

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2010~2015年我国水泥工业 NO _x 排放清单及排放特征	蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煅烧污染物排放清单及其对 PM _{2.5} 浓度贡献	郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征	孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征	温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单	郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险	盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征	杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应	石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析	胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响	彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响	陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响	白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ ¹⁵ N 空间差异及成因分析	唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律	耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素	张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算	熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响	李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征	刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响	葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用	王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用	卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H ₂ O ₂ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶	张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N ₂ O 产生途径	杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响	安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行	于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学	唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性	张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N ₂ O 释放的冲击影响	付昆明, 姜娜, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析	房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析	伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布	刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源	杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH	姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征	申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响	王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响	俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响	郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响	曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性	林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤	曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO ₂ 通量日变化观测及其影响因素分析	罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH ₄ 排放特征及其影响因素	商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响	罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展	冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展	杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素	张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事 (4848) 《环境科学》征稿简则 (4990) 信息 (5188, 5216, 5236)	

中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性

张军¹, 于德爽¹, 王晓霞^{1*}, 唐佳佳¹, 赵红², 韩长民², 应凌俏²

(1. 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071; 2. 武汉凯迪电力环保有限公司, 武汉 430023)

摘要: 采用中试 ASBR (530 L), 接种氧化沟工艺的兼氧段污泥, 考察了厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 的启动及其与反硝化耦合处理实际火电厂脱硫脱硝尾液的抑制和恢复特性. 结果表明, 温度 $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 20 h, 可 180 d 实现 ANAMMOX 的成功启动; 活性稳定阶段, 总氮 (TN) 去除率和去除负荷分别达 91.1% 和 $0.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 处理脱硫脱硝尾液的中试 ANAMMOX-ASBR 在活性抑制阶段, 可采用去除抑制因素并降低进水基质浓度方式, 实现其活性的恢复 (93 d). 此外, 采用逐步增加脱硫脱硝尾液投加比例 (30%、70%、100%) 的方式, 可实现中试 ASBR 内 ANAMMOX 与反硝化耦合, 使得系统出水 TN 去除率和 COD 浓度分别稳定在约 92% 和 $88.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 修正的 Logistic 模型更加适合描述 ANAMMOX 受脱硫脱硝尾液冲击后的 NRR 恢复过程, 得到的 NRR 恢复延迟时间 λ 为 17.777 个周期, R^2 为 0.929 48.

关键词: 厌氧氨氧化; 反硝化; 脱硫脱硝尾液; 恢复特性; 恢复动力学

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5090-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804082

Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant

ZHANG Jun¹, YU De-shuang¹, WANG Xiao-xia^{1*}, TANG Jia-jia¹, ZHAO Hong², HAN Chang-min², YING Ling-qiao²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Wuhan Kaidi Electric Power Environmental Co., Ltd., Wuhan 430023, China)

Abstract: A pilot-scale anaerobic sequencing batch reactor (ASBR, working volume 530 L), inoculated with oxygen-segmented sludge in an oxidation ditch process, was developed to investigate the start-up of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and its combination with denitrification for deep-level nitrogen removal from desulfurization and denitrification tailings of a thermal power plant. The results showed that, under conditions with a temperature of $(35 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ and reaction time of 20 h, ANAMMOX was successfully started up after 180 days. During the stable operations phase, total nitrogen (TN) removal rate and removal efficiency reached 91.1% and $0.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, respectively. During the activity suppression stage of the ANAMMOX-ASBR treating real desulfurization and denitrification tailings, the recovery of its activity could be achieved in 93 days by removing inhibitory factors (Cl^{-} concentration) and reducing the concentration of influent substrate. In addition, by gradually increasing the addition ratio of desulfurization and denitrification tails (30%, 70%, and 100%), the coupling of ANAMMOX and denitrification was achieved in the ASBR to ensure stable effluent TN removal rate and COD concentrations below 92% and $88.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The modified logistic model was more suitable for the NRR recovery process after ANAMMOX was impacted by desulfurization and denitrification tailings. The NRR recovery delay time λ was 17.777 cycles, the and R^2 was 0.929 48.

Key words: anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX); denitrification; desulfurization and denitrification tailings; recovery characteristics; recovery kinetics

目前, 社会经济的不断发展, 人们对电力的需求逐渐增加. 以煤炭为燃料的火电厂在进行发电的同时, 同时会产生大量的脱硫废水尾液. 现有相关实验和工程实例结果表明, 火电厂烟气脱硫脱硝废水采用物理化学处理工艺 + 生物处理技术可满足工业废水达标排放要求^[1], 而该组合工艺中最重要的部分就是厌氧氨氧化技术的应用, 其可以最大程度地在无外加有机碳源的条件下实现废水中氨氮的有

效去除, 使得低能耗、可持续的火电厂脱硫脱硝废水的处理成为可能.

厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 是指在厌氧条件下,

收稿日期: 2018-04-11; 修订日期: 2018-05-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478229); 山东省自然科学基金项目 (ZR2017BEE002); 中国博士后科学基金项目 (2017M612209)

作者简介: 张军 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 1053738530@qq.com

* 通信作者, E-mail: elainewangxx@163.com

厌氧氨氧化菌 (AnAOB) 以亚硝酸盐氮 (NO_2^- -N) 为电子受体, 直接将氨氮 (NH_4^+ -N) 氧化为氮气的过程. 由于该脱氮过程无需外加有机碳源, 且具有运行费用低、脱氮负荷高等优点, 被公认为是最经济有效的生物脱氮工艺之一^[2,3]. 但目前厌氧氨氧化工艺主要用于污泥消化液、垃圾渗滤液、养殖废水等高温高氨氮废水的处理^[4~6], 有关火电厂脱硫脱硝尾液厌氧氨氧化研究还未见报道.

火电厂脱硫脱硝尾液具有高氨氮、低碳氮比 (C/N , $\text{COD/TN} \leq 2$) 和高盐度 (Cl^- 浓度高达 $3\,000 \sim 10\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的特点, 其适用于厌氧氨氧化的处理过程. 国内研究者^[7]根据香港某大型火电厂脱硫脱硝尾液处理的工程实践, 通过理论分析及初步小试实验验证了采用厌氧氨氧化技术处理火电厂脱硫脱硝尾液的可行性. 但相关实际工程案例目前尚未见报道. 因此, 厌氧氨氧化及其耦合工艺处理实际火电厂脱硫脱硝废水的脱氮特性较具研究价值. 此外, 多数研究者在研究环境因素 (如高盐、高硫化物或苯酚浓度等) 对 ANAMMOX 活性的影响时^[8~10], 通常采取去除抑制因素或者降低抑制因素的强度来实现其活性的恢复. 有关实际火电厂脱硫脱硝废水条件下, AnAOB 活性受到冲击后的恢复特性及调控策略还未见报道.

