

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.17.002

不含有机碳源条件下 CANON 工艺的脱氮性能

张晓航^{1,2}, 付 巢^{1,2}, 付昆明^{1,2}

(1. 北京建筑大学环境与能源工程学院 城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京 100044; 2. 北京建筑大学 中-荷污水处理技术研发中心, 北京 100044)

摘 要: 为了解不含有机碳源条件下 CANON 工艺的脱氮性能,对不含有机碳源污水驯化的 CANON 污泥的脱氮性能进行了研究,分别进行了 CANON 污泥的厌氧氨氧化活性实验、亚硝酸盐氧化活性实验、反硝化活性实验以及自养脱氮活性实验。实验发现,厌氧氨氧化高效段的脱氮速率为 $0.21 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,CANON 污泥中 NOB 的脱氮速率仅为 $0.0125 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,意味着 CANON 污泥具有良好的脱氮性能与短程硝化性能;当添加甲醇作为有机碳源时,短期内反硝化效果不佳,脱氮速率为 $5.28 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,仅为厌氧氨氧化的 2.5%;CANON 污泥活性实验表明,反应初期,在 DO 抑制 ANAMMOX 细菌之前,脱氮速率高达 $0.58 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,是 ANAMMOX 脱氮速率的 2.75 倍,但是当 DO 浓度过高后,由于 ANAMMOX 菌受到抑制,CANON 脱氮速率迅速降低。高通量测序结果表明,反应器中 ANAMMOX 菌、AOB、NOB、反硝化菌相对丰度分别为 19.87%、6.84%、0.05%、0.23%。

关键词: 全程自养脱氮工艺; 厌氧氨氧化; 反硝化; 亚硝酸盐氧化菌; 有机碳源

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)17-0009-10

Nitrogen Removal Performance of CANON Process without Organic Carbon Sources

ZHANG Xiao-hang^{1,2}, FU Chao^{1,2}, FU Kun-ming^{1,2}

(1. Key Laboratory of Urban Storm Water System and Water Environment <Ministry of Education>, School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The denitrification performance of the CANON sludge domesticated by sewage without organic carbon source was investigated, and the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) activity, nitrite oxidation activity, denitrification activity and autotrophic denitrification activity tests of the CANON sludge were carried out, respectively, to understand the denitrification performance of a CANON process without organic carbon source. The denitrification rate of ANAMMOX in the high-efficiency section was $0.21 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$, and the denitrification rate of NOB in CANON sludge was only $0.0125 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$, indicating that the CANON sludge had good denitrification and partial nitrification performances. When methanol was added as the carbon source, the denitrification performance was bad in a short

period, and the denitrification rate was $5.28 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$ and only 2.5% of the ANAMMOX. The CANON sludge activity tests showed that the nitrogen removal rate was as high as $0.58 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$ and 2.75 times that of the ANAMMOX at the beginning of the reaction before the dissolved oxygen (DO) inhibited the ANAMMOX bacteria. However, when the DO was too high, the denitrification rate of the CANON process decreased rapidly due to the inhibition of the ANAMMOX bacteria. The high-throughput sequencing results showed that the relative abundances of ANAMMOX bacteria, AOB, NOB, and denitrifying bacteria in the reactor were 19.87%, 6.84%, 0.05%, and 0.23%, respectively.

Key words: CANON process; ANAMMOX; denitrification; NOB; organic carbon source

近年来,我国的水污染,尤其是氮素污染尤为严重。1999年 Third 等^[1]首次提出以厌氧氨氧化(ANAMMOX)为基础的全程自养脱氮(CANON)工艺以来,由于具有无需有机碳源、剩余污泥量少、节省曝气量等优点^[2],CANON工艺越来越受研究者重视。目前,CANON工艺已经在处理中温高氨氮工业废水中获得应用^[3],全球应用ANAMMOX技术的污水厂中,有88%采用CANON工艺^[4],因此其是ANAMMOX技术应用的主要形式,在处理高氨氮废水方面具有良好的前景。

CANON工艺中,高效脱氮菌群除了ANAMMOX菌和AOB之外,还存在反硝化菌与亚硝酸盐氧化菌(NO₂-oxidizing bacteria, NOB)等其他菌群。一方面,CANON工艺的脱氮理论限值为89%^[5],这是因为在厌氧氨氧化过程中,约有11%的氮会转化为NO₃⁻-N,如果面对较高出水标准时,可能难以达标^[6]。有研究表明,以ANAMMOX为主体的CANON工艺中,反硝化菌的存在对提高TN去除率有重要帮助: Rusalleda 等^[7]采用SBR反应器(ANAMMOX颗粒污泥工艺)处理城镇垃圾渗滤液,异养反硝化去除的总氮占 $(14.9 \pm 5.6)\%$; Lan 等^[8]采用SBR反应器(SHARON—ANAMMOX工艺)处理垃圾渗滤液,反硝化去除的总氮占7%~9%。在某些工业废水中^[9-10],进水中不含或含有很少量有机物,但是由于NO₃⁻-N的存在以及内部碳源的参与,也会促进反硝化菌的生长,而CANON工艺在以ANAMMOX和AOB为主要脱氮菌群的情况下,反硝化菌对CANON工艺的贡献有多大,对CANON工艺的理论限值的提升潜力如何,仍需进一步探究。本研究主要从不含有机碳源废水的角度着手。

另一方面,系统存在AOB时往往伴随着NOB的存在,NOB不可避免地会参与CANON工艺之中,而NOB一旦过度生长,必将与ANAMMOX菌竞争

亚硝酸盐,进而使得脱氮过程朝无效方向发展,对CANON工艺造成不利影响^[11-13]。为了进一步了解各微生物在CANON工艺内部的工作机理,本实验以不含碳源废水驯化的CANON工艺的污泥为研究对象,分析了CANON污泥中各类微生物种群之间的关系及其对脱氮性能的影响,以强化反硝化菌的辅助脱氮作用,弱化NOB的不利作用,实现较高的脱氮效率。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验污泥选取在好氧条件下启动培养的CANON工艺的污泥,将污泥从填料表面剥离清洗下来,置于锥形瓶中进行实验,如图1所示。曝气通过转子流量计控制。设置pH计与溶解氧仪,随时监测pH值与DO的变化。

