



文章栏目: Anammox⁺生物脱氮工艺与应用

DOI 10.12030/j.cjee.202209048 中图分类号 X703 文献标识码 A

黄勇, 黄文慧, 顾晓丹, 等. 城市污水中部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺 NOB 抑制策略的研究进展[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1075-1083. [HUANG Yong, HUANG Wenhui, GU Xiaodan, et al. Research progress of NOB inhibition strategy of partial nitrosation-anammox process in municipal wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1075-1083.]

城市污水中部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺 NOB 抑制策略的研究进展

黄勇^{1,2,✉}, 黄文慧^{1,2}, 顾晓丹^{1,2}, 李富哲^{1,2}

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215009

摘要 城市污水具有低温低氨氮(NH₄⁺-N)的特点, 不利于亚硝酸盐氧化菌(NO₂-N)的长期稳定抑制, 而NO₂-N的过度增殖会导致出水硝氮(NO₃⁻-N)指标升高, 对其他功能微生物产生竞争性抑制作用, 进而降低部分亚硝化-厌氧氨氧化(PN/A)系统的脱氮性能和稳定性。以氨氧化菌(AOB)、NOB、厌氧氨氧化菌(AnAOB)等功能微生物动力学参数、生长特性为基础, 探讨了主流条件下的城市污水处理系统中优势功能微生物的变迁。综述了当前普遍采用的低溶氧(DO)限制、好氧-缺氧交替、生物强化、投加抑制剂、泥龄(SRT)筛选、低亚氮等NOB抑制策略, 并总结了单一抑制策略无法长期、稳定抑制NOB活性, 需进一步考察多重策略的联合作用。继而, 从性能和工艺复杂程度, 对目前普遍采用的实现多重策略联合调控的反应系统进行了探讨。提出采用活性污泥模型(ASM)与实验相结合的方法, 为助力主流PN/A工艺运行调控提供了新思路, 并指出深化基础理论的研究, 开发新型的组合工艺强化NOB的抑制及脱氮性能稳定也是可行的发展方向。

关键词 厌氧氨氧化; 部分亚硝化; 主流PN/A工艺; NOB抑制; 动力学参数; 活性污泥模型

部分亚硝化-厌氧氨氧化(partial nitrosation anammox process, PN/A)工艺是一种新型、高效、节能的自养脱氮工艺, 相对于传统硝化/反硝化脱氮工艺, 具有无需碳源投加, 可减少约60%曝气量、80%污泥产量、83% N₂O排放量等优势^[1], 为处理含氮废水提供了新途径。目前, PN/A工艺已成功应用于污泥消化液、食品工业、养殖畜牧业、垃圾渗滤液等废水的处理, 且脱氮性能良好^[2-3]。这得益于在高温(≥30 ℃)、高NH₄⁺-N(≥500 mg·L⁻¹)的废水中, 其游离氨(free ammonia, FA) > 0.1 mg·L⁻¹, 游离亚硝酸盐(free nitrous acid, FNA) > 0.06 mg·L⁻¹, 达到了抑制NOB(nitrite oxidizing bacteria)生长的条件^[4]。在可持续发展理念指引下, PN/A工艺具有广阔应用前景。然而, 虽然PN/A工艺研究已较为深入, 且已实现了高NH₄⁺-N废水处理的工程应用, 但PN/A工艺在城市污水主流处理中的应用仍未被充分确认。

PN/A工艺是氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)在有氧条件下先将废水中约50%的NH₄⁺-N转化为NO₂⁻-N, 剩余50%的NH₄⁺-N和生成的NO₂⁻-N在无氧条件下由厌氧氨氧化菌(anaerobic ammonia oxidizing bacteria, AnAOB)转化为N₂^[5]。在主流低温、低NH₄⁺-N的条件下, NOB具有竞争优势; 在有氧条件下, 生成的NO₂⁻-N极易被NOB进一步氧化为NO₃⁻-N, 从而引起出水NO₃⁻-N升高, 抑制AnAOB生长, 严重破坏系统的脱氮性能和稳定性。因此, 实现主流

收稿日期: 2022-09-08; 录用日期: 2023-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51938010)

第一作者: 黄勇(1958—), 男, 博士, 教授, yhuang_sz@sina.com; ✉通信作者

PN/A 工艺稳定运行的关键是 NOB 活性抑制。为此, 研究者们试图通过控制溶解氧 (dissolved oxygen, DO)、污泥龄 (sludge age, SRT)、好氧/缺氧交替、侧流驯化、添加抑制剂等策略抑制 NOB 活性。2007—2021 年, 关于 PN/A 工艺的年均发文量为 16 篇。2021 年的发文量为 60 篇, 达到研究顶峰, 而 2016 年为年均增长率顶峰, 为 66.67%。其中, 关于主流 PN/A 工艺的论文量在 2017—2019 年呈陡升趋势, 而在 2019 年之后呈下降趋势。同时, 调研当下主流 PN/A 工艺的工程应用情况, 仅有荷兰鹿特丹污水处理厂、新加坡樟宜污水处理厂、奥地利 Strass 污水处理厂和西安第四污水处理厂实现了大规模的应用。综合分析判定, 目前主流 PN/A 工艺普遍表现出脱氮性能低、稳定性差的问题, 相关研究遇到了瓶颈。如何提高主流 PN/A 工艺的脱氮性能并实现长期稳定运行成为研究热点。