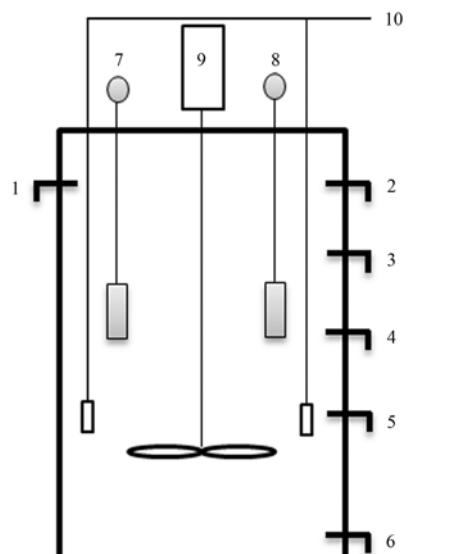
本研究根据武汉某火电厂脱硫脱硝尾液的水质特点, 采用中试规模的厌氧序批式反应器 (ASBR), 通过接种氧化沟工艺兼氧段活性污泥, 首先采用人工废水实现了厌氧氨氧化的启动和高效脱氮; 然后考察了厌氧氨氧化处理实际火电厂脱硫脱硝尾液的性能与活性恢复特性; 最后采用动力学模型考察了 ANAMMOX-ASBR 系统容积氮去除负荷 (NRR) 的变化规律, 以期今后厌氧氨氧化工艺在火电厂的脱硫脱硝尾液处理中的实际工程应用提供理论与技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验装置与运行工序

本实验用 ASBR 反应器采用有机玻璃制作而成, 其结构如图 1 所示. 反应器总体积为 700.0 L , 有效体积 530.0 L . 反应器采用厌氧间歇式的运行方式, 每天运行一个周期, 每周期进水 330 L . 运行工序为: 进水 30 min , 反应 20 h , 沉淀 3 h , 排水 30 min . 反应器内置电动搅拌器, 表面用黑布包裹, 防止光线对厌氧氨氧化活性污泥造成负面影响. 此外, 进水箱安装加热装置使进水温度维持在 $35^\circ\text{C} \pm$

1°C , 以减小反应器内外水温温差. 反应器进水 pH 维持在 7.5 ± 0.2 .



1. 进水口; 2. 溢流口; 3. 取样口; 4. 取样口; 5. 排水口; 6. 排泥口; 7. 温度计; 8. pH 计; 9. 搅拌器; 10. 恒温加热器

图 1 ASBR 厌氧氨氧化反应器装置示意

Fig. 1 Experimental device of the ANAMMOX-ASBR

1.2 实验用水和接种污泥

本实验厌氧氨氧化启动过程, 采用人工配制模拟废水, 配水具体组成成分为 KH_2PO_4 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $107 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, KHCO_3 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 微量元素^[11]浓缩液 I ($1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$); EDTA $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 微量元素 II ($1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$); EDTA $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_3BO_3 $0.014 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0.99 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0.43 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $0.21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 由 NH_4Cl 、 NaNO_2 按需提供. 为了提供厌氧环境, 人工配制的模拟废水使用高纯氮气吹脱, 使溶解氧 (DO) 浓度降至 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下. 实验用火电厂脱硫脱硝尾液取自武汉某火电厂, 其经过三联箱初步处理后, 废水中重金属物质含量较低, 其水质特征具体见表 1. 此外, 实际火电厂脱硫脱硝尾液实验过程中根据水质变化情况, NO_2^- -N 由 NaNO_2 按需提供.

本实验用接种污泥取自武汉市某污水处理厂氧化沟工艺的兼氧段污泥, 接种后反应器内污泥浓度 (MLSS) 为 $7.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 污泥沉降比 (SV30) 为 28%.

1.3 检测项目和分析方法

水样经 $\varphi = 11 \text{ cm}$ 定性滤纸过滤后按照标准方

法^[12]测定以下参数, $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$: N -(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^-\text{-N}$: 麝香草酚分光光度法; COD 采用连华 5B-3ACOD 多元快速测定仪测定; pH 采用雷磁 PHB-3CpH 计测定; DO 采用雷磁 JPB-607 溶解氧测定仪测定; MLSS 采用重量法测定。

表 1 武汉某火电厂脱硫脱硝尾液主要水质特性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Water quality of desulfurization and denitrification tailings/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

水质	浓度范围	平均浓度
COD	87.2 ~ 91.0	90.3
BOD ₅	11.5 ~ 12.6	12.3
Cl^-	3 000 ~ 3 500	3.34×10^3
SO_4^{2-}	1 500 ~ 2 300	1.67×10^3
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	115.6 ~ 130.3	120.2
Hg	$(1 \sim 1.3) \times 10^{-4}$	1.2×10^{-4}
Cr	0.1 ~ 0.2	0.17
Cd	0.05 ~ 0.12	0.10

1.4 恢复动力学模型

修正的 Boltzmann 模型、修正的 Gompertz 模型以及修正的 Logistic 模型被 Jin 等^[9]用于模拟 ANAMMOX 菌受到苯酚及硫化物抑制后的恢复过程。修正的 Boltzmann 模型还可被用来指示 ANAMMOX 反应过程的潜力^[10]。修正的 Gompertz 模型被广泛应用于批次实验中发酵产氢过程中基质降解、菌体生长和产物生成等过程^[13]。修正的 Logistic 模型曾被 Wang 等^[13]用来描述批次实验中以葡萄糖为基质的产氢过程。

修正的 Logistic 模型:

$$\text{NRR} = \frac{\text{NRR}_{\max}}{1 + \exp[4R_{\max}(\lambda - t)/\text{NRR}_{\max} + 2]}$$

修正的 Boltzmann 模型:

$$\text{NRR} = \text{NRR}_{\max} + \frac{\text{NRR}_{\min} - \text{NRR}_{\max}}{1 + \exp[(t - t_c)/t_d]}$$

修正的 Gompertz 模型:

$$\text{NRR} = \text{NRR}_{\max} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max} e}{\text{NRR}_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

式中, NRR 为容积氮去除负荷, $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$; $\text{NRR}_{\min}$ 为最小容积氮去除负荷, $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$; $\text{NRR}_{\max}$ 为最大容积氮去除负荷, $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$; $R_{\max}$ 为运行周期的 NRR 最大恢复速率, $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$; λ 为恢复延迟时间, d; t 为运行时间, d; t_c 为恢复时间中间值, 即 $\text{NRR}_{\min} + (\text{NRR}_{\max} - \text{NRR}_{\min})/2$, d; t_d 为恢复时间常数, d。

2 结果与讨论

2.1 中试 ANAMMOX-ASBR 的启动及其脱氮特性

中试 ASBR 在武汉某火电厂污水处理站共运行了 220 d 以实现 ANAMMOX 的成功启动。整个启动过程中, 反应器进水(通过调控初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度比例稳定维持在 1:1.32, 减少剩余基质抑制, 以促进 ANAMMOX 的快速启动)、出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度及去除负荷和总氮去除率变化情况见图 2。根据系统脱氮性能的变化情况可将整个运行过程分为 5 个阶段, 即: 菌体自溶阶段 a、活性迟滞阶段 b、活性提高阶段 c、负荷提高阶段 d 及稳定运行阶段 e^[14]。此外, 考虑到 ANAMMOX 启动初期, 氨氮和亚硝态氮去除率低, 容易造成水中的游离氨浓度过高, 影响菌种活性^[15]。所以, 反应器启动初期, 采用低基质浓度进水的方式(反应初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度分别维持在约 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 以实现厌氧氨氧化的快速启动。

