

孙学影, 高大文, 卢健聪. 2013. 基于硫化物硝酸菌抑制的城市污水单级自养脱氮工艺研究[J]. 环境科学学报, 33(8): 2218-2225
Sun X Y, Gao D W, Lu J C. 2013. Nitrite-oxidizing bacteria (NOB) inhibition by pulse sulfide doses in single-stage autotrophic biological nitrogen removal process for municipal wastewater treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(8): 2218-2225

基于硫化物硝酸菌抑制的城市污水单级自养脱氮工艺研究

孙学影¹, 高大文^{1,2,*}, 卢健聪¹

1. 东北林业大学环境科学系, 哈尔滨 150040
2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090
收稿日期: 2012-11-07 修回日期: 2012-12-07 录用日期: 2012-12-07

摘要: 采用外循环序批式反应器(ECSBR), 通过向反应器中分阶段投加硫化物, 成功抑制体系中亚硝酸氧化菌(NOB)的活性, 实现了城市污水单级短程硝化/厌氧氨氧化自养生物脱氮, 出水氨氮为 $3.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮去除率为 88.4%, 氮去除负荷为 $66.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. 在投加硫化物前, 系统氮转化途径以全程硝化为主, 出水硝酸盐为 $13 \sim 22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 生成硝态氮与去除氨氮比值 > 0.9 . 在投加硫化物后, NOB 的活性受到了抑制, 出水硝酸盐降为 $4.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 生成硝酸盐与去除氨氮比值平均为 0.17. 体系中大量的氮以氮气的形式被去除, 占进水氮的 65.4%. 氮转化途径由全程硝化向短程硝化/厌氧氨氧化耦合脱氮转化. 研究还表明, 硫化物对于体系 NOB 的抑制是可逆的, 停止投加硫化物后, NOB 的活性又重新恢复. 因此, 分阶段投加硫化物能保证反应过程中对 NOB 的持续抑制作用, 为实现单级自养脱氮工艺的快速启动和稳定维持提供了一种新的策略.

关键词: 硫化物; 短程硝化; 厌氧氨氧化; 城市污水; 自养生物脱氮; NOB 抑制

文章编号: 0253-2468(2013)08-2218-08 中图分类号: X703 文献标识码: A

Nitrite-oxidizing bacteria (NOB) inhibition by pulse sulfide doses in single-stage autotrophic biological nitrogen removal process for municipal wastewater treatment

SUN Xueying¹, GAO Dawen^{1,2,*}, LU Jiancong¹

1. Department of Environmental Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040
2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Water Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090
Received 7 November 2012; received in revised form 7 December 2012; accepted 7 December 2012

Abstract: An external circulation sequencing batch reactor (ECSBR) was developed to investigate the autotrophic nitrogen removal from municipal wastewater based on a combined partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process. Pulse dosing sulfide to ECSBR was applied to inhibit nitrite-oxidizing bacteria (NOB). The results showed that the NH_4^+ -N concentration of effluent was below $3.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal efficiency was 88.4%, and the total nitrogen removal rate reached $66.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Before dosing sulfide, a complete nitrification dominated in reactor with a nitrate concentration of $13 \sim 22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in the effluent, and the molar ratio of produced NO_3^- -N to consumed NH_4^+ -N was more than 0.9. After sulfide was pulse dosed to reactor, the NOB activity was efficiently inhibited and the effluent NO_3^- -N was reduced to $4.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The molar ratio of produced NO_3^- -N to consumed NH_4^+ -N decreased to 0.17. Most of the influent N was removed in the form of N_2 , which accounted for 65.4% of the influent N. A partial nitrification associated with ANAMMOX process became the dominant reaction after pulse dosing sulfide. It was also found that NOB inhibition caused by sulfide was reversible that the NOB activity could recover when the sulfide was no longer exposed. The pulse sulfide application can ensure the constant inhibition of sulfide on NOB during operation, which resulted in a better performance and a rapid start-up of the one-stage autotrophic nitrogen removal process.

Keywords: sulfide; partial nitrification; ANAMMOX; municipal wastewater; autotrophic biological nitrogen removal; NOB inhibition

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21177033); 东北林业大学研究生科技创新项目(No. STIP10)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21177033) and the Technological Innovation Program for Graduates Research of Northeast Forestry University(No. STIP10)

作者简介: 孙学影(1987—), 女, E-mail: sunxy0720@126.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: dawengao@gmail.com

Biography: SUN Xueying(1987—), female, E-mail: sunxy0720@126.com; * **Corresponding author**, E-mail: dawengao@gmail.com

1 引言 (Introduction)

