

论述与研究

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.01.001

## 沸石 SBR/缺氧上升流污泥床实现氧化铁红废水脱氮

郑旭文<sup>1</sup>, 陈永兴<sup>1</sup>, 陈振国<sup>1,2,3</sup>, 汪晓军<sup>1,3</sup>, 王永庆<sup>1</sup>, 周松伟<sup>1,3</sup>

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510641; 3. 佛山市化尔铵生物科技有限公司, 广东 佛山 528300)

**摘要:** 采用沸石序批式反应器(ZSBR)与缺氧上升流污泥床反应器(A-USB)组合工艺处理氧化铁红高氨氮废水,探究 ZSBR 稳定亚硝化特性以及组合工艺的脱氮性能。结果表明,通过游离氨(FA)抑制亚硝酸盐氧化菌(NO<sub>B</sub>),ZSBR 可实现稳定高效的完全亚硝化。在进水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度约为 700 mg/L 的情况下,ZSBR 的出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 基本稳定在 30 mg/L 以下,亚硝化率(NAR)维持在 95% 以上,平均亚硝酸盐产率(NPR)最高可达 0.68 kg/(m<sup>3</sup>·d)。提升外回流比能够有效利用 A-USB 反硝化产生的碱度并减少 ZSBR 中碳酸氢钠碱度的投加量。以葡萄糖作为外加碳源进行反硝化试验,ZSBR 出水经过 A-USB 反硝化处理后,总氮去除率(NRE)能够较稳定维持在 85% 以上,最高总氮去除负荷(NRR)可达 5.10 kg/(m<sup>3</sup>·d)。高通量测序分析表明,ZSBR 样品中 AOB (*Nitrosomonas*)的相对丰度达到了 50.93%,未检测出 NO<sub>B</sub>,而具有反硝化功能的副球菌属、丛毛单胞菌属和假单胞菌属的相对丰度总占比可达 7.05%,进一步验证了组合工艺高效且稳定的脱氮性能。

**关键词:** 氧化铁红废水; 沸石; 序批式反应器; 稳定亚硝化; 亚硝化反硝化

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)01-0001-08

## Denitrification of Iron Oxide Red Wastewater with High Ammonia Nitrogen by Zeolite Sequencing Batch Reactor Combined with Anoxic Up-flow Sludge Blanket Reactor

ZHENG Xu-wen<sup>1</sup>, CHEN Yong-xing<sup>1</sup>, CHEN Zhen-guo<sup>1,2,3</sup>, WANG Xiao-jun<sup>1,3</sup>,  
WANG Yong-qing<sup>1</sup>, ZHOU Song-wei<sup>1,3</sup>

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Hua An Biotech Co. Ltd., Foshan 528300, China)

**Abstract:** The combined process of zeolite sequencing batch reactor (ZSBR) and anoxic up-flow sludge blanket reactor (A-USB) was applied to treat iron oxide red wastewater with high ammonia nitrogen. The characteristics of stable nitritation of ZSBR as well as nitrogen removal performance of combined process were investigated. Results showed that based on inhibition on nitrite oxidation bacteria (NO<sub>B</sub>) by free ammonia (FA), ZSBR could successfully achieve stable and sufficient full nitritation of

iron oxide red wastewater. when  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  concentration in the influent was about 700 mg/L, the effluent  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  in ZSBR could be lower than 30 mg/L, with nitrite accumulation rate (NAR) higher than 95% and a maximum average nitrite production rate (NPR) of 0.68 kg/(m<sup>3</sup> · d). The alkalinity produced by A-USB denitrification could be effectively utilized and the amount of  $\text{NaHCO}_3$  of ZSBR could be reduced by increasing the external reflux ratio. The denitrification was carried out with glucose as the external carbon source. After denitrification in A-USB, total nitrogen removal efficiency (NRE) could be maintained above 85% and the maximum total nitrogen removal loading rate could be up to 5.10 kg/(m<sup>3</sup> · d). It was demonstrated by high-throughput sequencing analysis that the relative abundance of AOB (*Nitrosomonas*) was 50.93% and no NOB was detected, while the total relative abundance ratio of *Paracoccus*, *Comamonas* and *Pseudoxanthomonas mexicana* with denitrification function was up to 7.05%, which further demonstrated the efficient and stable denitrification performance of the combined process.

