

## NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 对连续流 CANON 反应器运行性能的影响

付昆明<sup>1,2</sup>, 张 杰<sup>1</sup>, 曹相生<sup>1</sup>, 李 冬<sup>1</sup>, 孟雪征<sup>1</sup>, 朱兆亮<sup>1</sup>, 王俊安<sup>1</sup>

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124;

2. 北京建筑工程学院 环境与能源工程学院 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044)

**摘 要:** 为提高 CANON 反应器的 TN 去除效率, 采用在好氧条件下直接启动的 CANON 反应器进行试验. 试验过程中, 控制温度在 35 ℃ ± 1 ℃、pH 在 7.39 ~ 8.01、曝气量为 31.2 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·h)、ρ(DO) 约 1.5 ~ 2.0 mg/L, 水力停留时间为 3.7 h, 分别进行了 ρ(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 与 ρ(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) 的试验. 试验发现, 在曝气量恒定的条件下, ρ(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 过高或过低都不利于 TN 去除率的提高, 在上述试验条件下, 当 ρ(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 为 310 ~ 360 mg/L 时, 获得超过 75% 的 TN 去除率. 提高反应器中的 ρ(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 与 ρ(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) 有利于 TN 负荷的提高, 但二者超过 50 mg/L 时, 继续提高无益. 在进水不包含有机碳源的条件下, CANON 反应器出水的 ρ(TN) 依然较高, 还需要进一步的处理来满足排放标准.

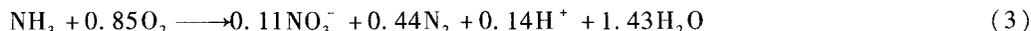
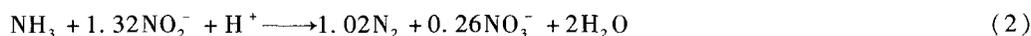
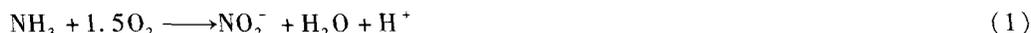
**关键词:** 高氨氮废水; 亚硝酸盐; 全程自氧脱氮; 厌氧氨氧化

**中图分类号:** X 701.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0254 - 0037(2011)07 - 1038 - 07

CANON 工艺 (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) 是 Third 等<sup>[1]</sup> 开发的一种新型脱氮工艺. 在 CANON 工艺中, 氨氧化细菌 (ammonia oxidation bacteria, AOB) 与厌氧氨氧化 (anaerobic ammonia oxidation, Anammox) 细菌起主要作用, 二者在同一个反应器中共存, 其中 AOB 是好氧菌, 位于填料或污泥絮体的外层, 以 O<sub>2</sub> 作电子受体, 将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 氧化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, 其反应式如式 (1) 所示; Anammox 菌是厌氧菌, 位于填料或污泥絮体的内层, 以亚硝化产生的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 作电子受体, 与剩余的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 共同转化为 N<sub>2</sub> 而释出, 并产生少量的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, 其反应式如式 (2)<sup>[2]</sup> 所示; 对以上 2 式进行整理, 可得到 CANON 工艺的整体反应方程, 如式 (3)<sup>[3]</sup> 所示.



由于只需要部分 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 完成亚硝化, Anammox 菌<sup>[4]</sup> 与 AOB 同为自养菌, 且 Anammox 菌倍增时间长达 11 d<sup>[2]</sup>, 因而采用 CANON 工艺具有降低曝气量、不需要有机碳源和降低污泥产量的突出优点. 目前, CANON 工艺的研究仍处于实验室阶段, 主要采用配置低 ρ(COD)/ρ(N) 废水<sup>[5]</sup>、垃圾渗滤液<sup>[6]</sup> 或者污泥消化液<sup>[7]</sup> 等高氨氮废水进行研究.

在 CANON 工艺中, 脱氮最终是通过 Anammox 反应实现的, 而作为 Anammox 反应基质的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 其质量浓度会影响 Anammox 的反应速度, 为提高 TN 去除负荷、便于工程应用, 探讨 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 对连续流 CANON 反应器运行性能的影响是有必要的.

收稿日期: 2009-08-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878003); 北京市自然科学基金资助项目(8092006); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(08UWQA08); 国家重大科技专项水专项资助项目(2008ZX07208-003-003).

