



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202010080

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

毛佩玥, 付雪, 赵鑫磊, 等. COD/NH₄⁺-N 比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮性能的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1209-1218.

MAO Peiyue, FU Xue, ZHAO Xinlei, et al. Effect of COD/NH₄⁺-N ratio on nitrogen removal by a coupling system of anaerobic ammonium oxidation and denitrification[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1209-1218.

COD/NH₄⁺-N 比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮性能的影响

毛佩玥^{1,2,3}, 付雪^{1,2,3}, 赵鑫磊^{1,2,3}, 邢嘉伟^{1,2,3}, 安芳娇^{1,2,3}, 陈永志^{1,2,3,*}

1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070

2. 甘肃省污水处理行业技术中心, 兰州 730070

3. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 兰州 730070

第一作者: 毛佩玥(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: 573933623@qq.com

*通信作者: 陈永志(1968—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: 476411589@qq.com

摘要 将实现半亚硝化的生活污水通入厌氧氨氧化反应器(ASBR), 在室温下同步添加乙酸钠调控 COD/NH₄⁺-N 比分别为 2~3、3~5、5~7 和 7~9, 在此条件下考察了系统的脱氮性能。结果表明: 在 COD/NH₄⁺-N 比为 3~5 时, 系统出水 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 和 COD 值分别为 2.30、0.65、5.56 和 35.20 mg·L⁻¹; 总氮容积负荷(TNLR)和去除负荷(TNRR)分别为 0.071 kg·(m³·d)⁻¹ 和 0.062 kg·(m³·d)⁻¹; 在典型周期内 NH₄⁺-N 和 COD 的比反应速率分别为 0.809 mg·(g·h)⁻¹ 和 2.098 mg·(g·h)⁻¹; 厌氧氨氧化和部分反硝化-厌氧氨氧化对脱氮的贡献率分别为 78% 和 20%。

关键词 厌氧氨氧化(anammox); 生活污水; COD/NH₄⁺-N 比; 脱氮贡献率; 高斯模型

厌氧氨氧化(anammox)技术的发明为生物脱氮提供了新路径^[1-3], 该技术主要应用于高温高氨氮工业废水处理^[4-6]。生活污水排放量大多耗能高, 用厌氧氨氧化处理生活污水, 将极大节约能源, 减少剩余污泥的排放。然而多数生活污水有机物含量较高, 有机物的存在会影响厌氧氨氧化菌的活性^[7-8]。TANG 等^[9]研究发现, 在进水 COD/NO₂⁻-N 比值为 2.92 时, 反硝化菌群可显著抑制厌氧氨氧化细菌的生长。CHEN 等^[10]的研究表明, 在 COD 值为 284 mg·L⁻¹ 时, 厌氧氨氧化几乎受到完全抑制。ZHANG 等^[11]的研究表明, 当 COD/TN 为 1.7 时厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮性能较好。然而, 上述研究均是以人工配水为研究对象, 且 NO₂⁻-N 和 COD 均为反硝化反应底物, COD/NO₂⁻-N 无法表征厌氧氨氧化和反硝化的耦合作用, 而 NH₄⁺-N 为厌氧氨氧化的反应底物。故本研究采取 COD/NH₄⁺-N 表征厌氧氨氧化耦合反硝化程度, 以实现半亚硝化的实际生活污水为厌氧氨氧化反应器(anaerobic sequencing batch reactor, ASBR)进水, 在常温下考察了不同 COD/NH₄⁺-N 比值对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮性能的影响, 并采用高斯模型对总氮去除率进行了曲面计算, 分析了厌氧

收稿日期: 2020-10-16; 录用日期: 2021-01-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51668033); 甘肃省自然科学基金资助项目(18JR3RA126); 甘肃省高等学校特色专业-环境工程项目(101004)

氨氧化和部分反硝化-厌氧氨氧化对脱氮的贡献率, 以期为该工艺用以实际生活污水的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置与运行条件

本实验采用 ASBR(图 1)。该反应器由有机玻璃制成, 直径为 14 cm, 高为 48 cm, 有效容积为 5 L。其通气孔安装于反应器上部, 气体能够通过水封瓶排出, 其侧壁设置取样口, 底部安装有排泥口。反应器外部盖有遮光布, 在整个实验过程中, 采用温控仪来控制温度为 25 ℃, 采用人工进水及排水, 排水比为 80%, 设定 HRT 为 33 h。

1.2 进水水质与接种污泥

ASBR 进水采用已实现半亚硝化的序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR) 的出水, $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ 约为 1。其水质参数见表 1。种泥取自本实验室已成功启动的厌氧氨氧化反应器中的活性污泥, 脱氮性能良好, 其中 MLSS 为 $3\,380\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, VSS 为 $2\,530\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

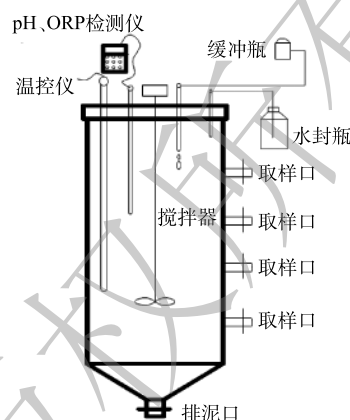


图 1 ASBR 反应器

Fig. 1 Schematic diagram of ASBR reactor

表 1 厌氧氨氧化进水水质
Table 1 Quality of influent of amammox

COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{NO}_2^-\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{NO}_3^-\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
2~3	92.87~117.06	39.40~46.99	39.85~47.75	1.55~3.06
3~5	160.11~219.63	42.07~47.54	39.40~46.60	1.55~3.06
5~7	224.78~269.75	37.40~47.60	39.40~45.60	1.55~3.06
7~9	306.05~357.49	38.40~45.60	39.40~47.20	1.55~3.06

