

氮负荷对短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜系统脱氮性能的影响

彭永臻¹, 王锦程¹, 李翔晨¹, 杜睿¹, 刘莹²

(1. 北京工业大学城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124;
2. 中山公用水务有限公司, 广东 中山 528400)

摘要: 短程反硝化作为厌氧氨氧化反应基质亚硝酸盐(NO_2^- -N)获取的新途径, 近年来受到广泛关注. 短程反硝化与厌氧氨氧化耦合的污水脱氮工艺具有重要应用潜力. 然而, 城市污水基质浓度较低且波动频繁, 有效实现厌氧氨氧化菌持留与富集是该工艺稳定脱氮的关键. 针对上述问题, 构建了基于生物膜的短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺, 采用2种结构不同的生物填料为载体, 对比系统长期脱氮性能, 重点考察氮负荷降低过程中系统氮素转化规律及菌群活性变化, 深入分析生物膜胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)产生特性. 结果表明, 以含氨氮(NH_4^+ -N)与硝酸盐氮(NO_3^- -N)废水为处理对象, 乙酸钠为有机碳源, 分别采用聚氨酯海绵填料(R1)和聚乙烯空心环填料(R2)成功构建了短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜系统. 进水 NH_4^+ -N与 NO_3^- -N由150 mg/L逐渐降低至50 mg/L、氮负荷由0.6 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)降为0.2 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)时, R1和R2维持高效稳定脱氮, 低负荷阶段平均总氮(TN)去除率分别为87.6%和83.6%. 厌氧氨氧化作用始终为主要脱氮途径, 其占两系统TN去除的贡献率分别高达98.2%和97.4%. 生物膜短程反硝化速率随氮负荷减少而降低, 但高 NO_2^- -N积累特性未受影响, R1系统 NO_2^- -N积累效率达到95.1%且高于R2(89.8%), 其厌氧氨氧化活性降低程度小于R2, 表明聚氨酯填料更适合低负荷下该工艺长期运行. 低负荷下微生物分泌更多EPS, 蛋白质含量增加有助于系统应对氮负荷变化. 综上, 短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜工艺处理低基质废水时具有稳定高效的重要优势, 为解决厌氧氨氧化应用的瓶颈问题提供了新方法, 具有研究意义和应用价值.

关键词: 短程反硝化; 厌氧氨氧化; 生物膜; 氮负荷; 胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS); 生物脱氮
中图分类号: X 703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0254-0037(2021)12-1367-10
doi: 10.11936/bjtxb2020030009

Effect of Nitrogen Loading Rates on Nitrogen Removal Performance of Partial-denitrification Coupling With Anammox Biofilm System

PENG Yongzhen¹, WANG Jincheng¹, LI Xiangchen¹, DU Rui¹, LIU Ying²

(1. National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. Zhongshan Public Utilities Water Co. Ltd., Zhongshan 528400, Guangdong, China)

Abstract: Partial-denitrification has received wide attention as a new approach for nitrite (NO_2^- -N) generation. The novel nitrogen removal process coupling partial-denitrification and anammox has great potential in application. However, considering the low substrate concentration and frequent fluctuation of

收稿日期: 2020-03-15

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(8204056)

作者简介: 彭永臻(1949—), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事污水脱氮除磷方面的研究, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

通信作者: 杜睿(1991—), 女, 副研究员, 主要从事污水深度处理新技术方面的研究, E-mail: durui@bjut.edu.cn

municipal wastewater, efficient retention and enrichment of anammox bacteria appears to be a crucial issue for this technology. Taking this into consideration, this study established a process in biofilm systems using two types of carriers for partial denitrification coupling with anammox, and aimed to compare the long-term nitrogen removal performance, and mainly investigated the nitrogen transformation and microbial activities variation under decreasing nitrogen loading rates, as well as an in-depth analysis of extracellular polymeric substance (EPS). Result showed that, feeding with wastewater contained NH_4^+ -N and NO_3^- -N, using acetate as organic carbon source, partial denitrification coupling with anammox systems with fixed biocarriers of polymeric sponges (R1) and polyethylene hollow rings (R2) were established successfully. When the influent of NH_4^+ -N and NO_3^- -N gradually decreasing from about 150 mg/L to 50 mg/L, corresponding to the nitrogen loading rates (NLR) declining from 0.61 to 0.21 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), both of the systems maintained the stably high nitrogen removal performance, and the average total nitrogen (TN) removal efficiencies in low NLR phase were 87.6% and 83.6%, respectively. Anammox were the dominant pathways of nitrogen removal, accounting for as high as 98.2% and 97.4%, respectively. The decreasing NLR resulted in the reduced rates of partial denitrification, while it had little impact on the NO_2^- -N accumulation efficiency, which achieved 95.1% in R1 and was higher than R2 (89.8%), and it showed a less decrease in anammox activities than R2, indicating that the polymeric sponges was more suitable for long-term operation of this process under low NLR. More EPS were secreted and increasing protein would benefit for coping with varying NLR. Overall, the partial-denitrification coupling with anammox process holds significant advantage in treating low-strength wastewater, providing a new solution for bottleneck in applying anammox process, with great significance of research and values of practical application.

Key words: partial denitrification; anammox; biofilm; nitrogen loading rates; extracellular polymeric substance (EPS); biological nitrogen removal

污水中含氮污染物过度排放是水体富营养化的主要诱因,污水脱氮已成为水处理领域的重要课题. 厌氧氨氧化 (anearobic ammonia oxidization, anammox) 是 20 世纪 90 年代被发现的生物氮素转化过程,其是指在缺氧条件下,厌氧氨氧化菌以 NO_2^- -N 为电子受体,将 NH_4^+ -N 直接转化为氮气 (N_2) 和部分 NO_3^- -N 的生物反应^[1]. 与传统硝化反硝化脱氮技术相比,厌氧氨氧化过程无须溶解氧和有机物,大大节省了污水处理厂运行费用和能源消耗;同时,厌氧氨氧化菌世代时间较长^[2],污泥产量远低于传统硝化/反硝化工艺,能够有效缓解剩余污泥处理处置问题及其潜在的环境污染,是实现污水处理由能耗型向效能型转变的关键技术^[3-4].