短程硝化/厌氧氨氧化工艺被认为是可持续的污水处理工艺,与传统脱氮工艺相比,短程硝化/厌氧氨氧化工艺可以节省 62.5% 的曝气量和 50% 的耗碱量,并且无需投加有机碳源 (Kartal *et al.*, 2010). 短程硝化/厌氧氨氧化工艺主要包括单级和两级自养脱氮工艺,单级自养脱氮工艺主要包括 CANON (Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) 和 OLAND (Oxygen limited autotrophic nitrification and denitrification); 两级自养脱氮工艺主要以 SHARON-ANAMMOX (single reactor for high ammonium removal over nitrite-anaerobic ammonium oxidation) 为代表 (Van Hulle *et al.*, 2010; Vlaeminck *et al.*, 2007). 与两级工艺相比,单级自养脱氮工艺具有更高的容积氮去除负荷,可减少占地面积,节省运行成本等 (Nielsen *et al.*, 2005). 对于单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮工艺的研究,主要是针对污泥消化液和垃圾渗滤液等高氨氮废水 (Hippen *et al.*, 1997; Innerebner *et al.*, 2007), 而针对低氨氮城市污水方面的研究鲜见报道. 对于日益增长的城市污水而言,如果能通过单级短程硝化/厌氧氨氧化工艺来实现自养脱氮,对提高城市污水脱氮效率、降低污水处理成本具有重大的现实意义.

在单级短程硝化/厌氧氨氧化脱氮工艺中,由于体系内存在氧气,硝酸菌会和厌氧氨氧化菌竞争底物亚硝酸盐,从而造成体系极易向全程硝化转变 (Third *et al.*, 2001). 基于此,国内外学者对实现 NOB 的抑制提出了多种控制途径,如控制体系 DO、温度、pH、氮负荷、游离氨和游离亚硝酸盐等 (Chung *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2006; Stüven *et al.*, 1992). 在处理高氨氮废水时,通常是采用限氧的方法以抑制系统中硝酸菌的增长同时实现单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮 (Joss *et al.*, 2009; Wett, 2007). 在处理低氨氮污水 (如城市污水) 时,由于基质浓度低,体系耗氧速率低,容易出现供氧速率大于耗氧速率的情况,使体系溶解氧升高,难以持续实现对 NOB 抑制 (Third *et al.*, 2001). 硫化物能抑制 NOB 的活性,从而实现亚硝酸盐的累积 (Becker *et al.*, 1997; Bentzen *et al.*, 1995; Martienssen *et al.*, 1995). Erguder 等 (2008) 的研究表明,NOB 对于硫化物的浓度变化比亚硝化菌 (AOB) 敏感,通过向反应器中投加 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫化物,成功抑制了

NOB 的活性,亚硝化累积率达到 75%. 但以上研究皆是基于活性污泥硝化体系而言,在单级短程硝化/厌氧氨氧化体系中,以添加硫化物作为抑制硝酸菌活性的可行性研究尚未见报道.

因此,本文以城市污水厌氧出水为研究对象,提出分阶段添加硫化物的方法作为抑制 NOB 活性的策略,采用外循环序批式反应器 (External circulation sequencing batch reactor, ECSBR) 进行相关试验,探讨单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮系统中 NOB 的抑制因子、硫化物对体系脱氮效能和氮转化途径的影响及其对 NOB 抑制作用的可逆性,为实现短程硝化/厌氧氨氧化单级自养脱氮工艺的快速启动和稳定维持提供一种新的策略.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试验装置及运行

本试验采用的 ECSBR 是由 SBR 反应器改良而成 (图 1), 通过添置外循环增强混合液循环, 提高传质效率. 反应器由有机玻璃制成, 高 80 cm, 高径比 20:1, 总有效容积为 500 mL, 外壁缠有电热保温丝, 由温度控制仪控制温度在 $(30.0 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$.

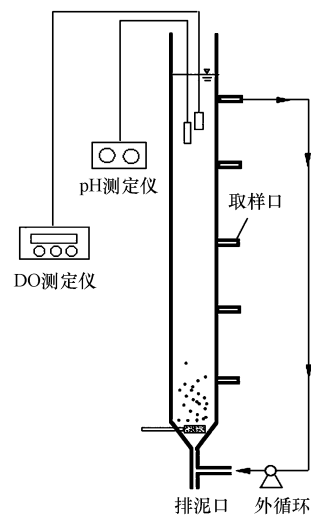


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental system

试验采取先富集厌氧氨氧化菌,再投加硝化污泥的方式实现单级自养脱氮. 在厌氧氨氧化菌的富集阶段,采用连续流的运行方式,废水由蠕动泵从反应器底部连续打入,水力停留时间 (HRT) 为 2 h; 在单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮试验阶段,运行方式由连续流改为 SBR,并开启曝气装置,反应器采用鼓风曝气,转子流量计调节曝气量,使体系

DO 维持在 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, HRT 为 8 h, ECSBR 工艺运行工况为: 瞬时进水-曝气 8 h-沉淀 0.5 h-排水。

2.2 试验原水

试验用生活污水取自东北林业大学家属区下水道, 经实验室厌氧反应器处理后的出水作为试验原水: COD $< 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为 $10 \sim 55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ $< 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ $< 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 $7.0 \sim 8.5$ 。在厌氧氨氧化菌的富集阶段, 向生活污水中投加氯化氨与亚硝酸钠以提高进水氮负荷, 投加量按需要逐步提升; 在单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮试验阶段, 不再投加氯化氨与亚硝酸钠, 采用 100% 经厌氧处理后的生活污水。

