

# C/N 值及碳源对 CANON 工艺污泥脱氮性能的影响

李思敏<sup>1,2</sup>, 张 洋<sup>2</sup>, 唐锋兵<sup>1,2,3</sup>, 徐宇峰<sup>1,2</sup>, 李艳平<sup>4</sup>

(1. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 3. 河北工程大学 水利水电学院, 河北 邯郸 056002; 4. 华北电力大学科技学院 建筑工程系, 河北 保定 071000)

**摘 要:** 为提高对高氨氮污水的脱氮效果,通过批次试验研究了  $\text{COD}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值(C/N 值)和碳源种类对 CANON 工艺中污泥厌氧氨氧化耦合脱氮性能的影响。试验结果表明,以乙酸钠为碳源,当 C/N 值为 1、2、3、4 和 5 时,厌氧氨氧化对  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除量占  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  总去除量的百分比分别为 69.7%、62.7%、55.4%、49.7% 和 34.7%,当 C/N 值为 1、2、3 时,CANON 工艺中污泥可实现良好的耦合脱氮,但 C/N 值较高时对污泥的脱氮效果产生了一定的抑制作用;控制 C/N 值为 5,分别以蔗糖、淀粉、葡萄糖和乙酸钠为碳源,考察了不同碳源种类下厌氧氨氧化对  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除量占  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  总去除量的比例,当以蔗糖为碳源时,厌氧氨氧化对  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除量占  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  总去除量的百分比为 66.9%,可见 CANON 工艺中污泥可以实现良好的耦合脱氮。

**关键词:** CANON 工艺; 污泥; C/N 值; 碳源; 脱氮

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)15-0095-06

## Effects of C/N Ratio and Carbon Sources on Sludge Denitrification Performance of CANON Process

LI Si-min<sup>1,2</sup>, ZHANG Yang<sup>2</sup>, TANG Feng-bing<sup>1,2,3</sup>, XU Yu-feng<sup>1,2</sup>, LI Yan-ping<sup>4</sup>

(1. Hebei Technology Innovation Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. School of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Hebei University of Engineering, Handan 056002, China; 4. Department of Architectural Engineering, North China Electric Power University Science & Technology College, Baoding 071000, China)

**Abstract:** In order to improve the denitrification performance of high ammonia nitrogen wastewater, the effects of carbon source and  $\text{COD}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$  ratio (C/N ratio) on the coupling denitrification performance of anaerobic ammonia oxidation in CANON process was studied through batch tests. The results showed that the percentages of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  removed by anaerobic ammonia oxidation were 69.7%, 62.7%, 55.4%, 49.7% and 34.7% of the total removal amount respectively, when the C/N ratio was 1, 2, 3, 4 and 5 with sodium acetate as the carbon source. Good nitrogen removal performance was obtained when C/N ratio was 1, 2 and 3. However, the high C/N ratio had inhibition on

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110002-003); 河北省重点研发计划项目(18273806D); 邯郸市科学技术研究与发展计划项目(1723209055)

通信作者: 唐锋兵 E-mail: tangfengbing@hebeu.edu.cn

denitrification. The C/N ratio was controlled to 5, sucrose, starch, glucose and sodium acetate were used as carbon sources respectively, and the proportion of the removal amount of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  by anaerobic ammonia oxidation under different types of carbon sources to the total removal amount of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  was investigated. When sucrose was applied as the carbon source, the percentage of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  removed was 66.9% of the total  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  removal amount, indicating that CANON process could achieve good coupling denitrification performance.

**Key words:** CANON process; sludge; C/N ratio; carbon source; denitrification

理想状态下,全程自养脱氮(CANON)工艺的电子供体仅为  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,理论上可达到89%的总氮去除率,产生约11%的硝态氮,且具有耗氧量低、无需外加有机碳源、污泥产量低等优点<sup>[1]</sup>,而在市政污水中氨氮和有机物同时存在,因此研究有机碳源对CANON工艺的影响具有重要意义<sup>[2]</sup>。有研究表明,当有机物浓度较低时,厌氧氨氧化菌(Anammox)和反硝化菌能够共存并互相促进,而高浓度有机物存在时会使系统中Anammox活性大大降低,其竞争优势逐渐被反硝化菌取代,且低浓度有机物可以提高氨氮转化率,有机物浓度过高时氨氮转化率则会受到抑制<sup>[3-6]</sup>。当污水中的碳源不足以进行完全反硝化时,将挥发性脂肪酸应用于反硝化脱氮有助于提高生物脱氮效率,可解决碳源不足的问题,因此对于CANON工艺也可以考虑投加挥发性脂肪酸等有机物来调控反硝化过程,提高反应器的总氮去除率<sup>[7]</sup>。据报道<sup>[8]</sup>,甲醇、乙醇、葡萄糖和挥发性脂肪酸等不同种类的碳源对微生物反硝化速率有一定影响,且碳源代谢途径越复杂,其消耗速率越低,污泥的反硝化速率也越低。

