

# 基于吸附-生化解吸实现低浓度氨氮废水的亚硝化

陈振国<sup>1,2</sup>, 汪晓军<sup>1,2</sup>, 周松伟<sup>1</sup>, 陈浩川<sup>2</sup>

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

**摘要:** 探究了基于沸石生物固定床反应器(ZBFB)的吸附-生化解吸实现低浓度氨氮废水稳定亚硝化的可行性。当进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为 50 mg/L 左右时, ZBFB 在吸附-生化解吸循环操作后的吸附出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  都可稳定低于 5 mg/L; 当解吸温度为 27 °C 时, ZBFB 在前 34 个周期内的亚硝化生化解吸显著, 出水亚硝化率(NAR)大于 90%, 但从第 35 个周期起, 因硝酸盐氧化菌(NO<sub>B</sub>)对低游离氨(FA)的逐步适应, 亚硝化生化解吸被破坏; 逐步提升生化解吸温度可迅速恢复 ZBFB 的亚硝化生化解吸, 并在生化解吸温度稳定在 36 °C 时, ZBFB 生化解吸出水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度分别稳定在 259.0 ~ 281.2 mg/L 和 3.2 ~ 12.1 mg/L, 对应的 NAR 保持在 95.5% ~ 98.8%, 表现出稳定的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  积累效果, 实现了稳定亚硝化生化解吸。QPCR 分析表明, 相比于未升温条件下的生化解吸, 控制生化解吸温度为 36 °C 时 ZBFB 的 *amoA* 表达量明显大于 *Nitrobacter* sp. 16S 和 *Nitrospira* sp. 16S 的表达量, 进一步验证了通过吸附床层升温恢复和实现 ZBFB 稳定亚硝化生化解吸的可行性。

**关键词:** 低浓度氨氮废水; 沸石; 生化解吸; 稳定亚硝化; 游离氨

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0019-07

## Stable Nitritation for Low-strength Ammonium Wastewater Based on Adsorption and Biological Desorption

CHEN Zhen-guo<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-jun<sup>1,2</sup>, ZHOU Song-wei<sup>1</sup>, CHEN Hao-chuan<sup>2</sup>

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

**Abstract:** The feasibility of stable nitritation for low-strength ammonium wastewater by adsorption and biological desorption in zeolite biological fixed bed reactor (ZBFB) was investigated. Wastewater with 50 mg/L  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  was firstly adsorbed by ZBFB and the effluent  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  concentration could be lower than 5 mg/L during the whole experiment. Then biological desorption was carried out after each adsorption for ammonium transformation and zeolite recovery. With biological desorption temperature of 27 °C, significant nitritation performance occurred in ZBFB during 34 operational cycles with nitrite accumulation ratio (NAR) higher than 90%. However, due to the gradual adaption of nitrate oxidizing bacteria (NO<sub>B</sub>) to low free ammonia (FA), biological desorption was destroyed from the 35th cycle. Dramatically, increasing biological desorption temperature could restore nitritation biological desorption of

基金项目: 2015 年度广东省应用型科技研发重大专项(2015B020235013); 2017 年广东省应用型科技研发及重大科技成果转化专项(2017B020236004)

通信作者: 汪晓军 E-mail: cexjwang@scut.edu.cn

ZBFB rapidly. With biological desorption temperature of 36 °C, it was found that desorption effluent  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  and  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  stayed in the range of 259.0 – 281.2 mg/L and 3.2 – 12.1 mg/L, respectively, leading to the NAR of 95.5% – 98.8%. The results revealed that increasing biological temperature to 36 °C could maintain stable nitrite accumulation and nitrification biological desorption in ZBFB. QPCR results showed that, compared with those of ZBFB without biological desorption temperature increase, *amoA* gene expression was obviously higher than that of *Nitrobacter* sp. 16S and *Nitrospira* sp. 16S with biological desorption temperature of 36 °C, respectively, which further demonstrated the feasibility of increasing operational temperature in recovering nitrification and keeping stable nitrite accumulation performance for biological desorption of ZBFB.

