

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.08.004

一段式PN/A中NOB细菌的常见抑制策略研究进展

刘心怡, 李汶倩, 蔡芹, 杨平

(四川大学建筑与环境学院, 四川成都610065)

摘要: 厌氧氨氧化是最具前景的低能耗、高效污水生物脱氮技术,一段式部分亚硝化/厌氧氨氧化(one-stage partial nitrification/Anammox, 一段式PN/A)系统是厌氧氨氧化常用的工艺。在一段式PN/A系统中,部分亚硝化是为厌氧氨氧化提供亚硝酸盐底物的关键步骤,亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)的存在可能消耗大量亚硝酸盐,导致PN/A系统运行不稳定。目前,众多研究者对NOB的抑制手段进行了探索。介绍了污水处理厂中两种常见的NOB,重点讨论了几种常见NOB抑制策略。总结了游离氨(free ammonia, FA)和游离亚硝酸(free nitrous acid, FNA)对NOB及其他功能菌的抑制阈值,并讨论了FA和FNA的交替处理及其在侧流处理中的应用;其中,曝气策略包括调节溶解氧、间歇曝气与实时控制,具体参数的设置对NOB抑制具有较大影响;针对一段式PN/A系统中常用的生物膜法和颗粒污泥法,通过污泥龄控制可以有效洗脱絮状污泥中富集的NOB;最后对未来NOB抑制策略提出了建议。

关键词: 厌氧氨氧化; 一段式PN/A; 亚硝酸盐积累; NOB抑制

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)08-0023-10

Research Advancement in Common NOB Suppression Strategies in One-stage PN/A System

LIU Xin-yi, LI Wen-qian, CAI Qin, YANG Ping

(College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Anammox is the most potential, low-energy consuming and efficient biological denitrification technology for wastewater. One-stage partial nitrification/Anammox (one-stage PN/A) system is commonly used in Anammox and partial nitrification is the key step to provide substrate nitrite for Anammox. The presence of nitrite oxidizing bacteria (NOB) may consume a large amount of nitrite, leading to the unstable operation of PN/A system. Therefore, the methods for NOB suppression have become a hot research topic. Two common NOB in wastewater treatment plants were introduced, and several common NOB suppression strategies were discussed in detail. The inhibition thresholds of free ammonia (FA) and free nitrous acid (FNA) on NOB and other functional bacteria were summarized, and the alternative treatment of FA and FNA and their application in sidestream treatment were discussed. The aeration strategies include adjusting dissolved oxygen, intermittent aeration as well as real-time control, and the setting of specific parameters has a great impact on NOB suppression. Sludge retention time (SRT) control of biofilm and granular sludge that are commonly used in one-stage PN/A system can

基金项目: 四川大学-遂宁校市合作专项资金资助项目(2020CDSN-21)

通信作者: 杨平 E-mail: yping63@163.com

effectively wash out NOB enriched in floc sludge. Finally, some suggestions for future NOB suppression strategies were proposed.

Key words: Anammox; one-stage PN/A; nitrite accumulation; NOB suppression

Anammox是以厌氧氨氧化菌(AnAOB)为主导,以 NO_2^- -N为电子受体,将 NH_4^+ -N氧化为 N_2 的新型生物脱氮途径。与传统污水硝化-反硝化脱氮技术相比,Anammox不需要经过 NO_2^- -N氧化和反硝化过程,在理论上能节约62.5%的氧气,不需要额外投加碳源,脱氮效果好,污泥产量低,被认为是当今最具有前景的生物脱氮技术。

基于Anammox技术,两段式和一段式PN/A系统开始被应用于现代污水处理。两段式PN/A系统是将PN与Anammox两个过程分别置于两个反应器中进行,以前者为后者提供理想进水。一段式PN/A系统可以在同一反应器中实现PN和Anammox,占地面积小,投资成本低。因此,讨论研究一段式PN/A系统的调控对于Anammox工程化应用具有重要意义。

一段式PN/A系统是典型的多微生物种群、多基质系统, NH_4^+ -N和 NO_2^- -N是AnAOB的底物。 NH_4^+ -N是污(废)水中主要的无机氮污染物,主要由进水水质决定。 NO_2^- -N则是通过PN过程获得,稳定的 NO_2^- -N供给是Anammox脱氮的关键。在诸多报道中,亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)对AnAOB反应底物 NO_2^- -N的竞争,是导致一段式PN/A系统崩溃的重要原因。为实现稳定的 NO_2^- -N积累,对NOB的抑制与淘汰已成为PN/A系统稳定运行面临的主要挑战之一。

影响PN/A系统中NOB生长的因素包括NOB生理学特性、进水特性、抑制物、曝气策略、污泥停留时间(SRT)等。简要介绍了污水厂中主要存在的两类NOB,并对投加抑制物FA和FNA、调节曝气、控制SRT等常见策略实现NOB抑制的可能机理、目前开展的研究以及存在的问题展开讨论,对一些其他的抑制策略也进行了简要介绍,最后对一段式PN/A系统的NOB抑制策略进行了总结并对其未来发展提出建议。

1 污水处理厂中的主要NOB

目前已知的NOB属于4个细菌门的7个属^[1],其中*Nitrobacter*和*Nitrospira*被认为是污水处理厂中

主要存在的NOB。起初*Nitrobacter*被认为是污水处理厂中氧化 NO_2^- -N的NOB,而现在的研究则认为*Nitrospira*是污水处理厂中比*Nitrobacter*更加多样和丰富的NOB。