2.3 接种污泥

厌氧氨氧化污泥取自实验室具有较强 ANAMMOX 处理能力的 UAFB 反应器, 待厌氧氨氧化菌富集完毕后, 向反应器中接种硝化污泥, 硝化污泥取自哈尔滨文昌污水处理厂二沉池回流污泥, 硝化污泥与厌氧氨氧化污泥按 1:1 量接种, 接种后反应器 MLVSS = $2500 \sim 3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 污泥形态主要以絮状为主。

2.4 游离氨($\text{NH}_3\text{-N}$)和游离亚硝酸盐($\text{HNO}_2\text{-N}$)

$\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{HNO}_2\text{-N}$ 的浓度可按下式计算得出 (Anthonisen *et al.*, 1976):

$$[\text{NH}_3\text{-N}] = \frac{[\text{NH}_4^+ \text{-N}] \times 10^{\text{pH}}}{e^{6344/(T+273)} + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

$$[\text{HNO}_2\text{-N}] = \frac{[\text{NO}_2^- \text{-N}] \times 10^{-\text{pH}}}{e^{-2300/(T+273)} + 10^{-\text{pH}}} \quad (2)$$

式中, $[\text{NH}_3\text{-N}]$ 为游离氨质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{HNO}_2\text{-N}]$ 为游离亚硝酸盐质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), T 为反应器温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

2.5 分析项目和检测方法

试验中测定的指标主要有 COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 S^{2-} 、MLSS、MLVSS 等, 其检测方法采用国家环保总局颁布的标准方法。pH 测定采用 pH 测定仪 (德国 WTW); DO 测定采用 DO 测定仪 (德国 WTW)。

3 结果 (Results)

3.1 厌氧氨氧化菌的富集

富集阶段采取逐步提升进水基质浓度的方式以促进厌氧氨氧化菌的生长。前 10 d, 反应器对亚硝态氮的去除能力较差, 甚至出现出水浓度大于入水

浓度的情况 (图 2), 但出水氨氮一直维持在较低水平, 平均浓度为 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硝态氮生成量与氨氮的去除量之比远大于理论值 0.26 (Strous *et al.*, 1998), 达到 0.89, 证明此时系统中硝酸菌对氮转化起到主导作用。从第 12 d 开始, 尽管进水亚硝态氮不断提高, 出水亚硝态氮却出现逐渐下降的趋势, 氨氮和亚硝态氮得到同步去除, 硝态氮生成量与氨氮的去除量比值降到 0.28, 说明此时体系厌氧氨氧化作用增强, 体系氮去除负荷由第 12 d 的 $0.94 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 增加至第 29 d 的 $3.45 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。但是, 从第 30 d 开始, 由于过高的进水亚硝态氮 ($274 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 厌氧氨氧化菌活性受到了明显抑制, 氨氮与亚硝态氮的去除率分别降为 17.2% 和 13.2%, 这与其他学者的研究结果类似 (Jetten *et al.*, 1998; Oshiki *et al.*, 2011; Strous *et al.*, 1999)。第 34 d, 入水氨氮和亚硝态氮分别降至 $106 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $136 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 抑制现象逐渐被解除, 此时再缓慢提升进水亚硝态氮至 $204 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均未发现亚硝态氮累积现象。

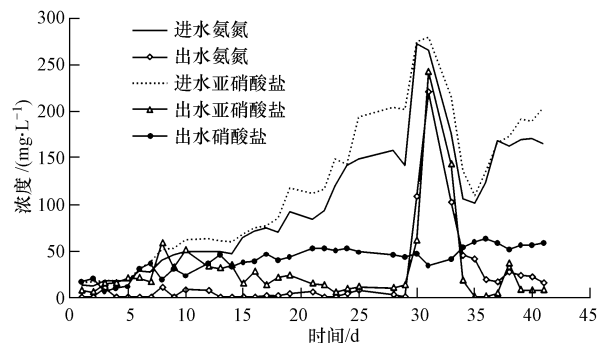


图 2 ANAMMOX 菌富集阶段系统中无机氮的去除特征

Fig. 2 Removal of inorganic nitrogen in enrichment phase of ANAMMOX bacteria

3.2 单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮的效能

经过 43 d 的厌氧氨氧化菌富集, 形成了稳定的厌氧氨氧化体系, 向反应器中接入以含亚硝酸细菌为优势菌群的活性污泥, 开启曝气装置, 控制体系溶解氧约为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。虽然接入的是短程硝化污泥, 但出水氧化态氮以硝酸盐为主, 为 $13 \sim 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $16.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨氮去除率也较低, 体系由厌氧氨氧化向全程硝化转变 (图 3), 生成硝态氮与去除氨氮比值 > 0.9 , NOB 和 ANAMMOX 菌的氮转化活性分别为 $19.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (以 VSS 计) 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。说明 ANAMMOX 菌在与 NOB 竞争底物亚硝酸盐时处于劣势, 体系中厌氧氨氧化途

径不明显.

