

DOI:10.11918/202102040

水力筛分间歇饥饿 CANON 工艺参数调控及稳定运行

李冬¹, 刘名扬¹, 张杰^{1,2}, 任纪元¹

(1. 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室(北京工业大学), 北京 100124;
2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘要: 为探究水力筛分间歇饥饿策略运行 CANON 工艺的稳定性及相关参数的设置, 采用 SBR 反应器运行 CANON 工艺, 定期通过水力筛分排出絮状污泥, 之后对其进行间歇饥饿, 以此抑制 NOB 的生长繁殖, 探讨沉降时间和饥饿周期两项参数的调控, 实现 CANON 工艺处理低氨氮污水的稳定运行。结果显示, 不同的沉降时间对于粒径分布和功能菌活性有较大影响, 1.5 min 以上的沉降时间可将 ANAMMOX 菌基本留存在反应器中, AOB 在颗粒污泥和絮状污泥中均有分布, NOB 则主要分布于传质阻力小的絮状污泥中。AOB 在缺氧饥饿期间的活性衰减速率基本保持稳定, 而 NOB 在面对缺氧饥饿时表现得更为敏感, 活性衰减速率大于 AOB。在恢复阶段, 由于 AOB 具有一种独特的机制来应对饥饿, 能够将细胞保持在经历短时饥饿后立即以最大速率开始氧化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的状态, 使其在恢复 3 d 时的底物降解速率就达到 $0.097 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})$, 恢复至饥饿前的 86%, 而 NOB 因无法快速适应环境的变化活性恢复速率滞后于 AOB。采用 4 d 饥饿和 3 d 恢复的模式运行反应器, NOB 得到有效抑制, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 呈现下降趋势, 之后调整间歇饥饿周期为 4 d 饥饿和 5 d 恢复, 更好地提升了 AOB 的活性, 处理效果进一步提升, 进入稳定阶段, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均值分别为 2.69 和 7.79 mg/L, 氨氮去除率和总氮去除率分别达到 96% 和 79%。采用水力筛分间歇饥饿 CANON 工艺处理低氨氮污水运行性能稳定, 出水满足 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中所规定的一级 A 标准。

关键词: 全程自养脱氮; 水力筛分; 间歇饥饿; 好氧氨氧化菌; 亚硝酸盐氧化菌

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2022)02-0001-07

Optimization and stable operation of CANON process of intermittent starvation based on hydraulic screening

LI Dong¹, LIU Mingyang¹, ZHANG Jie^{1,2}, REN Jiyuan¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering (Beijing University of Technology), Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: In order to explore the stability of the completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process and the setting of related parameters in the intermittent starvation based on hydraulic screening, sequencing batch reactor (SBR) was used for the CANON process. Flocculent sludge was periodically discharged through hydraulic screening, and intermittent starvation was performed on it to inhibit the growth and reproduction of nitrite-oxidizing bacteria (NOB). The adjustment of two parameters (sedimentation time and starvation period) was investigated to realize the stable operation of CANON process. Experimental results show that sedimentation time had great impact on the particle size distribution and functional bacteria activity. A sedimentation time of more than 1.5 min could basically retain the ANAMMOX bacteria in the reactor. Ammonia-oxidizing bacteria (AOB) were distributed in flocculent sludge and granular sludge, and NOB was mainly distributed in the flocculent sludge with low mass transfer resistance. The activity decay rate of AOB during hypoxic starvation remained basically stable, while NOB was more sensitive in the face of hypoxic starvation, and the activity decay rate of NOB was greater than that of AOB. In the recovery phase, since AOB has a unique mechanism to deal with starvation that it can keep the cells in a state of oxidizing $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ at the maximum rate immediately after experiencing a short-term starvation, it could reach the substrate degradation rate of $0.097 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})$ when the inlet water has been fed for 3 d, which was 86% of the pre-starvation rate. However, NOB could not quickly adapt to the changes in the environment, causing its activity recovery rate to lag behind AOB. When the reactor was operated in the mode of 4 d starvation and 3 d

收稿日期: 2021-02-10
基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJWZYJH01201910005019)
作者简介: 李冬(1976—),女,教授,博士生导师;
张杰(1936—),男,博士生导师,中国工程院院士
通信作者: 李冬, lidong2006@bjut.edu.cn

recovery, NOB was effectively suppressed that the $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in the effluent showed a downward trend. Afterwards, the intermittent starvation period was adjusted to 4 d starvation and 5 d recovery, which improved the activity of AOB and the treatment effect was further enhanced. Entering the stable stage, the average values of effluent $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ were 2.69 and 7.79 mg/L respectively, and the removal rates of ammonia nitrogen and total nitrogen reached 96% and 79% respectively. The use of hydraulic screening and intermittent starvation CANON process to treat low-ammonia nitrogen wastewater has stable operation performance, and the effluent meets the first-level A standard specified in the Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant (GB 18918—2002).

