

基于 MBBR 的 CANON 工艺处理消化液中试启动

周家中,吴迪*,韩文杰,管勇杰 (青岛思普润水处理股份有限公司生物膜研究院,山东 青岛 266555)

摘要: 基于移动床生物膜反应器(MBBR)成功启动了自养脱氮工艺(CANON)处理污泥消化上清液.采用 8.55m³ 中试系统,反应器内部填充 SPR-III 填料,填充率 44%,通过动态流接 CANON 污泥(接种比例<1%),经过 70d 成功启动 CANON 工艺.运行至 200d,TN 去除负荷稳定在 0.9kgN/(m³·d),出水氨氮浓度均值 63.9mg/L,氨氮和总氮去除率均值分别为 91%和 85%.进水中存在的少量有机物使系统同时存在反硝化和厌氧氨氧化两种脱氮途径,促进了总氮的去除,对总氮去除的贡献分别占 5%~7%和 93%~95%.通过对 pH 值和曝气强度的控制,防止了悬浮载体结垢,平衡了 DO、曝气强度以及生物膜厚度三者之间的关系,使生物膜始终处于适宜的厚度,稳定了系统的处理效果.高通量测序表明悬浮载体上的优势菌种为氨氧化菌(AOB)和厌氧氨氧化菌(AnAOB),其丰度整体呈增长趋势,至稳定运行期可达到 17%和 14%.系统无 NOB 存在,短程硝化效果良好,反硝化菌群丰度在 2%~3%并相对稳定,进水中存在的少量有机物不会影响厌氧氨氧化菌的增殖.

关键词: 全程自养脱氮; 自养脱氮; 移动床生物膜反应器; 厌氧氨氧化; 污泥消化液; 中试

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)06-2378-09

Pilot scale start-up of CANON disposal sludge-digestion wastewater treatment based on MBBR. ZHOU Jia-zhong, WU Di*, HAN Wen-jie, GUAN Yong-jie (Biofilm Research Institute, Qingdao SPRING Water Treatment CO. Ltd., Qingdao 266555, China). *China Environmental Science*, 2019,39(6): 2378~2386

Abstract: This article reported the start-up process of sludge digestion supernatants treatments by CANON process based on MBBR reactor. The pilot system with a volume of 8.55m³ was used and filled with SPR-III filler, which had a filling rate of 44%. The CANON process was successfully started after 70d with dynamic inflow of CANON sludge, and the inoculation ratio was below 1%. After 200d, the TN removal volumetric loading was stable at 0.9kgN/(m³·d), the mean value of the concentration of effluent ammonia nitrogen was 63.9mg/L, and the removal rate of ammonia nitrogen and total nitrogen were 91% and 85% respectively. The N-removal pathway of denitrification and anaerobic ammonium oxidation occurred simultaneously due to small amount of organic matter presence in the influent, which accounted for 5% to 7% and 93% to 95% of total nitrogen removal, respectively. By controlling of pH and aeration intensity, the scaling of suspended carriers was prevented and the relationship among DO, aeration intensity and biofilm thickness was balanced. As a result, the biofilm always maintained suitable thickness, which stabilized the treatment effect of the system. The high flux sequencing indicated that AOB and AnAOB were dominant species on the suspended carriers, and their abundance reached 17% and 14% during steady operation. There was no NOB in the system, indicating that the short-nitrification effect was good. The denitrifying bacteria abundance was 2%~3% and relatively stable, indicating that the small amount of organic matter in the influent did not affect the increase of anammox bacteria.

Key words: CANON; autotrophic; MBBR; ANAMMOX; sludge-digestion wastewater; pilot scale

污水厂剩余污泥厌氧消化上清液,是典型的高氨氮、低 C/N(一般<1.0)废水.目前上清液处理方式是回流至主流工艺前端与市政污水混合处理,这将会促使进水总氮负荷提高 10%~15%,从而增加污水厂运行的能耗,并需要投加大量碳源,因此需要对侧流的消化液进行单独处理^[1-2].以厌氧氨氧化(Anammox)为核心的自养脱氮工艺是最具有潜力的选项之一.虽然一段式全程自养脱氮工艺(CANON)运行控制简单,但仍受限于厌氧氨氧化菌(AnAOB)比生长速率较低,不易富集,易于流失,工程化面临困难^[3].国内对于消化液的自养脱氮处理进行了大量的研究.如杨延栋等^[4]以固定生物膜-活性污泥

(IFAS)系统,经过 65d 成功启动 IFAS 工艺,处理消化液原液时,总氮去除负荷 0.27kgN/(m³·d);胡石等^[5]以 0.088m³ 的 CSTR 反应器成功启动了颗粒污泥形式的 CANON 工艺,稳定运行阶段总氮去除负荷 0.35kgN/(m³·d);李冬等^[6]以 0.003m³ 的 MBR 反应器经过 36d 系统总氮去除负荷达到 0.1kgN/(m³·d)实现了 MBR 内 CANON 工艺的启动,稳定运行期间总氮去除负荷在 0.38kgN/(m³·d).以上研究通过采用

收稿日期: 2018-11-02

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07106005-04);青岛市民生科技计划项目(18-6-1-100-nsh)

* 责任作者, 高级工程师, hitwudi@126.com

不同的工艺形式对 AnAOB 起到了较好的持留作用,缩短了启动时间.但大多为实验室小试规模,且采用模拟废水启动,未进行中试验证,对于工程化应用有待于进一步商榷.

MBBR(移动床生物膜反应器)是 CANON 工艺的理想模式^[7-8],通过在反应器中投加悬浮载体以富集生物膜,通过曝气或者搅拌的作用,实现悬浮载体的流化,从而达到污染物去除的效果.生物膜的分层结构使得外层多为好氧菌,内层多为厌氧或者兼氧菌,是 CANON 的理想载体.生物膜的分层结构为好氧氨氧化菌(AOB)和 AnAOB 提供了良好的生存环境.将自养脱氮工艺与 MBBR 相结合,可强化微生物的富集过程,提高系统内的生物量,提高系统的抗冲击性能,是自养脱氮技术工程化实现的理想方式.已有研究^[9]以改性聚乙烯填料载体,采用先厌氧后好氧、先低温后高温的策略,历经 368d 成功启动 CANON 工艺,系统总氮去除容积负荷高达 1.01kgN/(m³·d),但是运行后期稳定性较差.此外,消化液本身水质特点,碱度高、硬度高等也决定其容易发生结垢,对生物膜系统的长期稳定运行影响较大,所以运行过程中需要严格的注意^[10].本文研究了实际污泥消化液 CANON-MBBR 8.55m³ 的中试系统启动过程,并通过各参数控制保障工艺稳定运行,全程采用实际消化液进行,以期为该类技术的工程化提供基础数据和参考.

