

文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202212055 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

黎勇敢, 陈振国, 范俊豪, 等. 低负荷运行对中试 ANAMMOX 活性维持的影响和工艺性能恢复特征[J]. 环境工程学报, 2023, 17(3): 1033-1042. [LI Yonggan, CHEN Zhenguo, FAN Junhao, et al. Impacts of low-load operation on ANAMMOX activity maintenance at pilot scale and the recovery characteristics of the process performance[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(3): 1033-1042.]

低负荷运行对中试 ANAMMOX 活性维持的影响和工艺性能恢复特征

黎勇敢¹, 陈振国², 范俊豪³, 周松伟³, 汪晓军^{1,✉}

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 华南师范大学环境学院, 广州 510006; 3. 佛山市化尔铵生物科技有限公司, 佛山 528300

摘要 基于前置反硝化部分亚硝化耦合部分亚硝化 (PN)/厌氧氨氧化 (A) 垃圾渗滤液中试处理系统, 研究了系统无法正常运行时维持 PN/A 单元低负荷运行保持 ANAMMOX 微生物活性的可行性, 并探究了系统性能恢复特征。结果表明, 低负荷运行 10 d 后 PN/A 单元总无机氮去除负荷 ($TINRR_{PN/A}$) 仍有 $0.227 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 达到稳定运行阶段的 43.3%, 氨氮和总无机氮去除率都达到 89.5% 以上, 说明低负荷运行可以有效缓解 ANAMMOX 污泥活性的衰减。采用逐步提高进水氨氮负荷结合控制 DO 的恢复策略, 经过 9 d 系统性能得到完全恢复。 $TINRR_{PN/A}$ 恢复到 $0.513 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 达到稳定运行阶段的 97.7%。高通量测序结果表明, *Ca_Anammoxoglobus* 菌属更能适应老龄垃圾渗滤液水质, 其稳定运行阶段和恢复后的相对丰度分别为 12.41% 和 11.19%。以上研究结果有望为厌氧氨氧化工艺的工程应用提供有益的技术指导。

关键词 厌氧氨氧化; 活性维持; 快速恢复; 中试

厌氧氨氧化 (anaerobic ammonia oxidation, ANAMMOX) 是一种利用厌氧氨氧化菌 (anaerobic ammonia oxidation bacteria, AnAOB) 在厌氧/缺氧条件下以 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 为电子受体, 将 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化为 N_2 和少量 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的新型生物脱氮技术^[1]。ANAMMOX 工艺被公认是替代完全硝化-反硝化工艺的废水脱氮技术^[2]。相比于完全硝化-反硝化工艺, ANAMMOX 具有曝气能耗低、无需投加有机碳源和污泥产量少等特点, 在处理高氨氮或低 C/N 废水时优势显著, 是水处理领域的热点技术^[3-4], 可广泛应用于印染废水^[5]、铁路粪便污水^[6]、垃圾渗滤液^[7-8]、污泥消化液^[9] 等高氨氮废水处理领域。垃圾渗滤液是一类典型的含有高浓度 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和有机物的难处理废水。部分亚硝化/厌氧氨氧化 (partial nitritation/ANAMMOX, PN/A) 作为一种先进的自养脱氮技术特别适用于垃圾渗滤液处理。由于垃圾渗滤液中有有机物浓度过高, 不利于 AnAOB 生长, 长期运行 ANAMMOX 甚至可能被反硝化所取代^[10]。而且, PN/A 工艺的脱氮效率理论上最高只有 89%^[11]。为了提高脱氮效率, 研究者对基于 ANAMMOX 的各种组合工艺开展了广泛研究。比如 REN 等^[12] 基于一体式固定膜活性污泥的单级 PN/A 工艺, 建立了连续推流式多级缺氧/好氧系统处理垃圾渗滤液, 总无机氮去除率 (total

收稿日期: 2022-12-12; 录用日期: 2023-02-03

基金项目: 广东省科技计划项目重点领域研发计划项目 (2019B110205002); 广东省基础与应用基础基金自然科学基金项目 (2022A1515011466)

第一作者: 黎勇敢 (1997—), 男, 硕士研究生, 487088559@qq.com; ✉通信作者: 汪晓军 (1964—), 男, 博士, 教授, cexjwang@scut.edu.cn

inorganic nitrogen removal efficiency, TINRE) 达到 98.1%, ZHANG 等^[13] 构建的两级序批式 PN/A-PD/A 垃圾渗滤液处理系统, TINRE 高达到 98.8%。

在工程项目中, 某些突发状况可能会导致废水处理系统无法正常运行。由于 AnAOB 对氮素基质、温度、pH 和 DO 等环境条件的变化较为敏感^[14-16], ANAMMOX 工艺长期停止运行必然会导致 AnAOB 活性降低^[2] 和增殖速度变慢^[17]。因此, 在工程化废水处理系统无法正常运行时维持 AnAOB 活性, 以及系统运行恢复后快速恢复工艺性能, 对 ANAMMOX 工艺的工程应用发展具有极为重要的意义。

