

DOI:10.11918/202103081

PNDPR-A 耦合工艺处理实际污水启动和运行

张 杰^{1,2}, 徐贵达¹, 李 冬¹, 刘志诚¹, 陶 博¹

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

2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘要: 短程硝化反硝化除磷串联厌氧氨氧化工艺 (partial nitrification, denitrifying phosphorus removal and anammox, PNDPR-A) 是一种节能高效的新型耦合工艺。为进一步降低污水处理能耗, 采用实际生活污水运行 PNDPR-A 工艺。为适配生活污水, 分 3 阶段 (25%、50% 和 100%) 逐步提高生活污水比例。运行初期受生活污水复杂水质影响, 短程硝化反硝化除磷单元 (partial nitrification, denitrifying phosphorus removal, PNDPR) NH_4^+ -N 氧化率下降, NO_2^- -N 积累减少, 直接影响后续 Anammox 单元脱氮效果。针对该问题, 提升 PNDPR 单元好氧 1 段 10% 的曝气强度, 实现与人工配水时相当的 NH_4^+ -N 氧化率和 NO_2^- -N 积累效果; 在阶段 III, 向 Anammox 单元投加 10~20 mg/L 的 NO_2^- -N, 以缓解阶段 III 初期因 PNDPR 单元 NH_4^+ -N 氧化率低导致 Anammox 单元进水氮素比不理想的限制。经 40 d 培养驯化, 在生活污水中成功启动 PNDPR-A 耦合工艺, 后续系统运行出水平均 COD、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 质量浓度分别为 36、3.4、5.2 和 1.1 mg/L, 实现了实际生活污水的高效处理。

关键词: 短程硝化; 厌氧氨氧化; 反硝化除磷; 生活污水; 短程硝化反硝化除磷串联厌氧氨氧化工艺

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)08-0001-10

Start-up and operation of PNDPR-A treatment of actual sewage

ZHANG Jie^{1,2}, XU Guida¹, LI Dong¹, LIU Zhicheng¹, TAO Bo¹

(1. Key Laboratory of Beijing for 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)

Abstract: The partial nitrification, denitrifying phosphorus removal and anammox (PNDPR-A) was proposed, which is a new type of efficient energy-saving coupling process. To further reduce the energy consumption of sewage treatment, the PNDPR-A process was adopted for the treatment of actual domestic sewage. The proportion of domestic sewage was gradually increased in three stages (25%, 50%, and 100%) to adapt to actual domestic sewage. Affected by the complex water quality of the sewage in the early stage, the NH_4^+ -N oxidation rate of PNDPR unit decreased and the NO_2^- -N accumulation was reduced, which directly affected the subsequent denitrification effect of Anammox unit. To tackle this problem, the aeration intensity in aerobic 1 period was increased by 10% for PNDPR unit, so as to achieve NH_4^+ -N oxidation rate and NO_2^- -N accumulation effect comparable to those of simulated sewage. In phase III, 10–20 mg/L of NO_2^- -N were added to Anammox unit, aiming at alleviating the problem of non-ideal influent nitrogen content of Anammox unit due to the low NH_4^+ -N oxidation rate of PNDPR unit in the early stage. After 40 d of cultivation and domestication, the PNDPR-A process was realized for actual domestic sewage treatment. The average effluent COD, NH_4^+ -N, NO_2^- -N, and NO_3^- -N concentrations of the subsequent system were 36, 3.4, 5.2, and 1.1 mg/L, respectively, indicating the high-efficient treatment of actual domestic sewage.

Keywords: short-cut nitrification; anaerobic ammonia oxidation (anammox); denitrifying phosphorus removal; sewage; PNDPR-A

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, Anammox)

是厌氧氨氧化菌在厌氧条件下以 NO_2^- -N 为电子受体、 NH_4^+ -N 为供体并将其还原为氮气的反应过程, 反应效率高、运行能耗低, 在脱氮方面具备巨大优势^[1-5]; 反硝化除磷 (denitrifying phosphorus removal, DPR), 是反硝化聚磷菌在厌氧状态时吸收有机碳源用于合成聚羟基脂肪酸酯 (PHAs), 同时分

收稿日期: 2021-03-21

基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划项目 (BJJWZYJH01201910005019); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2018ZX07601-001)

作者简介: 张 杰 (1938—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士;

李 冬 (1976—), 女, 教授, 博士生导师

通信作者: 李 冬, lidong2006@bjut.edu.cn

解体内的聚合磷酸盐,释磷,缺氧时摄取 NO_3^- -N 或 NO_2^- -N 为电子受体,消耗厌氧段生成的 PHAs 供能,吸磷的同时也进行脱氮,具备一碳两用的优势^[6-8]。有学者将反硝化除磷与 Anammox 耦合,主要分为以下两种方式^[9]:1) 将短程硝化、厌氧氨氧化、反硝化与反硝化除磷串联起来,即 SNADPR (simultaneous partial nitrification, anammox, denitrification, and denitrifying phosphorus removal), 工艺流程为污水首先进入厌氧环境内化有机物进行释磷,然后出水进入 SNAD 反应器,进行短程硝化、厌氧氨氧化及反硝化,最后厌氧氨氧化产生的硝酸盐回流至 DPR 反应器进行脱氮除磷。难点是于 SNAD 实现稳定的短程硝化,抑制亚硝酸盐氧化菌 (NOB) 并避免溶解氧 (DO) 对 Anammox 的抑制效果。2) 将厌氧氨氧化、反硝化除磷和内源性部分反硝化 (endogenous partial-denitrification, EPD) 相耦合^[10-12], 利用聚糖菌 (GAOs) 对碳源的代谢作用,产生亚硝酸盐供给厌氧氨氧化, Anammox-EPDPR (Anammox, endogenous partial-denitrification and phosphorus removal), 工艺流程为污水首先进入厌氧环境内化有机物进行释磷,然后进行好氧全程硝化,将 NH_4^+ -N 转为 NO_3^- -N, 最后于缺氧态下,由 GAOs 作用的内源反硝化为 Anammox 提供稳定的 NO_2^- -N, 最终由 DPAOs 将 NO_x^- -N 与 PO_4^{3-} -P 去除。但实际生活污水中并不存在高质量浓度 NO_3^- -N, 先将 NH_4^+ -N 进行全程硝化,最后再于缺氧下以内源反硝化的运行过程曝气能耗过高。

综合以上工艺现状,若将 Anammox 与 DPR 成功耦合,关键是保证氨氧化菌 (AOB)、反硝化聚磷菌 (DPAOs)、Anammox 3 种功能菌的丰度与活性。AOB 为自养菌,在好氧条件下生长富集,并将进水中的 NH_4^+ -N 氧化为 NO_2^- -N; 聚磷菌均在厌氧段释磷,吸附同化水中的有机物于体内,并在后续好氧/缺氧阶段以 O_2/NO_2^- -N/ NO_3^- -N 为电子受体,利用厌氧段所同化的有机物,进行过量吸磷; Anammox 为自养菌,在厌氧条件下以进水中的 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 为基质,反应生成 N_2 与少量硝氮。以上功能菌, Anammox 菌对环境最敏感,且世代繁殖时间最长,适合于单一反应器中富集培养。

