



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202010113

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

苑宏英, 赵鑫, 王宏斌, 等. 氨氮负荷的变化对部分硝化的影响及部分亚硝化的快速启动[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2748-2758.

YUAN Hongying, ZHAO Xin, WANG Hongbin, et al. Effect of change in ammonia nitrogen loading rate on partial nitrification and rapid construction of partial nitrification[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2748-2758.

氨氮负荷的变化对部分硝化的影响及部分亚硝化的快速启动

苑宏英^{1,2,3,*}, 赵鑫^{1,2}, 王宏斌^{1,2}, 钱允致⁴, 马华继^{1,2}, 王靖霖^{1,2}, 赖姜伶^{1,2}

1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384

2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384

3. 基础设施防护和环境绿色生物科技国际联合研究中心, 天津 300384

4. 日本东北大学环境科学学院先端环境创城系, 日本 仙台 980-8579

第一作者: 苑宏英(1974—), 女, 博士, 教授。研究方向: 污水、污泥处理及资源化。E-mail: yuanhy_00@163.com

*通信作者

摘要 部分硝化的稳定运行在一体式部分硝化-厌氧氨氧化工艺(PN/A)中至关重要。探索了在内循环接触氧化型膜生物反应器(ICCOMBR)中改变进水氨氮负荷(ALR)后, 反应器中部分硝化过程受到的影响及恢复过程。结果表明: 在HRT为24 h, DO为2.0~2.5 mg·L⁻¹时, 系统进水ALR降为0.10 kg·(m³·d)⁻¹(氨氮为100 mg·L⁻¹), 部分硝化过程迅速破坏; 当系统进水ALR升至0.40 kg·(m³·d)⁻¹(氨氮为400 mg·L⁻¹), 部分硝化过程在3 d内迅速恢复; 部分硝化恢复稳定后, 再提高ALR至0.60 kg·(m³·d)⁻¹(氨氮为400 mg·L⁻¹), 并通过调整HRT和DO, 最终在HRT为16 h、DO为0.5~1.0 mg·L⁻¹时成功实现部分硝化; 通过改变曝气量(AR), 在AR为0.9 L·min⁻¹时, 控制DO为(0.76±0.11) mg·L⁻¹, 系统pH为9.7~8.2, 可成功启动部分亚硝化。

关键词 厌氧氨氧化; 接触氧化; 部分硝化; 氨氮负荷; 溶解氧; 碱度

高氨氮废水的C/N低, 故利用传统脱氮工艺对其处理时存在碳源不足、需外加有机碳源、运行成本高等问题。传统硝化反硝化脱氮工艺要求实际进水C/N大于4, 以满足硝化细菌及反硝化细菌的生长需求^[1]。当水中有机物浓度降低时, 异养反硝化菌活性则降低, 厌氧氨氧化菌逐渐取得竞争优势^[2]。一体式部分硝化-厌氧氨氧化(partial nitrification process-anammox process, PN/A)工艺与传统脱氮工艺相比, 可用于处理C/N低于0.5的废水^[3], 以实现污水的全程自养脱氮, 并具有占地面积小、需氧量低、污泥产量少、无需加入有机碳源等优势^[4]。

稳定的部分硝化是一体式PN/A工艺稳定运行的前提, 其核心在于实现氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)的富集和亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)的有效抑制, 最终实现亚硝态氮积累。吴岩等^[5]的研究表明, 高氨氮进水浓度下, 亚硝态氮的积累速率为3.0~

收稿日期: 2020-10-22; 录用日期: 2021-04-26

基金项目: 政府间国际科技创新合作重点专项(2019YFE0122400); 国家自然科学基金资助项目(51308374); 天津城建大学科技成果转化奖励专项资金项目(KJZHZ-CA-1754)

$5.0 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 硝态氮的积累速率在 $0 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$; 而低进水氨氮下, 亚硝态氮与硝态氮积累速率相近, 低氨氮浓度不利于实现亚硝态氮积累。程军等^[3]的研究表明, 反应器在低氨氮进水负荷下运行时的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 产生比例高于高氨氮进水负荷下的运行状态, 因而无法实现亚硝态氮积累。因此, 氨氮负荷亦为影响部分硝化稳定的关键因素。而在实际工程中, 进水氨氮负荷波动是常见问题, 当氨氮负荷变化导致部分硝化受到破坏时, 出水 C/N 相应发生变化^[3]。部分亚硝化过程本身属于部分硝化的范畴, 部分亚硝化成功启动的关键在于出水中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的比值达到厌氧氨氧化工艺所需的进水要求。因此, 在进水氨氮负荷改变后, 如何迅速恢复反应器稳定运行及满足后续厌氧氨氧化工艺要求尤为重要。

彭靓^[6]的研究表明, 一体式 PN/A 工艺长期运行后, 出现性能恶化时, 仅通过提高氨氮很难恢复其性能。当反应器内进水氨氮降低后, 程军等^[3]采用保持负荷不变、恢复正常进水浓度的方法, 未能恢复系统的脱氮性能。因此, 仅改变氨氮无法恢复反应器的脱氮效率。而 CAPODICI 等^[7]利用氨氮负荷和 C/N 联合作用的方法, 在氨氮负荷为 $0.30 \sim 0.50 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 、C/N 为 2~4 的条件下实现了部分硝化的稳定运行, 而该方法在处理低 C/N 的废水时, 需投加碳源。此外, 利用增大曝气时间^[8], 控制溶解氧 (DO)^[9] 的方法也能增强部分硝化的在高氨氮进水下的耐冲击性, 实现部分硝化过程的启动。

本研究基于 AOB 及 Anammox 菌的倍增时间长这一生长特性^[10-11], 构建内循环接触氧化型膜生物反应器 (internal circulation contact oxidation membrane bioreactor, ICCOMBR), 采用氨氮负荷 (ammonia nitrogen loading rate, ALR) 和 DO 联合作用的方法, 针对 ALR 波动下部分硝化过程的破坏和恢复, 以及部分硝化过程恢复后改变曝气量 (aeration rate, AR)、DO 等因素对实现部分亚硝化的快速启动进行探究, 最终为 ALR 波动对部分硝化过程的破坏及恢复提供数据支持, 也为部分亚硝化的启动提供参考。

