

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201604003

SBR 中不同曝气方式下 CANON 工艺的启动与运行

李 冬, 李晓莹¹, 杨 杰¹, 吕育锋¹, 梁瑜海¹, 王艳菊¹, 张 杰^{1,2}

(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: 全程自养脱氮工艺(CANON)是近年来发展起来的一种新型脱氮工艺,在 CANON 的运行过程中,DO 的控制不当很容易引起系统脱氮率下降,甚至崩溃. 合理控制反应器内部溶解氧是 CANON 工艺稳定运行的关键. 目前,关于不同曝气方式下 CANON 启动与运行的研究结果还存在争议,为此,本实验在序批式反应器 SBR 中分别采用间歇曝气 SBR(R1)和连续曝气 SBR(R2),研究不同曝气方式下启动 CANON 及其遭到延时曝气破坏后的恢复. 结果表明:R1 和 R2 分别在第 21 天、27 天成功启动 CANON. 进行延时曝气破坏后,在只改变 HRT 与增加运行周期的条件下,R1 和 R2 分别经过 25 d、33 d 成功恢复 CANON. 最终 R1 和 R2 的总氮去除率分别为 84.32%、73.62%. 在 SBR 中可以通过同时亚硝化/厌氧氨氧化和交替亚硝化/厌氧氨氧化两种途径提高总氮去除率,R1 中两者所占比例分别为 24.7%、58.54%(第 86 天). R1 内亚硝化菌(AOB)和厌氧氨氧化菌(AnAOB)具有较高的活性,硝化细菌(NO_B)被抑制或淘汰得较为彻底. 间歇曝气在节省运行时间的同时可以稳定实现较高的总氮去除率.

关键词: 全程自养脱氮工艺;间歇曝气;连续曝气;延时曝气;序批式反应器

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2017)09-0109-08

Start-up and long term operation of CANON in sequencing batch reactor with different aeration patterns

LI Dong¹, LI Xiaoying¹, YANG Jie¹, LÜ Yufeng¹, LIANG Yuhai¹, WANG Yanju¹, ZHANG Jie^{1,2}

(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 the operation of completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process, a recently developed new type of nitrogen removal, the improper control of DO can easily lead to the decline or even collapse of the nitrogen removal rate. The key to the stable operation of the CANON process is reasonable control of dissolved oxygen inside the reactor. Given controversies of the present findings on the startup and long running of CANON in different aeration modes, the startup and performance of CANON process were tested in SBR with two different aeration strategies—intermittent aeration (R1) and the continuous aeration (R2). Results showed that the CANON was successfully developed in both R1 and R2 within 21 d and 27 d. After extended aeration damage, CANON of R1 and R2 fully recovered within 25 d and 33 d on conditions of HRT change and run cycle increase. The final TN removal rates of R1 and R2 were 84.32% and 73.62%. The results further showed that both alternating nitrification/anammox and simultaneous nitrification/anammox contributed to N-removal in SBR, and their contributions in R1 accounted for 58.54% and 24.7% (86 d). The bioactivity of ammonia oxidizing bacteria (AOB) and anaerobic ammonia oxidizing bacteria (AnAOB) in R1 was higher than that of R2, while the bioactivity of nitrite oxidizing bacteria (NO_B) showed a contrary result. Intermittent aeration is an effective means to obtain stably high TN removal.

Keywords: CANON; intermittent aeration; continuous aeration; extended aeration; SBR

基于亚硝化的全程自养脱氮工艺(CANON)是近年来发展起来的一种新型脱氮工艺,与传统工艺

相比,具有工艺流程短、节省曝气量、无需外加碳源且污泥产量低等诸多优点^[1],成为国内外学者研究重点. 研究表明,亚硝化是 CANON 工艺中的限制阶段^[2-3]. 在 CANON 的运行过程中,DO 的控制不当很容易引起系统脱氮率下降,甚至崩溃. 因此,合理控制反应器内部溶解氧是 CANON 工艺稳定运行的关键.

收稿日期: 2016-04-02

基金项目: 北京市青年拔尖团队项目(2014000026833TD02)

作者简介: 李 冬(1976—),女,教授,博士生导师;

张 杰(1938—),男,博士生导师,中国工程院院士

通信作者: 李 冬, lidong2006@bjut.edu.cn

近年来,大量研究表明,与连续曝气相比,间歇曝气更有利于维持 CANON 的稳定运行. Ma 等^[4]在 SBR 处理低氨氮污水时采用间歇曝气成功运行了单级自养脱氮工艺;秦宇等^[5]在 SBBR 中采用间歇曝气运行自养脱氮工艺时,提出更有益于创造单级自养脱氮所需的反应环境;Yang 等^[6]采用间歇曝气在 MBBR 中运行 CANON 达到了较好的总氮去除效率;Sobotka 等^[7]在 SBR 中运行 CANON 工艺时发现,间歇曝气与连续曝气相比具有较高的脱氮速率及稳定性;而 Corbalá-Robles 等^[8]在 SBR 中以含有部分絮状污泥的颗粒污泥运行 CANON 工艺处理高氨氮污水时,发现连续曝气脱氮效果优于间歇曝气. 目前,关于不同曝气方式下 CANON 启动与运行的研究结果还存在争议,对遭遇延时曝气破坏后的恢复研究还很少.