综上,提出短程硝化反硝化除磷串联厌氧氨氧化的新型工艺 (partial nitrification, denitrifying

phosphorus removal and anammox), 即 PNDPR-A 工艺,污水首先进入 PNDPR 单元,于厌氧段利用聚磷菌实现 COD 的去除,于好氧段利用 AOB 实现 NH_4^+ -N 转化为 NO_2^- -N, 此后其部分出水与污水相混合再进入 Anammox 单元,同时, PNDPR 单元继续于缺氧态进行反硝化吸磷,待反应结束后两个处理单元的出水混合排放,具有低曝气、低产泥、无需外加碳源即可高效脱氮除磷等优势。为进一步实现 PNDPR-A 实际应用,基于之前的实验基础,逐渐改变 PNDPR-A 进水为实际生活污水,逐步驯化 PNDPR-A 处理实际生活污水,并通过分析各项污染物的去除效果优化工艺,以期为 PNDPR-A 的实际应用提供理论支撑和数据依据。

1 实验

1.1 实验装置与运行方法

系统包含两种 SBR 反应器,即 PNDPR-SBR 和 Anammox-SBR。PNDPR 单元中通过控制周期和曝气方式,厌氧段聚磷菌吸收水中碳源进行释磷反应,去除大量有机物;好氧 1 段,主要反应一为 AOB 将污水中 NH_4^+ -N 转化为 NO_2^- -N, 实现短程硝化,二为聚磷菌以 O_2 为电子受体从外部摄取磷;好氧 2 段,主要为 DPAOs 利用残存的氮素于缺氧态进行反硝化吸磷。

PNDPR 单元在好氧 1 段后部分出水与生活污水相混合再进入 Anammox 单元,始终进行厌氧氨氧化反应,待反应结束后两个处理单元的出水混合排放。值得注意的是,两个单元的进出水时间上并不同步,以达到整个工艺系统连续运行的效果。

反应器材质均为有机玻璃,有效容积为 6 L, 换水比为 80%, 1 d 运转 3 个周期,耦合系统的运行周期和反应器构造见图 1。其中, PNDPR-SBR 设有曝气装置,曝气模式为高频间歇梯度曝气,设立两个梯度,好氧 1 段和好氧 2 段的曝气/停曝时间分别为 3 min/2 min 和 2 min/3 min, 曝气量分别为 5 和 2.5 L/(h·L)。Anammox-SBR 保持全程厌氧状态。

实验分为 3 个阶段,通过逐渐提高生活污水的比例,将生活污水与原有配水相混合,逐步驯化 PNDPR-A 耦合工艺系统处理实际生活污水,混入生活污水的同时,考虑到生活污水中携带一定的好氧异养菌,提高曝气强度,具体参数见表 1。

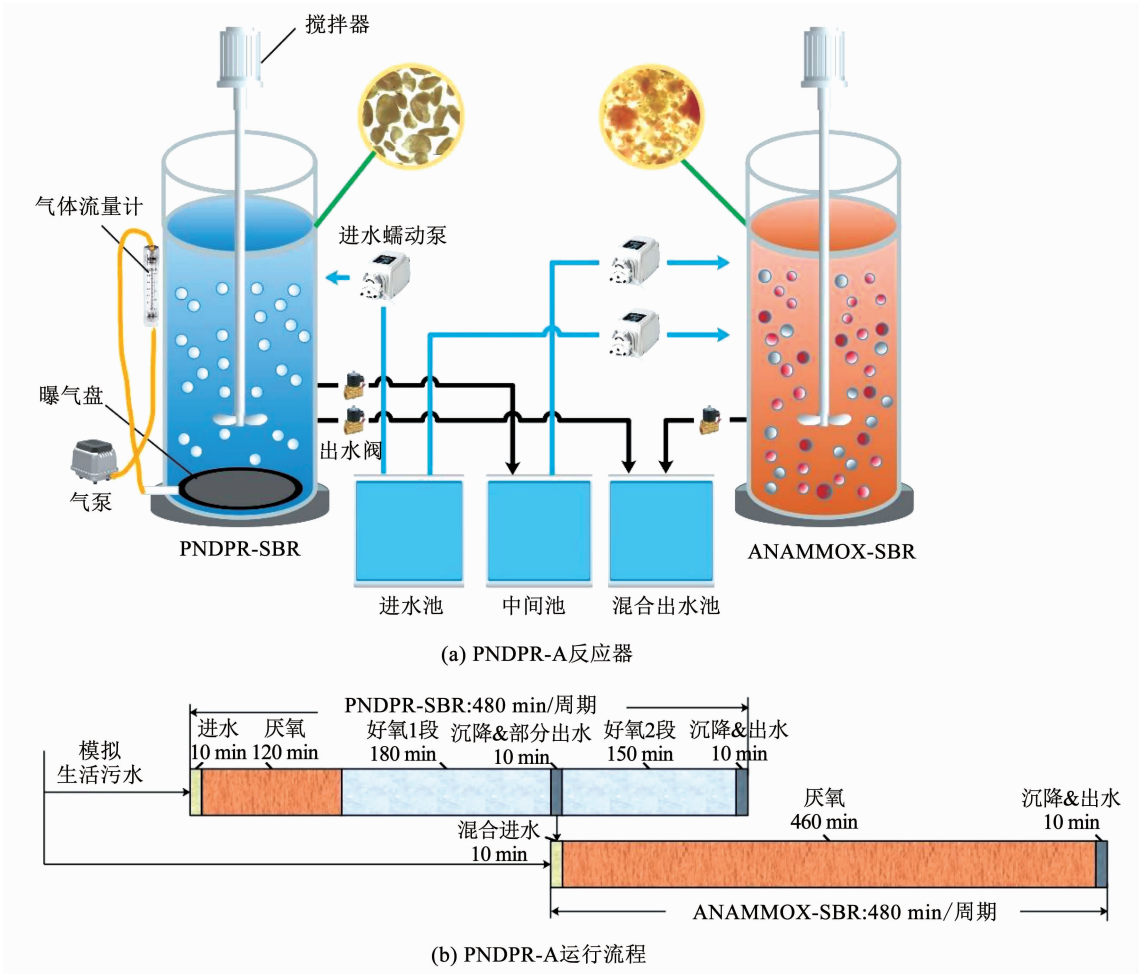


图 1 耦合工艺系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of coupled process system

表 1 各阶段运行情况
Tab. 1 Operation of each stage

阶段	时段	进水基质	曝气提升率/%
I	第 1~7 天	1/4 生活污水 + 3/4 人工配水	10
II	第 8~22 天	1/2 生活污水 + 1/2 人工配水	15
III	第 23~60 天	生活污水	20~25

1.2 接种污泥与实验用水

PNDPR-SBR 接种实验室前期培养的短程硝化

表 2 进水水质

Tab. 2 Water quality of influent

用水	COD/(mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{PO}_4^{3-} - \text{P})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	SS/(mg·L ⁻¹)
人工配水	200~300	75~85	<1	0~1	6~7	7~8	
生活污水	253~302	60~80	<0.5	<2	6.1~8.2	7.3~7.9	102~131