1 材料和方法

1.1 装置与运行

1.1.1 反应装置及接种污泥

本研究所用污泥取自实验室已成功启动部分硝化的 ICCOMBR, 悬浮污泥质量浓度为 $4.49 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 填料附着的污泥质量浓度为 $2.60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应器材质为有机玻璃, 有效容积 8.5 L , 直径 100 mm 、高 1200 mm (见图 1)。内部设内置循环筒, 直径 32 mm 、高 1050 mm 。内置循环筒和反应器内壁之间设高密度聚乙烯 (HDPE) 改性材料制得的固定填料^[12], 内循环筒上方设置出水膜组件, 材质为 PVDF 中空纤维 U 形微滤膜, 孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 。

1.1.2 模拟进水

试验采用人工模拟废水。氮源、碳源和磷源分别由 NH_4Cl 、 NaHCO_3 和 KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 提供。其中, $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 为 $382 \sim 955 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NaHCO}_3]$ 为 $1200 \sim 3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 为 $8.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ 为 $9.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]:[\text{NH}_4^+]$ 为 2.0。

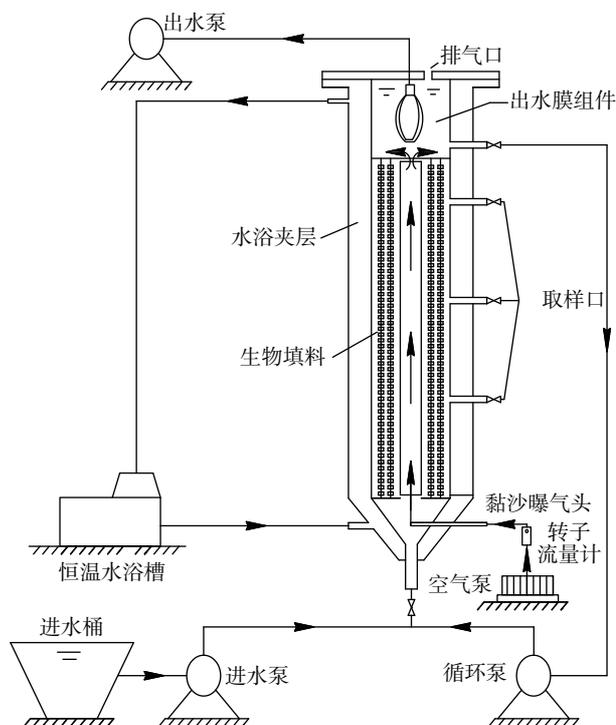


图 1 反应器的结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of the reactor

模拟进水中的其他微量元素含量见表1。

表1 模拟废水中元素
Table 1 Simulate elements in waste water

微量元素	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	微量元素	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	微量元素	质量浓度/(mg·L ⁻¹)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.03	FeSO ₄ ·7H ₂ O	50	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.15
MgSO ₄	10	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.12	MnCl ₂ ·4H ₂ O	5.06
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.112	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	1.18	H ₃ BO ₄	0.15
CaCl ₂ ·2H ₂ O	26	KI	0.03		

注：所有试剂均为AR级试剂。

1.1.3 实验方案

研究沿用本课题组前期已成功启动部分硝化的反应器 ICCOMBR^[13]，采用连续进水、连续曝气的运行模式。控制进水流量为 387.50 mL·h⁻¹；回流比始终保持在 150%；出水蠕动泵开 8 min，停 2 min；进水 pH 控制在 7.9~8.2，反应器温度恒定为 30 ℃。试验分为 2 个部分，4 个阶段：第 1 部分(第 1 至第 3 阶段)为进水 ALR 改变对部分硝化的影响探究；第 2 部分(第 4 阶段)为部分亚硝化启动。

第 1 阶段：将进水 ALR 从前期正常运行时的 0.25 kg·(m³·d)⁻¹(氨氮为 250 mg·L⁻¹，HRT 24 h)降低为 0.10 kg·(m³·d)⁻¹(氨氮为 100 mg·L⁻¹，HRT 为 24 h)，观察部分硝化过程的出水水样变化。第 2 阶段：提高进水 ALR 至 0.40 kg·(m³·d)⁻¹(氨氮为 400 mg·L⁻¹，HRT 为 24 h)，调节 DO，观察反应器出水各项指标变化，恢复反应器内部分硝化作用。第 3 阶段：在部分硝化过程稳定后，提高 ALR 至 0.60 kg·(m³·d)⁻¹(氨氮为 400 mg·L⁻¹，HRT 为 16 h)，观察高氨氮负荷下部分硝化运行参数。第 4 阶段：调控 AR 和 DO，控制反应器出水达到厌氧氨氧化工艺的进水要求，构建亚硝化过程。表 2 为反应器各阶段的运行参数。

表 2 反应器各阶段运行参数
Table 2 Operation parameters of the reactor in each stage

运行阶段	运行时间/d	进水氨氮/(mg·L ⁻¹)	HRT/h	ALR/(kg·(m ³ ·d) ⁻¹)	DO/(mg·L ⁻¹)	反应器内水温/℃	进水pH
1	1~10	100	24	0.10	1.0~1.5	30	7.9~8.2
2	11~19	400	24	0.40	2.0~2.5	30	7.9~8.2
3	20~27	400	16	0.60	2.0~2.5	30	7.9~8.2
4	28~54	400	16	0.60	0.5~1.0	30	7.9~8.2

1.2 样品检测与分析方法

监测每天的出水水样。分析项目包括出水 NH₄⁺-N、出水 NO₂⁻-N、出水 NO₃⁻-N、游离氨 (free ammonia, FA)^[14]、游离亚硝酸 (free nitrous acid, FNA)^[15]、碱度等^[16]。NH₄⁺-N 利用纳氏试剂分光光度法；NO₃⁻-N 根据紫外分光光度法；NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法；DO、pH 利用哈希 HQ40-d 数字化分析仪测定；碱度采用酸碱滴定法测定。

