孙志华,陈翠忠,蓝明菊,等.厌氧氨氧化动力学特性解析[J].环境科学与技术,2024,47(S1):28-37. Sun Zhihua, Chen Cuizhong, Lan Mingju, et al. The analysis of kinetics characteristics of anammox:a review[J]. Environmental Science & Technology,2024,47(S1):28-37.

厌氧氨氧化动力学特性解析

孙志华, 陈翠忠*, 蓝明菊, 王健康
(石河子大学水利建筑工程学院,新疆 石河子 832000)

摘 要:厌氧氨氧化是处理污水中氨氮和亚硝酸盐氮的最有效技术之一,但在实际应用中低生长速率和对环境因素的敏感性使得厌氧氨氧化过程多变且不稳定。而动力学模型的研究可以为更好地理解和使用脱氮技术提供有价值的工具,该文对厌氧氨氧化抑制、恢复和过程动力学模型进行了综述,阐明修正的Boltzmann模型广泛应用于厌氧氨氧化抑制后恢复性能的描述,并深入探讨不同反应器的动力学过程,认为修正的Stover-Kincannon和Grau二阶模型是最适合不同厌氧氨氧化反应器过程动力学模型,研究结果对厌氧氨氧化工艺环境因素的调控和反应器的优化设计具有一定的指导意义。

关键词:厌氧氨氧化; 抑制动力学; 恢复动力学; 过程动力学
中图分类号:X703 **文献标志码**:A **doi**:10.19672/j.cnki.1003-6504.0207.23.338 **文章编号**:1003-6504(2024)S1-0028-10

The Analysis of Kinetics Characteristics of Anammox:a Review

SUN Zhihua, CHEN Cuizhong*, LAN Mingju, WANG Jiankang
(College of Water Conservancy and Architectural Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

Abstract: Anaerobic ammonia oxidation (anammox) is one of the most efficient techniques to dispose of sewage ammonia nitrogen and nitrite nitrogen within a reactor. However, in wastewater treatment, anammox bacteria are low growth rate and sensitivity to environmental factors that make the reaction conditions are variable and unstable. In this way, the study of the kinetics and modeling can be a valuable tool to better understand and use deammonification technology more efficiently. In this paper, the inhibition, recovery and process kinetics models of anammox were reviewed, and the modified Boltzmann model was widely used to describe the recovery performance of anammox after inhibition, and the kinetic processes of different anammox reactors was deeply discussed, it was considered that the Grau second-order model and modified Stover-Kincannon model were the most appropriate and shareable reactor-kinetic models for different anammox configurations. This review plays an important role in environmental factors regulation and the optimization design of anammox reactor.

Key words: anammox; inhibition kinetics; recovery kinetics; process kinetics

厌氧氨氧化(anammox)细菌利用铵作为电子供体、亚硝酸盐作为电子受体产生氮气和硝酸盐[1]。与传统生物技术相比,厌氧氨氧化脱氮被认为是一种应用前景非常好的生物脱氮技术,其反应过程中无须有机物和氧气的消耗[2],而在传统的废水生物脱氮技术处理过程中需要满足一定的碳氮比才能通过反硝化细菌将硝酸盐还原为氮气[3]。尽管人们对厌氧氨氧化菌的应用越来越感兴趣,但仍存在许多困难,如生长速率低和对环境因素的敏感性[4]。为了更好地使厌氧氨氧化脱氮过程可在不同的环境下进行,并通过不断优化操作条件达到提高脱氮效率的目的[5],动力学模型研究可作为提升厌氧氨氧化脱氮性能的有力工具。

在生物污水处理过程中动力学模型被证明是估计和预测不同生化反应过程性能和操作的一种传统方法,运用动力学模型方法以极小成本和最低风险系数辅助指导工艺优化,较为全面地描述复杂系统内各组分间的相互关系,快速辨识出关键运行参数,量化系统运行总效能的变化趋势,从作用机制上探讨工艺技术的可行性,并有效衔接实验室研究与应用规模性能分析[6,7]。

因此对于低能耗的厌氧氨氧化反应,基于定量厌氧氨氧化动力学可洞察微生物生长情况和反应器潜在的操作策略等。然而,多数常用的数学模型不能很好地适应厌氧氨氧化动力学数据,因此能够更好地理

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com
收稿日期:2023-11-02;修回2024-01-17
基金项目:兵团区域创新引导计划(2022BB007);国家自然科学基金青年科学基金项目(42107414)
作者简介:孙志华(1982-),男,副教授,博士,研究方向为水污染控制,(电子信箱)29950248@qq.com;*通讯作者,(电子信箱)chencz@shzu.edu.cn。

解厌氧氨氧化动力学数据并能有效地为厌氧氨氧化脱氮技术提供有价值的数学模型工具尤为重要。因此，本文从厌氧氨氧化动力学的角度出发，综述厌氧氨氧化抑制动力学、恢复动力学和不同反应器的过程动力学，并探讨不同反应器厌氧氨氧化过程动力学的联系及差异性，揭示厌氧氨氧化反应过程中的动力学特征，从而为能够评估、控制和减轻厌氧氨氧化过程抑制和厌氧氨氧化过程优化提供一定的理论支撑。

1　厌氧氨氧化动力学模型

动力学模型被广泛用来描述和模拟生物过程性能，在生物过程的分析与控制，以及对影响生物过程的环境因素的调控和反应器的优化设计等方面具有重要的指导意义[8,9]。采用不同的动力学模型分析微生物培养生长情况与反应器系统运行情况，针对微生物批量实验，可利用Monod模型、Haldane模型、Luong模型、Han-levenspiel模型[5,10]和Edwards模型等进行拟合表征，对反应器动力学可采用First-order模型、Grau二阶模型和修正的Stover-Kincannon模型进行描述。

1.1　基质抑制动力学模型

厌氧氨氧化基质抑制动力学模型主要有Haldane模型[11-14]、Edwards模型[14,15]、Aiba模型[13,14,16]、Luong模型[17,18]。进水基质浓度过高，会抑制微生物的生长和代谢，Haldane模型和Aiba模型是描述基质抑制动力学常用的模型[19-21]，依据动力学模型所拟合出的动力学参数，通过调节进水底物配比以实现系统快速启动及优化运行[22,23]。其中Aiba模型起初被用于描述乙醇发酵的产物抑制，Luong模型用于描述基质丁醇抑制酵母生长的过程，其可以给出微生物停止生长时基质的抑制浓度，而Haldane模型、Edwards模型和Aiba模型均不能预测出基质完全抑制微生物生长的浓度。基质抑制动力学模型表达式如下：