1.3 分析项目与检测方法

依据国家标准方法^[13] 测量 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、总磷 (TP) 和化学需氧量 (COD), 每 2 d 取样测量上述参数。使用 WTW-pH/Oxi 340i 便携式多参数测定仪检测 DO 和 pH 的变化。胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 中, 以 lowry 法^[14] 测定蛋白质 (PN), 采用蒽酮硫酸法测定多糖

反硝化除磷颗粒, MLSS 为 5 201 mg/L, 控制泥龄 25 d; Anammox-SBR 同样接种实验室内稳定运行的厌氧氨氧化污泥, MLSS 为 3 640 mg/L, 为保证厌氧氨氧化菌留存, 不控制泥龄。人工配水, 以自来水、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ 、 NH_4Cl 、 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCl_2 配成, 以 NaHCO_3 模拟生活污水碱度兼调节 pH。实际生活污水来自北京某大学家属区化粪池, 详细水质指标见表 2。

(PS)。以激光粒度仪 (Malvern Mastersizer2000) 观测污泥的粒径分布情况, 以光学显微镜 (Olympus BX51) 观察并记录污泥形态变化。SVI、MLSS 和 MLVSS 等其他观测指标均采用国家规定的标准方法。

1.4 计算方法

PNDPR 单元通入实际生活污水后, 调整了曝气, 这可能会影响聚磷菌所占比例, 依据 Hu 等^[15]

的方法测定污泥中不同电子受体聚磷菌比例变化; Anammox 单元进水含有机物, 会促使异养反硝化菌的生长, 依据 Li 等^[16]的方法测定反硝化和厌氧氨氧化的脱氮贡献率。

2 结果与讨论

2.1 部分污水启动 PNDPR-A 性能分析

2.1.1 PNDPR 单元短程硝化及除磷性能

观察图 2(a) 和 (b), 阶段 I 通入 25% 的生活污水, PNDPR 在厌氧段吸收的 COD 占比逐渐升高, 因为进水中只包含 25% 的生活污水, PAOs 很快就适应水质变化, 在厌氧段吸收储存的有机物不断增加, 厌氧段 COD 去除率最高可达 85.58%; P 的变化趋势与 COD 相似, 厌氧释磷量也在逐渐上升, 随着 PAOs 对水质的适应, 出水 P 也在不断降低。因生活污水中含有部分好氧异养菌, 在好氧 1 段同 PAOs 和 AOB 竞争 O₂, PNDPR 前 3 d 的氨氮氧化率有所下降, 在 70% 左右。

为保证给后续 Anammox 提供充足的 NO₂⁻-N 基质, 通过调节气体流量计提升约 10% 曝气强度, 调整后 NH₄⁺-N 氧化率得到明显提高。NO₂⁻-N 积累也有相似的趋势, 刚混入生活污水时, NO₂⁻-N 积累程度下降约 35.9%, 第 4 天调整曝气后, NO₂⁻-N 积累

也得到改善, 质量浓度逐渐上升。实验阶段, PNDPR 单元中 NO₃⁻-N 一直处于较低水平, 一方面因为初期的 NH₄⁺-N 氧化率较低, 反应器内存有较高余氨, 对 NOB 产生抑制^[17], 另一方面是生活污水的混入会携带部分好氧异养菌同 NOB 竞争 O₂。

阶段 II 通入更高比例的生活污水后, 厌氧段 COD 去除效果整体是先下降再上升的趋势, 经过上一阶段的驯化, 聚磷菌能更快适应生活污水的水质。在第 20 天, 厌氧段 COD 去除率达 92.1%, COD 仅为 20 mg/L, 相应的厌氧段释磷质量浓度可达 20.5 mg/L, 接近人工配水时的处理效果, 这进一步保证了后续好氧段对聚-β-羟基丁酸脂 (poly-β-hydroxybutyrate, PHB) 的充分氧化分解以释放能量进行 P 的过量摄取, 此时 P 质量浓度为 0.4 mg/L, 达到 GB18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》^[18] 一级 A 标准。基于阶段 I 的经验, 第 II 阶段混入 50% 生活污水的同时提高 15% 的曝气强度, 观察图 2(b), 好氧 1 段结束后的 NH₄⁺-N 质量浓度逐渐降低, NH₄⁺-N 氧化率逐渐升高, 一直维持在 80% 以上, 余氨也可继续在好氧段 2 发挥作用, 抑制 NOB。NO₂⁻-N 积累在 30~40 mg/L 波动, 平均值为 34.5 mg/L, 可稳定供给后续 Anammox 单元。NOB 在整个阶段 II 活性均较低, NO₃⁻-N 全程低于 1 mg/L。

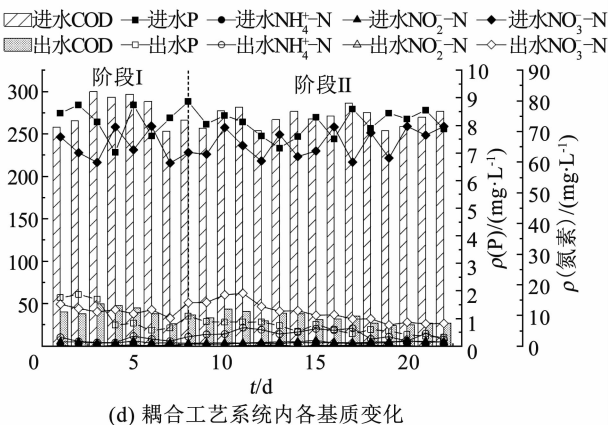
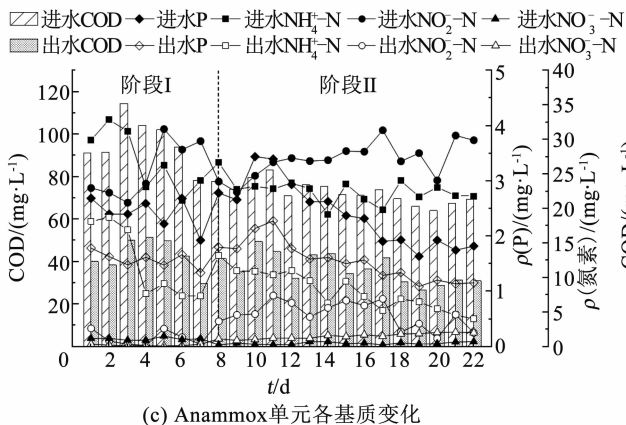
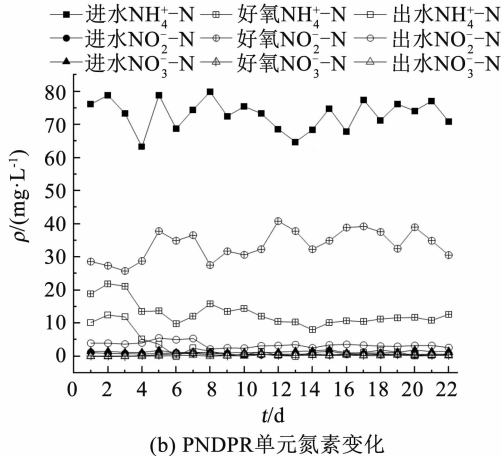
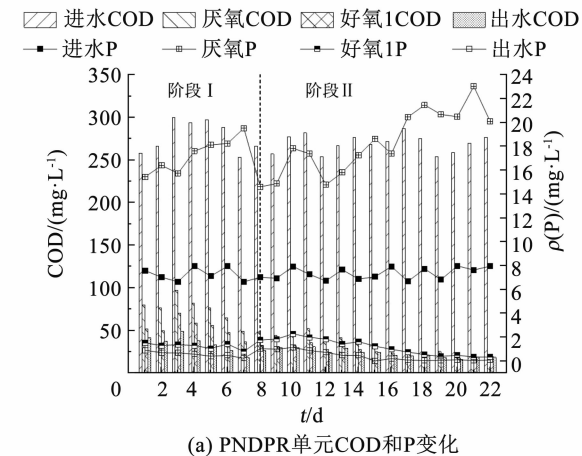
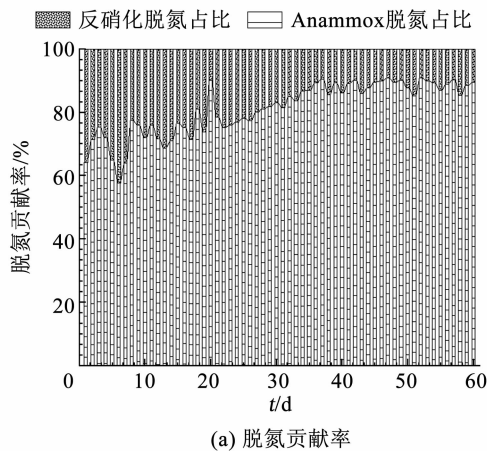


