

闲置厌氧氨氧化污泥活性恢复试验

张黎¹, 张磊¹, 姜琦¹, 李佳鑫¹, 耿子威²

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168;

2. 辽宁省沈阳生态环境检测中心, 辽宁 沈阳 110165)

摘要 目的 研究实验室长期闲置厌氧氨氧化污泥的活性恢复手段,提升厌氧氨氧化污泥的再驯化效能,实现厌氧氨氧化工艺的快速启动,为工程应用提供参考。方法 使用 UASB 反应器,以室温下闲置时长约 240 d 的厌氧氨氧化污泥为研究对象,采用冷启动与热启动结合的方式,逐步提升反应器总氮容积负荷,监测反应过程中各氮素化合物浓度变化。结果 经过 7 d 室温启动与 6 d 热启动操作后,厌氧氨氧化污泥活性得以恢复,当反应运行到第 17 d,UASB 工艺中氨氮和亚硝态氮的最大去除率分别为 79.26% 和 99.22%,污泥从黑灰色絮状逐渐变为红棕色颗粒状。结论 在连续流动试验中,成功实现了氨氮和亚硝态氮的同步去除,使用长期闲置厌氧氨氧化污泥可以较好地恢复厌氧氨氧化效能。

关键词 厌氧氨氧化;活性恢复;快速激活;启动方式;污泥特征

中图分类号 TU992.3;X703

文献标志码 A

Experiment on Activity Recovery of the Idle Anammox Sludge

ZHANG Li¹, ZHANG Lei¹, JIANG Qi¹, LI Jiaxin¹, GENG Ziwei²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;

2. Shenyang Ecological Environment Testing Center, Liaoning Province, Shenyang, China, 110165)

Abstract: The purpose of this paper is to study the means of activity recovery of long-term idle anaerobic ammonia oxidation sludge, to improve the re-taming efficiency of AO sludge, and to provide a reference for the rapid start-up and engineering application of the anammox process. In a UASB reactor with an anaerobic ammonia oxidation sludge that had been left unused for about 240 days at room temperature, the anaerobic ammonia oxidation reaction was initiated by a combination of cold-start and hot-start methods. The total nitrogen volumetric loading of the reactor was gradually increased and the changes in the concentration of nitrogen compounds was monitored during the reaction process. The anaerobic ammonia oxidation sludge activity was

收稿日期:2021-05-24

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601001)

作者简介:张黎(1983—),女,博士,主要从事污水处理技术等方面研究。

restored after 7 days of room temperature startup and 6 days of hot startup operation. When the reaction was operated on the 17th day, the maximum removal of ammonia nitrogen and nitrites nitrogen in the UASB process was 79.26% and 99.22%, respectively. It was observed that the sludge gradually changed from dark gray to reddish brown granular chapter. In the continuous flow test, the anaerobic ammonia oxidation efficacy, and the simultaneous removal of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen were successfully achieved.

Key words: anaerobic ammonia oxidation; activity recovery; rapid activation; startup method; sludge characterization

近几年,由于我国对城市污水处理排放标准的日益提高,新型生物脱氮工艺的研发迫在眉睫。相比于传统的硝化-反硝化脱氮工艺,厌氧氨氧化具有去除过程简捷、去除负荷高、无需外加碳源和曝气、节省能源与资源等优势,从而被广泛关注^[1-2]。厌氧氨氧化工艺是指在厌氧或缺氧的条件下,以氨氮为电子供体,亚硝态氮为电子受体,厌氧氨氧化菌将氨氮和亚硝态氮同时转化为氮气的过程,从而达到脱氮的目的^[3]。但由于厌氧氨氧化菌世代周期长,富集过程缓慢^[4-5],且易受到外部物质和条件的干扰,导致厌氧氨氧化工艺启动困难,这使厌氧氨氧化工艺的推广应用受到严重阻碍。有研究发现,以长期贮存的厌氧氨氧化(Anammox)污泥可以加速厌氧氨氧化工艺的启动,T. Wang等^[6]对储存时间为180 d的厌氧氨氧化污泥进行正常热启动恢复,用时60 d。袁怡等^[7]恢复在-20℃条件下贮存的厌氧氨氧化污泥,虽然能显示出淡红色,但未获得较高的氮素污染物去除效率。吴凯等^[8]使用普通活性污泥成功启动厌氧氨氧化反应,过程耗时122 d。黄佳路等^[9]在常温条件下以储存15~100 d的厌氧氨氧化污泥为种泥,耗时2~9.5 d的时间恢复了污泥SAA活性。

