

(HUANJING KEXUE)

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

斜学出版社出版



### ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期 2017年4月15日

### 目 次

西宁近郊大气氮干湿沉降研究
2015 年北京城区大气 PM2.5 中 NH4、NO3、SO4- 及前体气体的污染特征————————————————————————————————————
一
超速处理、正元、不可。
畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 何梦媛,董同喜,茹淑华,苏德纯(1576)
山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 ····································
<u> </u>
迟荪琳,徐卫红,熊仕娟,王卫中,秦余丽,赵婉伊,张春来,李彦华,李桃,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(1654) 不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 …   彭琴,李哲,梁东丽,王梦柯,郭璐(1667) 褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 …   刘仕翔,黄益宗,罗泽娇,黄永春,蒋航(1675) 不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 … 金彩霞,司晓薇,王万峰,王春峰,王子英,张琴文,王婉(1683) 三峡库区消落带沉积物对鱼体富集汞的影响 …

# 生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程

付昆明,周厚田,苏雪莹,王会芳

(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省部共建教育部重点实验室,北京 100044)

摘要:在温度为30℃ ±1℃条件下,以改性聚乙烯为填料,人工配置无机NH<sub>4</sub>\*-N废水为进水,研究生物膜短程硝化系统的恢复过程. 短程硝化首先通过过量曝气破坏,使 NOB 适应高浓度游离氨后,在连续曝气条件下,DO 控制在 0.5 mg·L<sup>-1</sup>以下,FA 控制在 1.5 mg·L<sup>-1</sup>以上,维持反应器运行 83 d未实现短程硝化,84 d 改连续曝气为间歇曝气,出现NO<sub>2</sub>\*-N积累现象,142 d 再次验证这一规律. 随着反应器的运行,生物膜系统中为 ANAMMOX 菌提供了生存环境,厌氧氨氧化作用产生,短程硝化系统逐步转化为 CANON 工艺,并逐渐增加进水NH<sub>4</sub>\*-N浓度和进水流量,反应器的 TN 去除率与 TN 去除负荷逐渐提高. 当反应器运行至 450 d,TN 去除率达到 64.03%,去除负荷为 2.52 kg·(m³·d) -1. 因此,一旦 NOB 适应了高浓度的游离氨,生物膜系统的短程硝化恢复不易实现,但间歇曝气是一个有效的方法,随着反应器的连续运行,短程硝化工艺最终转化为 CANON 工艺,而且,这一转变进一步强化了短程硝化的稳定性.

关键词:生物膜;短程硝化;亚硝酸化率;CANON 工艺;游离氨;厌氧氨氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1536-08 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201609233

# Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor

FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, WANG Hui-fang

(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)

Abstract: A short-cut nitrification process with modified polyethylene as carrier was operated to investigate the biofilm short-cut nitrification recovery using synthetic inorganic ammonia-rich wastewater as influent at 30°C  $\pm$ 1°C. The short-cut nitrification was destroyed first by excessive aeration, and it was not built in 83 days under the condition of continuous aeration with DO less than 0.5 mg·L<sup>-1</sup> and free ammonia (FA) more than 1.5 mg·L<sup>-1</sup>, which are very beneficial to short-cut nitrification. However, short-cut nitrification was realized by changing continuous aeration to intermittent aeration on 84<sup>th</sup> day, and it was proved again on 142<sup>nd</sup> day. After that, biofilm system provided a living environment for ANAMMOX bacteria, anaerobic ammonia oxidation occurred, and the biofilm short-cut nitrification process was gradually transformed into CANON process. As the load of influent and aeration increased, the total nitrogen removal efficiency and removal load increased, and the total nitrogen removal load could reach up to 2.52 kg·(m³·d)<sup>-1</sup>. Finally, in the 3rd stage,  $\Delta$ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/ $\Delta$ TN was 0.10 on average, which means stabe short-cut nitrification in the CANON process. Therefore, once NOB was adapted to FA, it would be not very easy to recover short-cut nitrification, while intermittent aeration was an effective way, and the nitriation process would be finally transformed into CANON process, which would further improve the short-cut nitrification stability.

**Key words:** biofilm; short-cut nitrification; nitrite accumulation rate; CANON process; free ammonia (FA); anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX)

在传统污水处理中,对含氮污染物的去除主要通过硝化反硝化技术,但存在需要外加碳源、耗能多等诸多弊端,而短程硝化反硝化具有可节省25%的曝气能<sup>[1]</sup>、减少40%的有机碳源、降低剩余污泥等<sup>[2]</sup>优势,更为重要的一点是,如果短程硝化与厌氧 氨 氧 化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)工艺结合,将更具有优势,短程硝化为ANAMMOX 反应提供反应基质——NO<sub>2</sub>-N,后续ANAMMOX 菌以NO<sub>2</sub>-N为电子受体,与NH<sub>4</sub>-N一起

转化为氮气,实现自养脱氮.目前,全世界已经建立超过100座应用该工艺的污水处理厂<sup>[3]</sup>,短程硝化的应用越来越广泛.

