欧阳创, 宋立杰, 薛罡, 等. 沼液二级生化出水铁硫协同同步硝化-自养反硝化深度脱氮[J]. 净水技术, 2024, 43(7): 100-110. OUYANG C, SONG L J, XUE G, et al. Advanced nitrogen removal of biogas slurry secondary effluent by simultaneous nitrification-autotrophic denitrification driven of iron and sulfur[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(7): 100-110.

### 沼液二级生化出水铁硫协同同步硝化-自养反硝化深度脱氮

欧阳创<sup>1</sup>,宋立杰<sup>1</sup>,薛 罡<sup>2,\*</sup>,徐 磊<sup>2</sup>,陈 红<sup>2</sup>,李 响<sup>2</sup>,张 艾<sup>2</sup> (1.上海环境卫生工程设计院有限公司,上海 200232;2.东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

**摘 要** 针对沼液二级生化出水仍含高浓度硝态氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N)、氨氮等问题,文中研究了铁硫协同同步硝化-自养反硝化的影响因素。结果表明,在无外加碳源的条件下,铁硫协同同步硝化反硝化可有效提高 TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 和氨氮的去除率。同时,在 S/N 为 2 的条件下,对 TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、氨氮去除率分别达到 51.25%、83.63%、67.33%。氮去除动力学结果表明,TN 去除规律在 0~15 h 内符合一级反应动力学特征,且其反应速率常数(0.051 0 h<sup>-1</sup>)大于不投铁硫的空白组(0.035 5 h<sup>-1</sup>)。微生物群落演变规律表明,铁刨花及硫代硫酸钠的投加会使微生物群落丰富度提高、多样性降低,且投加铁硫可显著提高自养反硝化菌[硫杆菌属(*Thiobacillus*)、铁杆菌属(*Ferribacterium*)]及异养反硝化菌[聚糖菌属(*Defluviicoccus*)、*Candidatus\_Competibacter*、陶厄氏菌属(*Thauera*)]的丰度。

关键词 沼液 二级生化出水 同步硝化-自养反硝化 深度脱氮
中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)07-0100-11
DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2024. 07. 012

# Advanced Nitrogen Removal of Biogas Slurry Secondary Effluent by Simultaneous Nitrification-Autotrophic Denitrification Driven of Iron and Sulfur

OUYANG Chuang<sup>1</sup>, SONG Lijie<sup>1</sup>, XUE Gang<sup>2,\*</sup>, XU Lei<sup>2</sup>, CHEN Hong<sup>2</sup>, LI Xiang<sup>2</sup>, ZHANG Ai<sup>2</sup>

(1. Shanghai Environmental Sanitation Engineering Design Institute Co., Ltd., Shanghai 200232, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract** Aiming at the problems of high concentration of nitrate nitrogen  $(NO_3^-N)$  and ammonia nitrogen in the secondary biochemical effluent of biogas slurry, the influencing factors of iron-sulfur synergistic enhanced simultaneous nitrification-autotrophic denitrification were studied. The results showed that under the conditions of no external carbon source, iron-sulfur synergy could enhance the simultaneous nitrification-denitrification and effectively improve the removal rate of TN,  $NO_3^-$ -N and ammonia nitrogen. Then, the results showed that the optimal S/N was 2.0, and the removal rates of TN,  $NO_3^-$ -N and ammonia nitrogen under this condition were 51.25%, 83.63% and 67.33%, respectively. Further, the optimal S/N conditions were selected to study the nitrogen removal kinetics of the process, and the results showed that the TN removal pattern conformed to the first-order reaction kinetics within  $0\sim15$  h, and its reaction rate constant  $(0.0510 \text{ h}^{-1})$  was higher than that of the control with no addition of iron scraps and sodium thiosulfate increased the richness and decreased the diversity of microbial communities. The addition of iron scraps and sodium thiosulfate significantly increased the abundance of autotrophic denitrifying bacteria (*Thiobacillus*, *Ferribacterium*) and heterotrophic denitrifying bacteria (*Defluviicoccus*, *Candidatus\_Competibacter*, *Thauera*).

Keywords biogas slurry secondary effluent simultaneous nitrification-autotrophic denitrification advanced nitrogen removal

<sup>[</sup>收稿日期] 2023-08-10

<sup>[</sup>基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52170067,51878135)

<sup>[</sup>作者简介] 欧阳创(1986—),男,高级工程师,研究方向为固废资源化, E-mail: ouyc@ huanke. com. cn。

<sup>[</sup>通信作者] 薛罡(1971—),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为水污染控制工程、污水及污泥资源化,E-mail:xuegang@dhu.edu.en。

<sup>-100 -</sup>

随着城市化进程的加快及人口增长,城乡有机 废弃物产生量逐年增加<sup>[1]</sup>。其中,餐厨垃圾、畜禽 类粪便、农作物秸秆属于典型大宗有机废弃物<sup>[2]</sup>。 据《2022 中国统计年鉴》统计,2021 年中国餐厨垃 圾年产量约为 1.3 亿 t<sup>[3]</sup>,畜禽粪污年产量约为 38 亿 t<sup>[4]</sup>,农作物秸秆年产量超过 10 亿 t<sup>[5]</sup>。有机废 弃物含有大量氮、磷、有机质、病菌和重金属等物质, 对生态环境具有较大潜在危害。

厌氧发酵是有机废弃物减量化与资源化的主流 技术<sup>[6]</sup>。厌氧发酵可将废弃物中颗粒性及可溶性 有机物转化为清洁能源甲烷回收利用,但在产生大 量生物质能源的同时,还附带产生大量沼渣和沼液 副产物<sup>[7]</sup>。沼液有机物及氮含量较高,排入水体会 造成水体富营养化等环境污染问题<sup>[8]</sup>。高氮沼液 处理目前普遍采用预处理+多级 AO 组合工艺<sup>[9]</sup>。 但由于硝化不充分、AO 脱氮回流比限制,生物处理 二级出水中仍含较高浓度的 NO<sub>3</sub>-N 及氨氮,并呈现 典型的低 C/N 特征<sup>[10]</sup>。

