

# 侧流 FNA 抑制的 CANON 颗粒-絮体复合系统参数优化

任志强<sup>1</sup>, 李冬<sup>1\*</sup>, 王文强<sup>1</sup>, 张杰<sup>1,2</sup> (1.北京工业大学,水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室,北京 100124; 2.哈尔滨工业大学,城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 为探究侧流游离亚硝酸(FNA)处理抑制亚硝酸盐氧化菌(NO<sub>B</sub>)策略相关工艺参数的最佳组合,在颗粒-絮体复合系统的全程自养脱氮(CANON)工艺中,采用批次试验探讨污泥沉降时间、FNA 处理浓度及处理时间对相关功能菌活性的影响,针对性抑制 NO<sub>B</sub> 活性,降低 FNA 对功能菌活性影响。结果显示,沉降时间影响处理污泥中功能菌群活性,随着沉降时间的延长,排出污泥中厌氧氨氧化菌(AnAOB)活性逐渐减弱。沉降 1min 后进行排泥排出了大部分 NO<sub>B</sub> 并且反应器内保留了尽可能多的 AnAOB,此时排出的污泥中 AnAOB、氨氧化菌(AOB)和 NO<sub>B</sub> 的相对活性分别为 15.79%、54.55%和 68.63%。综合 FNA 对 NO<sub>B</sub> 和 AOB 活性的影响,采用 0.6mg/L 的 FNA 抑制 12h 后 AOB 活性为 38.71%,而 NO<sub>B</sub> 活性仅为 12.5%。响应曲面分析结果显示,FNA 处理时间、处理浓度是影响 NO<sub>B</sub>、AOB 活性的关键因素。

**关键词:** 颗粒-絮体; CANON; FNA; NO<sub>B</sub>; 响应曲面

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2022)11-5100-08

**Parameter optimization of CANON granular-flocculate composite system with side-flow FNA suppression.** REN Zhi-qiang<sup>1</sup>, LI Dong<sup>1\*</sup>, WANG Wen-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1,2</sup> (1.Key Laboratory of Beijing Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science*, 2022,42(11): 5100~5107

**Abstract:** In order to explore the best combination of process parameters related to the strategy of inhibiting nitrite oxidizing bacteria (NO<sub>B</sub>) by side flow free nitrous acid (FNA) treatment, in the completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process of granular-flocculate composite system, batch test was used to explore the effects of sludge sedimentation time, FNA treatment concentration and FNA processing and processing time to the related functional bacteria activity influence. The NO<sub>B</sub> activity was targeted inhibition and treatment time on the activity of relevant functional bacteria, so as to inhibit the activity of NO<sub>B</sub> and reduce the effect of FNA on the activity of functional bacteria. The result showed that the settling time affected the activity of functional bacteria in the treated sludge. With the prolongation of the settling time, the activity of anaerobic ammonium oxidizing bacteria (AnAOB) in the discharged sludge gradually decreased. After settling for 1min, most of the discharged sludge was NO<sub>B</sub>, and retained as much AnAOB as possible in the reactor. At this time, the relative activities of AnAOB, ammonia oxidizing bacteria (AOB) and NO<sub>B</sub> were 15.79%, 54.55% and 68.63%, respectively. Considering the effect of FNA on the activity of NO<sub>B</sub> and AOB, the activity of AOB was 38.71%, while the NO<sub>B</sub> activity was only 12.5% after inhibition with 0.6mg/L FNA for 12h. The results of response surface analysis showed that the treatment time and treatment concentration of FNA were the key factors affecting the activity of NO<sub>B</sub> and AOB.

**Key words:** granular-flocculate; CANON; FNA; NO<sub>B</sub>; response surface

全程自养脱氮(CANON)工艺相比其他传统生物脱氮工艺,具有节省曝气量、污泥产量低、无需外加碳源等诸多优点<sup>[1-2]</sup>。亚硝酸盐氧化菌(NO<sub>B</sub>)是 CANON 工艺的限制因素,阻碍了该工艺的规模化应用<sup>[3]</sup>。有研究表明 NO<sub>B</sub> 倾向于生长在直径 2.5~22.5μm 的微生物聚集体中,NO<sub>B</sub> 在相对较小的颗粒中更容易生长<sup>[4-5]</sup>。利用这一特性可以达到针对性筛分颗粒-絮体复合系统反应器内 NO<sub>B</sub> 附着的絮体污泥进行处理的目的。一定浓度的游离亚硝酸(FNA)对 NO<sub>B</sub> 有强烈的抑制作用<sup>[6]</sup>,与颗粒-絮体污泥系统结合应用能够弥补 FNA 无法直接在 CANON 工艺中

使用的难题。目前关于 FNA 对 AOB、NO<sub>B</sub> 活性的影响已经有大量研究,Jiang 等<sup>[7]</sup>和 Miao 等<sup>[8]</sup>分别使用 1.2mg/L 和 0.118mg/L 的 FNA 处理后发现对 AOB 和 NO<sub>B</sub> 活性均产生了影响,但对 NO<sub>B</sub> 的抑制作用明显比 AOB 更强,甚至导致 NO<sub>B</sub> 完全失活,而 AOB 依然能够保持一定的活性,分别为 52.50%、72.30%。Wang 等<sup>[9]</sup>利用侧流 FNA 处理排出反应器部

收稿日期: 2022-04-02

基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJWZYJH01201910005019)

\* 责任作者, 教授, lidong2006@bjut.edu.cn

分污泥,发现当FNA浓度为0.24mg/L时,可完全抑制短程硝化中NOB的活性,但同时造成了污泥的浪费.研究者在不同实验条件下得到的结论差异较大,并且多数实验都是在主流的短程硝化过程中实现的,在侧流FNA抑制的实验中因为污泥的流失问题对该策略的应用也造成了困难,在CANON工艺中更是鲜有报道.

