



移动扫码阅读

徐国庆,何春华.钙离子对厌氧氨氧化工艺启动过程的影响[J].能源环境保护,2022,36(6):76-80.

XU Guoqing, HE Chunhua. Effect of calcium ion on the start-up process of anammox[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(6): 76-80.

钙离子对厌氧氨氧化工艺启动过程的影响

徐国庆,何春华

(合肥工业大学 土木与水利工程学院,安徽 合肥 230009)

摘要:为优化厌氧氨氧化工艺的启动方式,在序批式反应器(SBR)中投加钙离子,分析了启动过程中的脱氮效果、污泥活性变化以及微生物菌落变化。结果表明:钙离子的投加缩短了8 d的启动时间并提高了25.8%的启动效率,增强了反应器在高负荷条件下的脱氮稳定性;钙离子能抑制产酸细菌和丝状菌的生长,促进厌氧氨氧化菌的富集;*Candidatus Brocadia*在稳定期的菌丰度达到14.37%,促进了硝化细菌、反硝化细菌、厌氧氨氧化菌共存状态的形成。

关键词:厌氧氨氧化;氨氮废水;快速启动;钙离子

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)06-0076-05

Effect of calcium ion on the start-up process of anammox

XU Guoqing, HE Chunhua

(School of Civil Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to optimize the start-up mode of anammox process, calcium ion was added to a sequencing batch reactor (SBR). The removal of nitrogen, the change of sludge activity and microbial colony during the start-up process were analyzed. The results showed that the addition of calcium ion reduced the start-up time of the anammox reactor by 8 days, increased the start-up efficiency by 25.8%, and enhanced the denitrification stability of the reactor under high nitrogen load. Calcium ion could inhibit the growth of acid-producing bacteria and filamentous bacteria, but promote the enrichment of anammox bacteria. The abundance of *Candida Brocadia* reached 14.37% in the stable period, and this kind of bacteria could promote the coexistence of nitrifying bacteria, denitrifying bacteria and anammox bacteria.

Key Words: Anammox; Ammonia nitrogen wastewater; Rapid start-up; Calcium ion

0 引言

与传统生物脱氮技术相比,厌氧氨氧化工艺无需曝气和外加碳源,能够节省64%的曝气量和100%的外源电子供体,并减少了80%~90%的剩余污泥产量^[1],但是,厌氧氨氧化菌是化能自养菌,世代周期长,增殖速率慢,且对环境条件要求严苛,故其推广和应用仍将面临巨大挑战。因此,厌氧氨氧化工艺的快速启动成为广大学者研究的焦点。

颗粒污泥因具有优良的沉降性能,且其内部物种多样性丰富,微生物系统更加稳定,故加速污泥颗粒化进程能有效促进反应器中厌氧氨氧化菌的富集^[2]。因此,厌氧氨氧化的颗粒化研究对于厌氧氨氧化工艺的进步意义重大。而污泥的颗粒化过程往往与金属离子有关,其中钙离子的影响重大,由于钙离子带正电,会被吸附在带负电的细胞表面,中和了电荷,使细菌表面的电荷减少形成疏水性,从而使细胞凝聚在一起。此外,在一定条件下,较高浓度的钙离子可以促进 *Candidatus Bro-*

收稿日期:2022-05-24;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:合肥市自然科学基金项目(2021023)

第一作者简介:徐国庆(1996—),男,安徽六安人,硕士在读,主要研究污水脱氮处理相关领域。E-mail:646989816@qq.com

cadia 菌的扩增和促进双弧酸环化酶的产生,从而加速厌氧氨氧化过程^[3]。因此,本实验将探究钙离子对厌氧氨氧化工艺启动过程的影响。

1 材料与方法

1.1 反应器设置与运行

如图1所示,实验由2个相同的圆柱形反应器进行,R1为对照组,R2为实验组。2个反应器均为有机玻璃材质,高150 cm,横截面直径20 cm,有效容积48 L,水力停留时间为72 h,采用电热与温控系统维持反应器内部温度为 $(35\pm 2)^{\circ}\text{C}$,控制pH为 7.6 ± 0.2 ,溶解氧浓度低于 $2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,内部循环水上升速度为 $1.52\ \text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

反应器运行过程采用SBR模式,分为进水、反应、沉淀、出水、闲置5个阶段。其中,进、出水量均为 $16\ \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$,时间均控制为10 min,沉淀时间为60 min,反应时间22 h。将每天的进、出水以及各阶段体系污泥取样进行研究与分析。