1 材料与方法

1.1 主体装置

反应器整体采用不锈钢,外部设保温层,规格 1.5m×1.5m×4.4m,总体积 9.90m³,有效体积 8.55m³.

反应器内部填充 SPR-III 型悬浮载体,填充率 44%.悬浮载体直径为(25±0.5)mm,高(10±1)mm,挂膜后比重与水接近,有效比表面积大于 800m²/m³,符合《水处理用高密度聚乙烯悬浮载体(CJ/T461-2014)》行业标准.反应器不设二沉池,接种污泥自然流失不回流.

1.2 中试用水以及接种污泥

反应器进水采用北方某污水厂厌氧消化后剩余污泥经离心脱水后的脱水液(以下简称消化液),具体水质见表 1,试验过程中未添加任何营养物质,进水 BOD/COD<0.4,进水碱度/TN>4.5,C/N<0.4.启动

前期,对原水进行稀释,稀释用水为污水厂二沉池出水;启动中后期,完全采用原水运行.

表 1 消化液水质(mg/L)
Table 1 Sludge-digestion wastewater quality(mg/L)

项目	NH ₄ ⁺ -N	COD	BOD	SS	TN
数值	650~800	100~400	100~300	30~100	700~900

整个试验周期,反应器内温度在 30~35℃,平均为 31℃,连续流运行.系统运行初期,接种污水厂厌氧消化后污泥,限氧启动,运行近 4 个月后几乎无总氮去除效果,硝化容积负荷达 0.7kgN/(m³·d).调整启动策略,接种 CANON 小试反应器出水,该出水中含有平均 52mg/L 的脱落 CANON 生物膜,连续接种 34d,接种流量为 10L/h,累计接种量最大为 0.42kgMLSS.

1.3 分析方法

1.3.1 常规指标 NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法;NO₂⁻-N 采用 N-(01-萘基)-乙二胺分光光度法;NO₃⁻-N 采用紫外分光光度法;碱度采用酸碱指示剂滴定法;COD 采用重铬酸钾法;pH/DO/ORP/T 采用 WTW Multi3430 离线测定和 E+H CM448 在线测定.

1.3.2 高通量测序 高通量测序通过试剂盒(E.Z.N.A Mag-Bind Soil DNA Kit,OMEGA)提取微生物基因组 DNA,通过 1%琼脂糖凝胶电泳检测抽提基因组的完整性,利用 Qubit3.0DNA 试剂盒检测基因组 DNA 浓度.PCR 扩增所用引物为 341F/805R. PCR 反应体系包括 DNA 模板(10ng),15μL 2×Taq master Mix,1μL 引物 314F(10μmol/L),1μL 引物 805R(10μmol/L),添加超纯水至 30μL.共进行两轮 PCR 扩增.第一轮 PCR 扩增程序如下:94℃预变性 3min;5 个循环包含 3 个阶段,即 94、45 和 65℃温度下分别保持 30,20,30s;20 个循环包含 3 个阶段,即 94,55,72℃温度下分别保持 20,20,30s;72℃终延伸 5min.第二轮 PCR 扩增程序如下:95℃预变性 3min;5 个循环包含 3 个阶段,即 94,55,72℃温度下分别保持 20,20,30s;72℃终延伸 5min.PCR 产物进行琼脂糖电泳,通过 DNA 胶回收试剂盒(SanPrep)对 PCR 产物进行回收,利用 Qubit3.0DNA 检测试剂盒对回收的 DNA 精确定量,按照 1:1 的等量混合后测序,等量混合时,每个样品 DNA 量取 10ng,最终上机测序浓度为 20pmol,

通过 Illumina Miseq 测序平台完成对样品高通量测序.

1.3.3 微生物菌群分析 采用 usearch 进行质控和 OTU 聚类^[11].对高通量测序所得序列进行质控(QC),以去除不符合要求的引物序列、短片段及低质量序列.将所得序列进行相似性分析,并划分操作分类单元(OTU,相似性>0.97).

采用 Mothur 分析 Alpha 多样性^[12].计算微生物 Alpha 多样性指数,包括覆盖率、香农指数、Simpson 指数与 Chao1 指数.样品文库覆盖率(coverage)计算公式为

$$C=1-N_1/N$$

(1)

式中: N_1 为只含有 1 条序列的 OTU 数目; N 为总序列数目.香农指数计算公式

$$H=-\sum P_i \ln P_i$$

(2)

式中: P_i 为各种群物种数与样本总物种数比值,结果可衡量群落异质性.Simpson 指数和香农指数均用来估算样品中微生物的多样性,Chao1 指数用来估计群落中含 OTU 数目的指数.

通过 RDPclassifier 软件将序列进行物种分类^[13],选取门(phylum)、纲(class)、目(order)、科(family)、属(genus)为分类单位,统计各分类单位对应序列数量,绘制物种饼状图.

1.3.4 脱氮途径计算 总无机氮(TIN)即氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮之和.根据 CANON 工艺的计量式,存在 2 个特征系数,即 $R_{TN/Na}=\Delta TN/\Delta NO_3^-=8$, $R_{Na/A}=\Delta NO_3^-/\Delta NH_4^+=0.11$.

试验过程中,硝酸盐的生成量始终低于理论值,推测有反硝化途径.为简化计算,便于分析,假设系统内亚硝酸盐产生由亚硝化过程而来,剩余氨氮氧化全部由 CANON 路径,硝酸盐低于理论值的生成量经由反硝化途径去除,系统理论硝酸盐生成量

$$\Delta NO_3^-_{理论}=(\Delta NH_4^+-\Delta NO_2^-)\times 0.11$$

(3)

通过反硝化途径去除的 TIN 的比例

$$P_{反硝化}=\Delta NO_3^-_{理论}/\Delta NO_3^-_{实际}$$

(4)

通过 CANON 途径去除的 TIN 的比例

$$P_{CANON}=1-P_{反硝化}$$

(5)

以此计算 CANON 途径和反硝化途径脱氮的比例,再辅助通过 COD、碱度的消耗情况判断偏差.

