



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908062

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

刘小锦, 刘琪, 刘广青, 等. 升流式生物膜反应器中 CANON 工艺处理中低浓度氨氮废水的快速启动[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1545-1553.

LIU Xiaojin, LIU Qi, LIU Guangqing, et al. Fast start of CANON process to treat medium and low concentration ammonia nitrogen wastewater in upflow biofilm reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1545-1553.

## 升流式生物膜反应器中 CANON 工艺处理中低浓度氨氮废水的快速启动

刘小锦<sup>1</sup>, 刘琪<sup>1</sup>, 刘广青<sup>1</sup>, 苏本生<sup>1</sup>, 王倩<sup>2,\*</sup>

1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

2. 生态环境部环境规划院, 北京 100012

第一作者: 刘小锦 (1992—), 女, 硕士研究生。研究方向: 废水处理等。E-mail: liuxj608@163.com

\*通信作者: 王倩 (1981—), 女, 博士, 高级工程师。研究方向: 环境规划。E-mail: wangqian@caep.org.cn

**摘要** 为了实现中低浓度氨氮废水情况下 CANON 工艺的快速启动和稳定运行, 在升流式生物膜反应器中, 通过调控水力停留时间、溶解氧和回流比, 研究进水氨氮浓度为  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时 CANON 工艺的快速启动过程。结果表明: 1~17 d, 污泥处于驯化阶段, HRT 为 12 h, DO 控制在  $0.1\sim 0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 50% 的回流比满足污泥上升流态; 18~60 d, HRT 逐步缩短至 8 h, DO 控制在  $0.3\sim 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 回流比增大至 150%, AOB 和 ANAMMOX 在该阶段成功富集, 填料上初步形成生物膜; 61 d 时, HRT 缩短至 6 h, 加大回流比至 200%, 溶解氧控制在  $0.3\sim 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 系统启动加速, 此时, 进水氨氮负荷增加至  $0.795 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ ; 运行至第 93 天, 氨氮和总氮平均去除率分别达到 95% 和 82%, ANAMMOX 完成挂膜, CANON 工艺成功启动。高通量测序结果显示, 在整个启动过程中, 优势菌群 AOB 和 ANAMMOX 的丰度呈增长趋势, 启动完成时, 生物膜中 AOB 占比 19.46%, ANAMMOX 占比 22.49%, 分别属于 *Brocadiaceae* 和 *Nitrosomonadaceae*。CANON 系统集成絮体、颗粒和填料挂膜 3 种污泥形态为一体, 实现了在中低浓度氨氮废水中的高效稳定运行。

**关键词** CANON 工艺; 升流式生物膜反应器; 快速启动; HRT; 溶解氧; 回流比

近年来, 很多废水逐渐呈现出低 C/N 比的水质特征, 譬如化肥废水以及废水经过厌氧发酵后的生化出水。传统生物脱氮技术难以很好地适应该类废水, 处理过程中需要额外增加碳源及补充碱度等, 处理效果不好且经济效益不高。基于传统生物脱氮理论的深入研究和工程实践, 一系列新型生物脱氮工艺应运而生, 如同步硝化反硝化工艺 (SND)、短程硝化反硝化工艺 (SHARON)、厌氧氨氧化工艺 (ANAMMOX)、全程自养脱氮的 CANON 工艺和 OLAND 工艺<sup>[1-2]</sup>。其中, CANON 工艺是 SLIEKERS 等<sup>[3]</sup> 在厌氧氨氧化工艺基础上提出来的一体化全程自养脱氮工艺 (completely autotrophic ammonium removal over nitrite), 该工艺在 1 个反应器中由氨氧化菌 (AOB) 和厌氧氨氧化菌 (ANAMMOX) 同时完成氨氧化和厌氧氨氧化 2 个反应。与传统生物脱氮工艺相比, CANON 工艺在取得较高生物脱氮效果的同时对曝气、有机碳源等能耗的需求显著降低, 优势明显, 近年来备

收稿日期: 2019-08-09; 录用日期: 2019-10-21

基金项目: 北京市科技计划资助项目 (Z171100001417003)

受中外学者青睐<sup>[4-5]</sup>。但 CANON 工艺因其一体化的系统易受温度、pH、碱度、溶解氧 (DO) 等运行条件变化的影响<sup>[6-8]</sup>，启动周期很长。付昆明等<sup>[9]</sup>在接种普通活性污泥中，耗时 210 d 以启动 CANON 工艺；而奥地利 Strass 污水处理厂<sup>[10]</sup>经历了 2.5 a 才能够完成启动，实现了  $0.7 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  的氨氮去除率，从启动到应用，较传统成熟工艺滞后了 1 a。因此，从工程应用角度分析，突破 CANON 工艺启动时间长的瓶颈是目前的研究重点。

