



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201812042

中图分类号 X522

文献标识码 A

王巧茹, 史旋, 宋伟, 等. 碳源强化下的硫自养/异养反硝化协同作用[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2593-2600.

WANG Qiaoru, SHI Xuan, SONG Wei, et al. Synergistic analysis of sulfur autotrophic/heterotrophic denitrification under carbon source enhancement[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2593-2600.

## 碳源强化下的硫自养/异养反硝化协同作用

王巧茹<sup>1</sup>, 史旋<sup>2</sup>, 宋伟<sup>1</sup>, 张小磊<sup>1</sup>, 李继<sup>1,\*</sup>

1. 哈尔滨工业大学(深圳), 深圳市水资源利用与环境污染控制重点实验室, 深圳 518055

2. 上海市建筑科学研究院, 上海 201108

第一作者: 王巧茹(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 1152613092@qq.com

\*通信作者: 李继(1973—), 男, 博士, 教授。研究方向: 城市污水深度除磷脱氮等。E-mail: lij99@foxmail.com

**摘要** 为强化硫自养反硝化过程, 通过向连续稳定运行的硫自养反硝化反应器内投加少量碳源以进行强化, 乙酸钠投加量分别为 5.99、11.98、23.96 mg·L<sup>-1</sup>。分析投加前后反应器内硝氮、COD、硫酸根和耗碱量的变化; 研究了碳源强化下硫自养反硝化运行效能及反应机理。结果表明, 投加少量碳源可增强自养反硝化过程硝氮的去除效果; 在 3 种碳源投加量条件下, COD 的利用率均大于 85%, 但硫酸盐生成量并未减少; 在 5.99 mg·L<sup>-1</sup> 碳源投加量下, 系统实际耗碱量大于以硫酸根和 COD 计的理论耗碱量, 而在 11.98 mg·L<sup>-1</sup> 和 23.96 mg·L<sup>-1</sup> 投加量下, 实际耗碱量均介于 2 种理论值之间。在投加少量碳源后, 自养反硝化脱氮效果明显提高, 异养反硝化趋势随着碳源投加量的增加而增加。

**关键词** 硫自养反硝化; 协同反硝化; 碳源强化

随着水质排放标准的提高, 如何使脱氮更加经济有效受到社会各界的广泛关注。在众多方法中, 生物硝化反硝化法是目前最理想的脱氮方法<sup>[1]</sup>。生物脱氮一般采用异养反硝化法。该方法通常存在碳源不足, 须外加有机碳源的问题, 运行成本高, 且处理后存在二次污染风险<sup>[2-4]</sup>。相较于异养反硝化过程, 自养反硝化法以硫自养反硝化研究居多, 利用单质硫提供电子, 在缺氧条件下达到氮还原的目的<sup>[5-7]</sup>。其主要具有以下优势: 1) 无须外加有机碳源, 无二次污染问题; 2) 剩余污泥产量低, 污泥处理成本显著降低<sup>[8-9]</sup>; 3) 硫自养反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 等温室气体产量低<sup>[10]</sup>。此外, 硫自养反硝化也存在 2 点技术缺陷: 一方面, 硫自养反硝化过程中会产生 H<sup>+</sup>, 导致系统 pH 降低, 须补充碱度以维持硫自养反硝化细菌生长最适 pH<sup>[11]</sup>; 另一方面, 产生的硫酸盐是须控制的环境污染物之一<sup>[12-13]</sup>。

近年来, 有研究者针对 2 种反硝化存在的问题, 在异养与硫自养反硝化的基础上, 结合两者的优缺点, 实现协同脱氮的目的<sup>[14-16]</sup>。李祥等<sup>[17]</sup>将单质硫投加至异养反硝化反应器中进行协同作用, 污泥产量缩减一半, 且无须外加碱度。陈川<sup>[18]</sup>利用自养/异养菌的协同作用进行反硝化脱氮, 以单质硫为终产物, 实现资源的回用。张超<sup>[19]</sup>向硫自养反硝化系统中适当投加碳源, 研究了甲醇、乙醇 2 种碳源对硫自养/异养协同反硝化去除效果及最终产物的影响, 达到了提高脱氮能力和抑制过多硫酸盐生成的效果。

硫自养反硝化效果在碳源投加后得到强化,但关于强化后的反硝化系统中自养和异养反硝化贡献度的研究相对较少。本研究在连续稳定运行的硫自养反硝化反应器内,投加少量碳源,实现硫自养/异养协同反硝化过程;通过分析投加碳源后的脱氮效果、碱度、硫酸盐和COD的变化,进一步探讨碳源强化硫自养过程脱氮效果,并对协同反硝化作用机制进行分析讨论,以期为更高效的脱氮处理提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验装置