**Key words:** low-strength ammonium wastewater; zeolite; biological desorption; stable nitrification; free ammonia

如何低碳节能地处理低浓度氨氮废水,并达到较高的出水水质标准,一直是废水处理领域面临的挑战。与传统完全硝化反硝化工艺相比,亚硝化反硝化工艺可节省约 25% 的曝气能耗和 40% 的反硝化碳源<sup>[1]</sup>;而厌氧氨氧化工艺只需将一半左右的氨氮转化为亚硝酸盐,再利用亚硝酸盐与剩余的氨氮进行厌氧氨氧化反应<sup>[2]</sup>,相比亚硝化反硝化工艺可节约 35% 左右的曝气能耗,并避免有机碳源的使用,具有明显的低碳节能优势<sup>[3]</sup>。因亚硝化反硝化工艺与厌氧氨氧化工艺都以氨氮的亚硝化为前提,故低浓度氨氮废水的稳定亚硝化,是这两种脱氮工艺应用的关键<sup>[4]</sup>。

为实现氨氮废水的稳定亚硝化,人们相继开发了低溶解氧<sup>[5-6]</sup>、间歇曝气<sup>[7]</sup>、实时控制<sup>[8-9]</sup>、游离氨(FA)抑制<sup>[10-11]</sup>等控制方式。但当氨氮浓度偏低时,仍难以实现稳定的亚硝化。吸附是一种常见的氨氮废水物化处理方法,通过氨氮吸附材料与水中的铵离子进行离子交换可以达到去除废水中氨氮的目的。有研究指出<sup>[12]</sup>,基于氨氮吸附-解吸平衡维持的 FA 抑制作用可有效抑制亚硝酸盐氧化菌(NO<sub>B</sub>),而对氨氧化菌(AOB)基本无影响,使得天然沸石固定床反应器(ZBFB)可稳定实现高浓度氨氮废水的亚硝化。基于此,以沸石作为吸附剂与生物膜载体,先利用其吸附处理低浓度氨氮废水,获得高氨氮标准出水;随后利用生物膜对吸附剂进行解吸再生,依靠吸附剂与液相之间氨氮吸附-解吸平衡所维持的 FA 浓度来抑制 NO<sub>B</sub>,实现吸附剂的亚硝化解吸再生,从而将低氨氮废水中的氨氮转化为亚硝酸盐。若此设想可行,将为实现低氨氮废水的亚硝化提供一个新思路。

笔者通过构建天然沸石生物固定床反应器,尝试利用吸附与生化解吸的循环操作方式对低浓度氨氮废水进行处理,重点考察了吸附-生化解吸多次循环运行后 ZBFB 亚硝化生化解吸的稳定性及恢复其亚硝化生化解吸的策略,并探究了 ZBFB 亚硝化生化解吸的机制和不同运行阶段的功能微生物变化情况,以期利用 ZBFB 实现低浓度氨氮废水的稳定亚硝化提供理论基础。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验装置

ZBFB 试验装置如图 1 所示。ZBFB 为有机玻璃材质,内径为 7 cm,总高为 150 cm,装填 3.5 L 粒径为 1~2 mm 的天然沸石,其密度约为 2.64 g/cm<sup>3</sup>,比表面积为 16.2 m<sup>2</sup>/g,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  吸附容量为 3~4 mg/g。在吸附处理阶段采用上流式进水,生化解吸后采用下流式排水。

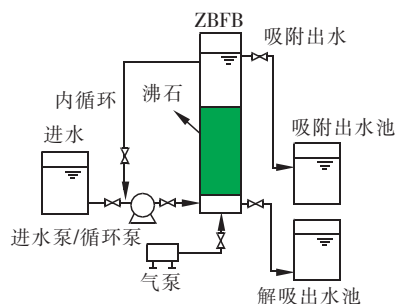


图1 ZBFB 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of ZBFB

### 1.2 试验用水与药剂

试验用水采用自来水与氯化铵配制,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为 50 mg/L。在生化解吸过程中以  $\text{NaHCO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为碱度来源,并添加磷等微生物所需营养

