

DOI:10.16799/j.cnki.csdqyh.2024.03.055

# 低碳氮比和高 pH 进水启动短程反硝化： 性能及污泥特性变化

刘超

(上海环境集团股份有限公司,上海市 200120)

**摘要:** 短程反硝化厌氧氨氧化技术(PDA)在污水处理中广泛应用的前提是富集出足量的短程反硝化细菌。通过接种剩余污泥,考察了采用简单的调控进水 pH 和碳氮比(C/N)策略,在上升流式厌氧污泥床(UASB)反应器内进行长达 77 d 短程反硝化启动过程。结果表明:在反应器的进水 C/N( $\sim 2.6$ )与 pH( $\sim 9$ )条件下,出水快速出现了亚硝态氮积累,在 40 d 以后,反应器内的亚硝积累率(NTR)保持稳定,NTR 为( $54.67 \pm 7.29$ )%,表明了短程反硝化过程已经在反应器内建立。此外,将进水 pH 调节为 7.5,NTR 依然稳定在( $66.13 \pm 0.77$ )%,驯化后的污泥适用于常规污水的 PD 过程。高 pH 条件下反应器内污泥浓度上升,微生物对进水的适应导致了胞外聚合物(EPS)下降,EPS 中的蛋白和多糖比例的变化反映了污泥具有颗粒化的趋势。结果表明:控制进水高 pH 和低 C/N 比成功启动了短程反硝化过程,驯化后的污泥可以用于 PDA 脱氮,尤其在同时处理含有氨氮和硝态氮废水时具有显著优势。

**关键词:** 短程反硝化;厌氧氨氧化;碳氮比;pH;污水处理

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2024)03-0232-05

## 0 引言

厌氧氨氧化(Anammox)作为一种以亚硝态氮( $\text{NO}_2^-$ -N)为电子受体,将氨( $\text{NH}_4^+$ -N)氧化为氮气( $\text{N}_2$ )的自养脱氮过程,由于其绿色、经济、环保等特点,被认为是能有效代替传统硝化反硝化过程的新型脱氮工艺<sup>[1]</sup>。然而,通过短程硝化(PN, $\text{NH}_4^+$ -N $\rightarrow$  $\text{NO}_2^-$ -N)难以稳定地为厌氧氨氧化提供亚硝来源限制了该工艺的广泛应用,尤其是处理低氨氮浓度废水,如主流城市污水<sup>[2]</sup>。短程反硝化(PD, $\text{NO}_3^-$ -N $\rightarrow$  $\text{NO}_2^-$ -N)作为另外一种为厌氧氨氧化提供亚硝的途径,由于其稳定、易于控制、更高的脱氮效率等优势引起了人们的广泛关注<sup>[3]</sup>。然而,短程反硝化污泥通常需要利用污水处理厂的活性污泥加以驯化得到,富集短程反硝化菌的机理是基于特异性微生物对于不同环境影响因素(如碳源种类<sup>[4]</sup>、碳氮比<sup>[5]</sup>、传质效率<sup>[6]</sup>、盐度<sup>[7]</sup>、pH<sup>[8]</sup>等)的敏感性差异,强化目标微生物的种群丰度以及功能基因的表达,进而控制反硝化过程停留在亚硝态氮阶段<sup>[4]</sup>。其中,调节进水水质富集目标微生物是启动生物处理过程简单高效的策略。基于此,本研究主要考察了通过接种剩余污泥,

通过调控进水中的 pH 和 C/N 启动短程反硝化过程的有效性,并分析了主流 PD 启动过程的性能和污泥特性变化情况,旨在为主流短程反硝化厌氧氨氧化技术(PDA)的启动和应用提供借鉴和参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

本研究用于启动短程反硝化所采用的反应器如图 1 所示,为带有外回流的上升流式厌氧污泥床(Up-flow Anaerobic Sludge Bed,UASB),简称 UASB 反应器,有效容积为 6 L,顶端设有三相分离器,用于固液气三相的分离,并防止絮状污泥流失。在整个实验阶段,反应器进水由蠕动泵连续泵入反应器底部进水口,并从反应器顶部回流部分出水来提供上升流速,使得反应器达到流化状态,外回流的回流比设置为 10。此外,反应器主体设有水浴层,全程温度控制在 35℃,以保障启动阶段反应器内微生物的活性。

