

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.21.003

NO_2^- -N/ NH_4^+ -N对SAD脱氮除碳性能的影响

宋壮壮¹, 吕爽², 周顺³, 张智³

(1. 江苏省规划设计集团有限公司 市政规划与工程设计院, 江苏 南京 210036; 2. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司 江苏分公司, 江苏 南京 210019; 3. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 为了探究不同基质比(NO_2^- -N/ NH_4^+ -N)对厌氧氨氧化耦合反硝化(SAD)工艺脱氮除碳性能的影响,分别进行连续流试验和批式试验。结果表明:经过进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的波动后,SAD工艺对 NO_2^- -N的去除效果保持良好, NH_4^+ -N去除率略有下降,但仍能保持在90%以上,COD去除率较为稳定,表明SAD工艺对进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N波动具有良好的抗冲击性。当进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为1.69~1.95和1.38~1.42时,反硝化作用得到增强, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N和反硝化脱氮贡献率较高,出水 NO_3^- -N浓度和 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N也高于进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为0.58~0.60和0.77~0.83的阶段。当进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为1.69~1.95时,污泥的反硝化活性显著增强。基质比恢复后厌氧氨氧化活性有所下降,上层污泥的反硝化活性有所下降,下层污泥的反硝化活性有所上升并高于上层污泥。在典型周期内,前10 h NO_2^- -N和 NH_4^+ -N浓度呈线性下降趋势,10 h后逐渐趋于稳定; NO_3^- -N浓度先升后降,在10~12 h达到极大值,且随着进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的增加, NO_3^- -N浓度的极大值逐渐增大;反应24 h后, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N、COD去除率和反硝化脱氮贡献率都随着进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的增加整体呈上升趋势。

关键词: NO_2^- -N/ NH_4^+ -N; 厌氧氨氧化耦合反硝化(SAD); 脱氮除碳; 污泥活性
中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)21-0020-10

Effect of NO_2^- -N to NH_4^+ -N Ratio on Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process

SONG Zhuang-zhuang¹, LÜ Shuang², ZHOU Shun³, ZHANG Zhi³

(1. Municipal Planning and Engineering Design Institute, Jiangsu Provincial Planning and Design Group Co. Ltd., Nanjing 210036, China; 2. Jiangsu Branch, North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Nanjing 210019, China; 3. College of Environmental and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Continuous flow test and batch test were carried out respectively to investigate the effect of different substrate ratios (NO_2^- -N/ NH_4^+ -N) on nitrogen and carbon removal performance of simultaneous ANAMMOX and denitrification (SAD) process. During the fluctuation of influent NO_2^- -N/ NH_4^+ -N, the NO_2^- -N removal effect of SAD process remained good. The removal rate of NH_4^+ -N decreased slightly, but still remained above 90%. The removal rate of COD was relatively stable, indicating that the SAD process had good impact resistance to influent NO_2^- -N/ NH_4^+ -N fluctuation.

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51778082); 中央高校基本科研业务费专项(2020CDGBJ016)
通信作者: 张智 E-mail: zhangzhicqu@cqu.edu.cn

When the influent NO_2^- -N/ NH_4^+ -N were 1.69–1.95 and 1.38–1.42, denitrification was enhanced, and the ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N and contribution rate of denitrification for nitrogen removal was higher. The effluent NO_3^- -N and ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N were also higher than those when the influent NO_2^- -N/ NH_4^+ -N were 0.58–0.60 and 0.77–0.83. When the influent NO_2^- -N/ NH_4^+ -N was between 1.69 and 1.95, the denitrification activity of sludge was significantly enhanced. After the recovery of NO_2^- -N/ NH_4^+ -N, the ANAMMOX activity and the denitrification activity of the upper sludge decreased, and the denitrification activity of the lower sludge increased and was higher than that of the upper sludge. In a typical cycle, NO_2^- -N and NH_4^+ -N concentrations decreased linearly in the first 10 h, and gradually stabilized after 10 h. NO_3^- -N concentration increased first and then decreased, which reached a maximum value in 10–12 h. With the increase of the influent NO_2^- -N/ NH_4^+ -N, the maximum NO_3^- -N concentration gradually increased. After 24 h of reaction, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N, COD removal rate and contribution rate of denitrification for nitrogen removal all showed an overall upward trend with the increase of the influent NO_2^- -N/ NH_4^+ -N.

Key words: NO_2^- -N to NH_4^+ -N ratio; simultaneous ANAMMOX and denitrification (SAD); nitrogen and carbon removal; sludge activity

厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺因其具有脱氮效率高、成本低、无需外加碳源、剩余污泥产量少等优点,成为近年来的研究热点,已被应用于各类污水的处理中^[1-3]。其反应的经验方程式如下: $\text{NH}_4^+ + 1.32\text{NO}_2^- + 0.066\text{HCO}_3^- + 0.13\text{H}^+ = 1.02\text{N}_2 + 0.26\text{NO}_3^- + 0.066\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15} + 2.03\text{H}_2\text{O}$ ^[4], NH_4^+ -N、 NO_2^- -N的消耗量和 NO_3^- -N的生成量比例为1:(1.31±0.06):(0.22±0.02)。由反应式可知,反应后仍有10%以上的 NO_3^- -N无法去除,使得ANAMMOX的脱氮效果无法突破理论上限。污水经前置短程硝化^[5]或短程反硝化^[6]处理后,COD无法全部去除,剩余COD会进入ANAMMOX系统,但ANAMMOX工艺无法去除COD,为了去除ANAMMOX产生的 NO_3^- -N和污水中的COD,有必要将反硝化与ANAMMOX结合。反硝化的加入不但能进一步提高TN去除率,还能消耗部分COD,缓解过多的有机物对ANAMMOX的抑制作用,反硝化生成的 CO_2 同时可为ANAMMOX提供无机碳源^[7]。可见,厌氧氨氧化耦合反硝化(SAD)工艺既有必要性又有可行性^[8]。