从第 21 d 开始向体系中投加硫化物,一个反应周期 S^{2-} 的总投加量为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 投加硫化物后,出水硝酸盐出现迅速下降的趋势(图 3),第 25 d,其值降至 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,生成硝态氮与去除氨氮比值降至 0.13,其比值与单级自养脱氮工艺的理论值相符(Third *et al.*, 2001),说明硫化物对 NOB 的抑制作用明显. 由于进水 COD 很低,体系中的反硝化作用几乎可以忽略,因此,体系的氮损失应归因于逐渐增强的厌氧氨氧化作用. 随着体系的逐渐稳定,出水氨氮基本稳定在 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,平均为 $3.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水硝酸盐为 $4.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 生成硝态氮与去除氨氮比值平均为 0.17, NOB 和 ANAMMOX 菌的氮转化活性分别为 $2.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (以 VSS 计)和 $27.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. 以上研究表明,硫化物对于体系微生物的抑制是一种选择性抑制作用,它仅抑制

了 NOB 的活性,并未对 AOB 和 ANAMMOX 菌产生明显的抑制. 在稳定运行期间,未发现明显的 NOB 活性恢复现象,氨氮去除率为 88.4%,氮去除负荷为 $66.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. 但在投加硫化物后,出水硝酸盐降低的同时,出水中残余了少量的亚硝酸盐未及时被厌氧氨氧化菌利用. 为验证硫化物对 NOB 的抑制作用,第 75 d,停止向反应器中投加硫化物,如图 3 所示,出水硝酸盐逐渐升高,第 81 d,达到 $24.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明此时 NOB 的活性又得到恢复;第 85 d,生成硝态氮与去除氨氮比值升至 0.9,体系又重新向全程硝化转变. 在单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮工艺中,微生物结构分布异常关键,在本研究中,体系中形成了大部分凝结成团的絮状污泥和聚集在反应器壁上的生物膜,这些污泥结构有利于降低溶解氧对厌氧氨氧化菌的抑制作用,以实现同步耦合脱氮.

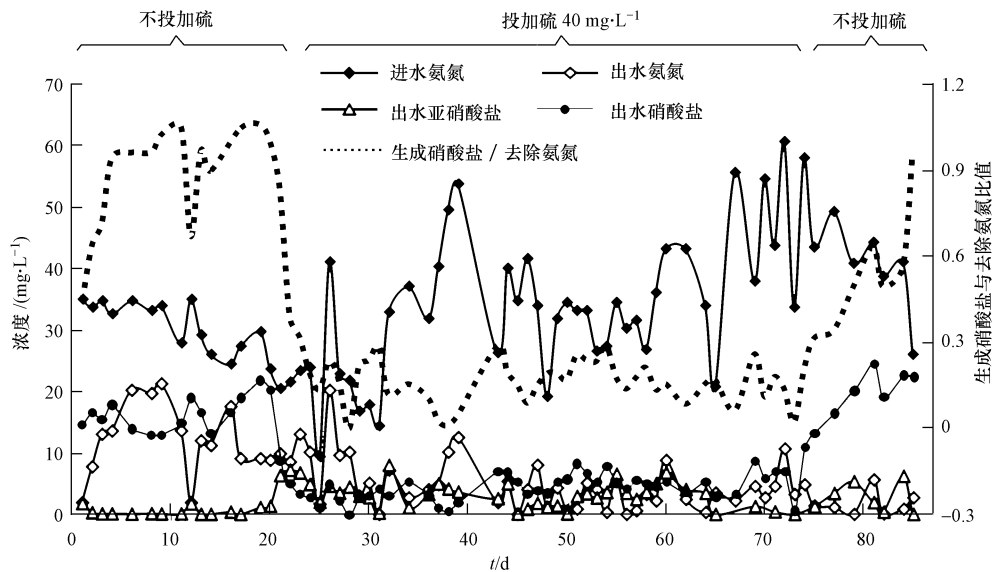


图 3 单级短程硝化/厌氧氨氧化脱氮系统中无机氮的去除特征

Fig. 3 Removal of inorganic nitrogen in the PN-ANAMMOX system

3.3 单级自养脱氮典型反应周期内的运行效能

在未投加硫化物前,在一个反应周期内(第 12 d),氨氮氧化的过程中伴随着硝酸盐的大量生成,好氧结束时硝酸盐的累积量达到 $19.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,亚硝酸盐生成量为 $1.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水总氮达到 $22.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除量仅为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 4a),氮转化途径以全程硝化为主. 在投加硫化物后,NOB 活性受到抑制,在一个反应周期内(第 57 d),好氧结束时硝酸盐浓度为 $5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其值仅为未投加硫化物阶段的 28.8%,出水氨氮为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应周期

中氨氮与硝酸盐随反应时间呈明显的线性关系,每去除 1 mg 氨氮仅生成 0.17 mg 硝酸盐,主要是由厌氧氨氧化菌和少量 NOB 氧化亚硝酸盐生成的,总氮浓度随着反应时间延长逐渐降低,出水总氮为 $8.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总氮的去除率为 73.7%(图 4b).

