

摘 要

基于亚硝化与厌氧氨氧化的耦合,开发出了两类脱氮新工艺,一类为两级反应,以 SHARON-ANAMMOX (Single Reactor for High Ammonium Removal Over Nitrite-ANAMMOX) 为代表,该工艺是荷兰 Delft 大学 2001 年开发了一种新型的脱氮工艺。其基本原理是先在一个反应器内有氧条件下,将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 部分氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,然后在另一个反应器内缺氧条件下将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化为 N_2 。另一类为单级反应,短程硝化和厌氧氨氧化在一个反应器中实现,以 CANON 为代表,该工艺也是由 Delft 大学又开发完成,基本原理是,在限氧条件下,利用氨氧化菌和厌氧氨氧化菌的协同作用,在同一个反应器中完成短程硝化和厌氧氨氧化。尽管亚硝化与厌氧氨氧化的组合工艺对于高氨氮浓度废水具有良好的适应性和处理效果,但是实际污水处理时不但要求反应系统拥有高效的脱氮性能,并且必须适应有机环境及有机环境所带来的大量异养菌。而厌氧氨氧化与亚硝化在单一反应器中耦合也被证明能够解决亚硝酸盐氮过度积累导致细菌活性受抑制的问题,因此研究厌氧氨氧化菌与亚硝酸菌及其他异养菌的共存就非常必要。

本研究从亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的高效富集开始着手,首先摸清亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的富集特征和调控策略,然后对亚硝化和厌氧氨氧化进行耦合,耦合分别采取两级工艺 (SBR-ASBR 两级) 和一级工艺 (单级 SBR 工艺) 进行尝试,并在此基础上研发出新型的序批式内循环反应器;最后分别在 SBR 和 SBBR 反应器中分别启动亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化耦合反应器,并对两者进行对比。

亚硝酸菌的高效富集与适应性调控过程中,利用有机环境向无机环境的变化淘汰所以异养菌,目标性滞留能以氨为电子供体进行生长繁殖的硝化菌,并且通过基质控制将硝酸菌洗脱,让亚硝酸菌成为优势菌种,富集完成后污泥颜色由深褐色逐渐变为浅棕色,SVI 指数先增大后减小 (由 102 mL/g 增加至 146 mL/g,最后减少至 107 mL/g),MLSS 浓度明显降低 (由 2730 mg/L 降低至 1490mg/L),富集完成后,污泥中的细菌群落数量明显减少 (DGGE 条带由 16 条减少为 6 条)。为使得完成富集的污泥适应垃圾渗滤液,采取将进水中的渗滤液体积比由 20% 提高至 100%,调节过程中分别在渗滤液体积比提高至 50%、70% 和 100% 的时候采取进水模式调节、pH 调节、DO 调节策略,以不断提高反应器的处理效果和负荷。

厌氧氨氧化菌的高效富集与适应性调控过程分为泥适应阶段、活性提高阶段和稳定运行阶段三个阶段,以活性提高阶段为调控重点和关键,通过添加联氨 (1 mg/L) 和羟胺 (1 mg/L)、 NO (600 mg/L)、微量有机质 (COD 10 mg/L) 的调控手段,使得厌氧氨氧化的负荷率不断提高,最终进水负荷达到 280 mg/L·d。

为实现亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化有效耦合,首先在成功富集亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的基础上,利用模拟废水对亚硝化和厌氧氨氧化进行耦合,耦合过程采取三种形式进行,分别是两级的 SBR-ASBR 工艺、一级的 SBR 工艺一级综合性的序批式内循环工艺。三种工艺中,序批式内循环工艺能够承受最高的 NH_4^+ 负荷,负荷率达 $0.8 \text{ kgN/m}^3 \cdot \text{d}$,其次是 SBR-ASBR 两级工艺,负荷率为 $0.5 \text{ kgN/m}^3 \cdot \text{d}$,单级 SBR 工艺的抗负荷能力则较差,负荷率只有 $0.4 \text{ kgN/m}^3 \cdot \text{d}$ 。对氮的去除能力序批式内循环工艺仍是最高, TN 去除率高达 84% 左右, SBR-ASBR 两级工艺和单级 SBR 工艺对氮的去除能力相当, TN 去除率约为 80%。

在成功实现亚硝化与厌氧氨氧化耦合的基础上,采用相对成熟的 SBR 和 SBBR 工艺进行亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化三者的耦合启动并分别研究其调控方式。首先采用模拟废水实现亚硝化和厌氧氨氧化的耦合,该阶段完成后反应器中的最大氨氧化活性达到 $0.79 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS} / \text{day}$,最大厌氧氨氧化活性达到了 $0.18 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS} / \text{day}$ 。然后通过进水中的原生垃圾渗滤液中携带的反硝化菌实现亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化的耦合,进水中的渗滤液体积由 20% 逐渐提高至 100%,为消除 FA 对亚硝酸菌的抑制,对 pH 按照如下梯度进行调整:第 1~34d 的 pH 为 7.8,第 35~103d 的 pH 为 7.5,第 104~124d 的 pH 为 7.2。该阶段完成后反应器中的最大氨氧化活性达到 $2.83 \text{ g NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS} / \text{day}$,最大厌氧氨氧化活性达到了 $0.65 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS} / \text{day}$ 。

关键词:亚硝化;厌氧氨氧化;反硝化;耦合;调控

Abstract

Based on the coupling process of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation, it has been developed two new kinds of biological nitrogen removal processes — Single Reactor for High Ammonium Removal Over Nitrite-ANAMMOX(SHARON-ANAMMOX) and completely autotrophic nitrogen removal over nitrite(CANON). The SHARON-ANAMMOX process, which was developed by Dutch Delft University in 2001, was performed in two different reactors. According to its basic principle, firstly 50% of ammonia is oxidized to nitrite in an aerobic reactor and then both ammonia and nitrite are converted to nitrogen gas in an anoxic one with a small amount of nitrate. The CANON process, which was also developed in Dutch Delft University, was performed in a single reactor. In terms of the basic principle, a co-operation with aerobic and anaerobic ammonium oxidation bacteria under a limited dissolved oxygen condition could achieve the partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation in a single reactor. Although the combination of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation process has good adaptability and high removal efficiency when it is used to deal with high concentration of ammonia nitrogen wastewater, the reaction systems in the practical wastewater treatment not only require high nitrogen removal performance, but also need to adapt to organic environment and subsequently large amounts of heterotrophic bacteria brought by it. The coupling of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation in a single reactor has been proved to be able to solve the problem of excessive nitrite accumulation, which could inhibit the bacterial activity. So it's very necessary to carry out the research on the co-operation among aerobic, anaerobic ammonium oxidation bacteria and other heterotrophic bacteria.

This study began with the objective to enrich the nitrite oxidizing bacteria and anaerobic ammonium oxidation bacteria. After finding out the enrichment characteristics and controlling strategies of them, we investigated the coupling of the partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation respectively in two kinds of process——SBR-ASBR and single SBR. A new type of sequencing batch inner loop reactor was developed on the above research. Finally, with the start-up of that coupling respectively in SBR and SBBR, both of the reactors were compared. During the highly enrichment and adaptive controlling process of nitrite oxidizing bacteria,

almost all the heterotrophic bacteria were eliminated due to the change of organic environment to the inorganic one. As a result, the nitrifying bacteria growing by receiving electron donor of ammonia were mainly retained. And the nitrite oxidizing bacteria became the dominant bacteria, while the nitrate oxidizing bacteria was eliminated by the means of matrix control.

After the enrichment of nitrite oxidizing bacteria, the sludge has been turned from dark brown to shallow brown in color. The SVI with 102 mL/g firstly increased to 146 mL/g and then decreased to 107 mL/g, while MLSS with 2730 mg/L significantly decreased to 1490mg/L. The decreasing number of DGGE stripe from 16 to 6 indicated the decreasing number of bacterial community in the sludge. In order to complete enrichment of the sludge to adapt to the municipal landfill leachate, the leachate volume for the feeding was increased from 20% to 100%. During the controlling process, the changes in influence mode, pH, DO were used as the strategies to improve the removal efficiency and load rate of the reactor when the leachate volume rate was 50%, 70% and 100% respectively.

The highly enrichment and adaptive controlling process of anaerobic ammonium oxidation was divided into three stages——adaptive phase, activity enhanced phase, and activity stable phase, and the key point is to control the second phase. The means of adding combine hydrazine (1 mg/L) and hydroxyl ammonia (1 mg/L), NO(600 mg/L), trace organic matter (COD 10 mg/L) was used to improve the anaerobic ammonium oxidation load rate during the experiment. The experiment used the activity stable phase as the main control phase, and the ammonium load finally reached to 280 mg/L·d.

In order to realize the effective coupling of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and denitrification, the artificial wastewater was used to couple the partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation on the basis of enrichment of nitrite oxidizing bacteria and anaerobic ammonium oxidation bacteria. The coupling process of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation adopted three forms: two-stage SBR-ASBR process, one-stage SBR process and comprehensive sequencing batch inner loop process. The research indicated that the sequencing batch inner loop process could bear the highest load ($0.8 \text{ kgN/m}^3\cdot\text{d}$), following by SBR-ASBR process ($0.5 \text{ kgN/m}^3\cdot\text{d}$) and one-stage SBR ($0.4 \text{ kgN/m}^3\cdot\text{d}$). At the same time, the sequencing batch inner loop process has the highest removal efficiency of TN which up to 84%, while the removal ability of TN was comparative in SBR-ASBR process and one-stage SBR process which were around 80%.

Base on the successful coupling of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation, the experiment investigated the start-up and controlling strategies of the coupling of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and denitrification by using the relatively mature SBR and SBBR process.

Firstly, the artificial wastewater was used to realize the coupling of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation. In this period, the ammonia oxidation activity and anammox activity reached the maximum value of $0.79 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kg}_{\text{VSS}}/\text{day}$ and $0.18 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kg}_{\text{VSS}}/\text{day}$, respectively. Then the denitrifying bacteria carried by primary landfill leachate were used to realize the coupling of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and denitrification. The volume rate of landfill leachate in the feeding was ranging from 20% to 100% in a gradual step. In order to eliminate the inhibition of FA, the pH was controlled as the following strategy: pH was 7.8, 7.5, 7.2 in 1~34d, 35~103d, 104~124d, respectively. At the end of this period, the ammonia oxidation activity and anammox activity reached the maximum value of $2.83 \text{ g NH}_4^+-\text{N} / \text{kg}_{\text{VSS}}/\text{day}$ and $0.65 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kg}_{\text{VSS}}/\text{day}$, respectively.

Key Words: partial nitrification; anaerobic ammonium oxidation; denitrification; coupling; control strategies

插图索引

图 1.1 2009 年重点湖库综合营养状态指数	1
图 1.2 2010 年重点湖库综合营养状态指数	2
图 1.3 氮素的生物循环体系	4
图 1.4 反硝化模型	5
图 1.5 氨氧化活性与温度的关系 ^[76]	10
图 1.6 温度对硝化细菌比生长速率的影响 ^[76]	11
图 1.7 35℃时 pH 对硝化细菌生长速率的影响	14
图 1.8 厌氧氨氧化途径 ^[93]	16
图 1.9 Brocadia anammoxidans 的透射电镜照片	17
图 1.10 Brocadia anammoxidans 细胞反应模型	17
图 1.11 Brocadia anammoxidans 生化反应模型	18
图 1.12 pH 对厌氧氨氧化速率的影响	21
图 2.1 实验装置	26
图 1.1 曝气量与 DO 的关系	27
图 2.2 富集阶段 SBR 运行工序	30
图 2.3 亚硝酸菌富集阶段氮素浓度变化	31
图 2.4 亚硝酸菌富集阶段亚硝酸盐产量与硝酸盐氮产量比值	32
图 2.5 亚硝酸菌富集阶段氨氮转化率变化特征	33
图 2.6 亚硝酸菌富集阶段 FA 和 FNA 变化特征	34
图 2.7 污泥电镜图片	36
图 2.8 污泥 DGGE 图谱	37
图 2.9 适应阶段 SBR 运行工序	39
图 2.10 进水模式调整后氮素浓度、氨氮转化率及 FA 变化	39
图 2.11 进水模式调整期间 COD 变化特征	41
图 2.12 pH 调节后氮素浓度、氨氮转化率及 FA 变化	43
图 2.13 pH 调整期间 COD 变化特征	44
图 2.14 不同条件下 COD 去除率的变化	45
图 2.15 不同条件下氮素变化特征	45
图 2.16 不同条件下 FA 变化特征	46
图 2.17 DO 调整过程中氮素浓度、氨氮转化率及 FA 变化	49
图 2.18 DO 调整期间 COD 变化特征	50

图 2.19 不同溶解氧浓度下亚硝酸菌和硝酸菌比增殖速率变化	52
图 2.20 污泥电镜图片	54
图 2.21 污泥 DGGE 图谱	55
图 3.1 适应阶段氮浓度变化曲线	60
图 3.2 基质调控过程中氮素浓度变化曲线	61
图 3.3 基质调控过程中 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammonium}}$ 的比值变化	62
图 3.4 添加联氨对厌氧氨氧化反应的影响	63
图 3.5 添加羟胺对厌氧氨氧化反应的影响	64
图 3.6 联合添加联氨和羟胺后氮素浓度变化曲线	65
图 3.7 联合添加联氨和羟胺后 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值变化	65
图 3.8 添加 NO 对厌氧氨氧化反应的影响	66
图 3.9 添加 NO_2 对厌氧氨氧化反应的影响	67
图 3.10 添加 150ppm NO 对厌氧氨氧化反应器负荷能力的影响	69
图 3.11 添加 50ppm NO_2 对厌氧氨氧化反应器负荷能力的影响	69
图 3.12 添加 25 mg/L Ca^{2+} 对厌氧氨氧化反应器负荷能力的影响	70
图 3.13 添加甲醇对厌氧氨氧化反应的影响	71
图 3.14 稳定运行阶段 N 浓度变化曲线	72
图 4.1 序批式内循环反应器结构示意图	74
图 4.2 SBR-ASBR 两级耦合工艺总氮去除性能	78
图 4.3 SBR 亚硝化反应器的氮素浓度变化	79
图 4.4 ASBR 厌氧氨氧化反应器的氮素浓度变化	80
图 4.5 单级 SBR 工艺启动阶段出水氮素浓度的变化	81
图 4.6 单级 SBR 工艺启动阶段硝酸盐氮产量与氨氮消耗量的比值	82
图 4.7 单级 SBR 工艺稳定运行时进出水 pH 的变化	83
图 4.8 单级 SBR 工艺负荷提升阶段氮素浓度变化	84
图 4.9 单级 SBR 工艺负荷提升阶段氨氧化速率、亚硝酸盐氧化速率和厌氧氨氧化脱氮速率的变化	85
图 4.10 序批式内循环反应器在调控期内的氮素变化曲线	87
图 4.11 不同体积比对序批式内循环反应器中氮素变化曲线的影响	88
图 5.1 填料单片示意图	91
图 5.2 填料组示意图	91
图 5.3 实验装置	91
图 5.4 SBR 和 SBBR 反应器运行工序	92
图 5.5 阶段 I 中 SBR 反应器中氮素及脱氮效率变化	94

图 5.6 阶段 I 中 $(\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{con}} + \text{NO}_2^--\text{N}_{\text{con}})/\text{NO}_3^--\text{N}_{\text{pro}}$ 的比值变化 (直线为理论值)	95
图 5.7 阶段 I 中 SBR 中 FA 的变化特征	97
图 5.8 阶段 II 中 SBR 反应器中氮素及脱氮效率变化	98
图 5.9 每个周期内 COD/BOD 去除总量及其差值	99
图 5.10 阶段 II 中 SBR 中 FA 的变化特征	101
图 5.11 阶段 I 中一个周期内氮素变化特征	102
图 5.12 阶段 II 中一个周期内氮素变化特征	103
图 5.13 SBBR 反应器脱氮性能随进水中渗滤液体积比的变化	105
图 5.14 SBBR 反应器中一个周期内氮素变化特征	107
图 5.15 吸收液 pH 值变化和氨氮吸收 (逸散) 量	108
图 5.16 SBBR 和 SBR 污泥 DGGE 图谱	110
图 5.17 SBR 和 SBBR 中氮素生物转化示意图	111

附表索引

表 1.1 传统氮素循环的生物反应	3
表 1.2 各属亚硝酸菌的形态特征	6
表 1.3 各属硝酸菌的形态特征	6
表 1.4 亚硝酸菌和硝酸菌的特征	7
表 1.5 按生理特征归群的各属反硝化细菌	8
表 1.6 生产性 Anammox 反应器中的菌体倍增时间 ^[100]	19
表 1.7 几个含氮化合物的转化反应	19
表 1.8 基于亚硝化与厌氧氨氧化组合工艺的中试及生产性试验	22
表 2.1 曝气量与 DO 的关系	26
表 2.1 人工模拟废水配方 (mg/L)	28
表 2.2 微量元素溶液配方 (mg/L)	28
表 2.3 长沙市某生活垃圾填埋场渗滤液水质 (mg/L)	28
表 2.4 分析项目与方法	29
表 2.4 富集阶段的污泥性状变化	35
表 2.5 不同进水渗滤液比例与 pH 组合下的 COD 去除率对比	46
表 2.6 FA 产生抑制作用的阈值 ^[137]	48
表 2.7 适应阶段的污泥性状变化	53
表 3.1 模拟废水	58
表 3.2 微量元素液组成	58
表 3.5 添加 NO 和 NO ₂ 对 C _{nitrite} /C _{ammoniu} 比值的影响	68
表 4.1 调节前 SBR-ASBR 两级工艺除氮效果	76
表 4.2 调试后的短程硝化-厌氧氨氧化联合工艺除氮效果	77
表 4.3 亚硝化/厌氧氨氧化耦合工艺的对比	89
表 5.1 阶段 I 中 SBR 的脱氮性能	96
表 5.2 阶段 II 中 SBR 的脱氮性能	100
表 5.3 SBR 各好氧段和厌氧段中各种氮素消耗量/产生量及其相互之间的比值	104
表 5.4 SBBR 的脱氮性能	106
表 5.5 SBBR 内各好氧段和厌氧段中各种氮素消耗量/产生量及其相互之间的比值 ① (mg/L)	109

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景和意义

氮素是蛋白质、遗传材料以及叶绿素和其它关键有机分子的基本组成元素，在自然界中其数量仅次于氧、碳、氢，所有生物体都需要氮素来维持生活。在动植物、微生物的共同作用下，氮素以有机态、游离态、化合态等形式在自然界中形成其特有循环模式。在很多生态系统中氮素甚至成为关键限值因子控制着它们的动态平衡，并且直接关系到该系统的生物多样性及其生态功能。很多研究者认为在大多数的生态系统中，如果能够提高可利用的氮素量，那么短期内能够大幅度提高该生态系统中的生物产量^[1]。

因此，对生态系统中的过度氮素输入将可能导致该系统中的某些种类的生物产量异常增长，抑制甚至危及其他生物的正常生长，最终导致生态平衡受损，生态系统遭到破坏。体富营养化^[2] (eutrophication)是这种由氮、磷元素过度排入而引发的典型现象，即是指在人类活动的影响下，湖泊、河流、海湾等缓流水体中过量摄入氮、磷等营养物质，在足量基质刺激下以藻类为代表性的浮游生物过度生长，并且快速消耗水体中的溶解氧并向水体中释放大量的对其他生物具有抑制性代谢产物，此时，鱼类与其他生物无法生存而大量死亡并在其尸体分解过程中再次释放大量的氮、磷等营养物质，加剧水质恶化。这种现象在河流湖泊中出现称为水华^[3]，在海洋中出现称为赤潮^[4]。

2009 年《中国环境状况公报》^[5]显示，26 个国控重点湖泊（水库）中，满足 II 类水质的 1 个，占 3.9%；III 类的 5 个，占 19.2%；IV 类的 6 个，占 23.1%；V 类的 5 个，占 19.2%；劣 V 类的 9 个，占 34.6%。主要污染指标为总氮和总磷。营养状态为重度富营养的 1 个，占 3.8%；中度富营养的 2 个，占 7.7%；轻度富营养的 8 个，占 30.8%；其他均为中营养，占 57.7%。

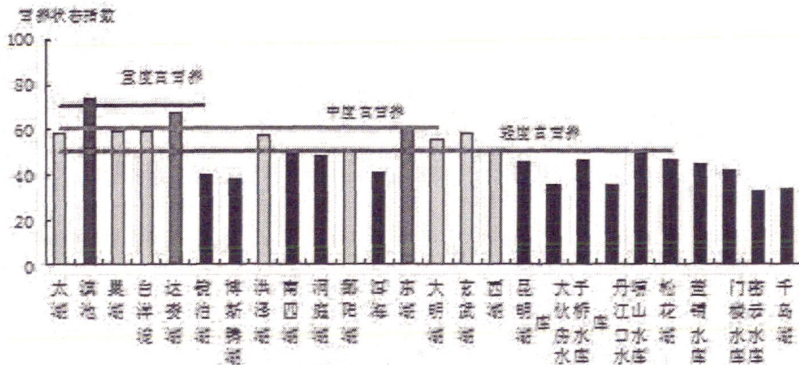


图 1.1 2009 年重点湖库综合营养状态指数

Fig1.1 Comprehensive trophic state index of major lakes in 2009

到 2010 年，尽管湖泊富营养化程度有所减轻，湖泊(水库)富营养化问题依然突出，2010 年《中国环境状况公报》^[6]显示，26 个国控重点湖泊（水库）中，满足 II 类水质的 1 个，占 3.8%；III 类的 5 个，占 19.2%；IV 类的 4 个，占 15.4%；V 类的 6 个，占 23.1%；劣 V 类的 10 个，占 38.5%。主要污染指标是总氮和总磷。大型水库水质好于大型淡水湖泊和城市内湖。26 个国控重点湖泊（水库）中，营养状态为重度富营养的 1 个，占 3.8%；中度富营养的 2 个，占 7.7%；轻度富营养的 11 个，占 42.3%；其他均为中营养，占 46.2%。

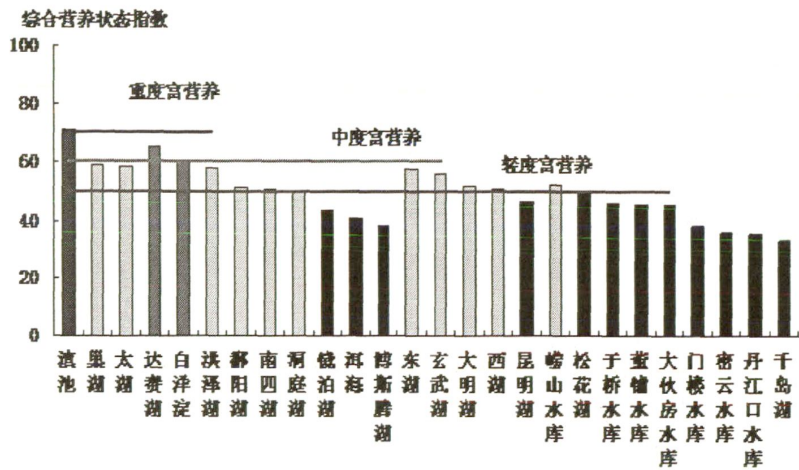


图 1.2 2010 年重点湖库综合营养状态指数

Fig1.2 Comprehensive trophic state index of major lakes in 2010

水体富营养化的根源在于各类水体中由于人为排污而迅速积累了超过自身净化能力的氮、磷等污染物，而治理水体富营养化的根源也在于采取环境工程手段有效控制水体中的氮、磷污染物^[7-9]。

对于氮素污染的治理，目前常见的方法有空气吹脱法、折点氯化法、磷酸铵镁沉淀法、生物脱氮法等，其中生物脱氮法是最为经济有效的治理技术之一。生物脱氮技术主要建立于传统氮循环（表 1.1）的理论基础之上，其技术核心则依靠污水处理系统中各种参与氮循环的微生物^[10-13]。尽管研究者早就认识到硝化反应是一个由氨氧化和亚硝酸盐氧化的序列反应，但是传统的生物脱氮技术依然是在全程硝化反硝化的理论基础上进行构建的，该理论认为^[14-17]：①硝化不完全必然会产生亚硝酸盐，而亚硝酸是公认的“致癌、致畸、致突变”物质，会直接威胁水生生物以及人类安全；②亚硝酸盐继续被氧化成硝酸盐是一个耗氧过程；③亚硝酸菌与硝酸菌对环境的要求非常接近，在开放型的污水处理系统中将两种细菌用工程手段分离的难度非常大；④氨氧化的速度远远低于亚硝酸盐氧化速率，硝酸菌对氧气的竞争能力甚至强于亚硝酸菌，加之亚硝酸盐本身对大部分细菌具有较氨更强的抑制性，因此亚硝酸盐难以在自然界或废水处理系统中大量积累；

⑤由于上述原因，那么反硝化过程中所获得的基质只能是硝酸盐。

表 1.1 传统氮素循环的生物反应

Table 1.1 The traditional bioreactions of the nitrogen cycle

术语	反应	涉及的微生物
生物固氮	$N_2 \rightarrow NH_3$	固氮细菌
氮的同化	$NH_3 \rightarrow$ 有机氮	植物、细菌、低等真核生物
氨化作用	有机氮 $\rightarrow NH_3$	各种（微）生物
硝化作用	$NH_3 \rightarrow NO_2^-, NO_3^-$	硝化细菌
反硝化作用	$NO_2^-, NO_3^-, N_2O, NO \rightarrow N_2$	反硝化细菌
异化性硝酸盐还原作用	$NO_2^-, NO_3^- \rightarrow NH_3$	发酵性细菌

随着一些新的氮素转化过程和新型微生物的发现，人们对于氮循环的认识发生了一些明显的变化。如图 1.3 所示，在过去的几年里氮循环途径被先后更新了 2 次，分别为自然界中厌氧氨氧化菌^[18]和氨氧化古菌^[19]（Ammonia oxidation archaea, AOA）的发现。并且随着人们对氮循环的认识的更新和不断深入，“短程硝化-反硝化”（Single reactor high activity ammonia removal over nitrite, Sharon）^[20]、“厌氧氨氧化”（Anaerobic ammonia oxidation, Anammox）^[21]、“同步硝化反硝化”（Simultaneous nitrification and denitrification, SND）^[22,23]、“好氧脱氮”（aerobic deammonification）、Canon（Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite）^[24]及氧限制自养型硝化-反硝化（Oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification, Oland）^[25]等新型生物脱氮工艺陆续被提出，它们为生物脱氮提供了新的研究思路和发展方向。

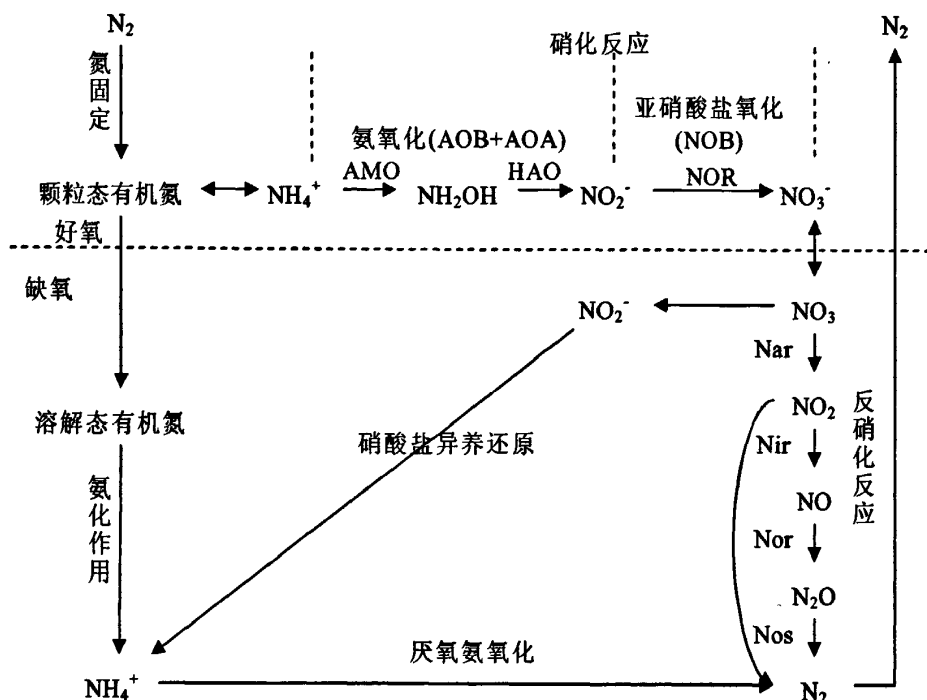


图 1.3 氮素的生物循环体系

Fig 1.3 The system of biological nitrogen cycle

1.2 传统生物脱氮理论

1.2.1 反应原理

1.2.1.1 硝化作用

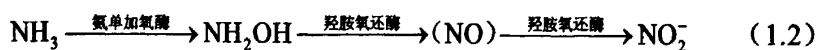
传统生物脱氮理论基于图 1.3 的氮素循环中的硝化反应和反硝化反应，其中硝化反应又包含了氨氧化和亚硝酸盐氧化两个序列反应^[26-29]。

氨氧化是指亚硝酸菌将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的过程，其生化方程式为：

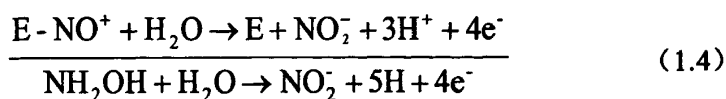
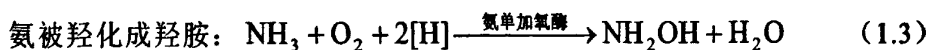


$$\Delta G^\ominus = -260.2 \text{ kJ/mol } (\text{NH}_4^+) \quad (1.1)$$

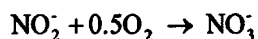
氨氧化过程较复杂，需要多种酶参与反应且产生了多种中间产物，同时还伴有各种能量（电子）传递过程^[30]。氨氧化的各种转化过程中可以简要的以式 1.2 概括：



在氨单加氧酶的参与下，氨转化为羟胺，这个步骤是氨氧化过程的关键步骤也是最难进行的步骤，一旦氨被转化为羟胺，后续由羟胺氧还酶参与的反应则能顺利的进行，其具体过程分别如式 1.3 和 1.4 所示：

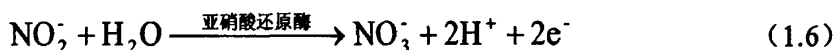


亚硝酸盐氧化则是指将 NO_2^- -N 进一步氧化至 NO_3^- -N 的过程，其生化方程式为：



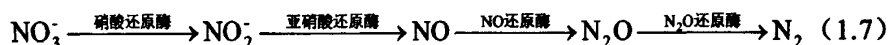
$$\Delta G^\ominus = -75.8 \text{ kJ/mol} \quad (\text{NO}_2^-) \quad (1.5)$$

亚硝酸盐氧化过程不同于氨氧化过程，目前的研究都证明该过程仅仅亚硝酸还原酶参与了反应，并且未有任何中间产物产生，其生化反应方程式为：



1.2.1.2 反硝化作用

反硝化作用是指在硝化作用将 NH_4^+ -N 氧化至 NO_3^- -N 的基础上将 NO_3^- -N 还原为 N_2 的过程，反硝化作用与氨化作用相似，由多种酶参与反应并产生多种中间产物，其过程可以表示如下^[31,32]：



反硝化作用主要依靠硝酸还原酶、亚硝酸还原酶、NO 还原酶、 N_2O 还原酶的酶促作用，在一系列的生化反应下最终被还原为 N_2 ，其原理和过程可以图 1.4 表示^[33-35]。

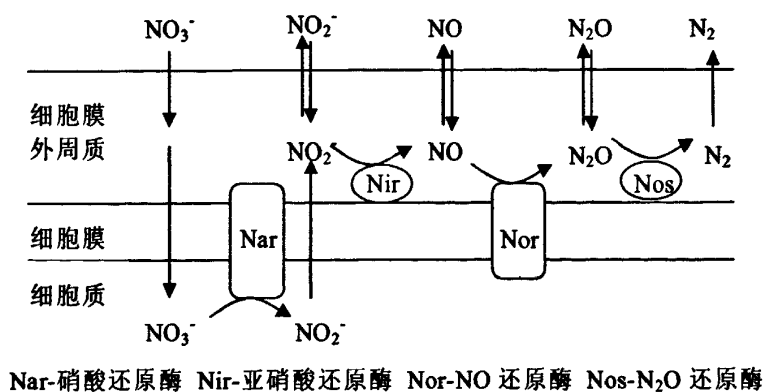


图 1.4 反硝化模型

Fig1.4 The model of denitrification

1.2.2 反应微生物学

1.2.2.2 硝化作用

亚硝酸菌和硝酸菌能够分别以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为唯一能源,以 CO_2 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 为主要的碳源进行自养生长,但是两者在和其他细菌混合生长时,也能以有机物作为同化物进行生长。根据《伯杰氏系统细菌性手册》的分类方法,亚硝酸菌主要包含五个属,分别是亚硝酸球菌属 (*Nitrosococcus*)、多形亚硝化叶菌 (*Nitrosolobus*)、亚硝酸螺杆菌属 (*Nitrosospira*)、亚硝酸单胞菌属 (*Nitrosomonas*) 和纤亚硝酸弧菌 (*Nitrosovibrio*) [36]。

表 1.2 各属亚硝酸菌的形态特征

Table 1.2 The morphological characteristics of nitrosomonas

特性	<i>Nitrosococcus</i>	<i>Nitrosolobus</i>	<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrosospira</i>	<i>Nitrosovibrio</i>
细胞形态	球状至椭球状	多形态叶片状	直杆状	紧密螺旋状	细长弯曲杆状
细胞大小 / μm	$(1.5\sim1.8) \times$ $(1.7\sim2.5)$	$(1.0\sim1.5) \times$ $(1.0\sim2.5)$	$(0.7\sim1.5) \times$ $(1.0\sim2.4)$	$(3\sim0.8) \times$ $(1.0\sim8.0)$	$(3\sim0.4) \times$ $(1.0\sim3.0)$
鞭毛	丛生或单生	周生	极生至偏极生	周生	极生至偏极生
细胞内膜 的排列方 式	呈泡囊分布于 四周或堆积于 中央	使细胞分离	呈扁平泡囊, 分布于四周	无内膜	无内膜

硝酸菌则根据菌体形态和细胞内膜的排列方式被分属于四个属,分别是硝化刺菌属 (*Nitrospina*)、硝酸球菌属 (*Nitrococcus*) 硝酸杆菌属 (*Nitrobacter*)、硝酸螺菌属 (*Nitrospira*) [36]。

表 1.3 各属硝酸菌的形态特征

Table 1.3 The morphological characteristics of nitrite oxidizing bacteria

特性	<i>Nitrobacter</i>	<i>Nitrococcus</i>	<i>Nitrospina</i>	<i>Nitrospira</i>
细胞形态	梨状或多形态杆状	球状	细杆状	疏松螺旋状
细胞大小 / μm	$(0.5\sim0.8) \times$ $(1.0\sim2.0)$	1.5	$(3\sim0.4) \times$ $(1.7\sim6.6)$	$(0.3\sim0.4) \times$ $(0.8\sim1.0)$
鞭毛	极生至侧生	极生	未观察到	未观察到
细胞内膜的 排列方式	呈扁平泡囊,分布于 细胞一侧	呈微管状,随机分布	无内膜	无内膜
利用有机质 的能力	可异养生长	无	无	可混合生长

亚硝酸菌与硝酸菌的各种主要特征的对比如表 1.4 所示^[37]。大多数亚硝酸菌与硝酸菌的生化特性基本一致，如细胞形状一般为椭球或棒状，最佳的生长温度 25~30℃，最佳的 pH 环境为 7.5~8.0^[38~40]。两者的最大区别在于亚硝酸菌的生长速率明显高于硝酸菌（即世代期较短），亚硝酸菌的倍增时间为 8~36h，而硝酸菌的时间则一般高达 12~59h^[41,42]。生长速率高的亚硝酸菌往往能够更加适应各种水质水量的变化和其它不利环境条件，而硝酸菌则容易受到如基质浓度、溶解氧浓度的影响并且受到抑制，从而使得亚硝酸盐氧化不能及时进行，NO₂⁻-N 出现积累^[43~45]。

表 1.4 亚硝酸菌和硝酸菌的特征

Table1.4 The characteristic of nitrosomonas and and nitrite oxidation bacteria		
项目	亚硝酸菌	硝酸菌
细胞形状	椭球或棒状	椭球或棒状
细胞尺寸 (μm)	1.0 × 1.5	0.5 × 1.0
革兰氏染色	阴性	阴性
时代周期 (h)	8~36	12~59
自养性	专性	专性
需氧性	严格好氧	严格好氧
最大比生长速率 μm (h ⁻¹)	0.04~0.08	0.02~0.06
产率系数 Y (mg 细胞/mg 基质)	0.04~0.13	0.02~0.07
饱和常数 Ks (mg/L)	0.6~3.6	0.3~1.7

1.2.2.2 反硝化作用

在细菌种类学上，反硝化细菌在与硝化细菌具有详细的分类不同，由于其分散于十个不同的细菌科中，因此尚没有对其进行分门别类。在无机物转化的生物多样性方面，反硝化作用被认为是首屈一指的。Tiedje 等人^[46]为了便于对各种特定环境中的反硝化菌进行识别，按照生理特征对文献报道的反硝化菌进行了系统整理，具体如表 1.5 所示。

表 1.5 按生理特征归群的各属反硝化细菌

Table 1.5 The denitrification bacteria according to physiological characteristics

1. 有机营养型	<i>Azospirillum</i>	1.8 固氮细菌	3. 无机营养型
1.1 一般好氧细菌	(<i>Chromobacterium</i>)	<i>Rhizobium</i>	3.1 利用氢的细菌
<i>Pseudomonas</i>	<i>Bacillus</i>	<i>Bradyrhizobium</i>	<i>Alcaligenes</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Wolinella</i>	<i>Azospirillum</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Flavobacter</i>	1.4 嗜盐细菌	<i>Pseudomonas</i>	<i>Bradyrhizobium</i>
(<i>Achrombacter</i>)	<i>Halobacterium</i>	<i>Rhodoseudomonas</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Paracoccus</i>	<i>Paracoccus</i>	<i>Agrobacterium</i>	3.2 利用硫的细菌
[<i>Acinetobacter</i>]	1.5 嗜热细菌	1.9 动物寄生细胞	<i>Thiobacillus</i>
[<i>Gluconobacter</i>]	<i>Bacillus</i>	<i>Neisseria</i>	<i>Thiomicrospira</i>
[<i>Xanthomonas</i>]	[<i>Thermothrix</i>]	<i>Kingella</i>	<i>Thiosphaera</i>
1.2 寡有机营养细菌	1.6 芽孢细菌	(<i>Moraxella</i>)	[<i>Thermothrix</i>]
<i>Hyphomicrobium</i>	<i>Bacillus</i>	<i>Wolinella</i>	3.3 利用氮的细菌
<i>Aquaspirillum</i>	1.7 趋磁细菌	2. 光能营养型	<i>Nitrosomonas</i>
1.3 发酵性细菌	<i>Aquaspirillum</i>	<i>Rhodopseudomonas</i>	

注：1. 圆括号内的属或不确定，或不再为分类单位，或其中的反硝化细菌种已归入其他属

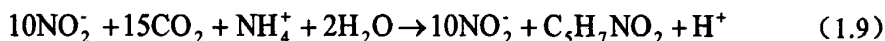
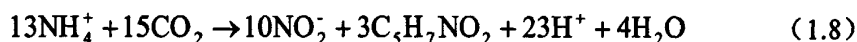
2. 方括号内的属反硝化过程不完全

1.2.3 反应化学计量关系

1.2.3.1 硝化作用

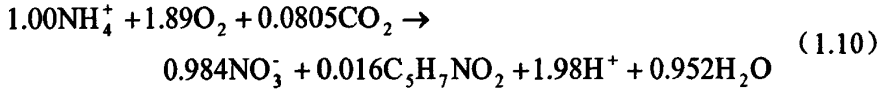
一般来说，亚硝酸菌（如 *Nitrosomonas* 属）硝酸菌（如 *Nitrobacter* 属）的细胞化学组成可以用 $C_5H_7NO_2$ 表示，细胞的生化合成反应如式 1.8 和 1.9 所示^[47-49]：

细胞采用经验式表示，则生物合成反应为：



生化系统中的细胞量往往用活性污泥中的可挥发性固体计算，因此亚硝酸菌亚硝酸菌的细胞合成效率可以用单位基质的产生的可挥发性固体表示，即分别为 $gVSS/gNH_4^+-N$ 和 $gVSS/gNO_2^- -N$ 。理论上，*Nitrosomonas* 属和 *Nitrobacter* 属的最大细胞产率分别为 $0.29 gVSS/gNH_4^+-N$ 和 $0.084gVSS/gNO_2^- -N$ ，如果把氨氧化和亚硝酸盐氧化按照传统观点看做是一步反应，那么硝化作用的整体细胞产率约为 $0.06\sim0.20 gVSS/gNH_4^+-N$ ^[50]。

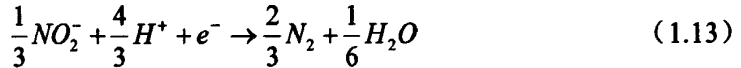
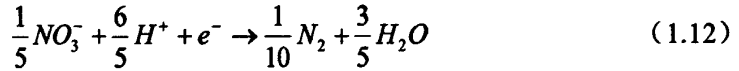
假设 *Nitrosomonas* 属和 *Nitrobacter* 属的实际细胞产率分别是 $0.08 gVSS/gNH_4^+-N$ 和 $0.05 gVSS/gNO_2^- -N$ ，那么硝化全过程的计量方程如式 1-10 所示：



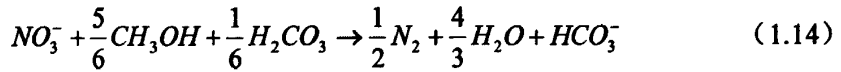
那么,硝化全过程的细胞产率、耗氧量和耗碱量分别为: 0.13 gVSS/gNH₄⁺-N, 4.32 gO₂/gNH₄⁺-N 和 7.07 gCaCO₃/gNH₄⁺-N。

1.2.3.2 反硝化作用

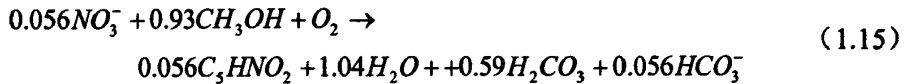
反硝化作用是指将 NO₃⁻-N 还原为氮气的过程,在该过程中, NO₃⁻-N 充当电子受体,而有机物则充当电子供体。不过研究证明,反硝化过程中不但有 NO₃⁻-N 的还原过程,通常还伴随着 O₂ 和 NO₂⁻-N 的还原^[51]。这三种反应的反应方程式分别如式 1.11、1.12 和 1.13 所示:



由式 1.11 和 1.12 可知,还原 1g NO₃⁻-N 和还原 2.86 gO₂ 所需要的电子量是相等的,那么假设采用甲醇作为电子供体,那么硝酸盐的还原及反硝化方程式可用 1.14 表示:



因此理论上,每还原 1gNO₃⁻-N 需要消耗 1.99g 甲醇,如果同时考虑反硝化菌的细胞合成作用,那么没还原 1gNO₃⁻-N 需要消耗的甲醇应当大于 1.99g 的理论值。McCarty 等人^[52]通过实验测量得每还原 1g NO₃⁻-N 的甲醇消耗量大约为 2.5~3.0g,由此得出反硝化计量式如下。根据该计量式,可以认为在考虑细胞合成的情况下,每还原 1g NO₃⁻-N 的甲醇消耗量应为 2.478g。



1.3 新型生物脱氮工艺

传统异养生物脱氮对于一般的生活废水来说具有较好的效果,但是对于低碳、高氮污水而言,碳源不足的根本弊端限制了传统异养生物脱氮工艺的脱氮效率^[20,53-55]。其中外碳源异养反硝化脱氮常以乙醇为外碳源,由于价格高,造成运行费用高而限制应用^[56];内碳源异养反硝化脱氮是以微生物体死亡、自溶释放的有机碳为碳源,不足之处是由于微生物长期处于内源呼吸期而易造成系统崩溃,且因微生物残体多为难降解物质,而使脱氮过程缓慢,效率较低;同时硝化反硝化是控制低氧条件,使污泥絮体或生物膜外部好氧硝化、内部缺氧反硝化,则硝化

反硝化过程可全程发生^[22,57]，相当于延长了反应时间，但此过程仍受限于碳源含量而效率较低；短程硝化反硝化脱氮是将硝化过程抑制在亚硝化阶段，进而反硝化，虽可节省部分碳源，但仍受碳源含量的影响，且由于亚硝酸盐氮积累不稳定，在工程中难以稳定运行。

新型生物工艺主要有厌氧氨氧化^[20,58]、CANON^[59]、脱硫自养反硝化^[60]、生物电化学脱氮^[61]、生物电化学+脱硫自养反硝化脱氮^[62]等过程。其中在短程硝化和厌氧氨氧化基础上发展起来的各种组合工艺为各国学者特别关注^[63-70]，本文重点对亚硝化和厌氧氨氧化发展进行探讨。

1.3.1 亚硝化

亚硝化反应实际上就是将硝化反应控制在氨氧化阶段，即通过特定的选择性调控方法将硝酸菌淘洗出反应器并将亚硝酸菌持留在反应器中，使得硝化过程停止在 NO_2^- -N 阶段。亚硝化能否顺利进行关系到后续反硝化或厌氧氨氧化的顺利进行，因此国内外学者对于亚硝化的控制进行了大量的研究^[71-75]。目前认为比较有效的控制参数为温度、pH 和溶解氧。

1.3.1.1 温度

温度对生物反应有很大的影响。升高温度既可以加快酶促反应也可能加快酶的变性甚至失活。一般来说所有生物反应都会在某一个温度或温度区间内达到最优，也就是说该温度对与加快酶促反应的效应最佳而使酶变性失活的效应最差，此时生物反应将会具有最高的速率和效果。目前，各文献中报道的硝化反应能够进行的温度范围和最佳温度范围差别较大。大部分人认同的能够进行硝化反应的范围是 $4\sim 45^\circ\text{C}$ ，并且在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 硝化反应速率最高，而当温度 $\geq 40^\circ\text{C}$ 或 $\leq 15^\circ\text{C}$ 时反应速率明显下降。图 1.5 是 Hellinga 等^[76]人利用呼吸实验所获得的温度与氨氧化活性的关系，他的实验结果认为 40°C 左右时氨氧化速率最大。

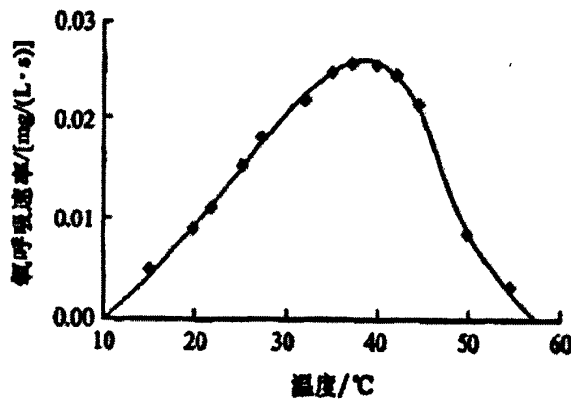


图 1.5 氨氧化活性与温度的关系^[76]

Fig1.5 The relationship of ammonia oxidative activity and temperature

Hao 等人认为在 5~40℃ 的温度范围内, 可以用修正的 Arrhenius 方程来描述硝化细菌最大生长速率与温度之间的关系^[77]。

$$\mu_{mt} = \mu_{m20} \cdot \exp \left[-\frac{E_a(20-t)}{293R(273+t)} \right] \quad (1.16)$$

式中, μ_{mt} 为温度 t (℃) 时的最大比生长速率, d^{-1} ; μ_{m20} 为标准温度 (20℃) 时的最大比生长速率, d^{-1} ; E_a 为反应活化能, kJ/mol ; R 为摩尔气体常量, $8.314J/(mol \cdot K)$ 。

令 $\theta' = \frac{E_a}{293R(273+t)}$, 则式 1.16 可改写为

$$\mu_{mt} = \mu_{m20} \cdot \exp[\theta'(t-20)] \quad (1.17)$$

式中, θ' 为温度系数。

如图 1.6 所示^[76], 在温度=20℃时, 亚硝酸菌的最大比生长速率 ($0.8d^{-1}$) 稍微高于硝酸菌 ($0.79 d^{-1}$), 这就使得亚硝酸菌进行生化反应时所需要的活化能 E_a ($68kJ/mol$) 也稍微高于硝酸菌 ($44kJ/mol$), 或者可以说是亚硝酸菌 (温度系数 $\theta'=0.094$) 对温度的敏感性高于硝酸菌 (温度系数 $\theta'=0.061$)。温度<20℃时, 亚硝酸菌的最大比生长速率稍微小于亚硝酸菌。温度>20℃时, 亚硝酸菌的最大比生长速率反而超过了硝酸菌。由于亚硝酸菌对温度的敏感性, 使得其生长速率随温度的增长速度明显高于硝酸菌, 这个差异为工程上利用温度将亚硝酸菌与硝酸菌分离提供了手段。

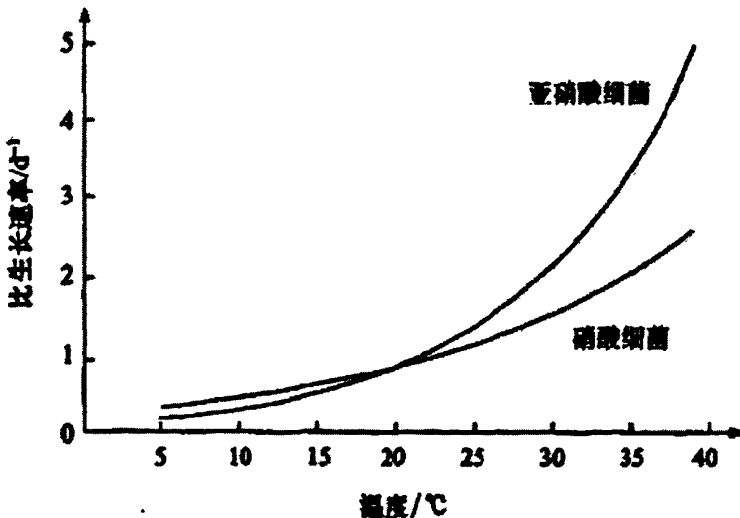


图 1.6 温度对硝化细菌比生长速率的影响^[76]