**Key words:** iron oxide red wastewater; zeolite; sequencing batch reactor; stable nitrification; nitrification and denitrification

氧化铁红废水是一种典型的高  $\text{Fe}^{2+}$ 、高色度、高 SS、高氨氮的酸性废水<sup>[1]</sup>。采用烧碱中和曝气沉淀法预处理该废水,可有效去除  $\text{Fe}^{2+}$ ,使出水色度和 SS 满足排放标准<sup>[2]</sup>,但这并不能有效去除废水中的氨氮,必须进行下一步的脱氮处理。如何节能高效地处理氧化铁红高氨氮废水,解决传统生物脱氮工艺碱度以及碳源投加量过高的缺陷,依旧是废水处理领域值得探究的问题。亚硝化反硝化工艺相比于完全硝化反硝化工艺可节约 25% 的曝气能耗和减少 40% 的碳源投加量<sup>[3]</sup>。而相比亚硝化反硝化工艺,部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺可节省 35% 左右的曝气能耗和 45% 的碱度<sup>[4]</sup>,且无需添加碳源,具有明显的经济优势,但由于厌氧氨氧化工艺启动缓慢、系统维护难度较大等<sup>[5-6]</sup>,在实际工程中的应用仍需进一步的探索改进。相比之下,亚硝化反硝化工艺启动速度更快,工程应用更方便,但无论是亚硝化反硝化工艺或是厌氧氨氧化工艺,实现稳定的亚硝化都是其应用的关键。

据相关文献报道,实现稳定亚硝化主要有低溶解氧<sup>[7-8]</sup>、间歇曝气<sup>[9]</sup>、游离氨 (FA) 和游离亚硝酸 (FNA) 抑制<sup>[10-11]</sup>、高温控制<sup>[12]</sup> 等方式。王永庆等<sup>[13]</sup>采用沸石序批式反应器 (ZSBR) 实现了氧化铁红高氨氮废水高效稳定的部分亚硝化,Chen 等<sup>[14]</sup>则利用缺氧上升流污泥床反应器 (A-USB) 快速启动了反硝化颗粒污泥,并获得高效脱氮效果。基于此,采用 ZSBR 亚硝化耦合 A-USB 反硝化工艺处理氧化铁红高氨氮废水,通过研究不同外回流比下

的碱度投加比,探究了 ZSBR 亚硝化的效率及其稳定性,并通过调整 HRT、外回流比、C/N 等,评估了亚硝化反硝化工艺的脱氮性能。最后通过分析不同运行阶段的微生物群落结构,进一步验证污染物的去除机制,以期为该组合工艺的工程化应用提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

ZSBR 耦合 A-USB 反硝化试验装置如图 1 所示。ZSBR 由 PE 板制成,长为 0.6 m,宽为 0.4 m,高为 0.8 m,有效容积为 120 L,装填 5 kg 平均粒径为 0.075~0.18 mm 的沸石粉作为填料,使用温控加热棒将水温维持在  $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,外壁覆盖保温层。A-USB 由有机玻璃柱制成,内径为 50 mm,总高为 1 250 mm,有效容积为 10 L,装填圆盘状组合填料,水温维持在  $26 \sim 31^\circ\text{C}$ 。

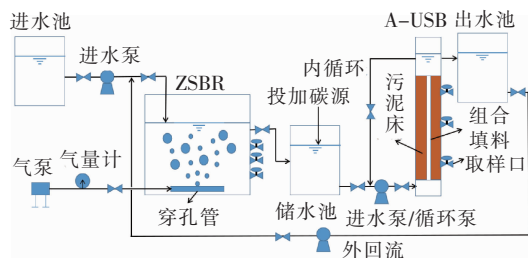


图1 ZSBR 耦合 A-USB 反硝化装置示意

Fig.1 Schematic diagram of ZSBR and A-USB

### 1.2 试验用水与接种污泥

铁红原水以及预处理出水水质如表 1 所示。本

试验所用的氧化铁红废水为经过烧碱中和曝气沉淀法预处理后的出水。接种污泥为本课题组培养成熟的硝化污泥,MLVSS 为 4 236 mg/L,污泥体积指数(SVI)为 122 mL/g。

表 1 氧化铁红废水水质

Tab. 1 Characteristics of iron oxide red wastewater

项目	pH 值	SS/ (mg · L <sup>-1</sup> )	色度/ 倍	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N/ (mg · L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> / (mg · L <sup>-1</sup> )
铁红原水	3 ~ 4	250 ~ 500	600 ~ 700	900 ~ 1 100	500 ~ 700
预处理出水	8 ~ 8.4	51	40	650 ~ 750	10

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 ZSBR 的快速启动

以稀释后的氧化铁红预处理出水(NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 约为 300 mg/L)作为进水,接种污泥取自实验室培养成熟的硝化污泥,以 NaHCO<sub>3</sub> 作为碱度来源,曝气量为 1.2 m<sup>3</sup>/h,通过调整换水比(1/3、2/3)连续培养一周,并补加了两次硝化污泥,当 ZSBR 出水的亚硝化率(NAR)达到 90% 以上时可认为装置启动成功。而后以不经稀释的氧化铁红废水作为进水,继续通过调整换水比来进一步提升 NAR,最终在两周时间内,在进水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 为 700 mg/L、换水比为 1/2 的条件下,出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N ≤ 30 mg/L, NAR 高于 95%,亚硝酸盐产率(NPR)可达到 0.39 kg/(m<sup>3</sup> · d)。

