

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.8
第41卷 第8期

目次

首都重大活动与空气重污染应急减排措施效果对比分析 钟焱盛, 周颖, 程水源, 王晓琦, 邵玄逸 (3449)

基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素 高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 宋少洁, 史国良, 冯银厂 (3458)

餐饮源有机颗粒物排放特征 李源遽, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭, 胡敏 (3467)

华中地区黄冈市一次重度污染期间 PM_{2.5} 中 12 种微量元素特征及来源解析 陈展乐, 田倩, 毛瑶, 刘威杰, 石明明, 程钺, 胡天鹏, 邢新丽, 祁士华, 胡金旭 (3475)

艾比湖地区气溶胶光学特性分析 张喆, 丁建丽, 王瑾杰 (3484)

天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势 徐虹, 唐邈, 肖致美, 高璟贇, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文 (3492)

郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 于世杰, 杨健, 张栋 (3500)

长江三角洲 2010~2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单 朱永慧, 王倩, 黄凌, 殷司佳, 李莉, 王杨君 (3511)

北方常见绿化树种 BVOCs 排放特征及其与光合作用参数的相关性 许燕, 李双江, 袁相洋, 冯兆忠 (3518)

广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子 高平, 庄立跃, 王龙, 陈瑜萍, 闫慧, 沈劲, 范丽雅, 叶代启 (3527)

泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析 李凯, 刘敏, 梅如波 (3539)

有色冶炼园区道路扬尘中重金属污染特征及健康风险评价 冯于耀, 史建武, 钟曜谦, 韩新宇, 封银川, 任亮 (3547)

西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析 樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 秦青 (3556)

超低排放高湿度气态颗粒物监测方法及燃气电厂实际测试 胡月琪, 颜旭, 孔川, 张虎, 郭晓东 (3563)

厦门市船舶控制区大气污染物排放清单与污染特征 王坚, 黄屋, 刘艳英, 陈森阳, 吴艳聪, 何月云, 杨心怡 (3572)

基于交通流的成都市高分辨率机动车排放清单建立 潘玉瑾, 李媛, 陈军辉, 石嘉诚, 田红, 张季, 周敬, 陈霞, 刘政, 钱骏 (3581)

基于无人机多光谱影像和 OPT-MPP 算法的水质参数反演 黄昕晰, 应晗婷, 夏凯, 冯海林, 杨根晖, 杜晓晨 (3591)

不同水体分层对沉积物间隙水氮素垂向分布影响: 以三峡水库和小湾水库为例 刘静思, 朱晓声, 胡子龙, 张思思, 杨正健, 纪道斌, 刘德富 (3601)

城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为 赵昕, 陈浩, 贾其隆, 沈忱思, 朱弈, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (3612)

上海河道浮游植物群落结构时空变化特征及影响因素分析 许志, 陈小华, 沈根祥, 朱英, 钱晓雍, 张心良, 张卫, 胡双庆, 白玉杰 (3621)

过氧化钙 (CaO₂) 联合生物炭对河道底泥的修复 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 阮文权, 缪恒锋 (3629)

基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ - $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪 徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 何瑞亮 (3637)

三峡库区规模化顺坡沟壑果园氮、磷输出过程及流失负荷 严坤, 王玉宽, 刘勤, 徐佩, 闫洋洋 (3646)

高度城镇化地区城市小区降雨径流污染特征及负荷估算 高斌, 许有鹏, 陆苗, 林芷欣, 徐兴 (3657)

Fe@GOCS 的制备及其对水中 As(III) 的吸附 赵超然, 单慧媚, 曾春芽, 张进贤, 彭三曦 (3665)

微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉 (3675)

多孔填料特性对生物膜形成影响 江宇勤, 厉炯慧, 方治国 (3684)

硝化生物膜系统对低温的适应特性: MBBR 和 IFAS 李初, 于莉芳, 张兴秀, 戴子承, 滑思思, 彭党聪 (3691)

单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮 方文烨, 李祥, 黄勇, 郭超然, 胡羽婷, 陶仁杰 (3699)

间歇梯度曝气的生活污水好氧颗粒污泥脱氮除磷 张玉君, 李冬, 李帅, 张杰 (3707)

基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性 张星星, 王超超, 王焱, 徐乐中, 吴鹏 (3715)

基于 AHP-PROMETHEE II 法的鸟粪石磷回收污泥预处理方案决策 刘晓雷, 李安婕 (3725)

零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响 刘吉宝, 牛雨彤, 郁达伟, 谭颖峰, 左壮, 魏源送 (3731)

基于厌氧膜生物反应器的剩余污泥-餐厨垃圾厌氧共消化性能 戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 甄广印, 郑朝婷, 张瑞良, 何欣昱 (3740)

亚剂量抗生素诱导抗性基因水平迁移 袁其懿, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, 何义亮 (3748)

四环素胁迫对 *Shigella flexneri* 细菌四环素抗性基因抗性表达的影响过程 高品, 阮晓慧, 邱文婕, 薛罡, 钱雅洁 (3758)

羟胺对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的竞争性选择 乔昕, 王博, 郭媛媛, 彭永臻 (3765)

高温冲击对亚硝酸盐氧化过程中微生物菌群结构影响 侯晓薇, 牛永健, 李维维, 王光杰, 孙洪伟 (3773)

微生物种间相互作用产生锰氧化的普适性及其潜在应用 宁雪, 梁金松, 柏耀辉, 廖恺玲俐, 刘会娟, 曲久辉 (3781)

三亚河红树林表层沉积物中好氧氨氧化微生物的分布特征及潜在硝化速率 罗晴, 甄毓, 彭宗波, 贺惠 (3787)

臭氧污染对水稻生长、产量及矿质金属元素含量的影响 方笑堃, 罗小三, 张丹, 吴礼春, 邱丹, 陈志炜, 赵朕 (3797)

改变碳输入对新疆天山雪岭云杉林土壤呼吸的短期影响 邵康, 贡璐, 何学敏, 陈文静, 张雪妮, 朱海强 (3804)

有机无机肥配施对不同程度盐渍土 N₂O 排放的影响 周慧, 史海滨, 郭珈玮, 张文聪, 王维刚 (3811)

原位电阻热脱附土壤升温机制及影响因素 葛松, 孟宪荣, 许伟, 施维林 (3822)

羽序灯心草作为酸性矿山废弃地先锋植物潜力 黄建洪, 伏江丽, 严鑫睿, 尹凤, 田森林, 宁平, 李英杰 (3829)

滴灌方式和生物质炭对温室土壤矿质态氮及其微生物调控的影响 蔡九茂, 刘杰云, 邱虎森, 吕谋超, 周新国 (3836)

棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响 刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 吴相南 (3846)

不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响 魏宾纭, 周航, 刘佳炜, 张竞颐, 黄芳, 霍洋, 胡雨丹, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (3855)

螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响 覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 黄敬, 侯红波, 龙坚, 彭佩钦 (3862)

种植业面源污染防治技术发展历程分析及趋势预测 俞映惊, 杨林章, 李红娜, 朱昌雄, 杨祺, 薛利红 (3870)

《环境科学》征订启事 (3636) 《环境科学》征稿简则 (3764) 信息 (3538, 3628, 3724)

