



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202103059

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

尼马泽郎, 穆永杰, 薛晓飞, 等. 一段式短程硝化-厌氧氨氧化耦合缓释碳源滤柱深度去除总氮[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2468-2479.

NI Mazelang, MU Yongjie, XUE Xiaofei, et al. Advanced total nitrogen removal by the column of one-stage partial nitrification-anammox coupled slow-release carbon source[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2468-2479.

一段式短程硝化-厌氧氨氧化耦合缓释碳源滤柱深度去除总氮

尼马泽郎¹, 穆永杰², 薛晓飞², 张丽丽^{2,*}, 苏本生¹, 曹之淇²

1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

2. 北控水务集团有限公司北控水务研究院, 北京 100102

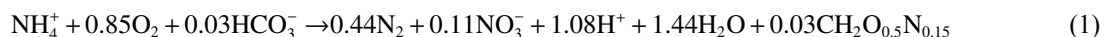
第一作者: 尼马泽郎(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水处理技术的研究与开发。E-mail: nyimatsering20@163.com

*通信作者: 张丽丽(1977—), 女, 博士, 正高级工程师。研究方向: 水处理技术的研究与开发。E-mail: zhanglili03@bewg.net.cn

摘要 在 SBR 中进行一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺的启动驯化, 并在达到稳定运行时, 让 SBR 出水进入不同缓释碳源体积填充比的滤柱中, 进行深度脱氮研究。结果表明, 在 SBR 中经过 176 d 的启动驯化, 成功实现一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺的的稳定运行, 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达 98%, TN 去除率达 73%。AOB 及 Anammox 菌活性分别提高至 $8.6 \text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ 和 $12.6 \text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, 而 NOB 活性小于 $1.0 \text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$; 在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下的深度脱氮研究中, 缓释碳源体积填充比为 15% 的滤柱具有最佳的脱氮效果, 出水 TN 小于 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均出水 COD 值为 $19.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 该滤柱中通过一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应和反硝化反应的共同作用完成深度脱氮。SBR 与缓释碳源体积填充比为 15% 的滤柱组成的耦合系统平均 TN 去除率达 96.7%, 较 SBR 提升了 28.9%。

关键词 短程硝化; 厌氧氨氧化; 缓释碳源; 深度脱氮; 反硝化

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, Anammox)自 1995 年被发现便一直为污水处理领域的研究热点^[1], 具有不需要外加碳源、节省曝气能耗、污泥产量少、运行成本低等优势^[2-3]。一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺, 即首先好氧氨氧化菌(aerobic ammonia-oxidizing bacteria, AOB)在特定溶解氧等条件下将部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化成 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 再通过 Anammox 菌代谢作用, 将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及 N_2 。该工艺主要应用于处理垃圾渗滤液^[4], 畜禽养殖废水^[5], 化工废水^[6]等高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水。然而由式(1)可知, 该工艺理论 TN 去除率为 88%, 仍然有 10% 以上的 TN 以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 形式存在^[7-8]。导致处理高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水时, 出水 TN 难以满足排放标准^[9]。而且当没有完全抑制亚硝酸盐氧化菌(nitrite-oxidizing bacteria, NOB)活性时, 一部分进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被转化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 导致出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 高于理论值^[5]。因此, 为使出水满足排放标准, 应对出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 进行深度处理。



收稿日期: 2021-03-09; 录用日期: 2021-05-17

基金项目: 北控水务集团自主科技立项课题(ZZLX-2018-05)

目前用于深度去除 NO_3^- -N的传统反硝化工艺，需要投加葡萄糖、甲醇、乙酸钠等有机碳源，存在投加量难以控制、影响出水水质、运行维护困难，以及易造成二次污染等诸多问题^[10-11]。经济高效的硫自养反硝化工艺也被报道用于该类废水的深度脱氮，但需要消耗碱度，并且产生的大量硫酸盐会增加水体发黑变臭的潜在风险^[12]。氢自养反硝化工艺，因氢气的制备及存储等问题，导致运行成本增加，且存在安全问题^[13]。

近年来，将固相缓释碳源作为反硝化碳源，逐渐成为研究及应用的热点。玉米芯，麦秆等天然固相碳源释碳不稳定，且含有非碳成分^[14-15]。而高分子聚合物缓释碳源具有碳源释放缓慢，可长效释碳，且不会造成二次污染的优点^[16-18]。高分子聚合物中聚羟基脂肪酸酯 (polyhydroxyalkanoates, PHAs) 是最适用于反硝化脱氮的固体基质^[19]，其反硝化速率远高于麦秆等天然有机物质，且 PHAs 的成本较低^[20]。近年来，PHAs 中的聚羟基丁酸/戊酸酯 (PHBV) 作为反硝化碳源和生物膜载体的研究逐渐增多，显示了 PHBV 应用于生物反硝化脱氮领域的巨大潜力^[21-22]。然而，目前将一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺与含有缓释碳源的滤柱耦合起来进行深度脱氮的研究鲜有报道。

综上所述，本文首先使用序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR) 研究一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺的启动驯化，当系统达到稳定运行后，其出水利用含有新型缓释碳源 PHBV 的滤柱进行深度脱氮，考察了不同缓释碳源体积填充比的滤柱中的运行效果，探索了缓释碳源的最佳体积填充比，为工程应用提供技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置

如图 1 所示。一段式短程硝化-厌氧氨氧化 SBR 为不锈钢材质，内径为 23 cm，外径为 34 cm，高度为 50 cm，有效容积为 18 L，排水比 50%。反应器外层为水浴加热层，温度维持在 30 ℃ 左右，反应器设有搅拌装置。由曝气泵和钛合金曝气头 (曝气头孔径为 10 μm ，直径 80 mm，高 50 mm) 来实现连续曝气，曝气量由气体流量计控制。反应器由 PCL 控制系统实现自动控制。运行总周期为 12 h，进水 12 min，曝气搅拌 635 min，静置 60 min，排水 13 min。

