

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0595

张锦耀,周少奇,王敬平,等.2016.磷酸盐对 CANON 工艺的脱氮特性研究[J].环境科学学报,36(5):1615-1621

Zhang J Y, Zhou S Q, Wang J P, et al. 2016. Effect of phosphate on the performance of the CANON process[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(5): 1615-1621

## 磷酸盐对 CANON 工艺的脱氮特性研究

张锦耀<sup>1</sup>, 周少奇<sup>1,2,3,4,\*</sup>, 王敬平<sup>1</sup>, 秦玉洁<sup>1,3,4</sup>, 袁金鹏<sup>1</sup>, 伍启文<sup>1</sup>

1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广州 510006

2. 贵州科学院, 贵阳 550001

3. 华南理工大学 亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510640

4. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006

收稿日期: 2015-06-17 修回日期: 2015-07-17 录用日期: 2015-07-30

**摘要:**为考察全程自养脱氮(CANON)处理高浓度含氮磷废水的可能性,以人工配制高氨氮废水为进水,研究了磷酸盐对连续流 CANON 工艺的脱氮性能的影响.结果表明:CANON 反应器控制 pH 在 7.60~7.80, HRT 为 16.5 h 和温度(30±1) °C 的条件下,当磷酸盐浓度为 30 mg·L<sup>-1</sup>时,反应器的脱氮性能达到最高, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 平均去除率为 98.3%, TN 的平均去除率 85.3%, NRR 为 1.1 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>.磷酸盐浓度大于 30 mg·L<sup>-1</sup>时,反应器内的微生物浓度逐渐降低,总氮去除效率逐渐降低.在整个磷酸盐试验期间,磷酸盐对短程硝化无明显影响,而对 ANAMMOX 反应影响较大.

**关键词:**磷酸盐; CANON 工艺; 脱氮性能

文章编号: 0253-2468(2016)05-1615-07

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Effect of phosphate on the performance of the CANON process

ZHANG Jinyao<sup>1</sup>, ZHOU Shaoqi<sup>1,2,3,4,\*</sup>, WANG Jingping<sup>1</sup>, Qin Yujie<sup>1,3,4</sup>, YUAN Jinpeng<sup>1</sup>, WU Qiwen<sup>1</sup>

1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006

2. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001

3. State Key Laboratory of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640

4. Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, South China University of Technology, Guangzhou 510006

Received 17 June 2015; received in revised form 17 July 2015; accepted 30 July 2015

**Abstract:** The feasibility of CANON (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) process for treating ammonium-rich and phosphate wastewater was studied with a synthetic ammonia-rich wastewater. Under the condition that pH at 7.60~7.80, hydraulic retention time 16.5 h and temperature(30±1) °C, when phosphate concentration was 30 mg·L<sup>-1</sup>, the highest nitrogen removal was obtained, and the average removal rate of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and TN were 98.3% and 85.3%, with NRR of 1.1 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. The nitrogen removal efficiency and the concentration of microorganisms reduced as the phosphate concentration increased over 30 mg·L<sup>-1</sup>. There was no apparent effect on short-cut nitrification, however, adverse effect on the ANAMMOX reaction during the whole phosphate experiments.

**Keywords:** phosphate; CANON process; nitrogen removal performance

### 1 引言(Introduction)

全程自养脱氮(completely autotrophic nitrogen

removal over nitrite, CANON)是将厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)和短程硝化(partial nitrification, PN)结合到一个反应器内

**基金项目:**国家自然科学基金项目(No.21277052);亚热带建筑科学国家重点项目(No.2014ZB04);中央高校基本科研业务费专项资金(No.2014ZM0085);教育部留学人员科研启动基金

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No.21277052), the State Key Laboratory of Subtropical Building Science (No.2014ZB04), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.2014ZM0085) and the Project Sponsored by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry

**作者简介:**张锦耀(1989—),男, E-mail: 252972308@qq.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

**Biography:** ZHANG Jinyao (1989—), male, E-mail: 252972308@qq.com; \* **Corresponding author**, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

的新型生物脱氮工艺 (Third *et al.*, 2001; 周少奇, 2000). 部分氨氮首先通过氨氧化细菌 (ammonia-oxidizing Bacteria, AOB) 转化为亚硝态氮, 剩余的氨氮和亚硝态氮被 ANAMMOX 菌转化为氮气而实现对氮素的去除 (周少奇, 2006), 是一种简捷的脱氮途径, 且 ANAMMOX 菌与 AOB 菌属于自养菌 (Strous *et al.*, 1999), 倍增时间较长, 故 CANON 工艺具有不消耗有机碳源、污泥产量少、降低曝气量等优点 (付昆明等, 2014). 但 CANON 工艺的运行条件极为苛刻, 导致 CANON 工艺的应用较少, 目前主要应用于垃圾渗滤液 (Qiao *et al.*, 2008) 和污泥消化液 (Adriano *et al.*, 2009) 等高氨氮废水的处理.