Keywords: completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON); hydraulic screening; intermittent starvation; ammonia-oxidizing bacteria (AOB); nitrite-oxidizing bacteria (NOB)

全程自养脱氮 (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON) 工艺已被证明是一种经济高效的方法^[1]。CANON 工艺依赖于好氧氨氧化菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 和厌氧氨氧化菌 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 这两种细菌^[2], 而亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 的生长严重影响了工艺性能^[3]。有研究表明^[4]大部分 NOB 生长于直径为 2.5 ~ 22.5 μm 的微生物聚集体中, 这说明 NOB 在较小尺寸的污泥中更容易生长^[5]。Li 等^[6]基于这一发现, 通过排出老化的絮状污泥来抑制部分亚硝化-厌氧氨氧化 (partial nitrification-Anammox, PNA) 工艺中的 NOB, 结果显示, 当絮状污泥的污泥停留时间 (sludge retention time, SRT) 为 20 d 时, 选择性排放絮状污泥可以有效清除 NOB, 但同时 AOB 和厌氧菌的流失也十分严重, 导致 PNA 工艺恶化。另有研究者使用振动筛分的方法分离颗粒污泥^[7], 结果表明, 通过 212 μm 的振动筛网可以保留颗粒污泥 VSS 的 73%, 同时保留了 92% 的 ANAMMOX 活性, 87% 的 NOB 被洗出, 但同时失去了 77% 的 AOB 活性。

直接排掉絮状污泥的方式易于失去相关功能菌的活性, 影响了 CANON 工艺的运行稳定性, 震动筛分的方式在实际工程中又难以运用。在之前的研究中提出了水力筛分间歇饥饿方式, 这一方式依赖于在水力筛分阶段将 NOB 排出反应器外, 之后通过饥饿的方式抑制其中 NOB 的活性。为了实现这一目标需要在水力筛分阶段不影响系统稳定性的情况下尽可能多地将 NOB 排出反应器外, 并合理控制饥饿和恢复阶段的时长。基于此, 本研究希望调控这一方法在实施过程中的相关参数, 更具针对性地筛分出 NOB 菌并抑制其活性, 尽可能减少对于 ANAMMOX 和 AOB 的影响。

实验采用序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR) 运行 CANON 工艺, 探究沉降时长和饥饿周期对于水力筛分间歇饥饿运行方式相关功能菌活性和系统整体脱氮性能等方面的影响, 以期抑制

NOB 活性并逐渐将其淘汰出系统, 实现 CANON 工艺在水力筛分间歇饥饿条件下处理低氨氮污水的稳定运行。

1 实 验

1.1 接种污泥

反应器接种实验室启动成功的 CANON 污泥, 平均体积粒径为 333 μm , 初始污泥质量浓度为 2 712 mg/L。

1.2 实验用水

实验采用人工配水, 在进水中添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提供 80 mg/L 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 投加 NaHCO_3 提供无机碳源及调整碱度为 960, 保持 pH 为 7.0 ~ 8.0。同时添加 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 mg/L、 K_2HPO_4 20 mg/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 mg/L, 微量元素浓缩液 I 和 II 各 1.0 mg/L。微量元素浓缩液 I 的组成: EDTA 5 g/L、 FeSO_4 5 g/L; 微量元素浓缩液 II 的组成: EDTA 15 g/L、 H_3BO_3 0.014 g/L、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.99 g/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.43 g/L、 $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.21 g/L、 $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.22 g/L、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.24 g/L、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.19 g/L。

1.3 实验装置

连续动态实验中采用 SBR 反应器, 反应器由有机玻璃制成, 有效容积为 2 L, 容积交换率为 70%。反应器壁的垂直方向每隔 5 cm 设置一个取样口, 反应器的进水通过蠕动泵泵入, 排水由蠕动泵排出, 采用机械搅拌, 反应器底部安装曝气盘进行微孔曝气, 通过气体流量计控制曝气量。反应器的运行通过时控开关进行自动控制。

在 S1 和 S2 阶段的批次实验中, SBR 反应器在水力筛分阶段排出反应器的污泥储存在厌氧瓶中, 厌氧瓶由玻璃制成, 有效容积 500 mL, 具塞, 不对于温度进行控制, 将厌氧瓶放置于室温下。

1.4 运行策略

本实验分为 4 个阶段, SBR 反应器运行温度为 28 ~ 31 $^{\circ}\text{C}$, 采用间歇曝气方式, 曝气速率为 30 mL/min。各阶段运行情况如表 1 所示。

表 1 各阶段运行情况
Tab. 1 Operation status of each stage

阶段	时间段	饥饿周期
S1	第 1 ~ 20 天	—
S2	第 21 ~ 30 天	—
S3	第 31 ~ 55 天	4 d 饥饿 + 3 d 恢复
S4	第 56 ~ 90 天	4 d 饥饿 + 5 d 恢复

在连续动态实验中,每个饥饿周期首先进行水力筛分,反应器停止搅拌和曝气,静置沉淀并计时,之后从 SBR 反应器的出水口排出絮状污泥,洗涤后放于厌氧瓶中,置于室温下进行间歇饥饿,此时 SBR 反应器仍保持运行状态。在饥饿期结束后,将排出的这部分污泥回流至 SBR 反应器,进行活性恢复。

