

游离亚硝酸预处理实现 MBBR 短程硝化的快速启动

丁凡¹, 梁东博², 李东岳², 李朋¹, 李军², 陈筱秋³

(1. 国投信开水环境投资有限公司, 北京 101100; 2. 北京工业大学城市建设学部, 北京 100020;
3. 成都兴天水环境治理有限公司, 四川成都 610000)

[摘要] 短程硝化工艺具有节约硝化需氧量和反硝化碳源等优势, 是目前水处理领域的研究重点。研究游离亚硝酸(FNA)预处理法实现短程硝化的快速启动和稳定运行符合节能低碳的理念。在 6 个相同的移动床生物膜反应器(MBBR)中分别投加质量浓度为 0、3.2、6.4、9.6、12.8、16.0 mg/L 的 FNA, 对生物膜浸泡 12 h 进行预处理, 并以预处理前的反应器作为对照, 研究 FNA 预处理浓度对功能微生物群落的影响, 以及最佳条件下短程硝化的运行稳定性。实验结果表明, 25 °C、FNA 质量浓度为 6.4 mg/L、预处理 12 h, 是降低亚硝酸盐氧化菌(NO_B)并维持氨氧化菌(AOB)活性的最佳条件。高通量测序和 qPCR 结果显示, 经过 FNA 预处理后, NO_B 的相对丰度和丰度均显著减少。在 FNA 最佳条件下预处理生物膜, 并将其接种在 MBBR 中, 验证其运行稳定性。实验结果表明, FNA 预处理生物膜可实现稳定的短程硝化, 使亚氮积累率稳定维持在 85% 以上。

[关键词] 游离亚硝酸; 生物膜; 短程硝化

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0113-08

Rapid start-up of MBBR partial nitrification by free nitrite pretreatment

DING Fan¹, LIANG Dongbo², LI Dongyue², LI Peng¹, LI Jun², CHEN Xiaoci³

(1. SDIC Xinkai Water Environment Investment Co., Ltd., Beijing 101100, China; 2. Department of Urban Construction, Beijing University of Technology, Beijing 100020, China; 3. Chengdu Xingtian Water Environmental Treatment Co., Ltd., Chengdu 610000, China)

Abstract: Partial nitrification process has the advantages of saving nitrification oxygen demand and denitrification carbon source, which is the focus of current research in the field of water treatment. The study of free nitrite (FNA) pretreatment method to realize start-up and stable operation of partial nitrification is in line with the concept of energy saving and low carbon. Six identical moving bed biofilm reactors (MBBR) were pretreated with FNA at mass concentrations of 0, 3.2, 6.4, 9.6, 12.8, and 16.0 mg/L, respectively, and the biofilms were immersed for 12 h. The untreated reactor was used as a control. The effects of FNA concentration on functional microbial community and the operational stability of partial nitrification under optimal conditions were investigated. The experimental results showed that pretreatment at 25 °C and FNA mass concentration of 6.4 mg/L for 12 h could reduce nitrite oxidizing bacteria (NO_B) and maintain the activity of ammonia oxidizing bacteria (AOB). High-throughput sequencing and qPCR results showed that the relative abundance and abundance of NO_B decreased significantly after FNA pretreatment. The biofilm was pretreated under optimal conditions of FNA and inoculated in MBBR to verify its operational stability. The experimental results showed that the pretreatment of biofilm by FNA could achieve stable partial nitrification and maintain the nitrite accumulation rate stably above 85%.

Key words: free nitrite acid; biofilm; partial nitrification

移动床生物膜反应器(MBBR)在 20 世纪 90 年代中期得到开发和应用^[1], 具有占地小、投资省、处

理效率高、性能稳定、适应性强和运行管理简便等优点^[2], 是一种高效的生物脱氮工艺。近年来, 为解决

[基金项目] 成都市科技项目(2020-YF09-00021-SN)

传统生物脱氮工艺中存在的能耗大、碳源投加大、效率低等问题,短程硝化工艺成为研究热点^[3-4]。与传统的全程硝化工艺相比,短程硝化工艺可减少25%的硝化需氧量、40%的反硝化碳源、50%的污泥产量,以及反硝化池容积^[5-6]。采用MBBR实现短程硝化的快速启动及稳定运行,将为协同减污降碳的污水处理工艺提供更多选择。

