



短程硝化-厌氧氨氧化工艺控制方法与机理分析

赵杰俊¹, 刘祖文¹, 蔡晓媛¹, 张大超^{1,2}

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西省矿冶环境污染控制重点实验室, 江西赣州 341000;

2. 江西零真生态环境集团有限公司, 赣州市矿山生态修复技术创新中心, 江西赣州 341000)

[摘要] 短程硝化-厌氧氨氧化工艺作为一种新型自养生物脱氮技术, 在处理氨氮浓度高、碳氮比低的废水方面具有极大的经济优势。目前对于该工艺的启动方式以及高效稳定运行所需要控制的条件尚未进行很好的总结。基于此, 对短程硝化-厌氧氨氧化工艺的影响因素、控制与启动进行了机理分析与总结, 并对污泥菌群的生化过程进行了阐述, 以期后续开发更加稳定高效的短程硝化-厌氧氨氧化自养生物脱氮新技术提供理论参考。

[关键词] 短程硝化; 厌氧氨氧化; 自养脱氮; 微生物特性

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0036-08

Control method and mechanism analysis of partial nitrification-Anammox process

ZHAO Jiejun¹, LIU Zuwen¹, CAI Xiaoyuan¹, ZHANG Dachao^{1,2}

(1. Jiangxi Key Laboratory of Mining & Metallurgy Environmental Pollution Control, School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Jiangxi Lingzhen Ecological Environment Group Co., Ltd., Ganzhou Technology Innovation Center of Mine Ecological Restoration, Ganzhou 341000, China)

Abstract: As a new autotrophic biological nitrogen removal technology, the partial nitrification-Anammox process has great economic advantages in treating wastewater with high ammonia concentration and low carbon to nitrogen ratio. At present, the start-up mode of the process and the control conditions for efficient and stable operation have not been well summarized. Based on this, the influencing factors, control and start-up of the partial nitrification-Anammox process were analyzed and summarized, and the biochemical process of sludge bacteria was described. It was expected to provide a theoretical reference for the subsequent development of more stable and efficient partial nitrification-Anammox autotrophic biological nitrogen removal technology.

Key words: partial nitrification; Anammox; autotrophic denitrification; microbial characteristics

20 世纪 90 年代, 荷兰的 A. A. van de Graaf 等^[1]发现了一种新型细菌——厌氧氨氧化菌(AnAOB)。这类细菌可以在厌氧或缺氧条件下, 以亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)为电子受体, 将氨氮(NH_4^+ -N)氧化成氮气(N_2)^[2]。这种无需外加有机碳源的厌氧氨氧化(Anammox)工艺可以与短程硝化(PN)工艺相结合, 即为部分硝化-厌氧氨氧化(PN-A)工艺^[3]。其中, 短程硝化中的氨氧化菌(AOB)可将废水中的氨氮氧化为亚硝酸盐, 后续 AnAOB 再将剩余氨氮和亚硝酸盐(由

AOB 提供)转化为氮气, 从而实现废水脱氮^[4]。短程硝化-厌氧氨氧化工艺被认为是最经济、最有效的废水脱氮工艺, 其在处理含氮废水方面可以减少 50% 的曝气消耗、100% 的有机碳消耗和 90% 的污泥产量^[5]。目前, 已开发的短程硝化-厌氧氨氧化工艺主要有 2 类: (1) 1 个反应器内进行的单级反应^[6], 如 OLAND(限氧自养硝化反硝化)工艺、CANON(亚硝酸盐完全自养氮去除)、SAND(同时部分硝化、厌氧氨氧化和反硝化)工艺^[7]等; (2) 不同反应器内进行

的多级反应,如 Sharon-Anammox 工艺(以 Sharon 工艺作为硝化反应器,Anammox 工艺作为反硝化反应器进行的组合工艺)。这 2 种类型(单级和多级反应)的短程硝化-厌氧氨氧化工艺在国内外高基质(氨氮)、中温(30~40 ℃)的废水处理中均已应用^[8]。

与传统的硝化-反硝化脱氮技术^[9]相比,短程硝化-厌氧氨氧化工艺具有低能耗、高效率、低成本等优点^[10],在高氨氮、低碳氮比的废水处理中具有极大的优势^[11]。已有很多研究在不同类型废水、不同操作条件下成功运行了短程硝化-厌氧氨氧化工艺,并都实现了很高的脱氮效率。但目前尚未有对短程硝化-厌氧氨氧化工艺的启动方式以及高效稳定运行所需控制的条件进行很好的总结。基于此,笔者对短程硝化-厌氧氨氧化工艺的研究现状、工艺影响因素、控制与启动方式以及污泥菌群的生物特性进行了深入分析和总结,以期为提高短程硝化-厌氧氨氧化工艺系统运行的稳定性、高效性提供参考和技术支撑。

1 短程硝化-厌氧氨氧化工艺的启动与控制

1.1 单级反应

短程硝化-厌氧氨氧化单级反应是指在 1 个反应器内通过控制 DO、pH 等参数的梯度变化实现同步短程硝化和厌氧氨氧化^[12],其基本原理是由好氧氨氧化菌和缺氧氨氧化菌或厌氧氨氧化菌组成混合细菌群落,利用它们之间的协同关系实现废水脱氮,如图 1 所示。在好氧/缺氧交替条件下 AOB 和 AnAOB 能形成分层分布的生物膜,AOB 在外层好氧区将氨氮转化为亚硝酸盐,AnAOB 在内层缺氧区将剩余氨氮和亚硝酸盐转化为氮气,从而实现在单个反应器内同时存在好氧氨氧化和厌氧氨氧化反应^[13]。