根据动力学不同,*Nitrobacter*属于r型NOB,用于描述r型NOB生长的莫诺方程具有较高的最大比生长率(μ_{\max})和较高的底物半饱和值(K_s),因此,*Nitrobacter*生长速率快,适应高基质浓度;*Nitrospira*属于K型NOB,与r型NOB相比,它的 μ_{\max} 和 K_s 更小,因而这类NOB的增殖更为缓慢,但在限制基质的环境下更具竞争性^[2]。NOB细菌的这种生理学特性与细胞的亚硝酸氧化酶(NXR)有密切关系,它可将 NO_2^- -N氧化为 NO_3^- -N,每次反应释放2个电子。其中,NXR的亚基NxrA和基质的绑定有关。*Nitrospira*中NxrA位于细胞的周质, NO_2^- -N不需要经过细胞质膜运输,其氧化过程会从水分子中产生两个质子,与 H^+ 共同产生质子动力势,有利于细胞的能量积累。所以,这种NOB具有更强的基质亲和力,在低浓度 NO_2^- -N环境中更有竞争性,较高浓度的 NO_2^- -N常对这类NOB的生长产生抑制作用。在*Nitrobacter*中NxrA位于细胞质,而*Nitrobacter*产生的质子不能构成质子动力势, NO_2^- -N氧化的能量生成少;并且 NO_2^- -N与 NO_3^- -N必须经过细胞质膜运输。因而 NO_2^- -N浓度较高的环境更有利于*Nitrobacter*的生长。

除 NO_2^- -N浓度外,其他因素也会影响NOB细菌内部的竞争。在市政污水处理厂中,*Nitrospira*能较好地适应较低的DO浓度和较短的SRT,因而占据优势;而*Nitrobacter*则在冬季温度较低、DO浓度较高时大量增殖。明确不同NOB的生理特性,更有利于在污水处理时分析NOB优势属的变化趋势,结合操作条件提出针对性的抑制措施。

2 游离氨和游离亚硝酸对NOB的抑制

游离氨(FA)是 NH_4^+ -N的非质子化形态,游离亚硝酸(FNA)是 NO_2^- -N质子化形成的一元弱酸。目前,FA和FNA对NOB的抑制机理仍不明确。有学者对FA和FNA可能的抑制和杀菌机理进行了归

纳,认为FA和FNA可能与改变胞内pH、减少特定酶活动、抑制ATP生成、阻碍细胞新陈代谢活动或生成一些有毒的氮中间体有关^[3-4]。

2.1 抑制浓度

与AOB相比,NOB对FA和FNA更加敏感。因此可以利用FA和FNA对AOB和NOB抑制浓度的差异,选择性抑制NOB。

通常认为,FA在0.1~1.0 mg/L范围内能抑制*Nitrobacter*生长,达到10~150 mg/L时才会影响到*Nitrosomonas*-AOB。在不同的研究中,用来抑制NOB的FA浓度有所差异。以悬浮污泥系统为例,在一个SBR中,当FA>5 mg/L时,NOB开始受到抑制,继续提高进水NH₄⁺-N浓度,当FA浓度达到10~

30 mg/L时并未观察到AOB被抑制,而系统中的*Nitrospira*被洗脱^[5]。Zhang等^[6]认为FA对NOB的抑制阈值可能为18.08~18.83 mg/L,但要完全抑制NOB需达到36.06~50.66 mg/L。

同样,相对于NOB,AOB对FNA的耐受性更高。Vadivelu等^[7]发现,*Nitrobacter*在FNA为0.011 mg/L时合成代谢开始受到抑制,当FNA继续增至0.023 mg/L时将完全停止生长。在另一份研究中,对于AOB而言,FNA的开始和完全抑制浓度分别为0.10 mg/L和0.40 mg/L^[8],显著高于上述NOB对应的抑制浓度。

FA和FNA对AOB、NOB和AnAOB的抑制阈值及抑制效果^[5-10]见表1。

表1 FA和FNA对AOB、NOB和AnAOB的抑制阈值及抑制效果

Tab.1 Inhibition thresholds and inhibition effect of FA and FNA on AOB, NOB and AnAOB

| 反应器 | 初始污泥浓度 | 抑制物 | 抑制阈值/(mg·L ⁻¹) | 抑制效果 |
|--------------|---------------------|-----------|--|--|
| SBR(50 L) | 4 600 mgMLSS/L | FA | AOB>10~30; NOB: 5 | 经过一段时间的恢复,SBR可以承受更高浓度的FA(40~52 mg/L),系统中的 <i>Nitrospira</i> 被洗脱, <i>Nitrosomonas</i> 成为优势属,相对丰度为83%,反应器亚硝酸盐积累率(NAR)为83.54% |
| 微型发酵罐(3.5 L) | 2 867 mgMLSS/L | FA | NOB :18.08~18.83 | FA对NOB的抑制不是瞬时的,而是在1.5 h后逐渐发生的,在FA抑制3 h后NOB活性减少为初始的4.61% |
| SBR(8 L) | | FNA | NOB: 0.011 | <i>Nitrobacter</i> 合成代谢在FNA为0.011 mg/L和0.023 mg/L时,开始受到和完全被抑制,研究中所用最高FNA(0.05 mg/L)并没有对 <i>Nitrobacter</i> 的分解代谢表现出抑制作用 |
| SBR(11 L) | | FNA | AOB: 0.1 | 16 mg/L的FA对 <i>Nitrosomonas</i> 分解代谢和合成代谢没有表现出抑制作用,但 <i>Nitrosomonas</i> 在FNA为0.1 mg/L时开始被抑制,在FNA达到0.4 mg/L时生物合成完全停止 |
| SBR(1.5 L) | 5 000 mgVSS/L | FNA | NOB :0.08 | FNA(0.08~0.37 mg/L)成功抑制了NOB,而采用FA(最高约为15 mg/L)抑制失败 |
| SBR(5 L和3 L) | 1 200,2 000 mgVSS/L | FA FNA | AnAOB:20~25; AnAOB:0.5×10 ⁻³ | 与短期相比,长期运行的Anammox系统更容易受到FA和FNA的影响,为维持Anammox系统的稳定运行,应避免高于20~25 mg/L的FA和0.5 μg/L的FNA |

