

研究论文

# ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器启动及 有机负荷对其运行性能的影响

孙艳波, 周少奇, 李伙生, 覃芳慧

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 控制已稳定运行的 UASB-ANAMMOX 反应器进水 TN 容积负荷为  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 通过连续添加有机物 (葡萄糖), 在进水有机负荷与 TN 负荷比值为 1 的情况下, 仅用 35 d 就成功启动了 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器, 稳定阶段反应器对氨氮、亚硝氮、TN 和 COD 的去除率分别高达 95.3%、99.1%、94.0% 和 93.2%, 三氮比即去除的氨氮: 去除的亚硝氮: 生成的硝氮为 1: 1.34: 0.03。研究了有机负荷冲击对 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器运行性能的影响。结果表明, 进水有机负荷的突降对反应器的运行性能影响不大; 有机负荷的突增会显著影响反应器脱除氨氮的能力, 经驯化后仍能实现协同脱氮作用, 但会恶化反应器的出水水质, 大幅降低进水有机负荷可显著改善出水水质。协同脱氮反应器对有机负荷冲击有较强的抵抗力。

**关键词:** 厌氧氨氧化; 反硝化; 协同脱氮; 有机负荷; 运行性能

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 10-2596-07

## Start-up of ANAMMOX-denitrification reactor and effect of organic loading on its performance of synergistic interaction

SUN Yanbo, ZHOU Shaoqi, LI Huosheng, QIN Fanghui

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of  
Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

**Abstract:** Continuous addition of organic matter (glucose), at an organic loading to total nitrogen (TN) ratio of 1, was conducted after the UASB-ANAMMOX reactor had reached the stable operation phase. The ANAMMOX-denitrification reactor was successfully started within 35 d under the condition of influent nitrogen loading stably at  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ . The removal efficiencies of ammonia, nitrite, TN and COD were up to 95.3%, 99.1%, 94.0% and 93.2%, respectively. The average ratio of removed ammonia, removed nitrite and generated nitrate was 1: 1.34: 0.03 at the stable phase. The effect of organic loading shock on the ANAMMOX-denitrification reactor was also investigated. The results demonstrated that the sharp decrease in organic loading had little effect on the reactor, while the sharp increase in organic loading posed notable influence on the reactor. Stable nitrogen removal was achieved after acclimatization, although the effluent quality deteriorated. The effluent quality could be improved by substantially reducing the influent organic loading. The ANAMMOX-denitrification reactor had strong organic loading-resistance.

**Key words:** anaerobic ammonium oxidation; denitrification; synergistic interaction; organic loading; performance

2009-04-20 收到初稿, 2009-05-07 收到修改稿。

**联系人:** 周少奇。第一作者: 孙艳波 (1984—), 男, 硕士研究生。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (20377013); 广东省科技攻关项目 (2006B36703002); 广东省自然科学基金重点项目 (020959)。

**Received date:** 2009-04-20.

**Corresponding author:** Prof. ZHOU Shaoqi, fesqzhou@scut.edu.cn

**Foundation item:** supported by the National Natural Science Foundation of China (20377013), the Science and Technology Key Project of Guangdong Province (2006B36703002) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (020959).

## 引 言

厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 是指在厌氧条件下, 微生物以  $\text{NH}_4^+$  为电子供体,  $\text{NO}_2^-$  或  $\text{NO}_3^-$  为电子受体, 将  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  或  $\text{NO}_3^-$  转化成  $\text{N}_2$  的生物氧化过程<sup>[1]</sup>。由于 ANAMMOX 工艺具有能耗低、不需外加碳源等优点<sup>[2]</sup>, 引起国内外研究者的广泛关注<sup>[3-13]</sup>。但 ANAMMOX 菌属于自养厌氧菌, 生长速率缓慢, 倍增时间长<sup>[3]</sup>, 实际含氮废水中的有机污染物会对 ANAMMOX 菌产生较大的抑制作用<sup>[4]</sup>, 因此, 如能实现 ANAMMOX 对含氮有机废水的高效脱氮, 则对生物脱氮技术的发展具有重要意义。