目前,厌氧氨氧化工艺已规模化应用于高氨氮废水处理^[5]. 然而,低氨氮废水的厌氧氨氧化处理仍未实现工程化应用,其瓶颈问题在于稳定获取基质 NO_2^- -N. 在好氧条件下,通过抑制和淘洗亚硝酸盐氧化菌 (NOB),实现 NH_4^+ -N 氧化为 NO_2^- -N 的短程硝化,是目前应用最多的产 NO_2^- -N 途径^[6]. 但

是,城市污水中 NH_4^+ -N 质量浓度较低 (20 ~ 50 mg/L),且温度波动较大,难以实现和维持稳定的短程硝化过程,产生的 NO_2^- -N 极易被氧化为 NO_3^- -N,甚至导致短程硝化完全破坏而转变为全程硝化^[7-8],使厌氧氨氧化工艺面临效果恶化和系统崩溃的风险.

近年来,短程反硝化作为稳定获取 NO_2^- -N 的新途径受到广泛关注,其是将 NO_3^- -N 仅还原为 NO_2^- -N,而不再进一步被还原为 N_2 的过程^[9-10]. Cao 等^[11] 利用污泥发酵耦合反硝化污泥作为接种污泥,以乙酸钠为有机碳源,实现了 80% NO_3^- -N 仅转化为 NO_2^- -N 的短程反硝化过程. Du 等^[12] 研究发现,短程反硝化过程具有优先以 NO_3^- -N 为电子受体并产生高 NO_2^- -N 积累的反应特性,且能够在长期运行中稳定维持,证明了其为厌氧氨氧化提供电子受体的可行性. 在此基础上,研究者将短程反硝化与厌氧氨氧化污泥接种于同一反应系统,构建短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺^[13-14]. 长期试验结果表明,该系统中 NO_3^- -N 至 NO_2^- -N 转化率 (nitrate-to-nitrate transformation ratio, NTR) 能够稳定维持在 80% 以

上,在进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度高达 800 mg/L 、碳氮比为 1.77 的条件下,总氮(TN)去除率高达 96.7%,厌氧氨氧化脱氮途径占 TN 去除的 88.9%^[15]。与传统反硝化脱氮工艺相比,短程反硝化耦合厌氧氨氧化技术节省曝气能耗和有机碳源、降低污泥产量,是实现低碳氮比污水深度处理的新技术,具有重要应用价值^[16]。

厌氧氨氧化菌生长速率远低于反硝化菌^[17-18],如何维持厌氧氨氧化在底物竞争中占优势地位是耦合系统稳定运行的关键。而城市污水中氨氮质量浓度较低,且水质波动较大,厌氧氨氧化菌易流失,如何有效实现厌氧氨氧化菌的滞留与富集是该工艺稳定脱氮的重要问题。前期研究集中于提高氮负荷(nitrogen loading rate, NLR)条件下厌氧氨氧化及其耦合反硝化过程的脱氮性能。然而,低负荷对短程反硝化过程 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累性能及厌氧氨氧化脱氮稳定性的影响尚未明确。生物膜工艺是厌氧氨氧化应用的主要形式之一。微生物在载体上附着生长以实现厌氧氨氧化菌的有效滞留和富集,是提高系统脱氮活性和稳定性的重要手段^[19-21]。因此,本研究针对低基质浓度废水的高效脱氮,构建基于生物膜的新型短程反硝化耦合厌氧氨氧化系统,考察氮负荷变化对工艺长期脱氮性能的影响;以不同生物填料为载体,对比研究不同生物膜系统短程反硝化 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累性能与厌氧氨氧化脱氮活性变化规律;并深入考察微生物胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)变化规律,分析聚集生长特性与反应活性的关系;旨在明确短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜工艺处理低基质废水的脱氮效能及菌群生长代谢特性,对工艺应用和优化调控具有重要借鉴意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

采用有效容积均为 10.0 L 的序批式反应器(sequencing batch reactor, SBR)构建短程反硝化耦

合厌氧氨氧化生物膜系统(见图 1)。利用支架将填料固定于反应器内部。R1 反应器采用边长为 1.5 cm 立方体结构的聚氨酯海绵填料(单个填料体积为 3.375 cm^3 ,密度低于 1 g/cm^3 ,比表面积为 $2395 \text{ m}^2/\text{m}^3$);R2 反应器采用圆柱体结构的聚乙烯空心环填料(直径为 2.5 cm,高为 1.2 cm,密度低于 1 g/cm^3 ,比表面积为 $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$)。

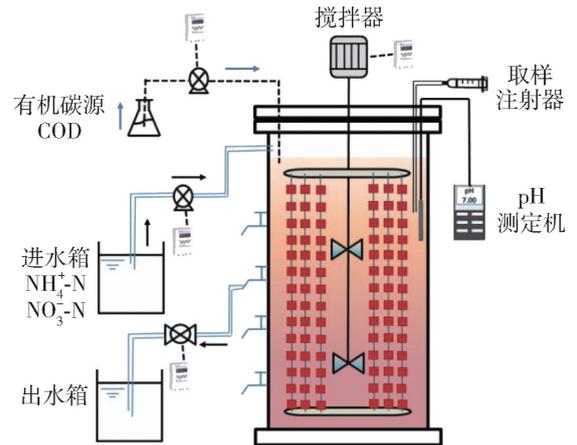


图 1 短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜反应器示意图

Fig. 1 Diagram of partial denitrification coupling with anammox biofilm reactor

1.2 短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜系统运行

两系统采用相同运行模式,每天运行 4 周期,每周期包括:含 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 废水进入反应器(5.0 L, 4 min);有机碳源投加(2 min),初始 $\text{COD}/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 为 2.5;缺氧搅拌进行短程反硝化和厌氧氨氧化反应(3.0~4.5 h);沉淀(40 min)和排水(10 min),排水比为 50%。长期试验在室温下进行。

长期运行中,梯度降低进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度,相应调控缺氧搅拌时间(见表 1):阶段 1(第 1—45 天)和阶段 2(第 46—90 天),缺氧搅拌时间为 4.5 h;阶段 3,第 91—122 天搅拌时间为 3.0 h,第 123—135 天调整为 3.5 h。

表 1 不同阶段各反应器运行条件

Table 1 Operational conditions of each reactor at different phases

阶段	时间	R1		R2		缺氧反应 时间/h	NLR/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)
		进水 $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
1	第 1—45 天	144.90	155.70	147.80	158.60	4.5	0.61
2	第 46—90 天	99.10	107.20	96.60	106.30	4.5	0.41
3	第 91—135 天	49.50	55.20	50.10	57.10	3.0~3.5	0.21

1.3 试验用水和接种污泥

含 NH_4^+ -N 与 NO_3^- -N 合成废水成分如下: NH_4Cl 、 NaNO_3 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 及微量元素溶液 A 和 B^[22]. 微量元素溶液 A 包含: $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$, 6.37 g/L; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 9.15 g/L. 微量元素溶液 B 包含: $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$, 19.1 g/L; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.24 g/L; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.25 g/L; $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.22 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.19 g/L; H_3BO_3 , 0.014 g/L; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.43 g/L; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.99 g/L.