从微生物角度分析，实现 CANON 工艺的快速启动和稳定运行亟需解决的难题是 AOB 和 ANAMMOX 的快速培养和富集<sup>[11]</sup>。近年来，CANON 工艺快速启动的研究主要集中在垃圾渗滤液、污泥消化液、养殖场废水等高氨氮 ( $>500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、低 C/N 比废水的处理<sup>[12-14]</sup>，其中实现快速启动的方法大多是培养 AOB 和 ANAMMOX 共存的复合颗粒污泥<sup>[15-16]</sup>。对于中低浓度的氨氮废水 ( $<500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )，ANAMMOX 富集极易受 DO 等条件变化的影响<sup>[17-18]</sup>，颗粒污泥的形成十分缓慢。因此，在低基质浓度下如何控制系统 DO 和氮负荷等条件以实现 CANON 的快速启动是目前研究的难点和重点。李思敏等<sup>[19]</sup>和付昆明等<sup>[20]</sup>研究发现，填料挂膜可以促进厌氧氨氧化微生物的富集生长，增加 AOB 和 ANAMMOX 对水质水量变化的耐受程度；同时，在低基质浓度下，通过缩短水力停留时间 (HRT) 以实现较高的氮素去除负荷的方式也有利于 CANON 反应器的快速启动。

本研究采用升流式生物膜反应器，在实验室条件下，以模拟氨氮废水为基质 ( $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )，采用逐步缩短 HRT 协同提高 DO、回流比满足微生物阶段性生长需求的方式，对恒温 ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 条件下的 CANON 工艺启动进行了研究，旨在解决中低浓度氨氮废水处理中所存在的 ANAMMOX 富集困难、CANON 工艺启动时间长的的问题。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

接种污泥来自于某市政污水处理厂二沉池普通活性絮体污泥，接种污泥浓度为  $8.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验用水采用人工配水，配水所用药品包括  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  等，具体水质浓度如下：氨氮为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右，碱度为  $1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右， $\text{Ca}^{2+}$  为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{Fe}^{2+}$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，TP 为  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；在反应器整个运行期间，水浴控制恒温 ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$  左右)，系统 pH 为 7.8~8.2。

### 1.2 实验装置

图 1 为升流式生物膜反应装置，材质为有机玻璃，反应器内径为 0.06 m，外径为 0.10 m，柱高为 1.3 m，有效容积为 3.5 L。反应装置底座连接进气口、进水口以及循环口，分别配有气泵、曝气头、进水泵和循环泵；反应装置柱体设有水浴保温夹层且用避光材料包裹；反应装置中间悬挂弹性针状填料，填料占反应装置有效体积的 20%~30%；反应器顶部设有三相分离器，用以泥水分离。

### 1.3 实验方法

根据调控参数不同和系统状态差异，将整个启动过程分为污泥驯化阶段、AOB 和 ANAMMOX 富集阶段、系统强化阶段 3 个阶

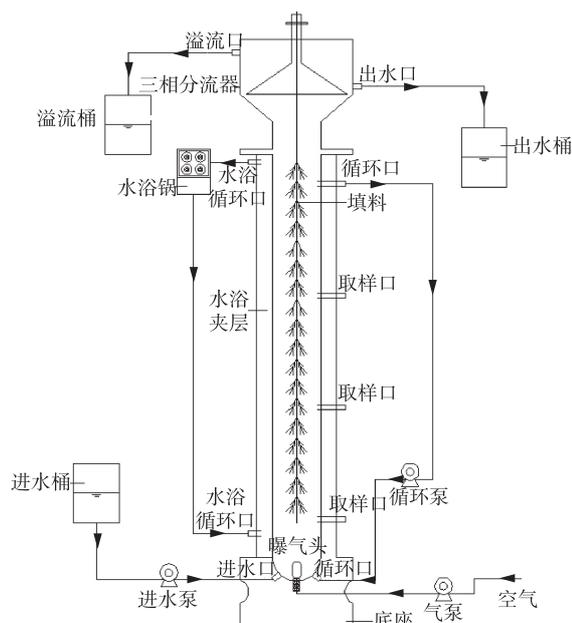


图 1 CANON 反应器装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CANON reactor

段。不同阶段逐步缩短 HRT、提高曝气量, 通过调整回流比平衡进水氮负荷 (NIL) 和 DO。在本研究中, 对于回流比的调控主要考虑 2 个方面: 一方面是缓冲作用, 其中包括稀释底部进水氨氮浓度以降低对菌群的抑制和通过调整循环量使底部曝气在反应器内分散均匀; 另一方面, 随着污泥沉降性的改变, 提高上升流速保证污泥流动状态以强化传质。根据各阶段污泥沉降性不同, 本反应器以控制上升流速在  $0.2\sim 0.5\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$  为依据。启动过程, 各阶段主要运行参数调控如表 1 所示。

表 1 运行参数

Table 1 Operating parameters

启动阶段	运行时间/d	水力停留时间/h	进水氮负荷/( $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ )	溶解氧/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回流比/%
污泥驯化阶段	1~7	12	0.398	—	50
污泥驯化阶段	8~17	12	0.398	0.1~0.2	50
AOB和ANAMMOX富集阶段	18~40	8	0.597	0.3~0.4	100
AOB和ANAMMOX富集阶段	41~60	8	0.597	0.35~0.5	150
系统强化阶段	61~93	6	0.795	0.3~1.0	200