实验采用单质硫填充床反应器,实验装置如图1所示。反应器内径32 mm,高度1 400 mm,填料填充高度1 250 mm,有效体积1 L,进水口距反应器底部20 mm,沿程设置8个取样口用于获取沿程水样,另在沿程方向平均设置4个填料取样口。

实验共设置2组行反应器,分别用于硫自养反硝化和协同反硝化效能对比研究。硫自养反硝化反应器与协同反硝化反应器内部均装填直径1~3 mm片状单质硫,进水采用上向流连续进水。

### 1.2 实验水质及接种污泥

实验接种污泥取自深圳市某污水处理厂缺氧段污泥,经硫代硫酸钠驯化富集培养20 d后,污泥浓度MLSS=3 000 mg·L<sup>-1</sup>,接种至硫自养反应器中,接种量500 mL。

实验进水采用人工配水,碱度投加量对运行效能的影响实验和碳源投加量对运行效能的影响实验中水质情况分别如表1和表2所示。

硫自养反硝化实验通过改变进水碱度和水力停留时间(HRT)来探究协同反硝化的实验条件,协同反硝化实验通过改变乙酸钠投加量以探究碳源投加量对反硝化效能的影响。

### 1.3 实验仪器和试剂

实验仪器:紫外分光光度计(UV-2600型,岛津);电子天平(BSA2245-CW型,德国赛多利斯);电热鼓风干燥箱(DHG-9145A型,上海一恒科学仪器有限公司);调温电热套(KDM型,山东华鲁电热仪器有限公司)。

实验试剂:无水乙酸钠(CH<sub>3</sub>COONa),分析纯;酚酞(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>);甲基橙(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S);

98%碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>);铬酸钾(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>),分析纯;氯化钡(BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O),分析纯;无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),优级纯;氨基磺酸(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H),分析纯;对氨基苯磺酰胺(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S),分析纯;N-(1-萘

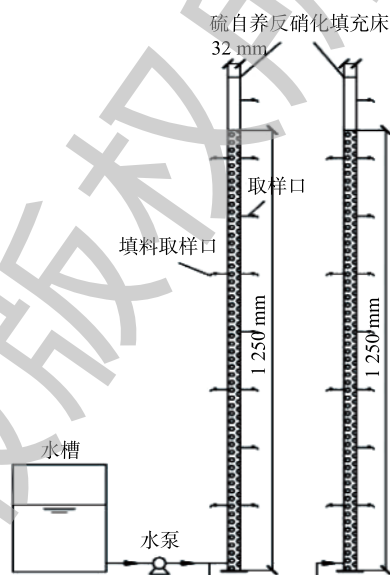


图1 硫自养反硝化填充床实验装置

Fig. 1 Sulfur autotrophic denitrification packed bed reactor

表1 碱度投加量对运行效能的影响实验配水水质

碱度投加量	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	TP
83.37	30.00	83.66	8.40	8.00
167.82	30.00	167.31	8.40	8.00
259.42	30.00	250.97	8.40	8.00
352.13	30.00	334.63	8.40	8.00

表2 碳源投加量对运行效能的影响实验配水水质

碳源投加量	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	TP	CH <sub>3</sub> COONa
5.99	30.00	250.97	8.40	8.00	5.99
11.98	30.00	250.97	8.40	8.00	11.98
23.96	30.00	250.97	8.40	8.00	23.96

基)-乙二胺二盐酸盐 ( $C_{10}H_{17}NHC_2H_4NH_2 \cdot 2HCl$ ), 分析纯; 重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ ), 优级纯; 硫酸亚铁铵 ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ), 分析纯; 硫酸铝钾 ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ), 分析纯; 钼酸铵 ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ), 分析纯; 硫酸银 ( $Ag_2SO_4$ ), 分析纯; 七水合硫酸亚铁 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), 分析纯; 99% 无水邻菲罗啉 ( $C_{12}H_8N_2$ ); 硫酸汞 ( $HgSO_4$ ), 优级纯。

#### 1.4 分析方法

采用紫外分光光度法<sup>[20]</sup>测定  $NO_3^-$ -N 浓度; 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法<sup>[20]</sup>测定  $NO_2^-$ -N 浓度; 采用铬酸钡光度法<sup>[20]</sup>测定  $SO_4^{2-}$  浓度; 采用酸碱指示剂滴定法<sup>[20]</sup>测定碱度; 采用快速密闭催化消解法<sup>[20]</sup>测定  $COD_{Mn}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫自养/异养协同反硝化运行效能

