

(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

斜学出版社出版



ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期 2018年11月15日

目 次

2010~2015年我国水泥工业 NO _x 排放清单及排放特征 ····································
兰州市煨炕污染物排放清单及其对 PM _{2.5} 浓度贡献····································
北京地区气浴胶水浴性组分粒径分布特征 杜翔,赵晋生,苏捷,重群(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 ····································
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
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
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 ······
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
监梁水华形成过程对观解转化切能细围群的影响 彭宇科,路俊均,陈慧泙,自郑(4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响
·····································
澜沧江流域水体悬浮颗粒物8 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,郇环,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
农村名水塘系统景观结构对非占源污染中氡截留效应的影响 李玉凤 刘红玉 刘军志 类彩荣 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)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
不同降的余件下值被对绿巴至坝径流调控效益影响 易德,张寸红(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
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用
光助-二茂铁/H ₂ O ₂ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶
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
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一
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N2O释放的冲击影响 ····································
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一
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)
韩江流域土壤中有机氯农药的特征分布 ····································
何化解散阻任重人不同城市为尼巴工城的力量的压及术协
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 干烁琨 (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)
有机解酸酯任星庆不问城市功能区工壤的分布存征及来源 物态家,何明涓,物婷,尸俊畔,魏臣强(5133)纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH
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,郭俊姆,郑国砥,卢一富(5189)
个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)
户竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 ··························
二呎片区央望河流水-气齐山 CU ₂ 理重日受化观测及具影响因系分析 ····································
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
应
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响
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
地下水"三氮"污染来源及其识别方法研究进展
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素
《环境科学》征订启事(4848) 《环境科学》征稿简则(4990) 信息(5188,5216,5236)

基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响

安芳娇¹,黄剑明¹,黄利²,乔瑞¹,王瑾¹,陈永志¹*

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 兰州铁道设计院有限公司, 兰州 730000)

摘要:采用 SBR 处理实际生活污水,在实现半亚硝化时,其出水加入定量的 NaNO₂ 作为厌氧氨氧化过程厌氧序批式反应器 (ASBR)的进水. 在温度为 24° C、pH 为 7.2 ± 0.2 时,考察不同进水 NO_2^--N/NH_4^+-N 为厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响. 结果表明:①进水 NO_2^--N/NH_4^+-N 为 $1.4\sim1.6$ 时系统脱氮效能最佳, NH_4^+-N 、 NO_2^--N COD 平均出水浓度分别为 2.14、 1.07 和 30.50 mg·L⁻¹,三者去除率分别为 93.62%、97.79% 和 74.75%, $\Delta NO_2^--N/\Delta NH_4^+-N和\Delta NO_3^--N/\Delta NH_4^+-N分别为 <math>1.60$ 和 0.17,TN 的去除是异养反硝化菌和厌氧氨氧化菌共同作用的结果. ② 随着进水 NO_2^--N/NH_4^+-N 的逐渐增大,厌氧氨氧化对脱氮的贡献率逐渐减小,异养反硝化对脱氮的贡献率逐渐增加. ③典型周期内, $NH_4^+-N和NO_2^--N$ 的降解过程均为零级反应,线性关系良好,比降解速率分别为 0.404 mg·(g·h) $^{-1}$ 和 0.599 mg·(g·h) $^{-1}$,两者的比降解速率之比为 1.48,COD 的比降解速率呈现逐渐增大的趋势.

关键词: 厌氧氨氧化(ANAMMOX); 厌氧序批式反应器(ASBR); 生活污水; 基质比; 脱氮除碳; 贡献率中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5058-07 **DOI**: 10.13227/j. hjkx. 201804130

Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification

AN Fang-jiao¹, HUANG Jian-ming¹, HUANG Li², QIAO Rui¹, WANG Jin¹, CHEN Yong-zhi^{1*}
(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Lanzhou Railway Design_Institute Company Limited, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Real domestic sewage was treated in a sequencing batch reactor (SBR). When the partial mitrification of SBR was achieved, the effluent was fed with quantitative NaNO₂, which served as the influent of the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process of the anaerobic SBR (ASBR). The effect of different substrate ratios on the removal of nitrogen and carbon using anaerobic ammonium oxidation and denitrification was investigated under conditions with a temperature of 24°C and pH of 7. 2 ± 0. 2. The results showed that ① the nitrogen removal efficiency was optimum when the influent NO₂ -N/NH₄ -N was 1. 4-1. 6. The average effluent concentrations of NH₄ -N, NO₂ -N, and chemical oxygen demand (COD) were 2. 14, 1. 07, and 30. 50 mg·L⁻¹, and their removal rates were 93. 62%, 97. 79%, and 74. 75%, respectively. The Δ NO₂ -N/ Δ NH₄ -N and Δ NO₃ -N/ Δ NH₄ -N ratios were 1. 60 and 0. 17, respectively. Total nitrogen was removed by the joint action of denitrifying and ANAMMOX bacteria. ② When the influent ratio of NO₂ -N/NH₄ -N increased, the contribution of ANAMMOX to nitrogen removal decreased, but the contribution of heterotrophic denitrification to nitrogen removal increased gradually. ③ The NH₄ -N and NO₂ -N degradation processes corresponded with zero-order reactions and fitted the linear relationship in the typical cycle. Their specific degradation rates were 0. 404 and 0. 599 mg·(g·h) -1, respectively. Their ratio was 1. 48, and the specific degradation rate of COD gradually increased.

Key words: anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX); anaerobic sequencing batch reactor(ASBR); domestic sewage; substrate ratio; removal of nitrogen and carbon; contribution rate

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation,ANAMMOX)工艺是指以 NO_2^- -N为电子受体,以 NH_4^+ -N为电子供体直接反应生成氮气 $[1^{-3}]$,其计量学方程如式(1).与传统的硝化-反硝化工艺相比,ANAMMOX 工艺具有能耗低、脱氮效率高及污泥产量低等优点,成为最有前景的工艺之一 $[4^{-7}]$.然而在厌氧氨氧化反应过程中,约 11%的 $TN(NH_4^+$ 和 NO_2^-)转变为 NO_3^- -N,导致 TN 浓度无法达到排放标准[8].

$$NH_4^+ + 1.32NO_2^- + 0.066HCO_3^- + 0.13H^+ \longrightarrow$$

$$1.02N_2 + 0.26NO_3^- + 0.066CH_2O_{0.5}N_{0.15} + 2.03H_2O$$
(1)

Tsushima 等的^[9]研究发现进水基质比(NO_2^--N/NH_4^+-N)为 0. 8 ~ 0. 87 时,系统 TN 去除率较高. Jin 等的^[10]研究表明最佳进水 NO_2^--N/NH_4^+-N 为 1. 2 时出水 TN 最低. 闾刚等^[11]的研究发现进水 NO_2^--N/NH_4^-

收稿日期: 2018-04-17; 修订日期: 2018-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51668033); 环境工程甘肃省高

等学校特色专业项目(101004)

作者简介:安芳娇(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制理论与技术,E-mail:1171405081@qq.com

* 通信作者,E-mail:476411589@ qq. com

NH4+N为1.34 时厌氧氨氧化脱氮效率较高. 陈永 等^[12] 采用进水NO₂ -N/NH₄ -N为 1. 34 时, TN 的去除 率为 87.7%, 过低或过高的进水NO₂-N/NH₄-N都会 导致NO₂-N、NH₄+-N的不完全转化.

以上研究主要是在高温(29~35℃)、高基质浓 度(NH₄⁺-N浓度 100~205 mg·L⁻¹, NO₂⁻-N浓度 100 ~162 mg·L⁻¹)的人工配水条件下,考察基质比对 厌氧氨氧化脱氮性能的影响, 而采用厌氧氨氧化过 程厌氧序批式反应器(ASBR)处理常温低基质实际 生活污水同步脱氮除碳的研究还鲜见报道. 因此, 本试验在常温(24℃)条件下,采用 SBR 处理实际 生活污水, 在实现半亚硝化时, 其出水加入定量的 NaNO, 作为厌氧氨氧化过程厌氧序批式反应器的 进水(NH₄⁺-N 浓度为 28.22 ~ 50.52 mg·L⁻¹, NO₂-N浓度为 19.92~60.10 mg·L⁻¹, COD 浓度为 99.33~148.10 mg·L⁻¹). 本研究利用厌氧氨氧化 与异养反硝化的协同作用可实现同步脱氮除碳[13],

以期为厌氧氨氧化工艺处理实际生活污水提供一定 的理论指导.

