

杨俊锋,陈振国,郑旭文,等.厌氧氨氧化工艺处理氧化铁红废水的工程研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):158-166.

Yang J F, Chen Z G, Zheng X W, et al. Research on the engineering of anammox process for treating iron oxide red wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):158-166.

厌氧氨氧化工艺处理氧化铁红废水的工程研究

杨俊锋¹,陈振国^{2,3},郑旭文²,章裕¹,李嘉懿¹,周松伟²,汪晓军^{1,2*} (1.华南理工大学环境与能源学院,广东 广州 510006; 2.佛山市化尔铵生物科技有限公司,广东 佛山 528300; 3.华南师范大学环境学院,广东 广州 510006))

摘要: 本研究针对物化预处理后的氧化铁红高氨氮废水,构建了工程尺度的厌氧氨氧化系统(CANON).在为期 165d 的连续运行过程中,CANON 系统展现出良好的稳定性和抗冲击能力,其氨氮去除率和总氮去除率(TNRE)分别达 90%和 80%.Spearman 分析和 SHAP 特征重要性分析揭示了水质参数及环境参数对 TNRE 的影响.微生物群落分析揭示了系统中微生物种群结构的显著变化,优势厌氧氨氧化菌从 *Candidatus Anammoxoglobus* 过渡到 *Candidatus Kuenenia*(相对丰度 13.22%),优势氨氧化细菌为 *Nitrosomonas*(相对丰度 1.27%).此外,本研究建立的机器学习模型(XGBoost)对 TNRE 的预测准确率超过了 99.9%,并在实际应用中对新数据点的预测准确度达到 98%.本研究为厌氧氨氧化工艺的工程化应用和智能化发展提供了宝贵的实践经验.

关键词: 厌氧氨氧化; 氧化铁红废水; 微生物群落; 机器学习模型

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0158-09

Research on the engineering of anammox process for treating iron oxide red wastewater. YANG Jun-feng¹, CHEN Zhen-guo^{2,3}, ZHENG Xu-wen², ZHANG Yu¹, LI Jia-yi¹, ZHOU Song-wei², WANG Xiao-jun^{1,2*} (1.School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.Hua An Biotech Co., Ltd., Foshan 528300, China; 3.School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 158~166

Abstract: In this study, a full-scale CANON system was constructed to treat high ammonia nitrogen iron oxide wastewater following physicochemical pretreatment. Over the course of 165days of continuous operation, the CANON system demonstrated excellent stability and shock resistance, achieving ammonia and total nitrogen removal efficiencies (TNRE) of 90% and 80%, respectively. Spearman correlation analysis and SHAP feature importance analysis were employed to elucidate the impact of water quality and environmental parameters on TNRE. Microbial community profiling unveiled substantial shifts in microbial population structures within the system, marked by the transition of the dominant anammox bacteria from *Candidatus Anammoxoglobus* to *Candidatus Kuenenia*, accounting for a relative abundance of 13.22%. *Nitrosomonas* was identified as the predominant ammonium-oxidizing bacteria with a relative abundance of 1.27%. Additionally, a machine learning model based on XGBoost was developed, which achieved a predictive accuracy of over 99.9% for TNRE, with a prediction precision of 98% for new data points in practical applications. This research provides valuable empirical insights into the engineering application and intelligent development of anammox processes.

Key words: anammox; iron oxide red wastewater; microbial community; machine learning model

厌氧氨氧化(Anammox)工艺作为一种自养生物脱氮过程,展现了其在现代含氮废水处理领域中的革命性潜力.在该工艺中,anammox 菌在厌氧或缺氧条件下,利用二氧化碳(CO₂)为碳源,以亚硝态氮(NO₂⁻-N)为电子受体,氧化氨氮(NH₄⁺-N)生成氮气(N₂).到目前为止,已经鉴定出参与厌氧氨氧化反应的 6 个厌氧氨氧化菌属,包括 *Candidatus Kuenenia*、*Candidatus Brocadia*、*Candidatus Scalindua*、*Candidatus Jettenia*、*Candidatus Anammoxoglobus*

和 *Candidatus Anammoximicrobium*^[1-2].与传统的硝化-反硝化工艺相比,厌氧氨氧化工艺具有无需外源有机碳、曝气量少、占地面积小、污泥产量低、脱氮效能高等优势,显著降低了废水处理的运营成本^[3].作为近年来最具经济环境效益的新型污水生

收稿日期: 2024-06-28

基金项目: 2022 年广东省基础与应用基础基金自然科学基金资助项目(2022A1515011466);2024 年广州市科技计划项目(2024B03J1278)

* 责任作者, 教授, cexjwang@scut.edu.cn

物脱氮工艺,厌氧氨氧化工艺与我国“双碳”发展目标完美契合,它的工程应用推广将有助于推动我国可持续发展理念的贯彻落实。

然而,厌氧氨氧化工艺在实际废水处理中的应用仍然是一个巨大的挑战。一方面,anammox 菌生长缓慢(倍增时间长达 10~12d),导致启动周期延长且细胞增殖低^[4]。另一方面,厌氧氨氧化反应需要氨氮和亚硝态氮两种基质同时存在才能发生,而污水中 90%的氮是以氨氮和硝态氮(NO_3^- -N)形式存在,亚硝态氮含量很低。因此,如何稳定且高效地获取亚硝态氮成为厌氧氨氧化工程化应用中的核心技术难题,也是学术界长期关注的研究焦点^[5-7]。在众多厌氧氨氧化组合工艺中,部分硝化(PN)通过氨氧化细菌(AOB)产生亚硝态氮,为 anammox 菌提供了必需的底物。由于 AOB 和 anammox 菌都是自养型微生物,部分硝化/厌氧氨氧化(CANON)不需要添加额外的有机碳源,同时可以节省约 60%的曝气成本^[8-9]。