元素和其他微量元素<sup>[12]</sup>,所有药剂均为分析纯。

### 1.3 试验装置的启动与运行

#### 1.3.1 挂膜启动

将模拟废水通入 ZBFB 进行吸附,进水流量控制在 7 L/h,待出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度接近 5 mg/L 时停止吸附。投加 500 mL 实验室培养的成熟硝化污泥 (MLSS 为 3 000 mg/L,SVI 为 40 mL/g)、3 g/L 的  $\text{NaHCO}_3$  以及一定量的磷和其他微量营养元素,内循环闷曝,曝气量为  $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ ,并每天补加 1 g/L 的  $\text{NaHCO}_3$ ,待亚硝化率 (NAR) 超过 66.7% 时,可认为反应器挂膜启动完毕。在启动完毕后排空,再使用 3.5 L 的自来水对反应器进行冲洗。

#### 1.3.2 吸附-生化解吸

ZBFB 首先按进水上升流速为 7 L/h 吸附低浓度氨氮废水 3 h 后,加入 2 g/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和必要的微量元素,控制曝气量为  $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ ,内循环流量为 7 L/h,进行生化解吸 16 h;随后将 ZBFB 中的解吸出水排出,ZBFB 再经过冲洗,完成一个周期的操作;随后重复上述吸附与生化解吸操作,以完成对低氨氮废水的吸附与生化解吸循环运行处理,此环节连续运行 73 个周期。在试验过程中,监测 ZBFB 吸附进出水的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  及生化解吸出水的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、NAR。ZBFB 的吸附和生化解吸操作温度都控制在  $27^\circ\text{C}$  左右。

#### 1.3.3 亚硝化生化解吸恢复研究

按 1.3.2 节所述方法进行吸附和生化解吸操作,将生化解吸环节中反应器吸附床层的温度逐步升高,分别为  $30^\circ\text{C}$ 、 $32^\circ\text{C}$ 、 $34^\circ\text{C}$  和  $36^\circ\text{C}$ ,每个温度条件下都运行 10 个周期。期间监测生化解吸出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度以及 NAR 变化情况。在确定 ZBFB 的生化解吸在  $36^\circ\text{C}$  时可迅速恢复亚硝化后,控制生化解吸的温度在  $36^\circ\text{C}$ ,继续按 1.3.2 节方法进行 ZBFB 的吸附和生化解吸操作,共运行 62 个周期,并监测 ZBFB 吸附进出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度,生化解吸出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度和 NAR 变化情况。

### 1.4 分析方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  均采用国家标准方法测定,pH 值采用 PHS-3C 型 pH 计进行测定,温度和溶解氧 (DO) 采用 HQ-30D 仪进行测定。在测定前,所有水样均过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜。NAR、FA 和游离亚硝酸 (FNA) 由公式计算得到。

### 1.5 QPCR 分析

为获得不同运行阶段 ZBFB 的沸石生物膜样品中的 AOB 和 NOB 的硝化功能基因表达量,选用绝对定量 PCR (QPCR) 对选定样品中的 *amoA*、*Nitrobacter* sp. 16S 和 *Nitrospira* sp. 16S 进行定量分析,具体的引物信息如表 1 所示。样品委托上海桑尼生物科技有限公司进行分析。

表 1 QPCR 所用到的引物信息

Tab. 1 Primer information for QPCR

目标基因	引物名称	序列
amoA	amoA - F	GGGGTTTCTACTGCTGCT
	amoA - R	CCCCTCKGSAAGCCTTCTTC
<i>Nitrobacter</i> sp. 16S	NxrB - F	ACGTGGAGACCAAGCCGGC
	NxrB - R	CCGTGCTGTTGAYCTCGTTGA
<i>Nitrospira</i> sp. 16S	NSR - F	CCTGCTTTCAGTTGCTACCG
	NSR - R	GTTTGCAGCGCTTTGTACCG