#### 1.4 分析方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN 均参照文献中的方法<sup>[21]</sup>进行分析测定; 溶解氧选择哈希 HACH-HQ30d 荧光溶氧仪测量; 系统 pH 采用 FE28 meter pH 计直接测量; 污泥微观形态由 Nikon-ECLIPSE 显微镜配合 Canon-DS126311 相机观察拍照; 污泥粒径采用 Mastersizer 2000 激光粒度仪测定; 微生物群落通过 16S rRNA 进行高通量测序分析。

系统的自由氨 (FA)、自由亚硝酸 (FNA) 值<sup>[22-23]</sup>分别按照式 (1) 和式 (2) 进行计算。

$$C_{\text{FA}} = \frac{C_{\text{t,NH}_3} 10^{\text{pH}}}{e^{6.344/(273+T)} + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

$$C_{\text{FNA}} = \frac{C_{\text{t,NO}_2}}{(1 + e^{-2.300/(273+T)}) 10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

式中:  $C_{\text{FA}}$  为游离氨浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_{\text{FNA}}$  为游离亚硝酸浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_{\text{t,NH}_3}$  为总亚硝酸盐浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T$  为温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

活性实验中, 氨氮的消耗速率 ( $V_{\text{NH}_4}$ ) 按照式 (3) 进行计算。

$$V_{\text{NH}_4} = \frac{C_{\text{NH}_4}}{Mt} \quad (3)$$

式中:  $V_{\text{NH}_4}$  为消耗氨氮的速率,  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ ;  $C_{\text{NH}_4}$  为消耗氨氮的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M$  为污泥浓度,  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $t$  为时间, h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CANON 工艺的启动过程

在污泥驯化阶段 (1~17 d), HRT 为 12 h, 设置回流比为 50%、上升流速为  $0.21\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ , 满足柱内絮体污泥的流动状态。在运行初期 (1~7 d), 系统处于厌氧状态, 强化抑制接种污泥中 NOB 的活性, 为启动亚硝化创造条件。如图 2 所示, 在厌氧阶段, 反应器出水氨氮大于  $190\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 出水硝氮和亚硝氮接近 0, 该过程无亚硝化和厌氧氨氧化反应发生。系统内大量的碱度和氨氮无法利用, pH 暂时高于 8.2, 从而导致 FA 在一定时间段内处于较高的水平。有研究<sup>[14]</sup>表明, 游离氨的存在对 NOB 的抑制作用明显大于 AOB, 因此, 适量游离氨的存在有利于 AOB 成为系统中的优势菌群。从第 8 天开始, 系统开始进行曝气, 曝气量为  $0.05\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , 控制 DO 浓度为  $0.10\sim 0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在避免 NOB 的过量繁殖的同时为亚硝化创造条件。如图 3 所示, 随着亚硝化反应的加强, 亚硝酸盐开

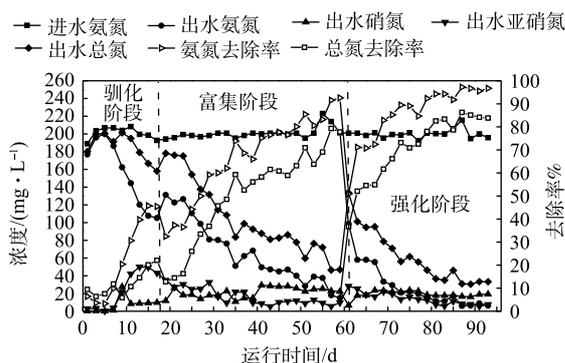


图2 CANON系统氮浓度和去除率的变化

Fig. 2 Variations of nitrogen concentration and removal rate in CANON system

始累积, FNA在8~17 d逐渐升高, 且达到HUANG等<sup>[24]</sup>和韩志勇等<sup>[25]</sup>报道的平均抑制水平( $1.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。在运行至第17天时, 出水中硝氮为 $9\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 亚硝氮为 $49\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 氨氮去除率可达到45%, 总氮去除率可达到20%。

在污泥驯化阶段,  $\text{SVI}_{30}$ 由 $82\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $96\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (图4), 污泥沉降性变差。同时MLSS、MLVSS分别由 $8.5$ 、 $6.29\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 $7.12$ 、 $3.99\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 两者的比值由 $0.74$ 下降至 $0.56$ , 这可能是系统淘汰了不适应菌群所致。17 d时进行污泥的活性实验测试, 得到AOB对氨氮的去除速率为 $2.93\ \text{mg}\ (\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。结果表明, 污泥驯化阶段亚硝化过程已经初步形成, 但由于ANAMMOX增殖慢, 厌氧氨氧化过程不是十分显著。

