

自循环曝气厌氧膜生物反应器 培养厌氧氨氧化菌的研究

许新迪, 杨凤林, 徐晓晨, 李子音, 赵传起

(大连理工大学 环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 利用浸没式厌氧膜生物反应器(SAnMBR)对 Anammox 细菌进行富集培养,同时利用 Anammox 反应产生的氮气对膜组件进行自循环吹扫,有效地缓解膜污染,实现 SAnMBR 与 Anammox 工艺的有机结合。选用絮状污泥为接种泥,反应器成功运行了 69 d。在此过程中,最大氮负荷为 $1.8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$,总氮去除率整体维持在 83%,增加曝气量对 Anammox 菌的活性和颗粒粒径无明显影响。除此之外,应用循环曝气系统对膜表面进行在线冲刷,相比无曝气条件,保持曝气量为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,膜使用周期由 4 d 延长到 38 d。选用 Lawrence - McCarty 模型研究 Anammox 菌的生长动力学特性,得真实产率(Y_T 为 0.17 mg/mg ,衰减系数(K_d)为 0.01 d^{-1} ,Anammox 菌增长速度快。相比其他反应器(如 SBR、UASB),MBR 具有更好的富集效果。

关键词: 厌氧氨氧化;膜生物反应器;循环曝气;膜污染;生长动力学

中图分类号:X52

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2014)04-0129-05

Research on culture of anaerobic ammonium oxidizing anammox bacteria by using cyclic aeration in membrane bioreactor

XU Xindi, YANG Fenglin, XU Xiaochen, LI Ziyin, ZHAO Chuanqi

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The paper used integrated Anammox - SAnMBR (submerged anaerobic MBR) reactor to culture anammox bacteria. At the same time the MBR fouling was effectively alleviated through cyclic aeration using nitrogen generated from the oxidation of anammox bacteria. The reactor has been successfully operated for 69 days through choosing anammox floc sludge. Through experiments, the nitrogen load of the reactor is up to $1.8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ and the nitrogen removal rate is up to 83%. The aeration has no significant effect on bacterial activity and particle size of anammox. Moreover, the system of recycle gas sparging was used to wash membrane surface. Compared to the condition without, the aeration is $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, the use cycle of membrane last from 4 days to 28 days. The paper used Lawrence - McCarty model to study the kinetic characteristics of Anammox bacteria. The real yield coefficient (Y_T) of Anammox sludge is $0.17 \text{ mg/mg NO}_2^- \text{-N}$ and the decay coefficient (K_d) is 0.01 d^{-1} . The increase rate of anammox is improved. The culture of anammox in membrane bioreactor has better advantage than other reactors.

Key words: anammox oxidation; membrane bioreactor; recycling gas sparing; membrane fouling; growth kinetics

目前,我国面临着含氮污水污染日益严重的问题。含氮污水的危害主要体现在以下 3 个方面:①氨氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)的氧化,会消耗水体中的溶解氧,导致水体发黑发臭,水质下降,影响水生动植物的生

存;②水中氮素含量过多会导致水体富营养化,进而造成一系列的严重后果;③水中的亚硝态氮($\text{NO}_2^- \text{-N}$)和胺作用会生成亚硝胺,而亚硝胺是“三致”物质,对人和水生生物有较大的危害。因此各国政府

收稿日期:2014-03-14; 修回日期:2014-03-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21177019);国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2013ZX07202-010-01)

作者简介:许新迪(1989-),女,山东蓬莱人,硕士研究生,主要从事水污染控制研究。

通讯作者:杨凤林(1944-),男,辽宁大连人,教授,主要从事水污染控制与防治等研究。

及研究人员对含氮污水的去除给予了高度关注。

传统的脱氮方法主要是生物法(硝化反硝化法)和物化法(吹脱法、化学沉淀法及折点氯化法等),但上述方法的处理成本均过高。在新型的脱氮工艺中,厌氧氨氧化(Anammox)工艺由于其具有污泥产量小,不需要外加有机碳源和酸碱,直接生成氮气,无二次污染和成本低等优点,受到越来越多的关注^[1]。但是由于 Anammox 细菌生长速率极低,传统的菌种培养工艺,如 UASB、SBR 及 MBBR 等容易出现菌体流失严重等问题,所以要选择合适的富集装置^[2]。