研究<sup>[4-9]</sup>表明, ANAMMOX 能与反硝化共存于同一反应器中, 甚至能形成一定的协同作用, 为含氮有机废水同时脱氮除碳另辟新径。然而有关 ANAMMOX 与反硝化的协同脱氮作用多见于理论研究和批式试验研究<sup>[7-9]</sup>, 有关 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器的启动及其稳定性能与优化还未见报道。本文拟通过向 ANAMMOX 反应器中连续添加有机物, 实现 ANAMMOX 与反硝化的协同脱氮反应器的启动, 然后考察进水有机负荷冲击对反应器运行性能的影响, 以期为该协同脱氮反应器的稳定运行和优化提供依据。

## 1 材料与方 法

## 1.1 试验装置

本试验所采用的反应器如图 1 所示。反应器由有机玻璃制成, 有效容积 3.2 L, 将反应器遮光放置, 控制恒温循环水水温使 UASB 反应器内部温度维持在  $(32 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。该反应器已成功启动厌氧氨氧化反应并稳定运行接近两年。

## 1.2 试验废水

试验采用人工配水, 主要由  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaNO}_2$  组成, 添加葡萄糖作为有机物。另外添加  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和微量元素。微量元素 I (单位为  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ): EDTA 5.000,  $\text{FeSO}_4$  5.000; 微量元素 II (单位为  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ):  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.430,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.250,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.990,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.190,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.24,  $\text{H}_3\text{BO}_4$  0.014。微量元素 I、II 的加入量均为  $1.0 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将进水的 pH 值调节为 7.6~8.2。

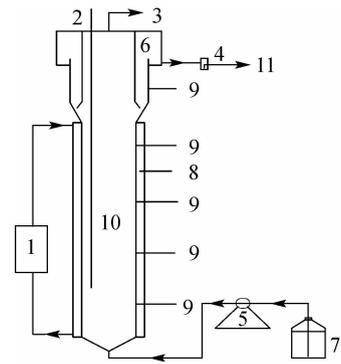


图 1 UASB 反应器与流程

Fig. 1 UASB reactor and its flow diagram

- 1—circle thermostatic water bath; 2—thermometer; 3—exhaust; 4—buffer bottle; 5—influent pump; 6—gas-solid-liquid separator; 7—influent; 8—heat preservation; 9—sampling; 10—UASB reactor; 11—effluent

## 1.3 分析测试项目及测试方法

根据《水和废水监测分析方法》所列主要水质指标的测试方法<sup>[14]</sup>: COD, 重铬酸钾法; 氨氮, 纳氏试剂法; 亚硝氮, *N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; 硝氮, 紫外分光光度法; pH 采用 pH S-9V 数显酸度计测定。

## 1.4 试验方法

控制反应器的水力停留时间 (HRT) 为 24 h, 进水 TN 容积负荷为  $0.26 \text{ kg TN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 进水氨氮与亚硝氮质量浓度比值为 1:1.32。通过向进水中添加一定浓度的有机物, 控制有机负荷为  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 启动 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器; 然后通过调整进水有机物浓度来控制有机负荷的变化, 考察进水有机负荷冲击对协同脱氮反应器运行性能的影响。有机负荷冲击试验进水的有机负荷依次为 0.13、0.39、0.26、0.13  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 则进水有机负荷与 TN 负荷的比值依次为 1/2、3/2、1 和 1/2。试验各阶段的进水水质特性如表 1 所示。

表 1 进水水质

Table 1 Characteristics of influent

Parameter	Time /d	COD / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TN / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^--\text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
start-up phase					
	1—55	260	260	112	148
organic loading shock phase					
	56—70	130	260	112	148
	71—111	390	260	112	148
	112—133	260	260	112	148
	134—180	130	260	112	148

