



卢帅宇,由昆,周伟伟,等.MBBR厌氧氨氧化工艺污水脱氮的研究进展[J].能源环境保护,2022,36(6):22-31.

LU Shuaiyu, YOU Kun, ZHOU Weiwei, et al. Research progress on denitrification of wastewater by MBBR anammox process[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(6): 22-31.

移动扫码阅读

MBBR 厌氧氨氧化工艺污水脱氮的研究进展

卢帅宇¹, 由 昆¹, 周伟伟², 刘德钊^{3,*}

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 山东城市建设职业学院 市政与设备工程系, 山东 济南 250103; 3. 农业农村部设施农业装备与信息化重点实验室, 浙江大学 农业生物环境工程研究所, 浙江 杭州 310058)

摘要:基于移动床生物膜反应器(moving bed biofilm reactor, MBBR)的研究现状,探讨了厌氧氨氧化工艺的特征与反应机理,分析了基质浓度、有机物、温度、溶解氧等因素对工艺稳定性的影响,结合工程应用实例展望了应用前景。分析表明:低浓度COD和适量 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_2^- - \text{N}$ 比有利于厌氧氨氧化反应;在实际应用中,需保持低温厌氧氨氧化菌(anaerobic ammonia oxidation bacteria, AAOB)活性;溶解氧和填料流化状态的精准控制可以促进AAOB在MBBR生物膜中富集,从而促进厌氧氨氧化工艺稳定脱氮。

关键词:厌氧氨氧化;移动床生物膜反应器;污水处理;脱氮

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)06-0022-11

Research progress on denitrification of wastewater by MBBR anammox process

LU Shuaiyu¹, YOU Kun¹, ZHOU Weiwei², LIU Dezhao^{3,*}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Department of Municipal and Equipment Engineering, Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China; 3. Key Laboratory of Equipment and Informatization in Environment Controlled Agriculture, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Agricultural Bio-Environment Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Based on the research status of moving bed biofilm reactor (MBBR), the characteristics and reaction mechanisms of the anammox process were discussed. The effects of matrix concentrations, organic matter, temperature, dissolved oxygen and other factors on the stability of the process were analyzed. The application of MBBR was prospected with engineering cases. The analysis showed that a low concentration of COD and an appropriate $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_2^- - \text{N}$ ratio were conducive to the anammox process. It was necessary to maintain the activity of low-temperature anaerobic ammonia oxidation bacteria (AAOB) in the practical application. Precise control of DO and the fluidization state of the filler could promote the enrichment of AAOB on the MBBR biofilm, which promoted the stable denitrification effect of anammox process.

Key Words: Anaerobic ammonia oxidation (anammox); Moving bed biofilm reactor (MBBR); Sewage treatment; Denitrification

收稿日期:2022-09-20;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:浙江省“领雁”研发攻关计划项目(2022C02045);浙江省重点研发计划项目(2021C02024)

第一作者简介:卢帅宇(1997—),男,山东临沂人,硕士在读,主要研究方向为水污染控制技术。E-mail:1817614020@qq.com

通讯作者简介:刘德钊(1977—),男,山东菏泽人,研究员,博导,主要从事废水处理及养殖污染优化控制和资源化。

E-mail:dezhaoliu@zju.edu.cn

0 引言

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, Anammox)是厌氧氨氧化菌(anaerobic ammonia oxidation bacteria, AAOB)在厌氧环境下分别以 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 为电子供体、受体,生成 N_2 和少量 NO_3^--N 的过程^[1-2]。该工艺曝气量低,污泥产量少,无需外加有机碳源,节省了运行费用和能源消耗^[3],从而降低了碳排放^[4],是目前最为绿色经济和节能减排的污水生物脱氮工艺之一,有利于我国 2060 年“碳中和”目标的达成。

近几年,在较高氨氮浓度的废水处理领域也已有 Anammox 工艺成功应用的工程案例^[5-6]。然而,厌氧氨氧化菌生长繁殖缓慢、世代周期长^[2],对生长的环境较为苛刻,这也限制了 Anammox 工艺在实际工程中的应用发展^[7]。研究发现,生长缓慢的 AAOB 菌偏向于在聚集体(如生物膜)中生长^[8-9],投加悬浮载体或具有让 AAOB 菌有效富集的潜能^[10]。

移动床生物膜反应器(moving bed biofilm reactor, MBBR)通过对投加的悬浮载体进行微生物培养,提高附着生物膜的生物量及种类,从而对污染物进行降解处理。MBBR 兼具了生物膜法(流化态附着生长)和活性污泥法(悬浮态生长)的优点,耐冲击负荷、处理效率高、节省占地面积、节约投资成本^[11]。此外,通过调节流化状态,能够使底物基质在反应器中的传递更高效,同时也促进了生物膜的代谢更新,适合生长缓慢的 AAOB 得到有效富集,从而实现在 MBBR 中 Anammox 反应的快速启动和运行稳定。Chen 等^[12]以缺氧序批式生物膜反应器(SBBR)对厌氧氨氧化进行研究,在低 C/N 比进水条件下验证了富集 AAOB 的可行性。吕恺等^[13]以某城市污水厂中缺氧池的填料作为载体来启动运行 MBBR 反应器,成功富集了 AAOB,并探讨了 MBBR 厌氧氨氧化的快速启动及其处理特性。

以往 Anammox 工艺主要侧重于颗粒污泥形式的研究,本文对 MBBR 方式的厌氧氨氧化工艺在处理污水方面进行综述,探讨了 MBBR 形式的 Anammox 工艺的特征与反应机理,重点分析了基质浓度、有机物、温度、溶解氧等因素对工艺稳定的影响,论述了 MBBR 形式 Anammox 工艺在污水处理方面的工程化应用情况,并展望了应用和发展前景,最后总结了工艺还需要解决的问题并为