膜生物反应器(MBR)是一种由膜过滤装置替代传统生化处理技术中二次沉淀池的水处理技术,几乎可将全部的微生物截留在反应器内,高浓度的生物量使得对氨氮的去除率达到很高的水平^[3]。但是膜生物反应器中产生的膜污染^[4-5]问题限制了 MBR 的应用及推广。本论文中,利用厌氧膜生物反应器(SAnMBR)对 Anammox 细菌进行富集培养,可以获得较高的菌体浓度,同时利用 Anammox 反应产生的氮气对膜组件进行自循环吹扫,可以有效地缓解膜污染,延长膜使用周期,实现 SAnMBR 与 Anammox 工艺的有机结合。

1 实验装置和方法

1.1 实验装置与流程

实验装置如图 1 所示。SAnMBR 系统由生物反应器(密闭装置)、膜组件、循环曝气泵、压力表、自动化控制等系统组成。其中反应器为圆柱形玻璃体,内径为 140 mm,有效容积 4 L,设有机械搅拌装置。膜单元采用中空纤维超滤膜组件,膜材料为聚偏氟乙烯(PVDF),膜面积为 0.024 m²,平均孔径为 0.4 μm。循环曝气泵(IWAKI,日本)连接在膜组件底端,利于对膜表面进行冲刷。Anammox 反应所产生的氮气,直接利用此循环气泵进行循环,多余的氮气排放到空气中。反应器的温度,pH 和搅拌速率均通过自控系统进行控制,分别保持在 35.0±0.5℃、7.5±0.05 和 50 r/min。在出水泵与膜组件之间设置压力表,用以检测跨膜压力(TMP)。由于 Anammox 菌需要在避光环境下生长,反应器用黑布覆盖。

1.2 实验用水

实验进水为模拟含氮污水,具体水质指标如表 1 所示。实验中用 H₂SO₄(1:100)溶液来调节 pH,分别用(NH₄)₂SO₄ 和 NaNO₂ 配制 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N。为满足反应器内微生物的生长、繁殖需求,加入适量

的微量元素。表 1 为进水各项指标。

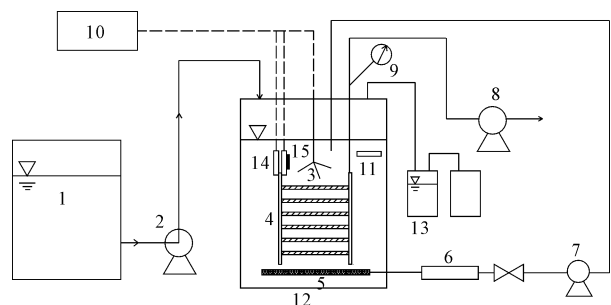


图 1 实验装置示意图

表 1 进水各项指标

		mg/L
项目	组分	浓度
基底液	NH ₄ ⁺ -N	35 ~ 2000
	NO ₂ ⁻ -N	35 ~ 2000
	KHCO ₃	500 ~ 1000
	KH ₂ PO ₄	50 ~ 100
微量元素 I	FeSO ₄ · 7H ₂ O	18
	EDTA	10
微量元素 II	KCl	1.4
	NaCl	1.0
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	1.4
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.0

1.3 分析方法

采用标准方法分析膜出水的氨氮(NH₄⁺-N)、亚硝酸氮(NO₂⁻-N)、硝酸氮(NO₃⁻-N)。MLSS 采用重量法测定,PVDF 膜通量用隔膜真空泵(津腾 GM-1.00)测定。pH 的测量使用在线监测(Mettler Toledo,瑞士),厌氧氨氧化活性(SAA)测量采用批次试验法。扫描电子显微镜(SEM)和颗粒粒径测定分别使用 JSM-7001F 图像分析仪和 Malvern Mastersizer 颗粒仪。