R1 和 R2 接种污泥取自稳定运行 2 a 以上的短程反硝化耦合厌氧氨氧化悬浮污泥 SBR^[16]. 接种污泥为粒径小于 0.2 mm 的絮体污泥. 接种后污泥质量浓度 (MLVSS) 分别为 2.78 和 2.40 g/L.

1.4 氮素转化特性批次试验

取反应器中相同数量挂膜填料, 去离子水清洗去除残留基质后, 置于有效容积为 500 mL 的批次试验装置. 反应开始前曝氮气 3 min, 保证反应体系缺氧环境, 加入 NH_4Cl 和 NaNO_3 储备液, 使基质浓度与反应器进水浓度一致, 投加乙酸钠并调节初始 $\text{COD}/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 为 2.5. 用封口膜将装置密封, 采用磁力搅拌器进行充分混合反应, 间隔一定时间取 10 mL 混合水样, 检测 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 质量浓度和 COD, 结束后测定每组污泥质量浓度, 计算比反应速率.

1.5 EPS 提取和测定

取反应器中挂膜填料, 通过热提取法对生物膜 EPS 进行分层提取^[23]. EPS 提取物经过 0.45 μm 孔径的聚偏二氟乙烯膜过滤后, 采用 Lowry-Folin 法, 以牛血清蛋白为标准物质, 对 EPS 中蛋白质 (PN) 进行定量分析; 采用蒽酮法, 以葡萄糖为标准物质, 测定 EPS 中多糖 (PS) 含量^[22].

1.6 常规检测方法

每天取反应器进、出水样, 经滤纸 (孔径 30 ~ 50 μm) 过滤后测定氮素和有机物质量浓度. NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 分别采用纳氏试剂分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法和酚二磺酸分光光度法测定. COD 采用快速测定法测定. MLVSS 采用重量法测定. pH 使用 pH 在线分析仪进行监测.

2 结果与讨论

2.1 不同氮负荷下 R1 长期脱氮效果

R1 系统长期脱氮效果如图 2 所示. 阶段 1 (第

1—45 天), 系统表现出较高脱氮性能, 平均进水 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 分别为 144.90 和 155.70 mg/L ($\text{NLR} = 0.60 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$), 出水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 质量浓度分别为 5.03、0.42 和 1.79 mg/L, 平均 TN 去除率达到 97.6%, 表明接种微生物在填料上形成性能良好的生物膜, 具有较高的短程反硝化活性和厌氧氨氧化活性, 前者将进水中的 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N, 为厌氧氨氧化菌提供充足基质, 实现 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 同步高效去除.

阶段 2 (第 46—90 天), 进水 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 质量浓度分别降低至 99.10 和 107.20 mg/L ($\text{NLR} = 0.41 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$), 系统维持稳定 TN 去除效果, 出水 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 的平均质量浓度分别为 5.22 和 4.04 mg/L, 对应 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 去除率分别为 94.8% 和 95.5%, 且出水中无 NO_2^- -N 积累, 平均 TN 去除率为 95.2%. 可见, 当 NO_3^- -N 降低时, 短程反硝化仍能够为厌氧氨氧化菌稳定提供基质, 厌氧氨氧化菌在与异养菌对底物 NO_2^- -N 竞争中占优势, 从而维持稳定高效脱氮效果.

阶段 3 (第 91—135 天), 进水 NH_4^+ -N 质量浓度 (49.50 mg/L) 降低至接近城市污水 NH_4^+ -N 质量浓度, NLR 为 0.21 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 为避免长时间缺氧搅拌对微生物活性的不利影响, 反应时间减少为 3.0 h. 结果表明系统 TN 去除率略低于前两阶段. 这主要是由于出水中含有少量 NO_2^- -N 的积累, 推测 NLR 降低导致厌氧氨氧化反应速率降低, 反应时间不足, 短程反硝化产生 NO_2^- -N 未被完全去除. 因此, 第 123 天将反应时间延长至 3.5 h, 出水 TN 浓度降低, 此阶段平均 TN 去除率仍可达到 87.6%.

此外, 物料平衡分析发现, 厌氧氨氧化始终为系统主要脱氮途径. 整个运行期间, 厌氧氨氧化途径对 TN 去除的贡献率高达 98.2%. 前期研究表明, 在短程反硝化耦合厌氧氨氧化悬浮污泥系统中, 相同基质浓度条件下, 厌氧氨氧化脱氮贡献所占比例为 95.4% ~ 96.9%^[16]. 可见, 采用生物膜系统能够进一步强化自养脱氮活性, 使得在氮负荷变化时仍维持高效稳定的 NH_4^+ -N 与 NO_3^- -N 同步去除性能.

2.2 不同氮负荷下 R2 长期脱氮效果

R2 长期脱氮效果如图 3 所示. 阶段 1 平均总氮去除率达到 97.7%, NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 去除率分别高达 97.1% 和 98.2%. 表明在该负荷条件下, 采用聚乙烯空心环填料同样形成脱氮活性较高的短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜.