## 2 结果与讨论

### 2.1 启动前反应器运行情况

试验前该反应器已启动 ANAMMOX 并稳定运行接近两年, 处于 ANAMMOX 反应的稳定阶段。反应器对氨氮、亚硝氮和 TN 的去除率分别在 98%、99% 和 85% 以上, 反应器的三氮比即去除的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ : 去除的  $\text{NO}_2^--\text{N}$ : 生成的  $\text{NO}_3^--\text{N}$  为 1: 1.30: 0.26, 与 Strous 等<sup>[3]</sup> 的报道接近。反应器内污泥为褐色颗粒污泥, 能产生少量气泡。

### 2.2 协同脱氮反应器的启动

周少奇<sup>[7]</sup> 通过化学计量学分析指出, 厌氧氨氧化反应以  $\text{CO}_2$  为碳源, 产生一定量的  $\text{NO}_3^--\text{N}$ , 为反硝化提供电子受体; 反硝化反应消耗有机物, 产生  $\text{CO}_2$ , 可为 ANAMMOX 解除有机物抑制的同时提供无机碳源, 两者可实现协同作用。

向稳定运行的 ANAMMOX 反应器中连续添加有机物, 启动 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器。启动过程中反应器对有机 COD 和 TN 的去除情况见图 2, 对氨氮和亚硝氮的去除情况见图 3, 硝氮生成量和三氮比变化情况见图 4。

由图 2 可见, 启动期间反应器对有机 COD 的去明显分为 3 个阶段: 吸附阶段 (第 1~2 d)、

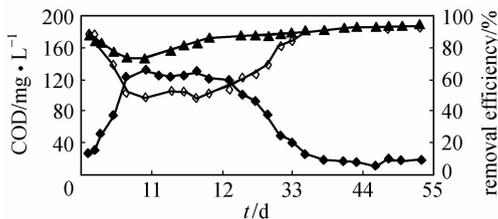


图 2 启动期间有机 COD 和 TN 的去除情况

Fig. 2 Variation of organic COD and TN removal

◆ effluent COD; ▲ TN removal efficiency;  
◇ COD removal efficiency

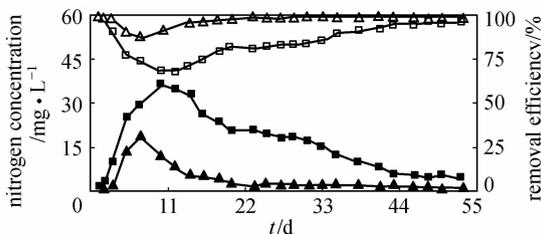


图 3 启动期间氨氮和亚硝氮的去除情况

Fig. 3 Variation of ammonia and nitrite removal

■ effluent ammonia; ▲ effluent nitrite;  
□ ammonia removal efficiency; △ nitrite removal efficiency

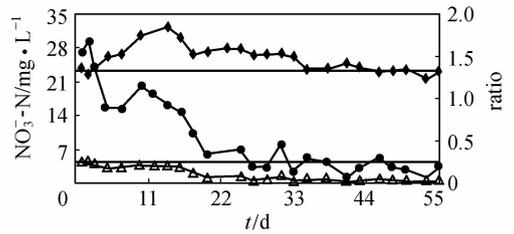


图 4 启动期间硝氮生成量与三氮比变化情况

Fig. 4 Variation of nitrate production and three-nitrogen-compounds-ratio

● generated nitrate; ◆ removed nitrite/removed ammonia;  
△ generated nitrate/removed ammonia

适应阶段 (第 3~35 d) 和稳定阶段 (第 36~55 d)。吸附阶段: 反应器对有机 COD 的去除率达到 89%, 该阶段反应器对有机 COD 的  $\text{NO}_3^--\text{N}$  去除主要以菌群吸附为主, 有机 COD 并未得到真正降解, 只是暂时储存于菌胶团中, 该阶段的时间长度与进水有机物浓度和菌群数量有关。适应阶段: 又称驯化阶段, 该阶段前半段 (第 3~23 d) 有机 COD 去除率不高, 在 45%~55% 之间, 该阶段主要是对反应器内菌群进行强化驯化, 使得反应器内的反硝化菌得以富集; 后半段反硝化菌迅速富集, 反硝化脱氮能力进一步增强, 对有机 COD 的去除率逐渐提升, 于第 35d 后达到 89% 以上; 至此, 驯化阶段完成。稳定阶段: 反应器对有机 COD 的去除率达到 93% 以上, 出水 COD 含量在 13~22  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间。

