

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.15.004

## 硫自养反硝化深度处理污水厂生化出水中的 $\text{NO}_3^-$ -N

张 饶<sup>1,2</sup>, 徐晓晨<sup>2</sup>, 王叶鑫<sup>3</sup>, 陈 捷<sup>2</sup>, 杨凤林<sup>2</sup>

(1. 核工业二四〇研究所, 辽宁 沈阳 110032; 2. 大连理工大学环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; 3. 中化环境科技工程有限公司, 辽宁 沈阳 110032)

**摘 要:** 针对呼和浩特市某污水处理厂 $\text{A}^2\text{O}$ 工艺出水中残余的 $\text{NO}_3^-$ -N, 利用生物滤池进行单质硫自养反硝化中试研究。结果表明, 单质硫自养反硝化工艺启动周期短(15 d)、去除 $\text{NO}_3^-$ -N能力强, $\text{NO}_3^-$ -N去除负荷(以N计)基本可保持在 $200 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以上。在启动过程中,*Thiobacillus*逐渐成为优势菌属, 硫自养反硝化反应成为了生物滤池的主要代谢路径。此外, 水温对该工艺性能有一定影响, 当水温 $<15^\circ\text{C}$ 时生物滤池内的微生物群落结构会受到一定影响, 平均 $\text{NO}_3^-$ -N去除负荷迅速降至 $122.7 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 即使延长水力停留时间, 系统亦无法恢复至最佳状态。

**关键词:** 污水厂生化出水; 硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N); 硫自养反硝化; 生物滤池; 水温

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)15-0021-08

## Sulfur Autotrophic Denitrification for Advanced Treatment of $\text{NO}_3^-$ -N in Effluent from Biochemical Treatment Process of Wastewater Treatment Plant

ZHANG Rao<sup>1,2</sup>, XU Xiao-chen<sup>2</sup>, WANG Ye-xin<sup>3</sup>, CHEN Jie<sup>2</sup>, YANG Feng-lin<sup>2</sup>

(1. Research Institute of No. 240, CNNC, Shenyang 110032, China; 2. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering <Ministry of Education>, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. Sinochem Environment Technology Engineering Co. Ltd., Shenyang 110032, China)

**Abstract:** A pilot scale test of elemental sulfur autotrophic denitrification in the biofilter was carried out to remove the residual  $\text{NO}_3^-$ -N in the effluent from  $\text{A}^2\text{O}$  process of a wastewater treatment plant (WWTP) in Hohhot. Elemental sulfur autotrophic denitrification process had a short start-up period (15 days) and a strong  $\text{NO}_3^-$ -N removal capacity. The  $\text{NO}_3^-$ -N removal load (calculated by nitrogen) could remain above  $200 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . During the start-up process, *Thiobacillus* gradually became the dominant bacterium, and sulfur autotrophic denitrification became the main metabolic pathway of the biofilter. In addition, water temperature had a certain impact on the performance of the process. When the water temperature was less than  $15^\circ\text{C}$ , the microbial community composition in the biofilter was affected to a certain extent, and the average  $\text{NO}_3^-$ -N removal load decreased rapidly to  $122.7 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . Even if the hydraulic retention time was extended, the system could not recover to the optimal state.

**Key words:** effluent from biochemical treatment process of WWTP; nitrate nitrogen ( $\text{NO}_3^-$ -N);

基金项目: 辽宁省科技重大专项(2019020171-JH1/103-01)

通信作者: 徐晓晨 E-mail: xxcep@dlut.edu.cn

sulfur autotrophic denitrification; biofilter; water temperature

目前硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)污染已成为最重要的水质问题之一<sup>[1]</sup>,当自然水体中的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度超过一定值时,会引起水体富营养化、有害藻类泛滥、溶解氧大幅度降低、 $\text{N}_2\text{O}$ 排放增加以及生态平衡破坏等问题。不仅如此,硝酸盐污染还会威胁人类的饮用水安全,在全球范围内,地下水中的硝酸盐浓度超过饮用水标准的情况并不少见<sup>[2]</sup>。在现有处理工艺水平下,污水处理厂生化出水中残留的TN大多以 $\text{NO}_3^-$ -N形式存在,这是 $\text{NO}_3^-$ -N排放的一个主要途径。因此,近年来国家及各地方排放标准中对 $\text{NO}_3^-$ -N的要求愈发严苛。如何针对污水处理厂的 $\text{NO}_3^-$ -N深度处理进行提标改造,逐渐成为水污染控制领域的热点问题。