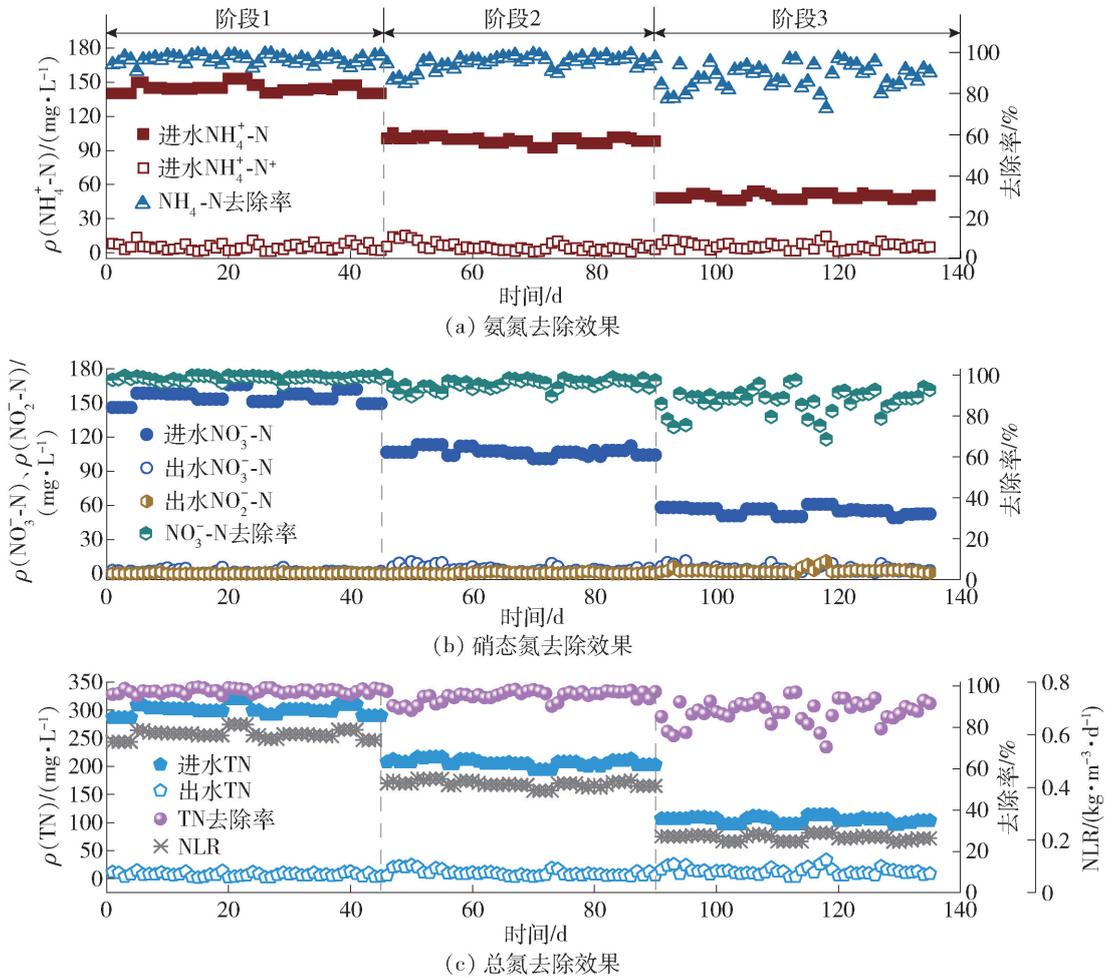


图2 R1反应器不同氮负荷条件下长期运行脱氮性能变化

Fig. 2 Long-term performance of nitrogen removal in R1 at different nitrogen loading rates

阶段2中,进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 平均质量浓度分别为 96.60 和 106.30 mg/L, TN 去除率为 96.0%,且未观察到出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 剩余,表明 NLR 降低并未影响系统脱氮稳定性. 阶段3初期, NLR 降低至 0.21 kg/($\text{m}^3\cdot\text{d}$),出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 明显升高,导致系统 TN 去除率降低. 与 R1 相同,此时观察到出水中少量 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累,平均出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 质量浓度为 1.84 mg/L. 随着反应时间延长至 3.5 h,出水氮浓度逐渐降低,运行末期出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度均低于 5.00 mg/L,阶段3的平均 TN 去除率达到 83.6%.

综上,短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜系统在 NLR 为 0.41 ~ 0.61 kg/($\text{m}^3\cdot\text{d}$) 时能够实现高效的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 同步去除. 当 NLR 进一步降低至 0.21 kg/($\text{m}^3\cdot\text{d}$) 时,出水氮质量浓度出现波动后快速恢复至较低水平. 有研究表明,序批式生物膜系统具有较强抗冲击负荷能力^[24]. 因此,生物膜

的形成对厌氧氨氧化菌在低负荷下维持脱氮活性具有重要作用. 相比之下, R1 脱氮效率略高于 R2. 表明聚氨酯海绵填料为载体时,短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜具有更高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除性能. 这之前研究有所不同,有研究报道了好氧氨氧化菌与厌氧氨氧化菌在不同填料上的挂膜特性,结果表明更适合厌氧氨氧化菌挂膜的生物填料为聚乙烯或聚丙烯材质的环形填料^[25]. 由此推测,生物载体挂膜特性及脱氮性能与生物膜菌群结构有重要关系.

进一步通过物料平衡分析得出, R2 厌氧氨氧化对 TN 去除的贡献率高达 97.4%,表明 NLR 降低并未对厌氧氨氧化菌与反硝化菌对底物竞争能力产生不利影响,自养脱氮始终为最主要去除途径. 有研究认为,虽然厌氧氨氧化与反硝化作用能够共存,但易受基质浓度的影响而出现反硝化不断增强及厌氧氨氧化运行不稳定的问题^[26]. 张诗颖等^[27]研究发现,利用厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理低基质生活污水时,碳氮比为 2.0 时厌氧氨氧化受到抑制,导