菌体自溶阶段 a (1 ~ 10 d), 系统内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除情况较不稳定, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率最高仅为 38.5%, 尤其是在反应器运行的前 4 d, 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度高于初始浓度, 这是因为活性污泥中的部分微生物不适应新环境发生菌体自溶现象, 释放出有机氮。在系统运行的 5 ~ 10 d, 系统 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除量逐渐降低; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量稍有增加, 且出现出水浓度大于初始浓度的情况, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量逐渐增加。

活性迟滞阶段 b (11 ~ 160 d), 反应器出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度低于初始浓度。在该阶段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率不断升高; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率平均约为 16.5%, 最高达 57.6%, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率平均约为 12.01%, 最高可达 49.3%; 同时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 有少量生成, 生成量在 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。说明反应器中已经出现了微弱的厌氧氨氧化反应, 且实现了部分的 TN 去除[TN 去除负荷最高达 $0.03 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$]。在第 60 ~ 85 d, 为缩短 ANAMMOX 启动时间, 将初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度分别提高约 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 系统 TN 去除率依然维持在较低水平, 说明提高进水基质浓度并不会引起 AnAOB 活性的提高。

活性提升阶段 c (161 ~ 180 d), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率由 21.8% 升高到了 95.7%, 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度呈稳

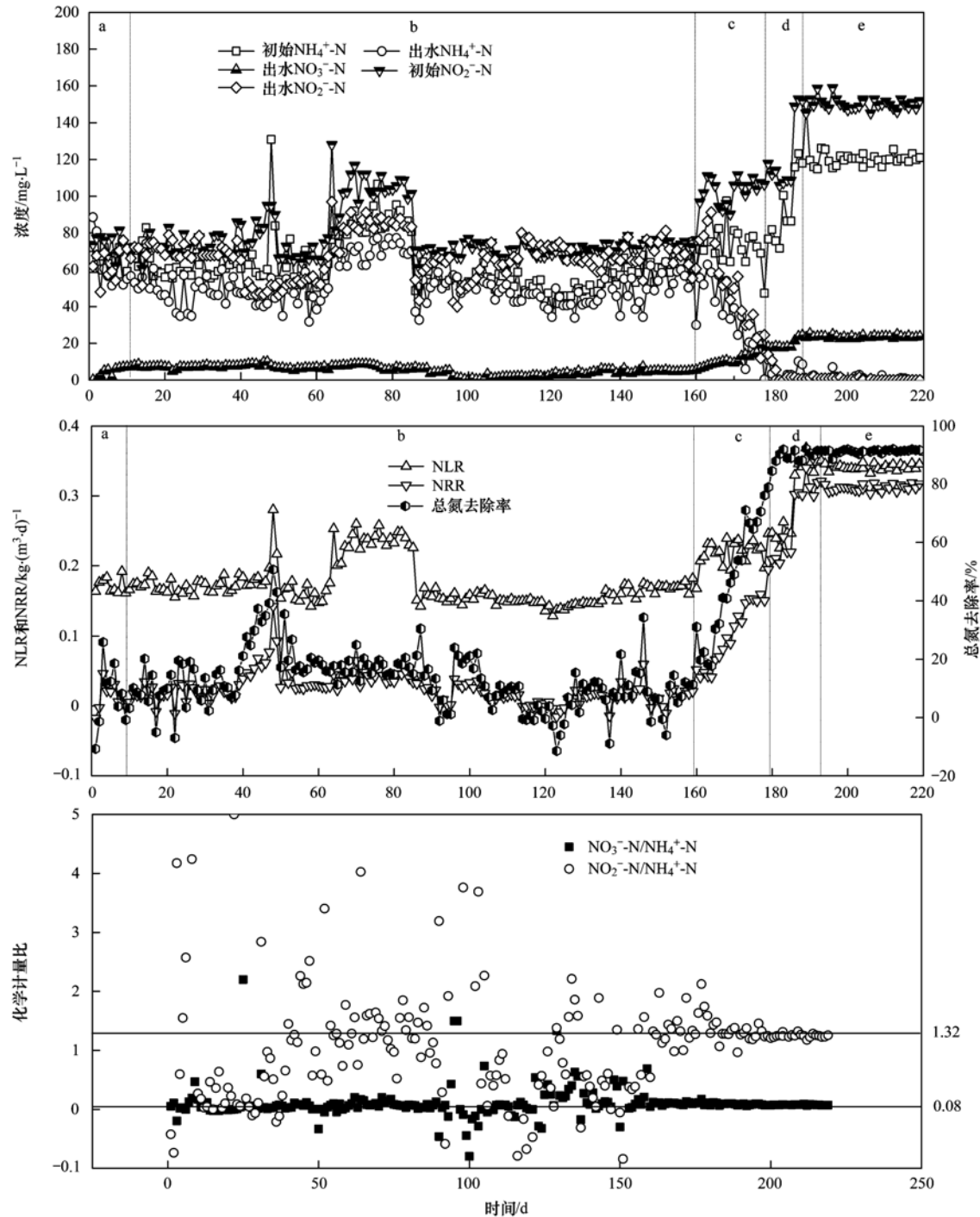


图2 中试 ASBR 厌氧氨氧化启动过程基质浓度、NLR、NRR、TN 去除率和基质转换比例变化

Fig. 2 Variations of substrate concentration, NLR, NRR, TN removal efficiency, and substrate conversion ratio during the start-up process of ANAMMOX in the pilot-scale ASBR

步增长的趋势,由第 161 d 的 $4.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增长到 180 d 的 $10.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 同时, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的去除率由 21.17% 升高至 95.09%。说明了该反应器中 AnAOB 开始逐渐占据主导地位。此外,在该阶段 TN 去除率和 NRR 分别由 19.8% 和 $0.04 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 逐渐升高至 84.5% 和 $0.2 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。

负荷提升阶段 d(181 ~ 186 d), 将初始 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度逐步提高至约 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度分别由 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐降低至 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度由 $17.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐升高至 $21.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在该阶段 TN 去除率和 NRR 依然维持在

较高水平, 分别平均达 89.2% 和 $0.229 \text{ kg} \cdot (\text{m}^{-3} \cdot \text{d})^{-1}$.

活性稳定阶段 e (187 ~ 220 d), 初始 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度分别为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 系统脱氮性能得到稳定维持. NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 去除率稳定维持在 99.5% 和 98.9%, 系统 TN 去除率为 91.1%. 说明反应器中厌氧氨氧化已成功启动, 且其可用于高氨氮废水的高效脱氮. 此外, 该阶段反应器 (NH_4^+ -N 消耗量): (NO_2^- -N 消耗量): (NO_3^- -N 生成量) 逐渐稳定在 1.0:1.32:0.08.

2.2 中试 ANAMMOX-ASBR 处理实际脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性

中试 ANAMMOX-ASBR 处理实际脱硫脱硝尾液运行过程中, 根据系统脱氮性能的变化情况可将整个运行过程分为 5 个阶段: 即活性抑制阶段 a、活性抑制阶段 b、活性恢复阶段 c、活性稳定阶段 d、负荷提升阶段 e (图 3).