1.3 分析方法

所有水样均采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 定性滤纸过滤后根据国家标准方法测定。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用麝香草酚分光光度法; COD 采用快速密闭催化消解法; MLSS、MLVSS 采用重量法测定。

1.4 计算方法

反应器中的脱氮微生物主要有厌氧氨氧化菌、反硝化菌、氨氧化菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (NOB)。厌氧氨氧化菌属于自养厌氧菌, 反硝化菌属于兼性厌氧菌^[12], 而 AOB 和 NOB 属于好氧菌。本研究未设置脱氧装备, 进入 ASBR 反应器的水中 DO 约为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, AOB 在 DO 浓度为 $0.2\sim 1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时活性高于 NOB^[12], 可能存在少量的短程硝化作用^[13]。本研究考虑厌氧氨氧化、短程硝化-厌氧氨氧化、部分反硝化-厌氧氨氧化和反硝化反应对系统的脱氮贡献率。计算方法参照曹雁^[14]的研究。

TNLR 及 TNRR 的计算式^[15] 如式 (5) 和式 (6) 所示。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的比降解速率公式参考尤永军^[16]的研究。

$$C_{\text{TNLR}} = \frac{24C_{\text{inf}}}{1\,000t} \quad (1)$$

$$C_{\text{TNR}} = \frac{24(C_{\text{inf}} - C_{\text{eff}})}{1000t} \quad (2)$$

式中: C_{TNR} 为总氮容积负荷, $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; C_{TNR} 为总氮去除负荷, $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; C_{inf} 为进水总氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{eff} 为出水总氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; t 为水力停留时间, h。

2 结果与讨论

2.1 COD/NH₄⁺-N 比对系统脱氮性能的影响

图2为在不同 COD/NH₄⁺-N 比下耦合系统内氮素的去除特征。可以看出, NO₂⁻-N 出水浓度小于 1 mg·L⁻¹, 去除率高达 98% 以上, 这是因为厌氧氨氧化与反硝化反应均需要消耗 NO₂⁻-N。在阶段 I (COD/NH₄⁺-N 比为 2~3), 反应初期 NH₄⁺-N 出水浓度波动较大, 这可能是厌氧氨氧化菌对生活污水还未能适应。随着周期数的增加, NH₄⁺-N 的出水浓度在第 27 周期降至 9.36 mg·L⁻¹, NH₄⁺-N 去除率增至 80.07%。此时 NO₃⁻-N 出水浓度为 10.51 mg·L⁻¹, NO₃⁻-N 浓度变化很小, 较低的 COD/NH₄⁺-N 比不利于反硝化菌对 NO₃⁻-N 的去除。在阶段 II (COD/NH₄⁺-N 比为 3~5), 反应前期出水 NH₄⁺-N 浓度为 8.16 mg·L⁻¹, NH₄⁺-N 去除率为 81.80%, 出水 NO₃⁻-N 浓度为 10.56 mg·L⁻¹。在第 55 周期时出水 NH₄⁺-N 浓度降为 3.12 mg·L⁻¹, 其去除率增至 93.40%, 出水 NO₃⁻-N 浓度降为 3.55 mg·L⁻¹。这是因为随 COD/NH₄⁺-N 增大, 反硝化作用增强, NO₃⁻-N 被还原, 解除了有机物对厌氧氨氧化的竞争抑制作用^[17], 即厌氧氨氧化菌与反硝化菌协同脱氮。在阶段 III (COD/NH₄⁺-N 比为 5~7), 出水 NH₄⁺-N 浓度在本阶段末期增大至 11.99 mg·L⁻¹, 其去除率为 69.04%, 出水 NO₃⁻-N 浓度为 4.69 mg·L⁻¹。这是因为系统中较高的 COD/NH₄⁺-N 比促进反硝化作用, 厌氧氨氧化作用被抑制, 但该阶段仍然呈现较好的脱氮性能。在阶段 IV (COD/NH₄⁺-N 比为 7~9), NH₄⁺-N 出水浓度从第 125 周期的 18.51 mg·L⁻¹ 逐渐增加至第 138 周期的 25.51 mg·L⁻¹, 去除率降至 38.79%, 出水 NO₃⁻-N 的浓度稳定至 3.23 mg·L⁻¹, 系统整体脱氮性能变差。这是因为增大 COD/NH₄⁺-N 比使得反硝化菌活性增强, 与厌氧氨氧化菌竞争生存空间, 厌氧氨氧化菌活性减弱^[17], 反硝化菌在与厌氧氨氧化菌争夺电子受体 NO₂⁻-N 的过程中处于优势地位, 导致脱氮过程仅能通过反硝化作用把 NO₂⁻-N 转换成 N₂, 而以 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 为基质的厌氧氨氧化反应不能正常进行^[18]。

