

单级全程自养脱氮工艺研究进展

刘竹寒^{1,2}, 岳秀¹, 于广平¹, 金腊华²

(1.广州中国科学院沈阳自动化研究所分所, 511458; 2.暨南大学环境学院, 510632; 广东 广州)

摘要:单级全程自养脱氮(CANON)作为一种新型脱氮生物技术因其低耗高效受到人们的关注,在过去20多年间取得良好发展,工艺逐渐从实验室走向实际工程。基于国内外科研工作者的最新研究成果,逐一概述了工艺的原理、特征、影响因素、启动与运行,并阐述了当前工艺的应用现状以及存在的限制因素,在此基础上对工艺的进一步研究方向和应用前景提出了展望。

关键词:废水脱氮;短程硝化;厌氧氨氧化;CANON工艺

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2017)02-0008-06

20世纪90年代末发展起来的单级全程自养脱氮工艺(Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON)被公认为是一项新型简单快捷的脱氮工艺,其相较于传统的生物脱氮,具有大幅节约曝气、节省碳源和碱度、工艺流程短且污泥产生量少等优势^[1],因此受到研究者们的青睐。在过去的20多年间,研究者们基于该工艺的启动方法、影响因素、反应机理等方面做了大量研究,并且将CANON工艺从实验室成功推及到实际工程应用中。本文在大量查阅文献的基础上对CANON工艺的机理、特征、启动及应用现状等逐一介绍,以期推动该工艺的发展。

1 CANON 工艺原理及特征

1.1 工艺原理

CANON是一种基于亚硝酸氮的单级全程自养脱氮工艺,其理论基础是在一体化反应器体系内同时实现半短程硝化与厌氧氨氧化反应^[2]。在生物膜表面或颗粒污泥表面,由于处于低溶解氧环境,部分氨氮在氨氧化菌(Ammonia oxidizing bacteria, AOB)的作用下被氧化成亚硝酸氮;在生物膜内部或颗粒污泥内部,由于处于厌氧环境,产生的亚硝酸氮和剩余氨氮在厌氧氨氧化菌(Anaerobic ammonium oxidation bacteria, AnAOB)的作用下反应生成氮气,并产生很少量的硝酸氮,从而实现氨氮

从废水中的去除。

1.2 工艺特点

与传统硝化—反硝化工艺相比,CANON工艺在耗碱量、供氧量、有机电子供体需要量及剩余污泥产量等方面均有明显优势^[3]。1)厌氧氨氧化以NH₄⁺为电子供体,因此在短程硝化过程中只需进行半量硝化,比全程硝化节省了62.5%的供氧量和50%的耗碱量;2)厌氧氨氧化反应的功能菌厌氧氨氧化菌是自养菌,比反硝化节省了有机碳源,且该菌的细胞产率远低于反硝化菌,降低了剩余污泥的产量;3)CANON工艺脱氮途径简单,所有反应均在一个反应器中实现,不仅缩短了工艺流程而且减少了基建投资,这些优势使得CANON工艺成为有潜力的可持续发展的新型脱氮技术。

2 CANON 工艺研究进展

2.1 工艺启动

国内外的研究者们通过不同方法都成功启动了CANON系统,从生物载体来区分,有生物膜法与活性污泥法两种。从启动方式来分,目前报道的启动方式集中于以下3种:一是好氧/厌氧启动方式,即先接种普通活性污泥,先实现短程硝化,再通过限氧或者完全厌氧的方式培养AnAOB并最终实现CANON启动;二是厌氧/限氧启动方式,即先接种厌氧氨氧化污泥,厌氧条件下培养,当实现稳定的厌

收稿日期:2016-06-18

基金项目:广州市科技计划项目(201510010199)

作者简介:刘竹寒(1992—),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制理论与技术;联系电话:13247340143;电子邮件:liuzuhan@gz.sia.cn

氧化氨氧化作用后,再通过限氧曝气培养 AOB,或者接种一定量的短程硝化污泥来启动 CANON; 三是直接接种成熟的 CANON 污泥,并在限氧条件下进行富集启动。因此,种泥的品质和填料的选择对启动初期有十分重要的影响。

CANON 的运行性能在一定程度上取决于反应器内的优势菌种的数量和活性,丁爽等^[4]以厌氧产甲烷污泥(AMS)、新鲜厌氧氨氧化污泥(FAS)和储藏厌氧氨氧化污泥(SAS)作为接种物均成功启动了反应器,其优劣次序为 FAS>SAS>AMS。李祥等^[5]采用两套上流式生物膜反应器,分别接种厌氧氨氧化污泥和硝化污泥,后者显现厌氧氨氧化特性的时间比前者晚 72 d; PARK H 等^[6]分别在两个反应器中接种取自奥地利某稳定运行的 ANAMMOX 反应器中的厌氧氨氧化污泥和取自纽约某普通污水处理厂的活性污泥,发现前者反应器内的 AnAOB 倍增时间比后者短 3.6 d,能更快成功启动 CANON 体系。一般而言,普通活性污泥中有大量异养微生物存在,这部分微生物从原来的富有机质转变为 CANON 中的贫有机质环境不适应会发生死亡而造成细胞溶解,启动全程要经历菌体水解期、菌种选择期及活性提高期,而厌氧氨氧化污泥中 AnAOB 优势明显,无菌体水解过程,启动耗时更短。由于 CANON 工艺启动时间的长短受种泥品质的影响,因此选择含功能菌数量多、活性高的污泥有利于缩短 CANON 工艺的启动周期,接种厌氧氨氧化污泥是一种较优的选择。