作者简介: 付昆明(1981—), 男, 山东莒南人, 博士研究生.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验设备

采用如图 1 所示的试验装置和工艺流程, 其中反应器由有机玻璃制成, 总体积为 3.85 L, 废水由反应器底部进入后, 从上部出水口排出, 反应器内添加规格为  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  海绵填料, 密度略小于  $1\text{ g/cm}^3$ , 布满生物膜后, 平均密度会大于  $1\text{ g/cm}^3$  而沉入反应器底部, 但由于 Anammox 菌产生  $\text{N}_2$  的缘故, 气泡会粘附于填料内部, 使填料漂浮在反应器中. 曝气量通过转子流量计调节并计量. 反应器内的温度通过水浴夹套中的热水循环进行调节, 热水通过 XMT-102 型温度控制仪进行控制, 使反应器内的温度控制在  $35\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ . 反应器内 pH 通过 HI 931700 型 pH 控制仪控制在  $7.39 \sim 8.01$ .

在试验过程中, 对反应器各个取样点的检测表明, 其水质与出水水质基本相同, 这说明反应器内部处于完全混合状态, 能以出水质量浓度代表反应器中质量浓度.

### 1.2 试验用水

试验用水采用人工配水, 配水由自来水中添加适量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  与  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  配置而成, 原水主要指标如表 1 所示. 由于原水没有进行任何脱氧处理, 造成原水中部分  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  在溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 的作用下被氧化成  $\text{NO}_2^--\text{N}$ , 自来水中  $\text{NO}_3^--\text{N}$  是原水中  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的主要来源.

表 1 原水水质

Table 1 Water quality of influent

$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2^--\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
120 ~ 700	0 ~ 10	3 ~ 5	2	7.5 ~ 8.5

### 1.3 CANON 反应器的启动

Slikers 等<sup>[3]</sup>启动 CANON 反应器时, 是通过首先接种 Anammox 污泥, 再逐渐通入氧气启动亚硝化步骤实现的, 其容积负荷很低, 虽然改为气提反应器后, 容积负荷达到  $1.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ <sup>[5]</sup>, 但此法并不适宜推广应用. 本 CANON 反应器的启动顺序与此相反, 且没有通过接种 Anammox 污泥, 而是接种普通活性污泥, 在首先建立稳定亚硝酸盐积累的基础上逐渐启动 Anammox, 启动过程中, 始终曝气以获取亚硝酸盐, 而不是采用人工投加的方式. 当反应器运行至 210 d 时, 在进水不含有有机碳源的条件下, TN 去除率达到 80%, TN 去除负荷达到  $1.22\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ; 污泥

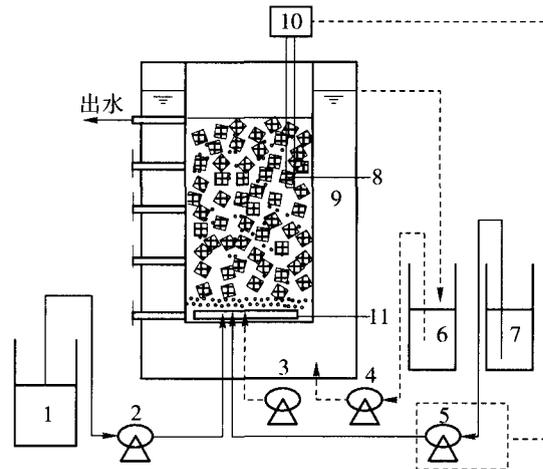


图 1 试验装置及工艺流程图  
1. 原水; 2. 进水泵; 3. 空气泵; 4. 循环水泵; 5. 加碱泵; 6. 恒温水箱; 7. 碱液; 8. 填料; 9. 水浴夹套; 10. pH 控制仪; 11. 取样口

图 1 试验装置及工艺流程图

Fig. 1 Experimental apparatus and process scheme chart

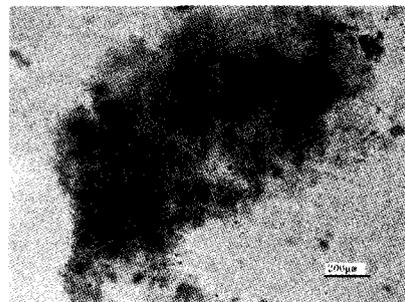


图 2 微生物镜检照片

Fig. 2 Micrograph of microorganism

颜色显著变红,如图2所示,这是 Anammox 污泥的显著特征;对于脱落的生物膜碎片在 SBR 厌氧条件下试验发现,消耗的  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  与  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  及产生  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的比例为 1:1.36:0.22<sup>[8]</sup>,与理论值 1:1.32:0.26<sup>[2]</sup> 非常接近,表明反应器中确实发生了 Anammox 反应.