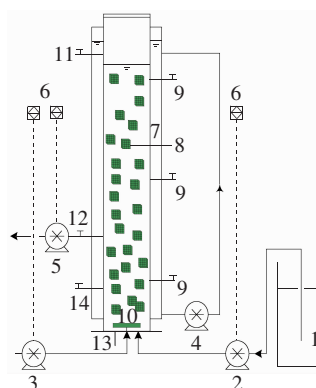
笔者通过批次试验,研究了  $\text{COD}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值(C/N值)及碳源种类对CANON工艺中污泥厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮性能的影响,基于对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  等指标的去除效果,分析了不同浓度和种类的碳源对厌氧氨氧化菌活性及系统脱氮性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

生物膜反应器如图1所示。反应器由有机玻璃柱制成,高为100 cm,内径为11 cm,有效容积为8.07 L。内部填充聚氨基酯海绵填料<sup>[9]</sup>,试验中将粒径与海绵孔径相近的石英砂混合并反复揉搓,使部分砂粒填充在填料内部,以增加挂膜初期填料的密度使其悬浮于水中。反应器外部设恒温水浴层,通

过水浴循环泵促使反应器内温度保持在  $(34 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。反应器外包裹避光保温层,以避免光照对Anammox的影响。



1.原水箱 2.进水泵 3.空气泵 4.循环泵 5.排水泵  
6.时控开关 7.水浴夹层 8.填料 9.取水口 10.曝气头  
11.溢流口 12.排水口 13.排泥口 14.预留排水口

图1 生物膜反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of biofilm reactor

### 1.2 进水水质及装置运行效果

试验原水采用人工配水,1 L原水中添加1 mL微量元素营养液,营养液具体成分:EDTA(5.00 g/L)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.43 g/L)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.24 g/L)、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.99 g/L)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.55 g/L)、 $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.22 g/L)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.19 g/L)、 $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.21 g/L)、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0.014 g/L)、 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g/L)。反应器进水水质:COD为200~300 mg/L,TN为320~340 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为280~320 mg/L, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为5~10 mg/L,TP为3~5 mg/L, $\text{Ca}^{2+}$ 为20 mg/L, $\text{Mg}^{2+}$ 为20 mg/L,碱度(以  $\text{CaCO}_3$  计)为1 200~1 600 mg/L。

反应器运行稳定后,当控制进水pH值在8.2左右、HRT为4 h时,反应器的脱氮性能和有机物去除性能良好,此时反应器出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和TN的平均浓度分别约为20、20和40 mg/L,TN去除

率为 80% ~ 90%, 出水 COD 平均浓度为 45 mg/L, COD 平均去除率为 74%。

### 1.3 批次试验方法

批次试验中,从反应器的不同部位取 15 块海绵填料,将每块填料切割成相同体积的 4 块并混匀,再将其均匀放入 6 个容积为 250 mL 的血清瓶中,用蒸馏水清洗填料 3 遍以去除残留基质,加入自配水并调节 pH 值为 8.0。试验中,水中氮含量由  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNO}_2$  提供。

#### 1.3.1 C/N 值影响试验

本试验通过添加乙酸钠调节碳源浓度,以考察 C/N 值对 CANON 工艺中污泥厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮性能的影响。血清瓶中初始  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度均为 70 mg/L,加入 250 mL 蒸馏水,调节 C/N 值分别为 0、1、2、3、4、5。

将血清瓶置于磁力搅拌器上,调节搅拌器转速为 500 r/min,放入  $(34 \pm 1)^\circ\text{C}$  的恒温培养箱中,每隔 1 h 取样测定主要组分浓度,以氨氮或  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度低于 10 mg/L 的取样时刻作为计时终点。污泥生物活性的计算见式(1)<sup>[10]</sup>,其中浓度单位为 mg/L,时间单位为 min,挥发性物质质量的单位为 g。

$$\text{污泥活性} = [24 \times 60 \times (\text{起始浓度} - \text{终止时间浓度}) \times 0.25] / (1000 \times \text{终止时间} \times \text{挥发性物质质量}) \quad (1)$$

