

## 研究报告

# 厌氧氨氧化膨胀床反应器的运行性能

张蕾, 郑平

浙江大学环境工程系, 杭州 310029

**摘要:** 试验研究了以竹炭为载体的厌氧氨氧化膨胀床反应器的运行性能。接种反硝化污泥, 用模拟废水可成功启动该反应器; 运行至 144 d 时, 容积总氮去除率达到  $3.02 \text{ kg N/m}^3/\text{d}$ , 这是国内文献报道的最高水平。动力学分析表明, 这种反应器的最大容积总氮去除率可达  $12.77 \text{ kg N/m}^3/\text{d}$ , 具有很大的脱氮潜能。反应器的启动过程可分为菌体自溶、活性延滞和活性提高三个阶段。与此相应, 污泥性状也从黄褐色絮状污泥变为棕灰色颗粒污泥和红色颗粒污泥。红色颗粒污泥以杆菌和球菌为主, 厌氧氨氧化活性可达  $0.56 \text{ mg TN}/(\text{mg protein})/\text{h}$ , 它们是反应器厌氧氨氧化功能的主要承载者。

**关键词:** 厌氧氨氧化, 膨胀床反应器, 性能, 竹炭, 颗粒污泥

## Performance of ANAMMOX Attached Microbial Film Expanded Bed Reactor

Lei Zhang, and Ping Zheng

Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

**Abstract:** The anaerobic ammonium oxidation was successfully started up within 144 d in attached microbial film expanded bed reactor with bamboo carbon as carriers. The maximum nitrogen removal rate reached  $3.02 \text{ kgN/m}^3/\text{d}$ , which was the highest level in China. The reactor has a great potential in nitrogen removal compared to the theoretical value  $12.77 \text{ kgN/m}^3/\text{d}$  deduced from dynamic fit. As the start-up course experienced autolysis phase, activity lag phase and activity elevation phase, the seed sludge turned from khaki flocs to sandy brown granules and finally to red granules. These red granules with a relatively high anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) activity of  $0.56 \text{ mgTN}/(\text{mg protein})/\text{h}$  were major contributors to the ANAMMOX process in the reactor.

**Keywords:** anaerobic ammonium oxidation, expanded bed reactor, performance, bamboo charcoal, granular sludge

厌氧氨氧化反应是指在厌氧条件下, 以亚硝酸盐为电子受体将氨氧化成氮气的自养型生物反应。进行该反应的厌氧氨氧化菌是一类生长缓慢(倍增时间 11 d)、细胞产率很低的腐霉菌<sup>[1-4]</sup>。厌氧氨氧化菌可分泌胞外多聚物, 因而具有良好的附着性能, 容易形成颗粒污泥<sup>[5]</sup>。添加不同载体的固定床生

物反应器均有较好的厌氧氨氧化菌持留能力和脱氮效率<sup>[6,7]</sup>。然而, 在固定床反应器中, 由于载体堆积密实, 容易引发污泥堵塞, 造成反应器短流和气体滞留。采用膨胀床运行模式, 不仅可以发挥厌氧氨氧化菌的附着性能, 促使菌体持留于反应器内, 而且可使颗粒污泥流态化, 促进基质向颗粒污泥内部

**Received:** November 11, 2007; **Accepted:** January 17, 2008

**Supported by:** the High-tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06Z332), the National Science Foundation of China (No.30770039).

**Corresponding author:** Ping Zheng. Tel: +86-571-86971709; Fax: +86-571-86971709; E-mail: pzhang@zju.edu.cn

国家高技术研究发展计划(No. 2006AA06Z332)和国家自然科学基金(No. 30770039)资助。

扩散以及气态产物从颗粒污泥之间的释放。此外，维持颗粒污泥膨胀所需的出水回流，还可削弱厌氧氨氧化过程中的基质自抑制作用<sup>[8]</sup>。因此，厌氧氨氧化膨胀床反应器是一种值得研发的新型生物反应器。

笔者试验了以竹炭为载体的厌氧氨氧化膨胀床反应器的运行性能，并考察了厌氧氨氧化颗粒污泥的发展过程。

1 材料与方法

1.1 试验装置和工作条件

试验装置和流程如图 1 所示。试验装置选用上流式厌氧膨胀床反应器，采用有机玻璃制作，有效容积 9 L。装置内填充粒径为 2~3 mm 的竹炭颗粒，竹炭密度为 1.1 g/m，竹炭添加量 3 L。装置表面用黑布包裹，以防光线对混培物的负面影响。

反应器置于 30℃ 恒温室内运行。进水 pH 控制在 7.0 左右。模拟废水由电子蠕动泵注入反应器底部，经均匀分布后向上流动，基质由厌氧氨氧化颗粒污泥转化成氮气。气、泥、水混合液通过设在装置上部的三相分离器分离，净化液经沉淀室内的溢流堰流出反应器，气体经气室引出反应器，颗粒污泥依靠重力返回反应区。运行中，借助混合液回流将床层膨胀率控制在 20%左右。每当反应器出水水质稳定(波动<10%)，以缩短水力停留时间或提高基质浓度的方式，提高反应器容积负荷。