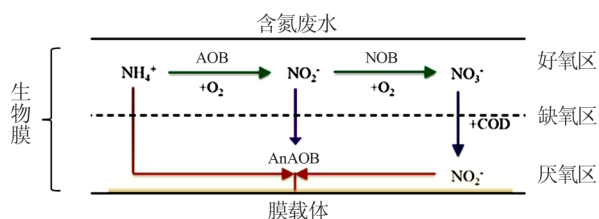


图 1 单级反应 AOB 和 AnAOB 形成分层分布的生物膜

Fig. 1 A layered biofilm was formed between AOB and AnAOB in a reactor

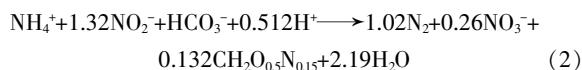
目前,快速启动短程硝化-厌氧氨氧化单相反应器有 3 种方法:(1)控制反应器内各种因素条件,实现 AOB 和 AnAOB 的同步富集。Huihui CHEN 等^[14]

在 pH 为 8.0~8.2、温度为 35 ℃、DO 为 0.4~0.6 mg/L 和 C/N 为 1 的条件下,运行 46 d 后成功启动了短程硝化-厌氧氨氧化单级反应,AOB 和 AnAOB 分别同时被富集到 SNAD 反应器生物膜的好氧外侧和厌氧内侧。(2)在进水中仅含氨氮的厌氧氨氧化反应器内接种硝化污泥,同时开始微量曝气。Feiyue QIAN 等^[15]在稳定运行的厌氧氨氧化反应器中接种硝化颗粒污泥后,通过增加氨氮负荷和限氧运行,在 100 d 后成功启动了短程硝化-厌氧氨氧化反应器。(3)在低氧操作的短程硝化反应器内接种厌氧氨氧化污泥。但 AnAOB 是严格厌氧的自养菌,其在复杂环境下富集培养困难,因此,对于反应器启动而言,这种方法相较于另外 2 种方法是最有难度的。

短程硝化-厌氧氨氧化单级反应工艺对操作条件等的控制要求较高。首先 AnAOB 生长缓慢、倍增时间长,会导致反应器启动期较长^[16];其次要想得到较高的氨氮去除率,就必须限制硝酸盐的生成,同时也要保证短程硝化产生的亚硝酸盐可满足厌氧氨氧化的消耗量^[6]。因此,要在完全混合的活性污泥系统中实现 AOB 和 AnAOB 共存并协同除氮是比较困难的^[17]。目前,控制短程硝化-厌氧氨氧化单级反应的主要技术包括:(1)污泥停留时间(SRT)控制^[18];(2)游离氨(FA)控制^[19];(3)溶解氧(DO)浓度控制,如低曝气或间歇曝气^[20];(4)pH、温度、水力停留时间(HRT)控制^[21];(5)氧化还原电位(OPR)控制^[22];(6)添加化学试剂,如羟胺、联氨等^[23];(7)盐度控制^[24]。通过对这些控制技术的单项或组合应用,如 DO-SRT^[18]、pH-HRT^[25]、DO-OPR^[26]等,可实现短程硝化-厌氧氨氧化单级反应工艺的启动与运行。

1.2 多级反应

多级反应是指将分处于不同反应器的短程硝化反应和厌氧氨氧化反应进行耦合脱氮,如 Sharon-Anammox 工艺^[27],其反应式见式(1)和式(2)^[28]。Sharon 工艺^[29]可根据 AOB 和 NOB 的不同生长条件,使 AOB 成为反应器的优势菌属,并通过控制反应器的水力停留时间稳定控制氨氮的氧化速率,从而达到 Anammox 工艺的进水要求(NH_4^+-N 与 NO_2^--N 的质量比约为 1:1)^[30]。



AOB 和 AnAOB 的生理特征和生存环境不同,将部分硝化和厌氧氨氧化分处不同反应器内,可有效避免 AOB 和 AnAOB 因环境要求不同而导致的相互抑制。比如,当厌氧氨氧化反应器或部分硝化反应器中的 1 个反应器性能出现恶化时,另外 1 个反应器性能就不会受到影响^[31],只需对出现恶化的反应器进行调控与修复,就可继续保证整个短程硝化-厌氧氨氧化系统的稳定运行。此外,在脱氮效率方面, Peng WU 等^[32]在相同条件下,对单级和双级短程硝化-厌氧氨氧化工艺进行了比较,结果表明,分处于 2 个反应器进行的两级部分硝化-厌氧氨氧化工艺具有更高的脱氮效率。

Sharon-Anammox 生物脱氮工艺具备良好的脱氮能力和较低的运行成本,备受市场和科研人员青睐。然而,在使用 Sharon-Anammox 工艺处理实际氨氮废水时,可能会产生某些冲突。例如,Anammox 反应可增加 pH,而硝化反应可降低 pH;厌氧氨氧化严格厌氧,而短程硝化需要曝气。因此,在串联过程中需要进行一些中间调试与控制^[33]。B. VALVERDE-PEREZ 等^[31]在研究 Sharon-Anammox 工艺最佳控制系统时,用实际的动态方案模拟对控制系统进行评估和测试,排列变量 DO 和 pH 的组合,将实际控制问题转变为数学优化问题,以实现 DO 和 pH 动态调控。实验结果证明,这种控制策略可稳定控制反应器,从而提高了脱氮效率。

