

石灰石改性硫磺材料深度脱氮除磷研究

罗黎煜, 周立松, 王梦良, 张陈永, 刘 波

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210046)

[摘要] 为了使污水处理厂出水中的氮、磷浓度进一步降低, 制备出了一种石灰石改性硫磺材料, 通过批次实验和生物滤池实验探究其脱氮除磷性能。结果表明, 硫磺/石灰石体积比为3:1的改性材料脱氮除磷效果最佳, 发泡可以提高改性材料脱氮除磷性能, 改性材料对HRT有较好的适应性。当HRT=1 h, 进水 NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P分别为20、1 mg/L时, 生物滤池 NO_3^- -N、 PO_4^{3-} -P去除率分别高于89%、65%。微生物群落分析显示, 生物滤池中硫自养反硝化菌丰度大于79%。

[关键词] 改性硫磺材料; 脱氮除磷; 发泡; 微生物群落

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0077-08

Advanced removal nitrogen and phosphorus by limestone-modified sulfur material

LUO Liyu, ZHOU Lisong, WANG Mengliang, ZHANG Chenyong, LIU Bo

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse,

School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

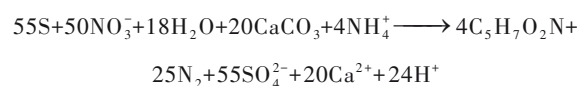
Abstract: In order to reduce the concentration of nitrogen and phosphorus in the effluent of sewage treatment plant, a limestone-modified sulfur material was prepared. Through batch experiments and biological filter experiments, the nitrogen and phosphorus removal efficiency of the modified material was studied. The results showed that modified material with sulfur/limestone volume ratio of 3:1 had the best nitrogen and phosphorus removal effect, and the nitrogen and phosphorus removal performance was improved by foamed modified material. The modified material had good adaptability to HRT. The removal efficiency of nitrate and phosphate was over 89% and 65% respectively with 20 mg/L NO_3^- -N and 1 mg/L PO_4^{3-} -P in influent at 1 h HRT. The results of microbial community analysis showed that sulfur autotrophic denitrifying bacteria accounted for 79% in the filter.

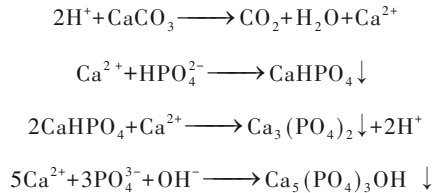
Key words: modified sulfur material; nitrogen and phosphorus removal; foaming; microbial community

氮和磷是导致水体富营养化的主要原因, 而富营养化会导致水体多样性丧失、生态系统的退化、有毒藻类的爆发以及饮用水危机^[1]。根据我国现有的污水排放标准(GB 18918—2002)和地表水质标准(GB 3838—2002), 经污水处理厂处理后达到一级A的出水总氮、总磷浓度, 仍远远无法满足地表Ⅳ类水标准^[2]。传统的污水脱氮大多采用活性污泥法, 但污水中缺少碳源, 所以异养反硝化菌脱氮效果不佳, 进而导致出水硝酸盐氮浓度高^[3]。因此, 自养反硝

化工艺由于无需额外碳源等优点而得到大量关注与应用^[4-5]。但传统的自养反硝化工艺对磷的去除效果较差, 往往还需要化学除磷加以强化^[6]。

利用石灰石作为碳源、硫磺作为电子供体的自养反硝化工艺(简称SLAD工艺)在污水同步脱氮除磷方面具有较大优势^[7-8]。该工艺同步脱氮除磷的原理如下^[8-9]:





J. M. FLERE 等^[7]设计了4个不同硫磺/石灰石体积比的SLAD反硝化滤池,对 NO_3^- -N负荷介于600~700 g/(m³·d)的模拟废水进行处理,发现去除速率可以达到384 g/(m³·d);当 NO_3^- -N负荷高于600 g/(m³·d)时,去除率开始严重下降; NO_3^- -N负荷介于175~225 g/(m³·d)时,去除率较高,达到95%。Weili ZHOU 等^[10]设计了硫磺/石灰石体积比为2:3的SLAD反硝化装置,用来处理进水 NO_3^- -N分别为10、40、70、100 mg/L的模拟废水,当进水 NO_3^- -N处于低质量浓度时(10、40 mg/L),去除率在HRT=3 h时可以达到90%;当进水 NO_3^- -N处于高质量浓度时(70、100 mg/L),则需要较长的HRT,必须保证HRT大于6 h。但是,要想使磷和钙更好地发生化学沉淀,需要水体的pH呈碱性,最佳pH为10,而SLAD工艺的水体pH大多在中性环境^[11-12]。因此传统的SLAD工艺除磷效果较低,很难超过50%^[8]。此外,通常在SLAD工艺中,硫磺和石灰石颗粒仅以一定的体积比(如1:1、3:1等)简单混合^[13],为了避免堵塞,硫磺和石灰石的粒径通常为2~5 mm^[14],这使得SLAD生物滤池反冲洗后容易分层。石灰石是SLAD体系的碳源和碱度来源,传统SLAD工艺使用的块状石灰石比表面积小,溶出速率有限,限制了碱度的补给,提供碳源的能力也较弱,导致SLAD工艺脱氮速率较慢。因此,如果能制备出比表面积大的均质硫磺/石灰石材料,将有效提高脱氮速率。