本研究中所涉及参数的计算分别如式 (1) 至式 (9) 所示。

$$ALR = \frac{[\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{进水}} \times Q}{\text{HRT} \times V} \quad (1)$$

$$\text{ARE} = \frac{[\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{进水}} - [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{出水}}}{[\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{进水}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{NAR} = \frac{[\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{出水}}}{[\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{出水}} + [\text{NO}_3^- \text{-N}]_{\text{出水}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{FA} = \frac{17}{14} \frac{[\text{NH}_4^+ \text{-N}] \times 10^p}{[\exp(6\ 334/(273+t)) + 10^p]} \quad (4)$$

$$\text{FNA} = \frac{47}{14} \frac{[\text{NO}_2^- \text{-N}]}{[\exp(-2\ 300/(273+t)) \times 10^p] + 1} \quad (5)$$

$$V_1 = \frac{[\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{出水}} \times Q - [\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{进水}} \times Q}{V \times 1\ 000} \quad (6)$$

$$V_2 = \frac{[\text{NO}_3^- \text{-N}]_{\text{出水}} \times Q - [\text{NO}_3^- \text{-N}]_{\text{进水}} \times Q}{V \times 1\ 000} \quad (7)$$

$$\eta_1 = \frac{[\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{出水}} - [\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{进水}}}{[\text{NH}_4^+ \text{-N}]_{\text{进水}}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\eta_2 = \frac{[\text{NO}_3^- \text{-N}]_{\text{出水}} - [\text{NO}_3^- \text{-N}]_{\text{进水}}}{[\text{NH}_4^+ \text{-N}]_{\text{进水}}} \times 100\% \quad (9)$$

式中：ALR 为氨氮负荷， $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ；ARE 为氨氮去除效率，%；NAR 为亚硝态氮积累率，%；FA 为游离氨， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；FNA 为游离亚硝酸， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； V_1 为容积亚硝化速率， $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ； V_2 为容积硝化速率， $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ； η_1 为亚硝化效率，%； η_2 为硝化效率，%； $[\text{NH}_4^+ \text{-N}]_{\text{进水}}$ 和 $[\text{NH}_4^+ \text{-N}]_{\text{出水}}$ 分别为氨氮进水和出水浓度； $[\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{进水}}$ 和 $[\text{NO}_2^- \text{-N}]_{\text{出水}}$ 分别为亚硝态氮进水和出水浓度； $[\text{NO}_3^- \text{-N}]_{\text{进水}}$ 和 $[\text{NO}_3^- \text{-N}]_{\text{出水}}$ 分别为硝态氮进水和出水浓度； t 为反应器内水温， $^{\circ}\text{C}$ ； p 为出水 pH 值； Q 为进水流量， $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ ；HRT 为水力停留时间，d； V 为反应器有效容积，L。

2 结果与讨论

2.1 反应器系统氨氮负荷对部分硝化的影响

改变进水 ALR，反应器运行情况如图 2 所示。第 1 阶段(第 1~50 天)旨在研究降低氨氮进水负荷对部分硝化的影响。在此阶段，ALR 从前期正常运行时的 $0.25 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (进水氨氮为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 降至 $0.10 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (进水氨氮为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，DO 从 $2.0 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，保持 HRT 为 24 h 不变。图 2(a) 中出水 $[\text{NO}_3^- \text{-N}]$ 始终高于 $[\text{NO}_2^- \text{-N}]$ 。图 2(b) 中，亚硝态氮积累率 (nitrite nitrogen accumulation rate, NAR) 逐渐降低至 5.61%，氨氮去除率 (ammonia removal efficiency, ARE) 始终保持在 95% 以上。上述结果说明进水负荷降低后，反应器中 AOB 保持良好活性，但 NOB 的活性高于 AOB 活性。这可能是由于此时反应器内 FA、FNA 未对 NOB 造成抑制。RONGSAYAMANONT 等^[17] 发现，FA 为 $0.6 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时会对 NOB 造成抑制；当 $\text{FA} > 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，NOB 被完全抑制^[18]；而当 FA 为 $10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时适合 AOB 生长。此时，反应器中 FA 为 $(0.45 \pm 0.4) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，并未在抑制范围内，说明 NOB 活性未得到有效控制。图 2(d) 中容积硝化速率上升至 $0.056 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ，容积亚硝化速率减小至 $0.006 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ，这进一步证明系统内 NOB 活性大于 AOB 活性。由此说明，系统无法对 NOB 的活性实现有效抑制，导致部分硝化被快速破坏了。

吴岩^[19] 发现，提高 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 会导致 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的氧化速率下降，在高氨氮条件下，反应器更容易实现 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 累积，且在高氨氮条件下，通过控制 DO、pH 等因素可实现对 NOB 的控制^[20]。因此，在第 2 阶段(第 51~59 天)，为有效抑制 NOB，实现亚硝态氮积累，将实验中进水氨氮提升为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时系统的 ALR 为 $0.40 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ，HRT 为 24 h，同时调节 DO 为 $2.0 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在该阶段初期，由于进水氨氮过量积累，导致出水氨氮从 $6.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 迅速增加至 $136.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。出水亚硝态氮始终呈上升趋势，容积亚硝化速率升高至 $0.307 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ，容积硝化速率仅 $0.041 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 。此阶段结束