目前,在无外加碳源的情况下,短程硝化-厌氧氨氧化反应用于主流污水处理,出水中会含有大量 NO_3^- -N (NO_3^- -N > 100 mg/L),无法满足排放标准要求 ($\text{TN} < 20 \text{ mg/L}$)^[34]。若后期通过完全反硝化去除残留的 NO_3^- -N,会增加处理成本并导致过多的污泥产生^[35]。因此,许多学者将部分硝化-厌氧氨氧化工艺与其他脱氮工艺耦合起来,以提高氨氮去除率。Zhong WANG 等^[34]将 PN/A 与短程反硝化相耦合 (PN/A+PD/A),最终总氮去除率可达 98.8%。Xiang LI 等^[36]将 PN 和 Anammox 耦合在 CANON 和 Sharon-Anammox 之间也达到了类似效果,在用其处理 NH_4^+ -N 为 1 900 mg/L 的垃圾填埋场渗滤液时,总氮去除率达到 99%。

2 短程硝化-厌氧氨氧化工艺影响因素

在短程硝化-厌氧氨氧化反应过程中,氨和亚

硝酸盐是 AnAOB 的基质,其中亚硝酸盐浓度取决于 AOB 和 NOB(亚硝酸盐氧化菌)活性。当 AOB 将部分氨氮转化为亚硝酸盐后,NOB 会消耗亚硝酸盐,从而与 AnAOB 产生基质竞争。因此,实现短程硝化-厌氧氨氧化工艺的关键是维持 AOB 和 AnAOB 活性的同时,抑制 NOB 活性^[37]。其中,影响 AnAOB、AOB 和 NOB 活性的环境因素很多^[38],笔者重点介绍了温度、pH、溶解氧(DO)、 NO_x 等的影响作用。

2.1 温度影响

M. TOMASZEWSKI 等^[39]指出,温度主要是通过酶活性和化学反应活化能来对微生物的生理生化功能产生影响。根据修正的 Arrhenius 方程式^[40],温度升高,加快酶促反应的同时,也加快了酶变性失活,而当酶的促进效应与失活效应趋于平衡时,微生物活性最高。研究表明,短程硝化-厌氧氨氧化反应器在温度为 30~35 °C 的条件下可成功运行,此温度下,可维持 AOB 和 AnAOB 之间的动态平衡,同时 AOB 比 NOB 生长更快^[8]。在温度效应上,活化能越大,化学反应对温度变化的敏感性越高。NOB、AOB、AnAOB 的反应活化能分别为 44、68、70 kJ/mol,升高温度不但可加快 AOB 和 AnAOB 的生长速率,同时还能扩大 NOB 与 AOB 在生长速率上的差距。W. R. L. VAN DER STAR 等^[41]也表示,高于 30 °C 的温度是反应器中 AnAOB 的最佳选择,并且相比于 NOB,此温度对 AOB 生长繁殖更有利。

2.2 pH 影响

pH 主要是通过影响细菌活性和基质的有效利用性来对短程硝化-厌氧氨氧化过程产生影响。据报道,AnAOB 生长和活性的最佳 pH 在 6.7~8.3^[42],但由于厌氧菌膜的低渗透性和质子的有限扩散可以保护细菌免受酸性或碱性条件的侵害,保持细胞内 pH 梯度的相对稳定^[43],因此,在极端环境中(pH 为 3.88 和 8.91)仍能检测到活性 AnAOB^[44]。对于短程硝化来说,游离态的氨(NH_3)和亚硝酸(HNO_2)是短程硝化的实际基质与产物^[45]。pH 影响着以离子形式存在的 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$ 和以游离态存在的 NH_3/HNO_2 之间的平衡^[46]。pH 升高, NH_3 分配比增加,同时 HNO_2 分配比减少,有利于富集 AOB,抑制 NOB^[47],从而保证短程硝化正常进行。但 pH 过高,会超出硝化细菌的耐受限度,此时 AOB 和 NOB 活性都较低甚至可能失活。有学者在研究 pH 对短程硝化反应的影响时

发现,有利于 AOB 生长代谢,同时抑制 NOB 的最佳 pH 为 7.8~8.5^[48]。因此,一般均会调节短程硝化-厌氧氨氧化反应器内的 pH 为碱性(pH 在 8 左右),此时 AOB 活性较高,NOB 生长受到抑制,AnAOB 因有充足底物反应速率较高,从而可使整个反应器稳定高效运行。刘旭东等^[49]研究了 pH 对 CANON 工艺脱氮效率的影响,结果表明,当 pH 下降到 6 或升高至 9 时, CANON 工艺会受到抑制,最适宜的 pH 为 8.0。

2.3 DO 影响

短程硝化-厌氧氨氧化工艺是在限制曝气条件下启动和运行的^[8]。一方面是因为反应器内的溶解氧浓度是维持稳定的亚硝化比例、实现氨氮的部分亚硝化的关键因素。在短程硝化反应过程中,相比 NOB, AOB 在低氧条件下能较好地生长。另一方面是因为 AnAOB 是严格的厌氧菌,只有通过限制曝气,使 AOB 消耗掉几乎所有的溶解氧,才能保证 AnAOB 的活性不被影响^[8]。有研究表明^[45],在低氧水平(空气饱和度 0.25%~2%)下 DO 对 AnAOB 活性的抑制是可逆的,这是部分硝化和厌氧氨氧化能同步进行的理论基础。

