

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.03.003

# 高盐度冲击后厌氧氨氧化工艺恢复及运行特性

王朝朝<sup>1,2</sup>, 张欢<sup>1,2</sup>, 闫立娜<sup>3</sup>, 高鹏<sup>1,2</sup>, 武新娟<sup>1,2</sup>, 马骏<sup>1,2</sup>,  
殷春雨<sup>1,2</sup>, 李思敏<sup>1,2</sup>

(1. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 3. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 通过逐步增加 UASB 反应器进水氮负荷 $[1.06 \sim 1.42 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$ 方式, 考察了厌氧氨氧化(Anammox)工艺受到高盐度冲击后的恢复及运行特性。结果表明, 经过 156 d 的运行,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、TN 去除率及总氮去除负荷(NRR)分别达到 97.57%、96.40%、83.90% 和  $1.19 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 这主要归功于 Anammox 污泥的活性得到了有效恢复[TN 的比降解速率由  $0.131 \text{ mg}/(\text{mgVSS} \cdot \text{d})$  提高到  $0.302 \text{ mg}/(\text{mgVSS} \cdot \text{d})$ ]; 随着工艺运行效能的恢复, 颗粒污泥的颜色由深褐色变为红褐色, 平均粒径也随之增大, 粒径  $> 1.5 \text{ mm}$  的占比最高, 达到了 68.25%; 此外, 胞外聚合物(EPS)含量由  $96.66 \text{ mg/g}$  增大至  $147.98 \text{ mg/g}$ , 并且 PN/PS 值由 4.86 增大至 13.34, 厌氧氨氧化工艺可恢复到高效运行状态。

**关键词:** 生物脱氮; 盐度; 厌氧氨氧化; 活性恢复; 污泥形态

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)03-0016-08

## Recovery and Operational Characteristics of Anammox Process after High Salinity Shock

WANG Zhao-zhao<sup>1,2</sup>, ZHANG Huan<sup>1,2</sup>, YAN Li-na<sup>3</sup>, GAO Peng<sup>1,2</sup>, WU Xin-juan<sup>1,2</sup>,  
MA Jun<sup>1,2</sup>, YIN Chun-yu<sup>1,2</sup>, LI Si-min<sup>1,2</sup>

(1. Hebei Technology Innovation Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The recovery and operational characteristics of Anammox process after high salinity shock were investigated by stepwise increasing influent nitrogen loading rate (NLR) from  $1.06 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  to  $1.42 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB). After operating for 156 days, the removal efficiencies of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  and TN reached 97.57%, 96.40% and 83.90%, and the total nitrogen removal loading (NRR) reached  $1.19 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , which was attributed to the effective recovery of Anammox sludge activity [specific degradation rate of TN increased from  $0.131$

基金项目: 河北省研究生创新基金资助项目(CXZZSS2019071); 河北省自然科学基金资助项目(E2016402017); 河北省高校青年拔尖人才计划项目(BJ2019029)

通信作者: 李思敏 E-mail: chyeli@126.com

mg/(mgVSS · d) to 0.302 mg/(mgVSS · d)]. With the recovery of the process performance, the color of the granular sludge turned from deep brown to red brown, and the average particle size increased, among which granules with particle size larger than 1.5 mm accounted for the maximum proportion of 68.25%. Moreover, EPS content increased from 96.66 mg/g to 147.98 mg/g, and PN/PS ratio increased from 4.86 to 13.34, which further proved that the Anammox process recovered to an efficient operational state.

**Key words:** biological nitrogen removal; salinity; Anammox; activity recovery; sludge morphology

厌氧氨氧化(Anammox)是在厌氧条件下,以亚硝态氮为电子受体,氨氮为电子供体,反应生成 $N_2$ 的脱氮过程, $\Delta NH_4^+ - N : \Delta NO_2^- - N : \Delta NO_3^- - N = 1 : 1.32 : 0.26$ 。与传统生物脱氮技术相比,厌氧氨氧化因具有无需投加有机碳源、节约氧耗、剩余污泥产量低、脱氮效率高等优势而成为污水处理的研究热点<sup>[1-2]</sup>。然而,在实际污水处理中,应用这项技术存在一定难度,这是由于厌氧氨氧化菌(AnAOB)对环境条件极为敏感,易受到诸如盐类、基质浓度、温度、pH值等<sup>[3-6]</sup>外界条件的影响。又由于AnAOB生长缓慢,倍增时间约为11 d等限制因素<sup>[7]</sup>,进一步加大了Anammox工艺恢复难度。其中,盐度是影响AnAOB活性的一个重要因素,高盐是指水体中的含盐量超过1 000 mg/L,本研究选用无机盐氯化钠(NaCl),以NaCl计,即含盐量超过17 mmol/L时称为高盐。研究发现,高盐度会对AnAOB活性造成显著的抑制作用,Malovanyy等人<sup>[8]</sup>发现15 g/L盐度会导致AnAOB丧失活性;Yang等人<sup>[9]</sup>研究发现当盐度为20 g/L时AnAOB活性受到完全抑制。然而有关学者对盐度抑制后Anammox工艺的恢复研究相对较少<sup>[1,10]</sup>。探索高盐度冲击后Anammox工艺的恢复策略及研究恢复过程中Anammox工艺特性,对促进Anammox工艺广泛应用具有重要意义。因此,笔者以受高盐度冲击后的Anammox工艺为研究对象,通过改变进水氮负荷,考察Anammox工艺的恢复及运行特性,以期为Anammox工艺在含盐污水处理领域的应用及其脱氮稳定性的维持提供理论依据与技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置及运行