1.4 研究阶段划分

试验根据控制手段不同、效果差异性人为分为 4 个阶段,如表 2 所示.启动期(I)和效果产生期(II),系统处理效果有限,为防止较高的游离氨(FA)对系统产生抑制,采用污水厂二沉池出水对原水进行了稀释;负荷提升期(III)和稳定运行期(IV),不再进行原水稀释,直接采用原水处理,根据出水氨氮浓度通过逐步增大流量方式提高负荷;并且为防止基质不足影响系统负荷增长,或基质浓度过高产生抑制,控制出水氨氮在 100mg/L 水平,并且随着系统的成熟,逐步降低出水氨氮浓度.由于系统未设置沉淀池,采用纯膜 MBBR 形式运行,系统内的悬浮态污泥浓度(MLSS)始终较低.反应器全程通过曝气控制悬浮载体流化,保证悬浮载体不堆积,水力剪切良好.

表 2 试验各阶段进水水质与运行参数
Table 2 Influent water quality and operational parameters in each phase

阶段	阶段名称	运行时间(d)	DO(mg/L)	进水氨氮(mg/L)	进水流量(m ³ /d)	MLSS(g/L)	FA(mg/L)	FNA(mg/L)	备注
I	启动期	1~34	0~0.5	70~150	0.72	<1	3.19±1.47	1.55±0.38	原水稀释
II	效果产生期	35~69	0~0.5	50~100	0.72~2.00	<1	0.50±0.42	0.65±0.55	原水稀释
III	负荷提升期	70~198	0.5~2.0	650~800	0.50~12.00	<0.2	2.12±1.66	0.57±0.64	原水
IV	稳定运行期	199~233	1.5~3.5	650~800	12.00	<0.2	2.05±0.29	0.25±0.08	原水

2 结果与分析

试验分析了系统启动阶段 233d 的数据,系统内进出水 NH_4^+-N 、 $NO_2^- -N$ 、 $NO_3^- -N$ 变化如图 1 所示,系统总无机氮去除负荷和 TIN 变化如图 2 所示,特征系数变化如图 3 所示.

系统在 1~34d(I)接种 CANON 小试反应器剩余污泥,低曝气运行,防止过多的 $NO_2^- -N$ 积累,该阶段采用低 $NH_4^+ -N$ 进水,主要是为了控制系统内 FA,防止对 AnAOB 产生抑制.开始运行,反应器有明显的氨氮去除,但 TIN 基本无明显变化.至 34d,系统出现明显的总氮损失, ΔTIN 达到 25mg/L,停止接种.

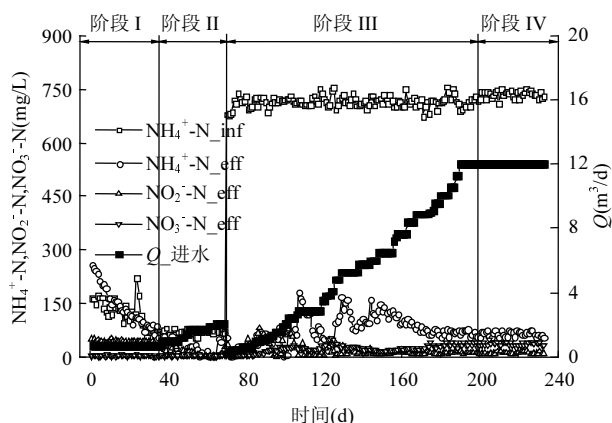
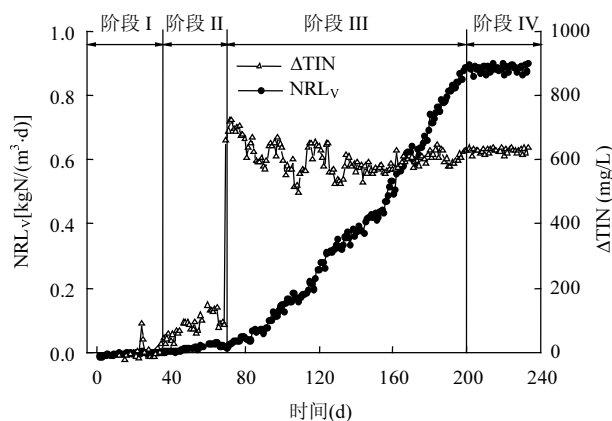


图1 系统进出水氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮浓度

Fig.1 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in system influent and effluent

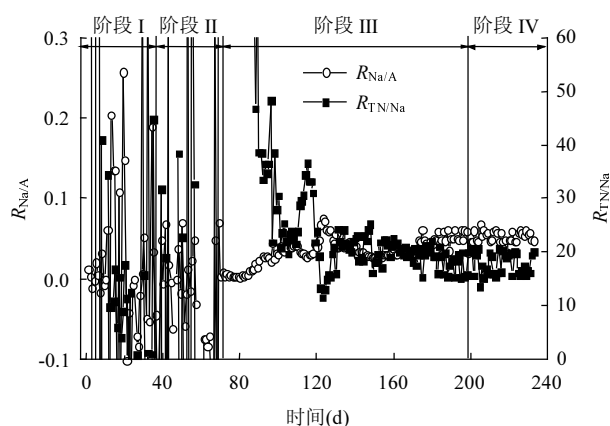
系统在 35~69d(II),TN 去除负荷 NRL_V 缓慢但稳定增长,TN 去除负荷提升至 $0.02\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$.本阶段继续采用低浓度氨氮进水,同时逐步提升流量,自然流失系统内之前的接种污泥.运行至 50d 时,悬浮载体生物膜颜色较启动初期已加深,但未能看到明显的红色.至 69d,系统内悬浮态污泥已 $<200\text{mg/L}$.虽然本阶段系统已有自养脱氮效果,但 CANON 特征系数没有规律,离散且波动大,系统并未真正稳定.