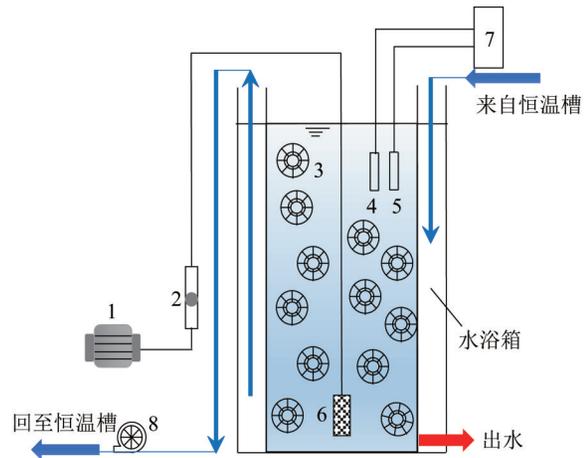
短程硝化主要通过抑制亚硝酸盐氧化菌(NO_B)的生长来实现亚硝酸盐氮(NO₂⁻-N)的积累,可通过控制酸碱度(pH)^[7-8]、游离氨(FA)^[9-10]、溶解氧(DO)^[11-12]、游离亚硝酸(FNA)^[13-14]及添加抑制剂^[15-17]等实现短程硝化的建立。目前,短程硝化启动时间长且运行不稳定,仍是城市污水实现自养脱氮的瓶颈。研究发现FNA处理活性污泥可选择性地抑制NO_B并保留氨氧化菌(AOB)活性,是实现稳定短程硝化最简便有效且最有前景的技术之一^[18-20]。Huihui CUI等^[19]通过高浓度FNA处理活性污泥32 d,成功启动短程硝化[亚硝氮积累率(NAR)≥90%]并实现了低温条件下的稳定运行。Cancan JIANG等^[20]采用FNA处理活性污泥18 h实现短程硝化的快速启动(NAR≥90%)。近年来,采用FNA预处理实现短程硝化的研究以活性污泥为主^[14,21-22],FNA预处理在生物膜法中的应用研究鲜有报道。FNA预处理对生物膜工艺是否有效,在生物膜工艺中应用FNA预处理所需最佳浓度条件仍未可知。

笔者采用MBBR建立污水处理的硝化反应器,探讨采用FNA预处理建立稳定的MBBR-短程硝化工艺的可行性,评估不同FNA浓度下硝化细菌的活性和微生物群落变化,研究其对实现短程硝化稳定运行的影响。

1 材料与方法

1.1 实验装置与材料

圆柱形MBBR由有机玻璃制成,有效容积22 L。实验采用K3型鲍尔环悬浮填料,直径25 mm,填充比为30%。实验装置主要包括搅拌机、DO探头、pH探头、水质分析仪(德国WTW Multi 3420i)、微孔曝气扩散器、转子流量计、气泵等。MBBR每天运行2个周期,每个周期12 h,包括10 min进水、11.7 h曝气、10 min排水,排水比为70%。整个实验期间监测温度、pH和DO。实验装置见图1。



1—曝气泵;2—转子流量计;3—鲍尔环;4—DO探头;5—pH探头;6—曝气盘;7—WTW水质分析仪;8—蠕动泵。

图1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

试剂:氯化铵(NH₄Cl, 99.78%),天津渤化永利化工股份有限公司;醋酸钠(CH₃COONa, 99.55%),连云港中鸿化工有限公司;CaCl₂(98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;MgSO₄·7H₂O(分析纯)、KH₂PO₄(99.5%)、CuSO₄·5H₂O(分析纯)、MnCl₂·4H₂O(分析纯)、KI(分析纯)、Na₂MoO₄·2H₂O(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。FeCl₃·6H₂O(99%),上海麦克林生化科技有限公司;H₃BO₃(99.5%),天津市福晨化学试剂厂;ZnSO₄·7H₂O(99.5%)、CoCl₂·6H₂O(99%),天津市光复科技发展有限公司。

实验用水采用模拟生活污水(人工配水),以氯化铵和醋酸钠作为氮源和碳源。模拟生活污水的pH在7~8。人工配水成分见表1。

表1 人工配水成分

Table 1 Composition of synthetic wastewater

项目	用量	项目	用量
NH ₄ Cl	230 mg/L	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1 500 mg/L
CH ₃ COONa	384.6 mg/L	H ₃ BO ₃	150 mg/L
CaCl ₂	4 mg/L	CuSO ₄ ·5H ₂ O	50 mg/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	40 mg/L	KI	150 mg/L
KH ₂ PO ₄	40 mg/L	MnCl ₂ ·4H ₂ O	110 mg/L
微量元素	0.6 mL/L	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	120 mL/L
—	—	CoCl ₂ ·6H ₂ O	150 mg/L
—	—	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	60 mg/L

注:氨氮质量浓度为60 mg/L, COD为300 mg/L。

1.2 FNA预处理生物膜方法

使用已成熟的全程硝化良好的生物膜,预处理前检测AOB和NO_B活性,并取生物膜样品提取

DNA。将已挂膜成熟且硝化性能良好的生物膜按填充比为30%均匀划分至6个相同的有效容积为1 L的MBBR中。用恒温槽维持温度在(25.0±0.5) °C,用1.0 mol/L氢氧化钠溶液和1.0 mol/L盐酸溶液维持pH在5.0±0.1。添加亚硝酸钠至每个反应器,维持反应器内FNA质量浓度分别为0、3.2、6.4、9.6、12.8、16.0 mg/L(以NO₂⁻-N计),浸泡12 h进行预处理。对照组为未经FNA预处理生物膜(pH为7.0~7.5)。FNA质量浓度根据式(1)计算:

$$FNA = \frac{\rho_{NO_2^-}}{\frac{-2.300}{e^{T+273}} \times 10^{pH}} \quad (1)$$

式中: $\rho_{NO_2^-}$ ——NaNO₂质量浓度,mg/L;

T ——反应器内温度,°C;

pH——反应器pH。

待预处理结束后,分别测定各反应器中AOB和NOB活性,并取生物膜样品提取DNA。通过AOB和NOB活性分析及微生物菌群分析,评价预处理12 h时FNA浓度对污泥特性的影响,并确定FNA预处理最佳浓度。