后续应用研究提出了建议。

1 MBBR 厌氧氨氧化工艺

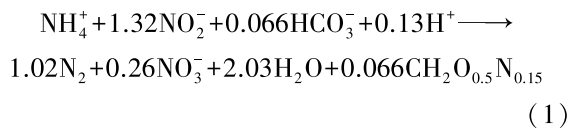
1.1 工艺介绍

MBBR 形式的 Anammox 工艺,是在其载体的生物膜上进行氨氧化和厌氧氨氧化反应实现脱氮。较大比表面积的填料有利于 AAOB 的富集,并使反应器的空间结构更加有效利用;同时,出水防堵筛网也可截留更多的生物量。在 MBBR 中,据生物膜内微生物分布特性,在限制曝气条件下,氧传递受阻使 MBBR 的生物膜产生了好氧和缺氧区,生物膜内同时发生短程硝化和厌氧氨氧化反应^[14]。此外,MBBR 又包括纯膜和泥膜混合系统^[15],前者只有悬浮载体填料,无悬浮污泥参与,而后者^[16]则两种都有^[17]。

1.2 Anammox 机理

早在 1977 年, Broda^[18]就预测了 Anammox 反应的存在,直到 1995 年, Mulder 等^[19]在实验研究中发现了氨氮的厌氧生物氧化现象,证实了前者的预测,并将其称之为厌氧氨氧化。此后,众多研究人员在此基础上进行了大量的相关研究。

对于 Anammox 反应机理的研究,在研究人员中有很高认可度的是 van de Graaf 等^[20]提出的反应模型,其反应的中间体为羟胺(NH_2OH),如图 1(a)所示。随后, Strous 等人^[21]又研究得出氨氮、亚硝氮的去除量和硝氮的生成量在 Anammox 过程中存在着 1 : 1.32 : 0.26 的比值关系,其反应式如式(1)。

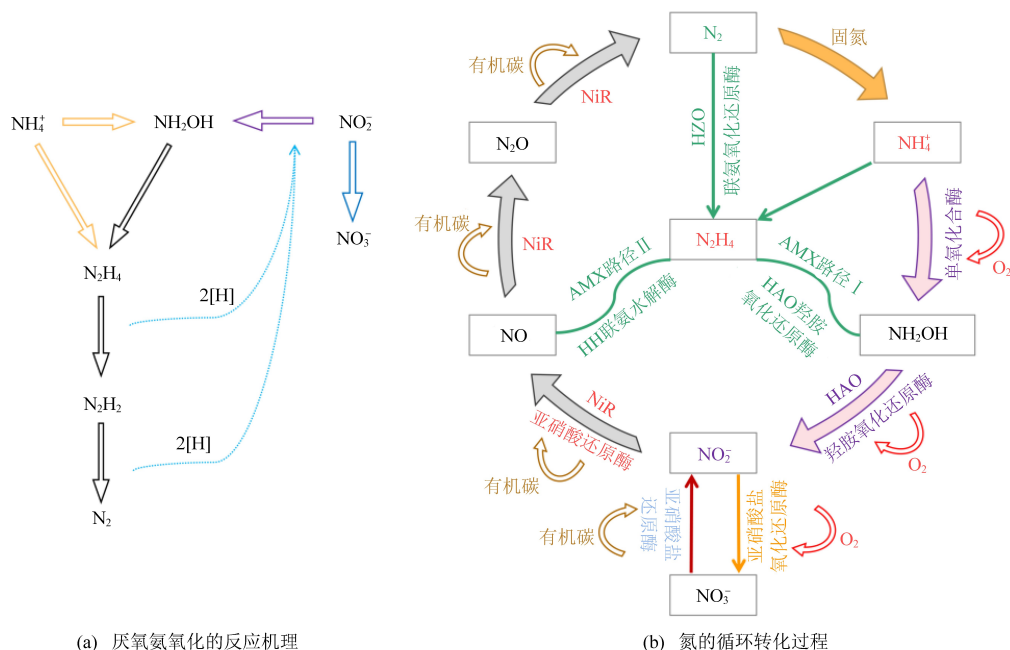


随着科学检测技术的发展, *Kuenenia stuttgartiensis* 宏基因组学^[22]显示反应中间体是一氧化氮(NO)的模型也得到很多学者的认同,结合氮元素循环转化反应总结如图 1(b)所示。

上述机理及反应模型的研究都是基于活性污泥法 Anammox 系统而提出的。MBBR 形式的 Anammox 工艺原理是填料上的生物膜可同时附着 AOB 和 AAOB 并减少生物量的流失^[23],以此来实现稳定的一级自养脱氮。MBBR 形式的 Anammox 生物膜结构与 Anammox 颗粒污泥结构(如图 2(a)所示)相类似,好氧菌在外层,厌氧菌在内层。颗粒污泥的形成主要源自于生物自絮凝现象,而 MBBR 中填料载体的投加,使得污泥微生物附着

从而形成生物膜。在 MBBR 悬浮载体生物膜上, AOB 在膜外层利用氧气氧化部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 并将其传质到生物膜内供 Anammox 使用; 生物膜

内缺氧的环境可以使 AAOB 生长繁殖并将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在 Anammox 反应过程中生成 N_2 而去除^[14], 如图 2(b) 所示。

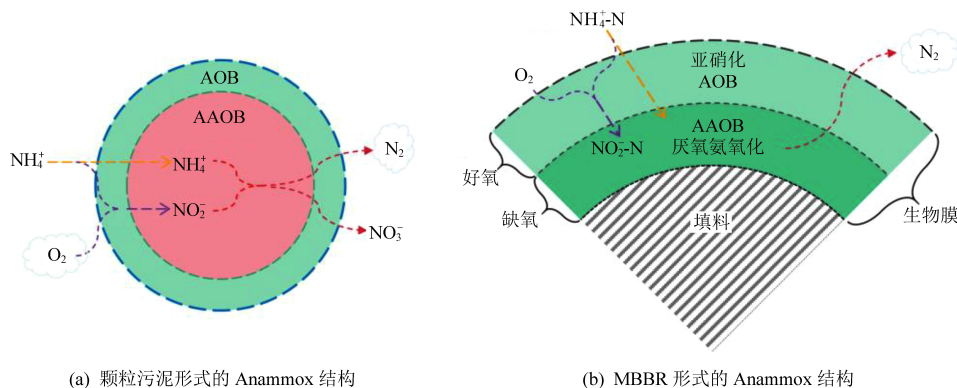


(a) 厌氧氨氧化的反应机理

(b) 氮的循环转化过程

图 1 Anammox 反应模型

Fig.1 The reaction model of anammox



(a) 颗粒污泥形式的 Anammox 结构

(b) MBBR 形式的 Anammox 结构

图 2 颗粒污泥与生物膜形式的厌氧氨氧化结构

Fig.2 Anammox structure in the form of granular sludge and biofilm

2 MBBR Anammox 影响因素

随着人们对 AAOB 的研究, 明确了底物主要是氨氮和亚硝酸盐, 光、温度、pH、微量元素、氧气等是其生长环境的影响因子, 同时有机物等也对 AAOB 有所影响。另外, 投加的填料、反应器流化条件也对基于 MBBR 的厌氧氨氧化反应有较大的影响。