污泥浓度的确定:剥离填料表面附着的较为松散的生物膜,将残留有生物膜的填料放于烧杯中,盛适量水后采用超声设备处理,待填料表面的生物膜完全脱落后,将超声后的泥水混合液和初期的松散污泥混合并用滤纸过滤,放于  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 2 h 得到填料的干质量,经  $600^\circ\text{C}$  马福炉灼烧 60 min 后核算挥发性物质的质量。

#### 1.3.2 碳源种类影响试验

分别以乙酸钠、蔗糖、葡萄糖和淀粉为碳源,初始  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度为 70 mg/L,控制 C/N 值为 5,具体试验步骤与污泥活性的计算方法同 1.3.1 节。

### 1.4 分析项目及方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$  采用纳氏试剂光度法测定,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  采用  $\text{N} - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$  分光光度法测定,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  采用紫外分光光度法测定, TN 采用过硫酸钾氧化 - 紫外分光光度法测定, DO、温度、pH 值采用 WTW/Multi3420 测定仪测定,碱度采用电位滴定法测定, COD 采用重铬酸钾法测定。考虑到亚硝态

氮对 COD 测定结果的影响, COD 真实值根据其测量值按式(2)进行校正<sup>[11]</sup>。

$$\text{COD} = \text{COD}_{\text{测量值}} - \frac{8}{7} \times \text{NO}_2^- - \text{N}_{\text{浓度}} \quad (2)$$

厌氧氨氧化氨氮去除量 = 氨氮去除总量 - 好氧氨氮去除量, 厌氧氨氧化亚硝态氮去除量 = 厌氧氨氧化氨氮去除量  $\times 1.32$ , 反硝化亚硝态氮去除量 = 亚硝态氮总去除量 - 厌氧氨氧化亚硝态氮去除量, 好氧氨氮去除量的计算见文献[12]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 C/N 值对污泥脱氮性能的影响

图 2 为不同 C/N 值条件下 CANON 工艺污泥中氮素的变化。

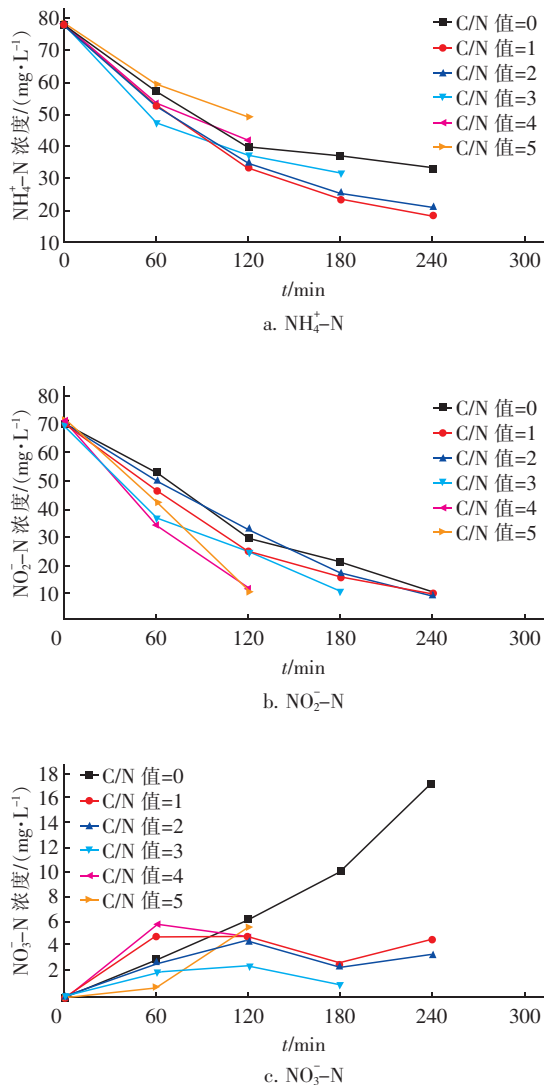


图 2 不同 C/N 值条件下 CANON 工艺污泥中氮素的变化  
Fig. 2 Change of nitrogen in CANON process sludge under different C/N ratios

从图2可以看出,当C/N值为零时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐步下降, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度逐步上升,CANON工艺中污泥主要进行厌氧氨氧化反应,取样结束时刻 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为16.6 mg/L。投加乙酸钠使C/N值 $>0$ 后,污泥可以同时进行厌氧氨氧化和反硝化, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐渐下降, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度均小于6 mg/L。当C/N值为0、1、2、3、4、5时,相应的氨氮去除速率分别为0.047、0.063、0.060、0.065、0.079和0.063  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ ,亚硝态氮去除速率分别为0.063、0.064、0.065、0.085、0.131和0.127  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ 。可见,随着C/N值的增加,污泥中氨氮去除速率整体上略有上升,而亚硝态氮去除速率呈增大趋势,污泥的厌氧氨氧化活性呈减小趋势, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 反硝化活性逐步加