1.3 AOB和NOB活性测定

在测定AOB和NOB活性之前,用去离子水将鲍尔环洗涤3次,以去除剩余的NH₄⁺-N、NO₂⁻-N和硝酸盐氮(NO₃⁻-N)。随后在1 L MBBR中加入NH₄Cl和NaNO₂,维持反应器初始NH₄⁺-N和NO₂⁻-N质量浓度均为30 mg/L。整个实验过程中,温度控制在(25.0±0.5) °C,pH维持在7.0~7.5。同时,通过曝气泵提供充足的氧气(DO为6.0~7.0 mg/L)。每30 min取一次水样,共3 h。待反应结束后测定各水样中的NH₄⁺-N和NO₃⁻-N,作线性回归分析,对NH₄⁺-N去除率和NO₃⁻-N产率进行评价。以NH₄⁺-N去除率和NO₃⁻-N产率分别表征AOB和NOB的活性。FNA处理后生物膜活性的变化情况,通过处理前生物膜活性的占比表示。

1.4 高通量测序

聚合酶链式反应(PCR)扩增采用16S RNA基因V3和V4区域通用引物341F(CCTACGGGNGGCWGCAG)和805R(GACTACHVGGGTATCTAATCC)。扩增反应体系(30 μL)包括2×Taq master Mix×15 μL,Bar-PCR primer F(10 μmol/L)1 μL,Primer R(10 μmol/L)1 μL,Genomic DNA 10~20 ng,加H₂O至30 μL。扩增程序为95 °C预变性3 min;94 °C变性20 s,55 °C延伸20 s,72 °C延伸30 s,5个循环;再72 °C延伸5 min。相同浓度的

PCR产物进行等量混样,充分混合后使用琼脂凝胶电泳监测混合后的PCR产物,然后进行DNA纯化回收,利用Qubit3.0 DNA检测试剂盒对回收的DNA精确定量,以方便按照1:1的等量混合后测序。等量混合时,每个样品DNA量取10 ng,最终上机测序浓度为20 pmol/L。测序、序列拼接过滤及操作分类单元(OTUs)聚类均由上海生工科技有限公司完成。

1.5 生物膜短程硝化的启动及其稳定运行研究

为研究经FNA预处理后短程硝化的稳定性,采用实验确定的最佳FNA预处理浓度,对全程硝化性能稳定的生物膜进行FNA预处理。

稳定运行实验直接在MBBR中对生物膜进行预处理,预处理方法与批次实验相同,预处理结束后继续维持MBBR正常运行。实验仅对生物膜进行1次FNA预处理,实验为期50 d。实验期间,每天测定1次MBBR进水和出水中的NH₄⁺-N、NO₂⁻-N和NO₃⁻-N。

1.6 分析方法

NH₄⁺-N——纳氏试剂分光光度法;NO₂⁻-N——N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;NO₃⁻-N——麝香草酚分光光度法;DO、pH和温度采用Multi 3420i在线探头检测(德国WTW)。MLSS、MLVSS——超声波(45 kHz,120 W,2~3 min)剥落生物膜,离心(10 000 g,15 min),后采用重量法测定。

NAR和氨氮去除率(ARR)分别按照式(2)、式(3)计算:

$$NAR = \frac{\Delta(NO_2^-)}{\Delta(NO_2^-) + \Delta(NO_3^-)} \times 100\% \quad (2)$$

$$ARR = \frac{NH_4^+ - N_{inf} - NH_4^+ - N_{eff}}{NH_4^+ - N_{inf}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\Delta(NO_2^-)$ ——进出水中NO₂⁻-N的质量浓度差,mg/L;

$\Delta(NO_3^-)$ ——进出水中NO₃⁻-N的质量浓度差,mg/L;

NH₄⁺-N_{inf}——进水NH₄⁺-N质量浓度,mg/L;

NH₄⁺-N_{eff}——出水NH₄⁺-N质量浓度,mg/L。

实验以ARR达到60%作为硝化性能良好的评价指标,采用NAR达到80%作为评价短程硝化启动成功、稳定运行和破坏修复效果的指标^[23]。

2 结果与讨论

2.1 FNA浓度对AOB和NOB活性的影响

为了确定FNA预处理生物膜建立短程硝化反

应的最佳条件,测定不同 FNA 浓度预处理生物膜 12 h 时 AOB 和 NOB 的活性变化,结果见图 2。

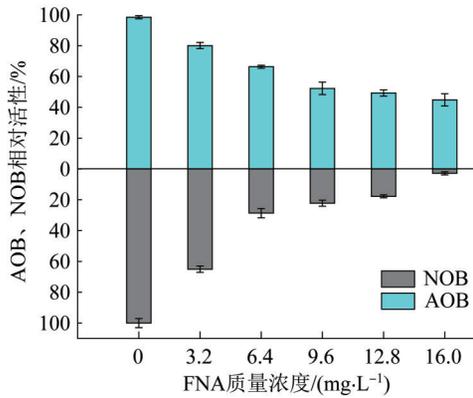


图 2 不同 FNA 浓度预处理后 AOB 和 NOB 的相对活性

Fig. 2 The relative activity of AOB and NOB after pretreatment with different FNA concentration