1.5 分析方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂光度法测定; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用 $N - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$ 光度法测定; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法;pH、DO 及温度采用便携式 WTWpH/Oxi 340i 测定仪测定;颗粒污泥的粒径分布采用激光粒度仪 (Malvern Mastersizer2000) 测定;混合液悬浮固体 (MLSS) 和挥发性悬浮固体 (MLVSS) 采用标准重量法测定;其余水质指标均采用国标方法。

1.6 批次试验

在批次试验中,比氨氧化速率 (specific ammonia nitrogen oxidation rate, R_{SAO})、比亚硝酸盐氧化速率 (specific nitrite oxidation rate, R_{SNO}) 和比厌氧氨氧化速率 (specific ANAMMOX rate, R_{SA}) 的测定方法参照文献^[8],配水组分见表 2,每个样品设置 3 个平行样。

表 2 活性测定配水组分 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Tab. 2 Characteristics of water used in the batch tests

测定项目	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$
R_{SAO}	50	0
R_{SNO}	0	50
R_{SA}	50	60

硝化细菌活性采用指数函数进行拟合,式(1)为衰减速率拟合方程^[9-10],式(2)为活性恢复拟合方程^[8]:

$$b = \frac{\ln\left(\frac{R_0}{R_t}\right)}{t_d} \tag{1}$$

$$r = \frac{\ln\left(\frac{F_0}{F_t}\right)}{t_d} \tag{2}$$

式中: b 为活性衰减速率, r 为活性恢复速率, R_0 和 R_t

分别代表饥饿前后的底物消耗速率, F_0 和 F_t 则分别为恢复前后的底物消耗速率, t_d 为饥饿和活性恢复的时间。

2 结果与分析

2.1 水力筛分沉降时间研究

S1 阶段探究在水力筛分阶段,沉降时间对于排出的絮状污泥中相关功能菌活性的影响。这里所说的水力筛分是指利用浮力和重力将粒径不同的污泥分离。相比使用水力旋流器,该方法无需额外设备,节省能源和占地,且不会造成颗粒污泥破碎的情况,在实际工程中是一种简单易行的方式。沉降时间优化研究的目的是希望通过水力筛分将更多的 NOB 排出反应器,同时尽可能将 AOB 和 ANAMMOX 留存在反应器中。S1 阶段进行批次实验,设定不同的沉降时间,比较研究不同沉降时间时排泥的粒径及细菌活性。

根据反应器运行情况,设置的沉降时间为 0.5、1、1.5 和 2 min,分别测定并统计其排出污泥的粒径分布情况。由图 1 可知,沉降时间为 0.5 min 时,排出污泥的体积平均粒径为 230 μm ,相比反应器内全部污泥的体积平均粒径下降了 103 μm ;沉降 2 min 时,体积平均粒径达到 154 μm ,仅为原先的 46%。就 SBR 反应器而言,其水力筛分过程为均匀沉降,是指反应器内粗细颗粒在各部分均匀分布,停止搅拌和曝气并静置时,不同大小的颗粒分别以不同的沉速下降^[11],原本存在于反应器底部的絮状污泥可能无法排出,因此,无法根据斯托克斯公式通过沉降时间将全部絮状污泥精确地筛分出来。在测定体积平均粒径的基础上,还测定了用以表征污泥粒径分布的 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} , d_{10} 表示所测定的样品中,有 10% 的污泥直径小于或等于该值, d_{50} 和 d_{90} 同理^[12]。由图 1 可知,在不同沉降时间下, d_{10} 略有下降,基本保持稳定,这说明沉降时间对于小颗粒絮状污泥的影响很小, d_{90} 则随着沉降时间的延长大幅度下降,沉降 2 min 时, d_{90} 仅为不沉降时的 37%,可见,沉降时间调控的关键在于对粒径较大的颗粒污泥的筛分。

在之前的研究中曾提出了颗粒污泥粒径分布均匀性评价参数 K_{90} 。 K_{90} 是指污泥粒径分布参数 d_{90} 和 d_{10} 的比值,该数值越大,系统中颗粒污泥粒径分布的差异越大。如表 3 所示,反应器内全部污泥的 K_{90} 为 25.30,说明系统内颗粒污泥与絮状污泥均存在,属于颗粒污泥和絮状污泥的混合系统,有研究指出^[13],CANON 工艺中絮状物和颗粒污泥倾向于在单个反应器中共存。沉降 0.5 min 时,不均匀系数 K_{90} 大幅下降到 17.51,之后随着沉降时间的延长,