CANON 工艺的关键在于 AOB 菌与 ANAMMOX 菌的协作共生, 任何一方受到不利影响时, 整个工艺都不能有效运行, 而 ANAMMOX 菌的影响因素众多, 其中磷酸盐对 ANAMMOX 菌有一定的抑制作用 (Oshiki *et al.*, 2011; 鲍林林等, 2013). CANON 是多因素影响的生物脱氮过程, 先前的研究主要集中在溶解氧、pH、温度和基质浓度等对该工艺的脱氮特性影响 (郭劲松等, 2009; Cho *et al.*, 2011; 刘涛等, 2013), 而磷酸盐对 CANON 工艺的脱氮特性是否有影响, 目前尚未见报道.

工业上的化肥厂废水 (主要指复合肥) 和制药行业都含有较高浓度的氮和一定浓度的磷酸盐 (王元月等, 2013), 故研究磷酸盐对 CANON 工艺的影响, 可为 CANON 处理含氮磷废水提供依据, 具有重要的理论和现实意义. 本实验利用稳定运行的 CANON 工艺, 考察磷酸盐对 CANON 工艺脱氮特性的影响, 以为实际废水的工程应用提供理论基础.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 实验废水

试验采用模拟废水, 主要成分为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 进水磷酸盐 (以 P 计) 浓度通过投加  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  来调整, 其他矿质元素为  $\text{CaCl}_2$  为  $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  为  $1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{MgSO}_4$  为  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 微量元素 I (EDTA 为  $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{FeSO}_4$  为  $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和微量元素 II ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为  $430 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为  $990 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为  $190 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为  $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_4$  为  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为  $220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 均为  $1.2 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 2.2 实验装置

实验装置和工艺流程如图 1 所示, 反应器由有机玻璃制成, 有效容积  $2.4 \text{ L}$ , 见图 1. 废水通过恒流泵 (BT-100B) 将模拟废水从反应器底部泵入, 出水由出水口流出, 反应器内添加 BM 填料, 规格为  $\phi 10 \times 8$ , 比表面积为  $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , 载体平均湿密度约为  $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 用增氧泵 (海利, 中国) 进行曝气, 曝气量通过转子流量计调节, 反应器底部有微孔气泡石, 可以将空气进行分散. 反应器中有在线工业 pH 计和 DO 溶氧仪对混合液中的 pH 和溶解氧实时在线监控; pH 的范围保持在  $7.60 \sim 7.80$ , 当混合液的 pH 在  $7.60$  以下时, 电脑会启动加碱泵自动加入  $\text{NaHCO}_3$  碱液 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 进行控制; 溶解氧一般通过调节曝气量控制在  $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 为防止光能自养菌的生长, 反应器外部包裹黑布遮光, 反应器外围设有循环水套管, 外接恒温水箱使反应器内温度保持在  $(30 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ .

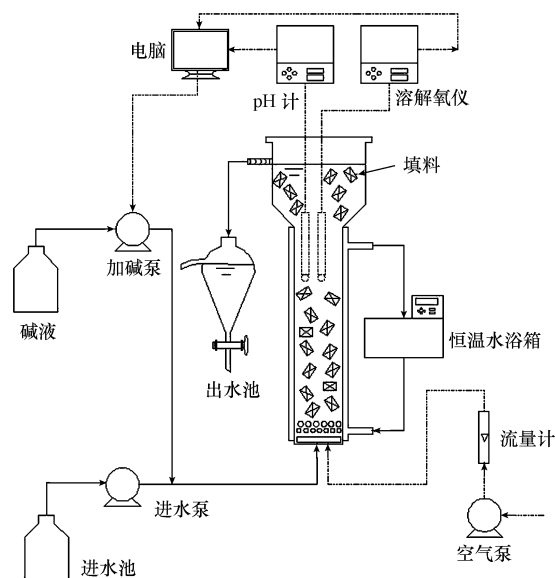


图 1 实验装置和工艺流程图

Fig.1 Experimental apparatus and process flow diagram

### 2.3 分析项目和方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 纳氏试剂分光光度法 (国家环保局, 2002);  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ : N-(1-萘基)-乙二胺光度法 (国家环保局, 2002);  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ : 紫外分光光度法 (国家环保局, 2002); MLSS、MLVSS: 重量法 (国家环保局, 2002); 总磷: 钼锑抗分光光度法 (国家环保局, 2002); pH 值: PHG8006 型在线 pH 计; 电导率: DDG8103A 电导率仪; 溶解氧 DO: DOC8008A 全自动工业溶氧仪; TN 通过下式计算:  $\text{TN} = \text{NH}_4^+\text{-N} +$

### NO<sub>2</sub>-N+NO<sub>3</sub>-N

在反应器启动时,往反应器内加入硝化污泥和少量的 ANAMMOX 污泥,保持反应器内的溶解氧浓度在 0.5~1.0 mg·L<sup>-1</sup>左右,整个试验分为启动运行和磷酸盐试验两个阶段,第 1~31 d 为反应器的启动运行阶段(A 阶段),32~113 d 为磷酸盐实验阶段(B 阶段).

## 3 结果(Results)

### 3.1 CANON 反应器的启动与稳定运行阶段(A 阶段)

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 TN 的变化情况分别如图 2~3 所示.由图 2 和图 3 可知,通过增大反应器 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度和减小水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 来提高反应器内的氮容积负荷,每次增大氮容积负荷时,反应器内的脱氮效率出现短期的降低后得到快速提升,CANON 反应器内

的脱氮效率和负荷逐渐提高.

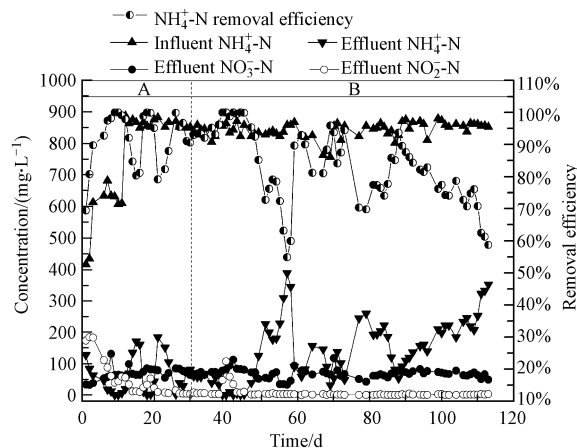


图 2 进出水质浓度和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率

Fig.2 The influent or effluent substrate concentrations and the removal efficiency of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N

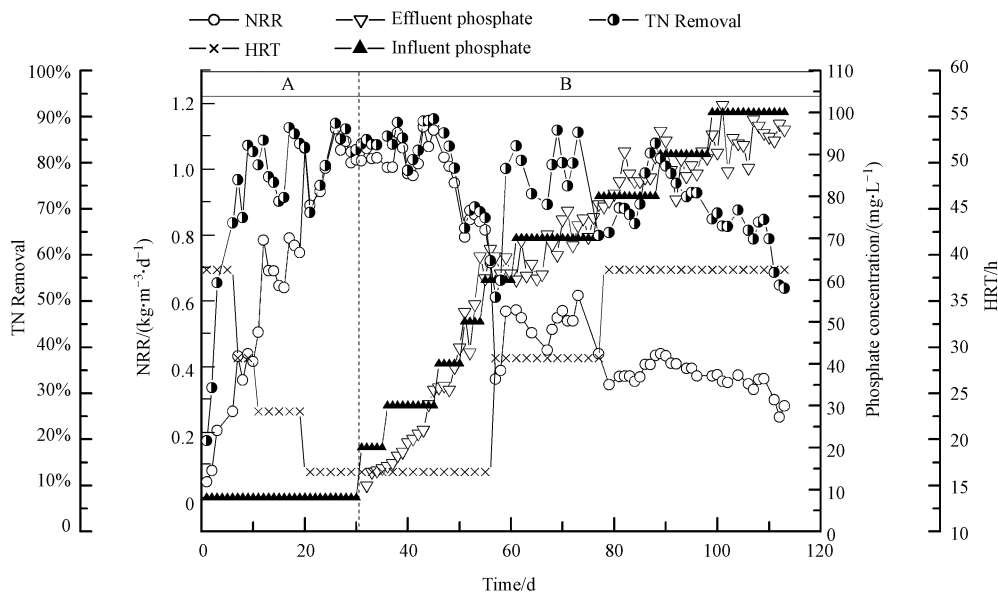


图 3 氮去除负荷、HRT 和进出水磷酸盐浓度

Fig.3 The nitrogen removal rate, HRT and influent and effluent phosphate concentration