王莹等^[18] 总结了温度、底物基质、反应器类型和外加条件(重金属等)对 AnAOB 保藏后活性恢复的影响。李冬等^[19] 研究发现, 在 4 °C 无基质条件下保藏的 ANAMMOX 颗粒污泥, 投加适量葡萄糖可以提高胞外聚合物(EPS)的含量, 丰富 ANAMMOX 反应途径, 使菌种活性更快恢复。XING 等^[20] 评估了高活性的 ANAMMOX 颗粒污泥在 4 °C 条件下饥饿 50 d 后的再活化特征, 发现恢复运行 4 d 后即可恢复污泥脱氮性能, 8 d 后可完全恢复活性。YE 等^[21] 对 ANAMMOX 污泥进行了重复短期饥饿后再活化实验, 发现在低底物浓度条件下 ANAMMOX 脱氮能力迅速恢复。马冰冰等^[22] 探究了 ANAMMOX 生物滤柱和膜生物反应器长期饥饿后的恢复特征, 结果表明长期断流后生物滤柱具有较高的稳定性, 性能更易恢复, 经过 39 d 总氮去除率恢复 87.0%; 膜生物反应器则在进水基质浓度较高的条件下恢复效果更好。李祥等^[23] 在实验室室温条件下验证了定期投加基质缓解 ANAMMOX 污泥活性衰减的可行性; 另一研究结果表明微生物在低负荷条件下会分泌更多的 EPS, 有助于系统应对氮负荷的变化^[24]。这为通过此类方法保持 ANAMMOX 污泥活性提供了理论依据。

但是, 在实验室小试和模拟废水条件下对菌种活性保藏和恢复的研究与工程应用中面临的情况存在较大差距, 对指导工程项目实施的可参考性存在一定的疑问。为此, 本研究以处理典型老龄垃圾渗滤液的中试规模前置反硝化部分亚硝化耦合 PN/A 脱氮系统为研究对象, 探讨了在系统无法正常运行时通过维持 PN/A 单元低负荷运行保持 AnAOB 活性的策略, 并考察了系统性能恢复特征和微生物种群结构的变化特征, 以期为 ANAMMOX 工艺在老龄垃圾渗滤液处理工程中的应用提供技术指导。

1 材料与方法

1.1 渗滤液水质特征和实验装置

中试项目位于某生活垃圾填埋场, 老龄垃圾渗滤液经调节池收集沉淀后直接进入中试装置进行处理。实验期间原水水质特征如下: (2 085.3~3 707.1 mg·L⁻¹) NH₄⁺-N, 渗滤液原水中检测不到 NO₂⁻-N, (24.1~32.6 mg·L⁻¹) NO₃⁻-N, pH=7.74~8.13, (2 189.5~4 296.5 mg·L⁻¹) COD, C/N 比为 COD 值与 TIN(总无机氮)质量浓度之比(0.83~1.24), 属于典型的老龄化低 C/N 垃圾渗滤液。

图 1 为中试规模前置反硝化部分亚硝化耦合 PN/A 组合工艺(下称“组合工艺”)实验装置示意图。原水桶体积 5 m³, 通过进水泵连续进水至反硝化池底部。反硝化池体积 5 m³, 部分亚硝化池体积 8 m³, 部分亚硝化池出水通过管道溢流至反硝化池, 部分亚硝化池和反硝化池安装球形组合填料, 填充率 5%。沉淀池体积 3 m³, 上清液通过提升泵输送至 PN/A 池顶部。PN/A 池体积 30 m³, 池内安装纤维填料, 填充率 20%, 出水池体积 3 m³, 通过溢流水至出水桶。污泥回流从沉淀池回流至部分亚硝化池; 外回流从出水池回流至部分亚硝化池, 用于稀释污泥回流液; PN/A 单元内回流从出水池回流至 PN/A 单元前部用于稀释 PN/A 单元的进水。在部分亚硝化池和 PN/A 池底部安装曝气盘, 通过风机连续曝气。其中 PN/A 单元和出水池集成为一个标准化集装箱, 除进水池外其他所有单元和控制设备集成在另一个标准化集装箱中, 标准化集装箱的尺寸为 6 m×2.4 m×3 m, 采

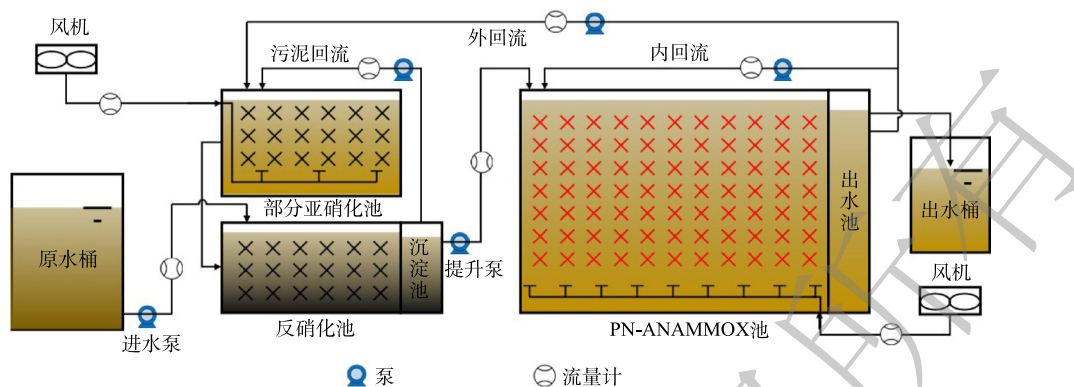


图1 前置反硝化部分亚硝化耦合PN/A工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the pre-denitrification partial nitritation coupled with PN/A process