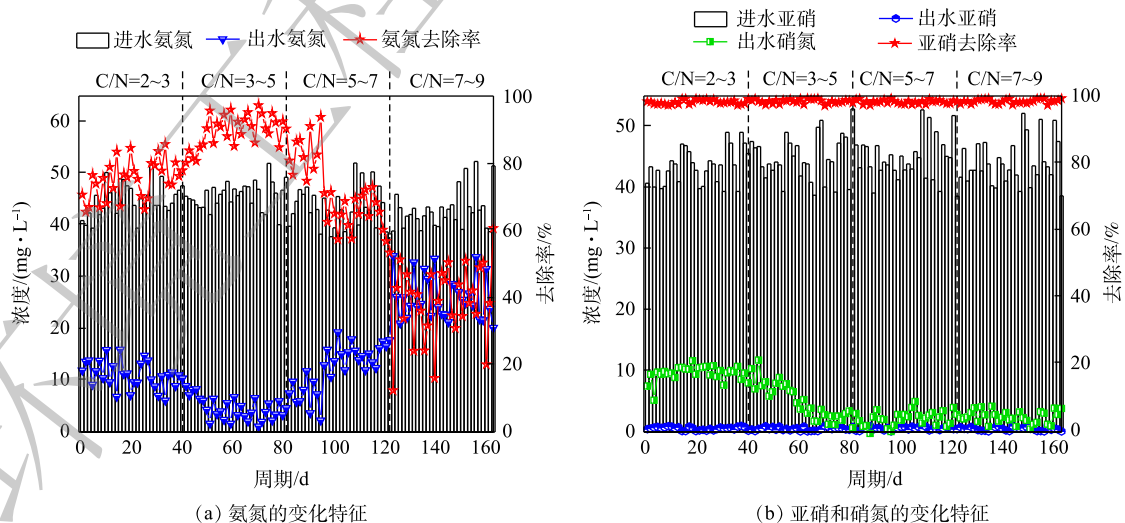


图2 氮素的变化特征

Fig. 2 Nitrogen variations

有研究^[18]表明, 通过减少有机物的投加量可以抑制 NO₂⁻-N 被反硝化。朱泽沅等^[17]采用 ASBR 处理人工配水, 当 COD/NH₄⁺-N 比为 0.67 时, NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 的去除率分别为 92% 和 95%。

SHENG 等^[18]采用 EGSB 反应器处理人工配水, 在 COD/NH₄⁺-N 比为 1.76 时, NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 去除率分别达到 99% 和 97%。本研究中的 COD/NH₄⁺-N 比值高于上述研究中的 COD/NH₄⁺-N 比值, 可实现良好的脱氮效果。操沈彬等^[19]采用 ASBR 处理人工配水, 在 COD/NH₄⁺-N 比为 5.7 时, NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 的去除率均达到 95% 以上, 与本研究结果基本一致。这是因为本研究采用成熟的厌氧氨氧化活性污泥, 含有的异养脱氮菌较少。而在有机物存在下逐渐繁殖的反硝化菌通过消耗有机物, 将厌氧氨氧化生成的硝氮还原, 实现了厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮。

2.2 COD/NH₄⁺-N 比对氮负荷、COD 变化及反应化学计量比的影响

图 3(a) 和图 3(b) 分别是不同 COD/NH₄⁺-N 比下氮负荷及 COD 的变化特征。在阶段 I: TNLR 和 TNRR 平均值分别为 0.067 kg·(m³·d)⁻¹ 和 0.049 kg·(m³·d)⁻¹, 反应初期 TNRR 与 TNLR 相差较大; 进水和出水 COD 值分别为 126.93 mg·L⁻¹ 和 63.21 mg·L⁻¹, COD 去除率仅为 41.67%, 随着反应进行, COD 出水值呈逐渐降低的趋势, 在第 19 周期降至 40.64 mg·L⁻¹, 此时 COD 去除率增至 57.14%, 这是因为在生活污水中含有不可降解的有机物。在阶段 II: TNLR 平均值为 0.067 kg·(m³·d)⁻¹, 随着周期数的增加, TNRR 逐渐接近 TNLR, 第 62 周期 TNRR 上升至 0.062 kg·(m³·d)⁻¹; 进水和出水 COD 值分别为 182.35 mg·L⁻¹ 和 72.24 mg·L⁻¹, COD 去除率为 57.89%, 在第 62 周期时其出水值为 31.61 mg·L⁻¹, 去除率增大至 83.92%。这说明 COD/NH₄⁺-N 比为 3~5 时厌氧氨氧化反应协同反硝化系统中的脱氮除碳效果良好, 比厌氧氨氧化工艺理论总氮去除率高 11%。在阶段 III: TNLR 和 TNRR 的平均值分别为 0.069 kg·(m³·d)⁻¹ 和 0.057 kg·(m³·d)⁻¹, 这一阶段 TNLR 与 TNRR 的差值比上一阶段略有增大, COD/NH₄⁺-N 比增大使得氮负荷去除能力下降。COD 进水和出水值分别为 258.72 mg·L⁻¹ 和 52.33 mg·L⁻¹, 去除率为 76.65%。这一阶段 COD 去除率虽然没有明显增大, 但 COD 去除总量增大, 表明此阶段的反硝化作用增强。在阶段 IV, TNLR 平均值为 0.067 kg·(m³·d)⁻¹, TNRR 平均值为 0.049 kg·(m³·d)⁻¹, 系统脱氮性能逐渐恶化。当 COD 进水和出水值分别为 330.61 mg·L⁻¹ 和 66.27 mg·L⁻¹ 时, COD 去除率为 75.20%, 去除率有所下降。这是因为进水的氮浓度有限, 使反硝化作用的电子受体不足, 系统对有机物的去除效率降低。