针对该类低 C/N 二级生化出水深度脱氮问题, 国内外已开展吸附<sup>[11]</sup>、化学沉淀<sup>[12]</sup>、短程硝化反硝 化<sup>[13]</sup>、厌氧氨氧化<sup>[14]</sup>等技术研究。值得注意的是, 国内外近年来开展了以低价态硫、铁为电子供体的 自养反硝化脱氮研究,其中低价硫、铁替代外加有机 碳源的自养反硝化对强化脱氮及节省碳源成本效果 显著,而铁硫组合电子供体化工艺中,铁自养反硝化 产生的碱可补偿硫自养反硝化产生的酸以均衡体系 pH,对氮去除可起到协同增效作用,并降低 CO<sub>2</sub> 温 室气体排放量<sup>[15]</sup>。本研究以实际沼液二级生化出 水为研究对象,开展以 Fe<sup>0</sup>(铁刨花)、S(硫代硫酸 钠)为电子供体的同步硝化、自养反硝化研究,以提 升其脱氮效能并降低外加碳源量,为沼液深度脱氮 提质增效及工程应用提供科学依据及技术支撑。

### 1 材料与方法

### 1.1 试验装置与接种污泥

试验反应器内径、高度分别为110、160 mm,有 效容积为1L,反应器采用磁力搅拌器进行搅拌,通 过增氧曝气设备进行充氧。

接种污泥取自上海某沼液处理站污泥池的活性 污泥(含水率≥99.1%),新鲜污泥取回静置 24 h 后 排出上清液,抽滤后进一步去除水分后作为试验 种泥。

### 1.2 试验用水与运行方式

试验用水取自上海某沼液处理站二级生化处理 出水。其TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、氨氮、COD<sub>cr</sub>的质量浓 度分别为(64.98±6.50)、(23.58±7.20)、(1.04± 1.00)、(21.79±5.00)、(1 383.80±122.00) mg/L。 废水中氮素形态主要以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和氨氮为主。具体 进水水质以实际监测为准。

试验运行分为3个阶段,各阶段反应器均一次 进水。在试验阶段I主要探究铁硫协同强化同步硝 化-自养反硝化的影响因素,该阶段设置单一生物、 生物+铁刨花、生物+硫代硫酸钠和生物+铁刨花+硫 代硫酸钠对照组。其中,硫代硫酸钠相较于单质硫 等其他硫源,其水溶性高,更易被微生物直接利用, 目无需额外的转化步骤,有利于提高反硝化反应速 率和效率。其投量依据试验进水中 NO<sub>3</sub>-N 的浓度 而定,具体投量可通过式(1)计算得到。各反应器 具体设置方式如表1所示。各反应器在室温条件下 运行48h,试验中螺旋状铁刨花(铁含量≥94.16%) 用聚丙烯材质编织网兜制作成铁包悬挂于反应器 中。硫代硫酸钠药剂投入反应器后曝气充氧,确保其 在反应器中完全溶解并扩散,并使溶解氧(DO)维持 在 0.5~2.0 mg/L。通过对比试验,获悉硫、铁及其 协同对反硝化脱氮的影响。

> S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>+1. 24NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+0. 45HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ 0. 09NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+0. 11H<sub>2</sub>O→0. 09C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>+

> > $0.4H^{+}+0.62N_{2}+2SO_{4}^{2-}$ (1)

在试验阶段 II 中进一步探究铁硫协同强化同步 硝化-自养反硝化的最佳硫碳比(S/N),通过改变硫 代硫酸钠的投量来实现不同 S/N 的反应条件。其 中,设置了 4 组不同 S/N 的对照试验,分别为 S/N= 2.00、1.39、0.66、0。该阶段各反应器均投加 30 g 铁刨花,硫代硫酸钠的投量依据 S/N 的不同存在一 定差异,具体投量如表 2 所示,铁刨花与硫代硫酸钠 投加方式同试验阶段 I。试验运行 48 h,监测各反 应器运行开始时进水和运行结束时出水的 TN、 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>N、氨氮浓度,以考察 4 组反应器在不同 S/N 条件下的深度脱氮效果。

在试验阶段Ⅲ进一步阐明铁硫协同强化同步硝 化-自养反硝化深度脱氮反应过程中的氮去除动力 学,选取试验阶段Ⅱ中脱氮效果最佳的 S/N 反应器 和空白组反应器开展一个运行周期(15 h)内 TN、

— 101 —

	Tab. 1 Setup	Method of Experimental S	tage I Reactor	
试验进水	反应条件	活性污泥/(mg·L <sup>-1</sup> )	铁刨花/(g·L <sup>-1</sup> )	硫代硫酸钠/ $(mg \cdot L^{-1})$
二级生化出水	生物	3 000	0	0
	生物+铁刨花	3 000	30	0
	生物+硫代硫酸钠	3 000	0	130
	生物+铁刨花+硫代硫酸钠	3 000	30	130

表2	试验阶段Ⅱ反应器设置方式	

Tab. 2	Setup	Method	of	Experimental	Stage	П	Reactor	
--------	-------	--------	----	--------------	-------	---	---------	--

试验进水	反应条件	活性污泥/(mg·L <sup>-1</sup> )	铁刨花/(g·L <sup>-1</sup> )	硫代硫酸钠/(mg·L <sup>-1</sup> )
二级生化出水	S/N = 0	3 000	30	0
	S/N = 0.66	3 000	30	43
	S/N=1.39	3 000	30	90
	S/N = 2.00	3 000	30	130

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>N、氨氮浓度变化情况探究,并对两组 反应器中反应前后的微生物菌群结构变化进行 分析。