实现短程硝化的方法有控制温度<sup>[4]</sup>、溶解氧<sup>[5]</sup> (dissolved oxygen,DO)、游离氨<sup>[6]</sup> (free ammonia,FA)

收稿日期: 2016-09-28; 修订日期: 2016-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51308025);北京市科研基地建设项目(2016)

作者简介: 付昆明(1981~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水 处理技术, E-mail: fukunming@163.com

等. 其中控制 FA 是重要的一种方法,许多短程硝化研究通过控制 FA 实现<sup>[7]</sup>,其原理是利用 FA 对氨氧化细菌(ammonia-oxidizing bacteria, AOB)和亚硝酸盐氧化菌(nitrite-oxidizing bacteria, NOB)的抑制浓度不同<sup>[8]</sup>,且 NOB 更为敏感<sup>[9]</sup>的特点,在启动初期,控制FA 实现短程硝化非常有效,但由于 NOB 会逐渐对FA 产生适应性而最终导致短程硝化失效<sup>[10]</sup>. 很少有学者研究短程硝化失效后,尤其在生物膜反应器中,失效后尝试恢复短程硝化的过程. 即,当 NOB 适应高浓度的 FA,尝试再次建立短程硝化并稳定的过程,这对于短程硝化的稳定实现、以及后续可能的厌氧氨氧化工艺段具有重要意义,没有稳定的短程硝化,也就无法稳定运行后续的厌氧氨氧化.

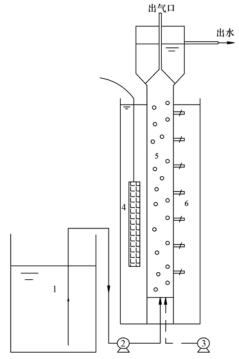
#### 1 材料与方法

#### 1.1 试验装置

反应器由有机玻璃制成,有效容积为5.90 L,内部装有改性聚乙烯填料,填料为圆柱形,圆柱内部有支撑,侧边沿不同径向伸展许多尾翅用于增加填料的比表面积,直径约10 mm,高度约8 mm,密度约为0.96 g·cm<sup>-3</sup>. 废水由反应器底部进入,由上部出水口排出,试验装置如图1 所示. 曝气量通过转子流量计控制. 反应器内的温度通过水浴调节,恒温加热棒控制水温,使反应器温度在30℃±1℃. 反应器内pH 控制在7.80~8.12 之间.

#### 1.2 试验用水

试验用水采用人工配水,配水由自来水中添加适量的 NH<sub>4</sub>Cl、NaHCO<sub>3</sub> 与 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 配置而成. 进水



- 1. 原水水箱;2. 进水泵;3. 空气泵;
- 4. 恒温加热棒;5. 改性聚乙烯填料

#### 图 1 反应器试验装置及工艺流程示意

Fig. 1 Experimental apparatus and process scheme

中没有额外添加有机物,即试验用水为无机高氨氮废水. 水箱没有密封,大气中氧气会不断溶解到原水中,造成原水中的部分 $\mathrm{NH_4^+-N}$ 被氧化成 $\mathrm{NO_2^--N}$ ,进水在一个配水周期内,  $\mathrm{NO_2^--N}$ 浓度会逐渐攀升,最高可到  $\mathrm{10~mg\cdot L^{-1}}$ ;自来水本身含有的 $\mathrm{NO_3^--N}$ 是原水中 $\mathrm{NO_3^--N}$ 的主要来源. 原水水质的主要指标如表  $\mathrm{1~m\pi}$ .

表1 反应器的原水水质/mg·L-1

Table 1	Water quality	of influent	for re	eactor/mg·L <sup>-1</sup>
---------	---------------	-------------	--------	---------------------------

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	PO <sub>4</sub> P	碱度	DO	pH(无量纲)
200 ~ 450	0 ~ 10	0 ~ 10	10	约1500	5 ~ 8	7. 80 ~ 8. 12

#### 1.3 分析项目及检测方法

 $NH_4^+$ -N:纳氏试剂比色法; $NO_2^-$ -N:N-(1-萘基)-乙二胺光度法; $NO_3^-$ -N:紫外分光光度法;pH 值:pHTestr30 型 pH 计;溶解氧:Multi350i 型溶解氧仪;TN 按下式计算: $TN = (NH_4^+$ -N) +  $(NO_2^-$ -N) +  $(NO_3^-$ -N);温度:水银温度计;FA 通过式(1)[11] 计算;亚硝酸化率(nitrite accumulation rate, NAR)通过式(2)[12]计算.

$$FA = \frac{17}{14} \frac{\left[ NH_4^+ - N \right] \times 10^{pH}}{e^{6.344/(273 + T)} + 10^{pH}}$$
 (1)

式中, [NH<sub>4</sub> + N]表示NH<sub>4</sub> + N浓度(mg·L<sup>-1</sup>), T表示

温度(℃).