#### 1.4 分析项目及测试方法

$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ : 纳氏试剂比色法<sup>[9]</sup>,  $\text{NO}_2^- \text{-N}$ : *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法<sup>[9]</sup>,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ : 麝香草酚分光光度法<sup>[10]</sup>, pH 值: pHTestr 30 型 pH 计; DO: HI2400 型溶解氧仪; MLSS: 711 型污泥浓度仪. TN 通过  $\rho(\text{TN}) = \rho(\text{NH}_4^+ \text{-N}) + \rho(\text{NO}_2^- \text{-N}) + \rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$  计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 对 CANON 反应器运行性能的影响

进行  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  试验时,填料的填充率为 90%,维持曝气量为  $31.2 \text{ m}^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{h})$  恒定,试验过程中反应器中的  $\rho(\text{DO})$  保持在  $1.5 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ . 进水流量为  $25 \text{ L/d}$ ,即水力停留时间为  $3.7 \text{ h}$ . 配置不同质量浓度的  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  废水作为 CANON 反应器的进水,试验得到的结果分别如图 3 ~ 图 6 所示.

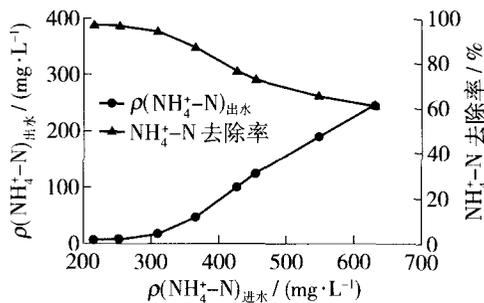


图 3  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  对  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  去除的影响

Fig. 3 Effect of ammonium concentration on ammonium removal

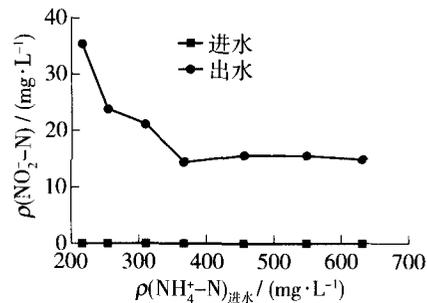


图 4  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  对出水  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  的影响

Fig. 4 Effect of ammonium concentration on nitrite in effluent

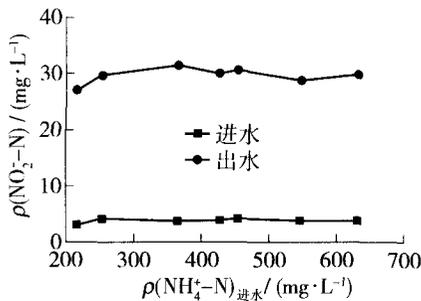


图 5  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  对出水  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的影响

Fig. 5 Effect of ammonium concentration on nitrate in effluent

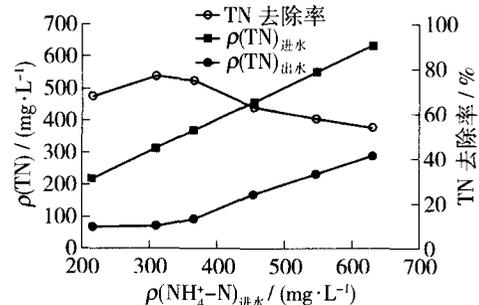


图 6  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  对 TN 去除性能的影响

Fig. 6 Effect of ammonium concentration on total nitrogen removal

在进水  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  从  $215 \text{ mg/L}$  提高至  $630 \text{ mg/L}$  过程中,进水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  负荷从  $1.40 \text{ kg} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$  上升至  $4.09 \text{ kg} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . 从图 3 可以看出,在进水  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  增加的过程中,出水  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  随之增加, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  去除率随之下降. 当进水  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  小于  $365.88 \text{ mg/L}$  时,具有较高的  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  去除率——大于 87%; 进水  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  为  $630 \text{ mg/L}$  时,去除率降低至 60%. 尽管  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  去除率随着进水  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  的升高而降低,但  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  的去除量却依然随着进水  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  的增加而增加,表明  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  增加或  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  负荷增