为了增加反应器单位体积的污泥浓度,提高功能菌的单位体积数量,研究者们选择采用生物填料吸附大量的污泥,即生物膜法启动 CANON 反应体系。左早荣等^[7]分别以陶粒、聚氨酯海绵(0.5 mm 孔径)和聚酯海绵(1 mm 孔径)作为填料接种污泥启动 CANON 工艺。研究表明,陶粒与聚氨酯海绵的污泥持留能力大致相等,但聚氨酯海绵填料对 DO 的适应范围强于陶粒,性能更优,约 60 d 即可完成 CANON 工艺的启动,而聚酯海绵不适合作为 CANON 工艺的填料,这是由于其孔径偏大,附着形成的生物膜较薄,使 DO 过易渗透到生物膜内部而破坏 ANAMMOX 的反应环境,从而影响整个反应器的脱氮效果。付昆明等^[8]以海绵、改性聚乙烯和火山岩作为研究对象,发现海绵和火山岩对污泥吸附能力是改性聚乙烯的 10 倍使得启动时间较短,相较而言,聚乙烯黏附性差,表面积小且不具备火山岩类似多微孔的特点是影响其

污泥持留效果的主要原因。赵旭飞等^[9]在 UASB 反应器内投加生物活性炭作为填料,经过 80 d 左右的运行,成功驯化了取自城市污水处理厂的厌氧污泥,TN 去除率可达 80%~95%。综上,具有良好吸附作用的填料,如海绵、火山岩及活性炭等有利于微生物依附于填料的表面和内部孔道,从而可维持反应器内较高的生物量,是理想的微生物载体。

2.2 影响因素

2.2.1 温 度

CANON 工艺的优势菌种主要为 AOB 和 AnAOB,由于二者菌种活性的温度适应范围存在差异,因此其代谢能力也会因温度变化呈现出不同特性。目前 CANON 的运行温度一般维持在 30~35 °C 之间,在这个区间,有利于保持系统内短程硝化和厌氧氨氧化反应之间的动态平衡。一方面,温度较低时难以保证稳定的短程硝化,短程硝化是通过利用 AOB 和亚硝酸氧化菌(Nitrite oxidizing bacteria, NOB)的生长速率差,控制条件淘洗 NOB, 截留 AOB, 实现亚硝酸积累。HELLINGA C 等^[10]指出当温度大于 25 °C 时, AOB 与 NOB 可出现生长速率差,有利于实现稳定的短程硝化反应,从而为 ANAMMOX 反应提供基质。张杰等^[11]发现当温度降低到 20 °C 时,厌氧氨氧化性能受到显著影响,系统内会积累大量的 NO_2^- ,当温度降低到 15 °C 时,系统受到严重的破坏影响。另一方面,温度并不是越高越好,郭劲松等^[12]研究发现,在一定温度范围内,CANON 系统的氨氮转化速率和脱氮效能随着温度升高而升高,但当温度达到 35 °C 时,AnAOB 活性受抑制而使脱氮效果下降变差;另外,部分 NO_2^- 被反应器内的 NOB 氧化为 NO_3^- ,说明温度过高也不利于淘汰系统内的 NOB 防止发生全程硝化反应。可见,温度对 CANON 工艺的运行稳定性有着显著的影响,通过控制温度实现稳定的亚硝化,并保证 AnAOB 的活性是 CANON 工艺的技术重点之一。

2.2.2 DO

DO 是 CANON 工艺的关键控制因子,不仅影响系统的脱氮性能,而且其变化规律一定程度上还可以反映微生物的脱氮过程。一方面,由于 AOB 是好氧菌,AnAOB 是厌氧菌,当二者共存于一个反应体系时,会对体系中 DO 有着不同的要求;另一方面,由于 NOB 也为好氧菌,因此与 AOB 之间有着对 DO 的竞争关系。介于以上原因,可利用 AOB 和 NOB 的氧半饱和常数不同(分别为 0.6 mg/L 和 2.2 mg/L),将反