### 1.3 检测指标及分析方法

(1)常规指标

本研究中,水样分析前通过 0.45 µm 膜过滤器

后,检测TN、氨氮、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N水质指标,各水质 指标均依据我国国标测定方法测定,具体如表3 所示。

(2)高通量测序

微生物样品委托上海派森诺生物技术有限公司 进行高通量测序。本研究提取试验阶段Ⅲ中空白

表3 常规指标的测定方法
--------------

Tab. 3 Measurement Methods for Routine Indices						
分析指标	测定方法	标准				
TN	碱性过硫酸钾-紫外分光光度法	《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636—2012)				
氨氮	纳氏试剂分光光度法	《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)				
$NO_3^N$	紫外分光光度法	《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法》(HJ/T 346—2007)				
$NO_2^N$	分光光度法	《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB 7493—1987)				

组和最佳 S/N 组反应器运行前后各反应器内污泥 混合液各 20 mL,在8 000 r/min、4 ℃下离心 10 min, 舍弃上清液后,置于-20 ℃下保存。利用正向引物 338F(5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCA-3')和反向引 物 806R(5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3')扩增 16S rRNA 基因 V3-V4 区。为获得微生物群落,在 Illumina Novaseq 6000 平台进行建库和 16S rRNA 基 因测序。通过剪接和过滤原始测序序列获得有效的 基因序列,然后对操作分类单元(OTUs,≥97%相似 性)进行聚类、物种注释及丰度分析。将试验阶段 Ⅲ中空白组和最佳 S/N 组反应器运行前后各反应 器内污泥的原始序列提交在美国国家生物技术信息 中心(NCBI),登录号为 PRJNA954156。

#### 2 结果与讨论

## 2.1 铁硫协同强化同步硝化-自养反硝化的影响 因素

以上海某沼液处理站二级生物处理出水为研究 对象,开展了沼液二级生化出水铁硫同步硝化-自 养反硝化深度脱氮研究,探究铁硫协同同步硝化-自养反硝化工艺对沼液二级生化出水的脱氮效果。

在单一生物、生物+铁刨花、生物+硫代硫酸钠 和生物+铁刨花+硫代硫酸钠4种不同条件下,二级 生化出水同步硝化-自养反硝化的处理效果如图1 所示。

由图1可以看出,铁硫协同同步硝化-自养反 硝化工艺处理超滤池进水可获得较高的 TN 和

-102 -







NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N、去除效果。具体而言,各反应器试验进水 TN为65.60 mg/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N为23.58 mg/L,氨氮为 17.14 mg/L,反应运行48h后,仅投加活性污泥的 生物组出水TN为38.98 mg/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N为9.16 mg/L, 氨氮为10.81 mg/L,去除率分别为40.58%、 61.15%、36.93%。生物+铁刨花组出水TN为 35.96 mg/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N为8.06 mg/L,氨氮为10.40 mg/L,去除率分别为45.18%、65.81%、39.32%。生 物+硫代硫酸钠组出水TN为34.69 mg/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N为 7.91 mg/L,氨氮为7.08 mg/L;去除率分别为 47.12%、66.45%、58.69%。经铁硫协同强化同步硝 化-自养反硝化工艺处理,生物+铁刨花+硫代硫酸 钠出水 TN、NO<sub>3</sub>-N 和氨氮分别降至 30.96、0、5.71 mg/L,去除率分别为 52.80%、100%、66.69%。

试验结果表明,在无外加碳源的条件下,铁硫协同可以强化同步硝化反硝化工艺,有效提高 TN、NO<sub>3</sub>-N和氨氮的去除率,初步证明了该工艺的脱氮的可行性。

### 2.2 S/N 对铁硫协同强化同步硝化-自养反硝化 脱氮效果的影响

由上述结果可知,铁硫协同可增强同步硝化-自养反硝化工艺的处理效果。基于此,进一步探究 了 S/N 对铁硫协同强化同步硝化-自养反硝化的影 响。其中,分别设置了 S/N=2.00、1.39、0.66、0 的 4 组对照试验。试验运行 48 h,监测各反应器运行 开始时进水和运行结束时出水的 TN、NO<sub>3</sub>-N、 NO<sub>2</sub>-N、氨氮浓度。不同 S/N 条件下,二级生化出水 铁硫同步硝化-自养反硝化的脱氮效果如图 2 所示。

如图 2 所示, S/N=0 的反应器出水 TN 为 46.48 mg/L, NO<sub>3</sub>-N为5.26 mg/L, 氨氮为6.93 mg/L, 去除率分别为 28.47%、77.67%、59.16%,该反应器 主要是铁增强同步硝化-自养反硝化贡献氮的去 除;当 S/N=0.66 时,反应器运行 48 h 后,出水 TN 降至 41.08 mg/L,去除率为 36.78%,出水 NO<sub>3</sub>-N 降 至 4.86 mg/L, 去除率为 79.38%, 出水氨氮降至 7.00 mg/L, 去除率为 59.54%; 当 S/N = 1.39 和 S/N=2时,相应反应器运行48h后,TN去除率分别 为 48.17% 和 51.25%, NO3-N 去除率分别为 83.21%和83.63%, 氨氮去除率分别为61.88%和 67.33%。由此可看出,TN 去除效果(S/N=2)>(S/ N=1.39)>(S/N=0.66)>(S/N=0),去除率依次为 51.25%、48.17%、36.78%、28.47%; NO3-N 去除效  $\mathbb{R}(S/N=2) > (S/N=1.39) > (S/N=0.66) > (S$ 0), 去除率依次为 83.63%、83.21%、79.38%、 77.67%;氨氮去除效果(S/N=2)>(S/N=1.39)> (S/N=0)>(S/N=0.66),去除率依次为67.33%、 61.88%、59.16%、59.54%。因此, S/N = 2时TN、 NO<sub>5</sub>-N 和氨氮的去除效果均最佳。