用钢结构防腐设计。

1.2 装置运行设计

渗滤液原水与部分亚硝化池出水混合进入反硝化池，反硝化菌利用渗滤液中的可生化COD作为反硝化碳源，主要利用部分亚硝化池提供的 NO_2^- -N作为氮源，实现部分有机物和氮素的去除，避免过量有机物影响后续的ANAMMOX工艺。反硝化池出水分2个部分，一部分进入部分亚硝化池，为氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)提供 NH_4^+ -N；另一部分作为PN/A单元进水，废水中约55%的 NH_4^+ -N在AOB作用下转化为 NO_2^- -N，剩余 NH_4^+ -N与产生的 NO_2^- -N在AnAOB作用下转化为 N_2 和少量 NO_3^- -N。系统在环境温度下运行，反硝化、部分亚硝化和PN/A单元的水温在 $(35\pm 5)^\circ\text{C}$ 。此组合工艺中部分亚硝化池的优点在于不必严格控制 NO_2^- -N的产量，部分亚硝化池产生的 NO_2^- -N主要为反硝化池提供基质，反硝化池出水中的 NO_2^- -N也可作为后续PN/A池ANAMMOX的反应基质。此中试项目工程设计要求组合工艺出水 NH_4^+ -N低于 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TIN低于 $450\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH在6~9，以便进行下一阶段处理。

系统在不同阶段的具体运行操作步骤如下。正常运行阶段：连续进水，部分亚硝化池和PN/A池的曝气量分别为 $40\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $85\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，DO分别控制在 $3.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，外回流 $0.3\sim 0.4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，污泥回流约 $0.3\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，PN/A单元内回流 $8\sim 9\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。PN/A单元低负荷运行阶段：停止进水，投加 NH_4Cl 和 NaHCO_3 作为氮源和碱度。PN/A单元内回流维持运行，曝气量降低至 $15\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，DO维持在 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。关闭进水泵、提升泵、外回流泵和污泥回流泵，停止部分亚硝化池曝气，部分亚硝化池和反硝化池停止运行。PN/A单元恢复阶段：连续进水，部分亚硝化池曝气量恢复至 $40\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，PN/A池曝气量根据稳定运行阶段负荷和曝气量的比例关系(负荷为 $0.5\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时，所需的曝气量约 $80\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)，在提高负荷的同时逐步提高曝气量，使PN/A池DO维持在 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，外回流 $0.3\sim 0.4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，污泥回流约 $0.3\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，PN/A单元内回流 $8\sim 9\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。

1.3 分析项目及测试方法

实验过程中各项水质指标的监测方法参照《水和废水监测分析方法》^[25]： NH_4^+ -N采用纳氏试剂分光光度法测定， NO_2^- -N采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定， NO_3^- -N采用紫外分光光度法测定，COD采用重铬酸钾法测定。TIN计为 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N和 NO_3^- -N质量浓度之和。pH测定采用梅特勒-托利多SG23型多参数测试仪，温度和DO的测定采用雷磁JPB-607A便携式溶解氧测定仪。三维荧光光谱分析：水样用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤，使用超纯水稀释150倍，将待测溶液TOC调节至 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，用超纯水做空白。三维荧光光谱仪参数如下：发射波长(Em)220~550 nm，激发波长(Ex)为200~400 nm，扫描速度 $1200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

高通量测序：在系统正常运行最后1 d，PN/A单元低负荷运行最后1天和恢复运行第9天取PN/A单元的污泥，样品分别记为S1、S2和S3。采用高通量基因测序技术分析微生物群落结构变化特征，样品测序由上海派森诺生物科技公司完成。方法如下：取适量污泥样品，采用 PowersoilDNA 试剂盒提取样品DNA，使用特异性引物319F-806R对细菌的16S rRNA V3V4区进行PCR扩增反应^[26]，在Novaseq-PE250测序平台进行测序。

参考文献^[27]中方法计算氨氮去除率(ARE)、总无机氮去除率、进水氨氮负荷(ALR)和总无机氮去除负荷(TINRR)。参考LI等^[28]的方法，将PN/A单元每日去除氮的总量占整个组合工艺每日去除氮的总量的百分比作为PN/A单元的脱氮贡献率。

2 结果与讨论

2.1 工艺稳定运行阶段性能

图2(a)为稳定运行阶段组合工艺进水、出水氮素浓度变化和去除率。由于进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度(2 085.3~3 462.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)受降雨影响变化较大，稳定运行阶段根据进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度调节进水量。平均出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度分别为102.0、12.3和2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均ARE和TINRE分别达到96.6%和96.1%以上，最高ARE和TINRE分别达到99.5%和99.0%，组合工艺表现出优异的脱氮性能。其中出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度低于理论值，这可能是来自反硝化池的反硝化菌与PN/A单元的AOB和AnAOB共存，通过反硝化作用将ANAMMOX产生的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 或 N_2 ^[29]。

稳定运行阶段各处理单元的COD变化和组合工艺的COD去除率见图2(b)。进水COD(2 189.5~3 416.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)受降雨影响波动较大，但平均出水COD稳定在1 282.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，说明处理系统对进水水质变化所导致的负荷冲击有很大的耐受性。王凡等^[30]采用反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液，COD去除率为36.7%。本组合工艺对垃圾渗滤液的COD去除率更高，平均可达53.1%。组合工艺处理前后渗滤液中有机的三维荧光特性分析结果表明，出水中的COD主要是难降解的类腐殖酸类有机物^[31]。