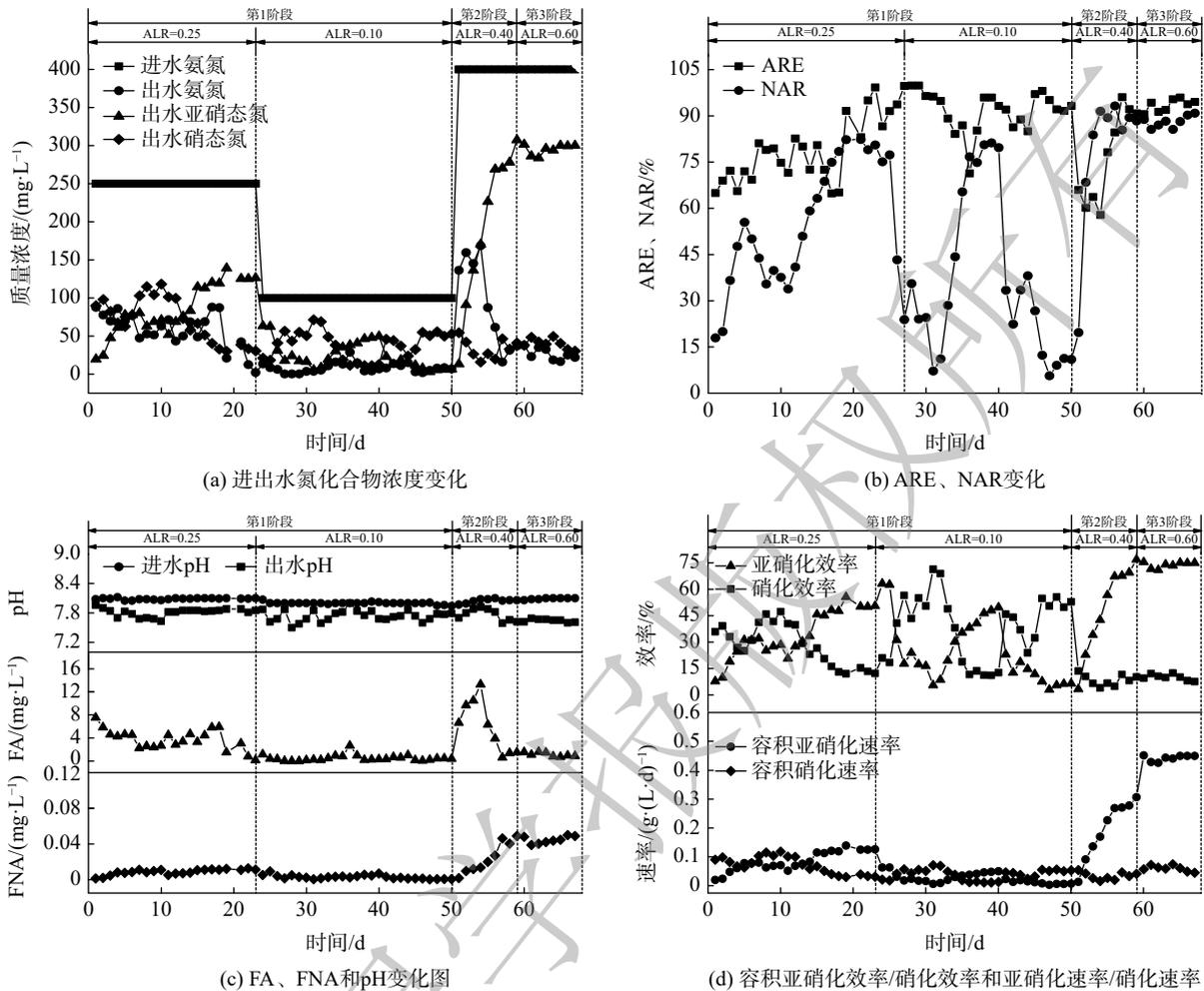


图2 部分硝化阶段参数变化

Fig. 2 Variation of partial nitrification parameters

时,亚硝态氮达到 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而硝态氮始终低于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这表明系统已成功实现亚硝态氮的积累。由图 2(c)可知,FA 大于 $0.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可使出水 pH 基本保持在 7.5 以上。孙振世等^[21]的研究结果表明,pH 在 6.0~7.5 时有利于 NOB 的生长,在 7.0~8.5 时利于 AOB 生长。系统出水 FA 及 pH 均处于对 NOB 的抑制范围内。亚硝态氮和 FA 浓度的升高说明 NOB 活性在此阶段受到抑制。NAR 仅用 3 d 就达到 83.77%,6 d 后 ARE 达到 80% 以上,NRA 和 ARE 大于 80%^[22],部分硝化过程在 3 d 内实现快速恢复。该阶段运行结果说明在进水氨氮负荷降低导致部分硝化过程被破坏后,若短时间内迅速提高进水氨氮负荷,则能够实现部分硝化作用的迅速恢复。该结果与余轶鹏等^[23]的研究结果相似。

在第 3 阶段(第 60~67 天)继续提高氨氮负荷,以观察在氨氮负荷升高后反应器的运行情况。保持进水氨氮为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、DO 为 $2.0\sim 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调整 HRT 为 16 h,提高 ALR 至 $0.60 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。经过一周的运行,该阶段 NAR 始终保持在 85% 以上,ARE 保持在 90% 以上。而出水硝态氮未发生与第 2 阶段类似的下降情况,说明此时系统中的 AOB 活性有明显提高。该阶段末期,容积亚硝化速率稳定在 $0.45 \text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$,容积硝化速率减小至 $0.045 \text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$,部分硝化阶段达到稳定。张宇坤等^[24]的研究表明,当 $\text{FNA}<0.003 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时系统环境对 NOB 活性有促进作用,此时 FA 和 FNA 分别稳定在 0.88 和 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,FA 和 FNA 处于对 NOB 的抑制范围内。FA、FNA 联合抑制使得 NOB 的活性完全受到控制。此阶段运行结果说明,AOB 在进水氨氮负荷波动后抗冲击能力增强,其活性

逐步提高; 与低进水氨氮负荷相比, 高氨氮负荷下 NOB 更容易受到抑制。

2.2 部分亚硝化的启动

第 4 阶段(第 68~94 天)即研究的第 2 部分, 为部分亚硝化的启动阶段。部分亚硝化过程决定了厌氧氨氧化菌能否得到稳定的进水基质, 该阶段应控制进水 ALR 在 $0.60 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (见图 3)。