Fig 1.6 Effect of temperature on specific growth rate of nitrifying bacteria

Hellenga 的研究则发现在 5~20℃ 的常温条件下, 硝酸菌的生长速率稍微高于

亚硝酸菌，反应系统中硝酸菌能够迅速将亚硝酸菌产生的亚硝酸盐氧化，因此在常温条件下更适宜传统的全程硝化反硝化工艺^[76]。如果将温度提高到 20~35℃，亚硝酸菌的生长速率占优势而有利于亚硝酸盐的积累。但是，细菌对温度的耐受性有限，当温>40℃时亚硝酸菌的生长速率和反应活性都会受到抑制。再者，废水温度的提升得越高所需消耗的能源越多，在经济上不划算。综合考虑各种因素，亚硝化工艺的操作温度以 30~35℃为宜。

1.3.1.2 pH

在硝化工艺中，pH 是一个非常重要的调控参数。与上述温度的情况类似，文献来源不同，所报道的 pH 范围和适宜 pH 差距很大。一般而言，硝化反应的 pH 范围为 5.5~10.0，适宜的 pH 范围为 6.5~9.0。pH<6.5 或 pH>9.0 时，硝化反应的速率都将受到不同程度的抑制。亚硝酸菌与硝酸菌虽然都是硝化反应的一部分，但是两者适宜的 pH 值却有较大的差别，前者为 7.0~8.5（其中最大亚硝酸盐产生速率出现在 pH=8.0 左右），而后者为 6.5~7.5（其中最大硝酸盐产生速率出现在 pH=7.0 左右）。这中差别又为分离两种菌群提供了另一种手段，因此在考虑外加碱的经济性的同时，可以将 pH 值调控在 7.4~8.3 的范围内^[78-80]。

pH 对亚硝化工艺的影响主要体现在两个方面^[81,82]，其一是 pH 超出硝化细菌的耐受限度，其二是 pH 影响基质和代谢产物的有效性或抑制剂的毒性。第一个问题相对比较简单，很容易通过工艺上的调控措施加以解决。第二个问题相对比较复杂，具体情况需作具体分析。亚硝化工艺中 pH 通过影响基质氨和代谢产物亚硝酸盐对亚硝酸菌产生影响，主要原理是 pH 会改变分子态的氨和亚硝酸在反应系统中浓度^[83]。

(1) pH 氨的电离平衡的影响

在水相中， NH_4^+ 与 NH_3 的电离平衡式如下



该反应的平衡表达式为

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (1.19)$$

或

$$\frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (1.20)$$

式中， K_a 为电离常数； $[\text{NH}_3]$ 为 NH_3 浓度； $[\text{NH}_4^+]$ 为 NH_4^+ 浓度； $[\text{H}^+]$ 为 H^+ 浓度。

对于总氨氮，存在如下物质平衡

$$\text{总氨氮浓度} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad (1.21)$$

该物质平衡式意味着, NH_3 的分配百分比可由式 (1.22) 给出

$$\text{NH}_3/\% = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} \times 100\% \quad (1.22)$$

或

$$\text{NH}_3/\% = \frac{100}{100 + [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]} \quad (1.23)$$

用式 (1.20) 代换式 (1.23) 中的 $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$, 得

$$\text{NH}_3/\% = \frac{100}{100 + [\text{H}^+]/[\text{K}_a]} \quad (1.24)$$

或

$$\text{NH}_3/\% = \frac{100}{1 + 10^{-\text{pH}}/[\text{K}_a]} \quad (1.25)$$

根据式 1-25 计算 $\text{pH}=7.0$ 、 8.0 和 9.0 时 NH_3 的分配比 (25°C 时, 氨的电离常数 $\text{K}_a=5.6 \times 10^{-10}$), 结果分别为 0.56% 、 5.30% 和 35.9% 。结果表明, 在一般的水体中, 氨主要以离子态形式 (NH_4^+) 存在; 分子态形式的 NH_3 的分配比则会随着 pH 提高而提高。

(2) pH 对亚硝酸盐的电离平衡的影响

在水相中, HNO_2 与 NO_2^- 之的电离平衡式如下



该反应的平衡表达式为

$$\text{K}_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} \quad (1.27)$$

或

$$\frac{\text{K}_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (1.28)$$

式中, K_a 为电离常数; $[\text{NO}_2^-]$ 为 NO_2^- 浓度; $[\text{HNO}_2]$ 为 HNO_2 浓度; $[\text{H}^+]$ 为 H^+ 浓度。

对于总亚硝氮, 存在如下物质平衡

$$\text{总亚硝氮浓度} = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] \quad (1.29)$$

该物质平衡式意味着, HNO_2 的分配百分比可由式 (1.30) 给出

$$\text{HNO}_2/\% = \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]} \times 100\% \quad (1.30)$$

或

$$\text{HNO}_2/\% = \frac{100}{1 + [\text{NO}_2^-]/[\text{HNO}_2]} \quad (1.31)$$

用 (1.28) 代换式 (1.31) 中的 $[\text{NO}_2^-]/[\text{HNO}_2]$, 得

$$\text{HNO}_2 / \% = \frac{100}{1 + K_a / 10^{-\text{pH}}} \quad (1.32)$$

根据式 1.32 计算 $\text{pH}=6.0$ 、 7.0 和 8.0 时 HNO_2 的分配比 (12.5°C 时, 亚硝酸的电离常数 $K_a=4.6\times 10^{-4}$), 结果分别为 0.217% 、 0.022% 和 0.002% 。结果表明, 在一般的水体中, 亚硝态氮主要以离子形式 NO_2^- 存在, 但是 HNO_2 的分配比随着 pH 的降低而增加。

(3) pH 对硝化细菌生长速率的影响

在氨浓度和亚酸盐浓度分别为 130mg/L 和 300mg/L 的条件下, pH 对硝化细菌生长速率的影响如图 1.7 所示^[84,85]。当 pH 大于 7.0 时, 亚硝酸菌的生长速率显著高于硝酸菌。两者的最小固体停留时间 (solid retention time, SRT; 在全混合反应器中, $\text{SRT}=\text{HRT}$) 相差较悬殊, 因此易于通过控制 HRT 淘汰硝酸菌。但当 pH 小于 6.3 时, 亚硝酸菌的生长速率低于硝酸菌, 难于通过控制 HRT 淘汰硝酸菌。在要求基质去除率较高 (装置内的基质浓度较低) 的情况下, 提高 pH 可 NH_3 分配百分比, 同时减少 HNO_2 分配百分比, 有利于富集亚硝酸菌, 淘汰硝酸菌, 从而保证 Sharon 工艺的正常运作。但提高 pH 需要消耗化学试剂 (甲醇或 NaOH)。

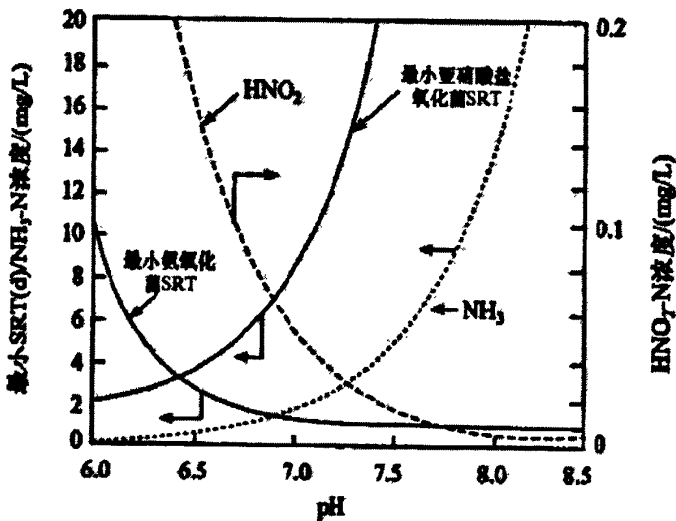


图 1.7 35°C 时 pH 对硝化细菌生长速率的影响

Fig 1.7 Effect of pH on growth rate of nitrifying bacteria on 35°C

1.3.1.3 溶解氧

亚硝酸菌和硝酸菌都是好氧细菌, 氨氧化和亚硝酸盐氧化都需要适宜的氧气浓度。Laanbroek 等利用恒化器进行混合培养时发现, DO 浓度对 *N. europaea* (亚硝酸菌的一种) 和 *N. Winogradskyi* (硝酸菌的一种) 的生长速率影响具有很大的差异性^[86]。在温度、 pH 、细胞浓度相同的前提下, 较高 DO 浓度 (80% 空气饱和

度) 时, *N. europaea* 与 *N. Winogradskyi* 细胞数量之比仅为 0.37, 而当 DO 浓度降低到 0% 空气饱和度 *N. europaea* 与 *N. Winogradskyi* 细胞数量之比高达 170。也就是说, 低 DO 浓度有利于 *N. europaea* 等亚硝酸菌的生长, 而高浓度有利于 *N. Winogradskyi* 等硝酸菌的生长。

Hunik 等^[87]和 Laanbroek 等^[88]都通过检测亚硝酸菌和硝酸菌的氧消耗速率来比较两种细菌对氧的亲合力, 并有由此得出利用溶解氧调控亚硝化工艺的最优参数。Hunik 等测得亚硝酸菌和硝酸菌的氧消耗速率分别是 $10.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 相应的氧饱和参数分别为 0.13mg/L 和 0.54mg/L。Laanbroek 等测得; 两者的氧饱和参数都较高, 分别是 0.2~0.4mg/L 之间和 1.2~1.5mg/L 之间。但是相同的是亚硝酸菌的氧饱和参数都低于硝酸菌, 即亚硝酸菌较硝酸菌具有更好的氧亲合力。

Garrido 等^[89]在研究 DO 浓度对气提式生物膜反应器硝化性能的影响时发现, 当 $\text{DO} > 2.5 \text{ mg/L}$ 时, 反应产物中几乎没有亚硝酸盐; 当 $1.0 \text{ mg/L} < \text{DO} < 2.0 \text{ mg/L}$ 时, 随着 DO 浓度从高至低, 反应产物中逐渐出现亚硝酸盐, 并且在 $\text{DO} = 1.5 \text{ mg/L}$ 时亚硝酸盐的积累量积累率都达到最大, 反应产物中几乎不再积累硝酸盐; 当 $\text{DO} < 1.0 \text{ mg/L}$ 时, 亚硝酸盐积累速度和积累量大幅降低。

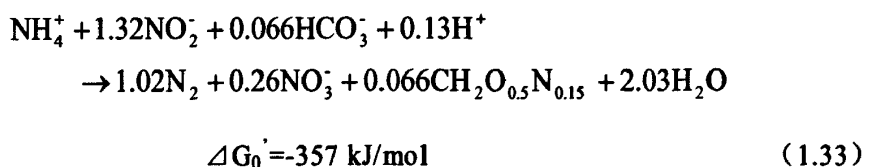
Pollice 等^[90]的研究则发现, 序批式反应系统的硝化性能受到充氧方式的影响, 在采用连续曝气使得反应器中的 $\text{DO} > 2.0 \text{ mg/L}$ 时, 反应产物中亚硝酸盐和硝酸盐均有积累, 而采用间歇曝气方式(曝气 10min 然后停止曝气 10min, 曝气时使反应器中的 $\text{DO} > 2.0 \text{ mg/L}$) 时, 反应产物中几乎不再积累硝酸盐。

综合考虑亚硝化速率对氧气的需求以及对硝酸菌的抑制, 宜采用间歇曝气方式将亚硝化工艺曝气阶段的 DO 控制在 1.0~1.5mg/L。

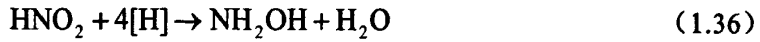
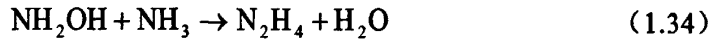
1.3.2 厌氧氨氧化

1.3.2.1 厌氧氨氧化反应原理

厌氧氨氧化 (Anaerobic ammonium oxidation) 是指厌氧条件下由厌氧氨氧化菌利用亚硝酸盐为电子受体, 将氨氮氧化为氮气的生物反应过程。由荷兰 Delft 工业大学 20 世纪 80 年代末在研究三级生物处理系统过程中发现。van de Graaf 等根据氮平衡的原则, 计算得到厌氧氨氧化过程中氨氮转化量、亚硝酸盐氮转化量与硝酸盐氮的产生量之间的比例关系分别为 $1: 1.31 \pm 0.06: 0.22 \pm 0.02$ ^[91]。而后 Strous 等人^[15,92]由在此基础上得到了厌氧氨氧化的反应式:



一般认为，厌氧氨氧化全过程所涉及的化学反应主要有：



而 van de Graaf 等^[93]在研究过程中同时还发现，在反应过程中出现了中间产物羟胺（ NH_2OH ）和联氨（ N_2H_4 ），由此，假定了一条如图 1.8 所示的厌氧氨氧化的反应途径：首先，羟胺（ NH_2OH ）向氨（ NH_4^+ ）提供电子产生联氨（ N_2H_4 ），然后被联氨（ N_2H_4 ）被氧化为肼（ N_2H_2 ），最后转化为氮气（ N_2 ）。

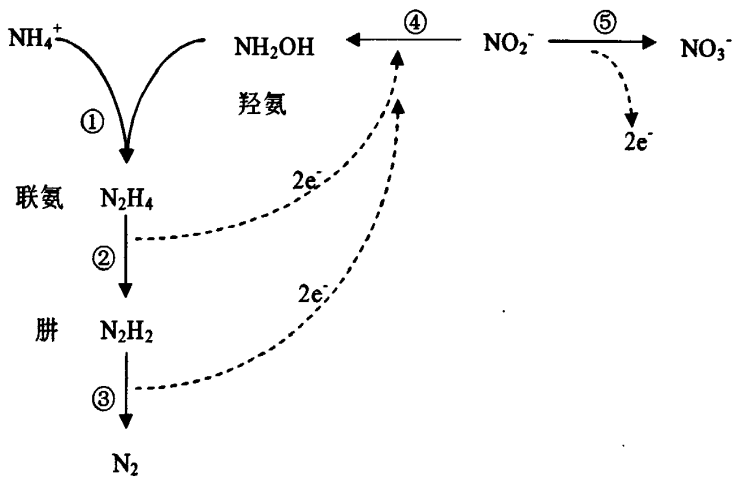


图 1.8 厌氧氨氧化途径^[93]

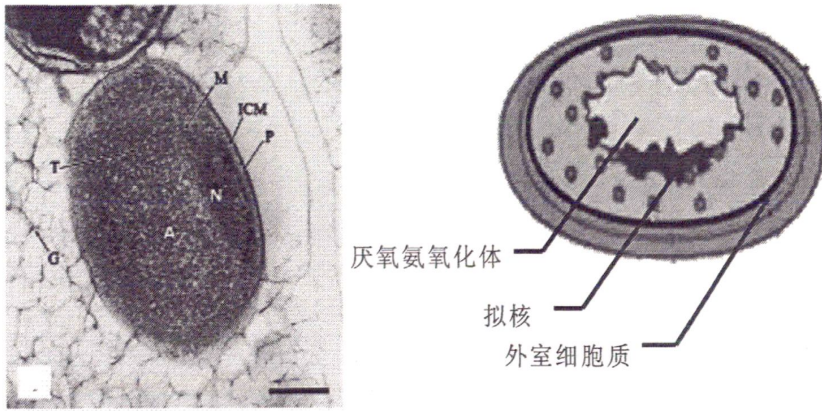
Fig 1.8 The way of Anaerobic ammonium oxidation

①氨被羟胺氧化形成联氨；②③④联氨产生 N_2 和还原能量，后者被用于还原亚硝酸盐产生更多的羟胺；②⑤亚硝酸盐被氧化成硝酸盐，产生还原当量用于细胞生长

1.3.2.2 厌氧氨氧化生理学原理

1. 细胞反应模型

Brocadia anammoxidans 是目前发现最典型的厌氧氨氧化菌之一，Lindsay 等人利用透射电镜观察的细胞结构如图 1.9 所示。细胞明显的分成内外两室，内室被认为是厌氧氨氧化发生的场所，被称之为厌氧氨氧化体，它由双层膜包围，主要含有羟胺氧还原酶、少量 DNA、拟核、核糖体以及具有未知功能的管状结构。Jetten 等人认为厌氧氨氧化体具有多种功能，其中如细胞分裂、DNA 复制等重要的生理活动都与其相关^[94]。内室双层膜与细胞壁之间的空间为外室，内部充满被称为“paryphoplasm”的细胞质。



a) 和超薄切片模型

b) [94]

A (anammoxosome, 厌氧氨氧化体); T (tubules, 管状结构); N (nucleoid, 拟核); M (anammoxosome membrane, 厌氧氨氧化体隔膜); P (paryphoplasm, 外室细胞质); ICM (intracytoplasmic membrane, 内室细胞质膜); G (glycocalyx, 多糖-蛋白质复合体)

图 1.9 *Brocadia anammoxidans* 的透射电镜照片

Fig 1.9 Transmission electron microscope photographs(a) and Ultra-thin slices model of *Brocadia anammoxidans*

Jetten 等人在图 1.8 所示的化学反应模型和图 1.9 所示的细胞结构模型的基础上提出了厌氧氨氧化的细胞反应模型 (图 1.10) [95], 认为厌氧氨氧化菌首先在外室中利用细胞质亚硝酸 (NO_2^-) 还原成羟胺 (NH_2OH) 并且与氨 (NH_4^+) 反应生成联氨 (N_2H_4), 最后在厌氧氨氧化体中又将联氨 (N_2H_4) 氧化成为氮气 (N_2)。

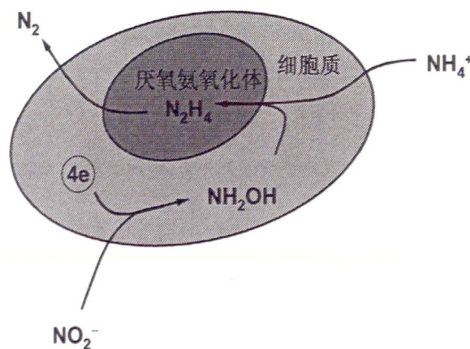


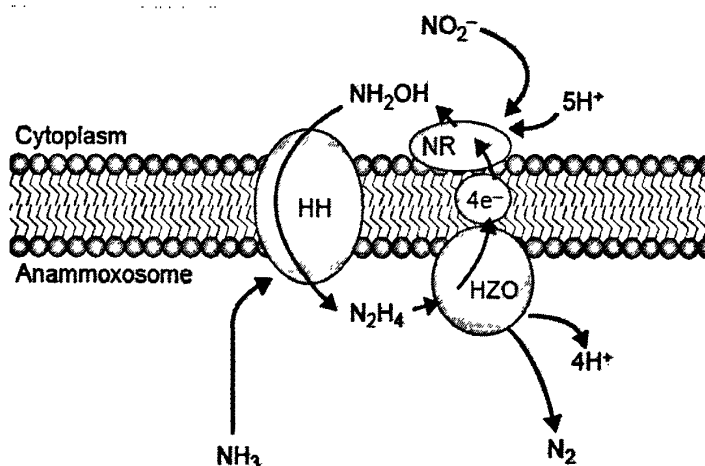
图 1.10 *Brocadia anammoxidans* 细胞反应模型

Fig 1.10 Cells reaction model of *Brocadia anammoxidans*

2. 生化反应模型

生化反应离不开各种酶的参与, 因此 Jetten 等人由在化学反应模型 (图 1.10) 以及羟胺氧化还原酶 (HAO) 的催化特性的基础上提出了如图 1.11 所示的厌氧氨氧化的生化反应模型 [94,95]。

在这个模型中, NO_2^- -还原成 NH_2OH 的过程由定位于外室细胞质中(双层膜外侧)的 NR 完成催化;而 NH_2OH 与 NH_4^+ 缩合成 N_2H_4 的过程则是由存在于跨膜的 HH 催化完成;在双层膜内侧厌氧氨氧化体中的 HZO(或 HAO)则最后催化 N_2H_4 氧化成为 N_2 并释放 4 个电子,这些电子又被 NR 利用催化 NO_2^- -还原为 NH_2OH , 从而形成链式反应。



NR-亚硝酸盐还原酶(假设产物为羟胺); HH-联氨水解酶(缩合羟胺和氨); HZO-联氨化酶(可能是 HAO)

图 1.11 *Brocadia anammoxidans* 生化反应模型

Fig1.11 Biochemical reaction model of *Brocadia anammoxidans*

1.3.2.3 厌氧氨氧化调控

厌氧氨氧化菌对环境因素的要求苛刻,在不同的生态环境中,厌氧氨氧化菌的倍增时间(生长速率)差异很大。Strous 等人^[96](1998)首次报道 SBR (sequencing batch reactor)中厌氧氨氧化菌的倍增时间为 11d。Fux 等人^[97](2004)报道固定床反应器中厌氧氨氧化菌的倍增时间为 28d。Isaka 等人^[98](2006)采用 FISH(fluorescence in situ hybridization)法对厌氧生物滤器中的厌氧氨氧化菌进行了检测,推算厌氧氨氧化菌的倍增时间为 1.8d。Tsushima 等人^[99](2007)采用实时 PCR(polymerase chain reaction)技术对生物转盘中的厌氧氨氧化菌进行了检测,推算厌氧氨氧化菌的倍增时间为 3.6-5.4d。Van der Star 等人^[100](2007)采用定量 PCR 技术对生产性 Anammox 反应器中的厌氧氨氧化菌进行了检测,推算厌氧氨氧化菌的倍增时间为 9.5-11.1d;根据反应器的最大转化能力,推算厌氧氨氧化菌的倍增时间为 2.1-18.5d(表 1.6)。Van der Star 等人^[101](2008)根据膜生物反应器的最大转化能力,推算厌氧氨氧化菌的倍增时间为 5.5-7.5d;根据对反应器中厌氧氨氧化菌的显微镜观察,推算 *Kuenenia* 种群的最短倍增时间为 0.23d。

表 1.6 生产性 Anammox 反应器中的菌体倍增时间^[100]

Table 1.6 Doubling time of Bacteria in productibility Anammox reactor

运行时间(d)	持续时间(d)	$\mu(d^{-1})$	倍增时间(d)	测定方法
67	63	0.063	11.1	定量 PCR
432	105	0.065	10.6	
680	38	0.073	9.5	
778	54	0.04	17.3	
887	13	0.28	2.8	
912	9	0.21	3.3	反应器转化能力
967	9	0.34	2.1	
1284	44	0.037	18.5	

并且，在不同的生态环境中厌氧氨氧化菌的代谢性能（反应速率）也显著有别。据 Isaka 等人^[98]报道，32℃下 Anammox 反应器的 NRR 为 6.2 kg/m³.d，22℃下的 NRR 为 2.8kg/m³.d，6.3℃下的 NRR 为 0.36 kg/m³.d；28-37℃下的反应活化能为 33 kJ/mol，22-28℃下的活化能为 93 kJ/mol，6-22℃下的活化能为 94 kJ/mol。存在氧时，氧可促进亚硝酸菌的氨氧化反应（表 1.7 反应 2）和硝酸菌的亚硝酸盐氧化反应（表 1.7 反应 3），与厌氧氨氧化菌竞争氨和亚硝酸盐（表 1.7 反应 1）^[100]。存在有机质时，有机质可促进反硝化菌的亚硝酸盐还原反应（表 1.7 反应 4），也与厌氧氨氧化菌竞争亚硝酸盐^[102]。厌氧氨氧化菌因富含血红素而呈鲜红色，对铁和其他生长因子有特殊需要^[103]。张蕾等人发现，添加铁离子，可显著提高 Anammox 反应器的基质（氨和亚硝酸盐）转化能力^[104]；添加复合营养液（由多种成分不明的天然物质复配而成），则可使 Anammox 反应器的 NRR 超过 40.0 kg N/(m³.d)。

表 1.7 几个含氮化合物的转化反应

Table1.7 Several conversion reaction of nitrogen compounds

序号	电子供体	电子受体	化学反应
1	氨	亚硝酸盐	$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$
2	氨	氧	$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 4H^+$
3	亚硝酸盐	氧	$NO_2^- + 0.5O_2 \rightarrow NO_3^-$
4	甲醇	亚硝酸盐	$2NO_2^- + CH_2OH \rightarrow N_2 + CO_2 + H_2O + 2OH^-$

因此，对厌氧氨氧化反应的调控主要通过控制 DO、温度、pH 值、基质浓度、有机物浓度等。

1. DO

厌氧氨氧化菌被证明是严格厌氧菌,厌氧氨氧化需要在厌氧条件下才能运行。DO 过高,厌氧氨氧化细菌的活性将大幅度降低,细菌总量也将大量减少。Strous 等人的研究表明当水体中氧气浓度高于空气饱和度 0.5%就会抑制厌氧氨氧化反应^[96]。但是氧气对厌氧氨氧化菌的抑制时可逆的,Strous 等还发现采用间歇式曝气的活性污泥系统中,在好氧阶段被抑制活性的厌氧氨氧化污泥能在厌氧阶段恢复其活性。厌氧氨氧化菌的这种特性为本研究奠定了理论基础,即与亚硝化等好氧污泥协同共生成为可能。

2. 温度

温度对厌氧氨氧化反应的影响主要有两个部分,一是影响厌氧氨氧化细菌的生长繁殖,二是影响生化反应的所需的酶的活性。在污水处理过程中则要寻求最大的反应速率,也就一般研究所说的反应活性。研究证明厌氧氨氧化细菌对温度的适应性较强,活性活跃的温度范围较宽。

Strous 等在采用 Arrhenius 方程式研究温度对厌氧氨氧化活性的影响时发现,当温度在 20℃~37℃之间时,活性曲线符合 Arrhenius 方程式,而温度在 10℃左右时,活性值明显降低^[105]。Jetten 等发现在 20℃~43℃的温度范围内厌氧氨氧化的活性程度较高,并且在 40℃达到最大值^[95]。杨洋等则在研究温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响时发现 30℃~35℃最利于厌氧氨氧化反应的进行^[67]。陈曦等的研究则认为厌氧氨氧化反应的最佳温度为 30℃^[106]。

但是由于厌氧氨氧化细菌世代周期长,细菌浓度测定非常困难,所以也难以得到温度和细菌生长量之间的定量关系。因此,在利用厌氧氨氧化工艺进行污水处理时,需要适时观测氮素的变化情况特别是氨氮的转化情况来选择合适的温度,以保证厌氧氨氧化细菌维持较高的生长速度和酶活,利于反应的进行。

3. pH 值

在厌氧氨氧化过程中,pH 是一个非常重要的环境条件。pH 对厌氧氨氧化过程的影响主要来自它对细菌和基质的影响。

氨氮和亚硝酸盐氮是厌氧氨氧化反应中两种主要的反应基质,Schalk 等提出的厌氧氨氧化反应机理认为羟胺是厌氧氨氧化关键步骤,pH 过低时,亚硝酸盐转化为羟胺的速率明显变慢,pH 过高时,氨氮过度的转化为亚硝酸盐氮,也就是说过高或过低的 pH 值都可能使厌氧氨氧化反应的速率下降^[107]。

据 Jetten 等的报道,厌氧氨氧化的适宜 pH 范围在 6.7~8.3 之间,最大反应速率出现在 pH 为 8.0^[95];杨洋等着重考虑 pH 值对氨氮和亚硝酸盐氮两种底物浓度的影响,将 pH 对厌氧氨氧化的影响用双底物双抑制剂模型进行描述,认为在 pH 范围为 7.5~8.3 时厌氧氨氧化活性较高^[67];郑平的试验发现(图 1.12),当 pH 从 6.0 升至 8.5 时,厌氧氨氧化速率提高;但当 pH 继续由 8.0 升至 9.5 时,厌氧

氮氧化速率下降；并由此判定，最适 pH 值在 7.5~8.0 附近^[108]。

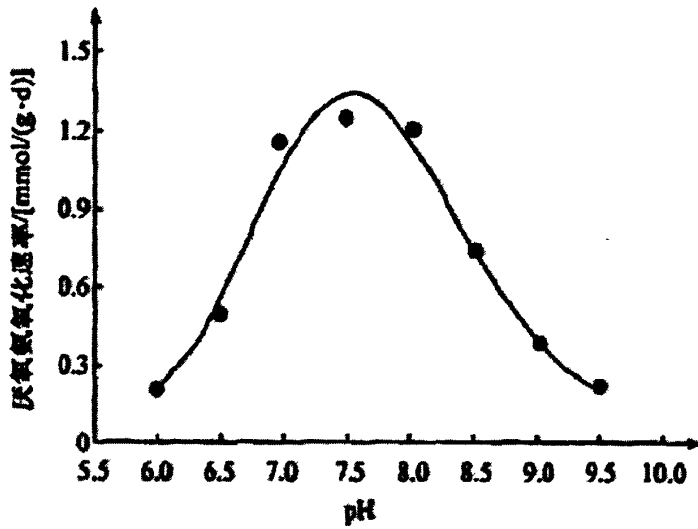


图 1.12 pH 对厌氧氮氧化速率的影响

Fig 1.12 Effect of pH on anaerobic nitrogen oxidation rate

4. 基质浓度

任何细菌对基质浓度都有一定的适应范围，浓度过低细菌生长速度难以保障，浓度过高则会对细菌产生抑制并干扰细菌的代谢^[109]。厌氧氨氧化的主要基质是氨氮和亚硝酸盐氮，一般要保证反应活性，就要同时考虑基质浓度和两种基质之间的比例。郑平等发现在通过改变瞬间进水为均匀流且将适时回流部分出水以使反应器中的 FA 浓度低于理论的抑制值时， NO_2^- -N 却成为抑制 ANAMMOX 反应的主要基质^[108]。胡宝兰也认为在 ANAMMOX 反应中，其速率与 NO_2^- -N 呈现反比例关系，而想获得较高的 ANAMMOX 活性就必须将 NO_2^- -N 浓度严格控制在 5mmol/L 以下^[43]。Strous 等认为 NH_4^+ -N 对厌氧氨氧化菌的抑制上限为 1000mg/L，而 NO_2^- -N 对厌氧氨氧化菌的抑制作用要强的多，其抑制上限仅为 100mg/L^[15]。刘寅等在研究推流式 ANAMMOX 反应器时发现，推流式反应器对 NO_2^- -N 的耐受性较强，只要其浓度低于 300mg/L 都不会产生明显抑制^[110]。

5. 有机物

厌氧氨氧化为典型的自养反应过程，厌氧氨氧化细菌的生长不需要有机质供给碳源。但是纯粹的无机废水几乎是不存在的，在废水处理过程中，有机质的影响不可避免，在有机物的参与下，反硝化等多种异养反应往往同时进行，并形成对氨氮或亚硝酸盐氮的基质竞争，可能影响厌氧氨氧化细菌的生长速率及其活性，最终影响脱氮效果。但是事实上，在氨氮和亚硝酸盐氮充足的条件下，有机质的加入对厌氧氨氧化的活性影响并不大，Chen 等人研究亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化协同工艺 (SNAD) 时加入的 COD 浓度为 150mg/L 和 100mg/L，反应器的厌氧

氨氧化性能都为受到明显影响^[111]。

1.4 亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化协同工艺

亚硝化与厌氧氨氧化的组合工艺对于高氨氮浓度废水具有良好的适应性和处理效果,因此随着 2002 年全世界第一座采用亚硝化与厌氧氨氧化的组合工艺的污水处理设施在荷兰鹿特丹 Dokhaven 市政污水处理厂区外的污泥处理区开始运行,越来越多的越来越多基于亚硝化与厌氧氨氧化组合工艺的中试乃至生产性处理设施相继在世界范围内建成,目前已有文献报道的中试(处理规模 $>1\text{ m}^3$)或生产性设施如表 1.8 所示。

表 1.8 基于亚硝化与厌氧氨氧化组合工艺的中试及生产性试验

Tab. 1.8 Pilot and productive experiment based on coupling process of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation

工艺形式	试验/工程地点	反应器形式	体积/ m^3	N 最大去除率/ $(\text{kgN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1})$	参考文献
两级	荷兰鹿特丹	颗粒污泥	70	10	[100]
	荷兰 Lichtenvoorde	颗粒污泥	70	1	[112]
	德国 Hattingen	移动床	67	1	[113]
	日本三重县	颗粒污泥	58	3	[112]
	荷兰 Balk	颗粒污泥	5	4	[100]
	瑞典斯德哥尔摩	移动床	2	0.1	[114]
	瑞士苏黎世	SBR	25	2	[115]
	荷兰 Olburgen	气提	600	1.2	[100]
	奥地利 Strass	SBR	500	0.6	[116]
	瑞士 Glarnerland	SBR	400	0.4	[117]
一级	英国 Pitsea	生物转盘	240	1.7	[118]
	德国 Hattingen	移动床	102	1	[113]
	德国 Mechernich	生物转盘	80	0.6	[119]
	瑞士 Kllikon	生物转盘	33	0.4	[120]
	瑞典斯德哥尔摩	移动床	4	0.5	[21]

在以上中试及生产性试验中都不可避免的存在一个问题,就是实际污水处理时不但要求反应系统拥有高效的脱氮性能,并且必须适应有机环境及有机环境所带来的大量异养菌。无论在两级工艺还是一级工艺中,异养菌的大量生长繁殖都会挤占亚硝酸菌或厌氧氨氧化菌的生存空间,并且可能发生基质竞争。那么,亚硝酸菌、厌氧氨氧化菌与异养菌的共存亚硝化与厌氧氨氧化组合工艺工程应用的

问题之一。Bipin K. Pathak 等在 C/N 为 0.6~4.0 时,发现了厌氧氨氧化菌能够在低氨氮 ($\text{NH}_4^+-\text{N}=2.3\pm0.38\text{mg/L}$) 环境中与反硝化菌共存,并就反硝化菌和厌氧氨氧化菌竞争、平衡问题进行了初步讨论^[122]。Chamchoi N. 等在以厌氧氨氧化菌群和厌氧颗粒污泥共同接种的 UASB 中,证实 COD 是平衡厌氧氨氧化和反硝化的关键,并讨论了 C/N 比对厌氧氨氧化和反硝化平衡的影响^[123]。Chen 等人在限制 DO 的无泡曝气膜反应器中,证实部分硝化、厌氧氨氧化和反硝化过程可稳定、有效地处理低 COD、高氮污水^[111]。Wanga 等人则将亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化的耦合工艺成功的用于处理垃圾渗滤液。

1.5 主要研究目的与主要内容

1.5.1 研究目的

一方面,亚硝酸菌与厌氧氨氧化菌是多种新型生物脱氮工艺的基础,无论是采取两个反应器的组合工艺还是采用单一反应器工艺,两者都起着制约性的作用。亚硝酸菌负责将氨氮转化为亚硝酸盐,是大部分生物脱氮工艺的基础环节,也是整个工艺的决定环节,亚硝化反应的效果直接决定了后续反应能否顺利进行。厌氧氨氧化反应则是在亚硝化反应基础上实现全程自养脱氮的最佳工艺。因此,实现对亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的高效富集并不断提高其适应性尤显重要。在菌种富集的基础上对两种反应进行耦合,并通过中间产物、 NO_x 、微量有机物等非内源性因素对反应进行强化。

另一方面,由于实际废水中往往含有有机物等大量其它污染物质,对于世代周期长的厌氧氨氧化菌来说,与反硝化等异养菌共存将是其工程应用的技术关键。因此探讨亚硝化、厌氧氨氧化及反硝化作用的耦合能够为亚硝化、厌氧氨氧化及其组合工艺的工程应用提供思路。

1.5.2 主要内容

本研究从亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的高效富集开始着手,首先摸清亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的富集特征和调控策略,然后对亚硝化和厌氧氨氧化进行耦合,耦合分别采取两级工艺(SBR-ASBR)和一级工艺(CANON)进行尝试,并在此基础上研发出新型的序批式内循环反应器;最后分别在 SBR 和 SBBR 反应器中分别启动亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化耦合反应器,并对两者进行对比。研究的具体内容如下:

(1) 亚硝酸菌的高效富集与适应性调控。在快速富集亚硝酸菌的基础上,主要通过进水模式调节、碱度调节和 DO 调节三种方式提高其对垃圾渗滤液的适应性,为提高基于亚硝酸菌的短程硝化反应器的环境适应性提出合适的调控策略。

(2) 厌氧氨氧化菌的高效富集与适应性调控。主要是在 SBR 反应器中接种

反硝化污泥，通过污泥适应阶段、活性提高阶段和稳定运行阶段三个阶段使得厌氧氨氧化细菌在反应器中富集，其中活性提高阶段是实现厌氧氨氧化细菌富集的关键阶段，在该阶段，重点采用了基质浓度调控、中间产物（联氨、羟胺等）调控、 NO_x 气相调控、 Ca^{2+} 调控及微量有机物调控三种方式对厌氧氨氧化细菌的活性进行刺激，以期加速富集速度和效果。

（3）亚硝化与厌氧氨氧化的耦合工艺研究。通过接种已经成功驯化完成的短程硝化和厌氧氨氧化污泥，分别采取两级和一级工艺对两者进行耦合，前者是在两个 SBR 反应器中串联实现 SBR-ASBR 两级工艺，后者是在一个 SBR 反应器中实现单级 SBR 工艺和序批式内循环反应工艺，并在总结两级和一级工艺优缺点的基础上开发序批式内循环反应器，进一步提高亚硝化/厌氧氨氧化耦合反应的效率，以期为处理实际废水提供参考。

（4）在成功实现亚硝化与厌氧氨氧化耦合的基础上，采用相对成熟的 SBR 和 SBBR 工艺进行亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化三者的耦合启动并分别研究其调控方式，并对两者的在启动和调控过程中的性能、氮素变化特征等进行比较，并且同时对两者的细菌群落的变化特征、脱氮机理的共性进行分析。

第 2 章 亚硝酸菌的富集及适应性调控

亚硝酸盐是 Sharon、Sharon-Anammox、Canon、Oland 等新型生物脱氮工艺必需的基质之一，在氨氧化阶段能否实现亚硝酸盐的高效积累是决定整个工艺成败的先决条件，而反应器中的亚硝酸菌的浓度和活度是实现亚硝酸盐的积累的关键条件^[69-74]。因此，如何实现亚硝酸菌的高效富集成为实现各类新型生物脱氮工艺的基础条件。亚硝酸菌富集实际上是将硝酸菌从反应器中洗脱的过程，通过亚硝酸菌和硝酸菌在生理机制和动力学特性上存在特有的差异，采取特定的控制手段，对两类细菌的生长繁殖产生不同程度的抑制或刺激作用，使硝酸菌的生长繁殖受到抑制，亚硝酸菌则逐渐成为优势菌种。亚硝酸菌富集的成功的重要标志是稳定高效的亚硝酸盐的积累且亚硝化率较高。影响亚硝酸菌富集的主要因素有：游离氨（FA）浓度，溶解氧（DO），温度，pH 值，污泥龄（SRT）及重金属离子等微量物质等。

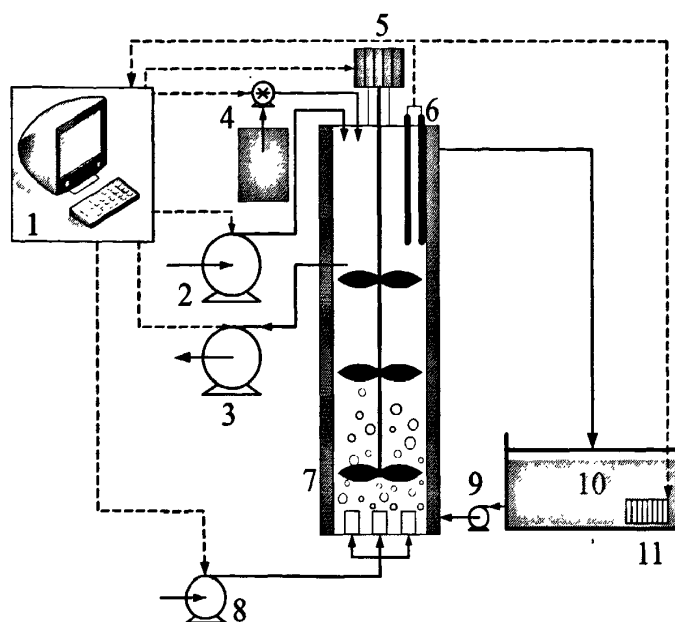
目前，国内外对亚硝酸菌对亚硝酸菌的生长条件和影响因素都有了深入的研究，也形成了较成熟的富集策略。但以往的研究大部分采用模拟废水进行实验，富集后的亚硝酸菌缺乏对实际废水的适应性考验。而要推广和应用这些新型生物脱氮技术，就必须让富集的亚硝酸菌适应各种水质环境。垃圾渗滤液是典型的高氨氮废水，成分复杂，难以处理，特别是是老龄垃圾渗滤液，碳氮比严重失衡，传统的生化处理方法更难以对其进行处理。

本章在快速富集亚硝酸菌的基础上，主要通过进水模式调节、碱度调节和 DO 调节三种方式提高其对垃圾渗滤液的适应性，为提高基于亚硝酸菌的短程硝化反应器的环境适应性提出合适的调控策略。

2.1 材料与方法

2.1.1 实验装置

实验中所采用的 SBR 反应器如图 2.1 所示，主体部分为有效容积 3L 的圆柱形有机玻璃容器（其中内径为 10cm，高为 40cm），外层设恒温水浴夹套，通过温控仪和加热水箱对反应器中的废水水温进行控制。在反应阶段，通过搅拌器的剪切作用使得反应器中的废水保持良好的混合状态（因反应阶段的最后一个厌氧段也是整个 SBR 反应周期的沉淀期，所以最后反应阶段的最后一个厌氧段停止搅拌）。进水、出水及曝气时间由 PLC 控制系统控制。pH 调节采用 0.5 M Na_2CO_3 或者 1M HCl 。



1.自动控制系统 2.进水泵 3.出水泵 4. pH 控制器 5.搅拌器 6.传感器 (pH, DO, T)
7.配有水浴夹层的 SBR 反应器 8.空气压缩机 9.水浴泵 10.水浴储水槽 11.加热器

图 2.1 实验装置

Fig. 2.1 Schematic representation of the reactor

溶解氧的浓度控制通过一个转子流量计控制曝气量进行控制，曝气量的确定如下。反应器内溶解氧（DO）的变化取决于进水氨氮的浓度、曝气量、污泥浓等因素。为了优化反应条件，更加准确的调节反应器内 DO 的浓度，本实验在反应器稳定运行的条件下，研究了曝气量变化对 DO 浓度的影响，实验结果如下：

表 2.1 曝气量与 DO 的关系

Table 2.1 Relationship between aeration rate and DO

DO(mg/L)							
	1	2	3	4	5	均值	标准差
曝气量(m ³ /L)							
12	0.25	0.21	0.16	0.28	0.15	0.21	0.0502
34	0.53	0.63	0.42	0.46	0.65	0.538	0.090642
60	0.97	1.01	1.13	1.21	0.93	1.05	0.104307
120	2.21	2.32	2.04	1.89	2.15	2.122	0.14716
165	3.13	3.09	3.05	3.27	2.89	3.086	0.122898
250	5.14	5.22	4.88	5.15	5.09	5.096	0.115689

实验结果表明，通过合理控制反应器的曝气量，可以将反应器的 DO 控制在

一定的范围内, 标准差均 <0.15 , 具有较好的相关性。这也为后期研究 DO 对亚硝化/厌氧氨氧化耦合工艺、亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化工艺的调控提供了较好的理论依据。

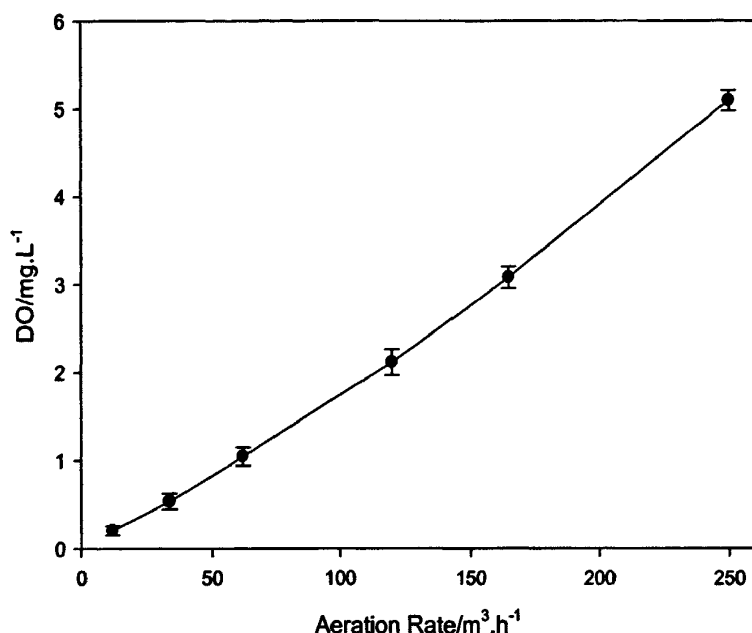


图 1.1 曝气量与 DO 的关系

Fig. 1.1 The relationship between aeration rate and DO

2.1.2 接种污泥

实验中所采用的接种污泥有两种, 一是取自长沙市第一污水处理厂二沉池的普通活性污泥, 污泥呈黑褐色, 絮体结构明显, 沉降性能较好, 其 pH 为 7.03, MLSS 为 3.61g/L, SVI 值为 91mL/g, 比重为 1.019g/cm³。二是取自长沙市黑麋峰垃圾填埋场渗滤液处理厂的硝化池的硝化污泥, 污泥呈黄褐色, 絮体结构明显, 沉降性能好, 其 pH 为 7.42, MLSS 为 2.13 g/L, SVI 值为 87mL/g, 比重为 0.924g/cm³。接种前, 将两种污泥按照 1:1 的比例混合, 在 pH 7.1 和 DO 浓度 2.0mg/L 的条件下进行为期一周的预培养。一周后, 混合液污泥为 2.73 g/L, SVI 值为 102 mL/g, 比重为 0.972g/cm³。

2.1.3 实验用水

实验第一阶段的主要目的是快速富集亚硝酸菌 (以下称富集阶段), 采用人工模拟废水, 配水方案以及主要控制参数均参考 Slikers 等人^[88,124]的研究成果, 模拟废水配方和微量元素配方分别如表 2.1 和 2.2 所示。

实验第二阶段的主要目的是提高亚硝酸菌对复杂环境的适应性 (以下称适应阶段), 采用人工模拟废水和原生渗滤液 (该渗滤液取自长沙市某卫生填埋场场

调节池，水质如表 2.3 所示）混合液为进水，并且逐渐提高进水中原生垃圾渗滤液的比例。

表 2.1 人工模拟废水配方（mg/L）

Table 2.1 Composition of the synthetic wastewater（mg/L）			
成份	含量	成份	含量
(NH ₄) ₂ SO ₄	按需添加	NaHCO ₃	500
NaCl	585	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	4.4
KH ₂ PO ₄	25	MgSO ₄ ·7H ₂ O	200
CaCl ₂ ·2H ₂ O	180	微量元素	1mL/L

表 2.2 微量元素溶液配方（mg/L）

Table 2.1 Composition of the trace element solution（mg/L）			
成份	含量	成份	含量
EDTA	15	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.43
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.24	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.99
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.25,	NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.22
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.19	NaSeO ₄ ·10H ₂ O	0.21
H ₃ BO ₄	0.014	NaWO ₄ ·2H ₂ O	0.05.

