

厌氧氨氧化过程动力学模型及其验证^①

罗 凡^{②*} 李 捷^{③*} 徐 浩* 隋 军**

(* 广州市市政工程设计研究总院有限公司 广州 510060)

(** 广东首汇蓝天科技有限公司 广州 510060)

摘 要 研究了厌氧氨氧化生物滤池的过程动力学特性。构建了厌氧氨氧化滤池的动力学模型,给出了表征厌氧氨氧化动力学过程的反应速率和动力学矩阵,并用该模型对不同运行条件下的厌氧氨氧化过程进行了模拟。模拟结果显示,当水力停留时间(HRT)在 0.05 ~ 0.2 d、污泥停留时间(SRT) ≤ 18 d 和温度 < 30℃ 范围时,增大 HRT、SRT 和温度均能加快厌氧氨氧化的反应速率,实现反应器的高效稳定运行。利用小实验数据对该模型的可靠性进行了对比分析,结果表明该模型模拟结果与实测值具有很好的吻合性。

关键词 厌氧氨氧化,生物滤池,动力学模型,计量学参数,脱氮

0 引 言

根据中国环境质量公报数据显示,2016 年,国内主要江河水系的 1617 个国考断面中,249 个断面水质低于 IV 类,占比为 15.4%,其中氨氮超标率高于 9.1%。112 个重要湖泊(水库)中,15 个水质低于 IV 类,占比为 13.4%,其中氨氮超标率高于 2.7%,因此,氮污染控制成为当前水环境治理的关键问题。而较之传统的全程硝化-反硝化脱氮工艺而言,自养型厌氧氨氧化(anammox)工艺无需曝气,无需补充有机物,运行费用低^[1]、能效高,因此成为生物脱氮工艺的首选。但目前,该工艺研究和应用对象主要是高氨高温废水^[2]如污泥消化上清液和垃圾渗滤液,对于常温低氨氮城市污水的研究较少,且反应装置多限于上流式厌氧污泥床(up-flow anaerobic sludge bed, UASB)反应器。UASB 反应器虽然具有污泥浓度大、耐冲击能力强等优点,但其污泥内部混合不均,污泥截留率波动较大^[3],而厌氧氨氧化菌生长缓慢,倍增时间长,细胞产率低,且对环境条件

敏感,很多环境条件都有可能使其活性受到抑制甚至出现启动失败^[4,5]。所以在厌氧氨氧化启动富集过程中,反应器的选择至关重要,必须选择具有高效生物量持留性能的反应器。

厌氧固定床反应器也称厌氧生物滤池,具有污泥浓度高、菌群空间分布合理、运行性能稳定、能承载高水力负荷等优点^[6]。厌氧氨氧化菌会在生物滤池中形成生物膜,既可以增强厌氧氨氧化菌对外界环境扰动的耐受性,又可以强化反应器对生物量的截留能力。鉴于此,本课题组对厌氧氨氧化生物滤池的过程动力学特性进行了研究,建立了厌氧氨氧化动力学模型,并针对实现厌氧氨氧化反应的关键控制因素进行了深入的分析,以期对该技术的推广应用提供参考。

1 模型的构建

1.1 模型过程速率

厌氧氨氧化菌以氨为电子供体,亚硝酸盐氮为电子受体生成氮气,同时生产少量硝态氮,根据碳氮

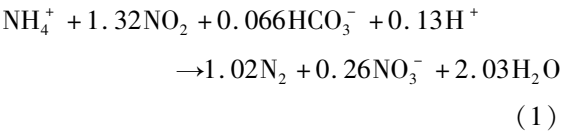
① 国家自然科学基金(51478134)和广州市越秀区科技计划(2017-GX-023)资助项目。

② 女,1987 年生,博士;研究方向:城镇污水处理工艺技术; E-mail: 89491193@qq.com

③ 通信作者, E-mail: 65638713@qq.com

(收稿日期:2017-09-08)

化合物的转化量和微生物的元素组成计算得到厌氧氨氧化反应方程式^[7]



结合式(1)中的计量学关系,确定厌氧氨氧化模型参数分别是溶解氧(S_{O_2})、氨氮(S_{NH_4})、亚硝酸盐(S_{NO_2})、硝酸盐(S_{NO_3})和厌氧氨氧化菌种(X_{AN}),涉及到的过程速率如下所示^[8]:

$$\rho_{\text{AN, growth}} = \mu_{\text{max, AN}} \cdot \frac{S_{\text{NH}_4}}{K_{\text{NH}_4, \text{AN}} + S_{\text{NH}_4}} \cdot \frac{S_{\text{NO}_2}}{K_{\text{NO}_2, \text{AN}} + S_{\text{NO}_2}} \\ \cdot \frac{K_{\text{O}_2, \text{AN}}}{K_{\text{O}_2, \text{AN}} + S_{\text{O}_2}} \cdot X_{\text{AN}}$$