图2 系统总氮去除负荷和 ΔTIN 变化Fig.2 Variations of TN removal load and ΔTIN

系统在 70~198d(III),使用消化液原液,不进行稀释,根据去除效果逐步提高进水流量,TIN 去除负荷 (NRL_V) 由 $0.02\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 提升至 $0.89\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,129d 内扩增了 44.5 倍.系统出水氨氮有波动,在 60~170mg/L,出水硝酸盐氮积累逐步提高,浓度达到 40mg/L.本阶段自 135d,开始出现了相对稳定的特征系数, $R_{\text{Na/A}}=0.05\sim0.08<0.11$, $R_{\text{TN/Na}}=15\sim25>8$,显示系

统内可能存在反硝化,硝酸盐生成的较预期少.系统运行到 100d 时,悬浮载体颜色已进一步加深,并可在悬浮载体表面观察到红色细小颗粒附着.至 180d 时,悬浮载体已基本显现红色,生物膜厚度平均在 150~250 μm ,但不同于单纯的 ANAMMOX 过程,CANON 的生物膜的红色略淡.

系统在 199~233d(IV),负荷相对稳定, NRL_V 在 $0.85\sim0.90\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,出水氨氮稳定低于 70mg/L,总氮低于 120mg/L,氨氮和总氮去除率分别达到 91% 和 85%.230d 时,生物膜厚度可达到 200 μm 以上,生物膜较为密实,此时生物量可达 $15.6\text{g}/\text{m}^2$,系统内生物量可达到 46.95kgMLSS ,相较于 I 阶段接种量的 0.42kgMLSS ,接种比例最高为 0.89%.

图3 $R_{\text{Na/A}}$ 和 $R_{\text{TN/Na}}$ 特征系数变化Fig.3 Variations of characteristic coefficients of $R_{\text{Na/A}}$ and $R_{\text{TN/Na}}$

世界上第一座生产性的厌氧氨氧化工艺于 2002 年在荷兰鹿特丹 DoKHaven 启动成功,但耗时长达 3.5a,启动时间较长^[14].如今随着厌氧氨氧化工艺的推广和应用,接种已有工程中的 AnAOB 缩短反应器的启动时间已成为了可能.对比了国内外 CANON 中试或工程研究,如表 3 所示.对于工程启动,接种污泥的厌氧氨氧化活性越高、接种量越大,越有助于缩小启动时间,瑞典的 Sjölanda 污水厂接种成熟的 CANON 悬浮载体,以 4.5% 的接种比例启动 120d 后容积负荷就达到 $1.06\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$;瑞士的 Glarnerland 污水厂接种厌氧氨氧化颗粒污泥,以 100% 的接种率,通过控制进水负荷,经过 55d 即达到满负荷稳定运行.但如果能以更小的接种比例并在相对短的时间内成功启动,对于工程而言更

具有实际意义.本研究采用动态流加接种方式,未从其他反应器接种污泥,也未改变其他反应器的运行状况,通过采用 MBBR 工艺,对相关功能菌有较好的持留能力,有效防止了功能菌的流失,在 70d 内成功启动 CANON,历经 200d,NRL_V 达到 0.90kgN/

(m³·d),且接种比例不足 1%,全程采用原水启动,具有极大的工程意义.此外,按本研究的稳定时期的处理能力,若增大悬浮载体填充率至 67%时(MBBR 容许最大填充率),NRL_V 可进一步提升到 1.37kgN/(m³·d).

表 3 国内外 CANON 中试比较
Table 3 Comparison of CANON pilot-scale operations at home and abroad

类型	处理水质	反应器容积(m ³)	TN 负荷[kgN/(m ³ ·d)]	达到稳定期时间(月)	接种污泥	工艺形式	地点	文献
工程	消化液	200	1.06	4	4.5%挂膜填料	MBBR	瑞典 Sjölanda	[15]
工程	马铃薯废水	600	1.2	—	—	CANON	荷兰 Olburgen	[16]
中试	消化液	3	0.74	4	污水厂活性污泥	SBR	—	[17]
工程	消化液	500	0.68	—	—	DEMON	奥地利 Strass	[18]
工程	消化液	400	0.56	2	厌氧氨氧化颗粒污泥	DEMON	瑞士 Glarnerland	[18]
本项目	消化液	8.55	0.90	6	CANON 剩余污泥	CANON	中国	

注:—为文献未列出.

3 讨论

3.1 倍增时间延拓

本次启动过程中,不同负荷阶段的倍增时间有一定差异,如图 4 所示.在 $NRL_V<0.16\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,倍增时间在 10~15d. $NRL_V>0.16\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,倍增时间增加到了 28d, NRL_V 从 $0.32\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 到 $0.64\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 历时 42d.随着 NRL_V 的增长, NRL_V 增长速率逐步放缓,倍增时间逐步延长.厌氧氨氧化菌为自养菌,倍增时间较长,理论上的倍增时间在 11d^[19],也有报道是 10~30d^[20].Joss 等^[21]在中试和工程应用过程中,系统的倍增时间在 15~25d,并且在 4 个月的运行过程中,相对稳定.陈重军等^[22]以竹炭为载体启动厌氧氨氧化过程,最短倍增时间为 10.8d.倍增时间与运行工艺、控制参数等息息相关.在 II~IV 阶段,整个过程出水氨氮均值为 66.15mg/L 水平,出水 NO₂⁻-N 浓度为 10.17mg/L,系统内的 FA、FNA 如表 2 所示,消化液进水水质变化不大,不存在阶段性抑制性因素.可以认为,这种负荷阶段性增长与倍增时间逐步延长的变化与系统自身有关,而与外界因素关系不大,推测与优势菌属对于悬浮载体生态位的占有相关.

启动初期,悬浮载体的有效比表面积较大,微生物量较少,从宏观效果分析,系统内主要以 AOB 为优势菌群,所以基本不存在生态位的竞争,更容易挂膜,负荷增长快;随着负荷的增长,生物膜逐步成熟,随着

TN 效果的增强,AnAOB 逐步富集,生态位逐步饱和,负荷的进一步增长,出现了微生物对生态位的竞争,AnAOB 挤占其他微生物的生态位.在此阶段系统内亚硝酸盐浓度始终较低,并没有随着 DO 的升高表现出升高的趋势,推测 AOB 的生态位可能被挤占,负荷增长放缓的瓶颈是亚硝化过程.