加有利于  $\text{NH}_4^+$ -N 去除负荷的提高。

在 CANON 反应器中,若假定式(1)反应速度为  $V_1$ 、式(2)反应速度为  $V_2$ ,则  $\text{NH}_4^+$ -N 的消耗速度为  $V_1 + V_2$ ,这意味着反应器中的  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 受亚硝化与厌氧氨氧化的双重制约,在  $\text{NH}_4^+$ -N 充足的条件下,亚硝化水平与厌氧氨氧化水平提高,均有利于  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 的降低。

从图4可以看出,当进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 提高时,出水  $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 先降低后趋于稳定。在进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 215 mg/L 时,出水  $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 达到 35.47 mg/L,至进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 365.88 mg/L 时,出水  $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 降低至 14.35 mg/L,此后,出水  $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 维持相对稳定,处于  $15 \pm 0.7$  mg/L。这表明,当进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 达到 365.88 mg/L 时,反应器中的亚硝化反应速度与厌氧氨氧化反应速度相等,即  $V_1 = V_2$ ,这使得反应器中  $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 得以维持稳定。

当进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 达到 365.88 mg/L 时,反应器中  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 47.06 mg/L,由于反应器处于完全混合状态,即反应器中的  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 亦约为 50 mg/L,对于 Anammox 菌而言,已经饱和,继续增加  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 不会对厌氧氨氧化脱氮效果有提高。

图5中,进水  $\rho(\text{NO}_3^-$ -N) 处于 3.1 ~ 4.2 mg/L。当进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 小于 365.88 mg/L 时,出水  $\rho(\text{NO}_3^-$ -N) 随着进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 的增加而增加,进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 大于 365.88 mg/L 时,出水  $\rho(\text{NO}_3^-$ -N) 趋于稳定。

图6中, $\text{NH}_4^+$ -N 是进水 TN 的主要组成部分,仅有不到 2% 的 TN 由少量的  $\text{NO}_2^-$ -N 与  $\text{NO}_3^-$ -N 组成。TN 去除率曲线呈现先升高后降低的趋势。在进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 215 mg/L 时,去除率为 68%,当进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 在 309.74 ~ 365.88 mg/L 时,TN 去除率较高,大于 75%,随后,随着进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 的进一步提高,TN 去除率开始显著下降,当  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 630 mg/L 时,去除率仅为 54%。

TN 去除率先升高后降低的原因在于,当进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 较低时,亚硝化作为 CANON 反应器中第一步,首先使得相当一部分  $\text{NH}_4^+$ -N 参与了亚硝化反应,这一反应不能对脱氮有所贡献,而只能改变氮在水中的存在形式;而参与 Anammox 反应的  $\text{NH}_4^+$ -N 数量不足,这大大限制了 Anammox 反应。因此,尽管  $\text{NH}_4^+$ -N 进水负荷最低,但 TN 去除率却并没有达到最高,这种情况下,需要调低曝气量,降低亚硝化水平,使充足的  $\text{NH}_4^+$ -N 参与 Anammox 反应,将有利于获得更高的 TN 去除效率;当进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 过高时,调高曝气量,可能使得反应器获得更高的脱氮效率,但会受限于 CANON 反应器自身去除能力的限制,本反应器在运行过程中最高的 TN 去除负荷曾达到  $2.32 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