单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮

方文焯^{1,2}, 李祥^{1,2}, 黄勇^{1,2*}, 郭超然^{1,2}, 胡羽婷^{1,2}, 陶仁杰^{1,2}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 通过在厌氧氨氧化 (ANAMMOX) 连续流反应器中添加单质硫, 试图引入单质硫自养短程反硝化 (short-cut S⁰-SADN) 来强化 ANAMMOX 过程中 NO₃⁻-N 的去除. 在温度为 (33 ± 2) °C, pH 为 7.8 ~ 8.2 条件下, 探讨不同的进水 NH₄⁺-N/NO₂⁻-N 比对耦合系统中氮素转化以及 NO₂⁻-N 竞争特性的影响. 结果表明, 在不同的进水 NH₄⁺-N/NO₂⁻-N 比 (1:1.3、1:1.5、1:1 和 1:1.1) 下, 耦合系统的 TN 平均去除率分别达到了 96.78%、97.21%、94.68% 和 97.72%, 均远远大于 ANAMMOX 理论 TN 最高去除率 89%. 其中, 在进水 NH₄⁺-N/NO₂⁻-N 比为 1:1 或 1:1.1 条件下, 耦合系统能够实现单质硫自养短程反硝化耦合 ANAMMOX 深度脱氮的稳定运行. 在最佳进水 NH₄⁺-N/NO₂⁻-N 比 1:1.1、NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度分别为 240 mg·L⁻¹ 和 265 mg·L⁻¹ 条件下, TN 去除速率达到 1.50 kg·(m³·d)⁻¹, ANAMMOX 和 S⁰-SADN 途径的 TN 去除率分别稳定在 (95.68 ± 1.22)% 和 (2.04 ± 0.77)%. 在整个运行过程中, ANAMMOX 在底物 NO₂⁻-N 的竞争过程中一直占据着绝对的优势, ANAMMOX 菌的活性 (以 NH₄⁺-N/VSS 计) 稳定在 (0.166 ± 0.008) kg·(kg·d)⁻¹.

关键词: 单质硫自养短程反硝化 (short-cut S⁰-SADN); 厌氧氨氧化 (ANAMMOX); 深度脱氮; 进水 NH₄⁺-N/NO₂⁻-N 比; 竞争
中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2020)08-3699-08 **DOI:** 10.13227/j.hjkk.202002055

Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification

FANG Wen-ye^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, HUANG Yong^{1,2*}, GUO Chao-ran^{1,2}, HU Yu-ting^{1,2}, TAO Ren-jie^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: In order to enhance the removal of NO₃⁻-N in the ANAMMOX process, an element sulfur-based autotrophic short-cut denitrification (short-cut S⁰-SADN) was introduced by adding elemental sulfur to an ANAMMOX continuous flow reactor. The effects of different influent NH₄⁺-N/NO₂⁻-N ratios on the nitrogen conversion and NO₂⁻-N competitive characteristics in the coupled system were investigated at (33 ± 2) °C and a pH of 7.8-8.2. The results showed that under different influent NH₄⁺-N/NO₂⁻-N ratios (1:1.3, 1:1.5, 1:1, and 1:1.1), the average total nitrogen (TN) removal efficiency of the coupled system reached 96.78%, 97.21%, 94.68%, and 97.72%, respectively, which were much higher than the highest TN removal efficiency of the ANAMMOX theory (89%). Among them, the stable operation of deep nitrogen removal of the short-cut S⁰-SADN coupled with ANAMMOX was successfully achieved with an influent NH₄⁺-N/NO₂⁻-N ratio of 1:1 or 1:1.1. Under the optimal influent NH₄⁺-N/NO₂⁻-N ratio of 1:1.1, the concentrations of influent NH₄⁺-N and NO₂⁻-N were 240 mg·L⁻¹ and 265 mg·L⁻¹, respectively, the TN removal rate reached 1.50 kg·(m³·d)⁻¹, and the TN removal efficiency of ANAMMOX and S⁰-SADN pathways were stable at (95.68 ± 1.22)% and (2.04 ± 0.77)%, respectively. During the entire operational process, ANAMMOX always occupied an absolute advantage in the competition of substrate NO₂⁻-N, and the activity of ANAMMOX bacteria (NH₄⁺-N/VSS) was stable at (0.166 ± 0.008) kg·(kg·d)⁻¹.

Key words: element sulfur-based autotrophic short-cut denitrification (short-cut S⁰-SADN); anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX); deep nitrogen removal; influent NH₄⁺-N/NO₂⁻-N ratios; competition

厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 自 1995 年被发现以来, 因其能源消耗少、无需添加有机碳源、污泥产量低和脱氮效率高的特点成为当今污水处理的研究热点. 它是在厌氧或缺氧条件下, ANAMMOX 菌以 NO₂⁻-N 为电子受体, NH₄⁺-N 为电子供体, 产生 N₂ 并生成少量 NO₃⁻-N 的生物过程^[1-3]. 由于高 NH₄⁺-N 废水处理过程中易于实现稳定的亚硝化, 利于 NO₂⁻-N 的积累, 因此目前 ANAMMOX 工艺主要应用于高 NH₄⁺-N 废水 (垃圾渗滤液^[4]、污泥消化液^[5]、化工废水^[6] 和养猪场废水^[7] 等). 虽然 ANAMMOX 工艺在高 NH₄⁺-N 废水中

已经实现了较好的脱氮效果, 但是会产生约占去除 TN (NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N) 11% 的 NO₃⁻-N^[8]. 同时, 由于亚硝化过程很难完全抑制和淘洗 NOB, 因此存在一部分 NH₄⁺-N 被氧化成 NO₃⁻-N, 这样会造成出水 NO₃⁻-N 比理论值更高^[9], 导致出水 TN 过高难以达标排放, 因此需要对出水 NO₃⁻-N 进行后续的深度

收稿日期: 2020-02-10; 修订日期: 2020-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (2016YFC0401103); 国家自然科学基金项目 (51938010); 江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目

作者简介: 方文焯 (1994 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: 983297967@qq.com

* 通信作者, E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

处理.

目前,生物法是最经济、有效的脱氮方法,其中生物反硝化法可分为异养反硝化和自养反硝化.当运用 ANAMMOX 工艺处理低 C/N (<3) 的高 NH_4^+ -N 废水时,有研究人员有效地利用原水中的可生物降解有机物去除了大部分 NO_3^- -N^[4,10],进一步提高系统的 TN 去除率.但是当处理高 NH_4^+ -N 的无机废水或可生物降解有机物含量极低的低 C/N (<0.5) 高 NH_4^+ -N 废水时,由于这些废水中有机碳源不足,需要外加有机碳源进行反硝化,这样会造成运行费用高、投加量不易精准控制且会产生大量的剩余污泥,处理这些污泥同样需要增加额外的费用^[11,12].

近年来硫自养反硝化 (sulfur autotrophic denitrification, SADN) 技术得到了较为广泛的关注和快速发展.其中,单质硫型自养反硝化 (S^0 -SADN) 凭借脱氮速率快,污泥产量少,运行费用低和理化性质稳定等优点成为了研究的热点^[13,14],Chen 等^[15]在单一反应器中接种 ANAMMOX 和 S^0 -SADN 污泥进行耦合反应,成功实现了单质硫自养短程反硝化 (short-cut S^0 -SADN) 耦合 ANAMMOX 深度脱氮, TN 去除率稳定在 95%,出水 NO_3^- -N 控制在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.但是在接种混合污泥的系统中很难避免两类菌种对 NO_2^- -N 底物和生存空间的竞争,特别是在 NO_3^- -N 不足的情况下.目前,在单一反应器中通过 ANAMMOX 单一污泥进行自养反硝化耦合 ANAMMOX 脱氮的研究鲜有报道.周健等^[16]通过接种 ANAMMOX 污泥启动 S^0 -SADN,反应器 NO_3^- -N 去除负荷可达到 $0.56 \sim 0.71 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.基于 ANAMMOX 污泥可以通过驯化得到一定的硫自养反硝化脱氮能力,同时,ANAMMOX 工艺自身会产生一定量的 NO_3^- -N 副产物,故可接种 ANAMMOX 污泥直接启动耦合反应.同时,在单一反应器中,缓解或避免两菌种对 NO_2^- -N 的竞争是耦合反应深度脱氮成功的关键,因此,有必要对耦合反应器中 NO_2^- -N 的竞争特性进行探究.