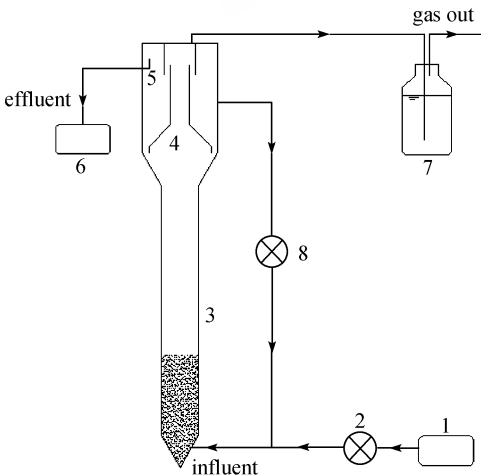


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the reactor

1: influent tank; 2: influent pump; 3: attached microbial film expanded bed reactor; 4: gas-liquid-solid separator; 5: overflow weir; 6: effluent; 7: gas out; 8: liquid-recycle pump

1.2 接种污泥与模拟废水

接种污泥取自浙江某味精生产企业的废水生物处理装置，主要为 A/O 工艺中的反硝化污泥，经过沉淀浓缩，其 MLSS 为 30.2 g/L，MLVSS 为 19.3 g/L，MLSS/MLVSS 为 0.64。

试验采用模拟废水，其组成为：KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 10 mg/L，CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 5.6 mg/L，MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 300 mg/L，KHCO<sub>3</sub> 1250 mg/L，微量元素浓缩液 I、II 各 1.25 mL。微量元素浓缩液 I、II 组成见表 1。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaNO<sub>2</sub> 提供，浓度按需配制。

表 1 微量元素浓缩液的组成  
Table 1 Composition of trace elements

Chemicals		Concentration(g/L)
Trace elements I	EDTA	5
	FeSO <sub>4</sub>	5
Trace elements II	EDTA	15
	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	0.014
	MnCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	0.99
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.25
	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.43
	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.19
	NaMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.22
	NaSeO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0.21

1.3 污泥活性测定

分别测定反应器中颗粒污泥和絮状污泥的活性。在 50 mL 血清瓶中加入颗粒污泥或絮状污泥，再加入 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度分别为 70 mg/L 和 84 mg/L 的模拟废水。血清瓶用丁基橡胶塞塞紧，然后用铝盖加固，并用 95% 氩气置换其中的空气 20 min。血清瓶避光放置在 30℃ 恒温水浴中。颗粒污泥每隔 2 h 取样，絮状污泥每 12 h 取样，分别测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度，所有测试设 3 个重复。

1.4 样品电镜观察

1.4.1 扫描电镜观察

从反应器中取样，置于 2.5% 的戊二醛溶液中，4℃ 固定过夜，经 0.1 mol/L、pH7.0 磷酸缓冲液漂洗后，再用 1% 锇酸溶液固定 1~2 h，继续用磷酸缓冲液漂洗。经过梯度浓度(包括 50%、70%、80%、90%、95% 和 100% 五种浓度)的乙醇溶液脱水处理后，再将样品用体积比 1:1 的乙醇与醋酸异戊酯的混合液处理 30 min，纯醋酸异戊酯处理 1~2 h。最后将样品在临界点干燥，镀膜后采用 XL30 型环境样品扫描电镜(荷兰 Philips 公司)观察结果。

### 1.4.2 透射电镜观察

从反应器中取样,经上述同样的方法固定、脱水后,用纯丙酮处理 20 min。接着,分别用体积比为 1:1 和 3:1 的包埋剂与丙酮的混合液处理样品 1 h 和 3 h,最后用包埋剂处理样品过夜。将渗透处理的样品包埋起来,70°C 加热过夜,即得到包埋好的样品。样品在 Reichert 超薄切片机中切片,获得 70~90 nm 的切片,用柠檬酸铅溶液和醋酸双氧铀 50%乙醇饱和溶液各染色 15 min,再用 JEM-1230 型透射电镜(日本 JEOL 公司)观察结果。

### 1.5 测定项目和方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$  采用苯酚-次氯酸钠光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$  采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$  采用紫外分光光度法。pH 用 PHS-9V 型酸度计;MLSS 和 MLVSS 选用重量法,以上所有方法参照《水和废水监测分析方法》<sup>[9]</sup>。菌体蛋白测定参照 Stickland<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应器的启动性能