在试验质量浓度范围内,没有发现  $\text{NH}_4^+$ -N 对 Anammox 菌或 AOB 有抑制作用。Anammox 菌对  $\text{NH}_4^+$ -N 的抑制作用不敏感, $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 在 1 000 mg/L 之内不会形成抑制<sup>[11-13]</sup>。本反应器中,最高进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 630 mg/L 时,出水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 247.15 mg/L。由于反应器处于完全混合状态,即反应器中的最高  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 亦为 247.15 mg/L,远远小于  $\text{NH}_4^+$ -N 对 Anammox 菌的抑制质量浓度。对于 AOB 而言, $\text{NH}_4^+$ -N 本身不会对其抑制,抑制 AOB 的为游离氨(free ammonia, FA)。由于 pH 控制仪的调节范围处于 7.39 ~ 8.01,通过式(4)<sup>[14]</sup> 计算得出  $\rho(\text{FA})$  为 8.13 ~ 31.21 mg/L。对 AOB 抑制的  $\rho(\text{FA})$  为 10 ~ 150 mg/L<sup>[14]</sup>,而此  $\rho(\text{FA})$  处于对 AOB 产生抑制范围的边缘,因此,若再提高反应器中的  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N),有可能对 AOB 产生抑制,进而影响整个 CANON 反应器的效率。

$$\rho(\text{FA}) = \frac{17}{14} \times \frac{\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \times 10^{\text{pH}}}{\exp[6334/(273 + T)] + 10^{\text{pH}}} \quad (4)$$

## 2.2 $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 对 CANON 反应器运行性能的影响

进行  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度试验时,填料的填充率为 75%,维持曝气量为  $31.2 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  恒定,试验过程中,反应器中的  $\rho(\text{DO})$  保持在 1.5 ~ 2.0 mg/L。进水流量为 25 L/d。由于填充率降低的缘故,使得在进行  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度试验时的处理效果略差。试验过程中,保持进水  $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 为 420 mg/L,即  $\text{NH}_4^+$ -N 进水负荷为  $2.73 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。向原水中投加适量  $\text{NaNO}_2$  以提高反应器中的  $\rho(\text{NO}_2^-$ -N)。试验结果分别如图7~图10所示。

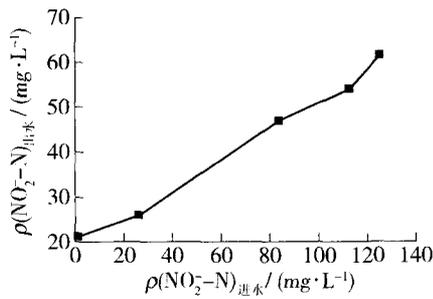
图7  $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对出水  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的影响

Fig. 7 Effect of nitrite concentration on nitrite in effluent

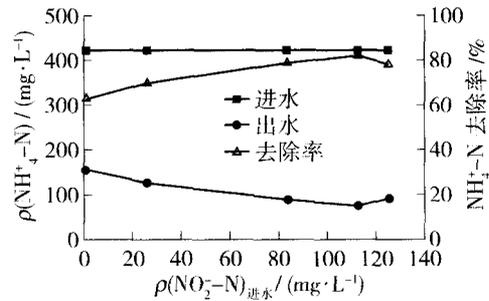
图8  $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除的影响

Fig. 8 Effect of nitrite concentration on ammonium in effluent

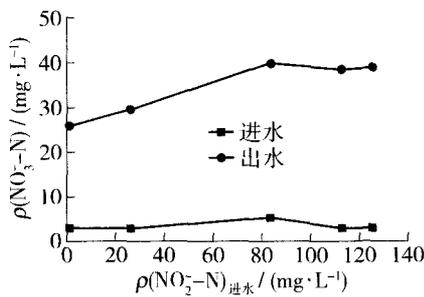
图9  $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对出水  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的影响

Fig. 9 Effect of nitrite concentration on nitrate in effluent

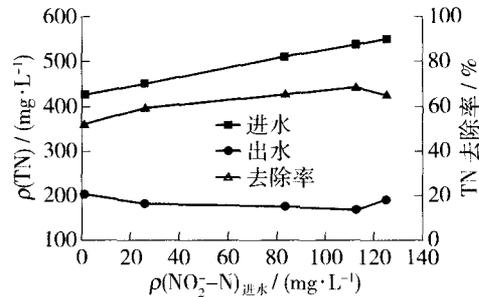
图10  $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对 TN去除的影响

Fig. 10 Effect of nitrite concentration on total nitrogen removal

从图7可以看出,当进水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 逐渐从1.1 mg/L增加到125 mg/L的过程中,出水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 逐渐从21.21 mg/L上升至61.49 mg/L.