### 1.2 实验水质和接种污泥

培养短程反硝化污泥的接种污泥来源于上海竹园污水处理厂的剩余污泥。

本研究采用合成废水作为启动 PD 过程中微生物的基质。合成废水中的硝态氮由硝酸钠提供,有机碳源由乙酸钠提供,进水硝态氮浓度为 50 mg N/L,控制

收稿日期: 2023-03-27

作者简介: 刘超(1982—),男,硕士,高级工程师,从事市政污水、生活垃圾渗滤液设施的投资、建设和运营。

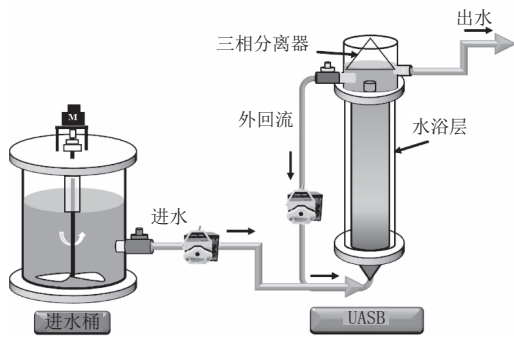


图1 UASB反应器装置示意图

C/N 比为 2.6, 通过添加 0.1 M 的氢氧化钠将进水 pH 调节为 9。此外, 还添加了 0.1 g/L 的  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、0.017 g/L 的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、0.024 g/L 的  $Na_2EDTA$  和 1.25 mL/L 的微量元素, 微量元素配方<sup>[9]</sup>见表 1。

表 1 微量元素组分

药品名称	称取/[g·(4L) <sup>-1</sup> ]	药品名称	称取/[g·(4L) <sup>-1</sup> ]
$Na_2EDTA$	67.2	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	11.9
$H_3BO_3$	0.2	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2.9
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	5.2	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2.3
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	3.0	$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	2.6

### 1.3 反应器运行阶段

UASB 反应器从启动至本研究结束共运行了 77 d 以实现短程反硝化污泥的驯化培养过程。在整个运行期间, 设置 HRT 为 2 h, 反应器内进水氮负荷 (NLR) 始终保持为每天 0.6 g N/L, 并利用恒温水浴将反应器内的温度控制为 35℃。

### 1.4 常规指标检测

反应器的出水在整个研究阶段每天进行取样分析。取得的水样首先经过 0.45 μm 滤膜过滤后进行水质分析。水质分析方法参考国家环保总局编写的《水和废水分析监测方法》(第四版), 硝态氮、亚硝态氮均采用分光光度法测得。污泥浓度通过重量法测得。胞外聚合物 (EPS) 通过离心进行分离, 其中主要成分蛋白和多糖分别用福林酚法 (Lowry 法) 和苯酚-硫酸比色法进行测定<sup>[10]</sup>。

### 1.5 亚硝积累性能分析

亚硝态氮积累特性是衡量短程反硝化污泥性能的重要指标<sup>[5]</sup>。为探究驯化后的污泥在主流污水的 pH 条件下的亚硝积累性能, 配制浓度为 100 mg N/L 的硝态氮废水, 调节 pH = 7.5 ± 0.5, 添加乙酸钠作为反硝化过程的碳源, 使得废水碳氮比为 3, 配制完成后与待测污泥 (50~150 mL) 一起放入血清瓶, 向血清瓶中进行曝氮气处理, 时间为 5 min, 以去除水中溶解氧, 随后置于气浴恒温振荡器中进行反应, 温度

设定为 35℃。开始实验记为第一次取样, 每次取样量为 5~10 mL, 每隔一定时间取一次水样, 共计取样次数为 7~10 次, 总时长为 3~4 h。通过测定水样中的硝态氮、亚硝态氮浓度, 来判定污泥的亚硝态氮积累特性。

### 1.6 数据计算

硝态氮转为亚硝态氮的比例:

$$NTR = \frac{[NO_2^- - N]_{\text{eff}} - [NO_2^- - N]_{\text{inf}}}{[NO_3^- - N]_{\text{inf}} - [NO_3^- - N]_{\text{eff}}} \times 100\%$$

硝态氮去除率:

$$NTE = \frac{[NO_3^- - N]_{\text{inf}} - [NO_3^- - N]_{\text{eff}}}{[NO_3^- - N]_{\text{inf}}} \times 100\%$$

式中:  $NO_2^-_{\text{inf}}$  表示反应器进水中亚硝态氮的浓度;  $NO_2^-_{\text{eff}}$  表示出水中亚硝态氮的浓度;  $NO_3^-_{\text{inf}}$  表示进水中硝态氮的浓度;  $NO_3^-_{\text{eff}}$  表示出水中硝态氮的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 短程反硝化过程启动的运行性能