（1）Haldane模型：

$$r=\frac{r_{\max}S}{K_S+S+S^2/K_{IH}} \tag{1}$$

（2）Aiba模型：

$$r=\frac{r_{\max}S}{K_S+S}\exp\left(-\frac{S}{K_{IA}}\right) \tag{2}$$

（3）Edwards模型：

$$r=r_{\max}\left(\exp\left(-\frac{S}{K_{IE}}\right)-\exp\left(-\frac{S}{K_S}\right)\right) \tag{3}$$

（4）Luong模型：

$$r=\frac{r_{\max}S}{K_S+S}\left(1-\frac{S}{S_m}\right)^n \tag{4}$$

式中，r为基质转化速率，kg/(m³·d)(以N为计，下同)；r_{max}为最大基质去除速率，kg/(m³·d)；S为出水基质浓度，mg/L；S_m为净生长停止时的出水基质浓度，mg/L；K_S为饱和常数；K_{IH}为Haldane动力学常数，mg/L；K_{IA}为Aiba动力学常数，mg/L；K_{IE}为Edwards动力学常数，mg/L；n为动力学常数。

Jin等[21]以城市活性污泥为接种物，采用不同基质配比的上流式生物滤池，研究采用Haldane模型、Aiba模型、Edwards模型和Luong模型模拟厌氧氨氧化过程中亚硝酸盐抑制过程，R^2分别为0.953、0.955、0.951和0.955。从R^2值来看，以上4种模型均能有效描述在上流式生物滤池中亚硝酸盐抑制厌氧氨氧化的过程，然而Luong模型中，微生物净增殖停止所需的底物浓度超过1.90×10^8 mg/L(以N为计，下同)，这在实际操作中较难实现，因此作者认为Luong模型不适用于亚硝酸盐对厌氧氨氧化的抑制作用。于德爽等[24]采用厌氧序批式反应器(ASBR)，在全海水条件下，通过固定进水NH_4^+-N(110 mg/L)，研究NO_2^--N对厌氧氨氧化抑制动力学，使用Haldane模型、Aiba模型、Edwards模型和Luong模型对出水NO_2^--N浓度和基质转化速率作抑制动力学模型拟合(图1)，R^2分别为0.842 14、0.893 09、0.884 6和0.978 01，即Luong模型可较好地反映NO_2^--N对厌氧氨氧化的抑制动力学行为[17]，Haldane模型拟合效果较差，Edwards模型和Aiba模型拟合效果相对于Luong模型仍然较差。然而在出水NO_2^--N浓度较低时(低于193.11 mg/L)，Haldane模型、Edwards模型、Aiba模型及Luong模型动力均表现出较好的拟合效果，R^2分别是0.973、0.971 79、0.968 63和0.952 95，Jin等[15]认为Haldane模型、Aiba模型和Edwards模型属于基质抑制作用下微生物无限生长型的模型，则不能很好的表现高浓度的亚硝态氮对厌氧氨氧化抑制动力学，而Luong模型得出的动力学参数更加具有指导海水条件下厌氧氨氧化反应器的运行意义。而关于Haldane模型描述NO_2^--N对厌氧氨氧化基质抑制行为的文献报道较多[25,26]，包含高浓度亚硝态氮对厌氧氨氧化抑制动力学，例如Chen等[20]研究表明Haldane模型动力学适合表征基质总氮浓度超过1 000 mg/L时的厌氧氨氧化反应特性；有学者采用ASBR厌氧氨氧化反应器，以Haldane模型和Aiba模型建立了出水FA浓度与总氮去除负荷及出水NO_2^--N除负荷之间的关系，研究认为Haldane模型能更好地描述ASBR反应器基质抑制动力学特性[22]。因此全海水条件下Haldane模型、Aiba模型及Edwards模型拟合效果较差，原因可能是Haldane模型、Aiba模型及Edwards模型不适合描述在海水盐度和NO_2^--N浓度的双重抑制作用下的厌氧氨氧反应过程。

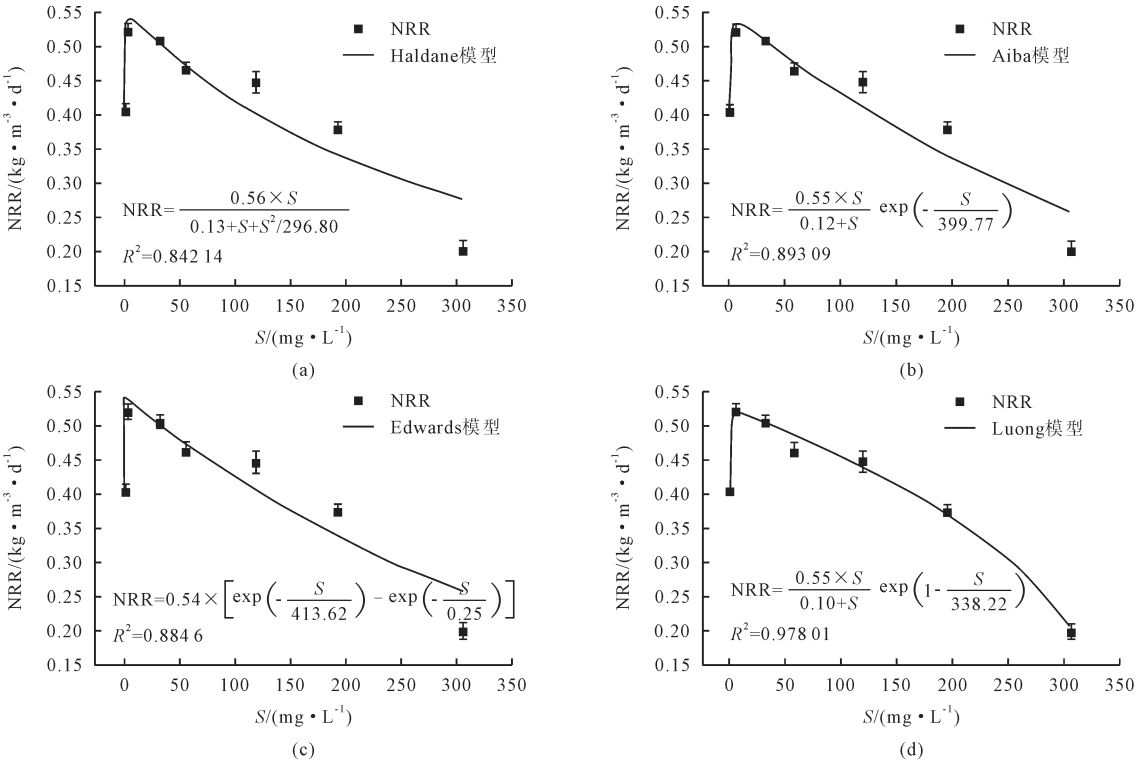


图1 出水NO_2^--N对脱氮效能的抑制动力学模型曲线[24]