根据反应器的运行性能,可将启动过程区分为菌体自溶、活性停滞和活性提高 3 个阶段。

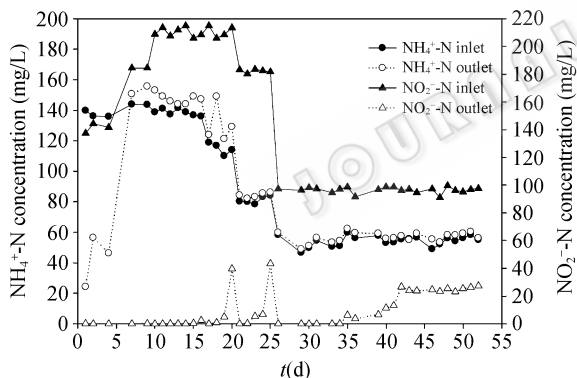


图 2 菌体自溶阶段的基质演变曲线

Fig. 2 Substrates evolution during the autolysis phase

#### 2.1.1 菌体自溶阶段

该阶段(1~52 d)反应器主要表现为菌体自溶和强烈的反硝化作用(图 2)。反应器开始启动时,接种反硝化污泥,进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度均为 140 mg/L, HRT 为 1.5 d。在前 6 d 的运行中,所有  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  消耗殆尽。为给厌氧氨氧化菌的生长提供足够的电子受体,从第 7 d 至第 20 天逐渐将进水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度提高至 200 mg/L,同时将进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度逐渐降低至 110 mg/L。在缺少有机质的条件下,接种污泥中的部

分菌体发生自溶,释放出氨和有机质,使出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度大幅升高<sup>[11-13]</sup>,反硝化作用持续。至第 20 d,出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  积累至 40 mg/L。此时,采用降低基质浓度的策略防止基质自抑制作用。在进水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度保持 98 mg/L,运行 16 d 后,反硝化作用减弱,出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度维持在  $(25 \pm 1.5)$  mg/L,出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度则继续升高,但其增量小于前期,表明菌体自溶程度也在减弱(表 2)。该阶段的终点是反应器开始呈现厌氧氨氧化功能。

表 2 菌体自溶阶段  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  增量比较

Table 2 Increment of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  at different time during the autolysis phase

<i>t</i> (d)	7~19	20~24	25~52
Effluent $\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	11.1±7.4	3.1±1.2	2.4±1.3

#### 2.1.2 活性延滞阶段

为了促进厌氧氨氧化菌的生长,从第 53 天起,采用低基质浓度、短水力停留时间的方法运行反应器。进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度分别为 42 mg/L 和 56 mg/L, HRT 为 0.9 d,出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度开始同时降低。至第 68 天,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  平均减量  $(4.4 \pm 3.8)$  mg/L,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  平均减量  $(44.4 \pm 15.6)$  mg/L,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  去除量的比值约为 1:10(图 3)。根据公式 1<sup>[3]</sup>可知,厌氧氨氧化菌消耗  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的比例为 1:1.32。

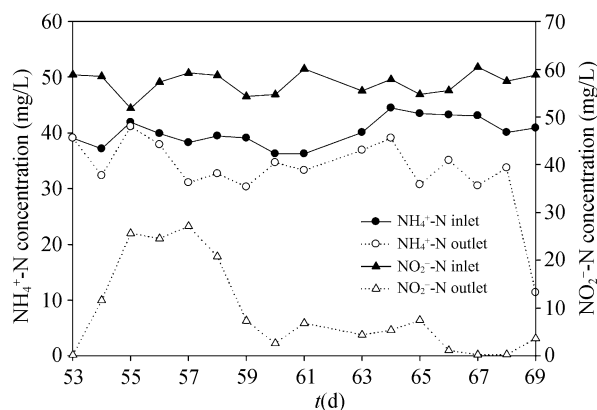
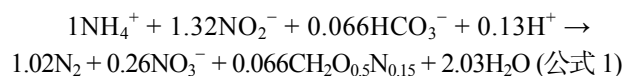


图 3 活性延滞阶段的基质演变曲线

Fig. 3 Substrates evolution during the activity lag phase



在活性延滞阶段(53~69 d),  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的消耗量远大于  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,表明反应器虽有厌氧氨氧化功能,但

因厌氧氨氧化菌生长缓慢, 在短时间内厌氧氨氧化反应还没有成为反应器内的主导反应, 反硝化作用仍在继续消耗  $\text{NO}_2^-$ -N。值得注意的是, 当运行至第 69 d 时, 出水  $\text{NH}_4^+$ -N 的减量突然跃增至 29.5 mg/L。至此, 以反应器厌氧氨氧化功能微弱为特征的活性延滞阶段宣告结束。

### 2.1.3 活性提高阶段

在这个阶段(70~144 d), 反应器的厌氧氨氧化功能逐步增强, 脱氮效率大幅度提升, 平均总氮去除效率达 93.1%(图 4)。至第 70 天, 水力停留时间缩短至 0.6 d, 总氮负荷为 0.19  $\text{kgN/m}^3/\text{d}$ , 容积总氮去除率为 0.16  $\text{kgN/m}^3/\text{d}$ , 总氮去除效率为 85.7%。随着水力停留时间的缩短和基质浓度的升高, 至第 142 d 总氮负荷达到 3.11  $\text{kgN/m}^3/\text{d}$ , 容积总氮去除率达到 3.02  $\text{kgN/m}^3/\text{d}$ ( $\text{HRT}=0.28$  d)。在第 90 天之前,  $\text{NO}_2^-$ -N/ $\text{NH}_4^+$ -N 波动较大。在随后的 55 d 中,  $\text{NO}_2^-$ -N/ $\text{NH}_4^+$ -N 平均值为  $1.23\pm0.07$ , 逐渐接近文献报道值 1.32;  $\text{NO}_3^-$ -N/ $\text{NH}_4^+$ -N 平均值为  $0.16\pm0.06$ , 亦接近文献报道值 0.26。据此判断, 厌氧氨氧化反应已成为反应器内去除  $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 的主要方式, 反应器成功启动。  $\text{NH}_4^+$ -N 的消耗量高于理论值, 这可能与没有去除水中的溶解氧, 导致反应器中存在部分好氧氨氧化细菌有关。