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附-解吸循环运行效果

本研究首先利用 ZBFB 完成了低浓度氨氮废水的 73 个周期的吸附与生化解吸操作,每个操作周期中的吸附进出水、生化解吸出水相关水质指标变化情况如图 2 所示。

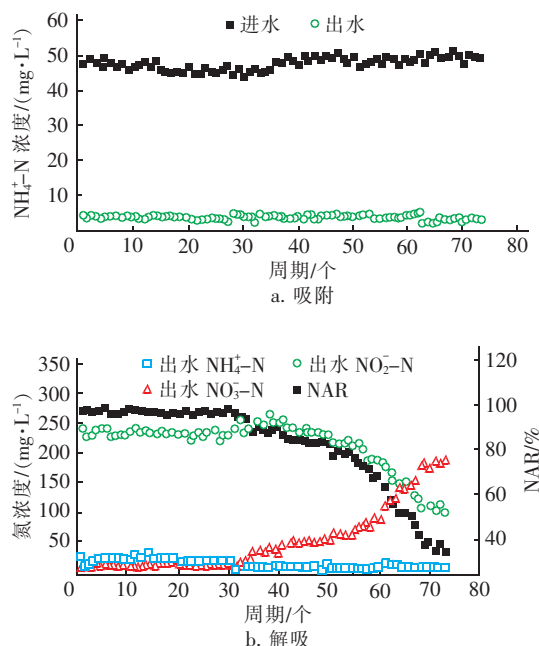


图 2 ZBFB 吸附-生化解吸循环处理低浓度氨氮废水的效果

Fig. 2 Performance of ZBFB in cycle operation of adsorption and biological desorption for low-strength ammonium wastewater

利用 ZBFB 吸附-生化解吸循环处理低浓度氨氮废水,其处理目标有两个:其一为确定每次的 ZBFB 生化解吸操作后,沸石填料所恢复的吸附容量是否能满足下一次吸附操作的处理出水不超过吸附穿透点( $\text{NH}_4^+ - \text{N} = 5 \text{ mg/L}$ );其次是确定多次吸附-生化解吸后,ZBFB 生化解吸的产物能否以  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  为主。

由图 2(a)可知,在进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为  $50 \text{ mg/L}$  左右的条件下,ZBFB 的吸附出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  可稳定低于  $5 \text{ mg/L}$ 。这说明在每个操作周期的生化解吸阶段,均可以把沸石填料所吸附的氨氮解吸,并释放出足够的吸附容量供下一个吸附操作使用。稳定的吸附出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  显示了利用 ZBFB 吸附处理低浓度氨氮废水的可行性,可保证低浓度氨氮废水经过吸附处理后出水氨氮稳定达到排放标准。

图 2(b)则展示了 ZBFB 在吸附-生化解吸循环运行中每个周期的生化解吸出水氮浓度变化情况。在连续吸附-生化解吸操作前 34 个周期内,解吸出水的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  维持在  $228.4 \sim 265.3 \text{ mg/L}$  之间, $\text{NO}_3^- - \text{N}$  维持在  $10 \text{ mg/L}$  以下,相应的 NAR 基本维持在 90% 以上,显示出良好的亚硝化效果;但从第 35 个周期起,解吸出水中的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度开始逐步降低,相应的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度则逐渐上升。在第 35~73 个周期,解吸出水的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  从  $238.3 \text{ mg/L}$  下降至  $95.2 \text{ mg/L}$ , $\text{NO}_3^- - \text{N}$  则由  $16.5 \text{ mg/L}$  升高至  $184.2 \text{ mg/L}$ 。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的显著升高导致解吸出水的 NAR 也呈现下降的趋势,由 90% 以上降至最低的 34.1%。这个现象说明了 ZBFB 在吸附-生化解吸连续运行 73 个周期后,NOB 的活性显著恢复,进而破坏了解吸出水中的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  积累,无法保持稳定的亚硝化效果。

## 2.2 逐步升温对 ZBFB 生化解吸的影响

在温度超过  $30^\circ\text{C}$  时,AOB 的比增长速率远大于 NOB 的比增长速率<sup>[13]</sup>。基于此现象,最为经典的高温亚硝化方法当属 SHANON 工艺<sup>[14]</sup>,通过提升反应器的温度,可促进 AOB 的富集,再通过控制污泥龄,从而实现 NOB 的淘汰。Kazuichi 等<sup>[15]</sup>则发现,在经过  $1 \text{ h}$  的  $60 \sim 90^\circ\text{C}$  冲击后,第 49 天时反应器中可呈现出稳定的亚硝化效果。由前面的试验操作可知,ZBFB 生化解吸的温度维持在  $27^\circ\text{C}$  左右,而生化解吸时 ZBFB 中的废水体积有限,故加热这