De Prá等[27]在室温条件(25 ℃)下对全程自养脱氮系统的厌氧氨氧化和硝化过程采用Monod、Teissier[28]、Andrews[29]和Edwards模型进行动力学研究,研究发现Andrews模型能够较好地描述氨对仅含有AOB脱氨体系的抑制作用;对于含有AOB和厌氨氧化细菌的脱氨系统,增加底物浓度(直到1 060 mg NH_3-N/L)对氨消耗率没有限制,Monod模型是描述该过程的最佳模型;与此同时亚硝酸盐对厌氧氨氧化体系有较强的抑制作用,Edwards模型表现出最佳的体系表征(图2)。图2显示了厌氨氧化系统以NH_3-N和NO_2^--N为底物的动力学分析,并分析了2种底物的akaike information criterion(AIC)氨(图2(a)和(c))和亚

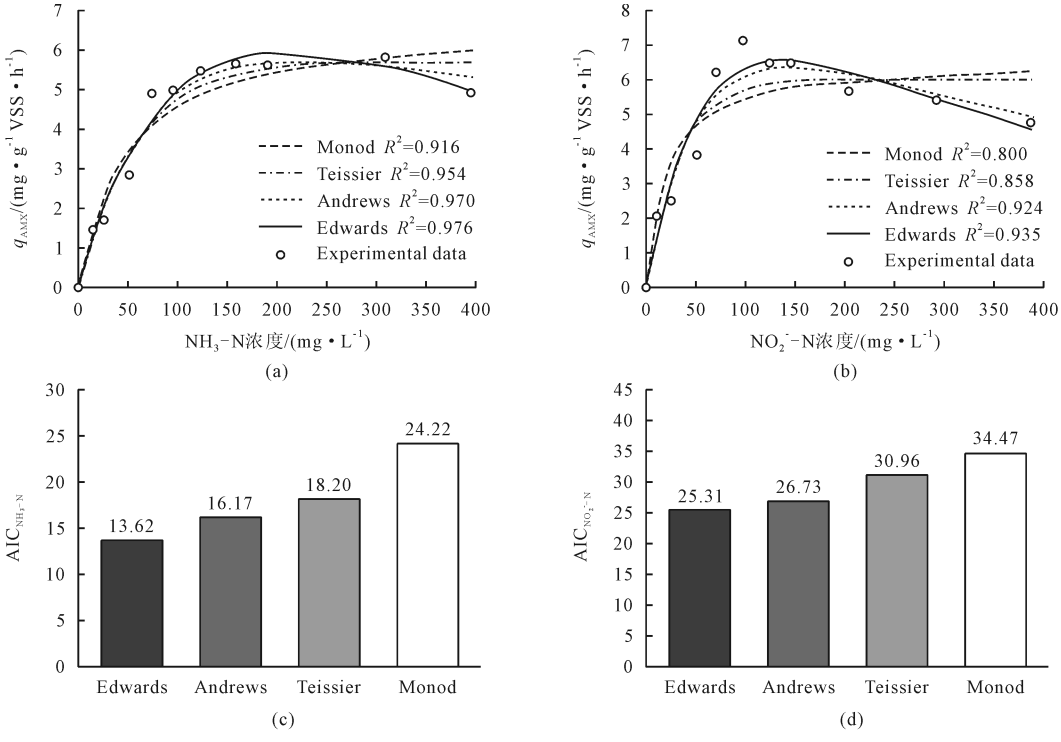


图2 NH_3-N和NO_2^--N对厌氧氨氧化抑制动力学模型曲线及赤池信息准则(AIC)分析[27]

硝酸盐（图2(b)和(d)），可得到Edwards动力学模型获得较低的AIC值和最高的R^2值，同时Andrews模型也表现为相对较好的拟合效果（图2），这是因为2种模型均考虑了抑制常数，能够表示当暴露于高底物浓度对生物生长的抑制作用。此外，Andrews模型与Haldane模型（式(1)）契合度较高，只是研究的试验条件有一定差异性，即Marina在研究中采用Haldane模型探究亚硝酸盐对厌氧氨氧化体系的抑制也是适用的。

此外有文献报道利用Han−Levenspiel模型与Tseng−Wayman模型用于厌氧氨氧化反应研究。正丙烷的混合物质的生长利用Han−Levenspiel模型[10]描述，Wang等[30]认为虽然Han−Levenspiel模型在anammox过程研究中少有报道，但仍可很好地描述拟合试验数据，通过对相关指标的模拟，活性动力学模型（the specific anammox activity (SAA) kinetic）表明，修正的Han−Levenspiel模型是模拟厌氧氨氧化过程活性最合适的动力学模型，该方法可提高脱氮效率，为工程应用项目中的厌氧氨氧化功能菌的富集提供依据；Tseng−Wayman模型[31]被用来定量地描述葡萄糖酸和葡萄糖对葡萄糖杆菌的抑制作用，有学者则利用其定量地模拟了NO_2^-−N对厌氧氨氧化脱氮性能的抑制作用[32]。

综上所述，单一底物（NH_3−N或NO_2^-−N）浓度抑制条件下采用Haldane模型、Aiba模型、Edwards模型和Luong模型可满足氧氨氧化反应体系底物抑制过程的动力学分析，而当在环境中可能存在其他抑制作用的物质，例如盐度[24]，通过抑制厌氧氨氧化微生物细胞的生长，这些抑制作用，或改变了细胞中酶的活性，或影响酶的合成，或使细胞中酶的聚集体发生解离等，最终可能会使得动力学分析过程变得较为复杂。

1.2　恢复动力学模型

修正的Logistic模型[14]、修正的Boltzmann模型[15]和修正的Gompertz模型[14]可适用于厌氧氨氧化反应恢复过程的描述。修正的Logistic模型和修正的Gompertz模型最先用于模拟底物降解、发酵产氢和产氢细菌的生长过程[13,14]，Wang等[33]则以修正的Logistic模型模拟以葡萄糖为基质的产氢过程。近年来修正的Logistic模型和修正的Gompertz模型被用来考察anammox受到苯酚、硫化物等抑制后氮去除性能的恢复过程[15]，修正的Boltzmann模型也广泛应用于研究anammox过程潜力及用来模拟anammox抑制后的恢复性能[16]。恢复动力学模型表达式如下：

（1）修正的Logistic模型：

$$H=\frac{H_{\max}}{1+\exp\left(4R_{\max}\left(\lambda-t\right)/H_{\max}+2\right)} \tag{5}$$

（2）修正的Boltzman模型：

$$H=H_{\max}+\frac{H_{\min}-H_{\max}}{1+\exp\left(t-t_c/t_d\right)} \tag{6}$$

（3）修正的Gompertz模型：

$$H=H_{\max}\exp\left[-\exp\left(\frac{R_{\max}}{H_{\max}}\left(\lambda-t\right)\right)+1\right] \tag{7}$$