2.1 反应条件

2.1.1 底物基质浓度

Anammox 的底物基质主要是氨氮和亚硝酸

盐, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 适宜的物质的量比例为 1 : 1.32^[21], 二者的同步去除是反映工艺性能的重要指标。

有研究表明当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度超过 1 000 mg/L 时, 才会抑制 AAOB 活性, 进而对厌氧氨氧化造成影响^[24]。唐崇俭等^[25] 研究发现当进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度大于 280 mg/L 时, 会对反应器性能造成影响, 而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度增加到 415 mg/L 时, 系统效能没有波动。如果 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度过高, 就会对 AAOB 造成抑制毒害作用, 从而影响 Anammox 反应过程^[26]。Bettazzi 等^[27] 研究发现当 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度高

于 60 mg/L 时,去除率减少超过 25% (NO_2^- -N 浓度 10~75 mg/L);而在 Anammox 污泥的活性完全丧失后,通过添加羟胺 (30 mg/L) 可以恢复其 20% 的活性。

姚雪薇等^[28]在 SMBBR 工艺中启动厌氧氨氧化时分别以 NH_4^+ -N + NO_2^- -N (SMBBR-1) 和 NH_4^+ -N + NO_3^- -N + 醋酸 HAc (SMBBR-2) 为进水基质。当 SMBBR-1 进水基质浓度分别从 30、40 mg/L 增至 200、215 mg/L 时,氮的去除率达到了 (81.82±1.20)%。SMBBR-2 进水 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 浓度为 30~50 mg/L 和 40~50 mg/L, $C_{(\text{HAc})}/N_{(\text{NO}_3^-\text{-N})}$ 为 2.86, TN 去除率为 (66.35±4.79)%。二者

都成功启动,且 SMBBR-1 比 SMBBR-2 基质的启动方法更快。Frank 等^[29]在 13 °C 低温下通过逐步降低反应器中氨氮浓度(从 311 mg/L 降到 27 mg/L),运行 MBBR 反应器 302 d,研究了部分亚硝化-厌氧氨氧化(PN/A)微生物群落对降低底物可用性的响应,研究结果表明 PN/A 的 MBBR 系统中的细菌群落在底物浓度降低时仍能保持稳定。将上述研究观点总结后见表 1,进水基质的浓度水平变化会对 Anammox 产生促进或抑制作用,其中相比于 NH_4^+ -N 浓度变化对 AAOB 活性的影响, NO_2^- -N 浓度的升高会使得 Anammox 反应更加敏感失稳。

表 1 进水基质浓度对 Anammox 的影响

Table 1 Effects of the influent substrate concentration on anammox

进水基质	基质变化	影响及结论
NH_4^+ -N	>1 000 mg/L	抑制 AAOB 活性 ^[24]
	从 311 mg/L 降到 27 mg/L	微生物群落依旧较稳定 ^[29]
NO_2^- -N	>280 mg/L	性能降低 ^[25] , 过高产生毒害作用 ^[26]
	>60 mg/L	去除效率下降 25% 以上 ^[27]
不同基质	NH_4^+ -N + NO_2^- -N 浓度提高	有利于反应器启动, 去除率更高 ^[28]

另外, AAOB 也需要以二氧化碳或碳酸盐作为无机碳源(IC)。当水体环境中的 IC 浓度不足会导致 Anammox 性能释放不充足,但过高的浓度又会使环境中的 pH 升高,从而影响 AAOB 的活性^[30]。丁敏等^[31]通过研究发现,IC 的浓度在 1.0~2.0 g/L 范围内最有利于 Anammox 的稳定运行。

2.1.2 有机物

AAOB 是自养型细菌,只需要 IC 不需要有机碳源,当存在有机物时,亚硝酸盐氧化菌(nitrite-oxidizing bacteria, NOB)会大量繁殖并对 AAOB 生长环境造成压迫。

Chamcho 等^[24]研究发现, AAOB 的活性会在 COD 浓度超过 300 mg/L 的时候被抑制。Zhu 等^[32]研究发现,当进水 COD 浓度范围在 200~400 mg/L 之间, AAOB 的活性会随着其浓度的升高而增强,当 COD 浓度升高到 720 mg/L 时,系统中异养反硝化菌成为优势菌种,从而对 Anammox 产生严重抑制。朱泽沅等^[33]在 Anammox 反应中发现进水 C/N 小于 0.33 时,主要发生 Anammox 反应;当 C/N>1.33 时,反硝化反应更加活跃,同时 NOB 抑制了 AAOB 活性;而 C/N 比达到 2.96 时, AAOB 活性被明显抑制。Lackner 等^[34]比较了 SBR 和 MBBR 反应器对单级 PN/A 处理高有机负荷的高

C/N 比工业废水的性能和运行稳定性,研究中将进水从市政污水 C/N 比 1:1 逐步改变为工业废水的 C/N 比 3:1,结果表明 MBBR 在整个阶段的氨氮去除率显著提高,在 25% 的高含碳(C/N=3:1)废水中性能最佳(1.5 kg-N/(m³·d));随着高含碳废水百分比的增加,氨氮的去除率略有下降,但在 1.0 kg-N/(m³·d) 左右保持稳定;而在将进水增加到>75% 的高含碳废水后,氨氮去除率下降到 0.25 kg-N/(m³·d);随着高含碳废水比例的增加,硝酸盐减少了 3%~4%,也表明两个反应器中的反硝化活性均有增加。