针对具有低 pH 值、高 Fe^{2+} 含量、高氨氮浓度及高硫酸根浓度等特性的氧化铁红生产废水,厌氧氨氧化工艺显示出潜在的处理优势。相关研究^[10]采用 CANON 工艺处理氧化铁红废水,100d 后反应器总氮去除率可稳定在 70%以上。尽管 CANON 工艺在实验室研究中取得了良好的结果,但目前仍缺乏长期运行的实际数据来验证其稳定性和可靠性。因此,深入探讨 CANON 工艺在处理氧化铁红高氨氮废水中的可行性及其长期运行性能,对于推进该技术的实际应用至关重要。近年来,各类基于人工智能的机器学习算法在解决环境问题上展现出巨大潜力。人工神经网络(ANN)和随机森林(RF)等机器学习方法被用于预测生物炭产量及生物炭对土壤中重金属的固定效率^[11-12]。还开发了 RF 和极限梯度提升(XGBoost)模型,用于揭示厌氧消化过程与抗生素抗性基因间复杂的非线性关系^[13]。机器学习模型可以帮助预测环境工程和生物处理系统中自变量和因变量之间的非线性复杂关系。然而,复杂的微生物种群关系和系统性数据集的缺乏导致通过机器学习探究 CANON 工艺氮去除性能的研究较少。

本文成功建立了一个工程尺度的厌氧氨氧化系统,用于氧化铁红废水的处理。通过对 CANON 工艺长期运行的稳定性及抗冲击能力进行全面评估,本文明确了调控过程中氮去除效能与工艺参数之

间的相关性,揭示了系统内部优势微生物菌群的演替规律。为了进一步提升研究的深度和广度,本文采用了机器学习算法构建预测模型。通过整合实验数据、微生物生态学分析以及数据驱动的建模方法,本文致力于为厌氧氨氧化工艺在工业废水处理领域的实际应用奠定基础,并为未来相关领域的研究提供宝贵的经验和启示。

1 材料与方法

1.1 实验用水来源与特性

本研究涉及的实验用水来自广东省江门市一家氧化铁红厂生产过程中产生的废水。该废水首先经过物化预处理,旨在沉淀去除其中浓度较高的 Fe^{2+} (500~700mg/L),并调整 pH 值至中性。经过预处理后,废水的主要污染物为 NH_4^+ -N,呈现出低碳氮比的特性。详细的水质指标见表 1。废水处理过程中需要补充碱度,碱度投加量(以 NaCO_3 计)为 3000~4000mg/L。为了保障微生物群落的营养供给,还需补充微量元素^[14],微量元素投加量为 1L/m³。

表 1 氧化铁红废水水质指标

Table 1 Water quality index of iron oxide red wastewater

水质参数(mg/L)	原水	预处理后
NH_4^+ -N	600~2200	600~2200
NO_2^- -N	5~487	5~487
总氮	800~2800	800~2800
硫酸根	8000~14000	8000~14000
Fe^{2+}	500~700	<30
pH 值	3~5.5	7.5~8.3

1.2 运行调试及数据收集

工程厌氧氨氧化系统位于广东省江门市某氧化铁红厂,其示意图见图 1。首先利用离心泵将调节池中的废水泵入厌氧氨氧化池,通过自流作用流经 4 个厌氧氨氧化池处理后流出。厌氧氨氧化池内部固定了多重醛化纤维填料,曝气盘沿厌氧氨氧化池底部均匀分布,配备了气体流量计和内回流泵(回流比为 50~100:1)。经过为期一个月的精心调试,该系统的生物填料已初步接种了源自佛山市一长期稳定运行的厌氧氨氧化工程化装置的成熟污泥,上述实验旨在确保系统能够快速启动并实现高效脱氮。然后,对系统进行了长达 165d 的连续监测,期间收集了大量运行数据,如系统进出水氮浓度、温度(T)、pH 值、

溶解氧(DO)、进水量与循环流量等关键环境参数. 这些数据的收集工作严格遵循科学研究规范, 确保数据的质量和完整性. 本研究将这些数据用于深入探讨 CANON 系统在实际工业废水中的运行特性, 并作为原始数据集进一步用于机器学习探索.

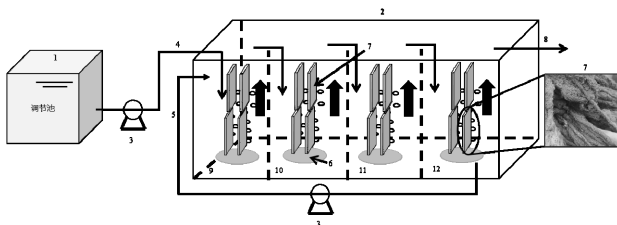


图1 工程尺度厌氧氨氧化系统示意

Fig.1 Diagram of anammox system at engineering scale

1: 调节池; 2: 厌氧氨氧化池; 3: 离心泵; 4: 进水; 5: 内回流水; 6: 曝气盘; 7: 纤维填料; 8: 出水; 9/10/11/12: 厌氧氨氧化池 1/2/3/4

1.3 分析项目与方法

用 DO 计(Oxi 3310, WTW, Germany)和 pH 计(pH 3210, WTW, Germany)测量 T、DO 和 pH 值. 根据《水和废水监测分析方法》, 采用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤水样后用比色法测定水质指标, 其中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法. 此外, 在本研究中, 根据式(1)和(2)计算氨氮去除率(NRE)和总氮去除率(TNRE).

$$\text{NRE} = \frac{\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{inf}} - \text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{eff}}}{\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{inf}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{TNRE} = \frac{\text{TN}_{\text{inf}} - \text{TN}_{\text{eff}}}{\text{TN}_{\text{inf}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{inf}}$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{eff}}$ 分别为进、出水氨氮浓度, mg/L ; TN_{inf} 与 TN_{eff} 分别为进、出水总氮浓度, mg/L .