图 2 阶段 I 和阶段 II PNDPR-A 工艺系统内各基质的变化

Fig. 2 Phase I and II: changes in substrates in the whole PNDPR-A process

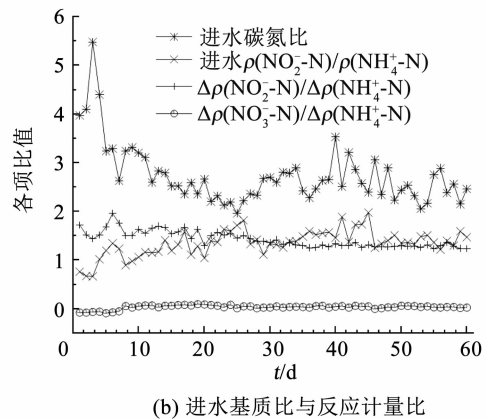
2.1.2 Anammox 单元脱氮性能

由图 2(c) 和图 3 可以看出,阶段 I 通入生活污水后,受 PNDPR 初期好氧段 I 较低 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化率和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累影响, Anammox 单元前 3 d 进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 比为 0.71, 远低于 1.32, 进水碳氮比为 4.52, 初期 Anammox 活性受到很大抑制, 氨氮去除率仅为 42.72%, Anammox 脱氮贡献由 83.41% 降至 70.36%, $\Delta\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 和



(a) 脱氮贡献率

$\Delta\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 分别为 1.52 和 0.06, 说明进水高浓度的有机物使反硝化菌活性得到极大提高。PNDPR 单元提升曝气强度后, Anammox 单元进水基质浓度也得到优化, 进水平均 $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 为 1.10, 虽然仍低于理论值 1.32, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率已经由 39.39% 升至 61.89%, 说明 Anammox 活性已得到部分恢复。



(b) 进水基质比与反应计量比

图 3 Anammox 单元关键参数变化

Fig. 3 Changes in key parameters of Anammox unit

阶段 II 前期进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基质比在 1 左右, 后期随着 PNDPR 亚硝氮积累程度的升高, 进水基质比约为 1.3, 接近 1.32。相应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率也随进水基质比的提高而变化, 由 50.42% 升至 81.5%。相较第 I 阶段, 进水碳氮比大幅下降, 平均值由 3.62 降至 2.71, 有机物对 Anammox 的抑制效果明显减弱, Anammox 贡献率由阶段 I 的 65.81% 升至 76%, 一方面得益于渐进通入生活污水的策略, Anammox 菌可以很快适应生活污水的复杂水质, 另一方面是逐渐稳定的进水基质比有利于 Anammox 菌的富集。此外, 虽然进水碳氮比较高, 但因为生活污水中含有更多的难降解有机物, 其对 Anammox 菌影响较小。阶段 II 的 $\Delta\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 平均值为 1.56, 略高于 1.32, $\Delta\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 平均值为 0.07, 低于 0.26, 虽然反硝化菌在有机物的促使下活性较强, 但处理单元内仍是 Anammox 反应占主导地位。

2.1.3 耦合工艺系统脱氮除磷性能

图 2(d) 中, 阶段 I 平均出水 COD、P、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度分别为 40.88、1.29、10.61、2.17 和 0.2 mg/L, 生活污水的混入对系统产生一定冲击, 氨氮残余质量浓度较高, 原因是 Anammox 菌受到基质不足和复杂水质等因素的多重抑制, 活性较弱, 但提高 PNDPR 单元的曝气强度

后, Anammox 单元进水碳氮比下降, $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 升高, 不利因素均得到改善。经过 7 d 的快速适应, Anammox 单元氨氮去除率大于 60%, 总氮去除率大于 80%。因此, 将调整系统进水生活污水的比例, 由 25% 提升至 50%。

经过两周驯化, 阶段 II 出水 COD、P、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 呈不断下降的趋势, 两处理单元的耦合度不断升高, 第 22 天各项污染物出水质量浓度分别为 27、0.8、3.0、2.3 和 1.5 mg/L, TN 去除率达 90.39%, 系统整体各项污染物去除性能良好。结合图 5 可知, 随着 PNDPR 单元 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化率和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累的提升, Anammox 单元进水基质比逐渐得到优化, 处理效果日趋稳定, 可见耦合工艺系统运行的关键在于实现良好的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累, 是连接两处理单元的枢纽。

2.2 全部污水运行 PNDPR-A 性能分析

2.2.1 PNDPR 单元短程硝化及除磷性能

观察图 4(a) 和 (b), 经两个阶段的驯化, 虽然系统内功能微生物对复杂的生活污水水质具备一定的耐受性, 但全部通入生活污水后, 在阶段 III 前期 (第 23~38 天), PNDPR 单元厌氧段 COD 的吸收率仍先呈下降趋势, 稳定一段时间后, 呈波动上升趋势, 说明聚磷菌已经适应生活污水水质, 逐渐恢复活性。

