# 苯酚冲击负荷对前置反硝化系统脱氮的影响

路聪聪<sup>1,2</sup>, 王淑莹<sup>1</sup>, 葛士建<sup>1</sup>, 张琼<sup>1</sup>, 杨锦辉<sup>1</sup>, 彭永臻<sup>1</sup>

# (1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复重点实验室,北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心,北京,100124;2. 中冶建筑研究总院有限公司,北京,100088)

**摘要**:采用短期静态试验和长期前置反硝化 SBR 工艺处理含苯酚生活污水。研究结果表明:随着苯酚质量浓度 (0~175 mg/L)增大,2 个试验中污泥氨氧化速率均逐渐减小,短期试验中最大比基质利用速率由 2.898 d<sup>-1</sup>变成 0.694 d<sup>-1</sup>;在前置反硝化系统中,平均氨氧化速率为 4.091 mg/(g·h),是静态试验(1.812 mg/(g·h))的 2.26 倍,且氨氧化速 率与苯酚质量浓度的比值为一恒定值(-0.031±0.005);在 0~5 h内苯酚与氨氮同时被去除,去除率分别为 24.2% 和 23.5%;受苯酚冲击系统硝化作用破坏后通过自身结构调整 15~18 d 可恢复至正常水平;较高质量浓度(60~90 mg/L)的苯酚毒性抑制作用使微生物形态结构受到不可逆破坏,微生物胞外聚合物中 DNA 质量分数由 2.53 mg/g 增加至 34.6 mg/g。

关键词:苯酚; 氨氧化速率; 抑制恢复中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-7207(2014)06-2130-07

# Effect of phenol load on nitrogen removal in pre-denitrification process

LU Congcong<sup>1, 2</sup>, WANG Shuying<sup>1</sup>, GE Shijian<sup>1</sup>, ZHANG Qiong<sup>1</sup>, YANG Jinhui<sup>1</sup>, PENG Yongzhen<sup>1</sup>

- Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Engineering Research Center of Beijing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
- 2. Central Research Institute of Building and Construction Co. Ltd., MCC Group, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The pre-denitrification SBR process of treating municipal waste water including phenol was investigated with the combination of short-term and long-term tests. The results show that the ammonia oxidation rate decreases gradually with the increase of concentration of phenol (0–175 mg/L), with the specific substrate ulitization rates ranging of 2.898–0.694 d<sup>-1</sup>. The average ammonia oxidation rate is 4.091 mg/(g·h) in pre-denitrification system and 2.26 times short-term test result (1.812 mg/(g·h)). The ratio of ammonia oxidation rate to phenol concentration keeps at  $-0.031\pm0.005$ . The phenol and ammonia can be removed at 0–5 h with the respective removal efficiencies of 24.2% and 23.5%. Moreover, the ammonia oxidation damage can be recovered to normal levels after 15–18 d through microbial own structure function change. However, the toxicity inhibition at the high phenol concentrations exhibites an irreversible damage, and DNA concentration in extracellular polymer substance varies from 2.53 mg/g up to 34.6 mg/g.

Key words: phenol; ammonia oxidation rate; inhibition and recovery

通过硝化反硝化作用完成污水生物脱氮过程是一 种经济有效的生物处理技术。自养硝化菌在好氧状态

下将水中含氮污染物(主要为氨氮)氧化成亚硝酸盐或 硝酸盐;在缺氧状态下,异养菌利用水中有机物将氮

收稿日期:2013-05-22; 修回日期:2013-07-23

通信作者:王淑莹(1953-),女,黑龙江肇源人,教授,博士生导师,从事污水深度脱氮处理理论及应用;电话:010-67392627; E-mail: wsy@bjut.edu.cn

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金(优先发展领域)资助项目(20111103130002); 2012 年学科与研究生教育-创新人才培养计划-博士生创新基金资助项目(YB201210)