(2)

$$\rho_{\text{AN, bacteriolysis}} = b_{\text{max, AN}} \cdot X_{\text{AN}}$$

(3)

其中: S_{O_2} 为溶解氧含量, g/m^3 ; S_{NO_2} 为亚硝酸盐含量, g/m^3 ; S_{NH_4} 为氨氮含量, g/m^3 ; X_{AN} 为厌氧氨氧化菌含量, g/m^3 ; $\mu_{\text{max, AN}}$ 为厌氧氨氧化菌最大生长速率, d^{-1} ; $K_{\text{NH}_4, \text{AN}}$ 为氨氮的饱和系数, gN/m^3 ; $K_{\text{O}_2, \text{AN}}$ 为氧对厌氧氨氧化菌的抑制系数, gO/m^3 ; $K_{\text{NO}_2, \text{AN}}$ 为

亚硝酸盐的饱和系数, gO/m^3 。
厌氧氨氧化菌生长相对缓慢,倍增时间较长,对周围环境要求较高,现有的研究表明,温度、pH、DO、基质浓度等因素会影响厌氧氨氧化活性。其中,温度能显著影响厌氧氨氧化活性,在合适的温度范围内才会表现出较好的反应活性,提高反应器的运行效能^[9]。由于厌氧氨氧化菌对温度具有高敏感性,因此本研究中引入温度作为过程控制器,采用 Arrhenius 方程^[10]:

$$K(T) = K(T_0) \cdot \exp\left[\frac{E_a \cdot (T - T_0)}{R \cdot T \cdot T_0}\right]$$

(4)

其中: $K(T)$ 为 T 温度时的动力学参数; $K(T_0)$ 为 T_0 温度时的动力学参数, $1/\text{d}$; E_a 为活化能, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ^[11]; T 为实际温度, $^{\circ}\text{C}$; T_0 为 20°C ; R 为理想气体常数, $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

1.2 动力学矩阵

基于式(2)和(3)中对厌氧氨氧化过程的描述,对涉及到的生长和溶菌过程的动力学矩阵进行综述,如表 1 所示。

表 1 厌氧氨氧化涉及到的生长和溶菌过程的矩阵

过程	S_{O_2}	S_{NH_4}	S_{NO_2}	S_{NO_3}	S_{N_2}	X_{AN}	过程速率 ρ_j
1	生长	$-1/Y_{\text{AN}} - i_{\text{NBM}}$	$-1/1.52 - 1/Y_{\text{AN}}$	$1/1.52$	$2/Y_{\text{AN}}$	1	$\rho_{\text{AN, bacteriolysis}}$
	溶菌	$-i_{\text{NBM}} - f_{X_I} \times i_{\text{NXI}}$				-1	$\rho_{\text{AN, growth}}$

表 1 中引入了新的动力学参数和计量学系数,其中,动力学参数 Y_{AN} 为 AN 的产率系数, gCOD/gN 。计量学系数有: i_{NBM} 为生物量 AN 的 N 含量, gN/gCOD ; i_{NXI} 是惰性颗粒性 X_I 的 N 含量, gN/gCOD ; f_{X_I} 是生物量 AN 的 N 含量, gCOD/gCOD 。(COD: chemical oxygen demand, 化学需氧量)

2 结果与讨论

2.1 工艺模型的构建建模

将 N 个大小相同或不同的完全混合反应器即连续搅拌水箱式反应器(continuous stirred tank reactor, CSTR)(其总容积等于实际反应器的容积)进行串联。这一模型的思想基础是由于实际反应器并不

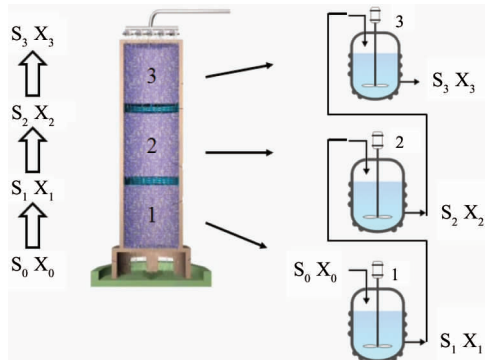
能做得像理想反应器假设的那样各处完全混合,且扩散混合是瞬时的。流体一般是经过多个不同混合效果的区域后被排出系统。所以考虑将反应器分割成多个理想 CSTR,通过串联来组合,以达到更接近实际情况。