NAR = 
$$\frac{\Delta NO_{2}^{-}-N}{\Delta NO_{2}^{-}-N + \Delta NO_{3}^{-}-N} \times 100\%$$
 (2)

式中, $\Delta NO_2^-$ -N表示出水 $NO_2^-$ -N浓度与进水 $NO_2^-$ -N浓度之差, $\Delta NO_3^-$ -N表示出水 $NO_3^-$ -N浓度与进水 $NO_3^-$ -N浓度之差.

#### 1.4 试验方法

反应器接种污泥来自于本实验室内 SBR 反应器的普通活性污泥. 为了研究短程硝化恢复过程,首先采用调整大曝气量的方式,控制 DO 在 5.0 mg·L<sup>-1</sup>以上,破坏原有短程硝化至本试验开始时,

短程硝化几乎被完全破坏, NAR 仅为 13%. 此后,通过控制 FA、DO、温度和曝气方式等尝试重新建立短程硝化.

根据进水 $NH_4^+$ -N浓度将试验过程分为 3 个阶段:第 1 阶段(1~214 d),进水 $NH_4^+$ -N浓度在 200 mg·L<sup>-1</sup>左右;第 2 阶段(215~406 d),进水 $NH_4^+$ -N浓度在 300 mg·L<sup>-1</sup>左右;第 3 阶段(407~468 d),进水 $NH_4^+$ -N浓度在 400 mg·L<sup>-1</sup>左右.

#### 2 结果与讨论

试验运行过程中的进水流量与曝气量如图 2 所示, $NH_4^+$ -N与 FA、 $NO_2^-$ -N与 NAR、 $NO_3^-$ -N、TN 的变化分别如图 3 ~6 所示.

#### 2.1 第1阶段

反应器在第 1 阶段运行初期  $(1 \sim 84 \text{ d})$ , 控制 DO 在  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下, 温度维持在  $30 \text{ }^{\circ}$  , FA 在

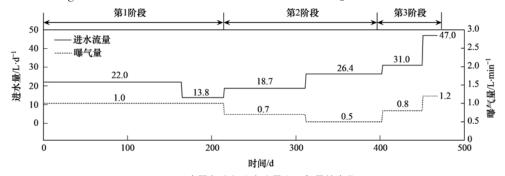


图 2 反应器各阶段进水流量和曝气量的变化

Fig. 2 Variations of influent inflow and aeration rate in reactor

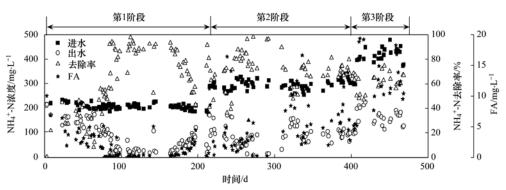


图 3 反应器NH,+-N浓度、去除率及 FA 的变化

Fig. 3 Variations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, ammonium removal efficiency and FA in reactor

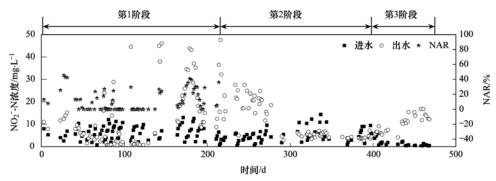


图 4 反应器NO<sub>2</sub>-N浓度及第 1 阶段 NAR 的变化

Fig. 4 Variations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N in reactor and NAR in the first stage

 $1.5 \text{ mg·L}^{-1}$  以上,最高可达到  $7.77 \text{ mg·L}^{-1}$ ,在这种情况下非常容易建立短程硝化 $^{[13]}$ . FA 对 NOB 和 AOB 的抑制浓度分别为  $0.1 \sim 1.0 \text{ mg·L}^{-1}$ 和  $10 \sim 150 \text{ mg·L}^{-1}$ ,当 FA 达到  $6 \text{ mg·L}^{-1}$ 时几乎可完全抑

制 NOB 的生长<sup>[14]</sup>,此时的 FA 浓度远远高过 NOB 的抑制浓度.如图 3 所示,在这个过程中,为保证较高 FA 浓度,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率基本控制在 50% 以下,但 NAR 一直比较低,都在 50% 以下,如图 4 所示.出

水 $NO_2^-$ -N仍然没有显著积累,说明 NOB 已经对高浓度的 FA 产生了适应性. 78~84 d,NAR 甚至为 0.