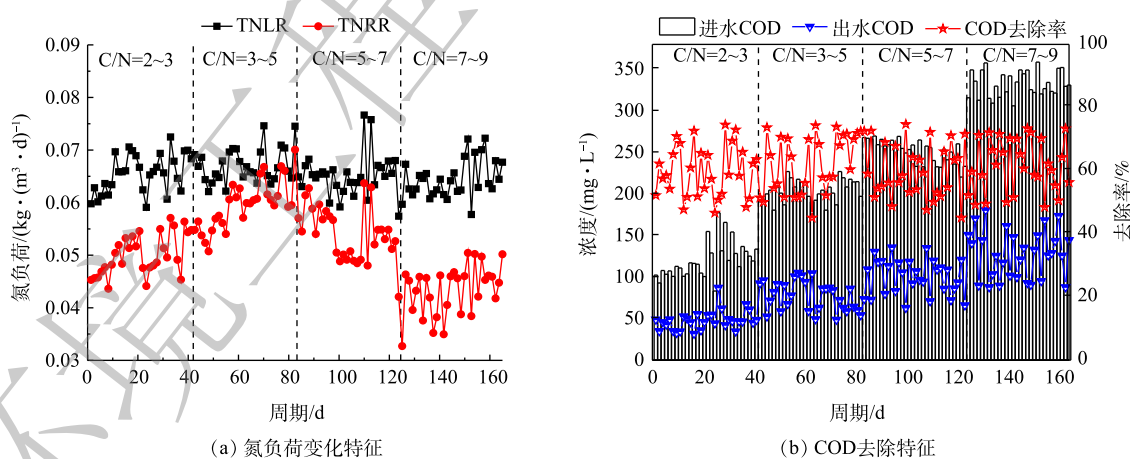


图 3 氮负荷变化特征和 COD 去除特征

Fig. 3 Total nitrogen loading variation and COD removal

XU 等^[20]的研究表明, 随着进水 COD 的增加, 反硝化作用进一步提高。当进水 COD 增加到 120 mg·L⁻¹ 时, 厌氧氨氧化菌的活性受到抑制, 脱氮性能恶化, 而 COD 去除率变化较小。LEAL 等^[21]发现在 COD 为 300 mg·L⁻¹ 且 COD/TN 为 5 时, 总氮和 COD 去除率分别为 92.3% 和 80%。DING 等^[22]采用 SBR 处理 C/N 为 3.5 的实际生活污水, 总氮和 COD 去除率分别为 86.1% 和 77%, 与本研究结

果一致。在本研究中, COD 去除率均稳定在较高值, 而 TNRR 与 TNLr 的差值在阶段 III 和阶段 IV 逐渐增大。可见增大 COD/NH₄⁺-N 比对脱氮性能影响较大, 而对除碳影响较小, 这可能是由于投加的碳源是乙酸钠, 易于生物降解利用。这与 MACHAT 等^[23] 的结论一致。

图 4 反映了厌氧氨氧化反应化学计量比变化特征。ΔNO₃⁻-N/ΔNH₄⁺-N 表示反应中 NO₃⁻-N 的生成量与 NH₄⁺-N 的降解量之比, ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 表示反应中 NO₂⁻-N 的降解量与 NH₄⁺-N 的降解量之比。整个实验阶段进水 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N 值约等于 1。在阶段 I, 反应开始时 ΔNO₃⁻-N/ΔNH₄⁺-N 为 0.24, ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 为 1.27。这可能是在反应初期存在少量的 AOB, 系统内发生了短程硝化作用, NH₄⁺-N 消耗量增大。在阶段 II, ΔNO₃⁻-N/ΔNH₄⁺-N 与 ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 均呈下降趋势, 分别在第 62 周期降到 0.044 和 1.06。在这一阶段由于反硝化作用, 厌氧氨氧化过程生成的 NO₃⁻-N 被还原成 NO₂⁻-N。在阶段 III, ΔNO₃⁻-N/ΔNH₄⁺-N 稳定在 0.03, ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 比前一阶段增加至 1.36。这是因为反硝化消耗 NO₃⁻-N 和少量的 NO₂⁻-N。阶段 IV, ΔNO₃⁻-N/ΔNH₄⁺-N 比上一阶段增加至 0.06, ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 平均为 2.48, 远大于理论值 1.32。这主要是大部分 NO₂⁻-N 都通过反硝化作用还原。

前 3 个阶段厌氧氨氧化占优势, 这是因为在较低的有机物浓度下 NO₃⁻-N 只能通过反硝化菌转化为 NO₂⁻-N, 产生的 NO₂⁻-N 可以被厌氧氨氧化反应用以给 NH₄⁺-N 提供电子。故 ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 值在阶段 II 小于理论值, 但大于进水 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N 比值。而在高 COD/NH₄⁺-N 比时, 反硝化优先利用 NO₂⁻-N, 表明反硝化作用在高 COD/NH₄⁺-N 比时在脱氮过程中起主导作用。张美雪等^[24] 在选用自来水配水研究低浓度乙酸盐诱导下厌氧氨氧化与异养反硝化耦合反应时得出, 在 COD/NH₄⁺-N 比为 1.56 时, ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 比值为 1.31, ΔNO₃⁻-N/ΔNH₄⁺-N 的比值为 0.05。与以上研究结果相差较大, 本研究结果表明, 在 COD/NH₄⁺-N 比值为 7~9 时, ΔNO₂⁻-N/ΔNH₄⁺-N 和 ΔNO₃⁻-N/ΔNH₄⁺-N 的值分别为 2.84 和 0.06。这说明在较高 COD 下, NO₂⁻-N 被反硝化还原为 N₂。HE 等^[25] 认为, 此现象可归因于异养反硝化菌具有更高增长速率, 他们需要比厌氧氨氧化菌低的吉布斯自由能, 这使得反硝化在高 COD 下更易以 NO₂⁻-N 作为电子受体。