由图 2 可知, FNA 浓度增加导致 AOB 和 NOB 的活性普遍降低,而在相同浓度下, FNA 对 NOB 的抑制作用大于对 AOB 的抑制作用。当 FNA 预处理质量浓度为 6.4 mg/L 时, AOB 活性为 66.34%, NOB 活性仅为 28.67%。NOB 比 AOB 更为敏感,这一结果与前人研究一致^[24]。在 FNA 为 9.6 mg/L 条件下预处理 12 h 后, AOB 活性保持在 52.27%, 而 NOB 活性降至 22.20%。

2.2 FNA 浓度对 AOB 和 NOB 丰度的影响

AOB 和 NOB 的丰度是反映短程硝化成功建立的关键指标。采用 qPCR 对不同质量浓度 FNA 预处理的 AOB(amoA) 和 NOB 组(*Nitrospira* 和 *Nitrobacter*) 的丰度进行定量分析,结果见图 3。

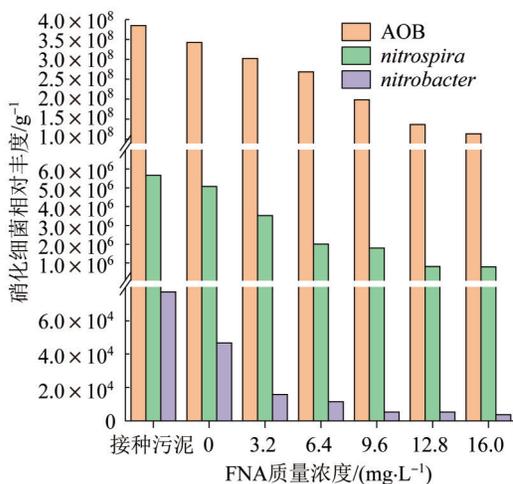


图 3 不同 FNA 处理条件下 AOB 和 NOB 的丰度变化

Fig. 3 Abundance changes of AOB and NOB under different FNA treatments

由图 3 可见, AOB 在硝化菌群中占主导地位,而 NOB 菌群中占主导地位的是 *Nitrospira* 不是 *Nitrobacter*, 这与此前的报道一致^[25-26]。AOB 和 NOB 的丰度均随 FNA 质量浓度的增加而降低,但 FNA 对 NOB 的影响较 AOB 更显著,与 FNA 对 AOB 和 NOB 活性的影响相似。经 FNA (6.4 mg/L HNO₂-N) 处理 12 h 后, AOB 数量降到 2.68 × 10⁸ g⁻¹ (以 MLSS 计), 比未处理的污泥减少了 30.39%。在相同条件下 NOB 数量降到 2.01 × 10⁶ g⁻¹ (以 MLSS 计), 比未处理的污泥减少 64.42%。NOB 种群数量与活性之间存在显著正相关,结合 2.1 结果可知, NOB 活性降低更可能是失活的原因,而不是抑制的原因。

2.3 FNA 浓度对细菌菌群的影响

为考察 FNA 预处理对活性污泥中细菌群落结构的影响,进行高通量测序分析。利用 MiSeq 高通量测序平台共读出 241 738~359 690 条有效序列,且所有样品的覆盖率均达到 99.6% 以上,说明样品的测序深度合适,所得数据能够很好地反映环境中微生物群落结构的真实信息。基于标准化 OTU 计算 α 多样性指数,包括 Ace、Chao1、Simpson 和 Shannon 指数(见表 2),以评估 FNA 浓度对微生物丰富度和多样性的影响。其中, Ace 和 Chao 指数表征样品的群落丰富度, Simpson 和 Shannon 指数反映样品的多样性和均匀度。

从表 2 可见,由 Simpson 和 Shannon 指数得到的各样品物种多样性关系与接种污泥相比均有所减少。添加 FNA 进行预处理的微生物多样性与未添加 FNA 进行预处理的相比,随着 FNA 浓度的增加,微生物多样性呈现先增加后减少的趋势,而微生物丰富度一直在减少。该结果与以往 FNA 预处理后活性污泥细菌多样性会增加的研究结果不一致^[20]。可能是因为处理微生物的性状不同,生物膜与活性污泥相比具有一定厚度,传质作用导致 FNA 对生物膜内部的影响缓慢,从而使得所需 FNA 浓度较大。

为了解 FNA 对特定微生物种群的影响,对微生物群落的变化作进一步评价。图 4 为各样品在科水平上微生物的种群结构,共总结了相对丰度较高的前 11 个分类类别,未分类的序列被标记为“Others”。

由图 4 可知,接种污泥和 FNA 预处理后污泥中的微生物群落均以 Rhodocyclaceae 为主,占细菌总

表2 生物多样性指数统计表

Table 2 Biodiversity index statistics

样品	序列条数	覆盖率	丰富度		多样性	
			Ace	Chao	Shannon	Simpson
Y0	333 761	0.996 69	4 563.598 033	4 113.238 724	4.083 585	0.059 985
F0	359 690	0.997 07	4 158.047 047	3 791.937 318	4.257 852	0.038 332
F1	247 255	0.996 15	4 177.460 893	3 757.224 359	4.277 002	0.036 953
F2	340 835	0.996 92	4 135.286 769	3 716.411 940	4.428 967	0.031 884
F3	258 586	0.996 49	3 579.876 211	3 192.920 578	4.355 997	0.034 049
F4	241 738	0.996 24	3 591.310 816	3 195.820 702	4.332 972	0.037 957
F5	322 088	0.997 05	3 836.082 237	3 473.305 398	4.012 956	0.070 853