在SLAD工艺中,需要将石灰石破碎至一定的粒径,破碎过程中会产生很多石灰石粉末。这些粉末因为粒径太小不能用作SLAD填料,浪费了资源,因此制备均质硫磺/石灰石材料还具有变废为宝、更广泛地利用石灰石资源的重要意义。

本研究在传统SLAD工艺的基础上进行改良,以石灰石粉、硫磺和发泡剂 NaHCO_3 为原料制备出一种改性硫磺材料,研究其同步脱氮除磷效果;探究生物滤池中微生物群落组成,为污水深度脱氮除磷提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料的制备

以石灰石粉(粒径<0.15 mm)、硫磺为原材料,参考硫磺混凝土的制造方法^[15],制备出改性硫磺材料。具体过程如下:

(1)取一定比例的石灰石粉、硫磺,145℃油浴加热,使硫磺完全熔化;

(2)加入0~1.5%的 NaHCO_3 进行发泡,当 NaHCO_3 比例为0时,制备出的则为未发泡改性材料;

(3)通过搅拌使气泡均匀地分布在石灰石和液态硫磺的混合物中,然后冷却至室温。

硫磺/石灰石体积比为3:1的不同 NaHCO_3 比例的改性材料送往检测中心,采用GB/T 9966.3—2020的标准进行测量,测得体积密度和真气孔率见表1。

表1 不同 NaHCO_3 比例的改性材料性质

Table 1 Properties of limestone-modified sulfur with different proportion of NaHCO_3

参数	硫磺	石灰石	NaHCO_3			
			0	0.5%	1%	1.5%
密度/(g·cm ⁻³)	2.1±0.01	2.5±0.02	2.2±0.19	2.0±0.02	1.6±0.01	1.3±0.05
真气孔率/%	—	—	4±0.18	14±0.30	31±0.21	43±0.08

由表1可知,随着 NaHCO_3 用量的增多,材料的密度降低,孔隙率变高,说明 NaHCO_3 是有效的发泡剂。不加发泡剂的材料也有4%的孔隙率,是由于搅拌过程中空气进入了材料,并在冷却时停留在材料中形成气孔。

对发泡剂比例为0~1.5%的材料进行XRF分析,结果见表2。

表2 发泡剂比例为0~1.5%的材料XRF分析结果

Table 2 XRF analysis of limestone-modified sulfur with 0~1.5% NaHCO_3

发泡剂比例/%	SO_3 /%	CaO /%	SiO_2 /%	Al_2O_3 /%	Fe_2O_3 /%
0	93.25	4.81	0.77	0.41	0.36
0.5	90.30	5.37	1.80	0.91	0.21
1	85.14	5.52	4.82	2.20	0.22
1.5	86.68	7.79	0.55	0.35	0.35
发泡剂比例/%	MgO /%	Na_2O /%	Cl /%	K_2O /%	ZnO /%
0	0.20	0.10	0.07	0.03	0.003
0.5	0.36	0.90	0.06	0.07	—
1	0.71	1.02	0.09	0.22	—
1.5	—	2.90	—	0.01	0.004

由表2可知,改性材料的主要元素为S、Ca、Na等,Na的含量随发泡剂比例的增加而增多。可知改性材料含有的主要物质为S和CaCO₃,还含有少量NaHCO₃及其分解产物Na₂CO₃,证明材料在制备过程中未生成其他杂质成分,也就是说改性主要改变材料的物理性质而几乎不改变其化学性质。

1.2 生物滤池规格

生物滤池进水方式采用连续上流式,生物滤池内径为70 mm,高度为500 mm,填料的堆积高度为480 mm。生物滤池装填改性硫磺材料,装填体积为1.85 L,填料孔隙率为41%,有效容积为750 mL。填料粒径为2.5~4 mm。生物滤池有5个侧边取样口,距布水板高度分别为90、170、250、330、410 mm,实验装置见图1。

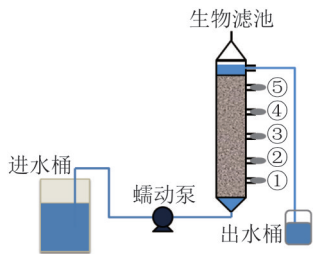


图1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

1.3 进水水质与实验仪器

生物滤池进水为模拟一级B出水,即在自来水中加入一定量的KNO₃、KH₂PO₄,使进水TN、NO₃⁻-N分别为20 mg/L,TP、PO₄³⁻-P分别为1 mg/L。

实验仪器见表3。

表3 实验仪器

Table 3 Experimental instruments

项目	仪器
pH	METTLER TOLEDO pH计
NO ₃ ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、SO ₄ ²⁻	ICS-1000 离子色谱仪(美国戴安公司)
P	UV-1780 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)

1.4 实验设计

通过批次实验,探究改性材料的最佳硫磺/石灰石体积比。批次实验的过程如下:

准备一系列容积为60 mL的批次管。每根批次管灭菌后依次加入6 mL反应材料、50 mL模拟的一级B废水、3.5 mL菌液,然后置于28 ℃的恒温振荡培养箱中。菌液为实验室驯化富集培养的硫自养反

硝化菌。每根批次管视为一个样品,每2 d取3个平行样并测定NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P、pH、SO₄²⁻等水质指标。实验包括5个实验组,硫磺/石灰石体积比分别为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1。

选取批次实验中脱氮除磷效果较好的材料填入生物滤池。生物滤池挂膜启动6个周期,每个周期时长为4 d,挂膜使用的微生物来自实验室培养的自养反硝化菌液。出水氮磷浓度稳定则视为启动成功。

生物滤池启动结束后在不同HRT条件下运行。每天取样并测定进出水pH、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻-P等指标,每个HRT条件运行至少30 d。在不同运行阶段取2个生物滤池中部的填料,进行微生物群落组成分析。

1.5 微生物群落结构分析方法

从滤池取出填料样品,按照体积比1:1加入无水乙醇用以固定微生物,并保存至-20 ℃环境中。对于附着生长在填料上的微生物,采用超声的方法将其震离后,反复冲洗,收集冲洗液,经抽滤截留将微生物富集,然后按照污泥样品提取DNA方法提取DNA。PCR实验采用TransGen AP221-02: TransStart Fastpfu DNA Polymerase,20 μL反应体系。

将同一样本的PCR产物混合后使用2%琼脂糖凝胶回收PCR产物,利用AxyPrep DNA Gel Extraction Kit(Axygen Biosciences, Union City, CA, USA)进行回收产物纯化,2%琼脂糖凝胶电泳检测,并用Quantus™ Fluorometer(美国普洛麦格)对回收产物进行检测定量。使用NEXTFLEX®Rapid DNA-Seq Kit进行建库:(1)接头链接;(2)使用磁珠筛选去除接头自连片段;(3)利用PCR扩增进行文库模板的富集;(4)磁珠回收PCR产物得到最终的文库。利用Illumina公司的Miseq PE300平台进行测序。

2 结果与讨论

2.1 改性材料最佳硫磺/石灰石体积比的确定

石灰石的含量决定了改性硫磺材料缓冲pH的能力,而且石灰石还是反硝化菌的碳源,因此硫磺/石灰石体积比对脱氮除磷效果有重要影响。有研究表明,在SLAD体系中,当硫磺/石灰石体积比为3:1时,脱氮效果最佳^[16]。因此在研究硫磺/石灰石体积比对改性材料脱氮除磷的影响时,以3:1为中心设

置实验组,各实验组脱氮除磷效果见图2。

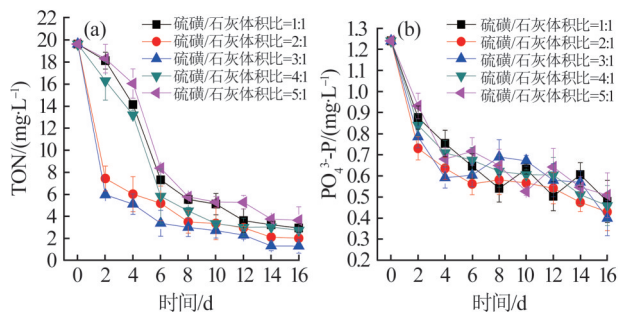


图2 硫磺/石灰石体积比对改性材料自养反硝化体系的影响

Fig. 2 Effect of sulfur/limestone ratio on modified sulfur autotrophic denitrification system

整个批次实验中,没有 NO_2^- -N被检测出,因此 NO_3^- -N的去除可以被认为是TON($\text{TON}=\text{NO}_3^-$ -N+ NO_2^- -N)的去除。由图2(a)可知,改性材料反硝化体系中的初始 NO_3^- -N为20.4 mg/L。在第16天时,体积比为3:1的体系中TON去除率最高,达到93.5%,去除速率为1.19 mg/(L·d)。在J. M. Flere等^[14]的研究中,传统SLAD体系当硫磺/石灰石体积比为3:1时脱氮速率最快,与本实验的结论一致。这是因为当硫磺和石灰石处于这一比例时,硫磺提供的硫源(电子供体)和石灰石提供的碳源都能满足微生物新陈代谢的需要,硫源和碳源匹配,而且石灰石提供的碱度能很好地中和反硝化产生的 H^+ ,达到最佳的反硝化效果。当硫磺/石灰石体积比分别为1:1和2:1时,硫磺占比较小,提供电子的能力比较弱。当硫磺/石灰石体积比分别为4:1和5:1时,石灰石占比较小,释放碳源和缓冲pH的能力比较弱。H. S. Moon等^[17-18]的SLAD批次实验的脱氮速率分别为0.677、0.96 mg/(L·d),低于本实验的改性材料。

由图2(b)可知,反硝化体系的初始 PO_4^{3-} -P为1.24 mg/L。硫磺/石灰石体积比为3:1的体系除磷效果最好,在第16天时的 PO_4^{3-} -P去除率为67.7%。结合图2(a)可知,TON去除率越高的体系, PO_4^{3-} -P去除率也越高,这说明除磷的主要途径是和脱氮过程中产生的 Ca^{2+} 生成沉淀。