基于上述分析,笔者采用冷热启动结合的方法,通过逐步提升进水总氮容积负荷的进水方式,在UASB反应器中,通过逐步提升进水总氮容积负荷的进水方式,以闲置Anammox污泥种泥为研究对象,探索长期闲

置厌氧氨氧化污泥的活性恢复策略,提升厌氧氨氧化菌的活性,实现了厌氧氨氧化工艺的快速启动,提高了厌氧氨氧化工艺的脱氮效能,为厌氧氨氧化工艺的工程化应用提供了数据支撑。

1 试验

1.1 污泥接种

接种的污泥取自处于室温下长期停滞的实验室厌氧氨氧化反应器中,在停滞之前,反应器运行稳定,脱氮效能良好,进水氨氮和亚硝氮的质量浓度分别为566.97 mg/L, 676.33 mg/L,总氮容积负荷为18.65 kg/(m³·d),厌氧氨氧化污泥的形态为红棕色的颗粒状。该装置在室温条件下,静置240 d后,污泥的形态变为黑色、絮状,取用污泥时伴有臭气,与研究学者发现闲置污泥特征相似^[5](见图1)。试验运行之前,将种泥用蒸馏水充分清洗,静置,倒出上清液,整个过程重复3次,最后量取污泥约1.5 L,再次置于反应器内。

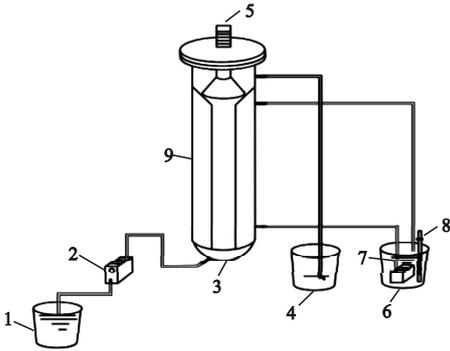


图1 闲置之后的污泥

Fig. 1 Sludge after inactivity

1.2 试验装置

图2为试验采用的UASB反应器。



1. 进水桶;2. 计量泵;3. UASB 反应器;4. 出水桶;5. 三项分离器;6. 加热恒温水桶;7. 循环泵;8. 加热棒;9. 水浴层。

图2 UASB 反应器装置示意图

Fig.2 Diagram of UASB reactor installation

反应器有效容积为 3.7 L。冷启动 (18 °C) 阶段, 无水浴加热, 使反应器保持在室温条件下; 热启动阶段, 通过水浴加热的方式, 使反应器保持在 (30 ± 1) °C。采用充氮气的方式去除试验进水中的溶解氧。由于厌氧氨氧化菌对外界光线的高度敏感性, 在装置外面包裹黑色塑料薄膜。反应过程产生的气体通过三项分离器排出。

1.3 模拟废水

试验进水为人工合成的模拟废水, 其组成如表 1 所示。

表 1 试验进水组成

Table 1 Composition of experimental raw water mg/L

$\rho(\text{NaHCO}_3)$	$\rho(\text{MgSO}_4)$	$\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4)$	$\rho(\text{CaCl}_2)$	$\rho(\text{NH}_2\text{OH})$
1 000	300	27	136	40