控制反应器内 DO 是目前实现 AOB 和 AnAOB 稳定共存且协同脱氮的主要方式^[47]。曝气过量会引起 DO 过高(DO>0.5 mg/L),导致 AnAOB 失活,NOB 的生长也不能被抑制,致使所有氨氮都转化为亚硝酸盐或硝酸盐。而当 DO 不足时,虽能抑制 NOB,但 AOB 活性同样也被抑制,造成亚硝酸盐生成量少,从而影响以亚硝酸盐为底物的厌氧氨氧化^[8]。当 DO 为 0.5~0.7 mg/L 时,此时 AOB 和 AnAOB 活性较高,NOB 得到抑制,出水亚硝酸盐和硝酸盐浓度较低,氨氮转化率可达 90%以上。有学者的研究表明^[20],在运行短程硝化-厌氧氨氧化反应器时,最佳 DO 是 0.2 mg/L,此时反应器稳定性最高,总氮去除率可达到 75.36%。

2.4 NO_x 影响

研究表明,NO_x(NO 或 NO₂)对许多微生物具有毒害作用,其毒性机理主要是它可与金属离子结合形成金属亚硝酰复合物,毁损细胞色素氧化酶活性^[50]。AOB 与 AnAOB 中含有 NO 氧化或还原酶,可使细胞内 NO 浓度保持在很低的水平,免遭 NO 毒害,而 NOB 不具备此能力。因此,在短程硝化-厌氧氨氧化过程中,可通过添加 NO_x 抑制 NOB 活性,维

持反应器稳定高效运行。

NO_x 是 AOB 与 AnAOB 反应过程中的中间产物,是进行氨氧化的主要调控信号,有调节细胞代谢的作用^[51]。有实验证明,在硝化或厌氧氨氧化反应器内添加 NO_x 可提高 AOB 与 AnAOB 的反应速率^[52]。但较高的 NO 浓度会增加 AnAOB 对 NO 的消耗性能,这是因为 AnAOB 会通过具有一定 NO 还原能力的羟胺氧化还原酶或细胞色素 c 亚硝酸盐还原酶来实现 NO 的再生^[53],从而会使 NO 的消耗率随着 NO 浓度的增加而增加。有研究发现^[53],AnAOB 对 NO 和 NO₂ 有较高的耐受性,当 NO 质量浓度高达 600 mg/L 和 NO₂ 质量浓度高达 100 mg/L 时, *Brocadia anammoxidans* 能够正常转化(解毒)NO,其厌氧氨氧化活性不会受到抑制。

3 短程硝化-厌氧氨氧化工艺污泥菌群的生化特性

短程硝化-厌氧氨氧化工艺参与氮循环的主要细菌是 AOB、NOB 和 AnAOB 3 个菌群,其中在绝对浓度和总质量方面, AOB 是整个工艺微生物种群的主体^[54]。AnAOB 的生长动力学最低,并且 AnAOB 的氨氧化速率取决于 AOB 的亚硝酸盐产生速率,因此,只有在后期阶段才能观察到 AnAOB 的定向富集^[55]。

3.1 好氧氨氧化菌

一般认为自养型氨氧化菌是硝化作用的主要菌群,根据《伯杰氏系统细菌学手册》(第 2 版), AOB 被划分为 3 个属,分别为 *Nitrosomonas*、*Nitrosococcus*、*Nitrospira*。其中 *Nitrosomonas europaea* 和 *Nitrosomonas eutropha* 在废水脱氮氨氧化过程中起主要作用^[56]。如图 2 所示,它们以 O₂ 和 N₂O₄(NO₂ 的二聚体)为电子受体通过氨单加氧酶(AMO)将氨氮氧化为羟胺(NH₂OH)和 NO,同时消耗 2e⁻和 2H⁺。然后氨化还原酶(HAO)将羟胺氧化为亚硝酸盐,并产生 4e⁻和 5H⁺(有 1 个质子来自 HNO₂ 电离)。其中产生的 2e⁻用于下一轮的氨氧化,另外 2e⁻会通过膜内 cyt aa₃ 氧化酶由氧原子接收形成水^[57],此时会向膜外排出 2 个 H⁺,从而形成跨膜质子梯度,产生质子运动势,驱动氧化磷酸化合成 ATP。

N₂O₄ 是整个反应过程的中间产物,在有氧条件下,可实现 NO_x 循环,如式(3)和式(4)。在 AMO 作

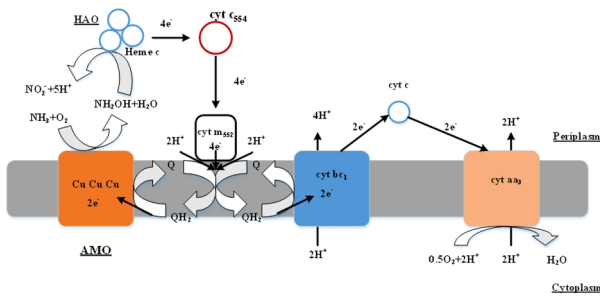
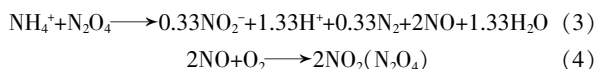