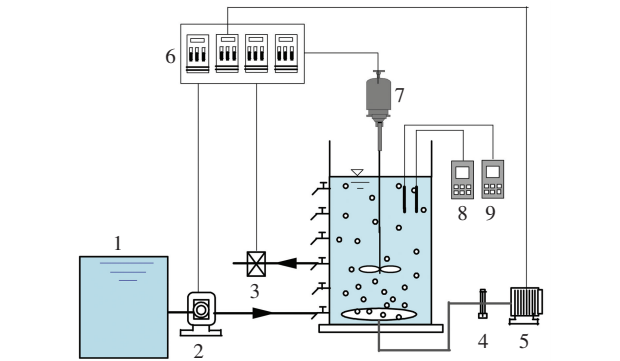
本实验在常温条件下,采用 2 个 SBR 反应器,研究间歇曝气与连续曝气下 CANON 工艺的启动与稳定运行,并探讨延时曝气对两种曝气方式 CANON 工艺的影响,分析不同曝气方式下 CANON 工艺恢复性能,为常温低氨氮 CANON 工艺的快速启动与稳定运行提供基础数据与技术支持.

1 实 验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 实验采用两个相同的 SBR 反应器 R1、R2,反应器由有机玻璃制成,高 35 cm,内径 13 cm,有效容积 4 L,换水比 66.7%. 在反应器壁垂直方向设置一排间距为 5 cm 的取样口,用以排水和取样. 反应器底部安装曝气环进行微孔

曝气,由气泵与气体流量计控制曝气强度,内置搅拌机使泥、水、气混合均匀. 进水、曝气和排水均采用自动控制.



1—进水箱; 2—蠕动泵; 3—出水; 4—气体流量计; 5—鼓风机; 6—进水、出水、搅拌、曝气时序控制器; 7—搅拌机; 8—在线 pH; 9—在线 DO

图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 接种污泥与实验水质

接种污泥采用实验室稳定运行的厌氧氨氧化活性污泥,初始污泥质量浓度为 1 500 mg/L,接入 R1 和 R2,进水采用人工配水,分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaHCO_3 作为 NH_4^+-N 和碱度的来源,营养液 I、II 作为营养物质^[9],营养液 I 包括 EDTA 5 000 mg/L 和 FeSO_4 5 000 mg/L. 营养液 II 包括 EDTA 15 000 mg/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 430 mg/L、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240 mg/L、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 990 mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 250 mg/L、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 220 mg/L、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 190 mg/L、 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 210 mg/L 和 H_3BO_4 14 mg/L. 实验用水水质见表 1.

表 1 实验期间进水水质
Tab.1 Water quality during the test period

水质 指标	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	碱度(以 CaCO_3 计)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	CaCl_2 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	KH_2PO_4 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	营养液 I/ ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	营养液 II/ ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)
数值	60 ~ 80	1 600 ~ 1 800	80	40	40	1	1

1.3 实验方法

采用 SBR 反应器,包括进水阶段(15 min)、反应阶段(反应时间根据周期实验结果确定)、沉淀时间(40 min)、排水(3 min). 温度控制在 $(20 \sim 25)^\circ\text{C}$,反应器换水比 67.7%. 1 号反应器曝气方式采用间歇曝气(曝气/停曝时间为 30 min/30 min,内部 DO 为 0.38 mg/L. 2 号反应器采用连续曝气,内部 DO 为 0.23 mg/L,两者曝气总量相同,其他运行条件均相同. 实验分为 2 个阶段,即 CANON 启动阶段、延时曝气及恢复阶段.

1.4 分析项目与方法

DO、T、pH 均采用 WTW 在线测定仪测定; MLSS 采用标准测定. 水样分析中 NH_4^+-N 的测定采用纳氏试剂光度法, NO_2^--N 采用 N-(1-萘基)乙二胺光度法, NO_3^--N 采用紫外分光光度法,其余水质指标的分析方法均采用国标方法^[10].

反应速率的测定:在实验的第 85 ~ 90 天,从稳定运行的 R1 和 R2 中各取出 1 L 泥水混合液,放入 2 个相同的烧杯内,底部放置曝气环,设机械搅拌. 分别测定 CANON 反应速率、厌氧氨氧化(Anammox)反应速

率及硝化反应速率,用来表征好氧氨氧化菌(AOB)和厌氧氨氧化菌(AnAOB)的协同性、AnAOB的活性以及亚硝酸盐氧化菌(NO_B)的活性.测定3种速率时,烧杯内温度均为25℃,pH为7.6左右.测定CANON反应速率时,进水只配氨氮(80 mg/L),曝气量为0.25 L/min,每隔1 h 取出水测定氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮,待出水中三氮质量浓度不再发生变化时停止反应.测定Anammox速率时,进水配亚硝酸盐氮(45.5 mg/L)与氨氮(34.5 mg/L),不曝气,每隔1 h 取出水测定氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮,待出水中三氮质量浓度不再发生变化时停止反应.测定硝化反应速率时,进水只配亚硝酸盐氮(80 mg/L),曝气量为0.25 L/min,每隔1 h 取出水测定亚硝酸盐氮、硝酸盐氮,待出水中氮素质量浓度不再发生变化时停止反应.CANON和Anammox反应速率按式(1)计算,硝化反应速率按式(2)计算:

$$v_{\text{CANON, Anammox}} = \frac{\rho_{\text{始}}(\text{TN}) - \rho_{\text{末}}(\text{TN})}{t \cdot \rho_{\text{MLSS}}}, \quad (1)$$
$$v_{\text{硝化}} = \frac{\rho_{\text{始}}(\text{NO}_3^- - \text{N}) - \rho_{\text{末}}(\text{NO}_3^- - \text{N})}{t \cdot \rho_{\text{MLSS}}}. \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 CANON 工艺的启动

根据 CANON 工艺反应式,总氮的去除量

($\Delta\rho(\text{TN})$)和硝态氮的产生量($\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$)理论值比值为8^[11],若 $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 大于8,可能是因为测量误差和发生了小部分反硝化等作用; $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 小于8,反映了NOB有活性, $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 越小,说明NOB活性越高^[12].