活性抑制阶段 a (1 ~ 26 d): 反应器进水 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度分别约为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 第 1 ~ 19 d, NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 出水浓度分别由 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐升高到 $101.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $136.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 出水浓度由 $22.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $16.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N 为 0.069, 稍小于反应器启动成功的值 0.08, 说明此阶段 ANAMMOX-ASBR 内同时存在反硝化脱氮过程, 但其在 TN 去除中的贡献比例较小; NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 去除率分别由 100% 和 99.5% 逐渐下降到 7.7% 和 9.9%; NRR 由 $0.323 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 下降到 $0.027 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 第 20 ~ 26 d, NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 进水浓度继续保持在 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 去除率在 3% 上下波动, NRR 接近 0. 此结果表明, AnAOB 的活性已受到严重的抑制. 受到抑制的原因是脱硫脱硝尾液中含有氯离子 ($3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右), 影响了 AnAOB 的渗透压, 导致 AnAOB 的活性下降.

活性抑制阶段 b (27 ~ 39 d): 为快速恢复反应器脱氮效能, 停止向 ANAMMOX-ASBR 内添加脱硫脱硝尾液, 并恢复人工配水 (反应器进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度保持在 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 此阶段, NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 出水浓度分别在 $110 \sim 127.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $145 \sim 163.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动. NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 去除率以及 NRR 保持在极低的水平. 此结果表明, AnAOB 的活性继续受到抑制. 但需要注

意的是: 33 ~ 37 d, 出现 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 出水浓度高于进水浓度的现象. 分析 NH_4^+ -N 出水浓度大于进水的原因可能在于菌种活性受到抑制, 部分菌种失活、分解. 另外, 在菌种自溶过程中, 会产生少量的 COD^[9], 进而出现微弱的短程反硝化作用 (此反应器是在厌氧条件下运行, 而自养硝化需要氧气, 故排除自养硝化), 从而使得出水的亚硝态氮高于进水.

活性恢复阶段 c (40 ~ 73 d): 为了恢复 ANAMMOX-ASBR 的脱氮性能, 在该阶段将反应器的进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度分别由 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (一般认为浓度不超过 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨不会抑制 ANAMMOX 工艺^[16]), 并维持人工配水. 在该阶段, NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 出水浓度分别由 $41.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $57.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐降低到接近 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 出水浓度由 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐升高到 $12.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 去除率以及 NRR 由 20.0%、15.8% 和 $0.022 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 升高到接近 100% 和 $0.134 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 此结果表明, AnAOB 的活性得以恢复. 氨氮在反应器内以游离氨的形式存在, Dapena-Mora 等^[17] 的实验结果表明游离氨对 ANAMMOX 活性恢复产生抑制; 长久运行在超过 $35 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, ANAMMOX 活性极不稳定, 脱氮功能会完全丧失^[18, 19]. 将进水氨氮浓度降低到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, AnAOB 的活性逐渐恢复, 与 Dapena-Mora 等的结果相同, 说明了活性抑制阶段 c, 高进水基质氮浓度是造成反应器内 AnAOB 活性并未得以恢复的主要原因.

活性稳定阶段 d (74 ~ 79 d): 为了进一步稳定 AnAOB 的活性, 继续保持反应器的进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 出水浓度保持在接近 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 出水浓度在 $12 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间波动. NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 去除率以及 NRR 保持在 100%、100% 以及 $0.12 \sim 0.14 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右. 此结果表明, AnAOB 的活性得到进一步的稳定维持.

负荷提升阶段 e (80 ~ 93 d): 为了进一步提升 AnAOB 的脱氮性能, 将反应器的进水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度由 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐梯度地提高到 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在该阶段, NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 出水浓度在浓度提升初期 (80 ~ 88 d) 受到一定影响, 但随着反应器的运行, 其最终保

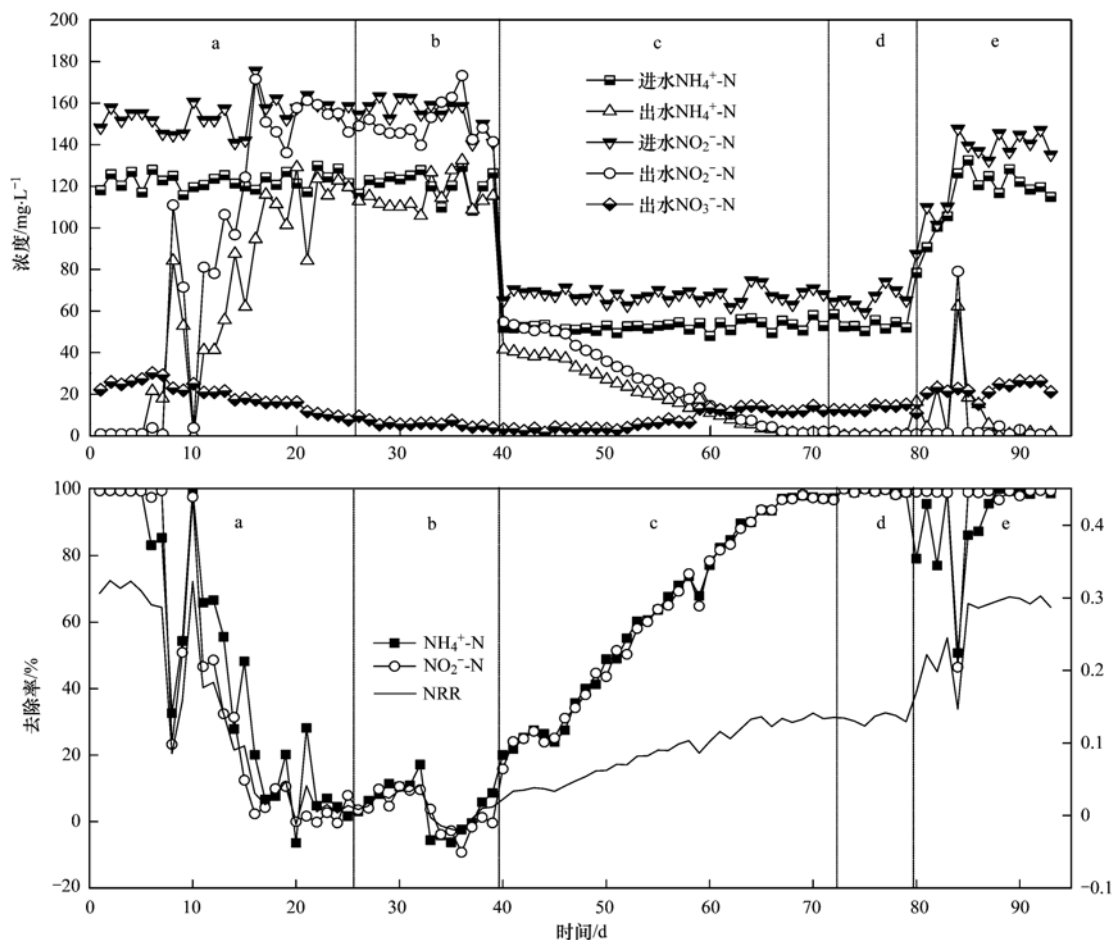


图3 中试 ANAMMOX-ASBR 处理脱硫脱硝尾液抑制及恢复过程中基质浓度、NLR、NRR 与基质去除率变化

Fig. 3 Variations of substrate concentration, NLR, NRR and substrate removal efficiency during the suppression and recovery process in the pilot-scale ANAMMOX-ASBR treating desulfurization and denitrification tailings

持在 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 此外, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 去除率也逐渐接近并稳定在 100%; NRR 维持在 $0.28 \sim 0.31 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 此结果表明, AnAOB 的脱氮性能得以进一步提高.