在AOB和ANAMMOX富集阶段(18~60 d), 为了实现AOB和ANAMMOX的快速富集, 提高系统氨氮和总氮去除率, 在运行第19天时, 将HRT缩短至8 h,  $\text{NIL}$ 为 $0.597\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。由图2可知, 随着HRT的缩短, 系统NIL增加, 氨氮和总氮去除率分别下降至32%和12%, 这可能是AOB受FNA抑制活性降低导致。因此, 加大回流比至100%, 可以减轻FA和FNA累积对菌群的抑制作用。同时, 在此阶段内, 将曝气量提升至 $0.06\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ , DO提升至 $0.3\sim 0.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该阶段内AOB主导的亚硝化顺利进行, 为厌氧氨氧化创造了条件, 此时氨氮去除率由32%逐渐上升至68%, 总氮去除率为50%左右, 推测部分亚硝氮和剩余氨氮在ANAMMOX的作用下生成少量硝氮和氮气。但由于ANAMMOX活性不高, 出水亚硝氮剩余 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 厌氧氨氧化反应不完全。第40天时, 提升曝气量至 $0.08\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ , 初期DO上升至 $0.35\sim 0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 加大回流比至150%, 加快上升流速至 $0.35\ \text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 。随着反应的进行, DO很快恢复至 $0.3\sim 0.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应器运行第56天时, 出水氨氮降至 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 亚硝氮浓度降至 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 硝氮为 $23\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 总氮去除率达到78%。在整个过程中, pH始终稳定在 $7.9\sim 8.1$ , 提供适当的回流有利于溶解氧在系统内分布均匀, 避免底部过高的DO抑制ANAMMOX的活性。FA和FNA分别逐渐降低至抑制浓度 $25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 对系统不产生抑制作用。

在AOB和ANAMMOX富集阶段, 填料上逐渐出现红色生物膜, 系统中 $\text{SVI}_{30}$ 由驯化阶段的 $96\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐下降至 $55\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 污泥沉降性能得到了改善。与此同时,  $\text{MLVSS}/\text{MLSS}$ 从 $0.56$ 降到 $0.53$ , 再上升至 $0.71$ , 污泥中生物组分明增加。在运行第56天时, 分别对AOB和ANAMMOX

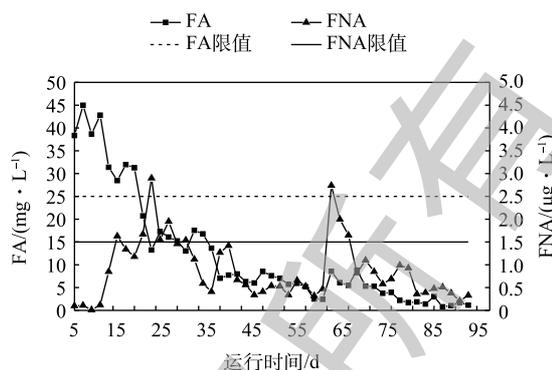


图3 FA和FNA的变化

Fig. 3 Variations of FA and FNA

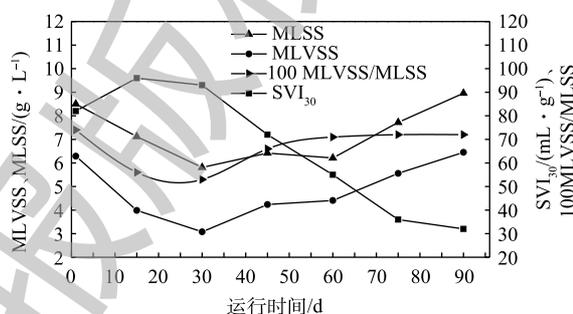


图4 污泥沉降性能指标

Fig. 4 Performance index of sludge sedimentation

进行了活性测试(图5), 此时 AOB 消耗氨氮的速率为  $10.35 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ , ANAMMOX 消耗氨氮的速率为  $14.26 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ , 两者生物活性显著提高, 氨氮去除性能明显改善。持续运行 7 d 后, 系统对氨氮的平均去除率达到 90% 以上, 可认为 AOB 和 ANAMMOX 已经成为优势菌群, 且富集成功。

在系统强化阶段(61~93 d), 为了进一步提高系统运行负荷及总氮去除效率, 加快 ANAMMOX 的挂膜进度、改善污泥性能, 实现 CANON 的高效稳定运行, 反应器运行至第 61 天时继续缩短 HRT 至 6 h, NIL 为  $0.795 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。同时, 在逐渐将曝气量由  $0.08 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  提高至  $0.12 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  的过程中, 系统 DO 在  $0.3 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内波动。总氮去除率随着 HRT 的缩短而下降至 36%, 这说明系统内增大的 NIL 和 DO 致使亚硝氮短期内大量积累(出水亚硝氮  $28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 推测 ANAMMOX 活性受抑制, 厌氧氨氧化过程反应受到影响。通过提高循环比至 200%, 使上升流速增大至  $0.42 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ , 从而释底部进水氨氮浓度的方式降低对菌群的抑制。在该阶段中, FA 始终处于限值  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下, 由于短暂的亚硝氮积累, FNA 在提高负荷的 1 周内迅速升高, 随后很快降到正常值水平。随着反应器的持续运行, 系统保证了适宜的上升流态和合适的 DO 条件, 更多 ANAMMOX 挂在弹性针状填料上, 系统趋于稳定。运行至 93 d 时, 填料上挂满了红色的 ANAMMOX 菌群, 絮体污泥主要为棕黄色。