1 材料与方法

1.1 试验装置

ASBR 反应器采用圆柱形有机玻璃制成(图 1), 直径14 cm, 高45 cm, 有效容积5 L. 在其侧壁 的垂直方向设置取样口,底部设有排泥口,上部设 有通气口, 反应产生的气体经水封瓶排出, 为防止 光对厌氧氨氧化菌活性的影响,反应器外侧用黑色 塑料布覆盖.

1.2 试验用水水质及检测方法

本试验采用 SBR 处理实际生活污水, 当实现半 亚硝化时, 其出水加入定量的 NaNO₂(按需配), 将 其作为厌氧氨氧化过程厌氧序批式反应器进水,实 际生活污水水质及厌氧氨氧化进水水质分别见表 1、表 2. 试验温度为 24℃.

表1 生活污水水质/mg·L-1

Table 1 Quality of domestic wastewater/mg·L

		Comme, or dominate masterna		/ // / / 1
项目	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ -N	NO_3^- -N	COD
范围	85. 55 ~ 100. 82	0.02 ~ 0.57	0. 23 ~ 1. 35	200. 12 ~ 400. 41
均值	93. 71	0. 19	0.60	355. 25
9/ 2/	表 2 Table 2 0	2 厌氧氨氧化进水水质/m Duality of influent of AMAMM	/ /// \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	5.3

表 2 厌氧氨氧化进水水质/mg·L⁻¹
Table 2 Quality of influent of AMAMMOX/mg·L⁻¹

阶段	基质比	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ - N	COD
8 11 2	0.4 ~ 0.6	34. 41 ~ 50. 52	19. 92 ~ 30. 74	100. 30 ~ 148. 95
7 200	0.6~0.8	28. 22 ~ 48. 32	23. 95 ~ 32. 34	101. 27 ~ 144. 05
(0)	0.8 ~ 1.0	34. 63 ~ 50. 30	30. 28 ~46. 75	108. 36 ~ 144. 48
1	1.0 ~ 1.2	30. 85 ~ 48. 80	36. 10 ~48. 42	99. 33 ~ 144. 82
П	1. 2 ~ 1. 4	30. 05 ~ 42. 78	40. 36 ~ 55. 30	103. 56 ~ 138. 02
	1.4~1.6	28. 58 ~ 44. 39	42. 81 ~ 60. 10	101. 36 ~ 149. 00

从反应器中取 100 mL 水样, 用定量滤纸过滤, 滤纸残余物在105℃的烘箱内烘至恒重,冷却后测 量 MLSS, 然后在 600℃的马弗炉内烘至恒重, 冷却 后测量 MLVSS. 水样经过 0.45 µm 滤纸过滤后根据 国家标准方法[14] 测定: COD, 快速消解分光光度 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; NO, -N, 麝香草酚法; pH 和 DO 采用 Multi3420 仪测定.

1.3 接种污泥

试验污泥取自成功启动的厌氧氨氧化中的活性 污泥, 具有良好的脱氮性能, 其 MLSS 为 3270 mg·L⁻¹, VSS 为2 550 mg·L⁻¹.

1.4 计算方法

厌氧氨氧化在系统中对脱氮的贡献率 A 及反

硝化在系统中对脱氮的贡献率 D 的计算,参考魏思 佳等[15]的计算公式; NH4+N和NO5-N的比降解速 率公式参考尤永军[16]的计算公式.

$$A = \frac{1.32 (NH_4^+-N)_{rem}}{(NO_2^--N)_{rem} - \Delta NO_3^--N + 0.26 (NH_4^+-N)_{rem}}$$

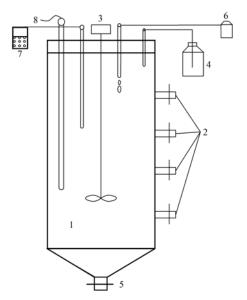
$$D = 1 - A$$

式中, (NH₄ -N)_{rem}、(NO₂ -N)_{rem} 分别为NH₄ -N、 NO₂-N去除量, mg·L⁻¹, ΔNO₃-N为NO₃-N变化量, $mg \cdot L^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 不同基质比下氮素的变化特性