采用SAD工艺处理污水时,除了需要考虑常见的参数,如 DO ^[9]、 pH ^[10]、温度^[11]、有机物种类^[12]等,基质比也是一个重要但容易被忽视的参数^[13]。由于前置短程硝化曝气复氧程度不同,进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N很难一直保持在1.0~1.3内^[14],因此SAD工艺需要对进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N波动具有一定的抗冲击性。目前关于基质比对厌氧氨氧化的影响研究

存在差异^[15-16],关于进水基质比对SAD工艺的影响研究较少,且对污泥活性变化尚未见探讨。鉴于此,笔者分别在连续流反应器和批式反应器中探究了不同 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N对SAD脱氮除碳效能和基质降解特征的影响,并分析了污泥活性的变化。

1 材料与方法

1.1 试验装置

采用膨胀颗粒污泥床(EGSB)进行连续流试验,装置见图1。

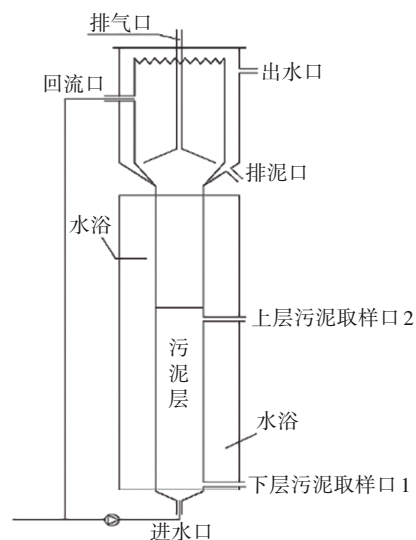


图1 EGSB反应器装置示意

Fig.1 Schematic diagram of EGSB reactor

EGSB反应器高1.3 m,反应区内径为8 cm,有效容积为10 L。进水pH控制在7.8~8.2,温度控制

在35℃,DO控制在0.2 mg/L以下,混合液回流比为200%,HRT为9 h。

1.2 试验用水及方法

试验采用模拟污水,连续流试验开始前,SAD在反应器中已稳定运行(TN去除率>90%,COD去除率>70%)^[17]。将SAD稳定运行阶段(0~5 d)作为试验前反应器运行状态,以葡萄糖作为碳源,中间4个阶段分别采用不同的进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N,最后1个阶段将基质比恢复至合理区间。各阶段进水主要水质指标如表1所示。

表1 连续流试验中EGSB反应器的进水水质
Tab.1 Influent quality of EGSB reactor in continuous flow test

项目	NO_2^- -N/ NH_4^+ -N	NH_4^+ -N/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- -N/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
试验前	1.11~1.19	194.8~215.2	226.9~239.1	325.8~330.8
波动阶段	1.69~1.95	194.0~224.4	368.9~384.1	315.8~345.8
	0.58~0.60	391.3~422.0	210.2~255.0	
	1.38~1.42	194.5~207.8	259.6~286.9	
	0.77~0.83	295.4~305.4	234.5~257.3	
恢复阶段	1.13~1.26	199.5~223.8	242.9~264.1	325.8~335.8

批式试验中原水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N依次为0.54、0.72、0.90、1.08、1.27、1.49、1.65、1.86,探究相同周期内不同 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N对SAD工艺中基质降解的影响。原水水质指标见表2。取100 mL原水置于150 mL血清瓶中(避光),用高纯氮气曝气20 min以保证厌氧环境,每组试验取4 g经抽滤后的湿污泥置于血清瓶中,批式试验在温度为37℃、转速为150 r/min的恒温振荡器中进行,每隔2 h对血清瓶中的水质进行检测,共监测24 h,得到基质变化曲线。

表2 批式试验的主要水质指标
Tab.2 Main water quality indexes in batch test

NO_2^- -N/ NH_4^+ -N	NH_4^+ -N/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_2^- -N/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
0.54	496.1	267.2	330.8
0.72	372.0	267.2	330.8
0.90	297.6	267.2	330.8
1.08	248.1	267.2	330.8
1.27	248.1	315.8	330.8
1.49	248.1	368.9	330.8
1.65	248.1	408.4	330.8
1.86	248.1	460.8	330.8

1.3 接种污泥

批式试验接种的湿污泥取自试验前稳定运行的EGSB反应器(第5天),MLSS为3 115 mg/L,MLVSS为1 714 mg/L。

1.4 检测项目与方法

DO:溶解氧仪;pH:pH计; NH_4^+ -N:纳氏试剂分光光度法; NO_2^- -N:N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; NO_3^- -N:紫外分光光度法;COD:快速消解分光光度法;MLSS、MLVSS:重量法。

厌氧氨氧化脱氮贡献率A和反硝化脱氮贡献率D参考魏思佳等^[18]的计算方法: $A=1.32\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}/(\Delta\text{NO}_2^--\text{N}-\Delta\text{NO}_3^--\text{N}+0.26\Delta\text{NH}_4^+-\text{N})\times 100\%$; $D=1-A$ 。式中: $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\Delta\text{NO}_2^--\text{N}$ 分别为 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的去除量,mg/L; $\Delta\text{NO}_3^--\text{N}$ 为 NO_3^--N 的变化量,mg/L。

1.5 污泥活性的测定方法

污泥的厌氧氨氧化活性和反硝化活性的具体测定步骤参考Zhou等^[19]的方法,将100 mL原水和3 g(湿质量)污泥置于150 mL血清瓶中,测定厌氧氨氧化活性时控制 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的初始浓度分别为100、120 mg/L左右,测定反硝化活性时控制 NO_3^- -N和葡萄糖的初始浓度分别为100、500 mg/L左右,pH均控制在7.8~8.1,采用高纯氮气曝气30 min以保证厌氧条件,然后将血清瓶避光置于37℃、150 r/min的水浴恒温振荡器中,采用注射器每1 h取1次水样,测定 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N和 NO_3^- -N浓度。根据基质降解曲线计算出污泥的厌氧氨氧化活性和反硝化活性。