本文总结 PN/A 工艺中主要功能微生物的生长动力学特性, 探讨目前主流 PN/A 中 DO 限制、好氧-缺氧交替、生物强化、投加抑制剂、SRT 筛选、低 NO_2^- -N 质量浓度等 NOB 抑制策略的可靠性, 并从性能和工艺复杂程度, 探讨普遍采用的实现多重策略联合调控的反应系统, 提出应用活性污泥数学模型 (activated sludge model, ASM) 助力主流 PN/A 工艺稳定运行调控的方案, 帮助研究者从众多影响因子中辨认出关键调控参数、有效识别调控范围, 以期探索将该模型应用于小试研究中的方法, 并助力主流 PN/A 工艺中 NOB 活性抑制的研究和实践。

1 PN/A 工艺功能微生物及其特性

1.1 功能微生物的特性

1.1.1 功能微生物的分类和特性

1) AOB。AOB 是一类化能自养型微生物, 分为 5 个属: *Nitrosomonas*、*Nitrosospira*、*Nitrosolobus*、*Nitrosovibrio*、*Nitrosococcus*^[6]。在当前污水处理研究中报道的 AOB 均属于这 5 个菌属^[7]。不同的 AOB 菌属表现出不同的生物特性。在已知 AOB 菌属中, AOB 对 DO 的亲和能力 (以氧的半饱和系数 K_o 表征) 为 $0.03\sim 0.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对底物 NH_4^+ -N 的亲和能力 (以氨氮饱和系数 K_s 表征) 为 $0.50\sim 1.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8-14]。2) NOB。NOB 是一类具有专一性的化能自养型微生物, 分为 7 个属: *Nitrobacter*、*Nitrococcus*、*Nitrospina*、*Nitrospira*、*Nitrotoga*、*Nitrolancea* 和 *andidatus Nnitmaltima*^[15]。在污水处理中, 主要以 *Nitrospira* 和 *Nitrobacter* 这 2 类菌属为主。在已知 NOB 菌属中, NOB 的 K_o 为 $0.43\sim 1.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对底物的 K_s 为 $0.11\sim 13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14-23]。3) AnAOB。AnAOB 的系统发育地位属于浮霉状菌目 (Planctomycetales)。现已发现的菌属有 6 类: *Candidatus Brocadia*、*Candidatus Kueueuia*、*Candidatus Scaliudua*、*Candidatus Auammoxoglobus*、*Candidatus Jetteuia* 和 *Candidatus Anammoximicrobium*^[15]。在污水处理系统中, *Candidatus Brocadia* 和 *Candidatus Kueueuia* 较为常见。AnAOB 为自养菌, 在 $32\sim 33 \text{ }^\circ\text{C}$ 的倍增时间约为 11 d ^[24]。在已知 AnAOB 菌属中, AnAOB 对底物 NH_4^+ -N 的 K_s 为 $0.10\sim 0.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对底物 NO_2^- -N 的 K_s 为 $0.01\sim 0.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[24-27]。

1.1.2 功能微生物的生长动力学参数

稳定高效的亚硝化过程是厌氧氨氧化发挥脱氮效能的基础。在这个过程中, 伴随着 NOB 氧化中间产物 NO_2^- -N 过程, NOB 与 AOB 对 DO 的竞争及与 AnAOB 对 NO_2^- -N 的争夺, 都会影响 PN/A 工艺稳定运行。因此, 主流条件下, 维持稳定的亚硝化过程, 关键是实现 NOB 活性的稳定抑制^[25]。对比 3 类主要功能微生物动力学特性 (表 1)。当游离氨 (FA) 质量浓度为 $10\sim 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时会抑制 AOB, 而 FA 对 NOB 抑制作用更强, 在 FA 质量浓度为 $0.1\sim 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时即对 NOB 有抑制作用。

1.2 氮转化功能微生物间的相互关系

AOB、NOB、AnAOB 和异养菌 (heterotrophic bacteria, HB) 是参与主流 PN/A 工艺的主要菌群。

表1 AOB、NOB、AnAOB生长动力学参数对比

Table 1 Comparison of growth kinetics parameters of AOB, NOB and AnAOB

菌种	世代周期/h	最佳pH	$K_s/(mg \cdot L^{-1})$	$K_d/(mg \cdot L^{-1})$	温度/ $^{\circ}C$	FA质量浓度/ $(mg \cdot L^{-1})$
AOB	8~36	7.5~8.5	0.50~1.62	0.03~0.30	<15或>30	10~150 (不敏感)
NOB	12~59	6.5~7.5	0.11~13	0.06~1.98	15~30	0.1~1.0 (较敏感)
AnAOB	10~12d	7.8~8.3	0.10~0.39	NA	25~45	NA

HB 又分为反硝化菌和普通异养菌 (ordinary heterotrophic bacteria, OHB)。各类微生物间的相互作用关系见图1。其中, AOB、NOB 与 OHB 竞争氧气; NOB、AnAOB 与反硝化菌竞争 NO_2^- -N; 反硝化菌和 OHB 竞争有机碳^[22]。探究各类微生物特性和相互间复杂的协作竞争关系, 从而挑选出有利于主流 PN/A 工艺长期稳定运行的功能微生物, 对主流 PN/A 工艺稳定运行调控是十分有意义的。NOB 是主流 PN/A 工艺中最主要的竞争性微生物, 实现对 NOB 的有效抑制是当前主流 PN/A 工艺稳定运行的关键。

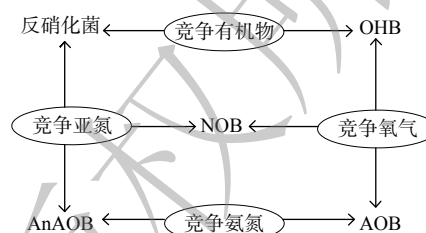


图1 参与脱氮过程微生物种群间的相互关系

Fig. 1 Relationship among microbial populations involved in nitrogen removal process