注: Y0表示接种生物膜, F0~F5分别表示FNA质量浓度为0、3.2、6.4、9.6、12.8、16.0 mg/L时预处理的生物膜样品。

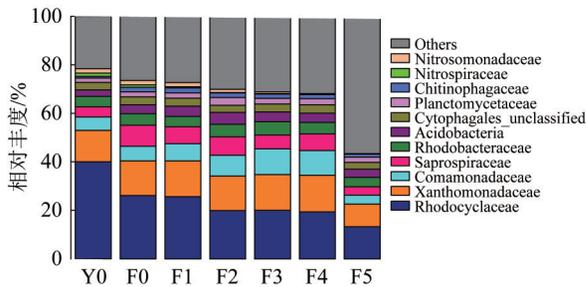


图4 科分类水平上各样品的生物群落结构

Fig. 4 The biocommunity structure of each sample at the level of family classification

序列的13.21%~40.01%。据报道,在污水处理系统中发现的Rhodocyclaceae大多数都是反硝化菌,且可利用亚硝酸盐作为电子受体^[27]。本研究中FNA处理后生物膜的Rhodocyclaceae均比接种生物膜(Y0)的相对丰度少,由Y0中的40.01%降至F0中的13.21%,但仍为优势菌属。这可能是由于所选取的FNA浓度较高,反硝化菌虽然可利用亚硝酸盐作为电子受体,但过高浓度的FNA会抑制Rhodocyclaceae的生长。预处理后污泥的其他优势菌与前人研究发现的优势菌科^[20, 28-29]一致,分别为Xanthomonadaceae^[20]、Rhodobacteraceae^[26]、Acidobacteria^[28]和Cytophagales_unclassified,其相对丰度分别稳定在13.77%、4.70%、4.00%、3.18%左右。FNA处理活性污泥后,可观察到特定科水平的变化,但微生物群落并没有发生明显的变化。此外,Comamonadaceae、Saprospiraceae、Planctomycetaceae和Chitinophagaceae菌科的变化趋势相同,均随FNA的增加而先增加后减少。这说明适量的FNA可促进微生物的生长和繁殖,但过量的FNA会导致部分微生物不适应环境而被淘汰。

科水平上变化最明显的是Nitrospiraceae(NO

的),相对丰度从Y0的1.39%降至F0的0.92%;此后随FNA增加至6.4 mg/L,其相对丰度降至0.19%,FNA质量浓度增至16.0 mg/L时相对丰度降至0.06%。Nitrosomonadaceae是AOB菌的一种,其相对丰度与Nitrospiraceae相比变化较小。随着FNA从0增至6.4 mg/L,Nitrosomonadaceae的相对丰度从1.79%降至1.32%;FNA继续增至16.0 mg/L,Nitrosomonadaceae的相对丰度从1.32%降至0.11%。在科水平上,当FNA由0增加至6.4 mg/L时,NOB受到的影响比AOB大;当FNA由6.4 mg/L增加至16.0 mg/L时,FNA对AOB的影响比对NOB的影响更大。

属水平上微生物的群落结构见图5。

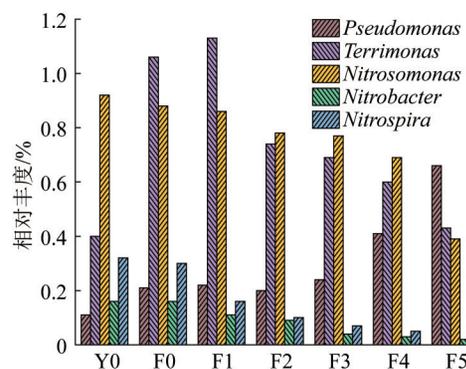


图5 属分类水平上各样品的生物群落结构

Fig. 5 The biocommunity structure of each sample at the level of genus classification

由图5可知,Nitrosomonas(AOB)初始相对丰度为0.92%。随着FNA的提高,Nitrosomonas在F2(6.4 mg/L)和F5(16.0 mg/L)中的相对丰度降低至0.78%和0.39%。在接种生物膜中,NOB由Nitrobacter和Nitrospira组成,其相对丰度分别为0.16%和0.32%。随着FNA的增加,Nitrobacter和Nitrospira在F2(6.4

mg/L)中相对丰度分别降至0.1%和0.09%;当FNA质量浓度升至16.0 mg/L时(F5), *Nitrobacter*和*Nitrospira*最终降至0.07%和0.02%。随着FNA质量浓度的提高, *Nitrobacter*成为NOB的主要菌属,这是因为*Nitrobacter*是一种r型细菌,它在高NO₂⁻-N环境下更有优势。*Nitrobacter*在硝态菌群中占主导地位时,可以抑制*Nitrospira*的生长,提高短程硝化的稳定性^[30]。在属水平上,当FNA质量浓度由0增加至6.4 mg/L时,NOB的相对丰度降幅比AOB的更大,当FNA质量浓度由6.4 mg/L增加至16.0 mg/L时,FNA对AOB的影响比对NOB的影响更大。