由图 3 可见, 向反应器中添加有机物会显著影响 ANAMMOX 菌的活性, 反应器对氨氮和亚硝氮的去除率均迅速下降。添加有机物运行前 2 d, 反应器对氨氮和亚硝氮去除率效果下降不大, 分别在 96% 和 99% 以上。继续添加有机物 (第 3~10 d), 反应器对氨氮的去除效果骤降, 出水氨氮浓度由  $3.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  升至  $36.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除率降至 68.1%, 这与有机物对 ANAMMOX 菌活性的抑制有关<sup>[4]</sup>; 而此阶段内反应器去除亚硝氮的能力受有机物影响较小, 这是因为此时反应器内已富集一定量的反硝化菌, 反应器对亚硝氮的去除率也随之开始上升。由图 2 可见, 第 7~23 d 反应器对有机 COD 去除率在 50% 附近, 反应器在富集反硝化菌的同时被抑制的 ANAMMOX 菌开始逐渐恢复活性, 对氨氮的去除率升至 81.4%。对反应器内菌群继续进行驯化, 反应器脱氮效果明显提升, 出水氨氮浓度由第 23 d 的  $20.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降至第 35 d

的  $12.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 氨氮去除率达到 89.8%, 亚硝氮去除率稳定于 98% 以上。至此, 仅用 35 d 就成功启动 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器。第 35 d 后反应器运行稳定, 氨氮、亚硝氮以及有机 COD 的去除率稳步提升, 其中氨氮、亚硝氮去除率分别达到 95.3% 和 99.1%, 出水 TN 和 COD 平均含量分别为  $15.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $16.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除率分别为 94.0% 和 93.2%。

由图 4 可见, 添加有机物的第 1~2 d, 反应器的硝氮生成量为  $28.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 三氮比为 1:1.33:0.26, 与未添加有机物时接近, 原因是此时厌氧氨氧化菌的活性还没有受到抑制, 同时反硝化菌还未得到富集。继续添加有机物 (第 3~16 d), 反应器去除的亚硝氮与氨氮比值 (以下记为  $\alpha$ ) 大幅上升, 最高值达到 1.85; 生成的硝氮与去除的氨氮比值 (以下记为  $\beta$ ) 稳定在 0.20 附近, 硝氮平均生成量为  $17.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 此时  $\alpha$  值的升高是由氨氮去除量降低和反硝化共同作用引起的, 但  $\beta$  值下降不大, 表明此时反应器内的反硝化菌群数量不高。第 17~35 d, 硝氮平均生成量为  $5.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\beta$  值大幅下降至 0.06, 表明此时反硝化菌群数量已大幅上升; 此阶段  $\alpha$  值小幅下降后在 1.52 附近变动, 原因是此时反应器内的 ANAMMOX 菌活性开始逐渐恢复, 氨氮去除量回升。第 35 d 后反应器的硝氮生成量和三氮比均趋于稳定, 其中硝氮生成量和  $\beta$  值分别稳定在  $3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 0.03 左右,  $\alpha$  值在 ANAMMOX 与反硝化的共同作用下稳定在 1.34 附近, 这是由进水亚硝氮与氨氮含量比值为 1.32 决定的。反应器的硝氮生成量远低于稳定运行的 ANAMMOX 反应器。