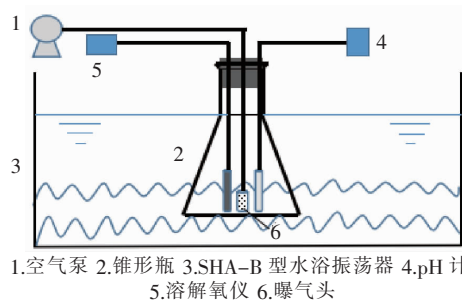


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验方法

污泥经淘洗后,加入人工配制的原水混合均匀,并倒入500 mL的锥形瓶中,根据不同实验条件,加入相应的原水,置于SHA-B型水浴振荡器,温度维持在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。实验通过控制进水和反应条件,使反应污泥中各菌种处于不同的生存环境,初始pH值调至7.7,MLVSS保持在3300 mg/L,分别设计了不同类型的批次实验,研究CANON工艺中不同菌

种对脱氮性能的影响:①ANAMMOX 活性实验,关闭空气泵,使锥形瓶中处于无氧状态,添加适量浓度的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,将之前筛选好的污泥与进水充分混合,准备就绪后,打开振荡开关,充分反应;②亚硝酸盐氧化活性实验,基质仅添加 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,打开空气泵,转子流量计保持曝气量恒定为 0.1 L/min ;③反硝化活性实验,关闭空气泵,添加有机物甲醇、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,进行反硝化实验;④自养脱氮活性实验,基质仅添加 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,打开空气泵,通过转子流量计保持曝气量恒定为 0.1 L/min 。

实验期间定期取样测定水中指标,计算反应速率^[14]。

$$v = \frac{C_{t_1} - C_{t_2}}{(t_2 - t_1)/24 \cdot \text{MLVSS}} \quad (1)$$

式中: v 为反应速率, $\text{mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$; C_{t_1} 、 C_{t_2} 分别为 t_1 、 t_2 时刻各基质的浓度, mg/L ; $t_2 - t_1$ 为反应时间, h ; MLVSS 为挥发性悬浮固体浓度, g/L 。

1.3 实验用水

实验进水均采用人工配水,进水浓度根据实验控制条件在蒸馏水中添加适量的 NH_4Cl 、 NaHCO_3 、 K_2HPO_4 、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 CH_3OH 以及微量元素而配制,其中 NaHCO_3 、 K_2HPO_4 及微量元素为必添加药品,分别用来调节 pH 值和提供细胞生长必需的磷元素及其他微量元素,其他药品根据不同实验要求按表 1 所示配制,微量元素配方参见文献[15]。

表 1 不同活性实验用水水质配方

Tab. 1 Influent quality in different activity test

项 目	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	COD
厌氧氨氧化活性实验	57.3	67.1	3.9	0
亚硝酸盐氧化活性实验	0	47.6	2.3	0
反硝化活性实验	0	0	46.6	165
自养脱氮活性实验	86.8	1.29	3.0	0

1.4 分析方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂比色法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$: $\text{N} - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$ 光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 麝香草酚分光光度法; pH 值: pHTestr 30 型 pH 计; 溶解氧: HI2400 型溶解氧仪; TN: 紫外分光光度法,或者按照 $\text{TN} = \text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}$ 计算; COD: 5B-3C 型测定仪,但是因为亚硝酸盐对 COD 测定的影响,最终 COD 由下式根据亚硝酸盐氧化校准^[16]。

$$\text{COD}_{\text{final}} = \text{COD}_{\text{measure}} - \frac{8}{7} \text{NO}_2^- - \text{N} \quad (2)$$

式中: $\text{COD}_{\text{final}}$ 为校准后的数值, mg/L ; $\text{COD}_{\text{measure}}$ 为实际测定的数值, mg/L 。

微生物群落测定方法:在反应器运行趋于稳定工况[进水流量: 25 L/d ; HRT: 3.7 h ; pH 值: $7.39 \sim 8.01$; 温度: $(35 \pm 1) ^\circ\text{C}$; 曝气量: $1.5 \sim 2.0 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]下,于第 35 天从反应器内海绵填料中通过超声波破碎机将其上的生物膜剥离,取出 50 mL 泥水混合液进行高通量测序分析。

高通量测序 PCR 采用包含 MiSeq 测序平台通用引物的扩增引物 V3-V4 区域^[17]。PCR 引物具体使用 Nobar_341F (CCTACGGGNGGCWGCAG) 和 Nobar_805R (GACTACHVGGGTATCTAATCC)^[18]。反应体系:总体积为 $50 \mu\text{L}$, 10 ng 的 DNA 模板, $5 \mu\text{L}$ 的 $10 \times \text{Buffer}$, $0.5 \mu\text{L}$ 的 dNTPs (10 mmol/L), $0.5 \mu\text{L}$ 的正义引物和反义引物 ($50 \mu\text{mol/L}$), $0.5 \mu\text{L}$ 的 Plantium Taq ($5 \text{ U}/\mu\text{L}$)。PCR 实验结束后,使用琼脂糖回收试剂盒 (cat: SK8131) 回收 DNA,依据既有的 DNA 浓度,将现有样品按照 1:1 的比例混合均匀,用于后续样品的建库和测序^[19]。