强。分析认为,反硝化菌利用碳源将 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 或 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原为氮气,随着C/N值的增加,反硝化菌对CANON工艺污泥中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的夺取能力逐渐增强,系统内可供厌氧氨氧化菌利用的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐渐降低,厌氧氨氧化菌的活性逐步下降。

表1为不同C/N值条件下CANON工艺中污泥的脱氮特性。可以看出,随着C/N值的增加,厌氧氨氧化对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除量占 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 总去除量的百分比逐渐下降,当C/N值为1、2、3时,厌氧氨氧化对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除量占 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 总去除量的百分比均大于50%,厌氧氨氧化菌比反硝化菌具有更强的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 竞争能力,能实现良好的耦合脱氮作用。随C/N值的进一步增加,厌氧氨氧化菌在竞争 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 过程中逐渐处于劣势,不利于脱氮。

表1 不同C/N值条件下CANON工艺中污泥的脱氮特性

Tab.1 Denitrification of CANON process sludge under different C/N ratios

C/N 值	终止时间/ min	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量 百分比/%
		总去除量	好氧 去除量	厌氧氨氧化 去除量	总去除量	厌氧氨氧化 去除量	反硝化 去除量	
1	240	59.0	27.4	31.6	59.8	41.7	18.1	69.7
2	240	56.0	27.4	28.6	60.2	37.8	22.4	62.7
3	180	45.3	20.6	24.7	58.8	32.6	26.2	55.4
4	120	36.5	13.7	22.8	60.6	30.1	30.5	49.7
5	120	29.2	13.7	15.5	59.0	20.5	38.5	34.7

## 2.2 碳源种类对污泥脱氮性能的影响

图3为不同碳源条件下CANON工艺污泥中氮素的变化。可知,以乙酸钠、蔗糖、葡萄糖和淀粉为外加碳源时,污泥中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度均逐渐下降,而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度基本呈上升趋势。经计算,4种碳源相应的氨氮去除速率分别为0.063、0.062、0.047、0.044  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ ,亚硝态氮去除速率分别为0.127、0.065、0.052和0.051  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ 。可见,当以乙酸钠为碳源时,CANON工艺中污泥的反硝化活性最强,而厌氧氨氧化活性最弱。

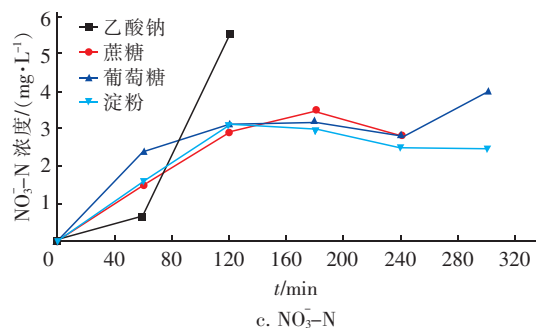
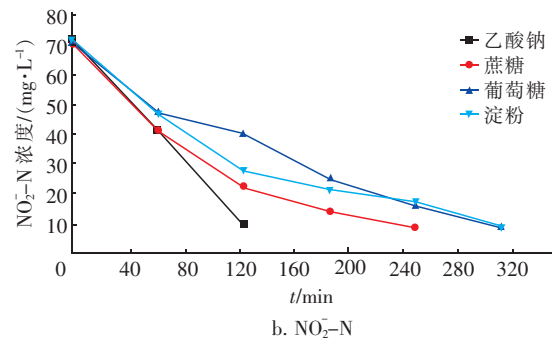
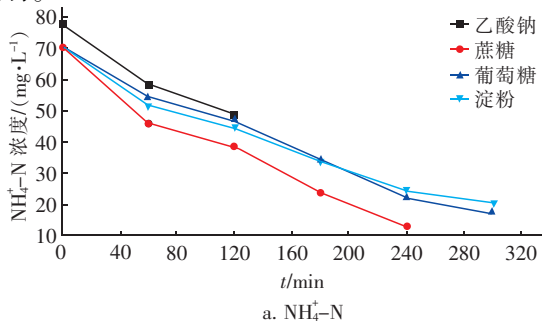


图3 不同碳源条件下CANON工艺污泥中氮素的变化  
Fig.3 Change of nitrogen in CANON process sludge under different carbon sources



表 2 为不同碳源种类条件下 CANON 工艺中污泥的脱氮效果。可见,以乙酸钠、蔗糖、葡萄糖和淀粉为碳源时,厌氧氨氧化对  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除量占  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  总去除量的比例分别为 34.7%、66.9%、