些废水至设定温度所需能耗比连续加热处理所有低浓度氨氮废水要少得多。故进一步尝试逐渐提升 ZBFB 生化解吸时的运行温度,并监测不同温度下生化解吸出水中的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和 NAR,以考察升温恢复 ZBFB 亚硝化生化解吸的可行性。

图 3 显示了不同温度下 ZBFB 生化解吸出水中氮浓度的变化情况。在温度从  $30^\circ\text{C}$  升高至  $34^\circ\text{C}$  时,ZBFB 生化解吸出水中的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度略有升高, $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度稍有降低,但 NAR 仍维持在 40% 以下;当生化解吸温度升高至  $36^\circ\text{C}$  时,生化解吸出水中的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度随着运行周期的增加而逐步明显升高, $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度则逐渐下降,相应的 NAR 逐步升高,并在第 40 个周期时出水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度高达  $243.3 \text{ mg/L}$ ,而  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度仅有  $34.2 \text{ mg/L}$ ,此时 NAR 达到了 87.7%,凸显出显著的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  积累现象。这表明在生化解吸温度达到  $36^\circ\text{C}$  时,可以迅速实现亚硝化生化解吸的恢复。此发现解决了基于 ZBFB 的生化解吸亚硝化的关键难点,增强了利用 ZBFB 实现低浓度氨氮废水的稳定亚硝化的可行性。

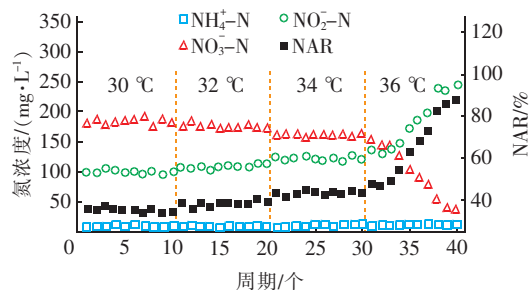


图3 逐步升温阶段 ZBFB 的生化解吸出水中各种氮浓度和 NAR 的变化

Fig. 3 Variations of nitrogen and NAR in ZBFB biological desorption effluent during temperature rising period

## 2.3 亚硝化生化解吸恢复后的 ZBFB 循环运行

为进一步验证该温度实现亚硝化恢复的稳定性,将 ZBFB 生化解吸时的温度控制在  $36^\circ\text{C}$ ,继续利用 ZBFB 对低浓度氨氮废水进行吸附-生化解吸循环运行,结果如图 4 所示。利用 ZBFB 对低浓度氨氮废水进行吸附处理,只要生化解吸环节所释放的氨氮吸附容量能满足下一运行周期所需吸附的氨氮总量,ZBFB 就可以保持稳定的吸附性能,吸附出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度稳定低于设定的穿透点( $5 \text{ mg/L}$ )。

在控制生化解吸温度为 36 ℃ 后,在循环运行的前 10 个周期内,ZBFB 生化解吸出水的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  仍保持一定的上升势头,而  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  则持续下降,NAR 也从 88.8% 升高至 98.1%,说明对 NOB 的抑制作用仍在增强;在随后的 52 个运行周期内,ZBFB 解吸出水的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度稳定在 259.0 ~ 281.2 mg/L,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度则稳定在 3.2 ~ 12.1 mg/L,对应的 NAR 保持在 95.5% ~ 98.8% 之间,表现出稳定的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  积累效果。这说明通过控制生化解吸的温度为 36 ℃,可实现稳定的亚硝化生化解吸,使得吸附的氨氮主要转化为亚硝酸盐。

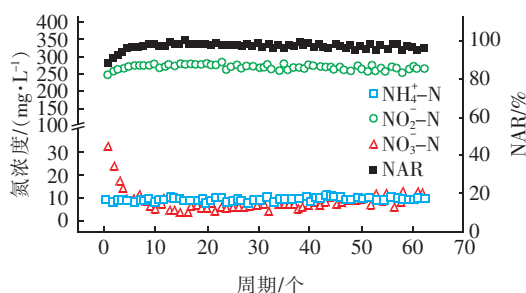


图4 生化解吸温度为 36 ℃ 时 ZBFB 的吸附-生化解吸运行效果

Fig. 4 Performance of ZBFB for low-strength ammonium wastewater by adsorption and biological desorption with biological desorption temperature of 36 ℃