2 结果与分析

2.1 CANON 反应器的稳定运行

在连续流运行期间,实验以人工配制的不含有机物的高氨氮废水为进水, CANON 反应器在中温 (35 ± 1) $^\circ\text{C}$ 条件下运行,反应器容积为 3.85 L ,曝气量控制在 $1.5 \sim 2.0 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,进水流量为 25 L/d , HRT 为 3.7 h ,进水 pH 值控制在 $7.39 \sim 8.01$ 范围内。选取一段时间的稳定运行来说明反应器的脱氮情况,如图 2 所示。

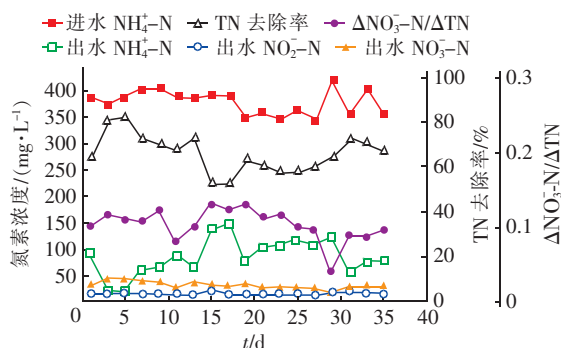


图 2 CANON 反应器稳定运行时的脱氮效果

Fig. 2 Nitrogen removal of CANON reactor during stable operation

由图 2 可知,反应器稳定运行过程中, CANON 反应器进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度控制在 $340 \sim 420 \text{ mg/L}$,

TN 平均去除率为 65.89%、最高去除率达到 81.65%;TN 平均去除负荷为 $1.65 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、最高去除负荷达到 $2.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度在 5~17 d 整体呈上升趋势,随后逐渐回落并稳定在 75 mg/L 左右;出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度比较稳定,平均值分别为 15.29 、 30.26 mg/L 。在运行期间(1~35 d),除了 15 d 时 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{TN}$ 值为 0.13,其余时间 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{TN}$ 值均低于 0.127^[20],平均值为 0.1,表明在 CANON 运行过程中 NOB 不占优势或者受到有效抑制,短程硝化较为稳定,AOB 与 ANAMMOX 菌活性良好。由于进水中未添加有机物,而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 产量小于理论值,因此,内源反硝化是使 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{TN}$ 值低于 0.127 的主要原因。

2.2 ANAMMOX 活性实验结果

ANAMMOX 活性实验中反应器内各基质变化规律如图 3 所示。

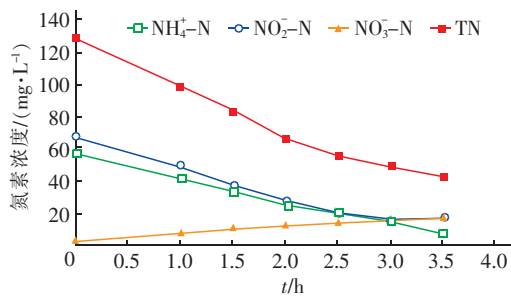
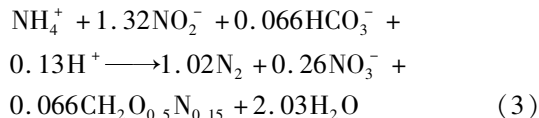


图3 ANAMMOX 活性实验中各项指标的变化

Fig.3 Variations of indicators during ANAMMOX activity test

从图 3 可知,在 0~2.5 h, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 呈线性关系且同时降低,根据数据拟合可得其反应速率分别为 4.37 、 $5.63 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度则呈线性上升,反应速率为 $1.27 \text{ mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 。ANAMMOX 反应可用式(3)^[21]描述。



对上述数据进行分析, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 消耗量与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 产生量的比值为 $1:1.28:0.29$,与理论值 $1:1.32:0.26$ ^[21] 非常接近,这是典型的 ANAMMOX 反应特征,TN 去除率为 66.44%,与稳定运行期间的 TN 平均去除率接近,表明从生物膜反应器中剥落污泥的 ANAMMOX 活性良好。其中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 比例偏低、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 偏高,说明 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 消

耗多,可能存在以下原因:①存在异养反硝化菌利用微生物的残骸为有机碳源进行反硝化,将 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原;②除 ANAMMOX 反应产生的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 外,实验操作中有少量氧气进入反应器,参与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 氧化,生成了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,致使其相对偏高, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 相对偏低。

根据式(1),0~2.5 h 内,ANAMMOX 的脱氮反应速率 v_{ANAMMOX} 为 $0.21 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,大于 Guerrero 等^[22]得到的气提式 SBR 反应器的 ANAMMOX 反应速率 [$0.18 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$],说明在反应器接种污泥中,ANAMMOX 菌活性良好。2.5~3.5 h 处于反应后期,反应前期 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的消耗导致该时间段内的反应底物浓度不足,脱氮速率仅为 $0.09 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,主要是因为 ANAMMOX 菌不能充分发挥其活性而使得脱氮速率降低。

2.3 亚硝酸盐氧化活性实验结果

短程硝化的稳定是实现 CANON 工艺高效稳定运行的前提^[23],往往通过改变工艺参数^[24]来抑制 NOB 而维持 AOB 的优势地位。但两者的关系比较密切,AOB 的生长往往也伴随着 NOB 的生长^[25]。NOB 不利于 CANON 工艺短程硝化的稳定,而目前大多研究的焦点聚集在 AOB 将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的过程^[26],而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 同时作为 NOB 反应的基质,因此本实验对 NOB 进行单独实验。