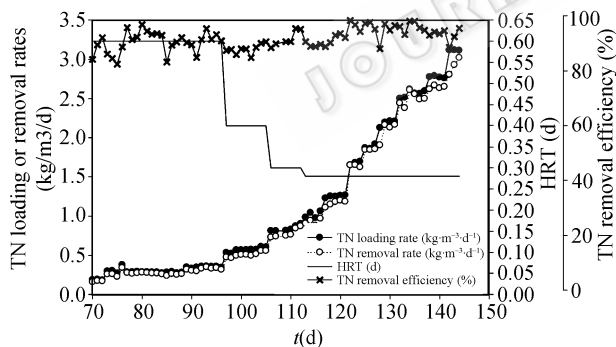


图 4 活性提高阶段的反应器运行效能变化曲线

Fig. 4 Reactor performance during the activity elevation phase

## 2.2 反应器的动力学性能

反应器的动力学性能主要反映基质浓度和基质转化速率之间的关系。由此可以求得半饱和常数( $K_s$ )和最大基质转化速率( $V_{\max}$ ), 从而了解反应器对基质的最大转化潜能。在厌氧氨氧化膨胀床反应器启动的过程中, 若保持 HRT 为 0.28 d, 则  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度与容积  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率的关系可用 Monod 方程进行拟

合(表 3)。经计算,  $\text{NH}_4^+$ -N 的最高容积转化速率为 6.2  $\text{kgN/m}^3/\text{d}$ , 半饱和常数为 5.37 g/L。若按照厌氧氨氧化反应  $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{NO}_3^-$ -N 之比为 1:1.32:0.26 的关系计算, 该膨胀床反应器的最大容积去除率可达 12.77  $\text{kgN/m}^3/\text{d}$ , 是反应器已取得的最高容积去除率的 4.1 倍, 因此反应器仍有很大的脱氮潜能。

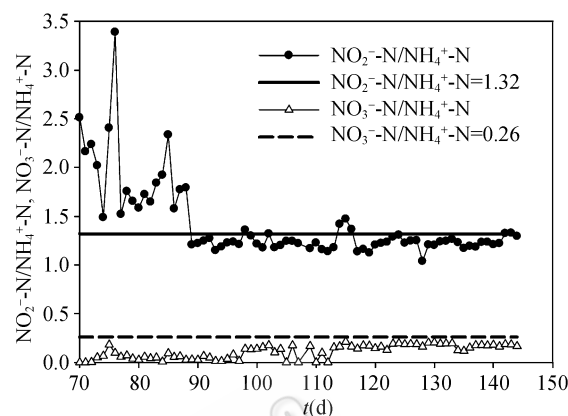


图 5 负荷提高阶段三氮之间比例随时间变化曲线

Fig. 5 Ratios between three forms of nitrogen during the activity elevation phase

## 2.3 颗粒污泥的形成和性能

### 2.3.1 颗粒污泥的形成和发展

随着反应器厌氧氨氧化功能的增强, 装置内黄褐色的松散絮状接种污泥(图 6A)逐渐形成颗粒污泥。连续培养 55 d 后, 竹炭表面出现了棕灰色的生

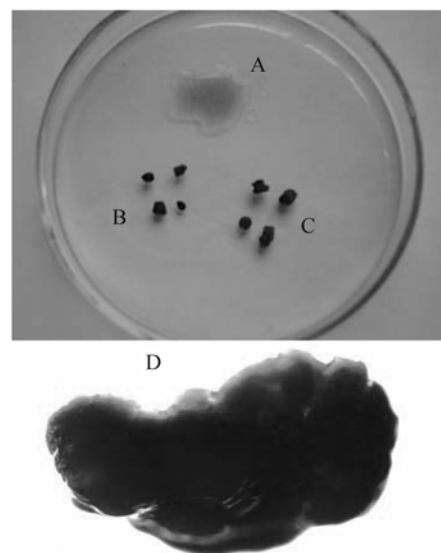


图 6 不同时期污泥形态

Fig. 6 Sludge morphology in different phases

A: seeding sludge; B: sandy brown granular sludge; C: red granular sludge; D: biofilm from the red granular sludge (40 $\times$ )

物膜(图 6B)。在逐渐提高进水基质浓度和缩短水力停留时间的条件下, 至 144 d, 在反应器竹炭床层内形成大量红色颗粒污泥(图 6C、D)。红色颗粒污泥的形状不规则, 平均粒径为 $(4.20 \pm 0.07)$  mm, 表面密实、粘稠。