进水过程中, 等摩尔量的氨氮和亚硝态氮分别以 NH_4Cl 和 NaNO_2 的形式提供^[10]; 微量元素溶液 I 的组成和质量浓度分别为 5 000 mg/L 的 FeSO_4 和 EDTA, 微量元素溶液 II 的组成和质量浓度分别为 15 000 mg/L 的 EDTA, 430 mg/L 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 990 mg/L 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 14 mg/L 的 H_3BO_3 , 250 mg/L 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 220 mg/L 的 $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 210 mg/L 的 $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

和 190 mg/L 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。每升模拟废水中添加微量元素溶液 I 为 1 mL 和微量元素溶液 II 为 1.25 mL。

1.4 测定方法

试验过程中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的测定采用纳氏试剂分光光度法, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的测定采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的测定采用紫外分光光度法, TN 的测定采用过硫酸钾-消解法^[11]。

2 结果与分析

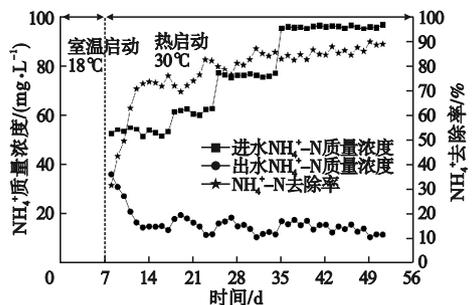
反应过程分为两个过程 (3 个阶段): 冷启动过程 (静置阶段)、热启动过程 (活性恢复阶段和负荷提升阶段)。

2.1 冷启动过程

在冷启动过程中, 反应器的进水为低浓度氨氮废水, 启动初期反应器内泥水呈静止状态, 并未连续进水。为防止因长期闲置污泥对外界条件突变的高度敏感性而受到影响, 保持室温不变, 整个冷启动阶段均为全封闭静态过程, 在此过程中, 未对出水各氮素化合物浓度进行检测。

2.2 热启动过程

热启动过程的进、出水氮质量浓度变化如图 3 所示。保持初始进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 均为 50 mg/L 不变。由于长期闲置污泥恢复初期比较脆弱, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 毒性比 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 大, 污泥易受到 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的毒害作用, 因此, 降低 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 进水化学计量比的比例至 1:1^[12], 保持反应器水力停留时间为 4 h, 温度为 30 °C。



(a) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 进出水氮质量浓度变化

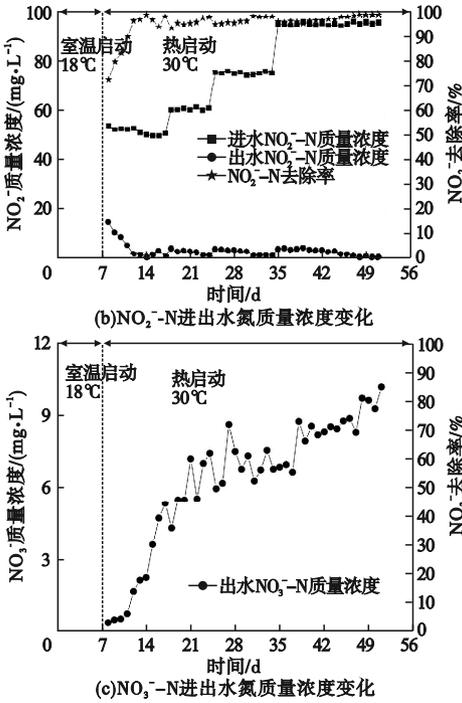


图3 热启动过程中进出水氮质量浓度变化

Fig. 3 Change of nitrogen concentration inlet and outlet water during hot start

2.2.1 活性恢复阶段

在反应的第6 d, NH_4^+ -N 与 NO_2^- -N 出水浓度出现阶段最低值, 并且两氮素出现同步去除趋势。其出水质量浓度分别为 14.06 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 1.38 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+ -N 的去除率从开始的 31.35% 逐渐上升到 72.14%, NO_2^- -N 的去除率从 72.27% 升至最高的 97.28%; 说明通过 6 d 的恢复, 厌氧氨氧化污泥活性获得了初步提升。在第 10 d, 出水 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 质量浓度分别为 12.99 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.77 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率分别为 75.49% 和 98.47%; 说明经过 10 d 运行, 反应器内成功启动了厌氧氨氧化反应, 厌氧氨氧化菌活性得到提升, 这是由于前期的室温启动过程能够给予菌群一定恢复适应空间。