本实验提出了颗粒-絮体复合系统CANON工艺结合侧流FNA处理抑制NOB活性的方法,探究了FNA处理不同沉降时间排出污泥的相关功能菌活性差异,选择适宜的沉降时间;设置不同浓度梯度的FNA对排出的污泥处理不同的时间,通过对功能菌活性的分析优选出最佳的组合;最后通过响应曲面法验证FNA浓度和处理时间对AOB、NOB活性影响的相关性.

1 材料与方法

1.1 实验污泥

反应器接种污泥为实验室运行的颗粒-絮体复合系统CANON反应器中的污泥,由于NOB的异常增殖导致该反应器出水 $\text{NO}_3^-$ -N严重积累,短程硝化被破坏.

1.2 实验装置

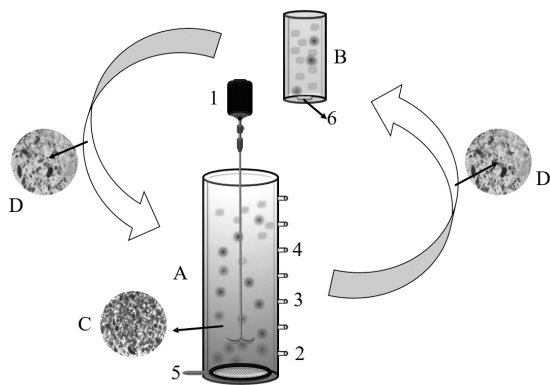


图1 实验装置示意

Fig.1 Schematic of the experimental apparatus

1.搅拌器;2.进水口;3.取样口;4.排泥口;5.微孔曝气盘;6.磁力搅拌器转子  
A.CANON反应单元;B.FNA处理单元;C.主要为颗粒污泥;D.主要为絮体污泥

用于接种污泥的CANON反应器R0有效容积为20L,每天运行4个周期,每周期运行6h,包括10min进水,320min反应,20min沉淀,10min排水及

闲置.进水采用人工配水,添加 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 提供80mg/L的 $\text{NH}_4^+$ -N,投加 $\text{NaHCO}_3$ 提供无机碳源,其他配水组分及实验条件参考文献[10].采用机械搅拌,反应器底部安装曝气盘,采用间歇曝气方式,曝气速率为30mL/min.通过气体流量计控制曝气量.使用加热带控制反应器运行温度在 $(30\pm1)^\circ\text{C}$ .反应器的运行通过KG316T时控开关进行控制,容积交换率为70%.实验装置如图1所示.

1.3 实验方法

为了优化FNA侧流处理颗粒-絮体复合系统CANON工艺结合水力筛分絮状污泥抑制NOB活性的工艺参数,恢复CANON工艺,本实验分2个批次进行以优化污泥沉降时间、FNA处理浓度以及FNA处理时间3项关键参数.

批次试验1:污泥沉降性能优化实验.CANON反应器R0停止搅拌和曝气之后2min时,从取样口排出R0反应器内污泥,该取样口可排出反应器内1/4有效容积的泥水混合物,排出污泥测量体积平均粒径、污泥体积指数(SVI)、比厌氧氨氧化速率(SAA)、比氨氧化速率(SAOR)、比硝态氮生成速率(SNPR)、混合液悬浮固体浓度(MLSS)及混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS),配水组分及实验条件见表1.实验结束将污泥返回R0.按相同方法进行沉降时间为1.5,1,0.5,0min的批次试验.SAA测定方法如下:在120mL厌氧瓶中加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NaNO}_2$ ,使 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N浓度分别为 $(50\pm0.5)\text{mg/L}$ 、 $(60\pm0.5)\text{mg/L}$ ,加入污泥,保持初始污泥浓度约为2000mg VSS/L,用 $\text{N}_2$ 吹脱15min,以去除反应器溶解氧(DO).使用磁力搅拌器以90r/min的速率搅拌,每30min取一次样,测 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N浓度,由基质浓度降解曲线,计算SAA<sup>[11]</sup>.

表1 批次试验1配水组分及实验条件

Table 1 Batch test 1 water distribution components and experimental conditions

| 项目   | DO(mg/L) | $\text{NH}_4^+$ -N (mg/L) | $\text{NO}_2^-$ -N (mg/L) |
|------|----------|---------------------------|---------------------------|
| SAA  | 0        | $50\pm0.5$                | $60\pm0.5$                |
| SAOR | >6       | $50\pm0.5$                | $50\pm0.5$                |
| SNPR | >6       | $50\pm0.5$                | $50\pm0.5$                |

批次试验2:FNA处理浓度、处理时间优化实验.在批次试验1的基础上排出反应器内污泥用蒸馏水

借助离心机(转速为 4000r/min)离心机洗泥 3 次,以去除溶解态有机物、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$  和  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。然后再将污泥分装到 10 个容积为 120mL 的反应瓶,并用人工配水定容,使得反应器内 MLVSS 约为 2000mg/L。最后依次加入不同质量  $\text{NaNO}_2$  使 FNA 浓度依次为 0,0.01,0.05,0.1,0.3,0.6,1.0,1.2,1.6,2mg/L。其中 FNA 浓度根据公式(1)计算<sup>[12]</sup>。试验控制温度为  $(26\pm 1)^\circ\text{C}$ ,并通过添加 0.1mol/L 的 HCl 和 NaOH 控制反应器内 pH 值为 7.0,  $\text{DO}>6\text{mg/L}$ 。活性污泥经 FNA 缺氧处理 6,12,24h。