从表1可以发现,与FA相比,NOB通常对FNA更加敏感。Belmonte等^[9]通过FA(15 mg/L)来抑制NOB的尝试没有取得成功,而0.08~0.37 mg/L的FNA可以实现NO₂⁻-N的积累。但也有观点提出,使用FA作为NOB的抑制剂,在主流处理系统中更加容易实现。根据FA和FNA的计算公式可知,在一定温度下,FA与进水NH₄⁺-N浓度直接相关,当进水NH₄⁺-N浓度较高时,即使在中性pH下也容易形成对NOB有抑制效果的FA浓度。而要在反应器中形成相应水平的FNA,需要高浓度的NO₂⁻-N和相对较低的pH,这对进水水质和反应器类型都有一定要

求。以反应器类型而言,在SBR反应器周期中存在短时间NO₂⁻-N的积累和pH波动,因此FNA可以达到较高浓度,但在连续流反应器或全混式反应器中却不易实现。

此外,在抑制NOB的同时,过高浓度的FA和FNA可能对一段式PN/A系统中其他脱氮功能菌产生不利影响。Klagshamn的一个污水厂在实际运行时发现,AOB和AnAOB的活动在FA>10 mg/L后都会受到干扰,因而需要建立对FA浓度的在线控制以保证整体稳定性。与短期相比,长期运行的Anammox系统更易受FA和FNA的影响,为维持稳

定运行,应避免高于20~25 mg/L的FA和0.5 $\mu\text{g/L}$ 的FNA。考虑到一段式PN/A系统的反应器类型、污泥生长模式以及其他运行条件的不同,利用FA和FNA对不同细菌的抑制阈值存在差异,确定一个抑制NOB且不影响其他功能菌的浓度范围,需要根据实际运行情况决定。

2.2 交替处理与侧流应用

在长期运行下,NOB容易对FA或FNA处理产生适应性,这种适应性的出现通常对应NOB种群结构的改变。为应对因产生适应性而导致的NOB抑制失败,有研究者提出可以交替使用抑制物。Duan等^[11]发现,虽然系统中*Nitrospira*和*Nitrobacter*分别能适应FNA和FA,但交替使用这两种抑制物时NOB难以恢复活性,从而为解决污水处理中NOB抑

制失败提供了一种新思路。

在垃圾填埋渗滤液、污泥消化液、畜禽养殖等废水的处理中,由于进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度很高,实际废水产生的高浓度FA和FNA能有效抑制NOB。而在主流市政污水处理时,进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度一般偏低(50 mg/L左右),因此FA和FNA可能难以达到对NOB的抑制浓度。此时可以采用回流污泥FA/FNA处理:利用沉淀池排出污泥因厌氧消化产生的FA或FNA,将部分污泥浓缩后在侧流中进行FA/FNA处理并回流,可成功实现主流PN/A系统的NOB抑制^[11]。

值得注意的是,除FA和FNA浓度外,侧流污泥处理还需要考虑处理污泥比例、处理时间等影响因素^[12-13](见表2)。

表2 生活污水主流进水下回流污泥侧流处理的FA/FNA浓度、比例、时间和效果

Tab.2 Concentration of FA/FNA, proportion, time and efficiency of return-sludge side-stream treatment under mainstream inflow of domestic wastewater

| 主流系统 反应器 | FA/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | FNA/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 处理污泥 比例/% | 处理 时间/h | 处理效果 |
|-----------------|--|---|----------------|------------|---|
| SBR(8 L) | 210 | 3.07 | 22 | 24 | <i>Nitrospira</i> 和 <i>Nitrobacter</i> 分别能适应FNA和FA,但交替抑制时NOB难以恢复活性,NAR达到90%以上 |
| SBR(8 L) | | 1.35 4.23 | 22 31 38 | 24 | NAR和处理污泥比例成正比,但过高的比例会显著影响AOB活性。利用AOB和NOB对FNA的适应性差异,在FNA为4.23 mg/L、处理污泥比例为31%时,NAR达到90% |
| IFAS (150 L) | | 1.35 | 33 | 24 | NOB受到抑制,Anammox系统出水性能得到提升: $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 从17.6 mg/L减少至6.1 mg/L,TN去除率从29.1%增加至63.1% |

相对于实际污水产生的FA/FNA抑制,回流污泥FA/FNA侧流处理的优势为:①在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷较低的城市污水厂主流进水情况下,高浓度的FA和FNA可以由侧流通过沉淀池污泥厌氧消化后的高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 或高 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 消化液提供,闭环系统实现了污水处理过程的经济性。②一段式PN/A系统中,AnAOB主要生长在生物膜或颗粒污泥中,容易与富集NOB的絮状污泥进行分离,不会进入侧流;且返回主流系统后,污泥中的FA/FNA可被显著稀释3~4个数量级,因此不易对Anammox过程产生不利影响。

3 曝气策略对NOB的抑制

曝气策略通常包括DO浓度的调节、间歇曝气以及曝气实时控制。DO浓度的调节是根据AOB和NOB氧半饱和常数(K_0)的差异,利用AOB对 O_2 的更强亲和力使其对NOB的竞争优势更大。而在间歇

曝气时,NOB活动会在缺氧后存在一个滞后期,可能机理是:①NOB底物缺乏($\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 O_2);②NOB恢复和适应的代谢机制失活。前两种NOB抑制的曝气策略一般是在固定的设定值下操作,如果能在线监控实际反应进程,灵活调控DO,精准在氨氧化完全时停止曝气,就能避免NOB继续氧化亚硝酸盐,因而基于不同参数的曝气实时控制也是常见的曝气策略之一。