2.4 FNA预处理对生物膜短程硝化稳定性的影响

由活性实验、qPCR和高通量结果分析可知,当FNA质量浓度为6.4 mg/L时,可有效减少NOB的丰度和活性,并维持AOB的活性。FNA质量浓度由6.4 mg/L增加至16.0 mg/L时,FNA对AOB的影响比对NOB的影响更大,且FNA质量浓度为9.6 mg/L和12.8 mg/L时预处理后的效果相似。当FNA质量浓度为16.0 mg/L时,NOB的活性几乎为0,但AOB的活性也不足50%,NH₄⁺-N去除效果差。因此,考虑到脱氮效果及经济成本,实验选择FNA质量浓度为6.4 mg/L为预处理的最佳条件。

已有研究表明,FNA完全抑制NOB和AOB生长的质量浓度分别为0.02 mg/L和0.4 mg/L^[31]。实验所选取的FNA质量浓度远高于此值,且与普通活性污泥法采用的FNA相比也较高。Cancan JIANG等^[20]采用1.8 mg/L FNA预处理活性污泥成功实现短程硝化,本实验选取的FNA质量浓度为6.4 mg/L,是普通活性污泥法的3倍多。预处理时间可能是导致FNA浓度差别的原因,处理时间越短所需要的FNA浓度越大。此外处理微生物的性状不同可能是另一原因,生物膜与活性污泥相比具有一定的厚度,传质的影响导致FNA对生物膜内部影响作用缓慢,从而使所需的FNA浓度增大。

在污水处理中,对NOB的长期有效抑制是实现短程硝化稳定运行的关键。为探究FNA预处理生物膜实现的短程硝化能否稳定运行,进行了为期50 d的实验研究。为维持反应器中足够的氧基质浓度,并使鲍尔环能够保持良好的移动效果,控制反应器中DO质量浓度为6.0 mg/L。反应器硝化性能的变化情况见图6。

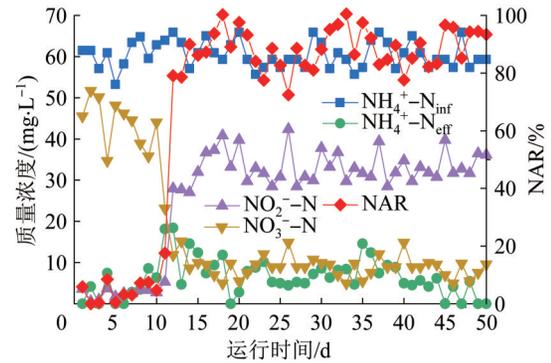


图6 反应器运行工况

Fig. 6 Operation diagram of the reactor

图6中,第1~10天,反应器出水NH₄⁺-N和NO₂⁻-N几乎为0,出水NO₃⁻-N高达(45±5) mg/L,全程硝化性能良好。在第11天时,对全程硝化生物膜浸泡12 h进行预处理,预处理FNA质量浓度为6.4 mg/L。生物膜经FNA预处理后NAR迅速升高至80%以上并保持稳定,出水NO₃⁻-N下降,至第13天出水NO₃⁻-N降至(5±3) mg/L,出水NO₂⁻-N升高至(30±5) mg/L并保持稳定。

实验结果表明,经FNA预处理后成功实现了短程硝化的启动和稳定运行。已有短程硝化启动相关研究结果中,Jia LI等^[15]通过连续13 d添加5 g/L NH₂OH成功启动短程硝化,NAR稳定维持在90%以上。Jipeng WANG等^[16]通过添加30 mmol/L甲醇23 d,使得NAR高达90%以上并稳定运行50 d。与添加抑制剂相比,通过FNA预处理实现短程硝化具有处理时间和启动时间短等特点,更具工程应用性。

在实验第9、12、50天的典型周期内,对各基质浓度的变化情况进行沿程测试,结果见图7。

由图7可知,第9天运行周期结束时,出水NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N分别为6.08、3.25、35.56 mg/L,生物膜全程硝化性能良好。COD在周期开始3 h内几乎被分解完全,出水COD为50 mg/L左右。第12天典型周期内,出水NO₂⁻-N浓度升高。在进水水质相同的条件下,至反应周期结束,出水NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N的质量浓度分别为17.57、28.19、2.91 mg/L。COD在3 h内几乎被分解完全,出水COD为60 mg/L左右。实验运行第50天时,在整个运行周期生物膜仍保持良好的短程硝化性能。至运行周期结束,NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N的质量浓度分别为7.73、