UASB试验装置如图1所示,反应器由有机玻璃制成,有效容积为10 L;反应器顶部设有三相分离器,用于对原污水与回流混合液的泥、水、气三相

分离;反应器外设有水浴循环,水浴循环水箱内放有两支加热棒,以保持主体反应器内的温度恒定;反应器套筒外包裹有黑色软性材料,以保温和避光;反应器设置外回流,通过调节回流泵转速,进而调节反应器内部污泥的上升流速,为颗粒污泥的形成提供有利条件。原水与回流水一同从底部进入反应器,出水从顶部的出水口流至出水箱。

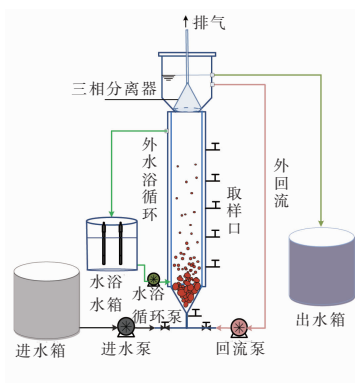


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

### 1.2 接种污泥及试验用水

试验接种污泥为笔者课题组在 $(33 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下经高盐度(100 mmol/L)冲击后的厌氧氨氧化颗粒污泥和絮状污泥,共900 mL,接种污泥放入UASB反应器前用蒸馏水冲洗数次以去除表面杂质。

试验采用人工配制的模拟污水,主要成分为氨氮和亚硝酸盐,两者的浓度按需配制, $\text{NaHCO}_3$ 为500 mg/L, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 为27.2 mg/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为180 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为300 mg/L,微量元素I和II均为1 mL/L。其中,微量元素I的组成:1.25 g/L的 $\text{KHCO}_3$ ,0.025 g/L的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,0.3 g/L的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,0.2 g/L的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,0.006 25 g/L的 $\text{FeSO}_4$ ;微量元素II的组成:15 g/L的EDTA,0.43 g/L的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,0.24 g/L的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,0.99 g/L的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,0.25 g/L的

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.22 g/L 的  $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.19 g/L 的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.21 g/L 的  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 0.014 g/L 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.05 g/L 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

### 1.3 分析项目及方法

每天从反应器进、出水口处取样,经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后对水样进行测定,以实时监测进、出水水质;污泥特性由反应器指定位置取样并用蒸馏水冲洗后进行分析。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  采用纳氏试剂分光光度法测定; $\text{NO}_2^- - \text{N}$  采用  $\text{N} - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$  分光光度法测定; $\text{NO}_3^- - \text{N}$  采用紫外分光光度法测定;MLSS 采用重量法测定;pH 值和温度采用 Multi3630 便携式多参仪测定;颗粒污泥粒径分布采用湿式筛分法测定<sup>[11]</sup>;EPS 采用热处理法提取<sup>[12]</sup>,EPS 含量以 MLVSS 计,蛋白质(PN)和多糖(PS)是 EPS 的主要成分,蛋白质采用考马斯亮蓝法测定,多糖采用苯酚-硫酸法测定<sup>[13]</sup>。

功能菌活性分析方法:在不同运行阶段末期,经由反应器底部取泥口取出的颗粒污泥用蒸馏水冲洗数次后,用天平称取 12 g 左右加入到 250 mL 的血清瓶中,同时血清瓶中加入与反应器内污泥所处环境相同的溶液,调节 pH 值为 7.6、温度为 33  $^{\circ}\text{C}$ ,每间隔一定时间用注射器吸取混合液,经离心机离心后,测定上清液中的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度,取样结束后,取一定体积的污泥混合液测定其 MLVSS,采用 Origin 2018 将时间和浓度进行线性拟合得到其斜率,再除以 MLVSS 为比降解速率,以 TN 比降解速率表征 AnAOB 活性;活性恢复百分比为各阶段的 TN 比降解速率与初始阶段的 TN 比降解