实验初期进行硫自养反硝化培养, 进水硝氮浓度  $30.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 进水碱度 (以  $CaCO_3$  计) 分别设置为理论投加量的 0.5、1、1.5 和 2 倍, 即实际碱度投加量分别为 83.37、167.82、259.42 和  $352.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 检测进水中  $NO_3^-$ -N 和  $NO_2^-$ -N 浓度。不同碱度对自养反硝化效能的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 协同反硝化最适碱度投加量为理论值 1.5 倍时即可实现完全反硝化, 出水  $NO_3^-$ -N 浓度为  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $NO_2^-$ -N 浓度小于  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 1.5 倍碱度投加量条件下, 控制 HRT 分别为 0.5、1、1.5 和 2 h, 测定进出水  $NO_3^-$ -N 和  $NO_2^-$ -N 浓度, 结果如图 3 所示。可以看出, 当 HRT 为 0.5 h 时, 自养反硝化过程正常进行且硝氮有剩余, 硝氮去除率为 62%, 这有利于后续研究硫自养/异养协同反硝化强化脱氮的效能及反应机理。

在 HRT 为 0.5 h, 1.5 倍碱度投加量条件下, 当硫自养反硝化反应器稳定运行至出水  $NO_3^-$ -N 浓度约为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 向反应器内投加碳源, 探究了硫自养/异养协同反硝化运行效能。选取完全降解上述自养反硝化剩余  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $NO_3^-$ -N 所需的 0.125、0.25、0.5 倍碳源投加量 (以乙酸钠计), 即实际投加的碳源量分别为 5.99、11.98、23.96  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 检测了协同反硝化条件下进出水  $NO_3^-$ -N、 $NO_2^-$ -N 浓度以及碱度变化, 结果如图 4 所示。

从图 4(a) 可以看出, 在自养反硝化阶段, 出水  $NO_3^-$ -N 浓度为  $10.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除率为 66.3%; 在 5.99、11.98、23.96  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  碳源期各阶段出水  $NO_3^-$ -N 浓度分别为 6.46、2.32、0.35  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除率分别为 79.4%、92.9%、99.0%。分析出水  $NO_2^-$ -N 浓度变化发现, 在碳源投加量不超过理论值的 0.25 倍时, 出水  $NO_2^-$ -N 低于  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当投加量增加到理论值的 0.5 倍时, 出水  $NO_2^-$ -N 浓度升高至  $0.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。有研究<sup>[12]</sup>发现, 在反硝化过程中, 反应分 2 步进行: 首先,  $NO_3^-$ -N 转化为  $NO_2^-$ -N; 然后,  $NO_2^-$ -N 转化为  $N_2$ 。在自养反硝化过程中,  $NO_3^-$ -N 转化为  $NO_2^-$ -N 的反应速率小于  $NO_2^-$ -N 转化为

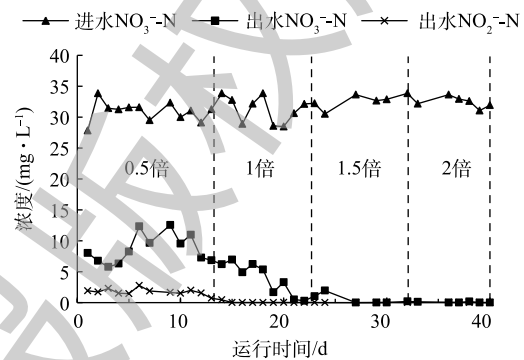


图 2 碱度投加量对自养反硝化运行效能的影响  
Fig. 2 Influence of alkalinity on operation efficiency of autotrophic denitrification