用扫描电镜观察发现, 竹炭表面粗糙, 外部和内部含有大量直径为 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 的孔隙, 为微生物生长提供了空间(图 7a)。接种污泥呈絮状, 含有大量的球菌( $0.4 \mu\text{m}$ )和链球菌(长 $0.7 \mu\text{m} \times$ 宽 $0.6 \mu\text{m}$ )。棕灰色

颗粒污泥表面含有大量的链球菌(直径 $0.7 \mu\text{m}$ )和丝状菌(宽 $0.27 \mu\text{m}$ )(图 7b), 此外还有少量的单球菌和成簇的球菌(直径均为 $0.7 \mu\text{m}$ )分布在链球菌和丝状菌中间。红色颗粒污泥表面生长着大量的杆菌、链杆菌(长 $1.0 \sim 1.8 \mu\text{m} \times$ 宽 $0.56 \mu\text{m}$ )、单球菌(直径 $1.1 \mu\text{m}$ ), 以及少量的丝状菌(宽 $0.27 \mu\text{m}$ )(图 7d)。将生物颗粒(附着生物膜的竹炭颗粒)用牙签钻裂后, 观察了生物颗粒内部的微生物生长情况。在棕灰色生物颗粒中, 竹炭内部生长的微生物量较少, 仅发

表 3 不同  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度下反应器运行状况

Table 3 Reactor performance with different  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentrations

$t$ (d)	$S$ (g/L)	$1/S$	$V$ (kgN/m <sup>3</sup> /d)	$1/V$	$t$ (d)	$S$ (g/L)	$1/S$	$V$ (kgN/m <sup>3</sup> /d)	$1/V$
122	0.21	4.82	0.23	4.35	133	0.30	3.30	0.34	2.97
123	0.21	4.83	0.23	4.41	134	0.33	3.03	0.36	2.75
124	0.21	4.84	0.23	4.41	135	0.33	3.00	0.37	2.73
125	0.23	4.27	0.26	3.87	136	0.33	3.06	0.36	2.75
126	0.23	4.31	0.26	3.88	137	0.33	3.01	0.37	2.71
127	0.24	4.18	0.27	3.77	137	0.35	2.82	0.38	2.63
128	0.26	3.81	0.29	3.43	139	0.36	2.82	0.38	2.62
129	0.28	3.60	0.31	3.26	140	0.35	2.82	0.39	2.58
130	0.28	3.55	0.31	3.22	141	0.35	2.82	0.38	2.64
131	0.28	3.59	0.31	3.27	142	0.39	2.60	0.39	2.59
132	0.30	3.28	0.34	2.95	143	0.38	2.62	0.40	2.52

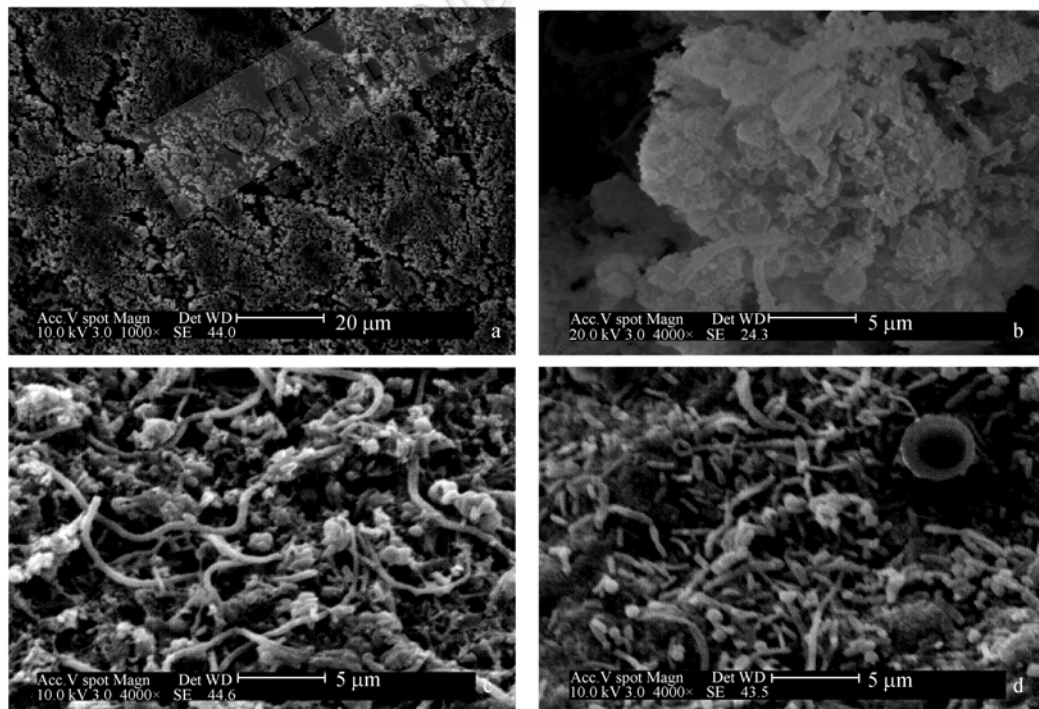


图 7 样品表面扫描电镜观察结果

Fig. 7 Surfaces of carriers and sludges under SEM

A: surface of bamboo charcoal; b: seeding sludge; c: surface of sandybrown granules; d: surface of red granules