当污水中具有足够的有机碳源时,目前最流行、最有效的 $\text{NO}_3^-$ -N处理工艺依然为异养反硝化。然而,当被处理水体中缺少足够的有机碳源(如地下水、污水厂生化出水等)时,异养反硝化工艺则无法有效去除 $\text{NO}_3^-$ -N<sup>[3]</sup>。而额外添加有机碳源通常会增加处理成本并具有安全隐患,同时可能会导致二次污染<sup>[4]</sup>。此外,异养反硝化还会产生大量剩余污泥。在这种情况下,通过自养反硝化工艺来去除 $\text{NO}_3^-$ -N的想法产生。硫自养反硝化是通过采用单质硫等还原态硫源作为电子供体,将 $\text{NO}_3^-$ -N还原为 $\text{N}_2$ 的生化过程<sup>[5]</sup>。硫自养反硝化的主要优点是:无需有机碳源,因而降低了处理成本和二次污染风险;污泥产量极低,最大程度地减少了剩余污泥处理量<sup>[6-7]</sup>。因此,硫自养反硝化是从缺乏有机物的污水中去除 $\text{NO}_3^-$ -N的一种非常有前景的工艺选择。不过,目前国内外还鲜有硫自养反硝化工艺大规模应用的实际案例,缺乏工程化的理论依据。

呼和浩特市某污水处理厂主体工艺为 $\text{A}^2\text{O}$ 工艺,出水中的总氮主要为 $\text{NO}_3^-$ -N(约为15 mg/L),目前主要采用异养反硝化脱除 $\text{NO}_3^-$ -N使其达标。在异养反硝化过程中需外加大量碳源(如乙酸钠等)才可以达到现行排放标准(10 mg/L),这导致该污水处理厂末端深度处理的运行费用较高。单质硫自养反硝化工艺是一种依靠硫自养脱氮杆菌降解 $\text{NO}_3^-$ -N的工艺,可利用投加单质硫的方式取代乙酸钠等有机碳源,实现运行成本的降低。为验证该技

术路线的可行性,笔者采用生物滤池对单质硫自养反硝化工艺开展了现场中试研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置及工艺流程

中试装置如图1所示,为集装箱改造的一体化装置,占地面积为 $16.25\text{ m}^2$ ( $6.5\text{ m}\times 2.5\text{ m}$ ),质量约为4 t。为了防止光照对生物种群结构造成影响,装置中反应器由不锈钢板加工而成。试验装置内部安装有原水调节池、反硝化滤池、反冲洗系统,以及配套的水泵、仪表、电控柜等,处理规模最大可达到750 L/h。



图1 单质硫自养反硝化中试装置

Fig.1 Picture of elemental sulfur autotrophic denitrification pilot plant

中试装置的运行流程如图2所示。

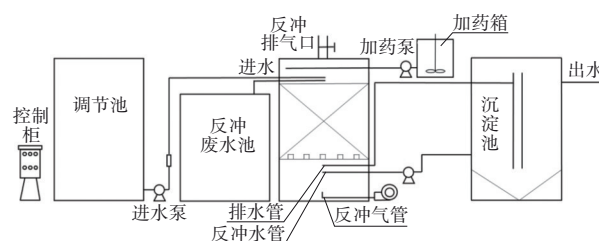


图2 单质硫自养反硝化工艺流程

Fig.2 Flow chart of elemental sulfur autotrophic denitrification pilot plant

污水处理厂的 $\text{A}^2\text{O}$ 出水首先进入调节池,随后经进水泵进入单质硫自养反硝化生物滤池中,同时将加药箱中的药剂泵入生物滤池中。药剂和 $\text{A}^2\text{O}$ 出水混合后进入生物填料层中,进行硫自养反硝化反应以实现 $\text{NO}_3^-$ -N的降解,装置出水通过生物滤池底部的排水管自流进入沉淀池,而后排出装置。通过转子流量计调节进水流量,计量泵控制加药。通

过出水流量判断是否需要启动反冲洗装置,当出水流量大幅降低时,说明滤池内有板结情况发生,则需进行反冲洗操作;如果出水流量长期保持稳定,为了维持滤池内部清洁,则会每周对生物滤池进行一次反冲洗。

## 1.2 接种污泥及进水水质

单质硫自养反硝化中试装置中的生物填料采用大连市夏家河污水处理厂的火山岩颗粒填料(粒径为5~8 mm),接种污泥取自夏家河污水处理厂的异养反硝化污泥(启动前接种污泥经过充分的洗涤)。以单质硫粉末(150 目)作为电子供体,碳酸钙作为无机碳源。根据每日进水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度设置投药量,硫、碳酸钙与 $\text{NO}_3^-$ -N的质量比为2.5:3.2:1。中试进水为呼和浩特市某污水处理厂A<sup>2</sup>O工艺出水,主要水质指标如下:pH为7.56,DO为2.14 mg/L,氧化还原电位(ORP)为149.5 mg/L, $\text{NO}_3^-$ -N为12.7 mg/L, $\text{NO}_2^-$ -N为0.06 mg/L, $\text{NH}_4^+$ -N为1.2 mg/L,TN为14.6 mg/L, $\text{SO}_4^{2-}$ 为205 mg/L,COD为16.7 mg/L,碱度(以 $\text{CaCO}_3$ 计)为80.6 mg/L。