硫化物在系统中会通过化学和生物途径而被去除,其中,化学途径为水解过程,生物途径是硫细菌(SOB)以 O_2 作为电子受体,把体系中的硫化物转换为单质硫和硫酸盐的过程. 本试验每隔 2 h 向反应器中投加硫化物,每次投加量为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,一个

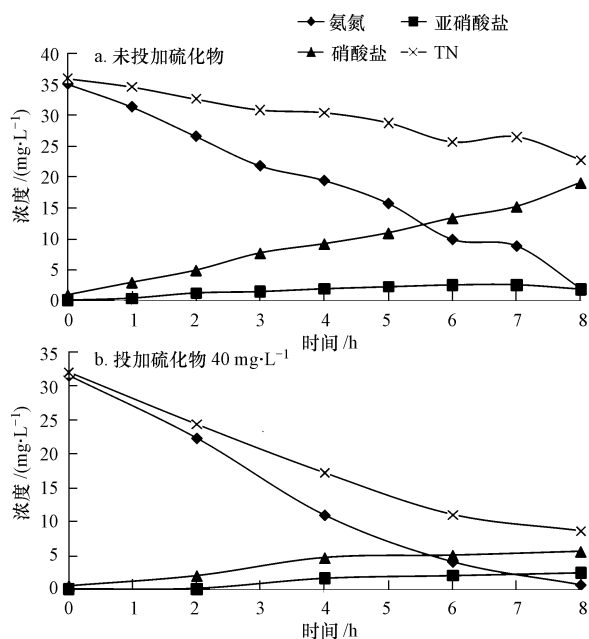


图4 投加硫化物前、后典型运行周期内氮素浓度变化

Fig. 4 Profiles of nitrogen of representative operation circle before and after sulfide dosing

反应周期硫化物的总投加量为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图5)。每次向体系中投加的硫化物会被快速消耗, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫化物在 2 h 内几乎被消耗殆尽, 本研究采取分阶段投加硫化物策略能保证在反应过程中对 NOB 的持续抑制作用。

投加硫化物后一个典型反应周期 DO 和 pH 的变化如图 5 所示 (第 57 d), AOB 氧化氨氮的过程中, 会消耗水中的 OH^- , 造成系统 pH 值的降低; 而生成的亚硝酸盐和反应器中剩余的氨氮通过 ANAMMOX 反应转化为 N_2 的过程会消耗水中的 H^+ , 使系统 pH 升高。然而, 在短程硝化/厌氧氨氧化耦合脱氮过程中, 消耗的碱度大于产生的碱度, 所以总体上仍然是个消耗碱度的过程, 随着反应的不进行, 系统 pH 值会不断降低 (图 5)。硫化物水解生成 OH^- , 因此向反应器中投加硫化物后, pH 由 7.5 骤升至 8.5。而后随着氨氮不断被转化, pH 值又会再度下降, 整体 pH 曲线出现 4 个明显凸点。AOB 氧化氨氮的过程中需要消耗 O_2 , 系统中耗氧速率与充氧速率几乎达到平衡, 反应器内的 DO 也大部分时间稳定在 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。当向反应器中投加硫化物后, SOB 氧化硫化物过程中会消耗水中氧气, 使体系 DO 骤降至 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而后耗氧速率与充氧速率又重新达到平衡, 溶解氧曲线出现 4 个明显凹点。

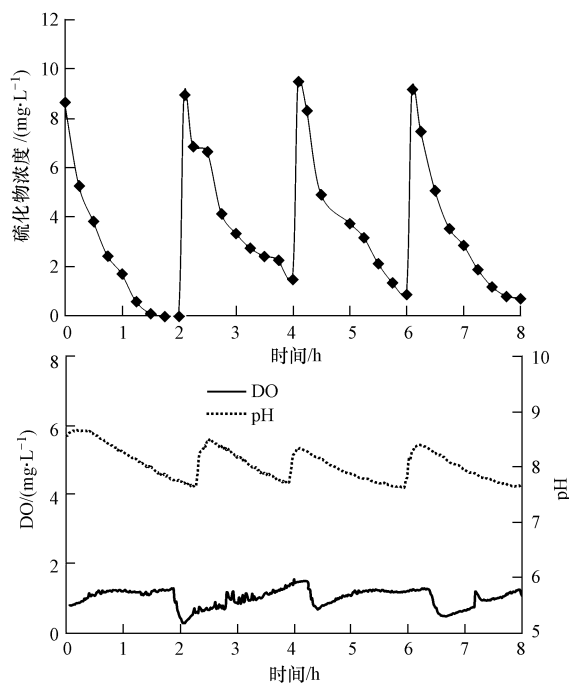


图5 投加硫化物后一个典型运行周期内的硫化物、DO 和 pH 值变化

Fig. 5 Profiles of sulfide, DO and pH of the representative operation circle after sulfide dosing