应体系的 DO 控制在较低 DO 条件下,使 AOB 活性不受影响并充分利用 DO 进行半短程硝化,而 NOB 活性受到影响从而抑制硝化反应发生^[13]。此外,利用颗粒污泥或生物膜产生的 DO 梯度差,即颗粒污泥表面或生物膜表面 DO 较高,呈好氧环境;颗粒污泥内部或生物膜内部 DO 较低,呈厌氧环境,在颗粒污泥表面或生物膜表面富集 AOB,在颗粒污泥内部或生物膜内部富集 AnAOB,实现两种不同优势菌种在同一反应体系下的稳定共存。对于 DO 的控制范围,郭劲松等^[14]认为当 DO 为 1.5 mg/L 时,总氮去除率最佳,为 81.1%;李冬等^[15]研究了 DO 在 0.2、0.4 和 0.5 mg/L 时 CANON 的脱氮效能,当 DO<0.4 mg/L 时,CANON 工艺均可正常运行,且反应速率随着 DO 的增加有所提高,而当 DO≥0.5 mg/L 时,由于 AnAOB 活性受到抑制致使系统崩溃;杨虹等^[16]研究表明,DO 为 0.8 mg/L, 脱氮效率达到最佳;当 DO 大于 2 mg/L 时,自养脱氮过程被抑制。综上,各研究者对最佳 DO 值范围判断略有差异,可能与反应器的形式有关,但启动 CANON 工艺初期 DO 都不宜过高,最好低于 0.8 mg/L。

2.2.3 pH 和 FA

pH 对 CANON 影响有两方面,一是对微生物生长活性的影响,二是对水中游离氨 (Free ammonia, FA) 浓度的影响。在对微生物生长活性的影响方面,葛士建等^[17]研究表明 AOB 的最适宜 pH 为 7.0~8.6,pH 在 8.0 时,NO₂⁻ 的生成速率最大;STROUS M 等^[18]研究表明,厌氧氨氧化的适宜 pH 范围为 6.7~8.3,最大反应速率亦在 8.0 左右。秦宇等^[19]证实了 pH 为 8.0 时,各功能菌的数量均达到最大值,此时系统构成一个平衡稳定的微生态环境,运行效能较佳,因此自养脱氮系统的最佳 pH 为 8.0。在对 FA 浓度的影响方面,由于不同的 pH 条件会引起水中的氨以分子态 (NH₃) 和离子态 (NH₄⁺) 等不同形式存在,ANTHONISEN A C 等^[20]用式(1)计算出在 25 °C 时,当 pH 分别为 7.0、8.0 和 9.0 时,FA 的分配百分比依次为 0.56%、5.30% 和 35.90%,证实提高 pH 会增加 FA 的分配百分比,而不同浓度的 FA 会对 AOB 和 NOB 的活性有不同程度的抑制作用。因此,由 pH 引发水中 FA 浓度变化导致生物活性受到影响也不容忽视。FA 质量浓度对 AOB 和 NOB 的抑制范围分别为 10~150 mg/L、0.1~1.0 mg/L^[20],季丽丽等^[21]发现当 pH 控制在 7.8, 进水氨氮控制在 168~392 mg/L 时,FA 维持在 3.4~9.36 mg/L, 只抑制 NOB,

氨氮转化率保持在 80~99% 之间;秦宇等^[19]考察了 pH 从 6.0~9.0 时自养脱氮系统的效能,发现当 pH 为 8 时,系统中功能菌数量均比其他 pH 的多出 1~4 个数量级,氨氮转化率最佳,为 93%~100%;当 pH 为 9 时,FA 浓度达到 52.73 mg/L, 完全抑制了 AOB 的活性,系统几乎不具脱氮效果。综合各文献报道,CANON 最适宜的 pH 在 8.0 左右。

$$\rho(\text{FA}) = \frac{17\rho(\text{NH}_4^+) \times 10^{\text{pH}}}{14\exp[6.334/(273+t)] + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

2.2.4 有机物的影响

CANON 是完全自养的反应过程,目前认为低浓度有机物存在时 AnAOB 能与反硝化菌共存并相互促进,周少奇等^[22]对此提出的解释是 ANAMMOX 反应需要无机碳源,少量的有机物存在使系统中出现一定程度的反硝化作用产生无机碳,从而促使 ANAMMOX 反应的进行。但浓度高时会抑制 AnAOB 的活性,同时会引入异养菌使污泥出现较高的反硝化活性,其原因是反硝化的吉布斯自由能 (-472 kJ/mol) 低于厌氧氧化 (-335 kJ/mol), 反硝化更易发生;另外,反硝化菌为一般为异养菌,其细胞产率 (产率系数 Y=0.3) 远远高于 AnAOB (Y=0.066), 在基质和空间竞争中处于优势。因此,在采用工艺处理实际废水时,需根据水质中有机物的实际情况来判定是否需要采用预处理将 COD 控制在合理的范围内,根据不同文献报道,抑制 AnAOB 生长的有机物的浓度阈值不同。LI Z G 等^[23]研究认为,COD 为 133 mg/L 时对反应器的脱氮性能有严重影响。LAN C J 等^[24]研究发现,在 C/N 高于 0.5 时,AnAOB 就会受到有机物的抑制,GUVEND 等^[25]指出,在 C/N 高于 1 时,AnAOB 不能够与异养硝化细菌竞争,而 TANG C J 等^[26]表示,在 C/N 为 2.9:1 时,反硝化菌成为优势菌种,因此 CANON 不适宜处理 C/N 较高的废水。