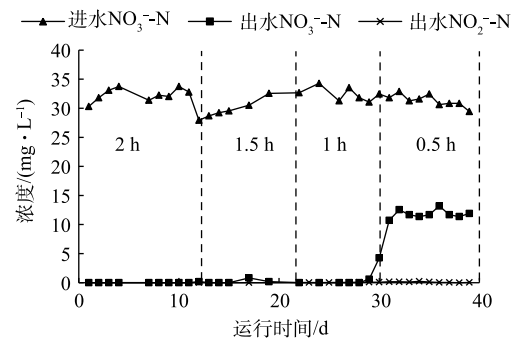


图 3 HRT 对自养反硝化运行效能影响

Fig. 3 Influence of HRT on operation efficiency of autotrophic denitrification

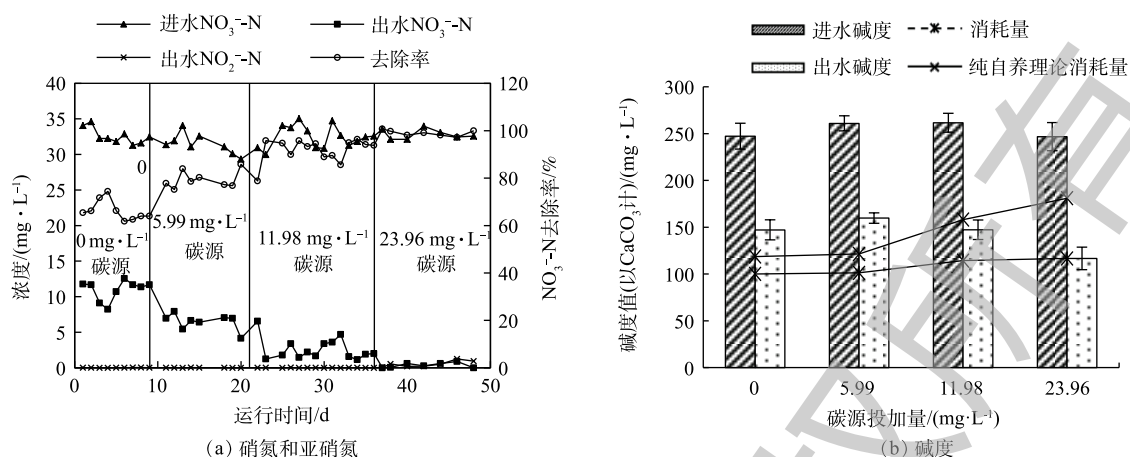


图4 协同反硝化进出水水质变化

Fig. 4 Water quality variations of influent and effluent on synergistic denitrification

$\text{N}_2$  的反应速率，而异养反硝化过程恰好相反。因此，硫自养反硝化过程中投加碳源可增强异养反硝化效果，从而显著提高反硝化速率。

在不同碳源投加量下，耗碱量的对比结果如图4(b)所示。根据运行期间进出水碱度和硝氮去除量，可以得到协同反硝化的实际耗碱量以及同等去除量条件下自养反硝化的耗碱量。5.99 mg·L<sup>-1</sup> 碳源投加量时的碱度消耗量较自养反硝化阶段无明显变化。自养反硝化阶段耗碱量比理论值减少 18 mg·L<sup>-1</sup>，而 5.99 mg·L<sup>-1</sup> 碳源投加量条件下，耗碱量只比理论值减少 20.19 mg·L<sup>-1</sup>。SAHINKAYA 等<sup>[12]</sup> 通过批次实验证实了在碳源量投加量较低时，会出现碳源被完全利用却无任何异养反硝化过程发生的现象，这可能是兼性自养/异养反硝化菌作用的结果，说明当碳源投加量仅为 5.99 mg·L<sup>-1</sup> 时，异养反硝化并无明显贡献。而 11.98 mg·L<sup>-1</sup> 和 23.96 mg·L<sup>-1</sup> 碳源投加量条件下，耗碱量变化较明显，分别比理论值减少了 43.87 mg·L<sup>-1</sup> 和 64.31 mg·L<sup>-1</sup>。理论上，自养条件去除 1 g  $\text{NO}_3^-$ -N 将会消耗 4.57 g  $\text{CaCO}_3$  碱度，而异养条件下每去除 1 g  $\text{NO}_3^-$ -N 将会产生 3.57 g  $\text{CaCO}_3$  碱度。在 11.98 mg·L<sup>-1</sup> 和 23.96 mg·L<sup>-1</sup> 碳源投加量条件下，碱度理论消耗量与实际消耗量的差值随投加量增加而增加，这说明反应中出现了明显的异养反硝化现象。

在一个完整水力停留时间期间内，测定不同碳源投加量下沿程出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度变化，结果如图5所示。由图5可以看出，自养反硝化过程中前半段反硝化速率较低，反应主要在中后段。随着碳源投加量的增加，前半段反硝化速率明显提高，5.99 mg·L<sup>-1</sup> 碳源期整个沿程过程中反应速率均匀；11.98 mg·L<sup>-1</sup> 和 23.96 mg·L<sup>-1</sup> 碳源期前半段  $\text{NO}_3^-$ -N 的降解速率明显提高，这表明向硫自养反硝化系统中投加适量碳源可显著提高反硝化效率，且随碳源投加量的增加，反硝化速率逐渐增强。