### 2.3 铁硫协同强化同步硝化-自养反硝化的氮去 除动力学

为进一步阐明铁硫协同强化同步硝化-自养反 硝化深度脱氮反应过程,分别设置仅投加活性污泥 的空白组和最佳 S/N=2 条件的试验组两组反应器,

— 103 —





Fig. 2 Removal of TN, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and Ammonia Nitrogen by Simultaneous Nitrification and Autotrophic Denitrification of Iron and Sulfur under Different S/N Ratios

监测 2 组反应器 15 h 内 TN、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、氨氮浓 度变化,结果如图 3 所示。

由图 3 结果可知,在 15 h 运行过程中,仅投加 活性污泥的空白组和最佳 S/N=2条件的试验组,两 组反应器中 TN、NO<sub>3</sub>-N 及氨氮均获得一定的去除, 表明两组体系中均发生同步硝化反硝化过程。其 中,两组体系中 TN 去除率均随运行时间的增加而 逐渐提高,TN 去除规律在 0~15 h 内均符合一级反 应动力学特征,与相关报道<sup>[16]</sup>规律一致。而最佳 S/N=2条件的试验组反应速率常数(0.051 0 h<sup>-1</sup>) 大于仅投加活性污泥的空白组反应速率常数 (0.035 5 h<sup>-1</sup>),表明同时投加铁硫且充足 S/N 的铁 硫协同同步硝化-自养反硝化脱氮系统能够获得更 高的氮去除速率。同时,两组反应器在 0~3 h 的运 行期内,均出现 NO<sub>3</sub>-N 和氨氮的急剧下降,以及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>N 快速上升的现象,并随反应时间逐渐降低, 直至反应终点两组反应器内 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>N 积累现象均基 本消失,表明两组体系在 0~3 h 内反硝化作用占据 主导且 S/N=2 试验组反硝化作用强度高于空白组。

### 2.4 微生物群落分析

为进一步从微生物学角度阐释传统同步硝化反 硝化体系与铁硫协同同步硝化-自养反硝化体系脱 氮性能差异,采用 16S rRNA 高通量测序技术,分别 对仅投加活性污泥的空白组和最佳 S/N=2 条件的 试验组中微生物群落结构进行了分析。其中,收集 两组反应器运行开始时使用的种泥和运行 15 h 结 束时各体系内的污泥样品。

2.4.1 微生物多样性分析

两组反应器中各污泥样品的 Alpha 多样性分析 结果如表4所示。其中 Goods-coverage 指数可真实 体现测试样本的有效性,各样品 Goods-coverage 覆 盖率为 0.997 975~0.999 096,表明各处理系统污泥 样品测序深度合适,能够真实有效地反映两组体系 中微生物群落结构的真实情况; Chao1 指数和 Observed-species 指数可有效体现微生物群落丰富 度:Simpson 和 Shannon 指数则能够体现微生物群落 的多样性和均匀度。对于两组体系污泥样品 Chaol 指数和 Observed-species 指数,运行 15 h 后的空白组 和 S/N=2 组相较于原泥初始数值,数值均降低,表 示微生物群落的丰富度降低,这是超滤进水中仍含 较高浓度的 NO<sub>3</sub>-N 和氨氮,导致部分微生物难以生 存,即淘汰一些非必要菌种,能够实现同步硝化反硝 化的优势菌群得到了富集,这与大多数同类研究[17] 结果一致。而(S/N=2)组 Chao1 指数和 Observedspecies 指数均大于空白组,表明铁刨花和硫代硫酸 钠的同时引入可提高同步硝化-自养反硝化系统的 微生物群落丰富度,改变微生物群落结构,有助于维 持反应器系统的运行稳定性;从群落多样性及均匀 度角度分析,空白组和 S/N=2 组运行结束时的 Simpson 和 Shannon 指数同样存在不同程度的降低 且(S/N=2)组>空白组,表明各体系运行一段时间 后菌群多样性有所降低,进而优势菌群更加集中,而 铁刨花和硫代硫酸钠的引入同样可提高同步硝化-自养反硝化系统的微生物群落多样性和均匀度,进 而显著增强系统的稳定性。

此外,如图 4(a) 所示, Venn 图可用来统计多个

— 104 —



图 3 两组反应器 15 h 内(a) TN 浓度、(b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度、(c) 氨氮浓度及(d) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化

Fig. 3 Variations of (a) TN, (b)  $NO_3^-N$ , (c) Ammonia Nitrogen and (d)  $NO_2^-N$  Concentration of Two Ractors within 15 h

**表**4 各样品中微生物群落丰富度及多样性分析(相似度>97%)

	Tab. 4	Microbial Community	y Abundance and Div	ersity Analysis in	Lach Sample	
样品	序列数	Chao1	Observed-species	Shannon	Simpson	Goods-coverage
种泥	114 758	1 740. 75	1 711. 1	7.648 44	0. 984 45	0. 998 189
空白组	97 124	1 481.20	1 471.8	7.148 70	0. 973 95	0. 999 096
(S/N=2)组	113 456	1 685.17	1 646. 8	7.226 11	0.976 25	0. 997 975

样品中共有和独有的 OTU 数量,可直观地看出样品 OTU 数量组成的相似性和重叠情况。种泥、空白组 及(S/N=2)组共有 474 个 OTUs,分别占各样品总 OTU 数的 27.78%、32.20%及 28.68%。各体系中 微生物物种数量均大幅度减少,表明两组反应器反 应运行 15 h 后,体系中大多数原生细菌被淘汰,而 能够利用二级生化出水中的 NO<sub>3</sub>-N 和氨氮等完成 同步硝化-自养反硝化的优势菌群得以保留。而铁 硫协同同步硝化-自养反硝化体系中 OTUs 数量大 于传统同步硝化-自养反硝化体系,表明铁刨花与硫代硫 酸钠的引入促进了同步硝化-自养反硝化优势菌生 长,进而获得更佳的脱氮效果,该现象与图 3 结果 一致。 Beta 多样性可用于比较不同环境群落间的物种 组成差异,常用的距离算法包括 Jaccard、Bray-Curtis、Unifrac等。其中,基于 Bray-Curtis 距离矩阵 的主坐标分析(PCoA)可用于表征不同污泥样品中 微生物群落的差异性。如图 4(b)所示,两组反应器 运行 15 h后,两组反应器体系中群落较为相似,且 均与初始种泥中微生物群落存在较大差异,这可能 是由于两组反应器在运行过程中淘汰了较多不适应 生长的非必要菌群,而保留下来的大多数为能够实 现同步硝化反硝化过程的优势菌,故两组反应器运 行 15 h后各体系内优势菌群较为相似。