3.1 DO浓度

前面讨论FA和FNA对NOB的抑制时提到,在中低浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进水(如市政污水)时,FA或FNA的浓度较低,对NOB的抑制作用减弱,此时DO的合理控制是影响PN/A系统稳定性的关键因素。表3列举了一些中低浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进水情况下,不同一段式PN/A系统的DO浓度和对应脱氮效果^[14-18]。可以看出,将系统DO控制在0.02~0.5 mg/L有利于AOB

对 NOB 取得竞争优势,具有良好的总氮去除速率和总氮去除率。一个以低 DO (0.02~0.15 mg/L) 运行的气升式内循环反应器 (AICB) 稳定后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化速率为 0.20~0.40 kgN/($\text{m}^3\cdot\text{d}$), 而 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化速

率只有 0.05~0.15 kgN/($\text{m}^3\cdot\text{d}$), 说明 AOB 很活跃, NOB 被严重抑制, 微生物种群分析显示 AnAOB 在生物膜和絮状污泥中得到极大富集, 系统总氮去除率达到 0.5 kgN/($\text{m}^3\cdot\text{d}$)^[14]。

表 3 中低浓度进水氨氮时一段式 PN/A 系统 DO 浓度及脱氮效果

Tab.3 DO concentration and nitrogen removal effect of one-stage PN/A system with low and medium $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration influent

| 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 反应器 | 接种污泥 | DO/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | NRR/($\text{kgN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) | NRE/% |
|--|-------------|---------------------|--------------------------------------|--|----------|
| 50 | AICB (2 L) | PN/A 反应器污泥 | 0.02~0.15 | 0.5 | 70 |
| 200 | SBR (5 L) | 亚硝化污泥+ Anammox 颗粒污泥 | 0.2~0.4 | 0.24 | 75.84 |
| 45.2~56.5 | IFAS 实验室规模 | 亚硝化污泥+ Anammox 生物膜 | 0.5 | 0.101 | 80~89 |
| 100.4±1.5 | SBRR 实验室规模 | 活性污泥 | 0.3 | 0.194 | 77.5±2.3 |
| 100~300 | CSTR (10 L) | 活性污泥+UASB 颗粒污泥 | 0.03~0.20 | | 76.20 |

注: AICB 为气升式内循环生物膜反应器, CSTR 为全混流反应器; NRR 为总氮去除速率, NRE 为总氮去除率。

然而需要注意的是, 虽然 *Nitrospira* 能更好地适应低基质环境, 长期的低浓度 DO 运行可能会改变硝化细菌种群的结构, 选择出更适应低氧环境的 *Nitrospira*, 但低 DO 并不适于所有情况。Fan 等^[19]研究发现降低悬浮污泥的 DO 浓度后, AOB 和 NOB 的 K_0 分别从 0.54 mg/L 和 0.77 mg/L 减小至 0.14 mg/L 和 0.08 mg/L, 说明低氧环境可选择出氧利用能力更强的硝化菌群, 但由于 $K_{0,\text{AOB}} < K_{0,\text{NOB}}$, NOB 在氧气竞争中反而更占优势。有人提出, 在富集 *Nitrospira* 的污水处理系统中, 应采用较高浓度的 DO (>1.5 mg/L) 以实现 NOB 的淘汰。因此, 在控制 DO 浓度时, 不应该一味选择低 DO 模式, 而应根据优势微生物特性, 以实际 K_0 为准, 确保 AOB 能取得对 NOB 的氧气竞争优势来灵活实施抑制策略。

上述讨论的主要是中低浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的进水情况, 然而在进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷较高的情况下, 往往需要提高 DO 浓度来满足 AOB 对氧气的需求。如果氧气供应不足, 则 AOB 无法充分氧化进水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 使出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度超标。研究表明, 将 DO 浓度从 0.18 mg/L 提高到 0.35 mg/L, 可使絮状污泥中的 AOB 活性由 (0.272±0.012) mgN/(mgVSS·d) 增加至 (0.412±0.012) mgN/(mgVSS·d); 但同时研究者指出, 当 DO>0.28 mg/L 时, AnAOB 活性就会受到抑制^[20]。针对 AOB 和 AnAOB 活性受 DO 影响而难以同时提高的问题, 可采用改变微生物的生长方式来解决。与絮状污泥不同, 生物膜或颗粒污泥由于受到传质影响, 脱氮相关细菌通常呈现出相似的分布

规律: 从液相接触面向内依次为 AOB、NOB 和 AnAOB 的活跃区^[14]; 扩散进入生物膜和颗粒污泥的 DO 首先被 AOB 消耗, 为抑制 NOB 提供了限氧环境, 并且避免了 DO 对内部 AnAOB 的毒害作用。此时, 相对较高的 DO 浓度不会抑制内部 Anammox 正常进行, 还可以促进 AOB 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的利用, 提高 PN/A 系统整体的除氮性能。

3.2 间歇曝气

与连续曝气相比, 间歇曝气通常更容易抑制 NOB。当 SBR 反应器为连续曝气时, 即使将 DO 降至 0.17 mg/L 仍不能抑制絮状污泥的 NOB 活性; 而采用间歇曝气后, NOB 活性从 14.60 mgN/(gVSS·h) 降低至 2.82 mgN/(gVSS·h), 成功恢复 PN/A 系统的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累功能^[21]。

在停曝比 (R) 的选择上, 研究者的观点并不统一: 部分研究者认为采用较高的 R 值 (2~3^[21~23]) 可抑制 NOB 的活性, 这意味着缺氧时间相对曝气时间较长。一项研究发现, NOB 的抑制效果与缺氧时间有关, NOB 的活性在缺氧干扰后受到严重抑制, 生长速率降低, 并与干扰持续时间成正比^[24]。因此, 较高的 R 值有利于对 NOB 的抑制。但是较高的 R 值也与之之前低浓度 DO 一样, 存在可能导致 AOB 氧气供应不足的问题。例如, Al-Hazmi 等^[23]研究结果显示, 当 R>3 时 AOB 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 利用率从 R=2 时的 13.0~18.1 mgN/(gVSS·h) 降低至 8.9~9.0 mgN/(gVSS·h)。因此, 减少不必要的缺氧时间可以提升 Anammox 系统整体性能。Xu 等^[16]将 IFAS 反应器的