速率做比值然后乘以 100。各阶段 AnAOB 的运行参数以  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的浓度计,阶段 I 为 80.21 和 109.22 mg/L,阶段 II 为 81.31 和 107.61 mg/L,阶段 III 为 80.35 和 106.00 mg/L,阶段 IV 为 76.46 和 102.28 mg/L,阶段 V 为 81.94 和 109.78 mg/L,阶段 VI 为 80.01 和 107.17 mg/L。

### 1.4 试验方法

试验采用连续培养方式,分别调控进水浓度和水力停留时间(HRT)两个因素。试验采用的无机盐为氯化钠,浓度为 100 mmol/L(5.85 g/L)。试验首先在 100 mmol/L 的盐度冲击下运行 20 d(阶段 I),此阶段厌氧氨氧化反应不明显, $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的均值为 1.45 和 0.19,均偏离厌氧氨氧化反应的理论值 1.32 和 0.26;其中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除率分别低至 45.88%、46.06%,TN 去除率(NRE)、TN 去除负荷(NRR)和 TN 负荷(NLR)分别达到 37.95%、0.40  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  和 1.06  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。经阶段 I 的高盐度冲击后进行厌氧氨氧化工艺的恢复试验,此阶段运行 136 d,分为 2 个步骤、5 个阶段(阶段 II ~ VI);第 1 步为降低进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度再阶梯式提高阶段(分别由 70、92.4 mg/L 升高到 150、198 mg/L);第 2 步为缩短 HRT 阶段(由 24 h 缩短至 6 h)。反应器在各个阶段的环境条件维持不变:温度控制在  $(33 \pm 1) ^{\circ}\text{C}$ ,进水 pH 值在 7.5 ~ 8.0 之间。当对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除率达到 92% 以上时,再调整工况。

各阶段的具体运行参数见表 1。

表 1 不同阶段的运行参数

Tab. 1 Operating parameters of different phases

项 目	时间/d	HRT/h	$\text{NH}_4^+ - \text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^- - \text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	NLR/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ )	NRR/ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ )
阶段 I	1 ~ 20	6	100	140	1.06	0.40
阶段 II	21 ~ 53	24	70	92.4	0.17	0.13
阶段 III	54 ~ 81	24	100	132	0.24	0.20
阶段 IV	82 ~ 91	24	150	198	0.35	0.29
	92 ~ 105	18	150	198	0.47	0.38
阶段 V	106 ~ 136	12	150	198	0.70	0.58
阶段 VI	137 ~ 156	6	150	198	1.42	1.19

## 2 结果与讨论

### 2.1 厌氧氨氧化工艺恢复中的脱氮性能

#### 2.1.1 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的变化

厌氧氨氧化工艺在不同阶段的恢复情况见图

2。在阶段 II,降低进水负荷,即  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  起始浓度分别为 70、92.4 mg/L,HRT 为 24 h,经过 33 d 的运行, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率分别达到 92.66% 和 92.37%,厌氧氨氧化菌活性并未完全抑

制,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除负荷分别为  $0.07$ 、 $0.09 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 降低进水负荷后仍能恢复活性, 这一结果与陈方敏等人<sup>[2]</sup>的结果相似。在阶段Ⅲ, 保持其他条件不变, 进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度增至  $100$ 、 $132 \text{ mg/L}$ , 基质负荷突然增加,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率突降至  $74.34\%$ 、 $72.85\%$ ; 但是, 经过  $28 \text{ d}$  的运行,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率分别上升到  $93.34\%$ 、 $92.60\%$ , 去除负荷也分别上升至  $0.09$ 、 $0.13 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

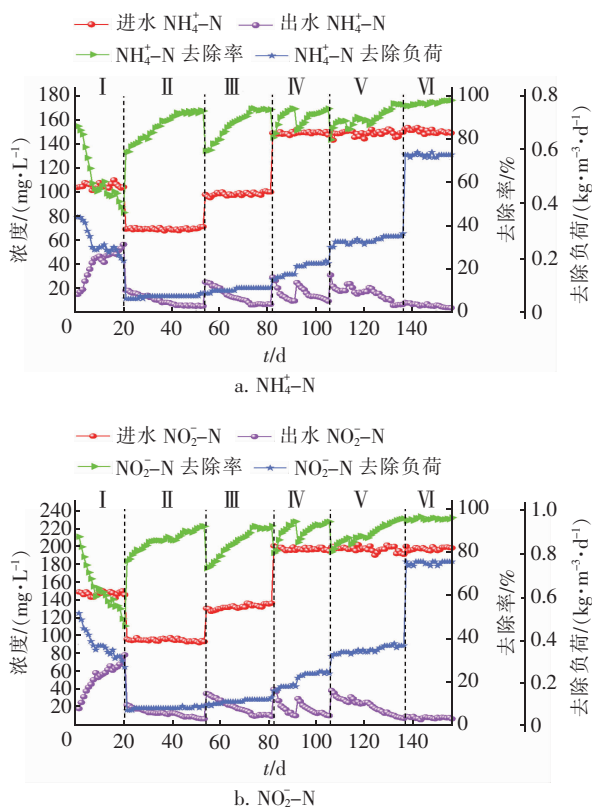


图2 不同恢复阶段  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  during different recovery phases