2 主流 PN/A 工艺中 NOB 抑制策略

2.1 DO 限制

DO 限制是 NOB 氧化亚硝酸盐的关键限制性因素。相对于 NOB, AOB 对 DO 具有更强的亲和力, 其氧饱和常数为 $0.25\sim 0.50 mg \cdot L^{-1}$, 而 NOB 的氧饱和常数为 $0.72\sim 1.84 mg \cdot L^{-1}$ ^[27]。因此, 在低曝气量下运行时, AOB 比 NOB 的生长优势更强。WANG 等^[28]发现, 当 DO 从 $1.5 mg \cdot L^{-1}$ 降至 $0.3 mg \cdot L^{-1}$, 亚氮积累率 (nitrous accumulation rate, NAR) 从 30% 增至 95%。然而, 在 DO 为 $0.3 mg \cdot L^{-1}$ 的条件下运行 3 个月后, NAR 降至 10%。CUI 等^[29]发现, 控制反应器内 DO 为 $0.5 mg \cdot L^{-1}$, 在运行的前 30 d, 反应器内 NAR 大于 90%; 运行 70 d 以后, NAR 降至 80% 以下; 运行至第 130 天, NAR 已降至 10% 以下, 此时短程硝化转变为完全硝化, NOB 活性抑制失效。包鹏等^[30]发现, *Nitrospira* 在低 DO 运行时的含量远高于 *Nitrobacter*; 在高 DO 运行时, *Nitrobacter* 逐渐取代 *Nitrospira*, 成为优势菌属, 而 *Nitrospira* 逐渐消失。随着 DO 的变化, NOB 的优势菌属会发生可逆变化, 长期低 DO 运行, NOB 活性逐渐恢复。尽管控制 DO 是实现亚硝化的有效途径, 但长期抑制 NOB 活性和增殖的目标尚不能实现, 调控 DO 以实现抑制 NOB 也存在争议。因此, 在 PN/A 工艺中除了进一步优化 DO 限制的控制策略外, 还应与其他方法联用, 以加强 NOB 活性抑制效果。

2.2 好氧-缺氧交替抑制

在主流条件下, 通过创造交替缺氧与好氧的环境让污泥经历缺氧/好氧变化, 有助于抑制 NOB 的活性。目前, 普遍认同的抑制机理有: 一是 DO 作为 AOB 和 NOB 共同的底物, AOB 的氧亲和力高于 NOB, 控制合理 DO, 可在不影响 AOB 活性的同时抑制 NOB 生长; 二是利用 NOB 从缺氧阶段转变为好氧阶段后活性恢复的滞后性, 采取好氧-缺氧交替以不断改变 DO, 利用其差异从而实现有效抑制; 三是好氧-缺氧交替扰乱生物的代谢过程, 从而产生有抑制性的中间产物, 如 NO。QIU 等^[31]采用间歇曝气策略, 设置曝气时间 30 min、停曝时间 15 min、 $DO < 0.5 mg \cdot L^{-1}$ 的反应条件, 结果使氨氮转化率 (ammonia nitrogen conversion rate, ACR) 达到 93.3%, NAR 达到 95%。这表明间歇曝气可抑制 NOB 生长。MIAO 等^[32]采用间歇曝气策略, 设置曝气时间 7 min、停

曝时间 21 min、 $DO < 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在该条件下, ACR 达到 81%, 出水 $\text{NO}_3^- \text{-N} < 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这说明 NOB 的活性出现显著下降。XIE 等^[33]通过接种不同污泥, 采用间歇曝气策略, 考察了不同停曝比对 NOB 活性抑制的影响, 发现在接种普通污泥和不稳定亚硝化污泥的反应器内, ACR 分别为 75.11% 和 65.65%, NAR 均为 0。这表明在接种这 2 类污泥的反应器内, 间歇曝气无法抑制 NOB 活性。而在接种成熟的亚硝化污泥反应器内, 平均 ACR 为 65.42%, NAR 也会从 97.95% 逐渐降至 9.36%, 这表明当接种该污泥时, 反应初期 NOB 活性被短暂抑制, 但随着反应时间延长, NOB 活性不断恢复, 最终 NOB 抑制失效。在上述研究中, 尽管间歇曝气创造了缺氧/好氧交替和低 DO 环境^[32-31], 但当接种不同特性的污泥时, 却无法全部实现 NOB 抑制。因此, 在间歇曝气成功应用的案例中, 可能还存在未被发现的其他抑制机制, 间歇曝气对 NOB 活性的抑制机制还有待进一步研究。

2.3 生物强化

生物强化策略是在 PN/A 系统中投加高 AOB、AnAOB 丰度的污泥, 以提高生物质浓度的同时降低 NOB 的相对丰度, 从而使 NOB 处于竞争劣势, 实现城市污水部分亚硝化。如奥地利 Strass 污水处理厂在主流工艺上安装旋流器^[34], 通过旋流器从侧流(污泥消化液)中分离 AnAOB 和 AOB 补充主流工艺, 从而强化 AOB 在主流中的数量, 实现了对 NOB 的抑制^[30]。曹丽娟等^[35]发现, 将主流反应器内的污泥混合液与侧流反应器内的污泥消化液进行交换, 通过 7 d 交替 40% 污泥混合液的方式运行, 总氮去除速率(nitrogen removal rate, NRR) 达到 $0.08 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 总氮去除率(nitrogen removal efficiency, NRE) 达到 70%。当污泥消化液温度和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量浓度较高时, 可为主流工艺提供富含 AOB 的亚硝化污泥来实现稳定的亚硝化。但值得思考的是, 当侧流工艺中不能满足主流区对亚硝化污泥的需求量时, 如何连续不断地给主流工艺提供亚硝化污泥, 使主流 PN/A 工艺稳定运行。另一方面, 如何确定侧流中短程硝化污泥给主流的补给量, 使其能满足主流 PN/A 工艺中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的基质配比需求, 仍尚待研究。