ANAMMOX 工艺处理 NH_4^+ -N 废水一般需要亚硝化工艺的辅助,但是在实际运行过程中,亚硝化区出水 NO_2^- -N 与 NH_4^+ -N 的比值很难达到 ANAMMOX 反应的理论比 1.32,一般在 1~1.5 之间,过低或过高的进水 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 比都会导致 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 的不完全转化^[17],不能最大限度地发挥 ANAMMOX 工艺的脱氮能力,也会降低 TN 的去除率.为此,本研究以 ANAMMOX 反应为主,引入单质硫自养短程反硝化进行耦合,探讨不同的进水

NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比对耦合系统中氮素转化以及 NO_2^- -N 竞争特性的影响,以期对高 NH_4^+ -N 无机废水的深度处理提供参考.

1 材料与方 法

1.1 实验装置

本实验采用发酵罐作为耦合系统的反应器,如图 1 所示.该反应器由硼硅玻璃制成,罐体总体积 4 L,有效容积 3 L,外层用遮光布进行包裹.发酵罐反应器具有温度、转速、pH 显示及控制功能.反应器进水方式为连续流,进水流量由兰格蠕动泵控制,水力停留时间全程控制在 7.9 h, pH 控制在 7.8~8.2,温度通过循环水浴控制在 $(33 \pm 2)^\circ\text{C}$,搅拌转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.

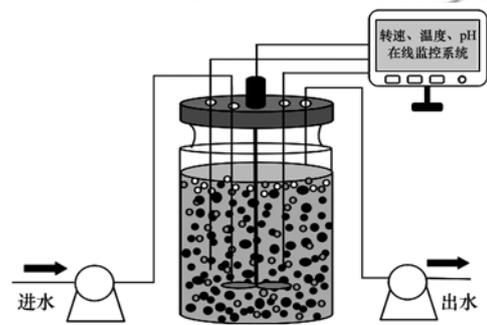


图 1 发酵罐反应器装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the fermentation tank reactor

1.2 接种污泥与反应器进水

接种污泥取自本课题组种泥反应器的 ANAMMOX 颗粒污泥,粒径为 1~2 mm,接种量为 500 mL,污泥性状较好, TN 去除率在 84% 左右, TN 去除速率在 $0.80 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右^[18].

废水采用人工配水,主要成分 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 分别由 NH_4Cl 和 NaNO_2 提供,浓度按需添加;其中基本培养液成分与微量元素按照文献[18]. pH 由 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或投加 NaHCO_3 进行调节,整个运行过程中每 2 d 往反应器中投加 5 g 粒径为 1 mm 的单质硫^[19] (其中第 52~67 d, 每 2 d 投加 7~8 g).

1.3 批次实验

在第 0 d (耦合反应开始前 1 d)、第 44 d、第 67 d 和第 120 d,从反应器内取颗粒污泥进行 ANAMMOX 活性与以 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 为底物的 S^0 -SADN 活性的测定.

首先将取出的颗粒污泥用自来水冲洗 3 遍以上以去除污泥表面的基质,先将配好的基质 (NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 混合液、 NO_2^- -N 溶液、 NO_3^- -N 溶液) 进行高纯氮吹脱 20 min,然后放入气浴振荡箱中加热至

35℃左右,从中取出 210 mL 相应的基质和预先用量筒静置后的颗粒污泥 40 mL 分别加入有效体积为 250 mL 的 3 个血清瓶中,在 200 r·min⁻¹的气浴振荡箱进行反应,其中测定 S⁰-SADN 活性时加入了 1 g 硫粉. 每隔 2 h 定时取样,分析测定样品中的 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 等指标,反应终止时取 100 mL 泥水混合液测定 MLVSS,最后分别计算出各阶段的污泥脱氮活性.

1.4 分析项目与测定方法

指标测定方法依据文献[20]. 进出水中的 NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 和 SO₄²⁻-S 浓度采用离子色谱法(戴安 IC-900, USA)测定; NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法测定; 悬浮固体(MLSS)和可挥发性悬浮固体(MLVSS)采用重量法测定; pH 值采用 pHS-3TC pH 计测定.

1.5 计算方法

反应器各脱氮指标计算公式如下:

$$\Delta\text{NH}_4^+\text{-N} = c(\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{inf}} - c(\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{eff}} \quad (1)$$

$$\Delta\text{NO}_2^-\text{-N} = c(\text{NO}_2^-\text{-N})_{\text{inf}} - c(\text{NO}_2^-\text{-N})_{\text{eff}} \quad (2)$$

参与 ANAMMOX 反应的 NO₂⁻-N, 来自单质硫自养短程反硝化(NO₃⁻-N→NO₂⁻-N):

$$c_{\text{short-cut}}(\text{NO}_2^-\text{-N}) = 1.30 \Delta\text{NH}_4^+\text{-N} - \Delta\text{NO}_2^-\text{-N} \quad (3)$$

单质硫自养短程反硝化中 NO₂⁻-N 积累率(nitrite accumulation efficiency, NAE):

$$\text{NAE} = \frac{c_{\text{short-cut}}(\text{NO}_2^-\text{-N})}{0.25\Delta\text{NH}_4^+\text{-N} - c(\text{NO}_3^-\text{-N})_{\text{eff}}} \times 100\% \quad (4)$$

耦合系统中的 TN 通过 ANAMMOX 和 S⁰-SADN

途径去除,各途径的 TN 去除率:

$$\eta_{\text{ANAMMOX}} = \frac{(1 + 1.30 - 0.25)\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}}{c(\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{inf}} + c(\text{NO}_2^-\text{-N})_{\text{inf}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\eta_{\text{S}^0\text{-SADN}} = \eta_{\text{TN}} - \eta_{\text{ANAMMOX}} \quad (6)$$

式中, $c(\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{inf}}$ 和 $c(\text{NH}_4^+\text{-N})_{\text{eff}}$ 分别为进水和出水 NH₄⁺-N 浓度, mg·L⁻¹; $c(\text{NO}_2^-\text{-N})_{\text{inf}}$ 和 $c(\text{NO}_2^-\text{-N})_{\text{eff}}$ 分别为进水和出水 NO₂⁻-N 浓度, mg·L⁻¹; $c(\text{NO}_3^-\text{-N})_{\text{eff}}$ 为出水 NO₃⁻-N 浓度, mg·L⁻¹. η_{TN} 、 η_{ANAMMOX} 和 $\eta_{\text{S}^0\text{-SADN}}$ 分别为耦合系统、ANAMMOX 途径和 S⁰-SADN 途径的 TN 去除率,%. 1.30 和 0.25 分别为 ANAMMOX 反应 $\Delta\text{NO}_2^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 实际平均摩尔比.

2 结果与讨论

在发酵罐内接种成熟的 ANAMMOX 颗粒污泥,通过提高进水基质浓度来提升系统氮负荷和出水 NO₃⁻-N 浓度,运行 53 d 后,进水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 提升到 150 mg·L⁻¹ 和 195 mg·L⁻¹ 左右,出水 NO₃⁻-N 稳定在 36 mg·L⁻¹, TN 去除率和去除速率分别稳定在 86.86% 和 0.91 kg·(m³·d)⁻¹. 计算出 53 d 内的平均 $\Delta\text{NO}_2^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\Delta\text{NO}_3^-\text{-N}/\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ 分别为 1.30 和 0.25,基本与理论值^[21]接近,这是由于污泥中 ANAMMOX 菌物种和群落方面的差异导致了 ANAMMOX 工艺的反应特性存在一定的差异,尤其是在氮转化比例和氮去除率方面^[15]. 随后开始往反应器中加入单质硫,进行单质硫自养短程反硝化耦合 ANAMMOX 脱氮研究. 反应器各阶段运行工艺参数如表 1 所示.