在阶段Ⅳ, 进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度分别升至  $150$ 、 $198 \text{ mg/L}$ , 由于系统对基质浓度增加有了一定的适应性,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率的降低程度比阶段Ⅲ要低, 两者的去除率均在  $80\%$  左右浮动, 说明厌氧氨氧化菌有了一定的耐负荷冲击能力。经过短时间 ( $10 \text{ d}$ ) 的运行,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率分别上升到  $93.64\%$ 、 $94.56\%$ , 表明反应器运行相对稳定, 为此, 进一步提高进水负荷, 又因 Egli 等人<sup>[14]</sup>发现在高氮废水条件下,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度达到  $180 \text{ mg/L}$  时, 厌氧氨氧化菌被抑制, 因此, 保持进水

浓度不变而缩短 HRT 至  $18 \text{ h}$ , 厌氧氨氧化菌的活性较好, 未呈现出明显的下降,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率分别降低了  $9.87\%$  和  $9.65\%$ , 但经过  $14 \text{ d}$  的恢复运行, 去除率又恢复到原来的水平。

在阶段Ⅴ, HRT 缩短至  $12 \text{ h}$ , 造成厌氧氨氧化菌活性受到轻微的抑制, 致使  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除效果下降, 分析原因: ①HRT 越短, 基质负荷就越高, 从而导致处理效果下降; ②HRT 短, 反应不彻底, 导致出水浓度升高, 进而处理效果下降。经过  $31 \text{ d}$  的恢复运行,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率达到历史最高, 分别为  $95.62\%$  和  $95.98\%$ , 厌氧氨氧化菌活性得到提高。

在阶段Ⅵ, HRT 减至  $6 \text{ h}$ ,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除效果并未出现明显变化, 相比阶段Ⅴ末期,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率分别下降  $0.95\%$ 、 $0.97\%$ , 表明厌氧氨氧化菌的活性进一步提高, 承受氮负荷的能力得到强化, 运行  $20 \text{ d}$  后,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除率分别达到  $97.57\%$ 、 $96.40\%$ , 并且运行稳定, 进一步验证了厌氧氨氧化菌活性得到恢复, 这与笔者前期的研究结果一致<sup>[15]</sup>。

### 2.1.2 TN 的变化

厌氧氨氧化工艺恢复过程中 TN 浓度的变化如图 3 所示。在阶段Ⅱ, 运行第 1 天, 进水 TN 为  $175.00 \text{ mg/L}$ , 出水 TN 为  $61.09 \text{ mg/L}$ , NRR 为  $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , NRE 为  $65.09\%$ , 经过  $33 \text{ d}$  的运行, NRR 提高到  $0.13 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , NRE 达到  $77.27\%$ 。在阶段Ⅲ, 保持其他条件不变, 增加进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度至  $100$ 、 $132 \text{ mg/L}$ , 运行第 1 天, NRE 降低到  $62.63\%$ , 第 2 天 NRE 继续降低, 但经过  $28 \text{ d}$  的运行, NRE 达到了  $79.94\%$ , NRR 提高到了  $0.19 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , NLR 达到  $0.24 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。在阶段Ⅳ, 继续增加进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度至  $150$ 、 $198 \text{ mg/L}$ , NRE 下降至  $69.45\%$ , 经过短时间 ( $10 \text{ d}$ ) 的运行, NRE 提高到  $82.41\%$ , 说明厌氧氨氧化菌有了一定的耐负荷冲击能力; 改用缩短 HRT 的方式继续增加进水负荷, 将 HRT 缩短至  $18 \text{ h}$ , NRE 仅下降了  $9.08\%$ , 下降幅度不大, 表明反应系统相对稳定, 经过  $14 \text{ d}$  的运行, 基本上恢复到之前的水平。在阶段Ⅴ, HRT 缩短至  $12 \text{ h}$ , 导致厌氧氨氧化菌活性受到轻微抑制, 但经过  $31 \text{ d}$  的运行, NRE 上升至  $83.32\%$ , 厌氧氨氧化菌活性得到提高。在阶段Ⅵ, HRT 缩短至  $6 \text{ h}$ , NRE 维持在  $81\%$  左右, 未出现明显