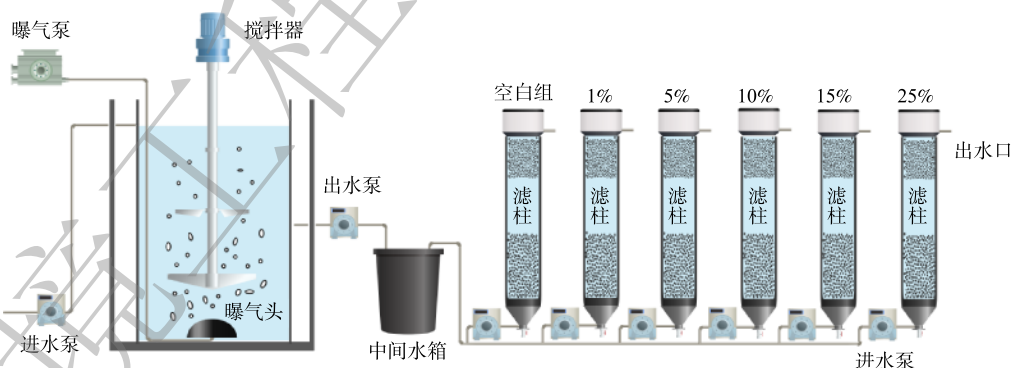


图 1 反应器装置图

Fig. 1 Schematic diagram of reactor

滤柱均由有机玻璃制成，有效容积 500 mL，按不同体积填充比将缓释碳源与火山石进行混合填充 (1%、5%、10%、15%、25%)，并设置空白组 (只填充火山石，无缓释碳源)。实验采用 PHBV 为缓释碳源，PHBV 具有生物可降解性和在水中的不可溶性这 2 个特点，为淡褐色颗粒状，购于宁波天安生物科技有限公司。

1.2 接种污泥和实验用水

SBR 接种污泥取自某污水处理厂厌氧氨氧化反应器。接种污泥混合液悬浮固体质量浓度 (MLSS) 为 $6\ 858\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 混合液挥发性悬浮固体质量浓度 (MLVSS) 为 $3\ 580\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。各滤柱中活性污泥采用自然挂膜培养。

SBR 进水分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaNO_2 及 NaHCO_3 作为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和碱度的来源。各阶段投加营养盐 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $5.6\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $300\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $1\ 250\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaHCO}_3$, 以及微量元素 I $1.25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和微量元素 II $1.25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [23]。各滤柱的进水为 SBR 稳定运行阶段的出水。

1.3 实验方法

在 SBR 中进行一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺的启动驯化及稳定运行, 各阶段运行参数如表 1 所示。首先进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 按照 1:1 配制, Anammox 菌活性恢复后通过逐步提高进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 配比、精确控氧曝气和投加羟胺的调控方式, 完成一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺的启动。进水氮素质量浓度以曝气搅拌阶段初期为准; 当 SBR 达到稳定运行后, 将出水存至中间水箱, 再通过蠕动泵进入不同缓释碳源体积填充比的滤柱。在 $15\ ^\circ\text{C}$, pH 为 7.8~8.0, 水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 为 2.5 h, 进水溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 为 $(4.20\pm 0.3)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察不同缓释碳源体积填充比的滤柱的脱氮效果, 以探究提高一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺 TN 去除率的有效方法。

表 1 SBR 运行参数

Table 1 Operating parameters of SBR

阶段	时间/d	进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的比值	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 容积负荷/ ($\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$)	曝气量/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	DO/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
I	1~7	50	50	1:1	0.1	50	0.05~0.09
II	8~65	50	25	2:1	0.1	50	0.05~0.09
III	66~85	75	25	3:1	0.15	75	0.11~0.15
IV	86~102	100	25	4:1	0.2	100	0.12~0.19
V	103~128	100	10	10:1	0.2	100	0.12~0.19
VI	129~176	100	0	—	0.2	100	0.12~0.19

注: 各阶段温度均为 $30\ ^\circ\text{C}$, pH 均为 7.8~8.1。

1.4 分析方法与计算

各项指标测定方法均按照国标法[24]测定。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$: N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$: 紫外分光光度法; MLVSS/MLSS: 称重法; COD 采用美国哈希快速消解仪; pH、DO、温度采用德国 WTW 3430 测定仪测定。在 SBR 各阶段末, 参考张凯等[25]的方法测定污泥活性。

根据厌氧氨氧化反应和一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应的化学计量比方程可知, 在 NOB 活性被抑制条件下, SBR 中, 厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除质量浓度 N_A 、一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除质量浓度 $N_{\text{PN-A}}$ 和理论 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 积累质量浓度 T_{NO_3} 分别按式 (2)、式 (3) 和式 (4) 计算。

$$N_A = \frac{C_{\text{NO}_2^-\text{-N},\text{in}} - C_{\text{NO}_2^-\text{-N},\text{out}}}{1.32} \quad (2)$$

$$N_{\text{PN-A}} = C_{\text{NH}_4^+\text{-N},\text{in}} - C_{\text{NH}_4^+\text{-N},\text{out}} - \frac{C_{\text{NO}_2^-\text{-N},\text{in}} - C_{\text{NO}_2^-\text{-N},\text{out}}}{1.32} \quad (3)$$

$$T_{\text{NO}_3} = 0.26N_A + 0.11N_{\text{PN-A}} \quad (4)$$

式中： N_A 为厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $N_{\text{PN-A}}$ 为一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； T_{NO_3} 为理论 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 积累质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{\text{NO}_2,\text{in}}$ 进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{\text{NO}_2,\text{out}}$ 出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{\text{NH}_4,\text{in}}$ 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{\text{NH}_4,\text{out}}$ 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

2 结果与讨论

2.1 一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺的启动及稳定运行

1) 脱氮性能分析。在 SBR 中通过逐步提高进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 配比、精确控氧曝气和投加羟胺的调控方式，完成从厌氧氨氧化反应向一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应的转变。因为 SBR 排水比为 50%，剩余的 50% 中含有上周周期未去除完全的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以及生成的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ，故各阶段进水完毕后反应器内实际 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 值大于配水值。各阶段脱氮效果见图 2~图 6。

第 I 阶段 (1~7 d) 是 Anammox 菌适应阶段。进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 配比为 1:1，其质量浓度均为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，曝气量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，反应器中仅发生厌氧氨氧化反应。在第 7 天时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达 95%， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率达到 62%，且实际 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 积累质量浓度低于理论 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 积累质量浓度。这说明