表 1 耦合系统运行各阶段工艺参数

Table 1 Experimental plan and operational conditions in the coupled system

阶段	时间/d	进水基质比例 (NH ₄ ⁺ -N/NO ₂ ⁻ -N)	进水浓度/mg·L ⁻¹		ANAMMOX 产生的 NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹
			NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	
I	0 ~ 44	1:1.3	147 ± 3	194 ± 4	37 ± 1
II	45 ~ 67	1:1.5	149 ± 2	226 ± 3	38 ± 1
III	68 ~ 85	1:1	144 ± 3	147 ± 2	34 ± 1
IV	86 ~ 103	1:1.1	189 ± 2	204 ± 3	47 ± 1
V	104 ~ 120	1:1.1	241 ± 2	265 ± 2	60 ± 1

2.1 耦合反应器中 S⁰-SADN 启动阶段脱氮性能

如图 2 (a) 所示,在进水 NH₄⁺-N/NO₂⁻-N 比为 1:1.3, NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 平均浓度分别为 147 mg·L⁻¹ 和 194 mg·L⁻¹ 下启动耦合反应器,前 7 d 内出水 NO₃⁻-N 无明显下降,从第 8 d 开始观察到出水 NO₃⁻-N 开始逐渐下降,SO₄²⁻-S 随之上升[图 2(b)]. 运行 30 d 后,出水 NO₃⁻-N 基本稳定在 5 mg·L⁻¹ 左右,SO₄²⁻-S 上升至 124 mg·L⁻¹. 耦合反应器启动过

程中出水 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 平均浓度分别为 1 mg·L⁻¹ 和 4 mg·L⁻¹, 平均去除率分别为 99.35% 和 97.92%,表明耦合反应器中 ANAMMOX 脱氮活性较好. 由图 3 可知,在系统平均 TN 容积负荷(TNLR)为 1.03 kg·(m³·d)⁻¹ 下,随着 S⁰-SADN 能力的不断提升,出水 NO₃⁻-N 不断下降,平均 TN 去除速率(TNRR)由最初的 0.91 kg·(m³·d)⁻¹ 逐渐上升到 1.01 kg·(m³·d)⁻¹, TN 去除率(TNRE)由最初的

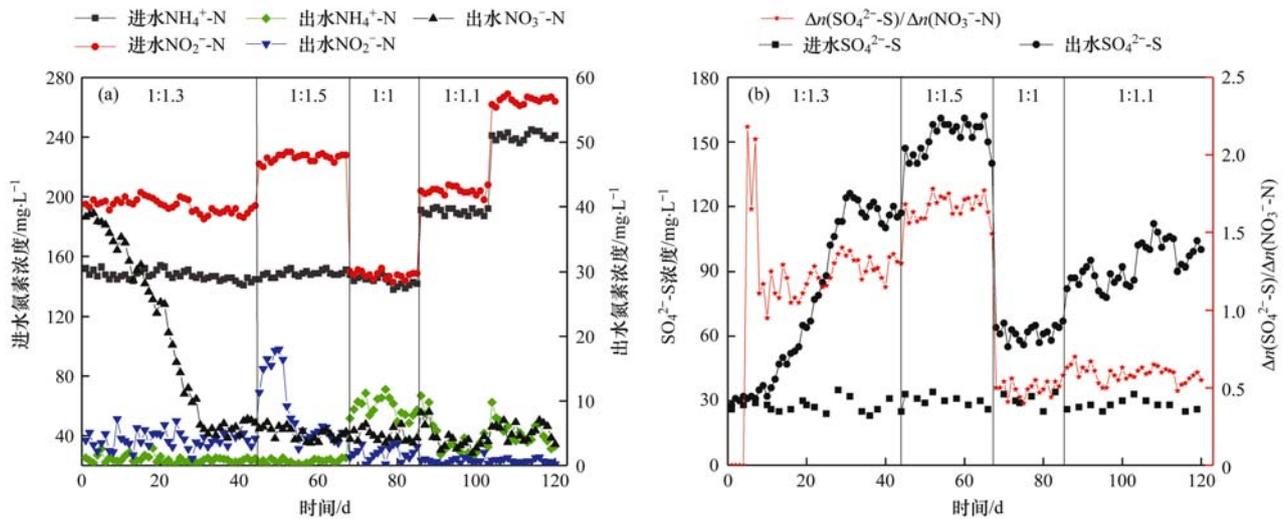


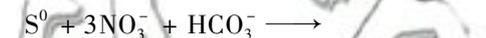
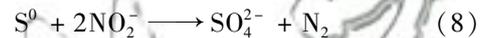
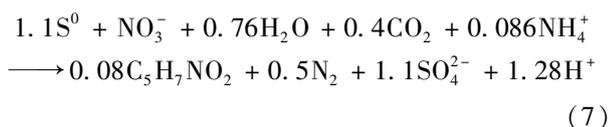
图 2 耦合反应器中氮素和硫酸盐浓度的变化

Fig. 2 Changes in the nitrogen and sulfate concentration in the coupled reactor

86.86% 上升到 96.78%。从 30 ~ 44 d 内可以看出, 耦合系统中各氮素进出水浓度都较平稳, 去除率也处在较高的水平, 说明耦合系统中 S^0 -SADN 反应启动成功, 反应器运行稳定, 此时处在一个动态平衡状态。

2.2 不同进水基质比例下耦合反应器的脱氮性能

在进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比为 1:1.3 条件下, 成功实现了 S^0 -SADN 与 ANAMMOX 的耦合, 使得出水 NO_3^- -N 大幅降低, 出水 TN 稳定在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 耦合系统的 TN 平均去除率达到 96.78%。之后继续改变反应进水基质比例, 在进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比为 1:1.5, 即 NO_2^- -N 充足的条件下, 前 7 d 内, 出水 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 与之前无明显变化, NO_2^- -N 上升明显, 达到 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右 [图 2(a)]。为了将这部分出水 NO_2^- -N 去除, 往反应器中加大硫粉的投加量, 结果出水 NO_2^- -N 开始迅速下降, 稳定后, 其平均浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均去除率达到 97.68%, TN 平均去除率随之上升至 97.21%, 耦合系统深度脱氮效果显著。由图 2(b) 可知进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比为 1:1.3 条件下稳定时期 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}\text{-S})/\Delta n(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 的平均值为 1.22, 与理论值 1.1^[22] [公式 (7)] 接近; 进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比为 1:1.5 条件下 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}\text{-S})/\Delta n(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 的平均值为 1.66, 这是由耦合系统中发生单质硫自养全反硝化 ($\text{NO}_3^-\text{-N} \rightarrow \text{N}_2$) 和 NO_2^- -N 型 S^0 -SADN ($\text{NO}_2^-\text{-N} \rightarrow \text{N}_2$) 共同作用的结果 [公式 (7) 和 (8)]。由此可得在进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比为 1:1.3 和 1:1.5 条件下, 耦合反应器中 ANAMMOX 产生的 NO_3^- -N 主要通过单质硫自养全反硝化去除。