如图2所示,R1和R2在经过2 d的适应期后,AOB活性开始提升,反应器有总氮去除.前7 d,R1和R2的反应器性能相似,特征比均在4.2左右,考虑两者接种种泥初始性能相同,含NOB基数一定,反应器刚启动阶段,效果基本相同.在8~21 d,R1的 $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 平稳上升,相比之下R2上升较平缓.在第21天之后,R1的 $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 平均在7.8,接近理论值8,CANON启动成功(图2(a)).而R2在第27天的 $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 达7.6,也成功启动CANON.第2天以后,总氮去除率及污泥负荷均呈上升趋势,且没有出现亚硝酸盐氮积累,说明此时反应器脱氮性能主要决定于亚硝化率.在第11天时,R1的氨氮去除率和总氮去除率为48.92%、39.9%,R2的分别为46.58%、37.71%,R1均略微高于R2.到第21天时,R1的氨氮去除率和总氮去除率分别为82.79%、70.75%,R2为74.73%、62.57%.R1明显高于R2.

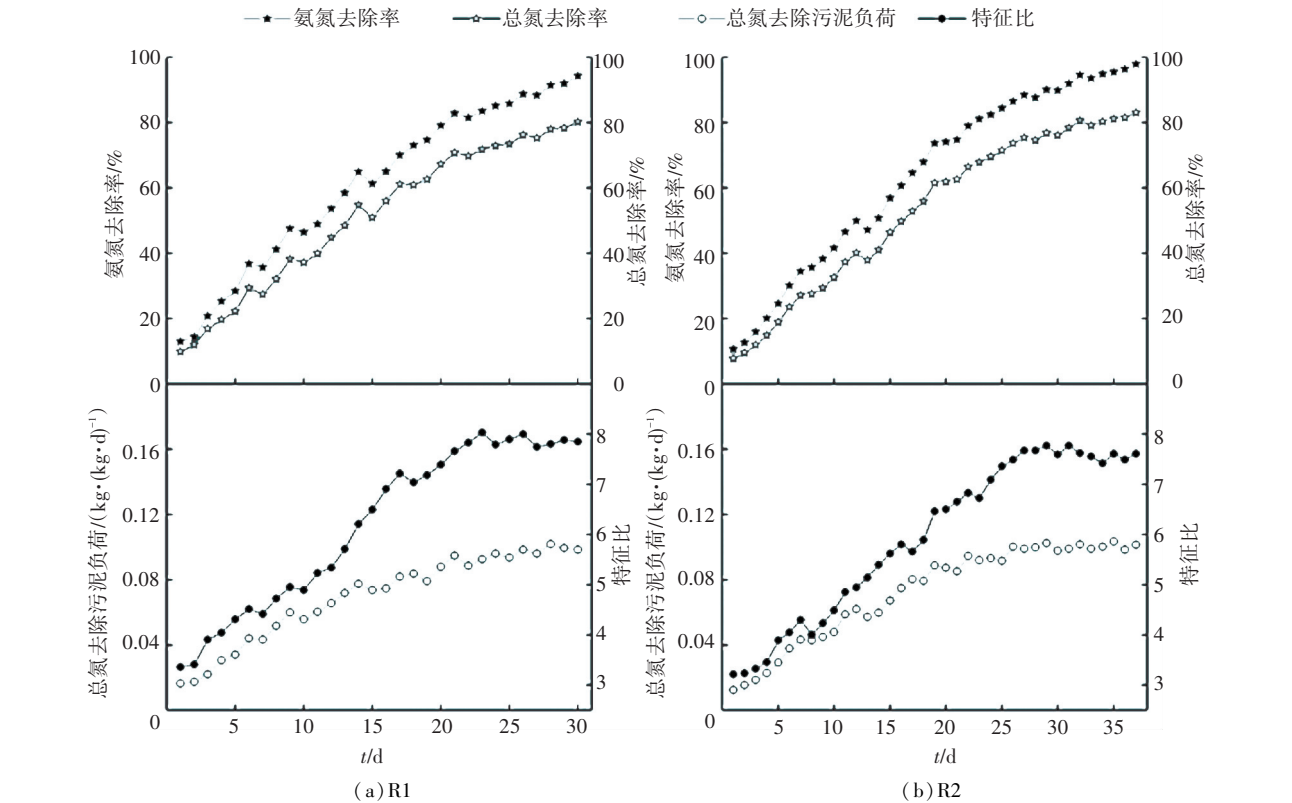


图2 R1、R2反应器CANON工艺启动过程

Fig.2 Start-up diagram of CANON process in R1, R2

2.2 延时曝气对 CANON 稳定运行的影响及恢复

目前,国内 90% 的 SBR 反应器均采用固定周期的方式运行^[13],由于进水水质的波动性,导致进水基质改变,固定的曝气时间易造成延时曝气,使得反应器内部溶解氧迅速升高,造成过多的溶解氧供应. 过多溶解氧一方面会对 AnAOB 产生抑制,另一方面会增强 NOB 的活性. 虽然溶解氧对 AnAOB 的抑制作用是可逆的,但是长时间的延时曝气可能不会恢复到以前的水平,AOB 的活性又会因为延时曝气增大,导致产生更多亚硝酸盐氮,NOB 也会利用 AnAOB 活性的暂时抑制及足够的基质进行生长. Lackner 等^[14]指出,CANON 系统失稳的一个重要原因就是溶解氧的过量供应. 因此,本实验研究两种曝气方式下通过实时监测反应器内氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮变化情况,在氨氮反应完以后延长反应周期时间 1 h(即连续曝气继续反应 1 h,间歇曝气继续反应 1 h(曝气 30 min,停曝 30 min)),CANON 对延时曝气的抵抗力大小,探讨更适合高效稳定维持 CANON 工艺及快速恢复曝气的策略. 待 CANON

启动成功并稳定运行 10 d 后,分别对 R1 和 R2 进行延时曝气 10 d. 对比两者在遭到延时曝气及恢复过程中的脱氮性能.