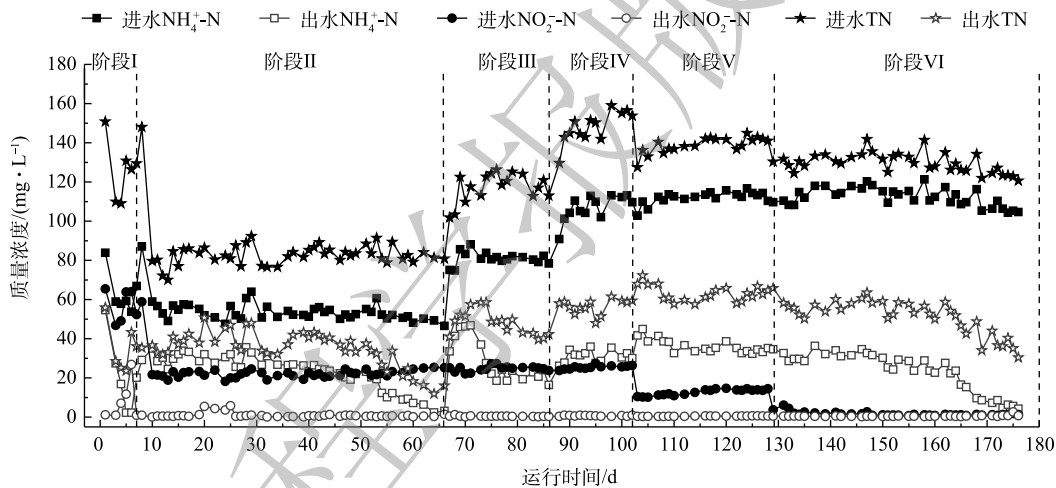


图 2 SBR 脱氮性能

Fig. 2 Nitrogen removal performance of SBR

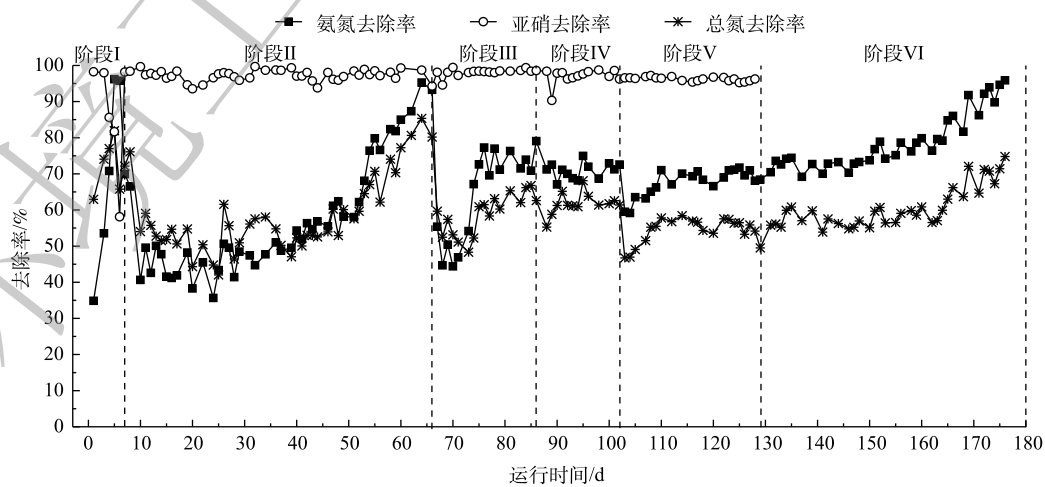


图 3 SBR 脱氮去除率

Fig. 3 Nitrogen removal efficiency of SBR

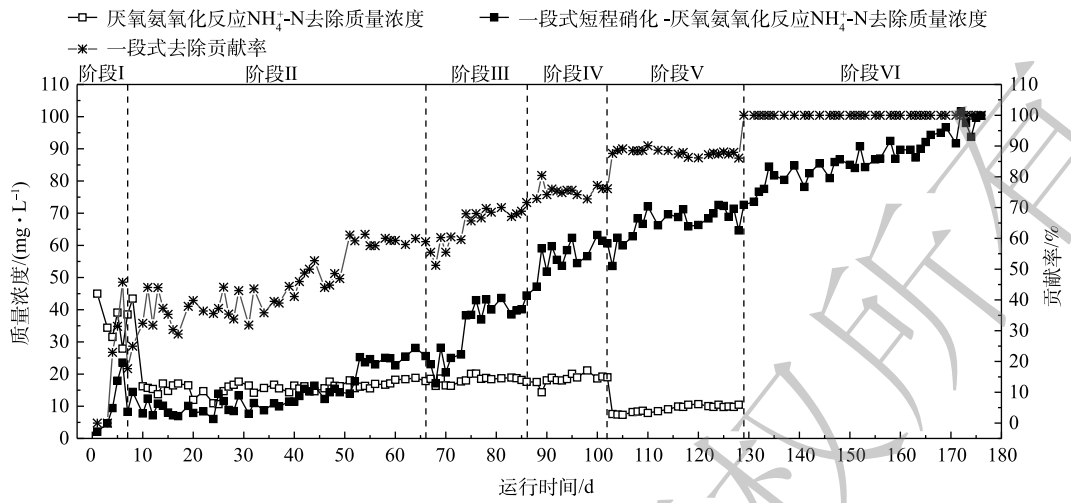


图4 氨氮去除路径变化
Fig. 4 Variation of transformation path of ammonium

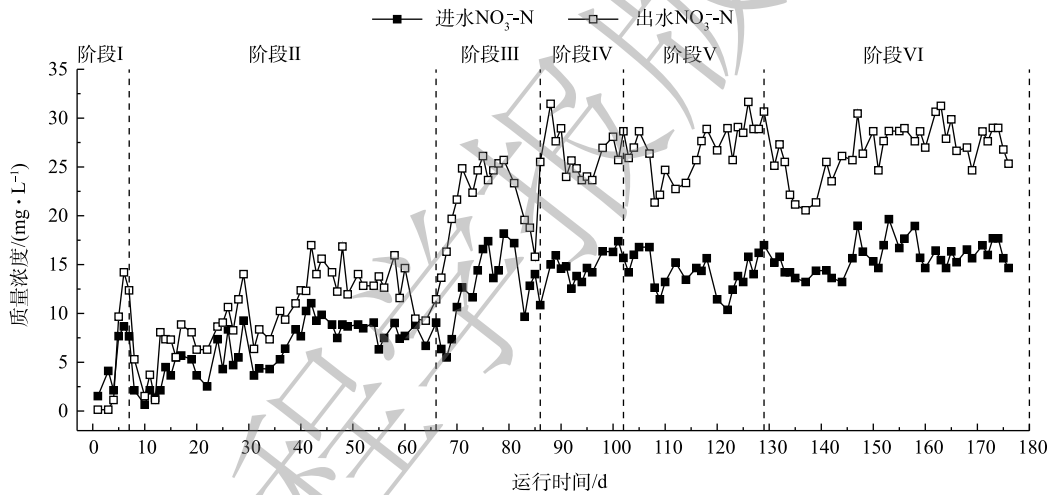


图5 硝氮质量浓度变化
Fig. 5 Variation of nitrate concentrations

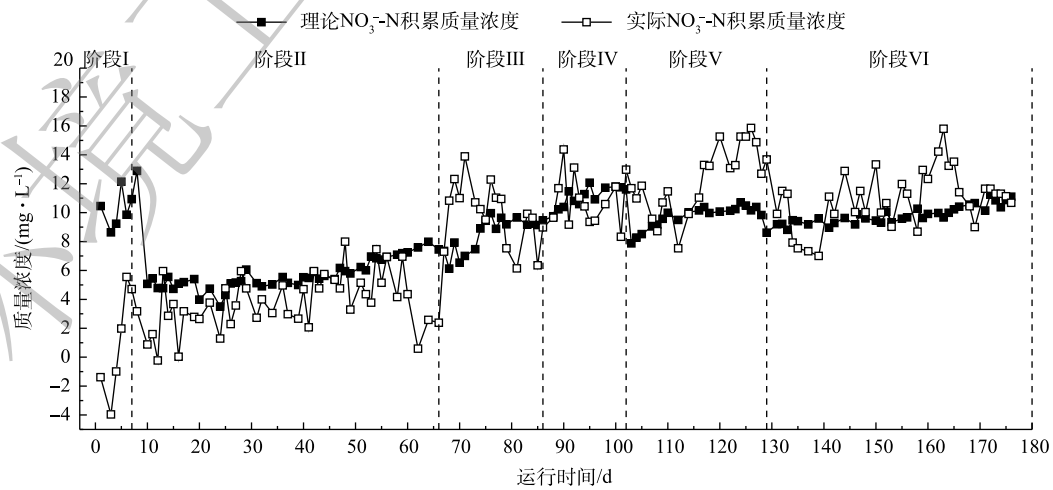


图6 硝氮积累质量浓度变化
Fig. 6 Variation of nitrate accumulate

反应器内 Anammox 菌活性良好，且抑制了 NOB 的活性^[26]。

第 II 阶段 (8~65 d) 致力于提高 AOB 活性。为避免因 $\text{NO}_2\text{-N}$ 积累而导致 Anammox 菌活性的抑制^[27]，从第 8 天开始调整进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 配比为 2:1 (进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，进水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。此后的 35 d 内， $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率仅为 $(50\pm 2)\%$ ，表明此时 AOB 活性较低。反应器内 AOB 活性不足是影响整个去除效果的关键原因^[28]，投加羟胺可抑制 NOB 活性，并且通过提高羟胺氧化酶 (HAO) 活性来刺激 AOB 的活性^[29-30]。43~53 d 每天投加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 羟胺，此后 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率提高到 98%。投加羟胺后一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除质量浓度由 $(11\pm 2) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $(28\pm 2) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，一段式 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除贡献率稳定在 64% 左右，说明 AOB 活性得到显著提高。

第 III 阶段 (66~86 d) 进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 质量浓度提高至 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{NH}_4\text{-N}$ 容积负荷达 $0.15 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ ，且按理论需氧量将曝气量提高至 $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。由于曝气量的提高可刺激 NOB 活性，实际 $\text{NO}_3\text{-N}$ 积累质量浓度高于理论 $\text{NO}_3\text{-N}$ 积累质量浓度 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上)。73~80 d 每天投加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的羟胺以抑制 NOB 活性，至第 85 天实际 $\text{NO}_3\text{-N}$ 积累质量浓度接近理论 $\text{NO}_3\text{-N}$ 积累质量浓度，且一段式 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除贡献率稳定在 70% 左右。