亚硝酸盐氧化活性实验中反应器内各基质变化规律如图 4 所示。可知,各氮素浓度变化幅度较小, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度从 0 h 的 2.33 mg/L 增至 2.5 h 的 6.63 mg/L , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的生成速率 v_{NOB} 为 $0.0125 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$, $v_{\text{NOB}}/v_{\text{ANAMMOX}}$ 为 5.95%, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 从 47.59 mg/L 降低至 43.67 mg/L ,下降 3.92 mg/L , $\text{NO}_x^- - \text{N}$ ($\text{NO}_2^- - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}$) 基本无变化。控制反应条件使 NOB 活性实验与 CANON 反应过程保持一致,曝气量控制在 0.1 L/min ,DO 维持在 $0.3 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ 之间,NOB 氧化 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 生成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,实验过程中未添加 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,可以排除 ANAMMOX 菌的干扰,仅有 NOB 直接影响 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 生成,此时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的变化可以表征 NOB 的活性,也证实 ANAMMOX 活性实验的反应结果。氮素浓度的变化表明,在本实验采用的 CANON 污泥中,NOB 并不占优势,AOB 对 DO 的竞争在较低 DO 条件下强于 NOB^[5],AOB 是硝化菌的主体, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累得以

实现。

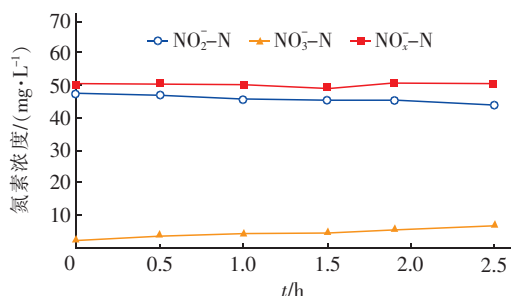
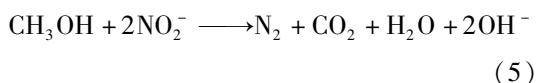
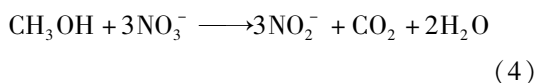


图 4 亚硝酸盐氧化活性实验中氮素浓度的变化

Fig. 4 Variations of nitrogen in nitrite oxidation activity test

2.4 反硝化活性实验结果

由于 CANON 反应不断产生 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 即使在进水中未添加有机物, 仍不可避免地促进了反硝化菌的生长。反应器内反硝化菌可通过利用自身储存的能源物质、细菌自溶产物和细菌分泌的胞外聚合物等作为碳源还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。同时, 甲醇作为一种常用且易降解的碳源, 可用来测定反硝化菌的脱氮效果, 因此本实验以甲醇为碳源 (C/N 值为 3.5)。有研究表明, ANAMMOX 菌活性会随甲醇浓度的增加而降低^[27]。在进行反硝化活性实验的过程中, 没有投加 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 因此反应过程中的 ANAMMOX 菌脱氮作用可忽略, 甲醇的消耗由反硝化菌完成, 即反硝化反应。反硝化反应路径一般可用两步反硝化模型表示, 其反应方程式如下^[16]:



反应器内各基质变化规律如图 5 所示。可知, 实验中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度在持续升高, 从 0 h 的 0.07 mg/L 升到 3 h 的 0.69 mg/L, COD 值从 165.42 mg/L 下降到 115.11 mg/L, 降低了 50.31 mg/L, 有机物去除率在 30.41% 左右, COD 的去除速率 v_{COD} 为 0.12 g/(gVSS · d)。在本实验中 COD 充足, 不会影响反硝化过程中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的还原速率^[16]。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 从 46.61 mg/L 降至 43.79 mg/L; $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 从 46.68 mg/L 降至 44.48 mg/L, 脱氮速率 $v_{\text{反硝化}}$ 为 5.28×10^{-3} g/(gVSS · d), $v_{\text{反硝化}}/v_{\text{ANAMMOX}}$ 为 2.5%。以连续运行 35 d 为例, 在 HRT 为 3.5 h 下, 反应实际消耗了 275.99 mg/L 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 其中 13.70 mg/L 转化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 并未参与厌氧氨氧化或反硝化, 则

实际参与反应的氮素浓度为 262.29 mg/L, 理论上应产生 29.39 mg/L 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 经过反硝化作用, 反应器中仅产生 23.26 mg/L 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 则有 6.13 mg/L 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 参与了反硝化作用, $v_{\text{反硝化}}$ 为 0.012 1 g/(gVSS · d), v_{ANAMMOX} 为 0.47 g/(gVSS · d), 脱氮速率 $v_{\text{反硝化}}/v_{\text{ANAMMOX}}$ 为 2.6%, 与批次实验结果接近, 表明在实际反应过程中反硝化菌与 AOB、ANAMMOX 菌共存在同一反应器中, 三者形成一定的协同作用进而提高了 CANON 工艺的理论脱氮效率。反硝化菌以 ANAMMOX 菌反应生成的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为电子受体, 利用微生物残骸或自身储存的能源物质为碳源进行内源反硝化, 将少量的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原, 进而使 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 产量低于理论值, 使 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{TN}$ 值低于 0.127, 同时有利于 CANON 工艺中短程硝化的稳定。

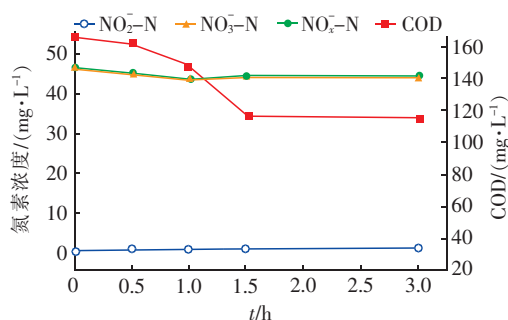


图 5 反硝化活性实验中各项指标的变化

Fig. 5 Variations of each index in denitrification activity test

因此, 在不含有有机碳源的废水中, 反硝化脱氮占比有限, 仅能提高 2.5% 的脱氮效率。由于实验按反硝化发生的最低条件设计, 故 2.5% 的反硝化作用可作为一定的参考指数, 即 CANON 理论脱氮极限可由 89% 提升至 91.5%, 而 Third 等^[1]在脱氮负荷为 0.1 kg/(m³ · d) 情况下, 氮去除率为 92%, 略高于 91.5%, 也印证了这一点。当进水含有机物, 且污泥进一步驯化后, 总氮去除率有望进一步提高。