2.3 中试 ANAMMOX-ASBR 受抑制以及恢复过程中 pH 与污泥沉降性能

厌氧氨氧化反应是致碱反应, 反应过程中 pH 值会升高. 因此, 在 AnAOB 活性抑制以及活性恢复过程中, pH 值的变化也可用于判断其活性的变化情况 (见图 4). 从图 4 可以看出: 活性抑制阶段 a, 反应器进水 pH 和出水 pH 分别由 7.65 和 8.03 下降到 7.31 和 7.58, ΔpH 平均值由 4.2 下降到 2.3. 分析其原因可能在于, 该阶段 ANAMMOX-ASBR 反应器内 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 不能被完全去除, 其增加了系统内游离氨和游离亚硝酸的浓度 (ANAMMOX 菌更易受到游离亚硝酸的抑制^[18]), 使得 AnAOB 活性受到抑制. 活性抑制阶段 b, 当反应器进水 pH 提高至 7.5 左右 (杨洋等^[20] 的研究得

出最佳 pH 为 7.5 ~ 8.3 之间), 出水 pH 也随之逐渐升高, 但 ΔpH 持续降低至 0.1, 其与该阶段系统所具有的较差脱氮性能相吻合. 活性恢复阶段 c, 菌种活性逐渐恢复, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度不断降低, ΔpH 也逐渐提高到 0.5 左右. 该实验结果进一步证明了处理实际脱硫脱硝尾液的 ANAMMOX-ASBR 系统脱氮性能变差的主要原因在于 AnAOB 活性的降低.

为防止污泥颗粒在排水口流失, 在排水口采用 300 目的滤网进行污泥截留. 当菌种活性受脱硫废水尾液抑制后 (第 30 d), 滤网截留的污泥变多 [见图 5(A)], 此现象表明了反应器内污泥沉降性能降低. 分析其原因可能在于脱硫脱硝尾液处理过程中, AnAOB 的活性受到影响, 导致反应器氮负荷率 (NLRs) 过高 [$0.324 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$], 从而出现污泥上浮的现象. 此现象与 Dapena-Mora 等^[21] 的研究得出污泥上浮的原因为 NLRs 过高 [$0.75 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$] 的实验结果相吻合. 此外, 从污泥颜色 [图 5(B)] 变

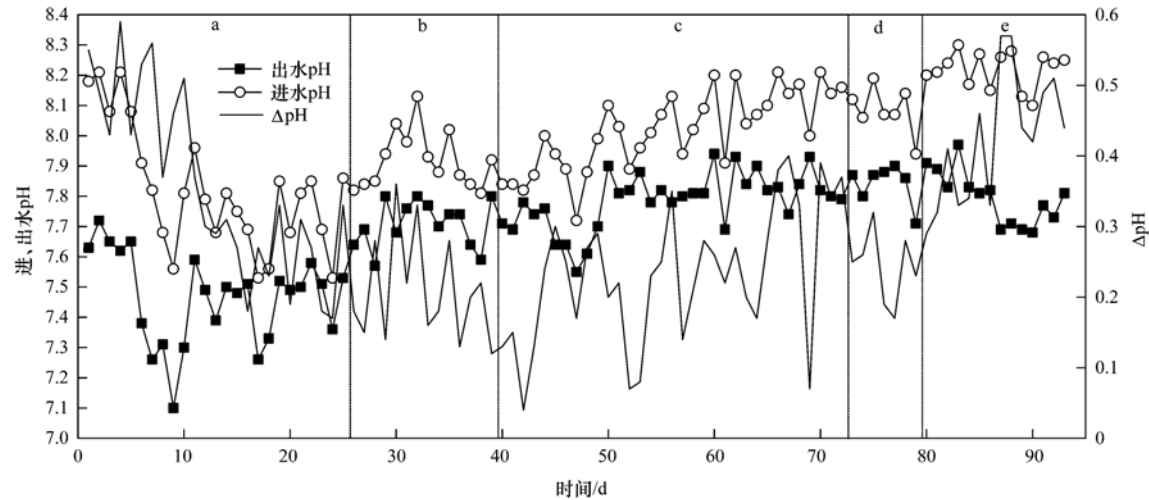


图 4 中试 ANAMMOX-ASBR 处理脱硫脱硝尾液抑制及恢复过程中进、出水 pH 及 Δ pH 变化
Fig. 4 Variations in inlet and outlet pH and Δ pH during pilot-scale ANAMMOX-ASBR treatment of desulfurization and denitrification tailings during inhibition and recovery

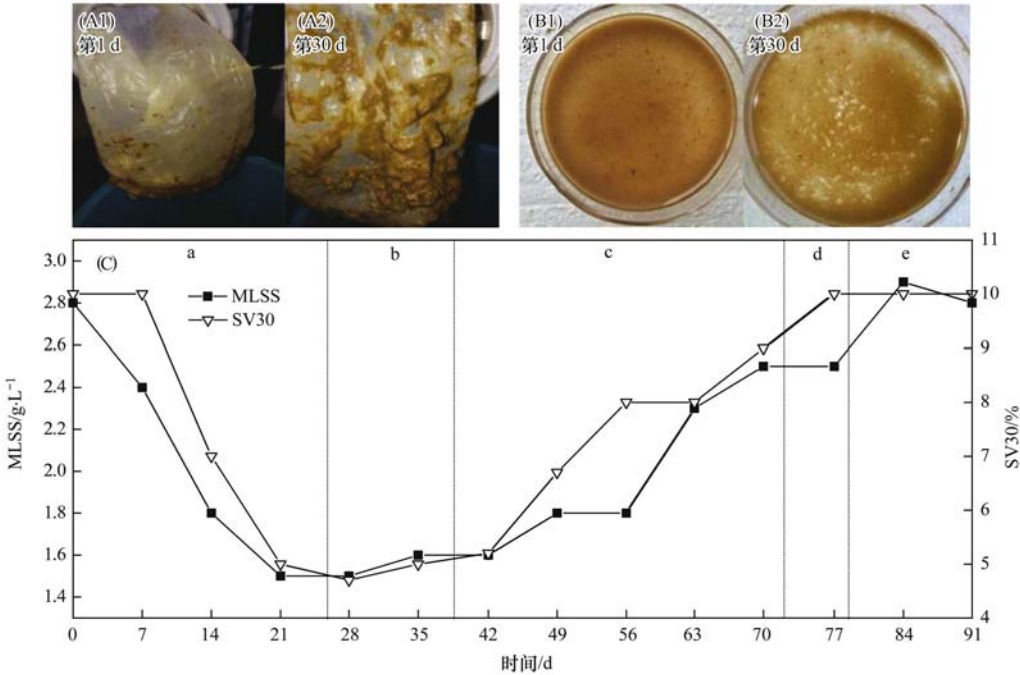


图 5 中试 ANAMMOX-ASBR 处理脱硫脱硝尾液抑制及恢复过程中污泥浓度、SV30 和污泥照片变化
Fig. 5 Variations in sludge concentration, SV30, and sludge photographs during pilot-scale ANAMMOX-ASBR treatment of desulfurization and denitrification tailings during inhibition and recovery