图 2 表示不同基质比条件下氮素的去除特征. 阶段 I (NO₂ -N/NH₄ -N在 0.4~1.0 之间), NH₄ -N



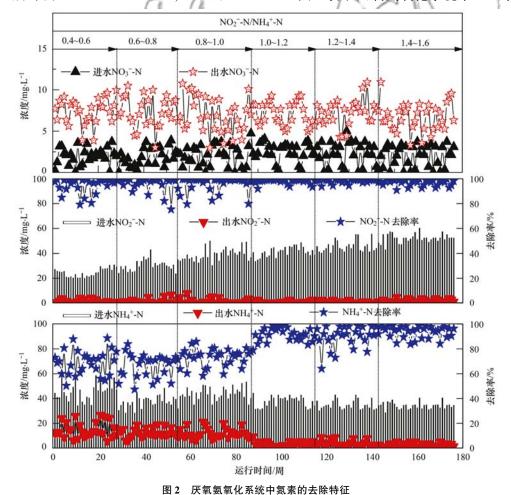
ASBR 反应器, 2. 排水口, 3. 搅拌器, 4. 水封瓶,
 排泥口, 6. 缓冲瓶, 7. pH、ORP 检测仪, 8. 温控仪
 图1 ASBR 反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of ASBR

出水浓度逐渐减小,但基本在 $5.86 \sim 25.82 \text{ mg·L}^{-1}$ 之间波动,去除率为 $57.68\% \sim 79.14\%$,主要原因

 $\mathbb{E}NH_4^+$ -N相对 NO_2^- -N过量. 厌氧氨氧化反应显著特 点就是NH₄⁺-N和NO₂⁻-N按照一定的比例发生反应, NH₄⁺-N和NO₂⁻-N同时作为厌氧氨氧化反应底物,当 NH₄⁺-N相对NO₂⁻-N过量时,NH₄⁺-N的去除量由 NO₂-N控制. NO₂-N出水浓度在 0.04 ~ 5.79 mg·L⁻¹之间波动. NO₃-N进水浓度均低于 3.72 mg·L⁻¹, NO₃-N出水浓度在 3.90~10.06 mg·L⁻¹ 之间波动, 主要是由于 COD 的存在使得系统内发 生反硝化,导致生成的NO,⁻-N相对较少. 阶段 Ⅱ (NO₂-N/NH₄+N在1.0~1.6之间)时,NH₄+N出水 浓度突然减小至 5.12 mg·L⁻¹, 这是因为进水 NH₄ -N相比阶段 I 较小且进水NO₂ -N/NH₄ -N逐渐 地接近理论值 1. 32^[17]. 当进水 NO₂ -N/NH₄ -N为 1.4~1.6时,NH₄+-N平均出水浓度和平均去除率 分别为 2.14 mg·L⁻¹和 93.62%. NO₂-N出水浓度 稳定, 平均出水浓度和去除率分别为 1.07 mg·L-1 和 97. 79%, NO₃-N平均出水浓度为 6. 52 mg·L 此时系统内脱氮性能最佳.

图 3 表示厌氧氨氧化系统中 TN 的去除特征



国 = 次中级中间水流下级标的互称的正

Fig. 2 Nitrogen removal characteristics of ANAMMOX system

进水 TN 浓度逐渐地增大,随着运行周期的增加,出水 TN 浓度逐渐地减小,由最开始的 20.30 mg·L⁻¹减小至 13.34 mg·L⁻¹,去除率由 63.12%升至 85.88%. 周凌等^[18]采用低基质人工配水启动厌氧氨氧化反应器时,发现最佳 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N为 1.02,NH₄⁺-N和NO₂⁻-N平均去除率分别为 94.5%和 97.4%. 闾刚等^[11]采用高基质人工配水,发现在进水 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N为 1.34 时,NH₄⁺-N和NO₂⁻-N的 去除率同时达到 99.9% 左右. 可能是由于在进行 厌氧氨氧化的同时伴随着少量反硝化作用或微生

物的同化作用,导致实际需要的 NO_2^- -N量大于理论所需,同时由于污泥浓度存在差异,导致生物脱氮效率有所不同。安芳娇等^[19]的研究采用低基质浓度的人工配水时,发现进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为 1. 40 时, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N出水浓度分别为 0. 8 $mg \cdot L^{-1}$ 和 1. 5 $mg \cdot L^{-1}$,去除率分别高达 96. 2% 和 95. 4%。而本试验中系统脱氮效能最好的进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为 1. 4~1. 6,这主要是因为本试验在有机物的存在下,厌氧氨氧化反应协同反硝化去除系统中的 TN.