## 2.4 升温恢复 ZBFB 亚硝化生化解吸机制分析

Anthonisen 等报道了 FA 浓度为 10 ~ 150 mg/L 时会抑制 AOB 活性,而 0.1 ~ 1.0 mg/L 就会抑制 NOB 活性。在 ZBFB 的生化解吸过程中,沸石填料所吸附的铵离子解吸到液相中,再经由生物膜的硝化作用。因沸石填料与液相之间时刻存在着铵离子的解吸动态平衡,故液相中的 FA 浓度会有一定程度的变化,且随着解吸时间的增加 FA 浓度逐步降低。另外随着生化解吸的进行,亚硝酸盐的浓度也会逐步增加,故 FNA 的浓度也会变化,加上碱度的消耗导致 pH 值的下降,FNA 的浓度则随着生化解吸时间的增加而增大。故只要考察生化解吸出水的 FA 和 FNA 浓度大小,即可判断这两者对 NOB 的抑制作用大小。通过计算后,确定 ZBFB 的解吸出水中 FA 和 FNA 浓度的变化如图 5 所示。

由图 5(a)可知,未升温生化解吸时 ZBFB 解吸出水的 FA 在前 32 个周期内基本处于 0.1 mg/L 左右,正好处于抑制 NOB 的浓度范围边界值;随后 FA

浓度明显降低,处于 0.011 ~ 0.07 mg/L 的范围内。而在长时间的循环运行过程中,NOB 在较低 FA 浓度条件下可以逐渐适应,并在 FA 浓度进一步降低后出现活性大幅恢复。此时 FA 对 NOB 的抑制作用失控, $\text{NO}_2^- - \text{N}$  积累被明显破坏。与此同时,解吸出水 FNA 浓度在前 32 个周期内基本维持在 0.1 mg/L,随后因 FA 对 NOB 抑制作用的下降, $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度也逐步下降,带动了 FNA 的明显下降。但实际上 FNA 在 ZBFB 生化解吸过程中是随着  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度的升高和 pH 值的下降而升高的<sup>[16]</sup>,也即 FNA 在 ZBFB 中处于 NOB 抑制作用浓度水平的时间很短,故 FNA 应不是 ZBFB 实现亚硝化的主要因素,也不是导致 ZBFB 亚硝化被破坏的原因。在 ZBFB 生化解吸过程中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  首先从沸石填料上被释放至液相中,在 NOB 被抑制的条件下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  只经由 AOB 转化为  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ,并积累到最终的解吸出水中;随着 FA 浓度的下降,加上 NOB 对低 FA 的逐步适应,在循环运行多个周期后,大部分  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的生化解吸已不再停留于亚硝化阶段,而是进一步发生硝化反应,使得解吸出水的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度越来越高(如图 2 所示)。

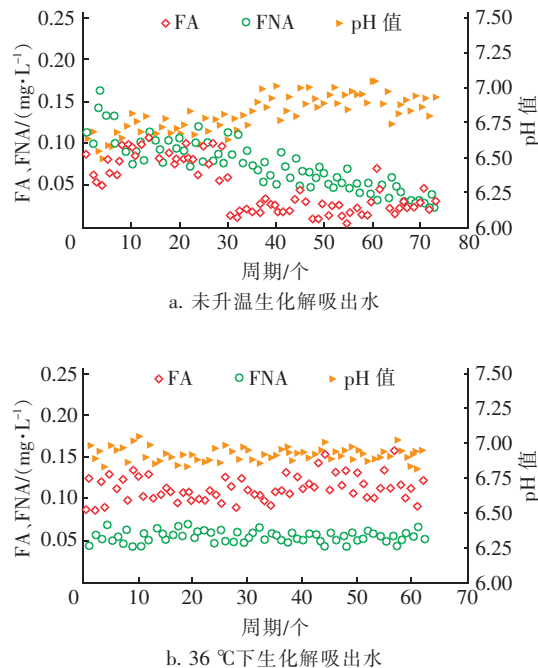


图5 不同试验阶段 ZBFB 的生化解吸出水 pH 值、FA 和 FNA

Fig. 5 Biological desorption effluent pH, FA and FNA of ZBFB at different experimental period