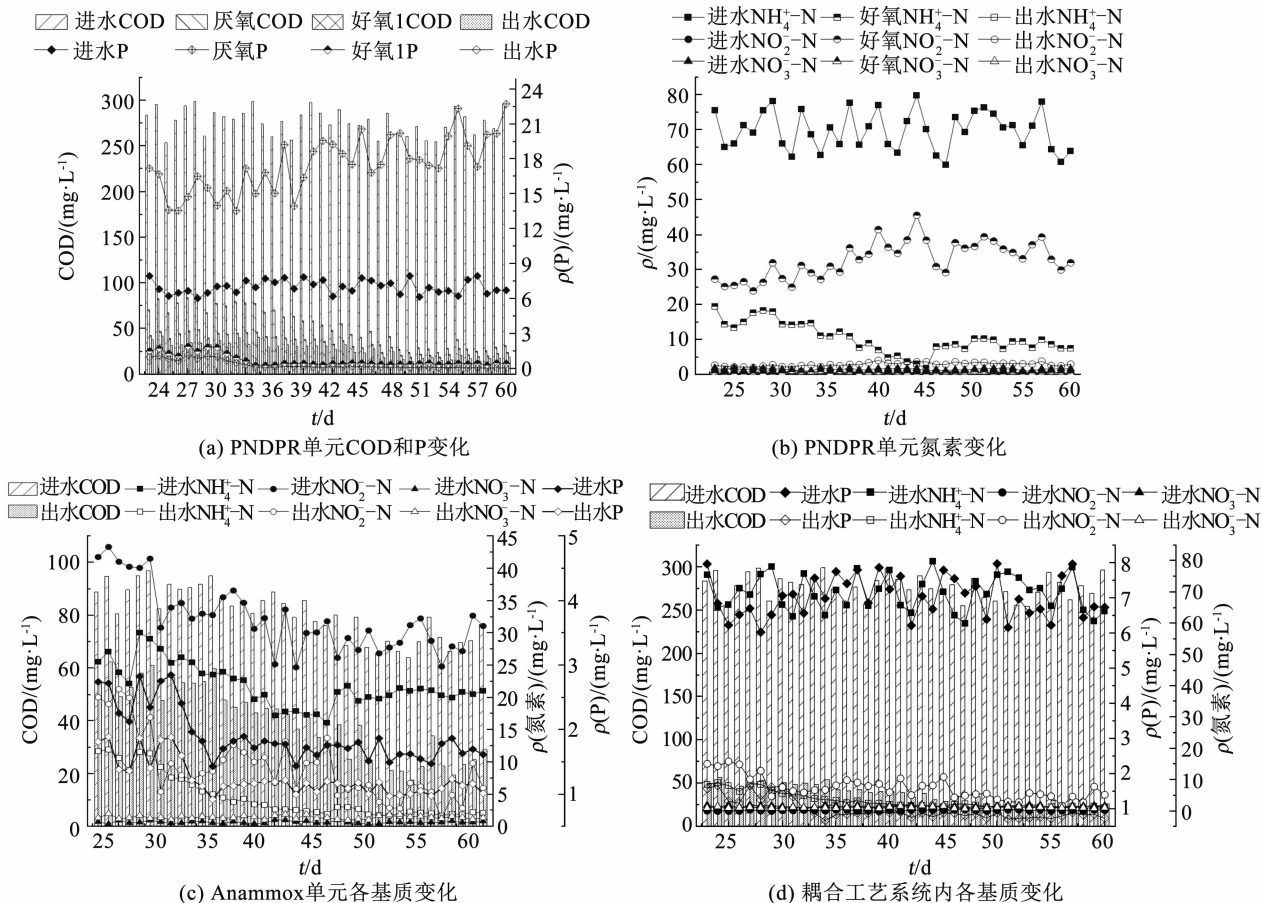


图 4 阶段Ⅲ PNDPR-A 工艺系统内各基质的变化

Fig. 4 Phase III: changes in substrates in the whole PNDPR-A process

厌氧段的释磷量与 COD 去除有一定相关性,整体亦呈波动上升趋势。可以看到好氧 1 段结束后, COD 的变化值逐渐变小,说明大部分 COD 均在厌氧段被聚磷菌吸收利用;P 质量浓度不断下降,于第 34 天(阶段Ⅲ的第 11 天)降到 0.3 mg/L,经过短暂的波动后,稳定在 0.5 mg/L 以下,满足一级 A 标准。基于前两阶段的经验,全部通入生活污水后,提升约 25% 的曝气强度。曝气得到强化后,好氧 1 段的 NH₄⁺-N 氧化率不断提升,在第 45 天升至最大,达 97.31%,此时 NH₄⁺-N 质量浓度仅为 2.1 mg/L,导致在后续好氧 2 段,无法通过余氨胁迫抑制 NOB,测得此时出水 NO₃⁻-N 质量浓度为 2.4 mg/L,说明 NOB 菌活性得到部分恢复,这将不利于 NO₂⁻-N 积累,因此,曝气强度由 25% 降至 20%。调整曝气后, NH₄⁺-N 氧化率逐渐降至 88% 左右,出水余氨约为 10 mg/L,保证了在好氧Ⅱ段对 NOB 的持续抑制。NO₂⁻-N 平均积累为 34.9 mg/L,可为 Anammox 单元提供稳定的氮素基质。调整曝气前后 P 的去除效果一直稳定,通过批次实验测定聚磷菌所占比例,对比配水阶段,发现反应器内亚硝酸型的反硝化聚磷菌比例在总聚磷菌种中有所下降,由 51.13% 降至

42.37%, 仅以 O₂ 为电子受体的聚磷菌比例由 32.19% 升至 38.23%, 曝气强度的提升使好氧吸磷得到强化,进而降低以 NO_x⁻-N 为电子受体进行的吸磷,好氧 1 段的氮损下降,这可能也是 NO₂⁻-N 积累程度较高的原因之一。

2.2.2 Anammox 单元脱氮性能

考虑到生活污水特性,PNDPR 单元可能受生活污水的水质影响,NO₂⁻-N 积累较低,从而导致 Anammox 单元的进水基质不足,进而限制 Anammox 的活性。通过以往实验^[19]推论得知氮素基质不足是限制 Anammox 处理高碳氮比污水的主要因素,同时,为避免完全通入生活污水后高碳氮比的混合进水影响,于阶段Ⅲ前期人为添加 10~20 mg/L NO₂⁻-N 基质,缓解生活污水对 Anammox 菌的抑制效果,待 PNDPR 单元好氧 1 段氨氮氧化率稳定恢复至 80% 左右时,停止投加 NO₂⁻-N。观察图 4(c) 和图 3,阶段Ⅲ前期,Anammox 出水单元 NO₂⁻-N 质量浓度较高,但可以看到 NH₄⁺-N 的去除率不断上升,由初始的 54.31% 升至 81.11%,通过计算得知,Anammox 的脱氮贡献率也由 74.13% 升至 90.52%,NO₂⁻-N 的添加保证了 Anammox 菌的活性。随着 PNDPR 单

元适应了生活污水水质, 停止添加 NO_2^- -N 后, 并未对 Anammox 单元产生过大影响, 此时 Anammox 单元进水 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 为 1.56, 并不存在氮素基质不足的情况。随着周期的进行, 耦合工艺系统逐渐稳定, Anammox 单元氨氮、亚硝氮去除率均呈上升趋势, $\Delta\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 平均值为 1.36, $\Delta\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})/\Delta\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 平均值为 0.04, Anammox 脱氮贡献最大达 90.39%, 所有数据均说明 Anammox 与反硝化耦合良好, 实现了更高的脱氮处理率。