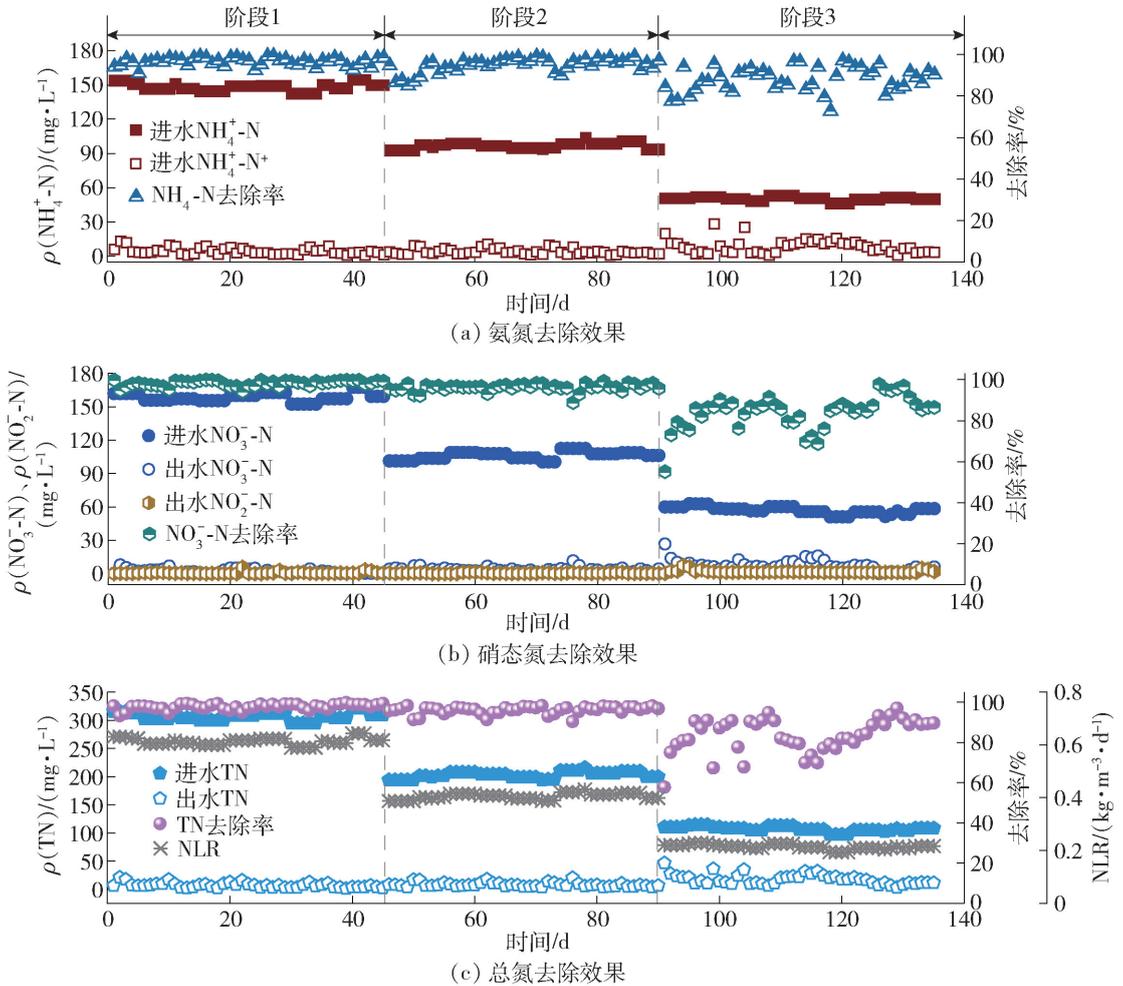


图3 R2反应器不同氮负荷条件下长期运行脱氮性能变化

Fig.3 Long-term performance of nitrogen removal in R2 at different nitrogen loading rates

致TN去除率降低。林兴等^[28]研究认为,处理低氨氮废水的短程硝化/厌氧氨氧化系统中亚硝酸盐氧化菌活性难以得到长期有效抑制,最终短程硝化受到严重破坏,导致脱氮效率大大降低。本研究中,不同生物载体的生物膜系统长期运行结果均证明,短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺在氮负荷变化及处理低浓度废水时具有稳定高效脱氮的重要优势。

2.3 生物膜氮素转化特性与活性变化

2.3.1 短程反硝化过程 NO_2^- -N积累特性

为探究不同系统中短程反硝化与厌氧氨氧化过程氮素转化特性,定期取挂膜填料进行批次试验。不同进水基质浓度下R1与R2生物膜氮素和COD变化如图4所示,可以看出,不同生物填料生物膜具有相似基质代谢转化规律。

反应初始阶段,反硝化菌首先利用有机碳源将 NO_3^- -N迅速还原,同时 NO_2^- -N快速积累,初始 NO_3^- -N为150、100和50 mg/L条件下, NO_2^- -N积累

分别在第10(见图4(a)(d))、20(图4(b)(e))和30 min(图4(c)(f))时达到峰值。这与前期研究结果一致,即短程反硝化与厌氧氨氧化耦合反应过程中 NO_2^- -N快速积累并达到峰值后逐渐被利用^[13],表明生物膜上富集了活性良好的短程反硝化功能菌,能够为厌氧氨氧化提供电子受体。 NO_2^- -N达到峰值后,生物膜上的厌氧氨氧化菌将产生的 NO_2^- -N与 NH_4^+ -N同步去除。

进一步对长期运行过程中不同填料上生物膜的短程反硝化与厌氧氨氧化过程氮素转化活性进行对比分析。结果表明,运行阶段1中R1生物膜最大比 NO_3^- -N还原速率($r(\text{NO}_3)$)和 NO_2^- -N积累速率($r(\text{NO}_2)$)分别达到1.28和0.79 g/(g·h)(以N和VSS计,下同)。R2生物膜 $r(\text{NO}_3)$ 和 $r(\text{NO}_2)$ 均高于R1,分别为1.57和0.96 g/(g·h)。随着NLR降低,两系统短程反硝化速率均呈下降趋势,阶段3中 $r(\text{NO}_3)$ 和 $r(\text{NO}_2)$ 均大幅降低。这也是短程反硝化