如图 3 所示,延时曝气实验期间(R1 30~40 d, R2 37~47 d)R1 和 R2 总氮去除率均有略微下降,但都处于较高水平,维持在 80% 左右,两者遭受延时曝气总氮去除差别不大. 延时曝气之前 AOB 和 AnAOB 的活性较高,经过延时曝气 NOB 得到一定的增殖,但是此时反应器内优势菌种仍然为 AOB 和 AnAOB,总氮去除率没有明显降低,可以看出两种方式对延时曝气都有一定的抵抗力. 但是,两者 $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 降幅较大,R1 由 7.69 降到 5.23,R2 由 7.6 降到 5.2,说明此时反应器内 NOB 已经得到一定增殖,与 AnAOB 竞争基质产生过多的硝酸盐氮. 张功良等^[15]指出在温度范围 $(22\pm 1)^\circ\text{C}$ 无其他抑制因素的前提下,有利于 NOB 的生长,导致系统内 NOB 不断增殖. 因此,该种条件长期运行下去必然导致优势菌种的转化,使反应器向全程硝化转变.

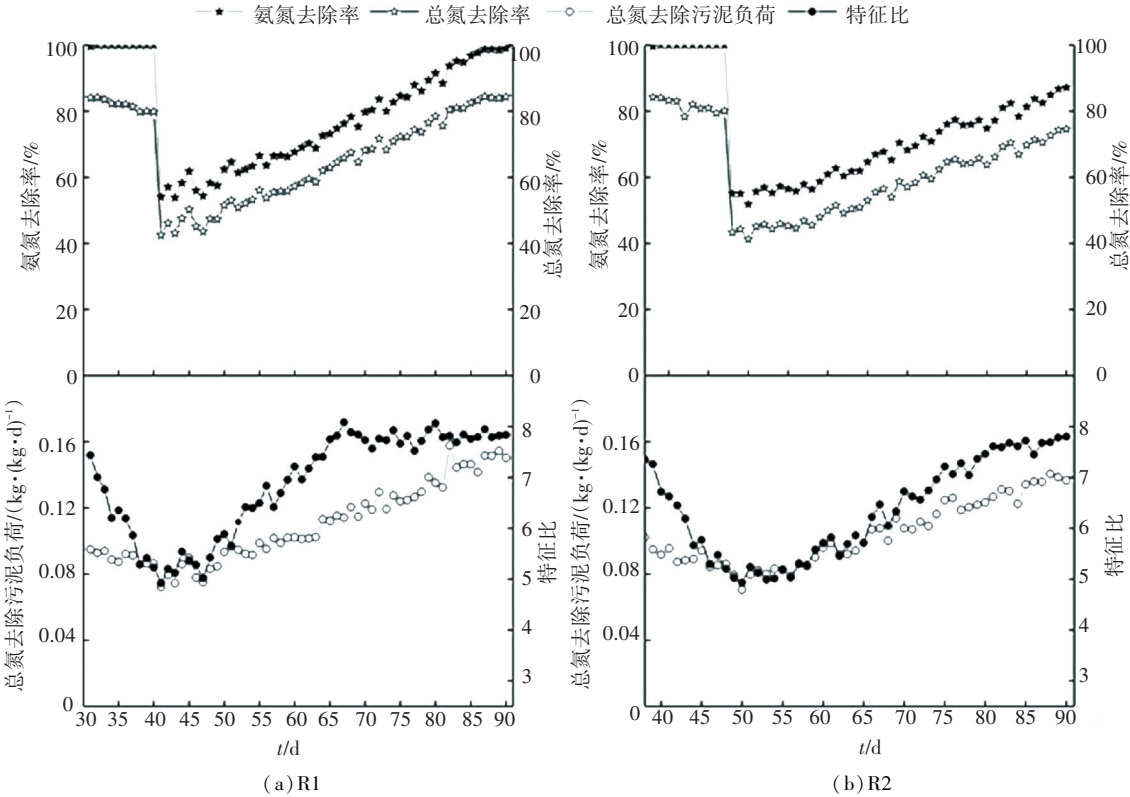


图 3 延时曝气后不同曝气方式 CANON 的恢复及稳定运行

Fig.3 Performance of the reactor in running CANON process under different aeration patterns after extended aeration

R1 和 R2 分别在第 40 天和第 47 天进行恢复. Abeling 等^[16]认为,当游离氨(FA)质量浓度为 $1.0\sim 10\text{ mg/L}$ 时,NOB 的活性受到抑制,而 AOB 不被抑制,较高的进水氨氮负荷(R_{AL})也对 NOB 有抑制作用^[17],因此,本实验采用不改变进水水质的情况下缩

短 HRT 为 5 h,提高 R_{AL} ($0.8\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$),使反应器内部始终存在 FA 抑制(NH_3 为 $1.14\sim 4.5\text{ mg/L}$),作为此温度及 DO 条件下 CANON 的恢复策略.