表 2.3 长沙市某生活垃圾填埋场渗滤液水质（mg/L）

Table 2.3 Characteristics of the raw leachate（mg/L）			
水质指标	均质±标准差	水质指标	均质±标准差
COD	3876±661	NO ₂ ⁻ -N	0
BOD ₅	548±236	TKN	2018±512.3
NH ₄ ⁺ -N	1451±417	碱度	9618±3502
NO ₃ ⁻ -N	0	pH	7.67±0.53

2.1.4 常规分析项目与方法

本实验常规的分析项目主要包括 MLSS、MLVSS、COD、BOD₅、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TN、DO、pH 和温度等。各项目的分析检测主要参照《水和废水监测分析方法》^[125]的方法进行。

表 2.4 分析项目与方法

Table 2.4 Analytical methods

项目	分析方法	备注
COD	重铬酸钾法	
BOD ₅	空气压差法	ET99730 分光光度计, Lovibond, 德国
NH ₄ ⁺ -N	纳试剂比色法	7230G 分光光度计, 上分, 中国
NO ₂ ⁻ -N	N-萘基-乙二胺比色法	7230G 分光光度计, 上分, 中国
NO ₃ ⁻ -N	酚二磺酸紫外分光光度法	7230G 分光光度计, 上分, 中国
TN	过硫酸钾紫外分光光度法	7230G 分光光度计, 上分, 中国
DO	膜电极法	HI 9143, Hanna, 意大利
pH	玻璃电极法	笔式 pH 计, Lida, 中国
温度	水温计实时监控法	
MLSS	重量法	
菌体形态检测	SEM	JSM-6700F, JEOL, 日本

另外, 由于重铬酸钾法、纳试剂比色法、N-萘基-乙二胺比色法等标准方法在测定 COD、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 浓度时采样量较大, 在连续检测等特殊情况下为减小因频繁取样而导致的水量波动, 改用德国 Lovibond 公司生产的 ET99730 分光光度计对这些项目进行分析。

2.1.5 污泥活性检测

本实验所指的污泥活性主要是指污泥的氨氧化活性、亚硝酸盐氧化活性等。污泥活性检测结合 Third 等^[126]和 Buys 等^[127]提供的方法进行适当调整。

污泥的最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性的检测方法如下: 从反应器中取 10mL 污泥接种至 250mL 的锥形瓶中, 补充 (NH₄)₂SO₄ 和 NaNO₂ 溶液将污泥稀释至 50mL (此时测定 VSS 浓度), 并使锥形瓶中的氨氮浓度和亚硝酸盐氮浓度分别达到 100 mg/L 左右。30℃、供养充足的条件下在恒温振荡培养箱中培养 2h, 每隔半小时测量一次锥形瓶中的氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮浓度, 通过 3 种氮素浓度的变化计算最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性。

2.1.6 样品电镜观察

利用扫描电镜 (SEM, Quanta 200 FEG, FEI, US) 观察生物膜表面结构。样品处理流程如下:

- (1) 取样, 从反应器中取活性污泥样品 5g;
- (2) 固定: 2.5%戊二醛固定后用磷酸缓冲溶液清洗;
- (3) 脱水: 用浓度梯度为 50%、70%、80%、90%、95%和 100%的乙醇依次

进行脱水处理；

(4) 冲洗：叔丁醇冲洗三次，每次 10 min，冷却后抽真空使叔丁醇升华；

(5) 镀金：用离子溅射仪（ION SPUITER，JFC-1100）溅射以导电胶固定的样品；

(6) 电镜观察

2.1.7 细菌群落特征分析

细菌群落分析分成 DNA 提取、PCR 扩增和变性梯度凝胶电泳分析三个步骤，具体实验方法参照 Yang 等人^[128]和肖勇等人^[129]的研究成果。

2.2 亚硝酸菌的富集

2.2.1 启动方式

富集阶段，进水全部为模拟废水，其中的氨氮浓度和无机碳浓度根据反应器的实际情况不断提高；该阶段，SBR 运行周期为 12h，每个周期由 4 个阶段组成，包括：（1）进水阶段：采取瞬间进水方式；（2）反应阶段：同时开启搅拌器和曝气机，维持 690 分钟；（3）沉淀阶段：同时关闭搅拌器和曝气机，持续 30 分钟；（4）出水阶段：出水视为瞬间出水。

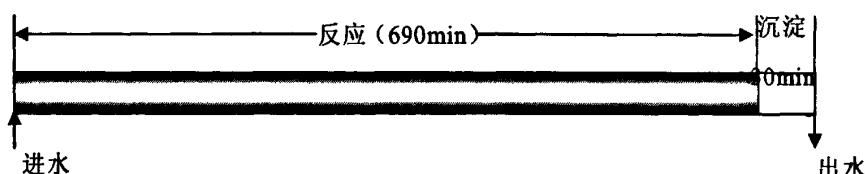


图 2.2 富集阶段 SBR 运行工序

Fig. 2.2 Operational procedure of the SBR during enrichment stage

反应器启动时，向反应器中投加经过预培养一周的混合污泥 600mL，并补满氨氮浓度为 56mg/L 的模拟废水。反应器中废水的温度维持在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ，在反应阶段采取限制性供氧，DO 浓度控制在 1.0~1.5mg/L 之间，进水 pH 浓度控制在 7.8，排水比为 0.333。富集开始后，模拟废水中的氨氮浓度按照 56mg/L 的梯度逐渐增加，氨氮浓度增加的时间根据反应器单周期氨氮转化率的变化情况确定。

2.2.2 富集阶段氮素浓度变化特征

亚硝酸菌是典型的专性异养菌，通过氧化氨盐而获得生长繁殖的能量。亚硝酸菌适合在微偏碱性的环境下生长，生长最适 pH 值为 7.0~8.5，生长最适温度为 $24 \sim 28^\circ\text{C}$ 。在特定的环境条件下，亚硝酸菌的数量、活性、占比决定了水质参数的变化特征，同样，水质变化特征也从一个侧面反映了亚硝酸菌富集的效果。氨

氮是亚硝酸菌生长的主要基质，亚硝酸盐氮则是其反应的主要产物，由于亚硝酸菌和硝酸菌往往都会同时出现，即使通过严格的驯化培养后，硝酸菌依然会有部分活性，所以亚硝化反应器出水依然会有少量硝酸盐氮。出水中硝酸盐氮与亚硝酸盐氮的比例以及氨氮的转化效率是综合反应亚硝酸菌富集效果的重要指示参数，因此在启动过程中，对出水氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮进行检测。

结果如图 2.3 所示，亚硝酸菌富集过程共持续了 53d，在 1~37d，进水氨氮浓度逐渐由 56mg/L 增加到 336mg/L 的过程中，出水氨氮浓度呈现整体小幅增长趋势，并且随着进水氨氮浓度的增加呈现明显的阶梯型波动，即每当进水氨氮浓度增加后，出水氨氮浓度会出现突然增高，而随着进水氨氮浓度的稳定，出水氨氮浓度将逐渐降低，该现象也直接表明了冲击负荷对活性污泥的抑制作用和活性污泥在承受一定范围的冲击负荷时具有较好的自我适应性；出水亚硝酸盐氮浓度则随进水氨氮浓度的增加而不断增加，由第 1d 的 1.1 mg/L 增加到了第 37d 的 178.3 mg/L，亚硝酸盐的不断积累说明特定的反应条件对硝酸菌产生了有效的抑制作用；出水硝酸盐氮呈现先增大后减小的趋势，在第 27d 达到最大值 39.7 mg/L。

在第 38~41d 时，出水氨氮浓度没有呈现上述的规律，而是在短时间内快速增加，到第 41d 时达到了 180.9 mg/L，出水亚硝酸盐氮浓度也没有继续增加，而是转入快速下降，到第 41d 时降到了 120.1 mg/L，但是出水硝酸盐氮继续维持下降的趋势。

为了防止活性污泥受损，立即在第 42d 将进水氨氮浓度降低到 56 mg/L，出水亚硝酸盐氮浓度很快就恢复了增加的趋势，出水氨氮浓度则再次呈现了阶梯式上升的趋势。

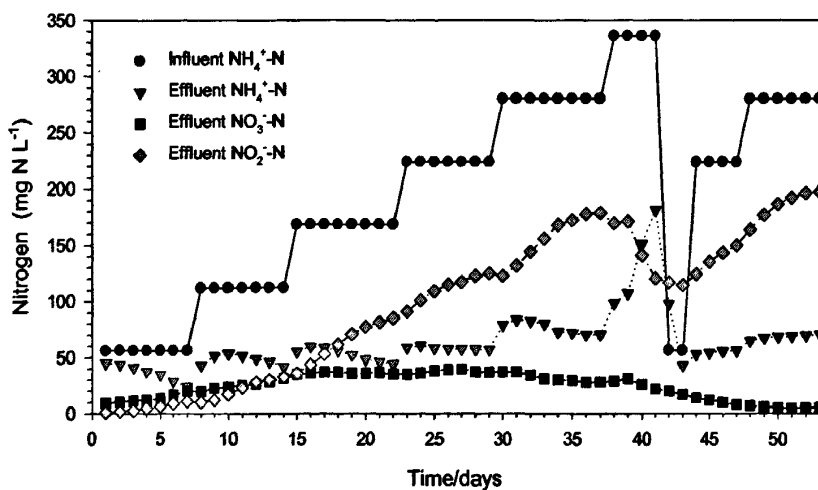


图 2.3 亚硝酸菌富集阶段氮素浓度变化

Fig. 2.3 Evolution of the concentration of nitrogen compounds during enrichment stage

2.2.3 富集阶段亚硝酸盐产量与硝酸盐氮产量比值变化

出水中亚硝酸盐氮在出水总硝态氮中的占比或出水亚硝态氮与出水硝酸盐氮浓度的比值是反应亚硝酸菌富集程度最直观的表现之一，因此根据出水中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的浓度对每个周期中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的产量进行估算。估算方法如下：

$$PRO_{NO_2-N} = 3 \times C_{NO_2-N}^n - C_{NO_2-N}^{n-1} \quad (2.1)$$

$$PRO_{NO_3-N} = 3 \times C_{NO_3-N}^n - C_{NO_3-N}^{n-1} \quad (2.2)$$

其中： $C_{NO_2-N}^n$ 和 $C_{NO_3-N}^n$ 为第 n 天的出水亚硝酸盐氮和硝酸盐氮浓度。

图 2.4 为亚硝酸菌富集阶段亚硝酸盐产量与硝酸盐氮产量的比值变化，由图可见，从第 1d 到第 37d，该比值逐渐增加，但是增长幅度较慢，仅从最小为 0.12（第 1d）增加到最大为 6.88（第 36d）。在第 38~41 d 时，该比值出现连续下降。但是在第 42d 将进水氨氮浓度降低到 56 mg/L 后，并逐渐将进水氨氮浓度恢复到 280 mg/L 的过程中，该比值迅速增加，最大达到了 43.50（第 50d）。该比值的变化特征说明，在富集阶段硝酸菌活性受到了明显抑制，即使在后期将进水氨氮浓度恢复到较低的水平下硝酸菌活性也未能恢复，即在长期的抑制条件下，硝酸菌从反应器中被大量的淘洗出来。

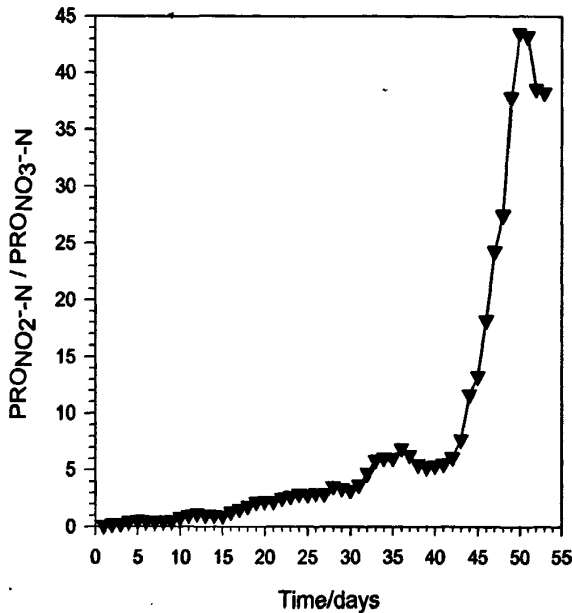


图 2.4 亚硝酸菌富集阶段亚硝酸盐产量与硝酸盐氮产量比值

Fig. 2.4 Ratio of nitrite production and nitrate production during enrichment stage

2.2.4 富集阶段氨氮转化率变化特征

氨氮转化率是体现反应器对氨氮转化能力的重要指标，结合亚硝酸盐产量与硝酸盐氮产量的比值可以综合观测反应器中亚硝酸菌的活性和占比。氨氮转化率根据进出水氨氮浓度计算得到，计算方法如下：

$$\text{氨氮转化率} = \frac{3 \times \left(\frac{2 \times C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^0 + C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^{n-1}}{3} - C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^n \right)}{2 \times C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^0 + C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^{n-1}} \quad (2-3)$$

其中：\$C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^0\$ 为进水氨氮浓度，\$C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^n\$ 为第 \$n\$ 天的出水氨氮浓度。

图 2.5 为亚硝酸菌富集阶段氨氮转化率变化特征，氨氮转化率的变化特征与出水氨氮浓度的变化趋势呈现相反的趋势，即出水氨氮浓度逐渐降低时，氨氮转化率逐渐增高。从第 1d 到第 37d，氨氮转化率尽管在每次进水氨氮浓度浓度提高后出现较大幅度的下降，但是整体处于上升状态，从最小为 10.32%（第 2d）增加到最大为 50.38%（第 36d）。在第 38~41d 时，氨氮转化率出现连续下降。但是在第 42d 将进水氨氮浓度降低到 56 mg/L 后，并逐渐将进水氨氮浓度恢复到 280 mg/L 的过程中，氨氮转化率又迅速恢复到较高的水平，从第 43d 到第 53d 都维持在 50% 左右。

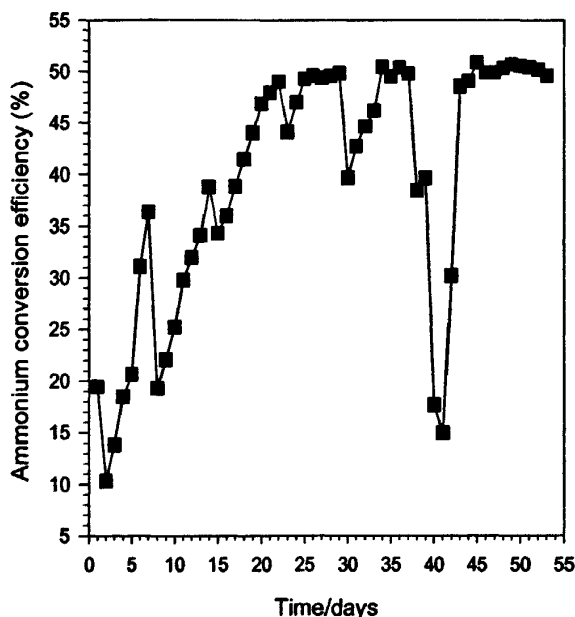


图 2.5 亚硝酸菌富集阶段氨氮转化率变化特征

Fig. 2.5 Evolution of the ammonium conversion efficiency during enrichment stage

2.2.5 富集阶段 FA 和 FNA 变化特征

FA 和 FNA 是研究基于亚硝酸菌的各种工艺的关键因子，也是众多研究者实现亚硝酸菌积累的重要控制因子。通过分析反应器中 FA 和 FNA 的变化特征，结合氮素浓度的变化特征、出水亚硝态氮与出水硝酸盐氮浓度的比值以及氨氮转化率等数据，可以深入了解反应器中亚硝酸菌的富集情况已经反应器的整体活性。游离氨（FA）和游离亚硝酸盐（FNA）浓度根据反应器中的 pH、温度和氨氮浓度（或总硝酸盐氮浓度）计算得到^[131]。

$$FA(mg\ N\ L^{-1}) = \frac{TAN}{1 + (10^{-pH}/K_e^{NH})} \quad (2.4)$$

$$FNA(mg\ N\ L^{-1}) = \frac{TNN_2}{1 + (K_e^{NO}/10^{-pH})} \quad (2.5)$$

$$K_e^{NH} = e^{-6344/(273 + T)} \quad (2.6)$$

$$K_e^{NO} = e^{-2300/(273 + T)} \quad (2.7)$$

根据 Anthonisen 等人的研究成果，当 FA 的浓度超过 3.5 mg/L 时，会对硝酸菌产生明显的抑制而亚硝酸菌的生长繁殖则不受影响，但是当 FA 浓度超过 8.23mg/L 时，硝酸菌和亚硝酸菌的活性都会受到较明显的抑制；而 FNA 浓度在 0.06~0.85 mg/L 之间时，会对硝酸菌产生明显抑制。

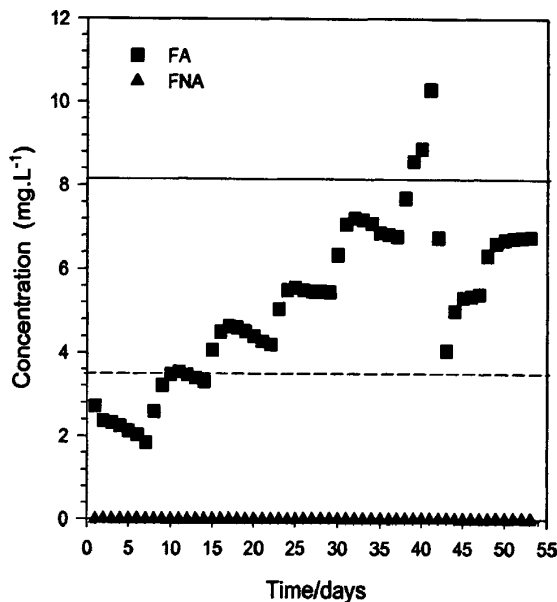


图 2.6 亚硝酸菌富集阶段 FA 和 FNA 变化特征

Fig. 2.6 Evolution of the FA and the FNA during enrichment stage

由图 2.6 可知，在亚硝酸菌富集阶段，FNA 浓度始终维持在 0.01 mg/L 以下，即 FNA 对硝酸菌一直未产生有效地抑制作用。但是从第 12d 开始，反应器中 FA 浓度基本上都大于 Anthonisen 等人提到的 3.5 mg/L 的硝酸菌抑制限值，即从第

12d 开始, 反应器中的硝酸菌受到了 FA 的明显抑制, 且随着 FA 浓度的不断升高, 抑制作用越加明显, 这一点也可以从前面提到的出水亚硝态氮与出水硝酸盐氮浓度的比值得到证实。但是第 40d~第 42d, 由于进水氨氮浓度的迅速增加, FA 浓度也随之大幅上升, 并且超过了 Anthonisen 等人提到的 8.23 mg/L 的亚硝酸菌抑制限值, 即在这 3 天中, 硝酸菌和亚硝酸菌都受到了明显的抑制, 从而导致了前面所提到的反应器氨氮转化率的迅速下降。而当 FA 浓度在第 43d 恢复到 3.5~8.23 mg/L 之间时, 氨氮转化率又逐渐恢复到较高的水平, 并且依然保持较高的亚硝酸积累率。

2.2.6 富集阶段污泥性状及细菌群落特征变化

对富集阶段启动前、富集启动初期、富集中期以及富集完成后的污泥的颜色、MLSS、SVI、最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性进行分析, 其结果如表 2.4 所示, 并对这 4 个时段的污泥进行电镜扫描分析和菌落特征分析 (DGGE), 结果分别如图 2.7 和 2.8 所示。

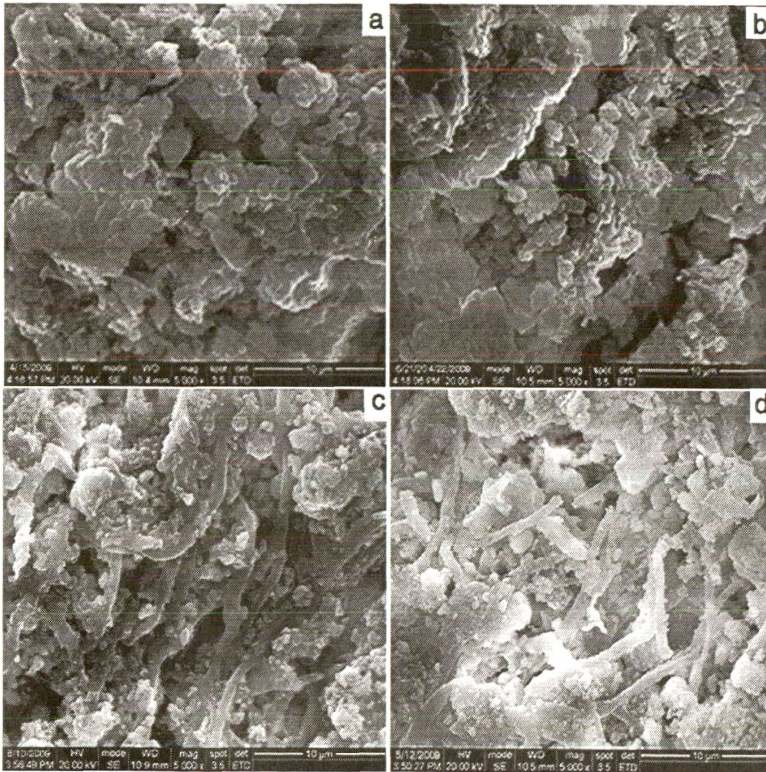
表 2.4 富集阶段的污泥性状变化

Table 2.4 The evolution characteristics of sludge during enrichment stage

污泥特性	时间			
	启动前	启动初期 (第 5d)	富集中期 (第 25d)	富集完成 (第 53d)
颜色	深褐色	深褐色	棕色	浅棕色
MLSS (mg/L)	2730	2680	1540	1490
SVI (mL/g)	102	146	112	107
最大氨氧化活性 (kg NH ₄ ⁺ -N/kg _{vss} /day)	0.15	0.21	0.59	0.73
最大亚硝酸盐氧化活性 (kg NO ₂ ⁻ -N/kg _{vss} /day)	0.22	0.19	0.02	0.01

在亚硝酸菌富集过程中, 反应器中的污泥性状和菌落组成均发生了较大的变化, 污泥颜色由深褐色逐渐变为浅棕色, SVI 指数先增大后减小, MLSS 浓度明显降低, 结合图 2.7 中的 SEM 图片和图 2.8 中的 DGGE 图谱进行分析, 在富集启动之前, 污泥结构紧致 (图 2.7-a), 活性污泥中的菌群丰富 (图 2.8-a), DGGE 图谱中清晰的条带数目有 16 条之多, 污泥沉降性较好, 则 SVI 值较高。富集初期 (第 5d), 反应器中的活性污泥在无机营养条件下发生结构性改变, 污泥较初期松散 (图 2.7-b), SVI 指数较大幅度的提升, 但是菌群结构尚未发生根本性改

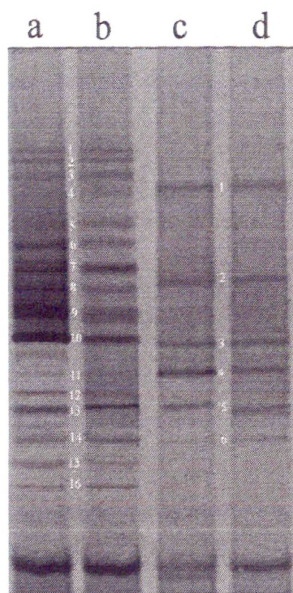
变（图 2.8-b），DGGE 图谱中的条带数目仍旧为 16 条。富集中期（第 25d），由于反应器长期在无机营养条件下运行，异养菌基本上被洗出反应器，反应器中的菌群数量大量减少（图 2.8-c），DGGE 图谱中的条带数目减少到 6 条，污泥以亚硝化菌等杆状菌群为主，污泥结构发生较大改变（图 2.7-c），但污泥的 SVI 指数又回落到较理想的水平，即活性污泥的沉降性能又恢复到较高的水平。富集完成后（第 53d），活性污泥结构变化不明显（图 2.7-d），杆状菌群为主的特点更加明显，细菌群落特征与富集中期基本维持一致（图 2.8-d），DGGE 图谱中的条带数目仍旧为 6 条。



a. 启动前 b. 启动初期 c. 富集中期 d. 富集完成

图 2.7 污泥电镜图片

Fig. 2.7 SEM image of the sludge



a.启动前 b. 启动初期 c. 富集中期 d. 富集完成

图 2.8 污泥 DGGE 图谱

Fig. 2.8 DGGE image of the sludge

而表 2.4 中的最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性也从另一个角度证实了富集阶段亚硝酸菌与硝酸菌在反应器中的变化，在启动前，反应器的最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性分别为 $0.15 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 和 $0.22 \text{ kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，经过预培养和 5 天的富集后，即在启动初期（第 5d），最大氨氧化活性提高至 $0.21 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，最大亚硝酸盐氧化活性则降低至 $0.19 \text{ kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性截然相反的变化特征是否可以说明活性污泥中亚硝酸菌的比例在提高，而硝酸菌的比例则在降低？富集中期（第 25d）以及富集完成后（第 53d），最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性的变化趋势进一步的证明了这种假设，即最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性这种相反的变化特征可以作为亚硝酸菌富集的一个表现形式。富集完成后（第 53d），最大氨氧化活性增加至 $0.73 \text{ kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，而最大亚硝酸盐氧化活性则降低至 $0.01 \text{ kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 。

2.3 亚硝酸菌的适应性调控

适应阶段是在富集阶段实现对亚硝酸菌有效富集的基础上，通过进水模式调节、pH 调节、DO 调节等方式不断提高亚硝化反应器对实际废水的适应性。由于在富集阶段，进水采取瞬间进水方式，导致进水初期 FA 浓度峰值抑制现象，尽管当反应进行过程中，随着氨氮的消耗，FA 浓度随之降低，但是长期的峰值抑制也直接导致了反应器氨氮转化效率的下降。因此，当进水中 FA 浓度对反应器的

亚硝酸菌形成明显抑制时，首先考虑了对对进水模式进行调节，将进水的氨氮负荷分散到较长的进水时间内，并且通过调整进水时间探索最佳的进水时间。

另外，由于渗滤液比例的逐渐提高，废水中的 COD、BOD 等污染物浓度也逐渐增高，并且渗滤液中存在的各种微生物也进入反应器中。趋于复杂的环境条件必然导致反应器中微生物群落的变化，而在复杂的环境中继续保持亚硝酸菌的高度活性也是适应性调控面对的重要问题。因此，为减小 COD、BOD 等多种污染物对亚硝化活性物污泥的影响，在对进水模式进行探索的同时，又分别通过调节 pH、碱度和 DO 来考察适合在处理渗滤液时的最佳条件。

适应阶段，进水由模拟废水和渗滤液按一定体积比组成，渗滤液的体积占比逐渐由 20%提高至 100%，模拟废水中的氨氮浓度始终维持在 280mg/L。反应器中的废水温度、反应器周期、排水比等控制参数保持不变。

2.3.1 进水模式调节

2.3.1.1 进水模式调节过程中氮素变化特征

进水模式调节过程中进水氨氮、出水氨氮、出水硝酸盐氮、出水亚硝酸盐氮以及氨氮转化率如图 2.8 所示，在采取模拟废水和渗滤液（20%体积）混合进水的第 2d，反应器中的 FA 峰值浓度（出现在瞬间进水后）就达到了 9.0mg/L，经过连续 3 天的考察，FA 浓度继续升高，且氨转化效率出现持续下降，FA 对亚硝化活性污泥再次产生了较强的抑制。如何降低反应器中的 FA 浓度成为亚硝化活性污泥适应实际废水的首要问题，如果使反应器继续在较高的氨氮负荷下运行，FA 的持续抑制将会导致亚硝酸菌活性下降，甚至引起反应器内微生物系统的崩溃。

降低排水比、延长反应周期都能在一定程度上达到降低 FA 峰值的效果，但是这些手段都将大幅度降低反应器的处理负荷，并不能真正意义上提高反应器的性能。而改变进水模式，将进水由瞬间进水调整为连续均匀进水（如图 2.7 所示），在间歇式反应系统内综合连续式反应系统的优点，将污染负荷分散到一定的时间段内，不但能消除瞬间高负荷对反应器带来的冲击，还能优化微生物反应时序，从而使反应器达到更大的处理负荷。

连续均匀进水的关键是确定合适的进水时间，即在保证充足反应时间的基础上达到处理负荷的最大化。进水阶段和反应阶段均保持曝气机和搅拌机同时开启。根据 Ganigue^[131]等人的研究，进水浓度越低，反应时间则越短，反之进水浓度越高，反应时间相对较长。将进水时间和反应时间的初始分配比设置为 5:1，即进水时间和反应时间分别为 575:115。

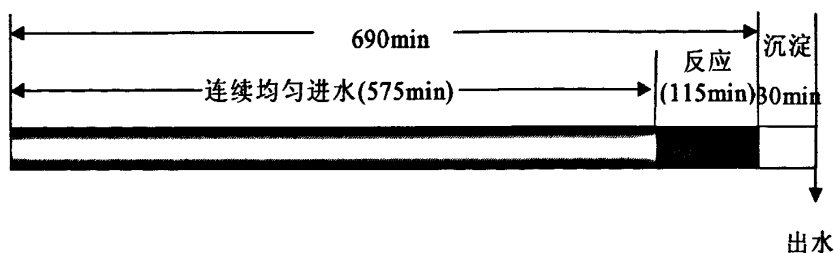


图 2.9 适应阶段 SBR 运行工序

Fig. 2.9 Operational procedure of the SBR during acclimatization stage

从适应阶段的第 6d 开始改变进水模式，结果如图 2.10a 所示，进水模式改变后，氨氮转化效率立即停止了快速下降趋势，在垃圾渗滤液体积比维持在 20% 的 5 天中（第 6d~第 9d），氨氮转化率快速回升至 42.43%，出水亚硝酸盐氮量也随之逐渐增长。同时，由图 2.10b 可知，反应器中的 FA 峰值浓度立刻下降到 7.49mg/L，低于 FA 对亚硝酸菌的抑制限值，FA 浓度的降低也合理地解释了氨氮转化率和出水亚硝酸盐氮浓度快速回升。

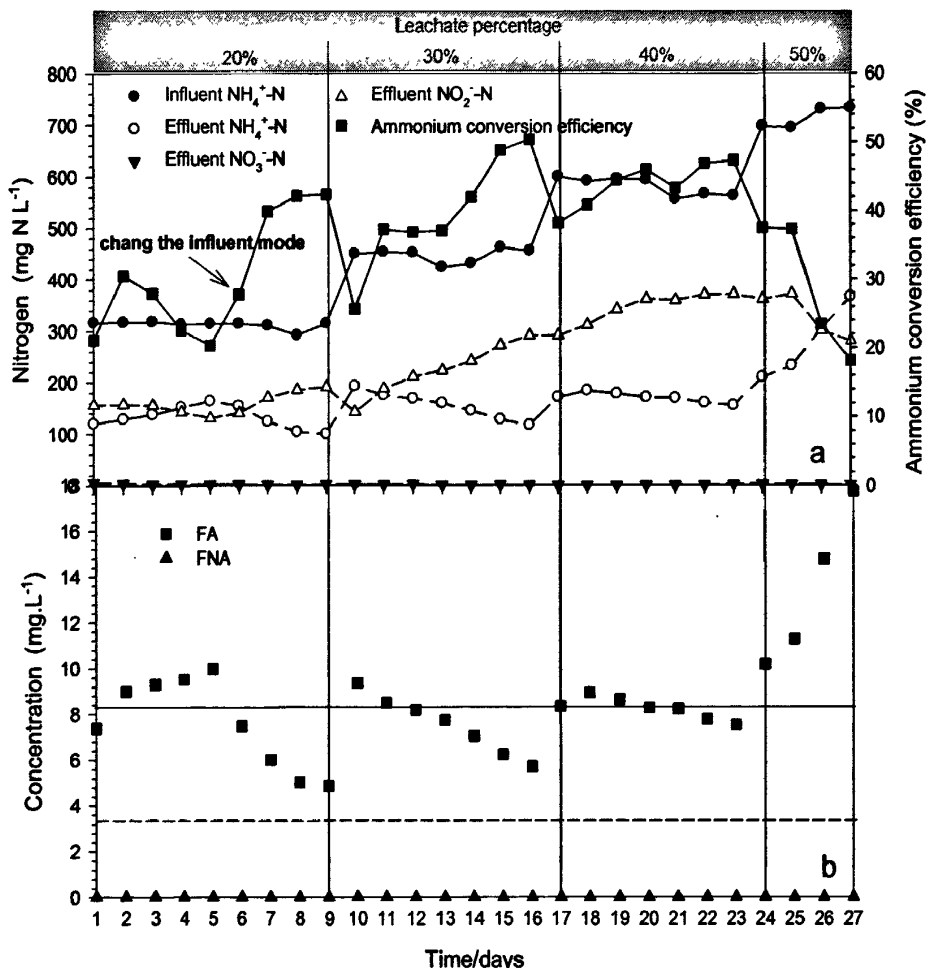


图 2.10 进水模式调整后氮素浓度、氨氮转化率及 FA 变化

Fig. 2.10 Evolution of nitrogen, ammonium conversion efficiency and FA after adjusting the influence mode

当渗滤液体积比提高到 30% 和 40% 时, 氨氮转化率和出水亚硝酸盐氮浓度在渗滤液比例提高的初期都出现了加大程度的下降。一方面是由于反应器对冲击性负荷形成的应激性机制, 另一方面是由于 FA 浓度也随氨氮负荷的突然增加而大幅提升, 使得 FA 浓度对亚硝酸菌产生了一定的抑制作用。但是, 这种由冲击负荷和 FA 形成的抑制作用在渗滤液体积比维持在 30% 和 40% 时很快被反应器所适应, 反应器的氨氮转化率和出水亚硝酸盐氮浓度在进水稳定后基本上能很快恢复到较好的水平。

而当渗滤液体积比提高到 50% 时, 氨氮转化率和出水亚硝酸盐氮浓度出现了连续的下降, FA 浓度持续上升, 并且在第 26d, 将进水时间延长到 630min, 反应时间缩短至 60min, 但反应器性能下降的趋势并未有所改善。也就是说当渗滤液浓度提高到 50% 时, 在现有的反应条件下, 调节进水模式已经不能再对提升反应器处理负荷发挥更大的作用。

2.3.1.2 进水模式调节过程中 COD 变化特征

由于在亚硝酸菌启动阶段采用的反应介质是 100% 的无机模拟废水, 异养菌无法生存, 因此当 20% 的渗滤液增加到进水中后, 反应器对 COD 的去除率非常低, 进水模式调整前的一周内 (第 1d~6d) COD 的去除效率仅为 5% 左右。COD 去除率极低的主要原因有两个方面, 一方面是由于反应器中的异养菌数量基数小, 主要是在渗滤液携带进反应器的少量菌群的基础上逐渐生长繁殖的, 另一方面, 渗滤液原本以厌氧环境为主, 好氧菌群比例更低, 进一步影响了反应器中好氧异养菌的扩增。

但是如图 2.11 所示, 当进水模式调整后 (第 6d), 反应器对 COD 的去除率的增长非常明显, 调整后的第 4 天 (第 9d) 即增加至 11.8%。尽管在这 4 天中, 反应器中异养菌增殖对 COD 去除率提高的作用不可忽视, 但是进水模式调整后, 进水负荷的分散对 COD 去除率提高占主要贡献。接下来将进水中渗滤液比例逐渐提高至 50% 的过程可以进一步证明进水模式对 COD 去除率增长的贡献。从第 10d~27d, 进水中渗滤液比例从 30% 提高到了 50%, 而 COD 的去除率亦从 10.26% (第 10d) 增加至 28.4% (第 27d)。进水模式的改变使瞬间 COD 高负荷分散到前 575min 的进水时间中, 一方面降低了过高的基质浓度 (COD、氨氮等) 对异养菌产生抑制, 另一方面创造了更加适宜异养菌生长繁殖的环境条件, 这就使得进水模式改变后即使进水浓度不断提高, 但是 COD 去除率整体上也得到提升。

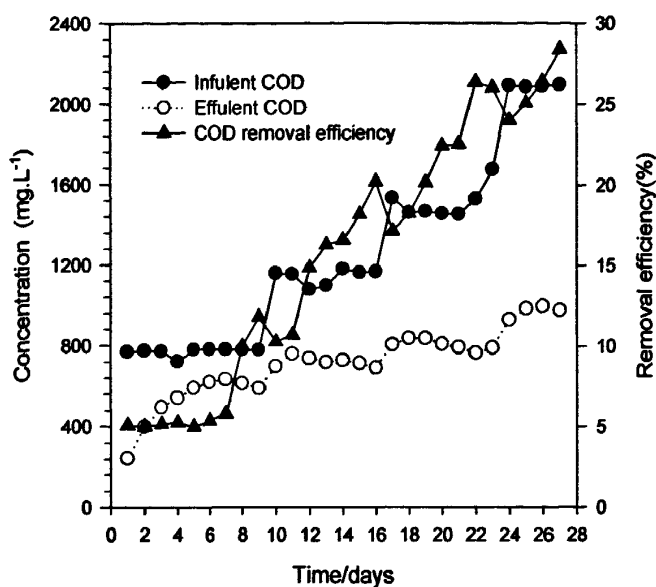


图 2.11 进水模式调整期间 COD 变化特征

Fig. 2.11 Evolution of COD while adjusting the influence mode

2.3.1.2 进水模式调节分析

由 2.3.1.0 和 2.3.1.1 的结果可知, 进水模式由瞬时集中进水调节为连续均匀进水后, 反应器的氨氮转化能力和 COD 去除能力都得到加强, 根据 SBR 反应器的物料平衡 (式 2.8):

$$\frac{d(vc)}{d(t)} = q \cdot c_0 + v \cdot r_s \quad (2.8)$$

其中: v ——反应器内混合液的体积, L;

c ——反应器内基质浓度, mg/L;

c_0 ——进水基质的浓度, mg/L;

q ——进水流量, L/h;

r_s ——基质反应速率, mg/L.h。

由式 2.8 可推得:

$$\frac{c \cdot d(v)}{d(t)} + \frac{v \cdot d(c)}{d(t)} = q \cdot c_0 + v \cdot r_s \quad (2.9)$$

由于 $\frac{d(v)}{d(t)} = q$, 则有:

$$\frac{d(c)}{d(t)} = \frac{q \cdot (c_0 - c)}{v} + v \cdot r_s \quad (2.10)$$

当瞬时进水时, 反应阶段不再进水, 即 $q=0$, 则在瞬时进水时, SBR 的基质反应模型为:

$$\frac{d(c)}{d(t)} = r_s \quad (2.11)$$

式 2.11 与推流式反应器在稳态条件下物料平衡式完全一样，所以，通过动力学分析证明瞬时进水或限制曝气条件下进水 SBR 反应器内反应具有推流式反应的特点。

连续分散式进水条件下，SBR 反应器的反应动力学受到进水模型变化的影响，需要分为两个部分进行分析，第一部分是进水开始到进水结束，第二部分由进水结束到反应结束。推导如下：

第一部分，水力停留时间为 $h=v/q$ ，则式 2.10 为：

$$\frac{d(c)}{d(t)} = \frac{(c_0 - c)}{h} + r_s \quad (2.12)$$

在连续分散式进水过程中， $\frac{d(c)}{d(t)}$ 的变化非常小，可取值为 0，并有其反应服从一级反应模型，即 $r_s = -K \cdot c$ （其中 K 为基质反应常数）时，则：

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + K \cdot h} \quad (2.13)$$

而式 2.13 恰为完全混合状态下的反应动力学方程，即连续分散进水过程实际上是存在于 SBR 中的一种完全混合反应状态，而完全混合反应状态有利于降低基质浓度及有毒物质的浓度，能够使得 SBR 更加适应含有高浓度反应基质的废水。这个与实验结果是吻合一致的。

第二部分动力学分析同瞬时进水，该段时间内 SBR 反应器内的反应仍然以推流式反应方式进行。

综上所述，改为连续分散进水的 SBR 反应器兼具完全混合式和推流式反应式的特点，适当的调控进水时间则能良好的改善反应器中高基质浓度和高有毒物质浓度对污泥活性的抑制或毒害，提高 SBR 反应器的负荷能力。

2.3.2 pH 调节

2.3.2.1 pH 调节过程中氮素变化特征

尽管进水模式调节在一定程度上提高了反应器的处理负荷，但是其提升作用在污染物浓度提升到一定程度后效果并不明显。根据富集阶段和进水模式调节过程中的数据与分析来看，提高亚硝化反应器处理负荷的关键还是降低 FA 对亚硝酸菌的抑制作用，那么降低 FA 浓度是关键，而影响 FA 浓度最直接和最关键的因素是反应环境的 pH 值。

由 2.3.1 节的内容可知，当渗滤液体积比提高到 50% 时，亚硝化反应器效率快速下降，因此在第 28d 将反应 pH 值调节至 7.5。pH 调节过程中进水氨氮、出

水氨氮、出水硝酸盐氮、出水亚硝酸盐氮以及氨氮转化率如图 2.12a 所示, pH 降低后, 在第 28d~33d, 渗滤液体积比继续维持在 50%时, 氨氮转化率立即出现了逐渐增长的趋势, 而图 2.12b 中的 FA 浓度的变化则很好的解释了这种现象, 当 pH 降至 7.5 之后, 反应器中的 FA 峰值浓度立刻下降到 8.23mg/L 以下, 由于高进水氨氮浓度所产生的高 FA 浓度对亚硝酸菌产生的抑制作用立刻得到解除, 从而使得反应器恢复了较高的氨氮转化效率。

但是当进水中渗滤液体积比提高到 60%后 (第 32d~42d), 并继续增加到 70%的过程中 (第 35d~45d)), 反应器的处理效果出现了明显波动, 即亚硝化效果出现了不稳定现象, 在渗滤液体积比为 60%时, 氨氮转化率在整体上呈上升趋势, 但是当渗滤液体积比为 70%后, 氨氮转化率出现大幅度下降, 由 40.44%下降到 18.28%。而此时, 相应的 FA 浓度则达到了 12.28 mg/L, 可见迅速升高的 FA 浓度对亚硝酸菌产生了非常强烈的抑制作用。

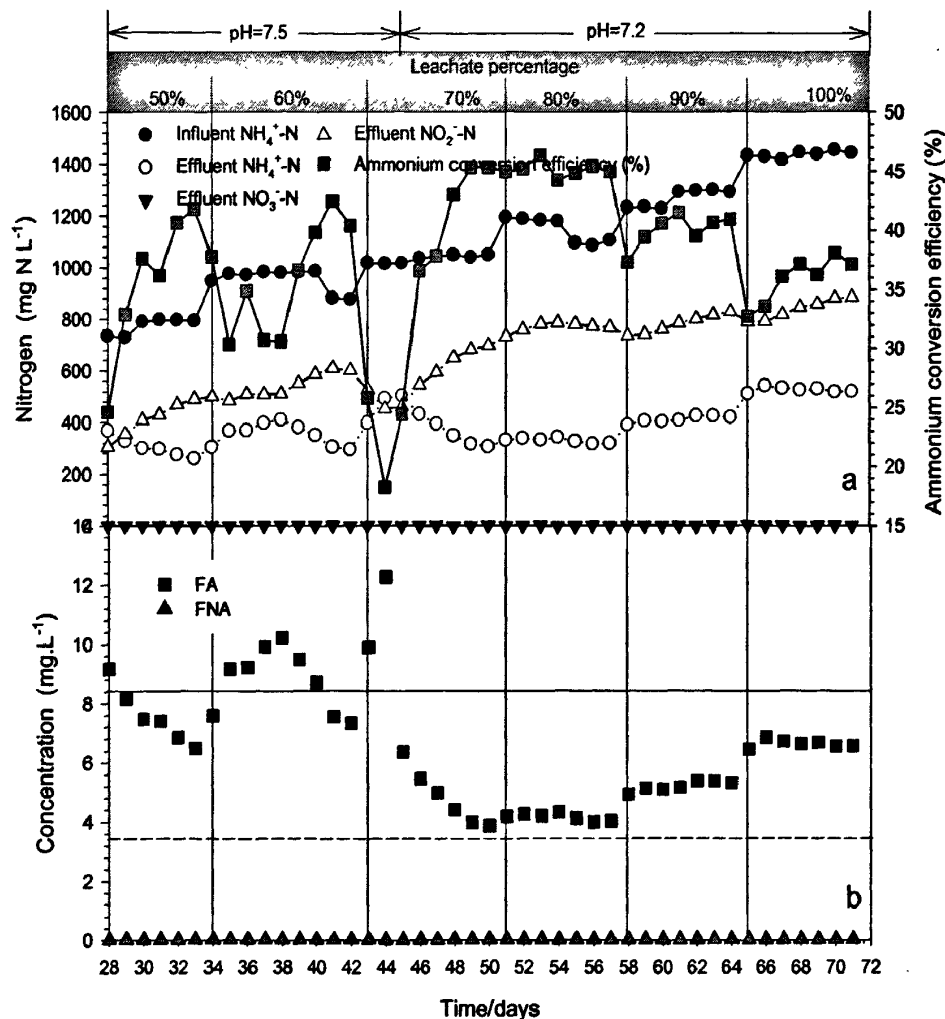


图 2.12 pH 调节后氮素浓度、氨氮转化率及 FA 变化

Fig. 2.12 Evolution of nitrogen, ammonium conversion efficiency and FA after adjusting the pH

当然，短暂的高 FA 抑制对亚硝酸菌的影响是可逆转的，如图 2.12a 所示，第 45d，当将 pH 降低到 7.2，而进水中渗滤液体积比则继续维持在 70%，在接下来的 4 天中，氨氮转化率逐渐回升，由第 44d 的 18.28% 增加到第 50d 的 45.36%。此时，图 2.12b 中的 FA 峰值浓度也保持在 8.23mg/L 以下。当进水中的渗滤液体积比继续由 70% 增加到 100% 的过程中，尽管 FA 浓度始终维持在 3.5~8.23 mg/L 之间，出水的亚硝酸盐氮也逐步增加，但是，氨氮转化率却出现了整体下降，当进水中的渗滤液体积比维持在 100% 时，反应器的氨氮转化率只能维持在 37% 左右

2.3.2.2 pH 调节过程中 COD 变化特征

pH 调节过程中，进水中渗滤液的比例由 50% 增加到了 100%，由图 2.13 可知，在此过程中 COD 的去除效率整体出现了先增大和减小的趋势，在第 42d 达到最大值 41.73%（此时进水中渗滤液比例为 60%），在第 71d 又降至 28.16%。从第 28d 到第 42d，反应器中的 pH 值维持在 7.5，而从第 43d 到第 71d，反应器中的 pH 值维持在 7.2，尽管在不同的 pH 条件下，反应器的 COD 去除率出现了明显的变化特征，但是由于与 pH 同时变换的还有进水中的渗滤液比例，在第 28d 到第 42d，进水中的渗滤液比例为 50%~60%，而在第 43d 到第 71d，进水中的渗滤液比例则为 70%~100%。

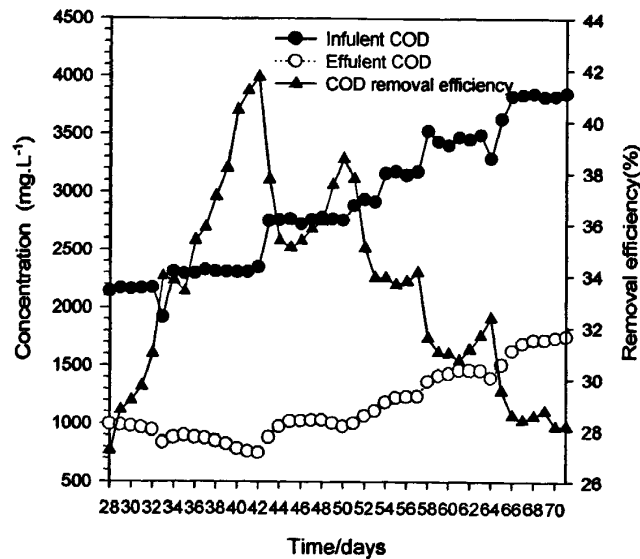


图 2.13 pH 调整期间 COD 变化特征

Fig. 2.13 Evolution of COD while adjusting the pH

但是，从图 2.13 无法确定 COD 去除率降低是由 pH 的降低而引起的还是由进水中渗滤液比例的提高而引起的，因此在第 72d~81d 在 pH 为 7.2 和进水中渗滤液比例为 60% 的条件下（简称条件 I），在第 82d~86d 在 pH 为 7.5 和进水中渗滤液比例为 100% 的条件下（简称条件 II）分别进行实验，实验结果如图 2.14 所

示。在条件 I 下，反应器对 COD 的去除率在前 4 天快速上升，然后维持在 44% 左右的水平；在条件 II 下，反应器对 COD 的去除率不断下降，直到第 87d 将 pH 恢复到 7.2 由逐渐恢复到第 71d 左右的水平。因此，在较低的负荷和适宜的 pH 条件下，反应器对 COD 的去除效率要明显高于负荷高且 pH 值高的条件。

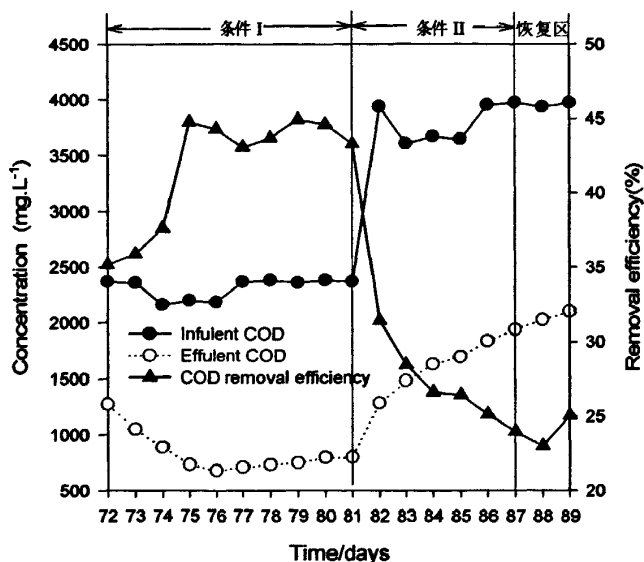


图 2.14 不同条件下 COD 去除率的变化

Fig. 2.14 The profile of COD removal efficiency under different parameter

同时对不同条件下的氮素变化特征和 FA、FNA 变化等进行分析，结果分别如图 2.15 和 2.16 所示，FA 对氨氮转化率的影响极其明显，在条件 I 下，氨氮转化率保持在 40% 以上的水平，而在条件 II 下由于高 FA 的抑制，氨氮转化率迅速下降。

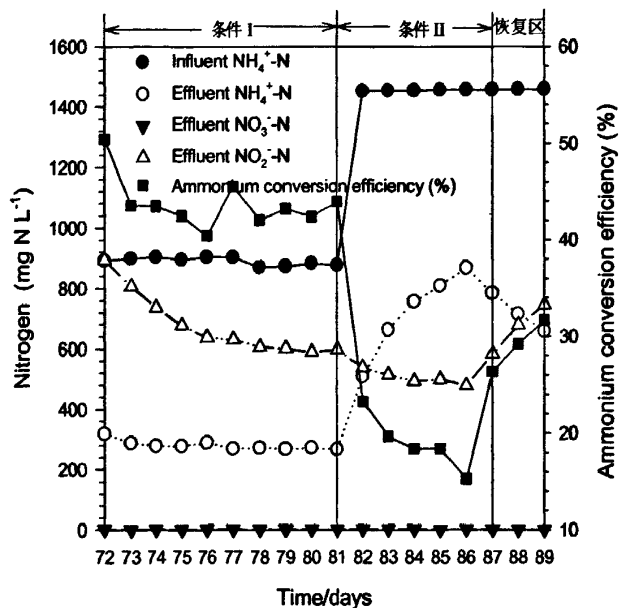


图 2.15 不同条件下氮素变化特征

Fig. 2.15 Evolution of nitrogen, ammonium conversion efficiency under different parameter