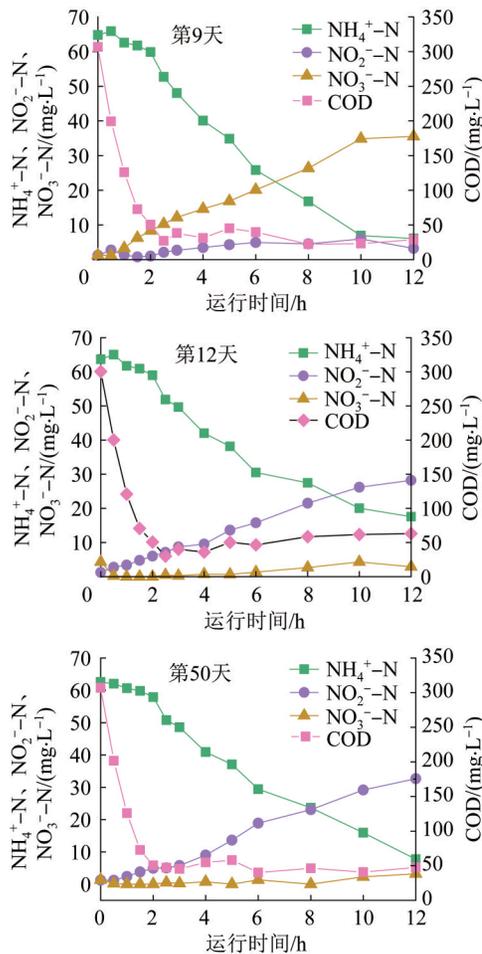


图7 典型周期内各基质浓度变化情况

Fig. 7 Substrate concentration changes in typical cycles

32.64、3.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD为 47 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。

图7中,第9天时生物膜全程硝化性能良好,至运行的第10小时,进水 NH_4^+-N 几乎全部被氧化为 NO_3^--N ,表明 AOB、NOB活性较好。第12天时,生物膜经FNA处理后,NOB活性下降,出水 NO_2^--N 浓度升高。运行周期末, NH_4^+-N 浓度与全程硝化时的出水 NH_4^+-N 浓度相比略有提高。FNA在抑制NOB活性的同时,对AOB也产生了一定的抑制作用^[32]。反应器运行至第50天时,进水 NH_4^+-N 几乎全部被氧化为 NO_2^--N ,出水几乎无 NO_3^--N 产生,NAR高达90%。实验结果表明生物膜经FNA处理后,NOB活性显著降低,成功实现了短程硝化的启动。实验表明采用适量的FNA处理生物膜后,亚硝化性能显著降低,成功实现了MBBR-短程硝化工艺的启动和稳定运行。

许多因素已被证明有助于短程硝化的启动。杨

庆等^[33]研究认为通过将DO控制在0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下可实现亚硝酸盐的大量积累。彭永臻等^[34]研究发现pH是污水处理中抑制NOB活性的一个重要参数。当pH在8.0以上时,可以实现亚硝氮的积累。然而本实验是在中性(pH为7.0~7.5)、高DO(DO为6.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)条件下进行的,说明启动短程硝化的主要原因是FNA预处理降低NOB的数量,使NOB活性降低。由此可知,通过应用适宜浓度的FNA处理生物膜,选择性地抑制NOB的活性来实现短程硝化的启动和稳定运行是可行的。

3 结论

研究了FNA预处理生物膜建立短程硝化的可行性、最佳条件及其对生物膜微生物群落的影响,评估了FNA预处理对所建立短程硝化稳定性的影响。

(1)FNA预处理时间为12 h时,实现MBBR-短程硝化工艺的最佳FNA质量浓度为6.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,处理后NOB活性降至28.67%,AOB活性为66.34%。在最佳FNA处理条件下预处理后可以有效减少NOB的丰度,从而实现MBBR-短程硝化工艺的启动和稳定运行。

(2)适量的FNA可促进微生物的生长和繁殖,但过量的FNA会导致部分微生物不适应环境而被淘汰。FNA预处理对NOB的影响大于对AOB的影响,当FNA质量浓度由0增至6.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,NOB的相对丰度降幅比AOB的大;当FNA质量浓度由6.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至16.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,FNA对AOB的影响比对NOB的影响更大。

(3)生物膜经FNA处理1次后,NAR即可达到85%以上,且MBBR-短程硝化工艺在常温和高DO条件下可以稳定运行40 d。

参考文献

- [1] HEM L J, RUSTEN B, ØDEGAARD H. Nitrification in a moving bed biofilm reactor[J]. Water Research, 1994, 28(6): 1425-1433.
- [2] 李娜,胡筱敏,李国德,等. MBBR中HRT与pH对短程硝化反硝化的影响[J]. 工业水处理, 2016, 36(10): 20-23.
LI Na, HU Xiaomin, LI Guode, et al. Influences of hydraulic retention time(HRT) and pH on shortcut nitrification and denitrification in the moving bed biofilm reactor (MBBR) [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(10): 20-23.
- [3] 万春云,张万筠,王夏爽,等. 新型污水脱氮工艺研究进展[J]. 辽宁化工, 2018, 47(4): 313-315.
WAN Chunyun, ZHANG Wanjun, WANG Xiashuang, et al. Re-