2.2.5 其他因素

重金属离子:工业废水中经常含有各类重金属,这些重金属离子对 CANON 的影响与其种类和浓度有关。Cu²⁺、Zn²⁺ 及 Fe²⁺ 在不同浓度下对 CANON 的影响不同,在低浓度时通常带来促进作用,相反在高浓度时带来抑制作用,大多数情况下这种抑制影响是可逆的,系统性能通过降低重金属离子浓度可得到恢复。李祥等^[27]研究发现 Cu²⁺ 浓度 0~1 mg/L 和 Zn²⁺ 浓度 0~4 mg/L 时,随着进水金属离子浓度的增加,微生物活性受到刺激,氮去除速率迅速增加,当进水 Cu²⁺ 浓度达到 4 mg/L 和 Zn²⁺ 达到 8 mg/L 时,活性将受到抑制。BI Z^[28]等在三个上流式反应器中添

加不同浓度的 Fe^{2+} ($R_1: 0.03 \text{ mM}, R_2: 0.06 \text{ mM}, R_3: 0.09 \text{ mM}$) 启动工艺,发现工艺的启动周期被缩短, R_2, R_3 启动时间从 70 d 缩短到 58 d 和 50 d, 用 q-PCR 技术检测结果表明 Fe^{2+} 为 0.09 mM 时, 亚铁血红素和联氨脱氢酶活性显著增加, 因此推测 Fe^{2+} 能通过刺激亚铁血红素 C 和联氨脱氢酶的活性促进 AnAOB 的增长。另外, BI Z^[29] 等研究了重金属 Cd、Ag、Hg、Pb 对 ANAMMOX 生物质的抑制影响, 发现其抑制程度顺序为: $\text{Cd} > \text{Ag} > \text{Hg} > \text{Pb}$ 。其中 Cd 和 Ag 对 AnAOB 的抑制伤害是持续的, 而 Hg 和 Pb 的抑制在很大程度上可恢复, 在重金属暴露下, 血红素 C 和联氨脱氢酶的活性降低, 这可能是能解释抑制机理的一个合理原因。

重金属沉积物: CANON 工艺在处理各类含有重金属离子的废水时,除了上述直接影响,重金属离子易形成沉积物,将会间接对 CANON 工艺系统运行稳定带来有利或不利的影响。对于活性污泥 CANON 系统而言, 沉积物的形成可作为进一步形成颗粒污泥的晶核,有利于颗粒污泥的形成,这在一定程度上对反应体系是有益的; 但对于生物膜 CANON 系统而言, 沉积物附在填料上会使填料的表面积和孔隙率下降,并阻碍物质的传质,导致系统脱氮性能变差。付昆明等^[30]在 CANON 系统中检测到 CaCO_3 成分的沉积物,这些沉积物的形成使微生物浓度降低, TN 去除率下降了 25.32%,并且指出沉积物一旦在生物膜 CANON 反应器中形成很难清除,系统难以恢复,应予以避免。

3 CANON 工艺应用进展

自 1999 年 THIRD KA 等^[31]首先提出了 CANON 工艺, 到 2002 年世界上第一个以全程自养脱氮工艺为核心污水处理厂在荷兰鹿特丹建立, 据不完全统计, 迄今为止, 全世界已报道的全程自养脱氮污水处理厂有 114 座(包括 10 座在建), 其中大部分位于欧洲, 中国有 13 座^[32]。其处理对象集中于高氨氮、低 C/N 废水, 主要涵盖了垃圾渗滤液、污泥硝化液和压

滤液、养殖废水、发酵废水(味精、酿酒、酵母等)、焦化废水以及某些制药废水。在工程化中采用最多的装置是续批式反应器(Sequencing batch reactor, SBR)、移动床生物膜反应器(Moving bed biofilm reactor, MBBR) 及颗粒污泥反应器, 另外还有少数的生物转盘(Rotating biological contactors, RBC) 和上流式厌氧污泥床反应器(UASB) 等。其中, SBR 反应器的应用最普遍,据统计占有现有工程的一半以上^[33]。各种反应器都有其优势和劣势, SBR 具有高效的生物截留能力可有效减少反应器内污泥的流失,对于生长缓慢的 AnAOB 具有独特的优势,易于形成底物、产物及微生物的均匀分布且抗水力负荷冲击能力较强,无需回流设备和单独的固液分离装置,但其抗基质浓度负荷冲击的能力较弱; MBBR 可将微生物完全截留在反应器内,污泥时间可以无限延长使得反应器内具有较高的生物数量和多样性,其缺点是膜的成本和膜污染清洗费用高; UASB 容积负荷较高,通过提高液体流速,可以减少氧气对微生物的抑制作用,同时将水流剪切力作用在絮状污泥上,加快了颗粒污泥的形成速度; 无需搅拌装置和填料,但菌种容易流失,需要设置复杂的三相分离器,容易出现短流现象^[34]。国内外 CANON 工程实例见表 1。