1.4 高通量测序

为了详细解析 CANON 系统中的微生物群落演替规律, 首先从中试装置中(Day0)提取了生物膜样品, 随后在系统运行第 50d(Day50)、系统运行第 100d(Day100)和系统运行第 160(Day160)d 分别提取了生物膜样品进行高通量测序分析. 根据制造商的方案^[15], 采用 PowerSoil 的 DNA 分离试剂盒(MoBio Laboratories, USA)提取微生物 DNA, 在 0.8% 琼脂糖凝胶上检测基因组 DNA 的纯度和质量. 用 338F

(ACTCTACGGGAGGCAGCAG)和 806R(GGAC-TACHVGGGTWCTAAT)引物对细菌 16S rRNA 基因 V3-V4 高变区进行 PCR 扩增, PCR 产物用 QIAquick 凝胶提取试剂盒(QIAGEN, Germany)纯化^[16]. 样品委托上海派诺森生物有限公司进行分析, 在 Miseq 平台上用报道的方法进行高通量测序^[17].

1.5 机器学习模型

本文使用两种流行的回归算法支持向量回归(SVR)和 XGBoost 来构建基于原始数据集的预测模型. 这两种算法都广泛应用于机器学习, 并在各种应用中表现出良好的性能. SVR 是一种监督学习算法, 旨在根据输入特征找到能准确预测输出值的最佳线性或非线性函数, 从而建立回归模型. 该算法能够处理非线性数据, 并对数据中的异常值具有鲁棒性. 本研究中 SVR 算法使用了径向基函数核. XGBoost 是一种集合学习方法, 它将多个弱学习器组合成一个强学习器. 它利用梯度提升框架迭代添加决策树, 以优化模型的损失函数. XGBoost 以其高精度、可扩展性和速度而著称. 本研究借助 Python 编程语言及其丰富的数据库, 构建了 SVR 和 XGBoost 模型. 利用 Scikit-Learn(版本 1.2.1)中的 StandardScaler, 对输入特征进行了标准化处理, 以获得相似的比例和近似正态分布, 从而优化机器学习模型的收敛训练过程. 归一化数据集被随机分为两部分: 70% 用于机器学习模型训练, 其余 30% 用于最终机器学习模型测试. 测试集和训练集都是从归一化数据集中随机提取的. 通过对 SVR 和 XGBoost 算法进行超参数调整, 获得了两个最优机器学习模型. 其中, SVR 模型采用 RBF 核, C 为 100, gamma 设为 auto; XGBoost 模型则设迭代次数为 100, 树深度为 10, 学习率为 0.1. 然后通过判定系数(R^2)和均方根误差(RMSE)这两个指标来评估模型在定量预测中的性能和预测精度. R^2 和 RMSE 值分别使用式(3)和(4)计算.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^i - y_p^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^i - y_m)^2} \quad (3)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^i - y_p^i)^2}{n}} \quad (4)$$

式中: n 是训练集或测试集中的数据点总数; y_i^i 是系统的实际 TNRE 值; y_p^i 是预测的 TNRE 值; y_m 是所有实际 TNRE 值的平均值.

2 结果与讨论

2.1 CANON 系统的脱氮性能

CANON 系统运行过程中进出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和总氮(TN)浓度变化情况及系统的氮去除率变化情况见图 2. 具体而言, 0~50d 为 CANON 系统的启动及活性增长阶段, 此时进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度在 1000.00~1600.00mg/L 之间波动, 进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度在 100.00~300.00mg/L 之间波动(图 2(a)). 为了有效地培育 AOB 和 anammox 菌, 本文采取了有效的操作策略: 通过提高回流比(50~100:1)以缓解高浓度进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 对 anammox 菌活性的潜在抑制作用; 将 DO 浓度控制在 1.00mg/L 以下, 确保出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 水平高于 150.00mg/L, 并维持 pH 值不低于 7.80, 试图通过低 DO 和高游离氨(FNA)抑制亚硝酸盐氧化菌(NO₂)的生长. 在启动初期(0~22d), CANON 系统经历了严峻考验, 其出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度最高达 145.10mg/L. 值得注意的是, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度在 CANON 系统沿程分布均匀, 波动范围有限. 举例而言, 第 10d 时, 厌氧氨氧化池 1/2/3/4 中的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度分别为 115.52, 113.70, 111.92 和 111.50mg/L, 呈现出一种稳定的梯度特征. 大量研究表明^[18-19], 游离亚硝酸(FNA)才是制约 anammox 菌活性的关键因子之一, 而非直接的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累. Fgli 等^[20]也发现当 FNA 浓度为 0.04mg/L 时, 含有 *Candidatus Kuenenia* 的富集培养物的活性被完全抑制. 因此, 在启动初期, 本文通过调控 pH 值和 T 来应对高 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度引发的 FNA 浓度激增风险, 使系统中 FNA 浓度大部分时间保持在 0.014mg/L 以下, 有效避免了 anammox 菌活性受到 FNA 的抑制威胁. 此外, 位于生物膜外层的好氧细菌以及宏观有机物质也对内部 anammox 菌起到保护作用^[21]. 随着生物膜内部 anammox 菌的活性逐渐增强, 系统出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度在第 50d 显著下降至 62.5mg/L(FNA 为 0.010mg/L). 此阶段内 CANON 系统对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 的平均去除率分别为 86.35%和 72.81%(图 2(c)). 特别值得关注的是, 系统出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度明显低于进水水平, 而出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度并未出现预期中的上升现象, 甚至在某些情况下低于进水(图 2(b)). 表明该操作策略有效地促进了 AOB 和 anammox 菌的活性, 同时成功抑制了 NOB 的生长. 这一结论得到了 2.3 节中微生物学分

析的支持, 在系统运行第 50d(Day50)的生物膜样品中, anammox 菌和 AOB 的丰度显著增加, 而 NOB 并未被检出.