上述研究人员观点总结后详见表 2,可以看出在不同条件下,有机碳源对厌氧氨氧化产生抑制的浓度也不同,虽然有时 AAOB 活性会随着 COD 浓度升高而增强,但高浓度有机碳源使得异养菌优势面更广。面对高有机碳源的废水需要先进行处理降低其 COD 浓度,才能更好地实现厌氧氨氧化深度脱氮处理。

另外,适量浓度的磷酸盐有利于 AAOB 的生长。李刚强^[35]研究发现系统中总磷(TP)浓度低于 5 mg/L 时,对于 AAOB 活性没有影响,而 TP 达到 7.5 mg/L 时,厌氧氨氧化反应的脱氮性能会下降,而在停止投加磷酸盐后,厌氧氨氧化反应脱氮性能可在短时间内恢复。

表 2 有机物浓度对 Anammox 的影响

Table 2 Effects of the organic matter concentration on anammox

有机物	浓度变化	影响及结论
COD	超过 300 mg/L	抑制 AAOB 活性 ^[24]
	从 200 mg/L 递增	AAOB 活性随浓度的升高而增强,达到 720 mg/L 时异养反硝化菌成为优势菌种 ^[32]
C/N	从小于 1:3 提升至 3:1	C/N 小于 0.33 时有利于 Anammox ^[33]
	从 1:1 提升至 3:1	碳氮比较高时处理性能最佳 ^[34]

2.2 环境因素影响

2.2.1 光和温度

AAOB 对光敏感,受到光照会影响氮的去除率^[36]。因此,Anammox 反应器外层需要包裹遮光或者放置于暗室中,从而降低光对 AAOB 活性的影响,保证厌氧氨氧化顺利进行^[37]。

Mariusz 等^[38]研究发现 15~20 °C 是 AAOB 代谢的临界点。多数研究发现,最适宜 AAOB 生长繁殖的温度在 30~40 °C 范围内,研究人员也基本都在 30 °C 以上的环境中进行有关与 Anammox 工艺的研究^[39]。有研究人员将温度从 29 °C 降到 12.5 °C 时,结果发现 AAOB 的世代周期延长了 61 d,而且其活性大约降低了 90%^[40]。Olsheimer 等^[41]在 Sjölanda 污水处理厂的主流厌氧氨氧化试验厂开发和实施一种测量特定厌氧氨氧化活性的方法时发现,在 MBBR 载体上,相对于较高温度(20~30 °C),较低温度(10~20 °C)下的 Anammox

活性(以活化能 E_a 表示)对温度依赖性会增加,当将温度降低 20 °C 时(从 30 °C 下降到 10 °C),Anammox 的活性损失了约 95% 以上。

也有研究表明,AAOB 可以在较低温度时保持活性。Kouba 等^[42]在 4 L 的 MBBR 反应器中(室温 22 °C、总氨氮浓度 50 mg/L、溶解氧 0.4 mg/L 条件下)运行了 342 d,总氮去除效率达到 80%,反应器运行结束后观察到即使在 12 °C 下也有显著的厌氧氨氧化菌活性(40 g-N/(m³·d))。

由上述研究观点总结至表 3,大多数观点都认为在 30 °C 以上才能满足 Anammox 的运行,而实际工程中高温环境条件相对较少,众多研究者开始在非高温条件探索 MBBR 厌氧氨氧化工艺的适用性,其中 AAOB 细菌在低温条件下反应器中的活性更是被广泛关注。低温条件下厌氧氨氧化菌活性的保持,提高了其在污水处理中的实际应用宽度,有利于工艺后续的工程应用化发展。

表 3 温度对 Anammox 的影响

Table 3 Effect of the temperature on anammox

温度	温度变化	影响及结论
15~20 °C	/	AAOB 代谢临界点 ^[38]
降温	从 29 °C 降到 12.5 °C	时代周期延长 61 d,活性降低 90% ^[40]
	从 30 °C 降到 10 °C	活性损失约 95% ^[41]
12 °C	22 °C 运行结束后,12 °C	低温下 AAOB 活性也能保持 ^[42]

2.2.2 pH

pH 主要在两方面对 Anammox 造成影响:一是扰乱 AAOB 电解质平衡的酶活性,从而导致细菌的活性受到影响;二是 NH₄⁺-N、游离氨(FA)和 NO₂⁻-N、游离亚硝酸(FNA)在水中的浓度平衡会随 pH 的变化而变化,从而影响 Anammox 反应。

李亚峰等^[43]发现 pH 为 8 时,最适合 AAOB 生长,进水氨氮和亚硝氮的去除率均达到 84% 以上,且 Anammox 反应是一个致碱反应。陈宗姮等^[44]研究发现当 pH 为 8 时,Anammox 反应总氮去除率升至 99% 以上,AAOB 菌活性最大的最适 pH 理论值为 7.85。另外,周家中等^[45]采用基于 MBBR 的 CANON 工艺处理污泥消化液时发现系

统在 pH>8 时,悬浮载体会因为碳酸盐类沉淀而出现结垢现象;当 pH 在 7.5 左右时,可预防悬浮载体结垢,同时能获得良好的亚硝化过程。因此,将进水 pH 范围控制在接近中性或弱碱性,最适宜 AAOB 生长繁殖,也有利于 MBBR 形式的厌氧氨氧化工艺更好的稳定运行。

2.2.3 溶解氧

AAOB 是对氧气浓度较敏感的厌氧微生物,一般 Anammox 反应器的进水溶解氧(DO)需要低于 0.5 mg/L,且反应器为密闭状态,保证系统为厌氧环境。在 Anammox 系统中,DO 浓度过高会利于亚硝酸盐氧化细菌(NOB)的生长,与 AAOB 和氨氧化菌(AOB)竞争亚硝酸盐和氧气。