处理结束后进行 AOB 和 NOB 活性测定。每 30min 取一次样,测量  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$  和  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。AOB、NOB 活性分别采用 SAOR 和 SNOR 来表征。以 FNA 浓度为 0mg/L 为对照组,其余各组 SAOR、SNPR 以对照组的比值来表示 AOB、NOB 活性。批次试验结束时测定 MLSS、MLVSS。

$$\text{FNA}=\frac{S_{\text{NO}_2^-\text{-N}}}{\frac{-2300}{e^{273+T}}\times 10^{\text{pH}}}\tag{1}$$

式中:  $S_{\text{NO}_2^-\text{-N}}$  为  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度,mg/L;  $T$  为反应器内温度, $^\circ\text{C}$ 。

1.4 分析方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$  采用纳氏试剂光度法测定; $\text{NO}_2^-\text{-N}$  采用  $N$ -(1-萘基)-乙二胺光度法测定; $\text{NO}_3^-\text{-N}$  采用紫外分光光度法;MLSS 和 MLVSS 采用标准重量法测定;pH 值、DO 和温度使用便携式 WTW pH/Oxi 340i 测定仪测定;污泥的粒径分布使用激光粒度仪 (Malvern Mastersizer2000)测定;其余水质指标的分析方法均采用国标方法。SAA、SAOR、SNOR 的测定方法参照文献[13]。

1.5 响应曲面设计方案

根据 AOB、NOB 活性变化情况,设置 FNA 浓度、FNA 处理时间 2 个影响因素,使用 Design-Expert 软件 Miscellaneous 设计响应面,最终确定的因素水平如表 2 所示。

表 2 响应曲面实验因素水平  
Table 2 Response surface experiment factor level table

| 因素水平 | A(FNA mg/L) | B(时间 h) |
|------|-------------|---------|
| -1   | 0           | 0.25    |
| 0    | 1           | 0.50    |
| 1    | 2           | 0.75    |

2 结果与讨论

2.1 沉降时间优化

如图 2 所示,随着沉降时间的延长,排出污泥的体积平均粒径显著降低,由 0min 的  $438.29\mu\text{m}$  下降至 2min 的  $102.59\mu\text{m}$ ,仅为原来的 23.41%。有研究指出在停止搅拌和曝气后的 SBR 反应器中因颗粒的大小差异会以不同的速度沉降<sup>[14]</sup>。 $d(10)$ 、 $d(50)$ 、 $d(90)$  分别表示有 10%、50%、90%的颗粒粒径小于该值<sup>[15]</sup>。沉降时间从 0min 延长到 2min 后, $d(90)$  从  $938.98\mu\text{m}$  下降到  $200.142\mu\text{m}$ ,下降了 78.69%。而  $d(10)$  变化相对稳定,从  $46.12\mu\text{m}$  下降至  $32.56\mu\text{m}$ ,下降了 29.40%,相比  $d(90)$  下降的更少,说明沉降时间影响较大的是混合污泥系统中的较大颗粒,Chu 等<sup>[16]</sup>在对单级部分硝化-厌氧氨氧化的研究中发现,颗粒中以 AnAOB 占主导地位。延长沉降时间有利于将 AnAOB 留在反应器内,利于本实验后续进行。

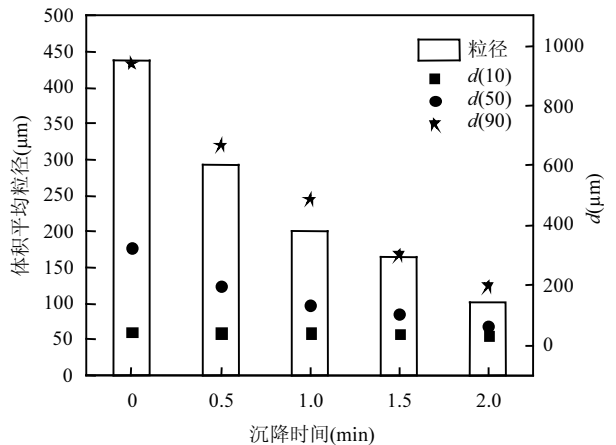


图 2 不同沉降时间排出污泥体积平均粒径及  $d(10)$ 、 $d(50)$ 、 $d(90)$

Fig.2 Sludge volume average particle size and  $d(10)$ ,  $d(50)$ ,  $d(90)$  at different settling time

$K_{90}$  是  $d(90)$ 和  $d(10)$ 的比值,是评价颗粒污泥粒径分布均匀性的关键参数,该数值越大,系统中颗粒污泥粒径分布的差异越大<sup>[17]</sup>。SVI 值反应污泥的松散程度和凝聚沉降性。由表 3 可见,0min 排出的污泥  $K_{90}$  的值为 20.35,说明排出的污泥粒径分布差异较大,属于颗粒-絮体的复合系统,有研究表明 CANON 反应器中污泥更倾向于颗粒污泥和絮体污泥的共存状态<sup>[18]</sup>。随着时间增加, $K_{90}$  的值逐渐降低,第 2min 排出的污泥仅为 6.14,粒径相对较均匀,大部分为絮

体.2min 的沉降时间排出污泥的 SVI 是 0min 的 3.51 倍,沉降性能较差.