随着有机物的添加, ANAMMOX 与反硝化在实现协同脱氮的过程中必然竞争共同的电子受体亚硝氮。由图 3 和图 4 可见, 随着有机物的添加, 进水中的部分亚硝氮被反硝化菌作为电子受体去除, 然而稳定运行阶段反应器对氨氮的去除率并未因为 ANAMMOX 电子受体的减少而降低, 仍高达 95.3%, 这与 ANAMMOX 菌受抑制后的代谢机制有关。钟红春等<sup>[10]</sup>研究表明受抑制的 ANAMMOX 反应器二次启动过程中和启动成功后的  $\alpha$  值分别为 0.75 和 0.95; 胡永春等<sup>[11]</sup>研究表明 ANAMMOX 过程受水力冲击影响时的  $\alpha$  值低于 1.0; Dosta 等<sup>[15]</sup>研究表明受温度抑制后反应器的  $\alpha$  值为 1.05。这表明被抑制后的 ANAMMOX 菌去除等

量的氨氮需要的亚硝氮量下降, ANAMMOX 菌的这种“抑制模式”代谢机制使反硝化和 ANAMMOX 可在电子受体的竞争中达到平衡, 为协同脱氮提供可能。

周少奇<sup>[7]</sup>通过化学计量学分析得出反硝化的 C/N (记为  $\eta$ ) 与微生物的细胞产率  $Y_C$  的关系为

$$\eta = \text{COD}/\text{NO}_3^- - \text{N} = 2.857/(1 - 1.628 Y_C) \quad (1)$$

$$\eta_2 = \text{COD}/\text{NO}_2^- - \text{N} = 1.714/(1 - 1.628 Y_C) \quad (2)$$

假设进水氨氮含量为 1, 为了确保出水硝氮和 TN 维持低浓度, 则进水有机 COD 与氨氮的比值应不低于  $0.26\eta_1$ 。以葡萄糖为电子供体的异养反硝化菌细胞产率  $Y_C \approx 0.15$ <sup>[2]</sup>, 据此可得出  $\eta_1 \approx 3.8$ ,  $\eta_2 \approx 2.3$ , 因此为确保协同脱氮反应器的高效脱氮, 则进水有机 COD 与氨氮的比值应不低于 1.0。

根据  $\eta_1$ 、 $\eta_2$  和硝态氮的变化情况, 可计算得出协同脱氮反应器稳定运行阶段有机 COD 在反硝化过程中的质量分配为: 用于全程反硝化的有机 COD 为  $99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 用于短程反硝化的有机 COD 为  $142 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 两者比值约为 0.7。因此, 亚硝氮作为反硝化和 ANAMMOX 电子受体的去除量分别为  $61.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $81.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别占亚硝氮去除量的 43.1% 和 56.9%, 则稳定运行阶段 ANAMMOX 过程的去除的氨氮: 去除的亚硝氮为 1:0.77, 远高于启动前的 1:1.30, 使 ANAMMOX 与反硝化在电子受体的竞争中达到平衡。ANAMMOX 与反硝化作用的协同作用机理至少有以下两点: (1) 厌氧氨氧化菌的“抑制模式”代谢机制; (2) 两者代谢产物的互补。这两者也是 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器能否成功启动的前提。

以上试验结果表明, 在已经稳定运行的 UASB-ANAMMOX 反应脱氮系统中连续添加有机物 (葡萄糖) 可在短期内 (35 d) 成功启动 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器, 三氮比稳定在 1:1.34:0.03, 反应器的脱氮效率远高于稳定运行的 ANAMMOX 反应器, 并且可在有机环境下稳定运行, 对含氮有机废水的高效同步脱氮除碳具有重要意义。

### 2.3 有机负荷冲击对协同脱氮反应器运行性能的影响

继续维持协同脱氮反应器进水 TN 容积负荷为  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 氨氮与亚硝氮质量浓度比值为 1:1.32。从第 56 d 开始, 通过调整进水有机