氧化物还原为氮气释放至空气中,这2个过程将水中 氮去除。完成硝化反硝化生物脱氮作用的微生物有较 强的适应能力,但脱氮效率易受到不同外界物质的影 响与干扰,如多环芳烃(PAHs)、硫氰酸(SCN--)、氢 氰酸(CN一)以及酚类化合物都会对硝化作用产生抑 制[1-2]。硝化菌对环境变化比反硝化菌群的对环境的变 化敏感,更易受到冲击而产生抑制。Neufeld 等<sup>[3]</sup>通过 研究氰化物和 2.3.6-三甲基苯酚对硝化菌的抑制作用 时发现,低质量浓度不影响高质量浓度下抑制反应进 行;李娟英等[4]在对苯酚及其衍生物的硝化抑制研究 中发现,5种酚类化合物对硝化细菌的抑制程度由大 到小的顺序为: 邻甲基酚-2.4-二氯苯酚--苯酚--对 硝基酚—对氨基酚; Kelly 等<sup>[5]</sup>通过对 6 种不同类型的 化学毒物进行硝化抑制试验发现,亲电溶剂 (1-chloro-2, 4-dinitrobenzene, CDNB)对硝化作用影响 最大, 2,4-二硝基苯酚抑制较快且可以引起亚硝酸盐 积累。Chakraborty等<sup>[6]</sup>在厌氧-缺氧-好氧反应器中进 行苯酚冲击试验中发现厌氧区、缺氧区恢复至正常水 平的时间分别为 22 d 和 7~9 d, 好氧区由于硝化菌抑 制淘洗无法恢复。试验周期、污泥种类、反应器工况 的差异使得硝化反应毒物抑制、微生物毒性试验结果 有一定差异,无法建立一个较客观统一的实际预测体 系。为此,本文作者将毒物冲击短期和长期试验相结 合,通过批次小试和前置反硝化试验对比考查不同苯 酚质量浓度冲击对活性污泥系统硝化过程的影响,对 生物氨氧化速率、菌种优先级、系统沿程氨氮去除及 抗毒性物质恢复进行系统分析,以便为污水处理中活 性污泥系统微生物抗有机物毒性抑制提供有效的理论 与工程依据。

# 1 材料与方法

#### 1.1 短期影响试验

试验前将接种污泥曝气 20 h, 沉淀过滤以去除泥 中残余 NH₄<sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和有机物,清洗后对污泥氨 氧化作用进行不同梯度苯酚质量浓度的冲击试验。将 清洗后的污泥置于 6 个 1.5 L 反应瓶中,保证初始污 泥质量浓度为(3 000±150) mg/L。加入碳酸氢铵溶液 和不等量的苯酚溶液,使各反应器初始氨氮质量浓度 为 50 mg/L, 苯酚质量浓度分别为 0, 15, 35, 55, 95 和 175 mg/L。同时进行微孔曝气与磁力搅拌,控制 反应温度为室温(25±1)℃,曝气过程控制 DO 质量浓 度在 4.0 mg/L 左右, pH 为 7.2~7.8。静置试验反应装 置见图1。



Fig. 1 Schematic diagram of static test

#### 1.2 长期影响试验

试验污泥取自某污水处理厂硝化性能良好的二沉 池回流污泥,呈黄褐色,沉降性良好。污水取自某小 区生活污水,水质特性参数见表1。

试验采用具备自动控制系统的序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR),有效容积为5L, 见图 2。反应器的电气阀门及仪表检测器与可编程控 制器(PLC)连接,能够与上位机相关控制软件进行数据 通信。该自控系统能够实现对 SBR 进水泵、搅拌器、 曝气阀及排水阀的开启及调控,在线监测检测器将反 应器中的 DO 及温度信息反馈至控制软件。



Fig. 2 Schematic diagram of pre-denitrification process

	Table 1         Wastewater characteristics of step feed process						
BOD5	COD	$\mathrm{NH_4^+}$ -N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	TN	$PO_4^{-}-P$	TP
93~214	153~320	39.20~79.90	0~0.31	0~3.20	40.00~85.10	3.96~5.21	4.59~13.40
(150)	(251)	(61.20)	(0.09)	(0.87)	(63.70)	(4.12)	(6.43)

注: 括号内数据为均值。

SBR 前置反硝化(缺氧/好氧)生物脱氮系统共运行 180 d,每天运行4个周期,每周期进水2.5 L,排水 比为50%。单周期时间设置如下:进水7 min,缺氧 搅拌75 min,好氧搅拌180 min,沉淀60 min,排水 1 min,静置37 min。