变化,厌氧氨氧化菌活性进一步提高,承受负荷能力增强,运行 20 d 后,NRE 达到 83.90%,NRR 和 NLR 分别达到 1.19、1.42 kg/(m<sup>3</sup>·d),进一步表明厌氧氨氧化菌活性得到恢复。

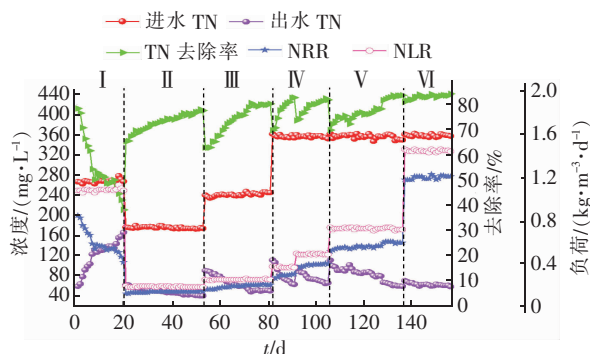


图3 不同恢复阶段 TN 的去除效果

Fig. 3 Removal efficiency of TN during different recovery phases

### 2.1.3 pH 值及化学计量学的变化

在不同的恢复阶段  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值、 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值及 pH 值的变化见图 4。根据厌氧氨氧化反应方程式, $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值和  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值分别为 1.32 和 0.26,该比值可作为判断厌氧氨氧化反应的依据。

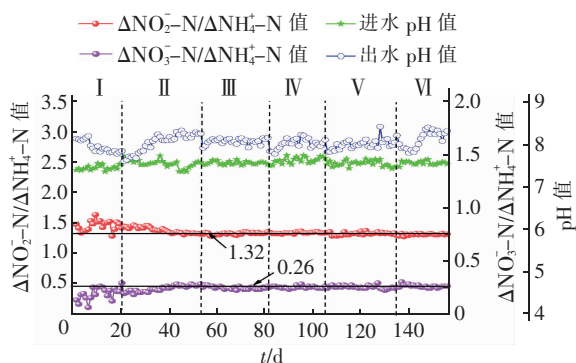


图4 不同恢复阶段  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值、 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值和 pH 值的变化

Fig. 4 Change of  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  ratio,  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  ratio and pH during different recovery phases

有研究表明,在厌氧氨氧化反应器中,不仅有 AnAOB,而且还存在部分反硝化菌<sup>[16]</sup>。所以,在阶段 I (冲击阶段),由于盐类引起代谢产物和异养菌繁殖,使得厌氧氨氧化反应不明显,导致  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值和  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值未在区间内浮动, $\text{NO}_2^- - \text{N}$  消耗多,使得  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$

值高于理论值 1.32, $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的生成量较少,所以  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值低于理论值 0.26,这与黄佳路<sup>[17]</sup>的研究结果相同。再加上高盐度冲击,系统崩溃,运行失稳,进而 pH 值也出现异常,使得出水值略低于进水值。

随着反应器的继续运行,反硝化菌逐渐脱落至死亡,此时,系统内的厌氧氨氧化现象越来越明显, $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值和  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值逐渐趋近于理论值,运行 21 d 后,比值基本在 1.32 和 0.26 附近浮动,这与 Ni 等人<sup>[18]</sup>的结果相似,基本符合厌氧氨氧化反应。pH 值也恢复正常,与 Li 等人<sup>[19]</sup>的研究结果相同,出水 pH 值高于进水 pH 值时,厌氧氨氧化反应更明显。

## 2.2 功能菌活性的变化

由于反应器受到高盐度冲击(阶段 I),TN 的比降解速率仅为 0.131 mg/(mgVSS·d),系统严重失稳。所以,在阶段 II,TN 的比降解速率也较低,仅比阶段 I 上升了 0.007 mg/(mgVSS·d);在阶段 III,厌氧氨氧化菌活性得到部分恢复,TN 比降解速率上升至 0.154 mg/(mgVSS·d);在阶段 IV~VI,随着反应的进行,TN 的比降解速率继续升高,最后达到 0.302 mg/(mgVSS·d),厌氧氨氧化菌活性得到恢复,反应器稳定运行。

## 2.3 厌氧氨氧化颗粒污泥的形态

### 2.3.1 表观特性

在阶段 I (冲击阶段),厌氧氨氧化颗粒污泥颜色为深褐色且粒径较小;当反应器运行至第 156 天时,厌氧氨氧化颗粒污泥颜色变为红褐色。Tang 等人<sup>[20]</sup>研究结果表明:随着 NRR 的增加,血红素 C 的含量显著增加,导致颜色加深,这与本试验结果类似。厌氧氨氧化菌自身具有絮凝作用,在较大上升流速的剪切力下,细胞之间相互聚集,厌氧氨氧化颗粒污泥进一步增大和增殖。