2.4 投加抑制剂

在城市污水 PN/A 系统中, 特定化学物质的投加可降低 NOB 活性, 又对其他脱氮功能微生物作用较小^[28]。 NO 、 NO_2 等氮氧化物和 NH_2OH 、 N_2H_4 等 AnAOB 代谢中间产物可作为 NOB 抑制剂, 对系统脱氮性能有改善作用^[34]。LI 等^[36]研究了 NH_2OH 对好氧颗粒污泥 PN 化的影响, 发现 NH_2OH 投加质量浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 NOB 抑制效果最佳。然而, WANG 等^[37]发现, NH_2OH 对 NOB 的抑制为可逆性抑制, 当 NH_2OH 停止投加时, 系统的硝酸盐会再次积累, NOB 抑制失效^[38]。因此, 投加抑制剂对 NOB 抑制是可行的, 若要维持长期、稳定的 NOB 抑制效果, 则需不断地投加抑制剂, 这无疑会增加成本, 有悖于可持续发展理念。

2.5 污泥龄(SRT)筛选

污泥龄(sludge retention time, SRT)筛选即利用 AOB 与 NOB 生长速率间的差异, 通过控制系统 SRT 大于 AOB 的世代周期, 而小于 NOB 的世代周期, 使 AOB 在系统内保持较高的浓度, 而 NOB 被淘洗出系统^[36]。在高温下, 通过短 SRT 成功淘洗 NOB 的研究早有报道。在 28~30 °C 下, 新加坡樟宜污水处理厂将 SRT 控制为 2.5 d, 有效地维持了部分亚硝化^[38]。LI^[36]和 HUBAUX 等^[39]均在 30 °C 条件下, 通过控制 SRT (10~15 d) 实现了对 NOB 的有效抑制。而在中、低温条件下, 随着 AOB 活性的受限, AOB 与 NOB 很难形成很高的生长速率差, 故利用 SRT 控制较难实现对 NOB 的淘洗^[2]。高佳琦将^[40]温度控制在 20~25 °C, 在 DO 为 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 将 SRT 从 21 d 缩短至 10 d, 以达到淘洗 NOB 的目的。尽管此时 PN 区的 NAR 随着排泥从 38% 增至 62%, 硝酸盐生成速率(NaPR) 亦从 $0.1 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 降至 $0.05 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, NOB 活性显著降低, 但系统生物量随着 SRT 的缩短而减少, 造成 NOB 活性抑制效果不稳定。这与 SEUNTJENS 等^[41]的研究结果一致。

目前, 研究者多采用一段式反应器开展 PN/A 工艺的 SRT 筛选。在一段式反应器中,

AnAOB 颗粒污泥与硝化絮状污泥共存，SRT 的调控受 AnAOB 低生长速率限制，因此，很难通过 SRT 筛选实现稳定、高效的亚硝化。相比于一段式，两段式反应器可为各功能微生物创造适宜的生存环境，在不同反应器中富集 AOB 和 AnAOB，避免 AnAOB 与 NOB 对 NO_2^- -N 的竞争，还可对不同区进行 SRT 控制，从而实现稳定、高效的亚硝化。因此，更有望通过两段式反应器开展 PN/A 工艺的 SRT 筛选研究，以实现稳定、高效的亚硝化。

2.6 低 NO_2^- -N 质量浓度

低 NO_2^- -N 策略是基于 AnAOB 对亚硝酸盐的亲常数 ($K_s=0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 比 NOB ($K_s=0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 低的原理提出^[40-43]。这表明 AnAOB 会优先利用产生的 NO_2^- -N，使得 AnAOB 与 NOB 在争夺底物 NO_2^- -N 时竞争力更强，从而使得 NOB 缺少底物而生长被抑制。GU^[44]发现当 DO 为 $1.2\sim 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，将每个缺氧段出水的 NO_2^- -N 控制在 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下，NAR 可达到 92.5%，从而实现 NOB 抑制，并达到了 $0.16 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 的脱氮效率。林兴^[45]控制进入 PN 段的 NO_2^- -N 质量浓度为 $2.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， NO_3^- -N 质量浓度为 $13.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时 PN 区硝氮生成速率 (nitrate nitrogen produce rate, NaPR) 从 $123.45 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 降至 $116.22 \text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ ，出水 NO_3^- -N 维持稳定。这表明系统内 NOB 活性受到了抑制，脱氮效率达到 $0.29 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。然而，目前国内外对该策略研究仍较少，低 NO_2^- -N 控制对 NOB 的抑制还需进一步系统研究。

3 实现多重调控的 PN/A 系统的分析与评价

实现 NOB 的有效抑制是目前主流 PN/A 工艺的瓶颈。在现阶段的主流条件下，传统单一的 NOB 抑制策略虽取得了一定进展，但实施效果不佳，长期运行仍无法实现稳定的 NO_2^- -N 积累。NOB 会通过二次增殖、优势菌种演替等方式对某一特定的控制策略产生适应性，这就造成了单一的控制策略对 NOB 所产生的抑制效果具有暂时性、可逆性的特点，使得二次增殖产生的 NOB，很难通过原来的手段被有效控制^[46]。近年来，研究者们试图构建实现多重调控的 PN/A 系统来解决 NOB 抑制问题，已证实了多重策略联用实现长期 NOB 抑制的可行性。