在 CANON 系统运行的第 50~100d 期间, 系统进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 600.00~1900.00mg/L 之间波动, 进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在 30.00~360.00mg/L 之间波动. 尽管面临进水氮浓度的较大波动, 系统对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 的平均去除率分别为 89.96%和 75.76%. 尤其值得关注的是, 随着系统的持续运行, 出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度逐渐显著降低至仅 7.00mg/L(第 61d), 而出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度并未显著升高, 这表明 anammox 菌的活性得到了进一步增强. Wang 等^[22]在处理猪场沼液的 CANON 系统中也发现了类似的现象, 随着系统中脱氮功能菌从适应期过渡到稳定期, 厌氧氨氧化反应加强使得 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度降低. 为了进一步优化系统的脱氮性能, 特别是在促进以 AOB 为代表的部分硝化反应以产生更多 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 方面, 本研究在第 80d 提高了系统的曝气量, 从而使系统的 DO 升至 2.00mg/L 左右. 这一调整带来了积极的效果, CANON 系统的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率较之前提高了 12.96%(第 101d), 系统的整体脱氮性能也因此得到了进一步增强. 这一结果与 Di 等^[23]的研究结论相一致, 即适度提高系统中的 DO 浓度有助于提升 CANON 系统的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率. 第 100~165d, 系统进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 800.00~2200.00mg/L, 进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度在 5.00~487.00mg/L 之间波动. 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的波动幅度进一步扩大, 这对 CANON 系统的稳定性和抗冲击能力来说是一个严峻挑战. 即便如此, 系统对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 的平均去除率仍分别稳定在 90.96%和 75.17%(图 2(c)). 总体而言, 尽管面临极端的进水氮浓度波动($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 最低为 625.00mg/L, 最高达 2160.00mg/L; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 最高达 487.00mg/L, 平均 171.00mg/L), CANON 系统的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仍能逐步稳定在 90%左右, TN 去除率也逐步稳定在 80%左右, 显示出良好的稳定性和抗冲击能力.

2.2 TNRE 与其他因素的相关性分析

通过 Spearman 相关分析深入探讨了厌氧氨氧化工艺中 TNRE、水质参数和环境参数之间的相关性(图 3). 通过对连续 165d 的监测数据进行全面分析, 揭示了各变量间的内在联系. 如图 3 所示, TNRE 与进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 呈现显著的正相关关系, 而与进水

NO_3^- -N 的相关性虽较弱,但也是正面趋势.此外, TNRE 与 T 之间的正相关性进一步佐证了温度对厌氧氨氧化反应动力学的积极影响.

影响更明显,当进水中的 NO_2^- -N 浓度超过一定阈值时,会抑制 anammox 菌的活性,导致 anammox 菌的代谢速率降低,进而减少系统的总氮去除能力.此外,DO 与 TNRE 呈现负相关性,这与先前的研究一致^[25].在 CANON 系统运行过程中,过高的 DO 水平会促进 NOB 的生长,同时抑制 anammox 菌的活性,导致总氮去除效率下降.针对此问题,Li 等^[26]的研究表明,在严格控制低 DO(0.50~0.60mg/L)条件下,利用 CANON 工艺处理氨氮浓度 200.00mg/L、抗生素浓度达 5.00mg/L 的模拟废水时,可实现高达 86.10% 的 TN 去除率.这些发现为理解和优化厌氧氨氧化工艺提供了重要的科学依据和实践指导.

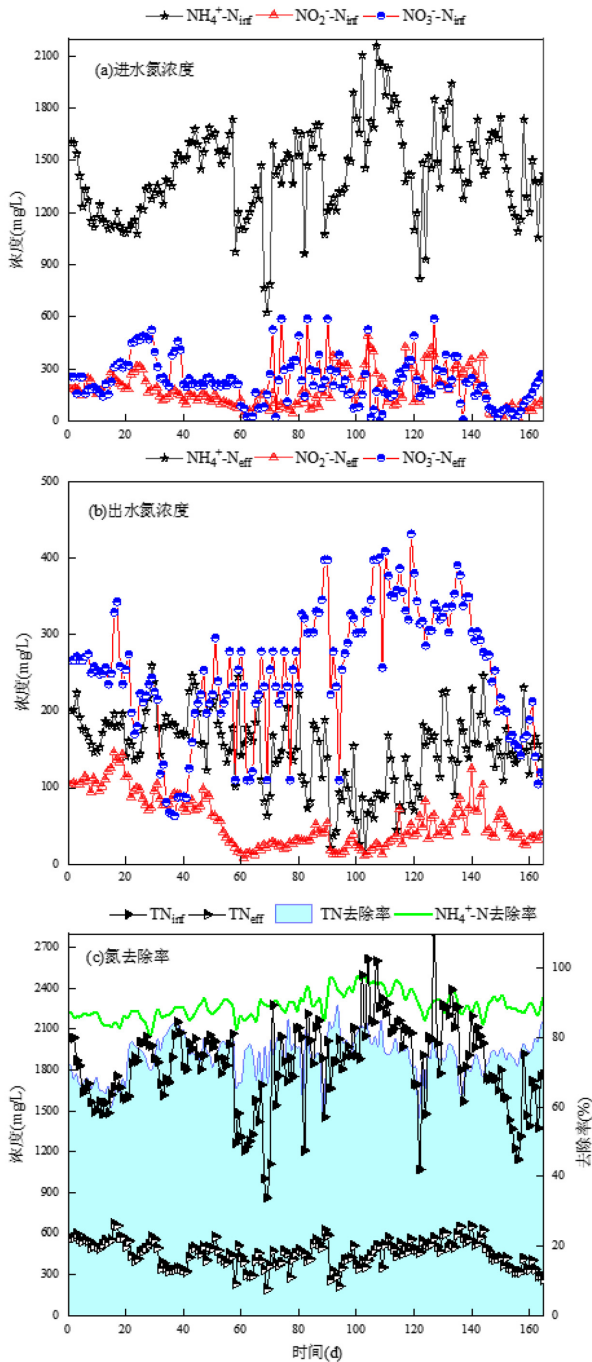


图2 CANON 系统氮素转化动态分析
Fig.2 Dynamic analysis of nitrogen transformation in the CANON system

值得注意的是, TNRE 与进水 NO_2^- -N 之间观察到了负相关性,这一发现不仅与韩等^[24]的结论相吻合,而且突显了 NO_2^- -N 在厌氧氨氧化工艺中的特殊性.与 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 相比, NO_2^- -N 对微生物的