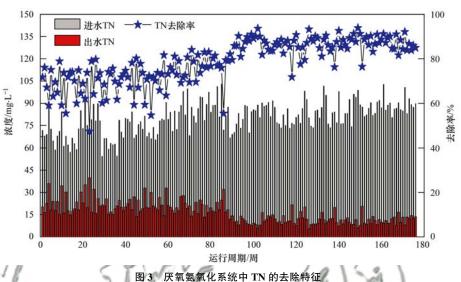


Fig. 3 Total nitrogen removal characteristics of ANAMMOX system

2.2 不同基质比下化学计量关系

图 4 表示不同基质比条件下厌氧氨氧化系统内 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N去除量和 NO_3^- -N生成量之比. 在阶段 I , 当进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 为 0.4 ~ 0.6 时, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N平均值为 0.74,较进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N高, ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N小于理论值 0.26,这是因为系统在有机物的存在下,发生了异养反硝化. 当 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 为 0.6 ~ 1.0 时, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N和 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N分别在其理论值附近浮动,说明厌氧氨氧化与反硝化协同不够稳定.

在阶段 II , 当 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为 $1.0 \sim 1.2$ 时, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N 平 均 值 为 1.19 , ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N平均值为 0.13 , 均比厌氧氨氧化反应的理论值小,这可能是由于反应系统内存在氨氧化菌(AOB),把少量的 NH_4^+ -N 氧 化为 NO_2^- -N. 当 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 为 $1.2 \sim 1.4$ 和 $1.4 \sim 1.6$ 时, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N平均值分别为 1.45 和 1.60 ,均比厌氧氨氧化反应的理论值大,这是由于系统中存

在亚硝酸盐氧化菌(NOB),将少量的NO $_{2}^{-}$ -N氧化成NO $_{3}^{-}$ -N; Δ NO $_{3}^{-}$ -N/ Δ NH $_{4}^{+}$ -N平均值分别为 0. 16 和 0. 17,这主要是由于系统内发生厌氧氨氧化的同时发生了异养反硝化,将生成的NO $_{3}^{-}$ -N反硝化为 N $_{2}$ 或N $_{3}$ 0.

当 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N为 1. 4~1. 6 时,系统内脱氮 效能最佳, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N和 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N 平均值分别为 1. 60 和 0. 17. 主要是因为实际生活污水中存在有机碳源,系统内发生了反硝化,将产生的 NO_3^- -N和发生厌氧氨氧化剩余的 NO_2^- -N还原为 N_2 . 而李媛 $[^{20}]$ 的研究发现,当采用人工配水时, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N都小于其理论值 1. 32,这是因为进水中存在少量的 DO,将部分 NH_4^+ -N 氧化成 NO_2^- -N; 同时 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N的值与理论值 0. 26 也存在偏差,这可能是因为厌氧氨氧化菌自身繁殖及内源反硝化所致.马斌 $[^{21}]$ 采用模拟亚硝化出水, ΔNO_2^- -N/ ΔNH_4^+ -N和 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N都小于其理论值,是因为 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N都小于其理论值,是因为 ΔNO_3^- -N/ ΔNH_4^+ -N都小于其理论值,是因为 ΔNO_2^- -N.

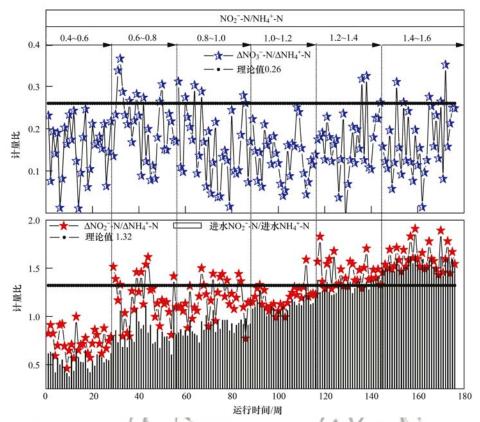


图 4 不同基质比下厌氧氨氧化系统内计量比关系

Fig. 4 Stoichiometric ratio relationship of ANAMMOX system under different substrate ratios