图2 AOB氧化氨的分子机制^[57]

Fig. 2 Molecular mechanism of AOB ammonia oxide^[57]

用下, N_2O_4 被转化为羟胺和 NO , 进而羟胺被氧化为亚硝酸盐, 同时 NO 被氧化为 NO_2 ^[58]。因此, 在反应过程中添加适量 NO 或 NO_2 , 可加速氮循环, 促进氨氧化反应。另外, NO_x 还可以刺激和控制 AOB 的反硝化活性^[4]。I. SCHMIDT 等^[57]在不同氧气浓度下探究了 NO_x 对 AOB 代谢的影响, 结果表明, 在富氧条件下, 补充 NO_x 可诱导 AOB 同时具备硝化和反硝化特性, 而在缺氧(氧质量浓度低于 0.8 mg/L)条件下, AOB 则会出现一种依赖于 NO_2 的厌氧氨氧化活性。这是由于在没有氧的情况下, AOB 可正常将 NO_2 或 N_2O_4 转化为羟胺和 NO , 之后羟胺被继续转化为亚硝酸盐, 但 NO 不能被进一步转化为 NO_2 。因此, 补充 NO_2 是 AOB 可以进行厌氧氨氧化反应的关键。但这种以 NO_2 为电子受体的厌氧氨氧化速率大约只有好氧氨氧化的 $1/10$ ^[57]。



3.2 厌氧氨氧化菌

厌氧氨氧化菌 (AnAOB) 主要包括 *Candidatus Brocadia*、*Candidatus Kuenenia*、*Candidatus Anammoxoglobus*、*Candidatus Jettenia*、*Candidatus Scalindua* 属, 属于浮霉菌门^[8]。区别于其他浮霉菌的出芽生殖, AnAOB 以二分裂方式进行增殖^[59]。它们可以在缺氧环境中, 将 NH_4^+ 用 NO_2^- 氧化为氮气。其中, 位于细胞内膜上的厌氧氨氧化体 (anammoxosome) 是 AnAOB 进行氨厌氧氧化的主要场所(脞在此合成), 其膜脂具有特殊的梯烷脂质 (ladderane lipid) 结构, 对物质扩散具有很好的屏障作用, 可阻止脞外泄以避免毒害细胞^[60]。而梯烷很难合成, Anammox 工艺是唯一已知的天然来源^[56]。

AnAOB 生长率低, 倍增时间长, 对生长环境要求苛刻。并且在培养富集过程中, 反应器类型、接种

污泥、生物量的增长方式以及有机物含量等都会影响微生物群落优势菌属的组成结构^[61]。例如 Peng WU 等^[62]在低温 (13 °C) 下通过接种絮凝硝化污泥、絮凝反硝化污泥和厌氧颗粒污泥成功启动了冷厌氧氨氧化工艺, 并得到不同的优势菌种, 分别为 *Ca. Brocadia caroliniensis*、*Ca. Brocadia sinica* 和 *Ca. Jettenia asiatica*, 这 3 种菌都取得了良好的脱氮效果。然而, 不同优势菌所对应的最适生长条件不同(如最适 pH、温度的不同), 这可能就是各实验室在研究 AnAOB 时会得到各种最适培养条件的原因之一。

通常生物反应涉及各种中间产物的形成, 从而使其具体反应十分复杂, 因此, 要研究 AnAOB 的代谢途径, 关键是确定反应过程所涉及的中间产物。A. MULDER 等^[63](1995)提出了厌氧氨氧化反应代谢模型(见图 3), 首先 NO_2^- 在亚硝酸盐还原酶 (nitrite reductase, Nir) 作用下还原为 NO , 然后联氨合成酶 (hydrazine synthase, HZS) 催化 NO 和 NH_4^+ 缩合生成 N_2H_4 , 最终 N_2H_4 在联氨脱氢酶 (hydrazine dehydrogenase, HDH) 作用下转化为氮气^[64]。反应过程中, AnAOB 理论上是将质量比为 1:1 的氨氮和亚硝酸盐氮转化为 N_2 , 并由乙酰辅酶 A 途径实现碳的固定(碳酸氢盐是合成细胞的唯一碳源), 从中获得生长所需的能量^[61]。普遍认为 AnAOB 是通过化学渗透机制转化氨氮和亚硝酸盐来产生能量, 脞氧化产生的 4 个电子通过泛醌(辅酶 Q)转移到细胞色素 bc_1 络合物(复合物 III)上。 bc_1 络合物使电子转向亚硝酸盐还原(1 个电子)和脞合成(3 个电子)^[65]。与此同时, 膜系统在此过程中所释放的能量可将质子通过膜系统转运, 产生质子动力, 从而在膜两侧形成质子电化学梯度, 使核糖细胞质侧驱动 ADP 与 Pi 合成 ATP^[8]。