在此阶段进水磷酸盐浓度(以 P 计)为 8 mg·L<sup>-1</sup>,作为微生物生长所需的元素.在第 20 d,反应器进水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度达到 850 mg·L<sup>-1</sup>,HRT 达到 16.5 h,总氮去除负荷(NRR)达到 1.1 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率为 95.1%,TN 去除率达到 83.3%,之后至第 31 d,反应器内的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率为 92.9%,NRR 为 1.1 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,TN 去除率达到 84.1%,反应器内的脱氮效率始终保持着高效稳定的趋势,证明

CANON 工艺已成功启动.

### 3.2 磷酸盐对 CANON 反应器的脱氮特性影响

在实验第 32 d 开始(B 阶段),保持其他试验条件不变,进行磷酸盐投加实验.试验第 32~35 d,反应器内的磷酸盐浓度增至 20 mg·L<sup>-1</sup>(图 2~图 3),反应器的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率保持在 92.1%以上,平均出水浓度为 59.9 mg·L<sup>-1</sup>,NRR 保持在 1.0 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,平均 TN 去除率为 84.3%,在磷酸盐浓度为

20 mg·L<sup>-1</sup>时,对反应器的影响不大。

在第36~45 d,将磷酸盐的浓度增至30 mg·L<sup>-1</sup>期间出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N明显降低,平均NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N出水浓度达到14.2 mg·L<sup>-1</sup>,平均NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N出水浓度为81.6 mg·L<sup>-1</sup>,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N出水浓度平均在27.7 mg·L<sup>-1</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率明显升高,平均值去除率为98.3%,TN平均去除率85.3%,NRR平均在1.1 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,可知适当增加磷酸盐的浓度,有利于促进反应器的脱氮活性。试验第46~49 d,磷酸盐的浓度升至40 mg·L<sup>-1</sup>,反应器的脱氮性能发生轻微的变化,平均出水的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度为47.9 mg·L<sup>-1</sup>,NRR平均去除1.0 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,暂时还未受到明显影响,但NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TN的去除效果较低于磷酸盐浓度为30 mg·L<sup>-1</sup>的阶段。

试验第50 d,磷酸盐的浓度升至50 mg·L<sup>-1</sup>(图2~图3)。第51 d,反应器NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的出水浓度突增至225.5 mg·L<sup>-1</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率从95.3%下降至72.8%,TN去除率从86.5%降至65.8%,NRR从1.1 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>减至0.8 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,CANON工艺的脱氮性能开始受到影响。第54 d,反应器的出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度为179.1 mg·L<sup>-1</sup>左右,NRR为0.8 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>。保持反应器的运行条件不变,在第55 d继续增大进水磷酸盐的浓度至60 mg·L<sup>-1</sup>,反应器的出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度逐渐提高,第57 d时,出水升高至387.0 mg·L<sup>-1</sup>,去除率为54.9%,NRR为0.6 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,随着磷酸盐的增加,反应器的脱氮效果逐渐变差。

第58 d,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率为59.9%,TN去除率为54.4%,反应器内的NRR达到0.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,保持磷酸盐和氨氮的进水浓度不变,增大HRT至28.8 h,之后第59 d,反应器内的脱氮效率得到很大的提高,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TN去除率分别升至89.7%和78.8%。第61~75 d,保持HRT在28.8 h,继续提高磷酸盐的进水浓度至70 mg·L<sup>-1</sup>,此时NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TN的平均去除率为88.9%和79.7%,NRR达到0.5 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的平均出水浓度为88.9 mg·L<sup>-1</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N平均出水浓度在1.2 mg·L<sup>-1</sup>,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N平均出水浓度为74.4 mg·L<sup>-1</sup>。

第76 d,磷酸盐浓度升至80 mg·L<sup>-1</sup>。第77 d时,出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N增至243.4 mg·L<sup>-1</sup>,NRR降至0.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,至76~85 d,平均出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N在190 mg·L<sup>-1</sup>以上,TN去除率升至68.0%。在第86 d将HRT增大至38.4 h,第88 d时出水氨氮逐渐降低至51.9 mg·L<sup>-1</sup>,NRR为0.4 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,TN去除率升至