如图 3 所示,恢复期 0~7 d,两个反应器总氮去除率略有上升, $\Delta\rho(\text{TN})/\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 没有继续下

降而是稳定在 5.2 左右,说明此时已经起到抑制 NOB 的作用,但是之前的延时曝气使 NOB 得到增殖,有了一定的基数. 此时,由于周期的缩短导致两个反应器均出现了氨氮及总氮去除率急速下降的趋势,但是由于进水氨氮负荷的提高,使得反应器内菌种基质充足,微生物活性基本没有受到影响,因此,总氮去除污泥负荷几乎没有影响. 随着反应进行,R1 和 R2 对比逐渐明显. R1 在第 65 天便恢复 CANON 活性,此后一直提高总氮去除负荷. 而 R2 在第 81 天才恢复,之后一直稳定运行. R1 和 R2 的恢复时间分别为 25、33 d, R1 的恢复时间较短,原因是 NOB 承受溶解氧波动的适应力低^[18],缺氧环境下 AOB 和 NOB 的活性均受到抑制,而一旦恢复曝气,经历长期“饥饿”的 AOB 可以更多地利用氨产能大量增殖,NOB 却不能很快恢复活性^[19];间歇曝气还会使系统中出现短暂的厌氧环境,这种低溶解氧的条件也有利于 AnAOB 对基质的竞争^[20]. Kornaros 等^[21]也提出利用间歇曝气对 NOB 造成的生长停滞是抑制 NOB 的一个重要方式,相对于投加药品或改变运行条件(温度)更经济简单. 在相同时间内,由于 R1 启动及恢复时间均比 R2 短,R1 有时间进行负荷提高,到第 90 天,R1 的总氮污泥去除负荷为 0.157 kg/(kg·d),总氮去除率为 84.36%,而 R2 的总氮污泥去除负荷为 0.14 kg/(kg·d),总氮去除率为 73.62%. 因此,间歇曝气对启动与运行

CANON 来说,均优于连续曝气. 本文通过缩短 HRT 增大 FA 及通过增加周期个数增加进水氨氮负荷恢复 CANON 活性,既不改变进水水质又没有加温,对于实际工程应用很有意义.

2.3 脱氮路径及功能菌活性分析

2.3.1 典型周期脱氮路径对比

图 4(a),(b)分别为 R1、R2 在恢复 CANON 活性后稳定运行时(第 86 天)一个典型周期氮素及 DO 的变化. 由图 4(a)可知,好氧段 DO 维持在 0.38 mg/L 左右,TN 及氨氮去除呈阶梯状,亚硝酸盐氮增加量小于氨氮消耗量,分析认为好氧段 AOB 利用氨氮进行亚硝化,伴随发生部分 ANAMMOX 反应导致部分 TN 损失,进入厌氧段,进行厌氧氨氧化,TN 得到大量去除. 第一个好氧段,亚硝酸盐氮积累了 8.0 mg/L,随后进入厌氧段被 AnAOB 利用,其质量浓度下降到 1.23 mg/L,TN 去除了 17.83 mg/L. 其他阶段均类似. 最终出水氨氮及 TN 为 1.37、12.92 mg/L. 图 4(b)中, R2 的 DO 维持在 0.23 mg/L,R2 的氨氮及总氮呈线性去除,前 120 min 有亚硝酸盐氮积累,最高为 2.53 mg/L,达到最高点后逐渐降低,120 min 后几乎无亚硝酸盐氮剩余. 硝酸盐氮则逐渐上升,最终出水氨氮及总氮为 12.56、22.92 mg/L. 由上可知,在相同时间内, R1 比 R2 总氮去除率高.