缺氧时间减少 20 min 后, R 值从 1 降低到 0.5 后, 氮负荷率 (NLR) 从 $0.085 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增加至 $0.120 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, NRE 增加了 40%, 同时通过较低浓度的 DO 保证 NOB 的活性持续受到抑制。一些其他研究者在 Anammox 系统进行间歇曝气时也都采用了较低的 R 值 (如 1/2、1/3)^[25-26]。因此, 在选择 R 值时应根据实际进行调整, 由于 NOB 在缺氧阶段后的代谢滞后, 较高的 R 值有利于 NOB 的抑制; 在 AOB 氧气供应受限、 NH_4^+-N 氧化不充分的情况下, 也应该适当降低 R 值以保证 AOB 的正常活动, 同时还需要注意长期的低 R 值下可能存在过度曝气而使 NOB 活性恢复的风险。

此外, 停曝率 (F) 也会影响 NOB 的抑制效果。一般认为, 较高的 F 值有利于 NOB 抑制。在较高停曝率下, 系统中生成的 NO_2^--N 能快速被去除, 还可以筛选出对 NH_4^+-N 利用率较大的 AOB, 因此污泥

系统中 NOB 数量相对较少。Han 等^[27]对比间歇曝气下两个反应器 (F 分别为 4 h^{-1} 和 1.3 h^{-1}) 后发现, 在前者的高停曝率下, NOB 的最大活性 [$236.3 \text{ mgN}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$] 相对于后者 [$318.6 \text{ mgN}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$] 更低, 相对 NO_3^--N 产量减少了 13%。

表 4 归纳了部分关于 Anammox 系统中间歇曝气模式和脱氮效果的研究^[16,21-26]。可以看出, 对于间歇曝气的调控, 存在多个控制因素。在曝气前加入缺氧阶段有利于 NOB 抑制, 抑制效果与缺氧和曝气时间的相对长度有关, 在 R 值的选择上需要根据实际灵活调整; 较高的 F 值有利于快速洗脱 NOB, 但也会增加系统操作的复杂性; 另外, 曝气阶段 DO 浓度的选择也应该根据 AOB 与 NOB 对氧气的实际竞争情况决定。因此, 间歇曝气中各参数仍然需要结合系统中各类无机氮的去除效果以及微生物活动等进行综合优化。

表 4 一些 Anammox 系统中抑制 NOB 的间歇曝气策略与脱氮效果

Tab.4 Intermittent aeration strategy for NOB suppression and nitrogen removal in some Anammox systems

| 反应器 | MLSS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 进水氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | DO/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 曝气、缺氧时间/min | 停曝比 R | 停曝率 F/h^{-1} | 脱氮效果 |
|-------------|--|--|--|-------------|---------|-----------------------|---|
| IFAS (10 L) | 絮状污泥: 4 500~6 500 生物膜: 2 300~3 000 | 45.2~56.5 | 0.5 | 40、20 | 1/2 | | NRR= $0.101 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; NRE=80%~89% |
| IFAS (8 L) | 2 978 | 45.1~76.7 | 0.7~1.0 | 7、21 | 3 | | NRE=92.8% |
| SBR (10 L) | 2 763 | 51.2~67.5 | 0.5 ± 0.1 | 7、21 | 3 | | NRR= $0.06 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; NRE=77% |
| SBR (10 L) | $5\,847 \pm 173$ | 846 ± 46 | 0.7 | 3、6 5、10 | 2 | 6~7 | 硝酸盐产生率/氨氮利用率= $0.07 \sim 0.08$ |
| SBR (2 L) | 3 000 | 300 | 0.2 | 30、10 | 1/3 | | NRE>90% |
| MBBR (8 L) | | 852 | 4 | 45/15 | 1/3 | | NRE=69.5% |

3.3 实时控制

实验室和中试常用 pH 和 DO 在线监测作为曝气实时控制手段, 通常在 NH_4^+-N 被全部降解的时刻, pH 曲线将会出现一个谷点, 称之为“氨谷”; DO 质量浓度曲线会出现一个拐点, 叫作“浓度突跃点”。硝化反应的进程与反应器内 pH 和 DO 质量浓度的变化规律具有很好的相关性, 通过检测 pH 曲线和 DO 质量浓度曲线上的特征点, 可以判定 NH_4^+-N 氧化的结束, 从而及时停止曝气。除 pH 和 DO 外, 常见的参数还有氧化还原电位 (ORP)。在硝化/反硝化反应周期中, ORP 曲线上共存在反硝化阶段累积的 NH_4^+ 消耗终点、缺氧阶段的开始点和厌氧阶段的出现点这三个拐点, 可以用来控制脱氮过程。而

在实际研究中, 往往不是依靠单一参数, 而是同时运用 DO、pH 和 ORP 等多个参数进行实时控制, 自动调节好氧和缺氧时间, 抑制系统中 NOB 活动, 提升脱氮性能。

另外, 一些其他指标也可以作为实时控制参数。Blackburne 等^[28]在 SBR 反应器中, 基于氧气利用率 (OUR) 来控制曝气时间, 最终 NAR 达 80%; 同时他们认为, 除 NH_4^+-N 氧化时消耗氧气外, OUR 也会受到整个反应过程的影响 (如异养好氧菌对有机物的氧化), 过程的稳定性需要通过更好的方式进行优化。Wen 等^[29]设计了一种实时 DO 智能控制系统, 由前馈、反馈控制系统组成, 反馈控制系统用于实时控制 DO 在一定浓度内, 前馈控制系统可以根