2 结果与讨论

2.1 基质比波动对SAD脱氮除碳效能的影响

图2为进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N波动过程中SAD工艺对 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的去除特征。试验前基质比为1.11~1.19,出水 NH_4^+ -N平均浓度为3.9 mg/L,平均去除率为98.1%。当基质比变为1.69~1.95后,由于进水 NO_2^- -N浓度远高于 NH_4^+ -N浓度,厌氧氨氧化反应所需的 NH_4^+ -N不足,出水 NH_4^+ -N浓度较低,平均为2.8 mg/L。当基质比降至0.58~0.60后,多余的 NH_4^+ -N无法被去除,出水 NH_4^+ -N浓度迅速增至200 mg/L左右。即 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N朝着大于1.32的方向变化时,对氨氮的去除率影响不大,而朝着低于1.32的方向变化时,氨氮去除率显著下

降,如当基质比为 0.58~0.60 时,氨氮去除率降至 49.88%。当基质比为 1.38~1.42 时,进水 NH_4^+/N 浓度低于 NO_2^-/N 浓度,出水 NH_4^+/N 平均浓度为 18.0 mg/L,平均去除率为 91.0%。当基质比变为 0.77~0.83 后,同样由于进水 NH_4^+/N 浓度较高,多余的 NH_4^+/N 无法被厌氧氨氧化消耗,出水 NH_4^+/N 浓度增至 70 mg/L 左右。当基质比回归正常范围 1.13~1.26 后,出水 NH_4^+/N 浓度逐渐下降,第 55~62 天平均浓度为 15.3 mg/L,平均去除率为 93.0%,比基质波动前降低了 5.1%,可见进水 $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ 波动对 SAD 工艺去除 NH_4^+/N 的负面影响较小。

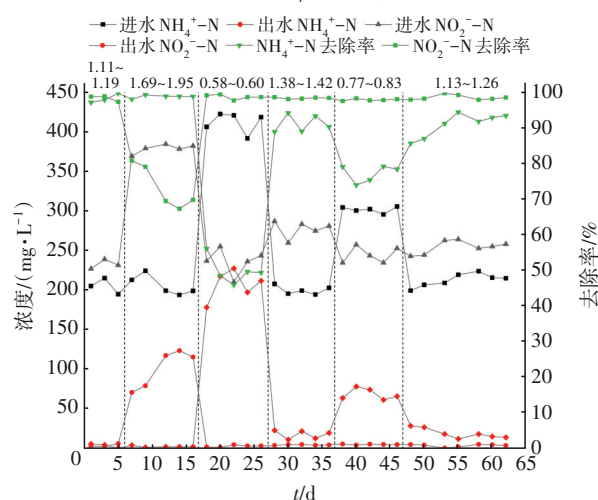


图2 进水 $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ 波动过程中 NH_4^+/N 与 NO_2^-/N 的去除特征

Fig.2 Removal characteristics of NH_4^+/N and NO_2^-/N during influent $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ fluctuation

试验前出水 NO_2^-/N 平均浓度为 4.2 mg/L,平均去除率为 98.1%。当基质比变为 1.69~1.95 后,由于进水 NO_2^-/N 浓度远高于 NH_4^+/N 浓度,反应器中的厌氧氨氧化作用和反硝化作用无法消耗过量的 NO_2^-/N ,出水 NO_2^-/N 浓度显著升高,升至 70 mg/L 以上。在随后的基质波动中,出水 NO_2^-/N 浓度均保持在较低的水平,基质比为 0.58~0.60、1.38~1.42 和 0.77~0.83 阶段的出水 NO_2^-/N 平均浓度分别为 3.3、4.9、5.5 mg/L,平均去除率均在 97% 以上。当基质比为 1.38~1.42 时, NO_2^-/N 浓度高于厌氧氨氧化反应理论所需量,但出水 NO_2^-/N 浓度依然很低,这可能是因为当基质比为 1.69~1.95 时, NO_2^-/N 较多,反应器内的反硝化菌氮源充足,繁殖速度增加,当进水中 NO_2^-/N 浓度再次增加时,增殖的反硝化菌能够将原本厌氧氨氧化和反硝化作用无法消耗的

NO_2^-/N 去除,使得出水 NO_2^-/N 浓度保持在较低水平。当基质比恢复至 1.13~1.26 后,出水 NO_2^-/N 浓度依然保持在较低水平,平均去除率为 98.4%。可见当进水 $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ 经过一段时间的波动后, NO_2^-/N 的去除效果没有受到影响,基质波动在一定程度上能增强反硝化作用,当进水 NO_2^-/N 浓度偏高时, SAD 工艺对 NO_2^-/N 仍能保持较强的去除能力。

在进水 $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ 波动过程中 NO_3^-/N 浓度的变化见图 3。

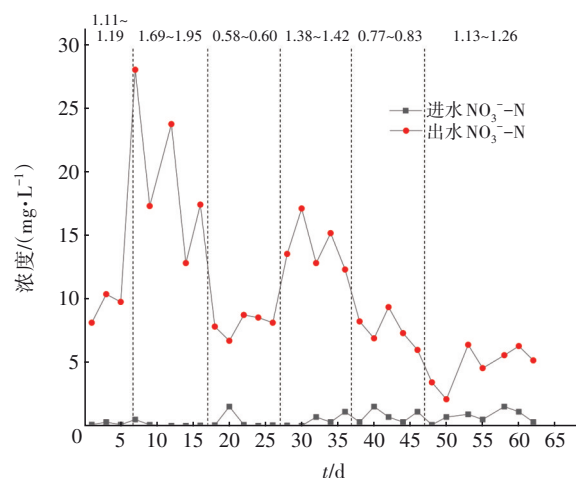


图3 进水 $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ 波动过程中 NO_3^-/N 浓度的变化
Fig.3 Variation of NO_3^-/N concentration during influent $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ fluctuation

试验前出水 NO_3^-/N 浓度为 8.1~10.4 mg/L,基质比波动过程中出水 NO_3^-/N 浓度也不断变化,但均在 30 mg/L 以下,总体处于较低水平。在基质比大于厌氧氨氧化理论值 1.32 的阶段,出水 NO_3^-/N 平均浓度显著高于其他进水基质比较小的阶段,且进水基质比越大,出水 NO_3^-/N 浓度越高。当基质比为 0.58~0.60 和 0.77~0.83 时,出水 NO_3^-/N 平均浓度分别为 8.0、7.6 mg/L,低于基质比为 1.69~1.95 和 1.38~1.42 的阶段,这是因为当基质比较大时,即进水 NO_2^-/N 浓度较高时,部分原来以 NO_3^-/N 为氮源的反硝化菌转为以 NO_2^-/N 为氮源^[20],使得出水 NO_3^-/N 浓度升高。当进水基质比恢复至 1.13~1.26 后,出水 NO_3^-/N 浓度逐渐趋向稳定,第 53~62 天的平均值为 5.6 mg/L。