2.2.2 负荷提升阶段

为强化厌氧氨氧化污泥对外界变化的抵御能力, 提升反应器内进水氮负荷。在反应进行的第 8 d, 分别增加 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 进水质量浓度。第一阶段增至 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、第

二阶段增至 75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、第三阶段增至 95 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别增加 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。目的是保证厌氧氨氧化污泥能够适应进水质量浓度变化。每次增加氮负荷时, 出水 NH_4^+ -N 均会出现波动。在负荷提升阶段初始(第 12 d)下降幅度较大, 此时 NH_4^+ -N 出水质量浓度为 19.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率为 71.53%。随每次氮负荷提升, 去除率均有小幅下降, 在进水质量浓度为 95 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 阶段时(第 28 ~ 44 d), NH_4^+ -N 平均去除率维持在 85.38%, NO_2^- -N 平均去除率维持在 97.64%, 表明此时厌氧氨氧化污泥恢复稳定良好。

2.3 热启动过程化学计量比

在以厌氧氨氧化为主导的反应过程中, 通过化学计量比的变化可以有效推测反应器中厌氧氨氧化反应的进程。M. Strous^[13] 研究发现, $\Delta\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 与 $\Delta\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 的理论比值为 1.32 和 0.26。图 4 为热启动过程中化学计量比随时间的变化规律。

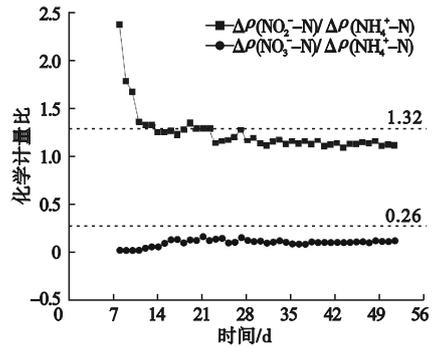


图4 热启动过程中化学计量比变化

Fig. 4 Stoichiometric ratio changes during hot start
当反应器内热启动的第 1 d, $\Delta\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 值为 2.39, 高于理论值 1.32。研究表明^[14], 在反应过程中存在多种菌群, 在恢复初期存在氨氧化菌(AOB)、厌氧氨氧化菌(AnAOB)和反硝化菌(NO_B), 反应初期菌群裂解死亡, 释放出少量有机物, 可以作为反硝化的电子供体, 使系统内存在

的 NOB 产生反硝化反应,此过程会增加 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的消耗量,因此会造成 $\Delta\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 比值的增加。经过 6 d 的恢复,比值降到 1.34,接近于理论值 1.32。由于有机物逐渐被消耗,反硝化性能降低,厌氧氨氧化反应逐渐成为主导反应, $\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 比值从初始的 0.02 逐渐上升,但上升速度较为缓慢,最高

升至 0.13,与理论值有一定差距。

2.4 冷启动和热启动过程中污泥颜色与形态变化

当厌氧氨氧化污泥活性较高时,一般呈现红棕色颗粒状^[15],此时,厌氧氨氧化工艺达到较好的脱氮效能和较强的抵御外界条件变化的能力。闲置污泥激活过程污泥状态变化如图 5 所示。