据进水负荷、温度、出水等计算出反馈控制系统的设定最优值。在线氮分析仪可用于工艺控制和优化。

大量实验证明,pH、DO、ORP等均可以被用作曝气实时控制参数,但它们依赖于控制系统和在线传感器的稳定性和可靠性。监测设备也需要定期进行维修和校正。目前,曝气实时控制主要用于实验室研究,污水处理厂多采用传统的定时设置以及人工控制,其规模化应用仍有一定难度。

4 污泥停留时间(SRT)对NOB的抑制

一方面,当系统SRT较低时,NOB增殖的数量无法弥补排泥所造成的损失量,久之将从系统中被淘汰;AOB得益于较高的增长速率仍可为系统所滞留^[30]。但另一方面,AnAOB生长速率缓慢,在20℃时,它的倍增时间约为17 d,导致Anammox工艺启动耗时较长。Liu等^[31]对1724份不同污泥生长模式的Anammox研究进行统计比较,结果显示,与絮状污泥相比,颗粒污泥和生物膜法拥有更高的NRE,并且微生物种群的相对丰度和多样性均高于絮状污泥。这些较好的性能归因于颗粒污泥和生物膜有较长的SRT,能为一段式PN/A系统中生长缓慢的AnAOB提供倍增时间。因此,以下针对生物膜法和颗粒污泥法的SRT控制展开讨论。

4.1 生物膜法SRT的控制

在附着生长模式下,各微生物生长在载体或填料上形成生物膜,NOB在生物膜中受到保护,不易控制SRT洗脱NOB。与纯生物膜反应器不同,生物膜和絮状污泥混合生长的IFAS中有较高浓度的絮状污泥。在混合生长模式下,由于传质的影响,AOB和NOB倾向于生长在絮状污泥中,而AnAOB主要在生物膜中富集,这种分布特点能提高对NOB抑制和洗脱的控制性能。分析IFAS和MBBR对无机氮污染物的去除效果,发现两者有相似的TN和 NH_4^+-N 去除率(分别为90%和95%),但IFAS的NRR是MBBR的3~4倍。其中IFAS对MLSS的有效控制,是提高 NO_2^--N 产率和生物膜基质利用率从而提高NRR的关键操作^[32]。

针对絮状污泥设定合理的SRT、控制MLSS水平,是混合反应器中洗脱NOB的重要策略。在生物膜边界层厚度一定的情况下,存在控制NOB生长的絮状污泥SRT临界值(絮状污泥 SRT_{\max}),絮状污泥

$\text{SRT} > \text{絮状污泥 } \text{SRT}_{\max}$ 会导致絮状污泥中NOB的增殖(此时不考虑NOB在生物膜上的生长)。因而选择性地将NOB从系统中洗脱的关键机制之一是维持絮状污泥足够低的SRT。

值得注意的是,如果NOB在生物膜中增殖,此时无论絮状污泥施加的SRT是多少,都难以洗脱NOB。因此在混合生长模式下,除了采用低SRT洗脱絮状污泥NOB外,也需要结合其他抑制策略来避免生物膜NOB的增殖。根据生物膜内部氧气的传质特点,控制曝气可以作为抑制生物膜NOB生长的关键。

4.2 颗粒污泥SRT的控制

与生物膜混合生长模式相似,在颗粒污泥反应器中,NOB主要分布在较小的污泥聚集体中,AnAOB则在颗粒污泥内部得到保护。与IFAS不同的是,此时无论是富含AOB和NOB的絮状污泥,还是AnAOB颗粒污泥都处于悬浮生长状态,此时常基于选择性的颗粒密度和尺寸进行SRT控制。在实际应用中,常采用物理分离的方式选择不同粒径的颗粒污泥。水力旋流器和筛网作为常见的外部选择器,可以用来实现悬浮生长模式下不同粒径颗粒污泥的SRT分离,选择性地洗脱NOB。

水力旋流器是通过离心力的调节来选择合适的SRT,在系统中保留密度更大的污泥颗粒。污泥混合液进入水力旋流器后,含有絮状污泥的上层液体被排出,而富含颗粒的下层液体重新进入系统循环。目前,水力旋流器在全规模化的污水处理厂(如DEMON系统、絮状污泥和颗粒污泥混合生长系统)已得到广泛应用,经过其处理后的污泥中AnAOB活性和AnAOB/AOB质量比显著增加,同时NOB随絮状污泥被排出系统,实现了SRT的分离^[33]。

筛网也可以用于不同尺寸污泥的分离。絮状污泥在洗涤过程中被压缩通过筛网,而大的颗粒污泥则被保留在筛网上。Han等^[34]在实验室中通过筛网实现了絮状污泥和颗粒污泥SRT的分离,NOB洗脱率达到80%,有效保留了Anammox颗粒污泥。Li等^[35]在SBR反应器中通过200 μm 的筛网选择性地排出絮状污泥从而洗脱NOB,并认为SRT控制在30 d时有利于PN/A过程的稳定。

在利用SRT控制NOB的洗脱时,常通过生物膜或颗粒污泥保留和富集生长缓慢的AnAOB,由于絮

状污泥的传质阻力小, AOB和NOB常生长在絮状污泥中。得益于AOB相对NOB较短的增殖时间, 可以确定洗脱NOB的絮状污泥SRT范围。通过水力旋流器和筛网的分离, 大粒径Anammox颗粒污泥得以保留, 而NOB富集的小粒径絮状污泥被排出系统, 从而实现NOB的选择性洗脱。

5 其他抑制策略

除了采用抑制物FA/FNA、曝气策略、SRT等常

见手段降低NOB活性、实现NOB洗脱或淘汰外, 研究还证明, 投加硫化物、甲酸等抑制物, 以及超声波处理、光照射等新型方法, 也可以有效抑制NOB, 同时还可刺激AOB生长, 最终实现系统 NO_2^- -N积累^[36-39](见表5)。虽然这些NOB抑制策略多处于实验室小试阶段, 研究对象还多为AOB和NOB, 并且还未验证这些策略对AnAOB是否存在不良影响, 但依然可以为一段式PN/A系统的稳定运行提供参考。