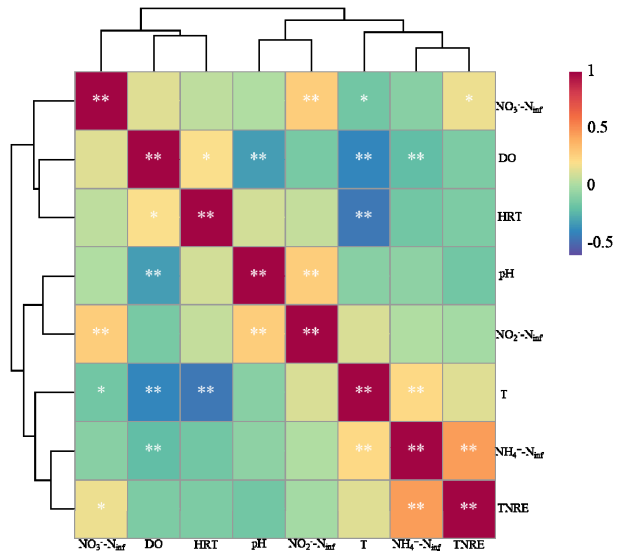


图3 TNRE、水质和环境参数间的 Spearman 分析
Fig.3 Spearman analysis of TNRE, water quality and environmental parameters

2.3 微生物群落分析

图 4(a)列出了 4 个样品在门水平上的微生物群落核心种群(相对丰度大于 0.5%).中试装置(Day0)中主要菌群为变形菌门(Proteobacteria)、厚壁菌门(Firmicutes)、绿弯菌门(Chloroflexi)和浮霉菌门(Planctomycetota)等. Proteobacteria 是所有样品中最丰富的一门(28%~44%),这与以往的研究一致, Proteobacteria 是废水处理中与许多功能物种共有的最常见的一门^[27-29]. 与中试装置相比,随着 CANON 工艺的逐步启动,系统中微生物的种群结构发生了明显的变化. Proteobacteria 在中试装置中的占比为 44.22%,而在 CANON 工艺系统中的丰度逐

渐降低,在 Day50 中占比为 35.39%,而在 Day160 中占比为 28.07%。另外,在中试装置中,Planctomycetota 的相对丰度为 7.43%,随着 CANON 工艺的成功启动,其相对丰度逐步提高至 13.72%(Day160)。研究表明,在厌氧氨氧化系统中,Planctomycetota 和 Proteobacteria 的很多细菌都与脱氮作用相关^[30]。

在属水平上(图 4(b)),细菌的相对丰度在 4 个样品之间表现出一定的差异。中试装置(Day0)中 *Enterobacter* 丰度较高,而在 CANON 系统中可忽略不计。*Nitrosomonas* 作为一种典型的 AOB,其普遍存在于 CANON 系统中。具体而言,*Nitrosomonas* 的丰度从初始的 0.2%(Day0)显著提升至 1.27%(Day160),并且在 CANON 系统中并未检出 NOB 属的硝化螺旋菌(*Nitrospira*)。这表明本研究通过控制 DO 和 FA 在 CANON 系统中稳定实现了对 NOB 的抑制。关于厌氧氨氧化工艺的关键微生物 anammox 菌,本研究 Day0 中主要 anammox 菌为 *Candidatus Anammoxoglobus*;而在 CANON 系统中,关键厌氧氨氧化微生物却变成了 *Candidatus Kuenenia*,并且有良好的厌氧氨氧化活性。这可能是因为 *Candidatus Kuenenia* 对 NO_2^- -N 的底物亲和力高于 *Candidatus Anammoxoglobus*,并且能够通过异化 NO_3^- -N 还原过程去除废水中的 NO_3^- -N^[31]。此外,本研究所处理的氧化铁红废水的盐度较的,而有研究表明 *Candidatus Kuenenia* 是高盐废水的适盐微生物^[32]。在 CANON 系统运行至第 160d 时,本文观察到系统中反硝化菌的相对丰度发生了显著变化,如 *Bacillus* 的相对丰度从初始的 22.54%降至 19.77%,而 *Trueper* 和 *Exiguobacterium* 的相对丰度则分别从 2.21%和 7.09%显著增加至 13.09%和 10.23%。这一变化趋势与图 2(b)中 CANON 出水 NO_3^- -N 浓度的下降趋势紧密相关,反硝化菌群有效地促进了氮循环中的 NO_3^- -N 还原,进而提升了系统的 TNRE,这些属在反硝化过程中发挥着重要作用^[33-35]。

2.4 机器学习模型的预测性能

本研究采用两种机器学习算法—SVR 和 XGBoost,以 7 项关键的输入特征(进水 NH_4^+ -N、进水 NO_2^- -N、进水 NO_3^- -N、pH 值、HRT、T 和 DO)为依据,构建了预测 CANON 系统 TNRE 的模型。图 5 和图 6 展示了两个模型 TNRE 实际值和预测值的对比。为了精确评估模型的预测性能,采用了 R^2 和

RMSE 这两项统计指标。 R^2 的值趋近于 1 表明模型的拟合度更高,而较低的 RMSE 值则反映了模型的预测误差更小。研究表明,XGBoost 模型在预测 TNRE 方面的表现显著优于 SVR 模型。具体来说,SVR 模型在训练集和测试集上的 R^2 分别为 0.905 和 0.939,相应的 RMSE 分别为 1.8385 和 1.3612。相比之下,XGBoost 模型在训练集和测试集上的 R^2 值均极为接近于 1, RMSE 值亦几乎接近于 0,展现出极高的预测精确度。XGBoost 模型之所以胜出,这可能是因为其损失函数的独特设计,该设计巧妙地权衡了预测误差与模型复杂度,有效规避了模型过拟合的风险^[36]。这些结果表明,具有更好的灵活性、能使损失函数加速收敛的 XGBoost 模型是预测 CANON 系统 TNRE 的最佳算法。