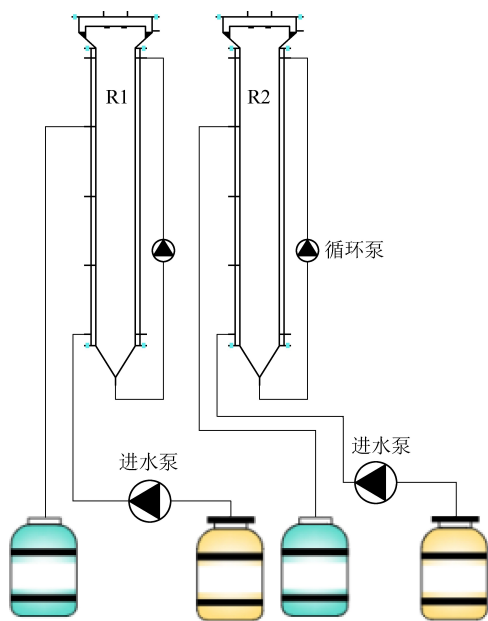


图1 厌氧氨氧化反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of the anammox reactor

1.2 接种污泥和反应器进水参数

按照活性污泥和厌氧氨氧化泥浓度比10:1向反应器接种污泥。其中,活性污泥取自合肥市朱砖井污水处理厂的SBR生化池,接种浓度TSS为 $4.4\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,VSS为 $2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。厌氧氨氧化污泥取自合肥工业大学土木楼106室的厌氧氨氧化反应器,接种浓度VSS为 $0.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。接种前污泥用PBS缓冲液洗脱3遍,以去除杂质和沉降性较差的污泥。

进水主要由氯化铵、亚硝酸钠、碳酸氢钾、磷酸二氢钾、硫酸镁、氯化钙以及2种微量元素组成。其中,氨氮和亚硝态氮浓度保持1:1.32,碳酸氢钾 $500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氯化钙 $180\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、磷酸二氢钾 $25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验一共分为2个阶段,1~40 d为启动阶段,进水氨氮为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;41~80 d为提高负荷阶段,进水氨氮为 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 污泥活性测定

测定污泥厌氧氨氧化活性和反硝化活性,具体操作步骤参考之前的报道^[4]。

1.4 微生物群落结构分析

利用16S rRNA对各个阶段末获得的污泥样本进行微生物群落多样性分析。所有污泥样品在6 000 r/min离心5 min后去掉上清液。采用515F (GTGCCAGCMGCCGCGGTAA)和806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT)引物。具体分析实验由中国上海美吉生物医药科技有限公司进行。

1.5 分析方法

TSS、VSS、氨氮、亚硝态氮、硝态氮、蛋白质含量、多糖含量等指标的测定根据标准方法^[5]分别采用纳氏试剂光度法、N-(1-萘基)-乙二胺光度法、紫外分光光度法、Lowry法和苯酚-硫酸法。

2 结果与讨论

2.1 不同阶段反应器运行效果

反应器进出水污染物浓度变化如图2、图3所示,两种反应器运行1~9 d,出水氨氮均升高至 $60\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由于反应器初期污泥体系不稳定,没有碳源补给,污泥体系中大量异养或好氧微生物死亡,微生物细胞裂解会释放出氨氮,从而导致出水氨氮值的升高^[6]。此后,R2在第11天出水氨氮值率先降低至 $45\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并在之后去除率大幅提高,第23天出水氨氮值达到0;而R1在第19天出水氨氮才降低至 $46.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,直至31 d出水氨氮值才降低至0。在第41天提高反应器进水氨氮至 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由实验结果可知,R2能更快适应氨氮的提升,其氨氮去除效果明显好于R1。

总氮去除效果如图4所示,两反应器运行1~18 d均能实现30%左右的总氮去除率,此时反应器体系中的主导过程为反硝化作用,其后,R2的总氮去除率迅速上升,于23天达85.02%,而此时R1仅为45.81%。因此,R2内部污泥体系在钙离子作用下率先表现出厌氧氨氧化性,率先实现了厌氧氨氧化的启动,总氮去除效率率先提高,而此