在系统强化阶段,  $\text{SVI}_{30}$  由  $55 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  继续下降至  $32 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , MLVSS 和 MLSS 分别增长至  $6.45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $8.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 呈上升趋势; 而 MLVSS/MLSS 在该阶段为  $0.71 \sim 0.72$ (图4), 且较为稳定, 是污泥性能变好的特征。通过对在 85 d 时 AOB 和 ANAMMOX 的活性测试, 得到 AOB 消耗氨氮的速率为  $12.28 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ , ANAMMOX 消耗氨氮的速率为  $16.72 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ , 两者均具有很高的生物活性(图5)。结果表明, 通过缩短 HRT 提高 NIL, 同时通过加大回流比以提高上升流速的方式有利于淘汰劣势菌种和富集优势菌群。如图2所示, 该阶段后期氨氮平均去除率可达到 95%, 总氮平均去除率可达到 82%, 这表明升流式生物膜反应器中 CANON 工艺的成功启动且运行稳定。

在 CANON 工艺启动过程中, 与好氧菌 AOB 不同, ANAMMOX 属于厌氧菌, 大量溶解氧的存在对 ANAMMOX 有抑制作用<sup>[26]</sup>, 因此, 创造适合两者共存的环境是实现 CANON 工艺快速启动的关键<sup>[27-28]</sup>, 而本实验通过悬挂弹性针状填料在反应器内部分割好氧/厌氧区, 同时给 ANAMMOX 菌群提供附着生长点, 实现了两者在微氧系统里的共存, 增大了 CANON 系统对溶解氧的耐受阈值。

## 2.2 污泥形态变化

随着反应器的运行, 污泥的颜色、形态也不断变化, 其结果如图6所示。污泥启动初期呈絮体状态(图6(a)), 颜色为浅黄色, 平均粒径为  $54.809 \mu\text{m}$ ; 反应器运行至 40 d 时, 系统出现了较多的 ANAMMOX 菌群, 污泥开始变为棕黄色并呈聚集态变化(图6(b)), 平均粒径为  $107.360 \mu\text{m}$ ; 缩短 HRT 至 8 h 后, 反应器负荷提高, 同时提高循环量加大柱内污泥碰撞频率, 在该状态下运行至 60 d 时红色 ANAMMOX 菌群开始松散地挂在弹性针状填料上(图6(e)), 反应器絮体污泥中也存在少量红色颗粒污泥, 该阶段颗粒平均粒径迅速增长到  $302.624 \mu\text{m}$ ; 在反应器运行至 90 d 时, 系统内污泥平均粒径达到  $473.607 \mu\text{m}$ ; 填料上挂满了红色的 ANAMMOX 污泥(图6(f)), 该污泥在显微镜下呈球形状态, 颜色为红褐色(图6(d))。不同阶段的污泥变化结果表明, 提高负荷、适时提高曝气量和控制合适循环量的方式有利于污泥性能改善、促进 ANAMMOX 挂膜的形成, 可为系统稳定运行提供保障。

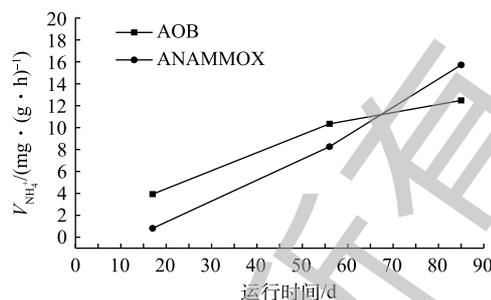


图5 AOB 和 ANAMMOX 去除氨氮的速率的变化  
Fig. 5 Changes of ammonia nitrogen removal rates by AOB and ANAMMOX