4 讨论 (Discussion)

4.1 体系中 NOB 的抑制因子

在单级自养脱氮工艺中, AOB 将部分氨氮氧化为亚硝酸盐, 同时 ANAMMOX 菌将亚硝态氮和剩余的氨氮转化为氮气。但在这个过程中, NOB 会与 ANAMMOX 菌竞争底物亚硝酸盐, 从而造成出水硝酸盐偏高, 甚至造成已形成的短程硝化/厌氧氨氧化体系向全程硝化转变 (Third *et al.*, 2001), 因此, 实现单级短程硝化/厌氧氨氧化联合脱氮工艺的关键在于抑制 NOB 的活性。

经计算, 在未投加 S^{2-} 和投加 S^{2-} 后体系最大的初始 $\text{NH}_3\text{-N}$ 分别为 $0.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 二者并没有太大差异, 但前者体系中 NOB 表现了较高的活性, 后者 NOB 却受到抑制, 可以确认 $\text{NH}_3\text{-N}$ 并非本研究中 NOB 主要抑制因子。事实上, 全程硝化在 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高达 $22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下依然能发生 (Turk *et al.*, 1989)。而对于 $\text{HNO}_2\text{-N}$, Anthonisen 等 (1976) 研究表明, $0.06 \sim 0.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_2\text{-N}$ 也会对 NOB 产生抑制, 本研究中由于生成的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 会立即被厌氧氨氧化菌所消耗, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的值在一个反应周期中会低于 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对应的 $\text{HNO}_2\text{-N}$ 低

于 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 也能排除 $\text{HNO}_2\text{-N}$ 为 NOB 主要抑制因子的可能性。

在本研究中, 溶解氧、pH 和温度也并非 NOB 的主要抑制因子: ①在投加硫化物后体系溶解氧会骤降至 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 5), 这是由于硫化物氧化为单质硫, 同时消耗水中的溶解氧, 此后溶解氧又会逐渐恢复至 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. AOB 对溶解氧的亲合力较 NOB 强, 当溶解氧低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AOB 增长速率超过 NOB, 实现对 NOB 的淘汰 (Hanaki *et al.*, 1990; Schmidt *et al.*, 2003). 尽管投加硫化物后会出现溶解氧骤降的现象, 但其值仍然普遍处于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 因此, 溶解氧也并非 NOB 的主要抑制因子. 事实上, 无论 AOB 和 NOB 都能利用短暂厌氧环境中 ($< 2 \text{ h}$) 的微量溶解氧, 分别将氨氮氧化为亚硝酸盐和硝酸盐 (Mota *et al.*, 2005). ②向体系中投加硫化物后, pH 会由 7.5 骤升至 8.5 (图 5), 这是由于硫化钠溶于水会生成 OH^- , 导致体系 pH 上升, 而随着反应的进行, 体系的碱度被逐渐消耗, pH 又重新降到 7.5 左右. 硝化菌本身生长需要有合适的 pH 环境, 提高体系 pH 值有利于实现对 NOB 的抑制, 当体系 pH 由中性变为 8 的过程中, NOB 的增长速率下降, 而 AOB 的增长速率不变 (Hellinga *et al.*, 1998). 由于本研究中所采用的是实际生活污水, 其 pH 变化范围较广, 在未投加硫化物阶段, 最大进水 pH 达到 8.5, 但脱氮类型依然主要表现为全程硝化, 所以对于骤增的 pH 而言, 也并非本研究中 NOB 的主要抑制因子. 事实上, 全程硝化在 $\text{pH} = 6.45 \sim 8.95$ 之间都能发生 (Ruiz *et al.*, 2003). ③当反应温度高于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 通过调整合适的 HRT 能实现对 NOB 的“淘洗” (Hellinga *et al.*, 1998), 但由于本研究温度始终保持在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 在不投加硫化物阶段 NOB 仍然表现了较大活性, 所以温度也不是本研究中 NOB 的主要抑制因子。

在本研究中, 硫化物为抑制体系 NOB 的主要因素. 一方面, 硫化物对体系硝化菌会产生选择性淘汰作用, 使体系中产生耐硫型 AOB (Erguder *et al.*, 2008). 另一方面, 硫化物在体系中会被迅速消耗 (图 5), 生成硫酸盐, 硫酸盐是硫酸盐型厌氧氨氧化菌可利用的基质之一 (Yang *et al.*, 2009), 这种基质的增多在一定程度上促进了厌氧氨氧化菌的生长, 形成单级自养脱氮体系. 基于上述自养体系, 本研究实现了硫化物对体系微生物的选择性抑制作