现少量球菌( $0.4\ \mu\text{m}$ ), 与竹炭表面生长的微生物形态不同; 在红色生物颗粒中, 竹炭内部的主要菌群与竹炭表面基本相同, 均为链杆菌和球菌, 并有少量丝状菌(图片未给出)。

用透射电镜观察接种污泥、棕灰色生物颗粒和红色生物颗粒的超薄切片(图 8), 发现在接种污泥中存在两种形态的细菌 A 和 B。A 呈椭圆形或短杆状,

与 *Nitrosomonas* 相似; B 呈球状, 细胞有多层内膜, 与 *Nitrosococcus* 相似(图 8a、d)<sup>[14]</sup>。经过 55 d 连续培养后, 部分细胞自溶, 具有 A、B 两种形态的细菌量逐渐减少, 同时出现貌似厌氧氨氧化菌的细胞(图 8b); 在反应器达到最高容积总氮负荷时, 红色生物颗粒中这种貌似厌氧氨氧化菌的细胞大量聚集(图 8c)。这些细胞具有 van de Graaf 等人<sup>[2]</sup>报道的厌氧

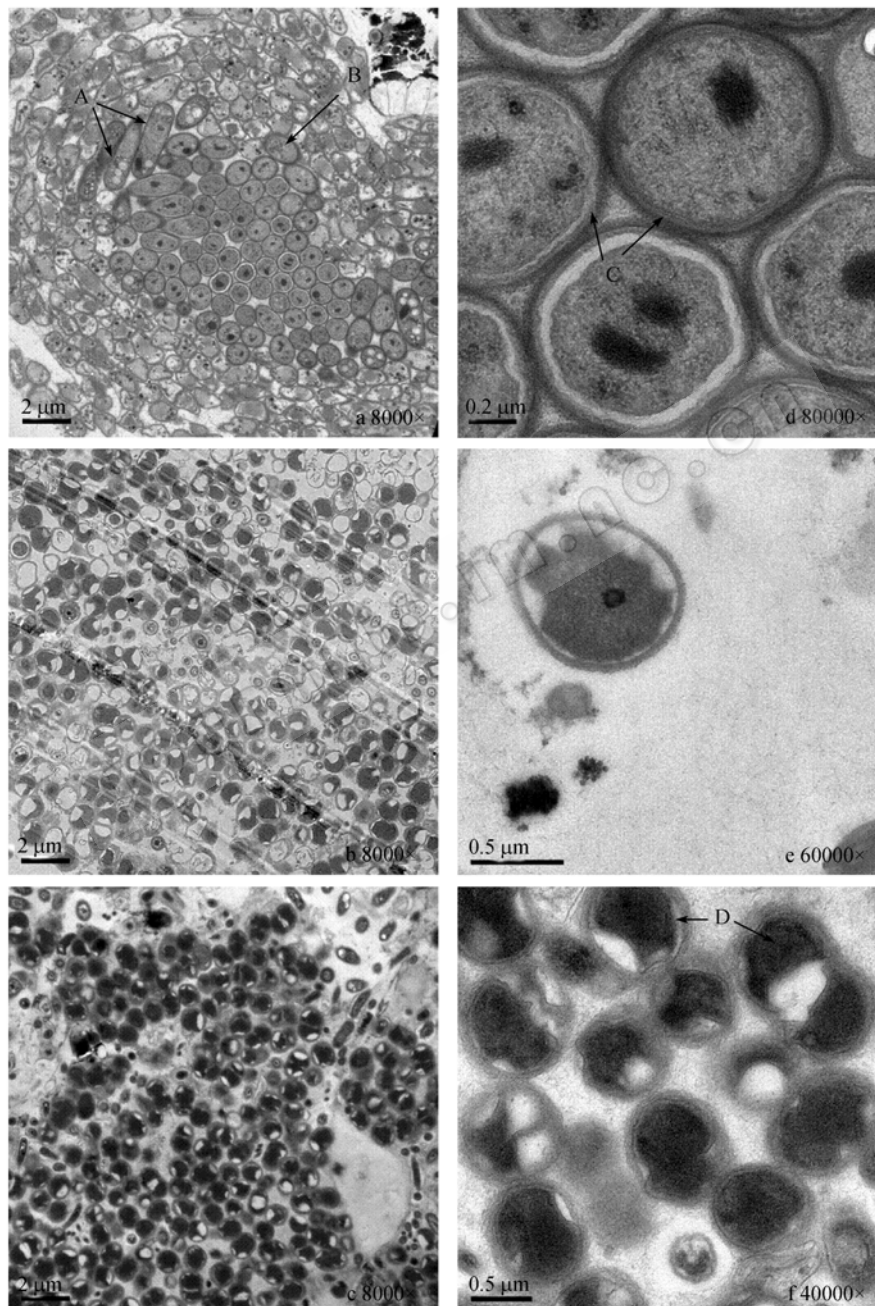


图 8 样品透射电镜观察结果

Fig. 8 Sludges under TEM

A, d: seeding sludge; b, e: sandybrown granules; c, f: Red granules; A, B: bacteria of two morphologies; C: multiple inner layers; D: anammoxosome-like structure