在反应器进水的同时向反应器中加入苯酚,根据 反应器内苯酚初始质量浓度的不同,试验分为5个阶 段,每个阶段的苯酚初始质量浓度及运行时间分别为: R1阶段,0mg/L,1~36d;R2阶段,15mg/L,37~76 d;R3阶段,30mg/L,77~112d;R4阶段,60mg/L, 113~153d;R5阶段,90mg/L,153~180d。

反应器内接种污泥质量浓度为(3 000±150) mg/L, 采用磁力搅拌器使系统混合均匀。鼓风曝气的曝气量 恒定为 70 L/h,通过德国 WTW pH/oxi340i 仪在线监 测反应过程中的 pH, DO 质量浓度和温度。DO 质量 浓度为 1~3 mg/L,, pH 为 7.2~8.1,温度控制在 22~ 25℃。

#### 1.3 检测方法

MLSS 和 MLVSS 采用标准方法测定<sup>[7]</sup>。水样通过 0.45 µm 中速滤纸过滤后检测各项指标。氨氮 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、亚硝酸盐和硝酸盐(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)采 用美国 LACHAT 公司 QuikChem 8500 流动注射全自 动分析仪测定; COD 采用 COD 快速测定仪 5B-3(A) 测定; DO, pH,温度及 ORP 采用德国 WTW pH/oxi340i 仪在线监测。苯酚使用 Waters 1525 高效液 相色谱仪,配 waters 2875 双通道检测器及 Breeze 色 谱操作软件测定。色谱柱选用 Waters Symmetry #C18 (4.6 mm×250 mm, 5 µm);流动相体积分配为 V(甲醇):V(5%乙酸)=7:3;进样体积为 20 µL;流量为 1.0 mL/min;柱温为 25 ℃;检测波长范围为 190~700 nm。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 苯酚对氨氧化菌的短期影响

2.1.1 硝化过程

氨氮和氮氧化物在不同苯酚质量浓度下的变化见 图 3。由图 3 可知:苯酚使得硝化细菌酶系统毒性受 到抑制,反应初始存在迟滞期(氨氮降解较缓慢),且 迟滞期随着系统内苯酚初始质量浓度的增加,在苯酚 质量浓度为 90 mg/L 时,初始 3 h 氨氮质量浓度变化 小于 3 mg/L,氨氮氧化停滞,该阶段没有氮氧化物积 累;3 h 后氨氮质量浓度明显下降,最大硝化速率为 0.982 1 mg/(g·h);随着苯酚初始质量浓度的增大,最 大比基质利用速率由 2.898 d<sup>-1</sup>变成 0.694 d<sup>-1</sup>,氨氮氧 化速率逐渐降低(苯酚各梯度的氨氮氧化速率为 2.3), 硝化反应时间由 4 h 逐渐延长至 12 h;在苯酚质量浓 度为 175 mg/L 时,苯酚降解后硝化作用能够继续完 成,细菌活性受到暂时影响但硝化功能并没有受到破 坏。苯酚仅与胞外酶或细胞膜上的酶(主要为氨氧化单 加氧酶,AMO)发生作用,未对细胞造成永久性的破 坏和解体,随着苯酚降解,抑制解除硝化作用能够顺 利完成<sup>[8-9]</sup>。

从图 3(e)可见:试验结束时,氮氧化物积累质量浓度为 30.1 mg/L,系统存在氮损失且随苯酚质量浓度的增大而增大,低苯酚质量浓度下平均氮损失 21.7%;高苯酚质量浓度(175 m/L)下总氮损失高达 65.3%。 Tallec 等<sup>[10-11]</sup>研究活性污泥硝化过程发现,当 DO 质量浓度小于 0.3 mg/L 时,N<sub>2</sub>O 积累最大仅为 2.8%,因此,在硝化过程中,N<sub>2</sub>O 导致的氮损失可忽略不计。总氮损失产生的主要原因有同化作用、同步硝化反硝化作用(simultaneous nitrification and denitrification,SND)以及 N<sub>2</sub>O 损失<sup>[12]</sup>、氨逃逸<sup>[13]</sup>。在短期试验中,同化作用量较少,N<sub>2</sub>O 产生量较少,故 SND 和氨逃逸作用是氮损失的主要原因。