## 1.3 分析项目与方法

pH、DO、ORP、水温采用雷磁PXB-286便携式测定仪测定; $\text{NH}_4^+$ -N采用纳氏试剂分光光度法测定;TOC、TN采用总有机碳/总氮分析仪测定; $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{SO}_4^{2-}$ 采用离子色谱仪测定;碱度采用酸式滴定法测定;COD采用重铬酸钾法测定。

## 1.4 高通量测序

分别在中试进行至第1、15、30、75天时,对单质硫自养反硝化生物滤池中的生物膜样品进行高通量测序分析(取样时确保前3 d无反冲洗操作)。选取污泥样本16S rRNA中的V4-V5区片段,PCR扩增引物为515F(5'-GTGCCAGCMGCCGCGG-3')、907R(5'-CCGTCAATTCMTTTRAGTTT-3')<sup>[8]</sup>。最后,利用美吉云平台的NCBISRA数据库对所得样本的原数据进行对比分析,获得相应的生物信息,并绘制菌种数据分析图。

## 2 结果与分析

### 2.1 单质硫自养反硝化中试的启动

中试启动工作于2019年8月中旬开始,历时15 d,根据水力停留时间(HRT)的不同可以将启动过程分为3个阶段,各个阶段进出水水质的变化情况如图3所示。

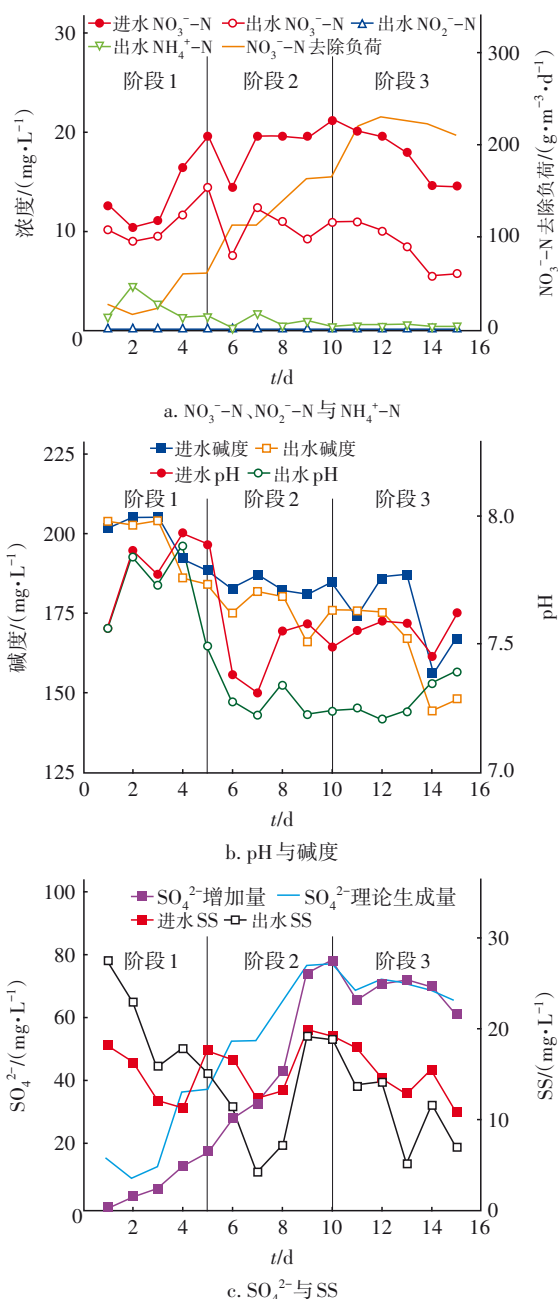


图3 中试装置启动过程中的进出水水质变化

Fig.3 Variation of influent and effluent quality in pilot plant during start-up period

在启动的初始阶段(阶段1),控制进水以较低的流量进入反应装置进行活性污泥的驯化,此时HRT设置为2 h。从图3(a)可以看出,在该阶段初期(1~3 d),出水 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N浓度较高, $\text{NO}_3^-$ -N去除负荷(以N计,下同)低于50 g/(m<sup>3</sup>·d)。单质硫自养反硝化工艺启动后,进水中不再提供有机碳源,反应器中原有的异养反硝化细菌由于缺乏原有生长条件所需的营养底物,从而导致其活性降低<sup>[9]</sup>。