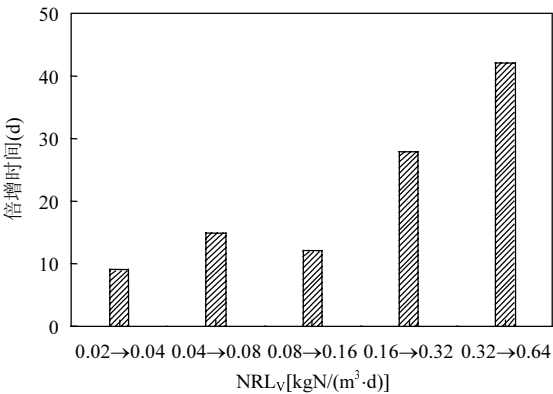


图 4 系统运行过程中不同阶段的倍增时间

Fig.4 Multiplication time at different stages during system operation

3.2 悬浮载体结垢的预防性控制

消化液的碱度含量较高,可达 2000~3000mg/L (以 CaCO₃ 计),而进水中一旦硬度含量较高就会产生碳酸盐或磷酸铵镁(鸟粪石,MAP)沉淀^[23],沉淀一旦附着于悬浮载体上就会增大其密度,一方面导致悬浮载体流化较差,另一方面也会影响传质,最终导致处理效果变差.世界上目前已经投入运行的约 100

座 ANAMMOX 工艺的污水处理厂中有 35% 出现结垢现象^[24]。一旦悬浮载体有结垢生成,采取常规方法很难恢复,因此预防悬浮载体结垢至关重要。pH 值是引起上述沉淀的主要影响因素,根据酸碱平衡, $\text{pH} > 8$ 时,溶液中会出现 CO_3^{2-} ,进而产生碳酸盐类沉淀。所以控制结垢的首要措施是控制系统内的 pH 值。系统内的 pH 值和碱度变化如图 5 所示。从图 5 可以看出,整个启动过程中,系统内 pH 值基本在 7.5 以下。良好的亚硝化过程,能够有效消耗进水中的碱度,降低系统内的 pH 值,预防悬浮载体结垢。

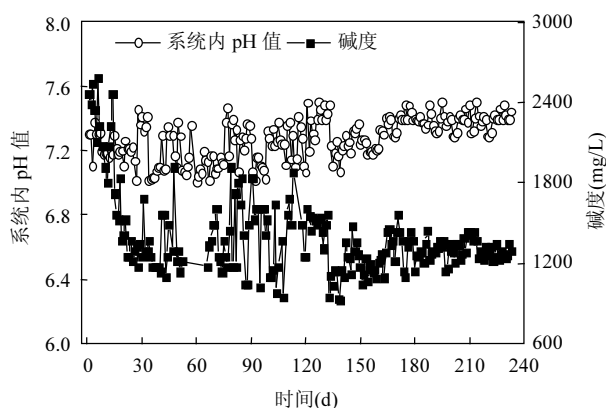


图 5 系统内 pH 值和碱度变化
Fig.5 Variations of pH and alkalinity

3.3 悬浮载体流化性能控制

本文所研究的 CANON 工艺是基于 MBBR 工艺,而流化是 MBBR 工艺的核心所在,一方面流化承担生物膜的传质传氧;另一方面悬浮载体流化是避免悬浮载体堵塞的唯一途径,所以流化的强弱关系到了悬浮载体活性的表达^[25]。CANON 系统通过投加悬浮载体富集微生物的方式可有效的持留微生物,富集 AnAOB,但是一旦流化措施控制不佳,则容易导致悬浮载体上生物膜过厚,过厚的生物膜会导致悬浮载体的有效比表面积降低,孔道的表面张力增大,进而影响传质,降低去除效果,所以控制生物膜的有效厚度同样尤为重要。在本试验过程中,以曝气强度(反应器单位底面积的曝气量, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)和气容比(曝气量/反应器有效容积, $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$)对流化强度进行表征,如图 6 所示。

从图 6 可以看出,在厌氧氨氧化启动阶段,0~90d 的时间内, TN 去除负荷较低,悬浮载体上功能微生物量较低,此时曝气量较低,维持悬浮载体流化以及

提供必要的 DO 即可。而随着 TN 去除负荷的提升以及 AOB 对氧需求量的增加,供氧量开始增加。此外,悬浮载体上开始生长优势菌种,为避免生物膜过厚,相应的流化强度也逐步增强。曝气强度由 0.9 增加到了 $5.9 \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,气容比由 0.2 增加到了 $1.3 \text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ 。CANON 过程,由于 AnAOB 的存在,所以 DO 不宜过高,从曝气手段的选择上(微孔曝气、穿孔曝气结合)平衡了 DO、曝气强度以及生物膜厚度三者之间的关系,使整个系统运行良好,生物膜始终处于适宜的厚度,负荷稳步提升。

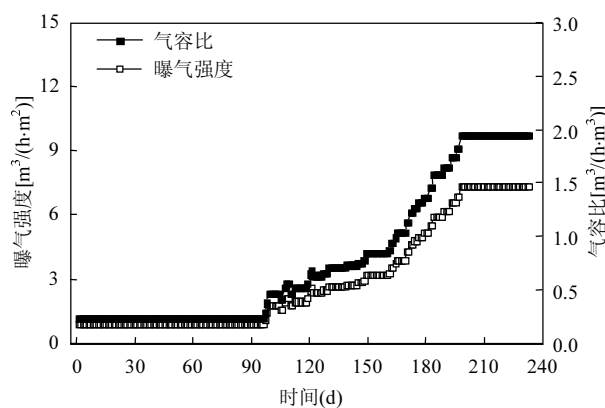


图 6 曝气强度与气容比
Fig.6 Aeration intensity and gas to volume ratio

3.4 脱氮途径分析

系统自 135d, CANON 特征系统 $R_{\text{Na/A}}$ 基本稳定在 0.05~0.08 之间,略低于理论值的 0.11; $R_{\text{TN/Na}}$ 基本稳定在 15~25 之间,略高于理论值 8,显示硝态氮的实际产生量低于理论产生量,可能有反硝化途径。

进水中含有一定浓度的有机物, COD 在 100~400 mg/L, B/C 在 0.2~0.3,这部分有机物的存在,为反硝化过程提供了碳源,使的系统内经过厌氧氨氧化产生的硝态氮又会在反硝化菌作用下经过反硝化途径去除,从而使硝态氮的实际产生量降低,同时也贡献了一部分的总氮去除。整个过程中 CANON 途径和反硝化途径的 TN 去除占比如图 7 所示,自养脱氮占总氮去除的 93%~95%,反硝化脱氮贡献剩余的 5%~7%。从阶段 III 开始,系统进水全部采用消化液,此时,进水 COD 均值 315 mg/L,随着进水量的不断提升,系统内 COD 的浓度在 180~235 mg/L 之间,同系统氨氮一样相对稳定;在阶段 IV 稳定运行期间,系统进出水 COD 差值均值为 91 mg/L,假设有有机物的去除

全部以反硝化的方式,理论可去除 31.8mg/L 的氮,对应的系统进出水总氮去除均值为 627mg/L,计算得反硝化去除的氮约占整个系统总氮去除的 5.1%,与模型吻合.整个运行过程中,COD 的去除率相对稳定,在 30%~35%之间.由于试验用水的 C/N 比较低,整体上限限制了有机物的去除.