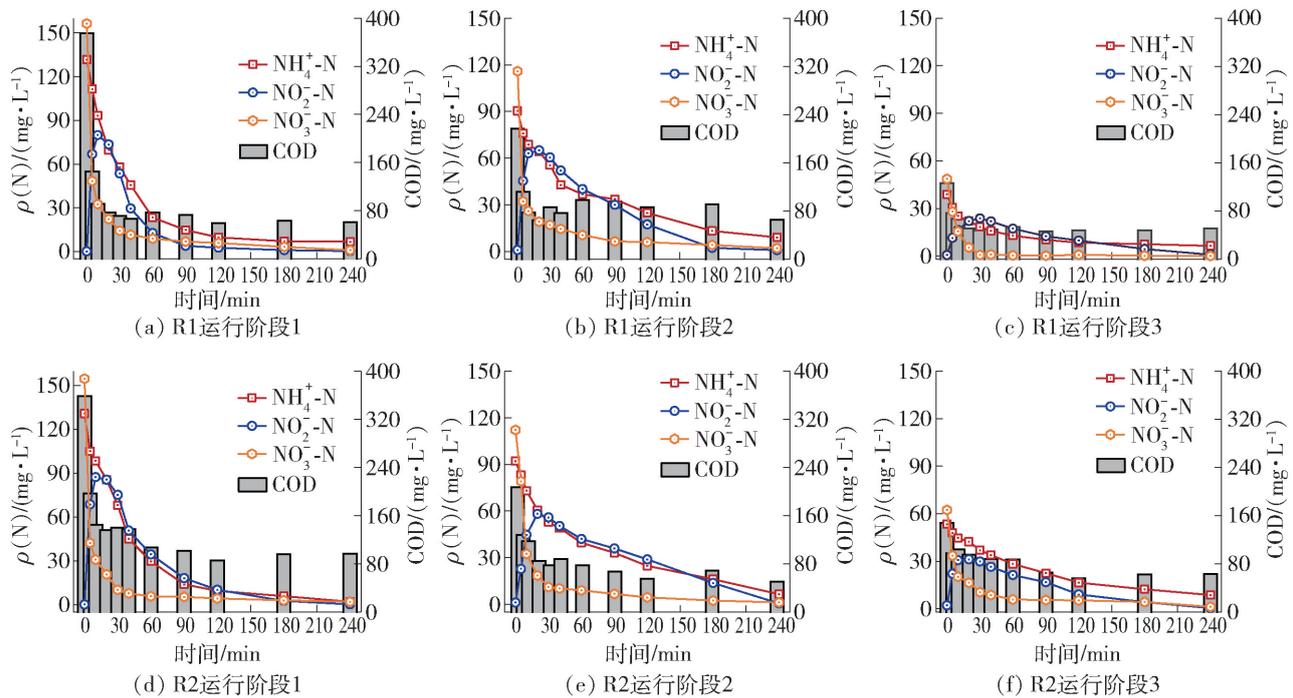


图 4 R1 和 R2 系统不同进水质量浓度下氮及 COD 转化规律

Fig. 4 Characteristics of nitrogen and COD conversion at different substrates concentration in R1 and R2 reactors

过程中 NO_2^- -N 峰值点延迟的主要原因。

虽然短程反硝化速率随 NLR 逐渐降低, NTR 始终维持在较高水平。基质质量浓度低至 50 mg/L 左右时, R1 生物膜 NTR 仍高达 95.1% 。相比之下, R2 生物膜 NTR 略有降低, 由阶段 1 的 98.5% 降至阶段 3 的 89.8% , 推测其与生物膜中具有短程反硝化特性的功能菌群丰度有关。本研究中, 聚氨酯海绵更适合于短程反硝化菌群生长和富集。在低基质浓度下, 控制适宜 $\text{COD}/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 避免过量有机碳源使产生的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 被反硝化作用还原。低基质条件下反应速率降低, 反应时间不足将导致系统出水剩余 $\text{NO}_2^- \text{-N}$, 对下一周期 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原过程产生不利影响。因此, $\text{COD}/\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 和缺氧反应时间是实现稳定短程反硝化过程的主要因素。

上述结果充分说明, 短程反硝化产 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 过程在低基质浓度条件下具有良好的稳定性, 这也是厌氧氨氧化在与反硝化的底物竞争中始终维持优势地位的最主要原因。由此认为, 针对城市污水处理, 采用适宜的控制手段, 实现短程硝化为厌氧氨氧化提供 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 具有较强可行性。与短程硝化相比, 其具有稳定、高效和易于调控的重要优势, 是解决厌氧氨氧化工艺处理低浓度废水技术瓶颈的新途径。

2.3.2 厌氧氨氧化脱氮活性变化

氮负荷对不同填料生物膜的厌氧氨氧化活性有

不同程度影响。运行初期, R2 生物膜比 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除速率 ($r(\text{NH}_4^+)$) 高于 R1, 其分别为 0.36 和 $0.24 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。随着 NLR 减少, 两系统厌氧氨氧化活性均逐渐降低, R2 降低幅度大于 R1, 这也是阶段 3 系统脱氮性能差异的主要原因。上述结果表明, 聚氨酯海绵为载体的生物膜系统具有更高的抗负荷波动能力。

此外, 对比同一系统的 2 种主要氮素转化过程发现, R1 生物膜的厌氧氨氧化活性受影响程度小于短程反硝化活性。相反, R2 生物膜的厌氧氨氧化活性较短程反硝化活性降低更为明显, 聚氨酯海绵填料更适宜于短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺在低负荷条件下长期运行。这可能与本试验采用的聚氨酯海绵填料比表面积较大有关, 其更有利于微生物附着生长和生物膜形成。有研究表明, 当氮负荷降低时, 悬浮污泥厌氧氨氧化 SBR 系统脱氮效率和活性均受到抑制而显著降低^[29]。投加填料为厌氧氨氧化菌提供了更加稳定的生长环境, 试验发现生物膜中厌氧氨氧化菌的丰度显著高于悬浮污泥系统^[30]。这也证明本研究中生物膜的形成对耦合系统中厌氧氨氧化脱氮效率和长期运行稳定性起到了重要作用。高梦佳等^[31]研究结果表明, 处理低浓度废水的厌氧氨氧化生物膜反应器中, 海绵填料生物膜脱氮速率高于悬浮塑料填料生物膜, 且前者厌氧氨氧化菌

丰度更高. 因此, 针对不同基质浓度和运行方式, 选择适宜生物载体有助于发挥最佳自养脱氮性能.

2.4 不同生物膜系统 EPS 产生特性与变化规律

EPS 是微生物分泌黏附在细胞表面的大分子聚合物, 能够促进细胞聚集和维持稳定的微生物群落结构^[19]. 在污水处理系统中, EPS 与生物膜的形成密切相关, 研究 EPS 分泌特性及变化规律有助于深入理解氮负荷对短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜代谢特性的影响机制.

长期运行过程 R1 和 R2 生物膜 EPS 含量变化如图 5 所示. 阶段 1 和 2 中, R1 生物膜 EPS 含量变化较小, 运行末期有所升高, 达到 300.84 mg/g (见图 5(a)). 其中, 溶解性 EPS (S-EPS) 含量变化较小, 松散型 EPS (LB-EPS) 含量随 NLR 降低略有升高. 紧密型 EPS (TB-EPS) 比例最高, 阶段 1 和 2 中其含量有所降低, 但在运行末期开始增加, 达到 234.3 mg/g. 这是由于系统长期在低基质浓度下运行, 微生物分泌更多 EPS 有助于聚集生长和生物膜结构的维持.

