

石英砂-海绵填料 CANON 反应器的快速启动研究

李思敏^{1,2}, 左富民², 吴坤茹³

(1. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复工程技术研究中心, 河北 邯郸 056038;
2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 3. 沈阳市市政工程设计研究院,
辽宁 沈阳 110015)

摘要: 以模拟配水为处理对象,在以石英砂-海绵为填料的序批式生物膜反应器中接种普通活性污泥,通过调整工艺参数,研究 CANON 工艺的快速启动方案。试验初期,控制温度为 $(32 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、DO 在 $0.8 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 之间,经过 25 d 成功启动了亚硝化, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率稳定在 55% 左右,亚硝酸盐积累率维持在 80% 以上, TN 去除率低于 9.6%;运行至第 34 天,控制 DO 在 $0.1 \sim 0.25 \text{ mg/L}$ 之间, TN 去除率升至 21.2%,稳定运行至第 67 天,成功启动 CANON 工艺, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率和 TN 去除率最终分别稳定在 97% 和 85%, TN 去除负荷达到 $0.23 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;电镜扫描结果显示,污泥中的微生物以成簇的球形菌为主,证实了厌氧氨氧化菌的存在。本试验证明,在仅接种普通活性污泥的条件下,可实现 CANON 工艺的快速启动。

关键词: CANON 工艺; 石英砂-海绵填料; 普通活性污泥; 快速启动

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0100-05

Rapid Start-up of CANON Reactor Filled with Quartz Sand/Sponge Carrier

LI Si-min^{1,2}, ZUO Fu-min², WU Kun-ru³

(1. Hebei Engineering Research Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. Shenyang Municipal Engineering Design and Research Institute, Shenyang 110015, China)

Abstract: By seeding conventional activated sludge into a CANON reactor in which quartz sand/sponge was used as the carrier and adjusting the operational parameters, rapid start-up strategy of the CANON reactor was studied for the treatment of simulated wastewater. In the early stage of the study, through controlling temperature at $(32 \pm 1)^\circ\text{C}$ and DO between 0.8 and 1.0 mg/L, the nitrification was activated successfully after 25 days. The $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal rate and nitrite accumulation rate were maintained at about 55% and above 80% respectively, while the removal rate of TN was less than 9.6%. TN removal rate increased to 21.2% by controlling DO between 0.1 and 0.25 mg/L on the 34th day. CANON was started up successfully after 67 days' stable operation, where the removal rates of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and TN finally were stable at 97% and 85% respectively, and the TN removal load reached $0.23 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Scanning electron microscope results showed that clustered spherical bacteria were dominant in the

sludge, which suggested the existence of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) bacteria. The study proved that, in the case of only seeding conventional activated sludge, rapid start-up of the CANON process could be realized.

Key words: CANON process; quartz sand/sponge carrier; conventional activated sludge; rapid start-up

CANON 工艺是基于亚硝化-厌氧氨氧化反应的全程自养生物脱氮过程,即在限氧环境下,氨氧化细菌(AOB)以氧为电子受体将部分 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,进而由厌氧氨氧化(Anammox)菌以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为电子受体,与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 反应生成 N_2 [1]。构建 CANON 工艺需要实现两类关键细菌的富集 [2,3],其中 AOB 的稳定积累是 CANON 工艺启动的必要条件,可通过控制 DO 浓度、碱度等条件实现;而 Anammox 菌的世代周期长达 11 d [4],如何使 Anammox 菌快速生长富集是启动 CANON 工艺的关键,通常通过接种 Anammox 污泥来解决 [5,6]。Chamchoi 等 [7] 尝试通过接种污水处理厂活性污泥成功启动了 Anammox,但启动过程历时较长。笔者采用石英砂-海绵作为序批式生物膜反应器(SB-BR)的填料,通过接种普通活性污泥并调控 DO 和进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度等反应条件,研究 CANON 工艺的快速启动方案,以期实现 AOB 与 Anammox 菌的同步生长,为 CANON 工艺的快速启动提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。