84.2%。

第89~98 d,使进水磷酸盐浓度升至90 mg·L<sup>-1</sup>,出水NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N较前一个阶段有所升高,平均出水浓度为113.3 mg·L<sup>-1</sup>,TN去除率降至66.6%,NRR为0.3 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>。试验第99 d,再次将磷酸盐的浓度提高到100 mg·L<sup>-1</sup>,反应器的出水效果进一步恶化,TN去除率和NRR逐渐降低,到试验113 d时,出水的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N达到351.4 mg·L<sup>-1</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TN去除率为58.8%和52.8%,NRR降至0.28 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>。第114 d开始,停止磷酸盐实验,恢复磷酸盐进水浓度8 mg·L<sup>-1</sup>。综合以上分析,随着磷酸盐浓度的增加,反应器的脱氮性能逐渐降低,磷酸盐对CANON工艺的脱氮有一定的抑制作用。

### 3.2 磷酸盐对短程硝化和ANAMMOX稳定性的影响

由3.1节可知,磷酸盐对CANON反应器的脱氮效果有影响,可知当磷酸盐浓度增大到一定浓度时,反应器的脱氮性能效果变差,故磷酸盐可能对反应器内的菌群有一定的抑制作用,而CANON工艺的运行主要需AOB菌和ANAMMOX菌的协同作用,因此,通过分析短程硝化和ANAMMOX的稳定性来推断磷酸盐对两种菌的影响。

短程硝化的稳定性可通过进出水 $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的变化与进出水 $\Delta(\text{TN})$ 变化的比值来判断短程硝化的稳定性(付昆明等,2012),当 $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})/\Delta(\text{TN})$ 与0.127的差值大于0时,表明短程硝化不完全,差值越大,短程硝化的效果越不理想。

在整个实验阶段,进出水 $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})/\Delta(\text{TN})$ 的比值如图4所示。由图4可知,在整个实验阶段, $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})/\Delta(\text{TN})$ 的比值大部分都小于理论值

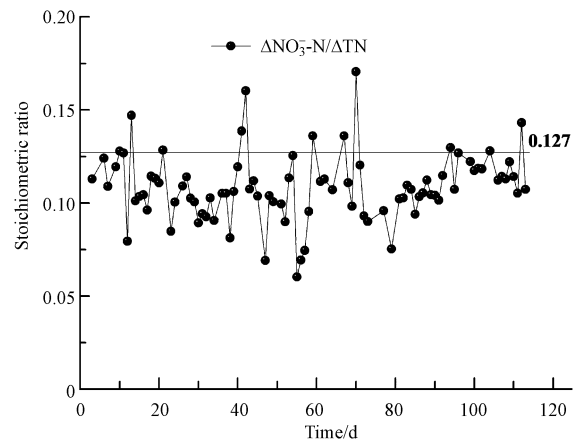


图4  $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})/\Delta(\text{TN})$ 的化学计量比

Fig.4 The stoichiometric ratios of  $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})/\Delta(\text{TN})$

0.127, 平均值是 0.109, 其差值大部分小于 0, 故在整个磷酸盐实验阶段, 短程硝化的效果较为稳定。

ANAMMOX 的效果主要通过 TN 的去除效果来衡量(付昆明等, 2012)。由图 3 可知, 随着磷酸盐浓度的增加, NRR 的去除效果逐渐降低。如在试验第 99 d, 保持曝气量等其他条件不变, 增大磷酸盐的浓度至  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 反应器的出水氨氮进一步升高, NRR 和 TN 去除率逐渐降低, 故在磷酸盐试验中 ANAMMOX 的运行表现较不稳定, 磷酸盐对 ANAMMOX 菌的稳定性有影响。因此可知, 磷酸盐对 CANON 反应器的影响, 主要是磷酸盐对 ANAMMOX 菌有一定的抑制作用。

### 3.3 反应器内微生物浓度变化

由下图可知, 在反应器启动期间的第 11 d 和 19 d, 进水磷酸盐浓度保持在  $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 11 d 比 19 d 的微生物浓度有所降低, 这可能是在启动阶段时, 在新的环境下较适合 AOB 菌和 ANAMMOX 菌的生长, 污泥中原有的微生物菌群大部分不适应环境而死亡, 其他菌的主导优势逐渐消失或者被淘汰, 且 AOB 菌和 ANAMMOX 菌的倍增时间较长, 故导致 CANON 工艺内微生物的浓度降低。