此时的微生物已经逐渐失去异养反硝化功能,部分微生物种群正逐渐被淘汰。启动3 d后,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度逐渐降低、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷缓慢上升,说明生物滤池功能开始发生转变。在启动5 d时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷已经升至 $50 \text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ,为加快驯化效率,将HRT降低至1.5 h(阶段2)。进入阶段2后(6~10 d),生物滤池出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降至0, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷大幅度上升,反应器逐渐呈现出自养反硝化功能。随后进一步将HRT缩短至1 h(11~15 d),在这一阶段出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度无明显变化, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度大幅度下降, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷高达 $230 \text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 并保持稳定,该现象已符合单质硫自养反硝化启动成功的特征<sup>[10]</sup>。另外,在启动过程中出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度始终较低。先前已有研究表明<sup>[11]</sup>,低氮负荷的水处理过程中,单质硫自养反硝化工艺在合适的HRT条件下能够有效控制 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的积累。因此上述现象表明,生物滤池已具备较强的单质硫自养反硝化功能,而且此时设置的HRT较为合适,中试启动工作初步完成。

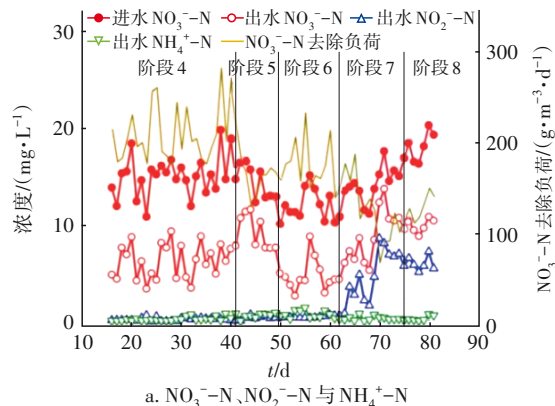
生物滤池进出水中碱度及pH的变化能够反映反应器中所投加的无机碱度利用情况。结合前文的论述及图3(b)可知,在阶段1由于反应器内部微生物正处于淘汰筛选过程,单质硫自养反硝化工艺进出水的pH及碱度变化很小。进入到阶段2后,出水pH与碱度出现了一定程度的下降,这主要是由于单质硫自养反硝化逐渐成为生物滤池中的主要反应,反应过程中生成的 $\text{H}^+$ 造成了pH的小幅度下降。在随后的试验中,pH与碱度较为稳定,说明生物滤池运行情况良好,硫自养反硝化菌种已经成为优势菌种。

单质硫自养反硝化工艺在去除 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的过程中会产生一定的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,本研究对出水 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度也进行了检测。由于中试进水 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度较为稳定,故仅将 $\text{SO}_4^{2-}$ 的增加量及理论生成量总结于图3(c)中。可以看出,启动初期单质硫自养反硝化作用还未显现,因此阶段1与阶段2的出水 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度明显低于理论值,在阶段2末期才逐渐接近理论值。进入到阶段3后,出水 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度基本与理论值持平,这是单质硫自养反硝化成为主要反应的特征,与前文的结果一致。通常,生物滤池对水中的悬浮颗粒物具有一定的去除作用,因此SS浓度同样是考察生物滤池是否稳定运行的重要指标之一。在启动的初期阶

段滤池中原有微生物被大量淘汰,造成了出水SS浓度的上升;随后,在单质硫自养反硝化生物滤池驯化过程中,SS浓度逐渐降低,该趋势进一步证实了单质硫自养反硝化生物滤池运行逐步稳定。

## 2.2 单质硫自养反硝化中试长期运行效果

单质硫自养反硝化生物滤池完成启动后,进一步考察了其长期运行效果。在运行后期气温逐渐下降,借助这一环境条件在不同水温区间内对HRT进行了优化。其中,阶段4~6的水温条件为 $15\sim 23\text{ }^\circ\text{C}$ ,阶段7和8的水温条件为 $10\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ ,各阶段的运行效果见图4。从图4(a)可以看出,在阶段4(16~40 d),出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度始终维持在 $10 \text{ mg/L}$ 以下,出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度接近于0。此阶段生物滤池运行状态良好,对进水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度的波动有较好的适应能力, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷基本可保持在 $200 \text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 以上。进一步缩短HRT至0.75 h(阶段5,41~50 d), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷大幅度降低,而将HRT调回至1 h后, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷逐步恢复至最佳水平(阶段6,51~63 d)。说明在该温度区间内,HRT降至0.75 h后已无法保证系统稳定运行,最佳HRT为1 h。随着外界环境温度的降低,进水温度逐渐降至 $10\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ (阶段7,64~74 d),受此影响 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷迅速降低,平均仅为 $122.7 \text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。Kelly等人<sup>[12]</sup>研究证实,脱硫杆菌的最适温度为 $28\text{ }^\circ\text{C}$ ,当水温处在低温区间时,单质硫自养反硝化效率会大幅降低。为了恢复 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除效果,再次将HRT提高至1.5 h(阶段8,75~81 d)。在此阶段, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷得到了小幅度提高,平均 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除负荷升至 $130.1 \text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ,但仍旧无法恢复至生物滤池的最佳状态。上述结果表明,水温低于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 之后中试装置对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除效果受到了较大影响,小幅度增大水力停留时间并不能将其恢复至最佳运行状态。