有研究报道在 S^0 -SADN 过程中偶尔会发现 NO_2^- -N 的积累现象^[16,23~26], 因为 NO_2^- -N 是反硝化过程的中间产物, 在特定条件下由于 NO_2^- -N 的转化速率低于 NO_3^- -N 的转化速率, NO_2^- -N 就会容易成为最终产物从而产生一定的积累。现通过将进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比调成 1:1, 降低进水中 NO_2^- -N 的含量来研究耦合系统中能否发生单质硫自养短程反硝化, 从而为 ANAMMOX 提供基质。这样既可以降低单质硫的消耗量、 SO_4^{2-} -S 的产生量和碱度的消耗量, 根据 ANAMMOX 是自碱化反应, 又可以缓冲单质硫自养短程反硝化的耗碱情况。

在进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比为 1:1, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度分别为 $144 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $147 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 NO_2^- -N 相对不足的条件运行了 18 d, 如图 2(a) 所示, 出水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的平均浓度分别为 9、2 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中出水的 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 浓度与之前相比并无明显变化, 出水 NH_4^+ -N 有所升高。根据耦合开始之前得到的 ANAMMOX 实际平均摩尔比 1:1.3:0.25, 可知即使出水 NO_3^- -N 全部通过单质硫自养短程反硝化还原成 NO_2^- -N 为 ANAMMOX 提供底物基质, 也无法完全弥补进水中所缺少的那部分与 NH_4^+ -N 反应的 NO_2^- -N, 所以出水 NH_4^+ -N 稍微有所升高, 属于正常现象。由图 3 可知, 由于出水 NH_4^+ -N 的升高, 系统的 TN 去除率相比之前有所下降, 平均去除率降为 94.68%, 但是依然处于较高脱氮水平。为了将出水多余的 NH_4^+ -N 去除, 将进水 NH_4^+ -N/ NO_2^- -N 比调至 1:1.1, 并且通过继续提高进

水浓度的方式观察反应器在高氮负荷下的运行状况. 在进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度分别为 $241\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $265\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TNLR 为 $1.53\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 下, 出水 TN 稳定在 $11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TNRE 上升至 97.72% , TNRR 达到 $1.50\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$. 在不同的进水基质比中, 1:1.1 条件下的 TNRE 最高且还原单位 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 产生的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 浓度也较低, 说明最佳进水基质比为 1:1.1.

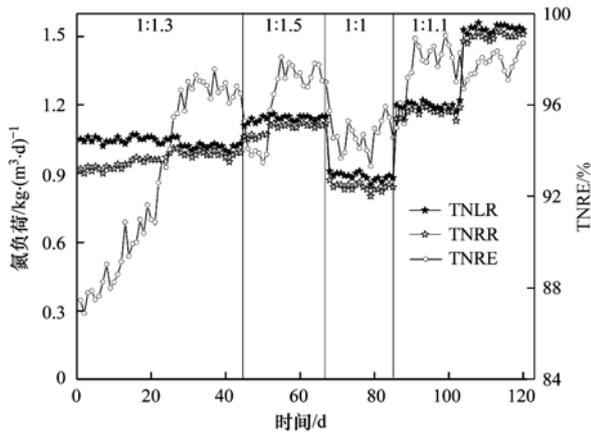


图3 耦合反应器中脱氮性能的变化

Fig. 3 Changes in the nitrogen removal performance in the coupled reactor

从表1和图2(a)可知, I和III两个阶段耦合系统去除的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 接近, 但是出水 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 的浓度由阶段I稳定运行下的 $119\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 大幅降低至阶段III下的 $62\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [图2(b)], 说明在阶段III下 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 并没有被彻底地还原. 由于反应器始终保持厌氧状态, 故 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 只能与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 通过 ANAMMOX 才能去除, 但在进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 明显不足的情况下, 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 依旧很低, 说明系统中发生了单质硫自养短程反硝化反应. 其中在进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ 比为 1:1 和 1:1.1 条件下 $\Delta n(\text{SO}_4^{2-}\text{-S})/\Delta n(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 的平均值分别为 0.50 和 0.59[图2(b)], 均比其理论值 0.33^[27][公式(9)]稍大, 主要是因为耦合反应器中存在着少量的单质硫自养全反硝化现象. 其中在阶段V, ANAMMOX 产生了 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 但实际上出水只检测到了 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 经计算其中有 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 经过单质硫自养短程反硝化转化成了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 参与了 ANAMMOX, NAE 为 74.07% 左右, $14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 通过全反硝化去除了.

如图4所示, 耦合系统中的 TN 由 ANAMMOX 和 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 途径共同去除, 其中 ANAMMOX 是 TN 去除的主要途径. 在进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ 比为 1:1.3 阶段, ANAMMOX 途径的 TN 去除率稳定在 87.56% 左右, 与单一 ANAMMOX 工艺 TN 最高去除率 89%

相接近, 耦合系统的 TN 去除率随着 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 途径的 TN 去除率上升而上升, 最终稳定在 96.78%; 其次在进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ 比为 1:1.5 阶段, 由于进水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 充足, 耦合系统中无法通过 ANAMMOX 去除的那部分 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 ANAMMOX 产生的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 均通过 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 去除, 这导致 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 途径的 TN 去除率有所增大; 最后在进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 相对不足的阶段, 可以看出耦合反应器中的 TN 几乎全部通过 ANAMMOX 途径去除, $\text{S}^0\text{-SADN}$ 途径去除的 TN 所占比例极小.

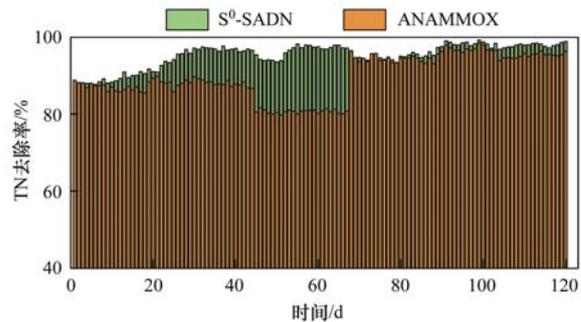


图4 耦合反应器中各反应的 TN 去除率

Fig. 4 TN removal efficiency of each reaction in the coupled reactor

综上所述, 在不同的进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ 比下, 通过 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 耦合 ANAMMOX 均可以实现深度脱氮, TN 去除率最低为 94.68%, 最高可达到 97.72%, 均远远大于 ANAMMOX 理论 TN 最高去除率 89%^[8], 这是由 ANAMMOX 菌和 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 菌共同作用的结果.

2.3 耦合过程中各阶段污泥脱氮活性变化

为了探究在耦合过程中各生物反应的污泥脱氮活性变化, 取各阶段反应器中的颗粒污泥, 进行批次实验来确定其脱氮活性(以 N/VSS 计), 图5为耦合过程中各阶段污泥的 ANAMMOX 活性和 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 活性批次实验结果. 阶段1~4 颗粒污泥的 ANAMMOX $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除活性分别为 0.154 、 0.165 、 0.168 和 $0.175\text{ kg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除活性分别为 0.200 、 0.223 、 0.250 和 $0.242\text{ kg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为底物的 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 去除活性分别为 0.019 、 0.042 、 0.051 和 $0.028\text{ kg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为底物的 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 去除活性分别为 0.015 、 0.049 、 0.055 和 $0.057\text{ kg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$.