化情况可以看出, AnAOB 活性受到抑制后, 颗粒化现象减弱, 污泥颜色由暗红色变浅。

从系统 MLSS 和 SV30 的变化来看[图 5(C)], 活性抑制阶段 a 和 b, MLSS 和 SV30 分别由 $2.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 10% 逐渐下降到 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 4.7%, 这与该阶段反应器出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度高于进水所表现出的部分菌种颗粒自溶现象相吻合。活性恢复阶段 c, 当系统恢复人工配水并降低进水基质浓度后, MLSS 和 SV30 分别由 $1.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 5.2% 逐渐

升高至 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 9%, 证明了 AnAOB 活性的逐渐恢复。负荷提升阶段 e, MLSS 和 SV30 分别进一步提升到 $2.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 10%, 其进一步证明了 AnAOB 活性的恢复。

2.4 不同脱硫脱硝尾液投加比例对中试 ASBR 内 ANAMMOX 与反硝化耦合脱氮的影响

为进一步研究脱硫脱硝尾液的投加对中试 ANAMMOX-ASBR 系统脱氮性能的影响, 考察了不同脱硫脱硝尾液的投加比例(30%、70%、100%)

对系统氮去除特性影响. 实验过程中反应器进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度分别维持在 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

从图 6 可以看出, 当脱硫脱硝尾液投加比例为 30% (Cl^- 浓度约为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 出水浓度接近 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器的脱氮性能较好. 当脱硫脱硝尾液投加比例提高至 70% (Cl^- 浓度约为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 出水浓度依然保持在 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 说明中试 ANAMMOX-ASBR 的脱氮性能保持在较高的水平. 此后, 当进一步提高脱硫脱硝尾液投加比例至 100% (Cl^- 浓度约为 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 出水浓度继续保持接近 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 上述实验结果表明, 采用逐步提高脱硫脱硝尾液投加比例方式, 可以降低脱硫脱硝尾液对 AnAOB 活性的影响, 有利于系统脱氮性能的稳定维持, 且 2.2 节中脱硫脱硝尾液中的 Cl^- 浓度过高是导致反应器中 AnAOB 活性下降的主要

因素. 刘成良等^[22] 通过盐度对厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 生物脱氮效率的影响研究指出, 在盐度驯化的初期, 进水 Cl^- 浓度过高 ($5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 会使 AnAOB 的活性受到较大的影响, 当减小进水 Cl^- 浓度 ($2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 后, 菌种的活性则逐渐恢复并保持较高的脱氮性能.

此外, 不同脱硫脱硝尾液投加比例实验过程中, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 出水浓度稳定在 $20 \sim 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, $\Delta \text{NO}_3^- \text{-N} / \Delta \text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为 0.075, 略小于厌氧氨氧化菌启动时活性稳定阶段 0.08. 由图 6(b) 可知, 不同脱硫脱硝尾液投加比例条件下, 中试 ANAMMOX-ASBR 进水 COD 浓度由 $27.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐提高至 $90.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率稳定维持在 2%, COD 去除量仅为 $1 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 说明系统内厌氧氨氧化反应均为主导反应, 但始终存在微弱的异养细菌的同化作用, 其在总氮去除中的贡献比例较小 ($3.9\% \sim 4.4\%$).

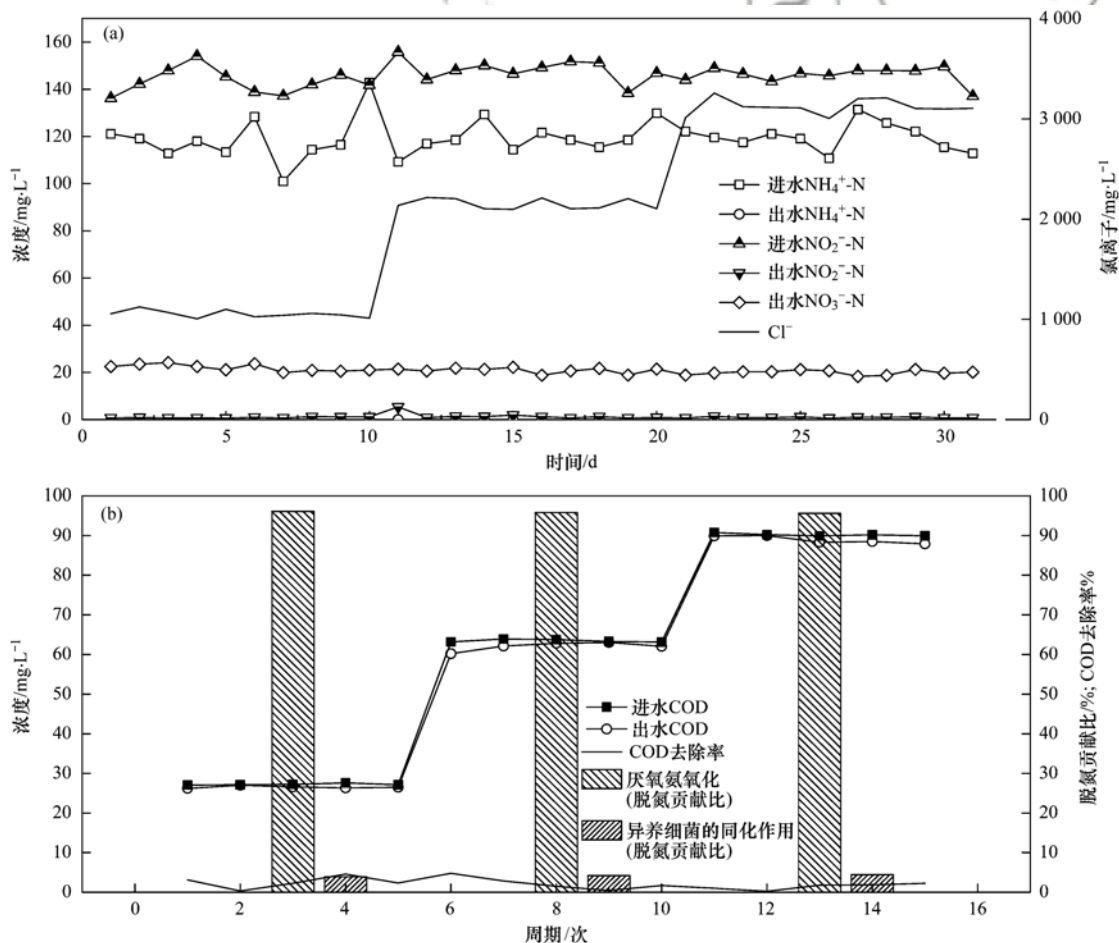


图 6 不同脱硫脱硝尾液投加比例中试 ANAMMOX-ASBR 系统 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、COD 和脱氮贡献比变化情况

Fig. 6 Variations of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, $\text{NO}_2^- \text{-N}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$, COD, and denitrification contribution ratio in the pilot-scale ANAMMOX-ASBR at different desulfurization and denitrification tailings addition ratios

2.5 恢复动力学

分别运用修正的 Boltzmann 模型、修正的 Gompertz 模型以及修正的 Logistic 模型对受到脱硫脱硝尾气投加抑制后 ANAMMOX 反应器 NRR 恢复过程

进行拟合, 结果如图 7 所示. 从中可知, 3 个模型都具有较高的相关系数 R^2 , 但修正的 Boltzmann 模型的图不具有实际意义, 所以修正的 Gompertz 模型以及修正的 Logistic 模型更适合拟合 NRR 的恢复过程.