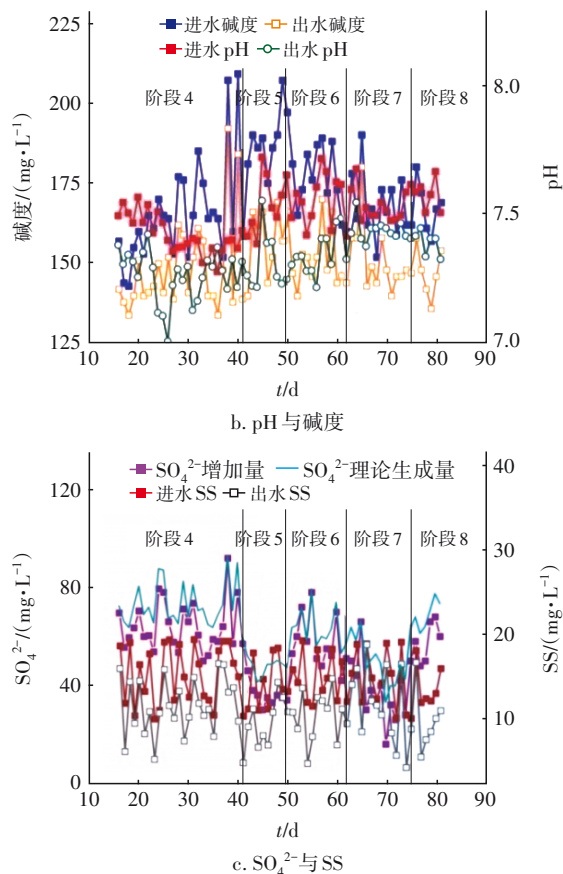


图4 单质硫自养反硝化中试装置的长期运行效果

Fig.4 Long-term operation effect of elemental sulfur autotrophic denitrification pilot plant

从图4(b)可以看出,整个反应过程中出水pH与碱度均会有所下降。在阶段5、7和8,由于生物滤池的 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 去除负荷大幅度下降,pH与碱度的下降趋势也出现了减缓。这进一步说明了造成pH与碱度变化的唯一因素是单质硫自养反硝化反应所产生的 $\text{H}^+$ 。

在长期运行过程中, $\text{SO}_4^{2-}$ 是单质硫自养反硝化工艺的唯一副产物。从图4(c)可以看出,系统运行过程中所产生的 $\text{SO}_4^{2-}$ 始终接近理论生成值,这进一步说明了单质硫自养反硝化生物滤池运行较为稳定,而且 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 的去除完全是由单质硫自养反硝化反应来完成的。

2.3 运行过程中微生物群落的变化

利用高通量测序技术分析了第1、15、30和75天的生物膜样品。表1总结了本次测序中能够反映物种Alpha多样性特点的相关指数,其中Coverage是指各样品测序中的覆盖率,其数值越高则表示该样本序列中没有被测出的概率越小。从表1可以看

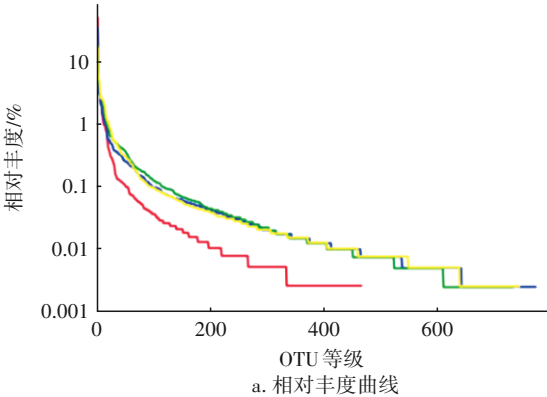
出,4个样品的Coverage均值达到0.9969,测序结果具有很高的覆盖度,表明此次测试结果能够代表样本的真实情况。Shannon与Simpson是Alpha多样性分析中反映物种多样性的主要指数。Shannon指数值越大,则物种多样性越高,而Simpson指数值越小,则物种多样性越高。如表1所示,工艺启动成功后,生物滤池内物种多样性有所增加;在后续的长期运行过程中,物种多样性基本保持稳定,仅有小范围的浮动。