#### 1.3.2 试验方法

ZSBR 装置启动成功后,继续维持其高效稳定的运行,亚硝化反硝化试验根据反硝化过程主要探究因素的改变设定为 7 个阶段(如表 2 所示)。对于 ZSBR 而言,将进一步探究在最适曝气时间(分别为 16、9、6.5 h)的前提下,外回流比(分别为 0 : 1、1 : 1、2 : 1)对 ZSBR 外加碱度比的影响。

表 2 ZSBR 耦合 A-USB 工艺试验方案

Tab. 2 Experimental design for ZSBR and A-USB process

项目	时间/ d	氨氮/ (mg · L <sup>-1</sup> )	HRT/ h	外回流比	COD/ TN
阶段 I	1 ~ 11	509	12	0 : 1	3
阶段 II	12 ~ 17	576	10	0 : 1	3
阶段 III	18 ~ 29	669	6.7	0 : 1	3
阶段 IV	30 ~ 42	731	4	0 : 1	2 ~ 3.5
阶段 V	43 ~ 52	696	3	0 : 1	2.5
阶段 VI	53 ~ 67	350	1.5 ~ 3	1 : 1	2.5
阶段 VII	68 ~ 84	213	1.3 ~ 1.7	2 : 1	2.5

A-USB 反应器挂膜时,投加一定浓度的硝化

污泥进行培养,前期进模拟废水,投加折算 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 为 200 mg/L 的 NaNO<sub>2</sub> 以及 COD 为 600 mg/L 的葡萄糖,并检测培养 2 d 后水中的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 和 COD,当反应器中产生气泡时可认为出现了反硝化现象,之后将进水改为 ZSBR 亚硝化出水并保持连续运行,并探究外回流比、碳源种类和 C/N 等因素对反硝化性能的影响。

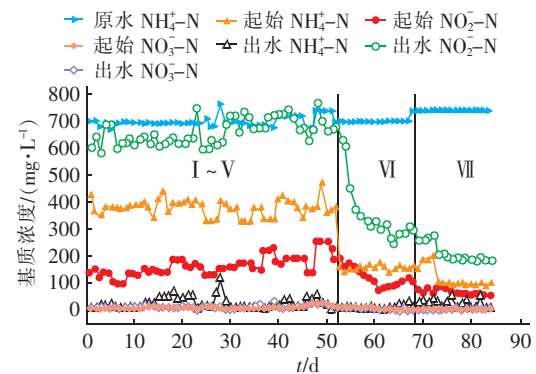
### 1.4 监测分析方法

各指标的分析方法参照文献[15]。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N: 纳氏试剂分光光度法;NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N: N-(1-萘基)-乙二胺光度法;NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N: 紫外分光光度法;总氮:以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 的浓度之和来表征;pH 值:PHS-3C 型 pH 计;DO、温度:HQ-30d 便携式溶氧仪;COD:重铬酸钾法;MLSS、MLVSS、SV<sub>30</sub>:重量法。

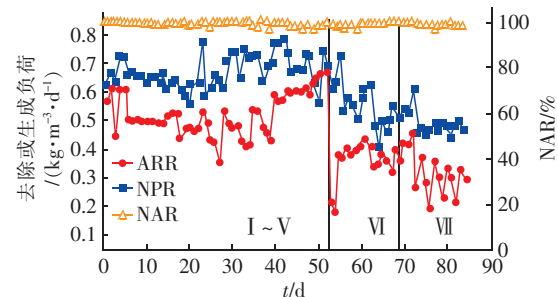
## 2 结果与讨论

### 2.1 ZSBR 稳定亚硝化运行效果及其机制

在完成 ZSBR 的快速启动后,按照表 2 开展后续试验。对于 ZSBR 而言,可根据外回流比的不同划分为三个阶段,每个阶段的进出水基质浓度、NAR 等相关指标的变化情况如图 2 所示。



a. ZSBR 进出水氮浓度的变化



b. NAR、ARR 以及 NPR 的变化

图 2 ZSBR 的亚硝化效果

Fig. 2 Performance of ZSBR by nitrification

由图2(a)可知,在进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为 700 mg/L 左右的情况下,ZSBR 的出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  基本稳定在 30 mg/L 以下,而出水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  在外回流比为 0:1、1:1 和 2:1 的情况下分别约为 660、338 和 193 mg/L。在亚硝化试验期间几乎没有  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  生成,这说明进水中的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  基本上都被转化成了  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。

由图2(b)可知,在亚硝化试验中,回流比由 0:1(阶段 I ~ V)调整为 1:1、2:1(即阶段 VI、VII),亚硝化率(NAR)始终能够保持在 95% 以上,但是平均亚硝酸盐产率(NPR)从阶段 I ~ V 的 0.68  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  分别下滑到了 0.55、0.48  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。这说明回流比的提高虽然能节省曝气能耗,但也导致 AOB 受到抑制而使得活性变差。另外,沸石对氨氮的快速吸附作用导致反应初始氨氮浓度远低于理论初始混合的氨氮浓度,加上明显的生物再生过程,使得亚硝化起始氨氮明显小于出水的亚硝态氮,氨氮去除负荷(ARR)要明显低于 NPR,而在长期运行过程中,氨氮的转化量与亚硝态氮的生成量应是保持物料守恒的。