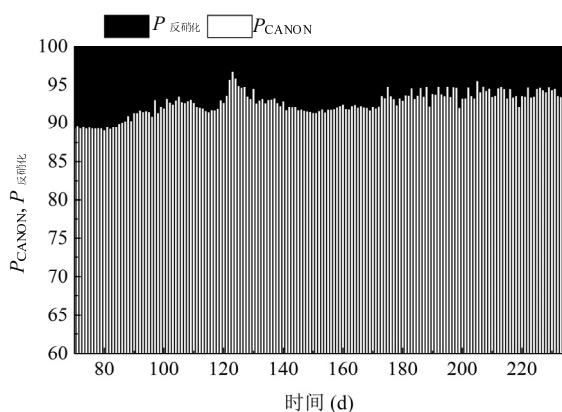


图7 自养脱氮与反硝化过程分别占总氮去除的比例

Fig.7 Percentage of TN removal via Autotrophic and denitrification process

魏思佳等^[26]通过采用 ASBR 反应器,发现随着 COD/NH₄⁺-N 由 1.0 升高至 5.0 时,自养脱氮占总氮去除率由 73.03%降低至 50.00%,本文研究消化液的 C/N<0.4,所计算的自养脱氮对总氮去除的贡献率基本符合以上研究趋势.Chamchoi 等^[27]发现,当 COD 浓度在 100~200mg/L 之间(COD/N 为 0.9)时,厌氧氨氧化菌可以有效地与反硝化菌竞争,表现为高 NH₄⁺-N 去除率和低 COD 去除率,但这种竞争力会随着 COD 浓度的提高而下降.所以实际进水含有一定浓度的有机物时,不会对厌氧氨氧化菌造成抑制,相反反硝化与厌氧氨氧化耦合,有利于系统 TN 去除率的提高^[28-31],厌氧氨氧化工艺适合处理低碳氮比的废水^[32].

3.5 微生物分析

在 80,110,140,170,200d 分别取反应器内填料,进行高通量测序.门水平物种相对丰度、属水平的相对分布分别如图 8、图 9 所示.

整个过程,优势菌门基本相同,主要有变形菌门(Proteobacteria)、拟杆菌门(Bacteroidetes)、浮霉菌门(Planctomycetes)、绿弯菌门(Chloroflexi)、放线菌门(Actinobacteria)等.随着系统运行时间的延长,变

形菌门和浮霉菌门有了明显的增加,分别由 32%、11%增加到 41%、15%.绿弯菌门丰度降低,由 8%变为 2%.拟杆菌门和放线菌门变化不明显,整个期间分别在 19%和 2%左右.

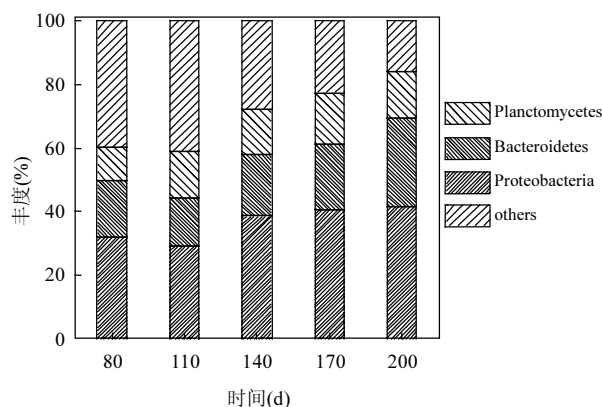


图8 门水平物种相对丰度

Fig.8 Relative abundance distribution at phylum level

属水平看,稳定运行期间悬浮载体上检测到的与脱氮相关的相对丰度较大的功能菌为氨氧化菌 *Nitrosomonas*(AOB) 和厌氧氨氧化菌 *Candidatus Anammoxoglobus*(AnAOB),另外存在及其微量的亚硝酸盐氧化菌(NO₂),如 *Nitrolancea*.此外,生物膜上也发现了少量的假单胞菌属(*Pseudomonas*)和不动杆菌属(*Acinetobacter*).刘天琪等^[33]证明 *Pseudomonas* 是一株高效的耐高盐的异养硝化-好氧反硝化菌,在 40g/LNaCl 的高盐条件下,以亚硝态氮为氮源,经过 72h,脱氮效率可达 64.5%.宋宇杰等^[34]证明 *Acinetobacter* 是可以利用氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮,不可利用羟胺的异养硝化-好氧反硝化菌,该菌属所需 C/N 比较高,在 C/N 为 15 时,36h 可将 400mg/L 的氨氮全部硝化,C/N 为 20 时,36h 可将硝态氮和亚硝态氮全部去除.可见,在 CANON-MBBR 生物膜上也检测出了部分异养硝化-好氧反硝化菌,该类细菌同时具有硝化和反硝化功能,且都是异养菌.这可能与 MBBR 独特的生物膜结构相关,需要进一步研究.此外,系统内有机物含量较低,限制了异养菌的生长,具有反硝化功能的微生物的丰度在 2%~3%,整体比较稳定.所以,在自养脱氮工艺选择上,应合理控制有机物的浓度,一旦过多则会使反硝化菌过量繁殖挤占悬浮载体生态位.