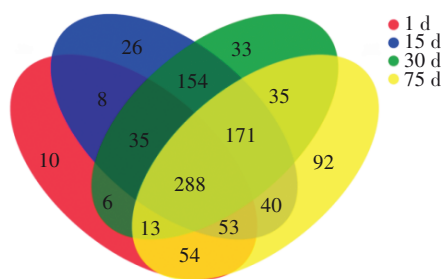
表1 生物样品物种多样性和丰度的相关指数

Tab.1 Index of species diversity and abundance of biological samples

项目	Ace	Chao	Shannon	Simpson	Coverage
第1天	601.079 8	594.217 4	2.530 7	0.266 0	0.996 6
第15天	817.351 0	821.659 1	4.336 1	0.048 6	0.997 0
第30天	861.840 7	856.566 0	3.797 1	0.127 9	0.996 7
第75天	804.686 0	806.489 1	4.291 4	0.043 7	0.997 3

Rank-Abundance曲线[见图5(a)]可以用来表征物种多样性的丰度和均匀度。在水平方向,物种的丰度由曲线的宽度来反映,物种的丰度越高,则曲线在横轴上的范围越大;而曲线的平滑程度反映了样品中物种的均匀度,曲线越平缓,则物种分布越均匀<sup>[13]</sup>。根据Rank-Abundance曲线可以看出,生物滤池启动成功后物种丰度略有提高,而在长期运行过程中丰度水平较为稳定。说明生物滤池启动过程中较大地改变了原始污泥的生长环境,对其微生物群落结构影响较大;稳定运行后,HRT与水温的改变对其微生物群落结构的影响相对较小。从图5(b)的Venn图可以看出,随着反应的持续进行,样本中的独有物种数量逐渐增多,这表明在单质硫自养反硝化生物滤池运行过程中,微生物群落的功能变得更加专一、稳定。





b. 物种 Venn 图(相似度为 0.97)

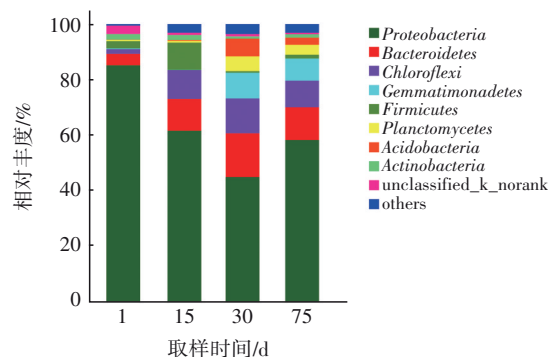
图5 单质硫自养反硝化工艺运行过程中微生物物种多样性的变化

Fig.5 Change of microbial species diversity in elemental sulfur autotrophic denitrification process

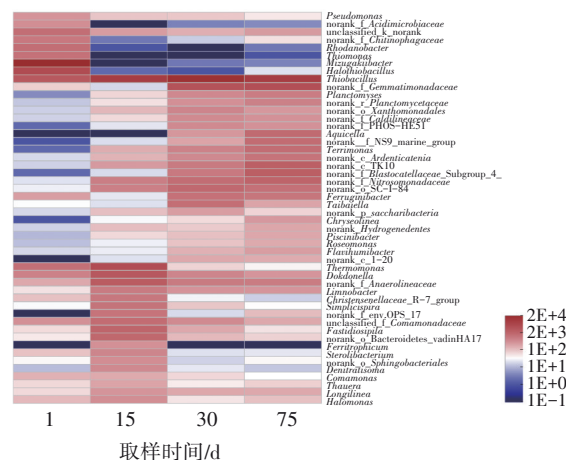
另外,从门和属两个等级水平分析单质硫自养反硝化生物滤池运行过程中微生物种群的变化规律,如图6所示。在门水平上,生物膜样品中丰度最高的是 *Proteobacteria*,其在自养反硝化系统中较为常见,包含了多种具有自养反硝化功能的菌种<sup>[14]</sup>。*Actinobacteria* 和 *Acidobacteria* 在单质硫自养反硝化工艺中较常见,它们的丰度在第1天和第15天时较低,到第30天时则显著增加,待外界温度降低后又略有下降。*Chloroflexi* 是生物脱氮系统中常见的微生物门<sup>[15-16]</sup>,在四个样品中都具有很高的丰度,同样在第30天时达到了最大丰度。