此外,在此过程中,DO 控制在 0.5 mg·L<sup>-1</sup> 以下,温度在 30℃. Laanbroek 等<sup>[15]</sup> 和杨学志等<sup>[16]</sup> 的研究表明,低 DO(0.2~0.5 mg·L<sup>-1</sup>)下 AOB 对 DO的亲和力较 NOB 强;Hellinga 等<sup>[17]</sup> 发现短程硝化的适宜温度为 30~35℃. 但是,在诸多有利条件下,始终没有再次建立短程硝化. 可能的原因是,由于采用生物膜,附着在填料上的 NOB 不能被及时淘洗出,且由于 NOB 对 FA 产生了适应性及其他环境因素,造成短程硝化无法恢复.

85d,尝试采用间歇曝气方式来实现短程硝化,在连续流反应器中是连续进气 14 h,停止 10 h,持续 3 d. 通过图  $4 可以发现, 出水 NO_2^--N$ 出现明显积累, NAR 达到 6.8%, 至 87 d 时, NAR 达到 24.5%, 这表明间歇曝气对于短程硝化有正面影响,此后,恢复为连续曝气状态,但 NAR 也在一直波动,并在随后接近为 0,为了进一步验证这一规律,在 142 d 时, 再次改为间歇曝气,停止曝气时间 8 h,果然又出现了 $NO_2^--N$  积累的情况, NAR 达到 26.4%,可见,在其他常规条件恢复短程硝化失效的情况下,采用间歇曝气是一个有效的方法.

间歇曝气有效的原因可能有二:其一,缺氧环境下 AOB 和 NOB 的活性均受到抑制,氨氧化过程受阻,而一旦恢复曝气,经历长期"饥饿"的 AOB 可以更多地利用氨产能大量增殖,而 NOB 不能很快恢复活性<sup>[18]</sup>;停曝还会使系统中出现厌氧环境,这种低溶解氧的条件也有利于 AOB 对基质的竞争<sup>[19]</sup>,并且曝停时间比越小越有利于抑制 NOB 的生长<sup>[20]</sup>.其二,这个过程也有可能导致 FA 的进一步升高,间歇曝气后,FA 浓度大幅度增加至 5.02 mg·L<sup>-1</sup>,尽管 NOB 对于一定浓度的 FA 抑制产生了适应性,但是高浓度的 FA 还是可能对于 NOB 产生选择性抑

制<sup>[21]</sup>. Zhang 等<sup>[22]</sup>研究表明在高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度(200 mg·L<sup>-1</sup>)下 NOB 活性明显抑制;委燕等<sup>[23]</sup>发现在添加高浓度NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N(340 mg·L<sup>-1</sup>)时,NOB 活性降低了83. 57%;Wang 等<sup>[24]</sup>通过人为向 CANON 系统中添加 NH<sub>2</sub>OH,实现 NOB 的抑制,另外,有的研究者发现通过添加 NO 或者 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 能够降低 NOB 的生长速率. 间歇曝气的方式抑制 NOB 与上述几种方式相比具有优越性:其一,控制曝气方式不受进水水质的影响;其二,间歇曝气非常容易操作,无论实验室还是实际应用中都容易实现<sup>[25]</sup>. 经过一段时间的正常运行,从图 5 可以看出出水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度逐渐下降,而 NAR 也逐渐上升,表明 NOB 在生物膜系统中逐渐丧失优势.

需要说明的是,NAR 在 179 d 达到 40.8% 后,又继续下降,如图 4 所示. 从图 6 可以看出,142 d 以后 TN 去除率也小幅度提高,由于本试验采用无机高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N废水,反硝化作用和微生物生长繁殖去除总氮有限,据此推测该反应器可能存在厌氧氨氧化脱氮效果. ANAMMOX 菌的作用,导致 NAR 已经不能代表真正的亚硝酸化(关于这一点,将在 2.4 节进一步阐述),因此,NAR 在图 4 中,只给出了第 1 阶段数据. 事实上,在生物膜系统中,在NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N同时存在,且无有机碳源,而生物膜内部存在厌氧条件,为 ANAMMOX 菌生长提供了必要条件.

#### 2.2 第2阶段

将进水  $NH_4^+$ -N浓度提高到约 300  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $NH_4^+$ -N去除率先降低后升高,从 80.96% 下降到 41.22%,大约 10 d 后又升高到 70% 左右,此后,  $NH_4^+$ -N去除率有所波动,但在本试验中,并未刻意追求较高 $NH_4^+$ -N去除率,造成了相对较高的 FA 浓度,由于微生物对较高浓度的 FA 产生较强适应性,所以并未对反应器的性能造成影响,到 295 d 时,出水  $NH_4^+$ -N浓度降到较低水平, $NH_4^+$ -N去除率约在 80%