由此可知,在亚硝化试验中,ZSBR 的亚硝化效果非常稳定,造成这一结果的原因可能有:①以沸石粉作为填料一方面可以吸附  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ <sup>[16]</sup>,缓冲和减弱 FA 对 AOB 的影响<sup>[17]</sup>,另一方面沸石可以提供生物载体,强化污泥活性以及沉降性能<sup>[18]</sup>。②在曝气量、温度等稳定的条件下,通过控制 FA 与 FNA 浓度有效地提高了 AOB 的活性,同时也很好地抑制了 NOB。有研究表明<sup>[19]</sup>,FA 对 AOB 和 NOB 的抑制范围分别为 10 ~ 150 mg/L 和 0.1 ~ 1.0 mg/L,FNA 完全抑制 AOB 和 NOB 的浓度范围分别为 0.42 ~ 1.72 mg/L 和 0.011 ~ 0.07 mg/L。经测定,不同试验阶段 ZSBR 亚硝化出水 pH 值基本维持在 6 ~ 9 之间,FNA 始终小于 0.011 mg/L,不在 AOB 和 NOB 的抑制范围。而 FA 基本都在 0.1 mg/L 以上,平均为 0.822 mg/L,可保持良好的 NOB 抑制作用。

## 2.2 外回流比对 ZSBR 外加碱度比的影响

反硝化过程中会产生碱度,其值约为 3.57  $\text{mgCaCO}_3/\text{mgNO}_3^- - \text{N}$ <sup>[20]</sup>,增加外回流比能够使 ZSBR 充分利用反硝化过程产生的碱度,并有效减少碳酸氢钠的投加量。本试验根据外回流比的变化来调整不同阶段的外加碱度比,并持续监测进出水

的碱度以及  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ,以考察外回流比对 ZSBR 外加碱度比的影响,结果如图3所示。

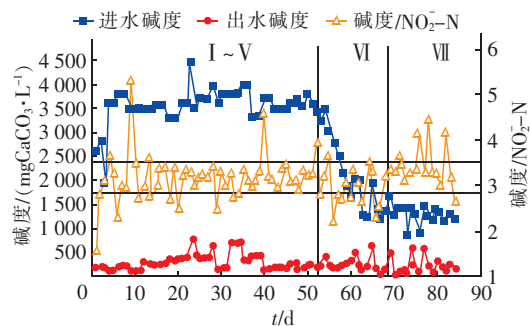


图3 不同外回流比下 ZSBR 所需的外加碱度比大小

Fig.3 Alkalinity dosage ratio needed for ZSBR under different external reflux ratio

由图3可知,A-USB 的出水碱度与进水亚硝态氮的比值基本维持在 2.8 ~ 3.5 之间。在外回流比为 0:1(阶段 I ~ V)时,ZSBR 的换水比为 2/3(进水 80 L),外加碱度比为 7.0 ~ 7.2。在外回流比为 1:1(阶段 VI)时,ZSBR 的换水量为 40 L(即换水比为 2/3),外加碱度比下降至 5.3 ~ 5.7。在外回流比升高为 2:1(阶段 VII)时,ZSBR 的换水比为 2/3(进水 26.7 L),外加碱度比进一步降低至 4.5 ~ 4.9。在外回流比为 0:1、1:1、2:1 情况下,平均进水碱度分别为 3555、2091 和 1291  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ ,平均出水碱度均约为 250  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 。结合图2的运行数据可知,适当地调整外回流比,虽然 NPR 会出现一定程度的下滑,但仍能继续保持亚硝化的稳定运行,而且可有效减少亚硝化阶段的碱度投加量,从而节省整个系统的运行费用。

## 2.3 A-USB 反硝化运行效果

该耦合工艺以 HRT 和外回流比为主要控制因素,不同试验阶段 A-USB 进出水 TN、COD、 $\text{SO}_4^{2-}$  等水质指标的变化情况如图4所示。由阶段 I 的运行数据可知,在进水平均 TN 约为 500 mg/L、HRT 为 12 h、进水 COD/TN 为 3 以及维持内循环比为 3:1 的条件下,出水 TN、COD 由初期的 50 ~ 120、150 ~ 230 mg/L 上升到了阶段末期的 300、1000 mg/L 左右,平均 TN 和 COD 去除负荷分别为 0.60 和 1.28  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,TN 去除率由启动时的 93.4% 降到末期的 38.6%, $\text{SO}_4^{2-}$  浓度也从进水约 3400 mg/L 下降到了出水的约 2600 mg/L。这是由于在阶段 I 进水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度很高,硫酸盐还原菌(SRB)与反硝化菌竞争碳源,产生了  $\text{H}_2\text{S}$  气体,使得反应器污泥出