2.5 CANON 活性实验结果

CANON 活性实验中反应器内各基质变化规律如图 6 所示。可知, 0 ~ 0.5 h 内 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度降低 45.96 mg/L, 而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 增加 6.17 mg/L, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度增加 2.42 mg/L, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的生成速率为 1.47 mg/(gVSS · d); TN 浓度下降了 39.56 mg/L (去除率为 43.4%), 脱氮速率为 0.58 g/(gVSS · d), 此时实验中 ANAMMOX 菌活性良好, ANAMMOX 在脱氮

中起主导作用。

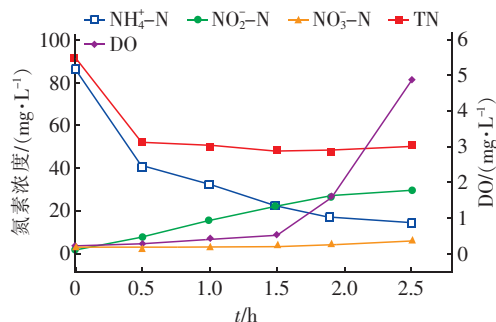
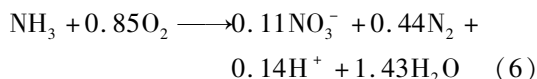


图6 CANON 污泥活性实验中各项指标的变化

Fig. 6 Variations of each index in CANON sludge activity

test

CANON 的反应方程式如下^[28]:



此反应中 NO₃⁻-N 主要来自 CANON 反应和 NOB 氧化 NO₂⁻-N 反应两方面。0~0.5 h, 实际参与厌氧氨氧化反应的 NH₄⁺-N 浓度为 39.79 mg/L, 另有 6.17 mg/L 转化为 NO₂⁻-N, 并未参与厌氧氨氧化反应。理论上应生成 4.46 mg/L 的 NO₃⁻-N, 与实测值 2.42 mg/L 有出入。说明在反应同时, NO₃⁻-N 通过其他途径被消耗。在反应之初由于 AOB 需氧量大, 必然抑制 NOB 的活性^[29], NO₃⁻-N 的生成与 NOB 关系不大, 主要源于 CANON 反应, 但实测 NO₃⁻-N 变化值仅与 CANON 反应生成的 NO₃⁻-N 的一半相当, 原因是反硝化菌进行内源反硝化消耗了一部分 NO₃⁻-N。

在 0.5~2.5 h, NH₄⁺-N 浓度降低 26.17 mg/L, NO₂⁻-N 浓度增加 21.91 mg/L, 脱氮速率突然降低, 2 h 内脱氮速率仅为 0.45 mg/(gVSS·d)。如图 6 所示, 实验过程中 DO 在 1.5 h 左右大幅度提高, 在实验末期升至 5 mg/L, 过高的溶解氧对厌氧氨氧化菌有明显的抑制作用。从图 6 分析可知, 0.5 h 后脱氮速率明显降低, NO₃⁻-N 仅升高了 0.56 mg/L, NO₂⁻-N 仍继续累积, NOB 的氧饱和常数在 1.2~1.5 mg/L 之间, 过高的溶解氧同时对 ANAMMOX 和 NOB 产生了抑制, 导致反应脱氮效率降低。结合该实验和亚硝酸盐氧化活性实验, 可知 NOB 在该 CANON 实验中的活性受到抑制; 而能够抑制 ANAMMOX 菌活性的因素有 NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P、DO、COD^[30], 根据实验条件, 能影响 ANAMMOX 菌

活性的主要是 NO₂⁻-N 和 DO, 有研究表明 NO₂⁻-N 的浓度 >280 mg/L 时, 才会对 ANAMMOX 起到抑制作用^[31]。因此, 在后期 DO 浓度升高成为抑制 ANAMMOX 的主要因素, 王会芳等^[32]研究发现, 当 DO 在 1.20~1.75 mg/L 时 CANON 反应器对氨氮和 TN 的去除率会随着 HRT 的缩短而下降, 尤其在 DO >2.5 mg/L 时, TN 去除率大幅度下降; 其他研究^[30,33]也发现, CANON 工艺在高 DO 条件下, 反应器脱稳失活, 脱氮性能急剧下降, 但降低曝气量后, 脱氮性能恢复, 说明 DO 是 CANON 工艺中的关键控制因素。

实验设计在适合 CANON 工艺的条件下进行, 在前期脱氮速率高达 0.58 g/(gVSS·d), 是 ANAMMOX 脱氮速率的 2.75 倍, 而且笔者在多次实验中均发现 CANON 工艺的初期脱氮速率要高于 ANAMMOX, 目前并未发现有关这方面的报道, 笔者猜想, 在恒定曝气量的前提下, 前期 AOB 消耗大量的 DO, 为 ANAMMOX 菌提供了良好的反应环境, 形成了一种双赢的形式, 即 AOB 的存在对 ANAMMOX 菌在高 DO 环境下起到保护作用, 进而实现了较高的总氮去除负荷, 因此 CANON 的脱氮效率要高于 ANAMMOX, 而当 AOB 对 DO 的需求达到饱和后, 多余的 DO 开始对 ANAMMOX 菌起抑制作用。因此, 0.5~2.5 h 的脱氮速率仅为 0.0108 g/(gVSS·d)。

2.6 功能微生物种群分析

为了进一步明确 CANON 反应器内的微生物种群特征, 于第 35 天取反应器内海绵填料上的污泥进行分析。对反应器内的污泥提取 DNA 进行高通量测序, 分析 CANON 反应器内微生物的多样性和种群结构, 结果如图 7 所示。