K_{90} 均呈现下降趋势,这也表明较长的沉降时间可以将颗粒污泥留存在反应器中,沉降时间越长,排泥中的颗粒污泥越少,筛分出的污泥以絮状污泥为主。

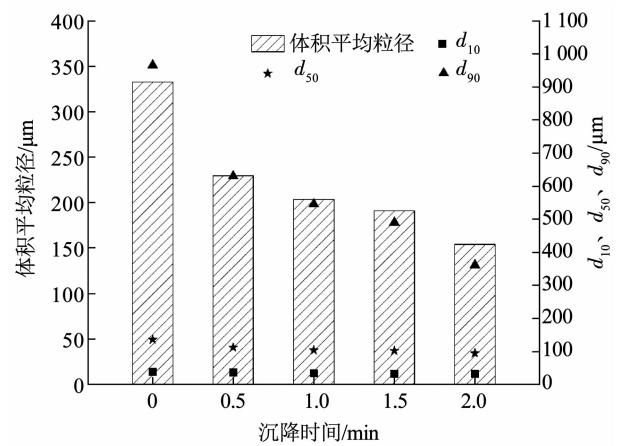


图 1 水力筛分阶段不同沉降时间粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution with different sedimentation times in hydraulic screening

表 3 不同沉降时间不均匀系数 K_{90}
Tab. 3 Uneven coefficient K_{90} with different sedimentation times

沉降时间/min	K_{90}
0	25.30
0.5	17.51
1.0	16.54
1.5	15.14
2.0	11.30

同时在这一阶段,对于不同沉降时间排出反应器的污泥中细菌活性进行了测定,AOB、NOB 和 ANAMMOX 的活性分别用 R_{SAO} (以 N 与 VSS 比计,下同)、 R_{SNO} 和 R_{SA} 表征。如图 2 所示,首先测定了反应器中全部污泥的 AOB、NOB 和 ANAMMOX 活性,分别为 0.192、0.207 和 0.203 $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{d})$,反应器中 NOB 活性较高,是阻碍 CANON 工艺稳定运行的原因。随着沉降时间的延长,排出反应器的污泥中厌氧氨氧化菌的活性呈现大幅度下降,在沉降 1.5 min 后的排泥中,ANAMMOX 的活性仅为 0.02 $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{d})$,而在沉降 2 min 后,排出反应器的污泥中几乎无法检测到 ANAMMOX 的活性。有研究表明^[14],ANAMMOX 的活性和丰度随聚集体大小的增加而增加,同样,Chu 等^[15]对于实验室规模的单级硝化-厌氧氨氧化系统进行研究,发现颗粒主要由 ANAMMOX 菌占主导。因此,1.5 min 以上的沉淀时间之后进行排泥,可以将大部分 ANAMMOX 留存在反应器中。

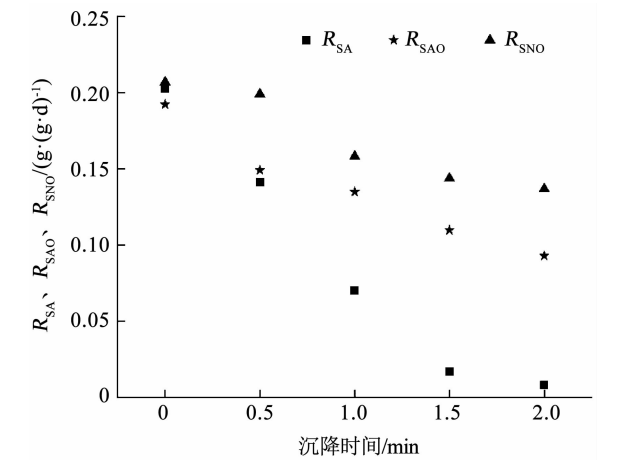


图 2 水力筛分不同沉降时间细菌活性
Fig. 2 Hydraulic screening of bacterial activity at different sedimentation times

AOB 的活性在沉降时间为 0.5 min 时与 ANAMMOX 相似,有较大幅度的下降,而在 0.5 ~ 2 min 这段时间中,AOB 活性下降速度减慢,可以看出,AOB 在颗粒污泥和絮状污泥中均有分布。有研究指出^[16],颗粒污泥中 AOB 和 ANAMMOX 的丰度处于同一数量级,比絮状污泥高 4 个数量级。所以,在短时沉降时,附着在颗粒污泥上的 AOB 与 ANAMMOX 一样留存在反应器中,随着沉降时间的延长,存在于絮状污泥上的 AOB 被排出反应器。NOB 活性的变化则明显不同,在 0.5 min 沉降时仅有小幅度下降,由粒径变化可知,此时排出污泥的粒径相比不沉降时有明显下降,而对于 NOB 活性的影响甚微,说明 NOB 在较大尺寸颗粒污泥上分布较少,更多地存在于絮状污泥中。Li 等^[12]指出,随着颗粒中 AOB 的生长,NOB 可能更喜欢在絮状污泥中进行生长和代谢,同样,Zhang 等^[16]也提出 NOB 更有可能存在于无传质限制的絮状污泥中。

从尽可能多地排出 NOB 角度来说,沉降 0.5 min 是较为理想的选择,但此时排出污泥中 ANAMMOX 和 AOB 的活性也较高,说明排泥中有一定数量的功能菌存在,排泥有可能造成反应器运行不稳定。基于综合的考量,1.5 min 的沉降时间较为合适,在该沉淀时间下,ANAMMOX 菌基本上留存在反应器中未被排出,同时可以尽可能多地排出 NOB 菌。在工程中应用时,也应根据实际情况进行批次实验,对于沉降时间进行动态调整。