控制进水保持高 pH 和低 C/N 被证明是简单有效的抑制亚硝态氮还原的手段<sup>[11]</sup>。因此, 本研究在接种剩余污泥后, 反应器的进水 C/N (~2.6) 与 pH (~9) 均被控制在对短程反硝化有利的环境。在此条件下, 亚硝态氮还原酶的活性被抑制, 加上碳源的限制, 促进了反应器内亚硝态氮的积累, 在反应器运行的第一天便有 12.02 mg N/L 的亚硝态氮积累 (见图 2), 此时出水总氮浓度为 34.39 mg N/L。由于有机物的存在, 接种污泥中的反硝化菌将进水中的硝态氮完全转化为氮气, 进而导致了出水总氮的部分损失。在接下来的 70 多天时间内, 由于反应器始终维持着有利于短程反硝化菌生存的环境, 出水的亚硝态氮始终保持积累。

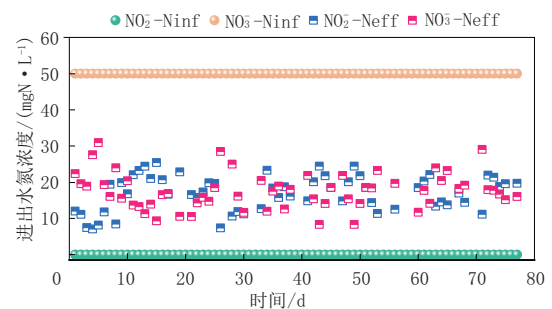


图2 短程反硝化过程进出水中氮浓度变化

图 3 为反应器在启动和富集 PD 过程的 NTR 和 NRR 情况。不同于完全的反硝化过程, 将进水中的硝态氮在缺氧条件下完全还原为氮气, 其所需的碳氮比通常达到 5 左右。由于本研究中碳源的限制, 进

水中的硝态氮并没有被完全还原,整个运行过程的平均NRR保持在64.86%。此外,由于高pH的进水条件下,微生物将亚硝进一步还原为氮气的酶活性受到了抑制,碳源更倾向于被硝态氮还原为亚硝态氮的过程所利用,进而导致了在整个运行过程中亚硝态氮的积累,在40d以后,反应器内的亚硝积累率保持稳定,NTR为(54.67 ± 7.29)%,表明了此时短程反硝化过程已经在反应器内建立。

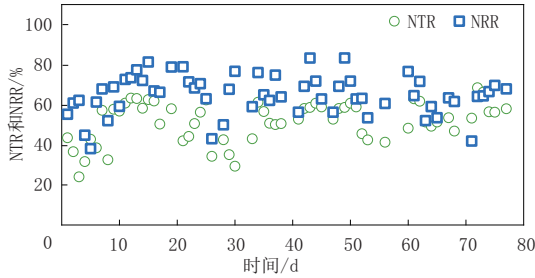


图3 短程反硝化过程的NTR和NRR

### 2.2 城市污水 pH 条件下的亚硝积累性能

经过前期的驯化,反应器内的微生物已经被驯化为具有短程反硝化性能的微生物,然而对于大部分污水而言,如城市污水,其pH通常在7~8之间<sup>[12]</sup>。因此,在驯化剩余污泥55d后,从反应器内取部分污泥进行批次试验,探究在较低pH条件下的亚硝积累性能。批次试验过程中各物质浓度变化情况如图4所示。在反应初期,由于血清瓶中没有亚硝态氮的累积,微生物利用有机物迅速将硝态氮还原为亚硝态氮,造成了反应过程的NTR迅速达到了75%以上。随着反应的不断进行,血清瓶中亚硝态氮积累量不断升高,亚硝态氮积累与硝态氮竞争电子供体导致了后期NTR略微下降,最终保持在(66.13 ± 0.77)%,表明反应器内的短程反硝化菌已经成功驯化并富集,驯化后的污泥可以用于主流城市污水的短程反硝化厌氧氨氧化低碳脱氮过程。