从图8可以看出,随着 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的逐渐增加,出水 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 开始逐渐降低, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率逐渐升高,当进水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 达到112.57 mg/L时,即出水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 约为50 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率为82.01%,出水 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 不再随 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的升高而继续降低,可认为此时反应器中的 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对Anammox菌而言已经饱和,继续提高 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 无益于Anammox反应.事实上, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 也不适合继续提高,一方面 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 过高会加重后续反应器的处理负荷,另一方面,其过高可能出现对Anammox菌的抑制作用<sup>[15-16]</sup>.

从图9中可看出,出水 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 也随进水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的升高而升高,这是因为,在Anammox反应过程中会产生 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,当进水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 达到83.45 mg/L时,达到最高点并基本稳定,此时出现的拐点与图8出现的拐点并没有完全对应,其原因可能与有少部分 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 反硝化有关.

从图10中可看出,不投加 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 时,TN去除率为52.17%,随着 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的增加,TN去除率也逐渐增加,当进水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 达到约112.57 mg/L时,TN去除负荷达到2.41 kg/(m<sup>3</sup>·d),继续提高 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ ,TN去除率不再提高.这表明, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 增加有利于CANON反应器的TN去除.因此,提高CANON反应器的亚硝化水平,将有利于反应器去除负荷与去除效率的提高.要实现此目的,可以通过提高曝气量、提高DO在生物膜的传质水平等来实现.

在CANON反应器长期运行中发现,出水 $\rho(\text{TN})$ 仍然较高,其中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 是Anammox反应不能完全而剩余的反应物,而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 则是Anammox反应的生成物.

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 并没有实现完全Anammox反应,推测可能有以下2个方面的原因:

1) 本填料采用的是2 cm × 2 cm × 2 cm海绵填料,Anammox菌主要分别在填料的内部,影响了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

与  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的传质效果;

2) 本反应器是在好氧条件下直接启动的,而不是以 Anammox 颗粒污泥启动的,这与 Furukawa 等<sup>[17]</sup>以无纺布为填料启动的方法相似,他们通过提取反应器中微生物的 16S rDNA 分析显示,反应器内的微生物中,Anammox 菌仅占 8.7%,即 Anammox 菌数量并不多,而多数研究人员采用 Anammox 颗粒污泥启动.应该说,在直接启动的情况下,Anammox 的数量更能反映 CANON 反应器中的生长情况. CANON 反应器中的 Anammox 菌有限也是导致出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  与  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  偏高的一个原因.

另外,存在适量的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  既能避免因  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  不足而使 NOB 形成对 AOB 的竞争优势,又能避免  $\rho(\text{DO})$  过度升高而抑制 Anammox 反应,从而彻底破坏 CANON 系统的稳定性,因此保证在 CANON 反应器出水中适量的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  是非常必要的<sup>[18]</sup>.

对作为 Anammox 反应产物的  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  而言,在不存在有机碳源条件下,它的损失只能依靠反应器中利用微生物代谢产物或自溶产物而进行的异养反硝化反应,但这部分损失是非常有限的.事实上,在反应器启动 Anammox 之前,进、出水的 TN 去除量非常有限,约在 10 mg/L 以下,因此,在无有机碳源条件下,CANON 反应器的出水中存在相当数量的  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  也是不可避免的.

综上所述,在进水不含有有机碳源条件下,不能期望仅仅通过一个 CANON 反应器即获得很高的 TN 去除率.为使出水达标,仍然需要对 CANON 反应器出水进一步处理,以符合排放标准.

### 3 结论

1)  $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$  过高或过低都不利于 CANON 反应器取得较高的 TN 去除效率.当曝气量为  $31.2 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 、进水  $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$  在 310 ~ 360 mg/L 时,可获得大于 75% 的 TN 去除率.

2) 提高  $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$  与  $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$  均有利于 TN 去除量增加,但当二者在反应器中超过 50 mg/L 时,继续提高没有明显效果.

3) CANON 反应器的最终出水中会含有相当数量的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$  与  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,为达标排放,还需要进一步处理才能满足出水要求.