2.2 间歇饥饿周期研究

S2 阶段探究水力筛分间歇饥饿方式在饥饿和恢复阶段,不同细菌活性衰减速率和恢复速率的差异,目的是找到最佳的饥饿周期,在抑制 NOB 活性的同时,尽可能保留 CANON 工艺相关功能菌的活性。在 S1 阶段的实验中,1.5 min 的沉降时间被认为是较为合理的,在该沉降时间下排泥中

ANAMMOX 菌的活性很低,因此,在 S2 阶段仅考虑 AOB 和 NOB 的活性变化。

在第 21 天,将反应器 1.5 min 沉降时间后的排泥放置于厌氧瓶中进行缺氧饥饿,之后测定 AOB 和 NOB 活性随饥饿时长的变化,并进行函数拟合。图 3 为饥饿过程中硝化细菌活性的变化,在饥饿之前,絮状污泥中 AOB 和 NOB 的底物降解速率分别为 0.112 和 0.154 g/(g·d),此时通过水力筛分排出了较高活性的 NOB。饥饿 2 d 后,AOB 的底物降解速率下降到 0.091 g/(g·d),AOB 活性衰减了 19%,NOB 的底物降解速率则为 0.109 g/(g·d),活性衰减了 29%。饥饿 4 d 时,AOB 和 NOB 的活性分别为饥饿之前的 63% 和 51%,饥饿使 NOB 的活性衰减了 50% 左右。此时 AOB 和 NOB 的活性衰减速率分别为 (0.116 ± 0.002) 和 (0.167 ± 0.004) d⁻¹,相差较大。饥饿进行至第 5 天时,AOB 和 NOB 的活性分别达 0.061 和 0.073 g/(g·d),NOB 活性仅为饥饿前的 47%。

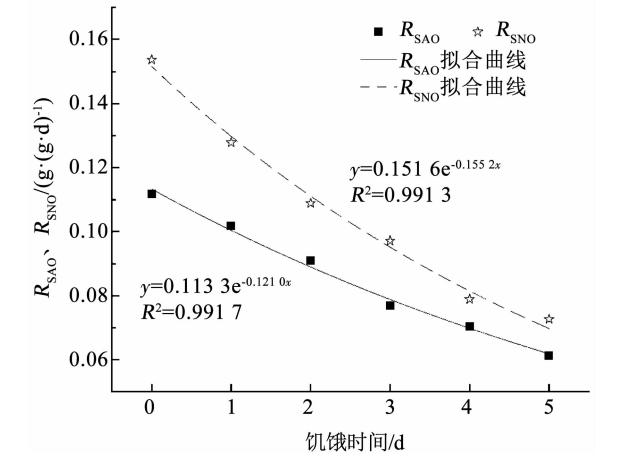


图3 不同饥饿时间 AOB 和 NOB 的活性变化

Fig. 3 Variation of activity of AOB and NOB at different starvation times

对比饥饿期间 AOB 和 NOB 的活性衰减速率可以看出,AOB 的活性衰减速率在饥饿第 1 天时较慢,随后略有升高,并基本保持稳定,而 NOB 的活性衰减速率基本呈现下降趋势,说明活性衰减速率先快后慢,但总体均大于 AOB 的活性衰减速率,这与 Hao 等^[10]观察到的趋势一致。Salem 等^[9]也指出,NOB 的衰减速率相对高于 AOB 衰减速率。由此可知,NOB 在面对缺氧饥饿时活性降低更快,表现得更为敏感^[17]。

饥饿 5 d 的污泥随后进行活性恢复实验,恢复过程中的运行参数与原 SBR 反应器相同。图 4 为活性恢复过程中 AOB 和 NOB 的活性变化。在恢复运行 2 d 之后,AOB 的活性就达到了饥饿前的

73%。有研究指出^[18],AOB 具有一种独特的机制来应对饥饿,能够将细胞保持在经历短时饥饿后立即以最大速率开始氧化 NH₄⁺-N 的状态,从而迅速响应环境条件的变化。如表 4 所示,恢复 3 d 时,AOB 的活性恢复速率达到最大,此时 R_{SAO} 为 0.097 g/(g·d),已恢复至饥饿前的 86%,之后 AOB 的活性虽仍保持上升趋势,但恢复速率减慢。而 NOB 在恢复期的前 2 d 恢复速率较为缓慢,恢复 3 d 时,恢复速率开始提高,但因 NOB 无法快速适应环境的变化,其活性恢复速率滞后于 AOB^[19],此时 NOB 的底物降解速率恢复到了饥饿前的 67%,恢复 4 d 时,NOB 的恢复速率继续升高,恢复至第 5 天,AOB 和 NOB 的活性恢复速率分别为 (0.109 ± 0.005) 和 (0.107 ± 0.003) d⁻¹,基本达到相同。