由图 1 中可见,上向流的生物滤池在纵向上存在进水浓度逐渐降低,生物量逐渐减小的分布特点,可以在纵向上将生物滤池划分为 N 个大小相同的 CSTR 反应器,每个 CSTR 反应器的水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)、污泥停留时间(sludge retention time, SRT)一样,根据对应的生物滤料高度和滤速进行计算。 N 个 CSTR 反应器串联,每个反应器的进出水浓度对应了生物滤池不同滤料高度上的进出水浓度。

完全混合反应器的物料平衡微分方程式如下所示:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{(X_0 - X_i)}{HRT} + \sum_{j=1} v_{i,j} \cdot \rho_j \quad (5)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = -\frac{X_i}{SRT} + \sum_{j=1} v_{i,j} \cdot \rho_j \quad (6)$$



第1级滤池/第1个CSTR的进水指标为 S_0 和 X_0 ,出水指标为 S_1 和 X_1 ;
第2级滤池/第2个CSTR的进水指标为 S_1 和 X_1 ,出水指标为 S_2 和 X_2 ;
第3级滤池/第3个CSTR的进水指标为 S_2 和 X_2 ,出水指标为 S_3 和 X_3 ;

图1 N级串联完全混合式模型示意图

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad (7)$$

$$SRT = \frac{V \cdot X}{Q_s \cdot X_R} \quad (8)$$

其中: V 为完全混合反应器体积, m^3 ; X_i 为出水第 i 种组分浓度, g/m^3 ; X_0 为进水第 i 种组分浓度, g/m^3 ; ρ_j 为第 j 种动力学反应过程速率表达式; $v_{i,j}$ 为第 i 种组分对应于第 j 种动力学过程的化学计量学系数; Q 为进水流量, m^3/d ; Q_s 为排泥量, m^3/d ; X_R 为排放污泥浓度, g/m^3 。

2.2 工艺参数对厌氧氨氧化过程的影响分析

程序采用 Mathematica 软件编写,模拟 100d 的运算结果,分别从水力停留时间(HRT)和污泥停留时间(SRT)来进行分析,模拟结果如图2所示。

由图2中HRT变化曲线可以看出,当HRT在0.05~0.2d范围时,HRT越大, NH_4^+-N 能更快地达到系统稳态值。在100d运行时间内,仅HRT为0.1和0.2d的系统趋于稳态值,且HRT为0.2d的条件下出水氨氮值较低。对于出水 NO_2^--N 值,不同HRT条件下的变化趋势与 NH_4^+-N 相似。这是因为HRT越长,反应器中 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 基质与微生

物的有效接触时间越长,因此 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率更高。

由图2中SRT变化曲线可以看出,当SRT过低($SRT = 12d$)时,厌氧氨氧化菌的排放速率接近其生长速率,导致累积率较低,因而 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率均较低。在 $SRT \leq 18d$ 的范围内,增大SRT,提高了 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率,当SRT为18d时,系统在启动90d左右就达到了稳态值。这是因为厌氧氨氧化菌的世代周期较长,约为11d^[12],因此当SRT为12d时,导致其累积率较低,随着SRT的不断增大,厌氧氨氧化菌逐渐成为优势菌种,达到一个 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 去除率高的厌氧氨氧化过程。

由图2中温度变化曲线可以看出,当温度过低($T < 25^\circ C$)时,厌氧氨氧化菌的累积速率和活性较低,因而 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 的去除率均较低。当温度达到 $30^\circ C$ 时,厌氧氨氧化菌逐渐成为优势菌种,达到一个 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 去除率较高的厌氧氨氧化过程。但该温度下系统启动运行100d后仍未达到稳态值。进一步提高温度到 $35^\circ C$ 时,系统在启动运行40d左右就达到了稳态值。

2.3 模拟仿真验证

为进一步考核模型的可信度,课题组利用实验室小试装置的实际运行数据进行验证。实验装置如图3所示,生物滤池反应器由有机玻璃柱制成,高150cm,内部直径为20cm。生物滤池反应器内填充已完成ANAMMOX细菌挂膜的粒径为6.0~8.0mm的火山岩滤料,滤料填充高度为120cm,有效装填容积为37.7L,水流方向为上向流,沿程设置有6个取样口。反应器内厌氧氨氧化菌所需温度通过恒温水浴控制器控制。