- search progress of new sewage nitrogen removal processes [J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(4): 313-315.
- [4] 钟镭, 王盟, 赵白航, 等. 载体对短程硝化生物膜特性的影响及机理探究 [J]. 工业水处理, 2021, 41(2): 75-79.
ZHONG Lei, WANG Meng, ZHAO Baihang, et al. Effect of carriers on the characteristics of shortcut nitrification biofilm and its mechanism [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(2): 75-79.
- [5] 张邳昊, 张群, 孙郁聪, 等. 低温同步短程硝化反硝化可行性研究 [J]. 工业水处理, 2022, 42(5): 83-88.
ZHANG Zhihao, ZHANG Qun, SUN Yucang, et al. Feasibility of simultaneous nitrification and denitrification at low temperature [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(5): 83-88.
- [6] 郭凯成, 刘文如, 宋家俊, 等. 短程硝化的影响因素及其耦合工艺的研究进展 [J]. 工业水处理, 2022, 42(4): 46-56.
GUO Kaicheng, LIU Wenru, SONG Jiajun, et al. Research progress on influencing factors of partial nitrification and its coupling process [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(4): 46-56.
- [7] LI Jibin, WEI Jinglin, NGO H H, et al. Characterization of soluble microbial products in a partial nitrification sequencing batch biofilm reactor treating high ammonia nitrogen wastewater [J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 241-246.
- [8] 张敏, 姜滢, 温婧玉, 等. 环境温度下 SBR 实现稳定部分亚硝化研究 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(12): 4509-4515.
ZHANG Min, JIANG Ying, WEN Jingyu, et al. Achieving stable partial nitrification in SBR at ambient temperature [J]. China Environmental Science, 2018, 38(12): 4509-4515.
- [9] KENT T R, SUN Yewei, AN Zhaohui, et al. Mechanistic understanding of the NOB suppression by free ammonia inhibition in continuous flow aerobic granulation bioreactors [J]. Environment International, 2019, 131: 105005.
- [10] YU Heng, TIAN Zhiyong, ZUO Jiame, et al. Enhanced nitrite accumulation under mainstream conditions by a combination of free ammonia-based sludge treatment and low dissolved oxygen: Reactor performance and microbiome analysis [J]. RSC Advances, 2020, 10(4): 2049-2059.
- [11] CUI Bin, YANG Qing, LIU Xiuhong, et al. The effect of dissolved oxygen concentration on long-term stability of partial nitrification process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 90: 343-351.
- [12] 苏东霞, 李冬, 张肖静, 等. 不同 DO 梯度下生活污水 SBR 短程硝化试验研究 [J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(3): 760-764.
SU Dongxia, LI Dong, ZHANG Xiaojing, et al. Study on partial nitrification of domestic wastewater in a sequencing batch reactor under different dissolved oxygen gradients [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2015, 29(3): 760-764.
- [13] DUAN Haoran, YE Liu, LU Xuanyu, et al. Overcoming nitrite oxidizing bacteria adaptation through alternating sludge treatment with free nitrous acid and free ammonia [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(4): 1937-1946.
- [14] PEDROUSO A, VAL DEL RÍO Á, MORALES N, et al. Nitrite oxidizing bacteria suppression based on in situ free nitrous acid production at mainstream conditions [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 186: 55-62.
- [15] LI Jia, ZHANG Qiong, LI Xiyao, et al. Rapid start-up and stable maintenance of domestic wastewater nitrification through short-term hydroxylamine addition [J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 468-472.
- [16] WANG Jipeng, LIU Yongdi, MENG Fangang, et al. The short-and long-term effects of formic acid on rapid nitrification start-up [J]. Environment International, 2020, 135: 105350.
- [17] 汪涛, 袁路子, 罗正, 等. 短程硝化工艺强化方法研究进展 [J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 1-5.
WANG Tao, YUAN Luzi, LUO Zheng, et al. Research progresses on strengthening methods of short-cut nitrification process [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 1-5.
- [18] DUAN Haoran, WANG Qilin, ERLER D V, et al. Effects of free nitrous acid treatment conditions on the nitrite pathway performance in mainstream wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2018, 644: 360-370.
- [19] CUI Huihui, ZHANG Liang, ZHANG Qiong, et al. Stable partial nitrification of domestic sewage achieved through activated sludge on exposure to nitrite [J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 435-439.
- [20] JIANG Cancan, XU Shengjun, WANG Rui, et al. Comprehensive assessment of free nitrous acid-based technology to establish partial nitrification [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(12): 2113-2124.
- [21] PARK S, CHUNG J, RITTMANN B E, et al. Nitrite accumulation from simultaneous free-ammonia and free-nitrous-acid inhibition and oxygen limitation in a continuous-flow biofilm reactor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2015, 112(1): 43-52.
- [22] 吕心涛, 周桐, 田夏迪, 等. 不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响 [J]. 环境科学, 2019, 40(7): 3195-3200.
LÜ Xintao, ZHOU Tong, TIAN Xiadi, et al. Effect of free nitrous acid on the activity of nitrifying bacteria in different sludge concentrations under anoxic conditions [J]. Environmental Science, 2019, 40(7): 3195-3200.
- [23] 孙艺齐, 卞伟, 李军, 等. 15 °C SBBR 短程硝化快速启动和稳定运行性能 [J]. 环境科学, 2019, 40(5): 2326-2332.
SUN Yiqi, BIAN Wei, LI Jun, et al. Partial nitrification fast start-up and stable performance of 15 °C SBBR [J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2326-2332.
- [24] 马斌, 委燕, 王淑莹, 等. 基于 FNA 处理污泥实现城市污水部分短程硝化 [J]. 化工学报, 2015, 66(12): 5054-5059.
MA Bin, WEI Yan, WANG Shuying, et al. Achieving partial nitrification in sewage treatment system based on treating activated sludge by FNA [J]. CIESC Journal, 2015, 66(12): 5054-5059.

(下转第 177 页)