R2 系统 EPS 变化趋势不同, 氮负荷降低过程中微生物分泌 EPS 量不断增加, 由于运行末期微生物代谢活性显著降低, EPS 含量减少 (见图 5(b)). 其中, TB-EPS 上升较快, 在运行末期其含量高于

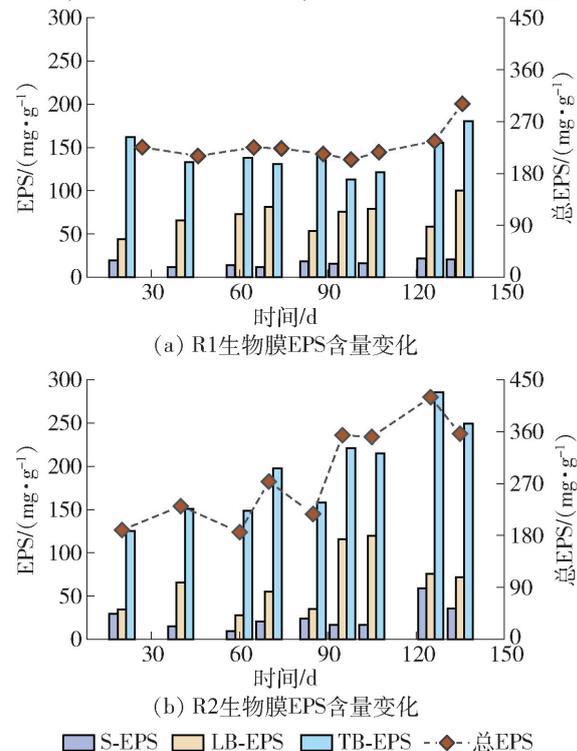


图5 不同运行阶段 R1 和 R2 生物膜 EPS 含量变化

Fig. 5 EPS concentrations in R1 and R2 at different operational phases

R1. 有研究表明, TB-EPS 分泌过多会对生物膜传质产生不利影响^[32], 这可能是导致运行末期 R2 厌氧氨氧化活性显著降低的原因之一. 这也进一步解释了本研究中聚氨酯填料更适合于短程反硝化耦合厌氧氨氧化系统在低负荷下长期稳定脱氮. 可见, 生物膜系统中 EPS 的组成和分布规律对菌群代谢活性具有一定的指示作用, 同时也是影响系统脱氮性能的重要因素.

此外, 两系统 EPS 均以 PN 为主要成分 (见图 6), 但其含量存在较大差异. R1 生物膜 EPS 中 PN 含量明显高于 R2, 且在运行阶段 1 和 2 中变化较小, 运行末期表现出缓慢上升趋势. 相比之下, R2 生物膜 EPS 中 PN 含量在运行末期大幅升高 (见图 6(b)). 有研究表明, 蛋白质具有较高黏结强度和能力^[20], 当受到外界环境的胁迫时, 微生物能够通过分泌蛋白质来应对^[33]. 结合两系统厌氧氨氧化活性变化, 可以推测, EPS 中 PN 对短程反硝化耦合厌氧氨氧化菌群聚集生长及活性维持有重要作用, 低负荷条件下微生物产生更多蛋白质有助于维持自身生长和代谢活性. 此外, 稳定的 PN/PS 比例则有利于短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜系统维持不

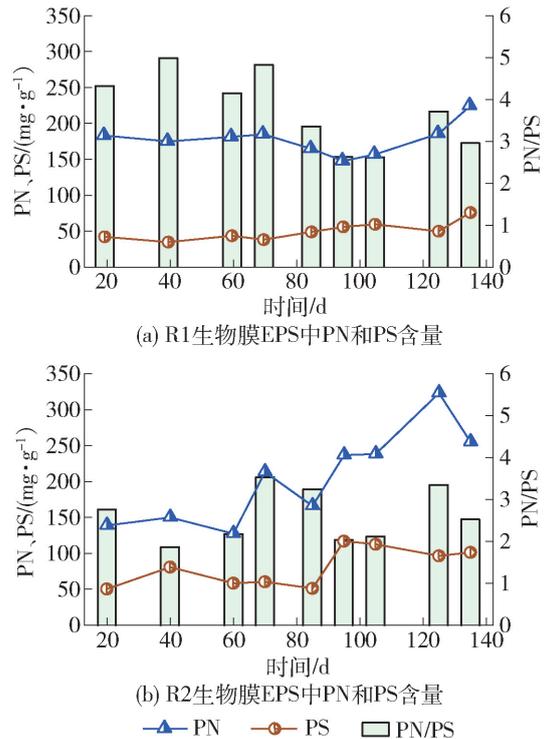


图6 不同运行阶段 R1 和 R2 生物膜 EPS 中蛋白质与多糖含量变化

Fig. 6 Variation of protein and polysaccharide concentrations in EPS of R1 and R2 at different phases

同菌群之间活性的平衡.

3 结论

1) 生物膜系统对低负荷条件下短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺稳定脱氮具有重要作用, 长期运行中实现 NH_4^+ -N 与 NO_3^- -N 同步高效去除.

2) 氮负荷减少使短程反硝化和厌氧氨氧化过程氮素转化活性降低, 而前者 NO_2^- -N 积累性能维持较高水平, 厌氧氨氧化始终为主要脱氮途径.

3) 不同填料对生物膜活性与 EPS 产生影响较大, 长期低负荷运行条件下, 微生物分泌更多 EPS, 蛋白质含量升高有助于其应对氮负荷变化.

4) 短程反硝化有效强化厌氧氨氧化脱氮稳定性, 短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜工艺在低基质废水处理领域具有重要实际意义和应用前景.

参考文献:

[1] 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: 2187-2196.

[2] JETTEN M S M, STROUS M, VAN DE PAS-SCHOONEN K T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *Fems Microbiology Reviews*, 1998, 22(5): 421-437.

[3] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with anammox [J]. *Science*, 2010, 328(5979): 702-703.