4 CANON 工艺目前存在的问题

CANON 工艺虽然革新了传统生物脱氮的思路,受到研究者们的推崇,但要大规模工程化还存在一些局限性。例如启动周期长, 厌氧氨氧化反应阶段的功能菌 AnAOB 增殖缓慢, 世代时间为 7~14 d^[42], 是反硝化菌的几十倍,因此富集培养困难,世界上第一个生产性装置启动时间长达 3.5 年^[43]; 其次温度要求高,现已报道的 CANON 工艺基本都是 30 °C 以上,并不是所有废水都能达到该标准,若加热势必会带来能耗增加;除此之外, CANON 工艺在运行过程中常面临以下问题。

1) 基质来源和抑制。厌氧氨氧化作用的前提是通过稳定的半量短程硝化提供亚硝酸盐和 NH_4^+ 作

表 1 国内外应用 CANON 工艺的工程实例
Tab.1 Engineering application examples of CANON process at home and abroad

反应器	处理对象	容积 /m ³	容积负荷 /(kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	去除负荷 /(kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	去除率 /%	来源
SBR	污泥消化液	1 400	0.44	0.40	>90	35
	工业废水	600	1.12	0.73~0.87	73	36
	污泥消化液	400	0.44	0.40	90	37
UASB	污泥消化液	50	0.60	0.36	60	38
RBC	污泥消化液	50	1.00	0.42	42	39
气提	工业废水	600	2.00	1.17	59	40
UBR	土豆加工废水	600	2.08	1.30	63	41

为反应基质,避免系统中的 NOB 占优势产生 NO_3^- 。目前的短程硝化实现途径有三种,分别是利用 AOB 和 NOB 的生长温度不同、对氧的亲和力不同及受游离氨(FA)的抑制浓度不同的特点来控制反应条件在促进 AOB 生长的同时抑制 NOB,但通过 2.2 小节可知,短程硝化需要较高的温度($>25^\circ\text{C}$),一般废水实际达不到这个温度,如果加热势必会带来能耗增加。其次,DO 和 FA 对 NOB 的抑制作用有限,不同反应器中污泥絮体体积、生物膜厚度差异使得氧传质效率不同,引起系统最佳 DO 浓度范围存在差异。再次,利用 FA 介于 AOB 和 NOB 的抑制浓度间来实现的短程硝化过程是不稳定的,且微生物很有可能对这种抑制产生耐受性,因此难以保证稳定的基质来源。即使短程硝化成功实现,量的控制也不可忽视,DAPENA-MORA I 等^[44]研究发现 NO_2^- 浓度为 350 mg/L 时,AnAOB 活性降低 50%。过量的亚硝酸会抑制联氨脱氢酶的活性,一方面造成细胞代谢受阻,另一方面中间产物联氨过量积累毒害细胞对 AnAOB 造成双重抑制^[7],依据现有的研究建议短程硝化到 NO_2^- 的比例控制在 55% 左右为宜。

2) 运行易失稳。CANON 是一个复合的微生物体系,而实际废水水质复杂,其在运行过程中容易受到许多因素的干扰导致出现一些不受控状态,影响系统脱氮效能。除了普遍认知的 DO、pH、温度等因素外,还包括一些外源物如进水携带的总悬浮固体 TSS,盐、酚类及重金属等物质。JOSS A 等^[45]发现 SBR 反应器经历较高的 TSS 负荷后,由于亚硝酸盐积累而进行排泥,结果降低了反应器的生物量浓度造成系统失稳。就系统本身而言,微生物生长缓慢要求 SRT 较长,持泥和排水存在矛盾。如果采用活性污泥法,无法将 SRT 与 HRT 分开,保证较长 SRT 就会导致较低的总氮去除负荷;而若采用生物膜法,运行中产生的结垢,附于膜上的沉积物也会造成系统失稳,此不再赘述。

3) 排放温室气体 N_2O 。CANON 工艺最初受到热捧的原因之一即是作为一种新型脱氮技术其有节约能耗物耗的特点符合可持续发展的理念。而现有研究指出 CANON 工艺运行过程会产生 N_2O , N_2O 对全球增温潜势是 CO_2 和 CH_4 的 190~270 倍和 4~21 倍^[46]。关于其逸出量,耿军军^[47]等研究认为 N_2O 排放量高于传统生物脱氮工艺,SLIEKERS A O 等^[2]通过先富集厌氧氨氧化菌再启动 CANON 过程中 N_2O 产生量小于总氮去除的 0.1%。在鹿特丹某污水处理厂检测到 N_2O