表 3 不同沉降时间污泥的  $K_{90}$ 、SVI 变化  
Table 3 Changes of  $K_{90}$  and SVI of sludge with different settling time

| 沉降时间(min) | $K_{90}$ | SVI(mL/g MLSS) |
|-----------|----------|----------------|
| 0         | 20.35    | 20.13          |
| 0.5       | 15.83    | 34.17          |
| 1         | 11.54    | 42.18          |
| 1.5       | 8.20     | 57.48          |
| 2         | 6.14     | 70.59          |

由以上分析可知,沉降时间越长,能够把大多数颗粒污泥留在反应器内不至于流失,但并不是沉降时间越长越好,沉降时间过长会导致 NOB 附着的大多数絮状污泥同样留在反应器内导致无法排出,而沉降时间过短则会导致大量颗粒污泥的流失.为了确定最佳沉降时间,对排出的污泥进行了功能菌的活性测定,通过分析 SAA、SAOR、SNPR 变化规律确定最佳沉降时间.

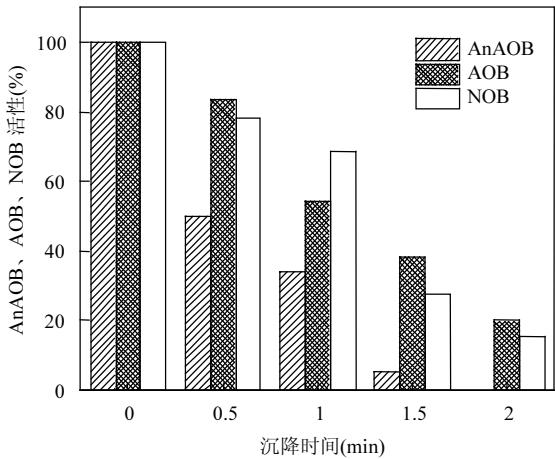


图 3 不同沉降时间 AnAOB、AOB、NOB 活性  
Fig.3 The activities of AnAOB, AOB and NOB at different sedimentation time

以 0min 沉降时间 SAA、SAOR、SNPR 为基准,其他沉降时间与其的比值表示 AnAOB、AOB、NOB 的活性.由图 3 可知,随着沉降时间的延长,AnAOB 的活性降低显著,从第 0.5min 的 50.58%下降至 1.5min 的 5.26%,而 2min 的沉降时间未检测到 AnAOB 活性.有研究指出颗粒污泥中的 AnAOB 丰度和活性随着粒径的增长而升高<sup>[19]</sup>.本研究 1min 以

上的沉淀时间对 AnAOB 留在反应器内是有利的.NOB 的活性在 1min 的沉降时间以后有明显的下降,1~2min 从 68.63%下降至 15.69%,在同一时间段内,AOB 活性从 54.55%下降到了 20.00%.为了将更多的 NOB 排出反应器,沉降时间不宜过长,超过 1min 的沉降时间 NOB 活性已经很低,说明排出的 NOB 已经很少,不利于有效处理 NOB.综合以上分析,1min 的排泥时间对本实验是相对较合适的,此时 AnAOB、AOB 和 NOB 的活性分别为 34.21%、54.55%和 68.63%,有利于排出更多 NOB 并且能够将更多的 AnAOB 留在反应器内.

2.2 不同浓度、时间的 FNA 处理对 AOB、NOB 活性的影响

采用 0~2mg/L 不同浓度梯度的 FNA 处理排出的污泥 6,12 和 24h 后测定 SAOR、SNPR.分别以 0mg/L 的 FNA,处理时间 6,12,24h 为基准,其他 FNA 浓度与其的比值表示 AOB、NOB 活性,结果如图 4 所示.

由图 4 可知,采用不同浓度、不同时间 FNA 处理 R0 反应器排出的污泥 AOB 和 NOB 活性有很大区别.对于 AOB,整体上,FNA 浓度越高,处理时间越长,AOB 的活性越低.6h 的处理时间,AOB 的活性随 FNA 浓度由高到低依次为 93.33%、86.67%、73.33%、63.33%、43.33%、30.00%、16.67%、20.00%、13.33%.当处理时间延长至 12h 时,在 0~0.1mg/L 的 FNA 范围内 AOB 活性变化不明显,均达到了 6h 时对应活性的 80%以上.当 FNA 浓度超过 0.3mg/L 时,处理时间显著影响了 AOB 活性,不超过 6h 时活性的 50%.处理时间再次延长到 24h 时,0~0.1mg/L 的 FNA 范围内 AOB 依旧保持较高的活性,是处理 6h 时活性的 75%以上,当浓度超过 0.1mg/L 时,对 AOB 活性的影响依旧显著,不超过 50%.因此,FNA 对 AOB 活性的影响,较低浓度(<0.1mg/L)时,随着 FNA 浓度升高 AOB 活性降低,但处理时间延长并不能显著影响 AOB 活性.因此为了保持 AOB 的最大活性,超过 0.1mg/L 的 FNA 时应该尽量缩短处理时间,而 FNA 在 0.1mg/L 以内时,处理时间则可以考虑其他因素综合影响.