#### 2.1.2 苯酚降解与硝化优先级比较

有机碳源对硝化细菌有抑制作用,微生物生理活 性不同导致有机物异养氧化与氨氮硝化存在反应时间 差异。以静态试验中苯酚质量浓度 175 mg/L 为例,典 型周期内 NH4<sup>+</sup>-N和 NO<sup>2</sup>-N与苯酚质量浓度的变化关 系见图 4。从图 4 可见:当苯酚存在时,异养菌氧化 有机物和硝化菌硝化作用在不同阶段存在优先级差 异;0~5 h 内苯酚与氨氮协同降解,两者降解率分别 为24.2%和23.5%,这与 Min 等<sup>[14]</sup>的研究结果相同, 苯酚降解不仅发生在除有机物阶段,同时发生在硝化 阶段;在 5 h 苯酚降解出现拐点,在2.5 h 内苯酚迅速



Fig. 3 Variation of  $NH_4^+$ -N and  $NO_X^-$ -N at different phenol mass concentrations



完全降解,生物量占据优势的异养菌对溶解氧的竞争 能力强,使得苯酚降解速率达到最大,为4.44 g/(g·h); 而氨氮氧化在 6 h 时 氨氮氧化速率 (ammonia oxidation rate, *R*<sub>AO</sub>)发生变化,由0.88 mg/(g·h)增加至 3.01 mg/(g·h)。在反应后期,由于系统有机物(苯酚)质 量浓度降低,异养菌的活性受到限制,硝化菌则由于 溶解氧充足、氨氮质量浓度较高,而逐渐成为优势种 群氨氮被较快去除。在高苯酚质量浓度下,当苯酚降 解与氨氮氧化同步发生,苯酚质量浓度低于抑制常数 52.871 mg/L 时,硝化速率明显增大。而 Liu 等<sup>[15-16]</sup> 的研究表明,当苯酚质量浓度降至较低或完全降解时, 硝化作用才会发生。

Mosquera-Corral 等<sup>[17]</sup>通过研究氨氧化菌时发现: 当  $\rho(\text{TOC})/\rho(\text{N})$ 高于 0.3 时,氨氧化菌活性受到抑制, 氨氮的转化率降低至 10%。对于普通活性污泥系统, 苯酚抑制常数  $K_{\rm I}$  远高于纯硝化菌群系统的抑制常数  $(K_{\rm I}=20 \text{ mg/L})$ ,但高质量浓度苯酚仍会影响异养菌和硝 化菌的竞争;在C与N的质量浓度之比即  $\rho({\rm C})/\rho({\rm N})$ 为1.5时( $\rho({\rm phenol})/\rho({\rm N})=0.5$ ),氨氮转化率降低3.34%,硝化作用受影响但能够正常进行。合适的  $\rho({\rm C})/\rho({\rm N})$ 是保证污水有机物去除及高效脱氮除磷的必要条件<sup>[18]</sup>。

#### 2.2 苯酚长期影响下系统的脱氮效果

#### 2.2.1 苯酚对系统沿程氨氮质量浓度的影响

图 5 所示为系统运行期间 R1~R5 这 5 个阶段进出 水氨氮质量浓度及去除率的变化情况。



图 5 前置反硝化系统氨氮沿程变化



系统氨氮负荷较稳定,均在 0.031 1~0.385 0 kg/(kg·d)之间变化,见表 2。在该过程中,氨氮去除率 *E*<sub>AR</sub>最小值随各阶段苯酚质量浓度的不同变化较大。

R1 阶段为系统启动阶段,NH<sup>4+</sup>-N 初始质量浓度为 25 mg/L 左右,经过 18 d 后系统趋于稳定,*E*<sub>AR</sub> 由 最低 57.1%上升至 98.0%。

在 R2 阶段,苯酚的毒性冲击作用干扰系统内微 生物生理代谢,氨氮氧化酶活性受到抑制, *E*<sub>AR</sub> 波动 较大,由 99.17%降低为 7.62%,出水氨氮质量浓度高 达 22.45 mg/L。经过 13 d 的驯化适应,系统氨氮去除 率得到恢复,上升至 97.81%。

在 R3 阶段, 原水水质波动进水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 平均质量 浓度为 31.31 mg/L, 高质量浓度冲击使得出水氨氮质 量浓度再次出现波动, 氨氮去除率最低为 27.50%, 略 比 R2 阶段的高。经过 R2 阶段的驯化, 菌群的迁移变 化及苯酚对硝化可逆性抑制的适应使得系统具有初步 的抗苯酚冲击能力。