的排放量在短程硝化和 ANAMMOX 阶段分别是氮负荷的 1.7% 和 0.4%。考虑对温室效应的贡献度,可能会在一定程度上限制 CANON 工艺应用优势。

5 结语与展望

CANON 工艺是迄今为止更为新型的生物脱氮方法,与传统的生物脱氮工艺相较有明显的优势,因而有广阔的应用前景,目前 CANON 已逐步向实际工程推进,但作为一项新型脱氮工艺,其还存在一些问题尚需改进与解决,进一步研究趋势为:1) 筛选开发耐受性强、高效优质的功能菌,研究对污泥吸附能力好、并能促进污泥良性生长的新型填料;2) 优化工艺参数和操作条件,提高 CANON 工艺运行的稳定性;3) 目前工艺应用集中于高氨氮废水,研究工艺对中低浓度氨氮废水的处理效果对于工艺的应用范围拓展有重要意义;4) 探索工艺排放 N_2O 的机理及其对温室效应贡献,寻找控制 N_2O 排放的有效途径对于 CANON 工艺的可持续发展有积极作用。

参考文献:

- [1] KARTAL B, ALMEIDA N M, MAALCKE W J, et al. How to make a living from anaerobic ammonium oxidation [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2013, 37(3):428-461.
- [2] SLIEKERS A O, DERWORT N, GOMEZ J, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. Water Research, 2002, 36(10):2475-2482.
- [3] SIEGRIST H, SALZGEBER D, EUGSTER J, et al. Anammox brings Wwtp closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for N-removal [J]. Water Science and Technology, 2008, 57(3):383-388.
- [4] 丁爽. 厌氧氨氧化关键技术及其机理的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [5] 李祥, 黄勇, 袁怡, 等. 不同泥源对厌氧氨氧化反应器启动的影响 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(7):2143-2148.
- [6] PARK H, ROSENTHAL A, JEZEK R, et al. Impact of inocula and growth mode on the molecular microbial ecology of anaerobic ammonia oxidation (anammox) bioreactor communities [J]. Water Research, 2010, 44(17):5005-5013.
- [7] 左早荣. 全程自养脱氮性能优化研究[D]. 北京:北京建筑大学, 2014.
- [8] 付昆明. 全程自养脱氮(CANON)反应器的启动及其脱氮性能[D]. 北京:北京工业大学, 2010.
- [9] 赵旭飞, 龚逸, 赖玮毅, 等. 不同载体材料对厌氧氨氧化效果影响的研究 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35(10):120-124.
- [10] HELLINGA C, SCHELLEN A A J C, MULDER J W, et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich waste water [J]. Water Science & Technology, 1998, 37(9):135-142.
- [11] 张杰, 付昆明, 曹相生, 等. 序批式生物膜 CANON 工艺的运行与温