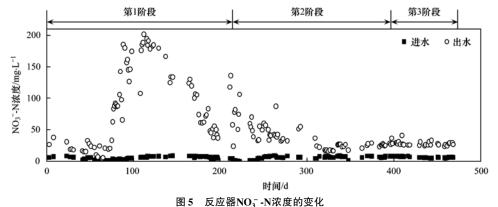


Fig. 5 Variations of NO<sub>3</sub> -N in reactor

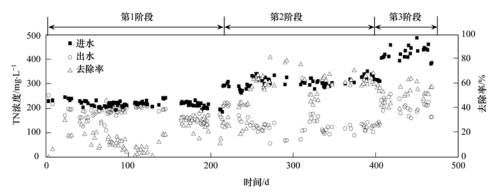


图 6 反应器 TN 浓度及去除率的变化

Fig. 6 Variations of TN and removal efficiency in reactor

以上. 从图  $3 \sim 5$  可以看出,提高进水负荷后, $NH_4^+$ -N去除率很快恢复原来的水平, $NO_2^-$ -N没有过多积累,进一步推断 AOB 和 ANAMMOX 菌在其中起了较大的作用;出水 $NO_3^-$ -N浓度略有升高,这与生物膜中还存在少量 NOB 有关,并且在其中生存下来的 NOB 对FA 有了更强的适应性<sup>[26]</sup>,所以在 $NH_4^+$ -N浓度改变时,其作用效果比较明显,使得 $NO_3^-$ -N浓度略有上升,如图 5 所示; $NO_2^-$ -N 和 $NO_3^-$ -N 出水浓度也逐渐降低,TN 去除率逐渐升高,从 31.10% 提高到 78.83%,并最终趋于稳定,TN 去除率在 75% 左右. 此时,该反应器已经具有了显著的厌氧氨氧化特征.

为了进一步验证该生物膜反应器的脱氮性能,在 311 d 时,将进水负荷增加一倍,从图 3 和图 6 可以看出,由于进水负荷的加大,去除基质的总量是一定的,所以出水  $NH_4^+$ -N和 TN 浓度上升,  $NH_4^+$ -N和 TN 去除率明显下降,但是如图 4 和图 5 出水  $NO_2^-$ -N和  $NO_3^-$ -N浓度并没有波动, TN 去除负荷 [0.68kg·(m³·d) $^{-1}$ ]也没有下降.由此可见,在增大进水负荷后,反应器并没有受到太大影响,并且很快适应, $NH_4^+$ -N去除率达到 70%以上, TN 去除率也恢复到 60%以上,去除负荷稳步提高, TN 去除负荷最高达到 1.06 kg·(m³·d) $^{-1}$ .

#### 2.3 第3阶段

进一步提高进水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度在 400 mg·L<sup>-1</sup> 后,由图 3 和图 6 可以看出,这一阶段提高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度后反应器变化和第二阶段明显不同,第二阶段改变进水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度后,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和 TN 去除率都出现较大波动,经过短期的适应恢复并有所提高.但是此次改变却没有引起较大波动,这是由于此时达到较多生物量,如图 7 所示,填料内部已经充满了红色的生物膜,这是 ANAMMOX 的典型特征之一<sup>[27]</sup>.

在鉴别反应器中是否存在 ANAMMOX 现象时,



图 7 填料挂膜前后的变化 Variations of carriers outwards before

Fig. 7 Variations of carriers outwards before and after fixation of biofilm

通常在厌氧条件下以NO; -N与NH, -N同比例去除为 标志[式(3)],但在 CANON 反应器中,由于存在好氧 条件, $NO_2^-$ -N来源于 $NH_4^+$ -N的氧化,不仅 $\Delta NO_2^-$ -N无 从知晓, ΔNH, +-N也反映了 AOB 与 ANAMMOX 菌共 同作用的结果. 因此,判定 CANON 反应器中是否存 在 ANAMMOX 现象,也不宜采用ΔNO, -N/ΔNH, -N 为衡量指标. 但是,通过式(3)可以发现, $\Delta NO_3^--N/$ ΔTN 应该趋于一个定值, 其理论稳定值可通过 ANAMMOX 的理论反应方程 [式(3)]计算得出,即  $\Delta NO_3^- - N/\Delta TN = 026/(1.02 \times 2) \approx 0.127^{[28]}$ , 这是 CANON 反应器中判定 ANAMMOX 反应存在的又一 特征. 由图 8 可以看出,反应器在第 1 阶段(1~214  $d)\Delta NO_3^{-}$ -N/ $\Delta TN$  变化非常大,经历了先升高后降低 的过程,并逐渐在第1阶段后期,逐渐稳定,但 TN 去 除率与 TN 去除负荷有限; 至第 2、3 阶段时, TN 去除 负荷也逐渐上升,而 $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  更加稳定,均低于 理论值 0.127,结合 ANAMMOX 的红色特征,可确认 反应器存在 ANAMMOX 细菌,即短程硝化工艺已经 转化为 CANON 工艺.