### 2.3.2 粒径分布变化

不同恢复阶段颗粒污泥的粒径分布如图 5 所示,颗粒污泥粒径分布以各粒径梯度范围内的 MLSS 占所测污泥总 MLSS 的百分比来表征。在阶段 I (冲击阶段),粒径为 1.5~2.0 mm 的颗粒污泥所占比例最高,为 34.97%;其次为 0.5~1.0 mm 的颗粒污泥,所占比例为 28.18%;粒径  $\leq 0.5$  mm 的污泥所占比例为 1.20%;而粒径  $\geq 3.0$  mm 的颗粒污泥所占比例最低,仅为 1.17%。进水负荷的提高可促

进颗粒污泥的生长<sup>[21]</sup>。运行至第156天(阶段VI)时,反应器中颗粒污泥粒径呈增大趋势,粒径>1.5 mm的颗粒污泥占68.25%,其中1.5~2.0 mm的颗粒污泥所占比例最高,为27.08%,2.0~2.5、2.5~3.0 mm的颗粒污泥所占比例依次为24.79%、12.88%,粒径 $\geq 3.0$  mm的颗粒污泥所占比例比阶段I上升了2.33%;粒径为1.0~1.5 mm的颗粒污泥所占比例为20.94%,而粒径 $\leq 0.5$  mm的颗粒污泥所占比例仅为1.08%,比阶段I下降了0.12%。An等人<sup>[22]</sup>通过研究不同尺寸厌氧氨氧化颗粒污泥的物理性能发现,1.0~1.5 mm颗粒污泥的活性最高,较大的颗粒污泥能更好地抵抗温度和氮负荷冲击,但是,较大颗粒污泥存在较大的气体通道和内部空洞,会降低颗粒污泥的稳定性。由此可见,在反应器运行的第156天,厌氧氨氧化颗粒污泥粒径由小逐渐向大转变,冲击阶段粒径主要集中在小于1.5 mm的范围,经过恢复后粒径则集中在大于1.5 mm的范围,与陈方敏等人<sup>[2]</sup>得出的污泥粒径稳定在1.7 mm左右类似,基本处于厌氧氨氧化颗粒污泥活性最高的粒径范围。

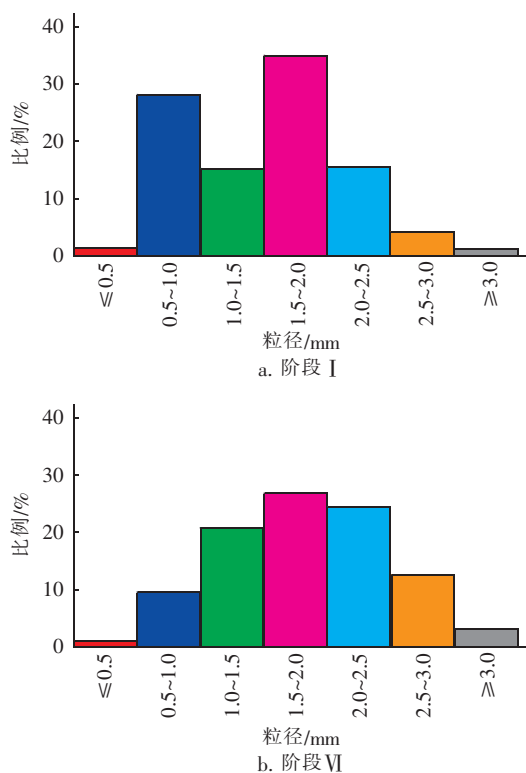


图5 不同恢复阶段颗粒污泥的粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of granular sludge during different recovery phases

## 2.4 胞外聚合物(EPS)的变化

胞外聚合物(EPS)是微生物在一定环境下分泌的一些大分子有机物,主要包括多糖、蛋白质、核酸和脂类物质等,EPS可黏附在细胞表面增强其聚集能力,有利于增强细胞膜的稳定、保持其功能的完整性,因此对微生物的生长起着十分重要的作用<sup>[23]</sup>。Jorand等人<sup>[24]</sup>通过试验得出:EPS中7%的疏水性物质主要由PN组成,而亲水性物质主要由PS组成,两者的比值即PN/PS会显著影响颗粒污泥表面的疏水性以及颗粒污泥的絮凝能力。本试验研究了高盐度冲击后,厌氧氨氧化颗粒污泥的EPS含量及PN/PS值的变化情况,结果如图6所示。