2.2.3 耦合工艺系统脱氮除磷性能

图 4(d) 全部通入生活污水时, 耦合工艺系统出水 COD、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 分别为 50、8.6、15.2 和 1.0 mg/L, 经 10 d 的驯化后, 系统各项污染物处理达一级 A 标准, 分别为 42.92、3.42、6.81、1.07 mg/L, 于生活污水中快速实现了 PNDPR-A 的启动。在随后的 20 d 运行中, 系统平均出水 COD、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 分别为 36、3.4、5.2 和 1.1 mg/L。出水 P 可达一级 B 标准, P 的去除效果相对较低。原因如下: Anammox 单元无法进行深度除磷, 而两处理单元混合出水的排放方式势必导致出水 P 质量浓度相对较高, 如果实际应用中对 P 处理标准要求较高, 可以将 Anammox 单元出水回流至 PNDPR 单元进行二次吸磷, 或直接于出水投加少量絮凝剂等化学物质辅以化学吸磷, 进一步降低 P 质

量浓度。

2.3 启动和运行期间各处理单元污泥特性分析

2.3.1 污泥物理特性

图 5 显示了 PNDPR-A 耦合工艺在启动过程中颗粒粒径、SVI 和 f 的变化。可以看出, 通入生活污水前, PNDPR 单元中颗粒污泥的粒径、SVI 和 f 分别为 971.99 μm 、31.46 mL/g 和 0.78 左右, 此时颗粒污泥具备优良的沉降性和生物量。Anammox 单元中污泥的粒径、SVI 和 f 分别为 394.82 μm 、58.7 mL/g 和 0.79 左右, 此时 Anammox 污泥具备较好的沉降性和高生物量。

在阶段 I、II 和 III 依次提高生活污水的比例时, PNDPR 单元中的颗粒污泥粒径均出现下降趋势, 但 PNDPR 单元内微生物适应速度很快, 粒径随即呈上升趋势, 在第 43 天稳定在 911.63 μm 左右; SVI 在阶段 I 下降, 在阶段 II 和 III 呈上升趋势, 在第 43 天达 40.5 mL/g, 后续略有下降, 稳定在 37.8 mL/g 左右; f 变化较小, 略有降低, 阶段 III 后期稳定在 0.75 左右。上述数据表明, 随着生活污水的通入, PNDPR 单元中颗粒的沉降性和生物量有所下降, 原因是生活污水成分复杂, 难降解有机物浓度较高, 不利于颗粒污泥中功能菌的同化和代谢, 同时, 生活污水中无机物浓度较高, 反应器运行过程中颗粒污泥吸收并吸附部分无机物, 导致颗粒污泥沉降性和生物量下降。

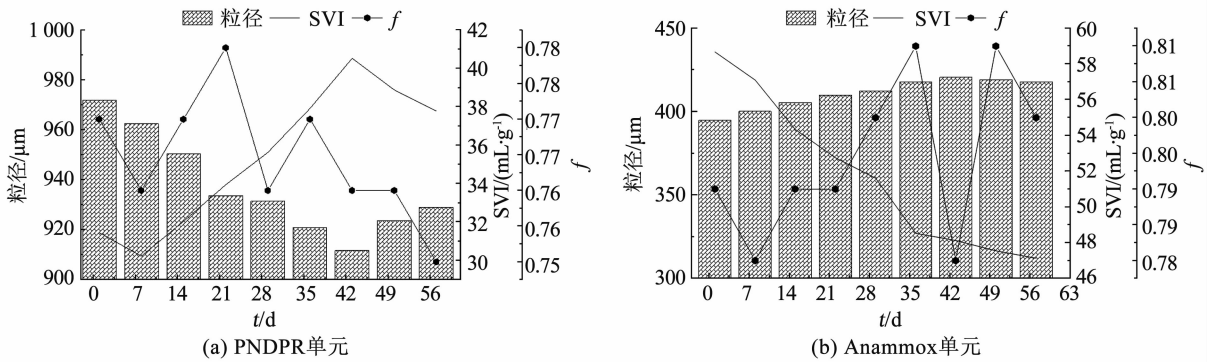


图 5 PNDPR 和 Anammox 单元实验中粒径、SVI 和 f 的变化

Fig. 5 Changes in particle size, SVI, and f value during the experiment of PNDPR and Anammox units

Anammox 单元中污泥的粒径整体呈波动上升趋势, 在第 43 天稳定在 420.56 μm 左右; SVI 逐渐下降, 在第 36 天达到 48.5 mL/g, 后续略有下降, 稳定在 47.1 mL/g 左右; f 略有上升, 在第 36 天稳定在 0.81 左右。上述数据表明, Anammox 单元内活性污泥沉降性能和微生物量均有所上升。原因是 Anammox 单元进水碳氮比一直较高, 较高的有机物促使反应器中厌氧异养菌的生长和富集, 使得污泥粒径及 f 均增大。

图 6(a) 和 (b) 分别为 Anammox 单元在实验初期与末期的显微镜图片。相较于人工配水, 实际生活污水成分复杂, 波动较大, 会对系统内的微生物产生胁迫影响。图 6(b) 大致可分为两种形态: 一是粒径较大的厌氧氨氧化颗粒污泥, 较为分明; 二是粒径较小的厌氧氨氧化颗粒与絮状反硝化污泥相互联结复杂形成的混合体, 反硝化污泥覆盖在厌氧氨氧化颗粒上, 此时颗粒污泥整体呈红黑色, 内部为暗红色, 外层呈灰黑色, 该结构也为内部的厌氧氨氧化菌提

供了一层保障^[20],这也是实际生活污水下 Anammox 脱氮效率较高的原因之一。

2.3.2 EPS 质量分数

EPS 作为一种由细菌分泌的高分子有机物^[21],可以丰富生物体周围环境的营养^[22],形成多层多孔结构^[23],促使微生物间相互聚集以抵抗实际污水携带的复杂物质^[24]。图 7(a)和(b)分别反映了 PNDPR 和 Anammox 单元在启动过程中 PN、PS 及 PN 与 PS 比的变化。可以看出,通入生活污水前,PNDPR 中的 PN 和 PS(以 MLSS 计)分别为 96.6 和 14.7 mg/g,PN 与 PS 比为 6.58,颗粒污泥结构良好;Anammox 单元中的 PN 和 PS 分别为 74.1 和 28.8 mg/g,PN 与 PS 比为 2.57,微粒结构及沉降性

能良好。

主要观察阶段Ⅲ完全通入生活污水时各单元的 EPS 分泌情况。PNPDR 单元内的 PN 质量分数呈先升高后稳定趋势,于第 43 天升至最高,为 102.7 mg/g,随后 PN 质量分数略有下降,在第 50 天达 98.4 mg/g;PS 整体呈先上升后稳定趋势,在第 36 天升至最高,为 28.7 mg/g,随后基本稳定在 27.6 mg/g;PN 与 PS 比呈先下降后稳定趋势,第 50 天时为 3.56。此时颗粒污泥具备良好的结构和性能。原因是曝气强度的提升提高了微生物的 PN 和 PS 分泌量,随后曝气强度略有降低致使 PN 分泌量变少,而为完全适应生活污水水质,聚磷菌也会分泌大量 PS 来维持颗粒的稳定。