$$NH_4^+ + 1.32NO_2^- + 0.066HCO_3^- + 0.13H^+$$
  
 $\longrightarrow 1.02N_2 + 0.26NO_3^- +$   
 $0.066CH_2O_0 {}_5N_{0.15} + 2.03H_2O$  (3)

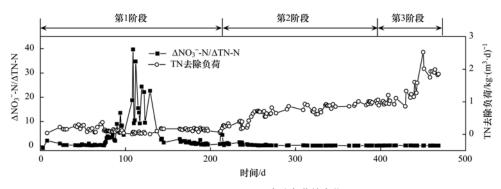


图 8  $\Delta NO_3^-$  -N/ $\Delta TN$  及去除负荷的变化

Fig. 8 Variations of ΔNO<sub>3</sub> -N/ΔTN and removal load

在运行到 450 d 时,加大进水量,使其进水负荷增加原来的一半左右,从图 3~6 看来,出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度均未出现大的波动. 面对较强的负荷冲击并没有对其造成影响,并且在较短时间去除负荷增加一倍(图 8). 这是由于改性聚乙烯填料覆盖了较厚生物膜,内层能够保持厌氧环境,ANAMMOX 菌占有优势,即使后期提高曝气量也不会对其产生较大影响. 虽然 TN 去除率还是维持在50%~60%,但是其去除负荷大大提高,TN 去除率达到 64.03%,去除负荷高达 2.52 kg·(m³·d)<sup>-1</sup>,此值大于许多同行的研究结果<sup>[29,30]</sup>,由此看出该生物膜反应器已经具有较高总氮去除负荷和较强的抗冲击能力.

#### 2.4 短程硝化分析

在独立的短程硝化反应器中,通常采用 NAR 来表述亚硝酸化水平,如 2.1 节所示. 但随着反应器的运行,短程硝化逐渐转变为 CANON 反应后,NAR 无法继续使用. 一方面,产生的  $NO_2^-$ -N会迅速为 ANAMMOX 菌所利用;另一方面,还会产生少部分  $NO_3^-$ -N. 当 CANON 反应器中的短程硝化被破坏,  $NO_2^-$ -N会被进一步氧化成  $NO_3^-$ -N,使  $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  会因为  $NO_2^-$ -N减少而减少,  $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  会增加,反之亦然. 因此,  $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  是否趋于稳定,趋于或小于 0.127,也可作为 CANON 工艺中短程硝化是否稳定的一个指示指标. 当然,在实际的 CANON 反应器中,可能会由于部分  $NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  稍微偏低.

第1阶段,在 $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  相对较低,但其中的 TN 损失主要源于硝化反硝化,且此值在前 80 d 平均为 1.03,依然远大于 0.127,短程硝化并不稳定. 此后,短程硝化更加不稳定,在 109 d 时, $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  高达 39.68,短程硝化完全失效,此后,此值开始逐渐下降;第 2 阶段,在 215 d,

 $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  为 0. 93,此后,该值在波动中继续下降,至 405 d,该值进一步降低至 0. 11,低于 0. 127,显示此时,短程硝化已经趋于稳定;至第 3 阶段,  $\Delta NO_3^-$ -N/ $\Delta TN$  比值在 0. 10 左右,显示反应器中的短程硝化在这个过程中非常稳定.

本反应器能够恢复建立短程硝化并最终稳定的原因,一方面,在于通过调控间歇曝气,开始逐步恢复短程硝化性能,另一方面,在生物膜系统中,内部存在厌氧条件,适宜的 $NO_2^-$ -N与 $NH_4^+$ -N存在为ANAMMOX 菌是生长准备了适宜的条件,随着ANAMMOX 菌的逐渐生长,ANAMMOX 菌开始强化与NOB 对于 $NO_2^-$ -N的竞争,形成了对 $NO_2^-$ -N"疏"而不是"堵"的积累策略<sup>[31]</sup>,导致了短程硝化工艺的恢复与最终稳定.

#### 3 结论

- (1)在 NOB 对于 FA 的抑制产生适应性后,控制 DO 在  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,温度在  $30 \text{ }^{\circ} \text{C}$ , FA 在  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,仍然没有恢复短程硝化,间歇曝气是恢复短程硝化的有效手段.
- (2)生物膜短程硝化经过长时间运行,为 ANAMMOX 菌提供必要的基质和生存条件,发生厌 氧氨氧化作用,其结果朝着 CANON 的方向转化,这 最终帮助实现了非常稳定的短程硝化.
- (3)本反应器经过间歇曝气后,运行 256 d,在 温度 30℃ ±1℃,pH 为 7.96,DO 为 3.87 的条件下,以改性聚乙烯为填料的 CANON 生物膜反应器的 TN 去除负荷最高达 2.52 kg·( $\mathbf{m}^3$ ·d) $^{-1}$ .