对 NOB 活性的变化情况,处理时间为 6h 时,NOB 活性随 FNA 浓度升高依次为 108.82%、120.59%、91.18%、79.41%、70.59%、47.06%、0.00%、

0.00%、0.00%。当 FNA 浓度小于 0.05mg/L 时,非但没有抑制 NOB 活性,反而促进了 NOB 活性,并且随着 FNA 浓度升高,NOB 活性达到 108.59%。分析原因 FNA 浓度由  $\text{NO}_2^-$ -N 提供, $\text{NO}_2^-$ -N 既是 NOB 的底物,也是它的抑制物。较低浓度的 FNA 无法达到 NOB 的抑制阈值,在该阈值范围内,随着底物浓度的升高,NOB 的氧化性提高,使 NOB 活性升高<sup>[20]</sup>。在 12 和 24h 的处理时间也有同样的现象,并且随着时间的延长这种促进效果变得明显。当浓度超过 0.1mg/L 时,FNA 开始对 NOB 有抑制效果,并且处理时间为 6h 时,排出污泥经 1.2mg/L 的 FNA 处理后已经观察不到 NOB 活性。处理时间越长,对 NOB 的抑制效果越强。FNA 浓度为 0.6mg/L 时,12h 的处理时间下,NOB 活性仅为 6h 的 17.71%,但处理时间延长至 24h 时,NOB 活性是 6h 时的 18.28%,相比较 12h 的处理时间并没有对 NOB 有进一步的抑制效果。当 FNA 浓度进一步升高,达到 1.2mg/L 时,3 个处理时间下均未检测到 NOB 活性,此时 NOB 活性已经完全

被抑制。有研究表明,FNA 对 NOB 的合成代谢具有强烈的抑制作用<sup>[21-22]</sup>,并且能够抑制基因转录过程并误导酶组合使其失活<sup>[23]</sup>。

综合污泥沉降时间、FNA 处理浓度及处理时间对 NOB 和 AOB 活性的影响,为了尽可能抑制 NOB 活性而让 AOB 活性尽可能高,在污泥筛分阶段宜采取 1min 的沉降时间进行絮体污泥和颗粒污泥的分离,并在该沉降时间下对污泥进行侧流处理,处理阶段采取 0.6mg/L 的 FNA 浓度处理 12h 较恰当,此时 AOB 活性为 38.71%,而 NOB 活性仅为 12.50%。虽然此浓度并未完全抑制 NOB,但此时 NOB 活性已经极低,大多数 NOB 已被杀死,而 AOB 活性虽然也被抑制一部分,但根据以前的研究,FNA 对 AOB 的抑制作用是可逆的,在 AOB 恢复活性过程中会与残留 NOB 竞争 DO,因为 NOB 此时数量较低,AOB 占主要部分,而 AOB 对 DO 亲和力要高于 NOB,会在 DO 的竞争占据优势,NOB 无法获得充分 DO 而被逐渐淘洗出反应器<sup>[24-25]</sup>。

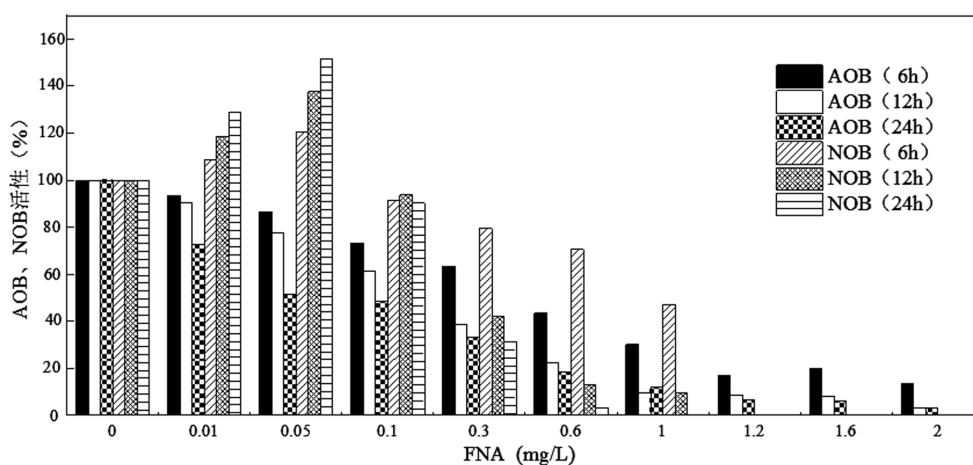


图 4 不同浓度、不同时间 FNA 处理污泥对 AOB、NOB 活性的影响

Fig.4 Effects of FNA-treated sludge at different concentrations and times on AOB and NOB activities

### 2.3 FNA 浓度、FNA 处理时间响应曲面分析

为验证批次实验是否反映了功能菌活性变化和 FNA 处理浓度、处理时间的相关性,并进一步优化处理组合方案,进行了响应曲面分析。如表 4 所示,Design-Expert 软件共设计了如下 13 组实验设计方案,包括 FNA 处理浓度和处理时间的交互项,一次项,二次项进行组合及相应组合下对 AOB、NOB 活性情况的预测。

由表 5 可知,AOB 活性模型的  $P$  值小于 0.05,该模型差异显著,模型拟合度较高,结果可靠,适应实际<sup>[26-27]</sup>。相关系数  $R^2=0.9938$ , $F$  值为 223.5,远比 1 大,说明模型中输入的数据变量足以解释数据方差<sup>[28]</sup>。调整确定系数  $R^2_{adj}=0.9893$ ,能够解释 98.93%的响应值变化,模型  $R^2$  校正值和预测值接近,模型合理<sup>[29]</sup>。因此使用该模型来分析和预测不同浓度 FNA、不同处理时间对 AOB 活性的影响可行。方差分析结果表

明一次项  $A$ 、 $B$ 、二次项  $A^2$ 、 $B^2$  对 AOB 活性影响显著.表明各因素对 AOB 影响不是简单的线性关系,FNA 浓度和处理时间均对 AOB 影响显著.