2.3 不同基质比下厌氧氨氧化和异养反硝化对脱 氮的贡献率及有机物的去除

图 5 表示不同基质比下厌氧氨氧化和异养反硝化对脱氮的贡献率及 COD 的去除. 当进水 NO_2 - N/NH_4 -N为 0.4 ~ 0.6 时,厌氧氨氧化在系统中对脱氮的平均贡献率为 87.72%,异养反硝化在系统中对脱氮平均贡献率为 12.28%,该阶段的厌氧氨氧

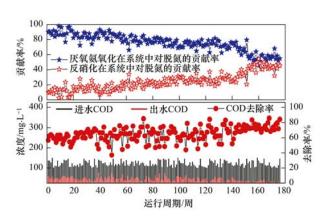


图 5 不同基质比下厌氧氨氧化和异养反硝化对脱氮的 贡献率及 COD 的变化特征

Fig. 5 Characteristics of contributions of ANAMMOX and heterotrophic denitrification to nitrogen removal and the variation of COD in the system under different substrate ratios

化菌在与反硝化菌竞争基质NO₂-N的过程中处于优势. 当进水NO₂-N/NH₄+N增大至 $1.4 \sim 1.6$ 时,厌氧氨氧化在系统中对脱氮的平均贡献率减小至 58.42%,异养反硝化在系统中对脱氮平均贡献率增大至 41.58%. 随着进水NO₂-N浓度的逐渐增大,NH₄+N浓度的不足,厌氧氨氧化菌与反硝化菌之间竞争优势被减弱,反硝化在系统中对脱氮贡献率逐渐增加,导致厌氧氨氧化对脱氮的贡献率降低. 本研究结果与魏思佳等[15]和安芳娇等[22]的研究结果一致. 还有研究表明[23~25],ANAMMOX 产生的NO₃-N可被反硝化菌利用,反硝化菌利用有机物将NO₃-N转化为 N_2 ,解除了有机物对厌氧氨氧化的抑制作用,同时产生的 CO_2 可为 ANAMMOX 提供无机碳源,即厌氧氨氧化菌与反硝化菌协同脱氮.

由图 5 可知,整个反应运行过程中,COD 平均进水浓度为 120.77 $mg \cdot L^{-1}$,其出水浓度随着进水 $NO_2^- \cdot N/NH_4^+ \cdot N$ 的增大逐渐减小,由最开始的 58.70 $mg \cdot L^{-1}$ 减小至 30.50 $mg \cdot L^{-1}$,分析其原因,主要是由于反应运行初期,厌氧氨氧化反应占据优势,异养反硝化较弱,导致系统内 COD 降解速率较慢,随着厌氧氨氧化反应逐渐地减弱,异养反硝化增强,

导致 COD 降解速率加快.

2.4 典型周期内各基质的降解特性

图 6 表示典型周期(进水NO, -N/NH, -N为 1.4 ~1.6)内各基质的降解特性. 典型周期结束后测得 MLVSS 浓度为2 570 mg·L⁻¹. 从中可知, NH₄⁺-N和 NO,-N的降解过程均为零级反应,线性关系良好, 比降解速率分别为 0.404 mg·(g·h)⁻¹ 和 0.599 $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$, 两者的比降解速率之比为 1.48, 大于 厌氧氨氧化反应的理论比值 1.32, 说明反硝化菌与 厌氧氨氧化菌竞争共同的反应底物 NO_2^- -N. 18 h 之 前, NO, -N的生成量为正值, 比生成速率为 0.107 $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$,与NH₄ -N的比降解速率之比为 0.26, 说明在这段时间内, 反硝化菌的主要反应基质为 NO₂-N. 18 h 之后, COD 比降解速率增大, 反硝化 不仅将发生厌氧氨氧化剩余的NO;-N反硝化, 且将 生成的NO、-N也反硝化、导致NO、-N的生成量为负 值,说明异养反硝化在系统中逐渐增强,与刘常敬 等[26]的研究结果相符.

综上可知,厌氧氨氧化和反硝化可实现协同脱氮除碳,然而厌氧氨氧化和反硝化过程都消耗 H^+ ,导致 pH 值升高,这还需要进一步地研究.