2.4.2 微生物种群结构分析

各个样品中微生物在门(丰度排名前10)和属





Fig. 5 Distribution of Bacteria Presented in Each Sample at (a) Phylum and (b) Genus Level

由图 5(a)可知,在门水平上,变形菌门 (Proteobacteria)作为优势菌门,在种泥、空白组和 (S/N=2)组中占比均最高,依次为 40.85%、 52.68%、53.74%。Proteobacteria 多数为兼性或者 专性厌氧菌,在反硝化脱氮过程中起关键作用<sup>[18]</sup>。 结果表明,与种泥相比,投加铁刨花与硫代硫酸钠会 一定程度地促进 Proteobacteria 微生物的代谢活动, 使其丰度增加<sup>[19]</sup>;其次是绿弯菌门(Chloroflexi),该 菌门下的菌属可将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 转化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>N,且可利用 溶解性微生物产物作为碳源进行氨氮同化过程<sup>[20]</sup>, 在种泥、空白组、(S/N=2)组中占比分别为 25.38%、 21.01%、17.07%。空白组和(S/N=2)组中 Chloroflexi丰度的相对于种泥有所降低,表明体系中 铁刨花与硫代硫酸钠的存在可能会抑制该菌门的生

-106 -

长;放线菌门(Actinobacteriota)可参与难降解有机 物的降解,同化无机氮,具有一定的反硝化功能<sup>[21]</sup>, 在种泥、空白组、(S/N=2)组中占比分别为 2.82%、 4.93%、4.99%;拟杆菌门(Bacteroidota)主要存在于 缺氧环境,可降解蛋白质、糖类等大分子,能够进行 反硝化作用<sup>[22]</sup>,在种泥、空白组和 S/N=2 组中占比 分别为 1.87%、3.86%、4.24%。结果表明、与种泥 相比,体系中的铁刨花和硫代硫酸钠均会不同程度 地促进 Actinobacteriota 和 Bacteroidota 微生物的代 谢,使其丰度升高[23]。值得注意的是,种泥中具有 较高丰度占比的 Calditrichaeota(7.58%),而在空白 组和(S/N=2)组反应器中运行15h后,该菌门丰度 显著降低,分别降至0.66%和1.48%。相关研究<sup>[24]</sup> 表明沼液处理系统中大量的有机污染物可能是 Calditrichaeota 丰度高的原因,故取自沼液处理系统 的种泥中具有较高丰度的 Calditrichaeota, 而在处理 相对有机物浓度更低的超滤进水时,无法维持其正 常生长活动所需,因此其丰度大幅降低。酸杆菌门 (Acidobacteria)菌群具有厌氧氨氧化功能,并可促 进甲醇同化<sup>[25]</sup>,其相对丰度在种泥、空白组和 (S/N=2)组中无明显差异;厚壁菌门(Firmicutes), 被普遍认为在厌氧环境下具有反硝化潜力[26],在种 泥、空白组和(S/N=2)组中占比分别为 0.79%、 4.68%和1.92%。两组反应器中 Firmicutes 丰度的 提高使得其获得较高的 TN、NO<sub>3</sub>-N 去除率(图 3)。 硝化螺旋菌门(Nitrospirae)可将亚硝酸盐氧化成硝 酸盐<sup>[27]</sup>,在种泥、空白组和(S/N=2)组占比分别为 2.26%、1.46%和2.84%,在各体系的氮循环水质净 化过程中发挥着重要作用。

图 5(b)为各个样品中主要菌属的相对丰度。 与种泥相比,两组反应器的优势菌属存在较大差异。 其中,Proteobacteria中的聚糖菌属(*Defluviicoccus*)在 厌氧段储存内碳源,在好氧阶段进行同化作用,在缺 氧阶段进行内源反硝化,从而实现脱氮的作用<sup>[28]</sup>。 该菌属在两组反应器中的丰度占比均高于种泥 (7.03%),空白组为8.76%,S/N=2组为9.52%,符 合(S/N=2)组和空白组具有较好氮去除性能的原 因。*Candidatus\_Competibacter*同属于Proteobacteria, 主要以乙酸、丙酸、葡萄糖为碳源在好氧条件下进行 反硝化作用<sup>[29]</sup>。该菌属在种泥、空白组和(S/N= 2)组中占比分别为6.40%、6.87%和10.20%,表明 铁刨花和硫代硫酸钠的投加显著促进了该菌属的生