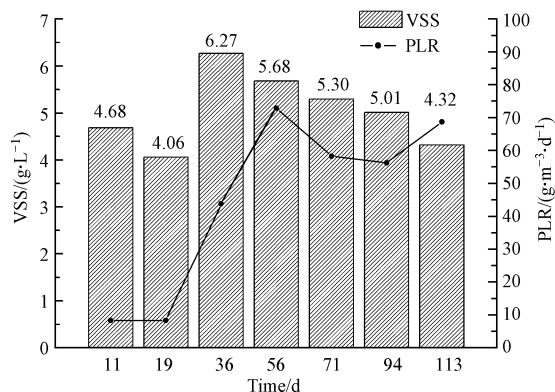


图 5 CANON 反应器内微生物随时间的变化

Fig.5 Changes in microbial concentration over time in the CANON

第 36 d, 磷酸盐浓度达到  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应器内的微生物浓度比前期的较高, 反应器内的 AOB 菌和 ANAMMOX 菌在适宜的条件下得到快速的生长。在磷酸盐浓度达到  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的期间, 反应器呈现出稳定高效的脱氮效率。第 56 d, 当磷酸盐浓度达到  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 微生物受到明显抑制, 反应器微生物浓度降低, 脱氮效果变差, 出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  浓度升高, NRR 下降至  $0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。第 71 d 时微生物浓度比 56 d 低, 主要的原因可能是受磷酸盐或 HRT 变化的影

响, 第 94 d 和 113 d 在相同的 HRT 的条件下, 随着磷酸盐浓度的增加, 微生物的浓度逐渐降低。第 113 d 时, 磷酸盐浓度达到  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 反应器内的微生物浓度达到最低, 脱氮效率持续降低。

## 4 讨论 (Discussion)

CANON 工艺是依靠 AOB 菌和 ANAMMOX 菌的协同作用进行生物脱氮, 任何一种细菌受到不利影响时都会导致工艺的脱氮效果变差。不少学者研究了磷酸盐对 ANAMMOX 的影响作用(见表 1)。从表 1 可知, 多数研究得出: 一定浓度下, 磷酸盐对 ANAMMOX 菌有一定的抑制作用, 会导致 ANAMMOX 菌的活性降低, 但影响的浓度和程度都说法不一。

磷酸盐对 Anammox 菌的影响机理目前尚未得知。可能的原因有三: 其一是磷酸盐在厌氧条件下, 可能转化为磷化氢, 而磷化氢对厌氧微生物有一定的抑制作用。研究发现磷化氢可由厌氧微生物还原磷酸盐形成, 在厌氧环境中普遍存在 (Roels *et al.*, 2011), 且郭夏丽等发现磷化氢对厌氧微生物(硫酸盐还原菌)有抑制作用(郭夏丽等, 2013), 磷化氢可能对 ANAMMOX 菌有抑制作用, 导致反应器的脱氮性能变差。其二是当磷酸盐浓度较高时, 细菌表面可能吸附较多的磷酸盐, 降低了微生物与氮素、或营养元素的接触, 也能使微生物的活性受到影响。第三个可能的原因是在高浓度磷酸盐条件下, 反应器内可能生成鸟粪石为主的晶体, 这些晶体可能附着在微生物表面, 导致微生物的反应基质缺乏, 从而导致反应器的脱氮效果下降。有学者认为当磷酸盐浓度达到一定范围时, 反应器内将会产生鸟粪石为主的晶体, 这些晶体占据污泥之间的部分空隙后, 将会阻塞水流通道, 使得 Anammox 反应基质缺乏, 从而影响反应器脱氮效果(王俊安等, 2009; 鲍林林等, 2013), 而有外国学者得出当 pH 值大于 8.00 时才较易形成鸟粪石 (Doyle *et al.*, 2002), 因此, 反应器内生成磷酸盐物质而附着在微生物表面, 导致反应效果变差的说法有待进一步研究。

在运行过程中, 有些时候磷酸盐的出水浓度高于进水浓度, 特别是当反应器受到不利影响时, 容易使反应器的出水磷酸盐浓度大于进水浓度, 可能的原因是: 当反应器受到不利影响时, 微生物的正常功能受到影响, 将原先吸附在微生物表面的磷酸盐释放出来或者微生物部分死亡后裂解, 释放出细

胞内含磷物质,从而使出水磷酸盐浓度升高.而是否是因为磷化氢的抑制作用导致反应器的脱氮效果

变差,使得出水磷酸盐浓度高于进水,也只是一种可能性的猜测.