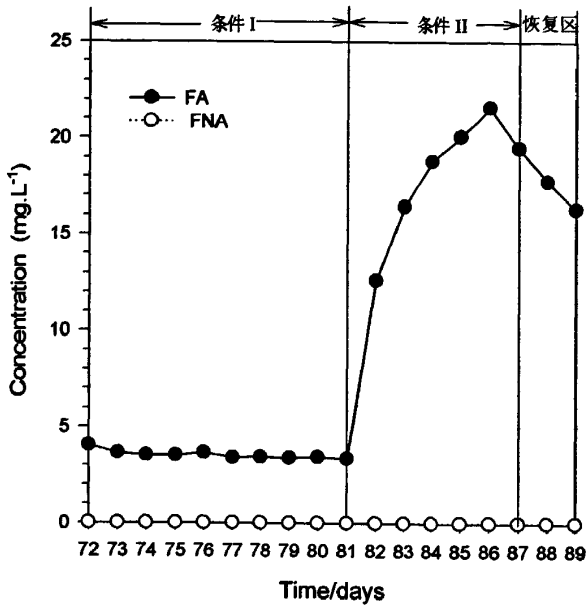


图 2.16 不同条件下 FA 变化特征

Fig. 2.16 Evolution of FA under different parameter

对不同进水渗滤液比例与 pH 组合下的 COD 去除率等数据进行对比，如表 2.5 所示，进水渗滤液比例较低时（60%），pH 对 COD 去除率的影响非常明显，pH=7.5 时 COD 去除率为 37.45%，而 pH=7.2 时 COD 去除率则为 41.73%；同样在进水渗滤液比例较高时（100%），pH=7.5 时 COD 去除率为 27.60%，而 pH=7.2 时 COD 去除率则为 28.59%；及在两种进水渗滤液占比条件下，pH 较高时 COD 去除率均表现较差，氨氮平均转化率也同时表现出相似规律。这种现象主要可以通过以下理论进行解释，在两种 60%和 100%的进水渗滤液比例条件下，较低的 pH 值使得 FA 浓度维持在较低的水平，FA 对不同的菌种具有不同的抑制限值，如硝酸菌的耐受上限仅为 3.5 mg/L，而亚硝酸菌则为 8.23 mg/L。多数异养菌对 FA 的耐受能力要弱于亚硝酸菌，因此 FA 浓度越高受抑制程度越高，有机质消耗速率越低，在整体上则表现为 COD 去除率降低。

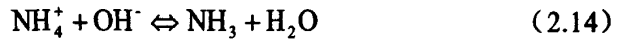
表 2.5 不同进水渗滤液比例与 pH 组合下的 COD 去除率对比

Table2.5 Contrast of COD removal efficiency under different parameter

时间 (d)	条件					氨氮平	COD 平
	进水中渗 滤液比例	pH	进水 COD 浓 度 (mg/L)	进水氨氮 浓度 (mg/L)	FA 平均浓 度 (mg/L)	均转化 率 (%)	均去除 率 (%)
34~42	60%	7.5	2313.13	954.33	8.80	35.99	37.45
65~71	100%	7.2	3807.86	1436.57	6.64	35.87	28.59
72~81	60%	7.2	2315.22	889.90	3.54	43.77	41.73
82~86	100%	7.5	3761.20	1455.00	17.92	19.00	27.60

2.3.2.3 pH 调节分析

pH 对亚硝化反应有两方面的影响,一方面亚硝酸菌的生长繁殖对 pH 有一定的要求和范围,一般认为亚硝酸菌省长的最佳 pH 范围是 7.0~8.5,硝酸菌则为 6.0~7.5,还有部分研究证实,在 pH 为 8~9 时对亚硝酸菌的生长最为有利,而 pH 在 6.5~7.5 时对硝酸菌的生长有利,但是一般可以肯定的是,硝酸菌的生长环境趋于中性,而亚硝酸菌则更能适应偏碱性的生活环境;另一方面 pH 是影响游离氨浓度的主要因素,废水中的氨对亚硝酸菌和硝酸菌的活性发生影响的是以分子态形式存在的游离氨 (NH_3) 部分,以离子态 (NH_4^+-N) 存在的部分则对它们的活性不会产生直接影响,而 pH 则是影响分子态氨和离子态氨在废水中分配比例的主要因素。氨在水溶液中具有如式 (2-14) 所示的平衡:



游离氨的质量浓度计算公式如式 (2.9) 所示^[132]:

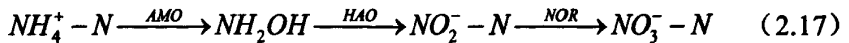
$$\rho_{\text{FA}} = \frac{17\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N} \times 10^{pH})}{14(K_b / K_w + 10^{pH})} \quad (2.15)$$

其中: K_b 为氨的离解常数, $K_b = 10^{-9.24}$ (20℃); K_w 为水的离解常数, $K_w = 0.69 \times 10^{-14}$ (20℃); $K_b / K_w = e^{[6.344 / (273+T)]}$, T 为反应温度。

将 K_b / K_w 代入式 2-15, 则得到:

$$\rho_{\text{FA}} = \frac{17\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N} \times 10^{pH})}{14(e^{[6.344 / (273+T)]} + 10^{pH})} \quad (2.16)$$

由式 2.16 可知, FA 浓度与 pH 值的关系非常密切, Balmelle 等^[133]的研究也表明, 游离氨浓度影响亚硝酸盐积累的过程实际上就是 pH 与氨氮综合影响亚硝酸盐积累的过程, 并且这种关系可以式 2.17 表示。氨氧化过程中, 首先 NH_4^+-N 被 AMO 催化氧化为 NH_2OH , 然后 HAO 将 NH_2OH 催化氧化为 NO_2^--N , 最后 NOR 再催化 NO_2^--N 氧化为 NO_3^--N 。

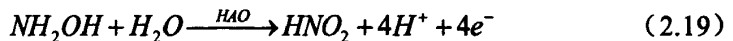


其中: AMO: ammonia monooxygenase (氨单加氧化酶)

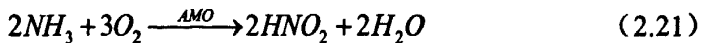
HAO: hydroxylamine oxidoreductase (羟胺氧化还原酶)

NOR: nitrite oxidoreductase (亚硝酸氧化还原酶)

但是 Stein 等^[134]和 Shrama 等^[135]却认为 AMO 更加倾向于利用 NH_3 作为反应底物, 那么氨氧化过程应为:



总反应式为:



综上所述,AMO 和 HAO 相辅相成,如果没有 HAO 氧化 NH_2OH 产生的 H^+ 那么 AMO 就无法氧化 NH_3 成为 NH_2OH ,而如果没有 AMO 氧化 NH_3 产生的 NH_2OH 那么 HAO 就没有底物。因此如果式 2-14 向右进行提高 NH_3 浓度,那么就能提高式 2-18 所需的基质浓度从而加快 AMO 和 HAO 作用下所形成的链式反应。 NH_2OH 能够对亚硝酸菌和硝酸菌都能形成抑制^[136],只不过对硝酸菌的抑制作用更为强烈,因此就能通过 pH 和氨氮浓度的综合调节使得 FA 的浓度控制在硝酸菌受到强烈抑制而亚硝酸菌不受抑制的范围。部分文献中报道的 FA 对硝酸菌和亚硝酸菌的抑制阈值如表 2.6 所示^[137]。

表 2.6 FA 产生抑制作用的阈值^[137]

Table 2.6 Critical point of FA restrain effect

研究人	FA 抑制阈值 $\text{mg NH}_3/\text{L}$	说明
Abeling and seyfried (1992)	1-5	抑制硝化,但不抑制亚硝化
	7	开始抑制亚硝化
	20	仅存很小的亚硝化活性
Ford (1980)	24	完全抑制硝化活性
Mauret (1996)	6.6-8.9	抑制硝酸菌
Balmelle (1992)	1	硝酸菌开始被抑制
	2	90%的硝酸菌被抑制
	0.1-1	硝酸菌开始被抑制
Anthonisen (1976)	8.23	亚硝酸菌开始被抑制
	10-150	亚硝酸菌被明显抑制
	10	亚硝酸菌开始被抑制
Neufeld (1980)	10	亚硝酸菌开始被抑制

2.3.3 DO调节

在 pH 调节过程中,进水中的 COD 浓度随着渗滤液比例的提升而不断增加,当进水中的渗滤液比例达到 100%时,进水中的 COD 浓度达到 3800mg/L 左右。尽管没有研究表明有机物对亚硝酸菌有直接的抑制作用,但是高浓度有机物存在的环境中,大量异养菌的生长代谢过程中需要氧分子作为电子受体,同时降解反应器中的有机物,在异养菌消耗溶解氧的进行代谢的过程中需要与亚硝酸菌竞争溶解氧,从而形成溶解氧竞争机制^[138],这种异养菌与自养菌通过溶解氧竞争而互相影响的机制在众多研究中得到普遍认同。

在亚硝化工艺的研究中,普遍认为亚硝化反应器应在较低的 DO 浓度下运转 (1.0~2.0mg/L),利用亚硝酸菌和硝酸菌对不同 DO 浓度的适应性对硝酸菌进行抑制并逐渐使之成为劣势菌群。但是这些研究有几个共同点,一是基本上都是采用模拟废水作为反应介质,模拟废水水质相对单纯,有机物浓度较低,异养菌比例相对较低。在模拟废水条件下,异养菌对溶解氧的竞争并不明显,因此维持较

低的 DO 浓度不会对反应器中亚硝酸菌和异养菌的共存产生明显的影响。二是在低溶解氧浓度或者限制溶解氧浓度条件下完成亚硝酸菌富集后，很少有研究深入探讨提高溶解氧浓度对亚硝酸反应器的影响。特别是在处理有机物浓度较高的废水时，异养菌的大量富集容易与亚硝酸菌形成溶解氧竞争机制后，非常有必要深入探讨当亚硝酸菌富集完成后提高溶解氧浓度对反应器各方面性能的影响，特别是对反应器的氨氮转化率、COD 去除率两项关键指标的影响效果。因此，pH 调节完成后，从第 101d 开始，反应器中的 pH 维持在 7.2，进水中渗滤液的比例维持在 100%，温度和反应周期不变，先降低溶解氧浓度至 0.5~1.0mg/L 之间，然后逐步提高溶解氧浓度至 2.5~3.0mg/L，通过研究调节过程中进水氨氮、出水氨氮、出水硝酸盐氮、出水亚硝酸盐氮、进出水 COD 浓度等参数的变化，研究溶解氧浓度变化对反应器的影响。

2.3.3.1 DO 调节过程中氮素变化特征

DO 调节过程中进水氨氮、出水氨氮、出水硝酸盐氮、出水亚硝酸盐氮以及氨氮转化率、FA 浓度、FNA 浓度变换特征如图 2.17 所示。

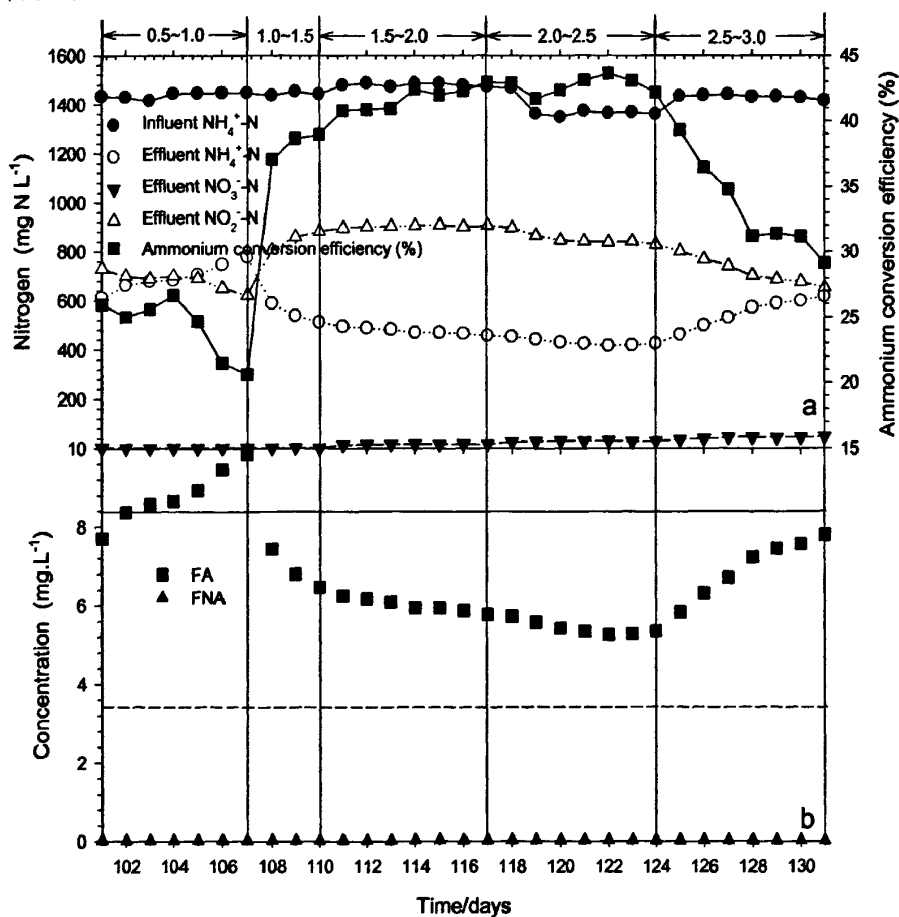


图 2.17 DO 调整过程中氮素浓度、氨氮转化率及 FA 变化

Fig. 2.17 Evolution of nitrogen, ammonium conversion efficiency and FA while adjusting the DO

第 101d~107d, 当溶解氧浓度降至 0.5~1.0mg/L 后, 出水氨氮浓度明显增高, 并且呈逐渐上升趋势, 最高出水氨氮浓度达到了 778.9mg/L (第 107d), 相比溶解氧浓度保持在 1.0~1.5mg/L 时的出水氨氮浓度高出 200~300mg/L。相应的氨氮转化率则明显降低, 最低降至 20.66% (第 107d), 相比解氧浓度保持在 1.0~1.5mg/L 时低出近 10 个百分点。于此同时, 由于出水氨氮浓度增加, 导致反应器中的 FA 浓度也迅速增加 (图 2.17b), 并且超过了对亚硝酸菌的抑制限值, 使氨氧化作用受到抑制。FA 抑制和溶解氧竞争的双重影响使得反应器的氨氮转化率明显降低。

第 108d~110d, 将溶解氧浓度恢复至 1.0~1.5 mg/L, 氨氮转化率迅速回升, 溶解氧浓度受限所造成的影响立即得到消除。

第 111d~117d, 继续将溶解氧浓度提高至 1.5~2.0 mg/L, 氨氮转化率有小幅度的提升, 出水氨氮浓度小幅度下降。但是, 尽管此时反应器中的 FA 浓度值仍然处于对硝酸菌具有明显抑制的范围内, 出水中的硝酸氮浓度却出现一定幅度的上升。因此, 在复杂的水质环境中, FA 对硝酸菌的抑制不是绝对的, Anthonisen 等人^[130]的研究及类似研究都是在“纯培养”条件下进行的, 基本上未考虑有机质、异养菌共存等多种因素所可能造成的屏蔽效应、增强效应等。

第 118d~124d, 溶解氧浓度进一步提高至 2.0~2.5 mg/L, 氨氮转化率在第 122d 出现最大值 43.62%, 出水中的硝酸氮浓度也进一步提升, 同样在第 122d 达到了最大值 31.3 mg/L。

第 125d~131d, 当溶解氧浓度提高至 2.5~3.0 mg/L 后, 氨氮转化率出现了较大幅度的下降, 最低降到了 29.15% (第 131d), 出水氨氮浓度和出水硝酸盐氮浓度则持续上升, 分别第 131d 达到最大值 617 mg/L 和 47.1 mg/L。

2.3.3.2 DO 调节过程中 COD 变化特征

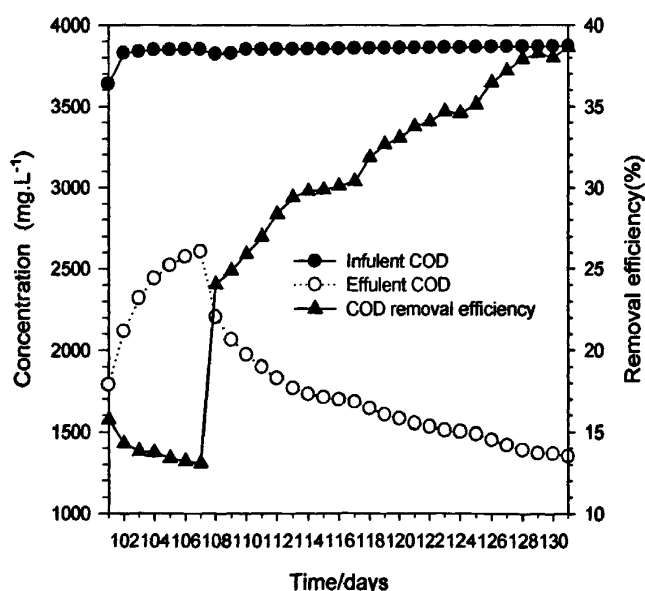


图 2.18 DO 调整期间 COD 变化特征

Fig. 2.18 Evolution of COD while adjusting the DO

DO 调节过程中进出水 COD 浓度及 COD 去除率的变化特征如图 2.18 所示。在第 101d~107d, 出水 COD 浓度出现明显的上升趋势, 由第 101d 的 1790 mg/L 增加至第 107d 的 2607 mg/L, 相应的 COD 去除率出现明显的下降, 第 101d 便降至了 15.73%, 第 107d 更是降至了 13.07%。而从第 108d 开始, 随着溶解氧浓度的逐渐提高, 出水 COD 浓度逐步下降, 到第 131d 降至 1350 mg/L, 相应的 COD 去除率提高至 38.66%。

2.3.3.3 DO 调节分析

单因素条件下, 即“纯培养”条件下, 忽略有机质、pH 等其它因素的影响, 假设有足够的底物浓度 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), 且未造成细菌抑制, 可得亚硝酸菌和硝酸菌的增殖速率方程:

$$\mu_1 = \mu_{m1} \frac{C_{O_2}}{K_{\text{NH}_4^+, O_2} + C_{O_2}} \quad (2-8)$$

$$\mu_2 = \mu_{m2} \frac{C_{O_2}}{K_{\text{NO}_2^-, O_2} + C_{O_2}} \quad (2-9)$$

其中: μ_1 ——亚硝酸菌的比增殖速率, h^{-1} ;

μ_2 ——硝酸菌的比增殖速率, h^{-1} ;

μ_{m1} ——亚硝酸菌的最大比增殖速率, h^{-1} ;

μ_{m2} ——硝酸菌的最大比增殖速率, h^{-1} ;

C_{O_2} ——反应器 DO 浓度, mg/L;

$K_{\text{NH}_4^+, O_2}$ ——亚硝酸菌的溶解氧饱和常数, mg/L

$K_{\text{NO}_2^-, O_2}$ ——硝酸菌的溶解氧饱和常数, mg/L。

在溶解氧饱和的条件下, 溶解氧为非限制性因素, 饱和常数可以视为无限小, 此时亚硝酸菌和硝酸菌的增殖速率 μ_1 和 μ_2 分别为:

$$\mu_{s1} = \mu_{m1} \quad (2.10)$$

$$\mu_{s2} = \mu_{m2} \quad (2.11)$$

其中: μ_{s1} ——饱和和溶解氧条件下亚硝酸菌的比增殖速率, h^{-1} ;

μ_{s2} ——饱和和溶解氧条件下硝酸菌的比增殖速率, h^{-1} ;

那么不同 DO 情况下亚硝酸菌和硝酸菌的比增殖速率与饱和溶解氧下最大比增殖速率之间比值分别为:

$$\kappa_1 = \frac{\mu_1}{\mu_{s1}} = \frac{C_{O_2}}{K_{\text{NH}_4^+, O_2} + C_{O_2}} \quad (2.12)$$

$$\kappa_2 = \frac{\mu_2}{\mu_{s2}} = \frac{C_{O_2}}{K_{\text{NO}_2^-, O_2} + C_{O_2}} \quad (2.13)$$

κ_1 和 κ_2 的比值能够反映亚硝酸菌和硝酸菌在不同 DO 浓度条件下竞争能力,

该比值越大,说明该溶解氧浓度下,亚硝酸菌的适应性越强,以 γ 表示该比值,则有:

$$\gamma = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{K_{NO_2, O_2} + C_{O_2}}{K_{NH_4^+, O_2} + C_{O_2}} \quad (2.14)$$

根据 Wiesmann 等^[139]获得的溶解氧饱和常数, $K_{NH_4^+, O_2} = 0.3 \text{ mg/L}$, $K_{NO_2, O_2} = 1.1 \text{ mg/L}$, 代入式 2-14, 其结果如图 2.19 所示。

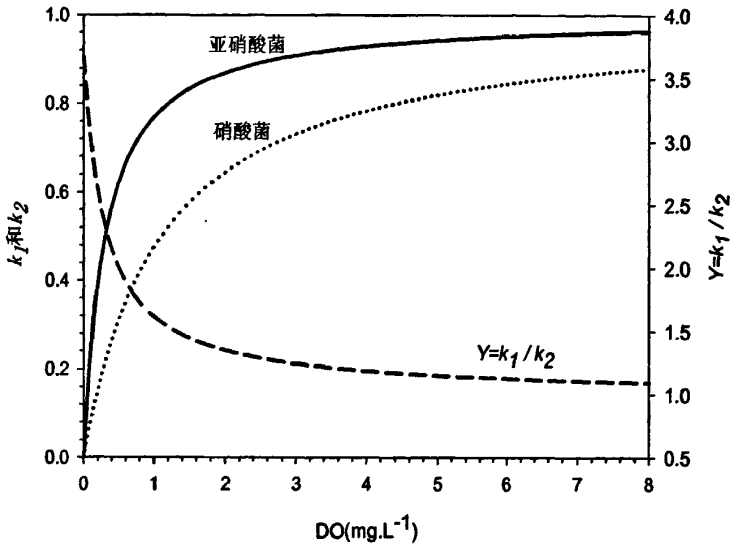


图 2.19 不同溶解氧浓度下亚硝酸菌和硝酸菌比增殖速率变化

Fig2.19 The fluctuate of specific growth ratio of nitrogen oxidation and nitrite oxidation bacteria at different DO

由图 2.19 可知,溶解氧对亚硝酸菌和硝酸菌的影响趋势基本一致,但在相同溶解氧条件下,硝酸菌的比增殖速率相对饱和溶解氧条件下的比增殖速率的比值明显要低于亚硝酸菌,也就是说硝酸菌的竞争力要低于亚硝酸菌。特别是在溶解氧浓度低于 1.5 mg/L 的低溶解氧区域,亚硝酸菌的竞争优势尤其明显,当 $\text{DO} = 0.5 \text{ mg/L}$ 时, γ 值达到了 2.03,而当 $\text{DO} = 2.0 \text{ mg/L}$ 时, γ 仅为 1.35,并且在低溶解氧区域, γ 值的变化幅度明显,而 DO 大于 2.0 mg/L 以后, γ 值的变化非常平缓。

以上理论能够证明在纯培养条件(无机营养条件)下,低溶解氧浓度有利于亚硝酸菌生长,该理论也能进一步解释 2.2 中章亚硝酸菌富集阶段硝酸菌被逐渐淘洗出反应器的机制。但是,在实际情况(含有机质等多种营养物质)下,因为大量异养菌的共存,溶解氧对亚硝酸菌和硝酸菌的这种淘洗机制受到影响,由 2.3.3.1 和 2.3.3.2 的实验结果可知,在亚硝酸菌富集完成后,特别是进水中含有大

量有机物的条件下，异养菌共存所产生的竞争、屏蔽等效应对亚硝酸菌和硝酸菌的生长繁殖产生了较大影响，主要表现在两个方面：一是在低溶解氧条件下，亚硝酸菌与异养菌之间存在明显的氧竞争，导致氨氮转化率明显下降特别是在即当 $DO \leq 1.0 \text{ mg/L}$ 时，由于氨氮转化率的连续下降，甚至引发了反应器中氨氮迅速积累、FA 浓度快速提高、亚硝酸菌和异养菌均受到抑制，最终导致出水氨氮和出水 COD 浓度双双变高。二是在中等溶解氧条件下，即当 $1.5 \text{ mg/L} \leq DO \leq 2.5 \text{ mg/L}$ 时，尽管反应器中的 FA 浓度仍然处于对硝酸菌的最佳抑制区间 ($3.5 \text{ mg/L} \leq FA \leq 8.23 \text{ mg/L}$)，但是反应器中出水硝酸盐浓度明显增加，即异养菌共存弱化了 FA 对硝酸菌的抑制作用，或者说大量异养菌的存在使得 FA 对硝酸菌的抑制作用受到某种程度的屏蔽。

2.3.4 适应阶段污泥性状及细菌群落特征变化

对适应性调节前、进水模式调节后、pH 调节后以及 DO 调节后后的污泥的颜色、MLSS、SVI、最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性进行分析，其结果如表 2.7 所示，并对这 4 个时段的污泥进行电镜扫描分析和菌落特征分析 (DGGE)，结果分别如图 2.20 和 2.21 所示。

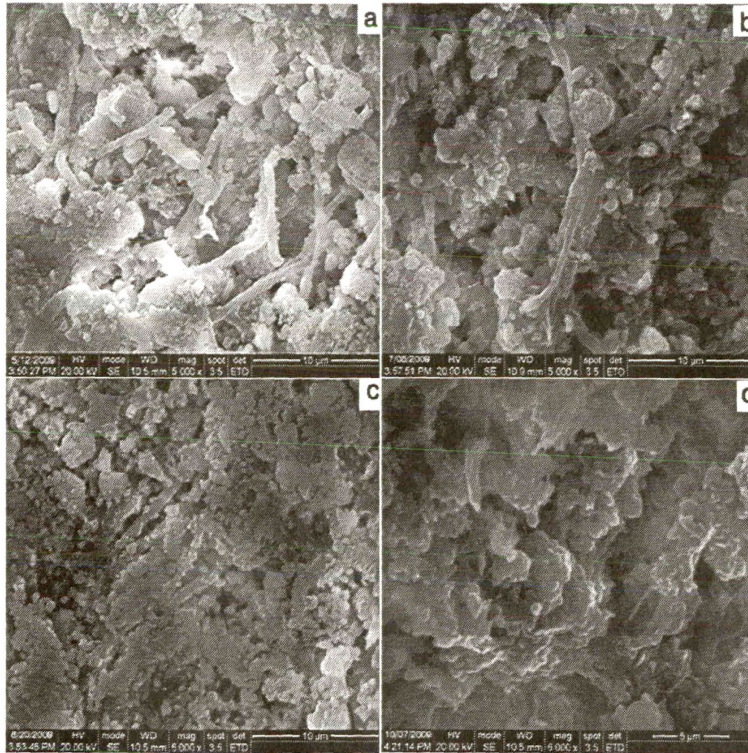
表 2.7 适应阶段的污泥性状变化

Table 2.7 The evolution characteristics of sludge during adjusting stage

污泥特性	时间			
	调节前	进水模式调节后 (第 28d)	pH 调节后 (第 71d)	DO 调节后 (第 119d)
颜色	淡棕色	黑褐色	黑褐色	黑褐色
MLSS (mg/L)	1490	2250	2440	2790
SVI (mL/g)	77	89	88	93
最大氨氧化活性 ($\text{kg NH}_4^+ \text{-N} / \text{kg}_{\text{VSS}} / \text{day}$)	0.73	0.85	0.88	0.87
最大亚硝酸盐氧化活性 ($\text{kg NO}_2^- \text{-N} / \text{kg}_{\text{VSS}} / \text{day}$)	0.01	0.01	0.05	0.17

相比适应性调整前，反应器中的污泥性状和菌落组成变化非常大，但在在适应性调整过程中，反应器中的污泥性状和菌落组成变化非常小。由于进水中渗滤液的掺入，进水模式调整后污泥颜色由浅棕色变成了黑褐色，而后一直维持该颜色。适应性调整后，MLSS 浓度和 SVI 都明显增加，但是进水模式调节、pH 调节

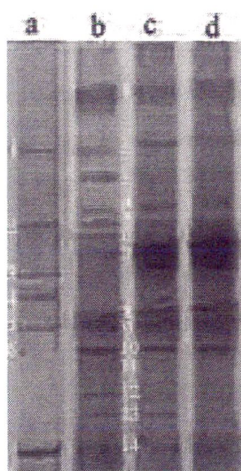
和 DO 调节之间, MLSS 浓度和 SVI 只有较小幅度的增加或变小。即三种调节模式对污泥的 MLSS 和 SVI 影响不大。结合图 2.20 中的 SEM 图片和图 2.21 中的 DGGE 图谱进行分析,在适应性调整前,污泥以杆状菌为主(图 2.20-a),活性污泥中的菌群数量较少(图 2.21-a),DGGE 图谱中清晰的条带数目只有 6 条。进水模式调节后(第 28d),反应器中的活性污泥在有机营养条件下发生结构性改变,污泥中非杆状菌明显增加(图 2.20-b),SVI 指数较大幅度的提升,菌群结构发生根本性改变(图 2.21-b),DGGE 图谱中的条带数目增加至 14 条。pH 调节后(第 71d)和 DO 调节后(第 119d),尽管 MLSS 和 SVI 都有小幅上升,但是由于反应环境的微调节未对污泥结构和细菌群落结构产生根本性影响,所以 SEM 图片变化较小(图 2.20-c,d),DGGE 图谱基本未发生变化,仅仅是不同的条带的亮度发生了细微变化,而条带数仍然维持在 14 条(图 2.21- c,d)。



a.调节前 b. 进水模式调节后 c. pH 调节后 d. DO 调节后

图 2.20 污泥电镜图片

Fig. 2.20 SEM image of the sludge



a.调节前 b. 进水模式调节后 c. pH 调节后 d. DO 调节后

图 2.21 污泥 DGGE 图谱

Fig. 2.21 DGGE image of the sludge

而表 2.6 中的最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性也从另一个角度证实了适应性调节阶段亚硝酸菌与硝酸菌在反应器中的变化。在调节前（即富集阶段完成后），反应器的最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性分别为 $0.73\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 和 $0.01\text{kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 。进水模式调节后（第 28d），尽管最大氨氧化活性的提升幅度非常有限，仅仅由 $0.73\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 上升至 $0.85\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，但是 MLSS 浓度同样也增加到调节前的 1.5 倍，即反应器中污泥总量和单位污泥活性在进水模式的调节下都得到了增强，因此实际上，进水模式调节对反应器氨氧化能力提升了 1.75 倍。进水模式调节后仍然保持着对硝酸菌的良好抑制状态，反应器的亚硝酸盐氧化活性仍然保持在 $0.01\text{kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 。pH 调节后（第 71d），MLSS 浓度小幅度上升，从 2250mg/L 增加至 2440mg/L ，而最大氨氧化活性基本未发生改变，仅从 $0.85\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 增加至 $0.88\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，但是亚硝酸盐氧化活性增长了 5 倍，由 $0.01\text{kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 增加至 $0.05\text{kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 。亚硝酸盐氧化活性的增长可能是由于进水中渗滤液比例的不断增加，异养菌的大量繁殖使得 FA 等对硝酸菌的抑制作用受到一定程度的屏蔽，硝酸菌得以少量增殖，单位体积污泥中硝酸菌的比例得以提高。DO 调节后（第 119d），MLSS 浓度增加明显，从 2440mg/L 增加至 2790mg/L ，最大氨氧化活性小幅度下降，从 $0.88\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 降至 $0.87\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，结合 MLSS 的增殖情况，反应器整体的氨氧化能力小幅上升。DO 调节对亚硝酸氧化活性的影响非常明显，由 $0.05\text{kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ 增加至 $0.17\text{kg NO}_2^--\text{N} / \text{kgvss}/\text{day}$ ，增加至调节前的 3.4 倍。结合 MLSS 的增长情况，其亚硝酸盐氧化能力提升至调节前的近 4 倍。最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性的变化情况也进一步证实了在复杂的水质环境下，由于异

养菌的大量繁殖，反应器中多种菌群混杂，这种情况从某种程度上削弱了 FA 对硝酸菌的抑制作用，使得硝酸菌能够在对其产生强烈抑制的 FA 范围内恢复一定的活性。

第3章 厌氧氨氧化细菌的富集及适应性调控

3.1 引言

厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, anammox) 是以氨为电子供体, 亚硝酸盐为电子受体产生氮气的微生物反应 ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) [140]。以该反应为基础的 Anammox 工艺是一种崭新的废水生物脱氮工艺, 可同时去除氮和亚硝酸两种氮素污染物[141,142]。

厌氧氨氧化菌生长缓慢, 倍增时间 10~30 d[143]。由于生长缓慢, 迄今尚未获得厌氧氨氧化菌的纯培养物[100], 大大限制了 Anammox 的理论研究。厌氧氨氧化菌生长缓慢已成为 Anammox 深度研发的巨大障碍。

保持反应器内高效的菌体浓度成为突破上述研发障碍有效手段。Ni 等[6]研究发现, 培养生物膜, 使微生物固定在生物膜内, 或者培养颗粒污泥, 创造良好的沉降条件, 使生物体保留在反应器内, 都是促进 Anammox 进行的有效手段[64,73,95,144]。

本章研究主要是在 SBR 反应器中接种反硝化污泥, 通过污泥适应阶段、活性提高阶段和稳定运行阶段三个阶段使得厌氧氨氧化细菌在反应器中富集, 其中活性提高阶段是实现厌氧氨氧化细菌富集的关键阶段, 在该阶段, 重点采用了中间产物 (联氨、羟胺等) 调控、 NO_x 气相调控及微量有机物调控三种方式对厌氧氨氧化细菌的活性进行刺激, 加速富集速度。

3.2 材料和方法

3.2.1 接种污泥

厌氧氨氧化反应器的接种污泥取自长沙市黑麋峰垃圾填埋场渗滤液处理厂的厌氧反硝化池, 污泥呈黑褐色, 絮体结构明显, 沉降性能较好, 其 pH 为 7.53, MLSS 为 3.01g/L, SVI 值为 101mL/g, 比重为 1.211g/cm³。

3.2.2 模拟废水

实验用水为自配无机盐废水, 在相关参考文献[93,145]的基础上确定其水质组成如表 3.1 和 3.2 所示。为保持反应器的厌氧环境, 在进水之前对进水进行通氩除氧。

表 3.1 模拟废水

Table 3.1 Composition of synthesis wastewater

项目	浓度 (g.L ⁻¹)	项目	浓度 (g.L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.235-0.942	NaNO ₂	0.246-0.985
KHCO ₃	1.25	KH ₂ PO ₄	0.5
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.18	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.129
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01	微量元素	1.0 ml L ⁻¹ 废水

表 3.2 微量元素液组成

Table 3.2 Composition of trace element solution

项目	浓度 (g.L ⁻¹)	项目	浓度 (g.L ⁻¹)
EDTA	10	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.44
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.19	CoCl ₂ ·6H ₂ O	3.2
MnCl ₂ ·4H ₂ O	10.2	CuSO ₄ ·5H ₂ O	3.2
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.19	NaSeO ₄ ·10H ₂ O	0.21

3.2.3 实验装置

实验装置结构与 2.1.1 中介绍的基本一致，仅仅将曝气系统改为氩气注入系统，即原装置由空气压缩机供给空气变为由氩气减压阀供给氩气，以保证系统的厌氧环境，也就是将 SBR 反应器改造为 ASBR 反应器。

3.2.4 实验分析项目及检测方法

检测方法同 2.1.4。

3.2.5 厌氧氨氧化活性测定

厌氧氨氧化的活性测定是参照 Third 等^[126]和 Buys 等^[127]提供的方法进行适当调整，具体如下：从反应器中取 10mL 污泥接种至 250mL 的血清瓶中，血清瓶中安装通气装置并通入氩气以保持瓶中的厌氧状态。补充 (NH₄)₂SO₄ 和 NaNO₂ 溶液将污泥稀释至 50mL，并使锥形瓶中的氨氮浓度和亚硝酸盐氮浓度分别达到 100 mg/L 左右。培养 4h，每隔半小时测量一次瓶中的氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮浓度。

3.2.6 实验方案

厌氧氨氧化反应器的启动是让厌氧氨氧化细菌不断在反应器中增殖富集并逐渐提高活性的过程。根据厌氧氨氧化反应器的启动特征，可将其启动过程区分为三个阶段，分别为：污泥适应阶段、活性提高阶段和稳定运行阶段。

污泥适应阶段是指将反硝化污泥接种至 ASBR 反应器使得污泥适应新的环境, 由于进水成份的变化, 接种活性污泥发生解絮、部分死亡, 仅有能够适应厌氧无机条件并能以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为能量来源的菌种存活。污泥适应阶段结束的指标是反应器中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 被明显的同时去除, 并且消耗的比值呈一定的规律性。

活性提高阶段则是在菌群淘汰完成后, 通过较长时期的培育使得存活的菌种不断增殖并不断提高菌群整体活性, 该时期内, 为不断突破反应器的最大负荷能力, 即为了使厌氧氨氧化细菌不断适应更高的负荷, 需要采取某种调控手段消除某些因子对厌氧氨氧化细菌的抑制, 或采取多种某种调控手段刺激厌氧氨氧化细菌的活性, 增加其消耗基质的能力。在本实验中, 主要采取了基质调控、中间产物(联氨、羟胺)调控法、气相中注入 NO_x 的气相调控法、微量有机质调控法。

稳定运行阶段则是在反应器对负荷的适应性达到某种程度后, 厌氧氨氧化的整体活性的提高非常困难, 此时将各种控制参数稳定在活性提高阶段中获得最佳脱氮性能时的数值, 考察反应器的稳定性。

3.3 污泥适应阶段

污泥适应阶段中, 反应器的 HRT 控制在 24h, 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度都控制在 50mg/L。实验结果如图 3.1 所示, 污泥适应阶段共计 15 天, 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度在 15 天中呈现先增大后减小的趋势, 在第 7d 达到最大值, 与之相适应的是反应器的氨氮转化率和总氮去除效率同时出现了先减小后增大的趋势。在该过程中, 由于污泥生存环境由有机环境变为无机环境, 大部分异养菌无法继续生存, 从而发生死亡、解体, 并向水体中释放有机质和氨氮等物质。有机质和氨氮的释放引发了最为明显的两个现象分别是: 一是尽管总氮有一定去除量, 但是出水中氨氮浓度甚至高于进水氨氮浓度; 二是部分适应力较强的异养菌能够在无机进水条件下继续生存一段时间, 使得反硝化等异养过程得以继续进行, 这也保证了图 3.1 上 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 出水浓度始终保持较低的水平。

根据沈平等^[146]的研究, 在厌氧氨氧化启动初期, 尽管反硝化作用对 TN 的去除仍然占主导优势, 但是随着污泥中释放的有机质的逐渐减少和稳定, 出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度不降反升, 氨氮转化率则逐步提高, 也就是说此时消耗 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 速度较快的反硝化作用日趋微弱, 而消耗 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 速度慢的厌氧氨氧化作用却尚未形成明显的效果。但是厌氧氨氧化是在无机厌氧条件下消耗氨氮的唯一方式, 所以可以根据适应阶段的后期氨氮浓度降至 50mg 以下水平的现象能够初步假设此时反应器中的厌氧氨氧化反应的已经初具成效。为证实这种假设, 对反应器中的厌氧氨氧化活性进行检测, 结果显示, 第 15d 的厌氧氨氧化活性为 $0.024 \text{ kg NH}_4^+\text{-N/kg}_{\text{vss}}\text{/day}$, 而 Strous 等人采用流化床^[92]和 SBR 反应器^[73]所获得的厌氧氨氧化活

性分别为 $0.18 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kg}_{\text{vss}}/\text{day}$ 和 $1.30 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kg}_{\text{vss}}/\text{day}$, A. Dapena-Mora 等^[147]分别用气提式反应器和 SBR 反应器所获得厌氧氨氧化活性分别为 $1.15 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kg}_{\text{vss}}/\text{day}$ 和 $0.65 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kg}_{\text{vss}}/\text{day}$, 即此时反应器中尽管已经能检测到厌氧氨氧化活性, 但活性远低于同类反应器水平。

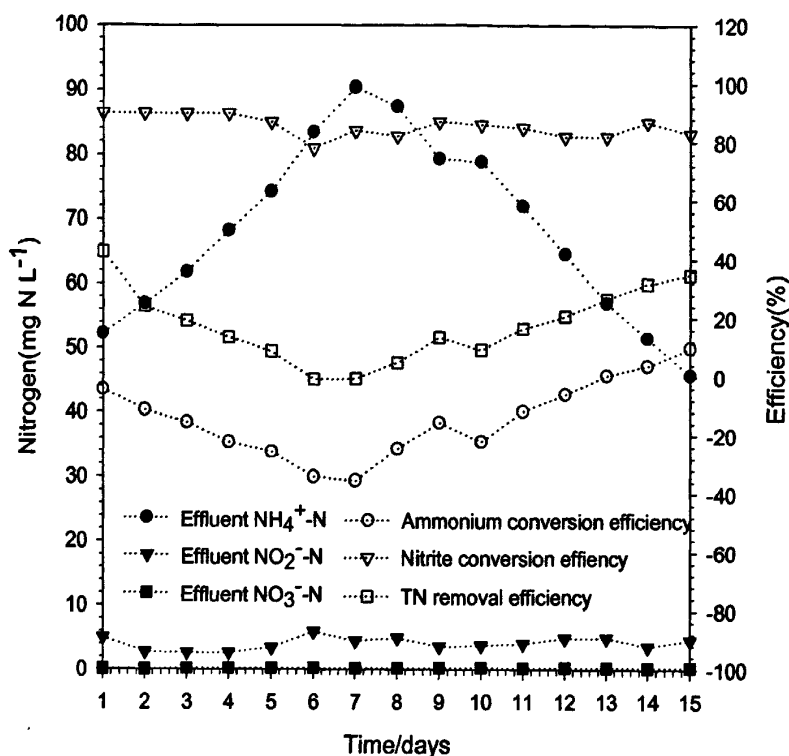


图 3.1 适应阶段氮浓度变化曲线

Fig 3.1 Evolution of the concentration of nitrogen compounds during adaptive phase

3.3 活性提高阶段

3.3.1 基质调控

在污泥适应阶段, 反应器中虽能检测到较低程度的厌氧氨氧化活性, 但是这种活性无法满足实验需要, 因此必须通过一系列的调控策略将反应器的厌氧氨氧化活性逐步提高。活性提高的第一步是逐步提高反应器的进水负荷, 通过基质浓度刺激厌氧氨氧化菌的生长, Tomonori 等人^[148]的研究证明在合适的范围内通过较高负荷的刺激能够促进厌氧氨氧化细菌的生长繁殖, 有助于快速提升反应器的整体性能。本实验的基质调控全程经历了 42d (第 16d 至 57d), 进行了 5 次调节, 第 1 次是在第 16d, 将进水氨氮浓度和亚硝酸盐浓度由污泥适应阶段的 50 mg/L 同时提高至 100 mg/L , 第 2 次是在第 38d, 将进水氨氮浓度和亚硝酸盐浓度由 100 mg/L 同时提高至 150 mg/L , 第 3 次是在第 48d, 将进水氨氮浓度和亚硝酸盐浓度由 150 mg/L 同时提高至 200 mg/L , 第 4 次是在第 50d, 将进水氨氮浓度和亚硝酸盐

浓度由 200mg/L 同时降回至 100mg/L，第 5 次是在第 54d，将进水氨氮浓度和亚硝酸盐浓度由 100mg/L 同时提高至 150mg/L。基质调控的结果如图 3.2 所示，随着进水氨氮和亚硝酸盐氮浓度的提高，反应器的氨氮和亚硝酸盐氮的去除率也逐渐上升，直到第 48d，当进水氨氮浓度和亚硝酸盐浓度由 150mg/L 同时提高至 200mg/L 时，氨氮和亚硝酸盐氮的去除率迅速下降至非常低的水平（分别由第 47d 的 70%和 94%降低至 8.8%和 18%），也就是说此时的基质浓度对反应器中的厌氧氨氧化菌产生了极其严重的抑制。

那么，此时氨氮和亚硝酸盐两种基质之一对厌氧氨氧化菌产生了抑制，产生抑制的浓度应是此时反应器中两种基质的实际浓度，取样对氨氮和亚硝酸盐分别进行检测，发现此时反应器中实际的氨氮浓度和亚硝酸盐浓度为 114.5mg/L 和 102.3mg/L。而 Van de Graaf 等人在对厌氧氨氧化的机制亲和力进行测试时的发现解释了厌氧氨氧化菌的活性快速下降，他们发现在氨浓度小于 1000 mg/L 时不会对厌氧氨氧化产生抑制，但是当亚硝酸盐浓度只要高于 100 mg/L 时，厌氧氨氧化活性基本上被完全抑制^[20]。

为了防止污泥活性受到不可逆性损伤，在第 50d 即将进水氨氮浓度和亚硝酸盐降回到 100 mg/L，并在第 54d 上升至 150 mg/L，在此过程中氨氮和亚硝酸盐的去除效率又逐渐恢复至受抑制前的水平。

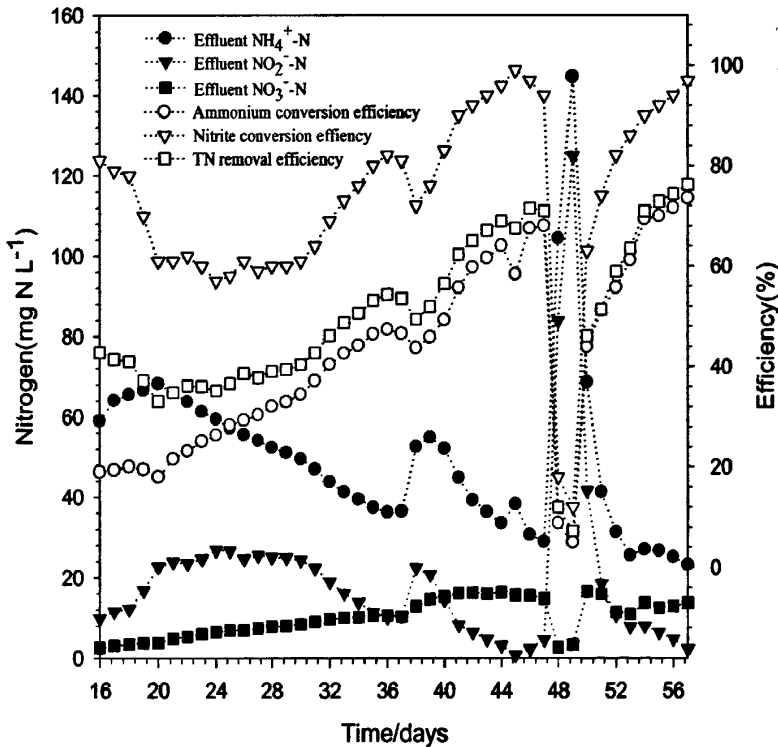


图 3.2 基质调控过程中氮素浓度变化曲线

Fig 3.2 Evolution of the concentration of nitrogen compounds during matrix control process

一般来说, 厌氧氨氧化反应过程中氨氮消耗量 (以下简称为 C_{ammoniu})、亚硝酸盐氮消耗量 (以下简称为 C_{nitrite}) 及硝酸盐氮产生量 (P_{nitrate}) 三者以固定的比值进行转化, 其理论比值约为 $C_{\text{ammoniu}}: C_{\text{nitrite}}: P_{\text{nitrate}} = 1:1.32:0.26$ ^[12,15]。基质调控过程中 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值变化如图 3.3 所示, $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值首先逐渐由第 16d 的 4.25 降至第 47d 的 1.38, 该值非常接近理论的 1.32, 在第 48d 和 49d, 由于前述的亚硝酸盐抑制, 该比值也出现了异常, 到第 57d, 该比值为 1.31, 与理论值基本吻合。 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值则在除第 48d 和 49d 异常外, 其余时间内均保持在 0.18 至 0.32 的范围内, 接近理论的 0.26。 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 与理论值的吻合证明了反应器中厌氧氨氧化的优势地位, 而偏差主要由 3 个因素造成: 一是 *Nitrosomonas* 等亚硝酸菌能够与厌氧氨氧化菌共存, 并可发生 NO_2 依赖型氨氧化反应 ($2\text{NH}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HNO}_2 + 0.5\text{N}_2 + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$), 从而消耗部分氨^[149]; 二是细胞合成消耗氮素与细胞水解释放氮素的动态过程对氮素浓度的变化会产生一定程度的影响; 三是细胞水解所释放的有机质能够为少量反硝化菌的生长提供碳源, 从而使得反应器内能够保持极低水平的反硝化活性, 反硝化过程能够消耗亚硝酸盐或硝酸盐。

基质调控稳定时 (第 57d) 对反应器中的厌氧氨氧化活性进行检测, 结果为 $0.81\text{kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$, 稍微高于 A. Dapena-Mora 等^[147]利用 SBR 作为厌氧氨氧化反应器时所获得的数值, 由此可以证明经过基质调控后, 反应器中的厌氧氨氧化为主的优势反应体系已经形成。

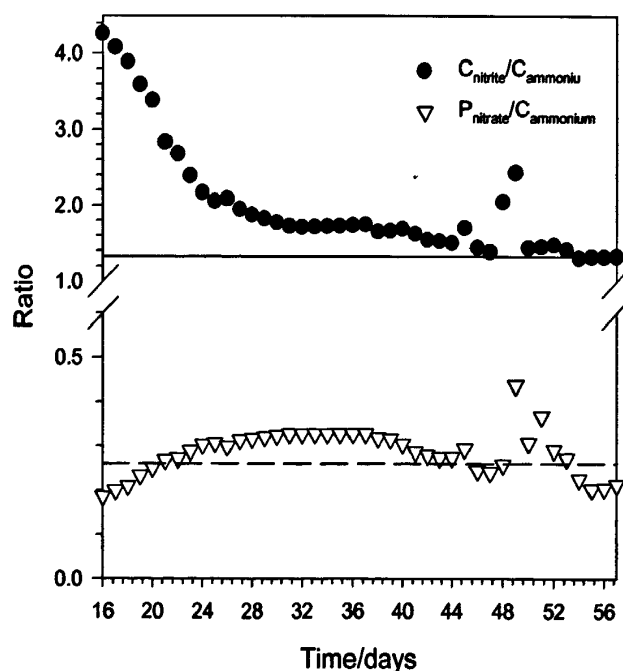


图 3.3 基质调控过程中 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值变化

Fig 3.3 Change of the ratio of $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ and $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ during matrix control process

3.3.2 中间产物调控

在基质调控过程中发现，当进水氨氮和亚硝酸盐氮的浓度达到 200 mg/L 时，反应器内初始的亚硝酸盐氮浓度将超过 100 mg/L，而该浓度将会导致厌氧氨氧化被完全抑制。由于亚硝酸盐氮是厌氧氨氧化所必需的基质之一，那么要提高该厌氧氨氧化反应器的负荷能力，首先就必须解决高亚硝酸氮浓度对厌氧氨氧化反应的抑制问题。Van de Graaf 等人的研究发现这种抑制可以通过添加少量厌氧氨氧化反应的中间产物得以解除^[20]，中间产物主要包括联氨和羟胺，并且只要联氨 >1.4 mg/L 或羟胺 >0.7mg/L 就能快速消除抑制，并且这种调控手段持续时间很长，在序批式反应器中即使换水之后仍能保持效果。郑平等认为联氨和羟胺等中间产物在调控过程中主要作用是触发厌氧氨氧化反应，而厌氧氨氧化反应过程中则会继续产生联氨和羟胺以保证反应的顺利延续^[108]。