在 R4 阶段中, *E*<sub>AR</sub> 均在 65%以上,出水未出现较 大的水质波动,苯酚质量浓度增加对硝化作用影响进 一步减弱。此时,系统内苯酚降解菌已经得到富集, 对苯酚毒物冲击能够及时解除,保证脱氮作用进行。

在 R5 阶段中,苯酚的质量浓度超过抑制常数, 在该质量浓度条件下系统有较大波动,在 R4 阶段保 持稳定的 *E*<sub>AR</sub>突降至 23.45%,持续 17 d 恢复稳定。该 苯酚质量浓度超过了微生物对毒物调节的阈值,使得 趋于稳定的微生物协同作用受到破坏。

由表 2 可知:在 R1~R5 阶段中,苯酚冲击后系统 均出现波动,氨氮氧化作用破坏后经过 15~18 d 可恢 复至正常水平,系统恢复时间并没有出现较大差异。 与 SRT 相比,恢复期时间短于污泥停留时间,这说明 系统恢复的主要原因不是种群筛选淘洗,而是微生物 自身结构功能改变对环境的适应。经过 15~18 d 驯化, 微生物通过改变细胞膜强度、通透性以及分泌胞外聚 合物来适应环境因素的变化。

表 2 不同阶段的氨氮负荷、氨氮去除率 E<sub>AR</sub> 和恢复时间

**Table 2**Ammonia nitrogen load,  $E_{RE}$  and recovery time

					-
阶段	污泥停留	氨氮负荷/	$E_{\rm AR}$ /%		恢复
	时间/d	$(kg \cdot (kg \cdot d)^{-1})$	平均	最小	时间/d
R1	$\infty$	0.033 3	83.30	57.10	18
R2	$\infty$	0.032 7	78.20	7.62	15
R3	52	0.038 5	79.70	27.50	18
R4	46	0.034 2	82.50	65.00	16
R5	38	0.031 1	76.40	23.50	17

#### 2.2.2 沿程总氮去除变化

对 180 d 试验的沿程 TN 进行分析,前置反硝化 工艺由于好氧出水的特点使系统氮去除率较低。苯酚 主要在好氧阶段完成降解,在缺氧段降解量较少,可 忽略不计。前置反硝化系统沿程出水 TN 及去除率变 化见图 6。由图 6 可知:随着苯酚梯度增加,出水 TN





质量浓度由最初的 19.23 mg/L 增加至 28.56 mg/L, TN 去除率也由 56.82%降至 48.70%。该现象与苯酚对氨 氧化菌冲击试验结论不同,长期试验后苯酚抑制解除 并未实现可逆性恢复达到未抑制状态,系统脱氮功能 降低。

经分析认为,出水 TN 水质变差与细胞活性减弱 有关。在苯酚长期影响下,系统内微生物形态结构受 到一定程度破坏。通过对系统污泥的胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS)分析发现, 当 苯酚质量浓度在 0~90 mg/L 之间变化时, EPS 质量分 数由 48.3 mg/g 增加至 87.2 mg/g, 蛋白质质量浓度降 低 42.11%, 而多糖质量浓度则增加了 248.4%, 蛋白 质与多糖质量浓度之比由 21.88 降至 3.63。在苯酚高 质量浓度下,充足的碳源不仅能被细胞利用合成自身 组织结构,还能产生大量胞外多糖类物质,此时,DNA 质量浓度在 R1~R3 阶段中较稳定,平均质量分数为 2.53 mg/g; 在 R4 和 R5 阶段则出现大幅度上升, 最大 质量分数高达 34.6 mg/g。Sponza<sup>[19-20]</sup>发现酿酒工业废 水的活性污泥和城市污水的活性污泥 EPS 以蛋白质 为主,其质量分数为70~71 mg/g,核酸质量分数仅为 6.2~6.5 mg/g。苯酚的毒性作用使得细胞结构发生变 异,絮体中微生物死亡、细胞自溶导致 EPS 中蛋白质、 多糖等含量增加。同时,细胞结构发生不可逆破坏, 在 EPS 提取过程中细胞易破碎, 使得试验在 R4 和 R5 阶段 DNA 质量浓度急剧升高。