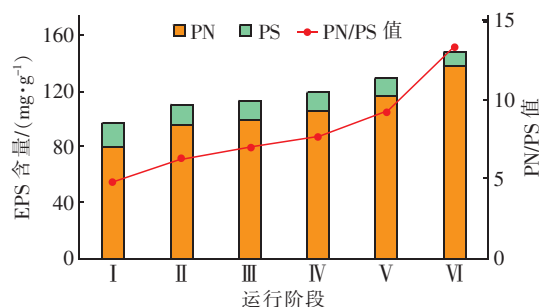


图6 不同运行阶段EPS和PN/PS值的变化

Fig. 6 Changes in EPS and PN/PS ratio during different operation phases

由图6可知,EPS含量在恢复过程中呈现上升趋势,并且PN含量均高于PS含量,这与Jia等人<sup>[25]</sup>的研究结果相同。阶段II的EPS含量比阶段I高13.23 mg/g,主要原因是,高盐度冲击后,微生物解体,细胞内的PN被释放出来,PN增加,利于厌氧氨氧化菌恢复稳定。在阶段II~VI,随着厌氧氨氧化菌活性的恢复,EPS含量增加的同时,PN/PS值也呈现上升的趋势,这有利于细胞之间的相互聚集、污泥颗粒化和污泥粒径的增大。Yan<sup>[26]</sup>和陈方敏<sup>[2]</sup>等人也得出了相同的结论,随着PN/PS值的增大,污泥粒径也增大,表明PN在污泥颗粒化过程中起到更为关键的作用。

## 2.5 系统恢复前后性能对比

综上所述,经过高盐冲击后,厌氧氨氧化工艺在恢复过程中,其脱氮性能、功能菌活性、颗粒污泥特性以及EPS含量在恢复后均比恢复前有所提高:脱氮性能即NLR在恢复前为 $1.06 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,恢复后升至 $1.42 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;功能菌活性即TN比降解速率在恢复前为 $0.131 \text{ mg}/(\text{mgVSS} \cdot \text{d})$ ,恢复后升

至  $0.302 \text{ mg}/(\text{mgVSS} \cdot \text{d})$ ; 颗粒污泥在恢复前呈深褐色、粒径主要集中在小于  $1.5 \text{ mm}$  的范围, 恢复后呈红褐色、粒径主要集中在大于  $1.5 \text{ mm}$  的范围; EPS 含量在恢复前为  $96.66 \text{ mg/g}$ , 恢复后升至  $147.98 \text{ mg/g}$ 。

### 3 结论

① 采用逐步提高进水氮负荷的方式, 可以有效恢复受高盐冲击的 Anammox 污泥活性, 其 TN 比降解速率由  $0.131 \text{ mg}/(\text{mgVSS} \cdot \text{d})$  增大到  $0.302 \text{ mg}/(\text{mgVSS} \cdot \text{d})$ , 进而使 Anammox 工艺实现高效脱氮, TN 去除率和去除负荷分别达到  $83.90\%$  和  $1.19 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

② 随着反应器的运行, 工艺反应过程中  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值和  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  值分别趋于  $1.32$  和  $0.26$ , 符合厌氧氨氧化化学反应计量学规律, 表明厌氧氨氧化为主导反应。

③ 随着工艺运行效能的恢复, 厌氧氨氧化污泥的颜色由深褐色变为红褐色; EPS 含量由  $96.66 \text{ mg/g}$  增加到  $147.98 \text{ mg/g}$ , 疏水性的 PN 始终占比最大 ( $82.92\% \sim 93.03\%$ ), 这也是促使颗粒污泥平均粒径增大的直接原因。