表5 一些其他抑制策略

Tab.5 Some of other suppression strategies

| 抑制策略 | 反应器 | MLVSS/(mg·L ⁻¹) | 操作条件 | NAR/% |
|-------|-------------|-----------------------------|--------------------------|-----------|
| 硫化物投加 | SBR (1.5 L) | 2 700±60 | 硫化物浓度: 45 mg/L | 75 |
| 甲酸投加 | SBR (2 L) | 3 000 | 甲酸浓度: 30 mmol/L | 90~91.3 |
| 超声处理 | SBR (2.7 L) | 1 040±30~1 670±100 | 超声能量强度: 0.09 kJ/mgVSS | 98.5~99.2 |
| 光照射 | SBR (1.8 L) | 2 300 ± 300 | 光能强度: 0.03~0.08 kJ/mgVSS | 40~70 |

6 结论与展望

一段式PN/A系统中NOB的抑制和洗脱, 是实现Anammox稳定的重要保证, 可以通过控制FA和FNA浓度、调整曝气策略(DO浓度、间歇曝气、实时控制)、控制SRT等措施, 有效降低NOB活性, 并将其从系统中洗脱。然而, 不同污水厂处理工艺的差异以及污泥微生物结构的复杂性给NOB抑制带来了挑战。建议从以下几方面进一步研究NOB的抑制:

① 优化NOB抑制参数及抑制策略。参数优化包括FA和FNA浓度、DO浓度、间歇曝气参数、实时控制参数、污泥SRT等。并且, 对NOB的抑制往往不是靠单一手段达到, 而是需要结合多种策略, 保证PN/A的快速建立和稳定运行。

② 确定NOB抑制的优先策略。通常而言, 在一定温度下, 实际应用时应首要关注曝气策略的调控, 从动力学角度确保AOB取得竞争优势。其次, 在保留脱氮功能菌的前提下, SRT应尽量控制在对NOB的洗脱范围内。最后, 利用FA和FNA抑制NOB时应对进水水质有一定要求, 在低浓度 NH_4^+ -N进水时必须考虑其他抑制策略或进行回流污泥侧流处理。对于一些NOB抑制的新策略, 如投加甲酸和硫化物等抑制物、光照射、超声处理等, 也需要进一步深入研究其机理并通过实验探究其在PN/A系统中的适用性。在选择NOB抑制策略时, 必须结合进水水质性质、反应器类型、操作条件等进行判断。

③ 深入探究系统中微生物的相互作用机理。

一段式PN/A系统是复杂的共生系统, NOB的有效抑制离不开其他微生物活动的强化; 同时, 维持AOB、AnAOB等脱氮功能菌的正常生长代谢活动, 是PN/A系统取得良好脱氮性能的必要条件。

④ 发展分子生物技术。目前NOB的抑制机理仍不明确, 发展分子生物技术将有助于识别NOB分子生态学机制, 增强对NOB抑制的理解。

参考文献:

- [1] FENG Y, LU X, AL-HAZMI H, *et al.* An overview of the strategies for the deammonification process start-up and recovery after accidental operational failures [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2017, 16(3): 541-568.
- [2] BLACKBURN R, VADIVELU V M, YUAN Z G, *et al.* Kinetic characterisation of an enriched nitrospira culture with comparison to nitrobacter [J]. *Water Research*, 2007, 41(14): 3033-3042.
- [3] ZHOU Y, OEHMEN A, LIM M, *et al.* The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4672-4682.
- [4] LIU Y W, NGO H H, GUO W S, *et al.* The roles of free ammonia (FA) in biological wastewater treatment processes: a review [J]. *Environmental International*, 2019, 123: 10-19.
- [5] CHEN W J, DAI X H, CAO D W, *et al.* Performance and microbial ecology of a nitrification sequencing batch reactor treating high-strength ammonia wastewater [J].