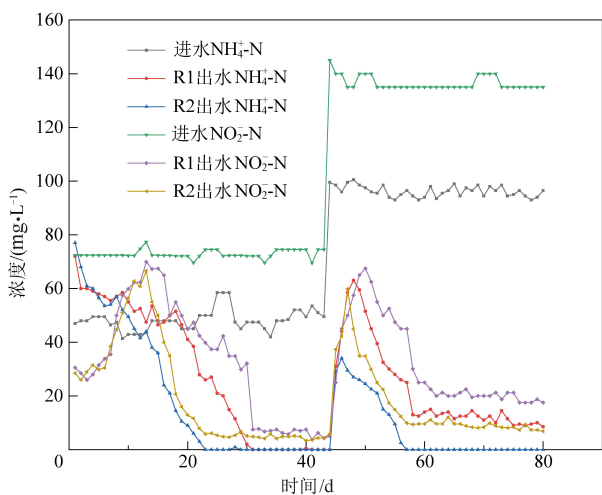


图2 反应器进出水氨氮、亚硝态氮浓度

Fig.2 Concentrations of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen in inlet and outlet water of the reactor

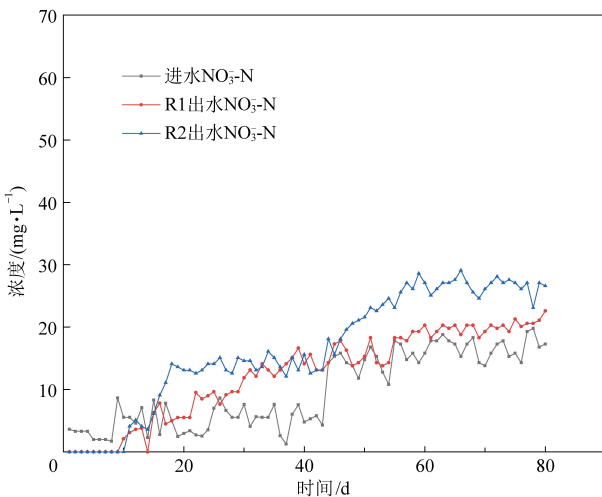


图3 反应器进出水硝态氮浓度

Fig.3 Concentrations of nitrate nitrogen in inlet and outlet water of the reactor

时 R1 中厌氧氨氧化过程微弱。31 d 后,两个反应器的总氮去除率均能达到 85%,说明此时 R1 也实现了厌氧氨氧化的启动。提高进水负荷后的趋势与前阶段一致,R2 的总氮去除率短暂降低后在第 57 天回升至 85%,而 R1 明显降低且恢复缓慢,后期最高达 80%。实验表明 R2 具有更高的总氮去除率和更高的抗氮负荷冲击能力。钙离子能够促进部分厌氧氨氧化菌的生长,从而促进实验组污泥体系更快的实现高效脱氮效果,也与 Zhen^[3] 所得出的结论吻合。