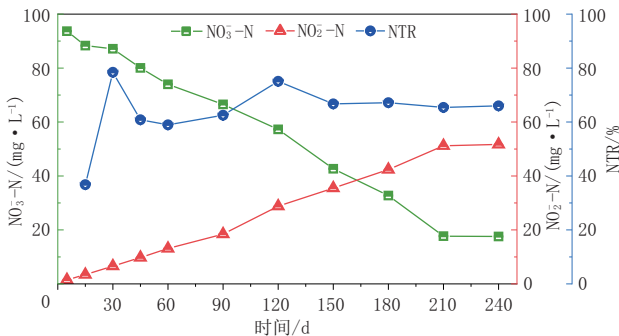
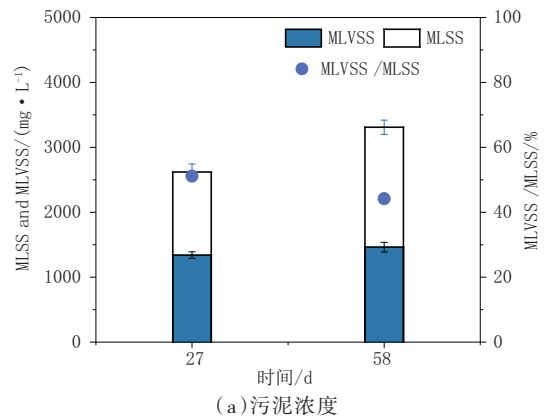


图4 典型循环下短程反硝化污泥的亚硝积累性能

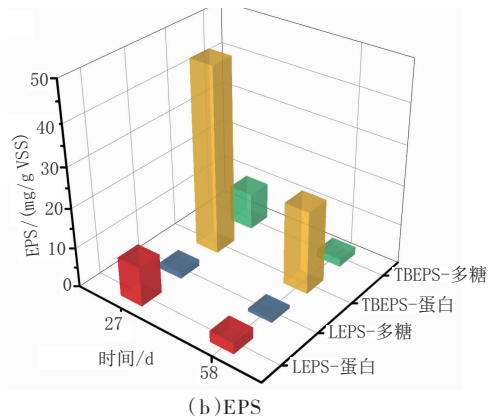
### 2.3 短程反硝化污泥特性变化

短程反硝化启动过程中反应器内污泥特性的变化如图5所示。在本研究中,反应器内的污泥浓度从

第27天的(2 620 ± 123)mg MLSS/L 上升到了第58天的(3 310 ± 109)mg MLSS/L,而MLVSS则在一个月时间内增长了9%左右,且MLVSS/MLSS保持在45%~50%,表明了在高pH和低C/N比的进水条件下,反应器内的污泥浓度缓慢上升,且保持稳定。一方面,尽管驯化过程采用的进水pH高于常规的污水pH,但是较高的pH并不会杀死微生物,而是选择性抑制了将亚硝态氮进一步还原的功能酶活性,这导致反应器缓慢富集了对于高pH具有更强耐受能力的功能微生物;另一方面,本研究中的UASB被作为驯化富集短程反硝化菌的反应器,由于其升流式以及带有3项分离器的优势,使得即使在2h的短水力停留时间下,污泥并没有被水流带出反应器,而是被有效保留在反应器内,进而防止短程反硝化菌的流失。



(a) 污泥浓度



(b) EPS

图5 反应器内污泥特性变化

污泥中的微生物在特定环境中分泌的EPS由紧密结合的EPS(TB-EPS)和松散结合的EPS(L-EPS)组成,其主要成分为蛋白和多糖。先前的研究报告显示,存在于污泥絮凝体上或外部的EPS可以促进微生物细胞的聚集和粘附,这在污泥挂膜和颗粒化的过程中至关重要。短程反硝化污泥在不同时期的EPS组分的变化如图5(b)所示。在运行至第27d时,污泥分泌的LB-EPS和TB-EPS分别为11.53 mg/g