2 结果与讨论

2.1 循环曝气对 Anammox 菌活性的影响

反应器中接种的 Anammox 菌种取自本实验室,其活性以每天每克污泥所消耗的亚硝态氮摩尔数表示,测得结果为 30 mmol/(g · d),污泥浓度(VSS)为 3000 mg/L。当选用 Anammox 絮状污泥为接种泥时,反应器可以顺利运行。为了探究循环曝气对其

活性是否有影响,进行了 SAA(Special Anammox Activity)实验,实验结果见图 2。

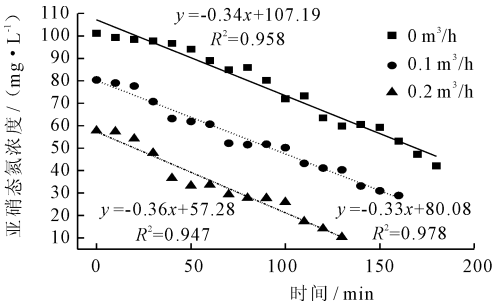


图 2 不同曝气量下的 SAA

由图中可以看出当采用不同曝气量时,NO₂⁻-N 浓度均呈稳定下降趋势,对数据进行线性拟合后,其斜率大致相同。表明采用不同曝气量对 Anammox 菌的活性无明显影响。在现有的污水处理厂中,实际气体上升流速一般为 100 ~ 150 m/h。实验中,曝气量增加为 0.20 m³/h 时,对应的气体上升流速为 118 m/h,与实际应用相比属于较高曝气量,所以不再增加曝气量。

2.2 长期运行 Anammox 脱氮效果

长期运行时,将絮状污泥接入到 Anammox - SAnMBR 反应器中,保持进水量 4 L/d,当去除率达到稳定状态时,增加 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 的浓度。将实验分为 3 个阶段。脱氮性能见图 3。实验结果与 Yu Tao 等人^[6]利用普通 MBR 富集培养 Anammox 菌相比较,富集培养时间缩短,由 178 d 缩短到 70 d,同时 Yu Tao 等人利用普通 MBR 培养 Anammox 菌,总氮浓度最高为 550 mg/L,脱氮速率为 78%,而 SAnMBR 反应器中,总氮浓度最高达到 1 800 mg/L,脱氮速率为 83%,整体效果优于普通 MBR。

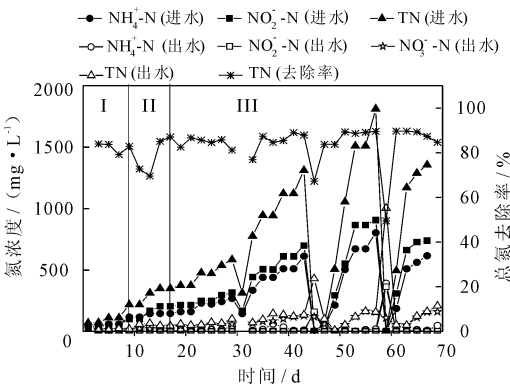


图 3 进出水浓度和 TN 去除率

第一阶段(1 ~ 8 d)不加曝气搅动,第 4 d 将进水总氮(TN)增加至 100 mg/L,此时氮负荷(NLR,即每天每立方米进入反应器的总氮质量)达到 0.1

kg/(m³ · d),出水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 几乎为零,同时产生少量 NO₃⁻-N。TN 去除率大约为 80%。

第二阶段(9 ~ 16 d)加入曝气量为 0.1 m³/h 的循环气体,经 4 d 实验后,TN 去除率由 68% 恢复到 81%,进水 TN 浓度上升到 350 mg/L 时,TN 去除率仍稳定维持在 80%,表明 Anammox 菌在加入自循环曝气的 MBR 反应器中具有较好的适应性和稳定性。