3.1 分区一体式 PN/A 系统

林兴^[45]构建了分区一体式 PN/A 反应系统 (图 2)。PN 区采用生物膜，AN 区采用悬浮污泥。通过气升装置将 AN 区出水回流至 PN 区，通过设置不同的回流比促使 PN 区低 NO_2^- -N ($2.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的实现。调节 PN 区曝气量将 DO 控制在 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。运行结果表明，反应系统的 NRR 为 $0.2 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ ，NRE 为 55%， $d(\text{NO}_3^- \text{-N}) / d(\text{NH}_4^+ \text{-N})=0.25$ ，NOB 抑制效果较好。 $d(\text{NO}_3^- \text{-N}) / d(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 这一比值表明亚硝化反应出水的 NO_3^- -N 由 NH_4^+ -N 转化的比例，该值越小则表示 NOB 抑制效果越好。但也发现，NOB 会附着在 PN 区的膜上导致后期难以去除，使得 NOB 活性的抑制效果不稳定。高佳琦^[40]在上述反应器的基础上，将 PN 区生物膜换成了悬浮污泥，通过 PN 区排泥实现短 SRT (10 d) 控制，结合低 NO_2^- -N ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，低 DO ($0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，在反应器运行初期，实现了 NAR 为 30%~40%，这表明 NOB 活性得到了有效抑制。但随着反应时间延长，系统生物量不断减少，系统脱氮性能不断降低，NOB 抑制效果依然不稳定。

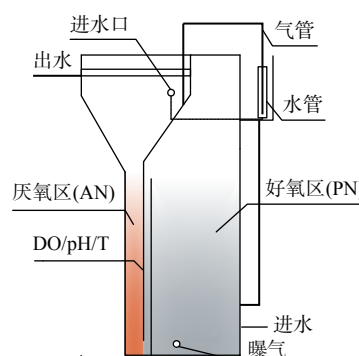


图 2 分区一体式 PN/A 系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the partitioned integrated PN/A system

3.2 连续多级一体式 PN/A 系统

GU^[44] 构建了连续多级一体式 PN/A 系统 (图 3), 在好氧区 (PN) 采用活性污泥, 缺氧区 (AN) 在采用 anammox 的生物填料。采用多点进水的方式, 多级分段设置回流, 污泥在空间上不断经历好氧和缺氧变化, 通过 N_2 进行混合, 再经过厌氧氨氧化过程, 使每个缺氧室的出水 NO_2^- -N 小于 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在下一个好氧室的 NOB 上产生了 NO_2^- -N 限制的情况, 控制 DO 在 $1.2\sim 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最终 NRR 为 $0.16 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, NRE 为 87.13%, $d(NO_3^- - N) / d(NH_4^+ - N) = 0.11$, 这说明 NOB 得到有效抑制。然而, 从实现方式难度来看, N_2 在实际应用中并不可行, 且该工艺构造复杂。本课题组自主研发的反应系统采用分区一体化设计, 利用气升回流使缺氧区出水回流至好氧区以稀释 NO_2^- -N 质量浓度, 该方式操作更为简单。但目前国内外对该策略的研究仍较少, 低 NO_2^- -N 策略对 NOB 的抑制还需进一步系统研究。

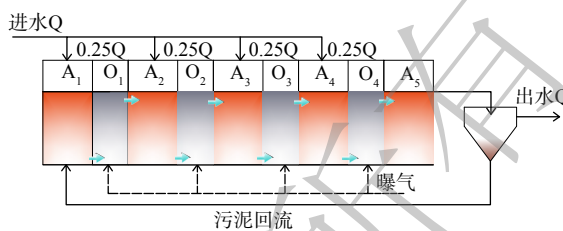


图 3 连续多级一体式 PN/A 系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of continuous multistage integrated PN/A system

3.3 混合一体式 PN/A 系统

WANG^[28] 构建了生物膜和悬浮生长模式的一体化固定膜活性污泥反应器 (integrated fixed-film activated sludge, IFAS) (图 4), 这是一种混合一体式 PN/A 系统。实验在 2 个实验室规模的序批式反应器 (SBR) 上进行, 反应器接纳实际主流废水, 通过 FA 处理侧流污泥灭活 NOB, 使用低 DO 和厌氧氨氧化菌清除 NO_2^- -N。NOB 对高 FA、低 DO 均具有适应性, 短暂抑制后 NOB 又大量繁殖, 而耦合低 NO_2^- -N 浓度策略后, 维持有效的 NOB 活性抑制状态。与只有 FA、低 DO 策略相比, 在其他条件相同的情况下, NRE 提高 74%。出水 NO_3^- -N 为 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $d(NO_3^- - N) / d(NH_4^+ - N) = 0.1$, 这表明 NOB 活性得到了显著抑制。然而, 采用混合构型的 PN/A 系统时, NOB 会因附着在生物膜上而难以去除, 导致 PN/A 工艺的效果和稳定性出现严重恶化。这与林兴等^[45] 研究结果相似。同时, 该工艺中高 FA 的实现是由于采用了侧流污泥处理的方式, 在实际中操作难度相对较大, 还需要进一步研究更简单的策略以耦合低 NO_2^- -N 策略来实现对 NOB 的抑制。

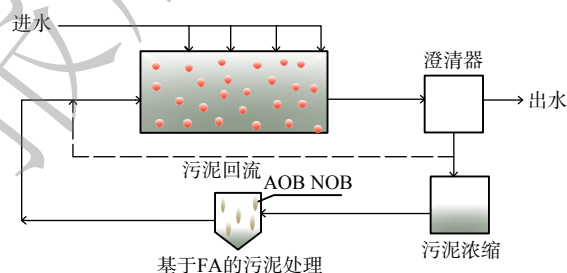


图 4 混合一体式 (IFAS) PN/A 系统示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Hybrid all-in-one (IFAS) PN/A system