- 度的影响[J].中国环境科学,2009,29(8):850-855.
- [12] 郭劲松,杨国芳,方芳,等.温度和 pH 对 CANON 工艺的影响试验研究[J].环境工程学报,2009,3(1):22-26.
- [13] WANTAWIN C, JUATEEA J, NOOPHAN L, et al. Autotrophic nitrogen removal in sequencing batch biofilm reactors at different oxygen supply modes [J].Water Science & Technology,2008,58(10): 1889-1894.
- [14] 郭劲松,董俐,方芳,等.单级自养脱氮系统运行周期内的 DO 变化研究[J].中国给水排水,2012,28(3):47-50.
- [15] 李冬,崔少明,梁瑜海,等.溶解氧对序批式全程自养脱氮工艺运行的影响[J].中国环境科学,2014,34(5):1131-1138.
- [16] 杨虹,李道棠,朱章玉.全程自养脱氮氨悬浮填料床反应器性能的研究[J].上海环境科学,2001(8):369-371.
- [17] 葛士建,王淑莹,杨岸明,等.反硝化过程中亚硝酸盐积累特性分析 [J].土木建筑与环境工程,2011,33(1):140-146.
- [18] STROUS M, PELLETIER E, MANGENOT S, et al. Deciphering the evolution and metabolism of an Anammox bacterium from a community genome[J].Nature,2006,440(7085):790-794.
- [19] 秦宇,方芳,郭劲松.pH 值对 SBBR 自养脱氮系统效能及功能菌数量的影响[J].中国给水排水,2012,28(17):36-39.
- [20] 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.
- [21] 季丽丽,杨朝晖,徐峥勇,等.控制游离氨实现单级自养生物脱氮的研究[J].环境科学,2011,32(1):199-205.
- [22] 周少奇.厌氧氨氧化与反硝化协同作用化学计量学分析[J].华南理工大学学报(自然科学版),2006,34(5):1-4.
- [23] LI Z G, MA Y G, HIRA D, et al. Factors affecting the treatment of reject water by the anammox process [J].Bioresource Technology, 2011,102(10):5702-5708.
- [24] LAN C J, KUMAR M, WANG C C, et al. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor [J].Bioresource Technology,2011,102(9): 5514-5519.
- [25] GUVEN D, DAPENA A B, SCHMID M C, et al. Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium- oxidizing bacteria [J].Applied & Environmental Microbiology,2005,71 (2): 1066-1071.
- [26] TANG C J, ZHENG P, WANG C H, et al. Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor [J].Bioresource Echnology,2010,101 (6): 1762-1768.
- [27] 李祥,黄勇,刘福鑫,等.铜、锌离子对厌氧氨氧化污泥脱氮效能的影响[J].中国环境科学,2014,34(4):924-929.
- [28] BI Z, QIAO S, ZHOU J T, et al. Fast start-up of anammox process with appropriate ferrous iron concentration [J].Bioresource Technology,2014,170(5):506-512.
- [29] BI Z, QIAO S, ZHOU J T, et al. Inhibition and recovery of Anammox biomass subjected to short-term exposure of Cd, Ag, Hg and Pb[J].Chemical Engineering Journal,2014,244(1):89-96.
- [30] 付昆明,王会芳,左早荣,等.生物膜 CANON 反应器中沉积物影响及其成因分析[J].环境科学,2015,36(8):2926-2933.
- [31] THIRD K A, SLIEKERS A O, KUENEN J G, et al. The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-Removal Over Nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria [J].Systematic and Applied Microbiology, 2001,24(4):588-596.
- [32] LACKNER S, GILBERT E M, VLAEMINCK S E, et al. Full-scale partial nitritation/anammox experiences-an application survey [J]. Water Resource,2014,55(10):292-303.
- [33] ABMA W R, SCHULTZ C E, MULDER J W, et al. Full-scale granular sludge Anammox process [J].Water Science and Technology,2007,55(8-9):27-33.
- [34] 何林,李环宇.填料对厌氧氨氧化反应器启动过程的影响探讨[J].辽宁化工,2014,43(6):805-811.
- [35] JOSS A, SALZGEBER D, EUGSTER J, et al. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitritation and anammox in one SBR [J].Environmental Science & Technology,2009,43 (14): 5301-5306.
- [36] ABMA W R, DRIESSEN W, HAARHUIS R, et al. Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost- effective separate treatment of industrial wastewater[J].Water Science and Technology, 2010,61(7):1715-1722.
- [37] 左早荣,付昆明,仇付国,等.CANON 工艺的研究现状及面临困难分析[J].水处理技术,2013,39(9):15-19.
- [38] GAUL T, FILIPOV E, SCHLOSSER N, et al. Balancing of nitrogen conversion in deammonifying biofilms through batch tests and GC/MS[J].Water Science and Technology,2002,46(4-5):157-162.
- [39] PYNAERT K, SMETS B F, BEHEYDT D, et al. Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition [J]. Environmental Science & Technology,2004,38(4):1228-1235.
- [40] ABMA W, SCHULTZ C, MULDER J, et al. The advance of Anammox[J].Water 21,2007,9(1):36-37.
- [41] VLAEMINCK S E, TETADA A, SMETS B F, et al. Aggregate size and architecture determine microbial activity balance for one-stage partial nitritation and anammox [J].Applied and Environmental Microbiology,2010,76(3):900-909.
- [42] ALI M, OKABE S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: Advances in process start-up and remaining issues [J]. Chemosphere,2015,141:144-153.
- [43] VANDER STAR, ABMA WR, 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.
- [44] DAPENA-MORA I, FERNANDEZ J L, CAMPOS A, et al. Evaluation of activity and inhibition effects on Annamox process by batch tests based on the nitrogen gas production [J].Enzyme and Microbial Technology,2007,40(4):859-865.
- [45] JOSS A, DERLON N, CYPRIEN C, et al . Combined nitritation-anammox: advances in understanding process stability[J]. Environmental Science & Technology,2011,45(22):9735-9742.
- [46] HU Z Y, LOTTI T, VAN LOOSDRECH M, et al. Nitrogen removal with the anaerobic ammonium oxidation process [J].Biotechnology Letters,2013,35(8):1145-1154.
- [47] 耿军军,王亚宜,张兆祥,等.污水生物脱氮革新工艺中强温室气体 N_2O 的产生及微观机理[J].环境科学学报,2010,30(9):1729-1738.

(下转第 17 页)