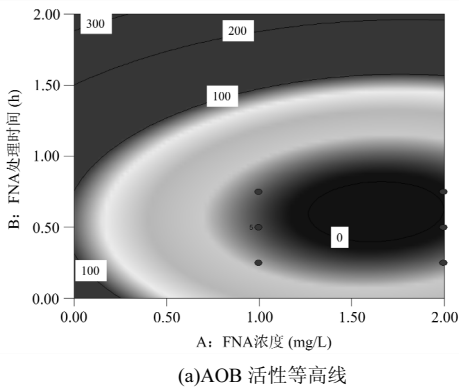
表 4 响应曲面实验设计方案与结果  
Table 4 Response surface experiment design scheme and results

| 编号 | 测定指标     |          | Y1     | Y2     |
|----|----------|----------|--------|--------|
|    | $A$ (浓度) | $B$ (时间) | AOB 活性 | NOB 活性 |
| 1  | 0        | -1       | 100    | 100    |
| 2  | 0        | 0        | 9.68   | 9.38   |
| 3  | -1       | 0        | 13.33  | 0      |
| 4  | 0        | 1        | 9.68   | 9.38   |
| 5  | 1        | -1       | 9.68   | 9.38   |
| 6  | -1       | -1       | 9.68   | 9.38   |
| 7  | 0        | 0        | 100    | 100    |
| 8  | 1        | 1        | 30     | 47.06  |
| 9  | 0        | 0        | 100    | 100    |
| 10 | 0        | 0        | 12.12  | 9.68   |
| 11 | 1        | 0        | 3.03   | 0      |
| 12 | 0        | 0        | 3.23   | 0      |
| 13 | -1       | 1        | 9.68   | 9.38   |

NOB 活性模型的  $P$  值小于 0.05,该模型差异显著.模型拟合度良好,相关系数  $R^2=0.9647$ .调整确定系数  $R^2_{\text{adj}}=0.9394$ ,能够解释 93.94%的响应值变化.因此使用该模型来分析和预测不同浓度 FNA、不同处理时间对 AOB 活性的影响是可行的.方差分析结果表明一次项  $A$ ,二次项  $A^2$  对 NOB 活性影响显著.表明各因素对 NOB 影响不是简单的线性关系,FNA 浓度对 NOB 影响比 FNA 处理时间显著.使用 Design-Expert 10 软件处理数据,得到的 FNA 处理浓度和处理时间对 AOB、NOB 活性影响的二项式多项回归方程分别为:

AOB活性 = 127.85 - 116.86A - 121.78B -  
10.3AB + 37.64A<sup>2</sup> + 113.3B<sup>2</sup>

(2)



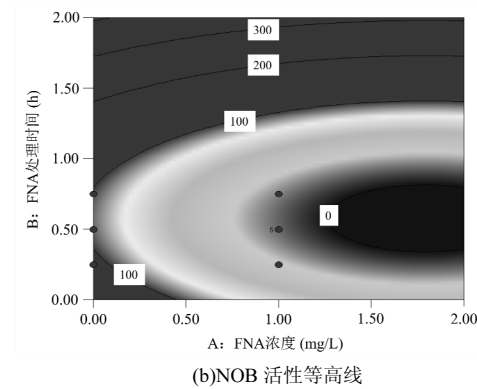
NOB活性 = 145.20 - 112.90A - 182.08B - 7.11 ×  
10<sup>-15</sup> AB + 31.45A<sup>2</sup> + 157.16B<sup>2</sup>

(3)

表 5 AOB、NOB 活性回归方程方差分析  
Table 5 AOB, NOB activity regression equation analysis of variance

| 项目  | 参数    | 平方和                     | 自由度 | 均方                      | $F$ 值                   | $P$ 值   | 显著性 |
|-----|-------|-------------------------|-----|-------------------------|-------------------------|---------|-----|
| AOB | 模型    | 18658.13                | 5   | 3731.63                 | 223.5                   | <0.0001 | 显著  |
|     | $A$   | 5222.13                 | 1   | 5222.13                 | 312.77                  | <0.0001 |     |
|     | $B$   | 149.27                  | 1   | 149.27                  | 8.94                    | 0.0202  |     |
|     | $AB$  | 26.52                   | 1   | 26.52                   | 1.59                    | 0.2479  |     |
|     | $A^2$ | 3912.16                 | 1   | 3912.16                 | 234.31                  | <0.0001 |     |
|     | $B^2$ | 138.48                  | 1   | 138.48                  | 8.29                    | 0.0237  |     |
|     | 残差    | 116.87                  | 7   | 16.7                    |                         |         |     |
|     | 失拟项   | 116.87                  | 3   | 38.96                   |                         |         |     |
|     | 纯误差   | 0                       | 4   | 0                       |                         |         |     |
|     | 总离差   | 18775                   | 12  |                         |                         |         |     |
| NOB | 模型    | 19501.1                 | 5   | 3900.22                 | 38.21                   | <0.0001 | 显著  |
|     | $A$   | 4874.87                 | 1   | 4874.87                 | 47.76                   | 0.0002  |     |
|     | $B$   | 333.67                  | 1   | 333.67                  | 3.27                    | 0.1135  |     |
|     | $AB$  | $-3.64 \times 10^{-12}$ | 1   | $-3.64 \times 10^{-12}$ | $-3.56 \times 10^{-14}$ | 1       |     |
|     | $A^2$ | 2732.23                 | 1   | 2732.23                 | 26.77                   | 0.0013  |     |
|     | $B^2$ | 266.47                  | 1   | 266.47                  | 2.61                    | 0.1502  |     |
|     | 残差    | 714.46                  | 7   | 102.07                  |                         |         |     |
|     | 失拟项   | 714.46                  | 3   | 238.15                  |                         |         |     |
|     | 纯误差   | 0                       | 4   | 0                       |                         |         |     |
|     | 总离差   | 20215.56                | 12  |                         |                         |         |     |

如图 5(a)、(c)所示,FNA 浓度一定时,随着处理时间的延长,AOB 活性有微弱降低的趋势;处理时间一定时,FNA 浓度升高,AOB 活性显著降低,FNA 浓度对 AOB 的影响程度要比处理时间高.如图 5(b)、(d)所示,FNA 浓度一定时,随着处理时间的延长,NOB 活性有降低的趋势,且这种趋势要比 AOB 的更微弱;处理时间一定时,FNA 浓度升高,NOB 活性显著降低.