此外,本研究运用了 SHAP(Shapley Additive exPlanations Plot)方法来量化并可视化 7 个输入特征对于 XGBoost 模型预测结果(TNRE)的边际贡献。SHAP 图以色彩编码的形式直观地展示了每个特征对模型预测结果的影响:红色代表该特征对 TNRE 产生正向的促进作用,而蓝色则表明其具有负向的抑制效果。如图 7 所示,进水 NH_4^+ -N 被识别为对 TNRE 预测最具影响力的关键特征,并且其对 TNRE 的影响表现为显著的正贡献。这一发现与本文第 2.2 节中关于 NH_4^+ -N 与 TNRE 间存在正相关的论述相一致。需要注意的是,这一正向影响关系在实际操作中存在复杂性。进水 NH_4^+ -N 浓度并非越高越好,当进水 NH_4^+ -N 浓度超出一定范围(如 $>1800.00\text{mg/L}$),可能会超出微生物的处理能力,产生抑制效应,从而降低系统的 TNRE。此外,过高的 NH_4^+ -N 浓度还可能影响系统的其他运行参数,如 pH 值、DO 等,进而间接影响 TNRE。除此之外,SHAP 分析还揭示了其他几个重要特征对 TNRE 的正向影响。具体而言,进水 NO_3^- -N 和 T 均对 TNRE 表现出正贡献,这也与第 2.2 节的结果相呼应。然而,本研究亦识别出两个对 TNRE 构成负向影响的特征:即进水 NO_2^- -N 和 DO。其中, NO_2^- -N 的负面效应在前文中已有详细讨论,指出其过量存在会抑制 anammox 菌的活性,进而降低 TNRE。至于 DO,其对 TNRE 的负贡献表明在 CANON 工艺运行中需要严格控制 DO,以免过高的氧浓度对 anammox 菌活性造成不利影响。