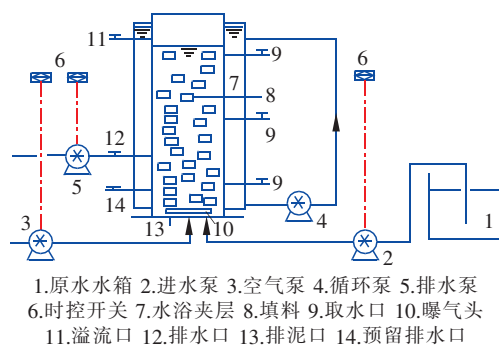


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental reactor

反应器由有机玻璃制成,高为 100 cm,内径为 11 cm,有效容积为 8.07 L,内部填充石英砂-海绵填料,填充比为 60%;外部设恒温水浴层,恒温在

(32 ± 1) °C。反应器外包裹不透光的保温层,以避免光照对 Anammox 菌的影响。原水由蠕动泵从反应器底部进入,反应完成后,由蠕动泵从反应器中下部排水口(图 1 中的排水口 12)抽排水,换水比 ($V_{\text{排}}/V_{\text{有效容积}}$) 为 60%,初期进水量为 9.68 L/d。反应器底部设有排泥孔和曝气头,进、出水和间歇曝气过程均由时控开关控制其自动化运行。

1.2 接种污泥与试验用水

接种污泥取自某污水处理厂氧化沟的活性污泥混合液。

试验用水为人工配制的模拟污水,即在自来水中添加适量的 NH_4Cl 、 NaHCO_3 ,具体水质如下:氨氮浓度为 60 ~ 350 mg/L,碱度(以 CaCO_3 计)为 1 200 ~ 1 600 mg/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 80 mg/L, KH_2PO_4 为 25 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 160 mg/L。由于自来水中含有大量微量元素,故不另投加微量元素。在试验过程中未对自来水进行吹脱,其 DO 浓度达到饱和状态;对原水进行预热处理,温度控制在 25 °C 左右。

1.3 分析项目和检测方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$: N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 紫外分光光度法; TN: 以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 三者浓度之和计(水中无有机氮); DO 浓度、pH 值和温度: WTW Multi3420 型便携式多参数水质测试仪; 污泥形态: HITACHIS-4300 型扫描电镜(SEM)。

2 试验结果与分析

2.1 接种启动阶段

试验选用的填料是将粒径与孔径相近的石英砂和聚氨酯海绵完全混合并反复揉搓而成的混合填料,采用这种方法可拓宽海绵填料孔隙率,促进微生物在填料内部生长。首次接种是将石英砂-海绵填料浸泡在活性污泥混合液中 24 h,然后放入反应器中,控制 DO 浓度在 0.8 ~ 1.0 mg/L 之间,曝停时间比为 1 h : 0.5 h,接种 1 周后,反应器进、出水中各种形态的氮浓度几乎没有变化。为了快速启动

CANON 工艺,直接向反应器中接种 3 L 活性污泥混合液,MLSS 浓度为 9.4 g/L,保证反应器中有较大基数的微生物菌种。

2.2 亚硝化阶段

启动亚硝化的目的是为了提供 CANON 工艺反应所需要的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 基质,理论计算需实现 57% 的亚硝化即可满足 Anammox 菌对反应基质的要求^[8]。试验中,控制 DO 在 0.8 ~ 1.0 mg/L 之间、曝停时间比为 1 h : 0.5 h、pH 值在 7.5 ~ 7.8 之间,在限氧条件下反应器运行 25 d 即成功实现了亚硝化的启动,进、出水中各形态氮浓度及亚硝酸盐积累率的变化如图 2 所示。