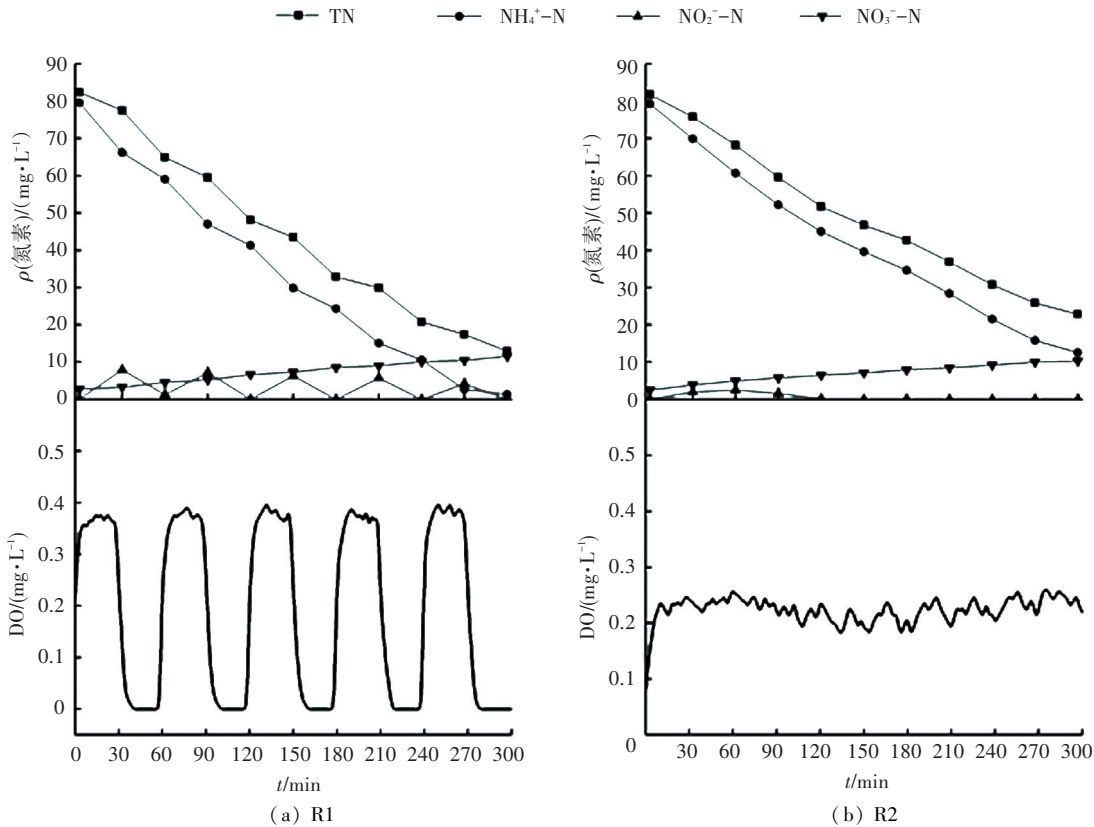


图 4 典型周期内氮素质量浓度及 DO 的变化
Fig.4 Change of nitrogen and DO during a typical cycle

为了研究在不同曝气策略下氮素转变情况,对两个反应器的脱氮路径进行分析. 表 2 列出了好氧段与厌氧段的氮素转化情况. 可以看出,R1 的好氧段中积累了 30.30 mg/L 亚硝酸盐氮,但是消耗了 53.95 mg/L 氨氮,产生的亚硝酸盐氮少于消耗的氨氮,认为好氧段中一部分氨氮与部分由氨氮转化的亚硝酸盐氮被 AnAOB 利用,共同完成 CANON 路径. R1 的好氧段及厌氧段都有硝酸盐氮产生,NOB 和 AnAOB 在自身代谢过程均产生硝酸盐氮,反硝化和异养厌氧氨氧化可以去除硝酸盐氮^[22]. 在好氧段,除了进行亚硝化反应,还有 (53.95~30.30) mg/L 氨氮进行 CANON 反应,生成 2.72 mg/L 硝酸盐氮, $\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为 0.115, 接近 CANON 公式 1 : 0.11 的化学计量比,说明此时反应

器内部的优势菌种为 AOB 和 AnAOB,已经成功抑制 NOB. 在厌氧段,由之前亚硝化积累的 30.30 mg/L 亚硝酸盐氮和剩余 24.25 mg/L 氨氮全部进行厌氧氨氧化反应. 此阶段共产生 6.02 mg/L 硝酸盐氮, $\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为 0.248,较理论值 0.26 小. 原因是反应器内由于长期的缺氧环境存在反硝化细菌利用部分硝酸盐氮进行反硝化. 由此可以看出 R1 的脱氮路径一共有两个,一个是同时亚硝化/厌氧氨氧化(SNA),另一个是交替亚硝化/厌氧氨氧化(ANA),如图 5 所示. R2 由于是连续曝气,不存在厌氧段,脱氮路径较为简单,即同时亚硝化/厌氧氨氧化. 共消耗了 66.67 mg/L 氨氮,反应末期几乎无亚硝酸盐氮,产生了 7.85 mg/L 硝酸盐氮,计算 $\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为 0.118, 接近理论值 0.11.

表 2 典型周期内好氧段/厌氧段氮素变化
Tab.2 Change of nitrogen in aerobic/ anaerobic during a typical cycle

编号	氨氮消耗/(mg · L ⁻¹)		亚硝酸盐氮消耗/(mg · L ⁻¹)		硝酸盐氮生成/(mg · L ⁻¹)		$\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	
	好氧段	厌氧段	好氧段		好氧段	厌氧段	好氧段	厌氧段
R1	53.95	24.25	30.30		2.72	6.02	0.115	0.248
R2	66.67				7.85		0.118	

2.3.2 脱氮路径及反应机制比较

图 5 为 R1 和 R2 第 17 天和第 86 天的总氮去除比率. 可以看出,R2 的总氮去除只有 SNA 途径,而 R1 的总氮去除分为 SNA 和 ANA 两部分. 第 17 天时,R1 和 R2 的总氮去除率分别为 61.07%、52.92%,第 86 天时,R1 和 R2 的总氮去除率分别为 83.24%、71.37%,R1 的去除率更高. 对于 R1,第 17 天,SNA 和 ANA 去除比率分别为 15.87%、42.5%,第 86 天,SNA 和 ANA 分别为 24.7%、58.54%,ANA 路径的贡献更大. 在 CANON 系统中,连续曝气下的 SNA 路径达到更高的脱氮率往往是有限的^[23]. 因为 CANON 工艺中,为了保护 AnAOB 及抑制 NOB,限定的低溶解氧条件导致 AOB 的活性得不到很好的发挥,不能产生足够的亚硝酸盐氮供 AnAOB 利用,导致反应速率较慢,而加大溶解氧则有 NOB 增殖的风险. 而间歇曝气可以适当增加溶解氧增大 AOB 活性,并且间歇曝气方式能更好抑制 NOB,通过 SNA 及 ANA 路径联合脱氮使得脱氮效率更高.

综上,间歇曝气启动 CANON 时间较短,且达到的总氮去除率更高. 原因可能是 R1 的 AOB 活性高于 R2,导致 R1 中的亚硝化速率高于 R2,AnAOB 可利用基质较多,R1 中的厌氧段对 AnAOB 也起到了一定的保护作用,并且 NOB 对溶解氧波动的适应能力低^[18],限制氧的间歇曝气更有利于抑制 NOB. Carlucci 等^[24]指出相比连续曝气系统,间歇曝气系

统中 AOB 产率系数增加,衰减系数降低. 蒋轶峰等^[25]指出在间歇曝气短程硝化系统中,AOB 产率系数的增加可以提高自身在反应器中的绝对生物量,并补偿因限制氧引起的比底物利用速率下降. 在间歇曝气系统中,AOB 可以通过提高自身在反应器的绝对生物量使氨氮去除负荷增加,并且可以适当地提高 DO 增大 AOB 活性,使亚硝化率达到更高,进而提高 CANON 的脱氮率.