从属水平分析优势菌种的变化情况发现,在整

个微生物群落变化过程中,AOB 的丰度表现为先升高后降低的趋势,最大丰度达到 22%,降低的原因可能是因为 AOB 在对悬浮载体生态位的挤占上处于劣势.微观的变化也印证了宏观上的变化,即在阶段 III,负荷增长速率变缓,倍增时间延长,主要限于亚硝酸盐不足.AnAOB 的丰度整体上呈现上升的趋势,最大时达到 18%.随着 AnAOB 数量的增多,一方面生物膜开始逐步显现红色;另一方面宏观的表现是脱氮负荷的增加,亚硝酸盐氮积累量的降低.在生物膜整个微生物的群落变化中,NOB 始终<0.1%,说明在整个工艺控制中,亚硝化效果控制良好,系统中硝酸盐氮的产生全部来自厌氧氨氧化过程.NOB 的低含量有利于保证系统良好的亚硝化效果,DNB 的存在形成了反硝化过程与厌氧氨氧化过程的耦合,降低了系统出水的硝酸盐浓度.从生物多样性分析看,Chao1 指数由 340.1 升高至 444.8,Shannon 指数由 3.21 升高至 5.15,Simpson 指数由 0.99 降低至 0.97,说明随着微生物在悬浮载体上的附着以及处理效果的提高,悬浮载体上的微生物多样性逐步提高.其他菌种对于系统效果表达及稳定性影响尚不清晰,仍需进一步研究.

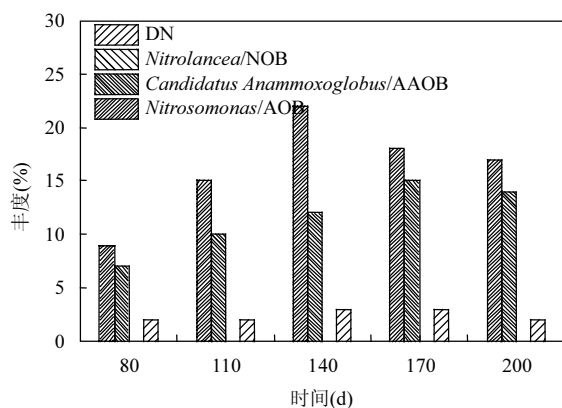


图9 属水平物种相对丰度

Fig.9 Relative abundance distribution at genus level

4 结论

4.1 通过动态流接 CANON 污泥,接种比例<1%,经历 70d 成功启动 CANON-MBBR 工艺,运行至 200d 总氮去除负荷可达 $0.90\text{kgN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,氨氮和总氮去除率分别达到 91%和 85%.

4.2 系统内同时存在厌氧氨氧化和反硝化两种氮的去除途径,其贡献率分别为 93%~95%和 5%~7%.进水

中含有一定浓度的有机物会促进系统总氮的去除.

4.3 通过合理的曝气强度控制平衡 DO、流化以及生物膜厚度之间的关系,使生物膜始终处于适宜的厚度,稳定了系统的处理效果.

4.4 稳定运行期,悬浮载体上 AOB 和 AnAOB 丰度可达 17%和 14%,表现出良好的厌氧氨氧化效果.系统内几乎不存在 NOB,且反硝化菌丰度在 2%~3%,较为稳定,与宏观效果相吻合.

参考文献:

- [1] 韩晓宇,黄 京,刘新春,等.厌氧氨氧化技术处理热水解消化液的实验研究 [J]. 中国环境科学, 2017,37(7):2542-2549.
Han X Y, Huang J, Liu X C, et al. Study on treatment of thermal hydrolysis anaerobic digester effluent by anaerobic ammonia oxidation technique [J]. China Environmental Science, 2017,37(7):2542-2549.
- [2] 张树军,韩晓宇,张 亮,等.污泥发酵同步消化液旁侧脱氮 [J]. 中国环境科学, 2011,31(1):19-24.
Zhang S J, Han X Y, Zhang L, et al. Siding nitrogen removal from digestion liquid by simultaneous sludge fermentation and wastewater denitrification [J]. China Environmental Science, 2011,31(1):19-24.
- [3] 袁 砚,周 正,林 兴,等.氨氮对厌氧氨氧化过程的抑制规律及调控策略 [J]. 中国环境科学, 2017,37(9):3309-3314.
Yuan Y, Zhou Z, Lin X, et al. Inhibiting regularity and control strategy of NH_4^+-N on ANAMMOX Process [J]. China Environmental Science, 2017,37(9):3309-3314.
- [4] 杨延栋,黄 京,韩晓宇,等.一体式厌氧氨氧化工艺处理高氨氮污泥消化液的启动 [J]. 中国环境科学, 2015,35(4):1082-1087.
Yang Y D, Huang J, Han X Y, et al. Start-up of one-stage partial nitrification/anammox process treating ammonium-rich reject water [J]. China Environmental Science, 2015,35(4):1082-1087.
- [5] 胡 石,甘一萍,张树军,等.一体化全程自养脱氮(CANON)工艺的效能及污泥特性 [J]. 中国环境科学, 2014,34(1):111-117.
Hu S, Gan Y P, Zhang S J, et al. Performance and sludge characteristics of the CANON process [J]. China Environmental Science, 2014,34(1):111-117.
- [6] 李 冬,何永平,张肖静,等.MBR 系统 CANON 工艺的快速启动及微生物种群特征 [J]. 中国环境科学, 2014,34(11):2788-2795.
Li D, He Y P, Zhang X J, et al. The fast start-up of CANON process in MBR system and the characterization of microbes [J]. China Environmental Science, 2014,34(11):2788-2795.
- [7] 李 冬,赵世勋,王俊安,等.污水处理厂 CANON 工艺启动策略 [J]. 中国环境科学, 2017,(11):127-133.
Li D, Zhao S X, Wang J A, et al. Startup strategies of CANON process in wastewater treatment plant [J]. China Environmental Science, 2017, (11):127-133.
- [8] 张志强,关 笑,吕 锋,等.悬浮填料对厌氧氨氧化MBR运行的影响特性及机理 [J]. 中国环境科学, 2018,38(3):929-934.
Zhang Z Q, Guan X, Lv F, et al. Influencing characteristics and mechanisms of suspended carriers on anammox MBR performance [J]. China Environmental Science, 2018,38(3):929-934.
- [9] 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.
- Fu 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.
- [10] 付昆明,王会芳,左早荣,等.生物膜 CANON 反应器中沉积物影响及其成因分析 [J]. 环境科学, 2015,36(8):2926-2933.
- Fu K M, Wang H F, Zuo Z R, et al. Analysis of Precipitation Formation in Biofilm CANON Reactor and Its Effect on Nitrogen Removal [J]. Environmental Science, 2015,36(8):2926-2933.
- [11] Edgar R C. Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST [J]. Bioinformatics, 2010,26(19):2460-2461.
- [12] Schloss P D, Westcott S L, Ryabin T, et al. Introducing mothur: open-source, platform-independent, community-supported software for describing and comparing microbial communities [J]. Applied and environmental microbiology, 2009,75(23):7537-7541.
- [13] Wang Q, Garrity G M, Tiedje J M, et al. Naive Bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy [J]. Applied and environmental microbiology, 2007,73(16):5261-5267.
- [14] Abma W R, Schultz C E, Mulder J W, et al. Full-scale granular sludge Anammox process [J]. Water Science and Technology, 2007,55(8/9):27-33.
- [15] Christensson M, Ekström S, Chan A A, et al. Experience from start-ups of the first ANITA Mox plants [J]. Water Science and Technology, 2013,67(12):2677-2684.
- [16] Gonzalez-Martinez A, Osorio F, Morillo J A, et al. Comparison of bacterial diversity in full scale anammox bioreactors operated under different conditions [J]. Biotechnology progress, 2015,31(6):1464-1472.
- [17] Jeanningros Y, Vlaeminck S E, Kaldate A, et al. Fast start-up of a pilot-scale deammonification sequencing batch reactor from an activated sludge inoculum [J]. Water Science and Technology, 2010, 61(6):1393-1400.
- [18] Wett B. Development and implementation of a robust deammonification process [J]. Water science and technology, 2007,56(7):81-88.
- [19] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. Applied microbiology and biotechnology, 1998,50(5):589-596.
- [20] van Niftrik L A, Fuerst J A, Damsté J S S, et al. The anammoxosome: an intracytoplasmic compartment in anammox bacteria [J]. FEMS microbiology letters, 2004,233(1):7-13.
- [21] Joss A, Salzgeber D, Eugster J, et al. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(14):5301-5306.
- [22] 陈重军,朱为静,黄孝肖,等.厌氧氨氧化启动过程 Anammox 菌富集规律和差异分析 [J]. 生物工程学报, 2014,30(6):891-900.
- Chen C J, Zhu W J, Huang X X, et al. Enrichment regulation of anammox bacteria in the anammox start-up process [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2014,30(6):891-900.
- [23] 李 涛,周 律.污水处理系统中鸟粪石结垢的控制技术 [J]. 中国给水排水, 2008,24(18):14-18.
- Li T, Zhou L. Control Technologies of Struvite Scaling in Wastewater Treatment Systems [J]. China Water & Wastewater, 2008,24(18):14-18.
- [24] Lackner S, Gilbert E M, Vlaeminck S E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences—an application survey [J]. Water research, 2014,55:292-303.
- [25] 吴 迪.MBBR 在国内的工程应用与发展前景 [J]. 中国给水排水, 2018,34(16):22-31.
- Wu D. Application and Development Prospect of MBBR in China [J]. China Water & Wastewater, 2018,34(16):22-31.
- [26] 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/NH₄⁺-N 对耦合反应的影响 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(3):759-767.
- Wei S J, Yu D S, Li J, et al. Simultaneous carbon and nitrogen removal by anaerobic ammonium oxidation and denitrification I: effect of COD/NH₄⁺-N on coupled reaction [J]. China Environmental Science, 2016,36(3):759-767.
- [27] Chamchoi N, Nitisoravut S, Schmidt J E. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification [J]. Bioresource Technology, 2008,99(9):3331-3336.
- [28] 李 冬,杨 卓,梁瑜海,等.耦合反硝化的 CANON 生物滤池脱氮研究 [J]. 中国环境科学, 2014,34(6):1448-1456.
- Li D, Yang Z, Liang Y H, et al. Nitrogen removal performance by CANON biological filtration with denitrification [J]. China Environmental Science, 2014,34(6):1448-1456.
- [29] 王春香,刘常敬,郑林雪,等.厌氧氨氧化耦合脱氮系统中反硝化细菌研究 [J]. 中国环境科学, 2014,34(7):1878-1883.
- Wang C X, Liu C J, Zheng L X, et al. Denitrifying bacteria of anaerobic ammonium-oxidizing denitrifying system [J]. China Environmental Science, 2014,34(7):1878-1883.
- [30] 李 冬,杨巧云,曾辉平,等.厌氧氨氧化耦合反硝化快速启动 CANON 工艺 [J]. 中国环境科学, 2017,37(4):1307-1314.
- Li D, Yang Q Y, Zeng H P, et al. The startup of CANON process by starting up simultaneous anammox and denitrification process firstly [J]. China Environmental Science, 2017,37(4):1307-1314.
- [31] 王维奇,王秀杰,李 军,等.部分反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮性能研究 [J]. 中国环境科学, 2019,39(2):641-647.
- Wang W Q, Wang X J, Li J, et al. Study on the performance of partial denitrification coupled with anaerobic ammonia oxidation for nitrogen removal [J]. China Environmental Science, 2019,39(2):641-647.
- [32] Güven D, Dapena A, Kartal B, et al. Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria [J]. Applied and environmental microbiology, 2005,71(2):1066-1071.
- [33] 刘天琪,金若菲,周集体,等.异养硝化-好氧反硝化菌 ADN-42 的脱氮特性 [J]. 环境工程学报, 2015,(2):989-996.
- Liu T Q, Jin R F, Zhou J T, et al. Nitrogen-removal characteristic of heterotrophic nitrification and aerobic denitrification bacterium ADN-42 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015,(2): 989-996.
- [34] 宋宇杰,李 屹,刘玉香,等.碳源和氮源对异养硝化好氧反硝化菌株 Y1 脱氮性能的影响 [J]. 环境科学学报, 2013,33(9):2491-2497.
- Song Y J, Li Y, Liu Y X, et al. Effect of carbon and nitrogen sources on nitrogen removal by a heterotrophic nitrification-aerobic denitrification strain Y1 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013,33(9):2491-2497.

作者简介: 周家中(1990-),男,河北张家口人,硕士,主要从事高级氧化、自养脱氮及 MBBR 工艺研发等工作.发表论文 4 篇.