为确定联氨和羟胺的最佳添加量，从反应器中取泥水混合物 100mL 至 150mL 序批式厌氧培养罐中进行批量实验，并且补充 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_2 至泥水混合物中使初始氨氮和亚硝酸盐的浓度为 100 mg/L。联氨和羟胺的投加浓度梯度均为：0 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L。

添加联氨对厌氧氨氧化影响的实验结果如图 3.4 所示，当联氨添加量为 5 mg/L 时，厌氧氨氧化的氨转化速率、亚硝酸盐转化速率和硝酸盐产生速率均达到最大值。

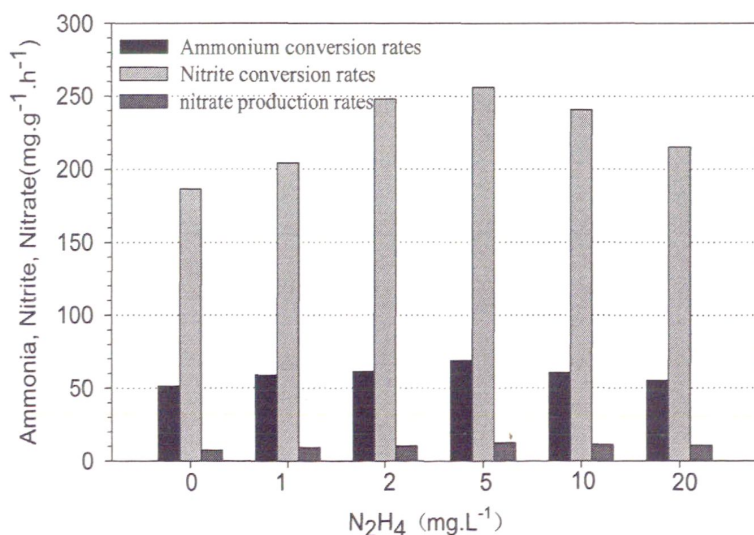


图 3.4 添加联氨对厌氧氨氧化反应的影响

Fig 3.4 Effect of N_2H_4 on anaerobic ammonium oxidation

添加羟胺对厌氧氨氧化影响的实验结果如图 3.5 所示，当羟胺添加量为 2mg/L 时，厌氧氨氧化的氨转化速率、亚硝酸盐转化速率和硝酸盐产生速率均达到最大值。

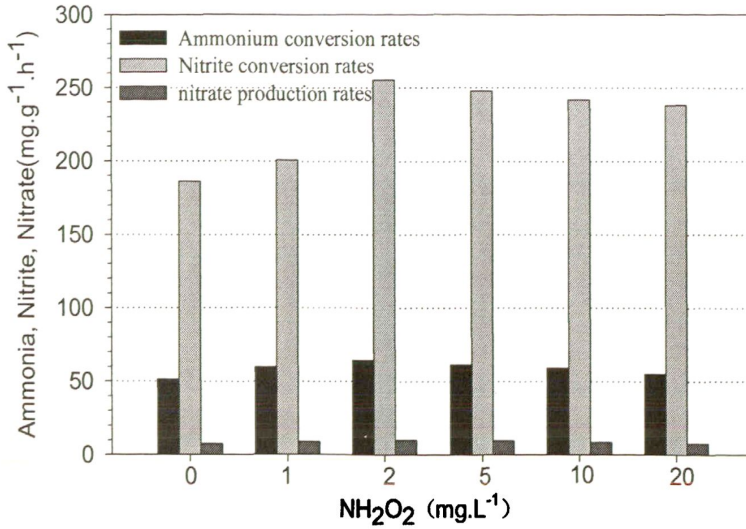


图 3.5 添加羟胺对厌氧氨氧化反应的影响

Fig 3.5 Effect of NH₂O₂ on anaerobic ammonium oxidation

由式 1.34、式 1.35 和式 1.36 可知，羟胺与氨反应生成联氨，联氨释放电子还原为氮气，亚硝酸盐与联氨释放的电子生成羟胺，即羟胺和联氨将厌氧氨氧化反应形成链式循环，任何一个环节都不可或缺，而任何一个环节都能成为触发反应的端口。因此，Van de Graaf 等^[20]认为同时添加羟胺和联氨两种物质将会更利于厌氧氨氧化反应的进行，并且经过优化实验得出结论发现联氨和羟胺各添加 1mg/L 时效果最佳。因此本实验在单因素实验的基础上结合文献研究结论，确定联合添加按照 1mg/L+1mg/L。

中间产物调控实验按照如下方式进行：将进水氨氮和亚硝酸盐氮浓度同时由基质调控完成时的 150 mg/L 上升至 200mg/L，即基质调控时发生厌氧氨氧化严重抑制的基质浓度，同时添加联氨和羟胺各 1 mg/L，然后仍旧按照 50 mg/L 的梯度增加进水负荷。实验结果如图 3.6 所示，联合添加联氨和羟胺后，厌氧氨氧化未再受到亚硝酸盐氮的抑制，在进水氨氮和亚硝酸盐氮浓度稳定在 200 mg/L 时，反应器的脱氮性能不断增强（TN 去除率不断增并在第 3d 至第 7d 维持在 65-67%）。在第 8d 将进水的氨氮浓度和亚硝酸盐氮浓度提高至 250 mg/L，尽管厌氧氨氧化活性未受明显抑制，但是反应器脱氮性能不增反降，TN 去除率最大仅为 49%，那么可以假设中间物质的添加并不能继续提高反应器的负荷能力。综合进水基质浓度和 TN 去除率可以算出在进水氨氮和亚硝酸盐氮浓度均为 200mg/L 和 250mg/L 时反应器单周期内去除的总氮量是基本一致的，分别为 453mg 和 465mg，这个结果也进一步证实了中间产物调控能够解除亚硝酸盐对厌氧氨氧化的抑制，但不能提高反应器的负荷能力的假设。

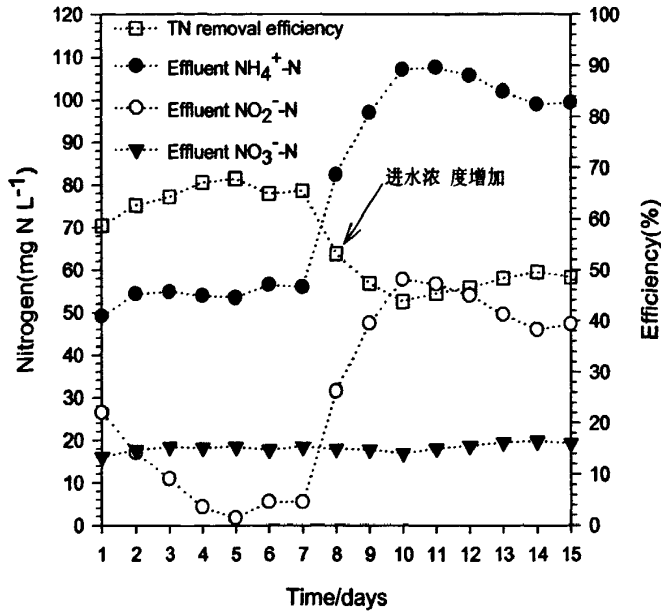


图 3.6 联合添加联氨和羟胺后氮素浓度变化曲线

Fig 3.6 Evolution of the concentration of nitrogen compounds after adding N_2H_4 and NH_2O_2

在图 3.6 的基础上对联合添加联氨和羟胺后 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 变的比值化进行计算, 计算结果如图 3.7 所示, $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值变化趋势稳定, 均非常接近理论值, 说明反应器中厌氧氨氧化过程已经达到稳定, 也就是联氨和羟胺的添加并不会影响反应器中共存的亚硝酸菌、厌氧氨氧化菌的平衡。

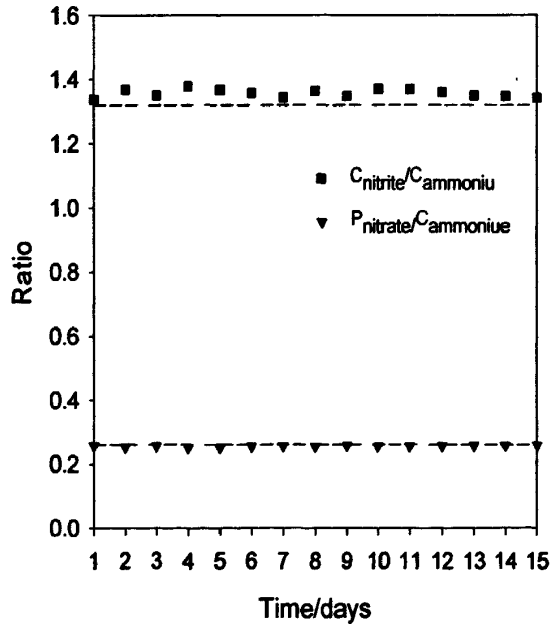


图 3.7 联合添加联氨和羟胺后 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 和 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值变化

Fig 3.7 Change of the ratio of $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ and $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ after adding N_2H_4 and NH_2O_2

中间产生调控稳定时（联合添加联合和羟胺后的第 15d）对反应器中的厌氧氨氧化活性进行检测，结果为 $0.83\text{kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgVSS}/\text{day}$ ，与基质调控完成后的厌氧氨氧化活性基本上（ $0.81\text{kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgVSS}/\text{day}$ ）没有变化，活性检测结果同样也验证了中间产物调控能够解除亚硝酸盐对厌氧氨氧化的抑制但不能提高反应器的负荷能力的结论。

3.3.3 NO_x 气相调控

联合添加联氨和羟胺能够消除亚硝酸盐对厌氧氨氧化的抑制作用，但是并不能进一步提高其负荷能力，即无法提高反应器的氨转化速率和亚硝酸转化速率。NO 和 NO₂ 和同样也是亚硝酸菌的代谢中间产物，Schmidt 等人^[150]的研究认为 NO_x 既可以影响厌氧氨氧化活性，也能影响厌氧氨氧化菌的生长。因此，考虑在反应器中通入 NO 和 NO₂ 气体对厌氧氨氧化的活性和氨氧化菌的生长进行刺激。进行 NO_x 气相调控之前首先对 NO 和 NO₂ 的最佳添加量进行确定，实验方法同确定联氨和羟胺的添加量相似，即从反应器中取泥水混合物 100mL 至 150mL 序批式厌氧培养罐中进行批量实验，不同的是此实验补充 (NH₄)₂SO₄ 和 NaNO₂ 至泥水混合物中使初始氨氮和亚硝酸盐的浓度为 250 mg/L。结合 Schmidt 等人^[150]的研究，本实验中 NO 对比实验采取的添加梯度为：0 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、600 mg/L、1000 mg/L，NO₂ 对比实验采取的添加梯度为：0 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、150 mg/L、200 mg/L。

添加 NO 对厌氧氨氧化影响的实验结果如图 3.8 所示，添加 NO 对厌氧氨氧化的亚硝酸盐转化速率影响较明显，在添加量为 150ppm 时亚硝酸盐转化速率达到最大值 231.8mg/（g·h）。但是添加 NO 对氨转化速率基本上没有影响，添 8 种不同浓度的 NO 时，反应器的氨转化速率均保持在 63~71 mg/（g·h）之间。

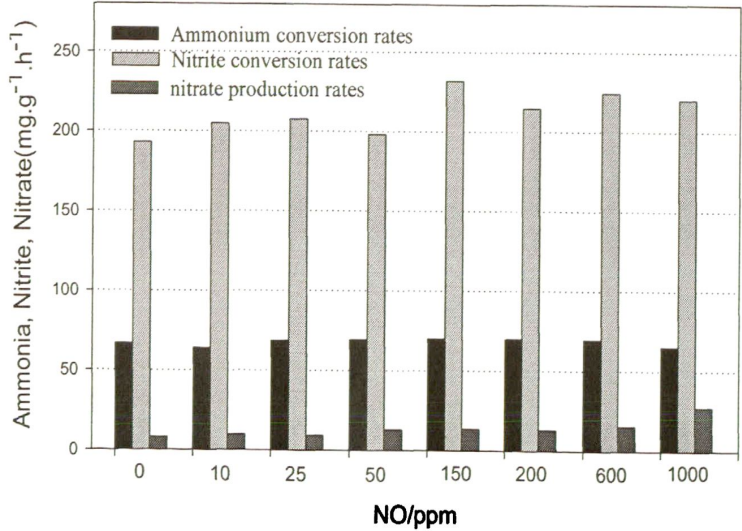


图 3.8 添加 NO 对厌氧氨氧化反应的影响

Fig 3.8 Effect of NO on anaerobic ammonium oxidation

添加 NO_2 对厌氧氨氧化影响的实验结果如图 3.9 所示, 添加 NO_2 对厌氧氨氧化的亚硝酸盐转化速率和氨转化速率的影响均较明显, 在 NO_2 添加量为 50ppm 时反应器的亚硝酸盐转化速率和氨转化速率都达到最大值, 分别为 $211.4 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $113.1 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

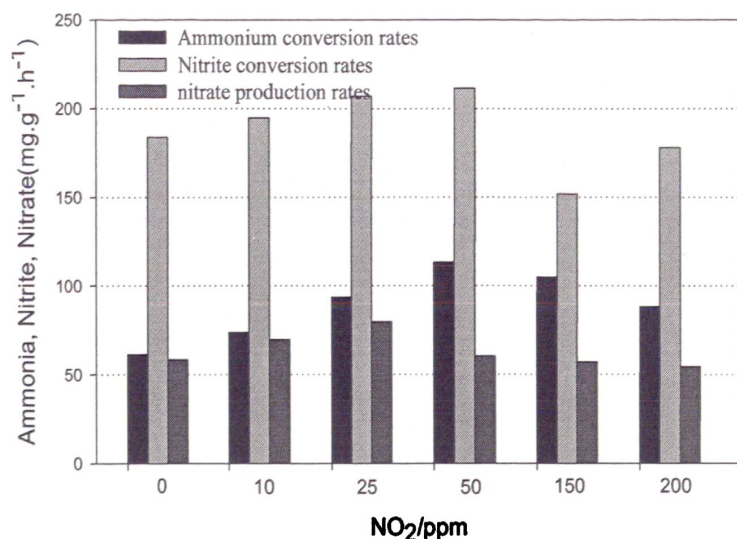


图 3.9 添加 NO_2 对厌氧氨氧化反应的影响

Fig 3.9 Effect of NO_2 on anaerobic ammonium oxidation

将图 3.8 和图 3.9 的数据进行换算, 可计算得到添加 NO 和 NO_2 对 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 比值的影响, 结果如表 3.5 所示, NO 和 NO_2 对 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 比值的影响的规律性非常明显, $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 比值随着 NO 添加浓度的升高而升高, 随着 NO_2 添加浓度的升高而降低。造成这种变化的原因就是 NO 能够刺激厌氧氨氧化菌活性, 而它对亚硝酸菌活性基本没有影响, 这就导致亚硝酸菌进行的氨氧化在整个系统中的贡献率降低, 这就会导致系统的亚硝酸盐转化速率整体提升, 从而使得亚硝酸盐消耗量相对提高, 即 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 比值增大;

而 NO_2 则能同时刺激亚硝酸菌与厌氧氨氧化菌活性, 使得氨转化速率和亚硝酸盐转化速率同时增大, 但是 NO_2 对氨转化速率的影响更大, 并且随着 NO_2 添加浓度的升高这种影响的差异性越大, 从而使得氨的消耗量相对提高, 即 $C_{\text{nitrite}}/C_{\text{ammoniu}}$ 比减小。

表 3.5 添加 NO 和 NO₂ 对 C_{nitrite}/C_{ammoniu} 比值的影响

Table 3.5 Effect of NO and NO₂ on C_{nitrite}/C_{ammoniu}

NO _x 浓度/ppm	添加 NO 时 C _{nitrite} /C _{ammoniu} 比值	添加 NO ₂ 时 C _{nitrite} /C _{ammoniu} 比值
0	1.32	1.35
10	1.38	1.33
25	1.42	1.3
50	1.37	1.29
100	1.51	1.28
150	1.54	1.25
200	1.52	1.21
600	1.55	未测
1000	2.61	未测

上述实验已经证明添加一定量的 NO 和 NO₂ 均会对厌氧氨氧化反应活性产生影响，能够提高反应器的厌氧氨氧化速率，但是上述实验都是在进水氨氮浓度和亚硝酸盐氮浓度稳定在 250mg/L 完成的，而 NO_x 调控的最终目的是增强反应器的脱氮性能，脱氮性能既包括反应活性也包括抗负荷能力。因此在确定 NO 和 NO₂ 的最优添加量的基础上（分别为 150ppm 和 50ppm）尝试提高反应器负荷，并比较两者对提高厌氧氨氧化反应器负荷能力的影响。实验仍旧采用 150mL 序批式厌氧培养罐进行，即平行运行 2 套厌氧培养罐，初始条件完全一致，预培养后分别添加 150ppm NO 和 50ppm NO₂，然后逐渐按照 50mg/L 的浓度梯度不断增加负荷。

添加 150ppmNO 的培养罐的实验结果如图 3.10 所示，当进水氨氮浓度在 250mg/L 时，NO 能够轻微刺激厌氧氨氧化性能，使得 TN 去除效率从第 1d 的 53.01%提高至第 6d 的 54.43%。当进水氨氮浓度提高至 300mg/L 时，NO 的刺激虽然能使厌氧氨氧化细菌免受高氨氮负荷的抑制，但是其对提高厌氧氨氧化反应器的处理能力几乎没有效果，TN 去除效率未见明显提升。而当水氨氮浓度提高至 350mg/L 时，系统几乎崩溃，TN 去除率大幅度下降，反应器内逐渐出现浮泥。因此，迅速将进水氨氮浓度调回 300mg/L，反应器又逐渐恢复正常。也就是说添加 NO 能够使厌氧氨氧化系统承受更大的氨氮负荷，最高能够达到 300 mg/L，但是无法提升其对总氮的去除能力，即 NO 刺激只能增强厌氧氨氧化抗击高负荷抑制的能力而无法提升其处理效率。

添加 NO 后第 24d，对反应器中的厌氧氨氧化活性进行检测，结果为 0.85kg NH₄⁺-N /kgvss/day，与中间产物调控完成后的厌氧氨氧化活性（0.83kg NH₄⁺-N /kgvss/day）基本上没有变化，活性检测结果同样也验证了 NO 调控不能大幅度提升厌氧氨氧化活性，从而无法提升反应器处理效率。

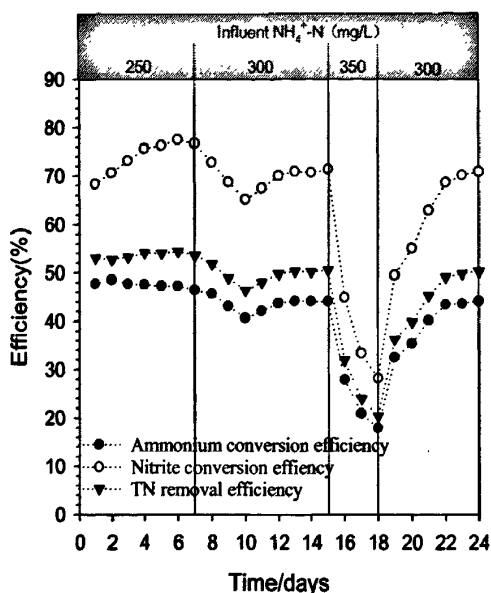


图 3.10 添加 150ppm NO 对厌氧氨氧化反应器负荷能力的影响

Fig 3.10 Effect of 150ppm NO on loading capacity of ANAMMOX reactor

添加 50ppm NO_2 的培养罐的实验结果如图 3.11 所示, 与添加 NO 相比, 添加 NO_2 不但能够增强厌氧氨氧化抗击高负荷抑制的能力, 而且能够轻微的提升反应器的处理效率。前者表现为添加 NO_2 使反应器最大能够适应 350mg/L 的进水氨氮负荷, 而添加 NO 则只能使反应器最大适应 300mg/L 的进水氨氮负荷。后者变现为, 在进水氨氮浓度均为 300mg/L 时, 添加 NO_2 时反应器的最大 TN 去除率达到了 53.09%, 而添加 NO 时反应器的最大 TN 去除率则为 44.09%, 也就是说添加 NO_2 使反应器获得了相比添加 NO 高出 11% 的 TN 去除能力。

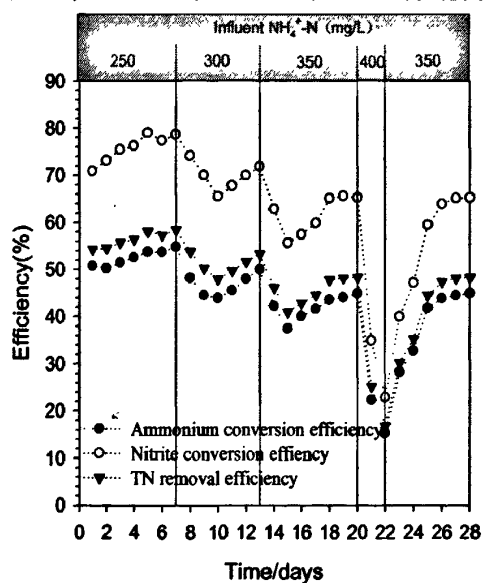


图 3.11 添加 50ppm NO_2 对厌氧氨氧化反应器负荷能力的影响

Fig 3.11 Effect of 50ppm NO_2 on loading capacity of ANAMMOX reactor

添加 NO_2^- 后第 28d, 对反应器中的厌氧氨氧化活性进行检测, 结果为 $0.97\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS}/\text{day}$, 中间产物调控完成后的厌氧氨氧化活性 ($0.83\text{kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS}/\text{day}$) 有较大幅度的提升, 活性检测结果说明添加 NO_2^- 能够在一定程度上提升厌氧氨氧化活性, 厌氧氨氧化活性的提升则能提高反应器的脱氮速率, 从而使得单周期脱氮效率提高。

3.3.4 颗粒化调控

本课题组通过长期的实验研究发现, 通过添加 Ca^{2+} 可以促进污泥的颗粒化, 从而形成颗粒污泥, 并且最优值为 25 mg/L 。因此, 本研究在培养厌氧氨氧化颗粒污泥的过程中, 持续添加了 25 mg/L Ca^{2+} , 观察污泥颗粒化对厌氧氨氧化负荷能力的影响。添加 25 mg/L Ca^{2+} 对厌氧氨氧化反应器负荷能力的实验结果如图 3.12 所示。与添加 NO_2^- 相比, 添加 Ca^{2+} 实现污泥颗粒化后, 反应器能够承受更高的进水氨氮负荷, 在进水氨氮负荷达 400 mg/L 时, 反应器的最大 TN 去除率达到了 44.85% 。当进水氨氮负荷继续增大至 500mg/L 时, 即使反应器仍能实现氨氮和亚硝酸盐氮的同步去除, 但是 TN 去除率最大只有 23.65% 。

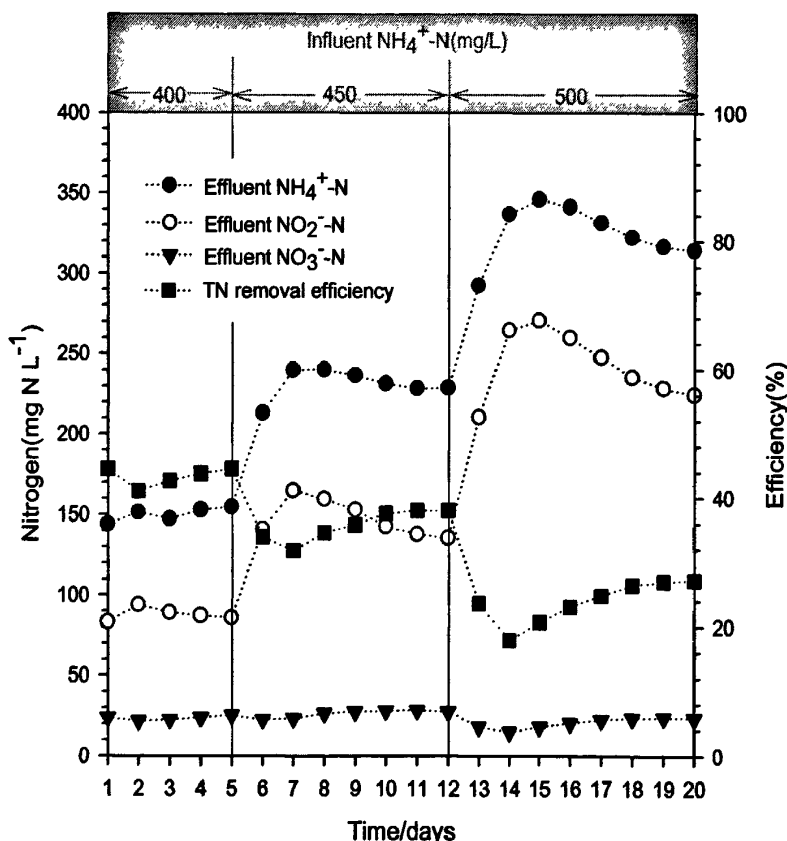


图 3.12 添加 25 mg/L Ca^{2+} 对厌氧氨氧化反应器负荷能力的影响

Fig 3.12 Effect of adding 25 mg/L Ca^{2+} on loading capacity of ANAMMOX reactor

在进水氨氮负荷为 400 mg/L 时检测厌氧氨氧化活性, 结果为 $0.99\text{kg NH}_4^+-\text{N}$

/kgvss/day，与 NO₂ 调控后的的厌氧氨氧化活性（1.02kg NH₄⁺-N /kgvss/day）基本一致，这进一步说明 Ca²⁺也不能强烈刺激厌氧氨氧化活性。但是 Ca²⁺的添加改变了活性污泥的结构，使污泥絮体逐渐向颗粒化污泥转变，颗粒化污泥的紧致结构更加有利于反应器抵抗冲击负荷。

3.3.5 微量有机质调控

厌氧氨氧化属于典型的自养反应，厌氧氨氧化细菌的生长不需要有机质供给碳源。但是纯粹的无机废水几乎是不存在的，在废水处理过程中，有机质的影响不可避免，在有机物的参与下，反硝化等多种异养反应往往同时进行，并形成对氨氮或亚硝酸盐氮的基质竞争，可能影响厌氧氨氧化细菌的生长速率及其活性，最终影响脱氮效果。因此，本实验研究了在反应器中加入有机质（甲醇）对厌氧氨氧化活性的影响。实验方法同确定联氨和羟胺的添加量相似，即从反应器中取泥水混合物 100mL 至 150mL 序批式厌氧培养罐中进行批量实验，本实验中有有机质对比实验采取的添加梯度为：0 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、500mg/L、1000 mg/L。

添加有机质（甲醇）对厌氧氨氧化影响的实验结果如图 3.13 所示，当有机质的添加浓度较低时（<50 mg/L）对厌氧氨氧化的氨和亚硝酸盐转化速率的影响不明显，当有机质的添加量为 100mg/L 时亚硝酸转换速率迅速降至 151.33 mg/(g·h)。继续增大有机质的添加量至 1000mg/L 时，氨转化速率和亚硝酸盐转换速率只有 14.12 和 102.35 mg/(g·h)。批式实验表明，添加有机质对厌氧氨氧化的活性并没有刺激作用，相反，当进水有机质浓度>100 mg/L 时，反应器的厌氧氨氧化活性会受到极大抑制。

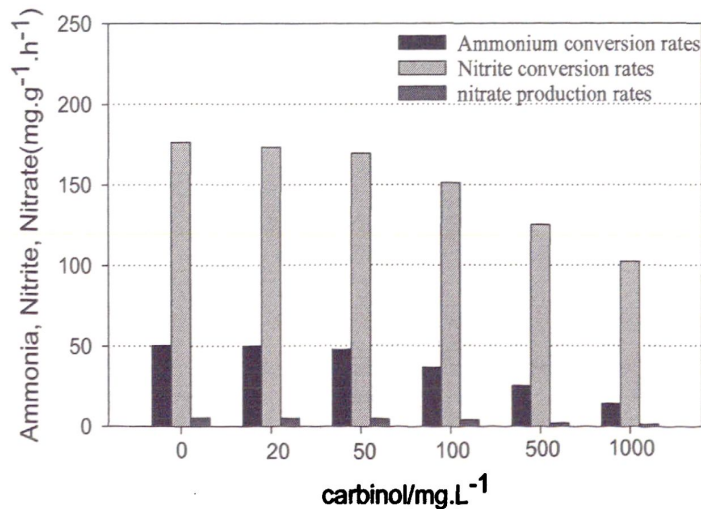


图 3.13 添加甲醇对厌氧氨氧化反应的影响

Fig 3.13 Effect of adding methanol on ANAMMOX reactor

3.4 稳定运行阶段

通过采取基质调控，中间产物调控， NO_x 调控，颗粒化调控，微量有机质调控等手段，厌氧氨氧化的活性和负荷能力逐步提高。虽然颗粒化污泥能够承受更高的进水氨氮负荷，但是反应器的 TN 去除率很低，因此，厌氧氨氧化稳定阶段的进水氨氮负荷控制在 350 mg/L ，并且在实验过程中持续添加中间产物联氨（ 1 mg/L ）和羟氨（ 1 mg/L ）， 50 ppm NO_2 ， 25 mg/L Ca^{2+} 。稳定运行期 N 浓度变化曲线的实验结果如图 3.14 所示。在稳定运行阶段，氨氮和亚硝酸盐氮能够同步去除，TN 去除率稳定在 50% 左右。

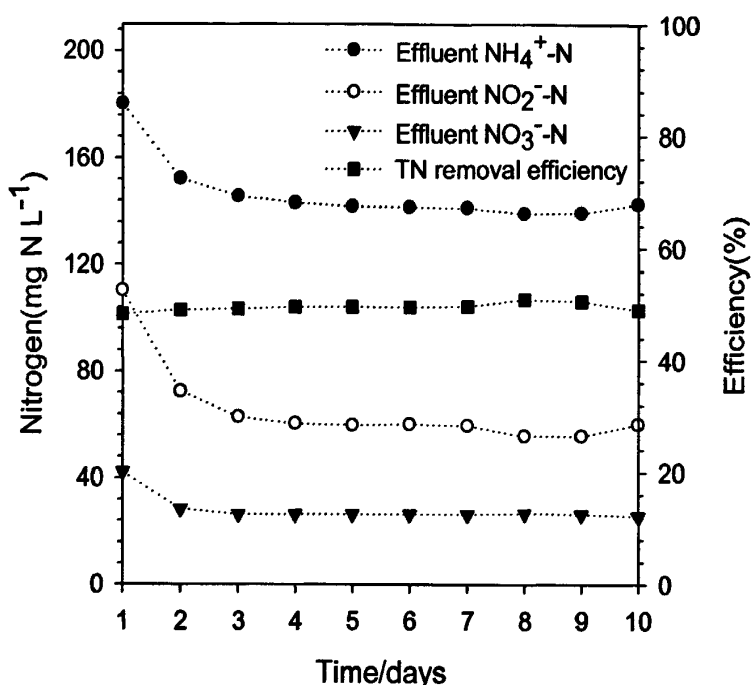


图 3.14 稳定运行阶段 N 浓度变化曲线

Fig 3.14 Evolution of the concentration of nitrogen compounds during activity stable phase

第4章 亚硝化/厌氧氨氧化耦合工艺研究

实践证明, 尽管亚硝化与厌氧氨氧化反应条件需求苛刻, 但是亚硝化与厌氧氨氧化的耦合工艺对于高氨氮浓度废水确实具有良好的适应性和处理效果。基于短程硝化与厌氧氨氧化的耦合, 目前主要开发出了两类脱氮新工艺, 一类为两级反应, 以 SHARON-ANAMMOX (Single Reactor for High Ammonium Removal Over Nitrite-ANAMMOX) 为代表, 该工艺是荷兰 Delft 大学 2001 年开发了一种新型的脱氮工艺^[1]。其基本原理是先在一个反应器内有氧条件下, 将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 部分氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 然后在另一个反应器内缺氧条件下将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化为 N_2 。另一类为单级反应, 短程硝化和厌氧氨氧化在一个反应器中实现, 以 CANON 为代表, 该工艺也是由 Delft 大学又开发完成, 基本原理是在限氧条件下利用氨氧化菌和厌氧氨氧化菌的协同作用, 在同一个反应器中完成短程硝化和厌氧氨氧化^[2]。

在实际工程中, 两种类型的工艺都已有不少应用的案例, 最具代表性的是由荷兰某公司建造的 4 处污水处理设施, 其中采用两级工艺的有 3 处, 其中就包括鼎鼎有名的荷兰鹿特丹 Dokhaven 污水处理厂泥消化上清液处理项目, 该工程设计处理负荷 $490 \text{ kgN}\cdot\text{d}^{-1}$, 实际处理能力 $750 \text{ kgN}\cdot\text{d}^{-1}$, 另外两处分别是荷兰 Lichtenvoorde 工业废水项目和日本三重县半导体厂; 采用一级工艺的 1 处项目是荷兰 Olburgen 工业废水项目^[15]。

从各工程实践来看, 解决亚硝化与厌氧氨氧化的耦合方式、提高反应体系的适应能力仍然是各种工艺所面临的关键问题, 而且从已有的研究来看, 无论是单级工艺还是两级工艺, 都有自身特有的优缺点, 如何取长补短也成为研究的重点方向。本章通过接种实验室已经成功驯化完成的短程硝化和厌氧氨氧化污泥, 分别采取两级和一级工艺对两者进行耦合, 前者是在一个好氧 SBR 反应器和一个厌氧 SBR (即 ASBR) 反应器中串联实现亚硝化和厌氧氨氧化的耦合工艺, 后者是在一个 SBR 反应器中实亚硝化和厌氧氨氧化的工艺。在两级工艺和一级工艺的调试过程中, 充分总结两者的优缺点, 并在此基础上自主开发了序批式内循环反应器, 以期为亚硝化和厌氧氨氧化耦合工艺的工程应用提供参考。

4.1 材料与方法

4.1.1 实验装置

4.1.1.1 SBR-ASBR 两级工艺

SBR 和 ASBR 实验装置结构与 2.1.1 和 3.1.1 中介绍的一致, SBR 亚硝化反应

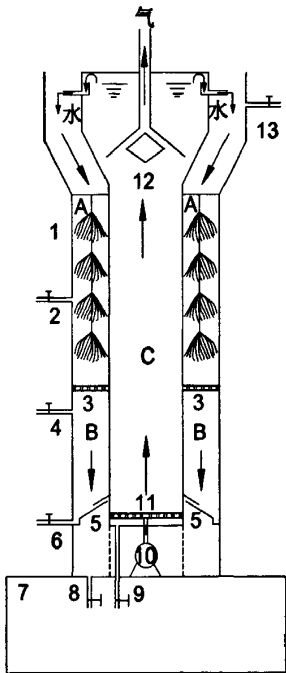
器的体积定为 800ml, ASBR 厌氧氨氧化反应器的体积定为 125ml, 耦合系统每天的换水量为 800ml, 使得 SBR 亚硝化反应器和 ASBR 厌氧氨氧化反应器的 HRT 分别为 1d 和 3.75h。SBR 反应器的温度维持在 $30\pm1^{\circ}\text{C}$, DO 浓度控制在 0.8~1.5 mg/L 之间, 进水 pH 浓度控制在 7.8。ASBR 的反应器温度控制在 $30\pm1^{\circ}\text{C}$, 耦合启动后以 SBR 的出水作为 ASBR 的进水。

4.1.1.2 SBR 单级工艺

SBR 单级实验装置结构与 2.1.1 中介绍的基本一致, 体积设定为 1000ml。

4.1.1.3 序批式内循环工艺

如图 4.1 所示的体积为 5L 的序批式内循环反应器 (其中内径为 15 cm, 高为 45cm), 采用材质为有机玻璃的塔式, 短程硝化区悬挂半软性组合式纤维填料。序批式循环反应系统包括内筒的厌氧氨氧化区、外筒的短程硝化区和脱氧区, 附属系统主要包括在线监测系统、内循环布水系统、短程硝化区溶解氧控制系统、温度控制系统、pH 和碱度实时调控系统。



A.短程硝化区 B.脱氧区 C. 厌氧氨氧化区

- 1.半软性组和纤维填料 2.短程硝化区取样口 3.曝气装置 4.出水口 5. 泥水分离器
6.泥水分离器排泥口 7.反应器支架 8.脱氧区取样口及排泥口 9.厌氧氨氧化区取样口及排
泥口 10.内循环泵 11.布水器 12.三相分离器 13.进水口

图 4.1 序批式内循环反应器结构示意图

Fig 4.1 Schematic representation of the sequencing batch inner loop reactor

反应器采用与 SBR 类似的序批式运行方式，运行周期分为：进水-运行-沉淀-出水-闲置 5 个步骤，进出水口设置在短程硝化区与脱氧区结合处；反应器底部设置循环水泵和泥水分离器，通过控制循环水泵的功率和扬程控制厌氧氨氧化区的升流速度；厌氧氨氧化区顶部设置三相分离器和布水沟堰；短程硝化区设置可升降的溶解氧控制装置。通过开启反应器底部的污泥排放阀门，及时排除过剩的生物膜（或活性污泥）及代谢产物。

4.1.2 污泥接种方案

实验所用的接种污泥有 4 种，一是取自本文第二章的亚硝化反应器，二是取自第三章厌氧氨氧化反应器，另外两种分别取自长沙市黑麋峰垃圾填埋场渗滤液处理厂的硝化池和厌氧反硝化池。

4.1.3 实验用水

实验采用模拟废水，配方按照实验需求分别参照 2.13 和 3.2.2。

4.1.4 检测方法

检测方法同 2.1.4。

4.2 SBR-ASBR 两级工艺

4.2.1 耦合启动

为加快 SBR 亚硝化反应器和 ASBR 厌氧氨氧化反应器中污泥的富集速度，在直接接种亚硝化污泥和厌氧氨氧化污泥的同时，分别在 SBR 亚硝化反应器和 ASBR 厌氧氨氧化反应器中补充硝化污泥和反硝化污泥（分别取自沙市黑麋峰垃圾填埋场渗滤液处理厂的硝化池和反硝化池）。分别采取第二章和第三章的调控策略对两个反应器中的活性污泥进行快速富集，经过大约一周的预培养，SBR 中的亚硝酸菌与 ASBR 中厌氧氨氧化菌活性已能达到实验要求。耦合启动的过程就是将 ASBR 的进水由模拟废水换成 SBR 的出水，而 SBR 的进水仍然采用 2.13 所示的模拟废水，其中氨氮浓度保持在 250mg/L。

耦合启动持续了一周，实验结果如表 4.1 所示，尽管 SBR 亚硝化反应器出水的 $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 比值维持在 1 左右，完全能够满足 ASBR 厌氧氨氧化反应器的基质需求，但令人惊讶的是 ASBR 厌氧氨氧化反应器在第 1d 的 TN 去除率仅为 4.11%，并且在接下来的 6d 里出现连续下降，并且反应器中活性污泥不断出现浮泥，而浮泥现象往往代表活性污泥死亡^[72]。

为什么 SBR 亚硝化反应器出水正常，而 ASBR 厌氧氨氧化反应器却完全没有处理能力？经分析，最可能原因是 SBR 亚硝化反应器的出水碱度不足，Guvén 等

人的研究都发现足够的碱度是厌氧氨氧化反应进行的基本条件之一，而亚硝化反应器中氨氧化作用是典型的产酸耗碱过程，根据式 1-1 可知，每氧化 1molNH_4^+ 就会产生 2molH^+ ^[152]。实际检测 SBR 亚硝化反应器出水 pH 值，发现其 pH 仅为 6.1，Jetten 等的研究认为厌氧氨氧化细菌生长的适宜 pH 范围应为 6.7~8.0，pH 为 6.1 的进水将抑制厌氧氨氧化菌的活性^[95]，同时检测出水碱度，发现碱度仅为 25mg/L（以 CaCO_3 计），难以满足 ASBR 厌氧氨氧化反应器中细菌生长的要求。

表 4.1 调节前 SBR-ASBR 两级工艺除氮效果

Table 4.1 Effect of nitrogen removal by SBR-ASBR process

时间 (d)	进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	SBR 亚硝化出水 (ASBR 厌氧氨氧化进水)			ASBR 厌氧氨氧化出水			TN 去 除率 (%)
		$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
1	250	123.17	112.23	12.35	118.96	102.38	18.38	4.11
2	250	115.35	117.64	15.27	127.97	100.73	21.27	0.01
3	250	123.65	114.77	8.26	135.98	104.38	23.28	-5.45
4	250	121.96	118.75	7.86	127.94	108.32	25.38	-4.65
5	250	115.14	124.34	11.23	129.38	112.39	25.38	-6.86
6	250	114.34	126.67	4.36	136.29	117.93	27.39	-12.6
7	250	118.43	109.31	11.75	133.27	118.35	28.63	-12.1

4.2.2 碱度调节

从耦合启动失败的教训来看，要获得稳定的亚硝化-厌氧氨氧化两级耦合工艺，就必须实时调整 SBR 亚硝化反应器出水的碱度以使其满足 ASBR 中厌氧氨氧化反应对碱度的需求。根据进水氨氮浓度（250 mg/L），若 50%的氨氮被亚硝酸菌氧化成亚硝酸盐，剩余 50%的氨氮用于厌氧氨氧化过程，按照每氧化 1molNH_4^+ 产生 2molH^+ 的比例进行计算^[91]，进水氨氮浓度为 250 mg/L 时将同步消耗至少 250mg/L 碱度，而为了保持反应器的碱度同时使 pH 稳定，一般采用 NaHCO_3 作为外加碱度，本实验将进水碱度控制在 1250mg/L（以 CaCO_3 计）以完成 SBR-ASBR 两级工艺的耦合。调整碱度后耦合工艺运行 10d 的效果如表 4.2 所示，在第 1~8d 耦合系统的 TN 去除效率逐渐上升（由第 1d 的 48.76%上升至第 8d 的 75.63%），在第 8~10d 耦合系统的 TN 去除效率稳定在 78%左右。实验结果表明，碱度的调整基本消除了 SBR 亚硝化反应器出水 pH 过低对厌氧氨氧化菌的抑制作用，也为厌氧氨氧化反应提供了必须的碱度，使得 SBR-ASBR 两级耦合工艺获得了较为稳定的脱氮性能。

表 4.2 调试后的短程硝化-厌氧氨氧化联合工艺除氮效果

Table 4.2 Effect of nitrogen removal by SBR-ASBR 两级 process

时间 (d)	进水 NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	SBR 亚硝化出水			ASBR 厌氧氨氧化出水			TN 去 除率 (%)
		(ASBR 厌氧氨氧化进水)						
		NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	
1	250	121.32	110.26	15.38	65.35	36.39	26.37	48.76
2	250	119.28	112.26	12.79	57.20	30.31	24.01	55.39
3	250	127.39	115.86	3.98	58.93	25.49	19.30	58.51
4	250	122.86	108.17	11.28	55.66	19.47	25.44	59.77
5	250	118.09	122.28	7.79	39.35	18.34	25.07	66.90
6	250	117.37	123.87	5.38	34.79	14.86	23.66	70.68
7	250	120.38	119.29	3.49	36.33	8.35	22.22	73.24
8	250	119.03	118.34	2.03	33.86	5.92	21.15	75.63
9	250	118.38	127.37	1.28	24.78	3.82	22.26	79.65
10	250	117.25	123.93	1.08	25.24	2.48	22.08	80.08

4.2.3 负荷提升

经碱度调节后,SBR-ASBR 两级耦合工艺在进水氨氮浓度为 250 mg/L 时获得了较为稳定的脱氮性能,为进一步考察该耦合系统的负荷能力,不断提升进水氨氮浓度(提升梯度按 50 mg/L 计),直到系统的总氮去除能效率不再上升或者出现异常下降。

负荷提升过程如图 4.2 所示,在 35d 中进水氨氮共进行了 5 次调整,第一次是第 1d 由 250 mg/L 调整至 300mg/L,第二次是第 8d 由 300 mg/L 调整至 400mg/L,第三次是第 20d 由 400mg/L 调整至 500mg/L,第四次是第 26d 由 500 mg/L 调整至 600mg/L,第五次是第 29d 由 600 mg/L 调回至 500mg/L。在 250mg/L 提升至 500mg/L 的过程中,尽管每次负荷提升都会使得 TN 去除率有小幅下降,但是 TN 去除率在整体上是不断上升的,并且在 500mg/L 时达到稳定并维持在 80%左右。第四次将进水氨氮浓度由 500 mg/L 调整至 600mg/L 时,反应器的 TN 去除率出现了大幅度的连续下降,这种连续下降一般是由于进水负荷超过了反应器的承受能力,导致脱氮系统的某个环节受到抑制。为防止反应器的活性污泥受到不可逆损伤,在第 29d 立即将进水浓度调回至 500mg/L。

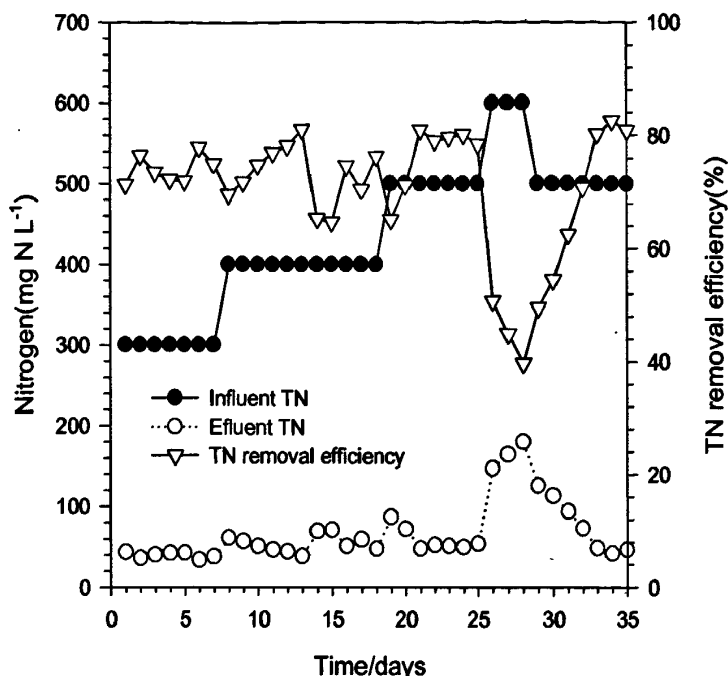


图 4.2 SBR-ASBR 两级耦合工艺总氮去除性能

Fig 4.2 The nitrogen removal performance of two stage SBR-ASBR coupling process

分别对 SBR 亚硝化反应器和 ASBR 厌氧氨氧化反应器中氮素浓度的变化进行分析, 结果分别如图 4.3 和 4.4 所示。在进水氨氮浓度为 300 mg/L 时, SBR 亚硝化反应器具有较高的氨转换效率和亚硝酸盐积累率, 分别达到 50%和 90%左右, 出水氨氮浓度和亚硝酸盐氮浓度的比值接近 1:1, 为 ASBR 厌氧氨氧化反应器的厌氧氨氧化过程提供了较好的水质基础。在第 14d, 由于设备故障, 导致系统的 DO 突然上升至 5 mg/L, 可以观察到, SBR 亚硝化反应器出水的氨氮浓度急剧下降, 同时, 氨氮过度转换为亚硝酸盐氮, 并出现一定程度的硝酸盐氮积累, 导致出水氨氮和亚硝酸盐氮的比值降至 0.53, 在进水氨氮浓度的不断提高的过程中, 出水氨氮浓度和亚硝酸盐氮浓度的比值一直维持在 1:1 左右, 直到因进水氨氮浓度过高 (600 mg/L) 而导致亚硝化系统接近崩溃。但是这种因进水氨氮浓度过高而导致的系统崩溃并不是永久性的, 只要持续时间不长并快速将负荷降低, 系统即可恢复原有水平。

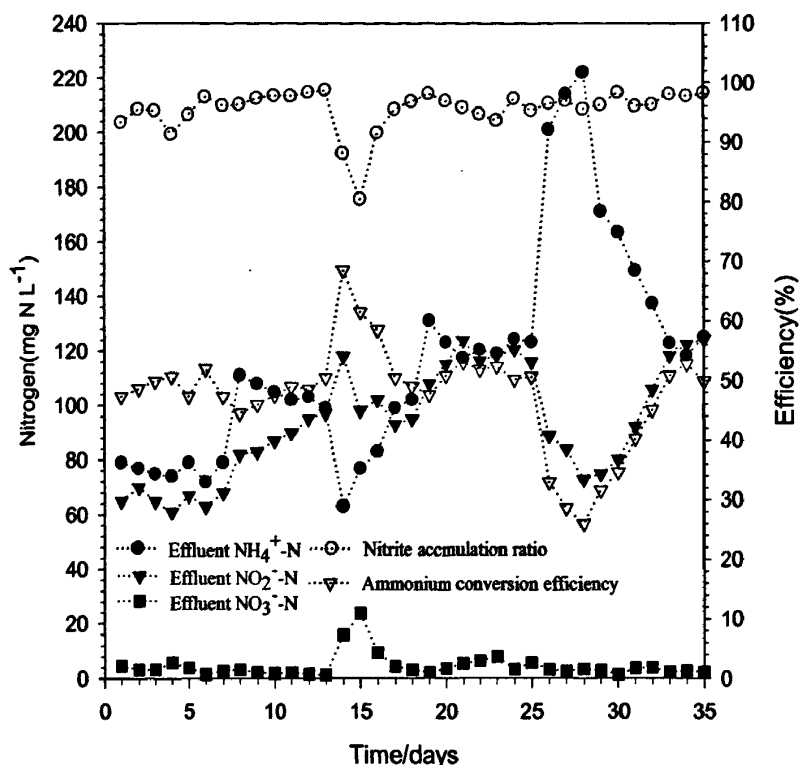


图 4.3 SBR 亚硝化反应器的氮素浓度变化

Fig. 4.3 Evolution of the concentration of nitrogen compounds in partial nitrification reactor