卢欣欣等^[46]采用 MBBR 反应器构建一体式短程硝化-厌氧氨氧化反应处理回收磷后的实际污泥水,研究中发现 DO 的降低会直接导致氨氮去除率的锐减,当 DO 从 0.5 mg/L 降至 0.2 mg/L 左右时出水氨氮浓度升高,而且 DO 的恢复并不能立即恢复脱氮性能,恢复期约 16~20 d。吕恺等^[47]研究发现将 DO 浓度控制在 0.4~0.7 mg/L 时,氨氮浓度为 100 mg/L 的废水经过一段式亚硝化-厌氧氨氧化的 SMBBR 反应器的处理,可达 (51.58±6.80)% 的去除率,AOB 和 AAOB 之间形成了较好的协同作用,实现了该反应器的稳定运行。

以往的研究表明,在低溶解氧环境中 AOB 的竞争力强于 NOB,所以可通过控制溶解氧浓度来避免过量曝气对短程硝化的破坏。DO 浓度也可根据进出水基质的浓度,以限制 NO₃⁻-N 的产量,从而为 AAOB 提供足够的电子受体。

2.3 填料

AAOB 可以将填料作为附着和生长繁殖的载体,延长其在反应器的停留时间,使 AAOB 得到有效富集,从而加快 Anammox 反应器的启动。填料的比表面积、孔隙率、材质、密度等也是影响 AAOB 挂膜效果的关键之处。

Miao 等^[48]采用聚乙烯海绵作为载体处理渗滤液时,发现能实现更好的脱氮效果,形成的生物膜中 AAOB 的基因比例从 1.3% 增加到 13.3%。王钧等^[49]在厌氧序批式生物膜反应器(ASBBR)中分别采用聚乙烯和聚氨酯 2 种填料作为 AAOB 载体来处理城市生活污水,发现聚乙烯填料更适合 AAOB 的富集。赵少康^[50]对比了分别投加 Nowoven-chip、K3 填料的 MBBR 和 UASB 反应器启动厌氧氨氧化的性能,研究表明 MBBR 比 UASB 反应器的启动时间要快 10 d 以上,而且 MBBR 比 UASB 反应器更能承受冲击负荷。杨岚等^[51]将聚丙烯环填料投加在城市污水后置反硝化 SBR 中构建了缺氧双污泥系统,使得 AAOB 在缺氧 MBBR 填料生物膜中富集,达到了 7.21% 的相对丰度,并实现了城市生活污水部分厌氧氨氧化深度脱氮。蔡琳娜^[52]选取了 5 种不同填料对其厌氧氨氧化功能生物膜构建机制进行了解析研究,发现填料材质和尺寸差异主要影响生物膜微生物量的累积,填料接触角和密度影响微生物的附着,—NH 和—OH 分别是聚酯类填料(纤维球和无纺布)和聚氨酯海绵类填料(聚氨酯海绵和改性海绵)影响

生物量的主要官能团。

目前,聚乙烯海绵、无纺布、聚乙二醇凝胶、聚丙烯等材料均成功应用于 AAOB 菌的截留,添加填料不仅加快了 Anammox 反应器的启动,同时提高了反应器的脱氮性能。

2.4 流化条件

MBBR 的关键所在是流化条件,一方面,流化条件影响载体生物膜的氧气转移和物质传递效率,另一方面,合理的流化状态也是避免填料堵塞的唯一方式^[16]。周家中等^[45]将微孔和穿孔曝气结合在一起,调节基于 MBBR 的 CANON 工艺中的曝气强度使生物膜厚度保持适宜,从而达到系统运行稳定的处理效果。周梦雨等^[53]在 MBBR 反应器中采用间歇曝气来控制水中的溶解氧浓度变化,成功实现了一段式 PN/A 过程,富集了 AAOB,有效限制了 NOB,提高了系统脱氮性能。由此可知,在 MBBR 形式的 Anammox 工艺中,控制曝气强度一方面可以控制 DO 浓度使得短程硝化-厌氧氨氧化反应可以顺利进行;另一方面,控制流化速度可以使得填料在反应器中空间分布更均匀,也使填料上生物膜保持良好的状态进行更替,实现厌氧氨氧化稳定运行脱氮处理。

3 MBBR Anammox 的应用现状

对于 MBBR 生物膜形式的厌氧氨氧化工程应用,首次应用也是应用较广的就是威立雅公司发布的 ANITA Mox。该模式主要通过控制 DO 和生物增强来达到系统的厌氧氨氧化,通过预栽培生物载体播种快速启动。MBBR 系统是一段式的厌氧氨氧化工艺,其中 AOB 和厌氧菌在生物载体通过在表面上形成生物膜的形式共存。

2010 年第一座 ANITA Mox 反应器在瑞典 Malm 的 Sjolunda 污水处理厂建成,在接种 3% 填料的情况下,通过实时控制溶解氧保证了系统的高效稳定运行,启动 4 个月后可去除 90% 的氨氮,去除负荷为 1.2 kg/(m³·d),N₂O 排放量只有 0.2%~0.9%。采用同样接种方法,处理市政污泥消化液的第二个 ANITA Mox 工艺(瑞典 Vaxjo 的 Sundet 污水厂)的启动时间缩短至不到 2 个月,仅用 13% 的接种填料即达到满负荷运行。在启动阶段,NH₄⁺-N 和 TN 的去除率就分别超过 90% 和 80%^[14]。此外,丹麦的 Holbaek 污水处理厂和 Grindsted 污水处理厂分别采用 ANITA Mox 工艺处理污泥消化液与垃圾渗滤液的混合液及沼液,

也取得了良好的效果。

2013年12月,美国弗吉尼亚的 James River 污水厂通过接种 10% 成熟生物膜填料(从瑞典 Malm 的 Sjolunda 污水处理厂取得),在启动 4 个月,可去除率超过 85% 的氨氮;2014 年 5 月测试显示,氨氮的平均去除率为 90%。这是 ANITA Mox 在美国的第一个案例。2015 年,美国 South Durham 污水厂同样以 MBBR 启动厌氧氨氧化工艺,设计氨氮水平达到 1 000 mg-N/L,设计流量为 300 m³/d。2016 年,美国芝加哥的 Egan 污水资源回收工厂,同样接种 10% 填料,采用 1 个调节池+4 个平行 ANITAMox 反应器,期间经过长期维修翻新后,在 90 天内达到了 940 kg-N/d 的设计负荷水平。2017 年,美国科罗拉多州 Denver 的再生水厂是目前 ANITA Mox 规模最大的工程案例(设计负荷 4 000 kg-N/d,设计流量 3 400 m³/d,设计氨氮水平 1 200 mg-N/L),该工程在接种比 5% 的情况下,在 13 周完成了启动。在没有投加额外碱度的情况下,实现了 70% 左右的氨氮去除率。2021 年位于澳大利亚的 Luggage Point 再生水厂,实现了设计流量 1 000 m³/d 的 MBBR 厌氧氨氧化工艺^[54]。