研究过程中,通过不同水力负荷的实测实验数据与模型模拟值进行对比,考察模型的精确度。实验过程中,反应器初始滤速为1.0m/h,以后按0.5m/h的幅度逐渐增加进行调整,反应器温度保持在 $30 \pm 1^\circ C$ 左右。小试实验装置中填料层高度为120cm,由于本研究内容为城市污水的自养脱氮技术,进水氨氮和亚氮浓度维持在40~55mg/L和55~70mg/L,在滤池厚度为50cm处,氨氮及亚氮已基

本被完全去除,因此,本次模拟仿真的验证限于滤池高度 50cm 处。

表 2 是滤速为 2.0m/h 和 2.5m/h 条件下不同滤层高度出水的实测值与模拟值,由于滤池为上向流,厌氧氨氧化菌主要集中在滤料下端,在滤池厚度为

50cm 处,氨氮及亚氮已基本被完全去除。因而选取生物膜含量较高的滤层(0 ~ 50cm)进行实测值和模拟值的对比分析。模型模拟采用 2.1 节所述多个相同的 CSTR 反应器串联方式,HRT 根据滤速和滤层高度来计算,污泥量根据滤池生物膜量来核算。由

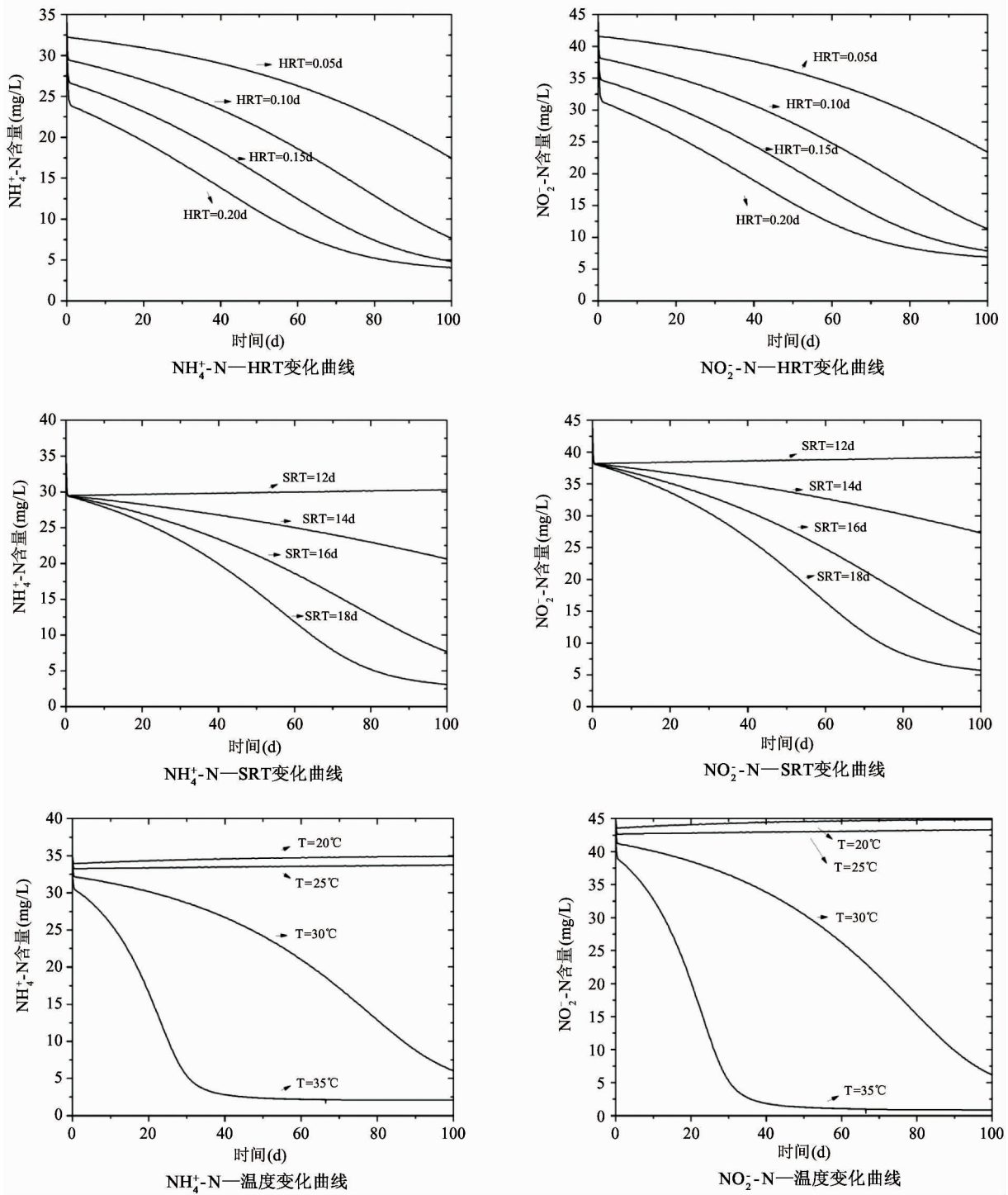


图 2 HRT、SRT 和温度对氮素变化的影响

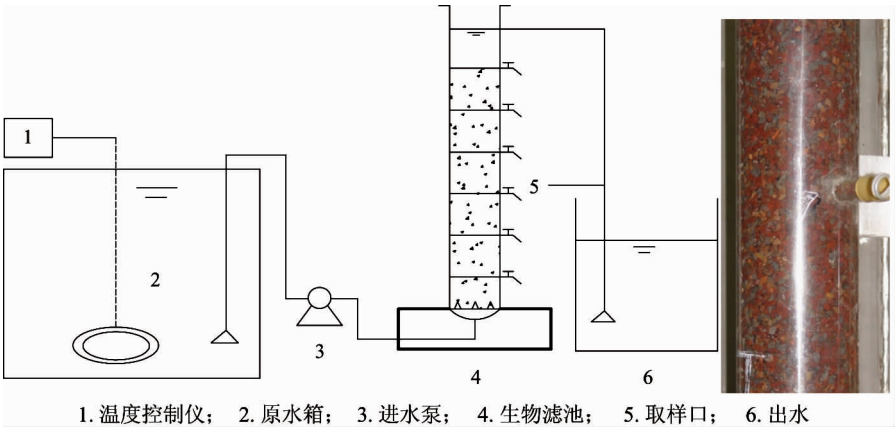


图3 ANAMMOX 生物滤池装置示意图

表2 不同滤速条件下各滤池高度出水的实测值与模拟值对比

$v=2.0\text{ m/h}$		氨氮			亚氮	
滤池高度 (cm)	实测值 (mg/L)	模拟值 (mg/L)	偏差 绝对值	实测值 (mg/L)	模拟值 (mg/L)	偏差值