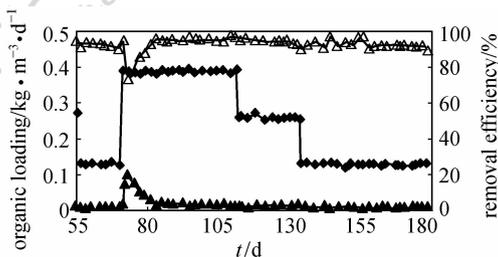


图 5 有机负荷变化和 COD 去除情况

Fig. 5 Variation of organic loading and COD

◆ influent; ▲ effluent; △ removal efficiency

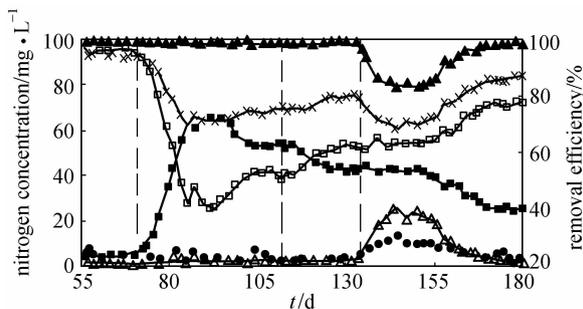


图 6 有机负荷冲击对反应器脱氮性能的影响

Fig. 6 Impact of organic loading shock on

nitrogen removal performance in reactor

■ effluent ammonia;      ▲ effluent nitrite;  
● generated nitrate;    □ ammonia removal efficiency;  
▲ nitrite removal efficiency; × TN removal efficiency

物浓度来控制有机负荷的变化, 考察进水有机负荷冲击对稳定运行的 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器运行性能的影响。进水有机负荷与 TN 容积负荷的比值依次为 1/2、3/2、1 和 1/2。有机负荷的变化以及反应器对有机物的去除情况如图 5 所示, 反应器对氮素的去除情况如图 6 所示。

第 56~70 d, 将反应器进水有机负荷从  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  降低至  $0.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 考察进水有机负荷突降对协同脱氮反应器运行性能的影响。由图 5 和图 6 可见, 此阶段协同脱氮反应器的运行性能稳定, 对有机物和氮素的去除效果略有提升, 出水有机 COD 含量下降至  $8 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 出水 TN 含量也降至  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下。表明进水有机负荷的突降对协同脱氮反应器的运行性能影响不大。

第 71 d 将进水有机负荷从  $0.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  突然提升至  $0.39 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 考察有机负荷突增对反应器运行性能的影响。此阶段第 3 d, 出水有机 COD 含量便从  $12.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  剧增至  $100.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除率降至 74.1%, 这可能与协

同脱氮反应器中反硝化菌的富集程度不高有关; 经过强化驯化, 第 81 d 反应器对有机 COD 的去除率升至 92% 以上, 表明有机负荷突增可强化富集反应器内的反硝化菌群, 使协同作用中的反硝化得到显著加强。由图 6 可见, 有机负荷的突增不影响反应器对亚硝氮的去除, 去除率在 99% 以上; 由于反硝化作用, 反应器硝氮生成量仅为  $3.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 但出水氨氮含量却大幅增加, 至第 77 d 时出水氨氮含量已高达  $22.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 之后继续升高, 至第 85 d 时出水氨氮含量高达  $62.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除率低至 41.6%, 对 TN 的去除率也降至 71.0%, 此时反应器中的 ANAMMOX 反应受到明显抑制; 表明有机负荷突增使反硝化消耗更多的亚硝氮, 致使 ANAMMOX 过程的电子受体过少, 从而破坏了两协同作用的电子受体竞争平衡。第 85 d 之后, 反应器对氮素的去除能力在经历一个平台的调整之后有所上升, 并于第 102 d 后对氨氮和 TN 的去除率稳定于 53% 和 75% 附近, 表明反应器内的 ANAMMOX 菌群有较强的适应能力, 能与反硝化菌在高有机负荷的情况下实现协同作用, 协同脱氮反应器有较强的抗有机负荷冲击能力; 但此时出水氨氮和 TN 含量分别为  $53.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $67.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 出水水质已明显恶化。可见有机负荷突增会破坏协同作用的电子受体竞争平衡, 影响 ANAMMOX 菌的活性, 从而对反应器脱除氨氮的能力造成显著的影响, 经过驯化之后虽能重新实现协同脱氮作用, 但会恶化反应器的出水水质。此时进水有机 COD 与氨氮的比值约为 3.5, 表明为确保反应器的高效脱氮, 该比值不应大于 3.0。