长,与图3中脱氮结果一致。此外,Proteobacteria中  $\beta$ -变形菌纲的陶厄氏菌属(*Thauera*)为反硝化细菌, 具有很强的降解酚类污染物的能力,可降解废水污 泥中的各种酚类化合物,例如邻甲酚、间甲基苯酚、 对甲酚、2.3-二甲基苯酚、2.4-二甲基苯酚和 3-乙 基苯酚<sup>[30]</sup>。相较于种泥(4.65%),该菌属在两组反 应器中均不同程度的增殖,丰度占比分别为 6.65%、9.74%。值得注意的是,种泥中几乎不存在 的硫杆菌属(Thiobacillus)和铁杆菌属 (Ferribacterium),在(S/N=2)组中检出且具有较高 的丰度占比。其中, Thiobacillus 为兼性厌氧化能自 养菌,在低含量 NO<sub>3</sub>-N 条件下更易富集<sup>[31]</sup>,以硫、 硫化物、硫代硫化物等为电子供体、NO3-N 或 NO<sub>2</sub>-N 为电子受体进行反硝化脱氮<sup>[32]</sup>。此外,相关 研究<sup>[33]</sup>发现 Thiobacillus 在厌氧条件下也能够进行 硝酸盐依赖型 Fe(Ⅱ)氧化。Thiobacillus 在种泥、空 白组和(S/N=2)组中占比分别为 0.00、0.20% 和 6.93%,其在(S/N=2)组的相对丰度显著高于种泥 和空白组,表明投加硫代硫酸钠可以驱动 Thiobacillus 的生长,且有研究<sup>[34]</sup>表明铁刨花的投加 可促进其生长代谢,进而强化同步硝化-自养反硝 化体系脱氮效果,这也与(S/N=2)组的氮去除性能 在整个过程始终优于空白组的规律一致(图3)。据 报道<sup>[35]</sup>, Ferribacterium 具有异养硝化-好氧反硝化 能力,可同时去除氨氮和 NO5-N,在种泥、空白组和 (S/N=2)组中占比分别为 0.02%、1.89% 和 5.59%。Ferribacterium 在(S/N=2)组中占比同样远 高于种泥和空白组,且该菌属在空白组中的相对丰 度显著高于种泥,可能是沼液中丰富的铁离子在生 物处理部分未大量去除,导致超滤进水中仍含较多 的铁离子,进而促进了 Ferribacterium 的生长繁殖。 此外,该菌属的存在也解释了空白组和(S/N=2)组 中出水氨氮明显降低的原因[图 3(c)]。

综上所述,基于种群结构分析,在传统同步硝 化-自养反硝化体系中加入铁刨花和硫代硫酸钠可 显著提高自养反硝化菌(Thiobacillus、Ferribacterium) 及异养反硝化菌(Defluviicoccus、Candidatus \_ Competibacter、Thauera)的丰度。与前述铁硫协同同 步硝化-自养反硝化工艺可获得稳定高效的脱氮效 果的结果基本一致(图3)。

#### 3 结论

(1)在无外加碳源的条件下,铁硫协同同步硝

— 107 —

化-自养反硝化工艺处理沼液二级生化出水可获得 理想的 TN、NO<sub>3</sub>-N 和氨氮去除效果。反应运行 48 h 后,仅投加活性污泥的生物组 TN、NO<sub>3</sub>-N 和氨氮的 去除率分别为 40.58%、61.15%和 36.93%;生物+铁 刨花组 TN、NO<sub>3</sub>-N 和氨氮的去除率分别为 45.18%、 65.81%和 39.32%;生物+硫代硫酸钠组相应去除率 分别为 47.12%、66.45%和 58.69%;而经铁硫协同 强化同步硝化-自养反硝化工艺处理,TN 去除率为 52.80%,NO<sub>3</sub>-N 去除率高达 100%,氨氮去除率为 66.69%。

(2)在不同 S/N 反应条件下,4 组反应器连续运行 48 h。S/N=0时 TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和氨氮的去除率分别为 28.47%、77.67%和 59.16%;S/N=0.66时相应去除率分别为 36.78%、79.38%和 59.54%;当 S/N=1.39和 S/N=2时,TN 去除率分别为 48.17%和 51.25%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率分别为 83.21%和 83.63%,氨氮去除率分别为 61.88%和 67.33%。因此,S/N=2时可获得较高的 TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和氨氮的去除效果。

(3) 仅投加活性污泥的空白组和 S/N=2 条件 下,TN 去除规律在 0~15 h 内均符合一级反应动力 学特征。S/N=2 组反应速率常数(0.051 0 h<sup>-1</sup>)大 于空白组(0.035 5 h<sup>-1</sup>),表明相较于传统同步硝化 反硝化体系,最佳 S/N 的铁硫协同同步硝化-自养 反硝化脱氮系统能够获得更高的氮去除速率。

(4) 微生物群落演变规律表明, 与种泥相比, 铁 刨花和硫代硫酸钠的投加会使微生物群落丰富度提 高、多样性降低; 且在传统同步硝化-自养反硝化体 系中加入铁刨花和硫代硫酸钠可显著提高自养反硝 化菌(Thiobacillus、Ferribacterium)及异养反硝化菌 (Defluviicoccus、Candidatus\_Competibacter、Thauera) 的丰度。

#### 参考文献

- [1] NANDA S, BERRUTI F. A technical review of bioenergy and resource recovery from municipal solid waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 403: 123970. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2020. 123970.
- [2] MENGYU T, YUE S, JIAXI G, et al. Distribution characteristics of microplastics in typical organic solid wastes and their biologically treated products [J]. Science of the Total Environment, 2022, 852: 158440. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2022. 158440.