第 IV 阶段 (86~102 d) 提高进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相应提升曝气量至 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，同时 86~91 d 每天投加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 羟胺。至第 102 天，反应器内 AOB 活性不断增强，TN 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率分别稳定在 $(60\pm 2)\%$ 和 $(68\pm 3)\%$ 。至此，一段式 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除贡献率约为 51%。

第 V 阶段 (103~128 d) 调整进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 配比为 10:1，进水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此阶段 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率由 59% 逐渐提升至 68%，TN 去除率由 46% 逐渐提升至 55%。一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除质量浓度由 $58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增长到 $72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，一段式 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除贡献率达 90% 以上。123~128 d 每天投加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 羟胺，使实际 $\text{NO}_3\text{-N}$ 积累质量浓度与理论 $\text{NO}_3\text{-N}$ 积累质量浓度相当。上述结果表明在长期运行中，阶段性投加羟胺有助于反应器的稳定运行，这与李佳等^[31]的研究结果一致。

第 VI 阶段 (129~176 d) 为一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺稳定运行阶段。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 负荷不变，进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，无 $\text{NO}_2\text{-N}$ 添加。反应器中完成由厌氧氨氧化反应到一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应的转变，至第 175 天，一段式 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除贡献率约为 100%， $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率达 98%。

2) 化学计量比分析。在实验过程中进行化学计量比分析，由此可以判断反应器中的脱氮途径^[32]。由厌氧氨氧化反应方程式可知，厌氧氨氧化反应 $\Delta\text{NO}_3\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 的理论值分别为 0.26 和 2.0。而由式 (1) 可知一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应 $\Delta\text{NO}_3\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 的理论值分别为 0.11 和 0.88。

如图 7 所示，第 I 阶段 $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 在 2 左右，各阶段逐渐下降，最终在第 VI 阶段稳定在一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应的理论值 0.88 左右，说明随着进水参数的调整，AOB 活性逐渐增强且一段式 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除贡献率逐渐升高。