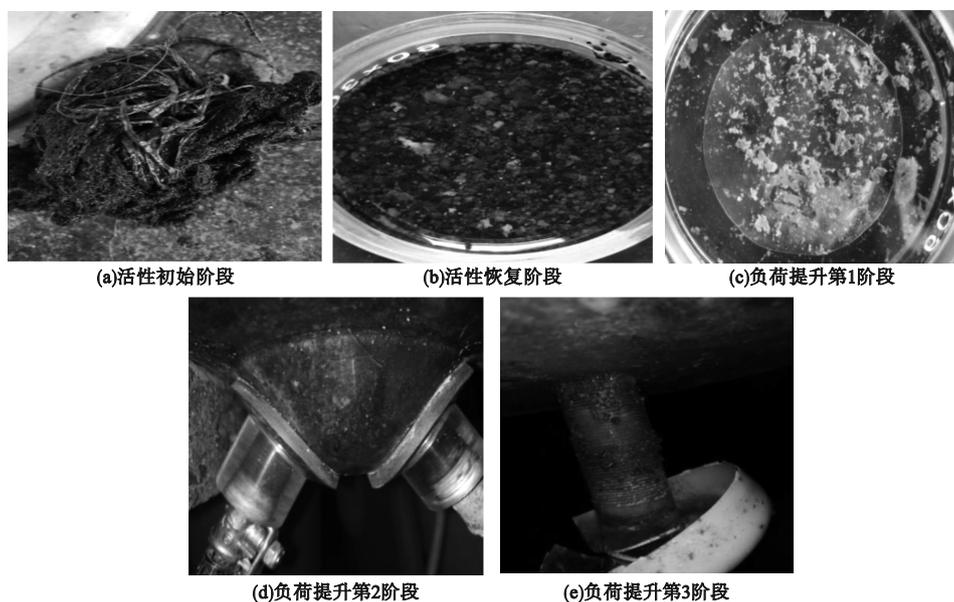


图 5 激活过程中各个时期污泥形态变化

Fig. 5 Morphology changes of sludge at various times during the activation process

在厌氧氨氧化污泥长期闲置恢复过程中,污泥颜色逐渐由黑灰色变为红棕色,刺鼻臭味也逐渐消散。由图 5(a)可以看出,在接种长期闲置污泥时,污泥状态为黑色絮状并黏附于填料上,状态较为松散。从图 5(b)看出,经过活性恢复阶段的培养之后,已出现部分污泥变红,部分硫化物被去除,抑制性减小,部分色素细胞得以恢复,但仍存在大部分黑色污泥,这是污泥长期闲置之后,造成了部分菌群死亡,不可逆转。图 5(c)为取自于出水口处的冲出污泥,可以观察到,冲出污泥颜色基本呈现淡红色,较之前接种阶段有了一定的增强效果。观察图 5(d)中进水处污泥的颜色,红色占比例已较多,且出现颗粒状。

图 5(e)为最后阶段厌氧氨氧化污泥状态,表面颜色为红棕色,状态为小型不规则颗粒状,符合 C. J. Tang^[16] 和 J. G. Kuenen^[17] 所描述厌氧氨氧化菌的形态特征,表明长期闲置污泥经过冷启动、热启动恢复阶段结合逐渐提升负荷,能够恢复厌氧氨氧化菌的活性,实现厌氧氨氧化工艺的快速启动。

3 结论

(1)采用 UASB 反应器,以室温下长期闲置厌氧氨氧化污泥为研究对象,通过冷热启动相结合的方式,逐渐提升进水总氮负荷,在经过冷启动 7 d,热启动 17 d 后,反应器出水中,氨氮和亚硝氮去除率达到 79.26% 和 99.22%。

(2) 负荷提升阶段, 设置进水质量浓度梯度分别为 60 mg/L、75 mg/L、95 mg/L, 氨氮与亚硝态氮去除率最大去除率分别为 86.39%, 99.23%。 $\Delta\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 与 $\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 平均比值分别为 1.18, 0.11, 此时, 反应器内以厌氧氨氧化反应为主。