进水 $\text{NO}_2^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ 波动过程中 TN 的去除特征见图 4。试验前出水 TN 浓度为 17.0~18.3 mg/L, TN 平均去除率为 96.0%。在进水基质比较高的 1.69~1.95 和 1.38~1.42 阶段, TN 平均去除率为

85.5%;在进水基质比较低的0.58~0.60和0.77~0.83阶段,TN平均去除率为75.7%,可见当进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 较大时,多余的 NO_2^-/N 可以通过反硝化作用去除,TN去除效果更好,因此在前置亚硝化反应器中,可适量增加亚硝化作用,一定范围内的 NO_2^-/N 过量不会大幅降低SAD工艺对TN的去除效果^[21],SAD工艺对进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 波动有较强的抗冲击性。当进水基质比恢复至1.13~1.26后,出水TN浓度降至23.7~37.6 mg/L,TN平均去除率为93.9%,略低于试验前,主要是 NH_4^+-N 去除效果降低造成的,但影响较小,SAD工艺对TN依然有较好的去除效果。

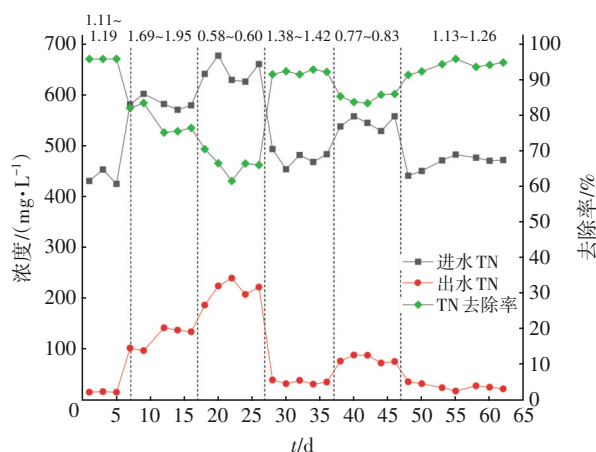


图4 进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 波动过程中TN的去除特征

Fig.4 Removal characteristics of TN during influent $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ fluctuation

进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 波动过程中COD的去除特征见图5。

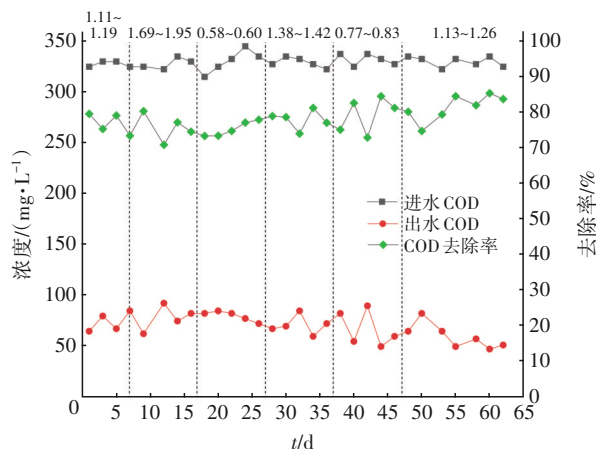


图5 进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 波动过程中COD的去除特征

Fig.5 Removal characteristics of COD during influent $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ fluctuation

在进水基质比波动过程中,进水COD始终保持稳定在330 mg/L左右。总体来看,COD去除效果较稳定,去除率均在70%以上,不受基质比波动的影响。试验前出水COD浓度为65.8~80.8 mg/L,平均去除率为78.3%,基质比波动后出水COD浓度为43.3~83.3 mg/L,平均去除率为81.7%。COD去除效果略好于波动前,这主要是因为反应器内存在较多的反硝化菌和厌氧消化菌,使得COD去除效果保持良好^[22]。

2.2 基质比波动对计量比和脱氮贡献率的影响

在进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 波动过程中,计量比 $\Delta\text{NO}_2^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\Delta\text{NO}_3^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的变化特征见图6。

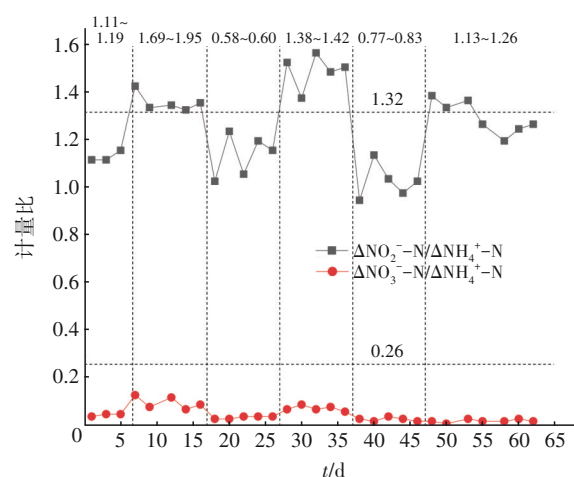


图6 在进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的波动过程中计量比的变化特征

Fig.6 Variation characteristics of measurement ratio during influent $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ fluctuation

在基质比波动阶段,当进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ >1.32时, $\Delta\text{NO}_2^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 也大于1.32,反之亦然,这主要是因为当进水 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 较大时,较多的 NO_2^-/N 会促进反硝化作用,更多的 NO_2^-/N 被反硝化作用去除, $\Delta\text{NO}_2^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 便会高于1.32,反之, $\Delta\text{NO}_2^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 便会低于1.32。 $\Delta\text{NO}_2^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 最大值并没有出现在进水基质比最高的1.69~1.95阶段,而是出现在基质比为1.38~1.42阶段,该阶段 $\Delta\text{NO}_2^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 平均值为1.5,这是因为在基质比为1.69~1.95阶段, NO_2^-/N 的过量在一定程度上促进了反应器中反硝化菌的生长,此时反硝化作用在不断增强,到了进水基质比为1.38~1.42阶段,增强的反硝化充分发挥作用, $\Delta\text{NO}_2^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$