式中，H为总氮去除率，%；$R_{\max}$为最大总氮去除速率，kg/(m³·d)；t为反应时间，h；t_c为0.5 NRE_{max}（最大总氮去除率）时的时间；t_d为时间常数；λ为反应延迟时间，h。

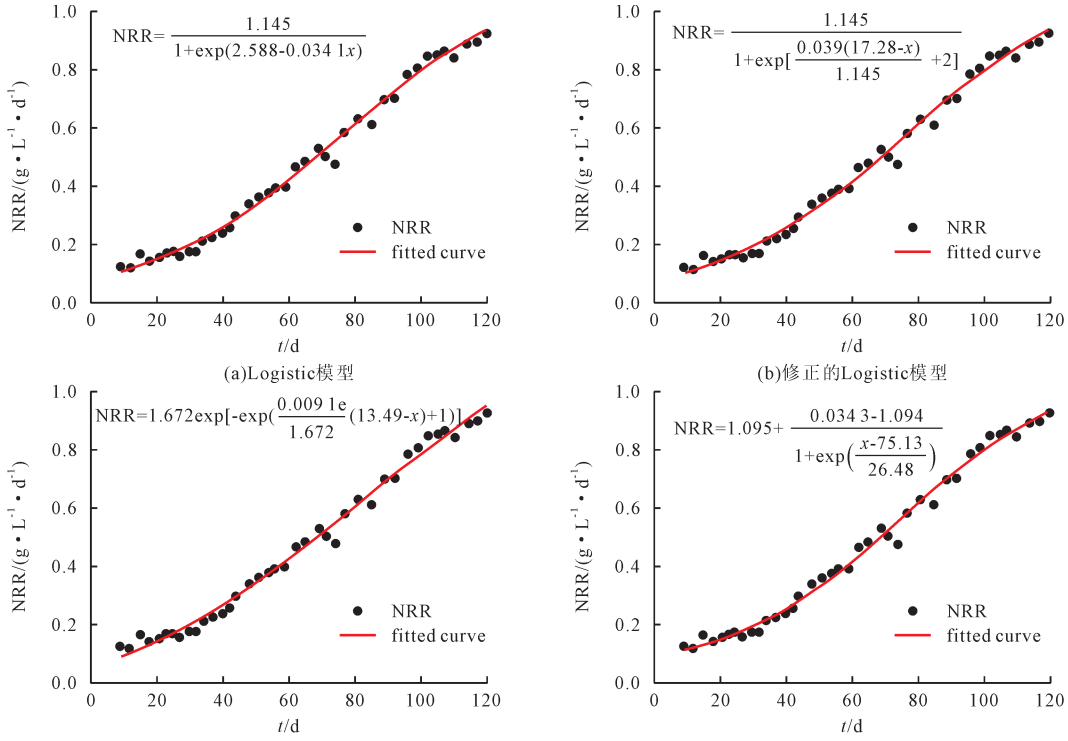
Li等[34]通过将实验室培养的硝化絮凝污泥和厌氧氨氧化颗粒污泥接种至UASB−厌氧氨氧化反应器，并在低底物浓度下启动反应器120 d，采用Logistic模型、修正的Logistic模型、修正的Gompertz模型和修正的Boltzmann模型描述总脱氮负荷的实验数据，R^2分别为0.992 3、0.992 3、0.990 7和0.992 4（图3），在低底物浓度下4种模型均能很好地模拟厌氧氨氧化的总氮去除过程。Jin等[15]采用Boltzmann模型、修正的Gompertz模型和修正的Logistic模型评价厌氧氨氧化反应在苯酚和硫化物抑制下的恢复性能，发现修正的Boltzmann模型（R^2为0.933 5）适用于预测苯酚抑制反应器的恢复性能，而修正的Logistic模型（R^2为0.923 9）有效地模拟了硫化物抑制反应器恢复性能；采用修正的Boltzmann模型（R^2为0.961 7~0.995 4）描述Cu(Ⅱ)对厌氧氨氧化性能和污泥特性短期抑制作用下的恢复性能中也得到了较好的反映[35]；与此同时，土霉素胁迫下厌氧氨氧化系统中颗粒污泥脱氮性能研究中发现Boltzmann模型（R^2为0.964 5）也适合描述厌氧氨氧化过程在土霉素抑制后的再恢复特性[16]。

综上所述，采用Logistic模型、修正的Logistic模型、修正的Gompertz模型和修正的Boltzmann模型均不仅能很好地描述低浓度启动运行下的厌氧氨氧化反应体系的脱氮过程，而且能够作为厌氧氨氧化反应在苯酚、硫化物、铜和土霉素等抑制下恢复过程的预测模型，其中修正的Boltzmann模型在描述厌氧氨氧化抑制后的恢复性能中得到了较好的反映。

1.3　过程动力学模型

1.3.1　过程动力学方法

目前厌氧氨氧化过程动力学主要利用一级底物去除模型、Grau二级底物去除模型、修正的Stover−Kincannon模型和Monod方程等底物去除模型对厌氧氨氧化过程动力学进行研究[36]。不同的动力学模型的适用范围根据生物反应系统具体的运行环境而不同，例如Monod模型和一级底物去除模型在描述稳定



(a)Logistic模型 (b)修正的Logistic模型 (c)修正的Gompertz模型 (d)修正的Boltzmann模型

图3 UASB-厌氧氨氧化脱氮的生长动力学模型[34]

运行的厌氧氨氧化系统时获得的拟合效果并不好，但是在描述厌氧氨氧化菌的单底物驯化培养的初期和中期时，得到了较好的反映。对于Grau二级底物去除模型和修正的Stover−Kincannon模型，一般用来反映厌氧氨氧化反应系统的整体运行工况，修正的Stover−Kincannon模型参数比Grau二级底物去除模型参数一般要高，但是Grau二阶模型更加适用于厌氧氨氧化反应器[37]。Ni等[12]采用UASB−anammox反应器考察氮气产生动力学，研究发现修正的Stover−Kincannon模型和Grau二阶模型比一级底物去除模型能更好地描述氧氨氧化反应器脱氮过程，Monod模型在描述厌氧氨氧化反应器中表现为较差的拟合性，而在混合培养厌氧氨氧化菌过程中得到了较好的反映；Jin等[9]也认为针对反应器的运行情况，修正的Stover−Kincannon动力学模型有更高的拟合度；同时有学者也认为修正的Stover−Kincannon模型和Grau二阶模型比一级底物去除模型更适合描述anammox脱氮过程[38]。