- [3] 谭业琴, 俞钟陆, 魏孔忠. "双碳"背景下中国餐厨垃圾处理 现状及趋势[J]. 能源与节能, 2022(4): 63-65, 68.
  TAN Y Q, YU Z L, WEI K Z. Current situation and trend of kitchen waste treatment in China under "dual carbon" background[J]. Energy and Energy Conservation, 2022(4): 63-65, 68.
- [4] WENRUI C, ZHONGKAI W, PENG Z, et al. Water selfpurification with zero external consumption by livestock manure resource utilization [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(7): 2837-2845.
- [5] 王仁耀,王娟,李德茂,等. 微生物降解秸秆的研究进展
   [J]. 应用化工,2022,51(12):3648-3651.
   WANG R Y, WANG J, LI D M, et al. Research progress on straw-degrading by microbe [J]. Applied Chemical Industry, 2022,51 (12):3648-3651.
- [6] 胡新军,张敏,余俊锋,等.中国餐厨垃圾处理的现状、问题和对策[J].生态学报,2012,32(14):4575-4584.
  HU X J, ZHANG M, YU J F, et al. Food waste management in China: Status, problems and solutions [J]. Acta Ecologica Sinica, 2012,32(14):4575-4584.
- JIAZHENG Z, YANPENG M, WENLONG W, et al. A new coprocessing mode of organic anaerobic fermentation liquid and municipal solid waste incineration fly ash [J]. Waste Management, 2022, 151: 70-80. DOI: 10.1016/j. wasman. 2022.07.016.
- [8] CONG C, ZHINAN D, YIFAN L, et al. Fouling-free membrane stripping for ammonia recovery from real biogas slurry[J]. Water Research, 2023, 229: 119453. DOI: 10.1016/j.watres. 2022. 119453.
- [9] CHEN J, XU Y, LI Y, et al. Effective removal of nitrate by denitrification re-enforced with a two-stage anoxic/oxic (A/O) process from a digested piggery wastewater with a low C/N ratio
  [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 240: 19-26. DOI: 10.1016/j. jenvman. 2019. 03. 091.
- [10] HONGBIN Y, RUMENG L, YUHUAN L, et al. Development of microalgae-bacteria symbiosis system for the enhanced treatment of biogas slurry [J]. Bioresource Technology, 2022, 354: 127187. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127187.
- [11] YANG H I, LOU K, RAJAPAKSHA A U, et al. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(26): 25638-25647.
- [12] LUO Z, WEN H, ZHANG H, et al. Biogas residue biochar integrated with phosphate from its ash for the effective recovery of nutrients from piggery biogas slurry[J]. Biochar, 2022, 4(1): 23. DOI: 10.1007/S42773-022-00151-4.
- [13] GAO X, CHEN Y, FU S, et al. Fast startup and stable operation of partial nitrification and denitrification using pig manure straw biogas slurry [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021,

— 108 —

40(5): 1062-1070.

- [14] YUNZHI Q, JUNHAO S, FUQIANG C, et al. Increasing nitrogen and organic matter removal from swine manure digestate by including pre-denitrification and recirculation in single-stage partial nitritation/Anammox[J]. Bioresource Technology, 2022, 367; 128229. DOI: 10.1016/j. biortech. 2022. 128229.
- [15] YANG B, SHUN W, AINUR Z, et al. High-rate iron sulfide and sulfur-coupled autotrophic denitrification system: Nutrients removal performance and microbial characterization [J]. Water Research, 2023, 231: 119619. DOI: 10. 1016/J. WATRES. 2023. 119619.
- [16] LI R, FENG C, HU W, et al. Woodchip-sulfur based heterotrophic and autotrophic denitrification (WSHAD) process for nitrate contaminated water remediation [J]. Water Research, 2016, 89: 171-179. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.044.
- [17] TENGXIA H, MANMAN Z, MENGPING C, et al. Klebsiella oxytoca (EN-B2): A novel type of simultaneous nitrification and denitrification strain for excellent total nitrogen removal during multiple nitrogen pollution wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2022, 367: 128236. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2022. 128236.
- [18] YANG Y, WANG M, YAN S, et al. Effects of hydrochar and biogas slurry reflux on methane production by mixed anaerobic digestion of cow manure and corn straw [J]. Chemosphere, 2023, 310: 136876. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2022. 136876.
- [19] LIU H, ZENG W, FAN Z W, et al. Effect of iron on enhanced nitrogen removal from wastewater by sulfur autotrophic denitrification coupled to heterotrophic denitrification under different substrate ratios [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 129828. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129828.
- [20] HUANG X, MIAO X, CHU X, et al. Enhancement effect of biochar addition on anaerobic co-digestion of pig manure and corm straw under biogas slurry circulation [J]. Bioresource Technology, 2023, 372: 128654. DOI: 10.1016/j. biortech. 2023.128654.
- WANG S, YUAN R, CHEN H, et al. Effect of sulfonamides on the dissolved organic matter fluorescence in biogas slurry during anaerobic fermentation according to the PARAFAC analysis [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 144: 253– 262. DOI: 10.1016/j.psep. 2020.07.033.
- [22] XU Q, QIN J, YUAN T, et al. Extracellular enzyme and microbial activity in MSW landfills with different gas collection and leachate management practices [J]. Chemosphere, 2020, 250; 126264. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126264.
- [23] ZHU T T, CHENG H Y, YANG L H, et al. Coupled sulfur and iron (II) carbonate-driven autotrophic denitrification for significantly enhanced nitrate removal [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(3): 1545-1554.

- [24] G M I P, PIOTR S, CARINA C, et al. The novel bacterial phylum Calditrichaeota is diverse, widespread and abundant in marine sediments and has the capacity to degrade detrital proteins
   [J]. Environmental Microbiology Reports, 2017, 9(4): 12544.
   DOI: 10.1111/1758-2229.12544.
- [25] ALEXANDER C C, SPENCER D, BASEM A S, et al. A widely distributed genus of soil Acidobacteria genomically enriched in biosynthetic gene clusters [J]. ISME Communications, 2022, 2 (1): 70. DOI: 10.1038/S43705-022-00140-5.
- [26] SUN H, CUI X, STINNER W, et al. Ensiling excessively wilted maize stover with biogas slurry: Effects on storage performance and subsequent biogas potential [J]. Bioresource Technology, 2020, 305; 123042. DOI; 10. 1016/j. biortech. 2020. 123042.
- [27] ARSLAN A, PAULA D M, JEROEN F, et al. Mimicking microbial interactions under nitrate-reducing conditions in an anoxic bioreactor: Enrichment of novel Nitrospirae bacteria distantly related to *Thermodesulfovibrio* [J]. Environmental Microbiology, 2017, 19 (12): 13977. DOI: 10.1111/1462-2920.13977.
- [28] 李海红,巴琦玥,闫志英,等.不同原料厌氧发酵及其微生物种群的研究[J].中国环境科学,2015,35(5):1449-1457.