表 1 磷酸盐对 ANAMMOX 菌的影响研究  
Table 1 The phosphate inhibition of ANAMMOX

	实验方式	接种污泥(优势菌)	浓度/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	效应	文献
国外	批次	Anammox 生物膜	20	-20%	Oshiki <i>et al.</i> , 2011
	批次	Anammox 菌	20	-50%	Dapena-Mora <i>et al.</i> , 2007
	批次	RBC 生物膜	1.8	-37%	Pynaert <i>et al.</i> , 2003
			3.6	-80%	
			9.2	-80%	
	批次	硝化 RBC 生物膜	20	无抑制	Egli <i>et al.</i> , 2001
	批次	Anammox 菌	<1 >2	无抑制 抑制	Jetten <i>et al.</i> , 1998
批次	反硝化 FBR 污泥	5 or 50	-100%	van de Graaf <i>et al.</i> , 1996	
国内	连续流	Anammox 菌	<0.3	无抑制	王俊安等, 2009
	连续流	Anammox 菌	<0.16	无抑制	鲍林林等, 2013

通过对短程硝化和 ANAMMOX 的稳定性分析可知,在磷酸盐试验中, $\Delta(\text{NO}_3^--\text{N})/\Delta(\text{TN})$  的比值大部分都小于理论值 0.127,短程硝化的效果较为理想,并没有受到磷酸盐的明显影响.而反应器 TN 的去除效果受到较为明显的影响,主要原因就是 ANAMMOX 菌受到不利影响,从而导致脱氮效果变差.这也验证了磷酸盐对 ANAMMOX 有抑制作用.

试验中改变 HRT 后,仍能说明磷酸盐对反应器的脱氮性能有影响.在实验第 50 d,由于反应器受到磷酸盐的不利影响,脱氮性能逐渐下降,反应器内的微生物受到较大影响,为了防止反应器的继续恶化,恢复反应器的稳定性,故此时增大 HRT,提高系统的稳定性,增强反应器对不利影响的抵抗力,以便于后续试验的进行.等到反应器的脱氮效率得到恢复后,保持在相同的 HRT 的条件下,进一步增大磷酸盐浓度,研究反应器的脱氮性能,试验的结果也证明,当试验第 76 d 时,保持 HRT 为 28.8 h 时,增大磷酸盐的浓度时,反应器的脱氮效果进一步变差.说明试验中改变反应器的 HRT 后,仍能得出磷酸盐对反应器的脱氮性能有影响.

在试验中发现,当磷酸盐浓度为  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,反应器的脱氮性能达到最高,出水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度降至  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下,比其它浓度下的处理效果都要好.第 94 d,磷酸盐浓度达到  $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应器的微生物浓度比第 71 d 时的微生物浓度低, TN 去除率降至 72.6%,之后随着磷酸盐浓度的增加, CANON 的脱氮性能逐渐变差,出水氨氮升高, TN 和 NRR 逐渐

降低,结果显示磷酸盐在一定的浓度下,将有利于微生物的生长,提高工艺的处理效果,而磷酸盐超过一定的浓度后,将会影响 ANAMMOX 菌活性,不利于工艺的稳定运行.

运用 CANON 工艺处理实际含氮废水时,如化肥厂废水(主要指复合肥)和制药废水都含有较高浓度的氮和一定浓度的磷(王元月等, 2013),此时需注意磷酸盐对 CANON 工艺的影响,采取相应措施,使得磷酸盐的浓度不抑制污泥的活性,或者适宜于污泥的生长.

## 5 结论(Conclusions)

1) 由于并未检测 CANON 反应器内微生物的种类和数量,所得结论并不一定具有普适性,所得结论仅代表本实验所得结果.在本研究中发现, CANON 工艺在 pH 在 7.60~7.80, HRT 为 16.5 h 和温度 T 保持在  $(30\pm 1)^\circ\text{C}$  的条件下,当磷酸盐浓度为  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,微生物浓度达到最大,反应器的脱氮效率达到最高,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的平均出水浓度达到  $14.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值去除率为 98.3%, TN 平均去除率 85.3%, NRR 平均在  $1.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ .

2) 在整个磷酸盐试验过程中,短程硝化的效果较稳定,而 ANAMMOX 的表现效果则较差,故磷酸盐对 CANON 工艺的不利影响,主要是由于磷酸盐对 ANAMMOX 菌有一定的抑制作用.