在第 I~V 阶段， $\Delta\text{NO}_3\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 波动较大，为 0~0.3。高于 0.26 的原因可能为反应器中存在 NOB 将部分 $\text{NO}_2\text{-N}$ 转化为了 $\text{NO}_3\text{-N}$ ，在投加羟胺后， $\Delta\text{NO}_3\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 便下降至理论值 0.26~0.11。有研究也发现， $\Delta\text{NO}_3\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 低于理论值的现象^[33]，本研究中因为所接种污泥长期在厌氧状态下保存，故推测在接种初期反应器内存在反硝化反应。第 VI 阶段 $\Delta\text{NO}_3\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 稳定在 0.11 左右，表明此时反应器中 NOB 活性被抑制，反硝化作用停止，且一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应占绝对优势。

第 I~V 阶段，各阶段初期 $\Delta\text{NO}_2\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 高于进水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ ，说明各阶段初期 AOB 活性不足，进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 未被完全消耗，但在各阶段末 $\Delta\text{NO}_2\text{-N}/\Delta\text{NH}_4\text{-N}$ 十分接近进水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ ，说明各阶段中一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应效果逐步提升。化学计量比的阶段性变化也说明，经

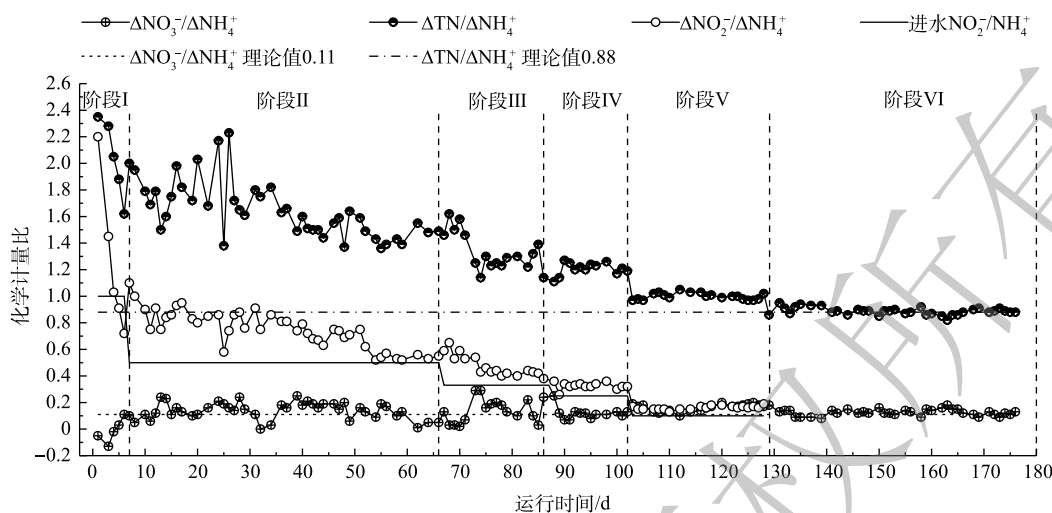


图7 化学计量比变化

Fig. 7 Variation of stoichiometric characteristics

过176 d的培养,反应器中完成由厌氧氨氧化反应到一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应的转变。

3) 功能菌活性分析。为探究启动过程中各功能菌活性变化,在各阶段末取混合污泥,进行批式实验来测定其活性。如图8所示,接种初期 Anammox 菌活性为 $4.6 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$,第126天提升至 $10.6 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 。第VI阶段,经过44 d培养, Anammox 菌活性提升至 $12.6 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 。张凯等^[25]通过不断缩短 HRT 强化 Anammox 菌活性,经过188 d培养, Anammox 菌活性增加至 $7.7 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 。MIAO等^[34]在成功启动的一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺 SBR 中,经过178 d的稳定运行, Anammox 菌活性由 $0.6 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 提升到 $1.2 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 。

经过170 d培养后, AOB 活性由 $1.2 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 提升至 $8.6 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$,并且一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除质量浓度逐渐提高,证明 AOB 活性是影响一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应活性的关键因素^[28]。李军等^[35]使用一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理中低浓度废水,达到稳定运行时, AOB 和 Anammox 菌活性分别为 $16.7 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 和 $9.2 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$,也证明了 AOB 活性的重要影响。

本研究中 AOB 和 Anammox 菌活性逐渐上升,而 NOB 活性始终维持在 $1.0 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$ 以下, AOB 和 Anammox 菌活性远大于 NOB,这更有利于一段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺的稳定运行。

2.2 深度脱氮分析

1) 不同缓释碳源体积填充比滤柱的脱氮效果分析。在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下,对 SBR 稳定运行阶段(147~176 d)出水进行深度脱氮研究。各滤柱缓释碳源体积填充比为 1%、5%、10%、15%、25%,并设无缓释碳源添加的空白组。由于各滤柱进水中含有 SBR 出水悬浮污泥且进水桶中 DO 约为 $4.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,为滤柱中的短程硝化反应创造了条件^[36],所以第1~30天内所有滤柱中均发生短程硝化-厌氧氨氧化反应,研究结果如图9所示。