VSS 和 55.85 mg/gVSS, 其中 TB-EPS 占总 EPS 的 82.89%。在 LB-EPS 中, 蛋白的浓度为 9.95 mg/g VSS; 在 TB-EPS 中, 蛋白的浓度则达到了 46.63 mg/g VSS, 表明污泥中分泌的 EPS 主要成分为蛋白。当运行时间到达 58 d 时, 污泥分泌的 EPS 发生了明显的变化。首先, 污泥分泌的 LB-EPS 和 TB-EPS 分别为 3.69 mg/gVSS 和 22.61 mg/gVSS, 其总分泌的 EPS 相较于第 27 天的减少了 61%。污泥中微生物在受抑制的环境下通常会分泌更多的 EPS 来抵御恶劣环境的影响, 如盐度、低温等。本研究为了驯化富集短程反硝化菌, 将进水的 pH 调整到了 9, 这导致初期微生物为了抵御高 pH 的环境而分泌出更多的 EPS, 随着不断的驯化, 污泥中的微生物逐渐适应高 pH 的进水条件, 进而导致了在启动后期污泥分泌的 EPS 明显下降。此外, 第 58 天的 LB-EPS 和 TB-EPS 成分中蛋白依然占主要地位, 其浓度分别为 2.85 mg/gVSS 和 20.71 mg/gVSS, 这与第 27 d 的情况类似。与之不同的是, 污泥分泌的 EPS 中的蛋白 / 多糖明显提升, 在第 27 天时, 蛋白 / 多糖为 5.24, 经过一个月后, EPS 中的蛋白 / 多糖则达到了 8.61。PN/PS 经常用于评估污泥沉降性能, 先前的研究显示, 大部分颗粒污泥中 (如好氧颗粒、反硝化颗粒、厌氧氨氧化颗粒等) 的 PN/PS 一般在 4.0 以下, 而在短程反硝化污泥颗粒中分泌的 EPS 平均蛋白 / 多糖高达 9.21<sup>[13]</sup>, 这与本研究的结果类似。由于蛋白在形成和维持 PD 颗粒的稳定性方面比多糖更重要, 虽然在本研究的驯化过程中尚未出现污泥颗粒化的现象, 但由于蛋白逐渐占据主导地位, 反应器内的污泥正朝着可以预见的颗粒化方向发展, UASB 反应器的运行特征促进了这一现象的发生。

#### 2.4 对污水处理过程的影响

硝化反硝化工艺作为传统脱氮技术被广泛应用于废水脱氮过程, 然而额外碳源的添加以及大量的剩余污泥和碳排放无法满足污水低碳处理的要求。采用厌氧氨氧化工艺代替硝化反硝化进行脱氮具有经济、高效和可持续的明显优势。然而, 对于主流城市污水而言, 其亚硝的稳定来源是目前难以解决的难题。基于短程反硝化与厌氧氨氧化协同耦合的新技术为主流厌氧氨氧化脱氮过程开辟了新路径, 如图 6 所示, 尽管在处理氨氮废水时, PDA 技术相较于 PNA 而言在曝气能耗和碳源需求方面不具有优势, 但相较于硝化反硝化过程, 其低碳优势明显提升, 其曝气能耗减少了 50%, 碳源需求仅为 20%。此外, 大

量的工业废水中含有硝态氮, 如电厂循环冷却水<sup>[14]</sup>、PNA 处理高浓度氨氮废水后的出水等, 将 PDA 用于同时处理两股污水时即实现了深度处理, 同时也节省了只处理氨氮废水时所需的曝气能耗。

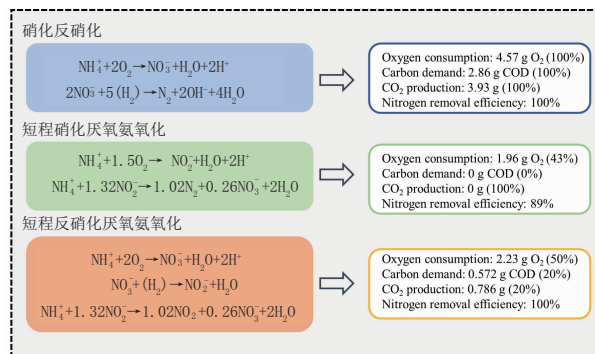


图 6 传统硝化反硝化、短程硝化厌氧氨氧化和短程反硝化厌氧氨氧化去除 1 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的能耗分析

短程反硝化厌氧氨氧化技术在污水处理中广泛应用的前提是驯化富集出足量的短程反硝化细菌, 本研究通过接种污水处理厂中的剩余污泥, 采用调节进水 pH 和 C/N 的简单控制策略, 实现了短程反硝化菌的富集, 顺利启动了短程反硝化过程, 在运行 40 d 后可以有效维持 50% 以上的亚硝积累过程, 且在将 pH 恢复至城市污水的 pH 条件下, 依然可以维持 60% 以上的亚硝积累性能。此外, 所用的调控策略没有对污泥特性产生影响, 污泥浓度在反应器内逐渐增加并伴有颗粒化的趋势。以上结果充分证明了接种剩余污泥通过控制进水 pH 和 C/N 比启动短程反硝化过程的有效性, 所驯化后的污泥可以用于 PDA 脱氮过程, 尤其在同时处理含有氨氮和硝态氮废水的过程中具有显著的优势。