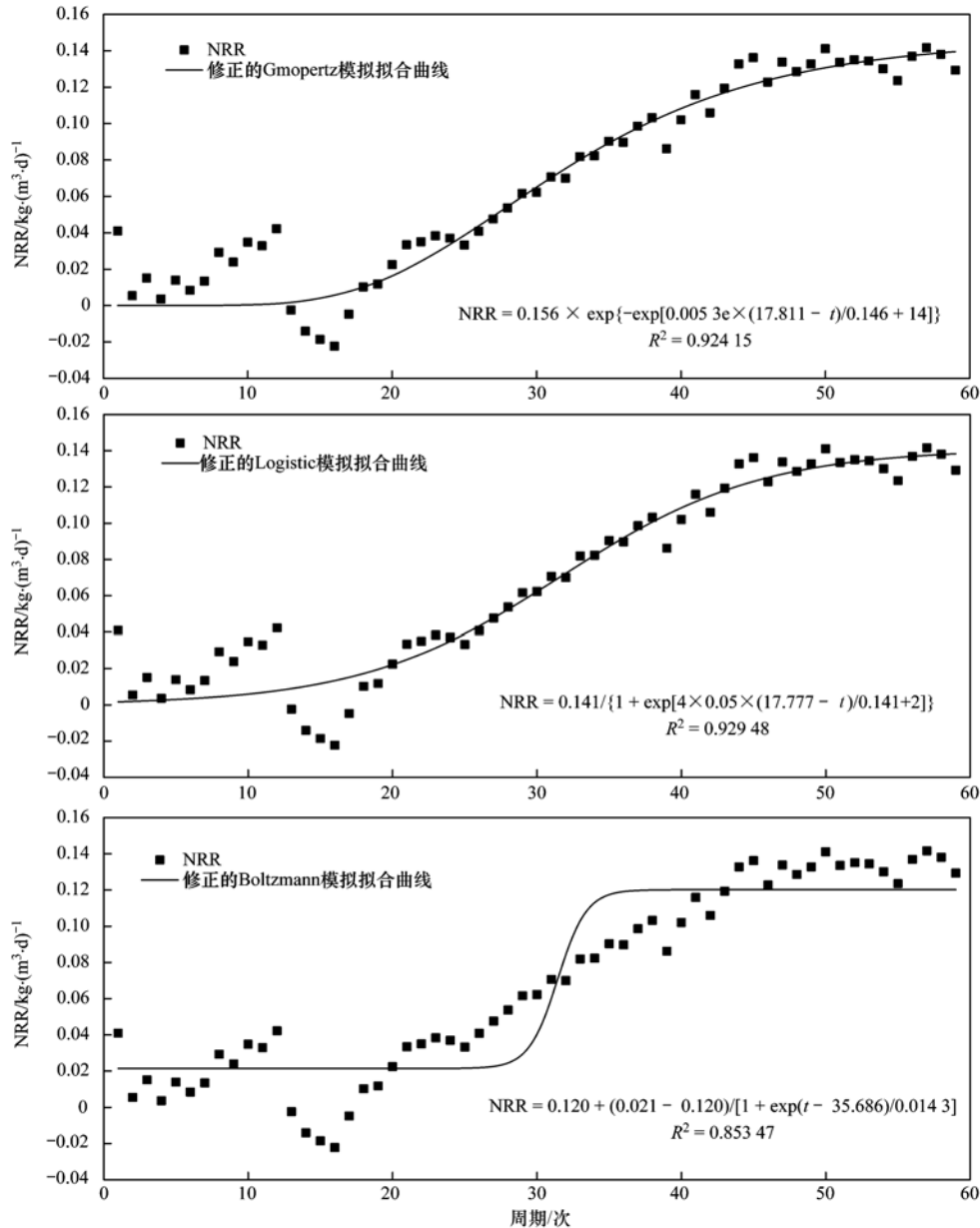


图 7 中试 ANAMMOX-ASBR 抑制动力学拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of the recovery process of the pilot-scale ANAMMOX-ASBR

修正的 Gompertz 模型以及修正的 Logistic 模型得到的 $NRR_{\max}$ 分别为 $0.156 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.141 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 稳定期实验得到的真实值均小于这两个值. 修正的 Gompertz 模型得到的相对误差大于修正的 Logistic 模型得到的相对误差. 因此, 修正的 Logistic 模型更适合对本实验的中试 ANAMMOX-ASBR 反应器受到脱硫脱硝尾气冲击后的恢复过程进行模拟, 且修正的 Logistic 模型可以得到整个恢

复过程的延迟时间, 这对于了解整个恢复过程更具有意义.

修正的 Logistic 模型得到 NRR 恢复延迟时间 λ 为 17.777 个周期, 与图 3 中 AnAOB 活性受抑制的持续时间 (17 个周期) 较为接近. 将修正的 Logistic 模型得到的 NRR 恢复延迟时间换算成 ANAMMOX 反应时间约为 14.814 d, 这一值略高于文献 [23, 24] 报道的 ANAMMOX 菌倍增周期 (10 ~ 12 d). 因

此,在今后的实验中,当遇见 AnAOB 活性长时间不能恢复的情况,要及时排查反应条件,尽快地去除影响因素。

修正的 Logistic 模型得到脱硫脱硝尾液抑制后每个运行周期 NRR 的最大恢复速率为 $0.05 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,这可能与 AnAOB 在抑制条件下活性降低有关。有研究认为,AnAOB 的倍增周期可达 $3 \sim 14.4 \text{ d}^{[25 \sim 29]}$,远长于多数的自养细菌,而盐度对 AnAOB 细胞产率也具有显著的影响^[30]。因此在实际的脱硫脱硝尾液的驯化前期,如果受到冲击,恢复到淡水配水更易使菌种活性得到快速恢复。

3 结论

(1)处理模拟火电厂脱硫脱硝尾液的中试 ASBR 反应器,通过接种氧化沟工艺的兼氧段污泥,可实现 ANAMMOX 的成功启动(180 d)。反应器稳定运行阶段,TN 去除率和 NRR 平均高达 90% 和 $0.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。

(2)成功启动的中试 ANAMMOX-ASBR 处理实际火电厂脱硫脱硝尾液时,AnAOB 活性受到抑制后,可采取恢复人工配水并降低进水基质浓度的方式,以实现其活性的快速恢复。