#### 2.3 苯酚长短期硝化速率对比

采用氨氮氧化速率(ammonia oxidation rate,  $R_{AO}$ ) 来表示不同苯酚条件下的硝化性能。前置反硝化系统内的  $R_{AO}$ 通过计算典型周期内 NH4+-N 质量浓度变化得出:

$$R_{\rm AO} = -\frac{\rho(\rm NH_4^+ - \rm N)}{\rho \rm dt}$$

式中: $\rho$ 为参与反应的生物量, mg/L; t为反应时间, min。

图 7 所示为不同初始苯酚质量浓度下的静态试验 和 SBR 典型周期内的 *R*<sub>AO</sub>。从图 7 可见:静态毒物冲 击试验过程中氨氧化速率较低,在 0.982~2.898 mg/(g·h)之间,各苯酚质量浓度差异较小。与之相反, 前置反硝化系统内的氨氧化速率波动较大,由 6.893 mg/(g·h)降至 2.790 mg/(g·h),平均 *R*<sub>AO</sub> 为 4.091 mg/(g·h),是静态试验(1.812 mg/(g·h))的 2.26 倍。*R*<sub>AO</sub> 变化与毒物刺激效应自由基含量、微生物结构变化有 关。苯酚降解菌的逐渐富集使得系统抗苯酚冲击能力 提高,减弱了苯酚对硝化细菌酶促反应的抑制作用, *R*<sub>AO</sub> 的变化原因不仅是苯酚的毒性作用,而且是硝化



自养菌与异养苯酚降解菌竞争作用[18]。

*R*<sub>AO</sub> 随苯酚质量浓度的增大而递减,在一定范围 内该递减速率与苯酚质量浓度呈线性关系,见图 7。 静态试验中 *R*<sub>AO</sub>比前置反硝化系统的小,然而,氨氮 氧 化速 率 与 苯 酚 质 量 浓 度 的 比 值 为 一 恒 定 值 (-0.031±0.005)。尽管试验周期、运行模式、种群分 布不同,在同样苯酚质量浓度冲击条件下,*R*<sub>AO</sub> 变化 速率相同。根据该现象可推测不同质量浓度下苯酚对 氨氧化速率抑制规律。

苯酚作为生物抑制剂,低质量浓度苯酚对硝化菌 (AOB 和 NOB)具有刺激作用,高质量浓度则抑制作用 明显。以前置反硝化系统为例,苯酚质量浓度为 15, 30 和 90 mg/L 时抑制率分别为 3.34%,54.71%和 74.2%。高质量浓度(90 mg/L)下硝化作用仍未被完全 抑制,该试验结果高于 Kim 等<sup>[21-22]</sup>研究中的苯酚抑制 质量浓度。生物活性污泥系统菌种丰富,当含有硝化 菌的同时有大量可降解苯酚的异养菌存在<sup>[23]</sup>,其代谢 作用使得毒性有机物降解速度加快,减弱对硝化过程 的影响,污水处理过程的苯酚阈值提高<sup>[24]</sup>。这是苯酚 抑制质量浓度、*R*<sub>AQ</sub>与前人研究结果不同的主要原因。

### 3 结论

(1) 当苯酚初始质量浓度在 0~90 mg/L 变化,最 大比基质利用速率由 2.898 d<sup>-1</sup>变成 0.694 d<sup>-1</sup>。低苯酚 质量浓度下系统平均氮损失 21.7%, SND 和氨逃逸作 用是氮损失的主要原因。

(2) 苯酚与氨氮在 0~5 h 内协同降解,降解率分别

为 24.2%和 23.5%; 5 h 后苯酚降解出现拐点,降解率 最大为 4.44 g/(g·h),而氨氮氧化 6 h 时,氨氮氧化速 率发生变化,由 0.88 mg/(g·h)增加至 4.44 mg/(g·h)。在  $\rho(C)/\rho(N)$ 为 1.5 时( $\rho$ (phenol)/ $\rho(N)$ =0.5),氨氮转化率降 低 3.34%。

(3) 氨氮氧化作用破坏后经过 15~18 d 可恢复至 正常水平,系统恢复的主要原因是微生物自身结构功 能改变对环境的适应。

(4) 当苯酚质量浓度在 0~90 mg/L 变化时, TN 去 除率由 56.82%降至 48.70%。低苯酚质量浓度下胞外 聚合物的 DNA 质量分数较稳定,平均质量分数为 2.53 mg/g,在高苯酚质量浓度下为 34.6 mg/g。