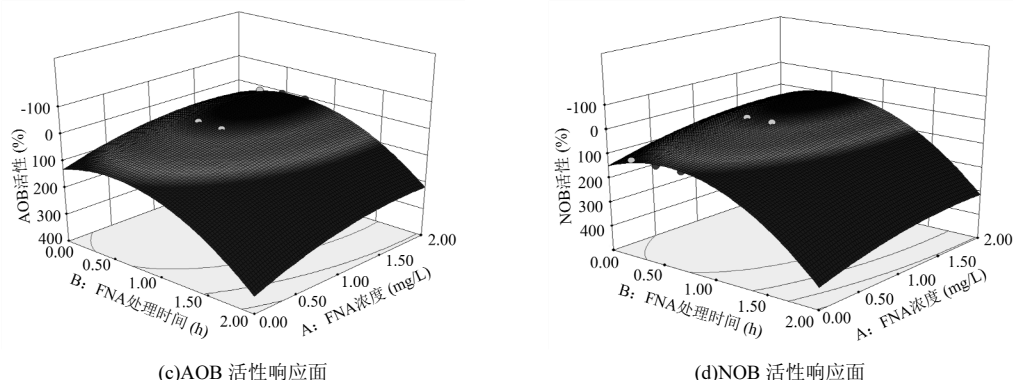


图5 AOB、NOB 活性的等高线和响应面

Fig.5 Contour map and response surface map of AOB and NOB activity

### 3 结论

3.1 在 0~2min 的沉降时间范围内,随着时间延长,排出污泥的 AnAOB、AOB、NOB 活性呈下降趋势,且粒径分布变得更均匀.1min 的排泥时间有利于颗粒-絮体复合系统排出更多 NOB 并且保留 AnAOB,此时排出污泥的 AnAOB、AOB、NOB 活性分别为 34.21%、54.55%和 68.63%.

3.2 FNA 浓度小于 0.1mg/L 时,AOB 活性随处理时间延长变化不明显,主要受 FNA 浓度影响.当 FNA 浓度超过 0.1mg/L 时,处理时间对 AOB 活性影响变大.

3.3 FNA 对 NOB 的活性具有双重影响.FNA<0.1mg/L 时,对 NOB 活性具有促进效果,FNA 浓度越高,处理时间越长,这种效果越明显.FNA 浓度超过 0.1mg/L 时开始对 NOB 活性有抑制效果,且处理时间越长,抑制越明显.当 FNA>1.2mg/L 时,NOB 活性被完全抑制.

3.4 最适宜本研究的 FNA 处理条件是 0.6mg/L 处理 12h.此时 AOB、NOB 活性分别是 38.71%、12.5%,既有利于 AOB 活性的恢复,又能够抑制更多的 NOB 活性.

3.5 响应曲面分析结果验证了 FNA 处理浓度、处理时间与 AOB、NOB 活性的显著相关性.

### 参考文献:

[1] Ma B, Wang S Y, Cao S B, et al. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: recent advances [J]. *Bioresource Technology*, 2016,200(1):981-990.

[2] Heng Wang, Bolin Li, Ye Li, et al. Sludge ratio affects the start-up performance and functional bacteria distribution of a hybrid CANON

system [J]. *Chemosphere*, 2021,264(Pt2):12476.

[3] Yang Y, Zhang L, Cheng J, et al. Microbial community evolution in partial nitrification/anammox process: from sidestream to mainstream [J]. *Bioresource Technology*, 2018,251(3):327-333.

[4] 李柏林,赵婉情,王恒,等.污泥比例强化 CANON 系统抵御快速降温效能及机理 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(6):2622-2630.

Li B L, Zhao W Q, Wang H, et al. Mechanism and efficiency of the CANON system against rapid cooling enhanced by flocculent sludge ratios [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(6):2622-2630.

[5] Yang D H, Chen W J, Liu W R, et al. High-throughput sequencing-based microbial characterization of size fractionated biomass in an anoxic anammox reactor for low-strength wastewater at low temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2017,231(5):45-52.

[6] Zheng M, Wang Z Y, Meng J, et al. Inactivation kinetics of nitrite-oxidizing bacteria by free nitrous acid [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,752:141876.

[7] Jiang C, Xu S, Wang R, et al. Achieving efficient nitrogen removal from real sewage via nitrite pathway in a continuous nitrogen removal process by combining free nitrous acid sludge treatment and DO control [J]. *Water Research*, 2019,161(9):590-600.

[8] Miao J, Yin Q, Hori T, et al. Nitrifiers activity and community characteristics under stress conditions in partial nitrification systems treating ammonium-rich wastewater [J]. *Journal of Environmental Science*, 2018,73:1-8.

[9] Wang Q, Ye L, Jiang G, et al. Side-stream sludge treatment using free nitrous acid selectively eliminates nitrite oxidizing bacteria and achieves the nitrite pathway [J]. *Water Research*, 2014,55(5):245-255.