（1）一级底物去除动力学模型。对于一级底物去除模型在生物反应器中的应用，得到了反应的变化率。厌氧氨氧化反应器中的底物去除采用一级动力学模型[9]，假设厌氧氨氧化反应器中存在一级动力学，则完全混合体系底物浓度变化率可表示为式(8)，在拟稳态状态下，底物去除速率ds/dt可以忽略不计，因此可以得到式(9)。

$$-\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{QS_\mathrm{i}}{V}-\frac{QS_\mathrm{e}}{V}-k_1S_\mathrm{e} \tag{8}$$

$$\frac{S_\mathrm{i}-S_\mathrm{e}}{\mathrm{HRT}}=k_1S_\mathrm{e} \tag{9}$$

式中，S_i和S_e分别为流入和流出的总氮浓度，g/L；k_1为底物去除速率常数，是绘制$((S_\mathrm{i}-S_\mathrm{e})/\mathrm{HRT})\sim S_\mathrm{e}$直线的斜率值，$\mathrm{d}^{-1}$；HRT和$Q$分别为反应器水力停留时间，d和流量，L/d；$V$为反应器有效容积，L。

（2）Grau二级底物去除动力学模型。Grau模型是更广泛莫诺方程的一种特殊情况，为活性污泥去除多组分底物的动力学模型，该二级底物去除动力学方程与Tuček[39]提出的城市污水动力学方程符合性较好。其修正后的Grau二级模型的描述如式(10)所示[40]：

$$-\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=k_1\left(\frac{S_\mathrm{e}}{S_\mathrm{i}}\right)^2 \tag{10}$$

通过积分和线性化，式(10)可表示为式(11)：

$$\frac{S_\mathrm{i}\,\mathrm{HRT}}{S_\mathrm{i}-S_\mathrm{e}}=\mathrm{HRT}+\frac{S_\mathrm{i}}{k_2X} \tag{11}$$

如果考虑$S_\mathrm{i}/(k_2X)$为常数(a)，$(S_\mathrm{i}-S_\mathrm{e})/S_\mathrm{i}$代之以基质去除效率($E$)，$b$为Grau二阶模型常数，可以将式(11)表示为式(12)：

$$\frac{\mathrm{HRT}}{E}=a+b\mathrm{HRT} \tag{12}$$

（3）修正的Stover−Kincannon动力学模型。Stover−

Kincannon模型是一种应用最广泛的确定固定系统动力学常数的数学模型，最初应用该方程来预测旋转生物接触器附着生长生物量的发展[40]，后来该模型被进一步改进，并被广泛用于描述和预测生物反应器的性能，将该模型应用于连续运行的中温、嗜热上流式厌氧滤池[41]、模拟淀粉废水[42]、大豆废水处理厌氧滤池[8]、厌氧混合反应器[43]和厌氧迁移毯式反应器[44]。

原始模型[8,45]表示如下：

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{U_{\max}\left(\frac{QS_{\mathrm{i}}}{A}\right)}{K_{\mathrm{B}}+\left(\frac{QS_{\mathrm{i}}}{A}\right)} \tag{13}$$

式中，dS/dt为底物去除率，kg/(m^3·d)；$U_{\max}$为最大利用率常数，kg/(m^3·d)；K_{B}为饱和值常数，(kg/(m^3·d)；A为生物附着面积，其中反应器体积V(L)可用于颗粒状厌氧氨氧化体系。因此，如果反应器的体积(V)取代了表面积(A)，Stover−Kincannon模型可改写为式(14)：

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{U_{\max}\left(\frac{QS_{\mathrm{i}}}{V}\right)}{K_{\mathrm{B}}+\left(\frac{QS_{\mathrm{i}}}{V}\right)} \tag{14}$$

Stover−Kincannon模型将dS/dt作为稳定状态下底物去除速率的函数，$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{Q\times(S_{\mathrm{i}}-S_{\mathrm{e}})}{V}$，所以可以进一步表示为式(15)：

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)^{-1}=\frac{V}{Q\times(S_{\mathrm{i}}-S_{\mathrm{e}})}=\frac{K_{\mathrm{B}}}{U_{\max}}\times\frac{V}{QS_{\mathrm{i}}}+\frac{1}{U_{\max}} \tag{15}$$

绘制$\frac{V}{Q\times(S_{\mathrm{i}}-S_{\mathrm{e}})}\sim\frac{V}{QS_{\mathrm{i}}}$直线，则截距为$(U_{\max})^{-1}$，斜率为$K_{\mathrm{B}}/U_{\max}$。

式(15)可进一步写为式(16)：

$$\frac{1}{\mathrm{HRT}\,(S_{\mathrm{i}}-S_{\mathrm{e}})}=\frac{K_{\mathrm{B}}}{U_{\max}}\times\frac{S_{\mathrm{i}}}{\mathrm{HRT}}+\frac{1}{U_{\max}} \tag{16}$$

考虑HRT($S_{\mathrm{i}}-S_{\mathrm{e}}$)为常数1/$N$，$S_{\mathrm{i}}$/HRT为常数$L$，简化公式如式(17)所示：

$$N=\frac{K_{\mathrm{B}}}{U_{\max}}\times L+\frac{1}{U_{\max}} \tag{17}$$

(4)Monod模型。Monod模型被广泛应用[46]，根据氧浓度、氨浓度和碱度变化，开发了针对厌氧氨氧化的修正模型[47]：

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{U_{\max}S_{\mathrm{e}}}{K_{\mathrm{S}}+S_{\mathrm{e}}} \tag{18}$$

式中，K_{S}为半饱和浓度，g/L。

(5)用于厌氧氨氧化工艺的其他过程性模型。在应用过程中，基于连续性模型，厌氧氨氧化细菌通常与其他功能细菌协同降解废水，如基于连续性模型的短程硝化脱氮耦合厌氧氨氧化过程[48]。当通过城市污水厂活性污泥获得厌氧氨氧化过程时，可采用修正后活性污泥模型(activated sludge models，ASM)[49]模拟厌氧氨氧化过程，利用复杂的模型能较全面地分析好氧、缺氧和厌氧条件下含硝化、反硝化和厌氧氨氧化菌群及异养菌群的微生物群落系统脱氮除碳性能。