2.2 厌氧氨氧化活性及反硝化活性变化

反应器污泥活性变化如图 5 所示。由 0 至 I 阶段,两组反应器污泥的反硝化活性均显著下降。

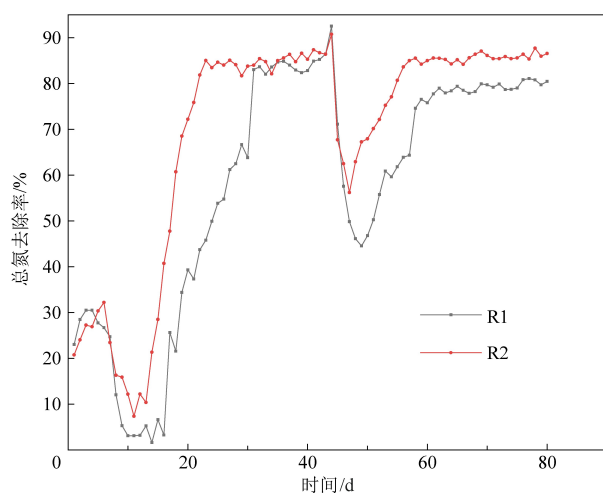


图4 反应器总氮去除效率

Fig.4 The removal of total nitrogen in the reactor

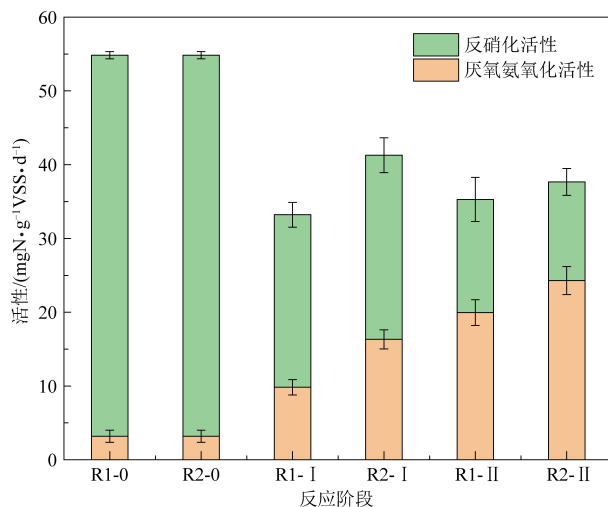


图5 不同阶段反应器污泥活性变化

Fig.5 Variation of sludge activity in the reactor at different stages

到 II 阶段反硝化活性分别降低至 $(15.34 \pm 2.99) \text{ mg NO}_x^- \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $(13.37 \pm 1.83) \text{ mg NO}_x^- \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{d}^{-1}$ 并能达到稳定状态,原因可能是初始混合污泥体系中的异养菌在没有外加碳源的环境中活性受到抑制,异养反硝化活性便随着时间逐步降低,而稳定期体系中可能存在自养反硝化菌。

就厌氧氨氧化活性而言,由 0 至 I 阶段,两组反应器的污泥活性均明显增强,但 R2 的增速明显高于 R1,并在 I 阶段达到 $(16.32 \pm 1.29) \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{d}^{-1}$,而 R1 仅为 $(9.82 \pm 1.04) \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{d}^{-1}$ 。其差异可能是实验组钙离子的添加促进了体系污泥的厌氧氨氧化细菌的活性,该结果与 Zhen^[2] 结论相一致。II 阶段 R2 同样表现出更高的厌氧氨氧化活性,表明 R2 污泥

在面对高氮负荷冲击时具有更高的稳定性。

2.3 微生物群落结构变化及分析

稳定阶段反应器污泥菌群结构分析如图 6 所示。研究发现,启动后 R1 污泥的主要菌群为 *unclassified_k__norank_d__Bacteria* (9.51%)、*PHOS-HE36* (5.51%)、*AKYH767* (4.80%)、*Candidatus Brocadia* (4.40%)、*JG30-KF-CM45* (4.35%)、*Caldilineaceae* (4.25%)、*SBR1031* (4.09%) 以及 *Romboutsia* (2.29%)。其中, *Caldilineaceae* 为丝状菌,其过度生长会产生更多的 EPS,增加体系中的有机物浓度,引起丝状菌膨胀和起泡的问题^[7]。*Romboutsia* 是一种产酸类微生物,会对体系中厌氧氨氧化菌的生长产生一定的抑制作用^[8]。R2 污泥主要菌群为 *Candidatus Brocadia* (14.37%)、*SBR1031* (5.21%)、*Bacillus* (4.56%)、*AKYH767* (4.12%)、*Ellin6067* (2.72%)、*Chthonomonadales*

(2.51%)、*unclassified_k__norank_d__Bacteria* (2.03%) 和 *Gemmatimonadaceae* (2.02%)。其中, *Bacillus* 菌属于反硝化细菌,表明 R2 组污泥仍存在部分反硝化作用,能有效抑制硝酸盐的积累,有利于厌氧氨氧化过程。*Ellin6067* 菌是硝化细菌, *Ellin6067* 能完成部分硝化的过程^[9],能与厌氧氨氧化菌共同形成短程硝化-厌氧氨氧化(PN/A)的微生物系统,促进厌氧氨氧化作用。氯化钙呈弱酸性,添加后在一定程度上能够抑制 R2 体系产酸细菌 *Romboutsia* 的生长,产酸菌的减少能有效维持体系 pH 的稳定,从而避免部分酸化而引起的丝状菌 *Caldilineaceae* 过量生长,因此 R2 组污泥体系能保持更加稳定的环境。此外, R2 污泥体系中既有厌氧氨氧化细菌,同时具有硝化细菌和反硝化细菌,能达到类似于短程硝化-厌氧氨氧化/短程反硝化-厌氧氨氧化耦合工艺的效果^[10]。