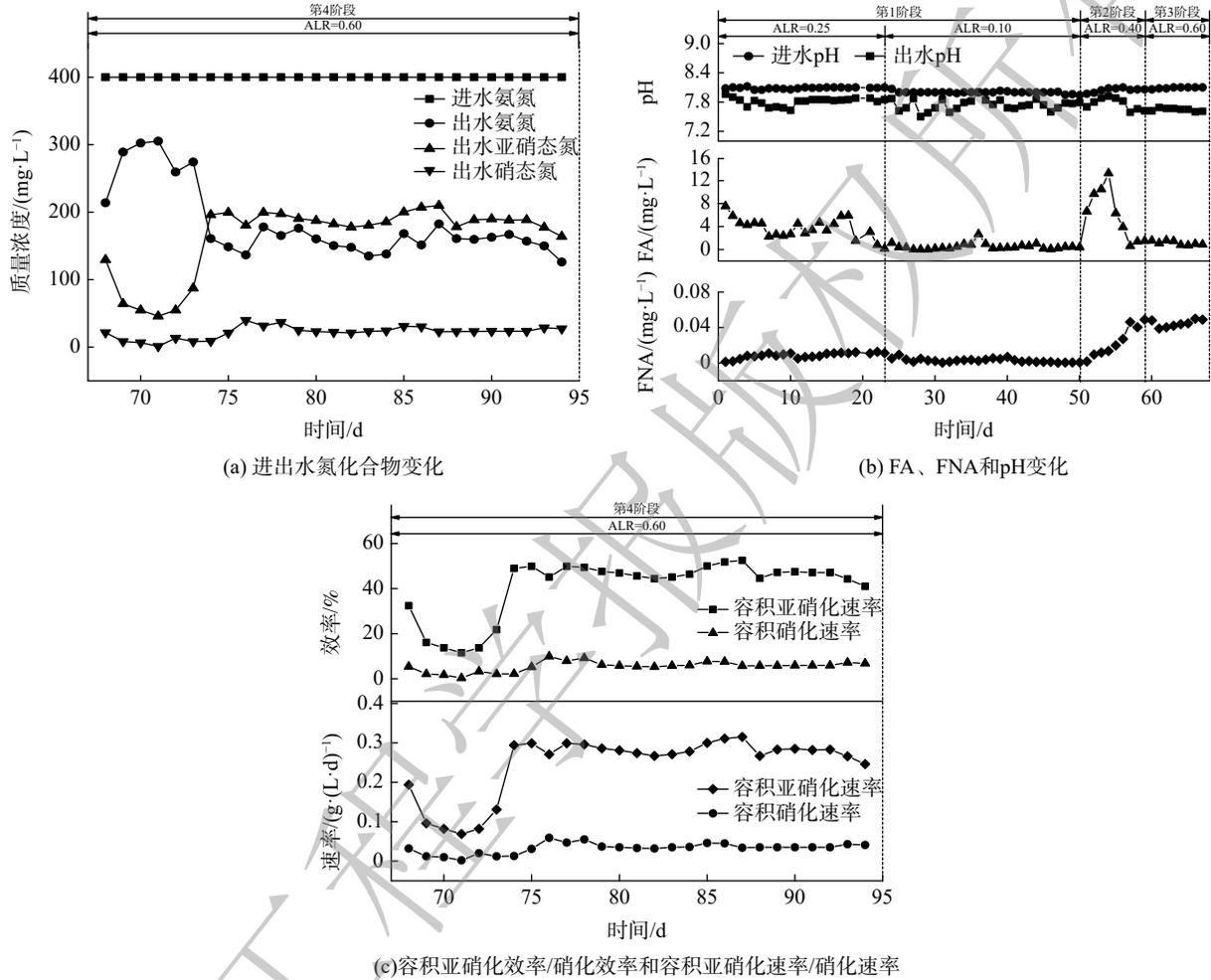


图 3 亚硝化阶段参数变化

Fig. 3 Variation of parameters in nitrosation stage

PN/A 工艺要求亚硝态氮保持在适宜水平, 亚硝态氮的过量积累会对厌氧氨氧化菌造成抑制^[25]。陈小珍等^[26]发现, 部分亚硝化出水的 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 理论值在 1.0~1.3 时, 可满足后续厌氧氨氧化过程的进水要求。因此, 部分亚硝化的构建关键是对出水 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 的控制。在本实验中, 污泥的实际 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 约为 1.2。但由图 4 可知, 第 3 阶段部分硝化稳定之后 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 为 8~18, 远大于理论值。此阶段 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 过大可能是由于水中 DO 过高。AOB 的氧饱和常数为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[27], DO 维持在较高水平可提高 AOB 的活性。此时, DO 为 $2.00\sim 2.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, AOB 活性增强, NH_4^+-N 好氧化速率加快, NO_2^--N 发生过量积累, 故 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 大于理论值。高远等^[28]发现, 在反应器受到高 NO_2^--N 抑制时, 可通过调节 DO 来恢复; 同样, 刘禹晟^[29]利用微孔曝气和机械搅拌相结合的方式, 在低 DO 下实现了部分亚硝化过程。因此, 为控制 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$, 满足厌氧氨氧化的进水要求, 在第 4 阶段可采取调节曝气量 (AR)、控制 DO 的方法以降低 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 。AR 和 DO 的变化如图 5 所示。