42.9% 和 36.5%,说明以蔗糖为碳源且 C/N 值为 5 时,厌氧氨氧化对  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除量占  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  总去除量的百分比最高,厌氧氨氧化菌对  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的竞争能力比反硝化菌更强,耦合脱氮效果更好。

表 2 不同碳源种类条件下 CANON 工艺中污泥的脱氮效果

Tab.2 Nitrogen removal of CANON process sludge under different carbon sources

项目	终止时间/ min	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除量/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )			$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )			$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除量 百分比/%
		总去除量	好氧 去除量	厌氧氨氧化 去除量	总去除量	厌氧氨氧化 去除量	反硝化 去除量	
乙酸钠	120	29.2	13.7	15.5	59.0	20.5	38.5	34.7
蔗糖	240	57.9	27.4	30.5	60.2	40.3	19.9	66.9
葡萄糖	300	54.0	34.3	19.7	60.6	26.0	34.6	42.9
淀粉	300	50.8	34.3	16.5	59.7	21.8	37.9	36.5

3 结论

① 乙酸钠为外加碳源时,CANON 工艺中污泥厌氧氨氧化菌的活性随着 C/N 值的增加呈逐渐减小的趋势,当 C/N 值为 0、1、2、3、4 和 5 时,污泥中氨氮去除速率分别为 0.047、0.063、0.060、0.065、0.079 和 0.063  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ ,亚硝态氮去除速率分别为 0.063、0.064、0.065、0.085、0.131 和 0.127  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ 。

② 批次试验中,分别以乙酸钠、蔗糖、葡萄糖和淀粉为外加碳源,当 C/N 值为 5 时,4 种碳源相应的厌氧氨氧化耦合反硝化  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除速率分别为 0.063、0.062、0.047 和 0.044  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除速率分别为 0.127、0.065、0.052 和 0.051  $\text{kgN}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ ,由此可知,当以蔗糖为外加碳源时,在 CANON 工艺中污泥可以实现良好的耦合脱氮性能。

参考文献:

[ 1 ] Pollice A, Tandoi V, Lestingi C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate [ J ]. Water Res, 2002, 36 ( 10 ): 2541 - 2546.

[ 2 ] 李冬,何永平,张肖静,等. 有机碳源对 SNAD 工艺脱氮性能及微生物种群结构的影响 [ J ]. 哈尔滨工业大学学报,2016,48(2):68 - 75.

Li Dong, He Yongping, Zhang Xiaojing, *et al.* Effect of organic carbon on nitrogen removal and the microbial communities in SNAD process [ J ]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48 ( 2 ): 68 - 75 ( in Chinese ).

[ 3 ] Du R, Peng Y Z, Cao S B, *et al.* Advanced nitrogen removal with simultaneous Anammox and denitrification in sequencing batch reactor [ J ]. Bioresour Technol, 2014, 162:316 - 322.

[ 4 ] 胡勇有,梁辉强,朱静平,等. 有机碳源环境下的厌氧氨氧化批式实验 [ J ]. 华南理工大学学报:自然科学版,2007,35(6):116 - 119.

Hu Yongyou, Liang Huiqiang, Zhu Jingping, *et al.* Batch experiments of anaerobic ammonium oxidation process with organic carbon [ J ]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 35(6):116 - 119 ( in Chinese ).

[ 5 ] 卢俊平,杜兵,刘廷玺,等. 应用 SBR 实现有机废水厌氧氨氧化生物脱氮的研究 [ J ]. 中国给水排水,2012,28(7):105 - 108.

Lu Junping, Du Bing, Liu Tingxi, *et al.* Biological nitrogen removal via anaerobic ammonium oxidation from organic wastewater in SBR [ J ]. China Water & Wastewater, 2012, 28(7):105 - 108 ( in Chinese ).

[ 6 ] Mosquera-Corral A, González F, Campos J L, *et al.* Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds [ J ]. Process Biochemistry, 2005, 40(9):3109 - 3118.

[ 7 ] Yang X P, Wang S M, Zhou L X. Effect of carbon source, C/N ratio, nitrate and dissolved oxygen concentration on nitrite and ammonium production from denitrification process by *Pseudomonas stutzeri* D6 [ J ]. Bioresour Technol, 2012, 104:65 - 72.

[ 8 ] Elefsiniotis P, Li D. The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids [ J ]. Biochem Eng J, 2006, 28(2):148 - 155.

[ 9 ] 谭冲,邱珊,马放,等. 聚氨酯生物膜反应器的厌氧氨

(下转第 105 页)