4 活性污泥模型 (ASM) 助力主流 PN/A 工艺的研究

以往研究表明, 采用多重调控策略可能更有利于实现 NOB 抑制, 但从系统脱氮性能、工艺稳定性等角度来看, 仍无法运用到实际工程中。一方面, 尽管联合调控已成为共识, 但目前对于联合调控如何实现的问题还未找到切实可行的对策; 另一方面, 传统实验方法探究多重调控策略对 NOB 抑制效果的协同关系存在盲目性, 在实际运行中去探索新的调控参数面临着耗时长、难稳定的困扰。ASM 是 1983 年由国际水质协会 (International Association on Water Quality, IAWQ) 组织专家经过多年收集、分析、比较、归纳, 在前人建立的活性污泥模型基础上提出的污水处理模型^[47], 可用于表征不同调控策略下 AOB、NOB 生长、衰减过程, 以快速获取不同参数条件下的稳态运行

结果, 从而对实际调控给予一定的指导方向, 推动对工艺参数的研究进展^[48]。

毛鹤群^[49]选用活性污泥数学3号模型(ASM3)作为基础模型, 在SBR反应器中模拟了高温(32℃)、高pH值(8.0~8.7)和低曝气量(25 L·h⁻¹)联合策略对NOB抑制效果的影响。模拟结果表明, 在该综合调控策略下, NRE达到98%, NAR>80%, NOB生长受到了抑制。蔡庆^[50]基于活性污泥模型(ASM1)中微生物生长衰亡理论, 构建动力学模型, 模拟了低DO((0.3±0.05) mg·L⁻¹)、低曝气速率(250~350 mL·min⁻¹)联合策略对SBR短程硝化系统的影响。结果表明, 空气曝气负荷/进水总氮负荷≈0.18 L·mg⁻¹时, 系统NRE≈90%。徐婷^[51]采用构建的硝化模型, 对SBR进行为期500 d的运行情况模拟, 分析了SRT=1~10 d和DO<2 mg·L⁻¹的联合调控策略下对NOB活性抑制效果的影响。结果表明, 当SRT=6 d, pH=7.3~8.0, DO=1.5 mg·L⁻¹时, NAR≈95%, NOB活性抑制效果显著。在上述的研究工作中, 模型模拟发挥了重要支撑和引导作用。这表明该模型是探讨主流PN/A工艺模型构建、动力学调控以及作用机制的可行有效的工具。

5 展望

PN/A工艺强化城市污水脱氮的理论和应用价值明显, 然而复杂的工艺流程和运行调控策略提高了该技术的应用门槛。主流城市污水低温、低NH₄⁺-N的水质特点, 导致的NOB抑制问题仍是PN/A工艺应用的瓶颈。多种策略联合调控抑制NOB已成为共识, 但如何经济有效、可持续、因地制宜地实现工艺的的稳定运行仍需进一步系统研究。同时, 采用ASM模型模拟可有力支持系统, 增加运行灵活性的假设, 显示了其对主流PN/A工艺中NOB抑制的潜力。本文结合对PN/A工艺中NOB抑制理论与策略的系统分析, 提出未来可行的研究方向。

1) 选择工艺类型。尽管一体化PN/A工艺较传统的硝化-反硝化工艺具有诸多优势, 但对运行策略的严苛要求却使其始终无法推广至城市污水的工程应用。近年来, 研究还开发了部分反硝化(partial denitrification, PD)作为厌氧氨氧化提供NO₂⁻-N的方案。与传统硝化反硝化相比, PD结合厌氧氨氧化(partial denitrification anammox process, PD/A)工艺可节省50%的曝气和80%的有机物需求^[23]。尽管节省量低于PN/A工艺(60%的曝气和100%的有机物需求), 但PD/A工艺的长期稳定性似乎更容易保持, 是一项具有较强可行性的新型污水处理技术, 有望为未来城市污水处理厂提质增效提供技术支撑。

2) 深化基础研究。分子生物学技术的发展促进了微生物组的深入研究, 逐渐重视不同属、种水平NOB之间的差异, 使抑制NOB活性的机制认知不断加深。全程硝化菌(complete ammonia oxidizer bacteria, CAOB)的发现为PN/A工艺中NOB的控制提供了新的视角。CAOB缓慢的比生长速度使其在短期内不会对PN/A工艺产生明显的影响, 而是在长期的运行过程中对PN/A工艺产生影响^[52]。因此, 需要对*Nitrotoga*和CAOB等不同种属在PN/A工艺中的潜在影响和针对性的控制策略给予足够重视。同时, 抑制效果可因反应器结构或运行方式的不同而受到影响, 实验结果的重现性尚不能保证。因此, 探讨一体化PN/A工艺中NOB增殖的触发机制, 明确工艺长期稳定运行的边界条件, 解决工艺的迅速启动和恢复问题, 是未来研究的一个重要方向。

3) 重视应用研究。在向中试或工程应用推进时, PN/A工艺面临着模型放大、操作策略优化、操作成本控制等问题, 而以投加抑制剂为代表的NOB控制策略虽然显示了良好的实验效果, 但受限于成本因素, 很难实现工程应用。因此, 针对PN/A工艺存在的瓶颈问题, 开发经济高效的抑制剂和适用于工程应用的不同工艺控制策略, 以加强系统运行的稳定性, 寻求经济性与实用性的平衡, 是今后研究城市污水厌氧氨氧化脱氮的重要发展方向。

参考文献

- [1] KARTAL B, KUENEN J G, VAN L M. Engineering sewage treatment partial nitrification/anammox experiences--an application survey[J]. *Water Research*, 2014, 55: 292-303.
- [2] LACKNER S, GILBERT E M, VLAEMINCK S E, et al. Full-scale [3] ZHANG M, WANG X, ZHANG D, et al. Food waste hydrolysate as a