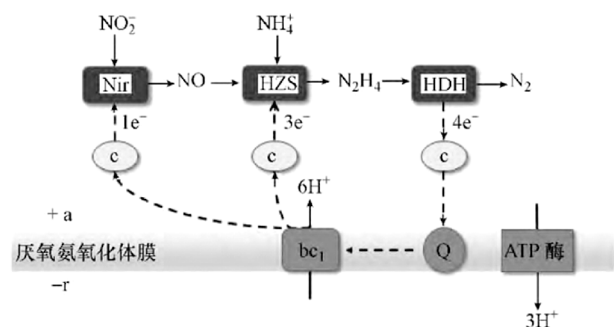


图3 AnAOB 反应代谢模型

Fig. 3 AnAOB reaction metabolism model

3.3 氨氧化菌、亚硝酸盐氧化菌与厌氧氨氧化菌的竞争与合作

对于 AOB 与 AnAOB,氨是它们共同的基质,都可进行氨氧化。一般是由 AOB 先将部分氨氮氧化,剩余氨氮由 AnAOB 去除,从而实现高效自养脱氮。但 AnAOB 的氨氧化速率取决于 AOB 的 NO_2^- 产生速率。当 AOB 与 AnAOB 混合培养并进水中只含氨氮时,AnAOB 所需要的基质(NO_2^-)是由 AOB 产生的^[66],因此要想得到较高的氨氮去除率,就必须保证 AOB 产生的 NO_2^- 可满足 AnAOB 的消耗量。

据报道,实际上 NOB 和 AnAOB 在进化上是相关的,它们共享硝酸盐氧化还原酶(NXR)和其他与能量生成(碳固定途径)相关的关键蛋白,但 NOB 的出现会与 AnAOB 产生基质(NO_2^-)竞争,并累积硝酸盐,导致反应器性能下降^[32]。因此,就微生物方面而言,抑制 NOB 同样是短程硝化-厌氧氨氧化工艺正常启动与应用的关键点。

4 结语

短程硝化-厌氧氨氧化工艺是一种新型的自养脱氮技术,其基本原理是短程硝化反应产物可为厌氧氨氧化反应提供反应基质(亚硝酸盐氮),后续 Anammox 阶段以亚硝酸盐中的氮为电子受体,与剩余氨氮反应将其转化为氮气,从而实现自养脱氮^[66]。与传统的硝化-反硝化脱氮技术相比,短程硝化-厌氧氨氧化工艺可节约曝气消耗,无需投加额外碳源,污泥产量少,具有低能耗、高效率、低成本等优点。但目前此工艺大多还处在实验室研究阶段,在工程应用上仍然有许多问题尚未解决。

(1)要实现 AOB 和 AnAOB 共存并稳定协同除氮,需要严格控制反应器内的操作条件。因此,为确保反应工艺的稳定性,可在反应器内建立自动控制系统,通过在线反馈(如 NO_2^- 传感器)精确地对水质水况变化进行实时监控,从而实现高效稳定脱氮。

(2)文献中所报道的短程硝化-厌氧氨氧化工艺在不同技术、不同类型废水、不同操作条件下多已实现成功运行,取得了很高的脱氮效率。但是,迄今为止,尚未有明确地可保证反应过程稳定的全面性的各种操作条件^[67]。

(3)在微生物方面,理论上短程硝化-厌氧氨氧化过程中 11% 的 TN 可能以 NO_3^- -N 的形式保留^[34],

而 NO_3^- 通常通过反硝化(或短程反硝化)进行脱氮,其主要菌种都是异养菌。因此在实际应用过程中,应考虑异养菌与自养菌之间的平衡问题,需要对碳源、不同生物类型的 SRT 等进行精确设计与控制。

参考文献

- [1] VAN DE GRAAF A A, MULDER A, DE BRUIJN P, et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(4): 1246-1251.
- [2] 魏彩蓉. 厌氧氨氧化污水处理技术及实际应用[J]. *中国环保产业*, 2017(2): 64-66.
- [3] 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.
- [4] AHN Y H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(8): 1709-1721.
- [5] XU Ying, XU You, LI Ting, et al. Two-step partial nitrification-anammox process for treating thermal-hydrolysis anaerobic digester effluent: Start-up and microbial characterisation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 252: 119784.
- [6] HIEN N N, VAN TUAN D, NHAT P T, et al. Application of Oxygen Limited Autotrophic Nitrification/Denitrification (OLAND) for anaerobic latex processing wastewater treatment[J]. *International Biodegradation & Biodegradation*, 2017, 124: 45-55.
- [7] 张丹, 徐慧, 李相力, 等. 限氧自养硝化-反硝化生物脱氮新技术[J]. *应用生态学报*, 2003(12): 2333-2336.
- [8] 王亚宜, 黎力, 马骁, 等. 厌氧氨氧化菌的生物特性及 CANON 厌氧氨氧化工艺[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1362-1374.
- [9] CORSINO S F, CAPODICI M, MORICI C, et al. Simultaneous nitrification-denitrification for the treatment of high-strength nitrogen in hypersaline wastewater by aerobic granular sludge[J]. *Water Research*, 2016, 88: 329-336.
- [10] 韩晓宇, 常江, 孟春霖, 等. 短程硝化/厌氧氨氧化一步法自养脱氮中试研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(19): 1-5.
- [11] 王欢, 李旭东, 曾抗美. 猪场废水厌氧氨氧化脱氮的短程硝化反硝化预处理研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 114-119.
- [12] 朱莉, 黄勇, 李祥. 半亚硝化-厌氧氨氧化生物脱氮工艺的研究与应用进展[J]. *江苏农业科学*, 2013, 41(2): 346-349.
- [13] 孙庆花, 吴迪, 周家中, 等. CANON 中试反应器启动及性能优化[J]. *环境科学*, 2019, 40(7): 3169-3178.
- [14] CHEN Huihui, LIU Sitong, YANG Fenglin, et al. The development of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(4): 1548-1554.
- [15] QIAN Feiyue, WANG Jianfang, SHEN Yaoliang, et al. Achieving high performance completely autotrophic nitrogen removal in a continuous granular sludge reactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, 118: 97-104.