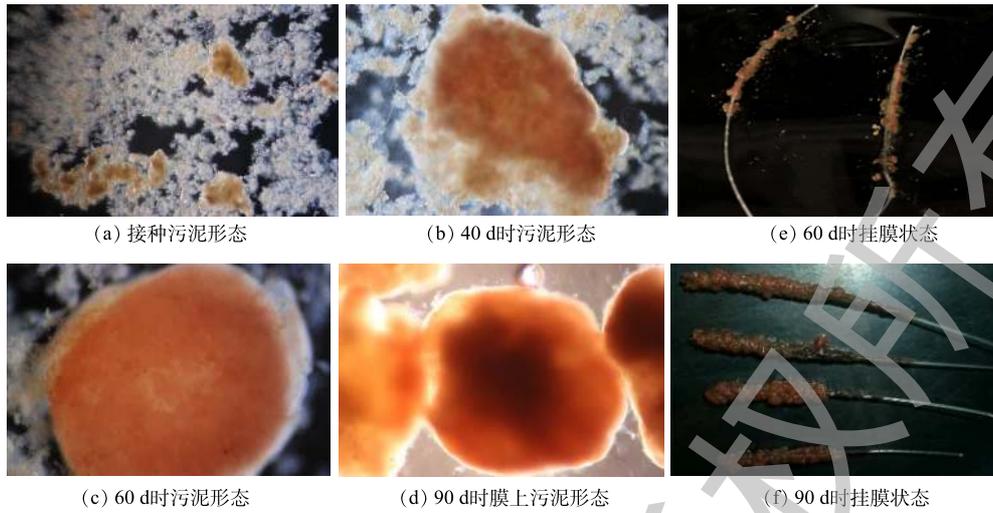


图6 不同时间污泥形态和挂膜情况

Fig. 6 Sludge morphology and membrane forming at different times

2.3 微生物群落组成分析

通过细菌 16S rRNA 测序方法分析了 CANON 反应器启动过程中不同时间段 4 个污泥样品的微生物群落组成。如图 7 所示，各个阶段反应器内微生物的群落结构组成变化明显。接种初期的活

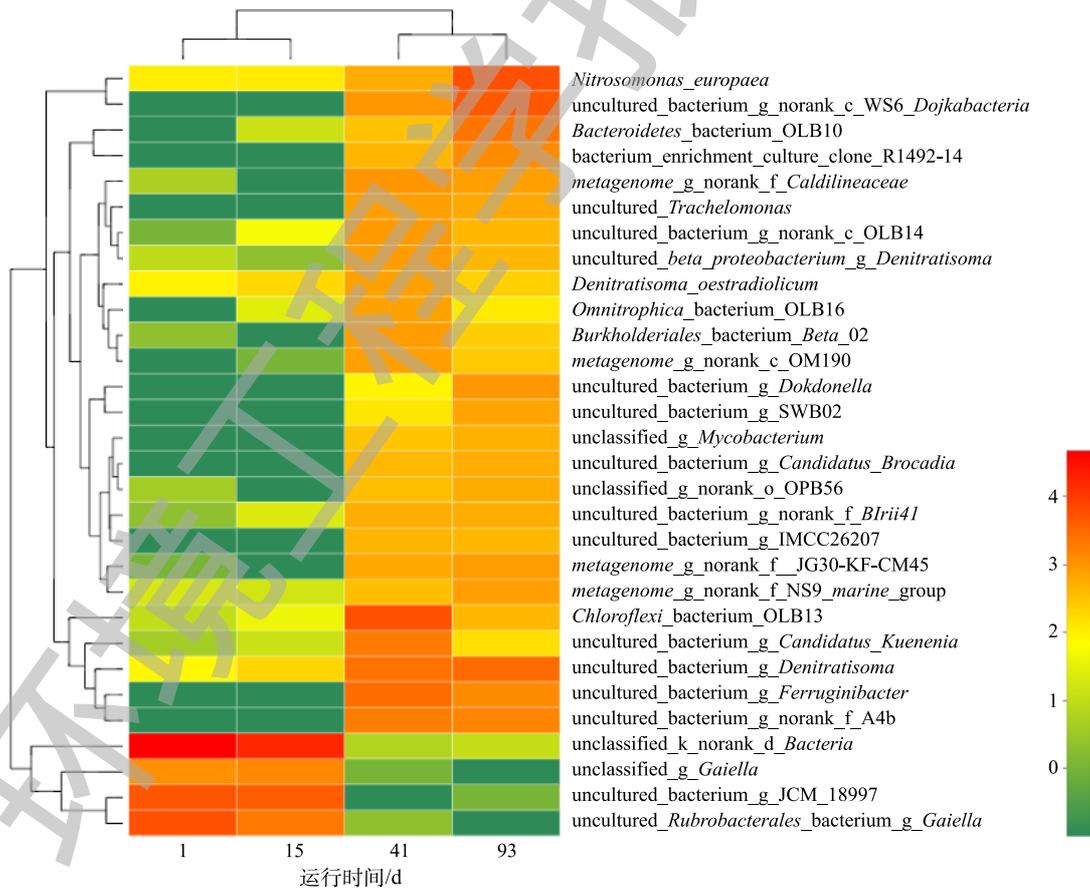


图7 微生物群落热图

Fig. 7 Heatmap of microbial community

性污泥, 含有少量的 AOB 和 ANAMMOX。反应器运行第 15 天时, 通过生物多样性分析发现, AOB 占细菌总 DNA 条数的 2.08%, ANAMMOX 占比仅为 1.8%, 与污泥接种初期相比, AOB 和 ANAMMOX 数量变化不大。运行至 41 d 时, AOB 快速富集, 其占比增长至 15.40%, 逐渐成为优势菌种。由于 ANAMMOX 倍增时间长, 相比 AOB 生长较为缓慢, 以 *Candidatus\_Kuenenia* 为主的 ANAMMOX 在该阶段仅增殖至 6.31%。在反应器运行至第 3 阶段时, ANAMMOX 在填料上不断富集, 第 93 天时, 系统污泥中 AOB 占比增长至 19.46%, ANAMMOX 占比增长至 22.49%, 此时可认为絮体中的 AOB 和填料上的 ANAMMOX 已经成为该系统的优势菌群, 这与上述实验结果一致。