氨氧化菌的形态结构,如细胞单个或成对存在、细胞表面有火山口状结构、内部含有厌氧氨氧化体(图 8e)。考察反应器运行三阶段的细菌形态演变发现,接种污泥中的细菌细胞内部充满细胞质,随着运行过程的推进,棕灰色生物颗粒的细菌细胞质开始向内部收缩,在红色生物颗粒的细菌细胞中可见貌似厌氧氨氧化体的结构(图 8d、e、f)。

### 2.3.2 颗粒污泥的性能

为了确定红色颗粒污泥中的优势菌群为厌氧氨氧化菌,并确定它们对反应器脱氮的贡献,用批次试验分别测定了反应器中红色颗粒污泥和棕灰色絮状污泥的厌氧氨氧化活性(图 9)。利用 Sigmaplot 10.0 对试验数据进行拟合,经计算获得红色颗粒污泥的厌氧氨氧化活性为 0.56 mgTN/(mg protein)/h,棕灰色絮状污泥的厌氧氨氧化活性为 0.07 mgTN/(mg protein)/h,前者是后者的 8 倍。据此判断,红色颗粒污泥是反应器厌氧氨氧化功能的主要承载者。

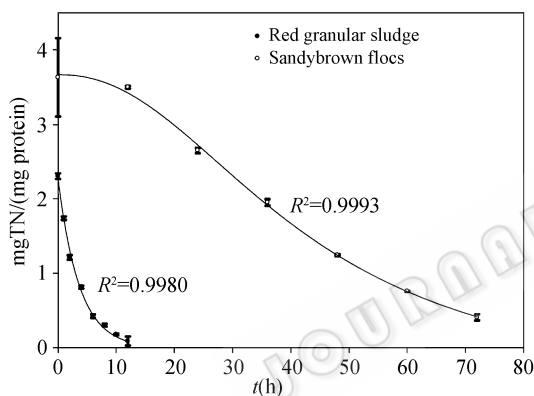


图 9 启动后反应器内颗粒污泥与絮状污泥的活性比较  
Fig. 9 Comparison between activities of granular sludge and flocs after startup

迄今为止,国内厌氧氨氧化反应器报道的最高容积总氮去除率为 2.6 kgN/m<sup>3</sup>/d<sup>[15]</sup>。此外,吕永涛等人<sup>[12]</sup>在生物转盘反应器中启动厌氧氨氧化,其容积总氮去除率仅为 0.1 kgN/m<sup>3</sup>/d。陈旭良等人<sup>[16]</sup>以厌氧氨氧化工艺处理味精废水,其容积总氮去除率为 0.457 kgN/m<sup>3</sup>/d。本研究试验了以竹炭为载体的厌氧氨氧化膨胀床反应器的运行性能,并获得了较好的脱氮效率,最高容积总氮去除率为 3.02 kgN/m<sup>3</sup>/d,为国内最高水平。据 Strous 等人<sup>[6]</sup>报道,采用以玻璃珠为载体的流化床反应器富集厌氧氨氧化菌,运行 80 d,最高容积总氮去除率为 0.18 kgN/m<sup>3</sup>/d;再用该混培物接种在以砂子为载体的固定床反应器

中,处理污泥消化液,获得的最高容积总氮去除率为 1.5 kgN/m<sup>3</sup>/d。在以无纺布为载体的生物膜反应器中,脱氮效果则可达 26 kgN/m<sup>3</sup>/d<sup>[7]</sup>。由此可见,添加载体有利于在反应器中形成颗粒污泥或生物膜,从而有利于厌氧氨氧化反应器的启动。

据文献报道,颗粒污泥的形成与惰性颗粒(载体)、细菌组成、细菌生物学性质以及水力学性质关系密切<sup>[17]</sup>。竹炭颗粒的比表面积较大,表面及内部孔隙丰富,有利于微生物附着。竹炭不仅能吸附微生物,也能吸附 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 等基质。有人发现,竹炭对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的吸附能力强于一般的活性炭<sup>[18]</sup>。此外, Cirpus 等人<sup>[5]</sup>发现,厌氧氨氧化菌能够分泌大量的胞外多聚物(EPS),它们是细胞凝聚和黏连的重要媒介,在形成和维持颗粒污泥或生物膜结构中起着重要作用。

目前,采用传统的细菌分离方法并没有分离获得厌氧氨氧化菌, Strous 等人<sup>[19]</sup>采用生物反应器富集培养与密度梯度离心相结合的新方法分离获得了生长缓慢的厌氧氨氧化菌。在以竹炭为载体的厌氧氨氧化膨胀床反应器的运行过程中,根据运行性能,可分为菌体自溶、活性停滞和活性提高 3 个阶段。与此相应污泥性状也逐渐从深黄色絮状污泥演变成棕灰色颗粒污泥和红色颗粒污泥。颗粒污泥是微生物自然组合而成的优化结构,具有很高的厌氧氨氧化活性;以此为模式,有助于厌氧氨氧化的菌群调控和优化。红色颗粒污泥特征鲜明,在反应器中极易辨认并获取;以此为材料,有助于厌氧氨氧化菌的分离研究和微生态研究。