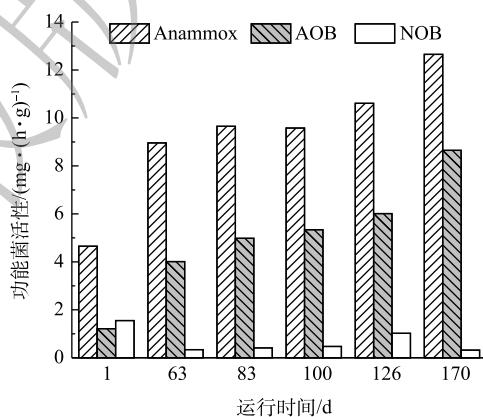


图8 各阶段末功能菌活性变化

Fig. 8 Variation of functional bacteria activities at the end of each stage

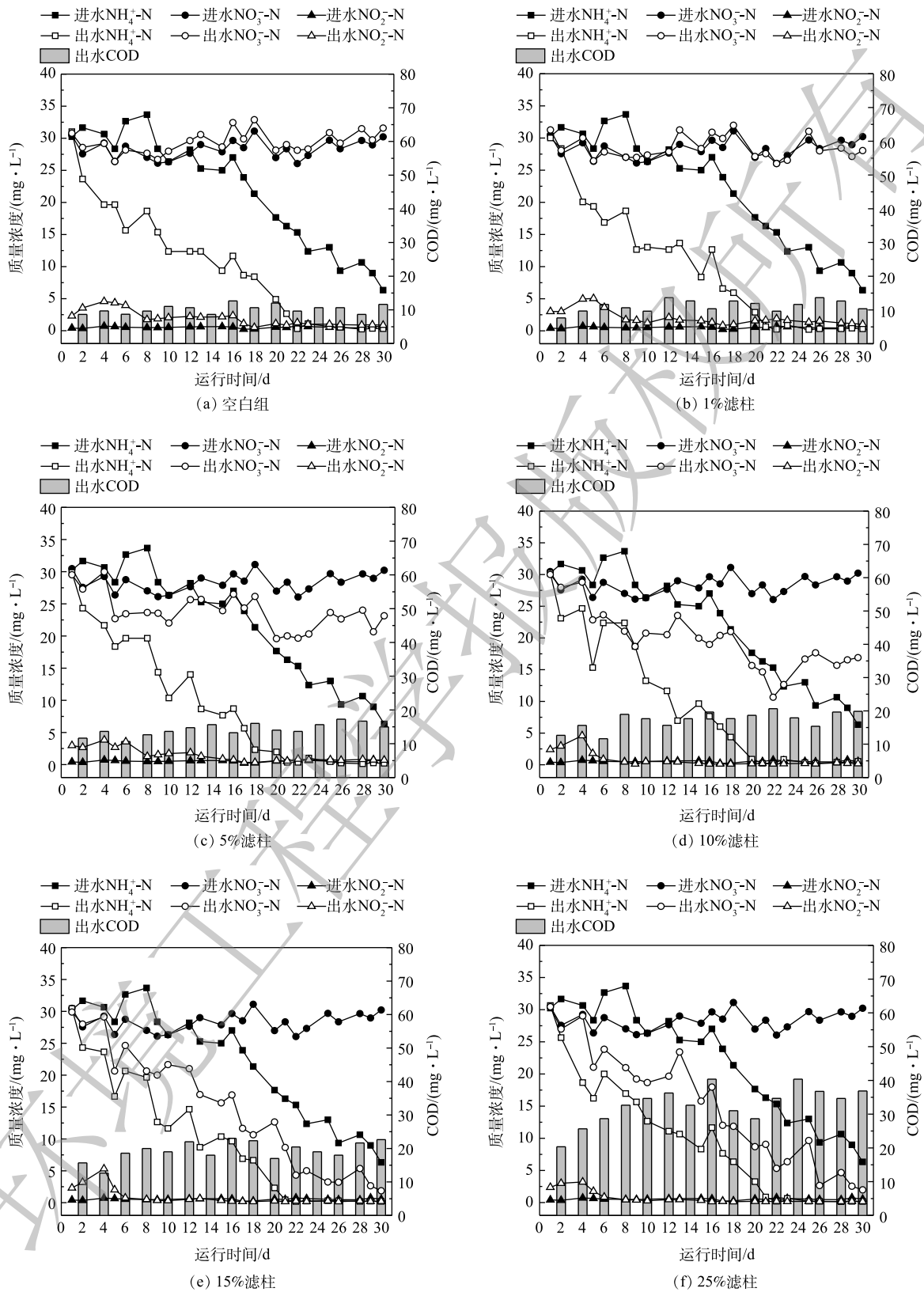


图 9 各缓释碳源体积填充比滤柱的进出水 COD 及氮素质量浓度变化

Fig. 9 Variation of COD and nitrogen concentrations at different fill ratios of slow-release carbon source

在第1~8天,空白组和1%滤柱 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量均小于为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累量为 $(3.5\pm 0.5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明启动初期AOB具有一定的活性,且Anammox菌正在逐步的适应 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 的新条件。在15~19天,空白组和1%滤柱中的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累量为 $(0.5\pm 0.25)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 积累量为 $(1.0\pm 0.4)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量均达到 $(15.2\pm 2.5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明空白组和1%滤柱中,只发生一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应。

5%~25%滤柱中Anammox菌也逐渐适应新环境。第15~19天, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量分别达到 (18.4 ± 0.6) 、 (16.5 ± 0.8) 、 (15.9 ± 0.6) 、 $(15.8\pm 0.8)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中10%滤柱、15%滤柱和25%滤柱中 $\text{NH}_3^+\text{-N}$ 去除量始终与空白组基本一致,但5%滤柱中 $\text{NH}_3^+\text{-N}$ 去除量较高,推测5%滤柱中碳源不足,故具有短程反硝化效果,进一步促进了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除^[37]。从第5天开始,随着反硝化菌(denitrifying bacteria, DNB)的富集,至第30天 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除量分别增至7.0、13.3、28.3、28.2 $\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明较低的缓释碳源体积填充比不利于DNB对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除^[38]。5%~25%滤柱中成功实现了反硝化反应与一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应的共存。李昂等^[39]在PHBV和沸石的分區式耦合反应器中实现厌氧氨氧化反应与反硝化反应耦合系统的启动。LI等^[40]研究表明,在反应器中添加固态碳源聚己内酯对反应器出水未造成不良影响。

由于滤柱中微生物是自然挂膜生成,所以各滤柱中缓释碳源溶解性有机物的产生与消耗保持稳定状态,未出现启动初期出水COD过高的情况^[39,41],1%~25%滤柱平均出水COD值分别为11.2、14.3、17.3、19.3、32.9 $\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图10可知,15%滤柱和25%滤柱的TN去除率均达到93.8%,说明15%滤柱和25%滤柱均可提供充足碳源。综合考虑脱氮效果、出水COD和缓释碳源填充量,得出在该运行条件下,最佳缓释碳源体积填充比为15%。