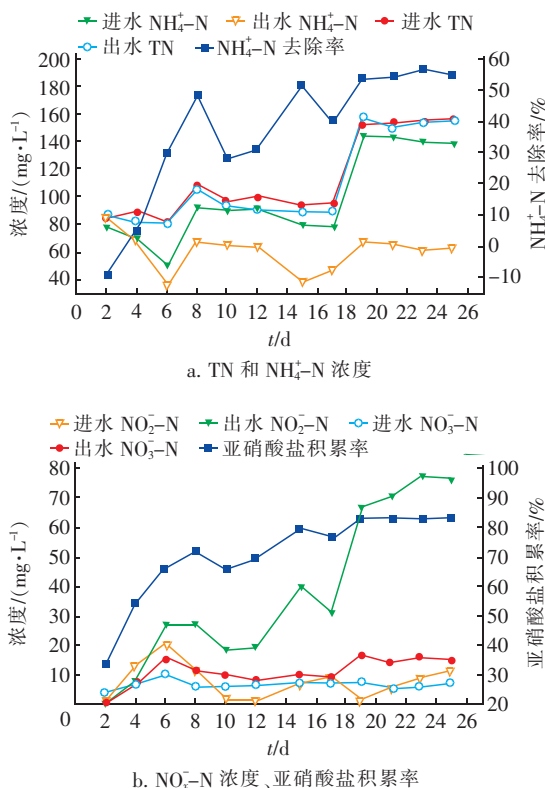


图2 亚硝化阶段各形态氮浓度和亚硝酸盐积累率的变化

Fig.2 Variation of nitrogen concentrations and nitrite accumulation rate during nitrosation period

由图2可知,第2~6天,进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在 51 ~ 78 mg/L 之间,随着初期接种污泥中有机基质的不断消耗,反应器内的营养基质逐渐向以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为主的方向转化, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率逐渐增大,亚硝化作用开始显现;在第8~17天,控制进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度在 78 ~ 92 mg/L 之间, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率由 28% 增至 53%,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐步升高,亚硝酸盐积

累率保持在 70% 左右,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度比进水平均高出 3.27 mg/L,表明反应器中的亚硝酸盐氧化细菌 (NOB) 活性逐渐被抑制;在第 19 天提高进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度至 144 mg/L,维持反应条件不变,稳定运行至第 25 天, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率稳定在 55% 左右,亚硝酸盐积累率保持在 80% 以上,TN 去除率几乎为零 (<9.6%),此时认为亚硝化启动成功。亚硝化阶段能够在短时间内启动的主要原因是温度和游离氨对 AOB 活性的促进作用和对 NOB 活性的抑制作用^[9],而且接种污泥量较大,反应器在启动初期就有较大的微生物数量基数。

2.3 CANON 工艺启动阶段

在 CANON 工艺反应过程中,AOB 需要一定的 DO 将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,而 DO 对 Anammox 菌的活性有抑制作用,因此在反应器中创造出厌氧/缺氧环境是该工艺快速启动的关键,而石英砂-海绵填料可在反应器壁与填料接触处以及填料内部形成厌氧/缺氧环境,在限氧条件下运行,为 Anammox 菌提供了生长环境。

在成功启动亚硝化后,逐步降低 DO 浓度以保证 Anammox 菌的生长,并调整曝停时间比为 1 h : 1 h,pH 值保持在 7.5 ~ 7.8 之间,使用预留排水口进行排水,换水比为 76.5%,进水量降低至 6.13 L/d,控制进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度在 127 ~ 349 mg/L 之间。在 CANON 工艺启动过程中,反应器进、出水各形态氮浓度的变化及运行效能如图 3 所示。可以看出,在第 27 ~ 30 天,控制 DO 在 0.4 ~ 0.5 mg/L 之间,亚硝酸盐积累率保持在 80% 左右, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率由 44% 下降至 38%,TN 去除率均在 10% 以下,这是由于反应器内 DO 浓度较高所致。Strous 等^[10] 研究认为,当 DO 浓度为 0.5% ~ 2.0% 的空气饱和度时,Anammox 菌的活性会被完全抑制,且只有 Anammox 菌细胞浓度大于 $10^{10} \sim 10^{11}$ 个/mL 时其活性才会显现^[11],表明此时反应器中 Anammox 菌细胞浓度较低,活性不能显现出来。

反应器运行至第 32 天,进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度由 127 mg/L 提高至 158 mg/L,DO 浓度降至 0.1 ~ 0.25 mg/L 之间 (AOB 的溶解氧饱和常数为 0.2 ~ 0.4 mg/L^[12]), $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率降低至 12.3%,亚硝酸盐积累率下降至 67.6%,TN 去除率仅为 4.8%,说明 DO 浓度的降低对亚硝化稳定性造成了影响;运行至第 34 天时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率又恢复至