第三阶段(17 ~ 69 d)将循环曝气速率提升到 0.2 m³/h。在此阶段,进水 TN 浓度从 350 mg/L 大幅度提高到 1800 mg/L,NLR 由 0.35 kg/(m³ · d)提升到 1.8 kg/(m³ · d)。此时,反应器仍具有稳定的 TN 去除率,稳定维持在 83%。需要注意的是,在第 31 d,进水管出现裂缝,空气随进水一同进入到反应器中。由于反应器内高溶解氧的存在,氧化电位增加了 300 mV,出水开始恶化。随后更换管路,反应器性能恢复正常。在第 57 d,TN 浓度高达 1 800 mg/L 时,TN 去除率只有 63%,恢复至 1 600 mg/L 时,TN 去除率恢复到 83%。可能是由于反应器在此条件下达到了 NLR 的临界值,也可能是 TN 浓度提升过快,影响了 Anammox 的性能。

2.3 Anammox 化学计量学

化学计量学是指在一个平衡的化学反应中,用来计算反应物和生成物的数量关系。实验中,Anammox 的化学计量学是在达到稳定状态的第三阶段测得的,结果见图 4。由图中结果可知,NO₂⁻-N 去除:NO₃⁻-N 生成:NH₄⁺-N 去除摩尔比大约为 1.35 ± 0.1: 0.27 ± 0.02: 1。与理论值 1.32: 0.26: 1 相近。

2.4 运行过程中污泥颗粒粒径变化

循环曝气一个月后,由图 5 可以看出,颗粒粒径没有明显变化,平均粒径大约在 109 ~ 115 μm 左右。因此曝气强度对 Anammox 菌体粒径无明显影响,与 2.1 小节中菌体活性不受曝气强度影响相对应。

2.5 微生物 SEM 分析

连续运行 70 d 后,Anammox 污泥已被驯化处于稳定阶段,采用扫描电子显微镜(SEM)^[6]观察反应器内的污泥,结果如图 6 所示。

由图可以看出:Anammox 菌个体呈小球状,并聚集为菜花状,与现有报道中的表征相吻合^[7]。说明 Anammox 菌在反应器中生长状况良好,性状稳定。

2.6 Anammox 菌的生长动力学

在 Anammox - SAnMBR 反应器中,通过研究基质降解与污泥净增长之间的关系,探究 Anammox 菌的生长动力学特性。

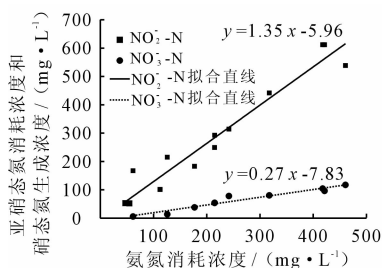


图4 NO_2^- -N 消耗、 NO_3^- -N 生成
与 NH_4^+ -N 去除摩尔比

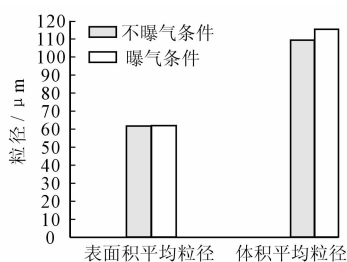


图5 曝气和不曝气情况下
颗粒粒径图

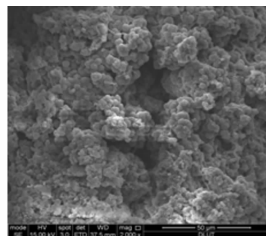


图6 Anammox 菌的扫描
电子显微图

在实验期间,反应器内污泥浓度变化曲线如图7所示。开始阶段,污泥浓度迅速下降,可能因为Anammox 菌对生存环境需要一个适应阶段,对环境不适应的Anammox 菌发生裂解、死亡,同时杂菌的存在(如AOB 菌)会与Anammox 菌产生基质竞争,影响Anammox 菌的正常代谢过程,因此污泥浓度会迅速下降。经过一段时间的驯化,进入平稳阶段,此时反应器为严格厌氧,而原有的好氧或兼性厌氧菌死亡,Anammox 菌可以迅速繁殖;从32 d 开始,优势菌种不断生长,使得MLSS 和VSS 均稳步上升,Anammox 菌在反应器内得到有效富集。