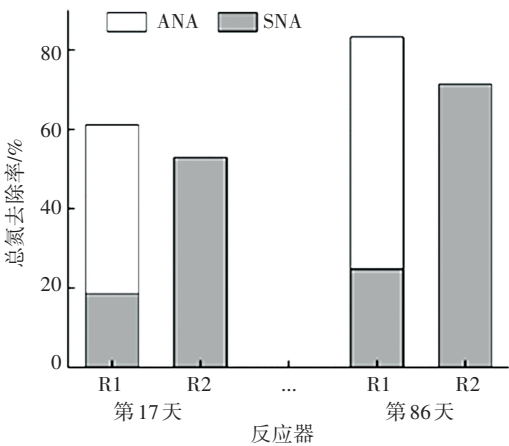


图 5 不同曝气方式下总氮去除途径分析
Fig.5 Total nitrogen removal pathway under different aeration patterns analysis

然而 Corbalá-Robles 等^[8]利用含有部分絮状的 CANON 颗粒污泥发现连续曝气总氮去除率高于间歇曝气;Sobotka 等^[7]在运行 CANON 工艺时发现间

歇曝气更有利于提高脱氮率及维持较好的稳定性;在本实验中,也发现间歇曝气无论在启动还是在稳定运行 CANON 工艺过程中,都优于连续曝气. 分析认为,Corbalá-Robles 采用含部分絮状污泥的颗粒污泥,而本实验及 Sobotka 采用完全絮状活性污泥. 颗粒污泥反应机理与絮状污泥不同,CANON 颗粒污泥本身具有好氧区和厌氧区,AnAOB 在颗粒内部,有利于保护厌氧氨氧化菌,大大降低了 DO 对 AnAOB 的影响,可以通过合理控制 DO,使亚硝化得以最大化,AnAOB 有足够基质,进而提高脱氮率. 而絮状污泥不同,在连续曝气下,AnAOB 直接暴露在 DO 下,为了保护 AnAOB,抑制 NOB,使得 DO 一直处于很低的状态,导致亚硝化率很低,严重影响了总氮去除. 而间歇曝气正好补偿这一点. 利用 AOB 的“饱食饥饿”特性,有利于淘洗 NOB,厌氧段又有利于保护 AnAOB,间歇曝气还可以适当增加溶解氧增大 AOB 活性,通过亚硝化/厌氧氨氧化和交替亚硝化/厌氧氨氧化路径联合脱氮使得脱氮效率更高.

2.3.3 微生物活性的比较

为了比较两个反应器功能菌活性以及 NOB 被抑制程度,分别测定了 CANON 反应速率、AnAOB 反应速率及 NOB 反应速率. 由图 6 可知,单位 MLSS R1 与 R2 的 CANON 速率分别 7.6、6.82 mg/(h·g),AnAOB 速率分别为 9.48、9.25 mg/(h·g). 硝化速率分别为 0.32、0.47 mg/(h·g),说明此时已经成功抑制 NOB,反应器内的优势菌种为 AOB 和 AnAOB. R1 无论是 CANON 还是 Anammox 速率均高于 R2,而硝化速率 R1 却小于 R2. 原因为间歇曝气中的厌氧段较好地保护了 AnAOB,且间歇曝气策略更好地利用了 AOB 的“饱食饥饿”特性^[19],使得 AOB 的产率系数增加,而 NOB 不能适应这种环境遭到抑制,形成了一种良性循环,反应器内功能菌活性越来越高.

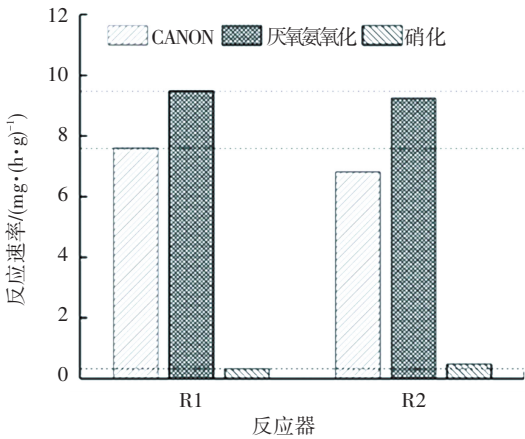


图 6 不同曝气方式下的反应速率对比

Fig.6 Comparison of reaction rates in different aeration patterns

3 结 论

- 1) 间歇曝气与连续曝气分别用了 21 d 和 27 d 成功启动 CANON,间歇曝气启动更快.
- 2) 间歇曝气与连续曝气遭到延时曝气破坏程度相差不大,但是间歇曝气恢复时间更短,最终 R1 与 R2 达到的总氮去除率分别为 84.32%、73.62% (90 d).
- 3) SBR 中间歇曝气 CANON 系统总氮去除有两种途径,同时亚硝化/厌氧氨氧化(SNA)和交替亚硝化/厌氧氨氧化(ANA),因此,达到了更高的总氮去除率. 在 R1 中这种途径所占比例分别为 24.7%、58.54% (86 d).
- 4) 间歇曝气较连续曝气系统,AOB 及 AnAOB 活性更高,NOB 淘洗得更为彻底,稳定性更高.

参考文献

[1] 付昆明. 全程自养脱氮 (CANON) 反应器的启动及其脱氮性能 [D]. 北京:北京工业大学, 2010.

FU Kunming. Start-up and performance of nitrogen removal of CANON reactor [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.