微生物菌群结构的变化,为反应器的功能转变提供了有利的证据,为了进一步探索样本之间生物多样性的差异,分析了4个样品中丰度最高的20个菌属的热图。*Thiobacillus* 属于 *Proteobacteria* 门,是具有  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 还原酶的菌属<sup>[17-19]</sup>。因此,它是以单质硫为电子供体的自养反硝化反应体系中最常见的菌属之一<sup>[20]</sup>。图6(b)显示,从第1天到第30天,*Thiobacillus* 丰度大幅上升并逐渐成为优势菌属;随着外界温度的降低,第75天 *Thiobacillus* 丰度略有下降。而随着装置运行时间的延长,具有单质硫自养反硝化功能的其他菌属如 *Ferrirophilum* 等的丰度也都得到了提高<sup>[20]</sup>。此外,其余与单质硫自养反硝化过程无关的菌属丰度在运行过程中均大幅度降低,说明启动成功后生物滤池中的微生物以单质硫自养反硝化功能为主,并无其他的抑制作用存在。另外还可以看出,环境温度降低后,虽然  $\text{NO}_3^-$ -N 去除负荷有所下降,但硫杆菌的丰度依旧是各菌属中较高的。结合先前的研究可知<sup>[21]</sup>,硫杆菌是分布非常广泛的典型的硫源自养反硝化细菌,其

由一系列反硝化菌株组成。因此,由不同原始污泥驯化出的单质硫自养反硝化菌群对外界环境条件的改变有着不同的反馈。由此可以通过这一思路继续探索能够适应低温环境的单质硫自养反硝化菌株,以拓宽单质硫自养反硝化工艺的实际应用范围。



a. 门水平



b. 属水平

图6 单质硫自养反硝化工艺运行过程中物种多样性分析

Fig.6 Analysis of species diversity in elemental sulfur autotrophic denitrification process

综上所述,生物滤池启动完成后,其内部微生物以单质硫自养反硝化功能菌属为主,说明单质硫自养反硝化反应是该中试装置的主要代谢路径,从微生物种群角度说明了污水中的  $\text{NO}_3^-$ -N 是以单质硫自养反硝化方式去除的。当外界温度降低之后,微生物群落结构受到了一定程度的影响,与单质硫自养反硝化相关的功能菌属丰度出现小幅下降,同样从微生物种群角度阐明了生物滤池的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除效率随外界温度降低而下降的原因。

## 2.4 单质硫自养反硝化工艺运行成本核算

为了论证单质硫自养反硝化工艺在运行成本上的优势,本研究将异养反硝化与自养反硝化的成



本进行了对比。以去除 1 t 的  $\text{NO}_3^-$ -N 为例,在不考虑微生物自身生长的情况下,异养反硝化所需的 COD/N 为 2.86,由此可推算出需投加乙酸钠 3.67 t,按照当前乙酸钠的平均价格 3 500 元/t 计算,药剂成本需 1.28 万元。而采用单质硫自养反硝化工艺需消耗 2.5 t 硫磺和 3.2 t 碳酸钙,按照当前硫磺的平均价格 1 500 元/t、碳酸钙的平均价格 400 元/t 计算,药剂成本仅需 0.5 万元。可见在药剂成本上,单质硫自养反硝化有绝对的优势。

### 3 结论

① 单质硫自养反硝化生物滤池历时 15 d 启动成功,启动时间较短,而且对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除负荷较高,基本可保持在  $200 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  以上;在长期运行过程中,出水水质良好且稳定, $\text{SO}_4^{2-}$  是唯一的副产物。在试验条件下,生物滤池的最佳水力停留时间为 1 h。

② 当水温随着环境温度降至  $15^\circ\text{C}$  以下时,生物滤池的处理效能受到较大影响,平均  $\text{NO}_3^-$ -N 去除负荷下降至  $122.7 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,将水力停留时间提高至 1.5 h 后,平均  $\text{NO}_3^-$ -N 去除负荷仅可提升至  $130.1 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,依然无法恢复至最佳状态。