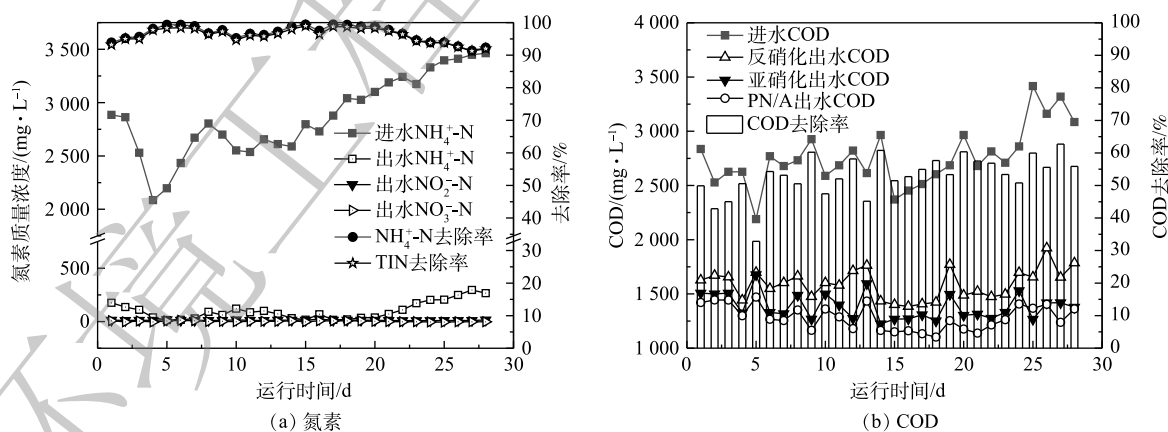


图2 稳定运行阶段氮素浓度和COD的变化

Fig. 2 Changes in nitrogen and COD during the stable operation stage

图3(a)反映了组合工艺稳定运行阶段各处理单元出水pH变化情况。其中，进水pH在7.74~8.13；因为反硝化反应会产生碱度，而亚硝化反应消耗碱度，同时由于存在污泥回流和外回流的混合稀释作用，各个反应单元的pH在7.6~8.4。AOB菌群的最适宜pH约8.0，亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)的最适宜pH约7.0^[32-33]。因此，组合工艺正常运行时无需调节

pH, 部分亚硝化池和 PN/A 池也更有利于 AOB 生长。

汇总各单元水质数据进行分析, 正常运行阶段组合工艺的 TINRR 变化和 PN/A 单元的脱氮贡献率如图 3(b) 所示。结果表明, 组合工艺平均 TINRR 为 $0.359 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, PN/A 单元的平均 $\text{TINRR}_{\text{PN/A}}$ 为 $0.525 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 最高可达 $0.655 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, PN/A 单元的平均脱氮贡献率达到 81.5%。由上述结果可知, 组合工艺的 PN/A 单元展示出极稳定的脱氮性能, 能大幅削减老龄垃圾渗滤液的 TIN。

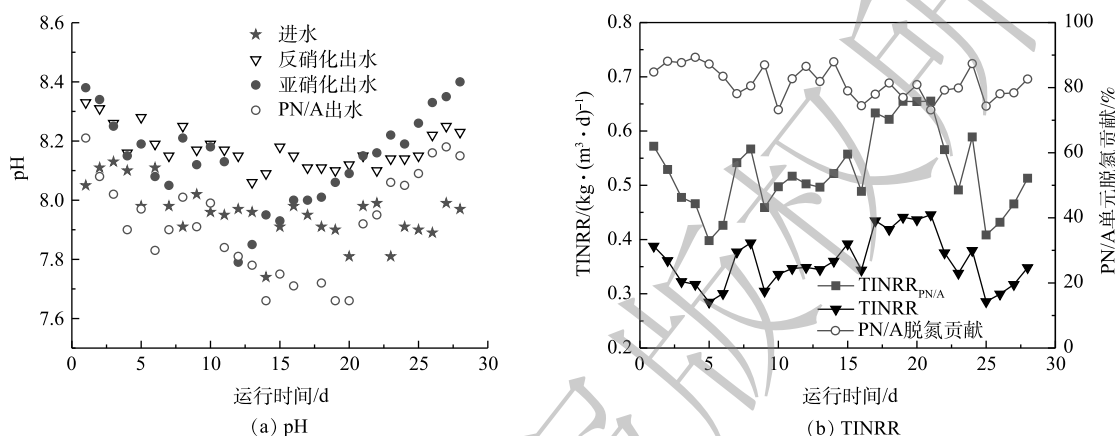


图3 中试系统稳定运行阶段 pH 和 TINRR 的变化

Fig. 3 Changes in pH and TINRR during the stable operation stage of pilot-scale process

2.2 厌氧氨氧化菌活性维持策略

上述中试项目由于垃圾渗滤液输送管道改造, 渗滤液临时无法供应给中试系统。因为 AnAOB 对环境条件的变化极为敏感, 考虑通过维持 PN/A 单元低负荷运行维持 AnAOB 活性。低负荷运行期间停止进水, 投加 NH_4Cl 作为氮源, 使 PN/A 池内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度维持在 $100\text{--}250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。按 $\text{NaHCO}_3:\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量比为 10:1 投加 NaHCO_3 , 质量比参照实际垃圾渗滤液的碱度与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度确定。关于 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 对 AnAOB 的抑制浓度, 从 $50\text{--}350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 众说纷纭^[34], 本实验过程中 PN/A 单元 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 质量浓度维持在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 避免对 AnAOB 产生抑制作用。PN/A 单元低负荷运行期间平均 $\text{TINRR}_{\text{PN/A}}$ 为 $0.024 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 远低于正常运行阶段的 $0.525 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。低负荷运行 10 d 后管道改造施工完成, 此时观察填料上的污泥呈暗红色, 与正常运行阶段相比无明显变化。在第 11 天系统调整回正常运行状态, 恢复连续进水和曝气, 部分亚硝化池和 PN/A 池曝气量与正常运行阶段一致 (这一天作为系统恢复阶段第 1 天)。第 11 天系统出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TIN 质量浓度分别为 $340.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $344.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ARE 和 TINRE 均达到 89.5% 以上。 $\text{TINRR}_{\text{PN/A}}$ 为 $0.227 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 达到稳定运行阶段的 43.3%, 与低负荷运行阶段的 $\text{TINRR}_{\text{PN/A}}=0.024 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 相比提高 9.5 倍, 表明 AnAOB 活性保持在较高水平。与李祥等人^[23] 在实验室室温条件下定期投加基质将 ANAMMOX 污泥保存 15 d 后的活性恢复实验结果基本一致。