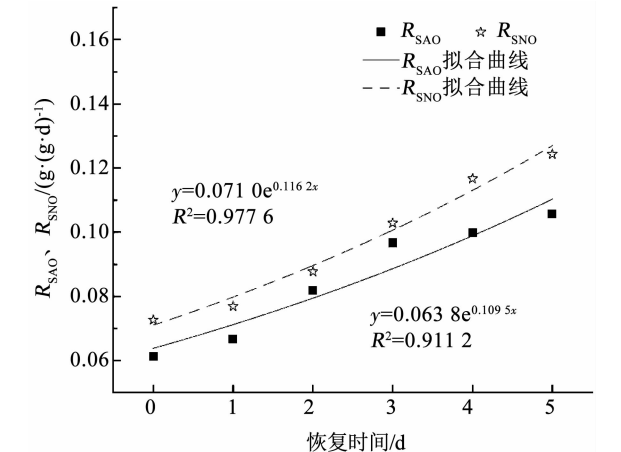


图4 不同恢复时间 AOB 和 NOB 的活性变化

Fig. 4 Variation of activity of AOB and NOB at different recovery times

表 4 不同恢复时间活性恢复速率		
Tab. 4 Activity recovery rate at different recovery times		
恢复时间/d	AOB 活性恢复速率/d ⁻¹	NOB 活性恢复速率/d ⁻¹
1	0.084 ± 0.005	0.056 ± 0.001
2	0.145 ± 0.006	0.094 ± 0.004
3	0.152 ± 0.002	0.116 ± 0.003
4	0.122 ± 0.004	0.118 ± 0.007
5	0.109 ± 0.005	0.107 ± 0.003

在缺氧饥饿状态下,NOB 的衰减速率呈现先快后慢的趋势,而 AOB 的衰减速率变化则呈现线性趋势。在活性恢复阶段,AOB 的恢复速率明显大于 NOB,这对于饥饿时长的选择具有参考价值。在饥饿时长的选择上,时间越长,NOB 活性越低,但同时需要考虑 AOB 活性的保持,因此,饥饿 4 d 是较为合适的,原因在于这样的饥饿时长下,AOB 和 NOB 的活性衰减速率相差较大,且此时 NOB 活性已降至饥饿前的一半左右。而在恢复时长的确定上,则以

AOB 活性基本恢复为参照,设定为 3 d 是较为合适的选择,此时 AOB 的恢复速率最大,且活性已基本恢复,而 NOB 刚刚适应环境的变化,恢复速率低于 AOB。这样确定的饥饿周期虽然无法通过单次饥饿就抑制 NOB 活性,但可以尽可能保持 CANON 工艺主要功能菌 AOB 的活性受到较小损失。多次周期性间歇饥饿的目的也在于此,使得 NOB 在未能完全恢复活性时就经历下一次饥饿抑制,最终实现将 NOB 淘汰出反应器的目的。基于此,确定以 4 d 饥饿和 3 d 恢复为一个周期进行水力筛分间歇饥饿。

2.3 处理低氨氮污水稳定运行研究

CANON 工艺处理低氨氮废水 (<100 mg/L) 是一大挑战^[20],游离氨 (FA) 被认为对于硝化过程有抑制作用,且对于 NOB 的抑制浓度阈值比对 AOB 的低得多^[21-22],但在低游离氨的环境中,失去这一抑制因素,NOB 的过量增殖就会导致总氮去除率下降^[23],系统运行不稳定。为了更好地模拟实际生活污水情况,进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度设定为 80 mg/L,图 5 为反应器运行期间进出水氮质量浓度及处理性能。

S1 和 S2 阶段由于进行批次实验未能进行周期性的间歇饥饿,随着反应的进行,反应器脱氮性能呈现下降趋势。之前的研究指出^[24],低氨氮会导致 AOB 活性降低,从而引发 NOB 生长等情况,最终导致系统内微生态受到破坏。这两阶段反应器出水几乎不含有 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,但 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度较高,平均总氮去除率仅为 39%,平均氨氮去除率为 66%,CANON 工艺运行出现了不稳定的情况,此时 NOB 的过量增殖导致 ANAMMOX 菌可利用的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 减少,厌氧氨氧化反应随之受到阻碍,氨氮去除率降低,与此同时,NOB 的过度繁殖也使出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度难以降低,影响总氮去除率,因此,CANON 工艺稳定运行的关键是抑制 NOB 的活性^[25]。

S3 阶段开始进行水力筛分间歇饥饿操作,结合 S1 和 S2 阶段的实验结果,水力筛分的沉降时间设定为 1.5 min,间歇饥饿的饥饿周期设置为 4 d 饥饿和 3 d 恢复,探究在该参数设置下 CANON 工艺运行的稳定性。随着水力筛分间歇饥饿操作的运行,系统中的 NOB 被筛分和抑制,进行两个周期水力筛分间歇饥饿之后,反应器出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 从第 30 天的 23.80 mg/L 降至 15.91 mg/L,总氮去除率也有了较为明显的提升。第 55 天时,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 11.97 mg/L,NOB 活性明显受到了抑制,受此影响,反应器的总氮去除率和氨氮去除率均有所提升,分别达到了 70% 和 85%。此时脱氮性能提升的阻碍一方面是 NOB 的存在,另一方面是间歇饥饿操作对于 AOB 活性的损失,因此,从第 56 天开始,反应进入 S4 阶段,在这一阶段中,水力筛分间歇饥饿的周期设置为 4 d 饥饿和 5 d 恢复,旨在让受饥饿胁迫的 AOB 在较长的恢复期尽可能恢复活性,根据 S2 阶段的实验结果,5 d 的恢复期可使 AOB 活性恢复至饥饿前的 95%。随着系统的运行,反应器脱氮性能稳步提升,第 64 天时,系统的氨氮去除率达到 90%,进入稳定期,随后反应运行平稳,没有出现明显的处理性能下降。在稳定运行后期,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均值分别为 2.69 和 11.99 mg/L,出水总氮低于 15 mg/L,满足城镇污水处理厂污染物排放一级 A 标准,氨氮去除率达到 96%,总氮去除率也达到 79%,CANON 工艺处理性能稳定。