1.3.2　厌氧氨氧化过程在不同反应器的动力学过程分析

近年来，厌氧氨氧化脱氮越来越受到学者们的青睐，序批式反应器(SBR)被认为是应用最广泛的生物反应器，1/3的已发表论文都以SBR为主题，其次是上升流式厌氧污泥床(UASB)、膜生物反应器(MBR)、膨胀颗粒污泥床(EGSB)、连续搅拌槽反应器(CSTR)、序批式生物膜反应器(SBBR)和上升流厌氧固定床(UAFB)[30]。由于不同反应器的最佳运行条件不同，常见的生物反应器往往存在一定的缺陷。例如，UASB反应器经常遇到悬浮物去除效果不理想，导致悬浮物在反应器中大量积累；EGSB巨大能耗造成了昂贵的运行成本；此外生物膜反应器污泥龄长，存在污泥上浮现象。因此针对反应器运行过程中的问题，通过过程建模研究实现评估和控制生化反应过程性能，达到优化系统设计和扩大中试应用的目的，例如基于理论模型并结合反应器中厌氧氨氧化污泥浓度和活性，通过控制工艺参数，包括进水负荷和水力停留时间，以便最大限度地去除氮。迄今为止，学者们广泛认为过程控制是保证各种生物反应器良好性能的基本因素，而通过数学建模获得反应器动力学模型，可以为生物反应器过程控制提供一系列的参数和方法。众所周知，目前许多数学模型，如一级底物去除模型、Grau二级底物去除模型、Stovere−Kincannon模型和Monod模型在废水处理领域被广泛应用，同时也在厌氧氨氧化过程中得以充分利用。在近几年论文中研究反应器动力学模型的数量仅占论文总数的1/10，同时最常用的是Stover−Kincannon模型，其次是Monod模型和Grau二级底物去除模型模型[30]。

表1列出了不同anammox反应器不同运行工况下去除动力学模型的比较。在UASB、MAR、无纺布膜生物反应器(ANMR)和上流式滤池(UFF)中进行的anammox过程相比较，一级动力学模型结果表明，UASB的模型常数值K_1最高为11.64 d^{-1}，R^2为0.80，而UFF的K_1最低为0.44 d^{-1}，R^2为0.172，且一级动力学模型的R^2均在0.17~0.8之间，表明一级动力学模型数据拟合较差，在厌氧氨氧化反应器过程控制中适用性较差。

表1 不同厌氧氨氧化反应器基质去除动力学模型的比较

模型	反应器	接种物	HRT/d	氮负荷/(kg·m^{3}·d^{-1})	动力学参数/d^{-1}		R^2	参考文献
一级动力学	UFF	城市污泥	0.08~0.6	0.93~7.34	0.44		0.172	[50]
	ANMR	絮状厌氧氨氧化污泥	0.6~3.0	0.107~0.746	5.31		0.707	[51]
	UASB	城市污泥	0.2~3.2	0.15~2.80	11.6		0.804	[47]
	MAR	城市污泥	0.25~1.0	0.08~1.94	7.44		0.756	[52]
	UASB	厌氧氨氧化颗粒污泥	0.2~3.2	167~278	11.64		0.804	[53]
	UASB	城市污泥	1.5~12	191~411	0.458		0.43	[38]
					a	b		
Grau-二级动力学	UFF	城市污泥	0.93~7.34	0.08~0.6	1.4	0.964	0.985	[50]
	ANMR	厌氧氨氧化颗粒污泥	153~313	0.6~2.9	0.093 61	1.11	0.995 4	[54]
	UASB	厌氧氨氧化颗粒污泥	0.2~3.2	0.43~072	0.093 61	1.028 7	0.998 5	[12]
	UFPD	混合活性污泥	4~11.7	0.792~7.247	0.656 3	1.407	0.918 1	[12]
	UASB	厌氧消化污泥	0.93~7.34	1.5~12	0.091	1.20	0.97	[38]
	MAR	城市污泥	0.25~1.0	0.08~1.94	0.055 4	1.136	0.991	[37]
	UASB	城市污泥	0.78~3.68	1.24~15.96	0.355 6	1.704 9	0.952 5	[36]
					U_{max1}	K_B		
修正的Stover-Kincannon	UFF	城市污泥	0.93~7.34	0.08~0.6	12.4	12	0.979	[50]
	ANMR	絮状厌氧氨氧化污泥	153~313	0.6~2.9	8.98	7.89	0.998 6	[54]
	UASB	厌氧氨氧化颗粒污泥	0.2~3.2	0.43~072	12.1	11.4	0.999 0	[12]
	MAR	厌氧氨氧化污泥	0.08~1.94	0.25~1.0	6.41	7.37	0.993	[53]
	UASB	厌氧消化污泥	0.93~7.34	1.5~12	3.33	4.037	0.98	[38]
	MBR	厌氧氨氧化污泥	0.25~1.0	0.08~1.94	6.41	7.37	0.993	[37]
	UASB	城市污泥	0.78~3.68	1.24~15.96	25.4	14.4	0.947 3	[36]
					U_{max2}	K_S		
Monod	UASB	城市污泥	0.15~2.8	0.2~3.2	0.225	0.092	0.773	[40]
	ANMR	絮状厌氧氨氧化污泥	0.107~0.746	0.6~3.0	0.169	0.192	0.599	[51]
	UASB	厌氧氨氧化颗粒污泥	167~278	0.2~3.2	0.224 6	0.092 4	0.772 5	[12]
	MAR	厌氧氨氧化污泥	0.08~1.94	0.25~1.0	0.952	0.107	0.993	[52]
	EGSB	厌氧氨氧化颗粒污泥	0.76~22.87	0.06~0.33	0.632	0.208	0.986	[55]

注:UFPD:上流式填充床;a、b为常数,无单位;U_{max1},kg·m^{-3}·d^{-1};K_B,kg·m^{-3}·d^{-1};U_{max2},kg·VSS^{-1}·d^{-1};K_S,kg·m^{-3}。

而Grau二级基质去除动力学模型得到的数据R^2较高,为0.91~0.99之间,表现为较好的适用性,在ANMR与以厌氧氨氧化颗粒污泥为接种污泥的UASB中的R^2达到了0.995以上。同时,修正后的Stover-Kincannon模型在ANMR与MAR系统中也具有较高的拟合度,R^2为0.99以上。由于Stover-Kincannon模型简化了系统内的基质传质、水力动力学等反应器性能的关键因素参数,使其更适用于复杂厌氧过程的动力学分析[54],因此在UASB系统中采用修正的Stover-Kincannon模型R^2在0.947~0.999之间,与厌氧氨氧化反应过程契合度较高,且由于不同的操作条件,U_{max}值在3.33~25.4区间内,U_{max}值的差异可能是由于在不同的研究中采用了不同的反应器结构、不同的处理废水特性和不同阶段的微生物。由上可得修正的Stover-Kincannon模型和Grau二级模型在模拟厌氧氨氧化过程都是可行的,因为在U_{max}=K_B的情况下,Grau二级模型可以转化为修正的Stover-Kincannon模型[11]。因此,Grau二级模型和修正的Stover-Kincannon模型预测的出水总氮浓度与实测数据具有较高的相关性(图4)[12]。