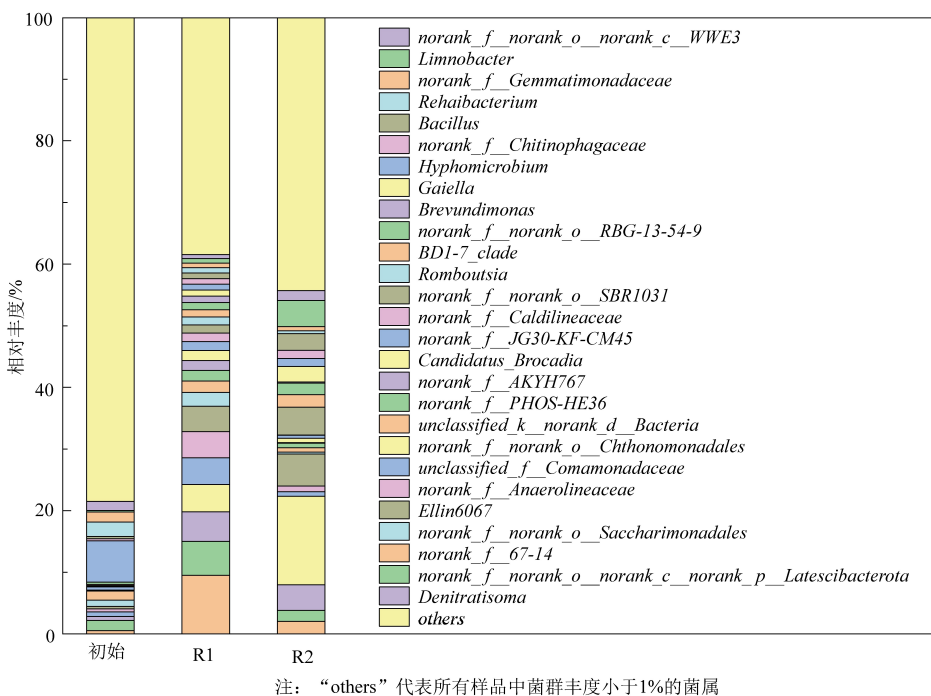


图 6 稳定阶段反应器污泥在属水平上菌群结构分析

Fig.6 Analysis of bacterial community structure at the genus level for the sludge at the stable stage

3 结 论

本研究通过在厌氧氨氧化 SBR 反应器中投加钙离子,发现其能明显促进反应器启动过程的脱氮效果,提高反应器内污泥的厌氧氨氧化活性,显著提高厌氧氨氧化菌的丰度。具体结论如下:

(1) 钙离子的投加能将厌氧氨氧化 SBR 反应器的启动时间缩短 8 d,厌氧氨氧化启动效率提高

25.8%;

(2) 钙离子能增强厌氧氨氧化反应器的脱氮稳定性,当进水氨氮浓度达 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应器稳定阶段的脱氮效率仍能达 85% 以上;

(3) 钙离子能有效抑制污泥体系产酸细菌的生长,减少对厌氧氨氧化过程的负面影响,促进厌氧氨氧化菌的富集,稳定阶段 *Candidatus Brocadia* 的丰度达 14.37%;

(4) 钙离子能促进污泥形成硝化细菌、反硝化

细菌、厌氧氨氧化菌共存的状态,从而提高微生物群落结构的稳定性,提升体系的脱氮效率。

参考文献

- [1] Chen H, Hu H Y, Chen Q Q, et al. Successful start-up of the anammox process: Influence of the seeding strategy on performance and granule properties [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 594-602.
- [2] 高晓峰. 厌氧颗粒污泥形成因素研究 [J]. *黑龙江环境通报*, 2018, 42 (1): 50-52.
Gao Xiaofeng. Study on the formation factors of anaerobic granular sludge [J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2018, 42 (1): 50-52.
- [3] Zhen J, Cui Q, Liu X, et al. Unravelling the importance of Ca^{2+} and Mg^{2+} as essential in anammox culture medium [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125729.
- [4] 任雪松. 部分亚硝化/厌氧氨氧化工艺处理酚氨废水的效能及调控研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018: 13-23.
- [5] 魏源送, 林佳琪, 徐宇峰, 等. 基于微生物新陈代谢过程的污泥原位减量技术进展 [J]. *环境工程学报*, 2020, 14 (9): 2291-2309.
WEI Yuansong, LIN Jiaqi, XU Yufeng, et al. State of the art of in-situ sludge reduction technology based on microbial metabolic process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14 (9): 2291-2309.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
- [7] Yu L, Yang Y, Yang B, et al. Effects of solids retention time on the performance and microbial community structures in membrane bioreactors treating synthetic oil refinery wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 462-468.
- [8] He Z W, Zou Z S, Sun Q, et al. Freezing-low temperature treatment facilitates short-chain fatty acids production from waste activated sludge with short-term fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126337.
- [9] Feng J, Zhang Q, Tan B, et al. Microbial community and metabolic characteristics evaluation in start-up stage of electro-enhanced SBR for aniline wastewater treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022 (45): 102489.
- [10] Qiu J, Li X, Peng Y, et al. Advanced nitrogen removal from landfill leachate via a two-stage combined process of partial nitrification-anammox (PNA) and partial denitrification-anammox (PDA) [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 810: 151186.