针对Anammox 菌生长动力学特性的研究^[8],本文采用Lawrence-McCarty 模型。首先,对Lawrence-McCarty 模型做如下假设:①反应器中基质混合均匀,该反应器中的基质浓度与出水浓度相同。②反应器中的微生物浓度在较短的时间内为定值。③进入反应器中的底物均是溶解性的。④微生物完全被截留在反应器内。Lawrence-McCarty 模型见公式(1)。

$$\frac{1}{\theta_c} = Y_r q - K_d \quad (1)$$

式中: θ_c 为生物固体平均停留时间,d; Y_r 为活性污泥微生物真实产率,即消耗1 mg NO_2^- -N 产生的活性污泥质量,mg/mg; q 为活性污泥微生物比底物利用速率,d; K_d 为活性污泥微生物衰减常数,d⁻¹。其中 θ_c 和 q 的计算见公式(2)、(3)。

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu = \frac{\ln\left(\frac{X + \Delta X}{X}\right)}{\Delta t} \quad (2)$$

式中: μ 为微生物的比增长速率,d⁻¹; X 为反应器中活性微生物浓度,mg/L; ΔX 为活性污泥微生物增长量,mg/L; Δt 为时间增量,d。

$$q = \frac{Q(S_0 - S_e)}{XV} \quad (3)$$

式中: Q 为进水流量,m³/d; S_0 为反应器进水中底

物浓度,mg/L; S_e 为反应器出水中底物浓度,mg/L; V 为反应器容积,m³。

采用该模型对实验数据进行拟合,得到Anammox 菌的动力学方程(图8),拟合常数(R^2)为0.90,Anammox 菌的真实产率系数(Y_r ,即消耗1 mg NO_2^- -N 产生的活性污泥质量)为0.17 mg/mg,衰减常数(K_d)为0.01 d⁻¹。Strous^[9]在SBR 中富集培养Anammox 菌,通过反应器内碳元素质量平衡分析,测得产率系数(即消耗1 mol NH_4^+ 产生的微生物质量,微生物以分子式 $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$ 表示)为 0.066 ± 0.01 mol/mol(换算成以消耗1 mg NO_2^- -N 产生的活性污泥质量,为 0.086 ± 0.990 mg/mg)。而任宏洋等^[10]在膨胀颗粒污泥床中富集培养Anammox 菌,通过电子流平衡估测的产率系数为0.080 mol/mol(换算成0.104 mg/mg)。本研究中,Anammox 菌的产率系数高于以前学者所得的产率系数,表明MBR 相比其他反应器,不仅能延长Anammox 菌的停留时间,提高污泥浓度,同时还可以缩短启动时间。

2.7 长期运行下跨膜压差(TMP)的变化

当接种Anammox 菌为絮状污泥时,考察曝气对膜污染的影响。膜通量通常控制在7.08 L/(m² · h),当TMP 达到10 kPa 时,出水通量不能维持稳定,所以需要定期对膜进行清洗,并将此过程称为一个周期。在69 d 实验中,共进行了5 次膜清洗。图9 显示了TMP 的变化和同一膜组件在不同周期的持续时间。

从图中可以看出,持续增加的循环曝气量延长了膜的过滤周期。然而,在第31 d,由于反应器中溶解氧不断增加,不仅影响了TN 去除,还影响了TMP,因此进行了一次膜清洗。除去溶解氧的影响,在不曝气、曝气量为0.1 和0.2 m³/h 时,膜使用周期分别为4,9 和38 d。曝气可以起到缓解污泥颗粒在膜表面的沉积作用,其产生的剪切力可以抑制污