[4] VAN LOOSDRECHT M C M, HAO X, JETTEN M S M, et al. Use of anammox in urban wastewater treatment [J]. *Water Science and Technology-Water Supply*, 2004, 4(1): 87-94.

[5] 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.

[6] ALI M, OKABE S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: advances in process start-up and remaining issues [J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 144-153.

[7] CAO Y, VAN LOOSDRECHT M C M, DAIGGER G T. Mainstream partial nitrification-anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(4): 1365-1383.

[8] 王亚宜, 黎力, 马骁, 等. 厌氧氨氧化菌的生物特性及 CANON 厌氧氨氧化工艺 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1362-1374.

WANG Y Y, LI L, MA X, et al. Bio-characteristics of

anammox bacteria and CANON anammox process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, (6): 1362-1373. (in Chinese)

[9] DU R, PENG Y, JI J, et al. Partial denitrification providing nitrite: opportunities of extending application for anammox [J]. *Environment International*, 2019, 131: 105001.

[10] 牛萌, 王淑莹, 杜睿, 等. 甲醇为碳源短程反硝化亚硝酸盐积累特性 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(9): 3301-3308.

NIU M, WANG S Y, DU R, et al. Nitrite accumulation properties of partial denitrification with methanol as carbon source [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9): 3301-3308. (in Chinese)

[11] CAO S, WANG S, PENG Y, et al. Achieving partial denitrification with sludge fermentation liquid as carbon source: the effect of seeding sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149: 570-574.

[12] DU R, PENG Y, CAO S, et al. Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100: 2011-2021.

[13] DU R, CAO S, LI B, et al. Synergy of partial-denitrification and anammox in continuously fed upflow sludge blanket reactor for simultaneous nitrate and ammonia removal at room temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 386-394.

[14] CAO S, PENG Y, DU R, et al. Feasibility of enhancing the DENitrifying AMmonium OXidation (DEAMOX) process for nitrogen removal by seeding partial denitrification sludge [J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 403-407.

[15] DU R, CAO S, LI B, et al. Step-feeding organic carbon enhances high-strength nitrate and ammonia removal via DEAMOX process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 501-510.

[16] DU R, CAO S, LI B, et al. Performance and microbial community analysis of a novel DEAMOX based on partial-denitrification and anammox treating ammonia and nitrate wastewaters [J]. *Water Research*, 2017, 108: 46-56.

[17] DU R, PENG Y, CAO S, et al. Advanced nitrogen removal with simultaneous anammox and denitrification in sequencing batch reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 316-322.

[18] 贾方旭, 彭永臻, 杨庆. 厌氧氨氧化菌与其他细菌之间的协同竞争关系 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1351-1360.

JIA F X, PENG Y Z, YANG Q. Competition and synergism between anammox bacteria and other bacteria

- [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6): 1351-1360. (in Chinese)
- [19] GILBERT E M, AGRAWAL S, SCHWARTZ T, et al. Comparing different reactor configurations for Partial Nitrification/Anammox at low temperatures [J]. *Water Research*, 2015, 81: 92-100.
- [20] SHENG G P, YU H Q, LI X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(6): 882-894.
- [21] 刘思彤, 姜博. Anammox 反应器启动过程中菌群群体感应现象[J]. *北京工业大学学报*, 2015, 41(10): 1455-1461.
LIU S T, JIANG B. Quorum-sensing of anammox bacteria during the start-up of anammox reactor [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2015, 41(10): 1455-1461. (in Chinese)
- [22] ZHANG H, DU R, CAO S, et al. Mechanisms and characteristics of biofilm formation via novel DEAMOX system based on sequencing biofilm batch reactor [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2018, 127(2): 206-212.
- [23] LI X Y, YANG S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1022-1030.
- [24] WEI D, ZHANG K, NGO H H, et al. Nitrogen removal via nitrite in a partial nitrification sequencing batch biofilm reactor treating high strength ammonia wastewater and its greenhouse gas emission [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 230: 49-55.
- [25] 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.
LI H J, WANG C, XU X C. Biofilm formation of ammonia-oxidizing bacteria and anaerobic ammonium-oxidizing bacteria on different biocarriers [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(10): 4141-4149. (in Chinese)
- [26] 陈重军, 冯宇, 汪瑶琪, 等. 厌氧氨氧化反应影响因素研究进展[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(2): 346-352.
CHEN C J, FENG Y, WANG Y Q, et al. Research progress in influence factor of anammox reaction [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(2): 346-352. (in Chinese)
- [27] 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 等. 厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水[J]. *环境科学*, 2015, 36(11): 4174-4179.
ZHANG S Y, WU P, SONG Y L, et al. Nitrogen removal using ANAMMOX and denitrification for treatment of municipal sewage [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(11): 4174-4179. (in Chinese)
- [28] 林兴, 方文烨, 金润, 等. 低基质 CANON 中短程硝化稳定性控制研究[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(8): 1423-1430.
LIN X, FANG W Y, JIN R, et al. Study on stable operational strategy of partial nitrification in CANON with low strength wastewater [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(8): 1423-1430. (in Chinese)
- [29] 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.
YU Y P, ZHANG B, PANG C, et al. Effect of low nitrogen loading on performance of anammox process and microbial community [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2019, 50(6): 16-21. (in Chinese)
- [30] 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, LÜ F, et al. Influencing characteristics and mechanisms of suspended carriers on anammox MBR performance [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 929-934. (in Chinese)
- [31] 高梦佳, 王淑莹, 王衫允, 等. 不同填料的厌氧氨氧化污泥挂膜性能比较[J]. *化工学报*, 2016, 67(10): 4422-4430.
GAO M J, WANG S Y, WANG S Y, et al. Comparison of different carriers about ANAMMOX biofilm formation performance [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(10): 4422-4430. (in Chinese)
- [32] DU R, CAO S, LI X, et al. Efficient partial-denitrification/anammox (PD/A) process through gas-mixing strategy: system evaluation and microbial analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 122675.
- [33] 宋成康, 王亚宜, 韩海成, 等. 温度降低对厌氧氨氧化脱氮效能及污泥胞外聚合物的影响[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(7): 2006-2013.
SONG C K, WANG Y Y, HAN H C, et al. Effect of decreasing temperature on the performance and extracellular polymer substance of anaerobic ammonia oxidation sludge [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(7): 2006-2013. (in Chinese)

(责任编辑 张 蕾)