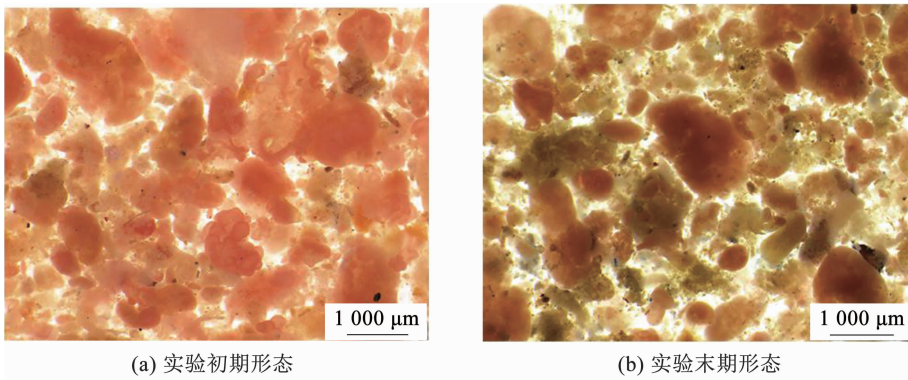


图 6 Anammox 单元实验始末形态

Fig. 6 Initial and final morphology of Anammox unit in experiment

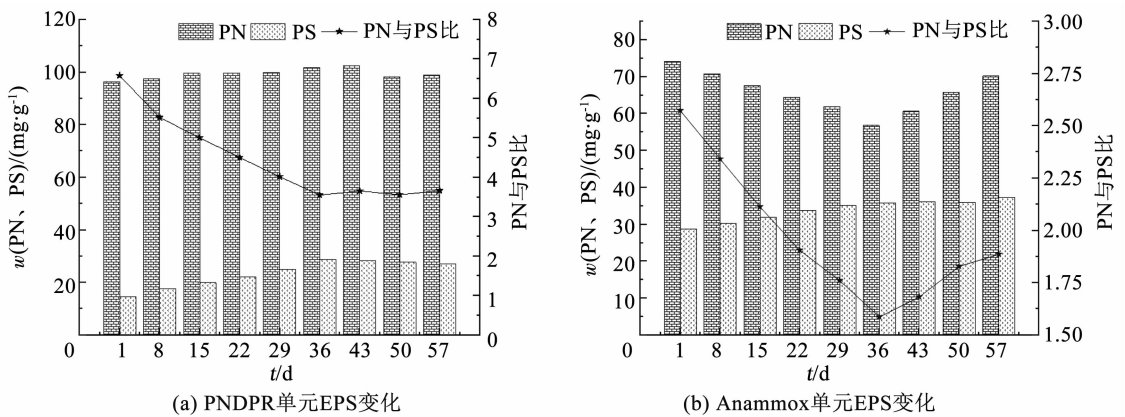


图 7 PNDPR 和 Anammox 单元启动过程中 PN、PS 和 PN 与 PS 比的变化

Fig. 7 Changes in PN, PS, and PN/PS during the start-up of PNDPR and Anammox units

Anammox 单元内的 PN 质量分数呈先下降后上升趋势,于第 36 天降至最低,为 56.8 mg/g,随后 PN 质量分数逐渐上升,在第 57 天达 70.2 mg/g;PS 质量分数与 PNDPR 单元类似,呈先上升后稳定趋势,在第 43 天达 36.1 mg/g,随后基本稳定在 (36.1 ± 2) mg/g。原因是生活污水这种复杂的外部环境能够促使一些特定的微生物进行富集,加速反硝化与 Anammox 颗粒的形成,多分泌的 PS 起到了重要架

桥作用,提高了微生物抵抗生活污水复杂环境的能力,加速了颗粒形成,可能这也是 Anammox 单元内粒径上升的原因。

2.4 PNDPR-A 工艺处理污水可行性

表 3 比较了 PNDPR-A 系统与文献报道的其他系统的脱氮除磷性能。可以看出,对于低碳氮比污水,不添加外部碳源的硝化反硝化工艺^[25],即使通过亚硝酸盐途径,脱氮效率也较低(73.9%)。而基

于 Anammox 的 CANON (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON)、SNAD 等工艺^[26-27]具有一定水平的脱氮性能(81%~86.1%),却无法实现磷的去除。另一方面,与 DPR 相耦合的 Anammox-EPDBR 和 SNADPR 等工艺^[12,28-29]脱氮除磷性能差别较大。Wang 的研究^[12]除磷性能优于本研究,原因为:1)其厌氧段的释磷量偏低,仅为进水磷的 1.71 倍,PAOs 在储存碳

源方面处于劣势,除磷效率虽然高,但磷吸收率较低;2)存在其他途径实现磷的去除,其系统内颗粒污泥中出现大量白色结晶沉淀物核,可能是由羟基磷灰石引起形成的 Ca-P 沉淀物;3)本研究因 Anammox 单元无法以生物方式吸收生活污水内的磷,主要靠 PNDPR 单元实现除磷,PNDPR-A 系统除磷率相对较低。

表 3 PNDPR-A 与其他工艺比较

Tab.3 Comparison of PNDPR-A with other processes

工艺	碳氮比	HRT/ h	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{P})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	N 去除率/ %	P 去除率/ %	文献
硝化反硝化	3	9~10	76.9	232.6	6.9	73.9		[25]
CANON		1.9	82.4		3.1	81		[26]
SNAD	3~3.5	9	60~80	120~270		86.1		[27]
Anammox-EPDBR	4.5	6~12.5	34~55	261~311	3.4~6.9	76.9	99.3	[12]
SNADPR	3	13	150	40~50	8~15	75.4	80	[28]
SNADPR	3.2	8	70	189~219	4.9~6.4	80	90	[29]
PNDPR-A	3~5	8	60~80	253~302	6.1~8.2	94	89	本文

PNDPR-A 工艺在保证脱氮率的同时具备除磷的优势,在 PNDPR 单元通过采用高频间歇梯度曝气策略实现稳定的亚硝化,随后调整混合进水比,控制 PNDPR 单元于缺氧段继续进行反硝化除磷,Anammox 单元于厌氧态下自养脱氮,脱氮除磷功能分别于两单元内实现,避免同一单元内功能菌因 NO_x^- -N 的底物竞争而产生抑制,因此,保证了脱氮除磷功能菌的良好活性。总体而言,该工艺的氮磷去除效率高且稳定(分别为 94% 和 89%),在主流污水处理上具备低能耗和高性能的优势。

3 结 论

1)在第 40 天成功于生活污水下启动 PNDPR-A 耦合工艺系统,系统稳定运行后出水 COD、 NH_4^+-N 、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 质量浓度分别为 36、3.4、5.2 和 1.1 mg/L, TN 去除率为 88.28%,PNDPR-A 耦合工艺成功实现实际生活污水的高效处理,可在未来进行更细致的深入研究。

2) 通入实际生活污水后,因其复杂水质和好氧异养菌的混入,应通过检测 NH_4^+-N 氧化率、 NO_2^- -N 积累量等实际数据来调整曝气强度。本实验每增加 25% 生活污水,在原有曝气基础上提高 5%,可获得良好短程硝化效果,并应据此调整进水混合比,以保证 Anammox 单元获得适宜的碳氮比和 NO_2^- -N 与 NH_4^+-N 进水基质比,确保 Anammox 菌适宜的生长环境。