3 结 论

1) 在水力筛分过程中对于沉降时间的调控关键在于将粒径较大的颗粒污泥留存在反应器中,随着沉降时间的延长,排出的污泥以絮状污泥为主。1.5 min 以上的沉淀时间,可以将大部分 ANAMMOX 菌留存在反应器中,NOB 主要存在于絮状污泥中,AOB 则在颗粒污泥和絮状污泥中均有分布。

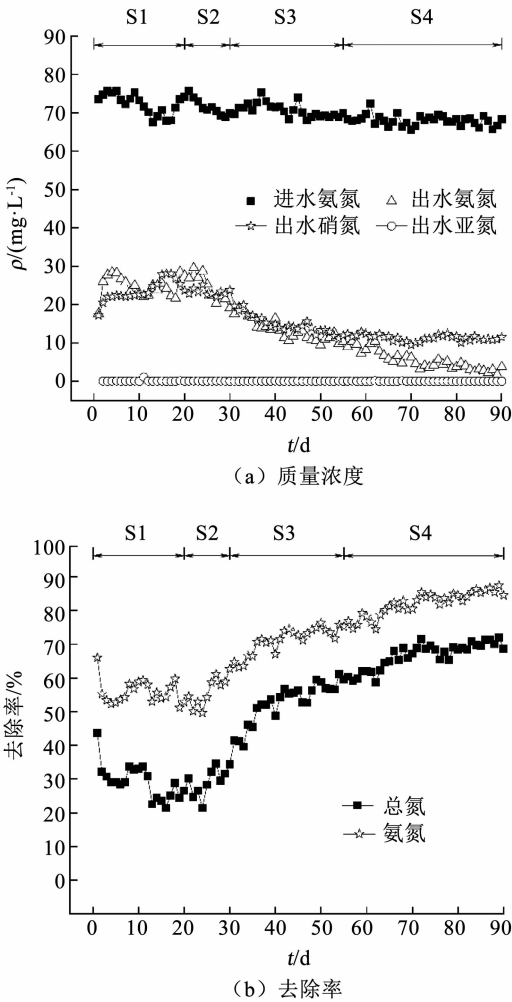


图 5 反应器脱氮性能

Fig. 5 Denitrification performance in the reactor

2)在缺氧饥饿期间,AOB 的活性衰减速率基本保持稳定,而 NOB 的活性衰减速率呈现先快后慢的趋势,总体大于 AOB 的活性衰减速率。在恢复阶段,AOB 在恢复 3 d 时活性恢复速率达到最大,活性已恢复至饥饿前的 86%,而 NOB 无法快速适应环境的变化,其活性恢复速率小于 AOB,恢复运行 3 d 的 NOB 活性仅为饥饿前的 67%。

3)反应器以 4 d 饥饿和 3 d 恢复为一个周期进行水力筛分间歇饥饿,NOB 活性得到有效抑制,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 下降,氮去除率稳步提升。之后调整饥饿周期为 4 d 饥饿和 5 d 恢复,进一步提升 AOB 的活性,系统进入稳定运行阶段,出水总氮低于 15 mg/L,氨氮去除率达到 96%,总氮去除率也达到 79%,CANON 工艺处理性能稳定。