2.3 典型周期内污染物的降解特征

图 5 为不同 COD/NH₄⁺-N 比下典型周期内污染物降解特征, 以氨氮降解速率评价厌氧氨氧化活性。可以看出, 厌氧氨氧化中 NO₂⁻-N 与 NH₄⁺-N 的降解过程均属于零级反应。COD/NH₄⁺-N 比为 2~3 时, NO₂⁻-N 与 NH₄⁺-N 出水浓度分别为 0.135 mg·L⁻¹ 和 8.44 mg·L⁻¹, 比降解速率分别为 0.791 mg·(g·h)⁻¹ 和 0.756 mg·(g·h)⁻¹, 两者呈良好线性关系。NO₃⁻-N 浓度呈增加趋势, 在 18 h 时达到最大值 11.09 mg·L⁻¹, 随后降为 9.95 mg·L⁻¹, 这表明系统内存在较弱的反硝化现象。当 COD/NH₄⁺-N 比为 3~5 时, 出水 NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 浓度分别为 0.115 mg·L⁻¹ 和 2.40 mg·L⁻¹, 比降解速率分别为 0.896 mg·(g·h)⁻¹ 和 0.809 mg·(g·h)⁻¹。NO₃⁻-N 浓度在 15 h 时达到最大值 7.55 mg·L⁻¹, 30 h 时降为 2.36 mg·L⁻¹。与阶段 I 相比, 系统内反硝化和厌氧氨氧化作用均增强。当 COD/NH₄⁺-N 比为 5~7 时, NO₂⁻-N 与 NH₄⁺-N 出水浓度分别为 0.091 mg·L⁻¹ 和 11.65 mg·L⁻¹, 对应的比降解速率分别为 1.286 mg·(g·h)⁻¹ 和 0.807 mg·(g·h)⁻¹。NO₃⁻-N 浓度在 0~18 h 内增加到 6.53 mg·L⁻¹, 之后逐渐降低, 在 30 h 降至 4.04 mg·L⁻¹, 反硝化作用进

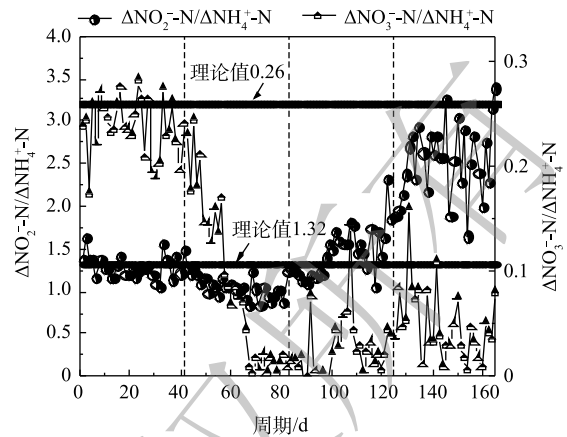


图 4 厌氧氨氧化反应化学计量比变化特征

Fig. 4 Stoichiometric ratio relationship of anammox system under different COD/NH₄⁺-N ratios

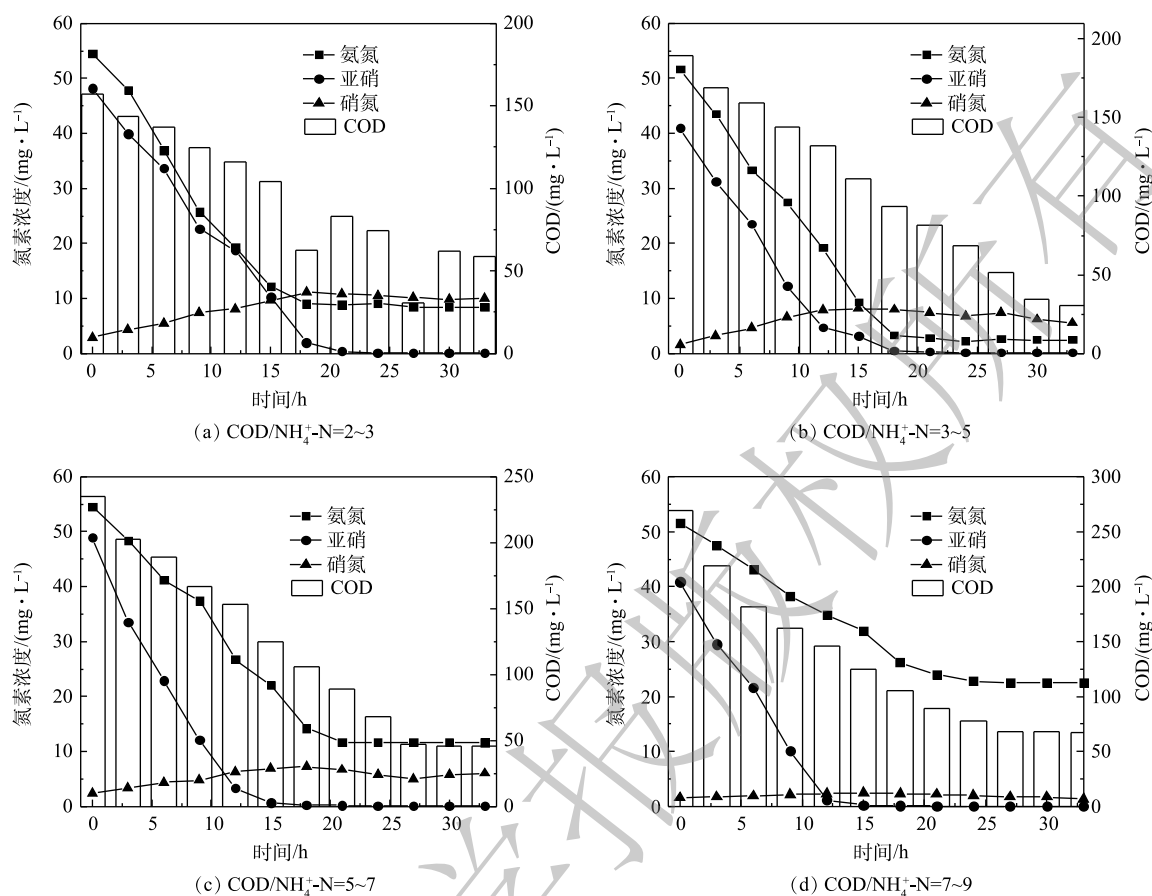


图5 典型周期内污染物降解特性

Fig. 5 Degradation characteristics of pollutants during typical cycles

进一步增强。当 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 7~9 时, $\text{NO}_2\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度分别为 $0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $22.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应的比降解速率为分别为 $1.276 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $0.477 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度始终小于 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这表明系统内存在较强的反硝化作用, 而厌氧氨氧化作用较弱。COD 比反应速率可表征反硝化作用的强弱。由图 5 可知, 在 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比分别为 2~3、3~5、5~7 和 7~9 时, COD 比反应速率分别为 1.51 、 2.09 、 2.77 和 $2.68 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