因此, 在整个系统无法正常运行时, 通过低负荷运行维持 ANAMMOX 活性的策略适用于较大规模 ANAMMOX 废水处理项目, 可以经济便利地维持 AnAOB 活性, 有助于应对各种突发状况而导致的系统停运问题。

2.3 组合工艺性能恢复策略

图 4(a) 反映了系统恢复阶段各处理单元 COD 的变化和去除率。平均进水和出水 COD 分别在 $3421.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1405.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 进水 COD 存在较大波动, 而出水 COD 较为稳定, 平均 COD 去除率达到 58.6%, 甚至超过稳定运行阶段的 53.1%, 表明系统的 COD 去除能力可以迅速恢复。这与以

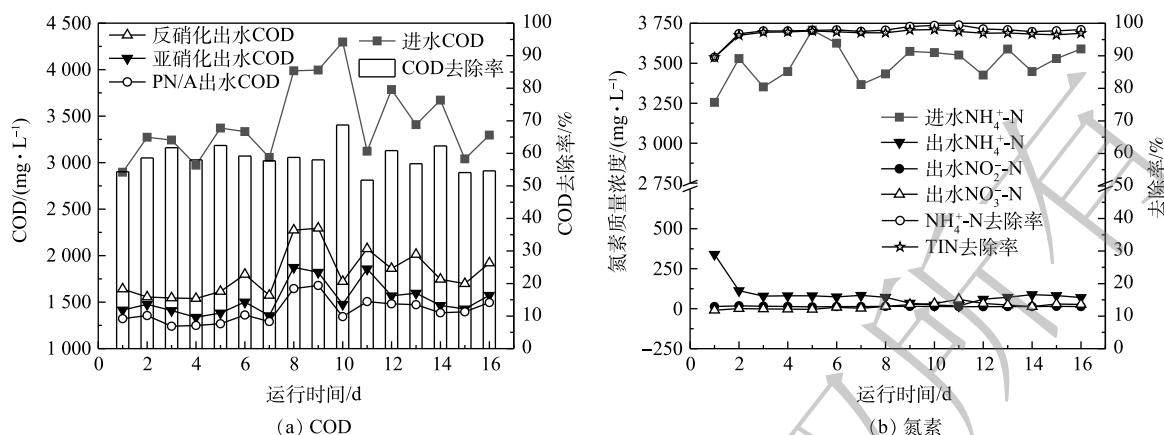


图4 中试系统恢复阶段COD和氮素浓度变化

Fig. 4 Changes in COD and nitrogen during the performance recovery stage of pilot-scale process

前的研究结果一致,将活性污泥饥饿处理后恢复正常运行4~5 d,污泥的硝化、反硝化和COD去除性能即可恢复或超过饥饿前的正常水平^[35-37]。

关于系统脱氮性能的恢复,采用逐步提高ALR,并相应的提高PN/A池曝气量,维持DO与正常运行阶段基本一致的方法。图4(b)为恢复过程中组合工艺的氮素浓度变化和去除率,由于恢复运行第1天ALR超过了系统的脱氮能力,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度达到 $340.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超过了中试项目设计的出水要求。为快速降低PN/A池的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,在第2天关闭进水泵、提升泵和外回流泵,并根据PN/A池负荷与曝气量的比例关系降低曝气量,闷曝1 d后PN/A池 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 降至 $112.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,然后根据系统能力恢复进水。由图4(b)分析可知,在系统脱氮性能恢复过程中平均进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为 $3499.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度分别在 85.6 、 13.9 和 $15.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均ARE和TINRE分别超过97.5%和96.7%。因此,采用逐步提高ALR的恢复策略,在恢复阶段系统出水也能满足工艺设计要求。

图5为组合工艺恢复阶段ALR和TINRR的变化。在系统性能恢复阶段,PN/A单元和组合工艺的TINRR逐渐升高,在恢复运行第9天,TINRR_{PN/A}已经达到 $0.513\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,恢复到稳定运行阶段的97.7%;整个组合工艺的TINRR也恢复到 $0.346\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,达到稳定运行阶段的96.4%。结果表明,组合工艺的脱氮性能经过9 d得到完全恢复。

通常,当ANAMMOX系统处于完全饥饿状态时,菌体会进行内源呼吸进而导致AnAOB活性降低,甚至大量死亡分解^[19]。由于AnAOB生长周期较长,倍增速度缓慢,因此,系统性能的恢复需要较长时间^[22,38]。马冰冰等^[22]将ANAMMOX生物滤柱通过长期饥饿后,经过39 d后NRE恢复到87.0%;ANAMMOX膜生物反应器的恢复则需要更长时间,经过76 d后NRE恢复到87.6%。LI等^[39]直接使用渗滤液原水恢复长期休眠的DN-PN-ANAMMOX工艺时,由于原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度很高以及耦合工艺微生物活性难以同时恢复,容易导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累,抑制微生物活性,通过延长HRT,恢复31 d后NRE才达到70.9%。