2)耦合系统TN去除效果分析。对SBR与15%滤柱组成的耦合系统进行TN去除效果分析。由图11可知,因为第5天15%滤柱中出现反硝化作用,且Anammox菌适应了滤柱中的环境而提升了一段式短程硝化-厌氧氨氧化的反应效果,故第5天开始耦合系统TN去除率开始升高。耦合体系在第22天达到最佳脱氮效果,第22~30天,SBR进水TN为 $(125\pm 4)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,SBR出水TN为 $(40\pm 5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但15%滤柱中出水TN小于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。第22~30天,SBR中平均TN去除率为67.8%,而耦合系统平均TN去除率达96.7%以上,TN去除率增高了28.9%,比一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应理论TN去除率高8.7%。在目前报道的提升一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应TN去除率的研究中属于较高水平^[42-43]。

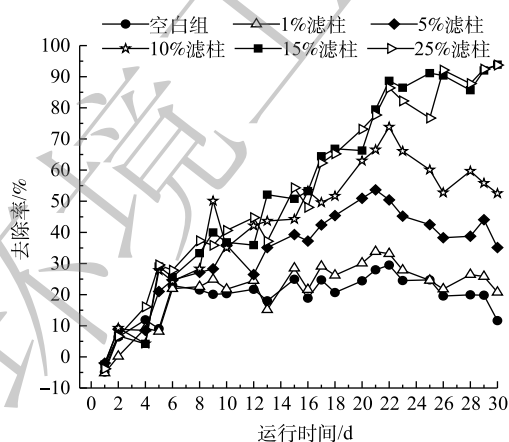


图10 各缓释碳源体积填充比滤柱的总氮去除率变化
Fig. 10 Variation of TN remove rate at different fill ratios of slow-release carbon source

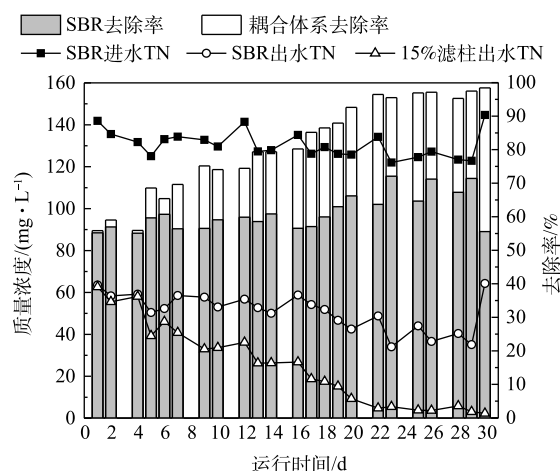


图11 耦合体系中的TN去除效果
Fig. 11 TN removal effect of the coupled process

3 结论

1) 通过逐步提高进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 配比、精确控氧曝气和投加羟胺的调控方式,成功启动一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应器,最终 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达98%,TN去除率达73%, $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\Delta\text{TN}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 稳定在理论值0.11和0.88左右。

2) 阶段性投加羟胺,对刺激AOB的活性和抑制NOB的活性有显著效果,最终AOB和Anammox菌活性分别提高至 $8.6\text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ 和 $12.6\text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$,而NOB活性低于 $0.5\text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ 。

3) 在 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下,缓释碳源体积填充比为15%的滤柱具有最佳的脱氮效果,出水TN小于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均出水COD值为 $19.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且碳源的释放与消耗保持稳定状态。缓释碳源体积填充比为15%的滤柱中在一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应与反硝化反应的共同作用下完成深度脱氮。

4) SBR与缓释碳源体积填充比为15%的滤柱组成的耦合系统中平均TN去除率达到96.7%,与SBR相比,TN去除率提升了28.9%,且比一段式短程硝化-厌氧氨氧化反应理论TN去除率高8.7%。通过SBR与缓释碳源体积填充比为15%的滤柱的耦合,TN去除率得到有效提升。

参考文献

- [1] VAN DE GRAAF A A, MULDER A, DE BRUIJN P, et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(4): 1246-1251.
- [2] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with anammox science[J]. *Science*, 2010, 328(5979): 702-703.
- [3] YANG W, HE S, HAN M, et al. Nitrogen removal performance and microbial community structure in the start-up and substrate inhibition stages of an anammox reactor[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2018, 126(1): 88-95.
- [4] WANG G, XU X, ZHOU L, et al. A pilot-scale study on the start-up of partial nitrification-anammox process for anaerobic sludge digester liquor treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 181-189.
- [5] ARRIAGADA C, GUZMÁN-FIERRO V, GIUSTINIANOVICH E, et al. NOB suppression and adaptation strategies in the partial nitrification-Anammox process for a poultry manure anaerobic digester[J]. *Process Biochemistry*, 2017, 58: 258-265.
- [6] KELUSKAR R, NERURKAR A, DESAI A. Development of a simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonia oxidation and denitrification (SNAD) bench scale process for removal of ammonia from effluent of a fertilizer industry[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 390-397.
- [7] 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.
- [8] DE CLIPPELEIR H, YAN X, VERSTRAETE W, et al. OLAND is feasible to treat sewage-like nitrogen concentrations at low hydraulic residence times[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 90(4): 1537-1545.
- [9] CHEN H, LIU S, YANG F, et al. The development of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(4): 1548-1554.
- [10] 葛勇涛, 焦阳, 李军, 等. 乙酸钠碳源强化生物滤池对二沉池出水的脱氮效果[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(7): 98-100.
- [11] 杨巧林, 奚小英, 陈娜, 等. 外加碳源对污水厂异常进水时的强化脱氮效果[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(3): 106-108.
- [12] WAN D, LIU H, QU J, et al. Using the combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system for groundwater denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 142-148.
- [13] XIA S, ZHANG Y, ZHONG F. A continuous stirred hydrogen-based polyvinyl chloride membrane biofilm reactor for the treatment of nitrate contaminated drinking water[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(24): 6223-6228.