- 技,2008,24(1):71-72.
- [2] 丁桓如,闻人勤,龚云峰.213 和 201x7 阴离子交换树脂抗水中有机污染物性能的对比研究[J].离子交换与吸附,1995,14(6):540-547.
- [3] 谢昭明,周柏青.有机物污染离子交换树脂的复苏及应用[J].华北电力技术,2000,10:14-17.
- [4] 刘景辰. 废弃强碱性苯乙烯系阴树脂复苏技术优化研究与评价 [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [5] 周柏青,陈志和.热力发电厂水处理[M].北京:中国电力出版社,2009:234-236.
- [6] 梁喜泉,汪菊玲.001x7 和 002x7 型树脂污染后的复苏处理[J].广东电力,1998,11(3):57-58.
- [7] 吴三毛.浅析阴树脂的有机物污染[J].江西电力,2003,27(5):9-12.
- [8] 王佳兴.离子交换树脂结构与抗有机污染关系[J].离子交换与吸附,1987,5:41-46.
- [9] JENNIFER N APELL, TREAVOR H BOYER. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness[J].Water Research,2010,44:2419-2430.
- [10] MARSFIELD G H. The assessment of anion exchange resin capacity with respect to fouling by naturally occurring organic materials [J]. Theory and Practice of Ion Exchange Cambridge,England,1976,7: 23-26.
- [11] AWILSON AL. Organic foulant of strongly basic anion exchange resin[J].Applied Chemistry,1969,9(7):45-51.
- [12] 刘明光.被有机物污染树脂复苏方法探究[J].科技视界,2014(34): 330-330.
- [13] 崔焕芳,王广珠,彭章华.201x7 强碱性阴离子交换树脂工艺性能与理化性能的关系[J].热力发电,2003,31(1):31-33.
- [14] 王晓丹.树脂的有机物污染及防止[J].黑龙江电力,2005,27(6): 465-466.
- [15] 乔名华.离子交换树脂污染的处理及预防[J].化学工程师,2010,4: 52-54.
- [16] 杨成栋,汪海.离子交换树脂的污染与再生[J].泰山医学院学报,2007,28(6):459-460.
- [17] 徐爱春,徐兵华,张金岐.树脂污染原因分析及复苏处理[J].大氮肥,2005,8(3):184-186.
- [18] 李伟光,陈志强,陈希勇,等.化学氧化法强化有机污染型阴树脂的复苏研究[J].中国给水排水,2006,17(22):105-108.
- [19] 赵炜,赵治华.采用低浓度氧化剂处理受有机物严重污染的阴树脂[J].华东电力,2004,32(10):20-21.
- [20] JOSANE A COSTA, YURE G C QUEIROS, CLAUDIA R E MANSUR.Regeneration of spent polymer resins in oily water treatment systems by application of nanoemulsion [J].Journal of Applied Polymer Science,2015,132(12):1-8.
- [21] 丁元海.树脂的污染和复苏[J].河北电力技术,1986(2):26-29.
- [22] 鞠菲.离子交换树脂的有机物污染及其复苏[J].中国环境管理干部学院学报,2015,23(1):71-83.
- [23] 王志飞,胡海修.饮用水中的天然有机物去除方法探讨[J].净水技术,2002,21(1):10-12.
- [24] 齐雪梅,刘永昌.pH 值对强化混凝去除水中微量有机物的影响[J].工业用水与废水,2008,2(39):28-31.
- [25] 郑成远,王鹏,张伟等.防止阴树脂有机物污染方法的探讨[J].冶金动力,2007,3:50-52.
- [26] 刘成,黄庭林,赵建伟.混凝、活性炭吸附对不同分子量有机物的去除[J].净水技术,2006,25(1):31-33.
- [27] TERRY M GRANTT, C JUDSON KING. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons [J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1990,29(2):264-271.
- [28] 肖尊宏,徐和德.强碱阴离子交换树脂的污染及防治研究进展[J].邵阳师范高等专科学校学报,1999,21(5):37-39.

Treatment and Precaution Measures of the Ion Exchange Resin Polluted by Organic Substances

CAO Shunan¹, YANG Yuanlin¹, ZHENG Guanwen²

(*1.School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China;*

2.Department of Production and Technology, Zhanjiang Electric Power Co., Ltd, Zhanjiang 524000, China)

Abstract: Based on the structures and characters of the resin and organics, the mechanism of the resinous organic pollution was analyzed, and its related characteristics were elaborated as well. Then the resuscitation method of the resin polluted by organics and the countermeasure to prevent organic pollution were particularly introduced. Finally the research tendency with respect to dealing with the organic pollution of ion exchange resin was clarified, which was helpful for the following study in the future.

Keywords: ion exchange resin; organic pollution; resuscitation; precaution measures

(上接第 13 页)

Research Progress in Single-stage Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite

LIU Zuhuan^{1,2}, YUE Xiu¹, YU Guangping¹, JIN Lahua²

(*1.Shenyang Institute of Automation in Guangzhou, Chinese Academy of Sciences, 511458;*

2.School of Environment, Jinan University, 100044: Guangzhou, China)

Abstract: Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite(CANON) has attracted increasing attention because of its essential advantages of low consumption and high efficiency. CANON as a novel biological nitrogen removal process, has been continuously studied and applied to practical engineering over the past two decades. The paper reviewed the technological mechanism, feature, influence factor, start-up species and operation on CANON process which based on the latest progresses have been achieved by researchers. Current application situation and the existing problems in the technology were also introduced. At the end, some suggestions were provided for the development of this technology in the future.

Keywords: wastewater denitrification; partial nitrification; anaerobic ammonium oxidation; CANON technology