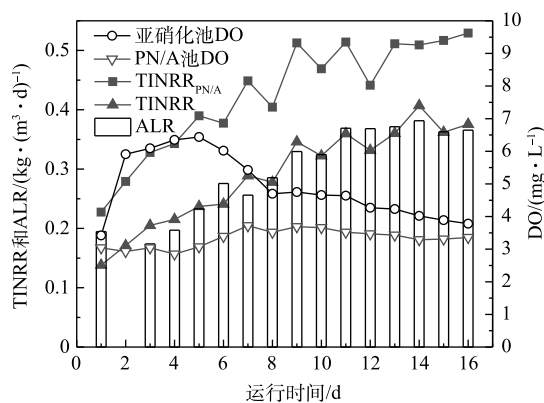


图5 中试系统恢复阶段ALR和TINRR以及DO的变化

Fig. 5 Changes in ALR, TINRR and DO during the performance recovery stage of pilot-scale process

本研究发现, 采用简单投加基质维持 PN/A 单元低负荷运行, 可以实现将 AnAOB 活性维持在较高水平, 这种简单的活性维持策略适用于较大规模的 ANAMMOX 工艺废水处理项目。在系统脱氮性能恢复过程中直接使用渗滤液原水, 通过逐步提高进水负荷结合控制 DO 的恢复策略可以实现工艺性能快速恢复。

2.4 微生物群落结构变化特征

以 Goods coverage(覆盖度) 指数表征微生物测序样品覆盖度, 本实验中样品覆盖度均大于 0.99。以 Shannon 指数表征微生物群落的多样性, Shannon 指数越大表明微生物群落多样性越高^[40]。结果表明, S1 和 S2 的 Shannon 指数分别为 7.512 和 7.909, 这说明 PN/A 单元低负荷运行期间会导致优势菌群比例降低, 微生物群落的生物多样性升高。恢复运行第 9 天 Shannon 指数下降到 7.524(S3), 此时组合工艺的脱氮性能已得到完全恢复, 说明原本占优势的菌种相对丰度得到恢复, 导致微生物群落的生物多样性降低。

图 6 为脱氮相关功能微生物在属水平上的分布情况。AnAOB 属于浮霉菌属的一个分支, 目前共有 7 个菌属被鉴定为属于 AnAOB^[41], *Ca_Anammoxoglobus* 和 *Ca_Kuenenia* 两个 ANAMMOX 菌属在 3 个污泥样品中均被检出。稳定运行阶段 2 个菌属的相对丰度分别为 12.41% 和 3.17%(S1), 低负荷运行 10 d 后相对丰度均有所降低, 分别为 5.88% 和 0.85%(S2), 系统恢复后的相对丰度分别为 11.19% 和 0.51%(S3)。说明 *Ca_Anammoxoglobus* 更能适应老龄垃圾渗滤液水质, 是 PN/A 单元的 AnAOB 优势菌属。恢复运行第 9 天, *Ca_Anammoxoglobus* 菌属的相对丰度已基本恢复到系统稳定运行时的正常水平, 这与整个系统的脱氮能力恢复情况相吻合。而 S3 中 *Ca_Kuenenia* 菌属的相对丰度相比于 S2 进一步降低, CAO 等^[42] 研究发现 *Ca_Kuenenia* 菌属的生长速率较低, 因此在系统恢复过程中 *Ca_Kuenenia* 菌属的增殖速度较慢, 导致其相对丰度进一步降低。

由图 6 可知, 在 S1 中 AOB 菌属 *Nitrosomonas* 的相对丰度为 5.78%, 低负荷运行 10 d 后, 由于原本占优势的 AnAOB 相对丰度下降, *Nitrosomonas* 的相对丰度上升到 8.16%(S2), 系统完全恢复后 *Nitrosomonas* 的相对丰度下降到 8.01%(S3)。NOB 在 PN/A 单元未检出, 这是因为游离氨 (FA) 质量浓度处于 2.33~58.80 mg·L⁻¹, 高于其对 NOB 的抑制范围 (0.1~1 mg·L⁻¹), 实现对 NOB 菌群的选择性抑制^[43]。在 PN/A 单元低负荷运行期间, DO 质量浓度维持在 1 mg·L⁻¹, 低于 NOB 的氧饱和系数 (1.2~1.5 mg·L⁻¹), 同样可以选择性抑制 NOB^[44]。由图 6 可知, 在 PN/A 单元占优势的反硝化菌属有 3 种, 分别为 SBR1031、*Limnobacter* 和 *Truepera*, 其中 SBR1031 是常见的与 AnAOB 共存的短程反硝化菌属^[45], 有研究表明, *Limnobacter* 可以保护 AnAOB 免受高浓度有机物和高 DO 的影响^[46], 上述 3 种反硝化菌属相对丰度的变化与 AOB 菌属相同。这些具有反硝化脱氮功能的微生物在 PN/A 单元可通过与 AnAOB 合作互补的形式参与脱氮, 使 PN/A 出水中的 NO₃⁻-N 浓度低于理论值^[45]。