在第4阶段的第68~71天, 首先将AR从 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 降至 $0.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 并将DO从 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。但王嗣禹等^[30]的研究表明, 仅调节DO为 $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 未控制pH, 结果导致pH逐渐降低, 最终在pH为6.60时, 亚硝化反应被完全抑制。因此, 在实验过程中需要对pH进行控制。本实验出水pH控制在7.30~8.05, 未对亚硝化反应造成抑制。由图3(a)可知, 出水氨氮从上一阶段的 $22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速增至 $305.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而出水亚硝态氮则从 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外, 容积亚硝化速率也从 $0.45\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 减小到 $0.069\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$, 这说明DO迅速降低会导致AOB的氨氧化速率减小。由图4可知, 第68~73天平均 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 保持在0.28, 远小于适宜范围。此阶段, FA一直高于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, AOB活性受到抑制, 且因此时DO过低, 导致AOB对 NH_4^+-N 利用能力减小。祖波等^[31]的研究表明, DO在 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氨氮转化为亚硝态氮的速率更快。为提高AOB对氨氮的利用能力, 减小FA对AOB的抑制情况, 从第34天起, 将AR提高至 $0.9\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 控制反应器内的DO为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 并保持进水氨氮、ALR、HRT和pH不变。从图3(c)可知, 在第4阶段第74~94天, 容积硝化速率为 $(0.038\pm 0.009)\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$, 与第3阶段容积硝化速率为 $(0.062\pm 0.010)\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 相比有明显降低。这可能是由于随着DO从 $(2.0\pm 0.14)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $(0.76\pm 0.11)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在低DO下AOB对氧的亲和能力更强, NOB活性进一步降低。DO的降低实现了AOB的富集和NOB的抑制。经过21 d运行, 出水氨氮基本稳定在 $156.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水亚硝态氮最终稳定在 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。此时, $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 维持在 1.22 ± 0.08 , 符合部分硝化-厌氧氨氧化的出水 $[\text{NO}_2^--\text{N}]/[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ (1.0~1.3), 说明出水达到厌氧氨氧化进水要求, 亚硝化成功构建。

2.3 碱度对部分硝化及部分亚硝化的影响

碱度可控制水中pH及无机碳源, 从而控制 NH_4^+-N 的转化^[32]。图6和图7分别为本实验运行期间碱度变化及碱度消耗与亚硝化效率的

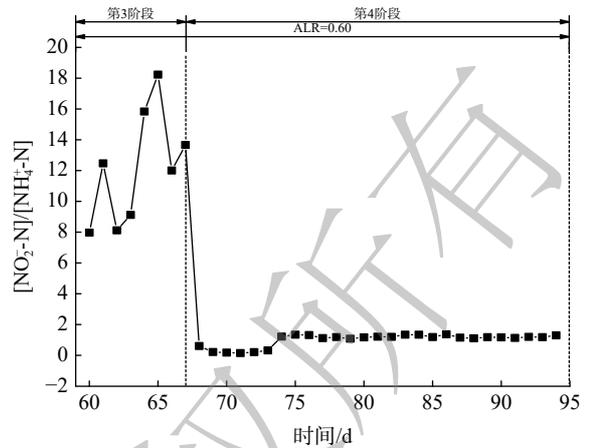
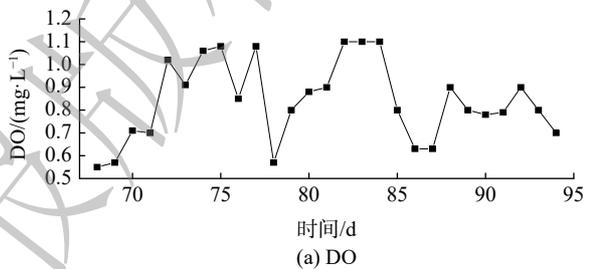
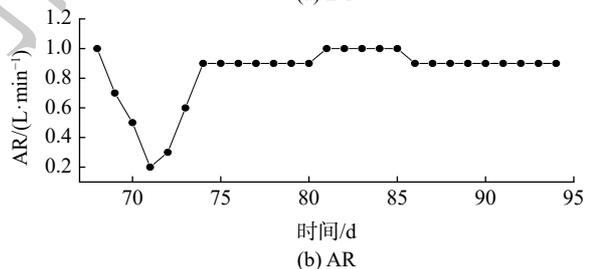


图4 $\text{NO}_2^--\text{N}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 变化

Fig. 4 $\text{NO}_2^--\text{N}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ variation diagram