现了发黑发臭的现象,因此导致了耦合工艺的处理效果变差,同时系统有崩溃的趋势。SRB 生长的适宜 pH 值范围为 6.5 ~ 7.5<sup>[21]</sup>,而后随着 HRT 的缩短( $\leq 10$  h)以及在阶段Ⅳ之后对反应器进行一周一次、时长为 1 h 的曝气,有效抑制了 SRB 活性,而反硝化菌的活性基本不会受到影响,耦合工艺的脱氮效果明显提升。这说明了在高负荷运行的反硝化反应器中,一方面 SRB 会与反硝化菌竞争碳源而受到抑制,另一方面反硝化过程产生的高 pH 值以及人为创造出的有氧环境也可有效抑制 SRB,从而避免了  $H_2S$  的产生。

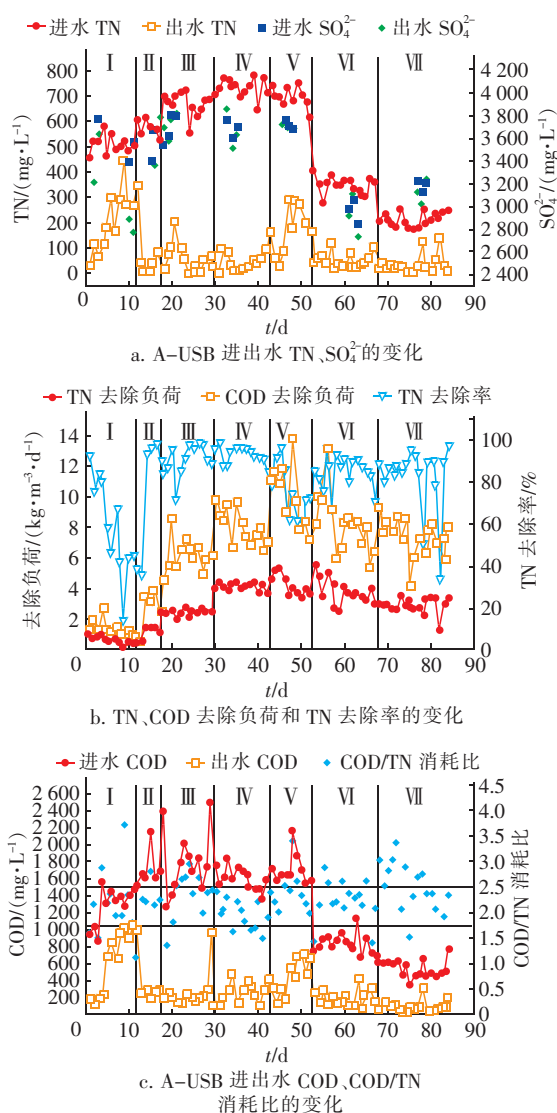


图 4 A-USB 反硝化运行效果

Fig. 4 Denitrification performance of A-USB

在阶段Ⅱ,反应器的进水  $TN$  提升到了约 600 mg/L,而 HRT 缩至 10 h。测定显示,此时进出水

$SO_4^{2-}$  基本保持一致,反应器中的黑臭现象逐渐消失,出水  $TN$  浓度稳定低于 100 mg/L。在阶段Ⅲ ~ V,反应器的进水  $TN$  约为 700 mg/L, HRT 分别为 6.7、4、3 h。由图 4 可知,除阶段 V 外,出水  $TN$  基本能稳定控制在约 50 mg/L,  $TN$ 、 $COD$  去除负荷分别由阶段Ⅰ的 0.60 和 1.28  $kg/(m^3 \cdot d)$  提高到 4.11 和 8.01  $kg/(m^3 \cdot d)$ 。但在阶段 V,出水  $TN$  上升到了接近 300 mg/L,  $TN$  去除负荷 (NRR) 也下滑至 3.74  $kg/(m^3 \cdot d)$ ,而后为进一步提升反硝化效果对 C/N 和内循环比等参数进行调整,但仍无法恢复,故认为在该条件下限制性因素为 HRT,且最适合的 HRT 为阶段Ⅳ的 4 h,其最高 NRR 达到了 5.10  $kg/(m^3 \cdot d)$ 。在阶段Ⅵ ~ Ⅶ, A-USB 进水  $TN$  分别降至约 350 和 200 mg/L,出水  $TN$  基本稳定在 50 mg/L 左右,  $TN$ 、 $COD$  去除负荷分别稳定在 3.28 和 7.76  $kg/(m^3 \cdot d)$ 。

由此可见, ZSBR 出水经过 A-USB 处理后,出水  $TN$  有明显下降。阶段性调整进水  $TN$  浓度,其最高 NRR 可达到 5.10  $kg/(m^3 \cdot d)$ ,最高平均 NRR 为阶段Ⅳ的 4.11  $kg/(m^3 \cdot d)$ ,  $TN$  去除率 (NRE) 能够较稳定维持在 85% 以上。这充分说明了 ZSBR 与 A-USB 组合工艺可以获得高效的脱氮效果。