(3) 稳定运行阶段, 厌氧氨氧化污泥由初期黑灰色絮状且伴有臭气转变成红棕色颗粒状污泥。

参考文献

- [1] MADEIRA C L, ARAÚJO J C D. Inhibition of anammox activity by municipal and industrial wastewater pollutants: a review [J]. *Science of the total environment*, 2021, 799(10): 149449.
- [2] CAO Y S, VAN LOOSDRECHT M C M, DAIGGER G T. Mainstream partial nitrification-anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies [J]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2017, 101(4): 1365–1383.
- [3] JETTEN M S M, STROUS M, et al. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *FEMS microbiology reviews*, 1998, 22(5): 421–437.
- [4] REN Z Q, WANG H, ZHANG L G, et al. A review of anammox-based nitrogen removal technology: from microbial diversity to engineering applications [J]. *Bioresource technology*, 2022, 363: 127896.
- [5] 于英翠, 高大文, 陶彧, 等. 利用序批式生物膜反应器启动厌氧氨氧化研究 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(5): 843–849.
(YU Yingcui, GAO Dawen, TAO Yu, et al. Start-up of anammox in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) [J]. *China environmental science*, 2012, 32(5): 843–849.)
- [6] WANG T, ZHANG H, YANG F. Long-term storage and subsequent reactivation of anammox sludge at 35°C [J]. *Desalination and water treatment*, 2016, 57(52): 24716–24723.
- [7] 袁怡, 黄勇, 李祥, 等. 长期保藏对厌氧氨氧化污泥脱氮性能的影响 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5): 2051–2056.
(YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, et al. Influence of long-term preservation on nitrogen removal capabilities of ANAMMOX sludge [J]. *Chinese journal of environmental engineering*, 2014, 8(5): 2051–2056.)
- [8] 吴凯. 厌氧氨氧化污泥的保藏及脱氮性能恢复研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
(WU Kai. Preservation and recovery of anaerobic ammonium oxidation sludge research [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.)
- [9] 黄佳路, 王小龙, 高大文. 常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复 [J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4687–4695.
(HUANG Jialu, WANG Xiaolong, GAO Dawen. Storage and reactivation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) sludge at room temperature [J]. *Environmental science*, 2017, 38(11): 4687–4695.)
- [10] QIN Y J, WU C L, CHEN B Q, et al. Short term performance and microbial community of a sulfide-based denitrification and anammox coupling system at different N/S ratios [J]. *Bioresource technology*, 2019(294): 122130.
- [11] 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.
(State Environmental Protection Administration. Methods of analysis for water and wastewater monitoring [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.)
- [12] LI B, YANG Y, CHEN J, et al. Nitrifying activity and ammonia-oxidizing microorganisms in a constructed wetland treating polluted surface water [J]. *Science of the total environment*, 2018(628): 310–318.
- [13] STROUS M, KUENEN J G, JETTEN M S. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Applied and environmental microbiology*, 1999, 65(7): 3248–3250.
- [14] 高雪健, 张杰, 李冬, 等. 不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响 [J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5587–5595.
(GAO Xuejian, ZHANG Jie, LI Dong, et al. Effects of different substrate concentrations on short-term storage of anammox bacteria [J]. *Environmental science*, 2018, 39(12): 5587–5595.)
- [15] LI X, YUAN Y, YUAN Y, et al. Effects of salinity on the denitrification efficiency and community structure of a combined partial nitrification-anaerobic ammonium oxidation process [J]. *Bioresource technology*, 2018(249): 550–556.
- [16] TANG C J, PING Z, MAHMOOD Q. The shear force amendments on the slugging behavior of upflow Anammox granular sludge bed reactor [J]. *Separation and purification technology*, 2009, 69(3): 262–268.
- [17] KUENEN J G. Anammox bacteria: from discovery to application [J]. *Nature reviews microbiology*, 2008, 6(4): 320–326.
(责任编辑: 王国业 英文审校: 唐玉兰)