总之,当硫磺/石灰石体积比为3:1时,改性硫磺材料同步脱氮除磷性能最好。因此,后面的生物滤池实验中选取硫磺/石灰石体积比为3:1的未发泡改性材料和发泡改性材料作为填料,探究其在生物滤池中的脱氮除磷性能。

改性材料脱氮效果好的原因之一是用于制备材料的石灰石都是非常细的粉末。这些粉末比表面积大,反应速率高,比传统SLAD使用的块状石灰石更容易作为碳源被硫自养反硝化菌利用,缓冲pH的能力也更强,因此在脱氮过程中具有优势。而且,石灰石粉末较大的比表面积提供了大量的附着位点对磷进行吸附,这使得改性材料具有很好的除磷性能^[19]。

2.2 生物滤池脱氮除磷性能

用硫磺/石灰石体积比为3:1的未发泡改性材料和发泡改性材料分别填入生物滤池,探究其脱氮除磷效果,结果见图3(图中第1~8阶段的HRT分别为12、6、3、2、1.5、1、0.5、0.25 h。为方便起见,后续论述中,未发泡材料简称为LMS,发泡材料简称为FLMS)。

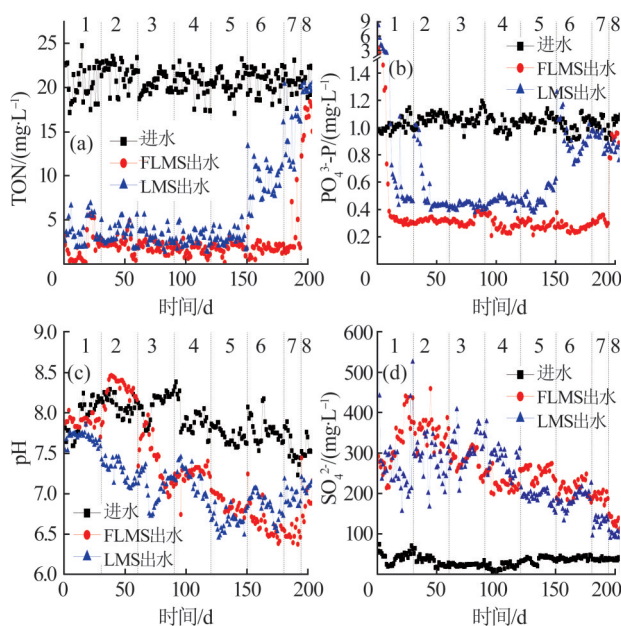


图3 不同HRT条件下两生物滤池脱氮除磷效果对比

Fig. 3 Nitrate and phosphate removal efficiency of two reactors under different HRT

由图3可知,改性材料生物滤池在HRT发生变化时可以保持较好的稳定性,在前150 d脱氮除磷效果并未随着HRT缩短而出现大幅下降。相对而言,FLMS的脱氮除磷效果一直优于LMS。FLMS在第1~6阶段的 NO_3^- -N去除率平均值保持在89%以上, PO_4^{3-} -P去除率平均值保持在65%以上。LMS在第1~5阶段的 NO_3^- -N去除率平均值保持在81%以上, PO_4^{3-} -P去除率平均值保持在46%以上。S. SENGUPTA

等^[20]用SLAD生物滤池处理含氮废水,当进水 NO_3^- -N速率为 $120\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 时,脱氮速率为 $100\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$,去除率约为83%,而本实验FLMS滤池当 $\text{HRT}=2\text{ h}$ 时进水 NO_3^- -N速率高达 $240\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$,脱氮速率为 $221\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$,去除率约为92%。这说明改性材料生物滤池脱氮效果优于传统的SLAD生物滤池,此外,其除磷能力也比袁玉玲等^[8]的SLAD生物滤池大大增强。

在FLMS滤池的第7~8阶段和LMS的第6~8阶段,由于进水 NO_3^- -N负荷太高,氮磷去除率出现下降。LMS滤池的最优HRT为1.5 h,FLMS滤池的最优HRT为1 h,这也说明FLMS作为填料优于LMS。

反硝化作用强弱的决定性因素之一是微生物的数量与活性。FLMS有大量孔隙,这使得材料具有很大的比表面积,为微生物提供了更多的生长空间,比LMS更有利于生物膜的生长,故脱氮效果更好^[21]。此外,FLMS制备过程中加入了 NaHCO_3 ,可以缓慢释放无机碳源供自养反硝化菌生长。

自养反硝化过程中硫作为电子供体被氧化成 SO_4^{2-} ,因此出水中 SO_4^{2-} 含量可以间接反映反硝化作用的强弱。由图3可以看出,FLMS生物滤池出水的 SO_4^{2-} 浓度始终高于LMS生物滤池。理论上每去除 1 mg NO_3^- -N会产生 7.54 mg SO_4^{2-} ,而本实验生物滤池 SO_4^{2-} 产量略高于理论值($\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta\text{NO}_3^-$ -N为8~16),但低于以前文献中的一些值($\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta\text{NO}_3^-$ -N为40~60)^[14], SO_4^{2-} 偏多可能是由于一些好氧菌利用水中微量溶解氧将硫磺氧化成了 SO_4^{2-} ^[22]。测定生物滤池沿程溶解氧发现,2个生物滤池内溶解氧浓度变化几乎一样,这说明FLMS滤池 SO_4^{2-} 比LMS滤池多是由于FLMS滤池中反硝化作用更强,与两生物滤池内 NO_3^- -N变化情况一致。