(5) 静态试验中氨氧化速率为 0.982~2.898 mg/(g·h),前置反硝化系统平均氨氧化速率为 4.091 mg/(g·h)。

#### 参考文献:

- Amor L, Eiroa M, Kennes C, et al. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process[J]. Water Res, 2005, 39(13): 2915–2950.
- [2] Staib C, Lant P. Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-ovens wastewater[J]. Biochem Eng J, 2007, 34(2): 122–130.
- [3] Neufeld R, Greenfield J, Rieder B. Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition[J]. Water Res, 1986, 20: 633-642.
- [4] 李娟英,赵庆祥,江敏. 苯酚及其衍生物对氨氮生物硝化的 抑制研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(1): 27-30.
  LI Juanying, ZHAO Qingxiang, JIANG Min. Inhibition of phenol and its derivatives on ammonia nitrification[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(1): 27-30.
- [5] Kelly R T, Henriques I D S, Love N G. Chemical inhibition of nitrification in activated sludge[J]. Biotechnol Bioeng, 2004, 85(6): 683–694.
- [6] Chakraborty S, Veeramani H. Response of pulse phenol injection on an anaerobic-anoxic-aerobic system[J]. Bioresour Technol, 2005, 96(7): 761–767.
- [7] American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. Baltimore: Port City Press, 2005: 1–20.
- [8] Groeneweg J, Sellner B, Tappe W. Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH<sub>3</sub> concentrations near km: Effects of pH and temperature[J]. Water Res, 1994, 28(12): 2561–2566.
- [9] Denyer S P, Stewart G S A B. Mechanisms of action of disinfectants[J]. International Biodeterioration & Amp, Biodegradation, 1998, 41(3/4): 261–268.
- [10] Tallec G, Garnier J, Billen G, et al. Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation[J]. Bioresour Technol,

2008, 99(7): 2200-2209.

- [11] Kampschreur M J, Nico C G Tan, Cristian Picioreanu, et al. Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(2): 429–435.
- [12] 巩有奎, 王淑莹, 王莎莎, 等. DO 对短程反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 产量的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(1): 395-400.

GONG Youkui, WANG Shuying, WANG Shasha, et al. Effect of DO on N<sub>2</sub>O emission during nitrite denitrification process[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(1): 395–400.

- [13] 卢刚,郑平,胡宝兰,等.内环流颗粒污泥床硝化反应器的氮 损失[J].浙江大学学报,2006,32(3):323-328.
  LU Gang, ZHENG Ping, HU Baolan, et al. Nitrogen loss in internal-loop granular sludge bed nitrifying reactor[J]. Journal of Zhejiang University, 2006, 32(3): 323-328.
- [14] Min W L, Jong M P. Reviewed biological nitrogen removal from coke plant wastewater with external carbon[J]. Water Environment Research, 1998, 70(5): 1090–1095.
- [15] Liu Y Q, Tay J H, Ivanov V, et al. Influence of phenol on nitrification by microbial granules[J]. Process Biochem, 2005, 40: 3285–3289.
- [16] Yamagishi T, Leite J, Ueda S, et al. Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration[J]. Water Res, 2001, 35(13): 3089–3096.
- [17] Mosquera-Corral A, Gon Z, Lez F, et al. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon com pounds[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 3109–3188.
- [18] Painter H A. Microbial transformation of inorganic nitrogen[J]. Prog Water Technol, 1977, 8(4/5): 3–29.
- [19] Sponza D T. Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady and unsteady-state activated sludge systems[J]. Process Biochemistry, 2002, 37: 983–998.
- [20] Sponza D T. Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 32: 375–385.
- [21] Kim S S, Kim H J. Impact and threshold concentration of toxic materials in the stripped gas liquor on nitrification[J]. Korean J Chem Eng, 2003, 20(6): 1103–1110.
- [22] Young M K, Park D H, Lee, et al. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(3): 915–921.
- [23] Yamagishi T, Leite J P, Ueda S, et al. Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross flow filtration[J]. Water Res, 2001, 35(13): 3089–3096.
- [24] Ramos A F, Gomez M A, Hontoria E, et al. Biological nitrogen and phenol removal from saline industrial wastewater by submerged fixed-film reactor[J]. J Hazard Mater, 2007, 142: 175–183.

(编辑 陈灿华)