- [16] 贾方旭,彭永臻,杨庆. 厌氧氨氧化菌与其他细菌之间的协同竞争关系[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6):1351-1361.
- [17] ZHANG Xiaojing, LI Dong, LIANG Yuhai, et al. Application of membrane bioreactor for completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process[J]. Chemosphere, 2013, 93(11):2832-2838.
- [18] SEUNTJENS D, CARVAJAL ARROYO J M, VAN TENDELOO M, et al. Mainstream partial nitrification/anammox with integrated fixed-film activated sludge: Combined aeration and floc retention time control strategies limit nitrate production[J]. Bioresource Technology, 2020, 314:123711.
- [19] ZHANG Miao, LI Na, CHEN Wenjing, et al. Steady-state and dynamic analysis of the single-stage anammox granular sludge reactor show that bulk ammonium concentration is a critical control variable to mitigate feeding disturbances[J]. Chemosphere, 2020, 251:126361.
- [20] DAWAS A, ABU-SALIH S, SABBAAH I, et al. Controlling nitrification in a continuous split-feed/aeration biofilm nitrifying bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2019, 288:121599.
- [21] ZHANG Dachao, SU Hao, ANTWI P, et al. High-rate partial-nitrification and efficient nitrifying bacteria enrichment/out-selection via pH-DO controls: Efficiency, kinetics, and microbial community dynamics[J]. Science of the Total Environment, 2019, 692:741-755.
- [22] ARORA A S, NAWAZ A, YUN C M, et al. Ecofriendly anaerobic ammonium oxidation system: Optimum operation and inhibition control strategies for enhanced nitrogen removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(45):20847-20856.
- [23] LI Jia, ZHANG Liang, LIU Jie, et al. Hydroxylamine addition and realtime aeration control in sewage nitrification system for reduced start-up period and improved process stability[J]. Bioresource Technology, 2019, 294:122183.
- [24] LIU Chengcheng, YU Deshuang, WANG Yanyan, et al. A novel control strategy for the partial nitrification and anammox process (PN/A) of immobilized particles: Using salinity as a factor[J]. Bioresource Technology, 2020, 302:122864.
- [25] LIANG Zhiwei, HAN Zhiying, YANG Shangyuan, et al. A control strategy of partial nitrification in a fixed bed biofilm reactor[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2):710-715.
- [26] WU Z, MU J, LI X, et al. A strategy for starting and controlling nitrification-denitrification in an SBR with DO and ORP online monitoring signals[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 151:365-371.
- [27] 左剑恶, 蒙爱红. 一种新型生物脱氮工艺——SHARON-ANAMMOX 组合工艺[J]. 给水排水, 2001, 27(10):22-28.
- [28] 叶建锋, 徐祖信, 薄国柱. 新型生物脱氮工艺——OLAND 工艺[J]. 中国给水排水, 2006, 22(4):6-8.
- [29] GALI A, DOSTA J, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process[J]. Process Biochemistry, 2007, 42(4):715-720.
- [30] SONG K, SAWAYANAGI K, NUMANO T, et al. High-rate partial nitrification of semiconductor wastewater: Implications of online monitoring and microbial community structure[J]. Biochemical Engineering Journal, 2019, 143:34-40.
- [31] VALVERDE-PEREZ B, MAURICIO-IGLESIAS M, SIN G. Systematic design of an optimal control system for the SHARON-Anammox process[J]. Journal of Process Control, 2016, 39:1-10.
- [32] WU Peng, ZHANG Xingxing, WANG Xinzu, et al. Characterization of the start-up of single and two-stage Anammox processes with real low-strength wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2020, 245:125572.
- [33] LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, et al. Startup and operating characteristics of an external air-lift reflux partial nitrification-ANAMMOX integrative reactor[J]. Bioresource Technology, 2017, 238:657-665.
- [34] WANG Zhong, ZHANG Liang, ZHANG Fangzhai, 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.
- [35] ZHENG Zhaoming, LI Jun, MA Jing, et al. Inhibition factors and kinetic model for ammonium inhibition on the anammox process of the SNAD biofilm[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 53:60-67.
- [36] LI Xiang, YUAN Yan, WANG Fan, et al. Highly efficient of nitrogen removal from mature landfill leachate using a combined DN-PN-Anammox process with a dual recycling system[J]. Bioresource Technology, 2018, 265:357-364.
- [37] KUAI L, VERSTRAETE W. Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(11):4500-4506.
- [38] XIAO Pengying, LU Peili, ZHANG Daijun, et al. Effect of trace hydrazine addition on the functional bacterial community of a sequencing batch reactor performing completely autotrophic nitrogen removal over nitrite[J]. Bioresource Technology, 2015, 175:216-223.
- [39] TOMASZEWSKI M, CEMA G, ZIEMBIŃSKA-BUCZYŃSKA A. Influence of temperature and pH on the anammox process: A review and metaanalysis[J]. Chemosphere, 2017, 182:203-214.
- [40] HAO X, HEIJNEN J J, VAN LOOSDRECHT M C M. Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process[J]. Water Research, 2002, 36(19):4839-4849.
- [41] VAN DER STAR W R L, ABMA W R, BLOMMERS D, et al. Start-up of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam[J]. Water Research, 2007, 41(18):4149-4163.
- [42] VAN DER STAR W R L, DIJKEMA C, DE WAARD P, et al. An intracellular pH gradient in the anammox bacterium *Kuenenia stuttgartiensis*