3) 受生活污水影响,工艺运行初期 NH_4^+-N 氧化率较低,致使后续 Anammox 单元处理效果差。可在工艺运行初期,通过人为添加 NO_2^- -N 加速缓解 Anammox 的抑制效果,待 NH_4^+-N 氧化率高于 80% 时,即可停止添加基质。

参 考 文 献

- [1] STROUS M, VAN GERVEN E, KUENEN J G, et al. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) sludge [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63(6): 2446. DOI: 10.1128/AEM.63.6.2446-2448.1997
- [2] BYRNE N, STROUS M, CRÉPEAU V, et al. Presence and activity of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria at deep-sea hydrothermal vents[J]. The ISME Journal, 2008, 3(1): 117. DOI: 10.1038/ismej.2008.72
- [3] JIN Rencun, YANG Guangfeng, YU Jinin, et al. The inhibition of the Anammox process: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197: 67. DOI: 10.1016/j.cej.2012.05.014
- [4] LAURENI M, WEISSBRODT D G, SZIVÁK I, et al. Activity and growth of anammox biomass on aerobically pre-treated municipal wastewater[J]. Water Research, 2015, 80: 325. DOI: 10.1016/j.watres.2015.04.026
- [5] OSHIKI M, SATOH H, OKABE S. Ecology and physiology of anaerobic ammonium oxidizing bacteria [J]. Environmental Microbiology, 2016, 18(9): 2784. DOI: 10.1111/1462-2920.13134
- [6] MA Bin, WANG Shuying, ZHU Guibing, et al. Denitrification and phosphorus uptake by DPAOs using nitrite as an electron acceptor by step-feed strategies [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2013, 7(2): 267. DOI: 10.1007/s11783-012-

0439-2

- [7] 余鸿婷, 李敏. 反硝化聚磷菌的脱氮除磷机制及其在废水处理中的应用[J]. 微生物学报, 2015, 55(3): 264
YU Hongting, LI Min. Denitrifying and phosphorus accumulating mechanisms of denitrifying phosphorus accumulating organisms (DPAOs) for wastewater treatment: a review [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2015, 55(3): 264. DOI: 10.13343/j.cnki.wsxb.20140329
- [8] KUBA T, SMOLDERS G J F, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor[J]. Water Science and Technology, 1993, 27(5/6): 241. DOI: 10.2166/wst.1993.0504
- [9] 韦佳敏, 刘文如, 程洁红, 等. 反硝化除磷的影响因素及 PAOs 与 GAOs 耦合新工艺的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(11): 4608
WEI Jiamin, LIU Wenru, CHENG Jiehong, et al. Influencing factors of denitrifying phosphorus removal and advance research on novel process of coupling PAOs and GAOs[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(11): 4608. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0179
- [10] JI Jiantao, PENG Yongzhen, WANG Bo, et al. A novel SNPR process for advanced nitrogen and phosphorus removal from mainstream wastewater based on anammox, endogenous partial-denitrification and denitrifying dephosphatation [J]. Water Research, 2020, 170: 115363. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115363
- [11] WEN Xin, ZHOU Jian, LI Yancheng, et al. A novel process combining simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) with denitrifying phosphorus removal (DPR) to treat sewage[J]. Bioresource Technology, 2016, 222: 309. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.09.132
- [12] WANG Xiaoxia, ZHAO Ji, YU Deshuang, et al. Evaluating the potential for sustaining mainstream anammox by endogenous partial denitrification and phosphorus removal for energy-efficient wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2019, 284: 302. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.03.127
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009
State Environmental Protection Administration of China. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009
- [14] FRØLUND B, GRIEBE T, NIELSEN P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, 43: 755. DOI: 10.1007/bf00164784
- [15] HU J Y, ONG S L, NG W J, et al. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors [J]. Water Research, 2003, 37(14): 3463. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00205-7
- [16] LI Jin, QIANG Zhimin, YU Deshuang, et al. Performance and microbial community of simultaneous anammox and denitrification (SAD) process in a sequencing batch reactor [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 1064. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.07.081
- [17] FRISON N, KATSOU E, MALAMIS S, et al. Biological nutrients removal via nitrite from the supernatant of anaerobic co-digestion using a pilot-scale sequencing batch reactor operating under transient conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 595. DOI: 10.1016/j.cej.2013.06.071
- [18] 国家环境保护总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
State Environmental Protection Administration of China. Discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant: GB 18918—2002[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002
- [19] 徐贵达, 李冬, 刘志诚, 等. 两级 PNDPR 耦合 Anammox 脱氮除磷工艺研究[J]. 中国环境科学, 2021, 41(11): 5133
XU Guida, LI Dong, LIU Zhicheng, et al. PNDPR coupled with Anammox for nitrogen and phosphorus removal [J] China Environmental Science, 2021, 41(11): 5133. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210425.005.
- [20] LI Jin, QI Panqing, LI Ronggui, et al. Carbon and nitrogen removal through “*Candidatus Brocadia sinica*”-dominated simultaneous anammox and denitrification (SAD) process treating saline wastewater [J]. Biochemical Engineering Journal, 2018, 140: 72. DOI: 10.1016/j.bej.2018.09.009
- [21] LASPIDOU C S, RITTMANN B E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass [J]. Water Research, 2002, 36(11): 2711. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00413-4
- [22] GE Chenghao, SUN Na, KANG Qi, et al. Bacterial community evolutions driven by organic matter and powder activated carbon in simultaneous anammox and denitrification (SAD) process [J]. Bioresource Technology, 2018, 251: 13. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.12.017
- [23] HENRIQUES I D S, LOVE N G. The role of extracellular polymeric substances in the toxicity response of activated sludge bacteria to chemical toxins[J]. Water Research, 2007, 41(18): 4177. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.001
- [24] DUAN Xiumei, ZHOU Jiti, QIAO Sen, et al. Application of low intensity ultrasound to enhance the activity of anammox microbial consortium for nitrogen removal [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(5): 4290. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.050
- [25] MA Yong, PENG Yongzhen, WANG Shuying, et al. Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant [J]. Water Research, 2009, 43(3): 563. DOI: 10.1016/j.watres.2008.08.025
- [26] ZHANG Xiaojing, LI Dong, LIANG Yuhai, et al. Autotrophic nitrogen removal from domestic sewage in MBR-CANON system and the biodiversity of functional microbes[J]. Bioresource Technology, 2013, 150: 113. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.09.067
- [27] DING Shuzhe, BAO Peng, WANG Bo, et al. Long-term stable simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process treating real domestic sewage using suspended activated sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 339: 180. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.128
- [28] WEN Xin, ZHOU Jian, LI Yancheng, et al. A novel process combining simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) with denitrifying phosphorus removal (DPR) to treat sewage[J]. Bioresource Technology, 2016, 222: 309. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.09.132
- [29] ZHAO Ji, WANG Xiaoxia, LI Xiyao, et al. Advanced nutrient removal from ammonia and domestic wastewaters by a novel process based on simultaneous partial nitrification-anammox and modified denitrifying phosphorus removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 589. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.211