在本研究中, 当 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 2~3 时, 系统体现出较高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比降解速率和较低的 COD 比反应速率; 在 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 3~5 和 5~7 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 COD 比降解速率均比 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 2~3 时的高; 在 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 7~9 时, 系统表现出较低的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比降解速率和较高的 COD 比反应速率。可见, 在相对较低的 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比下, 厌氧氨氧化作用较强。而在较高的 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比条件下, 反硝化作用得到增强, 厌氧氨氧化的竞争力减弱。这与 LYU 等^[26] 的研究结论相似。故本研究中最适宜的 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比应为 3~5。

2.4 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比对脱氮贡献率的影响及总氮去除率拟合

图 6 是不同 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比下各反应对脱氮的贡献率。在阶段 I~阶段 III, 随着 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比逐渐增大, 厌氧氨氧化对脱氮的贡献率逐渐减少, 分别为 90%、78% 和 73%。这表明厌氧氨氧化在一定程度上被抑制, 但仍占据主导地位。在阶段 IV 中厌氧氨氧化对脱氮的贡献率逐渐降低至 50% 以下, 已受到较强的抑制。短程硝化-厌氧氨氧化对脱氮的贡献率在阶段 I 和阶段 II 分别为 10% 和 3%, 在阶段 III 和 IV 已基本没有。这是因为: 在阶段 I 和 II 的进水中含有少量的溶解氧, 而

短程硝化过程逐渐把其中的溶解氧消耗殆尽,直至短程硝化停止。部分反硝化-厌氧氨氧化对脱氮的贡献率从阶段 I 的 4% 升高至阶段 II 的 20%, 又逐渐降低至阶段 III 的 2%。部分反硝化将 NO₃-N 还原为 NO₂-N, NO₂-N 继续和 NH₄⁺-N 发生厌氧氨氧化作用, 可以促进协同脱氮。当 COD/NH₄⁺-N 比逐渐增大时, 厌氧氨氧化耦合部分反硝化工艺被破坏, 转换成全程反硝化工艺。在阶段 I 和 II 全程反硝化几乎不存在, 由阶段 III 的 3% 逐渐增加到阶段 IV 的 50% 以上, 异养反硝化菌在系统中的竞争力逐渐增强。

安芳娇等^[27] 在处理实际生活污水时发现, 当 COD/NH₄⁺-N 比为 4 时, 厌氧氨氧化和反硝化对脱氮的贡献率分别为 68% 和 32%。魏思佳等^[28] 采用 ASBR 处理人工配水时, 发现当 COD/NH₄⁺-N 比分别为 1~3.25、4.25~5.25 和 6.5~12.5 时, 厌氧氨氧化对脱氮的贡献率分别为 73%、50% 和 21%。WANG 等^[29] 在研究中发现, 当 COD/NH₄⁺-N 比逐渐增大时, 厌氧氨氧化对脱氮的贡献率逐渐减小, 而相应的反硝化贡献率逐渐增大。但上述研究只考虑了厌氧氨氧化和反硝化对脱氮的贡献率, 而未探究反硝化中的短程和全程对厌氧氨氧化脱氮的影响。本研究结果表明, 当系统内部分反硝化-厌氧氨氧化对脱氮贡献率超过 20% 时, 系统脱氮效果最好, 这与曹雁^[14] 的研究结果一致。可见, COD/NH₄⁺-N 比能决定厌氧氨氧化各级脱氮作用的方向和程度。

表 2 是在不同 COD/NH₄⁺-N 比下的氮素去除结果。由表 2 可知, 在处理生活污水时, 系统能承受更高的 COD/NH₄⁺-N。

图 7(a) 为 COD/NH₄⁺-N 比和厌氧氨氧化贡献率对总氮去除率的曲面拟合结果。以二维高斯函数进行计算, Z 为总氮去除率, X 为 COD/NH₄⁺-N 比, Y 为厌氧氨氧化贡献率, Z₀、A、X_c、W₁、Y_c 和

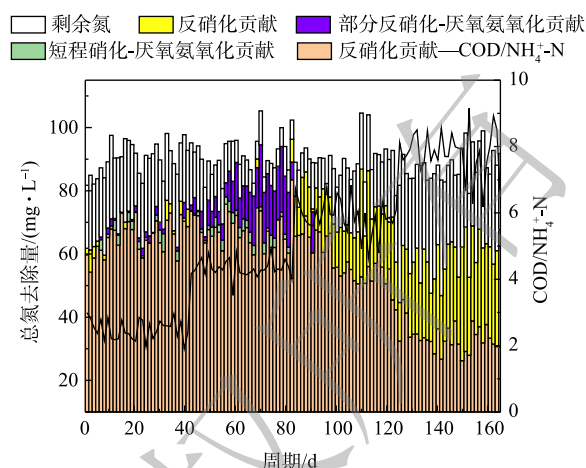


图 6 不同 COD/NH₄⁺-N 比下各反应的脱氮贡献率
Fig. 6 Contribution of each system at different COD/NH₄⁺-N ratios