- carbon source to improve nitrogen removal performance of high ammonium and high salt wastewater in a sequencing batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 349: 126855.
- [4] 吕心涛. 游离氨(FA)和游离亚硝酸(FNA)对亚硝酸盐氧化菌(NO_B)活性的影响试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
- [5] CAO Y, VAN L. Mainstream partial nitrification-anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(4): 1365-1383.
- [6] 姚仁达, 苑泉, 王凯军. 底物流加-间歇运行方式下氨氧化细菌富集培养的效果及影响因素分析[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 925-934.
- [7] MANDELKER D R, HEETER D. Novel nitrospira-like bacteria as dominant nitrite-oxidizers in biofilms from wastewater treatment plants: diversity and in situ physiology[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2000, 41(4): 85-90.
- [8] CAPODICCI M, CORSINO S F, TRAPANI D D, et al. Achievement of partial nitrification under different carbon-to-nitrogen ratio and ammonia loading rate for the co-treatment of landfill leachate with municipal wastewater[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 149: 107229.
- [9] BRENNAN R B, CLIFFORD E, DEVROEDT C, et al. Treatment of landfill leachate in municipal wastewater treatment plants and impacts on effluent ammonium concentrations[J]. *Environment Management*, 2017, 188: 64-72.
- [10] SIRIPONG S, RITTMANN B E. Diversity study of nitrifying bacteria in full-scale municipal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1110-20.
- [11] BLACKBURNE R, YUAN Z, KELLER J. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic[J]. *Water Research*, 2007, 42: 2166-2176.
- [12] DONG W, LU G, YAN L, et al. Characteristics of pellets with immobilized activated sludge and its performance in increasing nitrification in sequencing batch reactors at low temperatures[J]. *Chinese Journal of Environment Science (China)*, 2016, 42: 202-209.
- [13] PARK H D, NOGUERA D R. Characterization of two ammonia oxidizing bacteria isolated from reactors operated with low dissolved oxygen concentrations[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 102(5): 1401-1417.
- [14] SCHRAMM A, BEER D, VAN D H. Microscale distribution of populations and activities of Nitrosospira and Nitrospira spp. along a macroscale gradient in a nitrifying bioreactor: quantification by in situ hybridization and the use of microsensors[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(8): 3690-3696.
- [15] SIRIPONG S, RITTMANN B. Diversity study of nitrifying bacteria in full-scale municipal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2006, 41(5): 1110-1120.
- [16] SU Y, PENG Y, WANG J, et al. Rapid enrichment of anammox bacteria and transformation to partial denitrification/anammox with nitrification/denitrification sludge[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 856(1): 158973.
- [17] ZHENG M, WANG Z, MENG J, et al. Inactivation kinetics of nitrite-oxidizing bacteria by free nitrous acid[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 752: 141876.
- [18] NOWKA B, DAIMS H, SPIECK E. Comparison of oxidation kinetics of nitrite-oxidizing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81: 745-753.
- [19] GUIASOLA A, JUBANY I, BAEZA J A, et al. Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology Biotechnology*, 2010, 80(4): 388-396.
- [20] TROUS M M, KUENEN J G, JETTEN M. Key physiology of anaerobic ammoniumoxidation[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(7): 3248-3250.
- [21] VADIVELU V M, YUAN Z G, FUX C, et al. The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched Nitrobacter culture[J]. *Environment Science of Technology*, 40(14): 4442-4448.
- [22] WETT B, OMARI A, PODMIRSEG S M, et al. Going for mainstream deammonification from bench to full-scale for maximized resource efficiency[J]. *Water Science of Technology*, 58(6): 1155-1171
- [23] CAO S, KOCH K, DU R, et al. Toward Mainstream Anammox by Integrating Sidestream Treatment[J]. *Environment Science of Technology*, 2022, 56(15): 10553-10556.
- [24] 刘文龙. 城市污水主流厌氧氨氧化连续流工艺的脱氮除磷效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [25] OSHIKI M, SHIMOKAWA M, FUJII N, et al. Physiological characteristics of the anaerobic ammonium-oxidizing bacterium *Candidatus brocadia sinica*[J]. *Microbiology Reading*, 2011, 157(Pt 6): 1706-1713.
- [26] STAR W, MICLEA A I, DONGEN U, et al. The membrane bioreactor: a novel tool to grow anammox bacteria as free cells[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 101(2): 286-294.
- [27] ALICE M, OSHIKI M, AWATA T, et al. Physiological characterization of anaerobic ammonium oxidizing bacterium "Candidatus Jettenia caeni"[J]. *Environmental Microbiology*, 2014, 17(6): 2172-2189.
- [28] WANG Z Y, ZHENG M, HU Z T, et al. Unravelling adaptation of nitrite-oxidizing bacteria in mainstream PN/A process: Mechanisms and counter-strategies[J]. *Water Research*, 2021, 200: 117239.
- [29] CUI B, YANG Q, LIU X, et al. The effect of dissolved oxygen concentration on long-term stability of partial nitrification process[J]. *Chinese Journal of Environment Science*, 2020, 90: 343-351.
- [30] 包鹏, 王淑莹, 马斌, 等. 不同溶解氧间歇曝气对亚硝酸盐氧化菌的影响[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(9): 2696-2702.
- [31] QIU J G, LI X Y, PENG Y Z, et al. Advanced nitrogen removal from landfill leachate via a two-stage combined process of partial nitrification-Anammox (PNA) and partial denitrification-Anammox (PDA)[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 80: 151186.
- [32] MIAO Y, ZHANG L, YANG Y, et al. Start-up of single-stage partial nitrification-anammox process treating low-strength swage and its restoration from nitrate accumulation[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 771-9.
- [33] YUAN Y, XIE Y Y, XU P L. Verification of inhibition effects of anoxic/aerobic alternation on NO_B in nitrification system under mainstream conditions[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 45: 1012.
- [34] 李剑宇, 王少坡, 邱春生, 等. PN/A技术应用于城市污水主流处理的挑战与实践[J]. *水处理技术*, 2020, 46(11): 24-30.
- [35] CAO L J, YAN W, YU L, et al. Challenges of THP-AD centrate treatment using partial nitrification-anammox (PN/A) - inhibition, biomass washout, low alkalinity, recalcitrant and more[J]. *Water Research*, 2021, 117(5): 555.
- [36] LI J, LI J, GAO R, et al. A critical review of one-stage anammox processes for treating industrial wastewater: Optimization strategies based on key functional microorganisms[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 498-505.
- [37] WANG Z, ZHANG L, ZHANG F, et al. Nitrite accumulation in comammox-dominated nitrification-denitrification reactors: effects of