用, 具体体现在硫化物仅抑制了 NOB 的活性, 并未对 AOB 和 ANAMMOX 菌产生明显抑制, 而这种选择性抑制作用引起了氮转化途径的变化。

4.2 硫化物对氮转化途径的影响

单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮系统内的氮转化途径包括: ①由 NOB 产生硝酸盐; ②由 ANAMMOX 菌产生硝酸盐; ③出水中剩余的氨氮; ④出水中过量生成而没有被厌氧氨氧化菌转化的亚硝酸盐; ⑤通过厌氧氨氧化途径产生的氮气. 在本研究中, 由于进水 COD 极低, 由反硝化所形成的氮损失忽略不计, 由同化作用转化为微生物自身细胞物质所损失的氮也忽略不计。

在投加硫化物之前, 如图 6 所示, 由 NOB 产生硝酸盐 ($\text{NO}_3^- \text{-N}_{\text{NOB}}$) 和 ANAMMOX 菌产生的硝酸盐 ($\text{NO}_3^- \text{-N}_{\text{ANAMMOX}}$) 分别占进水总 N 的 63.7% 和 1.6%, 由 ANAMMOX 菌产生的氮气 (N_2) 占 12.5%, 出水中还残余了较多氨氮 ($\text{NH}_4^+ \text{-N}_{\text{剩余}}$), 占进水总 N 的 38.9% (第 10 ~ 20 d). 在投加硫化物后, 硫化物对 AOB 和 NOB 产生了选择性抑制作用, NOB 的活性大大降低, 对于底物 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的竞争能力下降, 由 NOB 产生的硝酸盐仅占进水总 N 的 7.9%. 此时, 一方面, 环境中存在充足的底物 ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$); 另一方面, 硫化物对厌氧氨氧化有促进作用 (van de Graaf *et al.*, 1996). 因此厌氧氨氧化菌得到了繁殖, 体系中大量的氮以氮气的形式被去除, 占进水总 N 的比例由 12.5% 上升为 65.4%, 反应的氮最终产物由硝酸盐向氮气转化, 由 ANAMMOX 菌产生的硝酸盐也上升为 8.3%, 出水中氨氮仅剩余 10.4% (第 32 ~ 58 d), 体系也由全程硝化向短程硝化和厌氧氨氧化耦合脱氮途径转化. 但是, 停止向体系中投加硫化物后, NOB 的抑制作用被解除, 厌氧氨氧化菌和 NOB 对于底物的竞争

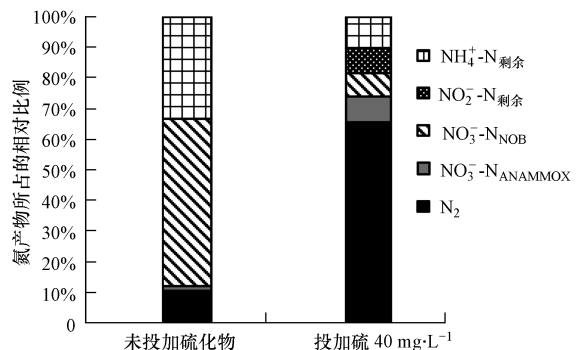


图 6 氮产物所占相对比例

Fig. 6 Relative proportions of N products

中又处于劣势,氮转化途径又向全程硝化转变。

向体系中投加硫化物可以实现稳定的单级短程硝化/厌氧氨氧化自养脱氮工艺,硫化物对 NOB 的抑制策略,其应用范围可以扩展到含硫较高的制革废水和炼油废水等。由于 SOB 氧化硫化物的过程中会生成单质硫,单质硫可广泛应用于化工、肥料及其它原材料制造业,通过单质硫的回收,一方面可以解决由硫化物所带来的二次污染问题,另一方面可以提高污水处理效益,这将在以后的研究中进一步拓展。

5 结论(Conclusions)

1) 采用外循环 SBR 反应器(ECSBR),通过向反应器中分阶段投加硫化物,实现了城市污水单级短程硝化/厌氧氨氧化自养生物脱氮。当进水氨氮为 $29.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水氨氮为 $3.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氮去除负荷为 $66.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

2) 硫化物是抑制 NOB 的主要因子,与未投加硫化物相比,投加硫化物后,出水硝酸盐由 $16.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降为 $4.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,生成硝态氮与去除氨氮比值由 0.9 下降为 0.17,由 NOB 产生的硝酸盐氮占进水总 N 的比例由 63.7% 下降至 7.9%,由 ANAMMOX 菌产生的硝酸盐氮和氮气则由 1.6% 和 12.5% 分别上升为 8.3% 和 65.4%,氮转化途径由全程硝化向短程硝化/厌氧氨氧化耦合脱氮转化。

3) 硫化物对于体系 NOB 的抑制是可逆的,当停止向反应器中投加硫化物后,NOB 的活性又得到恢复,体系又再次向全程硝化转变,因此,分阶段投加硫化物能保证在反应过程中对 NOB 的持续抑制作用。

责任作者简介: 高大文(1967—),男,教授,博士生导师,主要从事环境微生物技术和水污染控制研究工作。

参考文献(References):

- Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B, *et al.* 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. *J Water Pollut Control Fed*, 48(5): 835-852
- Becker M, Martienssen M, Fuhrmann B, *et al.* 1997. Analyzing nitrogen and sulphide elimination from leachate by coulometric continuous flow titration [J]. *Acta Biotechnol*, 17(1): 39-50
- Bentzen G, Smit A T, Bennett D, *et al.* 1995. Controlled dosing of nitrate for prevention of H_2S in a sewer network and the effects on the subsequent treatment processes [J]. *Water Sci Technol*, 31(7): 293-302
- Chung J, Shim H, Park S J, *et al.* 2006. Optimization of free ammonia concentration for nitrite accumulation in shortcut biological nitrogen removal process [J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 28(4): 275-282
- Erguder T H, Boon N, Vlaeminck S E, *et al.* 2008. Partial nitrification achieved by pulse sulfide doses in a sequential batch reactor [J]. *Environ Sci Technol*, 42(23): 8715-8720
- Hanaki K, Wantawin C, Ohgaki S. 1990. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor [J]. *Water Res*, 24(3): 297-302
- Hellinga C, Schellen A A J C, Mulder J W, *et al.* 1998. The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water [J]. *Water Sci Technol*, 37(9): 135-142
- Hippen A, Rosenwinkel K-H, Baumgarten G, *et al.* 1997. Aerobic deammonification: A new experience in the treatment of waste waters [J]. *Water Sci Technol*, 35(10): 111-120
- Innerebner G, Insam H, Franke-Whittle I H, *et al.* 2007. Identification of anammox bacteria in a full-scale deammonification plant making use of anaerobic ammonia oxidation [J]. *Syst Appl Microbiol*, 30(5): 408-412
- Jetten M S, Strous M, van de Pas-Schoonen K T, *et al.* 1998. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *Fems Microbiol Rev*, 22(5): 421-437
- Joss A, Salzgeber D, Eugster J, *et al.* 2009. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitritation and anammox in one SBR [J]. *Environ Sci Technol*, 43(14): 5301-5306
- Kartal B, Kuenen J G, van Loosdrecht M C. 2010. Sewage treatment with anammox [J]. *Science*, 328(5979): 702-703
- Martienssen M, Schulze R, Simon J. 1995. Capacities and limits of three different technologies for the biological treatment of leachate from solid waste landfill sites [J]. *Acta Biotechnol*, 15(3): 269-276
- Mota C, Head M A, Ridenoure J A, *et al.* 2005. Effects of aeration cycles on nitrifying bacterial populations and nitrogen removal in intermittently aerated reactors [J]. *Appl Environ Microbiol*, 71(12): 8565-8572
- Nielsen M, Bollmann A, Sliemers O, *et al.* 2005. Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor [J]. *Fems Microbiology Ecology*, 51(2): 247-256
- Oshiki M, Shimokawa M, Fujii N, *et al.* 2011. Physiological characteristics of the anaerobic ammonium-oxidizing bacterium '*Candidatus Brocadia sinica*' [J]. *Microbiology*, 157(6): 1706-1713
- Peng Y Z, Zhu G B. 2006. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway [J]. *Appl Microbiol Biot*, 73(1): 15-26
- Ruiz G, Jeison D, Chamy R. 2003. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration [J]. *Water Res*, 37(6): 1371-1377
- Schmidt I, Sliemers O, Schmid M, *et al.* 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater [J]. *Fems Microbiol Rev*, 27(4): 481-492
- Stüven R, Vollmer M, Bock E. 1992. The impact of organic matter on nitric oxide formation by *Nitrosomonas europaea* [J]. *Arch*

- Microbiol, 158(6): 439-443
- Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, *et al.* 1998. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. Appl Microbiol Biot, 50(5): 589-596
- Strous M, Kuenen J G, Jetten M S. 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. Appl Environ Microbiol, 65(7): 3248-3250
- Third K A, Sliekers A O, Kuenen J G, *et al.* 2001. The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria [J]. Syst Appl Microbiol, 24(4): 588-596
- Turk O, Mavinic D S. 1989. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia [J]. Water Res, 23(11): 1383-1388
- van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, *et al.* 1996. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor [J]. Microbiology, 142(8): 2187-2196
- van Hulle S W H, Vandeweyer H J P, Meesschaert B D, *et al.* 2010. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams [J]. Chem Eng J, 162(1): 1-20
- Vlaeminck S E, Geets J, Vervaeren H, *et al.* 2007. Reactivation of aerobic and anaerobic ammonium oxidizers in OLAND biomass after long-term storage [J]. Appl Microbiol Biot, 74(6): 1376-1384
- Wett B. 2007. Development and implementation of a robust deammonification process [J]. Water Sci Technol, 56(7): 81-88
- Yang Z, Zhou S, Sun Y. 2009. Start-up of simultaneous removal of ammonium and sulfate from an anaerobic ammonium oxidation (anammox) process in an anaerobic up-flow bioreactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 169(1/3): 113-118