3 结论

1) 中试实验结果表明, 在脱氮系统无法正常运行时, 维持组合工艺的 PN/A 单元低负荷运行可

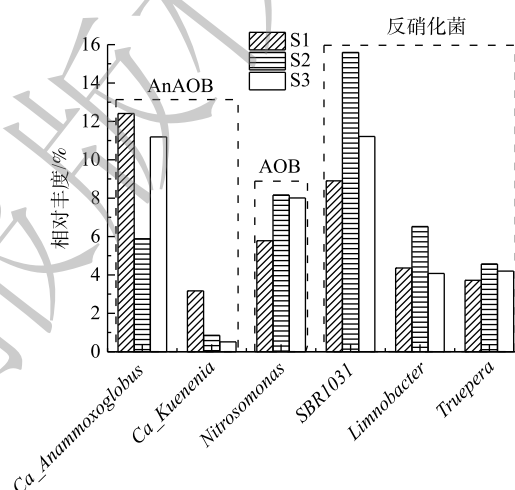


图 6 脱氮功能微生物在属水平上分布情况

Fig. 6 Functional bacteria responsible for nitrogen removal at genus level

以有效保持 AnAOB 活性。

2) 通过逐步提高进水负荷结合控制 DO 的恢复策略, 仅需 9 d 即可快速恢复组合工艺的脱氮性能, $TINRR_{PN/A}$ 达到稳定运行阶段的 97.7%, 整个组合工艺的 TINRR 达到稳定运行阶段的 96.4%。

3) 高通量测序结果表明, *Ca_Anammoxoglobus* 菌属更能适应老龄垃圾渗滤液水质, 是 PN/A 单元的 AnAOB 优势菌属, 其在稳定运行阶段最后 1 d 和恢复运行第 9 天的相对丰度分别为 12.41% 和 11.19%, 其相对丰度的变化与系统脱氮能力的恢复情况相吻合。

参考文献

- [1] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with anammox[J]. *Science*, 2010, 328(5979): 702-703.
- [2] ALI M, OKABE S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: advances in process start-up and remaining issues[J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 144-153.
- [3] QIAO S, KANDA R, NISHIYAMA T, et al. Partial nitrification treatment for high ammonium wastewater from magnesium ammonium phosphate process of methane fermentation digester liquor[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2010, 109(2): 124-129.
- [4] GUO J H, WANG S Y, HUANG H J, et al. Efficient and integrated start-up strategy for partial nitrification to nitrite treating low C/N domestic wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2009, 60(12): 3243-3251.
- [5] 陈佼, 李晓媛, 任燕玲, 等. 组合CRI工艺对印染二级生化出水的深度脱氮效果[J]. *工业水处理*, 2022, 42(1): 71-76.
- [6] 张文兵. 铁路高浓度粪便污水处理的工艺设计[J]. *铁道标准设计*, 2019, 63(5): 153-156.
- [7] WU L N, YAN Z B, HUANG S, et al. Rapid start-up and stable maintenance of partial nitrification-anaerobic ammonium oxidation treatment of landfill leachate at low temperatures[J]. *Environmental Research*, 2020, 191: 110131.
- [8] 陈小珍, 汪晓军, CHAYANGKUN K, 等. 反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 345-352.
- [9] WU L N, SHEN M Y, LI J, et al. Cooperation between partial-nitrification, complete ammonia oxidation (comammox), and anaerobic ammonia oxidation (anammox) in sludge digestion liquid for nitrogen removal[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112965.
- [10] LI J L, ZHANG L, PENG Y Z, et al. Effect of low COD/N ratios on stability of single-stage partial nitritation/anammox (SPN/A) process in a long-term operation[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 192-197.
- [11] WANG Z, ZHANG L, ZHANG F Z, et al. A continuous-flow combined process based on partial nitrification-Anammox and partial denitrification-Anammox (PN/A+PD/A) for enhanced nitrogen removal from mature landfill leachate[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122483.
- [12] REN S, WANG Z, JIANG H, et al. Efficient nitrogen removal from mature landfill leachate in a step feed continuous plug-flow system based on one-stage anammox process[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126676.
- [13] ZHANG F Z, PENG Y Z, LIU Y W, et al. Improving stability of mainstream Anammox in an innovative two-stage process for advanced nitrogen removal from mature landfill leachate[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125617.
- [14] 陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 等. 基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5066-5072.
- [15] TAO W D, HE Y L, WANG Z Y, et al. Effects of pH and temperature on coupling nitrification and anammox in biofilters treating dairy wastewater[J]. *Ecological Engineering*, 2012, 47: 76-82.
- [16] YIN Z X, DOS SANTOS C E D, VILAPLANA J G, et al. Importance of the combined effects of dissolved oxygen and pH on optimization of nitrogen removal in anammox-enriched granular sludge[J]. *Process Biochemistry*, 2016, 51(9): 1274-1282.
- [17] STROUS M, HEIJNEN J, KUENEN J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, 50(5): 589-596.
- [18] 王莹, 杨开亮, 王博, 等. 厌氧氨氧化菌的保藏与活性恢复研究进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(7): 6-12.
- [19] 李冬, 刘名扬, 张杰, 等. 厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2957-2965.
- [20] XING B S, GUO Q, JIANG X Y, et al. Long-term starvation and subsequent reactivation of anaerobic ammonium oxidation (anammox) granules[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 575-584.
- [21] YE L H, LI D, ZHANG J, et al. Resuscitation of starved anaerobic ammonium oxidation sludge system: Impacts of repeated short-term starvation[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 458-466.
- [22] 马冰冰, 张肖静, 张涵, 等. 长期饥饿后厌氧氨氧化工艺的运行及恢复性能研究[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(6): 2611-2618.
- [23] 李祥, 朱莉, 黄勇, 等. 常温下基质与时间对ANAMMOX污泥活性保藏影响[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(9): 3333-3338.
- [24] 彭永臻, 王锦程, 李翔晨, 等. 氮负荷对短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜系统脱氮性能的影响[J]. *北京工业大学学报*, 2021, 47(12): 1367-1376.