为了改善反应器的出水水质, 并考察反应器应对高有机负荷抑制时的恢复能力, 在第 112 d 将进水有机负荷降低至  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 即将有机负荷与 TN 容积负荷的比值由 3/2 降至 1。由图 5 可见, 此阶段内反应器对有机物的去除效果未受到影响。由图 6 可见, 此阶段反应器仍能高效去除亚硝氮和硝氮, 同时出水氨氮和 TN 含量均有所下降, 但幅度不大, 经过 15 d 的调整之后分别稳定于  $42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右, TN 去除率升至 79%, 仅上升 4%。可见将进水有机负荷降至启动协同脱氮反应器阶段的  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 虽能改善出水水质, 但效果并不显著。

为了进一步改善出水水质, 在第 134 d 将进水有机负荷降至 TN 负荷的 1/2, 考察大幅降低进水

有机负荷时协同脱氮反应器的恢复能力。由图 6 可见,降低进水有机负荷至  $0.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  后,由于进水不能为反硝化菌群提供足够的电子供体,部分反硝化菌失去活性,出水亚硝氮含量和硝氮生成量经过 2 d 的迟滞后迅速升高,于第 144 d 达到最高值  $25.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $12.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此时反应器对亚硝氮的去除率为 68.5%,TN 去除率也随之降至 68% 附近;由于进水有机物浓度降低,部分被抑制的 ANAMMOX 菌逐渐恢复活性,经过 18 d 的低有机负荷驯化后,反应器对氨氮和亚硝氮的去除率于第 152 d 后逐步回升,硝氮生成量也随之下降,第 178 d 后氨氮的去除率稳定于 79% 左右,在 ANAMMOX 与反硝化的协同作用下,亚硝氮去除率于第 164 d 便恢复至 96% 以上,最终稳定在 99% 左右,硝氮平均生成量为  $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此时反应器对有机 COD 和 TN 的去除率分别达到 92.1% 和 85.9%,出水 COD 和 TN 平均含量分别为  $11.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $36.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应器的三氮比为 1 : 1.65 : 0.03,出水水质已得到明显改善。

至此,反应器已恢复了其高效的协同脱氮能力。经过低有机负荷的驯化,被高有机负荷严重抑制的 ANAMMOX 菌可恢复活性;受有机负荷突增影响的协同脱氮反应器可通过大幅降低进水有机负荷来恢复其高效脱氮能力。但反应器对氨氮的去除率在短期内无法恢复至 80% 以上,这是因为在高有机物负荷阶段部分 ANAMMOX 菌在高浓度有机物的抑制下彻底失活,同时 ANAMMOX 菌的倍增时间又较长<sup>[3]</sup>,其富集程度不能在短期内得到提高。

### 3 结 论

(1) 控制反应器进水 TN 容积负荷为  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ,氨氮和亚硝氮质量浓度比值为 1 : 1.32,通过连续添加有机物(葡萄糖),在有机负荷与 TN 负荷比值为 1 的情况下,仅用 35 d 就成功启动了 ANAMMOX 与反硝化协同作用脱氮反应器,稳定阶段反应器去除的氨氮:去除的亚硝氮:生成的硝氮为 1 : 1.34 : 0.03,ANAMMOX 过程去除的氨氮:去除的亚硝氮为 1 : 0.77。反应器对氨氮、亚硝氮、TN 和有机 COD 的去除率分别高达 95.3%、99.1%、94.0% 和 93.2%,远高于 ANAMMOX 反应器的脱氮效