(a) DO



(b) AR

图5 AR、DO的变化

Fig. 5 Variation chart of AR and DO

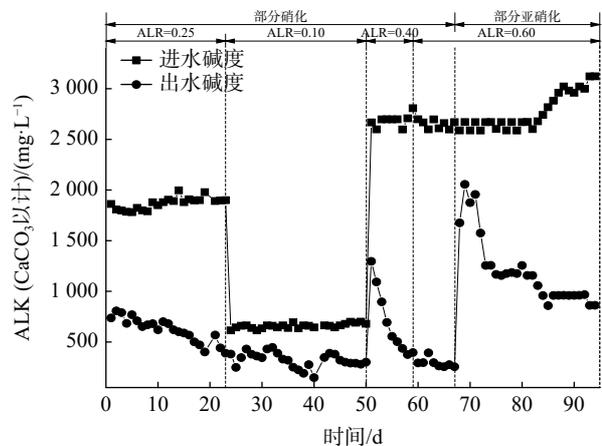


图6 碱度的变化

Fig. 6 alkalinity variation diagram

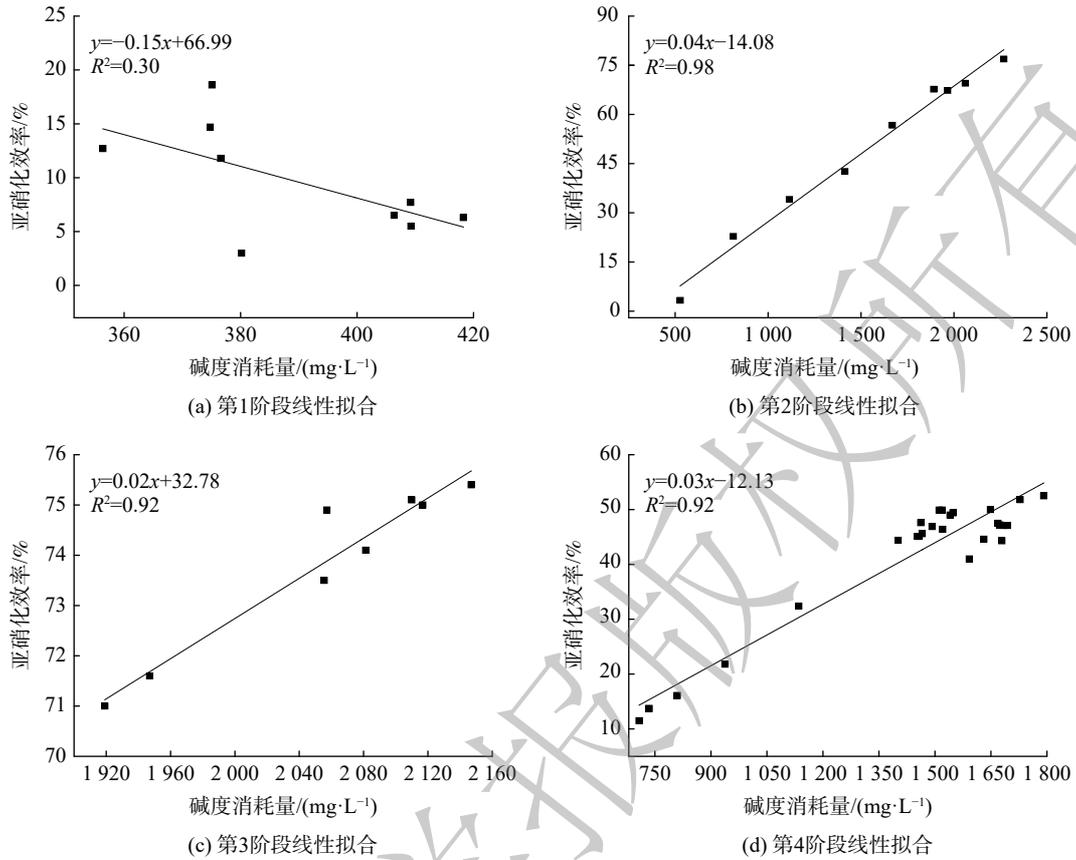


图 7 碱度消耗量与亚硝化效率的线性拟合

Fig. 7 Linear fitting of alkalinity consumption and nitrosation efficiency

线性拟合。在部分硝化过程中，氧化 1 mol NH_4^+ 需要 2 mol HCO_3^- [33]。由图 6 中出水碱度可知，进水碱度可满足部分硝化系统的需要。

在第 1 阶段，ALR 降低会导致部分硝化过程被破坏 (见图 7)，碱度消耗量与亚硝化效率的可决系数 R^2 仅 0.30。在第 2-4 阶段，反应器内 NOB 活性被逐渐抑制，出水亚硝酸盐达到稳定，反应器内 AOB 具有良好活性；此时 R^2 均保持在 0.92 以上，反应器中碱度消耗量与亚硝化效率拟合度高。

改变 ALR 后，第 1 阶段碱度消耗量/硝化量基本稳定 (见图 8)，而碱度消耗量/亚硝化量迅速增加，说明此时反应器内亚硝化过程受到影响，部分硝化受到破坏。第 2 至第 3 阶段，随着部分硝化过程逐渐恢复，碱度消耗量/硝化量逐渐升高并最终稳定在 69.86。根据图 6 和 7，此阶段碱度消耗量逐渐上升，亚硝化效率逐渐增大，硝化效率逐渐减小。这也从侧面证明反应器内 NOB 得到有效抑制。在部分亚硝化构建阶段，前 6 d 仅调节 AR，使 DO 降至 $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，碱度消耗量/亚硝化量、碱度消耗量/硝化量分别迅速上升至 15.09 和 643.34。这说明 DO 对反应器内部分亚硝化的构建尤为重要。拟合结果及碱度消耗量/亚硝

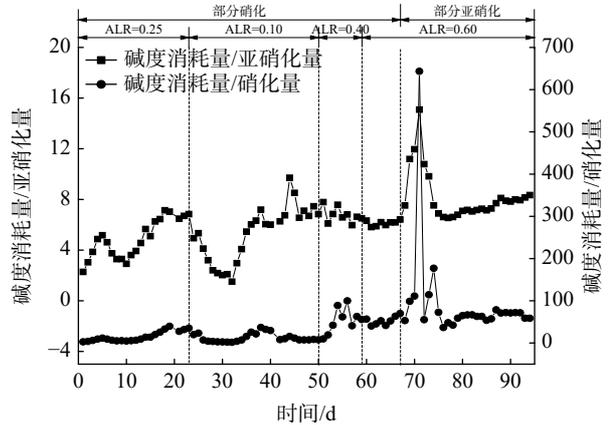


图 8 碱度消耗量/亚硝化量与碱度消耗量/硝化量变化

Fig. 8 Variation of alkalinity consumption/nitrosation and alkalinity consumption/nitrification

化量表明,在稳定运行的部分硝化反应器中,可根据亚硝化效率对进水碱度进行预测,以减少碱度的过量投加、节省成本。

3 结论

1) 由于受氨氮负荷波动影响,在部分硝化过程的恢复以及部分亚硝化过程的启动中,DO为影响系统运行的主要因素。通过控制DO,能有效控制NOB活性,从而实现部分硝化的稳定和部分亚硝化的启动。