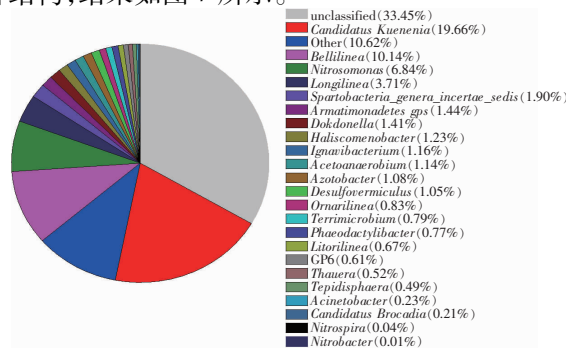


图7 CANON 污泥中主要菌属相对丰度

Fig. 7 Relative abundance of dominant bacteria in CANON sludge

如图 7 所示,CANON 反应器中共检测出 25 个菌属,对于 ANAMMOX 菌,检测出 *Candidatus Kuenenia* 菌属和 *Candidatus Brocadia* 菌属;AOB 只有 *Nitrosomonas* 菌属被检出;NOB 检测出 *Nitrospira* 菌属和 *Nitrobacter* 菌属。对 CANON 反应器中的功能脱氮细菌进行分析,相对丰度对比如表 2 所示。

表 2 脱氮细菌相对丰度对比(属水平)

Tab. 2 Relative abundance of nitrogen removal bacteria at genus level %

项 目	属分类	CANON
ANAMMOX	<i>Candidatus Kuenenia</i>	19.66
	<i>Candidatus Brocadia</i>	0.21
反硝化菌	<i>Acinetobacter</i>	0.23
AOB	<i>Nitrosomonas</i>	6.84
NOB	<i>Nitrospira</i>	0.04
	<i>Nitrobacter</i>	0.01

如表 2 所示,ANAMMOX 菌中的 *Candidatus Kuenenia* 菌属丰度为 19.66%,在反应器中占据优势地位。同时,反应器中含有少量的 *Candidatus Brocadia* 菌属,在反应器中占比为 0.21%,有研究表明^[34],*Candidatus Brocadia* 菌属更倾向于在自然环境中生长,*Candidatus Kuenenia* 菌属更多地存在于人工配水环境下。Gonzalez-Martinez 等^[35]认为在特定环境下启动成功的 CANON 工艺,往往只有 1 种 ANAMMOX 菌会成为优势菌种。同时反应器中检测出反硝化菌中的 *Acinetobacter* 菌属,占比为 0.23%,其中 *Acinetobacter* 菌属为好氧反硝化菌,在反应器内进行同步硝化反硝化,可以利用 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作为氮源进行生长和好氧反硝化作用,同时 *Acinetobacter* 菌属可以平衡硝化过程中产生的 H^+ 而生成碱度,维持反应体系的 pH 值^[36]。说明在 CANON 反应器中的确存在部分反硝化菌参与内源反硝化,与前文的推测一致。印雯等^[5]研究表明,有机物的添加可以刺激反应器内少量反硝化菌的生长,且少量有机物对 CANON 不会造成抑制,反而促进其运行;王维奇等^[37]通过反硝化耦合包埋厌氧氨氧化反应器,TN 去除率由 79.4% 提升至 88.3%。由于进水中未添加有机物,反硝化菌较少,但仍起到了辅助脱氮作用。在本实验中,AOB 菌属为 *Nitrosomonas*,相对丰度为 6.84%,NOB 菌属为 *Nitrospira* 和 *Nitrobacter*,分别占比 0.04% 和 0.01%,说明该反应器内已形成良好的抑制 NOB 的环境。CANON 工艺运行行为 AOB、ANAMMOX 菌创造了良

好的生存环境,维持了良好的短程硝化。相比反硝化菌来说,占比 0.05% 的 NOB 菌属的脱氮速率是 ANAMMOX 菌的 5.9%,而占比为 0.23% 的反硝化菌属的脱氮速率是 ANAMMOX 菌的 2.5%,NOB 亚硝酸盐氧化速率高于反硝化速率,在系统内具有更好的适应性,付昆明等^[25]采用中试 MBBR 启动 CANON 工艺时,系统中 NOB 丰度仅占比 0.30%,但 NOB 活性较高,仍可导致 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N} / \Delta\text{TN}$ 值偏离标准值。若能通过有机碳源的引入在反应器内富集部分反硝化菌,将产生的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 进一步去除,将有利于提高系统的脱氮效率,实现稳定的短程硝化。

综上所述,对于不含有机碳源的高氨氮废水,以 CANON 工艺培养的污泥的厌氧氨氧化活性良好,但反硝化活性有限,仅为厌氧氨氧化速率的 2.5%,在存在适量有机碳源并经过适当驯化的条件下,TN 去除率有望进一步提高;但另一方面,过量的有机物存在会导致厌氧氨氧化菌与反硝化菌共同竞争亚硝酸盐,并影响 ANAMMOX 菌的生长。

3 结论

- ① 实验污泥长期没有有机物,反硝化菌活性受到抑制,添加 COD 时,最低反硝化脱氮速率为 $5.28 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,是 ANAMMOX 的 2.5%。
- ② ANAMMOX 高效段的脱氮速率为 $0.21 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,CANON 工艺高效段的脱氮速率为 $0.58 \text{ g}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,后者脱氮速率是前者的 2.75 倍。
- ③ 高通量测序结果表明,在 CANON 稳定运行过程中,反应器中 ANAMMOX 菌、AOB、NOB、反硝化菌的相对丰度分别为 19.87%、6.84%、0.05%、0.23%。

参考文献:

[1] 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]. Systematic and Applied Microbiology, 2001,24(4) :588 – 596.