ASBR 厌氧氨氧化反应器的出水氮素浓度能够反应整个耦合系统的处理效果, 如 4.4 所示, ASBR 厌氧氨氧化反应器出水中的氨氮、亚硝酸盐氮以及硝酸盐氮浓度都维持在较稳定的水平, 但是在第 14d 因设备故障导致 SBR 出水中的亚硝酸盐比例过高时, ASBR 出水中的氨氮、亚硝酸盐氮以及硝酸盐氮浓度发生了较大的波动, 还有就是在第 26d 将进水氨氮浓度由 500 mg/L 调整至 600 mg/L 时, 由于 SBR 反应器基本未将氨氮转化为亚硝酸盐氮, 因此 ASBR 进水中的亚硝酸盐氮浓度非常低, 使得厌氧氨氧化反应基质不足, 出水氨氮浓度大幅增高。

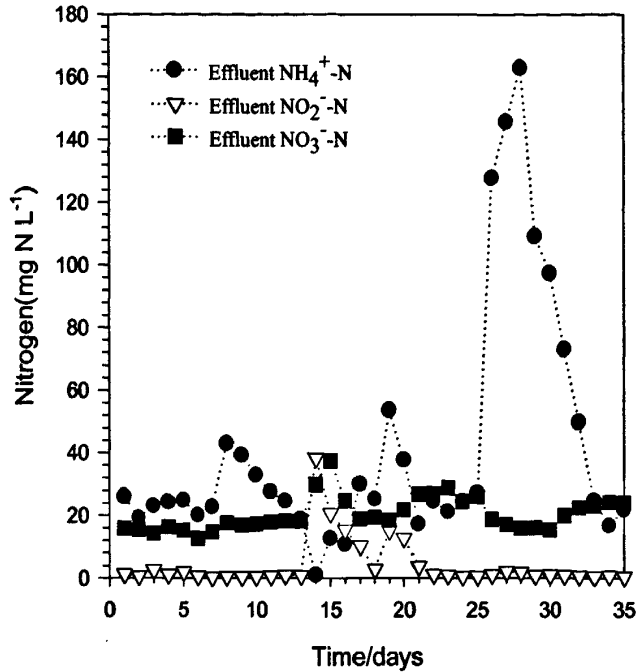


图 4.4 ASBR 厌氧氨氧化反应器的氮素浓度变化

Fig. 4.4 Evolution of the concentration of nitrogen compounds in anaerobic ammonium oxidation reactor

4.3 单级 SBR 工艺

在对 SBR-ASBR 两级工艺耦合亚硝化和厌氧氨氧化的实验中发现,该工艺存在以下几个问题:一是 SBR 亚硝化反应器时耗碱反应,其出水作为 ASBR 厌氧氨氧化反应器进水时必须调整碱度;二是系统稳定性较差,两级反应的任意一级遭到破坏都将使整个系统崩溃,如实验的第 14d 因设备故障造成 SBR 亚硝化反应器的亚硝酸盐积累过度而造成处理效果不佳;三是系统菌种单一,抗负荷能力较差;四是两种反应分开进行,需要各自设置反应装备,增加了反应容积,在实际工程中会导致投资加大。鉴于上述原因,研究单级工艺,寻找更为简单的工艺调控方法成为一个必然选择,为此,本研究将进一步对单级反应器——单级 SBR 工艺进行探讨。

单级 SBR 工艺的研究分为两个阶段:一是启动阶段,采用模拟废水进行实验,通过改变反应器的曝气量,使好氧氨氧化菌和厌氧氨氧化共存于反应器中,并实现稳定的短程硝化-厌氧氨氧化耦合;二是负荷提升阶段,通过不断提高模拟废水(表 2.1)中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度提高反应器的氮负荷,在这个阶段,主要通过提升 DO 浓度、气相中注入 NO_2 的气相调控法来实现系统的高负荷运行。

4.3.1 启动阶段

启动之前，将污泥接种方案 4.1.2 中的 4 种污泥按照 3:3:2:2 的污泥干重比混合，混合后初始污泥浓度为 $2.79 \text{ g vss L}^{-1}$ ，接种后在厌氧条件下预培养一周。

启动阶段，SBR 运行周期为 12h，每个周期由 3 个阶段组成，包括：（1）进水和反应阶段：同时开启搅拌器和曝气机，维持 710 分钟；（2）沉淀阶段：同时关闭搅拌器和曝气机，持续 10 分钟；（3）出水阶段：出水视为瞬间出水。反应器中的反应温度维持在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ，进水 pH 浓度控制在 7.7~8.0，排水比为 0.5。

启动采用如下策略：在第 1~7d，为快速激发亚硝化和厌氧氨氧化之间耦合反应，进水中同时含有 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (200mg/L) 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ (50mg/L)，并且将溶解氧浓度控制在较低水平 ($0.2\sim0.5 \text{ mg/L}$)，含有 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的进水能够使厌氧氨氧化细菌一开始就能获得生长必须的基质，而低溶解氧浓度是为了尽量减少启动初期厌氧氨氧化的抑制作用。在第 8~35d，进水中不再含有 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ，进水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 250mg/L ，同时溶解氧浓度也由 $0.2\sim0.5 \text{ mg/L}$ 提升至 $0.5\sim1.0 \text{ mg/L}$ 。

启动阶段单级 SBR 工艺中出水氮素浓度的变化如图 4.5 所示，出水氨氮浓度随着启动的进行不断降低，第 35d 时仅为 7.1mg/L ，出水亚硝酸盐氮浓度在第 4d 起就维持在较低水平，约 $1\sim5 \text{ mg/L}$ ，出水硝酸盐氮则到第 12d 开始维持稳定，在 21mg/L 左右波动。由于启动初期在反应器中补充了硝化污泥和反硝化污泥，因此在前 7d 中部分菌体的死亡会释放少量氨氮，加之反应初期的亚硝酸菌与厌氧氨氧化菌尚未稳定，使得氨氮出水浓度较高。而出水硝酸盐氮浓度在前 7d 都较低，同样是因为反应初期的亚硝酸菌与厌氧氨氧化菌的活性尚未恢复，而且可能还有部分反硝化菌能够以菌体死亡释放的有机质继续生存从而消耗反应器中的硝酸盐。

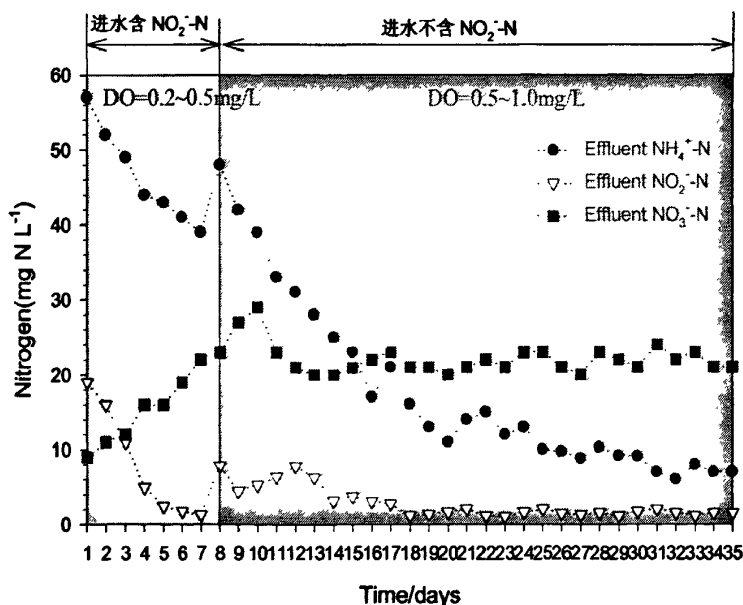
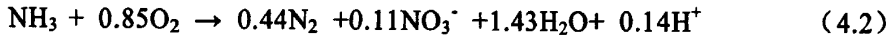
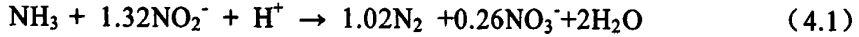


图 4.5 单级 SBR 工艺启动阶段出水氮素浓度的变化

Fig. 4.5 Evolution of the concentration of nitrogen compounds in one stage SBR reactor

厌氧氨氧化反应和单级 SBR 工艺（实质为 CANON）的化学反应可以分别用式 4.1 和式 4.2 表示：



由式 4.1 和式 4.2 可知，厌氧氨氧化反应与 CANON 反应的产物中都有硝酸盐氮，如果反应器中由亚硝化产生的亚硝酸盐全部被厌氧氨氧化反应所消耗，那么产生的硝酸盐氮量与消耗的氨氮量得比值应越接近 0.11，而如果进水中含有亚硝酸盐氮，且进水中亚硝酸盐氮的比例越大，那么该比值将会偏大。

根据图 4.5 和进水氮素浓度对单级 SBR 工艺启动过程中硝酸盐氮产量与氨氮消耗量比值的变化进行计算，结果如图 4.6 所示。由于第 1~7d 的进水中含有 50mg/L 的亚硝酸盐氮，所以 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}$ 的比值明显大于 0.11，并且这种影响直到第 11d 才彻底消除（此时 $P_{\text{nitrate}}/C_{\text{ammoniu}}=0.116$ ）。第 12d 以后该比值始终低于 0.11，这是由于氨氧化反应产生的亚硝酸盐氮并不能全部被厌氧氨氧化过程利用，使得产生的硝酸盐氮低于理论值。

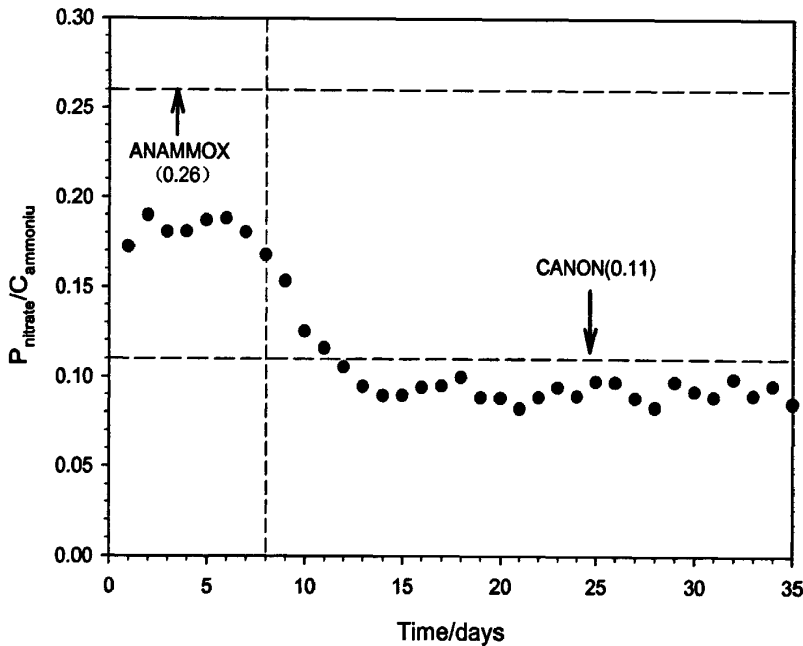


图 4.6 单级 SBR 工艺启动阶段硝酸盐氮产量与氨氮消耗量的比值

Fig. 46 Molar ratios of nitrate production to ammonium consumption in one stage SBR reactor

由 CANON 工艺的反应式 4.2 可知，亚硝化与厌氧氨氧化在单级 SBR 中的耦合工艺中同样属于耗碱过程，但是此时消耗 1mol NH_4^+ 仅仅产生 0.14mol H^+ ，相比两级工艺中每氧化 1mol NH_4^+ 就将产生 2mol H^+ 的产酸量，那么单级工艺所需额外添加的碱度仅为两级工艺的 7%。而且，在氨氮负荷较低的情况下，反应中所

产生的 H^+ 对反应器的 pH 变化甚至可以忽略不计。对稳定运行的单级 SBR 工艺进出水 pH 的变化进行检测，结果如图 4.7 所示，反应器进水 pH 维持在 7.7~8.0 之间，出水 pH 则始终维持在 7.2~7.5 之间，尽管出水 pH 略低于进水 pH，但是在浓度为 250mg/L 进水氨氮条件下，反应器始终不需要外加酸碱来调节系统的 pH。

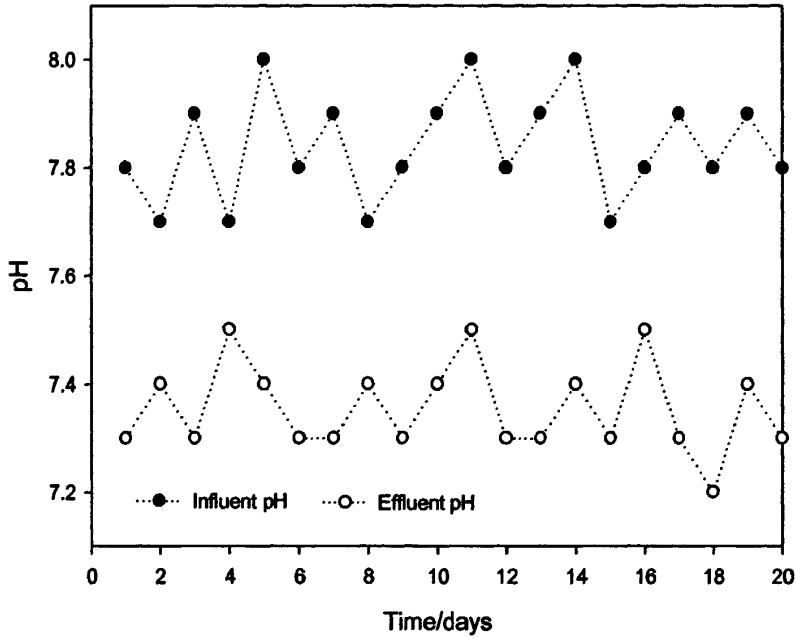


图 4.7 单级 SBR 工艺稳定运行时进出水 pH 的变化

Fig. 4.7 Variation of pH during the stable phase in one stage SBR reactor

4.3.2 负荷提升阶段

单级 SBR 工艺启动完成后，尝试逐步提高其氨氮负荷，即将进水氨氮浓度由 250 mg/L 逐渐增加至 500 mg/L，考察不同进水氨氮负荷下单级 SBR 工艺的稳定性和抗负荷能力，在提升氨氮负荷过程中，同时根据反应需要进行 DO 调节和 NO_2 调节。单级 SBR 工艺负荷提升阶段氮素浓度变化如图 4.8 所示。

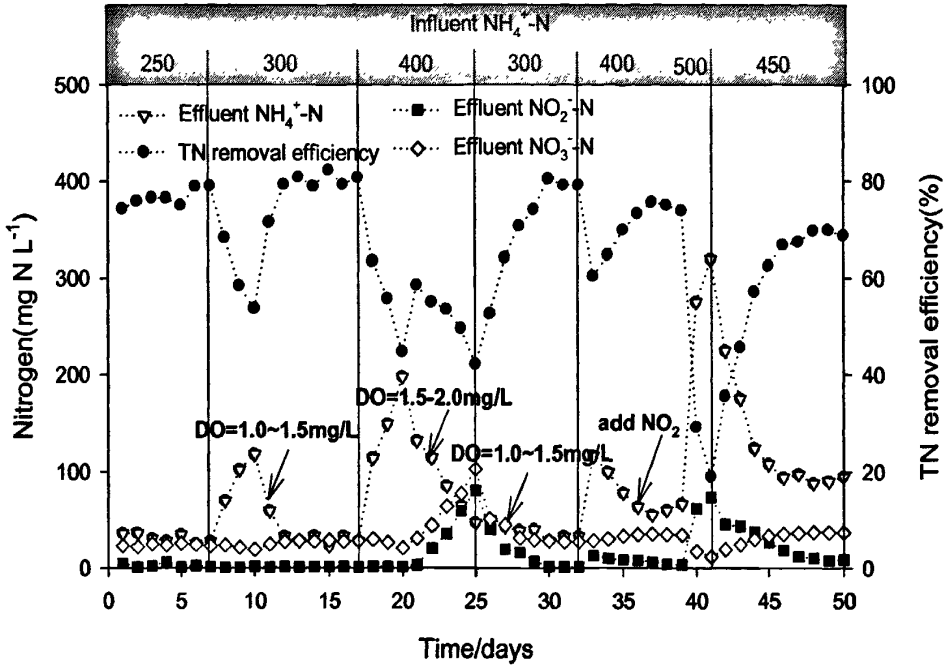


图 4.8 单级 SBR 工艺负荷提升阶段氮素浓度变化

Fig. 4.8 Evolution of the concentration of nitrogen compounds during the increasing loading phase in one stage SBR reactor

在模拟废水条件下，可用氨氧化速率、亚硝酸盐氧化速率和厌氧氨氧化速率的变化来表征反应器中氨氧化菌、亚硝酸盐氧化菌和厌氧氨氧化菌的活性。具体如下所示：

$$\Delta N = (NH_4^+ - N_{in}) - ((NH_4^+ - N_{eff}) + (NO_2^- - N_{eff}) + (NO_3^- - N_{eff})) \quad (4.3)$$

$$AOR = \frac{(NH_4^+ - N_{in}) - (NH_4^+ - N_{eff}) - (\Delta N / 2.04)}{HRT} \quad (4.4)$$

$$NOR = \frac{(NO_3^- - N_{eff}) - (0.26 \cdot \Delta N / 2.04)}{HRT} \quad (4.5)$$

$$ANR = \frac{\Delta N}{HRT} \quad (4.6)$$

其中， $NH_4^+ - N_{in}$ 是指进水中氨氮的浓度 ($mg N L^{-1}$)， $(NH_4^+ - N_{eff})$ ， $(NO_2^- - N_{eff})$ ， $(NO_3^- - N_{eff})$ 分别指出水中氨氮，亚硝酸盐氮，亚硝酸盐氮的浓度 ($mg N L^{-1}$)。

可根据图 4.8 所示的实验结果计算氨氧化速率、亚硝酸盐氧化速率和厌氧氨氧化速率，结果如图 4.9 所示。

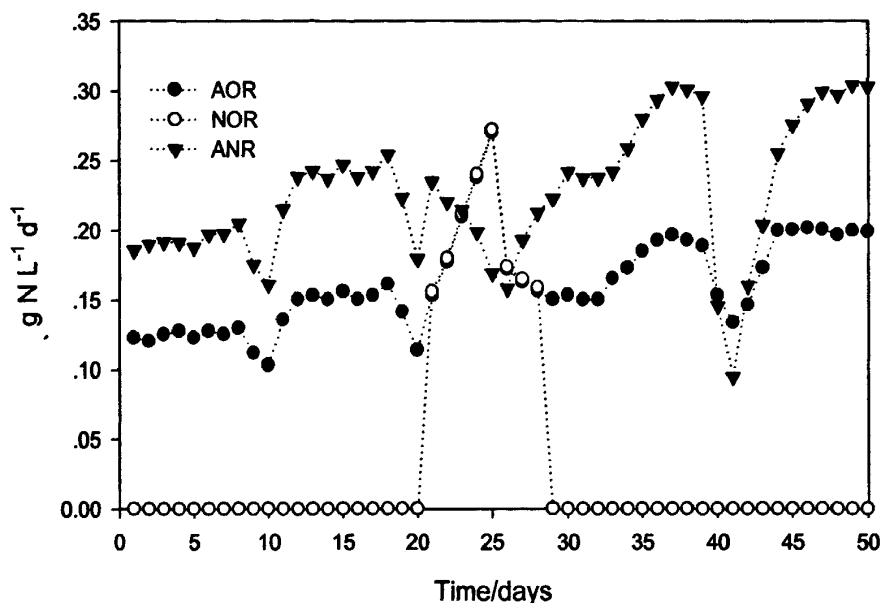


图 4.9 单级 SBR 工艺负荷提升阶段氨氧化速率、亚硝酸盐氧化速率和厌氧氨氧化脱氮速率的变化

Fig. 4.9 Evolution of the ammonia and nitrite oxidation rates, and nitrogen removal rate in one stage SBR reactor

由图 4.8 和 4.9 可知, 当进水氨氮浓度在 250 mg/L 时, 单级 SBR 工艺能够很稳定的运行, 氨氧化速率和厌氧氨氧化脱氮速率分别为 0.127 和 $0.197 \text{ N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, 系统 TN 去除率达 80% 左右。当反应进行到第 8 d, 进水氨氮浓度上升至 300 mg/L, 此时, 出水氨氮浓度上升, 氨氧化速率和厌氧氨氧化脱氮速率下降, 运行 3 d 后, 氨氧化速率降和厌氧氨氧化脱氮速率降至 0.103 和 $0.161 \text{ N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, TN 去除率只有 50% 左右。研究发现^[88], 增大反应器的 DO 浓度可以使得氨氮的转换率上升, 提高氨氮的去除能力。从第 11d 起, 将反应器的 DO 增大至 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$, 实验发现, 氨氧化速率和厌氧氨氧化脱氮速率随着 DO 的上升而上升, 分别达到 0.152 和 $0.241 \text{ N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, 同时, TN 去除率最高可达 85% 左右。之后, 继续增大进水氨氮浓度, 可以观察到, 在较高的氨氮负荷下, 出水氨氮浓度再次出现了升高的问题。为了解决氨氮的处理变差的问题, 继续增大反应器的 DO, 使之上升至 $1.5 \sim 2.0 \text{ mg/L}$, 实验发现, 继续增大 DO 浓度已经不能解决氨氮的负荷问题, 虽然出水氨氮浓度降低, 但是在高 DO 条件下, 氨氮过度转换, 出水硝酸盐氮的浓度也上升, 同时, 高 DO 也抑制了厌氧氨氧化菌的活性, 厌氧氨氧化脱氮速率降至 $0.169 \text{ N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 。为了恢复反应器的活性, 第 26 d, 将反应器的进水氨氮浓度降回 300 mg/L, 同时降低反应器内的 DO 浓度, 使之维持在 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$ 。实验结果表明, 单级 SBR 工艺的最适应 DO 浓度约为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$ 。由第三章厌氧氨氧化的调控可知,

NO_2 可以促进反应器中氨氮的转换性能。从第 33 d 起,向反应器中通入 50 ppm 的 NO_2 ,研究发现,氨氧化速率和厌氧氨氧化脱氮速率随着 NO_2 的加入而逐渐上升,最终达到 0.196 和 $0.301 \text{ N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$,TN 去除率随约有下降,但是仍能达到 80% 左右。继续增大进水氨氮浓度,使之达到 500 mg/L,此时,单级 SBR 工艺反应器再次由于负荷过高而出现氮转换下降的问题,TN 去除率降低。为了恢复单级 SBR 工艺的性能,再次将进水氨氮浓度降至 450 mg/L,研究发现,虽然系统能够较稳定的运行,但是此时 TN 的去除率只有 70% 左右,处理效果不太理想。

综上所述,单级 SBR 工艺在运行过程中不需要外加酸碱来调节系统的 pH,工艺操作较简单易行。单级 SBR 工艺反应器占地面积较小,投资费用也较低。这是 SBR-ASBR 两级工艺无法比拟的优点。但是,通过研究不同进水氮负荷下单级 SBR 工艺的稳定性 and 抗负荷能力亦发现,单级 SBR 工艺的最大氮负荷比 SBR-ASBR 两级工艺更低。同时需要严格控制反应器的 DO 浓度,一旦 DO 浓度超过极限值,将直接影响反应器的运行效果和稳定性。

4.4 序批式内循环反应工艺

为解决和克服上述现有技术中存在的缺陷,在充分吸取一级工艺和两级工艺的优点的基础上提供一种序批式内循环生物脱氮工艺及其装置,同时解决两级工艺中短程硝化的代谢产物亚硝酸盐的积累对反应装置中的微生物产生抑制的问题和一级工艺中专性厌氧的厌氧氨氧化细菌长期受到溶解氧抑制的问题,为更加充分的发挥短程硝化和厌氧氨氧化组合工艺的生物脱氮能力提供一种良好的解决方案。本实验研制了序批式内循环反应装置。其特征在于:①工艺的运行工序结合序批式工艺和内循环工艺的优点,既具有序批式工艺设备紧凑、运行灵活的特点,又具有内循环工艺容积负荷高、占地面积省、抗低温能力强的特点;②工艺将短程硝化单元和厌氧氨氧化单元集成于同一个反应装置中但又保持相互独立,使短程硝化单元和厌氧氨氧化单元在实时协作的同时又具有相互独立的工艺操作;③短程硝化区和厌氧氨氧化区的体积比可以根据不同的废水水质和处理深度进行调节,调节方式是通过改变曝气装置的位置和短程硝化区填料高度,操作方便灵活;

所述工艺的具体运行工序包括 4 个阶段:①进水期,将进水 pH 值预先调节至 7.8 左右,从短程硝化区上端的进水;②反应期,短程硝化区的溶解氧浓度控制在 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$,厌氧氨氧化区的升流速度控制在 0.6 m/h ,废水中的氨氮在循环过程中在短程硝化区和脱氧区被转化为亚硝酸盐,亚硝酸盐又和氨氮在脱氧区和厌氧氨氧化区被转化为氮气,在循环脱氮的同时,废水中的部分有机物被一些微生物降解去除;③沉淀期,上述反应期结束后停止曝气和水力循环使反应装置进入沉淀期,利用自然沉降达到泥水分离的目的;④排水排泥期,上述沉淀过程完成后,从脱氧区中部排出处理后的废水,从脱氧区泥水分离器的排泥口、脱氧

区底部排泥口和厌氧氨氧化底部排泥口排出剩余污泥。

向有效容积为 5L 的序批式内循环反应器中添加实验室已经培养良好的短程硝化和厌氧氨氧化污泥，并分别在好氧区和厌氧区中同时补充硝化污泥和反硝化污泥（分别取自沙市黑麋峰垃圾填埋场渗滤液处理厂的硝化池和反硝化池），经过短时间的调控，污泥的短程硝化和厌氧氨氧化性能很快恢复活性，之后仍以自配模拟废水作为反应器的进水进行实验。在开始反应的阶段，将序批式内循环反应器好氧区和厌氧区的体积分别控制在 3L 和 2L，反应器初始 HRT 控制在 10 h。进水氮负荷通过调整模拟废水（如表 2.1 所示）中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度来提高，进水氨氮浓度由 250 mg/L 逐渐升至 900 mg/L。实验结果如下图所示：

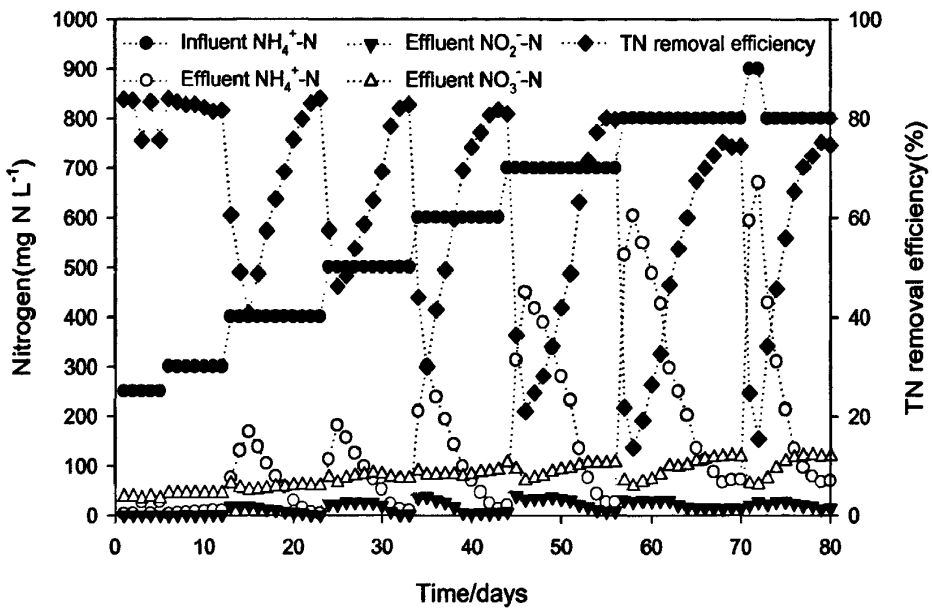


图 4.10 序批式内循环反应器在调控期内的氮素变化曲线

Fig. 4.10 Evolution of the concentration of nitrogen compounds of sequencing batch inner loop reactor during the adjustment period

由实验结果可知，在进水氮负荷较低（250 和 300 mg/L）时，出水氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的浓度均较低，系统 TN 的去除率达 83% 左右。当进水氨氮浓度升至 400 mg/L 时，出水氨氮浓度急剧升高，运行几天后，反应器并没有因为适应负荷而有所下降，反而出现 TN 去除率持续下降的趋势，此时，将反应器的 HRT 升至 12h。实验结果表明，通过增大 HRT 的方法可以提升序批式内循环反应器对 N 负荷的适应，提升反应器的 TN 去除率，运行 7 d 后，系统的脱氮性能得到恢复。继续增大进水的氨氮浓度，同样出现了 TN 去除率下降的情况，采取延长系统 HRT 的方法，反应器的性能均能得到恢复。在进水氨氮浓度为 400，500，600，700，800 mg/L 时对应的 HRT 分别为 15，18，20，24 h。在第 71 d，反应

器的进水氨氮浓度上升至 900 mg/L，在 HRT 高达 24 h 的条件下，TN 的去除率仍出现了很大程度的下降，而继续延长反应器的 HRT 将不再有实际意义。因此，将反应器的进水氨氮浓度降回 800 mg/L，系统的 N 转换性能再次得到恢复。实验结果表明，序批式内循环反应器稳定性较好，同时能够承受较高的进水 N 负荷，最高达到 $0.8\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。

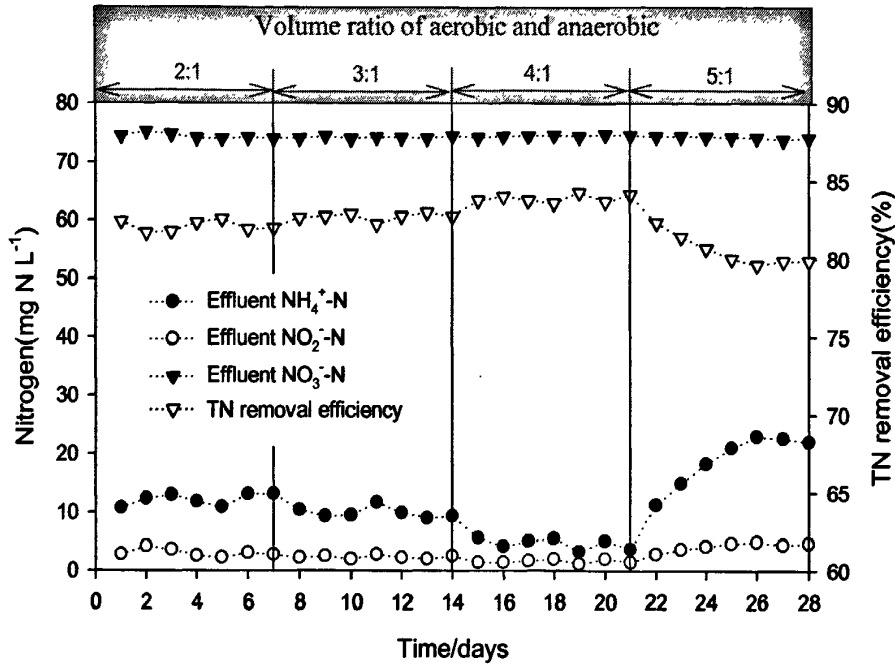


图 4.11 不同体积比对序批式内循环反应器中氮素变化曲线的影响

Fig. 4.11 Evolution of the concentration of nitrogen compounds of sequencing batch inner loop reactor during different volume ratio

短程硝化区和厌氧氨氧化区的体积比可以根据不同的废水水质和处理深度进行调节，调节方式是通过改变曝气装置的位置和短程硝化区填料高度。在确定了系统的最高负荷后，继续研究内循环反应器短程硝化区和厌氧氨氧化区体积变化的情况，从而确定最优的好氧区和厌氧区的体积比。在实验过程中，保持进水在中等 N 负荷下，进水氨氮浓度为 500 mg/L，反应器的 HRT 为 18 h。好氧区与厌氧区的体积比按照 2:1，3:1，4:1，5:1 的比例进行研究，实验结果如下图所示。

由实验结果可知，随着序批式内循环反应器内好氧区和厌氧区体积比的增大，反应器内出水氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的浓度均随之下降，出水 TN 的去除率增大，最高可达 84% 左右。但是，当好氧区和厌氧区体积比继续增大至 4:1 时，去除效果没有继续上升，反而出现了 TN 下降的现象。研究结果表明，在好氧区和厌氧区体积比为 3:1 时，系统具有最好的反应效果，TN 去除率最大。

序批式内循环装置的有益效果在于：

- (1) 序批式内循环生物脱氮工艺既具有序批式工艺设备紧凑、运行灵活的特点，又具有内循环工艺容积负荷高、占地面积省、抗低温能力强的特点。
- (2) 将短程硝化单元和厌氧氨氧化单元进行高效集成，省去一些多余的管道、处理设施和操作程序，降低了能耗并简化了管理。
- (3) 短程硝化单元和厌氧氨氧化单元实现了同步的独立操作和实时协作，短程硝化单元及时为厌氧氨氧化单元提供反应基质，而厌氧氨氧化单元则及时为短程硝化单元消除亚硝酸盐的毒性。
- (4) 在内循环操作条件下，短程硝化单元产生的酸度与厌氧氨氧化单元产生的碱度能够及时中和，减少反应过程中为保持各区 pH 值而消耗的酸碱。
- (5) 序批式内循环生物脱氮装置在短程硝化区和厌氧氨氧化区之间设脱氧区，避免了溶解氧随废水进入厌氧氨氧化区而形成对厌氧氨氧化细菌的有氧抑制。
- 综上所述，序批式内循环工艺具有运行灵活、管理方便、设备紧凑、污泥产量小、能耗低、基建运行费用低、脱氮效率高，并且处理效果稳定等特点。

4.5 亚硝化/厌氧氨氧化耦合工艺的对比研究

通过对三种工艺的调控发现，三种工艺均能实现亚硝化/厌氧氨氧化的耦合作用，并且能够达到较好的 TN 去除效果，现对三种工艺的处理效果进行对比，实验结果如下表所示。三种工艺在运行过程中的需氧量和运行费用均较低。SBR-ASBR 两级工艺投资费用较高，单级 SBR 工艺和序批式内循环工艺的投资费用都较低；并且，这两种工艺在运行过程中不需进行 pH 和碱度调节，而 SBR-ASBR 两级工艺则需外加碱度调节系统的 pH 值。三种工艺中，序批式内循环工艺能够承受最高的 NH_4^+ 负荷，其次是 SBR-ASBR 两级工艺，单级 SBR 工艺的抗负荷性则较差。对氮的去除能力序批式内循环工艺仍是最高，SBR-ASBR 两级工艺和单级 SBR 工艺对氮的去除能力相当。

表 4.3 亚硝化/厌氧氨氧化耦合工艺的对比

Table 4.3 Comparison of partial nitrification-anaerobic ammonium oxidation process			
各种参数	SBR-ASBR 两级	单级 SBR 工艺	序批式内循环
NH_4^+ 负荷 ($\text{kgN}/\text{m}^3\cdot\text{d}$)	0.5	0.4	0.8
除氮效率	80%	80%	84%
是否需要 pH 和碱度调节	是	否	否
需氧量	低	低	低
投资费用	中等	低	低
运行费用	低	低	低

第 5 章 亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化耦合工艺研究

亚硝化与厌氧氨氧化耦合工艺是目前研究最为广泛的一种新型组合式生物脱氮工艺,该组合工艺结合了氮循环过程中两种自养生物对氮元素的转化作用,首先是利用亚硝酸菌的氨氧化作用将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,然后利用厌氧氨氧化细菌分别以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为电子受体和电子供体形成 N_2 ,全过程无需消耗有机质,并且大幅度减少了氧气的消耗量,从而从根本上减少了有机物和能源的消耗。但是从目前的研究来看,单纯的无机脱氮工艺在实际工程上难以推广,氨氮的去除和有机质的去除难以从工程手段上割裂。并且众多学者的研究成果也发现了厌氧氨氧化和反硝化作用共存的可能性,甚至亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化三者共存的可能性^[111,153]。

这些可能性为解决含厌氧氨氧化的组合工艺的工程适应性提供了更加广阔的视野,为从工程手段上解决含有厌氧氨氧化的组合工艺对有机物等污染物的适应性问题,分别采用目前最成熟的活性污泥反应器(SBR)和生物膜反应器(SBBR)的方式对亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化的耦合工艺进行研究。SBR 和 SBBR 两种反应器中,微生物群落分别以活性污泥和生物膜的形式存在。众多研究认为,在 SBBR 反应器中的生物膜的微生物聚集形态更加有利于各种微生态环境的存在,特别是在生物膜纵向结构上,由于氧传递在纵向结构上形成的梯度,往往使得生物膜从内到外形成稳定的好氧—缺氧—厌氧的生态结构,这种结构的稳定有利于多种好氧、缺氧和厌氧微生物的共存,有利于它们之间在长期驯化过程中形成稳定的协同模式。

本章节是在成功实现亚硝化与厌氧氨氧化耦合的基础上,采用相对成熟的 SBR 和 SBBR 工艺进行亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化三者的耦合启动并分别研究其调控方式,并对两者的在启动和调控过程中的性能、氮素变化特征等进行比较,并且同时对两者的细菌群落的变化特征、脱氮机理的共性进行分析。

5.1 实验材料与方法

5.1.1 实验装置

实验中的 SBR 反应器采用如图 2.1 所示的相同装置,SBBR 反应器则是在 2.1 所示的装置的基础上内置半软性组合填料,填料由如图 5.1 所示的单片组成,单片由塑料盘片和丝状纤维组成,塑料盘直径约 8cm,面积约 50.24 cm^2 ,与丝状纤维的总比表面积约 $1300\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。

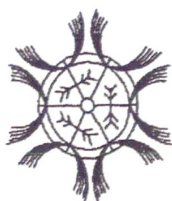


图 5.1 填料单片示意图

Fig 5.1 Schematic representation of filler monomer

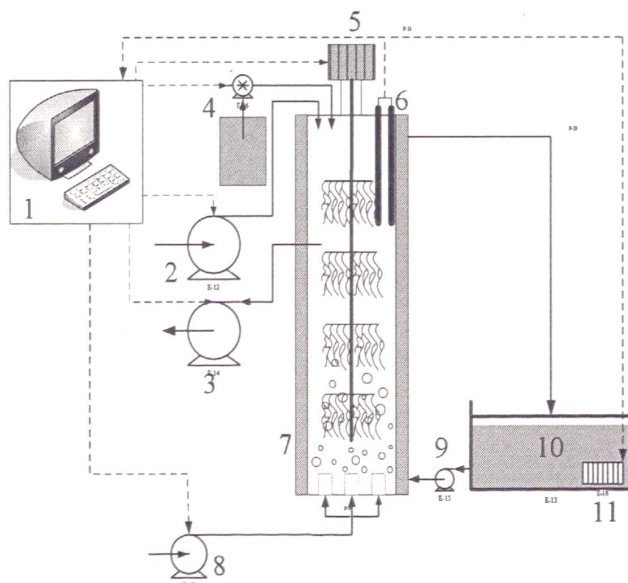
本实验中，反应器中竖向垂直悬挂单片填料 8 片（如图 5.2 所示），每片相距约 5cm。



图 5.2 填料组示意图

Fig 5.2 Schematic representation of combined filler

填充了半软性组合填料的 SBBR 反应器如图 5.3 所示。



- 1.自动控制系统 2.进水泵 3.出水泵 4.pH 控制器 5.悬挂填料的搅拌器 6.传感器（pH, DO, T）7.配有水浴夹层的 SBR 反应器 8.空气压缩机 9.水浴泵 10.水浴储水槽 11.加热器

图 5.3 实验装置

Fig.5.3 Schematic representation of the reactor

5.1.2 接种污泥

实验所用的接种污泥有 2 种，一种是取自长沙市黑麋峰垃圾填埋场渗滤液处理厂的硝化池的硝化污泥，一种取自第三章厌氧氨氧化反应器，两种污泥按照 8:2 的污泥干重比混合，混合后的污泥被接种至新的反应装置中，接种的初始污泥浓度为 $2.18 \text{ g vss L}^{-1}$ 。

5.1.3 实验用水

实验用水同样包括人工模拟废水和原生垃圾渗滤液，具体配方见表 2.1、2.2 和 2.3。

5.1.4 实验方法

SBR 反应器：亚硝化、厌氧氨氧化以及反硝化在 SBR 反应器中的耦合通过两个阶段得以实现，第一阶段（简称阶段 I），反应器采用模拟废水进行实验，通过调整模拟废水（如表 2.1 所示）中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度不断提高反应器的氮负荷，在这个阶段，主要通过无机营养环境将异养反硝化细菌洗脱出反应器，使得亚硝化菌和厌氧氨氧化细菌成为优势菌群。第二阶段（简称阶段 II），进水采用模拟废水（模拟废水中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度稳定在 132 mg/L ）+ 原生垃圾渗滤液（渗滤液水质如表 2.3），原生垃圾渗滤液的比例由 20% 逐渐增加到 100%。

SBBR 反应器：亚硝化、厌氧氨氧化以及反硝化在 SBBR 反应器中的耦合则直接在 SBR 反应器的基础上进行，在 SBR 的滗水进行前将反应器中的泥水充分混合，取其中 50% 的泥水混合物接种至 SBBR 反应器中，补充 SBR 所接种的混合污泥（湖南省某污水处理场消化池的硝化污泥和第三章中厌氧氨氧化反应器的污泥按照 8:2 的污泥干重比混合）至反应器出水污泥浓度为 2.43 g/L 。接种后直接采用渗滤液与模拟废水混合方式进水，渗滤液最初的体积比为 20%，根据出水反应器运行状况适时调整进水中渗滤液比例，直至渗滤液比例增加至 100%。

为增强实验的可比性，SBR 和 SBBR 反应器均采用如图 5.4 所示的运行工序，即每个运行周期为 12h，分成 4 个阶段：①进水期：采取瞬间进水方式；②反应期：将曝气阶段（A）设为 2h，厌氧阶段（O）设为 1h，两者交替进行；③沉淀期：沉淀期为反应期的最后一个厌氧段；④滗水期：按瞬间出水计算。

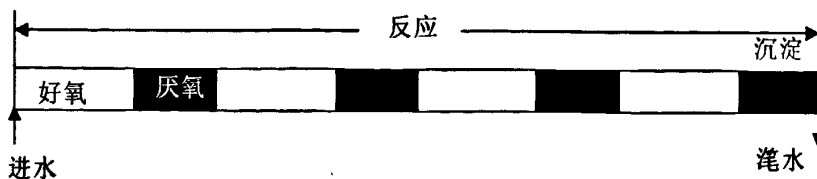


图 5.4 SBR 和 SBBR 反应器运行工序

Fig. 5.4 Operational procedure of the 12h SBR or SBBR cycle

5.1.5 污泥活性检测

本实验所指的污泥活性主要是指污泥的氨氧化活性、亚硝酸盐氧化活性、厌氧氨氧化活性和反硝化活性等。污泥活性检测根据 Third 等^[126]和 Buys 等^[127]提供的方法进行适当调整。

污泥的最大氨氧化活性和最大亚硝酸盐氧化活性的检测方法同 2.1.5。

最大厌氧氨氧化活性检测同 3.2.5。

最大反硝化活性检测方法如下：从反应器中取 10mL 污泥接种至 250mL 的血清瓶中，血清瓶中安装通气装置并通入氩气以保持瓶中的厌氧状态。补充 NaNO_3 和酵母浸膏混合溶液将污泥稀释至 50mL，并使锥形瓶中硝酸盐氮浓度和酵母浸膏浓度分别达到 100 mg/L 和 1 g/L。培养 4h，每隔半小时测量一次瓶中的硝酸盐氮浓度。

5.2 亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化在 SBR 中的耦合

5.2.1 阶段 I：接种和启动

接种前将取自某湖南省某污水处理场消化池的硝化污泥和厌氧氨氧化反应器中的污泥按照 8:2 的污泥干重比混合，在恒温容器中预培养一周，控制溶解氧浓度约为 1.5~2.0mg/L。将完成预培养的混合污泥接种至反应器中（接种的初始污泥浓度为 2.18 g vss L^{-1} ），并以表 2.1 和 2.2 中所描述的模拟废水为反应介质。模拟废水中的 NH_4^+-N 为反应的控制性参数，进水中氨氮的初始浓度为 56 mg/L，在实验过程中，根据反应器各方面性能参数的变化适时调整进水中氨氮的浓度，在接种和启动阶段，进水中氨氮浓度的最大值达到 280mg/L。在该阶段，反应器中的 pH 值控制在 7.8 左右，溶解氧浓度约为 1.5~2.0mg/L。

如图 5.4 所示，在阶段 I 的第一周，即接种后的第一周，反应器中氨氮浓度出现了轻微上升的现象，在第 1d 和第 2d，出水中氨氮浓度分别达到了 63 和 60 mg/L，分别超出了进水氨氮浓度 7mg/L 和 4mg/L。氨氮增高现象在众多类似的研究中均有报道^[99,154]，主要原因是活性污泥的生存环境发生较大的改变，预培养对这种环境改变的适应性调整还没有完全结束，在这种适应性调整过程中，部分因无法适应新环境的微生物而死亡，微生物的残体被分解，其中部分的有机氮成分变为无机氮被释放到水体中，而与此同时，反应器中微生物对氨氮的转化能力不足，菌体降解所释放的氨氮总量大于反应器的氨氮转化过程所消耗的氨氮总量，从而导致水体中的氨氮浓度增高。

接种一周之后，反应器对氨氮的转化率开始明显上升，当氨氮转化率连续快速上升时，按照 56mg/L 的梯度逐渐增加进水中的氨氮浓度，即不断增加进水中的氮负荷。尽管在每次增加进水负荷后，氨氮转化率出现了小幅度下降，但是氨

氮转化率在接种和启动过程中,即在进水氨氮浓度由 56mg/L 逐渐增加到 280mg/L 的过程中呈现整体上升趋势。出水亚硝酸氮浓度始终维持在较低的水平,其波动也主要发生在进水氨氮浓度调整时,调整时出水亚硝酸盐氮浓度都会出现加到幅度的上升,最大值出现在第 38d,为 26.7mg/L。出水硝酸盐氮浓度在接种和启动过程中不断上升,最大值达到了 30.3 mg/L (第 86d)。硝酸盐氮的积累的主要原因一般都两种:一是反应器中硝酸盐氮消耗速率低于其产生速率,二是作为厌氧氨氧化反应的副产物而产生。总氮去除效率是在不考虑有机氮、氮素循环中间产物的前提下,以氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮之和作为总氮而计算得出的,阶段 I 中的总氮去除效率同氨氮转化效率一样,受到进水波动的影响呈现曲折上升的趋势,由第 1d 的-16.25%增加至第 86d 的 69.22%。

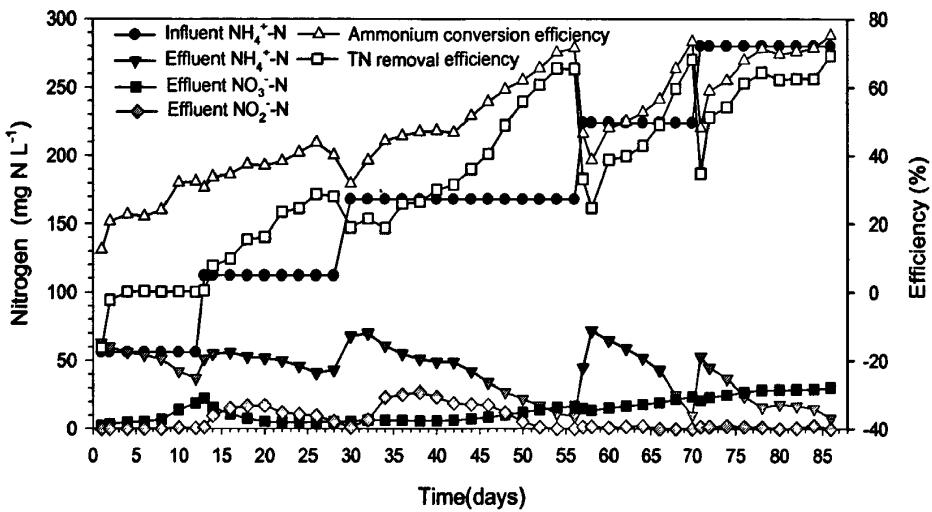


图 5.5 阶段 I 中 SBR 反应器中氮素及脱氮效率变化

Fig. 5.5 Evolution of the concentration of nitrogen compounds and removal efficiency of total nitrogen in the SBR during Period I

在阶段 I 的试验中采用无机模拟废水作为反应介质,在无机环境下反硝化作用无法进行,硝酸盐氮很难被消耗。但是从氮素平衡的角度来看,反应器中积累的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的量远小于已经消耗的氨氮总量,即发生了明显的氮素亏损(TN 去除),那么在反应器中必然产生了在无机条件下将氨氮转化为气体逸出的反应。

为了确定反应器中硝酸盐氮积累和 TN 去除的主要原因,对阶段 I 中氮素的变化进行换算,根据 Strous 等人^[96]的研究成果,在无机条件下,氨氮和亚硝酸盐的同时消耗是厌氧氨氧化反应的重要标志之一,而厌氧氨氧化过程中氨氮消耗值($\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{con}}$)、亚硝酸盐氮消耗值($\text{NO}_2^--\text{N}_{\text{con}}$)和硝酸盐氮产生值($\text{NO}_3^--\text{N}_{\text{pro}}$),

之间有非常明确的数量关系，具体如式 1-33 所示。图 5.6 是基于图 5.5 中的数据计算得到的 $(\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{con}} + \text{NO}_2^--\text{N}_{\text{con}}) / \text{NO}_3^--\text{N}_{\text{pro}}$ 的比值变化。如图所示，在阶段 I 的前两周内，该比值较低，基本维持在 1.0 左右。到第 14 时，该比值达到了 9.3 左右，此后一直维持在 8.7~9.0 之间，该数值非常接近 1-33 所阐述的厌氧氨氧化反应过程中 $(\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{con}} + \text{NO}_2^--\text{N}_{\text{con}}) / \text{NO}_3^--\text{N}_{\text{pro}}$ 的理论比值 8.8。这个比值证实在该反应器中，厌氧氨氧化细菌实时消耗了由亚硝酸菌氧化氨氮所产生的大部分亚硝酸盐氮，该比值的稳定性也说明了在阶段 I 中，厌氧氨氧化细菌和亚硝酸菌已经建立了良好的协同关系，并且能够共同承受一定的负荷冲击。

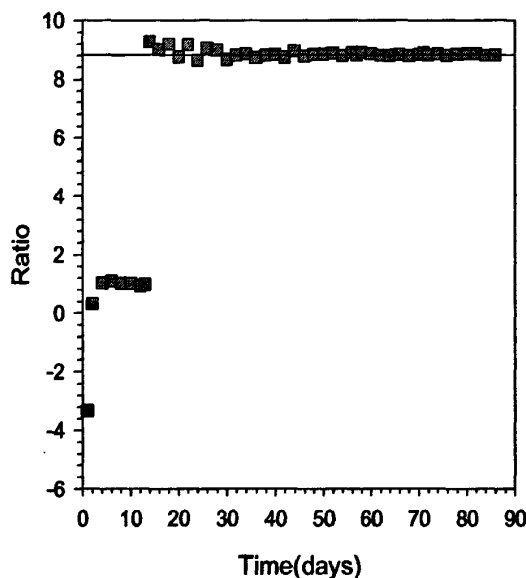


图 5.6 阶段 I 中 $(\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{con}} + \text{NO}_2^--\text{N}_{\text{con}}) / \text{NO}_3^--\text{N}_{\text{pro}}$ 的比值变化（直线为理论值）

Fig. 5.6 Evolution of the molar ratio of $(\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{con}} + \text{NO}_2^--\text{N}_{\text{con}}) / \text{NO}_3^--\text{N}_{\text{pro}}$ during Period I, the solid line indicate the theoretical ratio of $(\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{con}} + \text{NO}_2^--\text{N}_{\text{con}}) / \text{NO}_3^--\text{N}_{\text{pro}}$ for the anammox reactor according to Eq. (1-33).