率。这对含氮有机废水的处理具有重要意义。

(2) 进水有机负荷的突降对 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮反应器的运行性能影响不大;有机负荷的突增显著影响反应器的运行性能(脱除氨氮的能力),经驯化后仍能实现协同脱氮作用,但会恶化反应器的出水水质;大幅降低进水有机负荷可显著提升反应器对氨氮的去除能力,改善出水水质。协同脱氮反应器对有机负荷冲击有较强的抵抗力。

(3) 为确保协同脱氮反应器高效脱氮,进水有机 COD 与氨氮的比值应控制在 1.0~3.0 间。ANAMMOX 菌的“抑制模式”代谢机制和 ANAMMOX 与反硝化代谢产物的互补是协同脱氮反应器能成功启动的两个前提。

### References

- [1] Mulder A, van de Graaf A A, Robertson L A, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 1995, **16**: 177-184
- [2] Zhou Shaoqi (周少奇). *Environmental Biotechnology (环境生物技术)*. Beijing: Science Press, 2003
- [3] 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. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1998, **50**: 589-596
- [4] Yang Yang (杨洋), Zuo Jian'e (左剑恶), Shen Ping (沈平), Gu Xiasheng (顾夏声). Influence of temperature, pH value and organic substance on activity of ANAMMOX sludge. *Environmental Science (环境科学)*, 2006, **27** (4): 691-695
- [5] Bipin K P, Futaba K, Yuko S, *et al.* Presence and activity of anammox and denitrification process in low ammonium-fed bioreactors. *Bioresource Technology*, 2007, **98**: 2201-2206
- [6] Chen H H, Liu S T, Yang F L. The development of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal. *Bioresource Technology*, 2009, **100**: 1548-1554
- [7] Zhou Shaoqi (周少奇). Stoichiometric analysis of combined reaction of anaerobic ammonia oxidation with denitrification. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition (华南理工大学学报:自然科学版)*, 2006, **34** (5): 1-4
- [8] Zheng Ping (郑平), Wu Mingsheng (吴明生), Jin Rencun (金仁村). Effect of organic matter on performance of ANAMMOX reactor. *Acta Scientiae Circumstantiae (环*

- 境科学学报), 2006, **26** (7): 1087-1092
- [9] Kang Jing (康晶), Wang Jianlong (王建龙). Effect of COD concentration on performance of anaerobic ammonium oxidation by granular sludge. *China Journal of Applied Environmental Biology* (应用与环境生物学报), 2005, **11** (5): 604-607
- [10] Zhong Hongchun (钟红春), Zhou Shaoqi (周少奇), Hu Yongchun (胡永春). Research of the second start-up in USAB-ANAMMOX reactor with landfill leachate. *Environmental Science* (环境科学), 2007, **28** (11): 2473-2477
- [11] Hu Yongchun (胡永春), Zhou Shaoqi (周少奇), Zhong Hongchun (钟红春). Study on influence of hydraulic loading for running of ANAMMOX reactor. *Environmental Pollution and Control* (环境污染与防治), 2008, **30** (1): 37-40
- [12] Liang Z, Liu J X, Li J. Decomposition and mineralization of aquatic humic substances (AHS) in treating landfill leachate using the Anammox process. *Chemosphere*, 2009, **74**: 1315-1320
- [13] Zhong Hongchun (钟红春), Zhou Shaoqi (周少奇), Yao Junqin (姚俊芹), Zhu Mingshi (朱明石), Hu Yongchun (胡永春), Wu Feng (伍峰). Comparative study of experimental start-up and operation in two UASB-ANAMMOX reactor. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (11): 2798-2804
- [14] State Environmental Protection Administration of China (国家环保总局). *Monitoring and Analysis Methods of Water and Wastewater* (水和废水监测分析方法). 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002
- [15] Dosta J, Fernandez I, Vazquez-P J R, Mosquera-C A, Compas J L, Mata-A J, Mendez R. Short and long-term effects of temperature on the Anammox process. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **63** (6): 2446-2448