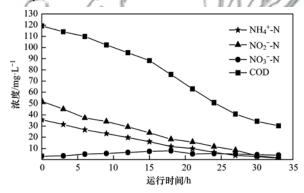


图 6 典型周期内各基质的降解特性

Fig. 6 Degradation characteristics of substances in a typical cycle

3 结论

- (1) 本试验在温度为 24° C,pH 为 7.2 ± 0.2 时,考察不同进水基质比 (NO_2^-N/NH_4^+-N) 对厌氧氨氧化与反硝化耦合脱氮除碳的影响. 当进水 NO_2^--N/NH_4^+-N 为 $1.4 \sim 1.6$ 时 系 统脱氮除碳效果 最 佳, NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 COD 平均出水浓度分别为 2.14、 1.07 和 30.50 mg·L⁻¹,去除率分别为 93.62%、 97.79% 和 74.75%, $\Delta NO_2^--N/\Delta NH_4^+-N和 \Delta NO_3^--N/\Delta NH_4^+-N分别为 <math>1.60$ 和 0.17.
 - (2)在整个运行过程中, 厌氧氨氧化与异养反

硝化协同脱氮除碳,随着进水NO₂-N/NH₄-N的增加,系统内厌氧氨氧化对脱氮的贡献率逐渐减小,异养反硝化对脱氮的贡献率逐渐增大. 系统内厌氧氨氧化与异养反硝化存在竞争和协同关系, TN 的去除是异养反硝化菌和厌氧氨氧化菌共同作用的结果.

(3) 典型周期内,即系统脱氮效果最佳时, $NO_2^--N和NH_4^+-N$ 的降解过程均为零级反应,两者线性关系良好,比降解速率分别为 $0.404 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $0.599 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$,两者的比降解速率之比为1.48.

参考文献:

- [1] Van De Graaf A A, De Bruijn P, Robertson L A, et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ¹⁵N studies in a fluidized bed reactor [J]. Microbiology, 1997, 143(7): 2415-2421.
- [2] 曹天昊, 王淑莹, 苗蕾, 等. 不同基质浓度下 SBR 进水方式 对厌氧氨氧化的影响[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(8): 2334-2341. Cao T H, Wang S Y, Miao L, *et al*. Influence of feeding modes
 - cao T H, Wang S Y, Miao L, et al. Influence of feeding modes on ANAMMOX under different influent substrate concentration in SBR[J]. China Environmental Science, 2015, 35(8): 2334-2341.
- [3] 姚俊芹,周少奇. 厌氧氨氧化生物脱氮研究进展[J]. 化工学报, 2005, **56**(10): 1826-1831.

 Yao J Q, Zhou S Q. Progress of biological nitrogen removal by anaerobic ammonium oxidation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, **56**(10): 1826-1831.
- [4] 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.
- [5] 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): 481-92.
- [6] 安芳娇,彭永臻,董志龙,等. 不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2770-2771.

 An F J, Peng Y Z, Dong Z L, *et al.* Performance of the removal of nitrogen during anaerobic ammonia oxidation using different operational strategies [J]. Environmental Science, 2018, **39** (6): 2770-2771.
- [7] Fux C, Boehler M, Huber P, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99(3): 295-306.
- [8] Ahn Y, Hwang I, Min K S. ANAMMOX and partial denitritation in anaerobic nitrogen removal from piggery waste [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(5-6); 145-153.
- [9] Tsushima I, Ogasawara Y, Kindaichi T, et al. Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (ANAMMOX) biofilm reactors[J]. Water Research, 2007, 41(8): 1623-1634.
- [10] Jin R C, Xing B S, Yu J J, et al. The importance of the

- substrate ratio in the operation of the ANAMMOX process in upflow biofilter [J]. Ecological Engineering, 2013, **53**: 130-137
- - Lü G, Xu L Z, Shen Y L, et al. Effect of substrate ratio on nitrogen removal performance of ANAMMOX in ABR [J]. Environmental Science, 2017, 38(5); 2006-2011.
- [12] 陈永,张树德,张杰,等. 亚硝酸盐氮浓度对厌氧氨氧化反应的影响[J]. 中国给水排水,2006,22(17):74-76.
 Chen Y, Zhang S D, Zhang J, et al. Influence of nitrite nitrogen concentration on ANAMMOX process [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(17):74-76.
- [13] 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 等. 厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮 处理城市污水[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 4174-4179. Zhang S Y, Wu P, Song Y L, *et al.* Nitrogen removal using ANAMMOX and denitrification for treatment of municipal sewage [J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 4174-4179.
- [14] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater (21st ed.) [M]. Washington, DC: American Public Health Association, 2007.
- [15] 魏思佳,于德爽,李津,等. 厌氧氨氧化与反硝化耦合脱氮除碳研究 I:COD/NH₄*-N对耦合反应的影响[J]. 中国环境科学,2016,36(3):759-767.