- Scientific Reports, 2016, 6: 35693.
- [6] ZHANG F, YANG H, WANG J W, *et al.* Effect of free ammonia inhibition on NOB activity in high nitrifying performance of sludge [J]. RSC Advances, 2018, 8 (56): 31987–31995.
- [7] VADIVELU V M, YUAN Z G, FUX C, *et al.* The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy and growth processes of an enriched nitrobacter culture [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 4442–4448.
- [8] VADIVELU V M, KELLER J, YUAN Z G. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched nitrosomonas culture [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 95(5): 830–839.
- [9] BELMONTE M, HSIEH C F, CAMPOS J L, *et al.* Effect of free ammonia, free nitrous acid, and alkalinity on the partial nitrification of pretreated pig slurry, using an alternating oxic/anoxic SBR [J]. BioMed Research International, 2017, 2017: 6571671.
- [10] FERNANDEZ I, DOSTA J, FAJARDO C, *et al.* Short- and long-term effects of ammonium and nitrite on the Anammox process [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 95(S): S170–174.
- [11] DUAN H R, YE L, LU X Y, *et al.* Overcoming nitrite oxidizing bacteria adaptation through alternating sludge treatment with free nitrous acid and free ammonia [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53 (4) : 1937–1946.
- [12] DUAN H R, WANG Q L, ERLER D V, *et al.* Effects of free nitrous acid treatment conditions on the nitrite pathway performance in mainstream wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2018, 644: 360–370.
- [13] WANG Z B, ZHANG S J, ZHANG L, *et al.* Restoration of real sewage partial nitritation-anammox process from nitrate accumulation using free nitrous acid treatment [J]. Bioresource Technology, 2018, 251: 341–349.
- [14] CHEN H, WANG H, YU G L, *et al.* Key factors governing the performance and microbial community of one-stage partial nitritation and anammox system with bio-carriers and airlift circulation [J]. Bioresource Technology, 2021, 324: 124668.
- [15] 赵良杰, 彭党聪, 吕恺, 等. 一段式部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理中低浓度模拟氨氮废水 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 143–151.
- ZHAO Liangjie, PENG Dangcong, LÜ Kai, *et al.* Treatment of simulated medium and low-strength ammonia wastewater by single-stage partial nitritation-anammox process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 143–151 (in Chinese).
- [16] XU Z Z, ZHANG L, GAO X J, *et al.* Optimization of the intermittent aeration to improve the stability and flexibility of a mainstream hybrid partial nitrification-anammox system [J]. Chemosphere, 2020, 261: 127670.
- [17] CAI F R, LEI L R, LI Y M. Rapid start-up of single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitritation (SNAP) process in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2020, 147: 104877.
- [18] WANG S P, LI J Y, WANG D, *et al.* Start-up of single-stage partial nitritation-anammox micro-granules system performance and microbial community dynamics [J]. Environmental Research, 2020, 186: 109581.
- [19] FAN H T, QI L, LIU G Q, *et al.* Aeration optimization through operation at low dissolved oxygen concentrations: evaluation of oxygen mass transfer dynamics in different activated sludge systems [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 55: 224–235.
- [20] YANG S, XU S N, BOIOCCHI R, *et al.* Long-term continuous partial nitritation-anammox reactor aeration optimization at different nitrogen loading rates for the treatment of ammonium rich digestate lagoon supernatant [J]. Process Biochemistry, 2020, 99: 139–146.
- [21] MIAO Y Y, ZHANG L, YANG Y D, *et al.* Start-up of single-stage partial nitrification-anammox process treating low-strength swage and its restoration from nitrate accumulation [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 771–779.
- [22] DU Y Q, YU D S, WANG X X, *et al.* Achieving simultaneous nitritation, anammox and denitrification (SNAD) in an integrated fixed-biofilm activated sludge (IFAS) reactor: quickly culturing self-generated anammox bacteria [J]. Science of the Total Environment, 2021, 768: 144446.
- [23] AL-HAZMI H E, LU X, MAJTACZ J, *et al.* Optimization of the aeration strategies in a deammonification sequencing batch reactor for efficient nitrogen removal and mitigation of N₂O production [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 55 (2) :

- 1218-1230.
- [24] KORNAROS M, DOKIANAKIS S N, LYBERATOS G. Partial nitrification denitrification can be attributed to the slow response of nitrite oxidizing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 7245-7253.
- [25] LI J P, ELLIOTT D, NIELSEN M, *et al.* Long-term partial nitrification in an intermittently aerated sequencing batch reactor (SBR) treating ammonium-rich wastewater under controlled oxygen-limited conditions [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2011, 55(3): 215-222.
- [26] ZUBROWSKA-SUDOL M, YANG J, TRELA J, *et al.* Evaluation of deammonification process performance at different aeration strategies [J]. *Water Science & Technology*, 2011, 63(6): 1168-1176.
- [27] HAN M, DE CLIPPELEIR H, AL-OMARI A, *et al.* Impact of carbon to nitrogen ratio and aeration regime on mainstream deammonification [J]. *Water Science & Technology*, 2016, 74(2): 375-384.
- [28] BLACKBURNE R, YUAN Z G, KELLER J. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater [J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 2166-2176.
- [29] WEN X, GONG B Z, ZHOU J, *et al.* Efficient simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) system equipped with a real-time dissolved oxygen (DO) intelligent control system and microbial community shifts of different substrate concentrations [J]. *Water Research*, 2017, 119: 201-211.
- [30] LIU G Q, WANG J M. Role of solids retention time on complete nitrification: mechanistic understanding and modeling [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 140(1): 48-56.
- [31] LIU L J, JI M, WANG F, *et al.* Insight into the influence of microbial aggregate types on nitrogen removal performance and microbial community in the anammox process—a review and meta-analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136571.
- [32] VEUILLET F, LACROIX S, BAUSERON A, *et al.* Integrated fixed-film activated sludge ANITA™ Mox process – a new perspective for advanced nitrogen removal [J]. *Water Science & Technology*, 2014, 69(5): 915-922.
- [33] SHI Y J, WELLS G, MORGENROTH E. Microbial activity balance in size fractionated suspended growth biomass from full-scale sidestream combined nitrification-anammox reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 38-45.
- [34] HAN M, VLAEMINCK S E, AL-OMARI A, *et al.* Uncoupling the solids retention times of flocs and granules in mainstream deammonification: a screen as effective out-selection tool for nitrite oxidizing bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 195-204.
- [35] LI J L, ZHANG L, PENG Y Z, *et al.* NOB suppression in partial nitrification-anammox (PNA) process by discharging aged flocs: performance and microbial community dynamics [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 26-33.
- [36] ERGUDER T H, BOON N, VLAEMINCK S E, *et al.* Partial nitrification achieved by pulse sulfide doses in a sequential batch reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 8715-8720.
- [37] WANG J P, LIU Y D, MENG F G, *et al.* The short- and long-term effects of formic acid on rapid nitrification start-up [J]. *Environment International*, 2020, 135: 105350.
- [38] ZHENG M, LIU Y C, XIN J, *et al.* Ultrasonic treatment enhanced ammonia-oxidizing bacterial (AOB) activity for nitrification process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 864-871.
- [39] WANG L F, QIU S, GUO J H, *et al.* Light irradiation enables rapid start-up of nitrification through suppressing *nxB* gene expression and stimulating ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(19): 13297-13305.

作者简介:刘心怡(1998-),女,四川简阳人,硕士在读,研究方向为水污染控制及资源化。

E-mail:liuxinyi0731@163.com

收稿日期:2021-10-12

修回日期:2021-11-17

(编辑:丁彩娟)