#### 参考文献:

- Wang X L, Ma Y, Peng Y Z, et al. Short-cut nitrification of domestic wastewater in a pilot-scale A/O nitrogen removal plant
   Bioprocess and Biosystems Engineering, 2007, 30(2): 91-97.
- [2] An Y Y, Yang F L, Chua H C, et al. The integration of

- methanogenesis with shortcut nitrification and denitrification in a combined UASB with MBR[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3714-3720.
- [ 3 ] Lackner S, Gilbert E M, Vlaeminck S E, et al. Full-scale partial nitritation/anammox experiences-an application survey [ J ].
   Water Research, 2014, 55: 292-303.
- [4] Gabarró J, Ganigué R, Gich F, et al. Effect of temperature on AOB activity of a partial nitritation SBR treating landfill leachate with extremely high nitrogen concentration [J]. Bioresource Technology, 2012, 126: 283-289.
- [5] 孙家君, 刘芳, 胡筱敏. 溶解氧和曝气时间对好氧反硝化菌脱氮效果的影响[J]. 环境工程, 2014, 33(12): 62-64, 68. Sun J J, Liu F, Hu X M. Influences of DO and aeration time on denitrification performance of aerobic denitrifying bacteria [J]. Environmental Engineering, 2014, 33(12): 62-64, 68.
- [6] 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 H W, Lü X T, Wei X F, 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.
- [7] 曾涛涛. 常温低基质 PN-ANAMMOX 耦合工艺脱氮效能及微生物特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

  Zeng T T. Research on nitrogen removal efficiency and microbial properties of PN-ANAMMOX combination for low strength wastewater treatment at ambient temperature [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [8] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. Water Pollution Control Federation, 1976, 48(5): 835-852.
- [9] Ge S J, Wang S Y, Yang X, et al. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: a review [J]. Chemosphere, 2015, 140: 85-98.
- [10] 韩晓宇, 张树军, 甘一萍, 等. 以 FA 与 FNA 为控制因子的 短程硝化启动与维持[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 809-814.
  - Han X Y, Zhang S J, Gan Y P, *et al*. Start up and maintain of nitritation by the inhibition of FA and FNA[J]. Environmental Science, 2009, **30**(3); 809-814.
- [11] Zekker I, Rikmann E, Tenno T, et al. Modification of nitrifying biofilm into nitritating one by combination of increased free ammonia concentrations, lowered HRT and dissolved oxygen concentration[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23 (7): 1113-1121.
- [12] 鲁颐琼,左剑恶,杨洋.动力学调控实现单一反应器内亚硝化与硝化过程的互相转化[J].环境科学学报,2008,28(7):1265-1271.
  - Lu Y Q, Zuo J E, Yang Y. Interchange between short-cut nitrification and nitrification in one single reactor by dynamic regulation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28 (7): 1265-1271.
- [13] 张功良, 李冬, 张肖静, 等. 低温低氨氮 SBR 短程硝化稳定性试验研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(3): 610-616. Zhang G L, Li D, Zhang X J, *et al.* Stability for shortcut nitrification in SBR under low ammonia atlow temperature [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(3): 610-616.

- [14] Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z G. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched *Nitrobacter culture*[J]. Water Research, 2007, 41(4); 826-834.
- [15] Laanbroek H J, Gerards S. Competition for limiting amounts of oxygen between Nitrosomonas europaea and Nitrobacter winogradskyi grown in mixed continuous cultures[J]. Archives of Microbiology, 1993, 159(5): 453-459.
- [16] 杨学志, 王一了, 夏晓虹, 等. 溶解氧对晚期垃圾渗滤液短程硝化及微生物群落结构变化的影响[J]. 环境污染与防治, 2012, **34**(11): 14-19.

  Yang X Z, Wang Y L, Xia X H, et al. Effect of dissolved oxygen on the shortcut nitrification of aged landfill leachate and microbial community structure [J]. Environmental Pollution & Control, 2012, **34**(11): 14-19.
- [17] Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(9): 135-142.
- [18] 李亚峰,秦亚敏,谢新立,等. 间歇曝气条件下短程硝化的 实现及影响因素研究[J]. 环境工程学报,2011,5(7): 1518-1521.
  Li Y F, Qin Y M, Xie X L, et al. Study on achievement and influencing factors of shortcut nitrification in intermittent aeration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5 (7): 1518-1521.
- [19] 曾薇, 张悦, 李磊, 等. 生活污水常温处理系统中 AOB 与 NOB 竞争优势的调控[J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1430-1436.

  Zeng W, Zhang Y, Li L, *et al.* Competition and optimization of AOB and NOB for domestic wastewater treatment at normal temperatures[J]. Environmental Science, 2009, **30**(5): 1430-
- [20] 苏东霞, 李冬, 张肖静, 等. 曝停时间比对间歇曝气 SBR 短程硝化的影响 [J]. 中国环境科学, 2014, **34**(5): 1152-1158.