第 86d 时，对阶段 I 中 SBR 的最大厌氧氨氧化活性、最大氨氧化活性、最大亚硝酸盐氧化活性和最大反硝化活性进行检测，结果如表 5.1 所示。在好氧条件下，未检测到硝酸盐氮的产生，即在 SBR 反应器中，亚硝酸盐菌已被洗脱出反应器，硝化反应停止在亚硝酸盐阶段，阶段 I 中，SBR 反应器中的最大氨氧化活性达到 $0.79 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS} / \text{day}$ 。在厌氧条件下测试最大厌氧氨氧化活性时，氨氮和亚硝酸盐氮同时被消耗掉，并且产生少量的硝酸盐氮，并且在该阶段，最大厌氧氨氧化活性达到了 $0.18 \text{ kg NH}_4^+-\text{N} / \text{kgVSS} / \text{day}$ 。但是同样在厌氧条件下，在基质中不含氨氮的情况下，未发现反硝化反应的存在，即异养反硝化细菌也被完全洗脱出反应器。

表 5.1 阶段 I 中 SBR 的脱氮性能

Table 5.1 Characteristics of nitrogen removal during Period I

参数	阶段 I
1 检测时间	第 86 天
2 进水氨氮浓度 ($\text{mg NH}_4^+-\text{N/L}$)	280
3 出水氨氮浓度 ($\text{mg NH}_4^+-\text{N/L}$)	8
4 氨氮负荷 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.187
5 氨氮消耗量 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.181
6 硝酸盐氮产量 ($\text{kg NO}_3^--\text{N/m}^3_{\text{reactor}}/\text{day}$)	0.007
8 氮去除量 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.161
7 污泥干重 (g/L)	1.2
8 最大氨氧化活性 ($\text{kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0.79
9 最大亚硝酸盐氧化活性 ($\text{kg NO}_2^--\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0
10 最大厌氧氨氧化活性 ($\text{kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0.18
11 最大反硝化活性 ($\text{kg NO}_3^--\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0

根据反应器中进出水浓度计算 FA 浓度的变化，该计算值为每个反应周期中反应器中 FA 的最大浓度值，结果如图 5.7 所示。FA 的浓度变化能够从理论角度解释硝酸菌被洗脱出反应器而亚硝酸菌则成为优势菌的原因。早在 1976 年，Anthonisen 等人^[130]就已经发现，游离态的氨（FA）积累到一定浓度会对硝化菌群产生抑制，并且对硝化序列反应中的两类关键菌群会有不同抑制限值。对于硝酸菌，该限值相对较低，当 FA 浓度超过 3.5 mg/L 时，硝酸菌就会受到明显的抑制，并且在较长时间抑制后，该种抑制将不可逆转。对于亚硝酸菌，该限制相对较高，只有当 FA 浓度超过 8.23 mg/L 时，亚硝酸菌才会受到明显抑制，特别是 FA 你浓度在 10~150mg/L 时，这种抑制将更加明显。图 5.7 中显示，在阶段 I 中 SBR 的 FA 浓度基本上维持在 3.5~8.23mg/L 之间，在该范围内，硝酸菌受到抑制，亚硝酸菌活性不受影响，在经过 FA 较长时间的抑制作用下，硝酸菌基本被洗脱出反应器，而亚硝酸菌则能继续生长繁殖。

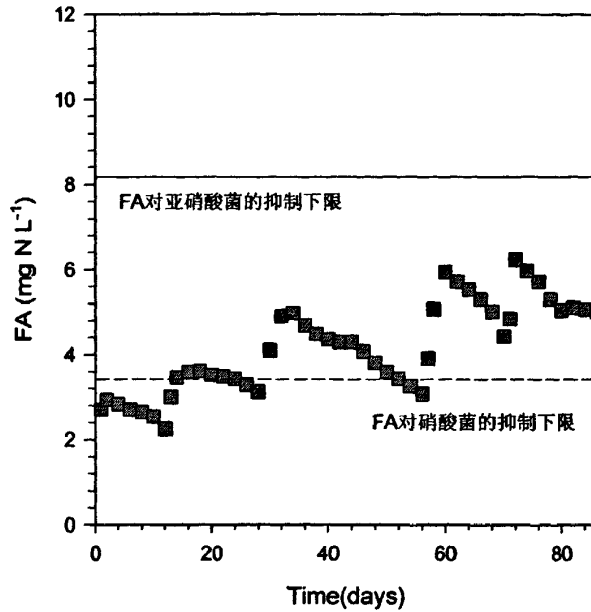


图 5.7 阶段 I 中 SBR 中 FA 的变化特征

Fig. 5.7 Evolution of FA concentration during both Period I

5.2.2 阶段 II: 适应和调整

接种和启动完成后, 进水由单纯的模拟废水改为模拟废水和原生垃圾渗滤液的混合液, 渗滤液的初始体积比为 20%。渗滤液在进水中的体积比随氨氮转化效率等参数的变化而实时调整, 最终使进水全部为原生渗滤液, 即进水中的氨氮浓度从 317 mg/L 增加至 1454 mg/L。在第 2 章进行的亚硝酸菌适应性调整过程中, 当渗滤液浓度提高到一定程度后, 随之提高的氨氮浓度会导致 FA 浓度提高, 最终导致系统稳定性受到影响。因此, 在该实验中同样会出现 FA 随渗滤液比例提高而提高的问题, 因此在渗滤液比例提高的过程中根据反应器中 FA 的变化情况和脱氮性能变化对反应器中的 pH 进行调整, 调整采用 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 和 1 mol/L 的 HCl。在整个适应和调整过程中, pH 的变化梯度为: 第 1~34d 的 pH 为 7.8, 第 35~103d 的 pH 为 7.5, 第 104~124d 的 pH 为 7.2。

阶段 II 中 SBR 的脱氮性能、COD 去除能力、BOD 去除能力随时间的变化如图 5.8 所示。图 5.8a 为 SBR 中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和氨氮转化率的变化, 随着原生垃圾渗滤液体积比由 20% 逐渐提高至 100%, 尽管进水中的氨氮浓度、COD 浓度和其他污染物浓度不断提高, 但是 SBR 的氨氮转化率非常稳定, 基本上维持在 80~90% 之间。同时也可以看到, 每次当进水浓度提高时, 氨氮转化率都会发生一定程度的下降, 但是很快这种下降趋势往往很快得到恢复。一般认为这是亚硝酸菌群对高负荷的响应速度低于提高的氮负荷的速度, 稳定性能好、抗负荷能力强的反应器往往只需要更短的响应时间。在获得稳定的氨氮转化率的同时

时，出水中亚硝酸盐氮和硝酸盐氮浓度始终维持在较低的水平，即使在进水为100%的原生垃圾渗滤液时，进水中的氨氮浓度高达 1450mg/L，出水氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮浓度依然保持在较低的水平，这说明了该反应器已具有良好稳定的脱氮性能。

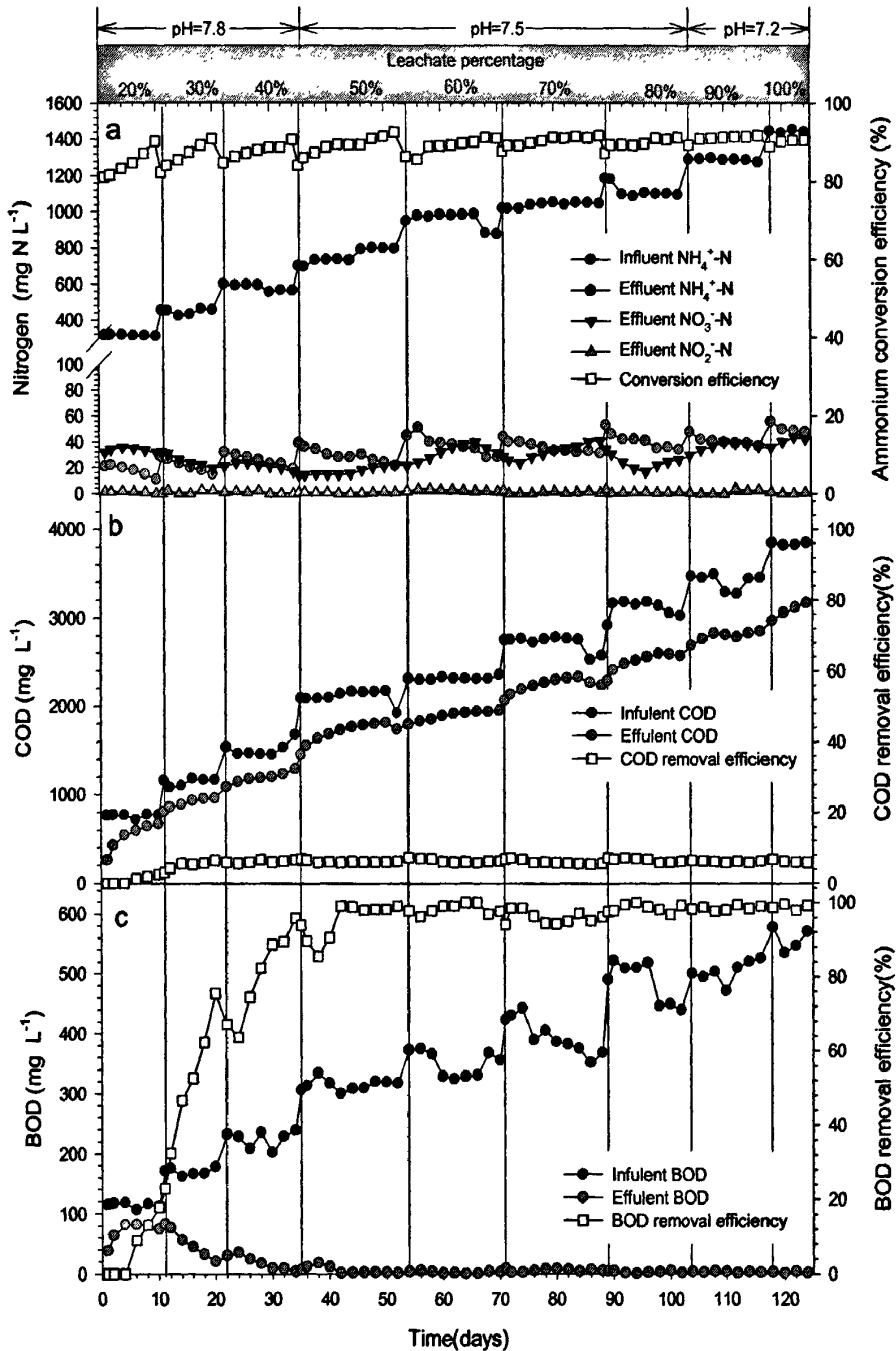


图 5.8 阶段 II 中 SBR 反应器中氮素及脱氮效率变化

Fig. 5.8 Evolution of the concentration of nitrogen compounds and removal efficiency of total nitrogen in the SBR during Period II

图 5.8b 和 5.8c 分别是阶段 II 中 SBR 对 COD 和 BOD 去除性能的变化,从图上可以看出,该 SBR 反应器在拥有稳定的氨氮转化能力和较高的脱氮性能的同时,对有机物同样具有一定的去除能力,特别是对 BOD 的去除非常明显。在进水中混入渗滤液的前 5d 中,COD 和 BOD 的去除接近于零,从第 5d 开始检测到反应器中 COD 和 BOD 的去除。有机质的去除是由于活性污泥中含有较大数量的异养菌群,渗滤液中原本所携带的大量异养微生物进入 SBR 反应器后,在其特定的反应环境中得以迅速生长繁殖,在生长繁殖过程中需要消耗有机物作为代谢所必须的能源。但因为渗滤液携带的菌群对环境改变需要一定的适应期,且加之渗滤液的加入使得原来适应于模拟废水环境的部分活性污泥发生死亡和自分解,所以进水中混入渗滤液的前 5d 中未能检测到 COD 和 BOD 的去除。

尽管 SBR 反应器对 COD 和 BOD 都有去除效果,但是两者的去除效果却存在明显差距。COD 去除效率基本上维持在 6.7% 以下,整个阶段 II 的 COD 平均去除率仅为 5.1%,而 BOD 的去除率却在大部分时候超过 95%,整个阶段 II 的 BOD 平均去除率高达 82.95%。

对 SBR 每个周期去除的 COD 总量和 BOD 总量进行计算,计算按照式 5.1 进行。

$$\text{去除总量} = (C_{\text{mix}} - C_{\text{eff}}) \times V \quad (5.1)$$

其中: C_{mix} ——进水后 COD/BOD 的混合浓度;

C_{eff} ——出水 COD/BOD 浓度;

V ——反应器体积。

根据式 5.1 的计算结果绘图,并计算每个周期去除的 COD 总量和 BOD 总量之间的差值,结果如图 5.9 所示,尽管 COD 去除率和 BOD 去除率相差甚远,但是每个周期内 COD 和 BOD 的去除总量却非常接近,两者的差值(COD 去除总量—BOD 去除总量)基本上保持在 50mg 以下。也就是说在该反应器中,可生物降解的有机质的得到了优先去除,或者说可生物降解的有机物是更易于被该反应器利用。

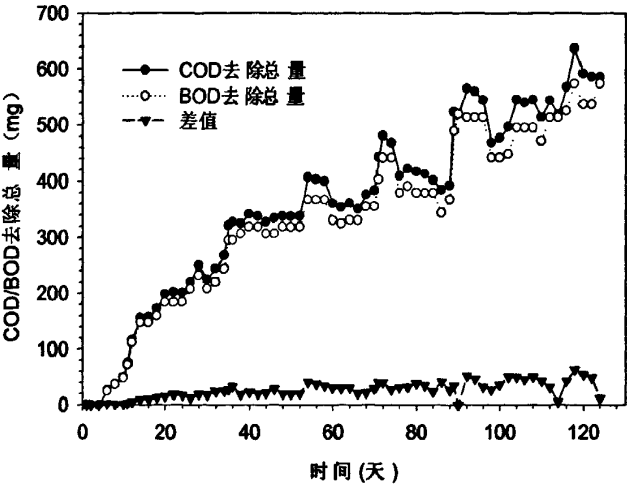


图 5.9 每个周期内 COD/BOD 去除总量及其差值

Fig. 5.9 The total removal of COD/BOD in every cycle and the difference

COD 和 BOD 的去除只能由异养菌进行, 在阶段 I 中, 模拟废水的无机营养环境使得异养菌被洗脱出反应器, 那么阶段 II 中必然有某种途径引入了包含反硝化细菌在内的异养菌群, 前面已经提到, 垃圾渗滤液本身就是各种微生物滋生的良好环境, 原生垃圾渗滤液中菌群随进水进入反应器中, 其中就包括大量能够有效去除有机物的异养菌群。为进一步确认以上结论, 在第 123d 对污泥的最大氨氧化活性、最大亚硝酸盐氧化活性、最大厌氧氨氧化活性以及最大反硝化活性进行检测。结果如表 5.2 所示。相比于阶段 I, 阶段 II 的氮负荷提高了 4.13 倍(由 $0.187\text{kg N/m}^3/\text{day}$ 提高至 $0.961\text{ (kg N/m}^3/\text{day)}$), 氨氧化活性提高了 2.58 倍(由 $0.79\text{ kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$ 提高至 $2.83\text{ kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$), 而最大厌氧氨氧化活性也提高了 2.51 倍(由 $0.18\text{kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$ 提高至 $0.65\text{ kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$)。并且阶段 II 的最大反硝化活性也得到了一定程度的恢复, 第 123d 时达到了 $0.11\text{ kg NO}_3^--\text{N/kgvss}/\text{day}$ 。

表 5.2 阶段 II 中 SBR 的脱氮性能

Table 5.2 Characteristics of nitrogen removal during Period II

参数	阶段 II
1 检测时间	第 123 天
2 进水氨氮浓度 ($\text{mg NH}_4^+-\text{N/L}$)	1442
3 出水氨氮浓度 ($\text{mg NH}_4^+-\text{N/L}$)	48
4 氮氮负荷 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.961
5 氨氮消耗量 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.929
6 硝酸盐氮产量 ($\text{kg NO}_3^--\text{N/m}^3_{\text{reactor}}/\text{day}$)	0.009
8 氮去除量 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.901
7 污泥干重 (g/L)	1.5
8 最大氨氧化活性 ($\text{kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$)	2.83
9 最大亚硝酸盐氧化活性 ($\text{kg NO}_2^--\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0
10 最大厌氧氨氧化活性 ($\text{kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0.65
11 最大反硝化活性 ($\text{kg NO}_3^--\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0.11

阶段 II 的 FA 变化如图 5.10 所示, 按照第二章的研究和阶段 I 的研究, FA 位于 $3.5\sim 8.23\text{mg/L}$ 之间时, 反应器中的硝酸菌能被有效的抑制, 而亚硝酸菌则不会受到抑制。但是在阶段 II 中, FA 浓度却始终维持在 $5\sim 10\text{mg/L}$ 之间, 并且大部分时候位于 10mg/L 左右, 按照 Anthonisen 等^[130]的理论, 在该范围内硝酸菌受到明显抑制, 亚硝酸菌也应受到一定程度的抑制。但是从阶段 II 的脱氮性能来看, 反应器在 10mg/L 的 FA 浓度下依然保持良好的氨氧化活性, 即亚硝酸菌未受到明显抑制。Chen^[111]等人的研究成果能够同样发现, FA 对亚硝酸菌或硝酸菌的抑制

限值并不是固定的，在不同的反应条件下或有一定程度的变化，在水质复杂，多种菌群混杂的环境中，FA 对各种菌群的抑制作用将会受到一定程度的屏蔽。对于亚硝酸菌，FA 的浓度要超过 10mg/L 才能发生明显抑制。

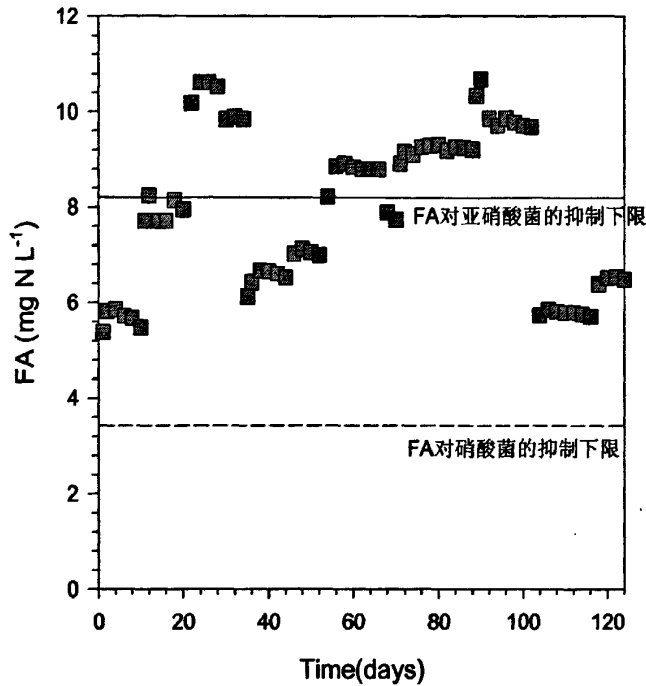


图 5.10 阶段 II 中 SBR 中 FA 的变化特征

Fig. 5.10 Evolution of FA concentration during both Period II

5.2.3 单周期内氮素变化特征

单周期内氮素的变化特征能够更加详细的阐明 SBR 的脱氮过程，分别在阶段 I 的第 86d 和阶段 II 的第 123d 对单周期内的氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐的变化按 0.5h/次得频率进行监测。结果分别如图 5.11 和 5.12 所示。

阶段 I 中，经过一个 12h 的反应周期后，SBR 中的氨氮浓度由初始的 103.3 mg/L（进水后的混合浓度）逐渐降低至 8.0 mg/L（出水浓度），氨氮的转化曲线接近于直线，即好氧段和厌氧段的氨氮消耗速率基本上是一致的。亚硝酸盐浓度随着好氧和厌氧的交替呈现出明显的上下波动，即在好氧阶段发生积累，而在厌氧阶段则逐渐被消耗。硝酸盐氮在周期内呈现缓慢上升的趋势，并且在好氧段和厌氧段均有一定程度的积累，而结合表 5.1 可知，SBR 中的亚硝酸氧化活性始终为 0，在好氧段产生的硝酸盐氮不可能由硝酸菌直接氧化亚硝酸盐而得到，最大的可能则是在低溶解氧浓度的好氧条件下，厌氧氨氧化反应仍然能够进行，并且积累少量硝酸盐氮。

通常认为，好氧段中，亚硝酸菌的氨氧化作用为优势反应，亚硝酸盐逐渐积

累，并且在每个好氧段结束时达到最大值，而厌氧氨氧化细菌为严格的厌氧菌，在好氧段将受到完全抑制。厌氧段中，厌氧氨氧化作用和反硝化作用成为优势反应，氨氮和好氧段积累的亚硝酸盐被同时去除，由于氧限制而使得好氧氨氧化菌的活性降至最低。实际上，在阶段 I 的实验中发现，即使是严格厌氧的厌氧氨氧化细菌，在溶解氧受限且有大量好氧菌共存的条件下，将会形成一种良性共存机制，好氧菌和厌氧菌将充分利用反应器中的各种微环境，分别占据有利于自身生长繁殖的空间。从空间结构上来解释，就是好氧菌尽量分布氧分子供给充足的部位，而厌氧菌则尽量分布在厌氧微环境中。这种空间分布机制既是微生物自身生长的应激性选择，同时只有当两者都保持较好的活性时才能更快的降低环境中的有害物质如游离氨对其产生的各种负面影响。

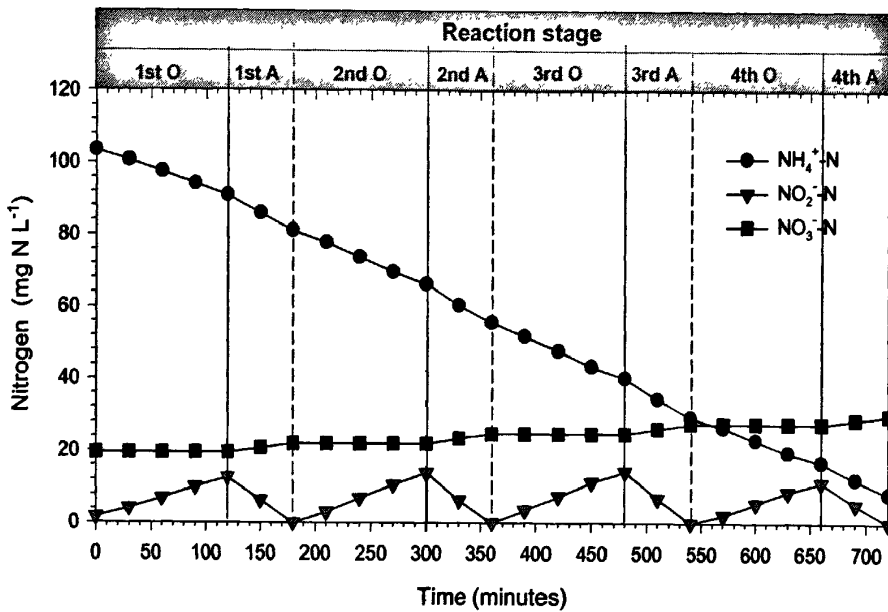


图 5.11 阶段 I 中一个周期内氮素变化特征

Fig. 5.11 Evolution of nitrogen species over a 12h SBR cycle during Period I (Aeration and anaerobic were abbreviate to O and A in this figure, respectively).

阶段 II 中，氨氮初始浓度提高至 513mg/L，但是最终出水氨氮浓度也仅为 48mg/L。氨氮的转化曲线与阶段 I 非常相似，同样接近于直线。亚硝酸盐的变化也同阶段 I 相似，随着好氧和厌氧的交替呈现出明显的上下波动。硝酸盐的变化却与阶段 I 有较大的不同，主要是硝酸盐没有出现明显的增长趋势，而基本保持在 40mg/L 左右，在图 5.12 中表现为一条接近于水平的直线。结合表 5.2，在阶段 II 中由于渗滤液中携带了大量微生物的进入使得 SBR 中恢复了部分反硝化活性，其最大反硝化活性达到了 0.11kg NO₃⁻-N/kgVSS/day，反硝化细菌的存在使得厌氧氨氧化反应过程中产生的部分硝酸盐被及时消耗。

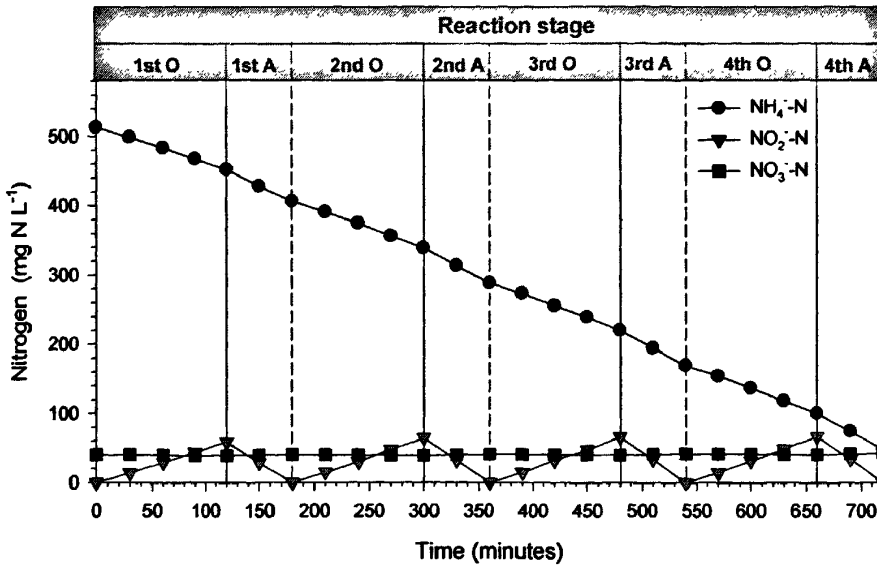


图 5.12 阶段 II 中一个周期内氮素变化特征

Fig. 5.12 Evolution of nitrogen species over a 12h SBR cycle during Period II (Aeration and anaerobic were abbreviate to O and A in this figure, respectively).

在图 5.11 和 5.12 的基础上, 对每一个好氧段和厌氧段中消耗或者产生的氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮进行计算, 并在忽略细菌合成有机氮的基础上计算了各好氧段的氮亏损量, 以及厌氧段消耗的亚硝酸盐氮与消耗的氨氮的比值, 积累的硝酸盐氮与消耗的氨氮的比值, 结果如表 5.3 所示。

根据最大氨氧化活性和最大厌氧氨氧化活性的检测结果, 阶段 I 中最大好氧氨氧化速率 ($0.79 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgVSS}/\text{day}$) 是最大厌氧氨氧化速率 ($0.18 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgVSS}/\text{day}$) 的 4.39 倍, 阶段 II 中最大好氧氨氧化速率 ($2.83 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgVSS}/\text{day}$) 是最大厌氧氨氧化速率 ($0.65 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgVSS}/\text{day}$) 的 4.35 倍, 且好氧段的时间是厌氧段的 2 倍, 那么无论是阶段 I 还是阶段 II, 理论上好氧段所消耗的氨氮都应当接近厌氧段的 8.7 倍。实际上, 在阶段 I 和阶段 II 中, 上一个好氧段与下一个厌氧段所消耗的氨氮比值仅仅在 1.26~1.41 之间。唯一能够解释这种现象的原因就是亚硝酸菌的氨氧化过程对反应条件更为苛刻, 由于实际反应过程与分批纯培养的条件控制相差甚远, 从而造成了实际反应数据与理论计算产生较大差距。

氮亏损是指在实验过程中由不可知的原因造成的总氮的损失, 在亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化耦合反应过程中, 由于反应趋于复杂, 这种现象也更加明显。在本实验中, 氮亏损主要发生在好氧段。如表 5.3 所示, 无论是阶段 I 还是阶段 II, 这种亏损现象都有一定程度的发生, 并且在阶段 II 这种现象更加明显。氮亏损的产生主要从以下三个方面发生: (1) 好氧段连续性的曝气过程会引发氨吹脱效应, 不过一般来说, 这种氨吹脱效应需要较高的 pH 值和较大的曝气量, 往往在 pH 在 10 以上时才能有明显的效果, SBR 中阶段 I 和阶段 II 的 pH 分别仅为 7.8

和 7.2，难以形成非常明显的氨吹脱效应，但是不能排除这种吹脱效应引发的少量氮素亏损。(2) 由于厌氧微环境的存在而导致厌氧氨氧化细菌依然保持一定的活性，能够同时去除少量的氨氮和亚硝酸盐氮，在阶段 I 的好氧段中，最大亚硝酸盐氧化活性为 0，而硝酸盐氮却同样有少量积累，这种积累最可能的原因就是厌氧氨氧化反应。(3) 细菌在合成自身菌体过程中，氮是必须的元素，而老化的菌体因来不及在反应器中降解，不能及时将其菌体中的氮素以氨氮形式释放到水体中，而是主要随出水和排泥等方式排出反应器，这就使得菌体合成消耗氨氮与菌体降解释放氨氮的过程不能在反应器中及时达到平衡，形成微量氮亏损现象。

表 5.3 SBR 各好氧段和厌氧段中各种氮素消耗量/产生量及其相互之间的比值

Table 5.3 Consumption (been described as positive numbers) and production (been described as negative numbers) of nitrogen species and the molar ratio between $\text{NO}_2^- \text{-N}$ (or $\text{NO}_3^- \text{-N}$) with $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ in each reaction stage of SBR.

阶段	氮素消耗或产生值	1 st O	1 st A	2 nd O	2 nd A	3 rd O	3 rd A	4 th O	4 th A
I	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mg N L^{-1})	-12.4	-9.8	-14.9	-10.6	-15.4	-11.1	-12.3	-8.8
	$\text{NO}_2^- \text{-N}$ (mg N L^{-1})	10.9	-12.5	13.8	-13.8	14.2	-14.2	11.3	-11.3
	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg N L^{-1})	0	2.5	0	2.7	0	2.9	0	2.3
	氮亏损 (mg N L^{-1})	-1.5	—	-1.1	—	-1.2	—	-1	—
	$\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$	—	1.28	—	1.30	—	1.28	—	1.28
	$\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$	—	0.26	—	0.25	—	0.26	—	0.26
II	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mg N L^{-1})	-61.4	-45.5	-67.4	-50.2	-68.5	-51.2	-69.6	-51.2
	$\text{NO}_2^- \text{-N}$ (mg N L^{-1})	58.5	-58.5	64.1	-64.1	65.8	-65.8	64.9	-64.9
	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg N L^{-1})	-1.3	1.4	-1.1	1.7	-1.1	1.9	-1.2	2.2
	氮亏损 (mg N L^{-1})	-4.2	—	-4.4	—	-3.8	—	-5.9	—
	$\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$	—	1.29	—	1.28	—	1.29	—	1.27
	$\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$	—	0.03	—	0.03	—	0.04	—	0.04

5.3 亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化在 SBBR 中的耦合

5.3.1 启动和稳定

由于 SBBR 接种污泥部分取自 5.2 章节中的 SBR 反应器，SBR 反应器中的活性污泥已经完成了亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化的耦合，其中含有较高活性的亚硝酸菌、厌氧氨氧化细菌、反硝化细菌即其他异养菌。为缩短启动时间，污泥接种后直接采用含有 20% 体积比渗滤液（表 2.3）和 80% 体积比模拟废水（表 2.1 和表 2.2）的混合液作为进水。启动和稳定过程中，溶解氧浓度控制在 1.5~2.0mg/L，pH 值最初控制在 7.8 左右，根据出水水质状态进行了两次调整，分别是在第 26d 调整为 7.5，第 58d 调整为 7.2。

SBBR 的启动和稳定时间只用了 72d, 远远短于 SBR 的启动过程, 主要原因是由于 SBBR 的启动时接种的污泥大部分为 SBR 活性污泥, 其中已经含有大量的亚硝酸菌、厌氧氨氧化细菌和反硝化细菌, 并且三种菌群之间已经完成了耦合, 形成了良好的协同共生关系。SBBR 的启动和稳定过程则主要是将这种具有亚硝酸—厌氧氨氧化—反硝化耦合效应的污泥进行增殖, 提高三种菌群在反应器中的比例, 使得反应器的整体脱氮性能提高到较高程度。

SBBR 反应器脱氮性能及进水中渗滤液体积比的变化之间的相互关系如图 5.13 所示, 由于 SBBR 的启动的稳定过程相对简单, 因此仅以反应器中的总氮去除效率 (即脱氮效率) 为考量因子衡量反应器启动的程度和稳定性, 并通过该因子的变化情况实时调整反应器中的 pH 值。

当进水中渗滤液的体积比为 20%~40% 时, 反应器的脱氮效率明显上升, 由 23% 上升至 42%; 当进水中渗滤液体积比增加至 50% 时, 反应器的脱氮效率明显下降, 根据 5.2 章节中 SBR 的适应和调整阶段的经验, 此时由于进水中渗滤液比例过高, 使得氨氮浓度浓度过高, 从而导致反应器中长期处于较高的 FA 浓度下, 且该 FA 浓度对亚硝酸菌产生了明显抑制, 亚硝酸菌受到抑制的直接后果就是反应器对氨氮的转化能力降低, 最终导致脱氮效率降低。为降低高氨氮所产生的 FA 抑制效应, 按照 SBR 适应和调整中的 pH 调整策略, 将反应器中的 pH 值由 7.8 调节至 7.5。pH 调节对 SBBR 反应器的脱氮效率恢复具有非常明显的效果, pH 调节至 7.8 的当天, 反应器的脱氮效率即恢复到 42%。当进水中渗滤液体积比由 50% 上升至 80% 时, 反应器的脱氮效率继续上升, 由 42% 最高升至 82% (第 48d)。当进水中渗滤液体积比升至 90% 时, 反应器的脱氮效率再次出现了下降的趋势, 同样根据 SBR 适应和调节过程中的 pH 调节策略, 将 pH 值调节至 7.2, 反应器脱氮效率立刻恢复到进水比例增加前的水平, 并且当渗滤液体积比继续增加至 100% 后, 反应器的脱氮效率仍然保持在 94% 左右的水平。

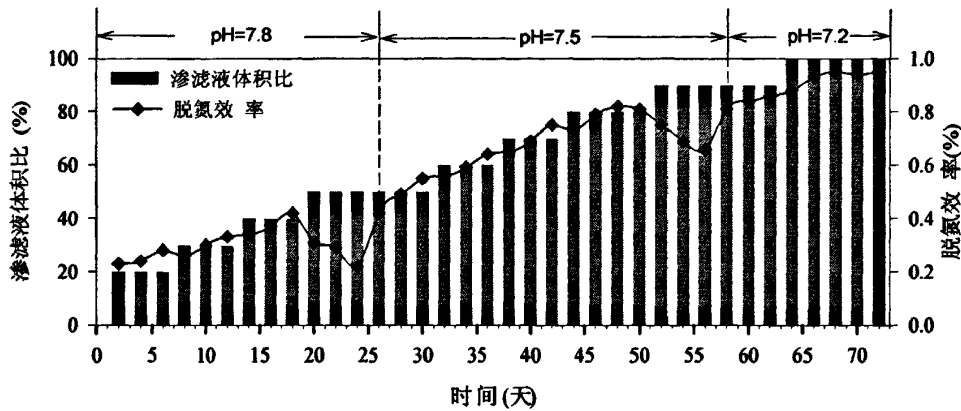


图 5.13 SBBR 反应器脱氮性能随进水中渗滤液体积比的变化

Fig. 5.13 Evolution of nitrogen removal effective and leachate percentage

第 72d, 即 SBBR 反应器稳定后, 对 SBBR 中生物膜的最大氨氧化活性、最大亚硝酸盐氧化活性、最大厌氧氨氧化活性以及最大反硝化活性进行检测。结果如表 5.4 所示。相比于 SBR, SBBR 的承受了更高的氮负荷, 分别为 $0.961 \text{ kg N/m}^3/\text{day}$ 和 $0.982 \text{ kg N/m}^3/\text{day}$, 同时也获得了更高的氮去除能力, SBBR 为 $0.933 \text{ kg N/m}^3/\text{day}$, 而 SBR 则仅为 $0.901 \text{ kg N/m}^3/\text{day}$, 氮负荷与氮去除能力的差异的综合最终表现为总氮的去除效率 (即脱氮性能) 的差异, 在进水中渗滤液体积比为 100% 的情况下, SBBR 对总氮的最大去除能力达到 95%, 而 SBR 最高仅为 90.64%。SBBR 的最大氨氧化活性、最大厌氧氨氧化活性以及最大反硝化活性以及污泥浓度的提高能够合理的解释 SBBR 脱氮性能优于 SBR 现象, 相对 SBR, SBBR 的氨氧化活性由 $2.83 \text{ kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$ 提高至 $2.91 \text{ kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$, 最大厌氧氨氧化活性由 $0.65 \text{ g NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$ 提高至 $0.72 \text{ kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$, 最大反硝化活性由 $0.11 \text{ kg NO}_3^--\text{N/kgvss}/\text{day}$ 提高至 $0.13 \text{ kg NO}_3^--\text{N/kgvss}/\text{day}$ 。

尽管 SBBR 相对于 SBR, 脱氮性能提升幅度不大, 但是其更高的污泥浓度说明了附着性填料能够增加反应器持留的污泥量, 并且因污泥在载体表面附着的纵向梯度上能够形成必然的溶解氧梯度变化, 使得缺氧好氧环境更趋于丰富, 更加有利于多种好氧、厌氧菌的共生共存。

表 5.4 SBBR 的脱氮性能

Table 5.4 Characteristics of nitrogen removal in the SBBR

参数	SBBR
1 检测时间	第 72 天
2 进水氨氮浓度 ($\text{mg NH}_4^+-\text{N/L}$)	1473
3 出水氨氮浓度 ($\text{mg NH}_4^+-\text{N/L}$)	45.6
4 氨氮负荷 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.982
5 氨氮消耗量 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.952
6 硝酸盐氮产量 ($\text{kg NO}_3^--\text{N/m}^3_{\text{reactor}}/\text{day}$)	0.009
8 氮去除量 ($\text{kg N/m}^3/\text{day}$)	0.933
7 污泥干重 (g/L)	1.8
8 最大氨氧化活性 ($\text{kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$)	2.91
9 最大亚硝酸盐氧化活性 ($\text{kg NO}_2^--\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0
10 最大厌氧氨氧化活性 ($\text{kg NH}_4^+-\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0.72
11 最大反硝化活性 ($\text{kg NO}_3^--\text{N/kgvss}/\text{day}$)	0.13

5.3.2 单周期内氮素变化特征

单周期内 (即 12h 的反应周期内) NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 NO_2^--N 的浓度变化特征能够直观的反应氮素由氨氮氧化为亚硝酸盐, 再由亚硝酸盐还原为氮气的过程,

如图 5.14 所示, SBBR 的 12h 反应周期内, 氨氮浓度由初始的 485.6mg/L (进水后的混合浓度) 逐渐降低至 45.6mg/L (出水浓度), 并且厌氧段和好氧段的氨氮消耗速率基本一致, 这就使得氨氮的转化曲线接近于直线。亚硝酸盐浓度随着好氧和厌氧的交替呈现出明显的上下波动, 即在好氧阶段发生积累, 而在厌氧阶段则逐渐被消耗。硝酸盐氮在周期内呈现缓慢上升的趋势, 并且在好氧段和厌氧段均有一定程度的积累, 而结合表 5.4 可知, SBBR 中的亚硝酸氧化活性始终为 0, 在好氧段产生的硝酸盐氮不可能由硝酸菌直接氧化亚硝酸盐而得到, 最大的可能则是在低溶解氧浓度的好氧条件下, 厌氧氨氧化反应仍然能够进行, 并且积累少量硝酸盐氮。

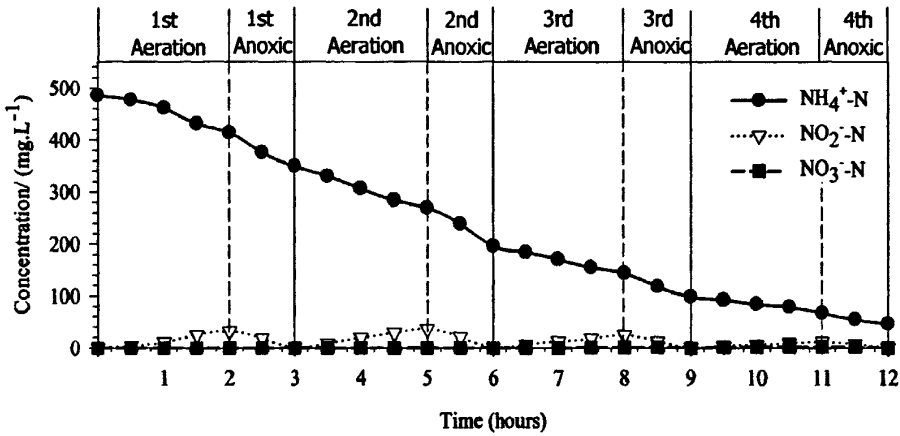


图 5.14 SBBR 反应器中一个周期内氮素变化特征

Fig. 5.14 Evolution of nitrogen species over a 12h SBBR cycle

5.3.3 单周期内各阶段氮素变化量分析

在厌氧条件下, 氨氮和亚硝酸盐氮的同时去除是厌氧氨氧化的重要特征^[155], 并且两者被消耗的比例呈现非常明显的特征, 理论上 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 消耗量/ $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 消耗量约为 1.3^[37,156]。在图 5.14 的数据基础上可以大致计算得出单周期内各好氧段和厌氧段各种形态的氮素的变化值, 并计算好氧段的氮素亏损值以及厌氧段的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 消耗量/ $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 消耗量, 氮素亏损值和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 消耗量/ $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 消耗量能够分别反应好氧段和厌氧段的厌氧氨氧化的活性程度。为了提高计算精度, 充分考虑好氧段氨氮的逸散量。氨氮逸散是指在 pH 偏碱性的条件下, 曝气过程使得氨在水中离解平衡向右进行 (氨的水溶液中的离解平衡如式 5.2 所示), 游离氨的浓度增大并超饱和后以气体形式逸散。



FA 的质量浓度可按照式 2.15 计算, 由式 5.2 和 2.15 可以看出, pH 值和温度是影响游离氨的质量浓度的主要因素, 而游离氨的质量浓度越高, 则氨氮的逸散性越强。因此在第 75d 将反应器密封, 通入气体由空气改为经过酸液净化的纯氧,

排气仅仅通过一根与反应器上层空间相连的橡胶管，反应器排出气体依次通过缓冲瓶和氨吸收瓶（其中均装有 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸溶液，并以适量甲基红为指示剂）进行净化。

实验过程中，缓冲瓶颜色变化明显，但氨吸收瓶颜色基本为变化，即逸散的氨基本上全部为缓冲瓶所吸收，因此对缓冲瓶中的稀硫酸溶液的 pH 值变化进行实时监测，pH 变化能够反应吸收的氨的量。吸收液 pH 值变化和氨氮吸收（逸散）量如图 5.15 所示，缓冲瓶中的稀硫酸溶液的 pH 值变化与曝气紧密相关，在曝气进行时，吸收液 pH 不断升高，而停止曝气时吸收液的 pH 几乎未发生变化。在反应周期完成后，吸收液 pH 共计升高 0.11。也就是说氨氮逸散基本上在好氧段发生，4 个好氧段的逸散量分别为：5.7、5.4、3.4 和 4.6。

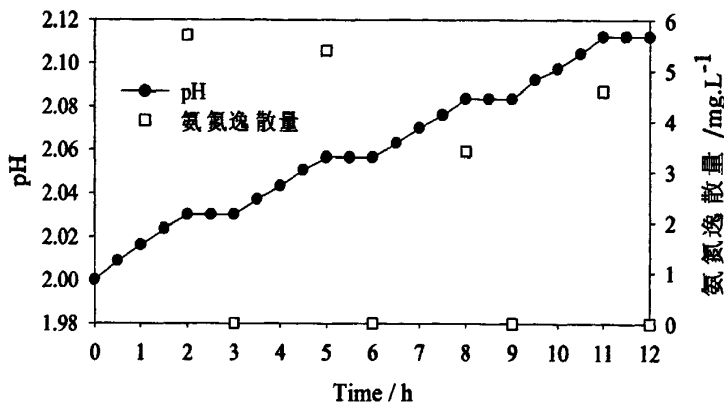


图 5.15 吸收液 pH 值变化和氨氮吸收（逸散）量

Fig. 5.15 Evolution of the pH value in the absorption liquid and the amount of the blow-off ammonia

当氨氮逸散量（图 5.15）确定后，便能根据单周期氮素变化（图 5.14）计算各好氧段和厌氧段的氮素亏损值和各种氮素消耗的比值，结果如表 5.5 所示。相比 SBR 实验时的分析，由于氮素亏损排除了氨的逸散，所以 SBBR 的氮素亏损主要由两个因素引发：

（1）SBBR 生物膜因其特殊的物理结构，使得大量厌氧环境在好氧段中存在，厌氧氨氧化细菌和反硝化细菌等厌氧菌则在厌氧微环境中依然保持一定的活性，这些厌氧菌促使氮素在好氧条件下转化为 N_2 并造成氮素亏损。

（2）细菌在合成自身菌体过程中，氮是必须的元素，而老化的菌体因来不及在反应器中降解，不能及时将其菌体中的氮素以氨氮形式释放到水体中，而是主要随出水和排泥等方式排出反应器，这就使得菌体合成消耗氨氮与菌体降解释放氨氮的过程不能在反应器中及时达到平衡，形成微量氮亏损现象。

表 5.5 SBBR 内各好氧段和厌氧段中各种氮素消耗量/产生量及其相互之间的比值^① (mg/L)

Table 5.5 Consumption (been described as positive numbers) and production (been described as negative numbers) of nitrogen species and the molar ratio between NO₂⁻-N (or NO₃⁻-N) with NH₄⁺-N in each reaction stage ofSBBR.