0	52.7	52.7	/	71.0	71.0	/
10	38.4	39.6	1.2	53.9	53.4	0.5
20	24.5	25.1	0.6	35.7	33.9	1.8
30	15.3	14.1	1.2	20.2	19.1	1.1
40	4.1	4.9	0.8	7.8	6.9	0.9
50	2.1	1.9	0.2	1.5	2.8	1.3
$v=2.5\text{ m/h}$		氨氮			亚氮	
滤池高度(cm)	实测值 (mg/L)	模拟值 (mg/L)	偏差值	实测值 (mg/L)	模拟值 (mg/L)	偏差值
0	42.2	42.2	/	58.7	58.7	/
10	30.1	29.6	0.5	40.7	41.6	0.9
20	21.0	21.0	0	30.8	30.1	0.7
30	11.4	11.2	0.2	16.5	17.0	0.5
40	4.5	4.0	0.5	6.3	7.4	1.1
50	0.2	1.4	1.2	0.3	4.0	3.7

表中可见,当滤速为 2.0m/h 时,氨氮和亚氮在滤层 30cm 处降解率已分别达到96.0% 和97.9% ,而当滤速为 2.5m/h 时,氨氮和亚氮的降解率也均超过 95% ,分别为99.5% 和99.4% 。结果表明该滤层高度中富含大量的厌氧氨氧化菌,对氨氮和亚氮具有高效的降解作用,同时在厌氧氨氧化菌含量较多的滤层范围内,滤速对氨氮和亚氮降解速率的影响较小,可以忽略不计。由模拟和实测结果对比可以看出,两者氮素的转化规律相似:在不同高度不同速率条