- DO concentration and hydroxylamine addition[J]. *Hazardous Materials*, 2020, 384: 121375.
- [38] CAO Y S, KWOK B H, YAN Z, et al. 新加坡最大回用水处理厂污水短程硝化厌氧氨氧化脱氮工艺[J]. *北京工业大学学报*, 2015, 41(10): 1441-1454.
- [39] HUBAUX N, WELLS G, MORGENROTH E. Impact of coexistence of flocs and biofilm on performance of combined nitrification-anammox granular sludge reactors[J]. *Water Research*, 2015, 68: 127-39.
- [40] 高佳琦. 主流条件下多重调控抑制NOB的模拟与实验研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2021.
- [41] SEUNTJENS D, ARROYO J, TENDELOO M V. Mainstream partial nitrification anammox with integrated fixed-film activated sludge: Combined aeration and floc retention time control strategies limit nitrate production[J]. *Bioresour Technol*, 2020, 314: 123711.
- [42] 杨宗玥, 付昆明, 廖敏辉, 等. 短程硝化过程2种亚硝酸盐氧化菌抑制策略探讨[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 222-231.
- [43] 孙洪伟, 于雪, 李维维, 等. 游离亚硝酸抑制硝化杆菌属(Nitrobacter)活性动力学研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11): 4246-4254.
- [44] GU J, ZHANG M, WANG S, et al. Integrated upflow anaerobic fixed-bed and single-stage step-feed process for mainstream deammonification: A step further towards sustainable municipal wastewater reclamation[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 678: 559-564.
- [45] 林兴. 回流PN-ANAMMOX脱氮工艺处理城市生活污水研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2018.
- [46] 张亮, 李朝阳, 彭永臻. 城市污水PN/A工艺中NOB的控制策略研究进展[J]. *北京工业大学学报*, 2022, 48(4): 421-429.
- [47] 王文英, 黄勇, 顾晓丹, 等. 活性污泥数学模型在污水处理中的研究进展[J]. *工业水处理*, 2014, 34(7): 1-4.
- [48] 顾晓丹, 黄勇. 活性污泥数学模型在污水处理中的应用研究[J]. *广东化工*, 2012, 39(9): 129-132.
- [49] 毛鹤群. 短程硝化反硝化动力学模型的建立及其应用[D]. 西安: 长安大学, 2012.
- [50] 蔡庆. 完全自养脱氮SBR反应器的运行、强化及模拟优化[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [51] 徐婷, 王丽, 吴军. 不同pH条件下短程硝化序批实验和数学模拟[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 2840-2846.
- [52] 张亮, 于静仪, 李朝阳, 等. 污水生物处理系统中全程氨氧化菌的研究进展[J]. *北京工业大学学报*, 2020, 46(4): 402-411.

(责任编辑: 靳炜, 宋冀营)

Research progress of NOB inhibition strategy of partial nitrosation-anammox process in municipal wastewater

HUANG Yong^{1,2,*}, HUANG Wenhui^{1,2}, GU Xiaodan^{1,2}, LI Yuzhe^{1,2}

1. College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: yhuang_sz@sina.com

Abstract Municipal sewage is characterized by low temperature and low ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), and nitrite oxidizing bacteria (NOB) can hardly be stably inhibited for a long time, while excessive proliferation of NOB will lead to the increase of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in effluent, which will produce competitive inhibition on other functional microorganisms, thus, the nitrogen removal performance and stability of partial nitrosation-anammox (PN/A) system is reduce. Based on the dynamic parameters and growth characteristics of functional microorganisms such as ammonia oxidizing bacteria (AOB), NOB and anaerobic ammonium oxidation bacteria (AnAOB), the changes of dominant functional microorganisms under mainstream conditions were discussed. The commonly used NOB inhibition strategies, such as low soluble oxygen (DO restriction), aerobic and hypoxia alternations, bioenhancement, inhibitor injection, mud age (SRT) panning, and low nitazine, were reviewed. It was concluded that a single inhibition strategy could not inhibit NOB activity in a long-term and stably, and the combined effects of multiple strategies should be further investigated. Then, from the aspect of performance and the complexity of the process, the reaction system widely used to realize the joint control of multiple strategies was discussed. The method of combining activated sludge model (ASM) with experiment was proposed, which could provide a new idea for facilitating the operation and regulation of mainstream PN/A process. It was also pointed out that deeping the research of basic theories and developing a new combined process to strengthen the inhibition of NOB and the stability of nitrogen removal performance would also be a feasible development direction.

Keywords anaerobic ammonia oxidation; mainstream; mainstream PN/A process; inhibition of nitrite oxidizing bacteria (NOB); dynamic parameters; activated sludge model