[2] 李思敏,张洋,唐锋兵,等. C/N 值及碳源对 CANON 工艺污泥脱氮性能的影响 [J]. 中国给水排水,2019,35(15) :95 – 99,105.

LI Simin,ZHANG Yang,TANG Fengbing,*et al.* Effects of C/N ratio and carbon sources on sludge denitrification performance of CANON process [J]. China Water &

- Wastewater, 2019, 35(15): 95–99, 105 (in Chinese).
- [3] 付昆明, 廖敏辉, 周厚田, 等. 降温过程中生物膜 CANON 反应器的运行特征[J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1412–1418.
- FU Kunming, LIAO Minhui, ZHOU Houtian, *et al.* Operation characteristics of the biofilm CANON reactor during the temperature reduction process [J]. Environmental Science, 2019, 40(3): 1412–1418 (in Chinese).
- [4] LACKNER S, GILBERT E M, VLAEMINCK S E. Full-scale partial nitrification/anammox experiences—an application survey[J]. Water Research, 2014, 55: 292–303.
- [5] 印雯, 陈亚, 张钰, 等. 全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 5032–5039.
- YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, *et al.* Start-up and stable operation of CANON coupled with denitrifying phosphorus removal[J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 5032–5039 (in Chinese).
- [6] 陈重军, 王建芳, 张海芹, 等. 厌氧氨氧化污水处理工艺及其实际应用研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(3): 521–527.
- CHEN Chongjun, WANG Jianfang, ZHANG Haiqin, *et al.* Research progress in anammox wastewater treatment system and its actual application[J]. Ecology and Environment Sciences, 2014, 23(3): 521–527 (in Chinese).
- [7] RUSCALLEDA M, LOPEZ H, GANIGUE R, *et al.* Heterotrophic denitrification on granular anammox SBR treating urban landfill leachate[J]. Water Science & Technology, 2008, 58(9): 1749–1755.
- [8] LAN C J, KUMAR M, WANG C C, *et al.* Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5514–5519.
- [9] 付昆明, 李慧, 周厚田, 等. 生物膜 CANON 反应器性能的优化: 从 FBBR 到 MBBR[J]. 环境科学, 2018, 39(5): 2256–2264.
- FU Kunming, LI Hui, ZHOU Houtian, *et al.* Optimization of the nitrogen removal performance on the CANON process in a biofilm reactor: from FBBR to MBBR[J]. Environmental Science, 2018, 39(5): 2256–2264 (in Chinese).
- [10] 周家中, 吴迪, 韩文杰, 等. 基于 MBBR 的 CANON 工艺处理消化液中试启动[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2378–2386.
- ZHOU Jiazhong, WU Di, HAN Wenjie, *et al.* Pilot scale start-up of CANON disposal sludge-digestion wastewater treatment based on MBBR [J]. China Environmental Science, 2019, 39(6): 2378–2386 (in Chinese).
- [11] 王桃, 邵兆伟, 刘安迪, 等. 交替曝气对短程硝化启动及脱氮特性的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3399–3407.
- WANG Tao, SHAO Zhaowei, LIU Andi, *et al.* Effect of alternate aeration on the startup and nitrogen removal characteristics of short-cut nitrification [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3399–3407 (in Chinese).
- [12] 刘文龙. 城市污水主流厌氧氨氧化连续流工艺的脱氮除磷效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- LIU Wenlong. Nitrogen and Phosphorus Removal in Mainstream ANAMMOX Continuous Process Treating Municipal Wastewater [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019 (in Chinese).
- [13] 张铃敏, 常青龙, 史勤, 等. CANON 工艺短程硝化恢复调控及微生物种群结构变化[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2354–2360.
- ZHANG Lingmin, CHANG Qinglong, SHI Qin, *et al.* The recovery regulation of a CANON system and variations in the microbial community [J]. China Environmental Science, 2019, 39(6): 2354–2360 (in Chinese).
- [14] 张兰河, 丘晓春, 张宇, 等. 碳源投加方式对 SBR 工艺脱氮速率的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(2): 731–736.
- ZHANG Lanhe, QIU Xiaochun, ZHANG Yu, *et al.* Effect of different adding methods of carbon sources on denitrification rate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(2): 731–736 (in Chinese).
- [15] 王会芳. 全程自养脱氮 (CANON) 工艺中 N_2O 释放研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2016.
- WANG Huifang. Research on N_2O Emission during Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2016 (in Chinese).
- [16] 付昆明, 曹相生, 孟雪征, 等. 污水反硝化过程中亚硝酸盐的积累规律[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1660–1664.