## 4 结论

1) 以反硝化污泥启动厌氧氨氧化膨胀床反应器,其过程可分为菌体自溶阶段、活性停滞阶段和活性提高阶段。在 144 d 内容积总氮去除率达到 3.02 kgN/m<sup>3</sup>/d,这是国内文献报道的最高水平。消耗的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 之比为 1:1.23,接近文献报道值 1:1.32,推断厌氧氨氧化反应是该反应器内去除 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的主要方式。

2) 用 Monod 方程拟合基质浓度与容积基质转化速率之间的关系,得知厌氧氨氧化膨胀床反应器的最高容积转化速率可达 12.77 kgN/m<sup>3</sup>/d,是本研究已获得的最高容积转化速率的 4.1 倍,具有很大



的脱氮潜能。

3) 随着厌氧氨氧化膨胀床反应器运行过程的推进, 装置内的污泥性状逐渐从深黄色絮状污泥转变成棕灰色颗粒污泥和红色颗粒污泥。红色颗粒污泥的厌氧氨氧化活性为 0.56 mgTN/(mg protein)/h, 是棕灰色絮状污泥的 8 倍, 推断红色颗粒污泥是反应器厌氧氨氧化功能的主要承载者。

## REFERENCES

- [1] Mulder A, van de Graaf AA, Robertson LA, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, **16**(3): 177–184.
- [2] Van de Graaf AA, de Bruijn P, Robertson LA, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology (UK)*, 1996, **142**: 2187–2196.
- [3] Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, **50**(5): 589–596.
- [4] Strous M, Fuerst JA, Kramer EHM, *et al.* Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*, 1999, **400**: 446–449.
- [5] Cirpus IEY, Geerts W, Hermans JHM, *et al.* Challenging protein purification from anammox bacteria. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006, **39**(1-3): 88–94.
- [6] Strous M, van Gerven E, Zheng P, *et al.* Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations. *Water Research*, 1997, **31**(8): 1955–1962.
- [7] Tsushima I, Ogasawara Y, Kindaichi T, *et al.* Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors. *Water Research*, 2007, **41**(8): 1623–1634.
- [8] Ren NQ, Wang AJ. Principles and Applications of Anaerobic Biotechnology. Beijing: Chemical Industry Press, 2004  
任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [9] China Bureau of Environmental Protection. Methods for Monitor and Analysis of Water and Wastewater, 4th ed. Beijing: China Press of Environmental Science, 2005  
国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [10] Stickland HL. The determination of small quantities of bacteria by means of the biuret reaction. *Journal of General Microbiology*, 1951, **5**(4): 698–703.
- [11] Zhang SH, Zheng P, Hua YM. Start-up of anammox bioreactor with denitrification biofilm. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, **24**(2): 220–224.  
张少辉, 郑平, 华玉妹. 反硝化生物膜启动厌氧氨氧化反应器的研究. 环境科学学报, 2004, **24**(2): 220–224.
- [12] Lü YT, Dong LX, Ye XD, *et al.* Realization of ANAMMOX in a rotating biological contactor. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, **27**(5): 753–755.  
吕永涛, 董凌霄, 叶向德, 等. 厌氧氨氧化在生物转盘系统中的实现. 环境科学学报, 2007, **27**(5): 753–755.
- [13] Chamchoi N, Nitisoravut S. Anammox enrichment from different conventional sludges. *Chemosphere*, 2007, **66**(11): 2225–2232.
- [14] Zheng P, Xu XY, Hu BL. Novel Theories and Technologies for Nitrogen Removal. Beijing: Science Press, 2004.  
郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮技术. 北京: 科学出版社, 2004.
- [15] Shen P, Zuo JE, Yang Y. A study on start-up and operation of anaerobic ammonia oxidation reactors inoculated with different seed sludge. *China Biogas*, 2004, **22**(3): 3–7.  
沈平, 左剑恶, 杨洋. 接种不同污泥的厌氧氨氧化反应器的启动与运行. 中国沼气, 2004, **22**(3): 3–7.
- [16] Chen XL, Zheng P, Jin RC, *et al.* Biological nitrogen removal from monosodium glutamate-containing industrial wastewater with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, **27**(5): 747–755.  
陈旭良, 郑平, 金仁村, 等. 味精废水厌氧氨氧化生物脱氮的研究. 环境科学学报, 2007, **27**(5): 747–755.
- [17] Jin RC, Zheng P, Hu BL. Mechanism of aerobic sludge granulation and its influencing factors. *Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.)*, 2006, **32**(2): 200–205.  
金仁村, 郑平, 胡宝兰. 好养污泥颗粒化机理及其影响因素. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2006, **32**(2): 200–205.
- [18] Mizuta K, Matsumoto T, Hatate Y, *et al.* Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource Technology*, 2004, **95**(3): 255–257.
- [19] Strous M, Kuenen JG, Fuerst JA, *et al.* The anammox case—a new experimental manifesto for microbiological eco-physiology. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2002, **81**: 693–702.