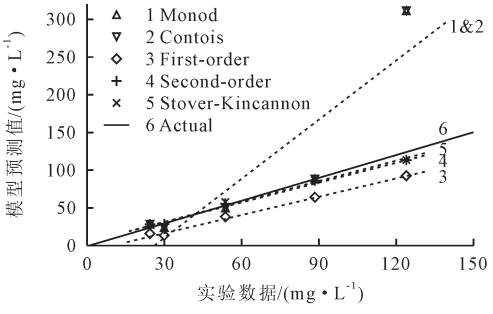


图4 模型预测值与实验数据的线性关系[12]

同时如表1所示,Monod模型MAR在EGSB反应器中有一定适用性,而在其他反应器中R^2均低于0.78,说明大多数情况下Monod模型和一级模型在厌氧氨氧化过程控制中被证明适用性较差[50,54]。

此外,由表1中的过程动力学模型还表明,底物浓度和颗粒尺寸应作为主要工艺参数加以控制,采用相同的UASB反应器,对于一级基质去除动力学模型与Monod模型,采用不同的接种污泥和运行条件R^2值有明显差异;对于Grau二级基质去除动力学模型与修正的Stover-Kincannon动力学模型中,采用不同的接种污泥和运行条件R^2值也存在一定差异但波动不大,同时也印证Grau二级模型和修正的Stover-Kincannon

模型能够为厌氧氨氧化反应的过程控制参数提供预测，也表明厌氧氨氧化脱氮在实际应用过程中需要依据具体的运行环境条件选择合适的动力学模型，并能进一步地优化修正相关参数，使之更符合实际生产运行需要。

2　结论与展望

本文综述了厌氧氨氧化基质抑制动力学模型、恢复动力学模型和过程动力学模型，并深入讨论与分析厌氧氨氧化过程在不同反应器的动力学过程。通过分析Haldane模型、Aiba模型、Edwards模型和Luong模型在厌氧氨氧化抑制过程的应用，表明当环境中可能存在其他抑制作用的物质时，导致厌氧氨氧化微生物细胞的生长受到抑制，则使得动力学模型解析过程变得更为复杂；基于厌氧氨氧化恢复动力学模型的分析，阐明修正的Boltzmann模型广泛应用于厌氧氨氧化抑制后恢复性能的描述；并深入探讨不同反应器的动力学过程，认为修正的Stover−Kincannon和Grau二级模型最适合分析不同反应器的厌氧氨氧化过程动力学。为厌氧氨氧化系统工艺设计、启动、动力学预测、过程控制和优化提供了理论参考。

然而，厌氧氨氧化动力学模型仍然存在一些问题，主要是目前大部分动力学模型为环境变化对细胞组成的影响可被忽略的非结构模型，不能很好地描述细胞的代谢和调节，未对可能影响细胞生长的变量提供任何见解；其次是有限变量并能够适合于实际工程应用的简化模型还有待进一步开发。因此，在研究厌氧氨氧化反应动力学时，需要对现有的动力学模型进一步修正，通过深入研究开展更多的分析方法和技术以提高对厌氧氨氧化反应机理和微生物群落动态的认知，从而得到能够广泛指导厌氧氨氧化研究和生产的动力学模型。

[参考文献]

[1] 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 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 50(5): 589−596.

[2] Vlaeminck S E, De Clippeleir H, Verstraete W. Microbial resource management of one−stage partial nitritation/anammox[J]. Microbial Biotechnology, 2012,5(3):433−448.

[3] Kartal B, Kuenen J G, van Loosdrecht M C M. Sewage treatment with anammox[J]. Science, 2010,328(5979):702−703.

[4] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999,65(7):3248−3250.

[5] Niu Q G, He S L, Zhang Y L, et al. Bio−kinetics evaluation and batch modeling of the anammox mixed culture in UASB and EGSB reactors：batch performance comparison and kinetic model assessment[J]. RSC Advances, 2016,6(5): 3487−3500.

[6] Salem S, Berends D, Heijnen J J, et al. Model−based evaluation of a new upgrading concept for N−removal[J]. Water Science and Technology, 2002,45(6):169−176.

[7] Widder S, Allen R J, Pfeiffer T, et al. Challenges in microbial ecology：building predictive understanding of community function and dynamics[J]. The ISME Journal, 2016,10(11): 2557−2568.

[8] Yu H Q, Wilson F, Tay J H. Kinetic analysis of an anaerobic filter treating soybean wastewater[J]. Water Research, 1998, 32(11):3341−3352.

[9] Jin R C, Zheng P. Kinetics of nitrogen removal in high rate anammox upflow filter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,170(2/3):652−656.

[10] Han K, Levenspiel O. Extended monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1988,32(4):430−447.

[11] Işik M, Sponza D T. Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater[J]. Process Biochemistry, 2005,40(3/4):1189−1198.

[12] Ni S Q, Sung S, Yue Q Y, et al. Substrate removal evaluation of granular anammox process in a pilot−scale upflow anaerobic sludge blanket reactor[J]. Ecological Engineering, 2012,38(1):30−36.

[13] Mu Y, Yu H Q, Wang G. A kinetic approach to anaerobic hydrogen−producing process[J]. Water Research, 2007, 41 (5):1152−1160.

[14] Wang J L, Wan W. Kinetic models for fermentative hydrogen production: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009,34(8):3313−3323.

[15] Jin R C, Zhang Q Q, Yang G F, et al. Evaluating the recovery performance of the Anammox process following inhibition by phenol and sulfide[J]. Bioresource Technology, 2013,142:162−170.

[16] Yang G F, Zhang Q Q, Jin R C. Changes in the nitrogen removal performance and the properties of granular sludge in an Anammox system under oxytetracycline (OTC) stress[J]. Bioresource Technology, 2013,129:65−71.

[17] Luong J H. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1987,29(2):242−248.

[18] Zhu W Q, Li J, Dong H Y, et al. Effect of influent substrate ratio on anammox granular sludge: performance and kinetics [J]. Biodegradation, 2017,28(5/6):437-452.

[19] Carrera J, Jubany I, Carvallo L, et al. Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass systems[J]. Process Biochemistry, 2004,39(9):1159-1165.

[20] Chen T T, Zheng P, Shen L D, et al. Kinetic characteristics and microbial community of Anammox-EGSB reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,190(1/2/3):28-35.

[21] Jin R C, Xing B S, Yu J J, et al. The importance of the substrate ratio in the operation of the Anammox process in upflow biofilter[J]. Ecological Engineering, 2013,53:130-137.

[22] 李伟刚,于德爽,李津. ASBR反应器厌氧氨氧化脱氮Ⅱ:反应动力学[J]. 中国环境科学, 2013,33(12):2191-2200.
Li Weigang, Yu Deshuang, Li Jin. Nitrogen removal in the Anammox sequencing batch reactor Ⅱ: kinetics characteristics[J]. China Environmental Science, 2013, 33(12): 2191-2200.