生物滤池中 PO_4^{3-} -P的去除主要靠 Ca^{2+} 的化学沉淀作用。FLMS比表面积大,暴露在外的石灰石更多,因此反硝化产生的 H^+ 更容易与石灰石反应,产生较多的 Ca^{2+} ;此外,FLMS大量的微孔增加了材料对磷的吸附位点,使磷容易附着到材料表面,和 Ca^{2+} 有充分接触的机会,从而提高除磷效率^[23]。测定 $\text{HRT}=1.5\text{ h}$ 时2个生物滤池进出水 Ca^{2+} 浓度,结果见图4。

由图4可知,FLMS滤池出水 Ca^{2+} 浓度高于LMS,与除磷效果相一致。钙盐除磷的效果与水体pH有

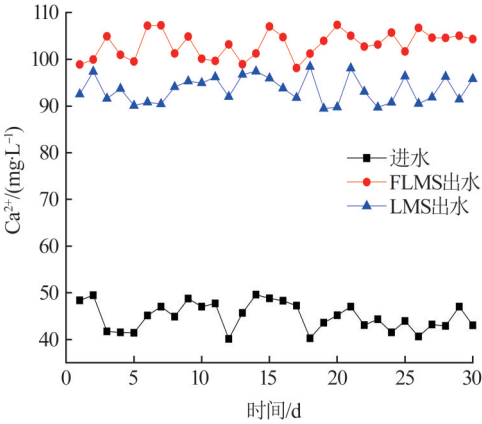


图4 HRT=1.5 h时2个生物滤池出水 Ca^{2+}

Fig. 4 Ca^{2+} in effluent of two filters at 1.5 h HRT

着较大关联,碱性环境有利于磷的去除,pH=10时除磷效果最好。FLMS制备过程中加入了 NaHCO_3 ,在生物滤池运行过程中缓慢释放碱度,使水体pH保持在弱碱性环境,有利于磷的去除^[24-25]。由图3(c)可知,前5个阶段FLMS滤池出水pH高于LMS滤池,与除磷效果相一致。

2.3 生物滤池填料表面微生物分析

2.3.1 微生物物种多样性

研究微生物多样性常用的方法有Alpha多样性,Alpha多样性是指一个特定生态系统内的多样性,它反映了群落内物种间通过竞争资源或利用同种生境而产生的共存结果,常用的度量标准有chao、shannon、ace、simpson、coverage等^[26]。Simpson指数反映了群落的均匀度,其值越大则表明均匀度越高。Shannon指数反映了群落的物种数目和均匀度,物种数越多、均匀度越高,shannon指数越大^[27-28]。分别以F1~F4表示FLMS滤池HRT分别为12、6、3、1.5 h的填料,L1~L4表示LMS滤池HRT分别为12、6、3、1.5 h的填料,其微生物Alpha多样性见表4。

表4 填料表面微生物Alpha多样性

Table 4 Alpha diversity on the surface of fillers		
样品	Simpson指数	Shannon指数
F1	0.449	1.38
F2	0.173	2.20
F3	0.200	2.30
F4	0.674	1.06
L1	0.270	1.81
L2	0.111	2.80
L3	0.119	2.61
L4	0.604	1.25

由表4的simpson指数可知,FLMS滤池填料的微生物种类分布更均匀,群落均匀度随滤池运行时间的延长先降低后升高;由表4的shannon指数可知,LMS滤池中微生物种类更多,微生物种类数随滤池运行时间的延长先增加后减少。