指标	曝气 1	厌氧 1	曝气 2	厌氧 2	曝气 3	厌氧 3	曝气 4	厌氧 4
NH ₄ ⁺ -N	-39.4	-14.3	-45.7	-18.2	-40.5	-16.8	-29.4	-11
NO ₂ ⁻ -N	22.4	-20.7	29.7	-29.1	27.2	-27.6	15.4	-16.6
NO ₃ ⁻ -N	2.9	-2.7	2.9	-3.1	3.3	-3.1	2.7	-2.6
氮逸散量	5.7	0	5.4	0	3.4	0	4.6	0
氮素亏损 ^②	-8.4	-	-7.7	-	-6.6	-	-6.7	-
NO ₂ ⁻ -N/NH ₄ ⁺ -N	-	1.45	-	1.60	-	1.64	-	1.51

①各阶段的变化值为阶段结束点与阶段开始点之间的数值之差；②氮素亏损不考虑氮素中间形态及细胞合成

如表 5.5 所示，NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 在 4 个厌氧段均以一定的比例同步去除，且该比例都稍微高于理论值 1.3^[64]，也就是说实际消耗的 NO₂⁻-N 大于理论值，同时发现该反应器中的由厌氧氨氧化所产生的 NO₃⁻-N(理论上，每消耗 1mol NH₄⁺-N 约产生 0.22mol NO₃⁻-N) 都未能的以积累，NO₃⁻-N 的消失和 NO₂⁻-N 的过量消耗都说明一个问题，反应器中存在直接将 NO₃⁻-N 或 NO₂⁻-N 转化为氮气的生化反应存在，而目前的研究中，能够产生这种生化反应的只有反硝化细菌^[64]。

5.4 SBR 与 SBBR 的共性分析

在 5.3 节中对 SBBR 与 SBR 之间的差异已经进行了分析，主要表现在脱氮性能、污泥浓度等方面，而本节则主要针对两者之间的共性进行分析，在实验中，SBBR 和 SBR 的共性主要表现在细菌群落特征和脱氮的机理。

5.4.1 细菌群落特征分析

从反应器结构上来看，SBBR 相对于 SBR 仅仅是增加了能够提高污泥稳定性的填料，而 SBBR 的接种污泥取自 SBR，且其他运行参数基本一致，因此 SBBR 的生物膜与 SBR 的活性污泥的细菌群落应当是具有极高相似性的，至少在菌落组成上应当是完全一致的，基于该假设，按照 2.16 的方法分别从 SBBR 和 SBR 中取样进行 DGGE 分析，结果如图 5.16 所示。

DGGE 图谱显示，SBR 和 SBBR 的条带分部基本一致，数量均为 16 条。众所周知，DGGE 图谱中不同的条带代表不同种类细菌的 DNA 片段，条带数量的多少是反映了该样品代表的微生态环境中细菌多样性程度的指标性参数。DGGE 图谱条带数量的一致性能够说明两种污泥样品在菌落特征的一致性。条带的深浅

及宽度能够定性的说明不同菌群在污泥中的占比情况，一般颜色越深、宽度越宽、可视性越好的条带所代表的菌群的占比越高，其优势性也越明显。当然仪器的误差也有可能引起条带外观的差异性，但是由于 SBR 和 SBBR 的样品为同步预处理，在同一电泳槽内进行检测，仪器产生的误差较小。也就是说，SBBR 反应器强化了 7 号、8 号和 14 号等条带所代表的微生物群落的优势性。

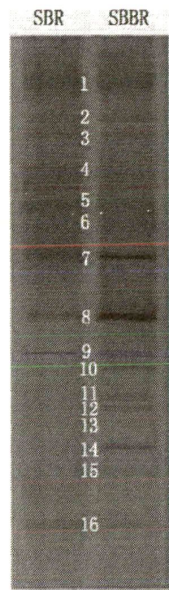


图 5.16 SBBR 和 SBR 污泥 DGGE 图谱

Fig. 5.16 DGGE image of the sludge in SBBR and SBR, respectively

5.4.2 脱氮机理分析

SBR 反应器和 SBBR 反应器的之间由于后者填充了填料，改变了污泥结构，使得污泥在两者中分别以活性污泥和生物膜的形式存在，污泥结构的改变能够在一定程度上提高反应器的性能，但是对于其脱氮的基本原理并未造成影响。两者的曝气形式都是采用间歇式限值曝气方式，其脱氮机理的分析也明显的分成两个部分：

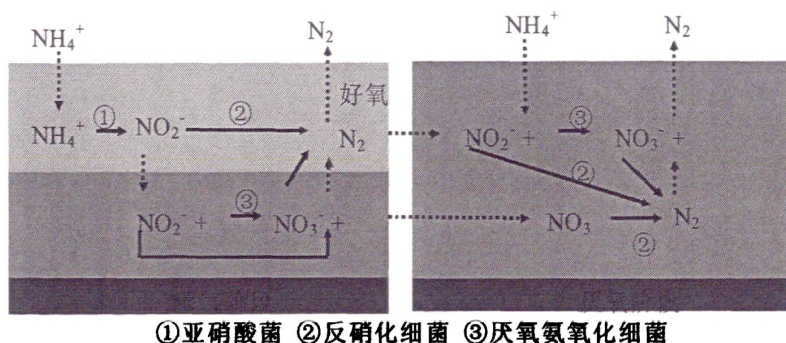
一是曝气段，此时 SBR 和 SBBR 反应器中的主要反应是氨氧化作用，即将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的过程，发生作用的主体是亚硝酸菌；曝气段的脱氮作用集中于氮素亏损部分，氮素亏损有三个因素，分别是氨吹脱、厌氧微环境中的厌氧氨氧化和反硝化作用、细胞的生化合成，而厌氧微环境中的厌氧氨氧化和反硝化作用又被前述的研究认为曝气段脱氮的主要原因。

二是厌氧段，此时 SBR 和 SBBR 反应器中厌氧氨氧化和反硝化作用的活性都达到最大化，在曝气段积累的硝酸盐和亚硝酸盐都将被这两种反应消耗。厌氧氨氧化反应同时消耗 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ，并且产生少量 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ，而反硝化作用则优先消耗厌氧氨氧化反应所产生的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ^[158]，而当 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 不足时变继续以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$

为作电子受体进行反应，

综上所述，在气相反应的参与下，曝气段时反应器中具有相对厌氧段更复杂的微生态环境。这种微生态环境形成的主要原因有三点：一是实验采用的曝气方式的自身缺陷导致了反应器内部溶解氧分布不均，SBR 和 SBBR 反应器所采用的底部微孔曝气方式往往形成以曝气头为中心点的氧传递模型，即越接近曝气头的溶解氧浓度越高，经实际测量反应器顶部的 DO 平均浓度约为 $1.5\sim 2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而曝气头上方 5cm 的 DO 浓度却达到了 $3.0\sim 4.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。二是活性污泥或者生物膜在反应器中的分布具有随机性，这就使得气体在液相和固相之间的流动性同样具有随机性，在水力剪切不平衡的条件下，这种随机性尤其突出，甚至形成气相盲区^[159]，气相盲区的存在为厌氧微环境的形成创造了条件。三是 SBR 的活性污泥絮体结构及 SBBR 的生物膜结构在进行内外氧传递时都会形成一定的溶解氧梯度，及 DO 浓度由外到内逐渐降低，这就使得活性污泥絮体和生物膜从外到内依次形成好氧、缺氧和厌氧三种微生态环境^[159]。丰富的微生态环境为厌氧菌在好氧段提供了一定的活性空间，也使得好氧段能够同时发生氨氧化、厌氧氨氧化以及反硝化作用，但是由于这种微生态环境空间有限，能够保持活性的厌氧氨氧化菌、反硝化菌比例较低，所以好氧段的脱氮能力也非常有限。而厌氧段没有气相参与，生存环境单一，在没有氧气提供电子时氨氧化作用无法进行，亚硝酸菌受到抑制，厌氧氨氧化以及反硝化作用等成为反应主体。

也就是说，在 SBR 和 SBBR 中，形成了在好氧段以亚硝酸菌优势菌、厌氧氨氧化菌及反硝化菌为辅的机制，在厌氧段以厌氧氨氧化菌及反硝化菌为优势菌的耦合工艺。两者的脱氮耦合工艺途径可以用图 5.17 表示，两者的生物脱氮耦合模式是完全一致的，仅仅是生物耦合的载体一个是活性污泥絮体一个是附着于载体的生物膜。



①亚硝酸菌 ②反硝化细菌 ③厌氧氨氧化细菌

图 5.17 SBR 和 SBBR 中氮素生物转化示意图

Fig. 5.17 Nitrogen biotransformation in the SBR and SBBR

①ammonium oxidizing bacteria ②heterotrophic denitrifying bacteria ③anaerobic ammonium oxidizing bacteria

结论与展望

结论

本研究从亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的高效富集开始着手, 首先摸清亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的富集特征和调控策略, 然后对亚硝化和厌氧氨氧化进行耦合, 耦合分别采取两级工艺(SBR-ASBR 两级)和一级工艺(单级 SBR 工艺)进行尝试, 并在此基础上和研发出新型的序批式内循环反应器; 最后分别在 SBR 和 SBBR 反应器中分别启动亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化耦合反应器, 并对两者进行对比。主要研究结论包括:

一、亚硝酸菌的高效富集与适应性调控

1. 亚硝酸菌的富集阶段共经历了53d, 在该过程中, 由于接种污泥的生存环境由有复杂的有机环境变为相对单纯的无机环境, 大部分菌种无法适应新的环境而被淘汰, 在污泥特征上表现为: 污泥颜色由深褐色逐渐变为浅棕色, SVI指数先增大后减小(由102 mL/g增加至146 mL/g, 最后减少至107 mL/g), MLSS浓度明显降低(由2730 mg/L降低至1490mg/L), 富集完成后, 污泥中的细菌群落数量明显减少(DGGE条带由16条减少为6条)。

2. 亚硝酸菌的适应性调控阶段共经历了 131d, 反应器在该过程中逐渐适应进水中的渗滤液的体积占比逐渐由 20%提高至 100%, 调节过程又分为进水模式调节、pH 调节、DO 调节三个步骤:

(1) 改为连续分散进水的 SBR 反应器兼具完全混合式和推流式反应式的特点, 适当的调控进水时间则能良好的改善反应器中高基质浓度和高有毒物质浓度对污泥活性的抑制或毒害, 提高 SBR 反应器的负荷能力。但是其提升作用在污染物浓度提升到一定程度后效果并不明显, 实验中, 当渗滤液的体积比例维持在 40% 以下时, 进水模式的调节作用非常明显, 即氨氮转化率和 COD 去除效率上升明显, 但是当渗滤液的体积比达到 50%以后, 进水模式调节的作用无法抵消进水浓度增加过快所带来抑制或毒害, 导致氨氮转化率和 COD 去除效率快速下降。

(2) 当活性污泥中的菌落组成基本稳定后及亚硝酸菌为优势菌时, 调节反应 pH 值能够明显改善亚硝化反应器的性能, 而调节 pH 值的本质作用是保证反应器中的游离氨浓度低于其对亚硝酸菌的抑制下限(最佳为 8.23mg/L 以下)。实验中, 根据进水中氨氮浓度的变化, 分别在进水为 50%和 70%对 pH 进行调整, 第一次是由 7.8 调节至 7.5, 第二次是由 7.5 调节至 7.2。

(3) 在亚硝酸菌富集完成后, 特别是进水中含有大量有机物的条件下, 异养

菌共存所产生的竞争、屏蔽等效应对亚硝酸菌和硝酸菌的生长繁殖产生了较大影响,主要表现在两个方面:一是在低溶解氧条件下,亚硝酸菌与异养菌之间存在明显的氧竞争,导致氨氮转化率明显下降特别是在即当 $DO \leq 1.0 \text{ mg/L}$ 时,由于氨氮转化率的连续下降,甚至引发了反应器中氨氮迅速积累、FA 浓度快速提高、亚硝酸菌和异养菌均受到抑制,最终导致出水氨氮和出水 COD 浓度双双变高。二是在中等溶解氧条件下,即当 $1.5 \text{ mg/L} \leq DO \leq 2.5 \text{ mg/L}$ 时,尽管反应器中的 FA 浓度仍然处于对硝酸菌的最佳抑制区间 ($3.5 \text{ mg/L} \leq FA \leq 8.23 \text{ mg/L}$),但是反应器中出水硝酸盐浓度明显增加,即异养菌共存弱化了 FA 对硝酸菌的抑制作用,或者说大量异养菌的存在使得 FA 对硝酸菌的抑制作用受到某种程度的屏蔽。

二、厌氧氨氧化细菌的富集及适应性调控

1. 厌氧氨氧化细菌的富集分为污泥适应、活性提高和稳定运行三个阶段。污泥适应阶段利用污泥生存环境的改变选择性持留适应性较强的厌氧氨氧化菌,适应完成时反应器中具有微弱的厌氧氨氧化活性,约为 $0.024 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$ 。活性提高阶段依次通过基质浓度、中间产物联氨和羟胺、气相 NO_x 、 Ca^{2+} 颗粒化和微量有机物对污泥进行调控,最终厌氧氨氧化污泥在 Ca^{2+} 的影响下形成颗粒污泥,厌氧氨氧化活性达到 $1.02 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$ 。

2. 基质调节时亚硝酸盐对厌氧氨氧化菌形成的抑制作用远大于氨氮,亚硝酸盐浓度只要高于 100 mg/L 时,厌氧氨氧化活性基本上被完全抑制。为解除这种抑制,实验采取向反应器中联合添加联氨 (1 mg/L) 和羟胺 (1 mg/L) 的方式并取得了良好的效果,但是这些中间产物的添加并未使反应器的活性和处理效率得到提高,此时的厌氧氨氧化活性为 $0.83 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$,与基质调控完成后的 $0.81 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$ 基本上一致。

3. 分别尝试采用厌氧氨氧化的两种气态中间产物 NO 和 NO_2 对反应进行刺激,发现添加 NO 对厌氧氨氧化的亚硝酸盐转化速率影响较明显,但对氨转化速率基本上没有影响。而添加 NO_2 对厌氧氨氧化的亚硝酸盐转化速率和氨转化速率的影响均较明显。分别采用 150 ppm 的 NO 和 50 ppm NO_2 作为气相刺激因子,得到的厌氧氨氧化分别为 $0.85 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$ 和 $0.97 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$,即 NO_2 对提升厌氧氨氧化活性具有更好的效果。

4. 持续添加了 25 mg/L Ca^{2+} 使污泥絮体逐渐向颗粒化污泥转变,颗粒化污泥的紧致结构更加有利于反应器抵抗冲击负荷,使得反应器能够在进水浓度为 400 mg/L 时运转正常并使得厌氧氨氧化活性轻微提升至 $1.02 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$ 。

5. 当有机质的添加浓度较低时 ($< 50 \text{ mg/L}$) 对厌氧氨氧化的氨和亚硝酸盐转化速率的影响不明显,当有机质的添加量为 100 mg/L 时亚硝酸转换速率迅速降至 $151.33 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。继续增大有机质的添加量至 1000 mg/L 时,氨转化速率和亚硝酸盐转换速率只有 14.12 和 $102.35 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。批式实验表明,添加有机质对

厌氧氨氧化的活性并没有刺激作用,相反,当进水有机质浓度 $>100\text{ mg/L}$ 时,反应器的厌氧氨氧化活性会受到极大抑制。

三. 亚硝化/厌氧氨氧化耦合工艺研究

1. 通过调控系统 pH 值、DO 浓度、短程硝化区和厌氧氨氧化区的体积比、负荷率,外加 NO_2 等手段, SBR-ASBR 两级工艺,单级 SBR 工艺,序批式内循环工艺均能实现亚硝化/厌氧氨氧化的耦合,并且能够达到较好的 TN 去除效果, TN 去除率在 80%以上;三种工艺在运行过程中的需氧量和运行费用均较低; SBR-ASBR 两级工艺投资费用较高,单级 SBR 工艺和序批式内循环工艺的投资费用均较低;并且,单级 SBR 工艺和序批式内循环工艺在运行过程中不需进行 pH 和碱度调节,而 SBR-ASBR 两级工艺则需外加碱度 1250mg/L (以 CaCO_3 计)来调节系统的 pH 值。

2. 三种工艺中,序批式内循环工艺能够承受最高的 NH_4^+ 负荷,负荷率达 $0.8\text{ kgN/m}^3\cdot\text{d}$,其次是 SBR-ASBR 两级工艺,负荷率为 $0.5\text{ kgN/m}^3\cdot\text{d}$,单级 SBR 工艺的抗负荷能力则较差,负荷率只有 $0.4\text{ kgN/m}^3\cdot\text{d}$ 。对氮的去除能力序批式内循环工艺仍是最高, TN 去除率高达 84%左右, SBR-ASBR 两级工艺和单级 SBR 工艺对氮的去除能力相当, TN 去除率约为 80%。

四. 亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化耦合工艺研究

1. 亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化耦合工艺在 SBR 的实现可以通过两个步骤,首先采用模拟废水实现亚硝化和厌氧氨氧化的耦合,然后通过进水中的原生垃圾渗滤液中携带的反硝化菌实现亚硝化/厌氧氨氧化/反硝化的耦合。

2. 在利用模拟废水接种亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的过程中,由于氨氮浓度控制在 280mg/L 以下使得 FA 浓度基本维持在 $3.5\sim 8.23\text{mg/L}$ 之间,在该范围内,硝酸菌受到抑制,亚硝酸菌活性不受影响,在经过 FA 较长时间的抑制作用下,硝酸菌基本被洗脱出反应器,而亚硝酸菌则能继续生长繁殖。此时反应器中的最大氨氧化活性达到 $0.79\text{kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$,最大厌氧氨氧化活性达到了 $0.18\text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$ 。

3. 在进水中的渗滤液比例由 20%逐渐提高至 100%的过程中,为消除 FA 对亚硝酸菌的抑制,对 pH 按照如下梯度进行调整:第 1~34d 的 pH 为 7.8,第 35~103d 的 pH 为 7.5,第 104~124d 的 pH 为 7.2。调整结束后,反应器中的最大氨氧化活性达到 $2.83\text{g NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$,最大厌氧氨氧化活性达到了 $0.65\text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{kgvss}/\text{day}$ 。

4. SBBR 直接接种 SBR 中的污泥,考察不同污泥活性结构对脱氮性能的影响,结果显示,添加填料后的 SBBR 承受了更高的氮负荷,达到了 $0.982\text{ kg N/m}^3/\text{day}$ (SBR 为 $0.961\text{ kg N/m}^3/\text{day}$),同时也获得了更高的氮去除能力, SBBR 为 $0.933\text{ kg N/m}^3/\text{day}$,而 SBR 则仅为 $0.901\text{ kg N/m}^3/\text{day}$,在进水中渗滤液体积比为 100%

的情况下, SBBR 对总氮的最大去除能力达到 95%, 而 SBR 最高仅为 90.64%。但是从两者群落特征和脱氮机理分析, 两者具有高度一致性。

展望

论文从亚硝酸菌和厌氧氨氧化菌的富集入手, 逐渐深入研究亚硝化、厌氧氨氧化以及反硝化的耦合, 并且深入探讨各个调控环节的控制策略, 为该新型生物脱氮工艺的工程化提供理论借鉴。下阶段, 需要着重开展以下工作:

(1) 进一步提高亚硝化和厌氧氨氧化的反应活性, 特别是厌氧氨氧化在与异养菌共存后的反应活性的保持策略;

(2) 针对亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化的耦合工艺的分子生物学尚未开展, 下一步将采用分子生物学荧光免疫原位杂交技术(FISH, Fluorescem in situhybridization) 和 DNA 序列分析对耦合固相中的群落动态就行观测, 并于调控策略的相关性进行分析;

(3) 由于时间原因, 目前序批式内循环反应器目前只在亚硝化与厌氧氨氧化的耦合中进行了简单实验, 下一步将以其为反应载体进行亚硝化、厌氧氨氧化与反硝化的耦合。

参考文献

- [1] 万本太. 中国水资源的问题与对策. 环境保护, 1999, 7: 30-32
- [2] 洪阳. 中国21世纪的水安全, 环境保护, 1999, 10: 29-31
- [3] Kang K, Shin H, Park H, et al. Characterization of humic substances present in landfill leachate with different landfill ages and its implications. Water Research, 2002, 36(5):4023-4032
- [4] Van Loosdrecht MCM. Recent development on biological wastewater nitrogen removal technologies. In:Proceedings of the presentation in international conference on wastewater treatment for nutrient removal and reuse (ICWNR'04); 2004
- [5] 国家环境保护部, 2009年中国环境状况公报, 2010
- [6] 国家环境保护部, 2010年中国环境状况公报, 2011
- [7] 杨霞, 杨朝晖, 陈军等. 城市生活垃圾填埋场渗滤液处理工艺的研究. 环境工程, 2000, 18(5): 12-14
- [8] John H R, William M D. Nitrogen, Phosphorus, and Eutrophication in the Coastal Marine Environment. Science, 1971, 171(3975): 1008-1013
- [9] Hai X, Paerl HW, Boqiang Q. Nitrogen and phosphorus inputs control phytoplankton growth in eutrophic Lake Taihu, China. Limnology and oceanography, 2010, 55(1): 420-432
- [10] 谢珊, 李小明, 曾光明等. 好氧颗粒污泥的性质及其在脱氮除磷中的应用. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(7): 70-73
- [11] Young-Ho A. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. Process Biochemistry, 2006, 41(8): 1709-1721
- [12] Jetten MSM, Schmid M, Schmidt I, et al. Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. Environmental Science & Bio/Technology, 2002, 1(1): 51-63
- [13] Bernat K, Wojnowska-Baryla I, Dobrzynska A. Nitrogen oxidation and reduction in aerated single-stage activated sludge process. Polish Journal of Environmental Studies, 2003, 12(4): 387-94

- [14] 杨朝晖, 高峰, 曾光明等. 短程硝化反硝化去除高氨氮猪场废水中的氮. 中国环境科学, 2005, 25(B06): 43-46
- [15] Strous M, van Gerven E, Kuenen JG, et al. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge. Applied & Environmental Microbiology, 1997, 63(6): 2446-2448
- [16] 谢珊, 李小明, 曾光明等. SBR系统中好氧颗粒污泥脱氮特性研究. 中国环境科学, 2004, 24(3): 355-359
- [17] Grabinska-Loniewska A. Denitrification unit biocenosis. Water Research, 1991, 25(12): 1565-73
- [18] Kuypers MMM, Slikers AO, Lavik G, et al. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. Nature, 2003, 422: 608-611
- [19] Francis CA, Beman JM, Kuypers MMM. New processes and players in the nitrogen cycle: the microbial ecology of anaerobic and archaeal ammonia oxidation. The ISME Journal, 2007, 1(1): 19-27
- [20] Mulder A, Van de Graaf AA, Robertson. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. FEMS Microbiology Ecology, 1995, 16(3): 177-183
- [21] Hellenga C, Schellen AAJC, Mulder JW, et al. The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. Water Science & Technology, 1998, 37(9): 135-142
- [22] Rittmann BE, Langeland WE. Simultaneous denitrification with nitrification in single channel oxidation ditches. Water Pollution Control Federation, 1985, 57(4): 300-308
- [23] Münch EV, Lant PA, Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. Water Research, 1996, 30(2): 277-284
- [24] Hippen A, Baumgarten G, Rosenwinkel KH, et al. Aerobic deammonification: a new experience in the treatment of wastewater. Water Science & Technology, 1997, 35(10): 111-120
- [25] Schmidt I, Bock E. Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by *Nitrosomonas eutropha*. Archives of Microbiology, 1997, 167(2-3): 106-111
- [26] Kuenen JG, Robertson LA. Combined nitrification - denitrification processes.

- FEMS Microbiology Reviews, 1994, 15(2-3): 109-117
- [27] Than K, Ajit PA. Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology Advances*, 2004, 22(7): 519-532
- [28] 王歆鹏, 陈坚, 华兆哲等. 硝化菌群在不同条件下的增殖速率和硝化活性. *应用与环境生物学报*, 1999, 5(1): 64-68
- [29] 任宏洋, 张代钧, 丛丽影等. 呼吸法测定硝化菌产率系数实验研究. *环境工程学报*, 2010, 4(08): 1726-1728
- [30] Betlach M. R, Tiedje J.M. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification. *Applied & Environmental Microbiology*, 1981, 42(6): 1074-1084
- [31] Focht D.D, Verstraete W. Biochemical ecology of nitrification and denitrification. *Advances in Microbial Ecology*, 1977, 1: 135-214
- [32] Robertson L A, Kuenen J. G. Aerobic denitrification: a controversy revived. *Archives of Microbiology*, 1984, 139(4): 351-354
- [33] Knowles R. Denitrification. *Microbiological Reviews*, 1982, 46(1): 43-70
- [34] 王淑莹, 孙洪伟, 杨庆等. 传统生物脱氮反硝化过程的生化机理及动力学. *应用与环境生物学报*, 2008, 14(5): 732-736
- [35] 赵旭涛. 强化反硝化作用及机理分析. *中国给水排水*, 1997, 13(5): 15-16
- [36] Staley JT, Bryant MP, Pfeng N et al. *Bergey's manual of systematic bacteriology* (Vol.3). USA: Williams & Wilkins, 2001, 1807-1835
- [37] Teske A, Alm E, Regan J M, et al. Evolutionary relationships among ammonia- and nitrite-oxidizing bacteria. *Journal of Bacteriology*, 1994, 76(21): 6623-6630
- [38] George A K, John R S. Ammonia-Oxidizing Bacteria: A Model for Molecular Microbial Ecology. *Annual Review of Microbiology*, 2001, 55: 485-529
- [39] Ward B B, Carlucci A F. Marine Ammonia- and Nitrite-Oxidizing Bacteria: Serological Diversity Determined by Immunofluorescence in Culture and in the Environment. *Applied & Environmental Microbiology*, 1985, 50(2): 194-201
- [40] 易鹏, 张树军, 孟春霖等. 城市污水连续流半亚硝化实现维持机理与工艺创新研究. *环境科学学报*, 2010, 30(8): 1608-1614
- [41] 张子健, 王舜和, 王建龙等. 利用碱度控制SBR中短程硝化反应的进程. *清华大学学报(自然科学版)*, 2008, 48(9): 1475-1478

- [42] Keisuke H. et al Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Research*, 1990, 24(3), 297-302
- [43] 胡宝兰, 徐向阳, 郑平. 新型生物脱氮理论与技术. 北京: 科学出版社, 2004, 15-75
- [44] Zart D, Bock E. High rate of aerobic nitrification and denitrification by *Nitrosomonas eutropha* grown in a fermenter with complete biomass retention in the presence of gaseous NO₂ or NO. *Archives of Microbiology*, 1998, 169(3): 282-286
- [45] Jiade Wang, Chengqiang Wu, et al. Denitrification removal of nitric oxide in a rotating drum biofilter. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 121(1): 45-49
- [46] Tiedje JM. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Zehnder AJB(ed), John Wiley & Sons. New York, 1988: 179-244
- [47] De Lucas A, Rodríguez L, Villaseñor J, et al. Denitrification potential of industrial wastewaters. *Water Research*, 2005, 39(9): 3715-3726
- [48] A Haikara, Helander I. The Prokaryotes: An Evolving Electronic Database for the Microbiological Community. New York:Springer Verlag, 2002, 100-191
- [49] Bianchi M, Bonin P, Feliatra. Bacterial nitrification and denitrification rates in the Rhône River plume (northwestern Mediterranean Sea). *Marine Ecology Process Series*, 1994, 103(1): 197-202
- [50] Van de Graaf AA, Mulder A, de Bruijn P, et al. Anaerobic oxidation of ammonia is a biologically mediated process. *Applied & Environmental Microbiology*, 1995, 61(4): 1246-1251
- [51] Rhee GY, Fuhs GW. Wastewater denitrification with one-carbon compounds as energy source. *Water Pollution Control Federation*, 1978, 50(9): 2111-2119
- [52] McCarty P L, Beck L, Amant P S. Biological denitrification of wastewaters by addition of organic materials. In *Proceedings of the 24th Industrial. Waste Conference*. India:Purdue University, Lafayette, 1969, 1271-1285
- [53] Hovanec T A, Taylor L T, Blakis A, et al. Nitrospira-like bacteria associated with nitrite oxidation in freshwater aquaria. *Applied & Environmental*

- Microbiology, 1998, 64(1): 258-264
- [54] 周少奇, 周吉林. 生物脱氮新技术研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2000, (06):11-19
- [55] 冯叶成, 王建龙, 钱易. 生物脱氮新工艺研究进展. 微生物学通报, 2001, (04): 88-91
- [56] 郑平, 胡宝兰. 生物脱氮技术的研究进展. 环境污染与防治, 1997, (04): 25-28
- [57] 杨麒, 李小明, 曾光明, 等. 同步硝化反硝化机理的研究进展. 微生物学通报, 2003, 30(4): 88-91
- [58] Mulder JW, van Kempen R. N-removal by Sharon. Water Quality international, 1997, 2(1):30-31
- [59] Slikers AO, Derwort N, Gomez JLC, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. Water Research, 2002, 36(60): 2475-2482
- [60] Hashimoto S, Furukawa K, Masahiko S. Autotrophic Denitrification Using Elemental Sulfur. Journal of Fermentation Technology, 1987, 65(6): 683-692
- [61] Dash BP, Chaudhari S. Electrochemical denitrification of simulated ground water. Water Research, 2005, 39(17): 4065-4072
- [62] Read-Daily B, Tank J, Nerenberg R. Stimulating denitrification in a stream mesocosm with elemental sulfur as an electron donor. Ecological Engineering, 2011, 37(4): 580-588
- [63] Volcke EIP, van Loosdrecht MCM, Vanrolleghem P.A. Controlling the nitrite: ammonium ratio in a SHARON reactor in view of its coupling with an Anammox process. Water Science & Technology, 2006, 53(4-5): 45-54
- [64] Van Dongen U, Jetten MSM, van Loosdrecht MCM. The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater. Water Science & Technology, 2001, 44(1): 153-160
- [65] 廖德祥, 吴永明, 李小明等. 亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺处理高含氮废水的研究. 环境科学, 2006, (09): 1776-1780
- [66] Okabe S, Oshiki M, Takahashi Y, et al. Development of long-term stable partial nitrification and subsequent anammox process. Bioresource Technology, 2011,

102(13): 6801-6807

- [67] 杨洋, 左剑恶, 沈平等. 温度、pH值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响. 环境科学, 2006, 27(4): 691-695
- [68] 胡安辉. 高效短程硝化/厌氧氨氧化富集培养物的研究. 导师: 郑平: 浙江大学, 2010
- [69] Zhang L, Yang J, Furukawa K. Stable and high-rate nitrogen removal from reject water by partial nitrification and subsequent anammox. *Journal of Bioscience & Bioengineering*, 2010, 110(4): 441-448
- [70] Kornaros M, Dokianakis SN, Lyberatos G. Partial Nitrification/Denitrification Can Be Attributed to the Slow Response of Nitrite Oxidizing Bacteria to Periodic Anoxic Disturbances. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (19): 7245-7253
- [71] Fux C, Boehler M, Huber P, et al. Biological Treatment of Ammonium-rich Waste water by Partial Nitritation and Subsequent Anaerobic Ammonium Oxidation in a Pilot Plant. *Journal of Biotechnology*, 2002, 99(3): 295-306
- [72] 李冬, 陶晓晓, 李占等. SBR亚硝化快速启动过程中影响因子研究. 环境科学, 2011, (08): 2317-2322
- [73] 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. *Applied microbiology & biotechnology*, 1998, 50(5): 589-596
- [74] Jianlong W, Ning Y. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process biochemistry*, 2004, 39, (10): 1223-1229
- [75] 薛源, 杨凤林, 刘思彤等. 膜生物反应器亚硝化性能的影响因素研究. 环境科学, 2009, (09): 2630-2634
- [76] Hellinga C, Schellen AAJC, Mulder J W, et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science & Technology*, 1998, 37(9): 135-142
- [77] Hao XD, Heijnen JJ, Van Loosdrecht MCM. Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process. *Water Research*, 2002, 36(19): 4839-4849
- [78] Hisashi S, Hideki O, Bian R, et al. Macroscale and microscale analyses of

- nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors. *Water Research*, 2004, 38(6): 1633-1641
- [79] Peng YZ, Gao JF, Wang SY, et al. Use of pH as fuzzy control parameter for nitrification under different alkalinity in SBR process. *Water Science & Technology*, 2003, 47(11):77-84
- [80] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. 以pH作为SBR法硝化过程模糊控制参数的基础研究. *应用与环境生物学报*, 2003, (05): 549-553
- [81] Villaerde S, Garcia-Encina PA, Fdz-Polanco F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Research*, 1997, 31(5): 1180-1186
- [82] Anthonisen Ac, Loehr Rc, Prakasam Tbs, Srinath Eg. Inhibition Of Nitrification By Ammonia And Nitrous Acid. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1976, 48(5): 835-852
- [83] Xue y, Fenglin y, Sitong l, et al. The influence of controlling factors on the start-up and operation for partial nitrification in membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1055-1060
- [84] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*, 2003, 37(6): 1371-1377
- [85] Shammas NK. Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. *Water Pollution Control Federation*, 1986, 58(1): 52-59
- [86] Laanbroek H J. Competition for Limiting Amounts of Oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacteria winogradskyi* Grown in Mixed Continuous Cultures. *Archives of Microbiology*, 1993, 159: 453-459
- [87] Hunik J H, Tramper J, Wijffels R H. A strategy to scale up nitrification processes with immobilized cells of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter agilis*. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 1994, 11(2): 73-82
- [88] Laanbroek HJ, Bodelier PLE, Gerards S. Oxygen consumption kinetics of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter hamburgensis* grown in mixed continuous cultures at different oxygen concentrations. *Archives of Microbiology*, 1994, 161(2): 156-162

- [89] Garrido JM, van Benthum WAJ, van Loosdrecht MCM, et al. Influence of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 53(2): 168-178
- [90] Pollice A, Tandoi V, Lestingi C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite. *Water Research*, 2002, 36(10): 2541-2546
- [91] Van de Graaf AA, Mulder A, de Bruijn P, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 1996, 142(8): 2187-2196
- [92] Strous M, Van Gerven E, Kuenen J.G, et al. Ammonium removal from concentrated waste streams with the Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) process in different reactor configurations. *Water Research*, 1997, 31(8): 1955-1962
- [93] Van de Graaf A.A, Mulder A, de Bruijn P, et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ^{15}N studies in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 1997, 143(7): 2415-2421
- [94] Jetten SMM, Wagner M, Fuerst J, et al. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (anammox) process. *Environmental Biotechnology*, 2001, 12(3): 283-288
- [95] Jetten MSM, Strous M, van de Pas-Schoonen KT, et al. The anaerobic oxidation of ammonium. *Fems microbiology reviews*, 1999, 22(5): 421-437
- [96] Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG., et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied & Environmental Microbiology*, 1998, 50(6): 589-596
- [97] Fux C, Marchesi V, Brunner I, et al. Anaerobic ammonium oxidation of ammonium-rich waste streams in fixed-bed reactors. *Water Science & Technology*, 2004, 49(11-12): 77-82
- [98] Isaka K, Date Y, Sumino Y, et al. Growth characteristic of anaerobic ammonia-oxidizing bacteria in an anaerobic biological filtrated reactor. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2006, 70(1): 47-52
- [99] Tsushima I, Ogasawara Y, Kindaichi T, et al. Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors. *Water Research*,

2007, 41(8): 1623-1634

- [100] Van der Star W R L, Abma W R, Bolmmers D, Mulder J, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale ANAMMOX reactor in Rotterdam. *Water Research*, 2007, 41(18):4149-4163
- [101] Van der Star W R L, Miclea A I, Van Dongen U G J M, et al. The membrane bioreactor: a novel tool to grow anammox bacteria as free cells. *Biotechnology & Bioengineering*, 2008, 101(2): 286-294
- [102] Chamchoi N, Nitorisavut S, Schmidt JE. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3331-3336
- [103] Van Niftrik L, Geerts W J C, Van Donselaar E G, et al. Linking ultrastructure and function in four genera of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria: cell plan, glycogen storage, and localization of cytochrome c proteins. *Journal of Bacteriology*, 2008, 190(2): 708-717
- [104] 张蕾, 郑平, 胡安辉. 铁对厌氧氨氧化反应器性能的影响. *环境科学学报*, 2009, 29(8): 1629-1634
- [105] Strous M. Microbiology of anaerobic ammonium oxidation. USA:Ph.D.thesis, 2000, 201-265
- [106] 陈曦, 崔莉凤, 杜兵等. 温度和pH值对厌氧氨氧化微生物活性的影响分析. *北京工商大学学报*, 2006, 24(3): 5-8
- [107] Schalk J, et al. The anaerobic oxidation of hydrazine: a novel reaction in microbial nitrogen metabolism nitrogen metabolism. *FEMS Microbiology Letters*, 1998, 158(1): 61-67
- [108] 郑平, 胡宝兰. 厌氧氨氧化菌混培物生长及代谢动力学研究. *生物工程学报*, 2001, 17(2): 193-198
- [109] Edwards VH. The influence of high substrate concentration on microbial kinetics. *Biotechnology & Bioengineering*, 1970, 12(5): 679-712
- [110] 刘寅, 杜兵, 司亚安等. 厌氧氨氧化菌的培养与推流式反应器氨厌氧工艺. *环境科学*, 2005, 26(2): 137-141
- [111] Chen H, Liu S, Yang F, et al. The development of simultaneous partial

- nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal. *Bioresour Technology*, 2009, 100(9):1548-1554
- [112] Abma W, Schultz C, Mulder JW, et al. The advance of Anammox. *Water Research*, 2007, (2): 36-37
- [113] Thöle D, Cornelius A, Rosenwinke KH. Full scale experiences with deammonification of sludge liquor at Hattingen wastewater treatment plant. *GWF, Wasser/Abwasser*, 2005, 146(2): 104-109
- [114] Gut L, Plaza E, Trela J, et al. Combined partial nitritation/Anammox system for treatment of digester supernatant. *Water Science & Technology*, 2006, 53(12): 149-159
- [115] Fux C, Bohler M, Huber P, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (Anammox) in a pilot plant. *Journal of Biotechnology*, 2002, 99(3): 295-306
- [116] Wett B. Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water. *Water Science & Technology*, 2006, 53(12): 121-128
- [117] Nyhuis G, Stadler V, Wett B. Inbetriebnahme der ersten DEMON-Anlage in der Schweiz zur direkten Stickstoffelimination und erste Betriebsergebnisse (Taking into operation the first DEMON installation in Switzerland for direct nitrogen removal and first process results) [R]. 6. Aachener Tagung mit Informationsforum: Stickstoff rückbelastung-Stand der Technik 2006, Aachen (Ger), ATEMIS GmbH. p. Fachbeitrag 17 (19 p), 2006
- [118] Schmid M, Walsh K, Webb R, et al. Candidatus "Scalindua brodae", sp. Nov., candidatus "Scalindua wagneri", sp. Nov., two new species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Systematic & Applied Microbiology*, 2003, 26(4): 529-538
- [119] Hippen A, Baumgarten G, Rosenwinkel K-H, et al. Aerobic deammonification-A new experience in the treatment of wastewater. *Water Science & Technology*, 1997, 35(10): 111-120
- [120] Siegrist H, Reithaar S, Koch G, et al. Nitrogen loss in nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon. *Water Science & Technology*, 1998, 38(8-9): 241-248

- [121] Szatkowska B, Cema G, Plaza E, et al. One-stage system with partial nitrification and anammox processes in moving-bed biofilm reactor. *Water Science & Technology*, 2007, 54(7): 49-58
- [122] Bipin K, Pathak, Futaba Kazama, et al. Presence and activity of anammox and denitrification process in low ammonium-fed bioreactors. *Bioresource Technology*, 2007, 98(11): 2201-2206
- [123] Chamchoi N, Nitisoravut S, Schmidt J.E. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3331-3336
- [124] Sliekers A O, Third K, Abma W, et al. CANON and Anammox in a gas-lift reactor. *FEMS Microbiology Letters*, 2003, 218(2): 339-394
- [125] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 291-299
- [126] Third K.A, Sliekers A.O, Kuenen J.G, et al. The CANON System (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under Ammonium imitation: Interaction and Competition between Three Groups of Bacteria System. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2001, 24: 588-596
- [127] Buys B.R, Mosquera-Corral, A Sánchez, et al. Development and application of a denitrification test based on gas production. *Water Science & Technology*. 2000, 41(12): 113-120
- [128] Yang Zh H, Xiao Y, Zeng G M, et al. Comparison of methods for total community DNA extraction and purification from compost. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2007, 74(4): 918-925
- [129] 肖勇, 杨朝晖, 曾光明等. PCR-DGGE 研究处理垃圾渗滤液序批式生物膜反应器(SBBR)中的细菌多样性. *环境科学*, 2007, 28(5): 1095-1101
- [130] Anthonisen A.C, Loehr R.C, Prakasam T.B.S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Water Pollution Control Federation*, 1976, 48(5): 835-852
- [131] Ganigué R, López H, Balaguer MD, et al. Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water research*, 2007,

- 41(15): 3317-3326
- [132] 魏琛, 罗固源. FA和pH值对低C/N污水生物亚硝化的影响. 重庆大学学报(自然科学版), 2006, 29(3): 124-127
- [133] Balmelle B. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes of water nitrification. *Water Science & Technology*, 1992, 26(5-6): 1017-1025
- [134] Stein L, Arp DJ. Loss of ammonia monooxygenase activity in *Nitrosomonas europaea* upon exposure to nitrite. *Applied & Environmental Microbiology*, 1998, 64(10): 4098-4102
- [135] Sharma B, Ahlert RC. Nitrification and nitrogen removal. *Water Research*, 1997, 11(10): 897-925
- [136] Yany L, Alleman JE. Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture. *Water Science & Technology*, 1992, 26(5-6): 997-1005
- [137] Yoo H, Ahn KH, Lee HJ, et al. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Research*, 1999, 33(1): 145-154
- [138] Gieseke A, Bjerrum L, Wagner M, et al. Structure and activity of multiple nitrifying bacterial populations co-existing in a biofilm. *Environmental Microbiology*, 2003, 5(5): 355-369
- [139] Wiesmann U. Biological nitrogen removal from wastewater. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 1994, 51: 113-154
- [140] Kuenen JG. Anammox bacteria: from discovery to application. *Nature*, 2008, 6(4): 320-326
- [141] Kartal B, Kuenen GJ, van Loosdrecht MCM. Sewage Treatment with Anammox. *Science*, 2010, 328(5979): 702-703
- [142] Van Hulle SWH, Vandeweyer HJP, Meesschaert BD, et al. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 1-20
- [143] Van Niftrik L A, Fuerst J A, Sinninghe Damsté J S, et al. The anammoxosome: an intracytoplasmic compartment in anammox bacteria. *FEMS Microbiology Letters*, 2004, 233(1): 7-13
- [144] Ni S Q, Lee P H, Fessehaie A, et al. Enrichment and biofilm formation of Anammox bacteria in a non-woven membrane reactor. *Bioresour Technology*.

- 2010, 101(6): 1792-1799
- [145] Linping K, Willy V. Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system. *Applied & Environmental Microbiology*, 1998, 64(11): 4500-4506
- [146] 沈平, 左剑恶, 杨洋. 接种不同污泥的厌氧氨氧化反应器的启动与运行. *中国沼气*, 2004, 22(3): 3-7
- [147] Dapena-Mora A, Campos J L, Mosquera-Corral A, et al. Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR. *Journal of Biotechnology*, 2004, 110(2): 159-170
- [148] Tomonori K, Takanori A, Yuji S, et al. Enrichment Using an Up-flow Column Reactor and Community Structure of Marine Anammox Bacteria from Coastal Sediment. *Microbes & Environments*, 2011, 26(1): 67-73
- [149] Schmidt I, Look C, Bock E, et al. Ammonium and hydroxylamine uptake and accumulation in *Nitrosomonas*. *Microbiology*, 2004, 150(5): 1405-1412
- [150] Schmidt I, Bock E, Jetten MSM. Ammonia oxidation by *Nitrosomonas eutropha* with NO₂ as oxidant is not inhibited by acetylene. *Microbiology*, 2001, 147: 2247-2253
- [151] 郝晓地, 仇付国, Van der Star WRL, 等. 厌氧氨氧化技术工程化的全球现状及展望. *中国给水排水*, 2007, 23(18): 15-19
- [152] Guven D, Van de Pad-Schoonen K, Schmid MC, et al. Implementation of the Anammox process for improved nitrogen removal. *Journal of Environmental Science & Health*, 2004, 39(7): 1729-1738
- [153] Wanga C, Leeb P, Kumara M, et al. Simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and denitrification (SNAD) in a full-scale landfill-leachate treatment plant. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, (175): 622-628
- [154] Okabe S, Oshiki M, Takahashi Y, et al. Development of long-term stable partial nitrification and subsequent anammox process. *Bioresource Technology*. 2011, 102(13): 6801-6807
- [155] 张少辉, 郑平. 厌氧氨氧化反应器启动方法的研究. *中国环境科学*, 2004, 24(4): 496-500
- [156] Strous M, Kunen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium

- oxidation. *Applied & Environmental Microbiology*, 1999, 65(7): 3248-3250
- [157] Verstraete W, Philips S. Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. *Environmental Pollution*, 1998, 102(1): 717-726
- [158] Blaszczyk M. Effect of medium composition on the denitrification of nitrate by *Paracoccus denitrificans*. *Applied & Environmental Microbiology*, 1993, 59(11): 3951-3953
- [159] Koch G, Egli K, Van der Meer JR, et al. Mathematical modeling of autotrophic denitrification in a nitrifying biofilm of a rotating biological contactor. *Water Science & Technology*, 2000, 41(4-5): 191-198

致 谢

在我的毕业论文即将完成之际，我要感谢我的导师曾光明教授和杨朝晖教授在我整个读博期间对我的指导和帮助。两位导师学识渊博，治学严谨，品德高尚，平易近人，无论是在学问方面，还是在做人准则方面，无不给予我悉心指导和无私的帮助。借此机会，我要向两位导师表示衷心的感谢！

整个读博期间，我的导师曾光明教授和杨朝晖教授不仅为我提供了安静舒适的学习环境，更为我提供了多次参与课题研究的机会，在导师的指导下，曾经参与了多个国家、省级重点课题、基金项目的研究，这不仅使我在学术上有了相当大的进步，更对我视野的扩展，综合能力的提高起到了莫大的助益。

本论文的研究过程中得到环境科学与工程学院 2007 级博士生全班同学以及同研究室的师兄师姐、师弟师妹的帮助和勉励，同窗之谊和手足之情，将终生难忘！同时，在学习期间得到学院其他很多老师和同学的帮助和支持，在此表示诚挚的谢意。

最后，我要感谢我的父母、妻子和妹妹、妹夫及众多支持我学习的亲人们，正是由于他们默默无闻的奉献和一贯的支持和鼓励，才使我有信心和毅力完成全部的学业。

也衷心感谢各位专家在百忙之中抽出宝贵的时间评阅本文，文中如有不妥之处，请多加批评指正。

徐 峥 勇

2011 年 10 月于湖南大学

附录 A 攻读学位期间发表论文目录

- [1] Zheng-yong Xu, Guang-ming Zeng, Zhao-hui Yang, Yong Xiao, Ming Cao, Hong-song Sun, Li-li Ji, Ying Chen. Biological treatment of landfill leachate with the integration of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and heterotrophic denitrification. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 79-86 (SCI 2008 IF=4.453)
- [2] XU Zhengyong, YANG Zhaohui, ZENG Guangming, et al. Mechanism Studies on the Nitrogen Removal when Treating the Ammonium-Rich Leachate by Sequencing Batch Biofilm Reactor. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2007, 1(1): 43-48(SCI 收录)
- [3] 杨朝晖, 徐峥勇, 曾光明等. 不同的低温驯化策略下厌氧氨氧化活性分析. *中国环境科学*, 2007, (3): 300-305(EI= 9679689)
- [4] 杨朝晖, 徐峥勇, 曾光明等. 单级序批式生物膜反应器(SBBR)多途径生物脱氮研究. *环境科学*, 2007, 28(10), 2326-2331(EI= 20074510909965)
- [5] Xiao Yong, Zeng Guang-Ming, Yang Zhao-Hui, Shi Wen-Jun, Huang Cui, Fan Chang-Zheng, Xu Zheng-Yong. Continuous thermophilic composting (CTC) for rapid biodegradation and maturation of organic municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 2009, 100:4807-4813 (SCI 2008 IF=4.453)
- [6] Yang Zh H, Xiao Y, Zeng G M, Xu Zh Y, Liu Y Sh. Comparison of methods for total community DNA extraction and purification from compost. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, 74(4):918-925(SCI 2009 IF=2.896, EI)
- [7] Xiao Y, Zeng GM, Yang ZH, Ma YH, Huang C, Xu ZY, Huang J, Fan CZ. Changes in the actinomycetal communities during continuous thermophilic composting as revealed by denaturing gradient gel electrophoresis and quantitative PCR. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 1383-1388. (SCI 2009 IF=4.253, EI)
- [8] Yuan-ling Luo, Zhao-hui Yang, Zheng-yong Xu, Ling-jun Zhou, Guang-ming Zeng, Jing Huang, Yong Xiao, Li-ke Wang. Effect of trace amounts of polyacrylamide (PAM) on long-term performance of activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* (SCI 2009 IF=4.144). Accepted on Jan.31, 2011 and to appear
- [9] 王荣娟, 杨朝晖, 曾光明, 徐峥勇, 浣勇, 刘有胜. 不同供氧策略对 SBBR 反应

- 器实现短程硝化厌氧氨氧化的影响分析. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1809-1817
- [10] 刘有胜, 杨朝晖, 曾光明, 肖勇, 杨恋, 徐峥勇. PCR-DGGE 技术对城市餐厨垃圾堆肥中细菌种群结构分析. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1151-1156
- [11] 肖勇, 杨朝晖, 曾光明, 马延和, 刘有胜, 王荣娟, 徐峥勇. PCR-DGGE 研究处理垃圾渗滤液序批式生物膜反应器(SBBR)中的细菌多样性. 环境科学, 2007, 28(5): 1095-1101
- [12] 许朕, 杨朝晖, 曾光明, 徐峥勇, 王荣娟, 孙赛武. 供氧充足条件下 SBBR 实现短程硝化的模拟与控制研究. 《环境科学》, 2008, 29(7): 1860-1866
- [13] 曹明, 杨朝晖, 曾光明, 许朕, 徐峥勇, 谭文化, 王荣娟. 基于 ANN 的 SBBR 短程硝化机理动态仿真研究. 《中国环境科学》, 2008, 28(8): 694-698
- [14] 孙赛武, 杨朝晖, 曾光明, 徐峥勇, 许朕, 曹明. 进水模式对 SBBR 性能及氮形态转化的影响. 《环境科学》, 2009, 30(1)
- [15] 彭瑜, 杨朝晖, 曾光明, 孙珮石, 曹明, 徐峥勇, 孙红松. Ca^{2+} 在净水生物膜团聚体培养中的影响研究. 环境工程学报, 2009, 3(9): 1615-1619
- [16] 孙红松, 杨朝晖, 曾光明, 刘水清, 徐峥勇, 邓久华, 季丽丽, 陈颖. 基于 ANN 的 SBBR-CRI 处理模拟生活污水及其仿真研究. 中国环境科学, 2010, 30(10): 1287-1292
- [17] 季丽丽, 杨朝晖, 徐峥勇, 李小江, 唐志刚, 邓久华. 控制游离氨实现单级自养生物脱氮的研究. 环境科学, 2011, 31(1): 204-210
- [18] 陈颖, 杨朝晖, 李小江, 唐志刚, 徐峥勇, 季丽丽, 孙红松. 茶树菇废菌体对水中 $Cr(VI)$ 吸附的响应面优化及机理研究. 环境科学学报, 2010, 30(8): 1593-1600
- [19] 周玲君, 杨朝晖, 罗远玲, 徐峥勇, 汪理科. 常温下亚硝化活性污泥的驯化特征研究. 中国给水排水, 2011, 07: 17-21
- [20] 罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄兢, 肖勇, 汪理科. 亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究. 环境科学, 待刊

附录 B 攻读学位期间授权的专利目录

- [1] 徐峥勇, 曾光明, 杨朝晖, 张长, 刘婕丝, 曹明, 孙红松. 序批式内循环生物脱氮工艺及装置(2011 年 6 月 15 日授权, 专利号: ZL200910043034.8)
- [2] 徐峥勇, 杨朝晖, 曾光明, 王荣娟. 短程硝化-厌氧氨氧化序批式生物膜脱氮运行方式及其装置(2008 年 7 月 16 日授权, 专利号: ZL 200610032147.4)
- [3] 徐峥勇, 杨朝晖, 曾光明, 王荣娟. 一种循环回灌与人工湿地联用的渗滤液处理方法(2009 年 5 月 27 日授权, 专利号: ZL 200610136773.8)
- [4] 陶然, 杨朝晖, 曾光明, 肖勇, 徐峥勇. 利用豆渣生产微生物絮凝剂的生产菌及其生产工艺(2009 年 5 月 27 日授权, 专利号: ZL200610031485.6)