- FU Kunming, CAO Xiangsheng, MENG Xuezheng, *et al.* Characteristics of nitrite accumulation during wastewater denitrification [J]. *Environmental Science*, 2011, 32 (6):1660–1664 (in Chinese).
- [17] 梁瑜海, 李冬, 吴青, 等. 曝气上流式污泥床中亚硝化颗粒污泥的微生物特征 [J]. *轻工学报*, 2018, 33 (4):29–36.
- LIANG Yuhai, LI Dong, WU Qing, *et al.* The microbial characteristics of partial nitrosated granular sludge in the aerated upflow sludge bed [J]. *Journal of Light Industry*, 2018, 33(4):29–36 (in Chinese).
- [18] 郑宇. 缺氧/好氧—正渗透膜去除痕量四环素和耐药性的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015.
- ZHENG Yu. Removal of Trace Tetracycline and Drug Resistance by Anoxic/Oxic – Forward Osmosis System [D]. Shanghai: Donghua University, 2015 (in Chinese).
- [19] 郑宇, 黄满红, 陈亮, 等. HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10 (1):103–109.
- ZHENG Yu, HUANG Manhong, CHEN Liang, *et al.* Effects of HRT and SRT on fate of tetracycline (TC) and tetracycline resistant bacteria (TRB) by AO process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10 (1):103–109 (in Chinese).
- [20] 付昆明, 周厚田, 苏雪莹, 等. 生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程 [J]. *环境科学*, 2017, 38(4):1536–1543.
- FU Kunming, ZHOU Houtian, SU Xueying, *et al.* Short-cut nitrification recovery and its transformation into CANON process in a biofilm reactor [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4):1536–1543 (in Chinese).
- [21] 张洋. 有机物、铜、锌离子对 CANON 工艺脱氮性能影响的研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2019.
- ZHANG Yang. Study on Effects of Organic, Cu^{2+} and Zn^{2+} on Nitrogen Removal of CANON Process [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2019 (in Chinese).
- [22] GUERRERO L, VAN DIEST F, BARAHONA A, *et al.* Influence of the type and source of inoculum on the start-up of anammox sequencing batch reactors (SBRs) [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2013, 48 (10):1301–1310.
- [23] PEDROUSO A, AIARTZA I, MORALES N, *et al.* Pilot-scale ELAN[®] process applied to treat primary settled urban wastewater at low temperature via partial nitrification-anammox processes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200:94–101.
- [24] 胡拉. CANON 工艺启动及其影响因素研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.
- HU La. Study on CANON Process Startup and Its Influencing Factors [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2019 (in Chinese).
- [25] 付昆明, 杨宗玥, 廖敏辉, 等. 中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化 [J]. *环境科学*, 2020, 41 (3):1393–1400.
- FU Kunming, YANG Zongyue, LIAO Minhui, *et al.* Start-up of CANON process and short-cut nitrification in a pilot-scale MBBR reactor [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3):1393–1400 (in Chinese).
- [26] 孙洪伟, 尤永军, 赵华南, 等. 游离氨对硝化菌活性的抑制及可逆性影响 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35 (1):95–100.
- SUN Hongwei, YOU Yongjun, ZHAO Huanan, *et al.* Inhibitory effect of free ammonia on the activity of nitrifying bacteria and recoverability [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35 (1):95–100 (in Chinese).
- [27] ISAKA K, SUWA Y, KIMURA Y, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation (anammox) irreversibly inhibited by methanol [J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2008, 81(2):379–385.
- [28] 李田. ABR 除碳、亚硝化与厌氧氨氧化耦合工艺脱氮除碳特性 [D]. 苏州: 苏州科技大学, 2019.
- LI Tian. Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization – Nitrosation Coupled with ANAMMOX [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2019 (in Chinese).
- [29] 魏彩莹, 张静, 任露露, 等. 厌氧氨氧化活性抑制、恢复与强化及工艺应用研究进展 [J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(3):671–680.
- WEI Caiying, ZHANG Jing, REN Lulu, *et al.* Recent advances in activity inhibition, recovery and enhancement, and application of the anaerobic ammonium oxidation process [J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2018, 24(3):671–680 (in Chinese).
- [30] CAO Y S, KWOK B H, VAN LOOSDRECHT M C M, *et al.* The influence of dissolved oxygen on partial nitrification/anammox performance and microbial community of the 200 000 m³/d activated sludge process at the Changi Water Reclamation Plant (2011 to 2016)

- [J]. Water Science & Technology, 2018, 78(3): 634 – 643.
- [31] ISAKA K, SUMINO T, TSUNEDA S. High nitrogen removal performance at moderately low temperature utilizing anaerobic ammonium oxidation reactions [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2007, 103(5): 486 – 490.
- [32] 王会芳, 付昆明, 左早荣, 等. 水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响 [J]. 环境科学, 2015, 36(11): 4161 – 4167.
- WANG Huifang, FU Kunming, ZUO Zaorong, *et al.* Effects of hydraulic retention time and dissolved oxygen on a CANON reactor with haydite as carrier [J]. Environmental Science, 2015, 36(11): 4161 – 4167 (in Chinese).
- [33] 黄鹏飞. ANAMMOX—UASB 工艺和基于厌氧氨氧化反应的 CANON 工艺脱氮特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- HUANG Pengfei. Performance Characteristics of Anaerobic Ammonium Oxidation and Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [34] XIAO J L, SHAN S, HEYANG Y, *et al.* Mainstream upflow nitrification – anammox system with hybrid anaerobic pretreatment: long-term performance and microbial community dynamics [J]. Water Research, 2017, 125: 298 – 308.
- [35] GONZALEZ-MARTINEZ A, RODRIGUEZ-SANCHEZ A, GARCIA-RUIZ M J, *et al.* Performance and bacterial community dynamics of a CANON bioreactor acclimated from high to low operational temperatures [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 557 – 567.
- [36] 杨世东, 崔鑫鑫. 好氧反硝化菌 *Acinetobacter* sp. A2 在主要环境影响条件下的 NO_3^- – N 去除动力学研究 [J]. 东北电力大学学报, 2019, 39(4): 68 – 75.
- YANG Shidong, CUI Xinxin. Kinetics of aerobic denitrification strain *Acinetobacter* sp. A2 under restrictive conditions [J]. Journal of Northeast Electric Power University, 2019, 39(4): 68 – 75 (in Chinese).
- [37] 王维奇, 王秀杰, 李军, 等. 部分反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮性能研究 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(2): 641 – 647.
- WANG Weiqi, WANG Xiujie, LI Jun, *et al.* Study on the performance of partial denitrification coupled with anaerobic ammonia oxidation for nitrogen removal [J]. China Environmental Science, 2019, 39(2): 641 – 647 (in Chinese).

作者简介: 张晓航 (1996 –), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。

E-mail: sdjzzxh_1996@163.com

收稿日期: 2021 – 01 – 06

修回日期: 2021 – 03 – 20

(编辑: 任莹莹)

节约每一滴水,

回收每一滴水,

让每一滴水多循环一次