- [25] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [26] CHEN Z G, ZHENG X W, CHEN Y X, et al. Nitrite accumulation stability evaluation for low-strength ammonium wastewater by adsorption and biological desorption of zeolite under different operational temperature[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135260.
- [27] CHEN X Z, WANG X J, CHEN X K, et al. Salt inhibition on partial nitrification performance of ammonium-rich saline wastewater in the zeolite biological aerated filter[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 280: 287-294.
- [28] LI J, QIANG Z M, YU D S, et al. Performance and microbial community of simultaneous anammox and denitrification (SAD) process in a sequencing batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 1064-1072.
- [29] 严子春, 唐瑞祥, 吴大冰. 有机物对厌氧氨氧化生物膜反应器脱氮效能及微生物群落的影响[J]. 环境科学学报, 2021, 41(4): 1303-1308.
- [30] 王凡, 陆明羽, 殷记强, 等. 反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3782-3788.
- [31] LI X, LU M Y, QIU Q C, et al. The effect of different denitrification and partial nitrification-Anammox coupling forms on nitrogen removal from mature landfill leachate at the pilot-scale[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122430.
- [32] 傅金祥, 张羽, 杨洪旭, 等. 短程硝化反硝化影响因素研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(12): 38-41.
- [33] RASZKA A, SURMACZ - GÓRSKA J, ŻABCZYŃSKI S, et al. The population dynamics of nitrifiers in ammonium - rich systems[J]. *Water Environment Research*, 2011, 83(12): 2159-2169.
- [34] 侯晓帮, 操家顺, 周可为. 厌氧氨氧化抑制试验及复活策略研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(23): 55-60.
- [35] YILMAZ G, LEMAIRE R, KELLER J, et al. Effectiveness of an alternating aerobic, anoxic/anaerobic strategy for maintaining biomass activity of BNR sludge during long-term starvation[J]. *Water Research*, 2007, 41(12): 2590-2598.
- [36] 杜兴治, 吴志超, 周振, 等. A²O工艺重新启动试验的污泥活性恢复研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(1): 69-73.
- [37] PIJUAN M, WERNER U, YUAN Z G. Effect of long term anaerobic and intermittent anaerobic/aerobic starvation on aerobic granules[J]. *Water Research*, 2009, 43(14): 3622-3632.
- [38] ZHANG X J, CHEN T, ZHANG J, et al. Performance of the nitrogen removal, bioactivity and microbial community responded to elevated norfloxacin antibiotic in an Anammox biofilm system[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 1185-1192.
- [39] LI X, TAO R J, TIAN M J, et al. Recovery and dormancy of nitrogen removal characteristics in the pilot-scale denitrification-partial nitrification-Anammox process for landfill leachate treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 300: 113711.
- [40] 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 等. 耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析[J]. 环境科学, 2019, 40(9): 4195-4201.
- [41] 王众. 厌氧氨氧化处理晚期垃圾渗滤液的技术工艺与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [42] CAO S B, DU R, LI B K, et al. High-throughput profiling of microbial community structures in an ANAMMOX-UASB reactor treating high-strength wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(14): 6457-6467.
- [43] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1976, 48(5): 835-852.
- [44] PICIOREANU C, VAN LOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J J. Modelling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(1): 147-156.
- [45] CHEN Z G, WANG X J, ZHOU S W, et al. Large-scale (500 kg N/day) two-stage partial nitrification/anammox (PN/A) process for liquid-ammonia mercerization wastewater treatment: Rapid start-up and long-term operational performance[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 326: 116404.
- [46] WANG C, LIU S T, XU X C, et al. Achieving mainstream nitrogen removal through simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification process in an integrated fixed film activated sludge reactor[J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 457-466.

(责任编辑: 曲娜)

Impacts of low-load operation on ANAMMOX activity maintenance at pilot scale and the recovery characteristics of the process performance

LI Yonggan¹, CHEN Zhenguo², FAN Junhao³, ZHOU Songwei³, WANG Xiaojun^{1,*}

1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 3. Hua An Biotech Co. Ltd., Foshan 528300, China

*Corresponding author, E-mail: cexjwang@scut.edu.cn

Abstract Based on the combined process of pre-denitrification, partial nitrification and partial nitrification(PN)/ANAMMOX(A) for landfill leachate treatment at the pilot-scale, the feasibility of activity maintenance of anammox bacteria by low-load operation and the recovery characteristics of the process performance under the abnormal operation conditions were studied. The results showed that the total inorganic nitrogen removal rate of PN/A process ($TINRR_{PN/A}$) remained at $0.227 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ after 10 days of low-load operation of the PN/A reactor, and it reached 43.3% of the value at the stable operation stage, and the removal rates of ammonia nitrogen and total inorganic nitrogen were both above 89.5%. This indicated that the attenuation of the activity of ANAMMOX sludge could be effectively alleviated by low-load operation. Based on a recovery strategy combining stepwise increase of ammonia loading rate and DO control, the system performance could be completely restored after 9 days. The $TINRR_{PN/A}$ restored to $0.513 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ and reached 97.7% of the value at the stable operation stage. The results of high-throughput sequencing showed that *Ca_Anammoxoglobus* was more suitable to mature landfill leachate, its relative abundances at the stable operation stage and after recovery of the PN/A were 12.41% and 11.19%, respectively. This study provides a useful technical guidance for the engineering application of the ANAMMOX process.

Keywords anaerobic ammonia oxidation; activity maintenance; rapid recovery; pilot-scale