由图5可知, 在阶段1(耦合反应开始前1d), ANAMMOX 颗粒污泥具有较低的 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 能力. 经过44d 耦合反应器的运行, 在第2阶段, 以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为底物的 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 活性上升至阶段1的2.2倍; 同样, 以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为底物的 $\text{S}^0\text{-SADN}$ 活性上升至阶段1的3.3倍. 阶段2~4, 以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为底物的 $\text{S}^0\text{-SADN}$

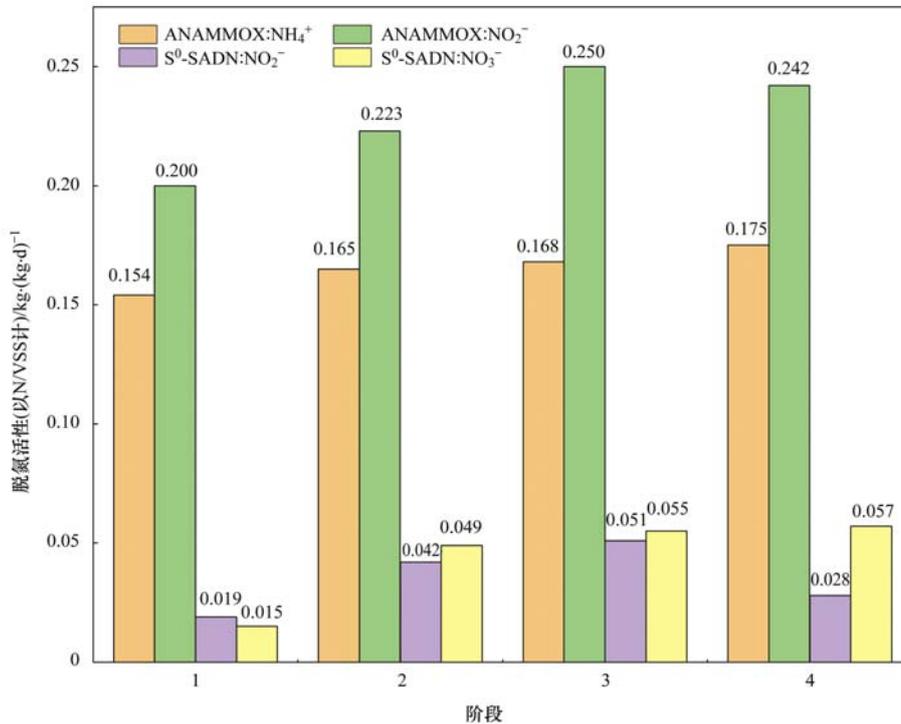


图5 耦合过程中各阶段污泥脱氮活性变化

Fig. 5 Changes in the nitrogen removal activity of sludge during the coupling process

活性先上升后迅速下降,可能是因为在阶段4,耦合系统中单质硫自养短程反硝化积累的NO₂⁻-N几乎全部通过ANAMMOX去除,极少部分通过S⁰-SADN去除,导致S⁰-SADN菌处于长期缺乏NO₂⁻-N的饥饿状态,反应活性有所下降;而NO₃⁻-N的转化一直不受影响,故以NO₃⁻-N为底物的S⁰-SADN活性趋于稳定.从阶段1~4,ANAMMOX的氮素去除活性呈现缓慢上升的趋势,说明在ANAMMOX反应器中引入S⁰-SADN,且随着S⁰-SADN活性的上升,ANAMMOX脱氮活性不受影响.

2.4 ANAMMOX菌与S⁰-SADN菌对NO₂⁻-N的竞争特性分析

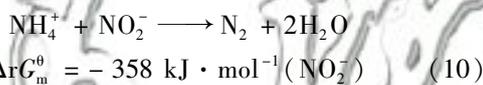
在单一反应器中,缓解或避免ANAMMOX菌和S⁰-SADN菌对底物NO₂⁻-N的竞争是S⁰-SADN耦合ANAMMOX成功的关键所在.首先在进水NH₄⁺-N/NO₂⁻-N比为1:1.3,即ANAMMOX的理论摩尔比时,经2.2节分析可知此阶段NH₄⁺-N和NO₂⁻-N基本全部通过ANAMMOX去除,NO₃⁻-N通过单质硫自养全反硝化反应去除,出水没有NO₂⁻-N的积累,可能是因为在反应器启动阶段,系统中单质硫比较充足的条件下,S⁰-SADN菌将积累的NO₂⁻-N继续还原成了N₂.其次在进水NH₄⁺-N/NO₂⁻-N比为1:1.5,即NO₂⁻-N相对充足的条件下,起初,出水NO₂⁻-N并没有被完全去除,直到加大单质硫的投加量后,出水三氮才几乎完全去除,说明在单质硫充分的条件下,系统中多余的

NO₂⁻-N也能被去除,避免了长期运行下反应器内积累的大量NO₂⁻-N对ANAMMOX菌的活性产生抑制.在NO₃⁻-N和NO₂⁻-N同时存在的情况下,观察到系统出水NO₃⁻-N一直处于较低水平,起初出水中NO₂⁻-N剩余,经过加大单质硫的投加量后也大大降低,说明在耦合反应器中,单质硫会优先和NO₃⁻-N发生反应,在NO₃⁻-N不足的情况下,才会和NO₂⁻-N发生反应,这与Chen等^[15]的研究结果一致.最后在进水NH₄⁺-N/NO₂⁻-N比为1:1以及1:1.1,即NO₂⁻-N相对不足的条件,经2.2节分析可知此阶段耦合反应器中S⁰-SADN主要发生的是单质硫自养短程反硝化反应,在耦合系统中既去除了ANAMMOX产生的NO₃⁻-N,又为ANAMMOX提供了基质,还大幅降低了出水SO₄²⁻-S的产生.

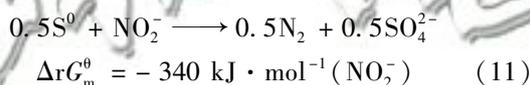
NO₂⁻-N是ANAMMOX和S⁰-SADN的共同底物,因此,在耦合反应器中,这两种生物反应之间难免存在着对NO₂⁻-N的竞争^[28].但是本实验在不同的进水NH₄⁺-N/NO₂⁻-N比下,耦合系统中的NH₄⁺-N基本都能够通过ANAMMOX完全去除,说明在耦合系统中ANAMMOX几乎不受S⁰-SADN的影响,即ANAMMOX菌在底物NO₂⁻-N的竞争过程中一直占据着绝对的优势.系统中的NO₂⁻-N会优先和NH₄⁺-N发生ANAMMOX反应,导致此现象发生的主要原因:①从菌群占比的角度分析,因为接种的ANAMMOX颗粒污泥脱氮性能较好,其中

ANAMMOX 菌是优势菌,而 S^0 -SADN 菌是后期通过加入单质硫逐渐筛选、富集出来的,并且 S^0 -SADN 菌属于化能自养型微生物,其最大细胞生长速率为 $0.022 \sim 0.043 \text{ h}^{-1}$ [29],污泥产率 ($0.4 \sim 1.11 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,以 $\text{VSS}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 计) [30] 相对较低,在耦合系统菌群中的比例较小,对 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的竞争能力较弱; ②从热力学的角度分析,就两生物反应对 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 竞争而言,根据公式 (10) [31] 和公式 (11) 可知 ANAMMOX 反应的标准吉布斯自由能低于 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 型 S^0 -SADN,表明 ANAMMOX 比 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 型 S^0 -SADN 更容易发生. 有研究报道表明,单质硫与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 反应产生 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 优先于与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 反应生成 N_2 ,当单质硫为电子供体, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体且充足的时候, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 可以有效地积累 [26, 32]. 当在单一反应器中进行耦合时,这些机制可以减少甚至避免 ANAMMOX 和 S^0 -SADN 过程之间的竞争. 故在进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_2^- \text{-N}$ 比为 1:1 和 1:1.1,即 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 相对不足的情况下,单质硫自养短程反硝化能够将 ANAMMOX 产生的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 转化成 $\text{NO}_2^- \text{-N}$,继续参与 ANAMMOX 反应,从而实现耦合系统深度脱氮.

ANAMMOX:



$\text{NO}_2^- \text{-N}$ 型 S^0 -SADN:



3 结论

(1) 在 ANAMMOX 反应器中添加单质硫,运行 7 d 后出现 S^0 -SADN 现象,运行 30 d 成功实现 S^0 -SADN 与 ANAMMOX 的耦合,出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 稳定在 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, TN 平均去除率达到 96.78%.