#### 参考文献:

- [1] THIRD K A, SLIEKERS A O, KUENEN J G, et al. The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria[J]. Systematic and Applied Microbiology, 2001, 24(4): 588-596.
- [2] 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.
- [3] SLIEKERS A O, DERWORT N, GOMEZ J, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. Water Research, 2002, 36(10): 2475-2482.
- [4] STROUS M, FUERST J A, KRAMER E, et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete[J]. Nature, 1999, 400(6743): 446-449.
- [5] SLIEKERS A O, THIRD K A, ABMA W, et al. CANON and Anammox in a gas-lift reactor[J]. FEMS Microbiology Letters, 2003, 218(2): 339-344.
- [6] QIAO S, KAWAKUBO Y, CHENG Y J, et al. Anammox process for synthetic and practical wastewater treatment using a novel kind of biomass carriers[J]. Water Science and Technology, 2008, 58(6): 1335-1341.
- [7] VÁZQUEZ-PADÍN J R, POZO M J, JARPA M, et al. Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 336-341.
- [8] 付昆明,张杰,曹相生,等.好氧条件下 CANON 工艺的启动研究[J].环境科学,2009,30(6):1689-1694.  
FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, et al. Study of CANON process start-up under aerobic conditions [J]. Environmental Science, 2009, 30(6): 1689-1694. (in Chinese)
- [9] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,

- 2002: 271-281.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.5—2006. 生活饮用水标准检验方法——无机非金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 20-21.
- [11] ZHANG L, ZHENG P, TANG C J, et al. Anaerobic ammonium oxidation for treatment of ammonium-rich wastewaters[J]. *Journal of Zhejiang University-Science B*, 2008, 9(5): 416-426.
- [12] DAPENA-MORA A, FERNANDEZ 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 and Microbial Technology*, 2007, 40(4): 859-865.
- [13] ISAKA K, SUMINO T, TSUNEDA S. High nitrogen removal performance at moderately low temperature utilizing anaerobic ammonium oxidation reactions[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2007, 103(5): 486-490.
- [14] ANTHONISEN A C, 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] STROUS M, KUENEN J G, JETTEN M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(7): 3248-3250.
- [16] 金仁村, 郑平, 唐崇俭. 厌氧氨氧化固定床反应器脱氮性能和过程动力学特性[J]. *化工学报*, 2008, 59(10): 2518-2525.
- JIN Ren-cun, ZHENG Ping, TANG Chong-jian. Performance and process kinetics characteristics of ANAMMOX fixed-bed reactor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008, 59(10): 2518-2525. (in Chinese)
- [17] FURUKAWA K, LIEU P K, TOKITOH H, et al. Development of single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitrification (SNAP) and its treatment performances[J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53(6): 83-90.
- [18] THIRD K A, PAXMAN J, SCHMID M, et al. Treatment of nitrogen-rich wastewater using partial nitrification and Anammox in the CANON process[J]. *Water Science and Technology*, 2005, 52(4): 47-54.

## Effect of Ammonium and Nitrite on Performance of Continuous CANON Reactor

FU Kun-ming<sup>1,2</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>, CAO Xiang-sheng<sup>1</sup>, LI Dong<sup>1</sup>, MENG Xue-zheng<sup>1</sup>,  
ZHU Zhao-liang<sup>1</sup>, WANG Jun-an<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Ministry of Education, School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

**Abstract:** To increase the TN (total inorganic nitrogen) removal efficiency, a CANON (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) reactor, which started directly under aerobic conditions in the laboratory was used. The temperature was controlled at  $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aeration rate was  $31.2\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ , dissolved oxygen was about  $1.5 - 2.0\text{ mg/L}$ , hydraulic retention time was  $3.7\text{ h}$  respectively. Tests of ammonium and nitrite concentration on performance of CANON reactor were conducted. It is found that when the aeration rate is kept stable, it is not suitable to obtain high TN removal rate when the ammonium concentration is too high or too low. When the ammonium concentration is about  $310 - 360\text{ mg/L}$ , a TN removal rate of more than 75% is gained under the above-mentioned conditions. Increasing the concentration of ammonium and nitrite in the reactor is beneficial to improve the TN removal load until both concentrations of ammonium and nitrite is more than  $50\text{ mg/L}$ . When the CANON reactor is used to treat ammonium-rich wastewater without any organic carbon, the TN concentration in effluent is still high, and a further step is necessary to meet discharge standards.

**Key words:** ammonium-rich wastewater; nitrite; CANON; anammox

(责任编辑 张 蕾)