陕西省西安市第四污水处理厂提标改造后,采用 A²/O+MBBR 工艺,在缺氧区投加填料,采用同时搅拌和曝气实现流化,并将 HRT 延长了 80% (为 3.6 h),出水水质提升为一级 A 标准。通过长期研究发现 Anammox 工艺在全厂脱氮比例中达到约 15.9%^[55]。该污水处理厂全年水温约为 10~25℃,在并非 AAOB 的最适温度范围内实现了部分厌氧氨氧化工艺的启动和运行,可能是由于 MBBR 形式对 AAOB 的良好富集截留作用,也有利于厌氧氨氧化工艺在更多污水厂中的试验推广。

另外,周家中等^[45]通过填充 44% 的 SPR-III 填料,动态流接种污泥,经过 70 d 成功启动了基于 MBBR 的 CANON 工艺处理消化液的中试(有效体积为 8.55 m³),运行 200 d 的总氮平均去除率为 85%,具有良好的 Anammox 性能,且填料生物膜上 AAOB 丰度达 14%。王刚^[56]利用少量厌氧氨氧化污泥和硝化污泥在 MBBR 反应器中混合来进行 Anammox 反应,设计了亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化(SNAD)为核心技术的低能耗旁侧污水处理工艺,启动了国内第一个基于污泥消化液处理的 SNAD 工程,日处理规模为 500 m³,进水的氨

氮均为 1 550 mg/L,结果显示工程脱氮效果较好,总氮去除率达到 70%,且 SNAD-MBBR 工艺明显的减少了启动的时间,仅为 240 d。山东某制药企业的排放废水达到 950 mg/L 氨氮浓度,水质具有水量大、高氨氮低 C/N 比的特点,每天都需要投加大量有机碳源,运行费用较高。在加入 Anammox 工艺的提标改造后,在原池中构建了纯膜 MBBR 的 CANON 工艺^[57],大幅降低了氮负荷,在节省了运行成本的同时也达到了节能减排的效果。

MBBR 形式的 Anammox 工艺,应用规模从 10 L、200 L,到 6、12、50 m³,2021 年实现污水日处理量为 1 000 m³。随着研究人员不断深入的研究探索,突破实验室阶段的中试、现场深度处理也开始逐渐发展壮大,这些不同层面的实践正逐步推动主流厌氧氨氧化技术向前发展。

4 结论与展望

随着我国“碳中和、碳达峰”目标的提出和实现路径的实施,对于污水处理行业来说降低处理过程中的能耗物耗是行业升级、实施碳减排的必然要求。在此背景下,具有节能降耗、绿色低碳、深度脱氮等优势 Anammox 工艺受到了广泛关注与研究,未来在污水生物脱氮领域将会有广阔的发展和前景。

MBBR 形式的厌氧氨氧化工艺,采用投加填料载体使 AAOB 附着来保持较高的生物量,通过维持较低的 DO 并控制生物膜厚度来抑制 NOB 的生长竞争。目前,在 MBBR 厌氧氨氧化工艺实际应用中,依然存在 AAOB 倍增时间长、亚硝氨供给不足、运行易受波动等问题需要解决。如何高效富集 AAOB、快速启动反应器,如何调控进水基质比,如何在低水温条件启动并运行工艺,实现 MBBR 形式 Anammox 工艺在污水生物脱氮处理领域中更广泛的工程应用化以及技术推广,需要继续开展以下几方面的研究:

(1)在探讨 MBBR 填料生物膜中微生物群落结构及丰度的基础上,对 AAOB 的生理代谢反应机理有待继续阐明,需要在微观层面不断深入研究。

(2)需要继续开发在中低水温条件下,不同种类污水中 MBBR 厌氧氨氧化工艺快速启动与稳定运行的新方法技术,并总结其工艺控制特征与规律。

(3) 实验室的研究可以证明 MBBR 厌氧氨氧化工艺适用于处理各类废水,但在实际工程应用中,面对污水复杂的组成成分,为实现 MBBR 厌氧氨氧化工艺的的稳定运行仍需要不断解决各种技术难题。