$\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 达到了最高值,该阶段非常低的出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度也能说明这一点。在基质比为 0.77~0.83 阶段, $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 平均值最小,为 1.03,但仍然处于 1~1.32 的合理区间内,这表明在基质比波动过程中, SAD 工艺中的厌氧氨氧化能够保持正常进行,受基质波动的影响很小。第 55~62 天,出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度有所下降, $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 降至 1.32 以下,变化范围为 1.2~1.3,可见进水基质比恢复后 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 也恢复至合理区间。

从 $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的变化来看, $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 远小于厌氧氨氧化理论值 0.26,这主要是厌氧氨氧化耦合反硝化后的效果。试验前 $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为 0.04~0.05,在基质比波动过程中, $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 始终处于较低水平,其值普遍低于 0.1。在进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较大的 1.69~1.95 和 1.38~1.42 阶段, $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较大,平均值分别为 0.10 和 0.08。在进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较小的 0.58~0.60 和 0.77~0.83 阶段, $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较小,平均值分别为 0.04 和 0.03。当进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N} > 1.32$ 时,剩余的部分 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 会发生反硝化反应,此时, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 均为反硝化菌的氮源,由于污泥中的反硝化菌有限,进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度越高,便有更多的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 参与反硝化反应,这样就导致部分 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 无法参与反硝化反应,因此反应器出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度升高, $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 增加。当进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N} < 1.32$ 时,绝大多数的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 发生厌氧氨氧化反应,此时反硝化菌的主要氮源为 $\text{NO}_3^- \text{-N}$,因此出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度较低。在最后阶段 $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 平均值恢复为 0.02,低于基质比波动前的水平,这主要是反硝化菌增殖的作用。

进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 波动过程中脱氮贡献率的变化特征见图 7。试验前厌氧氨氧化的脱氮贡献率平均为 84.9%,反硝化脱氮贡献率平均为 15.1%。基质比波动过程中,在进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较大的 1.69~1.95 和 1.38~1.42 阶段,厌氧氨氧化脱氮贡献率较小,平均值分别为 74.9% 和 68.0%;在进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较小的 0.58~0.60 和 0.77~0.83 阶段,厌氧氨氧化脱氮贡献率较大,平均值分别为 84.5% 和 91.7%。反硝化脱氮贡献率的变化规律与 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 类似,即进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较大时, $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 较大,反硝化脱氮贡献率

较大,这是因为过量的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 促进了反硝化菌的生长,增强了反硝化作用,更多的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 被反硝化作用去除, $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 增大,反硝化脱氮贡献率增大,厌氧氨氧化脱氮贡献率减小。当进水基质比恢复至 1.13~1.26 后,厌氧氨氧化脱氮贡献率较之前阶段有所下降,在第 55 天小幅上升后逐渐趋于稳定,在第 55~62 天,厌氧氨氧化脱氮贡献率平均值为 77.1%,反硝化脱氮贡献率平均值为 22.9%,与基质比波动前相比,反硝化脱氮贡献率有所上升,厌氧氨氧化脱氮贡献率有所下降,这同样是反硝化菌增殖所致。

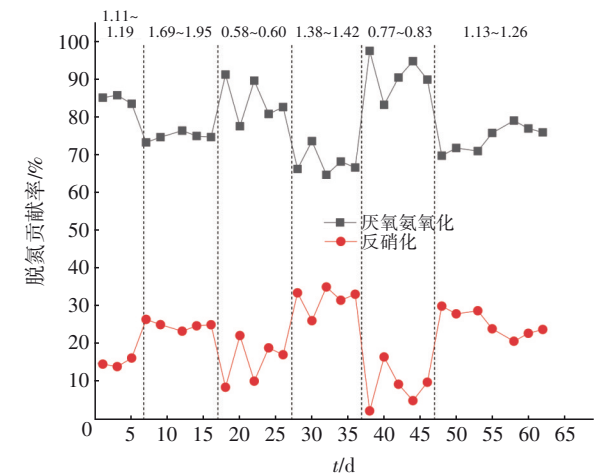


图 7 进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 波动过程中脱氮贡献率的变化
Fig.7 Variation of nitrogen removal contribution during influent $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ fluctuation

2.3 基质比波动对污泥活性的影响

不同阶段反应器内污泥下层(取样口 1)和上层(取样口 2)的厌氧氨氧化活性和反硝化活性如表 3 所示。

表 3 进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 波动过程中污泥的厌氧氨氧化活性和反硝化活性

Tab.3 ANAMMOX and denitrification activity of sludge during influent $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ fluctuation

项 目		厌氧氨氧化活性/ ($\text{gNH}_4^+ \text{-N} \cdot \text{g}^{-1}\text{MLVSS} \cdot \text{d}^{-1}$)	反硝化活性/ ($\text{gNO}_3^- \text{-N} \cdot \text{g}^{-1}\text{MLVSS} \cdot \text{d}^{-1}$)
试验前	下层	0.110	0.213
	上层	0.027	0.241
基质比为 1.69~1.95 后	下层	0.099	0.241
	上层	0.026	0.337
基质比恢复后	下层	0.081	0.225
	上层	0.023	0.202

当反应器经历了基质比为1.69~1.95阶段后,厌氧氨氧化活性略有下降,下层和上层污泥的厌氧氨氧化活性分别降至0.099、0.027 gNH₄⁺-N/(gMLVSS·d);反硝化活性大幅升高,下层和上层污泥的反硝化活性分别升至0.241、0.337 gNO₃⁻-N/(gMLVSS·d),其中上层污泥的反硝化活性上升最为显著,这再次说明在基质比为1.69~1.95阶段,较高的NO₂⁻-N浓度促进了反硝化菌的生长,污泥反硝化活性增强。