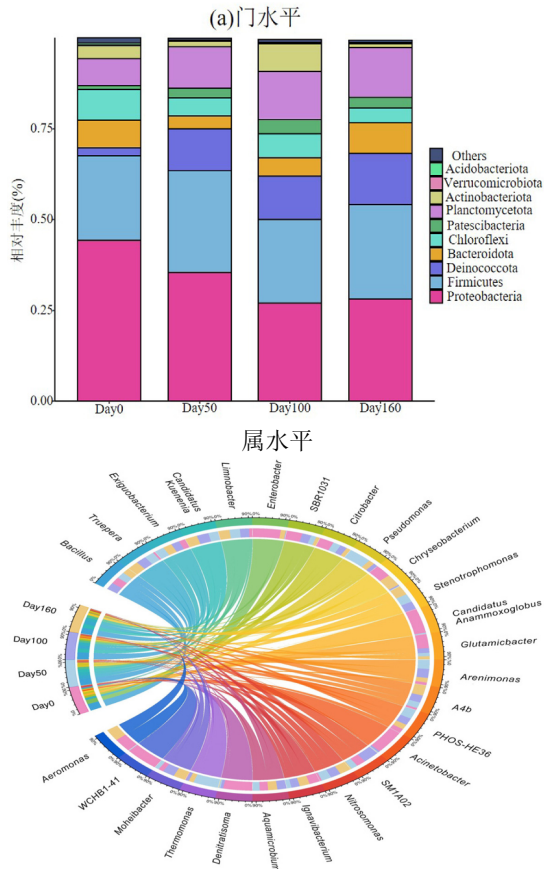


图4 微生物群落分析

Fig.4 Microbial community analysis

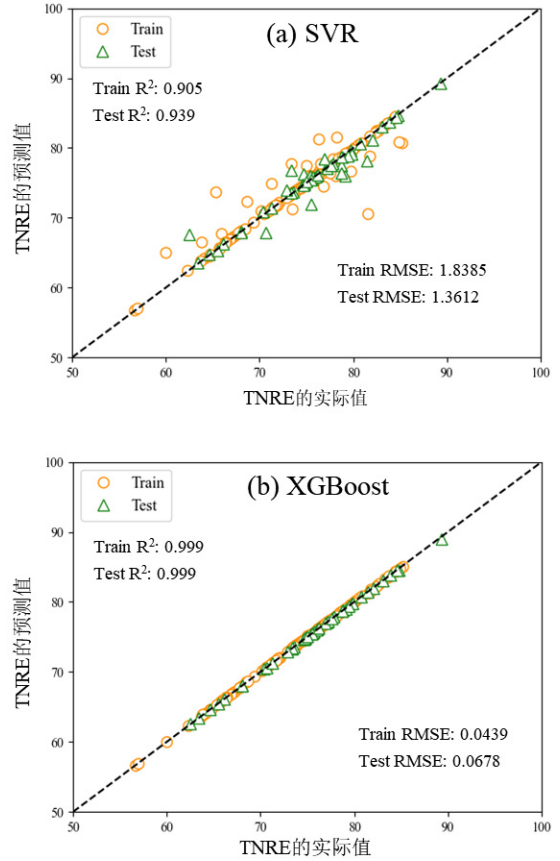


图6 机器学习模型预测性能

Fig.6 Predictive performance of machine learning models

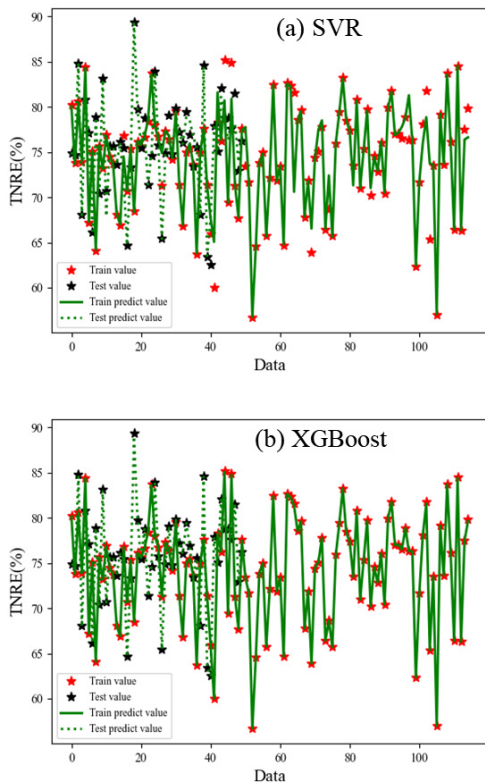


图5 机器学习模型预测结果

Fig.5 Machine learning model prediction results

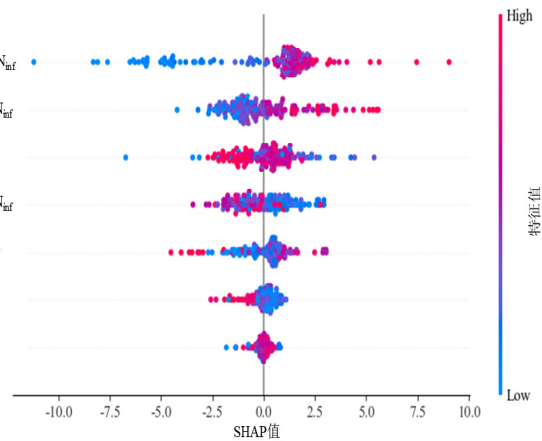


图7 基于 SHAP 分析的特征重要性探究

Fig.7 Exploration of characteristic importance based on SHAP analysis

2.5 XGBoost 模型的深入验证与性能评估

本文针对 XGBoost 模型的泛化性能进行了更为严苛的测试,在接下来的两周内,本文采集了一系列 CANON 系统的数据点,共计 12 项,旨在挖掘其潜在价值(表2)。值得注意的是,这些新数据点是独立于本文先前构建模型所依赖的原始数据集的,它们代表着不同

的情境和变量范围,尤其是进水 NO_2^- -N 浓度和 T 这两个关键参数,它们的取值已超出了原有数据集的边界. 通过将这些新数据点引入 XGBoost 模型,本文得以评估其在新数据上的表现.令人惊讶的是,模型的预测误差大部分控制在 $\pm 2\%$ 以内,这一成绩远超本文的预期.

考虑到 XGBoost 模型是在有限且特定的原始数据集基础上训练而成,这一低误差率的出现,无疑是对该模型鲁棒性和预测准确性的有力证明.该方法可以极大地减少试验调整所需的时间和成本,对于加速科研进程、优化工程设计方案具有重要的意义.

表 2 为进一步验证模型从实验工作中收集的数据

Table 2 Data collected from experimental work for further model validation

数据点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NH_4^+ - N_{inf} (mg/L)	1337.00	1394.00	1314.00	1286.00	1325.00	1438.00	1422.00	1298.00	1343.00	1400.00	1421.00	1474.00
NO_2^- - N_{inf} (mg/L)	1.00	7.20	58.00	89.30	108.60	29.30	22.40	1.00	0.60	37.00	46.90	38.80
NO_3^- - N_{inf} (mg/L)	101.00	112.00	94.30	74.00	65.00	46.00	47.70	53.00	49.00	136.00	48.00	92.80
pH 值	7.80	7.80	7.90	7.86	7.90	8.00	8.00	7.80	8.00	7.81	7.81	7.94
HRT (h)	134.58	133.33	123.61	125.22	123.08	120.00	133.95	142.57	122.03	123.08	123.08	121.01
T ($^{\circ}\text{C}$)	34.40	33.40	33.80	34.20	34.20	33.60	34.10	34.10	34.10	34.10	33.50	33.50
DO (mg/L)	0.58	0.60	2.20	2.80	2.20	2.20	2.20	1.00	1.10	1.10	1.10	1.10
TNRE (%)	76.66	76.59	75.58	74.22	75.33	76.05	75.95	74.90	75.64	76.80	76.92	76.43
Predicted TNRE (%)	76.46	76.02	76.57	78.12	76.70	74.73	74.83	76.28	74.49	77.65	77.23	75.51
Prediction error (%)	-0.26	-0.74	1.30	5.25	1.82	-1.72	-1.48	1.85	-1.52	1.11	0.40	-1.20

3 结论

3.1 成功构建了工程化的 CANON 系统,该系统在处理氧化铁红高氨氮废水时表现出卓越的脱氮性能和稳定性.通过长达 165d 的连续监测,系统对氨氮和总氮的平均去除率分别稳定在 90%和 80%左右,即使在极端的进水氮浓度波动下,系统仍展现出良好的抗冲击能力.

3.2 高通量测序结果显示,与中试装置相比,系统的微生物种群发生了较大的变化.优势 anammox 菌由 *Candidatus Anammoxoglobus* 转变为 *Candidatus Kuenenia*,优势 AOB 为 *Nitrosomonas*,NOB 则受到有效抑制.

3.3 采用 SVR 和 XGBoost 两种机器学习算法,构建了预测 TNRE 的模型,并通过 SHAP 分析量化了各输入特征对预测结果的边际贡献.结果表明,XGBoost 模型在预测 TNRE 方面展现出更高的准确度和鲁棒性,并且其对新数据的预测误差大部分控制在 $\pm 2\%$ 以内.

参考文献:

- [1] Khramenkov S V, Kozlov M N, Kevbrina M V, et al. A novel bacterium carrying out anaerobic ammonium oxidation in a reactor for biological treatment of the filtrate of wastewater fermented sludge [J]. Microbiology, 2013,82(5):628-636.
- [2] Zhu J C, Zou X Y, Zheng Y, et al. Typical community structure and