[2] CEMA G, PLAZA E, TRELA J, et al. Dissolved oxygen as a factor influencing nitrogen removal rates in a one-stage system with partial nitrification and Anammox process [J]. Water Science and Technology, 2011, 64(5): 1009-1015.

[3] ZUBROWSKA-SUDOL M, YANG J, TRELA J, et al. Evaluation of deammonification process performance at different aeration strategies [J]. Water Science and Technology, 2011, 63(6): 1168-1176.

[4] MA B, BAO P, WEI Y, et al. Suppressing nitrite-oxidizing bacteria growth to achieve nitrogen removal from domestic wastewater via anammox using intermittent aeration with low dissolved oxygen [J]. Scientific Reports, 2015, 5:13048.

[5] 秦宇. SBBR 单级自养脱氮工艺及其微生态特性研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2009.

QIN Yu. Study on single-stage autotrophic denitrification process and micro-ecological characteristics in SBBR [D], Chongqing: Chongqing University, 2009.

[6] YANG J, TRELA J, ZUBROWSKA-SUDOL M, et al. Intermittent aeration in one-stage partial nitrification/anammox process [J]. Ecological Engineering, 2015, 75: 413-420.

[7] SOBOTKA D, CZERWIONKA K, MAKINIA J. The effects of different aeration modes on ammonia removal from sludge digester liquors in the nitrification-anammox process [J]. Water Science & Technology, 2015, 71(7): 986.

[8] CORBALÁ-ROBLES L, PICIOREANU C, LOOSDRECHT VAN M C M, et al. Analysing the effects of the aeration pattern and residual ammonium concentration in a partial nitrification-anammox process [J]. Environmental Technology, 2015, 37(6): 694-702.

[9] DEGRAAF A, DEBRUIJN P, ROBERTSON L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor [J]. Microbiology-UK, 1996, 142(8): 2187-2196.

[10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国

- 环境科学出版社, 2002.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. Beijing: Vironmental Science Press, 2002.
- [11] THIRD K 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]. Syst Appl Microbiol, 2001, 24(4): 588–596.
- [12] 胡石, 甘一萍, 张树军, 等. 一体化全程自养脱氮(CANON)工艺的效能及污泥特性[J]. 中国环境科学, 2014(1): 111–117.
- HU Shi, GAN Yiping, ZHANG Shujun, et al. Performance and sludge characteristics of the CANON process[J]. China Environmental Science, 2014(1): 111–117.
- [13] 彭永臻. SBR 法污水生物脱氮除磷及过程控制[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 240–251.
- PENG Yongzhen. The process control of nitrogen and phosphorus removal from sewage treatment by SBR process[M]. Beijing: Science Press Co., Ltd., 2011: 240–251.
- [14] LACKNER S, GILBERT E M, VLAEMINCK S E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences; An application survey[J]. Water Research, 2014, 55: 292–303.
- [15] 张功良, 李冬, 张肖静, 等. 低温低氨氮 SBR 短程硝化稳定性实验研究[J]. 中国环境科学, 2014(3): 610–616.
- ZHANG Gongliang, LI Dong, ZHANG Xiaojing, et al. Stability for shortcut nitrification in SBR under low ammonia at low temperature[J]. China Environmental Science, 2014(3): 610–616.
- [16] ABELING U, SEYFRIED C. Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite[J]. Water science & Technology, 1992, 26(5/6): 1005–1007.
- [17] BELINE F, BOURSIER H, DAUMER M L, et al. Modelling of biological processes during aerobic treatment of piggery wastewater aiming at process optimisation[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(17): 3298–3308.
- [18] DANGCONG P, BERNET N, DELGENES J, et al. Effects of oxygen supply methods on the performance of a sequencing batch reactor for high ammonium nitrification[J]. Water Environment Research, 2000, 72(2): 195–200.
- [19] 李亚峰, 秦亚敏, 谢新立, 等. 间歇曝气条件下短程硝化的实现及影响因素研究[J]. 环境工程学报, 2011(7): 1518–1521.
- LI Yafeng, QIN Yamin, XIE Xinli, et al. Study on achievement and influencing factors of shortcut nitrification in intermittent aeration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011(7): 1518–1521.
- [20] 张辉, 白向玉, 李敬, 等. 间歇曝气短程硝化控制新途径的初步实验研究[J]. 新疆环境保护, 2005(4): 28–32.
- ZHANG Hui, BAI Xiangyu, LI Jing, et al. Study on a new way of shortcut nitrification with intermittent aeration[J]. Environmental Protection of Xinjiang, 2005(4): 28–32.
- [21] KORNAROS M, DOKIANAKIS S N, LYBERATOS G. Partial nitrification/denitrification can be attributed to the slow response of nitrite oxidizing bacteria to periodic anoxic disturbances[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19SI): 7245–7253.
- [22] GUVEN D, DAPENA A, KARTAL B, et al. Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(2): 1066–1071.
- [23] NI B, JOSS A, YUAN Z. Modeling nitrogen removal with partial nitrification and anammox in one flocc-based sequencing batch reactor[J]. Water Research, 2014, 67: 321–329.
- [24] CARLUCCI A F, MCNALLY P M. Nitrification by marine bacteria in low concentration of substrate and oxygen[J]. Limnology and Oceanography, 1969, 14(5): 736–739.
- [25] 蒋轶锋, 陈浚, 王宝贞, 等. 间歇曝气对硝化菌生长动力学影响及 NO_2^- 积累机制[J]. 环境科学, 2009(1): 85–90.
- JIANG Yifeng, CHEN Jun, WANG Baozhen, et al. Effect of intermittent aeration on growth kinetics of nitrifiers and mechanism for NO_2^- accumulation[J]. Environmental Science, 2009(1): 85–90.

(编辑 刘 彤)