(3)采用逐步提高脱硫脱硝尾液投加比例(30%、70%、100%)的方式,可实现中试 ANAMMOX-ASBR 的高效脱氮,且系统内 ANAMMOX 均为主导反应,但始终存在微弱的异养细菌的同化作用。出水 COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度稳定在 88.5、0、0 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。

(4)修正的 Logistic 模型和修正的 Gompertz 模型,均有较高的模拟系数 R^2 ,根据与真实值的相对误差,推荐使用修正的 Logistic 模型对受到脱硫脱硝尾液冲击后的 ANAMMOX 反应器 NRR 的恢复过程进行模拟。获得的 NRR 恢复延迟时间 λ 为 17.777 个周期, R^2 为 0.929 48。

参考文献:

- [1] 许丽. 烟气催化氧化法脱硫及尾液生物处理技术研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
Xu L. Research on catalyze-oxidation FGD and anaerobic biotreatment of the sulfate effluent [D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [2] 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): 177-184.
- [3] 杨延栋, 黄京, 韩晓宇, 等. 一体式厌氧氨氧化工艺处理高氨氮污泥消化液的启动[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(4): 1082-1087.
- [4] Yang Y D, Huang J, Han X Y, et al. Start-up of one-stage partial nitrification/anammox process treating ammonium-rich reject water[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(4): 1082-1087.
- [5] Daverey A, Su S H, Huang Y T, et al. Partial nitrification and anammox process: a method for high strength optoelectronic industrial wastewater treatment[J]. Water Research, 2013, **47**(9): 2929-2937.
- [6] 陆天友, 姚晓园. 接触氧化/厌氧氨氧化/微波工艺处理垃圾渗滤液[J]. 中国给水排水, 2012, **28**(17): 102-104.
Lu T T, Yao X Y. Contact oxidation/ANAMMOX/microwave for treatment of landfill leachate[J]. China Water & Wastewater, 2012, **28**(17): 102-104.
- [7] 廖德祥, 吴永明, 李小明, 等. 亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺处理高含氮废水的研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1776-1780.
Liao D X, Wu Y M, Li X M, et al. Nitritation-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater [J]. Environmental Science, 2006, **27**(9): 1776-1780.
- [8] 于德爽, 李津, 韩长民, 等. 火电厂烟气脱硫脱硝尾液生物处理技术浅析[J]. 青岛理工大学学报, 2014, **35**(5): 1-6.
Yu D S, Li J, Han C M, et al. Biological treatment process in the wastewater from desulfuration and denitration of power plant [J]. Journal of Qingdao Technological University, 2014, **35**(5): 1-6.
- [9] Yang J C, Zhang L, Hira D, et al. Anammox treatment of high-salinity wastewater at ambient temperature [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(3): 2367-2372.
- [10] Jin R C, Zhang Q Q, Yang G F, et al. Evaluating the recovery performance of the ANAMMOX process following inhibition by phenol and sulfide[J]. Bioresource Technology, 2013, **142**: 162-170.
- [11] Yang G F, Zhang Q Q, Jin R C. Changes in the nitrogen removal performance and the properties of granular sludge in an Anammox system under oxytetracycline (OTC) stress [J]. Bioresource Technology, 2013, **129**: 65-71.
- [12] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, **142**(8): 2187-2196.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] Wang J L, Wan W. Kinetic models for fermentative hydrogen production: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, **34**(8): 3313-3323.
- [15] 唐崇俭, 郑平, 陈建伟, 等. 不同接种物启动 Anammox 反应器的性能研究[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(8): 683-688.
Tang C J, Zheng P, Chen J W, et al. Performance of Anammox bioreactors started up with different seeding sludges[J]. China Environmental Science, 2008, **28**(8): 683-688.
- [16] Kim J H, Guo X, Park H S. Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation[J]. Process Biochemistry, 2008, **43**(2): 154-160.
- [17] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation[J]. Applied and Environmental

- Microbiology, 1999, **65**(7): 3248-3250.
- [17] Dapena-Mora A, Fernández I, Campos J L, *et al.* Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, **40**(4): 859-865.
- [18] Fernández I, Dosta J, Fajardo C, *et al.* Short-and long-term effects of ammonium and nitrite on the Anammox process[J]. Journal of Environmental Management, 2012, **95**(S1): S170-S174.
- [19] Isaka K, Sumino T, Tsuneda S. High nitrogen removal performance at moderately low temperature utilizing anaerobic ammonium oxidation reactions[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2007, **103**(5): 486-490.
- [20] 杨洋, 左剑恶, 沈平, 等. 温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(4): 691-695.
- Yang Y, Zuo J E, Shen P, *et al.* Influence of temperature, pH value and organic substance on activity of ANAMMOX sludge[J]. Environmental Science, 2006, **27**(4): 691-695.
- [21] Dapena-Mora A, Campos J L, Mosquera-Corral A, *et al.* Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR[J]. Journal of Biotechnology, 2004, **110**(2): 159-170.
- [22] 刘成良, 刘可慧, 李天煜, 等. 盐度对厌氧氨氧化 (Anammox) 生物脱氮效率的影响研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(9): 1919-1924.
- Liu C L, Liu K H, Li T Y, *et al.* Effects of salinity on nitrogen removal with the Anammox process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(9): 1919-1924.
- [23] van der Star W R L, Abma W R, Blommers D, *et al.* Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam [J]. Water Research, 2007, **41**(18): 4149-4163.
- [24] Oshiki M, Shimokawa M, Fujii N, *et al.* Physiological characteristics of the anaerobic ammonium-oxidizing bacterium ‘*Candidatus Brocadia sinica*’[J]. Microbiology, 2011, **157**(Pt 6): 1706-1713.
- [25] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, **50**(5): 589-596.
- [26] Awata T, Oshiki M, Kindaichi T, *et al.* Physiological characterization of an anaerobic ammonium-oxidizing bacterium belonging to the “*Candidatus scalindua*” group[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, **79**(13): 4145-4148.
- [27] Van De Vossenberg J, Rattray J E, Geerts W, *et al.* Enrichment and characterization of marine anammox bacteria associated with global nitrogen gas production[J]. Environmental Microbiology, 2008, **10**(11): 3120-3129.
- [28] Tsushima I, Kindaichi T, Okabe S. Quantification of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria in enrichment cultures by real-time PCR[J]. Water Research, 2007, **41**(4): 785-794.
- [29] Yasuda T, Waki M, Yoshinaga I, *et al.* Evidence of exponential growth of an anammox population in an anaerobic batch culture [J]. Microbes and Environments, 2011, **26**(3): 266-269.
- [30] Awata T, Kindaichi T, Ozaki N, *et al.* Biomass yield efficiency of the marine anammox bacterium, “*Candidatus Scalindua* sp.,” is affected by salinity[J]. Microbes and Environments, 2015, **30**(1): 86-91.

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO _x from Cement Industry	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM _{2.5} Pollution in Lanzhou City	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Heze City in Winter	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}\text{N}$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Release of Granular Sludge CANON Reactor	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO ₂	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO ₂ Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH ₄ Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)