- functional genes of anammox and changes in the effects of saline wastewaters: A critical review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(6):111481.
- [3] 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.
- [4] Wu P, Chen J J, Garlapati V K, et al. Novel insights into Anammox-based processes: A critical review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,444:136534.
- [5] Du R, Peng Y Z. Technical revolution of biological nitrogen removal from municipal wastewater: Recent advances in Anammox research and application (in Chinese) [J]. Science China, 2022,52:389-402.
- [6] Wang X J, Chen Y X, Chen Z G. Anaerobic ammonia oxidation and its research progress for the treatment of low C/N ratio ammonia nitrogen wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2022,42(11):25-31.
- [7] Wang K C, Li J, Gu X, et al. How to provide nitrite robustly for anaerobic ammonium oxidation in mainstream nitrogen removal [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(51):21503-21526.
- [8] Wang Z Y, Zheng M, Duan H R, et al. A 20-year journey of partial nitritation and Anammox (PN/A): from sidestream toward mainstream [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(12):7522-7531.
- [9] Wang H, Wang J J, Zhou M D, et al. A versatile control strategy based on organic carbon flow analysis for effective treatment of incineration leachate using an anammox-based process [J]. Water Research, 2022,215:
- [10] Feng X H, Wang X J, Chen Z G, et al. Treatment of iron oxide red wastewater by partial nitritation /Anammox process [J]. China Water & Wastewater, 2019,35(1):102-106.
- [11] Sun Y, Zhang Y Y, Lu L, et al. The application of machine learning methods for prediction of metal immobilization remediation by biochar amendment in soil [J]. Science of the Total Environment,

- 2022,829:
- [12] Palansooriya K N, Li J, Dissanayake P D, et al. Prediction of soil heavy metal immobilization by biochar using machine learning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(7):4187–4198.
- [13] Haffiez N, Chung T H, Zakaria B S, et al. Exploration of machine learning algorithms for predicting the changes in abundance of antibiotic resistance genes in anaerobic digestion [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,839:156211.
- [14] Yang Y Y, Chen Z G, Wang X J, et al. Partial nitrification performance and mechanism of zeolite biological aerated filter for ammonium wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2017,241:473–481.
- [15] Xie M Q, Xu L I, Zhang R, et al. Viable but nonculturable state of yeast *Candida* sp. Strain LN1 induced by high phenol concentrations [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2021,87(18):e01110–01121.
- [16] Du R, Cao S B, Li B K, et al. Performance and microbial community analysis of a novel DEAMOX based on partial-denitrification and anammox treating ammonia and nitrate wastewaters [J]. *Water Research*, 2017,108:46–56.
- [17] Yan J, Wen H J, Li Q Q, et al. Enhanced elemental sulfur recovery and nitrogen removal through coupling of sulfide-dependent denitrification and anammox processes during ammonium⁻ and sulfide-laden waste stream treatment [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020,155:105086.
- [18] Zhou Y, Oehmen A, Lim M, et al. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2011, 45(15):4672–4682.
- [19] Jin R C, Yang G F, Yu J J, et al. The inhibition of the Anammox process: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,197:67–79.
- [20] 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.
- [21] Carvajal-Arroyo J M, Sun W, Sierra-Alvarez R, et al. Inhibition of anaerobic ammonium oxidizing (anammox) enrichment cultures by substrates, metabolites and common wastewater constituents [J]. *Chemosphere*, 2013,91(1):22–27.
- [22] Wang Z L, Xin X, Wang L, et al. Start-up and microbial communities analysis of CANON process for the treatment of anaerobic digester liquor of swine wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(10):162–170.
- [23] Di F, Sui Q W, Chen Y L, et al. Partial nitrification-Anammox process treating magnetic coagulation domestic sewage [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(11):4712–4720.
- [24] Han X K, Wang Z R, Peng Y Z, et al. A review of several important factors influencing the Anammox process [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(5):2220–2227.
- [25] Yue X, Yu G P, Lu Y Q, et al. Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and the microbial community of the completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process in a submerged aerated biological filter [J]. *Bioresource Technology*, 2018,254:67–74.
- [26] Li H, Yao H, Liu T, et al. Achieving simultaneous nitrogen and antibiotic removal in one-stage partial nitrification-Anammox (PN/A) process [J]. *Environment International*, 2020,143:105987.
- [27] Zeng M, Hu J, Wang D H, et al. Improving a compact biofilm reactor to realize efficient nitrogen removal performance: step-feed, intermittent aeration, and immobilization technique [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018,25(7):6240–6250.
- [28] Wu N, Li X F, Huang G S, et al. Adsorption and biodegradation functions of novel microbial embedding polyvinyl alcohol gel beads modified with cyclodextrin: a case study of benzene [J]. *Environmental Technology*, 2019,40(15):1948–1958.
- [29] Cao Y, Wang T Y, Qin Y J, et al. Nitrogen removal characteristics and diversity of microbial community in ANAMMOX reactor [J]. *Environmental Science*, 2017,38:1544–1550.
- [30] Zhao Y C, Liu Y L, Li Y S, et al. Effects of high sludge loss on the nitrogen removal performance and microbial community of anammox process [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(5):2161–2168.
- [31] Kartal B, Kuypers M M M, Lavik G, et al. Anammox bacteria disguised as denitrifiers: nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and ammonium [J]. *Environmental Microbiology*, 2007,9(3):635–642.
- [32] Ge C H, Dong Y, Li H, et al. Nitritation-anammox process – A realizable and satisfactory way to remove nitrogen from high saline wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2019,275:86–93.
- [33] Meng Y, Sheng B, Meng F. Changes in nitrogen removal and microbiota of anammox biofilm reactors under tetracycline stress at environmentally and industrially relevant concentrations [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,668:379–388.
- [34] Sun H S, Liu F, Xu S J, et al. *Myriophyllum aquaticum* constructed wetland effectively removes nitrogen in swine wastewater [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017,8:1–14.
- [35] Mcilroy S J, Starnawska A, Starnawski P, et al. Identification of active denitrifiers in full-scale nutrient removal wastewater treatment systems [J]. *Environmental Microbiology*, 2016,18(1):50–64.
- [36] Chakraborty D, Elzarka H. Early detection of faults in HVAC systems using an XGBoost model with a dynamic threshold [J]. *Energy and Buildings*, 2019,185:326–344.

致谢: 本研究氧化铁红废水处理项目运行由佛山市化尔铵生物科技有限公司协助,在此表示感谢。

作者简介: 杨俊锋(1996-),男,安徽六安人,博士研究生,主要研究方向为水污染控制理论与技术.发表论文 6 篇.1169748545@qq.com.