LI H H, BA Q Y, YAN Z Y, et al. Studies on microbial community of different materials and anaerobic fermentation [J]. China Environmental Science, 2015, 35(5): 1449-1457.

- [29] BUROW L C, KONG Y, NIELSEN J L, et al. Abundance and ecophysiology of *Defluviicoccus* spp., glycogen-accumulating organisms in full-scale wastewater treatment processes [J]. Microbiology-Sgm, 2007, 153: 178-185. DOI: 10.1099/mic. 0.2006/001032-0.
- [30] LU L, WANG B, ZHANG Y, et al. Identification and nitrogen removal characteristics of *Thauera* sp. FDN-01 and application in sequencing batch biofilm reactor [J]. Science of the Total Environment, 2019, 690: 61-69. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2019.06.453.
- [31] ZHANG Y W, WEI D Y, MORRISON L, et al. Nutrient removal through pyrrhotite autotrophic denitrification: Implications for eutrophication control [J]. Science of the Total Environment, 2019, 662: 287 – 296. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2019. 01. 230.
- [32] WAN D, LIU Y, WANG Y, et al. Simultaneous bio-autotrophic reduction of perchlorate and nitrate in a sulfur packed bed reactor: Kinetics and bacterial community structure [J]. Water Research, 2017, 108: 280 - 292. DOI: 10.1016/j. watres. 2016.11.003.
- [33] BELLER H R, ZHOU P, LEGLER T C, et al. Genorne-enabled studies of anaerobic, nitrate-dependent iron oxidation in the chemolithoautotrophic bacterium *Thiobacillus denitrificans* [J]. Frontiers in Microbiology, 2013, 4: 16. DOI: 10.3389/fmicb.

2013.00249.

 ZHANG L L, SONG Y D, ZUO Y, et al. Integrated sulfur- and iron-based autotrophic denitrification process and microbial profiling in an anoxic fluidized-bed membrane bioreactor [J]. Chemosphere, 2019, 221: 375 - 382. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2018. 12. 168.

(上接第62页)

- [14] 姚伟涛,肖社明,张永祥.改良 Bardenpho 工艺处理低 BOD<sub>5</sub>/TN 混合污水工程设计[J].中国给水排水,2018,34 (14):67-70.
  YAO W T, XIAO S M, ZHANG Y X. Project design of modified bardenpho process for treatment of low BOD<sub>5</sub>/TN mixed wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(14): 67-70.
- [15] 孙欣,崔洪升. Bardenpho+深床滤池工艺用于半地下污水处 理厂工程[J]. 中国给水排水, 2017, 33(16): 82-85.
  SUN X, CUI H S. Design of semi-underground wastewater treatment plant with bardenpho & deep bed filter process[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(16): 82-85.
- [16] 刘娟,项绪文,沈军,等. Bardenpho+MBBR+磁絮凝沉淀用 于污水厂升级改造[J].中国给水排水,2023,39(4):70-74.

LIU J, XIANG X W, SHEN J, et al. Application of Bardenpho, MBBR and magnetic flocculation and precipitation process in the upgrading and reconstruction of a wastewater treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(4): 70–74.

- [17] 宋田翼. Bardenpho +生物滤池(DN+CN)用于污水厂准V类 出水提标[J]. 中国给水排水, 2020, 36(22): 106-109. SONG T Y. Bardenpho+biofiltration(DN+CN) process used in wastewater treatment plant with effluent of quasi - IV water standard[J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(22): 106-109.
- [18] 吴云生. 基于"七段式"生化组合工艺的城镇污水厂提标改造技术[J]. 中国给水排水, 2021, 37(18): 20-24.
   WU Y S. Upgrading and reconstruction technology of WWTPs based on "seven-segment" biochemical combined process [J].

[35] TAN X, YANG Y L, LIU Y W, et al. Quantitative ecology associations between heterotrophic nitrification-aerobic denitrification, nitrogen-metabolism genes, and key bacteria in a tidal flow constructed wetland [J]. Bioresource Technology, 2021, 337: 125449. DOI: 10. 1016/J. BIORTECH. 2021. 125449.

China Water & Wastewater, 2021, 37(18): 20-24.

- [19] 刘冰玉,吴云生,张宝林,等."七段式"生化组合工艺在污水处理厂提标改造工程中的应用[J].水处理技术,2021,47(1):137-140.
  LIU B Y, WU Y S, ZHANG B L, et al. Application of "seven-stage" biochemical combination process in upgrading and reconstruction of WWTPs[J]. Technology of Water Treatment,
- 2021, 47(1): 137-140.
  [20] 刘雷斌,高守有. 七段 Bardenpho 工艺在污水处理厂中的实践及效果分析[J]. 给水排水, 2021, 47(9): 21-25.
  LIUL B, GAO S Y. Technology practice and analysis on the seven-stage Bardenpho process in WWTP [J]. Water &

Wastewater Engineering, 2021, 47(9): 21-25.

- [21] 北京市市政工程设计研究总院有限公司. 给排水设计手册: 城镇排水[M]. 3 版. 北京:中国建筑工业出版社, 2017.
  Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd. Water supply and drainage design manual: Urban drainage [M]. 3rd ed. Beijing: China Architecture Publishing, 2017.
- [22] 郝晓地,陈奇,李季,等. 污泥干化焚烧乃污泥处理/处置终极方式[J]. 中国给水排水,2019,35(4):35-42.
  HAO X D, CHEN Q, LI J, et al. Ultimate approach to handle excess sludge: Incineration and drying [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(4):35-42.
- [23] 周雹. 活性污泥工艺简明原理及设计计算[M]. 北京:中国 建筑工业出版社, 2005.
  ZHOU B. Brief principle and design calculation of activated sludge process [M]. Beijing: China Architecture Publishing, 2005.