70.8%,亚硝酸盐积累率恢复至 78.5%,并对 TN 有了较好的去除效果,去除率由 4.8% 突跃至 21.2%,这一现象表明反应器中实现了 AOB 与 Anammox 菌的同步生长,且当 DO 浓度 <0.25 mg/L 时,Anammox 菌活性不会受到抑制。保持反应条件不变,反应器稳定运行至第 57 天, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率升至 99.2%,TN 去除率升至 86%,TN 去除负荷高达 $0.19 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。采用 $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值来判断 CANON 工艺运行的稳定性, $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N} = 254.68/26.18 = 9.7$,略大于理论计算值 $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N} = 1.02 \times 2/0.26 = 7.8^{[8]}$,说明反应器中仍存在少量反硝化反应,Anammox 反应已成为反应器内的主导反应。此时观察到反应器中填料上浮现象明显,这是由于在填料内部有氮气生成所致,且在反应器壁部分位置有红色污泥出现(红色是 Anammox 菌的一个显著特征),推测反应器中已经成功启动了 Anammox。

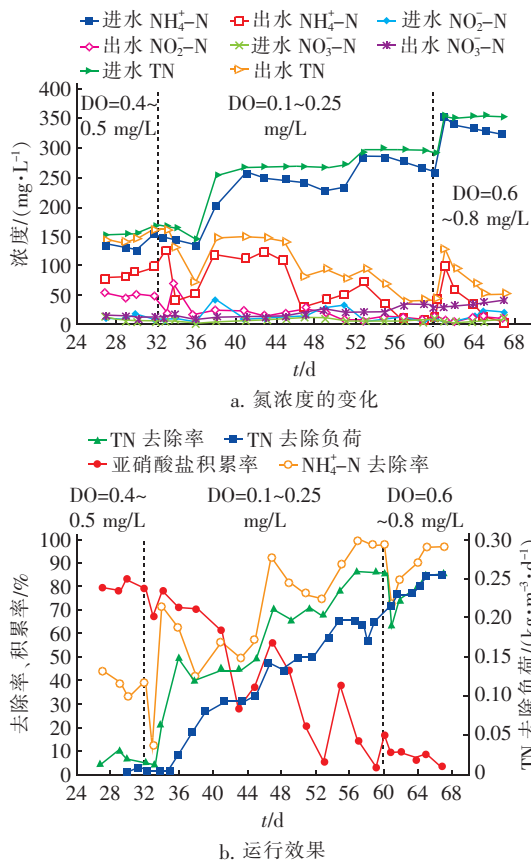


图 3 厌氧氨氧化阶段各形态氮浓度变化及运行效能

Fig. 3 Variation of nitrogen concentrations and operation efficiency during anaerobic ammonium oxidation stage

反应器运行至第 61 天,将进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度

由 255 mg/L 提高至 349 mg/L , $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率下降至 71.8%,TN 去除率下降至 63.34%,去除效果下降主要是由于较大的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷对反应器中的亚硝化反应造成了冲击影响,徐峥勇^[13]在启动厌氧氨氧化过程中也出现过上述情况。为加强反应器中的亚硝化反应,将 DO 浓度提高至 $0.6 \sim 0.8 \text{ mg/L}$,并恢复曝停时间比为 $1 \text{ h} : 0.5 \text{ h}$,运行至第 67 天时,TN 去除率恢复至 85%,TN 去除负荷升至 $0.23 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。在稳定运行期间, $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值趋于稳定,平均值为 9.3,接近于理论值(见图 4),标志着 CANON 反应器成功启动^[12]。

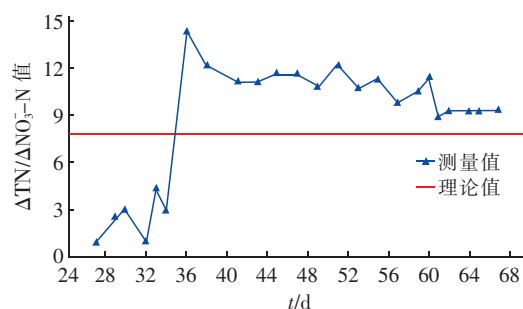


图 4 厌氧氨氧化阶段 $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值的变化

Fig. 4 Change of $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ during anaerobic ammonium oxidation stage