3) 适当的磷酸盐浓度对 CANON 工艺有促进作用,过量的磷酸盐则会对工艺有抑制作用.在 HRT

保持为 16.5 h,当磷酸盐浓度大于  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应器内的微生物浓度和总氮去除效果开始逐渐降低;在第 113 d,磷酸盐浓度达到  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,NRR 和 TN 去除率持续下降,分别为  $0.28 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 52.8%,微生物浓度达到最低。

**责任作者简介:**周少奇(1965—),男,工学博士、教授,博士生导师,“珠江学者”特聘教授.华南理工大学环境生物技术研究所、固体废物资源化研究所所长和贵州科学院副院长.主要研究方向有:水污染控制、固体废弃物处理资源化与环境生物技术、污染物环境化学和污水处理新技术与资源化等。

#### 参考文献(References):

- Adriano J, David S, Jack E, *et al.* 2009. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR [J]. *Environment Science & Technology*, 43 (14): 5301-5306
- 鲍林林,李刚强,李冬,等. 2013. 常温低基质下磷酸盐对厌氧氨氧化反应的影响[J]. *环境工程学报*, 7(11): 4389-4392
- Dapena-Mora A, Fernandez I, Campos J L, *et al.* 2007. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production [J]. *Enzyme and Microbial Technology*. 40 (4): 859-865
- Doyle J D, Parsons S A. 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36(16): 3925-3940
- Egli K, Fanger U, Alvarez P J J, *et al.* 2001. Enrichment and characterization of an Anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate [J]. *Archives of Microbiology*. 175 (3): 198-207
- 付昆明,左早荣,仇付国. 2014. 陶粒 CANON 反应器的接种启动与运行[J]. *环境科学*, 35 (3): 995-1001
- 付昆明,张杰,曹相生,等. 2012. CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响[J]. *环境科学*, 33(10): 3507-3512
- 郭劲松 杨国红 方芳,等. 2009. 温度和 pH 值对 CANON 工艺的影响试验研究[J]. *环境工程学报*, 3(1): 23-26
- 郭夏丽,程小萍,郑平,等. 2008. 磷化氢对硫酸盐还原的影响[J]. *浙江大学学报*. 34(1): 103-108
- Jetten M S M, Strous M, van de Pas-Schoonen K T, *et al.* 1998. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 22(5): 421-437
- 刘涛,李冬,曾辉平,等. 2013. 氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响[J]. *环境科学*, 43(2): 773-780
- Oshiki M, Shimokawa M, Fujii N, *et al.* 2011. Physiological characteristics of the anaerobic ammonium oxidizing bacterium 'Candidatus Brocadia sinica' [J]. *Microbiology*, 157: 1706-1713
- Pynaert K, Smets B F, Wyffels S, *et al.* 2003. Characterization of an autotrophic nitrogen-removing biofilm from a highly loaded lab-scale rotating biological contactor [J]. *Applied and Environment Microbiology*, 69 (6): 3626-3635
- Qiao S, Kawakubo Y, Cheng Y, *et al.* 2008. Anammox process for synthetic and practical wastewater treatment using a novel kind of biomass carriers [J]. *Water Science and Technology*, 58 (6): 1335-1341
- Roels J, Verstraete W. 2001. Biological formation of volatile phosphorus compounds [J]. *Bioresource Technology*, 79(3): 243-250
- 国家环保局. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 258-282
- Strous M, Fuerst J A, Kramer E H, *et al.* 1999. Missing lithotroph identified as new planctomycete [J]. *Nature*, 400(6743): 446-449
- Sunja Cho Naoki Fujii Taeho Lee, *et al.* 2011. Development of a simultaneous partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation process in a single reactor [J]. *Bioresource Technology*, 102: 652-659
- Third K A, Sliemers A O, Kuenen J M, *et al.* 1998. The CANON System (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) under ammonium limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria [J]. *Syst Appl Microbiol*, 24: 588-596
- van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, *et al.* 1996. Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 142 (8): 2187-2196
- 王俊安,李冬,田智勇,等. 2009. 常温下磷酸盐对城市污水厌氧氨氧化的影响[J]. *中国给水排水*, 25(19): 31-36
- 王元月,魏源送,张树军. 2013. 厌氧氨氧化技术处理高浓度氨氮工业废水的可行性分析[J]. *环境科学学报*, 33 (9): 2359-2368
- 周少奇. 2000. 氨氮厌氧氧化的微生物反应机理 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 28(11): 16-9
- 周少奇. 2006. 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)*