参考文献

- [1] LIANG Yuhai, LI Dong, ZHANG Xiaojing, et al. Stability and nitrite-oxidizing bacteria community structure in different high-rate CANON reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 189. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.080
- [2] THIRDK A, SLIEKERS A O, KUENEN J G, et al. The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria[J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 2001, 24(4): 588. DOI: 10.1078/0723-2020-00077
- [3] PELLICER-NÁCHER C, FRANCK S, GÜLAY A, et al. Sequentially aerated membrane bioreactors for autotrophic nitrogen removal: microbial community composition and dynamics [J]. *Microbial Biotechnology*, 2014, 7(1): 32. DOI: 10.1111/1751-7915.12079
- [4] LARSEN P, NIELSEN J L, SVENDSEN T C, et al. Adhesion characteristics of nitrifying bacteria in activated sludge[J]. *Water Research*, 2008, 42(10/11): 2821. DOI: 10.1016/j.watres.2008.02.015
- [5] LIU Wenru, YANG Dianhai, CHEN Wenjing, et al. High-throughput sequencing-based microbial characterization of size fractionated biomass in an anoxic ANAMMOX reactor for low-strength wastewater at low temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 231: 45. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.01.050
- [6] LI Jialin, ZHANG Liang, PENG Yongzhen, et al. NOB suppression in partial nitrification-anammox (PNA) process by discharging aged flocs: performance and microbial community dynamics [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 26. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.023
- [7] HAN M, VLAEMINCK S E, AL-OMARI A, et al. Uncoupling the solids retention times of flocs and granules in mainstream deammonification: a screen as effective out-selection tool for nitrite oxidizing bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 195. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.08.115
- [8] 李冬,刘志诚,徐贵达,等.基于间歇饥饿的 SNAD 工艺运行[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 339
- [9] LI Dong, LIU Zhicheng, XU Guida, et al. Effects of intermittent starvation on the operation of the SNAD process[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 339. DOI: 10.13227/j.hjx.201908028
- [10] SALEM S, MOUSSA M S, VAN LOOSDRECHT M C M. Determination of the decay rate of nitrifying bacteria [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 94(2): 252. DOI: 10.1002/bit.20822
- [11] HAO Xiaodi, WANG Qilin, ZHANG Xiangping, et al. Experimental evaluation of decrease in bacterial activity due to cell death and activity decay in activated sludge[J]. *Water Research*, 2009, 43(14): 3604. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.019
- [12] 祁明鑑. 沉降技术的粒度分析[J]. *武汉钢铁学院学报*, 1983(2): 13
- [13] 李冬,刘名扬,张杰,等.厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2957
- [14] LI Dong, LIU Mingyang, ZHANG Jie, et al. Long-term storage and rapid activity recovery of ANAMMOX granular sludge [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2957. DOI: 10.13227/j.hjx.202011159
- [15] LI Bolin, WANG Yue, LI Xiang, et al. Comparing the nitrogen removal performance and microbial communities of flocs-granules hybrid and granule-based CANON systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134949. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134949
- [16] VLAEMINCK S E, TERADA A, SMETS B F, et al. Aggregate size and architecture determine microbial activity balance for one-stage partial nitrification and anammox [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76(3): 902. DOI: 10.1128/AEM.02337-09
- [17] CHU Zhaorui, WANG Ke, LI Xiangkun, et al. Microbial characterization of aggregates within a one-stage nitrification-anammox system using high-throughput amplicon sequencing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 47. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.067
- [18] ZHANG Liang, LIU Miaomiao, ZHANG Shujun, et al. Integrated fixed-biofilm activated sludge reactor as a powerful tool to enrich ANAMMOX biofilm and granular sludge[J]. *Chemosphere*, 2015, 140: 114. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.001
- [19] MORGENROTH E, OBERMAYER A, ARNOLD E, et al. Effect of long-term idle periods on the performance of sequencing batch reactors[J]. *Water Science & Technology*, 2000, 41(1): 105. DOI: 10.2166/wst.2000.0018
- [20] BOLLMANN A, SCHMIDT I, SAUNDERS A M, et al. Influence of starvation on potential ammonia-oxidizing activity and *amoA* mRNA levels of *Nitrosospira briensis*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(3): 1281. DOI: 10.1128/AEM.71.3.1276-1282.2005
- [21] 陈俊,陆一新,张建强,等.饥饿对人工快速渗滤系统硝化性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(12): 4709
- [22] CHEN Jiao, LU Yixin, ZHANG Jianqiang, et al. Impact of starvation on the nitrification performance of constructed rapid infiltration systems[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(12): 4709. DOI: 10.13671/j.hjxxb.2018.0302
- [23] HENDRICKX T L G, WANG Y, KAMPMAN C, et al. Autotrophic nitrogen removal from low strength waste water at low temperature [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2187. DOI: 10.1016/j.watres.2012.01.037
- [24] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1976, 48(5): 835
- [25] 李冬,杨巧云,曾辉平,等.厌氧氨氧化耦合反硝化快速启动 CANON 工艺[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(4): 1313
- [26] LI Dong, YANG Qiaoyun, ZENG Huiping, et al. The startup of CANON process by starting up simultaneous ANAMMOX and denitrification process firstly [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(4): 1313. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6923.2017.04.014
- [27] 李冬,赵世勋,姜宏伟,等.常温低氨氮 CANON 工艺稳定性研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 103
- [28] LI Dong, ZHAO Shixun, GUAN Hongwei, et al. Stable operation of CANON process at normal temperature and low ammonia concentration[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(1): 103. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6923.2017.01.012
- [29] 刘涛,李冬,曾辉平,等.氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响[J]. *环境科学*, 2013, 34(2): 775
- [30] LIU Tao, LI Dong, ZENG Huiping, et al. Assessment of the effect of influent $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration on the abundance and community structure of functional bacteria in CANON process[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2): 775. DOI: 10.13227/j.hjx.2013.02.044
- [31] LACKNER S, GILBERT E M, VLAEMINCK S E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences: an application survey[J]. *Water Research*, 2014, 55: 292. DOI: 10.1016/j.watres.2014.02.032