- gartiensis* as evaluated by ^{31}P NMR[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 86(1): 311-317.
- [43] VAN HULLE S W H, VANDEWEYER H J P, MEESCHAERT B D, et al. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1): 1-20.
- [44] 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.
- [45] HE Yuling, TAO Wendong, WANG Ziyuan, et al. Effects of pH and seasonal temperature variation on simultaneous partial nitrification and anammox in free-water surface wetlands[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 110: 103-109.
- [46] CHANG Xiaoyan, LI Dong, LIANG Yuhai, et al. Performance of a completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process for treating wastewater with different substrates at ambient temperature[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(4): 688-697.
- [47] HELMER C, TROMM C, HIPPEL A, et al. Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(1): 311-320.
- [48] 廖德祥, 李小明, 曾光明, 等. 单级 SBR 生物膜中全程自养脱氮的研究[J]. 中国环境科学, 2005, 25(2): 222-225.
- [49] 刘旭东, 郭烂林, 姜凤. 温度和 pH 对 CANON 工艺脱氮效率的影响研究[J]. 建筑与预算, 2016(10): 39-43.
- [50] MANCINELLI R L, MCKAY C P. Effects of nitric oxide and nitrogen dioxide on bacterial growth[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1983, 46(1): 198-202.
- [51] SCHMIDT I, ZART D, BOCK E. Gaseous NO_2 as a regulator for ammonia oxidation of *Nitrosomonas eutropha*[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 2001, 79(3): 311-318.
- [52] ZART D, SCHMIDT I, BOCK E. Significance of gaseous NO for ammonia oxidation by *Nitrosomonas eutropha*[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 2000, 77(1): 49-55.
- [53] SCHMIDT I, HERMELINK C, VAN DE PAS-SCHOONEN K, et al. Anaerobic ammonia oxidation in the presence of nitrogen oxides (NO_x) by two different lithotrophs[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(11): 5351-5357.
- [54] PARK H, SUNDAR S, MA Y, et al. Differentiation in the microbial ecology and activity of suspended and attached bacteria in a nitrification-anammox process[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2015, 112(2): 272-279.
- [55] LUCKER S, WAGNER M, MAIXNER F, et al. A *Nitrospira* metagenome illuminates the physiology and evolution of globally important nitrite-oxidizing bacteria[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(30): 13479-13484.
- [56] SRI SHALINI S, JOSEPH K. Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON-ANAMMOX process[J]. Waste Management, 2012, 32(12): 2385-2400.
- [57] SCHMIDT I, BOCK E, JETTEN M S M. Ammonia oxidation by *Nitrosomonas eutropha* with NO_2 as oxidant is not inhibited by acetylene[J]. Microbiology Society, 2001, 147(8): 2247-2253.
- [58] SCHMIDT I, SLIEKERS O, SCHMID M, et al. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2003, 27(4): 481-492.
- [59] LINDSAY M R, WEBB R I, STROUS M, et al. Cell compartmentalisation in planctomycetes: Novel types of structural organisation for the bacterial cell[J]. Archives of Microbiology, 2001, 175(6): 413-429.
- [60] SINNINGHE DAMSTE J S, STROUS M, RIJPSTRA W I C, et al. Linearly concatenated cyclobutane lipids form a dense bacterial membrane[J]. Nature, 2002, 419(6908): 708-712.
- [61] PEREIRA A D, CABEZAS A, ETCHEBEHERE C, et al. Microbial communities in anammox reactors: A review[J]. Environmental Technology Reviews, 2017, 6(1): 74-93.
- [62] WU Peng, CHEN Ya, JI Xiaoming, et al. Fast start-up of the cold-anammox process with different inoculums at low temperature (13°C) in innovative reactor[J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 696-703.
- [63] MULDER A, VAN DE GRAAF A A, ROBERTSON L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. FEMS Microbiology Ecology, 1995, 16(3): 177-183.
- [64] KUENEN J G. Anammox bacteria: From discovery to application[J]. Nature Reviews Microbiology, 2008, 6(4): 320-326.
- [65] JETTEN M S M, VAN NIFTRIK L, STROUS M, et al. Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria[J]. Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology, 2009, 44(2/3): 65-84.
- [66] 付昆明, 周厚田, 苏雪莹, 等. 生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1536-1543.
- [67] GIUSTINIANOVICH E A, CAMPOS J L, ROECKEL M D. The presence of organic matter during autotrophic nitrogen removal: Problem or opportunity? [J]. Separation & Purification Technology, 2016, 166: 102-108.

[作者简介] 赵杰俊(1996—), 硕士研究生。电话: 18636207972, E-mail: 2867853172@qq.com。通讯作者: 张大超, 教授。电话: 13766377328, E-mail: dachaozhang@sina.com。

[收稿日期] 2021-06-11(修改稿)