表 2 不同 COD/NH₄⁺-N 结果对比

Table 2 Results at different COD/NH₄⁺-N ratios

反应器	处理对象	COD/NH ₄ ⁺ -N	去除率/%		脱氮贡献率/%				来源
			NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ -N	A	PD-A	PN-A	D	
ASBR	人工配水	0.67	92	95	-	-	-	-	[17]
EGSB	人工配水	1.76	99	97	-	-	-	-	[18]
ASBR	人工配水	5.7	>95	>95	-	-	-	-	[19]
UASB	人工配水	1.56	94	96	-	-	-	-	[24]
ASBR	生活污水	4	96	98	68	-	-	32	[27]
ASBR	人工配水	4.25~5.25	94	94	50	-	-	50	[28]
ASBR	生活污水	2~3	78	99	94	-	1.5	4.5	本研究
ASBR	生活污水	3~5	94	98	79	19	-	-	本研究
ASBR	生活污水	5~7	54	98	71	10	-	17	本研究
ASBR	生活污水	7~9	61	99	51	-	-	49	本研究

注: A为厌氧氨氧化对系统的脱氮贡献率; PD-A为部分反硝化-厌氧氨氧化对系统的脱氮贡献率; PN-A为短程硝化-厌氧氨氧化对系统的脱氮贡献率; D为反硝化对系统的脱氮贡献率。

W_2 均为方程修正参数, Z 值分别符合 X 与 Y 变化的钟形曲线。可以看出, 总氮去除率随着 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比和厌氧氨氧化脱氮贡献率的变化均呈现先增大后减小的趋势, 而厌氧氨氧化对脱氮的贡献率随着 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比的增大持续减小。曲面模拟的总氮去除率峰值对应的 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 3~5, 相应厌氧氨氧化贡献率为 80% 左右, 拟合结果与实验结果基本符合。图 7(b) 和图 7(c) 分别是总氮去除率模拟结果回归图与常规化残差正态概率分布。可见预测值与实际值差值较小, 且残差符合正态分布, 以上结果进一步说明模型的可用性。

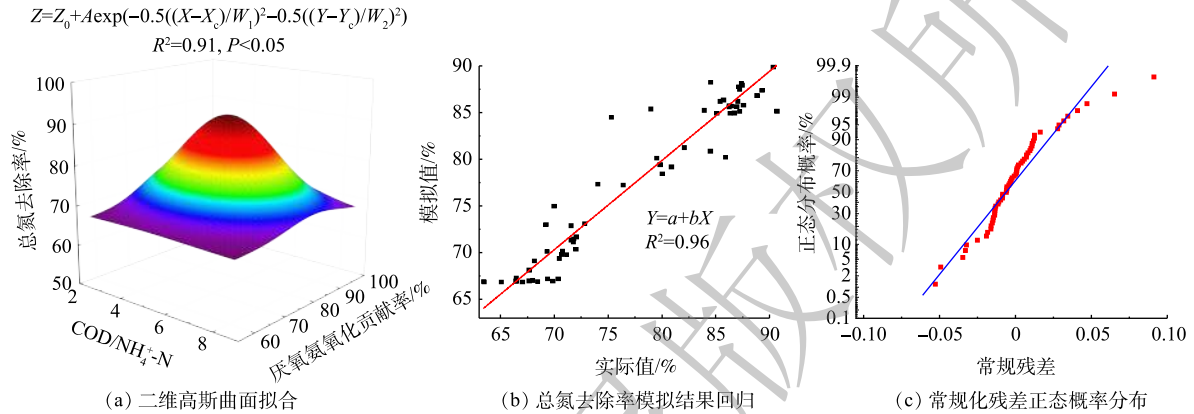


图7 高斯拟合

Fig. 7 Gaussian fitting

WANG 等^[30] 采用指数函数对 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比进行拟合, 发现厌氧氨氧化对脱氮的贡献率随着 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增大而减小, 但他忽略了总氮去除率的变化并不是单调递增或递减的。而本研究中的二维模型从 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比和厌氧氨氧化对脱氮的贡献率 2 个方面进行模拟, 其 R^2 为 0.91, $P < 0.05$ 。LI 等^[31] 使用二维等高线对总氮去除率进行拟合, 当 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 0~8 时, 总氮去除率先增大后减小, 在 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 4 时达到最大值, 与本研究的结果一致。俞津津^[32] 探究了基质浓度对厌氧氨氧化的冲击作用时, 发现总氮去除率呈现正态分布, 与本研究结果相似。由此可见, 采用高斯函数可以描述 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比对氮素的去除规律, 对处理实际生活污水具有重要的理论意义。

3 结论

1) 在室温下将实现半亚硝化的生活污水通入 ASBR, 调控 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 2~3、3~5、5~7、7~9 时, 此时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别为 79.1、95.5、57.7、33.8%, COD 去除率分别为 57.2、83.3、82.1、75.5%, $\text{NO}_2\text{-N}$ 去除率均达 98% 以上。

2) 当 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 3~5 时, 系统脱氮性能最佳, TN 去除率为 91.2%, 厌氧氨氧化和部分反硝化-厌氧氨氧化对脱氮的贡献率分别为 78% 和 20%, 部分反硝化将 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 还原为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 继续和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 发生厌氧氨氧化作用, 可以促进协同脱氮; 当 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比 5~7 和 7~9 时, 厌氧氨氧化耦合反硝化工艺被破坏, 转换成反硝化工艺。

3) 采用二维高斯函数对总氮去除率进行拟合, 结果表明, 总氮去除率随着 $\text{COD}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比和厌氧氨氧化对脱氮的贡献率的变化均呈现先增大后减小的趋势, 符合高斯函数的钟形曲线分布, R^2 为 0.91, $P < 0.05$ 。

参考文献

[1] 刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 等. 不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4569-4577.