### 参考文献:

- [1] 杨婉. 盐度作用下厌氧氨氧化的响应规律及快速恢复策略研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2019.  
YANG Wan. The Response Rule and Rapid Recovery Strategy of Anammox under Salinity Conditions [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2019 (in Chinese).
- [2] 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 Fangmin, GU Chengwei, HU Yuting, et al. Granular characteristics of anaerobic ammonia oxidation sludge during the recovery process [J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5605–5611 (in Chinese).
- [3] ISANTA E, BEZERRA T, FERNÁNDEZ I, et al. Microbial community shifts on an anammox reactor after a temperature shock using 454-pyrosequencing analysis [J]. Bioresource Technology, 2015, 181: 207–213.
- [4] YIN Z X, DOS SANTOS C E D, VILAPLANA J G, et al. Importance of the combined effects of dissolved oxygen and pH on optimization of nitrogen removal in anammox-enriched granular sludge [J]. Process Biochemistry, 2016, 51(9): 1274–1282.
- [5] TAO W D, HE Y L, WANG Z Y, et al. Effects of pH and temperature on coupling nitrification and anammox in biofilters treating dairy wastewater [J]. Ecological Engineering, 2012, 47: 76–82.
- [6] WAKI M, YASUDA T, SUZUKI K, et al. Rate determination and distribution of anammox activity in activated sludge treating swine wastewater [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(8): 2685–2690.
- [7] 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: 589–596.
- [8] MALOVANY A, PLAZA E, TRELA J, et al. Ammonium removal by partial nitrification and Anammox processes from wastewater with increased salinity [J]. Environmental Technology, 2015, 36(5): 595–604.
- [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] HE S, YANG W, LI W, et al. Impacts of salt shocking and the selection of a suitable reversal agent on anammox [J]. Science of the Total Environment, 2019, 692: 602–612.
- [11] LAGUNA A, OUATTARA A, GONZALEZ R O, et al. A simple and low cost technique for determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(8): 1–8.
- [12] FANG F, YANG M M, WANG H, et al. Effect of high salinity in wastewater on surface properties of anammox granular sludge [J]. Chemosphere, 2018, 210: 366–375.
- [13] WU J, ZHOU H M, LI H Z, et al. Impacts of hydrodynamic shear force on nucleation of flocculent sludge in anaerobic reactor [J]. Water Research, 2009, 43(12): 3029–3036.
- [14] EGLI K, FANGER U, ALVAREZ P J J, et al. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate [J]. Archives of Microbiology, 2001, 175(3): 198–207.
- [15] 王朝朝, 张凯, 闫立娜, 等. 膜生物反应器 Anammox 的快速启动及其抑制动力学 [J]. 中国给水排水,

- 2017,33(17):41-47.
- WANG Zhaozhao, ZHANG Kai, YAN Lina, *et al.* Rapid start-up and inhibition kinetic characteristics of Anammox in a membrane bioreactor[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(17):41-47 (in Chinese).
- [16] 李冬, 邱文新, 张男, 等. 常温 ANAMMOX 工艺运行性能及功能菌研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 56-62.
- LI Dong, QIU Wenxin, ZHANG Nan, *et al.* Study on performance of ANAMMOX reactor and the functional bacteria at room temperature[J]. China Environmental Science, 2013, 33(1):56-62 (in Chinese).
- [17] 黄佳路. 厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
- HUANG Jialu. Research on Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Sludge[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017 (in Chinese).
- [18] NI S Q, GAO B Y, WANG C C, *et al.* Fast start-up performance and microbial community in a pilot-scale anammox reactor seeded with exotic mature granules[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3):2448-2454.
- [19] LI H S, ZHOU S Q, MA W H, *et al.* Fast start-up of ANAMMOX reactor: operational strategy and some characteristics as indicators of reactor performance[J]. Desalination, 2012, 286:436-441.
- [20] TANG C J, ZHENG P, WANG C H, *et al.* Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge[J]. Water Research, 2011, 45(1):135-144.
- [21] 丛岩, 黄晓丽, 王小龙, 等. 厌氧氨氧化颗粒污泥的快速形成[J]. 化工学报, 2014, 65(2):664-671.
- CONG Yan, HUANG Xiaoli, WANG Xiaolong, *et al.* Faster formation of anammox granular sludge[J]. CIESC Journal, 2014, 65(2):664-671 (in Chinese).
- [22] AN P, XU X C, YANG F L, *et al.* Comparison of the characteristics of anammox granules of different sizes[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2013, 18:446-454.
- [23] MIAO L, ZHANG Q, WANG S Y, *et al.* Characterization of EPS compositions and microbial community in an Anammox SBBR system treating landfill leachate[J]. Bioresource Technology, 2017, 249:108-116.
- [24] JORAND F, BOUÉ-BIGNE F, BLOCK J C, *et al.* Hydrophobic/hydrophilic properties of activated sludge exopolymers substances[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(4/5):307-315.
- [25] JIA F, YANG Q, LIU X, *et al.* Stratification of extracellular polymeric substances (EPS) for aggregated anammox microorganisms[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(6):3260-3268.
- [26] YAN L, LIU Y, WEN Y, *et al.* Role and significance of extracellular polymeric substances from granular sludge for simultaneous removal of organic matter and ammonia nitrogen[J]. Bioresource Technology, 2015, 179:460-466.
- 
- 作者简介:王朝朝(1985-),男,河北邯郸人,博士,副教授,研究方向为污水处理及其资源化。  
E-mail:W-Z-Z@163.com  
收稿日期:2020-07-23  
修回日期:2020-08-18

(编辑:刘贵春)

节水就是开源,就是增效,就是减排,就是降损