2.3.2 微生物群落组成分析

LMS和FLMS滤池填料表面微生物门水平和属水平群落组成分别见图5和图6。

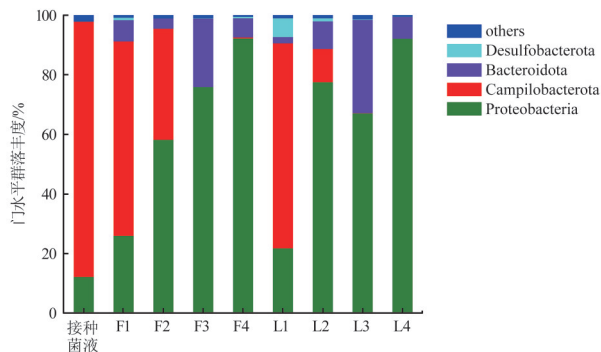


图5 填料表面微生物门水平群落组成

Fig. 5 Microbial community on the surface of fillers at Phylum level

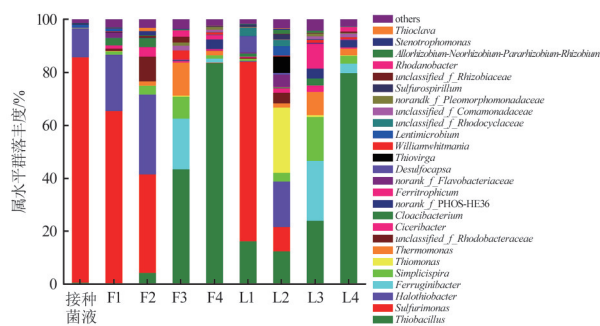


图6 填料表面微生物属水平群落组成

Fig. 6 Microbial community on the surface of fillers at Genus level

由图5可知,Proteobacteria(变形菌门)和Campilobacterota是占优势的门。Proteobacteria门包括Thiobacillus和Halothiobacillus等,Campilobacterota门包括Sulfurimonas等,都是常见的硫自养反硝化菌,这也解释了滤池能够高效脱氮的原因。启动菌液中主要含Campilobacterota,运行后则以Proteobacteria为主。

由图6可知,接种菌液中的微生物以Sulfurimonas为主,丰度高达85.12%,此外还有10.86%的Halothiobacillus和0.56%的Thiobacillus,这3个菌属均属于硫自养反硝化菌,三者丰度之和高达

96.54%,说明实验室硫自养反硝化菌驯化培养非常成功。由图6可以看出,HRT为12 h时2个生物滤池中的优势菌属都是Sulfurimonas,在LMS和FLMS滤池中丰度分别为66.97%和66.13%。Sulfurimonas是一种化能自养菌,可以利用硫作为电子供体、 NO_3^- 作为电子受体进行反硝化^[29-30]。除了Sulfurimonas外LMS滤池中大量存在的菌属还有Thiobacillus,丰度为16.89%。Thiobacillus也是一种常见的自养反硝化菌,可以在氧化硫元素的同时将 NO_3^- 、 NO_2^- 及其他氮氧化物还原成 N_2 ^[31-32]。在FLMS滤池中大量存在的另一种菌属是Halothiobacillus,丰度为20.19%。Halothiobacillus也具有硫自养反硝化的功能,它和Thiobacillus相比具有的优势是对盐的耐受性很强^[33-34]。发泡材料制备过程中加入了 NaHCO_3 ,会导致水体碱度上升。Halothiobacillus比Thiobacillus更能适应高碱度的水体,因此在FLMS滤池中占优势。总之,2个生物滤池中的微生物群落都主要由硫自养反硝化菌构成,FLMS滤池中硫自养反硝化菌的丰度更高,这是因为FLMS材料提供碳源和碱度的能力更强,更有利于自养反硝化脱氮。

由图6还可以看出,随着HRT的缩短,Sulfurimonas的丰度呈下降趋势,而Thiobacillus的丰度呈上升趋势。当HRT为1.5 h时,FLMS和LMS滤池中Thiobacillus丰度分别为83.93%和79.66%,几乎没有Sulfurimonas。以上结果说明HRT从12 h到1.5 h的过程中,滤池内发生了以Sulfurimonas为优势菌属向以Thiobacillus为优势菌属的演替过程。这是因为滤池运行初期存在启动阶段残留的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,推测Sulfurimonas更适合以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为硫源而Thiobacillus更适合以硫磺为硫源。Halothiobacillus在FLMS滤池内呈减少趋势,当HRT为3 h时几乎消失,这是因为 NaHCO_3 作为碳源和pH缓冲物质被逐渐消耗,滤池内水体盐度逐渐下降。整个运行过程中滤池内的主要微生物一直都是硫自养反硝化菌,这保证了滤池始终具有良好的脱氮除磷性能。

除了硫自养反硝化菌之外,生物滤池内丰度较大的菌属还有Desulfocapsa、Cloacibacterium、Simplicispira、Ciceribacter等。其中,Desulfocapsa可以利用 CO_2 等无机物作为碳源,将 SO_4^{2-} 还原成硫化物,这一过程可在一定程度上降低出水中 SO_4^{2-} 的浓度,减少

反硝化副产物^[35]。*Cloacibacterium*、*Simplicispira*、*Ciceribacter*等菌属都含有一些异养反硝化菌,它们的存在也可以为 NO_3^- -N的去除做出一定的贡献^[36-38]。

3 结论

(1)本研究制备的改性材料具有较好的脱氮除磷性能,其中硫磺/石灰石体积比为3:1的材料脱氮除磷性能最佳。

(2)改性材料生物滤池对HRT的变化有很强的适应性,发泡改性材料脱氮除磷性能优于未发泡改性材料。当进水 NO_3^- -N为20 mg/L、 PO_4^{3-} -P为1 mg/L时,在HRT从12 h缩短至1 h的过程中,发泡改性材料的 NO_3^- -N去除率保持在89%以上, PO_4^{3-} -P去除率保持在65%以上。较高的孔隙率和缓慢释放的碱度是发泡材料高效脱氮除磷的重要原因。

(3)生物滤池中的微生物群落主要由硫自养反硝化菌构成,运行过程中滤池内发生了以*Sulfurimonas*为优势菌属向以*Thiobacillus*为优势菌属的演替过程,这2个菌属都是硫自养反硝化菌。