 Wei S J, Yu D S, Li J, et al. Simultaneous carbon and nitrogen removal by anaerobic ammonium oxidation and denitrification I; effect of COD/NH₄*-N on coupled reaction [J]. China Environmental Science, 2016, 36(3):759-767.
- [16] 尤永军. 游离氨(FA)对硝化菌活性的抑制影响试验研究 [D]. 兰州; 兰州交通大学, 2015.

 You Y J. Study on the effect of free ammonia (FA) on the inhibition of nitrifying bacteria activity [D]. Lanzhou; Lanzhou Jiaotong University, 2015.
- [17] 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.
- [18] 周凌, 操家顺, 蔡娟, 等. 低浓度氨氮条件下厌氧氨氧化反应器的启动研究[J]. 给水排水, 2006, **32**(11): 34-37. Zhou L, Cao J S, Cai J, *et al*. Experimental study on startup of

- ANAMMOX reactor under low ammonia concentration[J]. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(11): 34-37.
- [19] 安芳娇, 彭永臻, 张永辉, 等. 基质比对厌氧氨氧化脱氮性能的影响[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(3): 1010-1015.

 An F J, Peng Y Z, Zhang Y H, *et al.* Effect of substrate ratio on the performance of nitrogen removal through anaerobic ammonia oxidation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(3): 1010-1015.
- [20] 李媛. 厌氧氨氧化工艺启动和运行特性及其受抑机理研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [21] 马斌. 城市污水连续流短程硝化厌氧氨氧化脱氮工艺与技术 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.

 Ma B. Nitritation and ANAMMOX achieved in continous reactors treating sewage [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [22] 安芳娇, 赵智超, 黄利, 等. HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4302-4309. An F J, Zhao Z C, Huang L, *et al.* Effect of HRT on nitrogen removal using ANAMMOX and heterotrophic denitrification[J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4302-4309.
- [23] Bipin K P, Kazama F, Saiki Y, et al. Presence and activity of anammox and denitrification process in low ammonium-fed bioreactors[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(11): 2201-2206.
- [24] Chen H H, Liu S T, Yang F L, 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.
- [25] 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. Zhou S Q. Stoichiometric analysis of combined reaction of anaerobic ammonia oxidation with denitrification [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 34(5); 1-4.
- [26] 刘常敬,李泽兵,郑照明,等. 厌氧氨氧化耦合异养反硝化的脱氮性能及污泥性状[J]. 环境工程学报,2014,8(8):
 - Liu C J, Li Z B, Zheng Z M, et al. Nitrogen removal performance and sludge characteristics of ANAMMOX coupling heterotrophic denitrification [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(8): 3137-3142.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 11 Nov. 15, 2018

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO_x from Cement Industry		
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM _{2,5} Pollution in Lanzhou City		
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing		
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou		
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Heze City in Winter		
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China		
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing		
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai		
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process		
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taih	u SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, $\it et~al.$	(4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers		
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blo	oms	
		(4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level \cdots		
		(4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwes	st of Jiaozhou Bay	(4056)
Spatial Difference and Causes Analysis of the δ ¹⁵ N of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin		
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan		
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin		
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area		
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds		
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China		
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions		
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite		
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions		
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System		
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology		
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification		(5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low	C/N Urban Sewage	
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant		(5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetic	es	
		(5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tail	ings from Thermal Power Plant · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
$Impact\ of\ C/N\ Ratio\ on\ Nitrogen\ Removal\ Performance\ and\ N_2O\ Release\ of\ Granular\ Sludge\ CANON\ Reactor\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$		
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis		
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing		
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China		
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City		
Degradation of α -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO $_2$		
Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou		
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil		
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency		
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice		
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers		
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties		
Intercropping Arundo donax with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil		
$Daily\ Variation\ of\ CO_2\ Flux\ at\ Water-Air\ Interface\ and\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue and\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue and\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ the\ Three\ Gorges\ Revenue\ Analysis\ of\ Its\ Affecting\ Factors\ in\ a\ Typical\ River\ of\ three\ Typ$	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
CH ₄ Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake		
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland		
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field		
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission; A Review		
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods		
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment	ZHANG V. H.D., H.M.	(5276)