#### 2.4 外回流比对 A-USB 反硝化效率的影响

参照表 2 中的试验方案,在阶段Ⅵ、Ⅶ进行改变外回流比的试验,以探究外回流比对 A-USB 反硝化效率的影响。在阶段Ⅳ回流比为 0:1 时,在保持最适 HRT 为 4 h、进水  $TN$  约为 700 mg/L 的条件下,出水  $TN$  基本能够稳定控制在 50 mg/L 以内,平均 NRE 高达 93.7%,平均 NRR 为 4.11  $kg/(m^3 \cdot d)$ 。在阶段Ⅵ将回流比调整为 1:1,此时对进水浓度进行了稀释(进水  $TN$  约为 350 mg/L),在维持最适 HRT 为 2.5 h、进水  $COD/TN$  为 2.5 的情况下,平均 NRE 为 84.2%,平均 NRR 为 3.58  $kg/(m^3 \cdot d)$ 。在阶段Ⅶ回流比为 2:1 时,进水  $TN$  被稀释到了约为 200 mg/L,在维持最适 HRT 为 1.5 h、进水  $COD/TN$  为 2.5 的情况下,平均 NRE 为 83%,平均 NRR 降至 2.74  $kg/(m^3 \cdot d)$ 。由此可见,提升外回流比可充分利用反硝化过程产生的碱度,从而有效节省 ZSBR 的碱度投加量,但与此同时也导致了 A-USB 的脱氮效果呈现一定程度的下降。

#### 2.5 碳源种类及 C/N 值对 A-USB 反硝化的影响

本试验培养了 3 个结构一致的 A-USB 反硝化

反应器,将 ZSBR 经回流稀释后的亚硝化出水作为反硝化进水,并分别以葡萄糖、乙醇和乙酸钠作为外加碳源做对比试验,旨在选出 A-USB 的最优外加碳源。试验进水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  为  $300 \text{ mg/L}$ 、HRT 为  $4 \text{ h}$ ,要求出水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  低于  $30 \text{ mg/L}$ ,在此前提下进一步探究 3 种不同外加碳源的最佳碳氮投加比。图 5 显示了不同碳源及其 C/N 值对 A-USB 反硝化的影响。

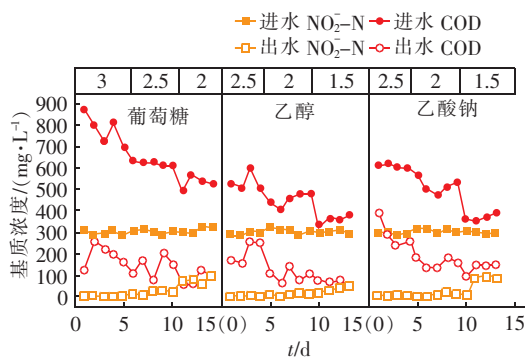


图5 不同碳源及 C/N 值对 A-USB 反硝化的影响

Fig.5 Effect of different carbon sources and C/N ratio on denitritation of A-USB

在投加葡萄糖作为反硝化碳源时,当 C/N 值为 3 和 2.5 时,出水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  均能稳定低于  $30 \text{ mg/L}$ ,反硝化出水平均剩余 COD 分别为  $190$  和  $135 \text{ mg/L}$ ,可见 C/N 值为 3 相比于 2.5 时,其出水中剩余 COD 较多。而在 C/N 值为 2 时,出水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度高于  $60 \text{ mg/L}$ ,未能满足试验设定出水水质要求。综上可以认为组合工艺的反硝化过程以葡萄糖作为外加碳源时,最佳碳氮比为 2.5。结合图 5 同理可知,在投加乙醇和乙酸钠作为外加碳源时,最佳碳氮比均为 2,均低于以葡萄糖作为外加碳源时的 2.5。就总体而言,3 种碳源在合适的碳氮比下均能达到较好的反硝化脱氮效果。

有文献<sup>[22]</sup>指出,在完全硝化反硝化工艺中,采用乙醇作为反硝化碳源时,具有污泥产率低、运行灵活、来源广、投加量少且对环境危害性小等优点,但其存在运输和储存安全性问题。乙酸钠作为反硝化碳源虽然具有最高的反硝化效率,但其价格及污泥产率均较高,在实际中应用很少。而葡萄糖作为外加碳源时的污泥产率虽然高于乙醇和乙酸钠,但在亚硝化反硝化工艺中污泥产率应会更低,且其来源广,投加成本低。故本试验选择以葡萄糖作为外加碳源开展反硝化试验,进水最佳 C/N 为 2.5,而由图

4 分析可知 A-USB 实际消耗的 COD/TN 为  $1.75 \sim 2.5$ ,且能获得较好的脱氮效果。

### 3 微生物群落结构分析

采用高通量测序技术分别对接种污泥以及运行 50 d 的 ZSBR、A-USB 反应器中的样品进行微生物群落结构分析。表 3 从属水平上列出了各样品的相对丰度。

表3 接种污泥与 ZSBR、A-USB 反应器样品在属水平上的相对丰度

Tab.3 Relative abundance at genus level for seed sludge and samples of ZSBR and A-USB %