2) 在部分硝化达到稳定后,系统内碱度与亚硝化效率呈现良好的线性关系,碱度消耗量/亚硝化量能够为实际应用提供预测,以减少成本。

参考文献

- [1] 吴昌永,彭永臻,彭轶,等. A2O工艺处理低C/N比生活污水的试验研究[J]. *化工学报*, 2008, 59(12): 3126-3131.
- [2] 魏凡凯,王昕竹,吴鹏,等. 碳源对厌氧氨氧化菌活性影响的研究进展[J]. *工业水处理*, 2019, 39(6): 7-12.
- [3] 程军,张亮,张树军,等. 氨氮负荷波动对城市污水短程硝化-厌氧氨氧化工艺硝态氮的影响[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(2): 520-525.
- [4] 卢欣欣,王怡,黄瑞雪. MBBR一体式耦合短程硝化-厌氧氨氧化处理污泥水[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(7): 1827-1833.
- [5] 吴岩,任相浩,成宇,等. 氨氮的浓度对短程硝化的影响及其动力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(11): 47-51.
- [6] 彭靓. 主流部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺性能恢复研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2019.
- [7] CAPODICI M, CORSINO S F, TRAPANI D D, et al. Achievement of partial nitrification under different carbon-to-nitrogen ratio and ammonia loading rate for the co-treatment of landfill leachate with municipal wastewater[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 149: 107229.
- [8] 马宪梁. 短程硝化工艺处理炼油催化剂废水抗冲击负荷效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [9] 陈亚,印雯,张星星,等. 反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2367-2372.
- [10] 李鸿江,王超,徐晓晨,等. AOB与AnAOB在不同生物填料上挂膜效果的研究[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(10): 4141-4149.
- [11] GU W, WANG L, LIU Y, et al. Anammox bacteria enrichment and denitrification in moving bed biofilm reactors packed with different buoyant carriers: Performances and mechanisms[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137277.
- [12] LI J L, LI J W, PENG Y Z, et al. Insight into the impacts of organics on anammox and their potential linking to system performance of sewage partial nitrification-anammox (PN/A): A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 122655.
- [13] 钱允致,马华继,苑宏英,等. 内循环接触氧化型膜生物反应器部分硝化启动与运行条件[J]. *化工进展*, 2019, 38(9): 3995-4002.
- [14] ANTHONISEN A, LOEHR R C, PRAKASAM T B, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1976, 48(5): 835-852.
- [15] 高春娣,赵楠,安冉,等. FNA对短程硝化污泥菌群结构的影响[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 1977-1984.

- [16] CAI C J, WU C F, YANG H, et al. Effect of free ammonia on nitrogen removal and extracellular polymeric substances in the suspended activated sludge system[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(1): 184-192.
- [17] RONGSAYAMANONT C, LIMPIYAKORN T, LAW B, et al. Relationship between respirometric activity and community of entrapped nitrifying bacteria: Implications for partial nitrification[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2010, 46(3/4): 229-236.
- [18] 朱海晨, 张树德, 屈撑圉. 部分硝化-厌氧氨氧化工艺的影响因素及发展[J]. *广州化工*, 2018, 46(3): 16-19.
- [19] 吴岩. 短程硝化反硝化处理高浓氨氮废水效果及机理研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- [20] 聂铭, 李振轮. 水体中亚硝酸盐积累的生物过程及影响因素研究进展[J]. *生物工程学报*, 2020, 36(8): 1493-1503.
- [21] 孙振世, 柯强, 陈英旭. SBR生物脱氮机理及其影响因素[J]. *中国沼气*, 2001, 19(2): 16-19.
- [22] 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 等. 耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 4195-4201.
- [23] 余轶鹏, 张斌, 逢超, 等. 低氮负荷对厌氧氨氧化工艺性能及微生物菌群的影响[J]. *工业用水与废水*, 2019, 50(6): 16-21.
- [24] 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.
- [25] 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 & Biotechnology*, 1998, 50(5): 589-596.
- [26] 陈小珍, 汪晓军, KARASUTA Chayangkun, 等. 反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 345-352.
- [27] PATHAK B, KAZAMA F, TANAKA Y, et al. Quantification of anammox populations enriched in an immobilized microbial consortium with low levels of ammonium nitrogen and at low temperature[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2007, 76(5): 1173-1179.
- [28] 高远, 程军, 张亮, 等. 高氨氮PN/A脱氮工艺: 亚硝态氮抑制后的恢复策略[J]. *环境工程*, 2019, 37(1): 35-40.
- [29] 刘禹晟. 微氧条件下低C/N废水稳定实现半短程硝化调控研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [30] 王嗣禹, 刘灵婕, 王芬, 等. 溶解氧对悬浮与附着生长系统短程硝化反应的影响机制[J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5430-5437.
- [31] 祖波, 张代钧, 祖建, 等. 硝化过程中影响亚硝酸盐积累的因素[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(4): 1-5.
- [32] 祁菁, 任俊颖, 赵凡, 等. 碱度对低氨氮部分亚硝化的影响与机理分析[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(6): 121-127.
- [33] LIANG Z W, HAN Z Y, YANG S Y, et al. A control strategy of partial nitrification in a fixed bed biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 710-715.

(责任编辑: 靳炜)

Effect of change in ammonia nitrogen loading rate on partial nitrification and rapid construction of partial nitrification

YUAN Hongying^{1,2,3,*}, ZHAO Xin^{1,2}, WANG Hongbin^{1,2}, QIAN Yunzhi⁴, MA Huaji^{1,2}, WANG Jinglin^{1,2}, LAI Jiangling^{1,2}

1. College of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China

2. Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, Tianjin 300384, China

3. Joint Research Centre for Protective Infrastructure Technology and Environmental Green Bioprocess, Tianjin 300384, China

4. Department of Environmental Innovation, Department of Environmental Sciences, Tohoku University, Sendai, 980-8579, Japan

*Corresponding author, E-mail: yuanhy_00@163.com

Abstract The stable operation of partial nitrification is crucial in the integrated partial nitrification - anaerobic ammonium oxidation process (PN/A). Experiments are conducted to explore the influence and recovery process of partial nitrification process in an internal circulation contact oxidation membrane bioreactor (ICCOMBR) after changing the inlet ammonia nitrogen loading rate (ALR). The study found that the ALR of the system inlet was reduced to $0.10 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (ammonia concentration was $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT 24 h) and part of the nitrification process was destroyed rapidly when HRT was 24 h and DO was between $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. When the ALR at the system inlet rose to $0.40 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (ammonia nitrogen concentration was $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT was 24 h), partial nitrification process was rapidly resumed within 3 days. After partial nitrification was restored to stability, the ALR was increased to $0.60 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (ammonia concentration was $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT was 16 h). Meanwhile, HRT and DO were adjusted to achieve partial nitrification when HRT was 16 h and DO was between $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Finally, partial nitrification was successfully started by changing the aeration (AR) to $0.9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, controlling DO at $(0.76 \pm 0.11) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and pH at 9.7~8.2.

Keywords Anammox; contact oxidation; partial nitrification; ammonia nitrogen loading rate; dissolved oxygen; alkalinity