在本研究中, AOB 在富集阶段快速增长, 而倍增周期长的 ANAMMOX 则因为填料提供了附着生长点<sup>[29]</sup>, 在挂膜阶段迅速增殖成为优势菌群, 这说明针状填料的添加加速了 ANAMMOX 的富集。对比微生物群落热图(图 7), 整个启动过程中数量变化明显的为快速增长的 AOB 和 ANAMMOX 菌属中的 *Candidatus\_Brocadia* 和 *Candidatus\_Kuenenia*, 在氨氮作为唯一氮源的 CANON 系统中, 这 2 种菌以亚硝氮为电子受体, 对氨氮具有较强的去除能力。同时, 反应系统结构导致的差异是影响厌氧氨氧化细菌群落结构和分布的重要原因<sup>[30]</sup>; 在本研究中, 一方面, 推测启动初期厌氧模式和升流模式淘汰了 NOB 等非功能菌群; 另一方面, 厌氧氨氧化菌属的黏附性强于其他菌属<sup>[31-33]</sup>, 通过添加针状填料形成生物膜, 避免了生物量的流失。该结果为中低浓度氨氮废水处理中 ANAMMOX 的富集提供了一种可行方式, 给 CANON 工艺的工程化应用提供了数据支持。

### 3 结论

1) CANON 工艺采用缩短 HRT 提高负荷、适时提高曝气量和回流比的方式成功启动, 创造了利于 AOB 和 ANAMMOX 共存增殖的条件, 在 93 d 后, 实现了 CANON 工艺的启动, 很大程度上缩短了启动时间, 为 CANON 工艺的快速启动提供了一种新思路。

2) 活性污泥经过 3 个阶段的运行后, 升流式生物膜反应器中 CANON 工艺能稳定运行。反应器内氨氮去除率达到 95%, 总氮去除率达到 82%, FA 和 FNA 均在合适范围内, 最终回流比为 200%, 系统可接受 DO 为 0.1~1.0 mg·L<sup>-1</sup>, 系统对 DO 耐受阈值提高, 对实际废水的处理具有意义。

3) 在升流式反应器中, 被淘汰的 NOB 随着系统的升流模式排出反应器, 针状填料的添加给微生物菌群提供了生长附着点, 加快了 ANAMMOX 的富集, 功能菌 AOB 和 ANAMMOX(以 *Candidatus\_Brocadia* 和 *Candidatus\_Kuenenia* 为主) 占比分别为 19.46% 和 22.49%, 成为系统优势菌群。启动完成时, 系统集成絮体、颗粒和填料挂膜 3 种污泥形态为一体, 解决了中低浓度氨氮废水中 CANON 工艺难以高效稳定运行的问题。

### 参 考 文 献

- [1] ASLAN S, MILLER L, DAHAB M. Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 659-664.
- [2] PELLICER N C, SUN S P, ACKNER S, et al. Sequential aeration of membrane-aerated biofilm reactors for high-rate autotrophic nitrogen removal: experimental demonstration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7628-7634.
- [3] SLIEKERS A O, DERWORT N, CAMPOS-GOMEZ J L, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. *Water Research*, 2002, 36(10): 2475-2482.
- [4] TOMMASO L, ROBBERT K, CHARLOTTE E T K. Anammox growth on pretreated municipal wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 7874-7880.