由图4可知,当ZBFB生化解吸的温度升高至36℃时,生化解吸出水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累明显,亚硝化生化解吸得到了恢复。深入分析其恢复的主要原因,应包括以下几个方面:首先,ZBFB的生化解吸主要由沸石填料上的铵离子解吸与液相中氨氮的生化转化两个过程构成。由于铵离子在沸石中的解吸属于吸热反应,当温度升高时铵离子的解吸速率变快,使得液相中的氨氮浓度比温度为27℃时高。由图2可知,在ZBFB的生化解吸出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累开始出现破坏后,其解吸出水的平均 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 仅为4.13 mg/L。而温度升高至36℃时,解吸出水的平均 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为9.01 mg/L,升高的氨氮浓度可为AOB提供更多的基质,有助于AOB成为优势菌种。

此外,在温度超过30℃时,AOB的比增长速率远大于NOB的比增长速率。故ZBFB生化解吸的温度升高至36℃时,生物膜中AOB的比增长速率明显大于NOB的比增长速率。这引起反应器液相中的氨氮浓度升高,充足的氨氮基质更有利于AOB的生长代谢。

最后,当生化解吸温度稳定在36℃时,生化解吸出水的FA浓度基本在0.1 mg/L以上,平均浓度约为0.113 mg/L,可保持良好的NOB抑制作用;而平均FNA浓度约为0.055 mg/L,在生化解吸末段也可起到一定的NOB抑制作用。故在该试验条件下ZBFB的亚硝化生化解吸效果稳定,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累效果显著。

综上所述,温度升高引起氨氮浓度的升高和AOB比增长速率的优势,加上FA浓度升高导致对NOB的抑制作用增大,使得沸石填料上的AOB迅速成为优势菌种,而NOB则被显著抑制,从而实现了ZBFB亚硝化生化解吸的恢复。

## 2.5 ZBFB不同运行阶段功能基因变化

当ZBFB在27℃下运行了70个周期后,ZBFB中amoA、*Nitrobacter* sp. 16S和*Nitrospira* sp. 16S的表达量分别约为 $1.83 \times 10^8$ 、 $6.46 \times 10^8$ 和 $6.43 \times 10^3$  copies/g(见表2)。此时ZBFB上生物膜中的NOB以硝化杆菌为主,并且其活性比AOB的活性大得多。故在此条件下ZBFB的生化解吸以硝化反应为主,最终的解吸出水中主要含 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。在温度升高至36℃进行生化解吸后,amoA的表达量虽在运行初期略有下降,但在第60个周期时已升高至 $4.77 \times 10^8$  copies/g,而*Nitrobacter* sp. 16S的表达量

则逐步降低至 $3.38 \times 10^7$  copies/g;另外,*Nitrospira* sp. 16S的表达量也略有升高,但与amoA和*Nitrobacter* sp. 16S相差甚远。这说明ZBFB调整为36℃进行生化解吸后,NOB的活性被明显抑制,而AOB的活性则逐步增强,使得ZBFB的亚硝化生化解吸得以恢复。故生化解吸温度的提升是恢复ZBFB亚硝化生化解吸和保障其稳定的关键措施。

表2 ZBFB在不同试验运行阶段时AOB和NOB相关的功能基因

Tab.2 Functional genes related to AOB and NOB at different cycle of ZBFB

项目	运行周期/个	基因复制数量/(copies · g <sup>-1</sup> )		
		amoA	<i>Nitrobacter</i> sp. 16S	<i>Nitrospira</i> sp. 16S
27℃	30	$2.73 \times 10^8$	$5.92 \times 10^7$	$2.36 \times 10^5$
	50	$2.02 \times 10^8$	$3.26 \times 10^8$	$3.07 \times 10^4$
	70	$1.83 \times 10^8$	$6.46 \times 10^8$	$6.43 \times 10^3$
36℃	10	$1.00 \times 10^8$	$5.74 \times 10^7$	$7.24 \times 10^4$
	30	$1.48 \times 10^8$	$3.46 \times 10^7$	$9.67 \times 10^4$
	60	$4.77 \times 10^8$	$3.38 \times 10^7$	$3.64 \times 10^4$