(4) 要实现 MBBR 厌氧氨氧化工艺的的稳定运行,一定要依靠精准的在线传感器进行实时检测运行的各项指标变化并实现系统智能化控制调节。

参考文献

- [1] Samik Bagchi, Rima Biswas, Tapas Nandy. Autotrophic ammonia removal processes: Ecology to technology [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42 (13): 1353-1418.
- [2] Oshiki M, Satoh H, Okabe S. Ecology and physiology of anaerobic ammonium oxidizing bacteria [J]. *Environmental Microbiology*, 2016, 18 (9): 2784-2796.
- [3] Guojun Xie, Chen Cai, Shihu Hu, et al. Complete nitrogen removal from synthetic anaerobic sludge digestion liquor through integrating anammox and denitrifying anaerobic methane oxidation in a membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (2): 819-827.
- [4] Gu J, Yang Q, Liu Y. Mainstream anammox in a novel A-2B process for energy-efficient municipal wastewater treatment with minimized sludge production [J]. *Water Research*, 2018, 138: 1-6.
- [5] B Kartal, J G Kuenen, M C M van Loosdrecht. Sewage treatment with anammox [J]. *Science*, 2010, 328 (5979): 702-703.
- [6] Lackner S, Gilbert E M, Vlaeminck S E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences: An application survey [J]. *Water Research*, 2014, 55: 292-303.
- [7] Laurenzi M, Falas P, Robin O, et al. Mainstream partial nitrification and anammox: Long-term process stability and effluent quality at low temperatures [J]. *Water Research*, 2016, 101: 628-639.
- [8] Corbalán-Robles L, Picioreanu C, Van Loosdrecht M C M, et al. Analysing the effects of the aeration pattern and residual ammonium concentration in a partial nitrification-anammox process [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37 (6): 694-702.
- [9] Vlaeminck S E, Terada A, Smets B F, et al. Aggregate size and architecture determine microbial activity balance for one-stage partial nitrification and anammox [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76 (3): 900-909.
- [10] Ibrahim M, Yusof N, Yusoff M Z, et al. Enrichment of anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria for short start-up of the anammox process: A review [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57 (30): 13958-13978.
- [11] Barwal A, Chaudhary R. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2014, 13 (3): 285-299.
- [12] Kaiqi Chen, Liang Zhang, Shihao Sun, et al. In situ enrichment of anammox bacteria in anoxic biofilms are possible due to the stable and long-term accumulation of nitrite during denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 1-7.
- [13] 吕恺, 彭党聪, 姚雪薇, 等. 常温 MBBR 处理低浓度含氮废水的快速启动及运行状况 [J]. *环境工程学报*, 2020, 14 (10): 2728-2735.
- [14] LYU Kai, PENG Dangcong, YAO Xuewei, et al. Rapid start-up and running of MBBR treating low nitrogen concentration wastewater at room temperature [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14 (10): 2728-2735.
- [15] 李慧博, 王银爽, 丁娟, 等. ANITA Mox 自养脱氮 MBBR 反应器的启动及运行 [J]. *中国给水排水*, 2014, 30 (5): 1-5.
- [16] LI Huibo, WANG Yinshuang, DING Juan, et al. Start-up and operation of ANITA Mox deammonification MBBR [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30 (5): 1-5.
- [17] Ødegaard H. New applications for MBBR and IFAS systems [M]. Cham: Springer International Publishing, 2017: 499-507.
- [18] 吴迪. MBBR 在国内的工程应用与发展前景 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34 (16): 22-31.
- [19] WU Di. Application and development prospect of MBBR in China [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34 (16): 22-31.
- [20] 施宇震, 刘月, 施永生, 等. 移动床生物膜反应器 (MBBR) 工艺的填料填充率中试研究 [J]. *中国水运*, 2019, 19 (6): 211-212.
- [21] SHI Yuzhen, LIU Yue, SHI Yongsheng, et al. Pilot study on filler rate of mobile bedbiofilm reactor (MBBR) process [J]. *China Water Transport*, 2019, 19 (6): 211-212.
- [22] Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature [J]. *Journal of Basic Microbiology*, 1977, 17 (6): 491-493.
- [23] Mulder A, Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, 16 (3): 177-183.
- [24] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of 15N studies in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1997, 143 (7): 2415-2421.
- [25] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65 (7): 3248-3250.
- [26] Kartal B, Maalcke W J, de Almeida N M, et al. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Nature*, 2011, 479: 127-130.
- [27] Grzegorz Cema. Comparative study on different anammox systems [D]. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2009: 21-24.

- [24] Chamchoi N, Nitisoravut S, Schmidt J E. Inactivation of anammox communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (anammox) and denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (9): 3331-3336.
- [25] 唐崇俭, 郑平, 陈建伟, 等. 基于基质浓度的厌氧氨氧化工艺运行策略 [J]. *化工学报*, 2009, 60 (3): 718-725. TANG Chongjian, ZHENG Ping, CHEN Jianwei, et al. Performance of anammox process with different operation strategies based on substrate concentration [J]. *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*, 2009, 60 (3): 718-725.
- [26] Li Guangbin, Carvajal-Arroyo J M, Sierra-Alvarez R, et al. Mechanisms and control of NO_2^- inhibition of anaerobic ammonium oxidation (anammox) [J]. *Water Environment Research*, 2017, 89 (4): 330-336.
- [27] Bettazzi E, Caffaz S, Vannini C, et al. Nitrite inhibition and intermediates effects on anammox bacteria: A batch-scale experimental study [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45 (4): 573-580.
- [28] 姚雪薇, 邵贤明, 王康舟, 等. 不同基质条件下厌氧氨氧化 SMBBR 启动特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2021, 41 (10): 4049-4055. YAO Xuewei, SHAO Xianming, WANG Kangzhou, et al. Anammox SMBBR fast start-up with different substrates [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41 (10): 4049-4055.
- [29] Persson F, Suarez C, Hermansson M, et al. Community structure of partial nitrification-anammox biofilms at decreasing substrate concentrations and low temperature [J]. *Microbial Biotechnology*, 2017, 10 (4): 761-772.
- [30] Zhang Wenjie, Wang Dunqiu, Jin Yue. Effects of inorganic carbon on the nitrous oxide emissions and microbial diversity of an anaerobic ammonia oxidation reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 124-130.
- [31] 丁敏, 黄勇, 袁怡. HCO_3^- 浓度对厌氧氨氧化反应的影响 [J]. *工业水处理*, 2015, 35 (10): 35-38. DING Min, HUANG Yong, YUAN Yi. Effects of HCO_3^- concentration on anammox reaction [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35 (10): 35-38.
- [32] Zhu Weiqiang, Zhang Peiyu, Dong Huiyu, et al. Effect of carbon source on nitrogen removal in anaerobic ammonium oxidation (anammox) process [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2017, 123 (4): 497-504.
- [33] 朱泽沅, 于德爽, 李津. C/N 比对 ANAMMOX 与反硝化协同脱氮性能影响及其动力 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10 (6): 2813-2818. ZHU Zeyuan, YU Deshuang, LI Jin. Influence of C/N on nitrogen removal performance and kinetics characteristics of Anammox/denitrification synergistic interaction [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10 (6): 2813-2818.
- [34] Lackner S, Horn H. Comparing the performance and operation stability of an SBR and MBBR for single-stage nitrification-anammox treating wastewater with high organic load [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34 (10): 1319-1328.
- [35] 李刚强. 厌氧氨氧化影响因素及一体化研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2013: 19-24.
- [36] Strous M, Pelletier E, Mangenot S, et al. Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome [J]. *Nature*, 2006, 440 (7085): 790-794.
- [37] 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. CHEN Chongjun, FENG Yu, WANG Yaoqi, et al. Research progress in influence factor of anammox reaction [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25 (2): 346-352.
- [38] Mariusz T, Grzegorz C, Aleksandra Z B. Significance of pH control in anammox process performance at low temperature [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 439-444.
- [39] Tang C J, Zheng P, Wang C H, et al. Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate anammox UASB reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (6): 1762-1768.
- [40] Laurenzi M, Weissbrodt D G, Szivák I, et al. Activity and growth of anammox biomass on aerobically pre-treated municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2015, 80: 325-336.
- [41] Olsheimer D, la Cour Jansen J, Gustavsson DJI. Ex-situ manometric activity test for evaluation of mainstream anammox in Moving Bed Biofilm Reactors [J]. *Environmental Technology*, 2020, 22: 1-8.
- [42] Kouba V, Widiayuningrum P, Chovancova L, et al. Applicability of one-stage partial nitrification and anammox in MBBR for anaerobically pre-treated municipal wastewater [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2016, 43 (7): 1-11.
- [43] 李亚峰, 张文静, 马晨曦. pH 值和 DO 对厌氧氨氧化脱氮性能的影响 [J]. *沈阳建筑大学学报 (自然科学版)*, 2013, 29 (4): 715-720. LI Yafeng, ZHANG Wenjing, MA Chenxi. The impact of pH and DO on nitrogen removal of anammox [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2013, 29 (4): 715-720.
- [44] 陈宗炬, 徐杉杉, 李祥, 等. pH 对厌氧氨氧化反应脱氮效能的影响 [J]. *化工环保*, 2015, 35 (2): 121-126. CHEN Zongheng, XU Shanshan, LI Xiang, et al. Effect of pH on denitrification efficiency of anaerobic ammonia oxidation reaction [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015, 35 (2): 121-126.
- [45] 周家中, 吴迪, 韩文杰, 等. 基于 MBBR 的 CANON 工艺处理消化液中试启动 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39 (6): 2378-2386. ZHOU Jiazhong, WU Di, HAN Wenjie, et al. Pilot scale start-up of CANON disposal sludge-digestion wastewater treatment based on MBBR [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39 (6): 2378-2386.