件下,模拟值与实测值的差异较小,最大偏差仅为 3.7mg/L。因此,采用上述构建的厌氧氨氧化模型能够对生物滤池中不同滤层高度的厌氧氨氧化过程进行模拟。该模型对氨氮的模拟精确度优于亚氮,这是因为模拟仿真为理想状态,而实际反应器中存在多种菌种及多种基质等背景物质的干扰,亚氮的转化途径比氨氮复杂,受影响的因素更多,因而影响了模型对亚氮模拟的精确度。

3 结 论

建立了厌氧氨氧化动力学模型,并给出了表征脱氮过程的速率和动力学矩阵。采用该模型对不同运行条件下的厌氧氨氧化过程进行模拟,结果表明,当 HRT 在 0.05 ~ 0.2 d 范围时,HRT 越大, NH_4^+ -N 能更快地达到系统稳态值。在 $\text{SRT} \leq 18\text{d}$ 的范围内,增大 SRT,厌氧氨氧化菌逐渐成为优势菌种,达到一个 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 降解率高的厌氧氨氧化过程。当温度 $T < 35^\circ\text{C}$ 时,提高反应器运行温度,不仅能提高 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 降解率,还可以使反应器更快地达到系统稳态值。采用生物滤池来进行厌氧氨氧化的小试实验,并用新建模型进行模拟,结果表明模型能够对生物滤池中不同滤层高度的厌氧氨氧化过程进行模拟,而且模拟值与实测值的误差在合理范围之内,该模型对氨氮的模拟精确度优于亚氮,这是因为在实际反应器中存在多种菌种及多种基质等背景物质的干扰,亚氮的转化途径比氨氮复杂,受影响的因素更多,因而影响了模型对亚氮模拟的精确度。

参考文献

[1] 唐崇俭,郑平,张吉强,等. 中试厌氧氨氧化反应器的运行性能及其过程动力学特性[J]. 环境科学, 2010, 32(8):1834-1838

[2] 孟军,宫正,杨凤林,等. 炭管膜曝气生物膜反应器亚

硝化的启动试验研究[J]. 中国环境科学,2008,28(1):87-91

[3] 陈重军,冯宇,汪瑶琪,等. 厌氧氨氧化反应影响因素研究进展[J]. 生态环境学报,2016,25(2):346-352

[4] Dirlei D K, Valer R, Willibaldo S, et al. Sludge wash-out as strategy for Anammox process start-up[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(12): 1579-1585

[5] 康淑琴,张少辉. 厌氧氨氧化反应器的启动及其稳定性研究[J]. 武汉理工大学学报,2008,30(2):101-104

[6] 金仁村,郑平,唐崇俭. 厌氧氨氧化固定床反应器脱氮性能和过程动力学特性[J]. 化工学报,2008,59(10):2518-2525

[7] 周英杰,王淑梅,张兆基,等. 厌氧氨氧化菌的代谢途径及其关键酶的研究进展[J]. 生态学杂志,2012,31(3):738-744

[8] Hao X D, Heijnen J J, van Loosdrecht M C M. Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (Canon) process[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, 77(3): 266-277

[9] 刘福长,张新颖,陈益明,等. 厌氧氨氧化工艺影响因素研究进展[J]. 能源与环境,2017,(3):71-75

[10] Jetten M S M, Strous M, vande Pas · Sehoonen K · T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, (22): 421-437

[11] 李亚峰,马晨曦,张驰. UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究[J]. 环境科学,2014,34(8):3044-3051

[12] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool to study very slowly growing microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, 50(5):589-596

A dynamical model for anammox process and its validation

Luo Fan*, Li Jie*, Xu Hao*, Sui Jun**

(* Guangzhou Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd, Guangzhou 510060)

(** Guangdong Shouhui Lantian Engineering Technology Co. Ltd, Guangzhou 510060)

Abstract

The dynamical characteristics of anammox biofilters' reaction process are studied. A dynamical model for anammox biofilters is constructed, the reaction rate and the dynamical matrix for characterizing anammox dynamical processes are given, and several anammox processes under different operation requirements are simulated. The simulation results show that increasing the hydraulic retention time (HRT) and the sludge retention time (SRT) can accelerate the anammox reaction to achieve the higher efficiency and the stable operation of the reactor when HRT is in the ranges of 0.05 ~ 0.2d, $\text{SRT} \leq 18\text{d}$ and temperature $< 30^\circ\text{C}$, respectively. Meanwhile, the lab-scale operations of anammox processes are tested to investigate the reliability of the proposed model. The results show that the simulation values are in good agreement with the measured values.

Key words: anammox, biofilter, dynamical model, metrological parameter, denitrification