从反应器中取出部分填料剖开,发现污泥已充分生长在填料内部。对接种污泥和培育完成后的污泥进行电镜扫描分析,如图 5 所示,接种污泥中的微生物以杆状菌为主,而培育完成后的 CANON 污泥中的微生物则以成簇的球形菌为主,其形状是规则或不规则的球形和椭球形,呈单生或成簇聚生状,这与李冬等^[14]的研究结论一致。进一步证实了污泥中 Anammox 菌的存在,成功实现了 CANON 工艺的快速启动。

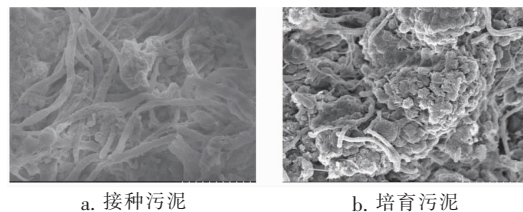


图 5 接种污泥与培育污泥的电镜照片

Fig. 5 SEM pictures of inoculated sludge and cultivated sludge

3 结论

① 以石英砂-聚氨酯海绵作为 SBBR 的填料

启动 CANON 工艺,相较于将填料浸泡在普通活性污泥的接种方式,向反应器中直接投加大量普通活性污泥的接种方式更为有效,加快了 CANON 工艺的启动。

② 控制 DO 在 0.8 ~ 1.0 mg/L 之间,经过 25 d 成功启动亚硝化,亚硝酸盐积累率达到 80% 以上, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率保持在 55% 左右;由于石英砂-海绵填料的特性,微生物更易在填料内部生长,反应器壁与填料接触处及填料内部会产生厌氧/缺氧环境,AOB 与 Anammox 菌得到同步生长,加快了 CANON 工艺的启动。

③ 通过向 SBBR 中接种大量氧化沟活性污泥混合液,经过 67 d 的运行培养,实现了 CANON 工艺的快速启动, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 去除率最终分别稳定在 97% 和 85% 左右,TN 去除负荷达到 0.23 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$);电镜扫描结果显示,污泥中的微生物以成簇的球形菌为主,证实了 Anammox 菌的存在。

参考文献:

- [1] Tal Y, Watts J E, Schreier H J. Anaerobic ammonia-oxidizing bacteria and related activity in Baltimore inner harbor sediment[J]. Appl Environ Microbiol, 2005, 71(4): 1816 - 1821.
- [2] 付昆明,周厚田,左早荣,等. 水力停留时间对海绵填料 CANON 反应器性能的影响[J]. 中国给水排水, 2016, 32(7): 1 - 5.
- [3] 张小玲,邓杨帆,冯继贵,等. 基于 SBBR 的单级自养脱氮快速启动[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3252 - 3258.
- [4] Byrne N, Strous M, Crepeau V, et al. Presence and activity of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria at deep-sea hydrothermal vents[J]. ISME J, 2009, 3(1): 117 - 123.
- [5] Sliekers A O, Derwort N, Gomez J L C, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. Water Res, 2002, 36(10): 2475 - 2482.
- [6] Pynaert K, Smets B F, Beheydt D, et al. Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(4): 1228 - 1235.
- [7] Chamchoi N, Nitisoravut S. Anammox enrichment from different conventional sludges[J]. Chemosphere, 2007, 66(11): 2225 - 2232.
- [8] 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]. Appl Microbiol Biotechnol, 1998, 50(5): 589 - 596.
- [9] 付昆明,张杰,曹相生,等. 好氧条件下 CANON 工艺的启动研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1689 - 1694.
- [10] 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.
- [11] Strous M, Fuerst J A, Kramer E H M, et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete[J]. Nature, 1999, 400(6743): 446 - 449.
- [12] Laanbroek H J, Gerards S. Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradskyi* grown in mixed continuous cultures[J]. Arch Microbiol, 1993, 159(5): 453 - 459.
- [13] 徐峰勇. 基于亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化的脱氮耦合工艺及其控制策略研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [14] 李冬,邱文新,张男,等. 常温 ANAMMOX 工艺运行性能及功能菌研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 56 - 62.



作者简介:李思敏(1968 -), 男, 陕西乾县人, 博士, 教授, 主要从事水及废水处理、水生态改善等领域的研究工作。

E-mail: chyeli@126.com

收稿日期: 2017 - 07 - 03