染絮体在膜表面的沉积。说明曝气虽然不能避免膜污染的发生,但是曝气冲刷可以有效地减轻膜污染,

实现 SAnMBR 与 Anammox 工艺的有机结合。

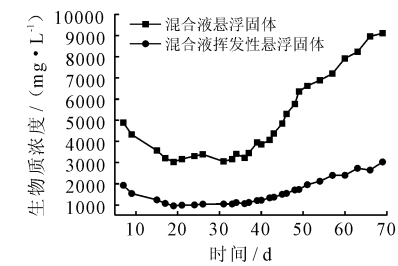


图 7 污泥浓度变化趋势

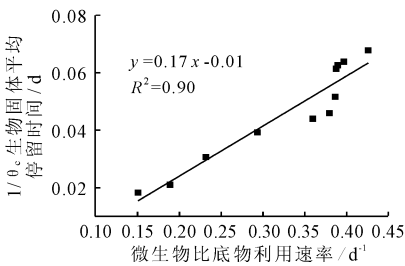


图 8 Anammox 菌生长动力学曲线

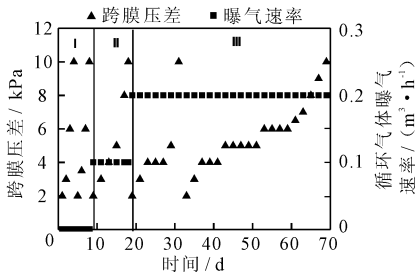


图 9 不同曝气量下跨膜压差变化

3 结 语

本研究利用浸没式厌氧膜生物反应器 (SAnMBR) 对 Anammox 细菌进行富集培养,同时利用厌氧氨氧化反应产生的氮气对膜组件进行自循环吹扫,有效地缓解膜污染,实现 Anammox 菌在 MBR 中的富集培养。实验的创新之处在于首次采用循环曝气的方法,将 Anammox 反应产生的氮气直接循环,作为冲洗膜的气体。

实验结果表明:

(1)当接种泥为絮状污泥时,增加曝气量对 Anammox 菌的活性无明显影响。

(2)加入循环曝气的 Anammox - SAnMBR 反应器,以絮状污泥为接种泥后,成功的运行了 69 d,此时最大 NLR(即每天每立方米进入反应器的总氮质量)为 1.8 kg/(m³·d),SAA(即每天每千克污泥所消耗的亚硝态氮质量)为 0.34 kg/(kg·d),曝气前后颗粒粒径没有明显变化。

(3)选用 Lawrence - McCarty 模型,探究 Anammox 菌的生长动力学特性。通过线性拟合得 $y = 0.17x - 0.01$, 其中,Anammox 菌的 Y_T (即消耗 1 mg NO_2^- -N 产生的活性污泥质量)为 0.17 mg/mg, K_d 为 0.01 d^{-1} ,表明 Anammox 菌在 MBR 中得到了有效富集。

(4)当循环曝气速率为 0,0.1 和 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,膜使用周期分别为 4,9 和 38 d。随着曝气量的增加,膜污染能够得到有效缓解,并确定最佳曝气量为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

参考文献:

[1] Oshiki M, Awata T, Kindaichi T, et al. Cultivation of planktonic anaerobic ammonium oxidation (anammox)

bacteria using membrane bioreactor[J]. Microbes and Environments, 2013, 28(4):436 - 443.

[2] 陈 胜,孙德智,遇光禄. 填充床快速启动厌氧氨氧化反应器及其脱氮性能研究[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 691 - 696.

[3] Wang T, Zhang H M, Yang F L, et al. Start-up of the anammox process from the conventional activated sludge in a membrane bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(9): 2501 - 2506.

[4] Kim M J, Sankararao B, Yoo C K. Determination of MBR fouling and chemical cleaning interval using statistical methods applied on dynamic index data[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1): 345 - 353.

[5] Bugge T V, Jorgensen M K, Christensen M L, et al. Modeling cake buildup under TMP - step filtration in a membrane bioreactor: cake compressibility is significant[J]. Water Research, 2012, 46(14):4330 - 4338.

[6] Yu Tao, Gao Dawen, Fu Yuan, et al. Impact of reactor configuration on anammox process start-up: MBR versus SBR[J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 73 - 80.

[7] 符 波,廖潇逸,丁丽丽,等. 环境扫描电镜对废水生物样品形态结构的表征研究[J]. 中国环境科学,2010,30(1): 93 - 98.

[8] Gao J L, Chys M, Audenaert W, et al. Performance and kinetic process analysis of an Anammox reactor in view of application for landfill leachate treatment[J]. Environmental Technol, 2013, 35(10): 1226 - 1233.

[9] 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]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 50(5): 589 - 596.

[10] 任宏洋,张代钧,丛丽影,等. 厌氧氨氧化反应器启动及污泥产率系数测定[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2008, 31(1):88 - 92.