- [5] 马智明. 生物脱氮除磷理论与技术进展[J]. *化工管理*, 2018, 21(12): 179-180.
- [6] 周鹏. SBMBR-CANON工艺启动及其影响因素研究[D]. 西安: 长安大学, 2017.
- [7] YUE X, LIU J, LIU Z, et al. Fast start-up of the CANON process with a SABF and the effects of pH and temperature on nitrogen removal and microbial activity[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 254(14): 157-165.
- [8] LIU T, LI D, ZHANG J, et al. Effect of temperature on functional bacterial abundance and community structure in CANON process[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 105: 306-313.
- [9] 付昆明, 张杰, 曹相生, 等. 好氧条件下CANON工艺的启动研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 690-694.
- [10] PARK H, ROSENTHAL A, JEZEK R, et al. Impact of inocula and growth mode on the molecular microbial ecology of anaerobic ammonia oxidation (anammox) bioreactor communities[J]. *Water Research*, 2010, 44(17): 5005-5013.
- [11] CHU Z R, WANG K, LI X K, et al. Microbial characterization of aggregates within a one-stage nitrification-anammox system using high-throughput amplicon sequencing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262(26): 41-48.
- [12] VAZQUEZ-PADIN J R, POZO M J, JARPA M, et al. Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 336-341.
- [13] 鲁航. 连续流SNAD工艺处理实际猪场沼液脱氮性能研究[D]. 成都: 成都信息工程大学, 2017.
- [14] 胡石, 甘一萍, 张树军. 一段式全程自养脱氮(CANON)工艺及其研究进展[J]. *水处理技术*, 2013, 39(7): 1-5.
- [15] 刘浩. 厌氧氨氧化与全程自养脱氮工艺处理金霉素废水的实验研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2013.
- [16] 唐林平, 廖德祥, 李小明, 等. 全程自养脱氮污泥颗粒化及其脱氮性能的研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(2): 411-415.
- [17] 陶美霞, 陈明, 胡兰文, 等. 生物技术在处理氨氮废水中的研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(12): 24-28.
- [18] 姜黎安, 隋倩雯, 徐东耀, 等. 部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理低氨氮废水研究进展[J]. *环境工程*, 2019, 37(1): 61-66.
- [19] 李思敏, 左富民, 吴坤茹. 石英砂-海绵填料CANON反应器的快速启动研究[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(3): 100-104.
- [20] 付昆明, 张杰, 曹相生, 等. 改性聚乙烯填料CANON反应器的启动与运行[J]. *化工学报*, 2014, 65(11): 4406-4412.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [22] PARK S, BAE W. Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 23(44): 631-640.
- [23] YANG J C, FURUKAWA K J, ZHANG L. Stable and high-rate nitrogen removal from reject water by partial nitrification and subsequent anammox[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2010, 110(4): 441-448.
- [24] HUANG X W, URATQ K, WEI Q Y, et al. Fast start-up of partial nitrification as pre-treatment for anammox in membrane bioreactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 105: 371-378.
- [25] 韩志勇, 殷文翔, 刘新德. MBR-CANON工艺快速启动实验研究[J]. *工业催化*, 2017, 25(5): 76-80.
- [26] GE S, WANG S J, YANG S Y, et al. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review[J]. *Chemosphere: Environmental Toxicology and Risk Assessment*, 2015, 140(12): 85-98.
- [27] 黄京, 徐亚慧, 张亮, 等. CANON工艺快速启动和运行过程中anammox群落变化研究[J]. *环境工程*, 2014, 32(12): 36-41.
- [28] 杨瑞丽, 王晓君, 吴俊斌, 等. 厌氧氨氧化工艺快速启动策略及其微生物特性[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(12): 3341-3350.

- [29] 洪义国, 李益本, 吴佳鹏, 等. 高通量测序分析多种典型生境中厌氧氨氧化细菌的多样性分布特征[J]. 微生物学通报, 2019, 7(2): 1-18.
- [30] 刘竹寒, 岳秀, 于广平, 等. CANON在SBAF中的快速启动及其微生物特征[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 253-259.
- [31] 刘思彤, 姜博. Anammox反应器启动过程中菌群群体感应现象[J]. 北京工业大学学报, 2015, 41(10): 1455-1461.
- [32] 陶文鑫. 海绵铁对厌氧氨氧化与反硝化耦合的影响研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2018.
- [33] NIU Z, ZHANG Z T, LIU S T, et al. Discrepant membrane fouling of partial nitrification and anammox membrane bioreactor operated at the same nitrogen loading rate[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 729-736.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Fast start of CANON process to treat medium and low concentration ammonia nitrogen wastewater in upflow biofilm reactor

LIU Xiaojin<sup>1</sup>, LIU Qi<sup>1</sup>, LIU Guangqing<sup>1</sup>, SU Bensheng<sup>1</sup>, WANG Qian<sup>2\*</sup>

1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2. Institute of Environmental Planning, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China

\*Corresponding author, E-mail: wangqian@caep.org.cn

**Abstract** In order to achieve the fast start-up and stable operation of the CANON process under the conditions of medium and low concentration ammonia nitrogen wastewater, the volumetric nitrogen load in the start-up phase was optimized by adjusting the hydraulic retention time, dissolved oxygen and reflux ratio in the up-flow biofilm reactor, and the rapid start-up of the CANON process was studied when the influent ammonia nitrogen concentration was  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The results showed that during 1~17 d, the sludge was at the domestication stage, HRT was 12 h, DO was controlled between  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , and 50% reflux ratio satisfied the upflow state of sludge. During 18~60 d, HRT was gradually shortened to 8 h, DO was controlled between  $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , and the reflux ratio increased to 150%, AOB and ANAMMOX were successfully enriched at this stage, and biofilm was preliminarily formed on the filler. On the 61st day, HRT was shortened to 6 h, the reflux ratio increased to 200%, the dissolved oxygen was controlled between  $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , and the system start-up accelerated. At the same time, the influent nitrogen load increased to  $0.795 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ . After running to the 93 d, the average removal rates of ammonia nitrogen and total nitrogen reached 95% and 82%, respectively. The membrane forming of ANAMMOX and the start-up of CANON process successfully completed. The results of high-throughput sequencing showed that the abundance of dominant bacteria AOB and ANAMMOX increased during the whole start-up process. After completion of start-up, AOB and ANAMMOX accounted for 19.46% and 22.49% in biofilm, respectively, and belonged to *Brocadiaceae* and *Nitrosomonadaceae*, respectively. The CANON system integrated three kinds of sludge forms, such as flocs, granules and packing membranes, achieved efficient and stable operation in treating medium and low concentration ammonia nitrogen wastewater.

**Keywords** CANON process; upflow biofilm reactor; fast start-up; HRT; dissolved oxygen; reflux ratio