- [46] 卢欣欣, 王怡, 黄瑞雪. MBBR 一体式耦合短程硝化-厌氧氨氧化处理污泥水 [J]. 环境工程学报, 2020, 14 (7): 1827-1833.
LU Xinxin, WANG Yi, HUANG Ruixue. Reject water treatment by MBBR coupled with integrated partial nitrification-anaerobic ammonium oxidation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14 (7): 1827-1833.
- [47] 吕恺, 邵贤明, 王康舟, 等. 一段式亚硝化厌氧氨氧化 SMBBR 处理中低浓度氨氮废水 [J]. 环境科学, 2021, 42 (7): 3385-3391.
LYU Kai, SHAO Xianming, WANG Kangzhou, et al. Treatment of medium ammonium wastewater by single-stage partial nitrification-anaerobic ammonia oxidation SMBBR [J]. Environmental Science, 2021, 42 (7): 3385-3391.
- [48] MIAO L, WANG S, CAO T, et al. Advanced nitrogen removal from landfill leachate via anammox system based on sequencing biofilm batch reactor (SBBR): Effective protection of biofilm [J]. Bioresource Technology, 2016, 220: 8-16.
- [49] 王钧, 于德爽, 王晓霞, 等. 两种悬浮填料在 ASBBR 厌氧氨氧化系统中的性能比较与微生物解析 [J]. 环境科学学报, 2020, 40 (7): 2438-2448.
WANG Jun, YU Deshuang, WANG Xiaoxia, et al. Performance and microbial analysis of anammox system with different type of suspended carriers in ASSBR [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40 (7): 2438-2448.
- [50] 赵少康. 不同类型反应器中厌氧氨氧化启动及运行比较研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013: 40-41.
- [51] 杨岚, 彭永臻, 李健伟, 等. 缺氧 MBBR 耦合部分厌氧氨氧化强化城市生活污水深度脱氮 [J]. 环境科学, 2019, 40 (8): 3668-3674.
YANG Lan, PENG Yongzhen, LI Jianwei, et al. Advanced denitrification of municipal wastewater achieved via partial anammox in anoxic MBBR [J]. Environmental Science, 2019, 40 (8): 3668-3674.
- [52] 蔡琳娜. 不同填料上厌氧氨氧化功能生物膜构建机制解析 [D]. 北京: 北京交通大学, 2021: 44-64.
- [53] 周梦雨, 彭党聪, 韩芸, 等. 间歇曝气对部分硝化-厌氧氨氧化处理氨氮废水的影响 [J]. 中国环境科学, 2022, 42 (3): 1120-1127.
ZHOU Mengyu, PENG Dangcong, HAN Yun, et al. Partial nitrification-anaerobic ammonia oxidation for the treatment of moderately concentrated ammonia-nitrogen wastewater: Effect of intermittent aeration on nitrogen removal performance [J]. China Environmental Science, 2022, 42 (3): 1120-1127.
- [54] Lemaire R, Christensson M. Lessons learned from 10 years of ANITA Mox for sidestream treatment [J]. Processes, 2021, 9 (5): 863.
- [55] Li Jianwei, Peng Yongzhen, Zhang Liang, et al. Quantify the contribution of anammox for enhanced nitrogen removal through metagenomic analysis and mass balance in an anoxic moving bed biofilm reactor [J]. Water Research, 2019, 160 (5): 178-187.
- [56] 王刚. 基于同时亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化 (SNAD) 技术的污泥消化液脱氮工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017: 88-102.
- [57] 周家中, 吴迪, 郑临奥. 纯膜 MBBR 工艺在国内外的工程应用 [J]. 中国给水排水, 2020, 36 (22): 37-47.
ZHOU Jiazhong, WU Di, ZHENG Linao. Engineering application of pure MBBR process at home and abroad [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36 (22): 37-47.