(2) 在不同的进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_2^- \text{-N}$ 比下,耦合系统均能实现深度脱氮, TN 去除率最低为 94.68%,最高可达到 97.72%,去除率均远远大于 ANAMMOX 理论 TN 最高去除率 89%. 其中,在进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_2^- \text{-N}$ 比为 1:1 或 1:1.1 ($\text{NO}_2^- \text{-N}$ 不足) 条件下,耦合系统能够实现单质硫自养短程反硝化耦合 ANAMMOX 深度脱氮的稳定运行,通过单质硫自养短程反硝化将 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原成 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 为 ANAMMOX 提供基质.

(3) 在温度为 $(33 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH 为 7.8 ~ 8.2,最佳进水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_2^- \text{-N}$ 比为 1:1.1、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度分别为 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $265 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, TN 平均去除率达到 97.72%, TNRR 达到 1.50

$\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, ANAMMOX 和 S^0 -SADN 途径的 TN 去除率分别稳定在 $(95.68 \pm 1.22)\%$ 和 $(2.04 \pm 0.77)\%$.

(4) 在整个运行过程中, ANAMMOX 在底物 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的竞争过程中一直占据着绝对的优势,耦合系统中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 优先与 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 发生 ANAMMOX 反应.

参考文献:

- [1] Jetten M S M, Cirpus I, Kartal B, *et al.* 1994-2004: 10 years of research on the anaerobic oxidation of ammonium [J]. *Biochemical Society Transactions*, 2005, **33**(1): 119-123.
- [2] Van De Graaf A A, Mulder A, De Bruijn P, *et al.* Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, **61**(4): 1246-1251.
- [3] 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.
- [4] Li X, Yuan Y, Wang F, *et al.* Highly efficient of nitrogen removal from mature landfill leachate using a combined DN-PN-Anammox process with a dual recycling system [J]. *Bioresour Technol*, 2018, **265**: 357-364.
- [5] Arriagada C, Guzmán-Fierro V, Giustinianovich E, *et al.* NOB suppression and adaptation strategies in the partial nitrification-Anammox process for a poultry manure anaerobic digester [J]. *Process Biochemistry*, 2017, **58**: 258-265.
- [6] Keluskar R, Nerurkar A, Desai A. Development of a simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonia oxidation and denitrification (SNAD) bench scale process for removal of ammonia from effluent of a fertilizer industry [J]. *Bioresour Technol*, 2013, **130**: 390-397.
- [7] Molinuevo B, García M C, Karakashev D, *et al.* Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: effect of organic matter content on process performance [J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100**(7): 2171-2175.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Ding S Z, Bao P, Wang B, *et al.* Long-term stable simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process treating real domestic sewage using suspended activated sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **339**: 180-188.
- [11] Glass C, Silverstein J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation [J]. *Water Research*, 1998, **32**(3): 831-839.
- [12] Bezbaruah A N, Zhang T C. Performance of a constructed wetland with a sulfur/limestone denitrification section for wastewater nitrogen removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(8): 1690-1697.
- [13] Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, *et al.* Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. *Water Research*, 2007, **41**(6): 1253-1262.
- [14] Di Capua F, Papirio S, Lens P N L, *et al.* Chemolithotrophic

- denitrification in biofilm reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **280**: 643-657.
- [15] Chen F M, Li X, Yuan Y, *et al.* An efficient way to enhance the total nitrogen removal efficiency of the Anammox process by S^0 -based short-cut autotrophic denitrification [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **81**: 214-224.
- [16] 周健, 黄勇, 刘忻, 等. 硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1061-1069.
Zhou J, Huang Y, Liu X, *et al.* Element sulfur autotrophic denitrification combined anaerobic ammonia oxidation [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1061-1069.
- [17] 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 等. 基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响[J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5058-5064.
An F J, Huang J M, Huang L, *et al.* Effect of substrate ratio on removal of nitrogen and carbon using anaerobic ammonium oxidation and denitrification [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5058-5064.
- [18] 陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 等. 厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5605-5611.
Chen F M, Gu C W, Hu Y T, *et al.* Granular characteristics of anaerobic ammonia oxidation sludge during the recovery process [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5605-5611.
- [19] 马航, 朱强, 朱亮, 等. 单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2235-2242.
Ma H, Zhu Q, Zhu L, *et al.* Effect of element sulfur particle size and type of the reactor on start-up of sulfur-based autotrophic denitrification reactor [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2235-2242.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Sahinkaya E, Dursun N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(2): 144-149.
- [23] Zhang T C, Lampe D G. Sulfur; limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments [J]. *Water Research*, 1999, **33**(3): 599-608.
- [24] Sahinkaya E, Dursun N, Kilic A, *et al.* Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: control of sulfate production [J]. *Water Research*, 2011, **45**(20): 6661-6667.
- [25] 姚鹏程, 袁怡, 龙震宇, 等. 新型单质硫自养生物膜反应器脱氮性能研究[J]. *现代化工*, 2018, **38**(5): 181-186.
Yao P C, Yuan Y, Long Z Y, *et al.* Study on denitrification performance of a new elemental sulfur autotrophic biofilm reactor [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, **38**(5): 181-186.
- [26] Chen F M, Li X, Gu C W, *et al.* Selectivity control of nitrite and nitrate with the reaction of S^0 and achieved nitrite accumulation in the sulfur autotrophic denitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **266**: 211-219.
- [27] Batchelor B, Lawrence A W. A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur [J]. *Water Research*, 1978, **12**(12): 1075-1084.
- [28] Kalyuzhnyi S, Gladchenko M. DEAMOX - New microbiological process of nitrogen removal from strong nitrogenous wastewater [J]. *Desalination*, 2009, **248**(1-3): 783-793.
- [29] Tian D, Shon H K, Chun D J, *et al.* Isolation and characterization of sulfur-utilizing denitrifiers from the sulfur-oxidizing denitrification process [J]. *Biotechnology Letters*, 2003, **25**(19): 1605-1608.
- [30] Zeng H, Zhang T C. Evaluation of kinetic parameters of a sulfur-limestone autotrophic denitrification biofilm process [J]. *Water Research*, 2005, **39**(20): 4941-4952.
- [31] Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature [J]. *Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie*, 1977, **17**(6): 491-493.
- [32] Li X, Yuan Y, Huang Y, *et al.* Simultaneous removal of ammonia and nitrate by coupled S^0 -driven autotrophic denitrification and Anammox process in fluorine-containing semiconductor wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **661**: 235-242.