- [2] CHEN Y Z, ZHAO Z C, LIU H, et al. Achieving stable two-stage mainstream partial-nitrification/anammox (PN/A) operation via intermittent aeration[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125650.
- [3] 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.
- [4] 陈小珍, 汪晓军, KARASUTA C, 等. 反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 345-352.
- [5] 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 等. 耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4195-4201.
- [6] 王凡, 陆明羽, 殷记强, 等. 反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3782-3788.
- [7] 宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 等. 厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5057-5065.
- [8] 马艳红, 赵智超, 安芳娇, 等. 不同COD浓度下低基质厌氧氨氧化的启动特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2317-2325.
- [9] TANG C J, ZHENG P, CHAI L Y, et al. Thermodynamic and kinetic investigation of anaerobic bioprocesses on ANAMMOX under high organic conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 149-157.
- [10] CHEN C J, SUN F Q, ZHANG H Q, et al. Evaluation of COD effect on anammox process and microbial communities in the anaerobic baffled reactor (ABR)[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 571-578.
- [11] ZHANG X J, ZHANG H Z, YE C M, et al. Effect of COD/N ratio on nitrogen removal and microbial communities of CANON process in membrane bioreactors[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 189: 302-308.
- [12] GE S J, WANG S Y, YANG X, et al. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review[J]. *Chemosphere*, 2015, 140: 85-98.
- [13] 李柏林, 任晓玲, 李晔, 等. 溶解氧对单级颗粒污泥自养脱氮系统影响的模拟[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(12): 5126-5133.
- [14] 曹雁. 厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮及微生物特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [15] 周同, 于德爽, 李津, 等. 温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2044-2051.
- [16] 永永军. 游离氨(FA)对硝化菌活性的抑制影响试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2015.
- [17] 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学[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 2813-2818.
- [18] SHENG S X, LIU B, HOU X Y, et al. Effects of different carbon sources and C/N ratios on the simultaneous anammox and denitrification process[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 127: 26-34.
- [19] 操沈彬, 王淑莹, 吴程程, 等. 有机物对厌氧氨氧化系统的冲击影响[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(12): 2164-2169.
- [20] XU X C, XUE Y, WANG D, et al. The development of a reverse anammox sequencing partial nitrification process for simultaneous nitrogen and COD removal from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155: 427-431.
- [21] LEAL C D, PEREIRA A D, NUNES F T, et al. Anammox for nitrogen removal from anaerobically pre-treated municipal wastewater: Effect of COD/N ratios on process performance and bacterial community structure[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 257-266.
- [22] DING S Z, BAO P, WANG B, et al. Long-term stable simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process treating real domestic sewage using suspended activated sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 2193-2202.
- [23] MACHAT H, BOUDOKHANE C, ROCHE N, et al. Effects of C/N Ratio and DO concentration on carbon and nitrogen

- removals in a hybrid biological reactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 151: 107313.
- [24] 张美雪, 李芸, 李军, 等. 低浓度乙酸盐诱导下厌氧氨氧化与异养反硝化高效耦合脱氮[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6127-6132.
- [25] HE S L, YANG W, QIN M, et al. Performance and microbial community of anammox in presence of micro-molecule carbon source[J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 545-552.
- [26] LYU L T, ZHANG K, LI Z J, et al. Inhibition of anammox activity by phenol: Suppression effect, community analysis and mechanism simulation[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 141: 30-38.
- [27] 安芳娇, 赵智超, 黄利, 等. HRT对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4302-4309.
- [28] 魏思佳, 于德爽, 李津, 等. 厌氧氨氧化与反硝化耦合脱氮除碳研究 I: COD/NH₄⁺-N对耦合反应的影响[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(3): 759-767.
- [29] WANG B, PENG Y Z, GUO Y Y, et al. Impact of partial nitrification degree and C/N ratio on simultaneous sludge fermentation, denitrification and anammox process[J]. *Bioresour. Technol.*, 2016, 219: 411-419.
- [30] WANG X J, YANG R L, GUO Y, et al. Investigation of COD and COD/N ratio for the dominance of anammox pathway for nitrogen removal via isotope labelling technique and the relevant bacteria[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 606-614.
- [31] LI X J, SUN Y W, WANG Z W, et al. Theoretical understanding of the optimum conditions for a mainstream granular nitrification-anammox reactor coupled with anaerobic pretreatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 683-691.
- [32] 俞津津. 多途径强化厌氧氨氧化工艺及其生物颗粒特性研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2013.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of COD/NH₄⁺-N ratio on nitrogen removal by a coupling system of anaerobic ammonium oxidation and denitrification

MAO Peiyue^{1,2,3}, FU Xue^{1,2,3}, ZHAO Xinlei^{1,2,3}, XING Jiawei^{1,2,3}, AN Fangjiao^{1,2,3}, CHEN Yongzhi^{1,2,3,*}

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

2. Technical Center of Sewage Treatment Industry in Gansu, Lanzhou 730070, China

3. Key laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, China

*Corresponding author, E-mail: 476411589@qq.com

Abstract The domestic sewage which had achieved partial nitrification was treated by an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) when sodium acetate was synchronously fed to control the COD/NH₄⁺-N ratio. The denitrification performance of the system was investigated when the COD/NH₄⁺-N ratios were set at 2~3, 3~5, 5~7 and 7~9, respectively at room temperature. At the COD/NH₄⁺-N ratio of 3~5, the effluent concentrations of NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N and COD were 2.30, 0.65, 5.56 and 35.20 mg·L⁻¹, respectively, and the total nitrogen volume loading (TNLR) and removal loading (TNRR) were 0.071 kg·(m³·d)⁻¹ and 0.062 kg·(m³·d)⁻¹, respectively. The specific degradation rates of NH₄⁺-N and COD were 0.809 mg·(g·h)⁻¹ and 2.098 mg·(g·h)⁻¹, respectively in typical cycles. Anaerobic anammox and partial denitrification coupled anammox accounted for 78% and 20% denitrification, respectively.

Keywords anaerobic ammonium oxidation (anammox); domestic sewage; COD/NH₄⁺-N ratio; contribution rate of denitrification; Gaussian model