与基质比波动前的污泥活性相比,基质比恢复后下层和上层污泥的厌氧氨氧化活性均有所下降,分别降至0.081、0.023 gNH₄⁺-N/(gMLVSS·d),其中下层污泥的厌氧氨氧化活性下降明显,厌氧氨氧化菌(AnAOB)主要集中在污泥下层,因此基质比波动对下层AnAOB活性的冲击较大。基质比恢复后下层和上层污泥的反硝化活性分别为0.225、0.202 gNO₃⁻-N/(gMLVSS·d),与波动前相比,下层污泥的反硝化活性有所上升,上层污泥的反硝化活性有所下降,下层污泥的反硝化活性高于上层,这可能是由于下层污泥中AnAOB受基质比波动影响较大,丰度下降,在此期间下层污泥中的反硝化菌增殖加速,又考虑到反应器由下部进水,下层反硝化菌在数量和营养物质利用方面都优于上层反硝化菌,因此下层污泥的反硝化活性大于上层污泥。

2.4 典型周期内基质降解规律

不同NO₂⁻-N/NH₄⁺-N条件下NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N和COD的降解特征如图8所示。可以看出,在不同NO₂⁻-N/NH₄⁺-N条件下各基质浓度的变化趋势相似。

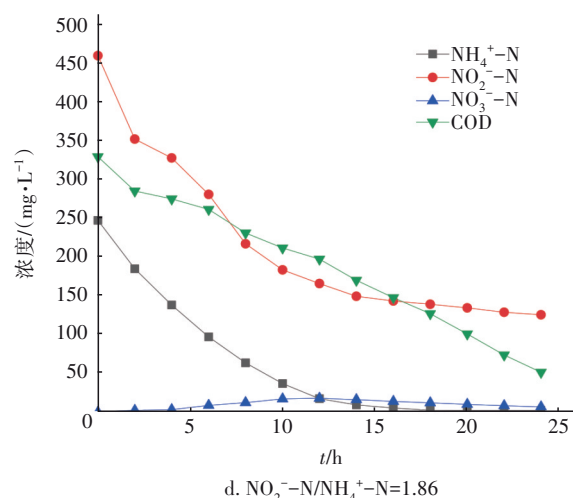
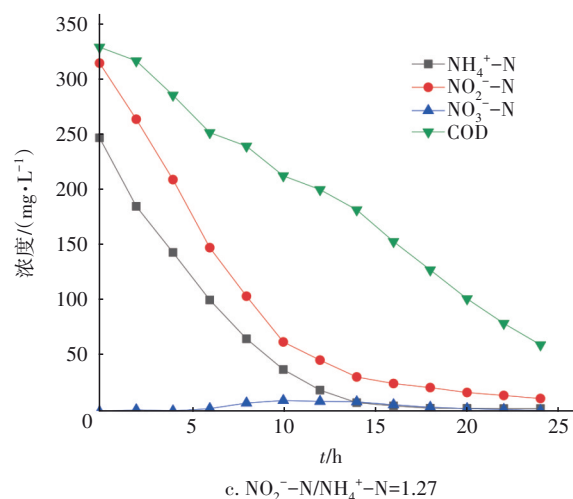
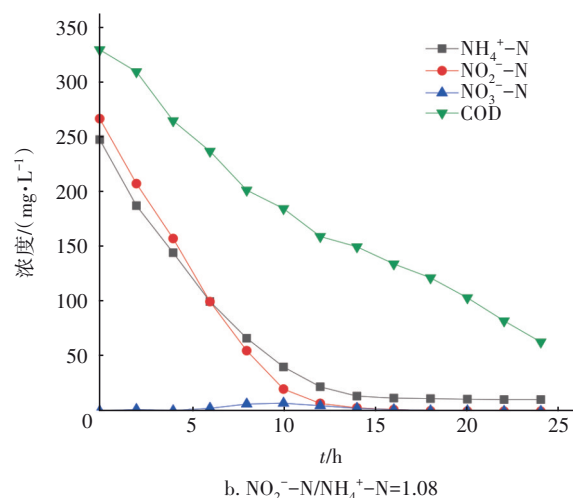
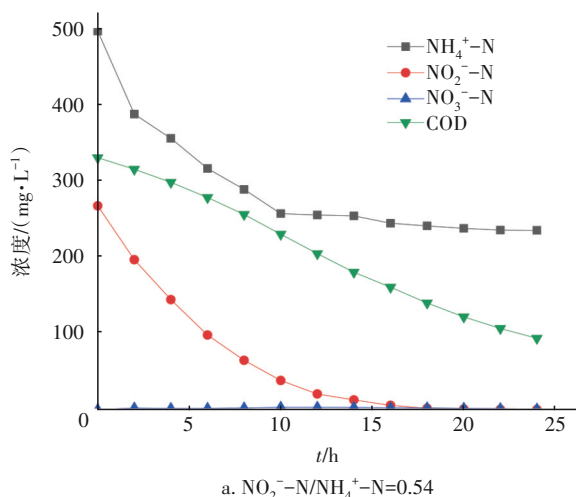


图8 不同NO₂⁻-N/NH₄⁺-N条件下基质降解特征

Fig.8 Matrix degradation characteristics at different NO₂⁻-N/NH₄⁺-N

根据降解曲线,NO₂⁻-N和NH₄⁺-N的降解可分为两个阶段:线性降解阶段(0~10 h)和稳定阶段(10~24 h)。线性降解阶段,营养物质充足,NO₂⁻-N

和 NH_4^+ -N 浓度呈线性递减变化^[23];在稳定阶段,营养物质浓度降低, NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 的降解速度逐渐减小并趋于稳定。在基质比从 0.54 到 1.86 的变化过程中,当 NH_4^+ -N 过量时, NO_2^- -N 浓度在 24 h 后趋近于 0,反之, NH_4^+ -N 浓度在 24 h 后趋近于 0,可见在以上基质比条件下,厌氧氨氧化反应都得到了充分进行。在基质比为 0.54 和 1.86 试验组,原水 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度分别为 496、461 mg/L,这两组试验的 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 去除效果没有出现波动现象,降解规律和其他组相同。这表明在本试验条件下 SAD 工艺不会受到较高基质浓度的抑制作用,耦合反应对基质浓度的变化具有良好的适应性。