参考文献

- [1] 喻航. 水体富营养化的危害及防治对策[J]. 智能城市, 2019, 5(17): 147-148.
YU Hang. Harm of water eutrophication and its control countermeasures [J]. Intelligent City, 2019, 5(17): 147-148.
- [2] 佚名. 城镇污水排放标准将提高到地表Ⅳ类水[J]. 给水排水, 2014(6): 17-17.
Anonymous. The urban sewage discharge standard will be raised to class IV surface water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2014(6): 17-17.
- [3] 李意, 张凯松. MABR处理二级出水深度脱氮的中试研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(1): 35-38.
LI Yi, ZHANG Kaisong. Pilot-scale research on the advanced denitrification of secondary effluent treated by membrane-aerated biofilm reactor (MABR) [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(1): 35-38.
- [4] SOARES M. Denitrification of groundwater with elemental sulfur [J]. Water Research, 2002, 36(5): 1392-1395.
- [5] SIERRA-ALVAREZ R, BERISTAIN-CARDOSO R, SALAZAR M, et al. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. Water Research, 2007, 41(6): 1253-1262.
- [6] 夏莉, 陆少鸣, 李嘉树, 等. 悬浮陶粒组合生物滤池工艺化学强化除磷实验研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(3): 114-117.
XIA Li, LU Shaoming, LI Jiashu, et al. Experimental research on chemically enhanced phosphorus removal by suspended ceramsite/bio-filter combined process [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(3): 114-117.
- [7] FLERE J M, ZHANG Tian. Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes [J]. Journal of Environmental Engineering, 1999, 125(8): 721-729.
- [8] 袁玉玲, 李睿华. 硫磺/石灰石自养反硝化系统脱氮除磷性能研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 2041-2046.
YUAN Yuling, LI Ruihua. Performance of nitrogen and phosphorus removal of sulfur/limestone autotrophic denitrification system [J]. Environmental Science, 2011, 32(7): 2041-2046.
- [9] 万东锦, 刘会娟, 雷鹏举, 等. 硫自养反硝化去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(1): 1-5.
WAN Dongjin, LIU Huijuan, LEI Pengju, et al. Study on the sulfur autotrophic denitrification of groundwater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(1): 1-5.
- [10] ZHOU Weili, SUN Yejue, WU Bingtao, et al. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(11): 1761-1769.
- [11] MOUTIN T, GAL J Y, HALOUANI H E, et al. Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: Theoretical and experimental results [J]. Water Research, 1992, 26(11): 1445-1450.
- [12] 孟顺龙, 裴丽萍, 陈家长, 等. 污水化学沉淀法除磷研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(35): 264-268.
MENG Shunlong, QIU Liping, CHEN Jiachang, et al. The research process of chemistry precipitation method in phosphorus removal in wastewater [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(35): 264-268.
- [13] LI Ruihua, YUAN Yuling, ZHAN Xinmin, et al. Phosphorus removal in a sulfur-limestone autotrophic denitrification (SLAD) bio-filter [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(2): 972-978.
- [14] FLERE J M, ZHANG Tian. Sulfur-based autotrophic denitrification pond systems for in-situ remediation of nitrate-contaminated surface water [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(1): 15-22.
- [15] TOUTANJIA H A, EVANSB S, GRUGELC R N. Performance of lunar sulfur concrete in lunar environments [J]. Construction & Building Materials, 2012, 29(4): 444-448.
- [16] KILIC A, SAHINKAYA E, CINAR O. Kinetics of autotrophic denitrification process and the impact of sulphur/limestone ratio on the process performance [J]. Environmental Technology, 2014, 35(22): 2796-2804.
- [17] MOON H S, CHANG S W, NAM K, et al. Effect of reactive media composition and co-contaminants on sulfur-based autotrophic denitrification [J]. Environ. Pollut., 2006, 144(3): 802-807.
- [18] ZHANG Tian, LAMPE D G. Sulfur-limestone autotrophic denitrifi-

