜能。值得一提的是,此后连续运行10d的结果表明,在容积负荷为 $130\text{mmol}(\text{L}\cdot\text{d})$ 的条件下,反应器工作稳定,氨去除率高达99%以上,出水氨浓度低于 1mmol/L ,达到污水处理I类排放标准(GB8978-1996)。

表 4 不同 HRT 处理模拟含氨废水的性能

Table 4 Performance of the internal-loop air-lift bioreactor with various HRT

HRT /h	NH ₄ ⁺ -N (mmol/L)		Removal rate /%	Volumetric loading rate (mmol/L·d)	Volumetric removal rate (mmol/L·d)	Effluent NO ₂ ⁻ -N (mmol/L·d)	Effluent NO ₃ ⁻ -N (mmol/L·d)
	Influent	Effluent					
	22.79	37.74					
19.54	40.42	0.29	99.19	49.77	49.38	0.00	31.46
15.85	40.68	0.04	99.89	61.73	61.66	3.19	30.48
13.13	38.21	0.00	100.00	69.90	69.90	0.12	34.70
11.79	40.01	0.49	98.80	81.63	80.66	3.66	33.69
9.61	36.57	0.04	99.90	91.32	91.23	0.00	35.06
9.01	38.15	0.88	97.66	101.63	99.29	0.00	24.08
7.38	37.17	2.04	94.42	120.97	114.18	19.69	10.17
7.02	37.95	2.07	94.63	129.72	122.79	17.90	13.86
6.34	37.09	0.03	99.92	142.54	142.43	5.26	27.38
6.25	39.53	1.03	97.39	149.64	145.72	10.02	21.05
6.02	40.76	2.25	94.48	162.45	153.48	16.60	12.79
5.41	42.45	1.51	96.45	169.19	163.18	7.94	25.20

在气提式内循环硝化反应器的运行过程中,存在氮的亏损现象,原因有待深入研究。

3 结 论

气提式内循环反应器具有很好的生物硝化性能,能承受高进水氨浓度(78.49mmol/L),具有高容积转化效率(163.18 mmol/L·d),运行性能稳定(氨去除率保持在94.42%以上)。可用作高效生物硝化反应器,与厌氧氨氧化反应器组成新型生物脱氮系统。

在气提式内循环反应器的运行过程中,可发生硝化污泥的颗粒化作用。颗粒污泥开始出现的时间约为45d,粒径平均值为0.83 mm,沉降速度大于55.53m/h,氨氧化活性为0.95mmol(NH₄⁺-N)/(g(VS)·d)。颗粒污泥良好的沉降性能和较强的氨氧化活性,为气提式内循环反应器的高效运行提供了保证。

硝化颗粒污泥具有厌氧氨氧化能力。氨氧化活性为0.23mmol(NH₄⁺-N)/(g(VS)·d),亚硝酸还原活性为0.24mmol(NO₂⁻-N)/(g(VS)·d)。以硝化颗粒污泥作为接种物,可顺利完成厌氧氨氧化反应器的启动。

REFERENCES(参考文献)

[1] ZHENG R(郑平),FENG X S(冯孝善),Jetten M S M *et al.* Study on substrate conversion characteristics of mixed microbial culture for anaerobic ammonium oxidation. *Journal of Zhejiang Agricultural University*(浙江农业大学学报),1997,23(4):409~411

[2] ZHENG R(郑平),HU B L(胡宝兰),XU X Y(徐向阳) *et al.* Study on electron acceptor of mixed microbial culture anaerobic ammonia oxidation. *Chin J Appl Environ Biol*(应用与环境生物学报),1998,4(1):74~78

[3] ZHENG R(郑平),FENG X S(冯孝善),Jetten M S M *et al.* Study on performance of ANAMMOX fluidized bed reactor. *ACTA Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报),1998,18(4):367~372

[4] Heijnen J J, Mulder A, Weltevrede R *et al.* Large-scale aerobic treatment of complex industrial waste water using immobilized biomass in fluidized bed and air-lift suspension reactor[J]. *Chem Eng Technol*, 1990, 13:202~208

[5] HU B L(胡宝兰),ZHENG R(郑平),FENG X S(冯孝善). Study on the biological nitrogen removal process. *Chin J Appl Environ Biol*(应用与环境生物学报),1999,5:68~73

[6] Jetten M S M, Svein J H, Mark C M van Loosdrecht. Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. *Wat Sci Tech*, 1997,35(9):171~180

[7] HU B L(胡宝兰),ZHENG R(郑平),GUAN L L(管丽莉). Isolation, identification and characteristics of ammonia-oxidation bacteria from Anammox reactor. *Journal of Zhejiang University*(浙江大学学报),2001,27(3):314~316

[8] Beun J J, Hendriks A, Van Loosdrecht M C M *et al.* Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Wat Res*, 1999,33(10):2283~2290

[9] Morgenroth E, Sherden T, Van Loosdrecht M C M *et al.* Rapid communication aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. *Wat Res*, 1997,31(12):3191~3194

[10] Peng Dangcong, Nicolas Bernet, Jean-Philippe Delgenes *et al.* Rapid communication aerobic granular sludge-a case report. *Wat Res*, 1999,33(3):890~893

[11] ZHENG R(郑平),Pieme Constant Anatole, DU Z J(杜泽俊) *et al.* Treatment of strong ammonia wastewater with an internal-loop air-lift bioreactor. *Journal of Zhejiang University*(浙江大学学报),2001,27(1):23~27

[12] China Bureau of Environmental Protection(国家环保局). Methods for monitor and analysis of water and wastewater(3rd edition), Beijing:China Press of Environmental Science(中国环境科学出版社),1997

Performance of Internal-loop Air-lift Nitrifying Bioreactor

LIN Feng-Mei¹ ZHENG Ping^{1*} ZHAO Yang-Yang¹ HU Bao-Lan¹ CHEN Jian-Song²

¹(Department of Environmental Engineering Zhejiang University Hangzhou 310029 ,China)

²(Hangzhou Environmental Protection Bureau , Hangzhou 310024 ,China)

Abstract The performance of internal-loop air-lift nitrifying bioreactor was good with strong tolerance to influent ammonia concentration (78.49 mmol/L), high volume converting rate (163.18 mmol/L·d) and obvious working stability (ammonia removal > 94.42%). During operation of internal-loop air-lift bioreactor , the nitrifying activated sludge was granulated. The nitrifying granular activated sludge began to appear on day 45. Its average diameter was 0.83 mm , settling velocity was 55.53m/h and specific ammonia removal rate was 0.95mmol(NH₄⁺ -N)/g(VS)·d. The nitrifying granular activated sludge had the activity for anaerobic ammonia oxidation with ammonia oxidation rate of 0.23mmol(NH₄⁺ -N)/g(VS)·d and nitrite reduction rate of 0.24mmol(NO₂⁻ -N)/g(VS)·d.

Key words internal-loop air-lift nitrifying bioreactor , nitrifying granular activated sludge , anaerobic ammonia oxidation

Received : 12-24-2001

This work was supported by Grants from the Nature Science Fundation of Zhejiang Province(No.500014)and Fund of Education Ministry for Young Teacher.

* Corresponding author. Tel 86-571-86971709 ; Fax : 86-571-86971648 ; E-mail: pzhen@zju.edu.cn
中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 <http://journals.im.ac.cn>