## 3 结论

通过ZBFB的吸附-生化解吸循环运行可有效处理低浓度氨氮废水,当控制生化解吸的温度为36℃时可保证稳定的亚硝化生化解吸效果。多个周期的吸附-生化解吸运行结果表明,ZBFB的吸附出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 稳定低于5 mg/L,ZBFB生化解吸出水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度分别稳定在259.0~281.2 mg/L和3.2~12.1 mg/L,对应的NAR保持在95.5%~98.8%,显示出稳定的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累效果,实现了稳定亚硝化生化解吸。在控制生化解吸温度为36℃时ZBFB的amoA表达量明显大于*Nitrobacter* sp. 16S和*Nitrospira* sp. 16S的表达量,进一步验证了升温恢复和实现ZBFB稳定亚硝化生化解吸的可行性。

## 参考文献:

- [1] Peng Y Z, Zhu G B. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2006, 73(1): 15-26.
- [2] Jetten M S M, Strous M, van de Pas-Schoonen K T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22(5): 421-437.
- [3] 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.
- [4] Pynaert K, Smets B F, Beheydt D, *et al.* Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1228 – 1235.
- [5] 李东, 刘丽倩, 吴迪, 等. 常温低氨氮 SBR 亚硝化启动策略研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(2): 215 – 220.
- Li Dong, Liu Liqian, Wu Di, *et al.* The start-up strategy of shortcut nitrification in SBR under low ammonia at room temperature[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(2): 215 – 220 (in Chinese).
- [6] Xu H J, Yin J, Wang K, *et al.* Shortcut biological nitrogen removal in continuous-flow anoxic/aerobic process for treating low strength ammonium wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(23): 10905 – 10910.
- [7] 张功良, 李东, 张肖静, 等. 延时曝气对常温低氨氮 SBR 亚硝化影响及恢复[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(8): 1998 – 2002.
- Zhang Gongliang, Li Dong, Zhang Xiaojing, *et al.* Research on the recovery strategy for nitrosation at room temperature[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(8): 1998 – 2002 (in Chinese).
- [8] 白璐, 王淑莹, 高守有. 低曝气量与实时控制下的常温短程硝化研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(9): 30 – 33.
- Bai Lu, Wang Shuying, Gao Shouyou. Shortcut nitrification at ambient temperature with low aeration rate and real-time control[J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(9): 30 – 33 (in Chinese).
- [9] Yang Q, Peng Y Z, Liu X H, *et al.* Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperature using real-time control to optimize nitrifying communities[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(23): 8159 – 8164.
- [10] Yang Y Y, Chen Z G, Wang X J, *et al.* Partial nitrification performance and mechanism of zeolite biological aerated filter for ammonium wastewater treatment[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 241: 473 – 481.
- [11] 孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 等. 游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 1075 – 1081.
- Sun Hongwei, Lü Xintao, Wei Xuefen, *et al.* Synergetic inhibitory effect of free ammonia and aeration phase length control on the activity of nitrifying bacteria[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3): 1075 – 1081 (in Chinese).
- [12] 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).
- [13] Lackner S, Gilbert E M, Vlaeminck S E, *et al.* Full-scale partial nitritation/anammox experiences—An application survey[J]. *Water Res*, 2014, 55: 292 – 303.
- [14] Heijnen J J, Hellinga C, Mulder J W, *et al.* The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water[J]. *Water Sci Technol*, 1998, 37(9): 135 – 142.
- [15] Kazuichi I, Tatsuo S, Satoshi T. Novel nitritation process using heat-shocked nitrifying bacteria entrapped in gel carriers[J]. *Process Biochem*, 2008, 43: 265 – 270.
- [16] Chen Z G, Wang X J, Chen X Z, *et al.* Nitrogen removal via nitritation pathway for low-strength ammonium wastewater by adsorption, biological desorption and denitrification[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 267: 541 – 549.



作者简介:陈振国(1991 – ),男,广东惠来人,博士研究生,主要从事废水生物脱氮理论与技术的研究。

E-mail: zgchen14@qq.com

收稿日期:2018 – 11 – 20