### 3 结论

本研究主要通过接种剩余污泥考察了调控进水 pH 和 C/N 启动短程反硝化过程的有效性, 并分析了主流 PD 启动过程的性能和污泥特性变化情况, 旨在为主流 PDA 启动和应用提供借鉴和参考。主要结论如下:

(1) 在进水 pH 为 9 和 C/N 为 2.6 的条件下, 反应器出水很快出现亚硝积累现象, 且在 40 d 以后, 反应器内的亚硝积累率保持稳定, NTR 为 (54.67 ± 7.29)%。

(2) 经过 55 d 驯化后的污泥在城市污水的 pH 条件下显示出良好的亚硝积累性能, NTR 稳定在 (66.13 ± 0.77)%, 表明短程反硝化菌已经成功驯化并富集, 可以用于主流城市污水的短程反硝化厌氧氨氧化低碳脱氮过程。

(3)短程反硝化污泥浓度逐渐上升,且由于适应高 pH 的进水条件,使得 EPS 分泌减少,EPS 中的蛋白 / 多糖增加,表明了 PD 污泥显示出了颗粒化的趋势。

## 参考文献:

- [1] B. KARTAL J G K, LOOSDRECHT M C M V. Sewage Treatment with Anammox [J]. Science, 2010,328(5979):702-703.
- [2] QIU S, LI Z, HU Y, et al. What's the best way to achieve successful mainstream partial nitrification-anammox application [J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2021, 51(10): 1045-1077.
- [3] DU R, PENG Y. Technical revolution of biological nitrogen removal from municipal wastewater: Recent advances in Anammox research and application [J]. SCIENTIA SINICA Technologica, 2021, 52(3): 389-402.
- [4] ZHANG L, HAO S, WANG Y, et al. Rapid start-up strategy of partial denitrification and microbially driven mechanism of nitrite accumulation mediated by dissolved organic matter [J]. Bioresource Technology, 2021 (340): 125663.
- [5] CAO S, DU R, LI B, et al. Nitrite production from partial-denitrification process fed with low carbon/nitrogen (C/N) domestic wastewater: performance, kinetics and microbial community [J]. Chemical Engineering Journal, 2017(326): 1186-1196.
- [6] DU R, CAO S, NIU M, et al. Performance of partial-denitrification process providing nitrite for anammox in sequencing batch reactor (SBR) and upflow sludge blanket (USB) reactor [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017(122): 38-46.
- [7] JI J, PENG Y, WANG B, et al. Effects of salinity build-up on the performance and microbial community of partial-denitrification granular sludge with high nitrite accumulation [J]. Chemosphere, 2018 (209): 53-60.
- [8] LI W, SHAN X-Y, WANG Z-Y, et al. Effect of self-alkalization on nitrite accumulation in a high-rate denitrification system: Performance, microflora and enzymatic activities [J]. Water Research, 2016 (88): 758-65.
- [9] JI S, GU N, LI Y Y, et al. Rapid proliferation of anaerobic ammonium oxidizing bacteria using anammox-hydroxyapatite technology in a pilot-scale expanded granular sludge bed reactor [J]. Bioresour Technol, 2022(362): 127845.
- [10] BO FR?LUND, RIKKE PALMGREN, KRISTIAN KEIDING, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. Water Research, 1996, 30(8): 1749-1758.
- [11] DU R, PENG Y, JI J, et al. Partial denitrification providing nitrite: Opportunities of extending application for anammox [J]. Environ Int, 2019(131): 105001.
- [12] SUN Y, CHEN Z, WU G, et al. Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: implications for resources utilization and management [J]. J Clean Prod, 2016(131): 1-9.
- [13] CAO S, DU R, ZHANG H, et al. Understanding the granulation of partial denitrification sludge for nitrite production [J]. Chemosphere, 2019(236): 124389.
- [14] DENG J, XIAO X, LI Y Y, et al. Low-carbon nitrogen removal from power plants circulating cooling water and municipal wastewater by partial denitrification-anammox [J]. Bioresour Technol, 2023(380): 129071.

## 《城市道桥与防洪》杂志

是您合作的伙伴,为您提供平台,携手共同发展!

欢迎新老读者订阅期刊 欢迎新老客户刊登广告

投稿网站: <http://www.csdqyfh.com> 电话: 021-55008850 联系邮箱: [cdq@smedi.com](mailto:cdq@smedi.com)