  Su D X, Li D, Zhang X J, et al. Effects of different ratios of aeration time and anaerobic time on shortcut nitrification in the intermittent aeration SBR [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(5): 1152-1158.
- [21] 彭永臻,宋燕杰,刘牡,等. 晚期渗滤液短程生物脱氮的实现[J]. 土木建筑与环境工程, 2012, **34**(6): 126-132. Peng Y Z, Song Y J, Mu L, *et al.* Achievement of Short-cut Biological Nitrogen Removal of Mature Landfill Leachate [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2012, **34**(6): 126-132.
- [22] Zhang X J, Li D, Liang Y H, et al. Performance and microbial community of completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process in two membrane bioreactors (MBR) fed with different substrate levels [J]. Bioresource Technology, 2014, 152; 185-191.
- [23] 委燕,王淑莹,马斌,等. 缺氧 FNA 对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的选择性抑菌效应[J]. 化工学报,2014,65(10):4145-4149.
  - Wei Y, Wang S Y, Ma B, et al. Selective inhibition effect of free nitrous acid on ammonium oxidizing bacteria and nitrite oxidizing bacteria under anoxic condition [J]. CIESC Journal, 2014, 65(10): 4145-4149.

- [24] Wang Y Y, Wang Y W, Wei Y S, et al. In-situ restoring nitrogen removal for the combined partial nitritation-Anammox process deteriorated by nitrate build-up [J]. Biochemical Engineering Journal, 2015, 98: 127-136
- [25] 谢丽,殷紫,尹志轩,等. 一段式厌氧氨氧化工艺亚硝酸盐 氧化菌抑制方法研究进展[J]. 化工学报,2016,67(7): 2647-2655.
  - Xie L, Yin Z, Yin Z X, et al. A review on regulation methods of nitrite oxidizing bacteria in one-stage anaerobic ammonia oxidation process [J] CIESC Journal, 2016, 67 (7): 2647-2655.
- [26] Sun H W, Peng Y Z, Wang S Y, et al. Achieving nitritation at low temperatures using free ammonia inhibition on Nitrobacter and real-time control in an SBR treating landfill leachate[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 30: 157-163.
- [27] Van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor [J]. Microbiology, 1996, 142(8): 2187-2196.
- [28] 付昆明, 张杰, 曹相生, 等. 改性聚乙烯填料 CANON 反应器的启动与运行[J]. 化工学报, 2014, **65**(11): 4406-4412.

- Fun K M, Zhang J, Cao X S, et al. Start-up of CANON reactor with modified polyethylene carrier and its performance [ J ]. CIESC Journal, 2014, 65(11): 4406-4412.
- [29] 李冬, 苏庆岭, 梁瑜海, 等. CANON 颗粒污泥高效脱氮及处理生活污水实验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2015, 47 (8): 79-86.
  - Li D, Su Q L, Liang Y H, et al. Efficient nitrogen removal from domestic wastewater by CANON granular sludge [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2015, 47(8): 79-86.
- [30] 张肖静, 李冬, 梁瑜海, 等. MBR-CANON 工艺处理生活污水的快速启动及群落变化[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(4), 25-30
  - Zhang X J, Li D, Liang Y H, et al. Rapid start-up of CANON treating domestic wastewater and the community dynamics in MBR[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46 (4): 25-30.
- [31] 付昆明. 全程自养脱氮(CANON)反应器的启动及其脱氮性能[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
  - Fun K M. Start-up and performance of nitrogen removal of CANON reactor[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.

# **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 4 Apr. 15, 2017

## **CONTENTS**

CONTENTS	
Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City	
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM <sub>10</sub> During Spring and Summer of Lanzhou	
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan	
Pollution Characteristics of NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in PM <sub>2,5</sub> and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing	
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator i	
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles(PM <sub>2.5</sub> ) of Beijing and Baoding	
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data	
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals	
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project	
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir	
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summe	
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factor	
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaohe River Through High-throughput Sequencing	
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay	
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface	9.
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland	
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake	
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China	
Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water	
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate	
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -	
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr( VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride	
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water	
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes	
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes	
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater	
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment	
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process	
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor	
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor	
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills	
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe( ■ ) Reduction in Aged Refuse	
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou  Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure	
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong	•
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jianghan Plain	WANG lian wai 7HANG Cai niong DAN 7han shop at al. (1507)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil	
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil	
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil	
N <sub>2</sub> O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism	
Non-CO <sub>2</sub> Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes	
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil	
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels	
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism	•
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedings	
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize	
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing	
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing	
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Dopped Graphene Anode	
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States	
DEAL IMPORTAGE OF LOURISH SHOP REPRESENTED AND ASSESSMENT AND ITS LOURS MAKING III CHIRCU STATES	Nono rue (1/20)