- cation processes for treatment of nitrate-contaminated water: Batch experiments[J]. Water Research, 1999, 33(3): 599-608.
- [19] 张菁. 黄铁矿和石灰石人工湿地净化受污染河水研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- ZHANG Jing. Study on pyrite and limestone constructed wetlands for polluted river water treatment[D]. Nanjing: Nanjing University, 2013.
- [20] SENGUPTA S, ERGAS S J, LOPEZ-LUNA E. Investigation of solid-phase buffers for sulfur-oxidizing autotrophic denitrification[J]. Water Environ. Res., 2007, 79(13): 2519-2526.
- [21] REIMANN H. The linpor-process for nitrification and denitrification[J]. Water Science and Technology, 1990, 22(7/8): 297-298.
- [22] SAKURAI H, OGAWA T, SHIGA M, et al. Inorganic sulfur oxidizing system in green sulfur bacteria[J]. Photosynthesis Research, 2010, 104(2/3): 163-176.
- [23] 印红伟, 陈志刚, 张杰, 等. 影响方解石去除水体中高浓度磷酸盐的因素[J]. 苏州科技学院学报(自然科学版), 2014, 31(1): 48-52.
- YIN Hongwei, CHEN Zhigang, ZHANG Jie, et al. Factors affecting the removal of high concentration phosphate by calcite from aqueous solution[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2014, 31(1): 48-52.
- [24] 赵雪松, 胡小贞, 卢少勇, 等. 不同粒径方解石在不同pH时对磷的等温吸附特征与吸附效果[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1872-1877.
- ZHAO Xuesong, HU Xiaozhen, LU Shaoyong, et al. Phosphorus sorption by natural calcite and the effects of pH and grain size[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(9): 1872-1877.
- [25] HARTLEY A M, HOUSE W A, CALLOW M E, et al. Coprecipitation of phosphate with calcite in the presence of photosynthesizing green algae[J]. Water Research, 1997, 31(9): 2261-2268.
- [26] 李冰, 董树斌, 朱宝光. 黑龙江省同江市维管植物的植物群落 α 多样性及分布模式[J]. 黑龙江科学, 2019, 10(12): 1-5.
- LI Bing, DONG Shubin, ZHU Baoguang. Alpha diversity and distribution pattern of plant communities in vascular plants in Tongjiang City, Heilongjiang Province[J]. Heilongjiang Science, 2019, 10(12): 1-5.
- [27] 赵冬雪, 王盼盼, 常春丽, 等. 绿肥套作对植烟土壤微生物群落功能多样性的影响[J]. 华北农学报, 2019, 34(5): 201-207.
- ZHAO Dongxue, WANG Panpan, CHANG Chunli, et al. The effects of intercropping green manure on functional diversity of microbial community in tobacco planting soil[J]. Acta Agriculturae Boreali-Sinica, 2019, 34(5): 201-207.
- [28] 唐海明, 肖小平, 李超, 等. 冬季覆盖作物秸秆还田对双季稻田根际土壤微生物群落功能多样性的影响[J]. 生态学报, 2018, 38(18): 6559-6569.
- TANG Haiming, XIAO Xiaopin, LI Chao, et al. Effects of winter cover crop and straw returning on the functional diversity of rhizosphere microflora in double-crop rice paddies[J]. Agricultural Science & Technology, 2018, 38(18): 6559-6569.
- [29] HAN Yuchen, PERNER M. The globally widespread genus *Sulfurimonas*: Versatile energy metabolisms and adaptations to redox clines[J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 989.
- [30] ZHANG Meng, ZHANG Ting, SHAO Mengfu, et al. Autotrophic denitrification in nitrate-induced marine sediment remediation and *Sulfurimonas denitrificans*-like bacteria[J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 677-682.
- [31] KELLY D P, WOOD A P. Confirmation of *Thiobacillus* denitrificans as a species of the genus *Thiobacillus*, in the β -subclass of the *Proteobacteria*, with strain NCIMB 9548 as the type strain[J]. International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology, 2000, 50(2): 547-550.
- [32] KAPPLER U, BENNETT B, RETHMEIER J, et al. Sulfite: Cytochrome c Oxidoreductase from *Thiobacillus novellus*[J]. Journal of Biological Chemistry, 2000, 275(18): 13202-13212.
- [33] 冯守帅, 陈金才, 杨海麟, 等. *Halothiobacillus neapolitanus* 脱硫性能及限制性因素影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4385-4390.
- FENG Shoushuai, CHEN Jincai, YANG Hailin, et al. Desulfurization performance of *Halothiobacillus neapolitanus* and effects of restrictive factors[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(9): 4385-4390.
- [34] WOOD A P, KELLY D P. Isolation and characterisation of *Thiobacillus halophilus* sp. nov., a sulphur-oxidising autotrophic eubacterium from a Western Australian hypersaline lake[J]. Archives of Microbiology, 1991, 156(4): 277-280.
- [35] TONOLLA M, DEMARTA A, PEDUZZI S, et al. In situ analysis of sulfate-reducing bacteria related to *Desulfocapsa thiozymogenes* in the chemocline of meromictic Lake Cadagno(Switzerland)[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2000, 66(2): 820-824.
- [36] 蔺凌云, 尹文林, 潘晓艺, 等. 自然微生物挂膜处理水产养殖废水的效果及微生物群落分析[J]. 水生生物学报, 2017, 41(6): 1327-1335.
- LIN Lingyun, YIN Wenlin, PAN Xiaoyi, et al. The Study of natural biofilm formation for nitrogen removal from aquaculture wastewater and analysis on microbial community in biofilm[J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2017, 41(6): 1327-1335.
- [37] DENG Yale, RUAN Yunjie, ZHU Songming, et al. The impact of DO and salinity on microbial community in poly(butylene succinate) denitrification reactors for recirculating aquaculture system wastewater treatment[J]. Amb Express, 2017, 7(1): 113.
- [38] DENG Tongchu, CHEN Xingjuan, ZHANG Qin, et al. *Ciceribacter thiooxidans* sp. nov., a novel nitrate-reducing thiosulfate-oxidizing bacterium isolated from sulfide-rich anoxic sediment[J]. Int. J. Syst. Evol. Microbiol., 2017, 67(11): 4710-4715.
- [作者简介] 罗黎煜(1993—), 硕士。电话: 18052094551, E-mail: luoliyu.nju@qq.com。通讯作者: 刘波, 副教授。E-mail: liubo@nju.edu.cn。
- [收稿日期] 2021-11-17(修改稿)