CONTENTS

Comparison Analysis of the Effect of Emission Reduction Measures for Major Events and Heavy Air Pollution in the Capital	ZHONG Yi-sheng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i>	(3449)
Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data	GAO Jie, SHI Xu-rong, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(3458)
Emission Characteristics of Particulate Organic Matter from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>	(3467)
Characteristics and Sources of 12 Trace Amount Elements in PM _{2.5} During a Period of Heavy Pollution in Huanggang, Central China	CHEN Zhan-le, TIAN Qian, MAO Yao, <i>et al.</i>	(3475)
Aerosol Optical Properties over the Ebinur Region	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie	(3484)
Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin	XU Hong, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3492)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou	LI Yi-dan, YIN Sha-sha, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(3500)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs) from Biomass Burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018	ZHU Yong-hui, WANG Qian, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(3511)
Emission Characteristics of Biogenic Volatile Compounds (BVOCs) from Common Greening Tree Species in Northern China and Their Correlations with Photosynthetic Parameters	XU Yan, LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, <i>et al.</i>	(3518)
Characteristics of Surface Ozone and Impact Factors at Different Station Types During the Autumn in Guangzhou	GAO Ping, ZHUANG Li-yue, WANG Long, <i>et al.</i>	(3527)
Pollution Characteristics and Sensitivity Analysis of Atmospheric Ozone in Taian City	LI Kai, LIU Min, MEI Ru-bo	(3539)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Non-ferrous Smelting Parks	FENG Yu-yao, SHI Jian-wu, ZHONG Yao-qian, <i>et al.</i>	(3547)
Pollution and Source Analysis of Heavy Metal in Surface Dust from Xi'an University Campuses	FAN Xin-yao, LU Xin-wei, LIU Hui-min, <i>et al.</i>	(3556)
Monitoring Method of Total Particulate Matter in Ultra-low-emission and High-humidity Exhaust Gas from Stationary Sources and an Actual Test in a Gas Power Plant	HU Yue-qi, YAN Xu, KONG Chuan, <i>et al.</i>	(3563)
Vessels' Air Pollutant Emissions Inventory and Emission Characteristics in the Xiamen Emission Control Area	WANG Jian, HUANG Zhi, LIU Yan-ying, <i>et al.</i>	(3572)
Method for High-resolution Emission Inventory for Road Vehicles in Chengdu Based on Traffic Flow Monitoring Data	PAN Yu-jin, LI Yuan, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>	(3581)
Inversion of Water Quality Parameters Based on UAV Multispectral Images and the OPT-MPP Algorithm	HUANG Xin-xi, YING Han-ting, XIA Kai, <i>et al.</i>	(3591)
Effects of Different Water Stratification on the Vertical Distribution of Nitrogen in Sediment Interstitial Waters: A Case Study of the Three Gorges Reservoir and Xiaowan Reservoir	LIU Jing-si, ZHU Xiao-sheng, HU Zi-long, <i>et al.</i>	(3601)
Pollution Status and Pollution Behavior of Microplastic in Surface Water and Sediment of Urban Rivers	ZHAO Xin, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial and Temporal Variation of Phytoplankton Community Structure and Its Influencing Factors in Shanghai River Channels	XU Zhi, CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, <i>et al.</i>	(3621)
Restoration of River Sediment by Calcium Peroxide (CaO ₂) Combined with Biochar	LI Yu-ping, JIANG Ying-ying, LIU Bao-ming, <i>et al.</i>	(3629)
Quantification of Nitrate Sources to Groundwater in Karst Trough-valley Areas Based on Dual Stable Isotopes of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and the IsoSource Model	XU Lu, JIANG Yong-jun, DUAN Shi-hui, <i>et al.</i>	(3637)
Dynamic Process of Nitrogen and Phosphorus Export and Loss Load in an Intensive Orchard with Ridge and Furrow Plantation in the Three Gorges Reservoir Area	YAN Kun, WANG Yu-kuan, LIU Qin, <i>et al.</i>	(3646)
Analysis of Rainfall Runoff Pollution and Pollution Load Estimation for Urban Communities in a Highly Urbanized Region	GAO Bin, XU You-peng, LU Miao, <i>et al.</i>	(3657)
Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan	ZHAO Chao-ran, SHAN Hui-mei, ZENG Chun-ya, <i>et al.</i>	(3665)
Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution	XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(3675)
Effect of Porous Fillers Properties on Biofilm Growth	JIANG Yu-qin, LI Jiong-hui, FANG Zhi-guo	(3684)
Adaptability of Nitrifying Biofilm Systems to Low Temperature: MBBR and IFAS	LI Ren, YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, <i>et al.</i>	(3691)
Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification	FANG Wen-ye, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3699)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Domestic Sewage Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, LI Shuai, <i>et al.</i>	(3707)
Rapid Start-up and Stability of Partial Denitrification Based on Different Waste Sludge Sources	ZHANG Xing-xing, WANG Chao-chao, WANG Yao, <i>et al.</i>	(3715)
Decision-making Analysis of Excess Sludge Pretreatment for Struvite Recovery Based on AHP-PROMETHEE II Method	LIU Xiao-lei, LI An-jie	(3725)
Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron	LIU Ji-bao, NIU Yu-tong, YU Da-wei, <i>et al.</i>	(3731)
Performance of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste	DAI Jin-jin, NIU Cheng-xin, PAN Yang, <i>et al.</i>	(3740)
Antibiotics Induce Horizontal Gene Transfer of Resistance at Sublethal Concentrations	YUAN Qi-yi, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, <i>et al.</i>	(3748)
Impact of Tetracycline Antibiotic on the Transcriptional Expression of Tetracycline Resistance Genes in <i>Shigella flexneri</i>	GAO Pin, RUAN Xiao-hui, QIU Wen-jie, <i>et al.</i>	(3758)
Competitive Selection of Hydroxylamine on Ammonia Oxidizing Bacteria and Nitrite Oxidizing Bacteria	QIAO Xin, WANG Bo, GUO Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(3765)
Analysis of the Effect of Temperature on the Microbial Flora Structure During the Nitrite Oxidation Process Using 16S rRNA High-throughput Sequencing	HOU Xiao-wei, NIU Yong-jian, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(3773)
Universality and Potential Application of Mn(II) Oxidation Triggered by Microbial Interspecies Interactions	NING Xue, LIANG Jin-song, BAI Yao-hui, <i>et al.</i>	(3781)
Distribution and Potential Nitrification Rates of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Surface Sediments of Mangrove in Sanya River	LUO Qing, ZHEN Yu, PENG Zong-bo, <i>et al.</i>	(3787)
Effects of Ozone Pollution on Growth, Yields, and Mineral Metallic Element Contents of Paddy Rice	FANG Xiao-kun, LUO Xiao-san, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3797)
Short Term Effects of a Changing Carbon Input on the Soil Respiration of <i>Picea schrenkiana</i> Forests in the Tianshan Mountains, Xinjiang	SHAO Kang, GONG Lu, HE Xue-min, <i>et al.</i>	(3804)
Effects of the Combined Application of Organic and Inorganic fertilizers on N ₂ O Emissions from Saline Soil	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, GUO Jia-wei, <i>et al.</i>	(3811)
Mechanism and Influencing Factors of Increasing Soil Temperature by <i>in-situ</i> Electrical Resistance Heating	GE Song, MENG Xian-rong, XU Wei, <i>et al.</i>	(3822)
Acid Mine Wasteland Reclamation by <i>Juncus ochraceus</i> Buchen as a Potential Pioneer Plant	HUANG Jian-hong, FU Jiang-li, YAN Xin-rui, <i>et al.</i>	(3829)
Effects of Drip Irrigation Patterns and Biochar Addition on Soil Mineral Nitrogen and Microbial Regulation of Greenhouse	CAI Jiu-mao, LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, <i>et al.</i>	(3836)
Effects of Cotton Stalk Biochar on the Structure and Function of Fungi Community in Alkaline Rhizosphere Soil of Rice Under Cadmium Pollution	LIU Shi-dou, HAN Yao-guang, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i>	(3846)
Effects of Different Treatments with Water Management Combined with Leaf Spraying Silicon Fertilizer on Cd Accumulation in Rice	WEI Bin-yun, ZHOU Hang, LIU Jia-wei, <i>et al.</i>	(3855)
Effects of Chelate GLDA on the Remediation of Cadmium Contaminated Farmland by <i>Pennisetum purpureum</i> Schum	QIN Jian-jun, TANG Sheng-shuang, JIANG Kai, <i>et al.</i>	(3862)
Situation Analysis and Trend Prediction of the Prevention and Control Technologies for Planting Non-Point Source Pollution	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, LI Hong-na, <i>et al.</i>	(3870)