在每组的前 6 h,厌氧氨氧化速率 $[12.04 \sim 15.00 \text{ mgNH}_4^+ \text{-N}/(\text{gMLVSS} \cdot \text{h})]$ 都显著高于反硝化速率 $[2.45 \sim 3.76 \text{ mgNO}_3^- \text{-N}/(\text{gMLVSS} \cdot \text{h})]$,厌氧氨氧化是主导反应。当基质比为 0.54 时,厌氧氨氧化速率和反硝化速率都达到了最大,这是因为该批次反应器中氨氮充足,保证了前期氨氮充分参与厌氧氨氧化反应,硝态氮浓度最低,多数硝态氮参与反硝化反应,故厌氧氨氧化速率和反硝化速率最大。

各试验组的 NO_3^- -N 浓度均随着反应的进行而逐渐升高,且在 10~12 h 时浓度达到最高,随后又逐渐降低,这与安芳娇等^[24]的研究结果一致,这是由于在反应前期 NO_2^- -N 浓度较高,反硝化菌在利用氮源时优先选择 NO_2^- -N,厌氧氨氧化反应产生的 NO_3^- -N 逐步累积,后期 NO_2^- -N 浓度降低,更多的 NO_3^- -N 被反硝化菌利用, NO_3^- -N 浓度又逐渐降低,因此 NO_3^- -N 浓度在 10~12 h 期间最高。由降解曲线可知, NO_3^- -N 浓度在 10~12 h 的极大值随着基质比的增大而逐渐升高,由 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 为 0.54 时的 3.15 mg/L 升至 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 为 1.86 时的 18.29 mg/L,连续流试验也得出了相似的结果,这主要是因为 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 增大后, NO_2^- -N 浓度增加,部分 NO_2^- -N 替代 NO_3^- -N 成为反硝化菌的氮源,因此 NO_3^- -N 浓度升高。在监测的 24 h 内, COD 浓度一直呈线性下降趋势,并没有达到稳定的趋势,这主要是因为污泥中含有一定量的以厌氧发酵菌为代表的异养菌,它们不断消耗 COD,使得 COD 浓度不断下降^[25]。

反应 24 h 后,计算最终的 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、COD 去除率和脱氮贡献率,如图 9 所示。可见,除了基质比由 0.72 增至 0.90 后 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和

COD 去除率有小幅下降外, $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 COD 去除率均随着 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的增加而增大。 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 由基质比为 0.54 时的 1.02 逐渐升至基质比为 1.86 时的 1.36, COD 去除率由基质比为 0.54 时的 71.7% 逐渐升至基质比为 1.86 时的 80.8%,这主要是因为随着 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的增加, NO_2^- -N 浓度逐渐超出厌氧氨氧化反应的需求量,有越来越多的 NO_2^- -N 参与反硝化作用,在反硝化菌的作用下 NO_2^- -N 和 COD 去除量增加, $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 COD 去除率随之增大。

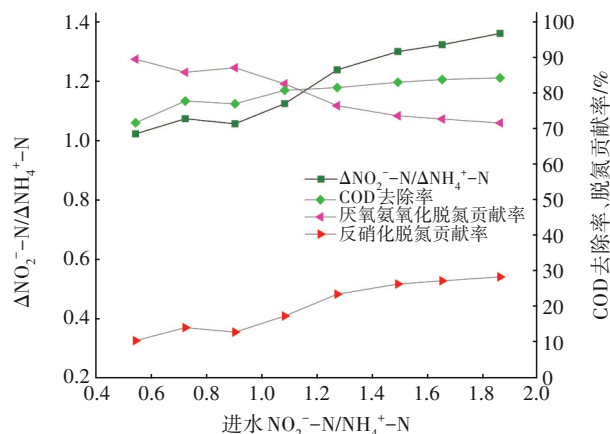


图9 不同 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 下 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、COD 去除率和脱氮贡献率的变化

Fig.9 Variation of $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$, COD removal rate and nitrogen removal contribution at different $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$

反应 24 h 后,反硝化脱氮贡献率随基质比的变化规律与 $\Delta\text{NO}_2^- \text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的变化规律相同,由基质比为 0.54 时的 10.4% 逐渐升至基质比为 1.86 时的 28.4%,这是由于基质比增大后,有越来越多的 NO_2^- -N 参与反硝化作用,故反硝化脱氮贡献率增加。厌氧氨氧化脱氮贡献率随着基质比的增加而呈下降趋势,由基质比为 0.54 时的 89.6% 逐渐降至基质比为 1.86 时的 71.6%,但仍然保持在 70% 以上,厌氧氨氧化依然是 SAD 工艺中的主导反应^[24]。

3 结论

① 经过进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 波动后, SAD 工艺对 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的去除效果保持良好, NH_4^+ -N 去除率略有下降,但仍能保持在 90% 以上, COD 去除率始终较为稳定,表明 SAD 工艺对进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的波动具有良好的抗冲击性。

② 基质比波动过程中,在 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为

1.69~1.95和1.38~1.42的阶段,由于 NO_2^- -N浓度增加,反硝化作用增强, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N和反硝化脱氮贡献率较高,出水 NO_3^- -N浓度和 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N也高于进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为0.58~0.60和0.77~0.83的阶段。

③ 在基质比为1.69~1.95的阶段,反应器内污泥的反硝化活性显著增加。与基质比波动前相比,基质比恢复后污泥的厌氧氨氧化活性有所下降,上层污泥的反硝化活性有所下降,下层污泥的反硝化活性有所上升并高于上层污泥。

④ 批式试验结果表明,在0~10 h内 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N浓度呈线性下降趋势,10 h后下降趋势减缓并趋于稳定; NO_3^- -N浓度先升后降,并在10~12 h达到极大值,且随着进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的增加, NO_3^- -N浓度的极大值逐渐增大。反应24 h后, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N、COD去除率和反硝化脱氮贡献率均随着进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的增加而呈上升趋势。

参考文献:

- [1] LI B L, WANG Y, LI X, *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.
- [2] 王恒, 李柏林, 王伟, 等. 改良型UASB厌氧氨氧化反应器运行效能对比[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(5): 1073-1081.
WANG Heng, LI Bolin, WANG Wei, *et al.* Comparison of performance of modified anammox UASB reactor [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(5): 1073-1081 (in Chinese).
- [3] 杨振琳, 于德爽, 李津, 等. 海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4612-4620.
YANG Zhenlin, YU Deshuang, LI Jin, *et al.* Enhanced nitrogen and carbon removal performance of simultaneous ANAMMOX and denitrification (SAD) with trehalose addition treating saline wastewater [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10): 4612-4620 (in Chinese).
- [4] STROUS M, KUENEN J G, JETTEN M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1999, 65(7): 3248-3250.
- [5] LI B, WANG Y, GUO Y, *et al.* Partial nitrification coupled with anammox in a biofilter reactor (BR) of large height-to-diameter ratio for treatment of wastewater with low C/N [J]. *Process Biochemistry*, 2021, 104: 19-26.
- [6] 王建辉, 游庆国, 申渝, 等. 短程反硝化-厌氧氨氧化耦合脱氮工艺影响因素与调控研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 1216-1231.
WANG Jianhui, YOU Qingguo, SHEN Yu, *et al.* Research advances on influence factors and regulation of partial denitrification and Anammox coupling denitrification process [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 1216-1231 (in Chinese).
- [7] WANG H Q, HAN J, ZHANG W J. Effects of NH_4^+ -N and NO_2^- -N on carbon fixation in an anaerobic ammonium oxidation reactor [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 241: 450-457.
- [8] LI J, QIANG Z M, YU D S, *et al.* Performance and microbial community of simultaneous anammox and denitrification (SAD) process in a sequencing batch reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 1064-1072.
- [9] MUKARUNYANA B, VAN DE VOSSSENBERG J, VAN LIER J B, *et al.* Photo-oxygenation for nitrification and the effect of dissolved oxygen concentrations on anaerobic ammonium oxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 868-874.
- [10] PEDROUSO A, DEL RIO A V, MORALES N, *et al.* Mainstream anammox reactor performance treating municipal wastewater and batch study of temperature, pH and organic matter concentration cross-effects [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 145: 195-202.
- [11] LI X, LU M Y, HUANG Y, *et al.* Influence of seasonal temperature change on autotrophic nitrogen removal for mature landfill leachate treatment with high-ammonia by partial nitrification-Anammox process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 102: 291-300.
- [12] QIN Y J, CAO Y, REN J Q, *et al.* Effect of glucose on nitrogen removal and microbial community in anammox-denitrification system [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244(Pt 1): 33-39.
- [13] 闰刚, 徐乐中, 沈耀良, 等. 基质比对ABR厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2006-2011.

- LÜ Gang, XU Lezhong, SHEN Yaoliang, *et al.* Effect of substrate ratio on nitrogen removal performance of ANAMMOX in ABR[J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 2006–2011 (in Chinese).
- [14] JIN P F, LI B K, MU D Y, *et al.* High-efficient nitrogen removal from municipal wastewater via two-stage nitrification/anammox process: long-term stability assessment and mechanism analysis [J]. Bioresource Technology, 2019, 271: 150–158.
- [15] TSUSHIMA I, OGASAWARA Y, TOMONORI K, *et al.* Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors [J]. Water Research, 2007, 41(8): 1623–1634.
- [16] JIN R C, XING B S, YU J J, *et al.* The importance of the substrate ratio in the operation of the Anammox process in upflow biofilter [J]. Ecological Engineering, 2013, 53: 130–137.
- [17] 宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 等. 厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 5057–5065.
- SONG Zhuangzhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, *et al.* Start-up of simultaneous ANAMMOX and denitrification process and changes of microbial community characteristics [J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 5057–5065 (in Chinese).
- [18] 魏思佳, 于德爽, 李津, 等. 厌氧氨氧化与反硝化耦合脱氮除碳研究 I: COD/NH_4^+ - N 对耦合反应的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(3): 759–767.
- WEI Sijia, YU Deshuang, LI Jin, *et al.* Simultaneous carbon and nitrogen removal by anaerobic ammonium oxidation and denitrification I: effect of COD/NH_4^+ - N on coupled reaction [J]. China Environmental Science, 2016, 36(3): 759–767 (in Chinese).
- [19] ZHOU S, SONG Z Z, SUN Z L, *et al.* The effects of undulating seasonal temperature on the performance and microbial community characteristics of simultaneous anammox and denitrification (SAD) process [J]. Bioresource Technology, 2021, 321: 124493.
- [20] YI X H, WU R R, HAN D H, *et al.* Adaptation of methane recovery, sludge characteristics and evolution of microbial community response to elevated nitrate under the methanogenic condition [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120713.
- [21] 刘莹洁. 厌氧氨氧化工艺处理尿素废水的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2020.
- LIU Yingjie. Study on Treatment of Urea Wastewater by Anaerobic Ammonia Oxidation Process [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020 (in Chinese).
- [22] LU J, ZHANG Y X, WU J, *et al.* Nitrogen removal in recirculating aquaculture water with high dissolved oxygen conditions using the simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification system [J]. Bioresource Technology, 2020, 305: 123037.
- [23] XIA Y, WANG Y B, WANG Y, *et al.* Cellular adhesiveness and cellulolytic capacity in anaerolineae revealed by omics-based genome interpretation [J]. Biotechnology for Biofuels, 2016, 9: 111.
- [24] 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 等. 基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 5058–5064.
- AN Fangjiao, HUANG Jianming, HUANG Li, *et al.* Effect of substrate ratio on removal of nitrogen and carbon using anaerobic ammonium oxidation and denitrification [J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 5058–5064 (in Chinese).
- [25] MA Y Q, GU J, LIU Y. Evaluation of anaerobic digestion of food waste and waste activated sludge: soluble COD versus its chemical composition [J]. Science of the Total Environment, 2018, 643: 21–27.

作者简介: 宋壮壮(1994—), 男, 江苏东海人, 硕士, 主要研究方向为厌氧氨氧化工艺处理养殖废水。

E-mail: szhzh1013@163.com

收稿日期: 2021-06-15

修回日期: 2021-11-17

(编辑: 刘贵春)