- [14] 邵留, 徐祖信, 金伟, 等. 农业废物反硝化固体碳源的优选[J]. 中国环境科学, 2011, 31(5): 748-754.
- [15] 刘江霞, 罗泽娇, 靳孟贵, 等. 以麦秆作为好氧反硝化碳源的研究[J]. 环境工程, 2008, 26(2): 94-96.
- [16] ZHOU X X, WANG Z L, LIU L H, et al. Experimental study on solid phase carbon source denitrification and denitrification using polyvinyl alcohol as framework material[J]. Environmental Pollution Control, 2019, 41(10): 1198-1238.
- [17] 王旭明, 从二丁, 罗文龙, 等. 固体碳源用于异养反硝化去除地下水中的硝酸盐[J]. 中国科学, 2008, 38(9): 824-828.
- [18] 程璐璐. 多碳源复合载体的释碳及其强化微生物脱氮过程研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [19] 吴大付, 陈红卫. 粮食作物不同种植模式对地下水硝酸盐含量的影响[J]. 农业现代化研究, 2007(1): 107-109.
- [20] 苏彤, 范铮. 以聚羟基脂肪酸酯为固体碳源去除地下水中的硝酸盐[J]. 北方环境, 2011, 23(6): 138-141.
- [21] 张兰河, 孙立娇, 仇天雷, 等. 固体碳源填充床反应器脱除污水硝态氮效能的预测模型[J]. 农业工程学报, 2013, 29(6): 209-213.
- [22] 杨飞飞, 吴为中. 以PHBV为碳源和生物膜载体的生物反硝化研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1703-1708.
- [23] VAN DER GRAAF A A, DE BRUIJN P, ROBERTSON L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, 142(8): 2187-2196.
- [24] 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.
- [25] 张凯, 张志华, 王朝朝, 等. ANAMMOX富集与优化曝气比对MBR-SNAD工艺的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2370-2377.
- [26] POOT V, HOEKSTRA M, GELEIJNSE M A A, et al. Effects of the residual ammonium concentration on NOB repression during partial nitrification with granular sludge[J]. Water Research, 2016, 106(1): 518-530.
- [27] ZHANG Y, HE S, NIU Q, et al. Characterization of three types of inhibition and their recovery processes in an anammox UASB reactor[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 109: 212-221.
- [28] SOLIMAN M, ELDYASTI A. Development of partial nitrification as a first step of nitrite shunt process in a sequential batch reactor (SBR) using ammonium oxidizing bacteria (AOB) controlled by mixing regime[J]. Bioresource Technology, 2016, 221: 85-95.
- [29] LI J, ZHANG Q, LI X, et al. Rapid start-up and stable maintenance of domestic wastewater nitrification through short-term hydroxylamine addition[J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 468-472.
- [30] KINDAICHI T, OKABE S, SATOH H, et al. Effects of hydroxylamine on microbial community structure and function of autotrophic nitrifying biofilms determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes[J]. Water Science Technology, 2004, 49(11/12): 61-68.
- [31] 李佳, 李夕耀, 张琼, 等. 投加羟胺原位恢复城市污水短程硝化-厌氧氨氧化工艺[J]. 中国环境科学, 2019, 39(7): 2789-2795.
- [32] 王小龙. 基于颗粒污泥的单级自养脱氮系统构建及其脱氮效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [33] MAGRÍ A, VANOTTI M B, SZÖGI A A. Anammox sludge immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) cryogel carriers[J]. Bioresource Technology, 2012, 114(1): 231-240.
- [34] MIAO Y, ZHANG L, YANG Y, et al. Start-up of single-stage partial nitrification-anammox process treating low-strength swage and its restoration from nitrate accumulation[J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 771-779.
- [35] 李军, 杜佳, 郑照明, 等. 间歇曝气实现厌氧氨氧化快速启动的研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(11): 20-26.
- [36] 卞伟, 李军, 王盟, 等. SBR短程硝化工艺的启动及稳定运行适宜DO探究[J]. 北京工业大学学报, 2016, 42(2): 269-276.
- [37] 吕振, 李燕. pH和C:N对厌氧氨氧化耦合短程反硝化脱氮性能的影响[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(10): 1106-1111.
- [38] KUMAR M, LIN J. Co-existence of anammox and denitrification for simultaneous nitrogen and carbon removal: Strategies

and issues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1): 1-9.

- [39] 李昂, 刘锋, 陈天羽, 等. 基于固态碳源的自养-异养耦合生物脱氮工艺研究[J]. *化工环保*, 2020, 40(5): 494-500.
- [40] LI P, ZUO J, WANG Y, et al. Tertiary nitrogen removal for municipal wastewater using a solid-phase denitrifying biofilter with polycaprolactone as the carbon source and filtration medium[J]. *Water Research*, 2016, 93(15): 74-83.
- [41] SHEN Z, ZHOU Y, WANG J. Comparison of denitrification performance and microbial diversity using starch/polylactic acid blends and ethanol as electron donor for nitrate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131: 33-39.
- [42] 彭荷衢, 刁兴兴, 张伟军, 等. 两级自养反硝化实现垃圾渗滤液的深度脱氮[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2113-2120.
- [43] 李津青, 韩晓宇, 黄京, 等. 耦合反硝化的CANON工艺实时控制策略研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(23): 10-15.

(责任编辑: 曲娜)

Advanced total nitrogen removal by the column of one-stage partial nitrification-anammox coupled slow-release carbon source

NI Mazelang¹, MU Yongjie², XUE Xiaofei², ZHANG Lili^{2,*}, SU Bensheng¹, CAO Zhiqi²

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

2. Institute of Beijing Enterprises Water Group Limited, Beijing Enterprises Water Group Limited, Beijing 100102, China

*Corresponding author, E-mail: zhanglili03@bewg.net.cn

Abstract Sequencing batch reactor (SBR) was used to domesticate the one-stage partial nitrification-anammox process. When its stable operation happened, the SBR effluent entered the filter column with different volume fill ratios of slow-release carbon source for advanced nitrogen removal. The results showed that the stable operation of the one-stage partial nitrification-anammox process was successfully realized after 176 days of domestication in SBR. When the influent concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN reached 98% and 73%, respectively. The activities of AOB and anammox bacteria increased to $8.6 \text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ and $12.6 \text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, respectively, while NOB activity was less than $1.0 \text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$. In the study of advanced nitrogen removal at low temperature of $15 \text{ }^\circ\text{C}$, the filter column with 15% volume fill ratio of slow-release carbon source had the best advanced nitrogen removal effect, TN in the effluent was less than $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the average COD in the effluent was $19.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and advanced nitrogen removal was realized by the combination of partial nitrification-anammox and denitrification in the filter column. The average TN removal rate was 96.7% for the coupled system of SBR and the filter column with 15% volume fill ratio of slow-release carbon source, which was 28.9% higher than that of SBR.

Keywords partial nitrification; Anammox; slow-release carbon source; advanced nitrogen removal; denitrification