项 目	接种污泥	ZSBR	A-USB
AOB	<i>Nitrosococcus</i>	4.58	—
	<i>Nitrosomonas</i>	0.83	50.93
NOB	<i>Nitrobacter</i>	0.21	—
	<i>Nitrospira</i>	0.20	—
反硝化菌	<i>Paracoccus</i>	2.35	0.71
	<i>Comamonas</i>	0.80	4.30
	<i>Desulfomicrobium</i>	—	5.33
	<i>Pseudoxanthomonas mexicana</i>	—	2.04

接种污泥中属于 AOB 的亚硝化球菌属 *Nitrosococcus* 和亚硝化胞菌属 *Nitrosomonas* 的相对丰度分别为  $4.58\%$  和  $0.83\%$ ,代表 NOB 的硝化杆菌属 *Nitrobacter* 和硝化螺菌属 *Nitrospira* 的相对丰度分别为  $0.21\%$  和  $0.20\%$ ,而在 ZSBR 中代表 AOB 的 *Nitrosomonas* 相对丰度达到了  $50.93\%$ ,代表 NOB 的两种硝化菌属均无法检出,这说明在 ZSBR 反应器中 AOB 得到大量富集,而 NOB 被彻底抑制,从而使得 ZSBR 实现了高效稳定的亚硝化。在 A-USB 反应器中,代表硫酸盐还原菌的脱硫微生物属 *Desulfomicrobium* 占据了  $5.33\%$  的相对丰度,这说明反硝化试验中确实曾经发生了硫酸盐还原反应。另外, A-USB 中属于反硝化菌的副球菌属 *Paracoccus*、丛毛单胞菌属 *Comamonas* 和假单胞菌属 *Pseudoxanthomonas mexicana* 的相对丰度分别为  $0.71\%$ 、 $4.30\%$  和  $2.04\%$ ,总占比达到了  $7.05\%$ ,进一步证明了 A-USB 高效的反硝化脱氮效果。

### 4 结论

① 通过联合控制 FA 和 FNA 浓度,ZSBR 可以实现高效稳定的完全亚硝化,NAR 维持在  $95\%$  以上,在外回流比为  $0:1$  时,NPR 平均值达到了  $0.68 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

② 提升外回流比能够充分利用反硝化过程产生的碱度,从而有效节省 ZSBR 的碱度投加量,在外回流比为 0:1、1:1、2:1 时,ZSBR 的碱度投加比分别为 7.0~7.2、5.3~5.7 和 4.5~4.9。

③ 以葡萄糖作为外加碳源进行反硝化试验,在回流比分别为 0:1、1:1、2:1 及进水最佳 C/N 值均为 2.5 的情况下,A-USB 反硝化过程的最适 HRT 分别为 4、2.5 和 1.5 h,其 NRR 分别为 4.11、3.58 和 2.74 kg/(m<sup>3</sup>·d)。ZSBR 出水经过 A-USB 反硝化处理后,NRE 能较稳定维持在 85% 以上,最高 NRR 可达 5.10 kg/(m<sup>3</sup>·d)。

④ 高通量测序结果表明,组合工艺中不同装置内的主要功能微生物群落发生了显著变化。AOB 被大量富集,NOB 被明显抑制,使得 ZSBR 可以实现高效稳定的亚硝化。具有反硝化功能的副球菌属、丛毛单胞菌属和假单胞菌属的相对丰度总占比可以达到 7.05%,也进一步验证了 A-USB 高效的反硝化性能。