③ 中试装置启动成功后,生物滤池内的微生物以单质硫自养反硝化功能菌为主,单质硫自养反硝化反应成为了生物滤池的主要代谢路径。水温降低后,生物滤池内的微生物群落结构受到了一定程度的影响,但硫自养反硝化功能菌属仍占据主导地位,说明该功能菌属中的部分菌株具有一定的耐低温能力,这有待后续进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 黄驰,闫楠,郭家旺,等. 三乙胺修饰聚苯乙烯微球选择性去除水中的硝酸盐[J]. 中国给水排水, 2019, 35(19): 77-81.  
HUANG Chi, YAN Nan, GUO Jiawang, *et al.* Selective removal of nitrate from water by triethylamine modified polystyrene microspheres [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(19): 77-81 (in Chinese).
- [2] 李圣品,李文鹏,殷秀兰,等. 全国地下水水质分布及变化特征[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(6): 1-8.  
LI Shengpin, LI Wenpeng, YIN Xiulan, *et al.* Distribution and evolution characteristics of national groundwater quality from 2013 to 2017 [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2019, 46(6): 1-8 (in Chinese).
- [3] JIANG H B, XU X C, ZHANG R, *et al.* A novel combined treatment for pyridine waste gas using liquid absorption, catalytic ozonation, and sulfur autotrophic denitrification (LA-CO-SAD) [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125997.
- [4] LI Y Y, WANG Y L, WAN D J, *et al.* Pilot-scale application of sulfur-limestone autotrophic denitrification biofilter for municipal tailwater treatment: performance and microbial community structure [J]. Bioresource Technology, 2020, 300: 122682.
- [5] DI CAPUA F, PIROZZI F, LENS P N L, *et al.* Electron donors for autotrophic denitrification [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 922-937.
- [6] XU X C, ZHANG R, JIANG H B, *et al.* Sulphur-based autotrophic denitrification of wastewater obtained following graphite production: long-term performance, microbial communities involved, and functional gene analysis [J]. Bioresource Technology, 2020, 306: 123117.
- [7] YANG W M, ZHAO Q, LU H, *et al.* Sulfide-driven autotrophic denitrification significantly reduces  $\text{N}_2\text{O}$  emissions [J]. Water Research, 2016, 90: 176-184.
- [8] XIONG J B, LIU Y Q, LIN X G, *et al.* Geographic distance and pH drive bacterial distribution in alkaline lake sediments across Tibetan Plateau [J]. Environmental Microbiology, 2012, 14 (9): 2457-2466.
- [9] 黄硕. 基于硫自养反硝化的 ANAMMOX 同步脱氮除硫耦合工艺启动、运行及优化策略研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2020.  
HUANG Shuo. Startup, Operation and Optimization Strategy of ANAMMOX Simultaneous Nitrogen and Sulfur Removal Coupling Process Based on Sulfur Autotrophic Denitrification [D]. Qingdao: Qingdao University, 2020 (in Chinese).
- [10] 张晓. 硫自养反硝化工艺深度脱氮的研究与应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.  
ZHANG Rao. Research and Application of Advanced  $\text{NO}_3^-$ -N Removal Using Sulfur Autotrophic Denitrification Process [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020 (in Chinese).
- [11] MAHMOOD Q, ZHENG P, CAI J, *et al.* Comparison of anoxic sulfide biooxidation using nitrate/nitrite as electron acceptor [J]. Environmental Progress, 2007,

- 26 (2): 169–177.
- [12] KELLY D P, WOOD A P. Confirmation of *Thiobacillus denitrificans* as a species of the genus *Thiobacillus*, in the beta-subclass of the *Proteobacteria*, with strain NCIMB 9548 as the type strain [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2000, 50(2): 547–550.
- [13] BATES S T, CLEMENTE J C, FLORES G E, *et al.* Global biogeography of highly diverse protistan communities in soil [J]. ISME Journal, 2013, 7 (3): 652–659.
- [14] 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.
- [15] HU M, WANG X H, WEN X H, *et al.* Microbial community structures in different wastewater treatment plants as revealed by 454-pyrosequencing analysis [J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 72–79.
- [16] ZHANG F Z, PENG Y Z, MIAO L, *et al.* A novel simultaneous partial nitrification anammox and denitrification (SNAD) with intermittent aeration for cost-effective nitrogen removal from mature landfill leachate [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 619–628.
- [17] DONG L L, CAO G L, GUO X Z, *et al.* Efficient biogas production from cattle manure in a plug flow reactor: a large scale long term study [J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 450–455.
- [18] CARDINALI-REZENDE J, ROJAS-OJEDA P, NASCIMENTO A M A, *et al.* Proteolytic bacterial dominance in a full-scale municipal solid waste anaerobic reactor assessed by 454 pyrosequencing technology [J]. Chemosphere, 2016, 146: 519–525.
- [19] ZHOU W L, LI Y, LIU X, *et al.* Comparison of microbial communities in different sulfur-based autotrophic denitrification reactors [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2017, 101 (1): 447–453.
- [20] ZOU G, PAPIRIO S, LAKANIEMI A M, *et al.* High rate autotrophic denitrification in fluidized-bed biofilm reactors [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1287–1294.
- [21] 何正兰. 以河道底泥为接种的硫源自养反硝化中温及低温对比研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2020.
- HE Zhenglan. Contrast Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification Using River-bottom Sediment as Seed Sludge Operated at Mesophilic and Psychrophilic Temperatures [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020 (in Chinese).
- 
- 作者简介: 张尧(1995–), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为硫自养反硝化、辐射环境影响评价、土壤污染场地调查。
- E-mail: 756279489@qq.com
- 收稿日期: 2021-07-06
- 修回日期: 2021-09-15

(编辑: 刘贵春)

积极践行人与自然和谐共生理念  
全面加强水生态文明建设