[10] 任志强,李冬,张杰,等.基于侧流 FNA 处理的颗粒-絮体污泥 CANON 的启动 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(9):4129-4136.

[11] Ren Z Q, Li D, Zhang J, et al. Start-up of granular-flocculate sludge CANON process based on side-flow FNA treatment [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(9):4129-4136.

[12] Dapena-Mora A, Fernández I, Campos J L, et al. Evaluation of activity and inhibition effects on anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production [J]. *Enzyme Microbial Technology*, 2006,40(4):859-865.

[13] 张宇坤,王淑莹,董怡君,等.游离氨和游离亚硝酸对亚硝态氮氧化菌活性的影响 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(5):1242-1247.

Zhang Y K, Wang S Y, Dong Y J, et al. Effect of FA and FNA on

- activity of nitrite-oxidising bacteria [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(5):1242-1247.
- [14] 郑照明,李 军,侯爱月,等.城市生活污水 SNAD 生物膜脱氮特性 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(4):1322-1330.
- Zheng Z M, Li J, Hou A Y, et al. Nitrogen removal performance of SNAD biofilm cultured by domestic wastewater [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(4):1322-1330.
- [15] 祁明镒.沉降技术的粒度分析 [J]. *武汉钢铁学院学报*, 1983,2:12-26.
- Qi M Y. Ore grain sizing by sedimentation technique [J]. *Journal of Wuhan Institute of Iron and Steel*, 1983,2:12-26.
- [16] 李 冬,刘名扬,张 杰,等.厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 [J]. *环境科学*, 2021,42(6):2957-2965.
- Li D, Liu M Y, Zhang J, et al. Long-term storage and rapid activity recovery of anammox granular sludge [J]. *Environmental Science*, 2021,42(6):2957-2965.
- [17] Chu Z R, Wang K, Li X K, et al. Microbial characterization of aggregates within a one-stage nitrification-anammox system using high-throughput amplicon sequencing [J]. *Chemical Engineering*, 2015,262(2):41-48.
- [18] 李 冬,刘名扬,张 杰,等.水力筛分间歇饥饿 CANON 工艺参数调控及稳定运行 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2022,54(2):1-7.
- Li D, Liu M Y, Zhang J, et al. Optimization and stable operation of CANON process of intermittent starvation based on hydraulic screening [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2022,54(2):1-7.
- [19] Li B, Wang Y, Li X, et al. Comparing the nitrogen removal performance and microbial communities of flocs-granules hybrid and granule-based CANON systems [J]. *Science of Total Environment*, 2020,703(2):134949.
- [20] Vlaeminck S E, Terada A, Smets B F, et al. Aggregate size and architecture determine microbial activity balance for one-stage partial nitrification and anammox [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010,76(3):900-909.
- [21] 吕心涛.游离氨(FA)和游离亚硝酸(FNA)对亚硝酸盐氧化菌(NO<sub>2</sub>-氧化菌)活性的影响试验研究 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2017.
- Lv X T. Research on the effect of free ammonia(FA) and free nitrous acid(FNA) on the nitrite-oxidizing bacteria(NO<sub>2</sub>-oxidizing bacteria) activity [D]. Lanzhou:Lanzhou Jiaotong University, 2017.
- [22] Yan Z, Ganda L, Lim M, et al. Free nitrous acid (FNA) inhibition on denitrifying poly-phosphate accumulating organisms (DPAOs) [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010,88(1):359-369.
- [23] 吕心涛,蒋 勇,孟春霖,等.好氧和缺氧条件下游离亚硝酸对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的选择性抑制 [J]. *微生物学通报*, 2019,46(8):1927-1935.
- Lv X T, Jiang Y, Meng C L, et al. Inhibitory of FNA on the activity of AOB and NOB under aerobic and anoxic conditions [J]. *Microbiol. China*, 2019,46(8):1927-1935.
- [24] Baumann B, Meer J, Snozzi M, et al. Inhibition of denitrification activity but not of mRNA induction in *paracoccus denitrificans* by nitrite at a suboptimal pH [J]. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 1997,72(3):183-189.
- [25] 吴 军,张 悦,徐 婷,等.AOB 溶解氧亲和力低于 NOB 条件下序批反应器中 NOB 淘汰的实现机制 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(12):3583-3590.
- Wu J, Zhang Y, Xu T, et al. Mechanisms of partial nitrification in sequencing batch reactor under the condition of AOB oxygen affinity lower than NOB [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(12):3583-3590.
- [26] Tokutomi T. Operation of a nitrite-type airlift reactor at low DO concentration [J]. *Water Science and Technology*, 2004,49(5/6):81-88.
- [27] TONG J, CHEN Y G. Recovery of nitrogen and phosphorus from alkaline fermentation liquid of waste activated sludge and application of the fermentation liquid to promote biological municipal wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2009,43(12):2969-2976.
- [28] 付 雪.生物膜填料系统 SBBR 处理生活污水脱氮性能试验研究 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2021.
- Fu X. Experimental study on the denitrification performance of SBBR biofilm packing system treating domestic sewage [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2021.
- [29] Ma J X, Wang Z W, Wu Z C, et al. Aqueous nitrate removal by D417 resin: thermodynamic, kinetic and response surface methodology studies [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012,7(6):856-867.
- [30] Michaelis M, Leopold C S. A measurement system analysis with design of experiments: Investigation of the adhesion performance of a pressure sensitive adhesive with the probe tack test [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2015,496(2):448-456.

**作者简介:** 任志强(1995-),男,辽宁凌源人,北京工业大学硕士研究生,主要研究方向为污水深度处理与再生回用技术.发表论文 3 篇.