#### 参考文献:

- [1] AKCIL A, KOLDAS S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, 14(12/13): 1139–1145.
- [2] CHEN Z G, WANG X J, GE Q L, *et al.* Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 558–566.
- [3] 陈振国,汪晓军,周松伟,等. 基于吸附-生化解吸实现低浓度氨氮废水的亚硝化[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(3): 19–25.  
CHEN Zhenguo, WANG Xiaojun, ZHOU Songwei, *et al.* Stable nitritation for low-strength ammonium wastewater based on adsorption and biological desorption [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(3): 19–25 (in Chinese).
- [4] MARIUSZ T, GRZEGORZ C, ALEKSANDRA Z. Influence of temperature and pH on the anammox process: a review and meta-analysis [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 203–214.
- [5] 陈辰,宋英豪,袁衍超,等. 短程硝化与厌氧氨氧化装置启动及连接过程研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(9): 104–109.  
CHEN Chen, SONG Yinghao, YUAN Yanchao, *et al.* Research on start-up and connection process of short-range nitrification and anammox [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 45(9): 104–109 (in Chinese).
- [6] 陈文静,陈圣东,梁佳茵,等. ANAMMOX 脱氮工艺启动研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(11): 1–12.  
CHEN Wenjing, CHEN Shengdong, LIANG Jiayin, *et al.* Research progress on the rapid startup of ANAMMOX [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(11): 1–12 (in Chinese).
- [7] 解庆林,李小霞,李艳红,等. SBR 反应器内短程硝化系统快速启动及影响因素研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(2): 134–137.  
XIE Qinglin, LI Xiaoxia, LI Yanhong, *et al.* Startup and factors affecting of partial nitrification in sequencing batch reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(2): 134–137 (in Chinese).
- [8] GUO J H, PENG Y Z, WANG S Y, *et al.* Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(11): 2796–2802.
- [9] 李亚峰,马晨曦,张驰. 不同曝气方式下 SBR 亚硝化的实现及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累效果[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(11): 4561–4567.  
LI Yafeng, MA Chenxi, ZHANG Chi. SBR nitrosation realization of different aeration modes and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N accumulation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11): 4561–4567 (in Chinese).
- [10] 韩晓宇,张树军,甘一萍,等. 以 FA 与 FNA 为控制因子的短程硝化启动与维持[J]. *环境科学*, 2009, 30(3): 809–814.  
HAN Xiaoyu, ZHANG Shujun, GAN Yiping, *et al.* Start up and maintain of nitritation by the inhibition of FA and FNA [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3): 809–814 (in Chinese).
- [11] WEI D, DU B, XUE X D, *et al.* Analysis of factors affecting the performance of partial nitrification in a sequencing batch reactor [J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2014, 98(4): 1863–1870.
- [12] 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.  
LIU Andi, ZHAO Kailiang, LIU Hong, *et al.* Short-cut nitrification start-up and optimization of operating conditions under different control strategies [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4569–4577 (in Chinese).

- [13] 王永庆,汪晓军,陈小珍,等. 沸石 SBR 处理氧化铁红废水的部分亚硝化中试研究[J]. 工业水处理, 2019,39(10):78-81.  
WANG Yongqing, WANG Xiaojun, CHEN Xiaozhen, *et al.* Pilot study on partial nitrification of iron oxide red wastewater in zeolite sequencing batch reactor [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(10):78-81 (in Chinese).
- [14] CHEN Z G, WANG X J, CHEN X Z, *et al.* Rapid start-up and performance of denitrifying granular sludge in an upflow sludge blanket (USB) reactor treating high concentration nitrite wastewater [J]. Biodegradation, 2018,29:553-555.
- [15] 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.  
State Environmental Protection Agency. Methods for Monitoring and Analyzing Water and Wastewater[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 2002 (in Chinese).
- [16] 王瑞鑫,陈婧,汪晓军,等. 碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响[J]. 环境科学,2019,40(6):2807-2812.  
WANG Ruixin, CHEN Jing, WANG Xiaojun, *et al.* Effects of alkalinity on partial nitrification in a zeolite sequencing batch reactor[J]. Environmental Science, 2019,40(6):2807-2812 (in Chinese).
- [17] 张璐,杨忆新,罗明生,等. 天然沸石去除煤化工废水中氨氮的研究[J]. 工业水处理,2018,38(7):46-49.  
ZHANG Lu, YANG Yixin, LUO Mingsheng, *et al.* Research on natural zeolite for the removal of ammonia nitrogen from coal chemical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2018,38(7):46-49 (in Chinese).
- [18] 杨永愿,汪晓军,赵爽,等. 沸石曝气生物滤池短程硝化特性及其机制[J]. 中国环境科学,2017,37(12):4518-4525.  
YANG Yongyuan, WANG Xiaojun, ZHAO Shuang, *et al.* Partial nitrification performance and mechanism of zeolite biological aerated filter for ammonium wastewater treatment[J]. China Environmental Science, 2017, 37(12):4518-4525 (in Chinese).
- [19] 耿忠轩,张立秋,吕玮,等. CANON 工艺处理老龄垃圾渗滤液的研究[J]. 中国给水排水,2019,35(17):19-23.  
GENG Zhongxuan, ZHANG Liqiu, LÜ Wei, *et al.* Treatment of aged landfill leachate by CANON process [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(17):19-23 (in Chinese).
- [20] 陈振国. 基于吸附-生化解吸的低氨氮废水低碳脱氮处理研究[D]. 广州:华南理工大学,2018.  
CHEN Zhenguo. Low-carbon Nitrogen Removal for Low-strength Ammonium Wastewater Based on Adsorption and Biological Desorption[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [21] 王博. 生态抑制硫酸盐还原菌活性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.  
WANG Bo. Study of Inhibition the SRB's Activity Using the Ecological Techniques [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008 (in Chinese).
- [22] 马勇,彭永臻,王淑莹. 不同外碳源对污泥反硝化特性的影响[J]. 北京工业大学学报,2009,35(6):820-824.  
MA Yong, PENG Yongzhen, WANG Shuying. Influence of different external carbon sources on denitrification characteristics of sludge [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2009, 35(6):820-824 (in Chinese).

作者简介:郑旭文(1996-),男,广东廉江人,硕士研究生,主要从事水污染控制理论与技术研究。

E-mail:957883823@qq.com

收稿日期:2020-01-16

修回日期:2020-02-08

(编辑:李德强)