[23] 金仁村,阳广凤,马春,等. 逆流湍动床短程硝化反应器的运行性能及基质抑制动力学模型[J]. 环境科学, 2011,32(1):217-224.
Jin Rencun, Yang Guangfeng, Ma Chun, et al. Performance and substrate inhibition kinetics model of nitritation process in inverse turbulent bed reactor[J]. Environmental Science, 2011,32(1):217-224.

[24] 于德爽,齐泮晴,李津,等. 厌氧氨氧化工艺处理含海水污水的亚硝态氮抑制及反应动力学[J]. 中国环境科学, 2016,36(5):1400-1408.
Yu Deshuang, Qi Panqing, Li Jin, et al. Treating sewage with seawater by Anammox process: effects of nitrite and kinetics[J]. China Environmental Science, 2016, 36(5): 1400-1408.

[25] 李智行,张蕾,陈晓波,等. 高效耐海水型厌氧氨氧化污泥的驯化[J]. 中国环境科学, 2015,35(3):748-756.
Li Zhixing, Zhang Lei, Chen Xiaobo, et al. Acclimation of a highly-efficient and seawater tolerant anammox sludge[J]. China Environmental Science, 2015,35(3):748-756.

[26] 唐崇俭,郑平,陈小光. 厌氧氨氧化工艺的基质抑制及其恢复策略[J]. 应用基础与工程科学学报, 2010,18(4):561-570.
Tang Chongjian, Zheng Ping, Chen Xiaoguang. Substrate inhibition and recovery strategies for anammox process[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2010,18(4):561-570.

[27] De Prá M C, Kunz A, Bortoli M, et al. Kinetic models for nitrogen inhibition in Anammox and nitrification process on deammonification system at room temperature[J]. Bioresource Technology, 2016,202:33-41.

[28] Teissier G. Growth of bacterial populations and the available substrate concentration[J]. Review of Scientific Instruments, 1942, 14 (3208):209.

[29] Andrews J F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1968,10(6):707-723.

[30] Wang C Y, Wu H Y, Zhu B, et al. Investigation of the process stability of different anammox configurations and assessment of the simulation validity of various anammox-based kinetic models[J]. RSC Advances, 2020,10(64):39171-39186.

[31] Tseng M M, Wayman M. Kinetics of yeast growth: inhibition-threshold substrate concentrations[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1975,21(7):994-1003.

[32] Zhu W Q, Zhang P Y, Dong H Y, 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] Wang Z, Peng Y Z, Miao L, et al. Continuous-flow combined process of nitritation and Anammox for treatment of landfill leachate[J]. Bioresource Technology, 2016,214:514-519.

[34] Li Y, Cui N, Xuan K, et al. Start-up performance and process kinetics of a UASB-Anammox reactor at low substrate concentration[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106726.

[35] Zhang Q Q, Zhang Z Z, Guo Q, et al. Variation in the performance and sludge characteristics of anaerobic ammonium oxidation inhibited by copper[J]. Separation and Purification Technology, 2015,142:108-115.

[36] Tang S M, Xu Z H, Liu Y L, et al. Performance, kinetics characteristics and enhancement mechanisms in anammox process under Fe(Ⅱ) enhanced conditions[J]. Biodegradation, 2020,31(4/5/6):223-234.

[37] Qiao L, Xu W, Mao S X, et al. Study on the expanded culture and kinetics of anammox bacteria in the upper flow packed bed[J]. Science of the Total Environment, 2019,650:1173-1181.

[38] Niu Q G, Zhang Y L, Ma H Y, et al. Reactor kinetics evaluation and performance investigation of a long-term operated UASB-anammox mixed culture process[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016,108:24-33.

[39] Tuček F, Chudoba J, Maděra V. Unified basis for design of biological aerobic treatment processes[J]. Water Research, 1971,5(9):647-680.

[40] Grau P, Dohányos M, Chudoba J. Kinetics of multicompo-

nent substrate removal by activated sludge[J]. Water Research, 1975,9(7):637−642.

[41] Ahn J H, Forster C F. A comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic upflow filters treating paper−pulp−liquors[J]. Process Biochemistry, 2002,38(2):256−261.

[42] Ahn J H, Forster C F. Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater[J]. Process Biochemistry, 2000,36(1/2):19−23.

[43] Sandhya S, Swaminathan K. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2006,122(1/2):87−92.

[44] Kuşçu Ö S, Sponza D T. Kinetics of para−nitrophenol and chemical oxygen demand removal from synthetic wastewater in an anaerobic migrating blanket reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,161(2/3):787−799.

[45] Karapinar Kapdan I, Aslan S. Application of the Stover−Kincannon kinetic model to nitrogen removal by *Chlorella vulgaris* in a continuously operated immobilized photobioreactor system[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008,83(7):998−1005.

[46] Monod J. The growth of bacterial cultures[J]. Annual Review of Microbiology, 1949,3:371−394.

[47] Dapena−Mora A, Campos J L, Mosquera−Corral A, et al. Stability of the Anammox process in a gas−lift reactor and a SBR[J]. Journal of Biotechnology, 2004,110(2):159−170.

[48] Volcke E I P, van Loosdrecht M C M, Vanrolleghem P A. Continuity−based model interfacing for plant−wide simulation：a general approach[J]. Water Research, 2006,40(15):2817−2828.

[49] Henze M, Gujer W, Mino T, et al. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3[J]. Water Intelligence Online, 2015,5:9781780402369.

[50] Grady C P Jr, Harlow L J, Riesing R R. Effects of growth rate and influent substrate concentration on effluent quality from chemostats containing bacteria in pure and mixed culture[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1972,14(3):391−410.

[51] Kapdan I K. Kinetic analysis of dyestuff and COD removal from synthetic wastewater in an anaerobic packed column reactor[J]. Process Biochemistry, 2005,40(7):2545−2550.

[52] Huang X W, Wei Q Y, Urata K, et al. Kinetic study on nitrogen removal performance in marine anammox bacterial culture[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2014,117(3):285−291.

[53] Ni S Q, Gao B Y, Wang C C, et al. Fast start−up, performance and microbial community in a pilot−scale anammox reactor seeded with exotic mature granules[J]. Bioresource Technology, 2011,102(3):2448−2454.

[54] Ni S Q, Lee P H, Sung S. The kinetics of nitrogen removal and biogas production in an anammox non−woven membrane reactor[J]. Bioresource Technology, 2010,101(15):5767−5773.

[55] Jetten M S M, Sliekers O, Kuypers M, et al. Anaerobic ammonium oxidation by marine and freshwater planctomycete−like bacteria[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003,63(2):107−114.