## 2.2 协同反硝化反应机理分析

1) 协同条件下进出水 COD 对比分析。为探究不同碳源投加量条件下，协同反硝化过程中 COD 消耗量同脱氮效率之间的关系。分别对 5.99、11.98 和 23.96 mg·L<sup>-1</sup> 碳源投加量条件下的进出水 COD 进行了检测，结果如图6所示。计算得到 3 种条件下 COD 消耗量分别为 4.11、8.15、15.54 mg·L<sup>-1</sup>，

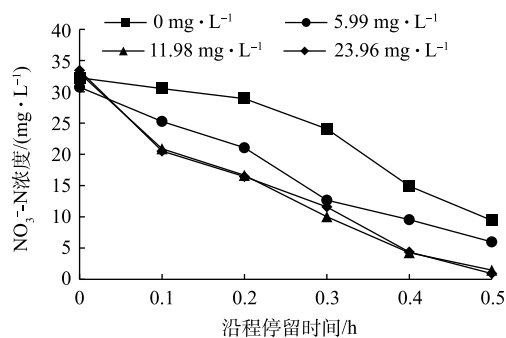


图5 沿程脱氮效果

Fig. 5 Nitrogen removal effect along the process

相对应的异养反硝化硝氮去除量分别为 1.12、2.18、4.16  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分析各阶段 COD 利用率发现, 除 5.99  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  碳源投加条件下 COD 被完全消耗, 11.98  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 23.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  碳源投加条件下 COD 均有剩余, 利用率分别为 86.5% 和 87.7%, COD 利用率有所降低, 这表明自氧反硝化作用或者微生物可能影响 COD 的利用。

2) 协同条件下进出水硫酸盐影响。为确定协同条件下自养部分实际硝氮量去除, 分别测定了不同反应条件下出水硫酸盐浓度, 结果如图 7 所示。在 3 种碳源投加量条件下的硫酸盐生成量分别为 127.55、180.27 和 183.18  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。根据实际出水硝氮值, 完全自养反硝化应生成的硫酸盐的量分别为 130.15、185.87 和 202.11  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。根据 COD 消耗量对应的硝氮去除量值可确定随碳源投加而减少的硫酸盐生成量, 分别为 8.41、16.44 和 31.34  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此, 协同条件下的硫酸盐实际生成量同理论值相比, 分别增加了 5.81、10.84 和 12.40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 另一方面, 协同过程中硫酸盐实际生成量和纯自养理论生成量并无明显差异, 这说明协同条件下与自养条件下的硫酸盐生成量基本一致。通过 COD 消耗量计算得出的协同条件下的硫酸盐理论生成量亦比实际生成量少。COD 被消耗表明有异养反硝化反应发生, 而硫酸盐生成量则反映自养反硝化程度。由于协同反硝化过程中异养反硝化的存在, 会一定程度上减少硫酸盐的生成量, 而实验的结果则显示, 硫酸盐生成量随着碳源消耗无明显减少。

对根据硫酸盐生成量计算得出的硝氮去除量进行分析。图 8 反映了根据出水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量所得的协同条件下的自养去除量和异养脱氮比例, 以及根据 COD 消耗量得到的自养脱氮比例。其中, 异养脱氮比例 ( $r_h$ ) 与自养脱氮比例 ( $r_a$ ) 的计算方法如式 (1) 和式 (2) 所示。

$$r_h = 1 - S/NS_N \quad (1)$$

$$r_a = 1 - R/NR_N \quad (2)$$

式中:  $S$  为实际硫酸根生成量,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $N$  为实际硝氮去除量,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $S_N$  为去除 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  硝氮的  $\text{SO}_4^{2-}$  生成量,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $R$  为 COD 消耗量,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $R_N$  为去除 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  硝氮的 COD 生成量,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

自养和异养脱氮比例呈现良好的负相关关系, 3 种碳源投加量条件下的异养脱氮比例分别为 5.3%、9.1% 和 15.5%, 自养脱氮比例为 95.1%、92.6% 和 87.1%。随着碳源投加量的增加, 碳源被用于异养反硝化的比重也在不断增加。3 种条件下自养与异养脱氮比例加和后的总和分别为 100.3%、

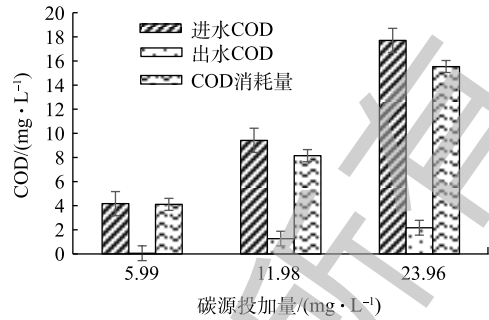


图 6 进出水 COD 变化

Fig. 6 Effect analysis of COD removal

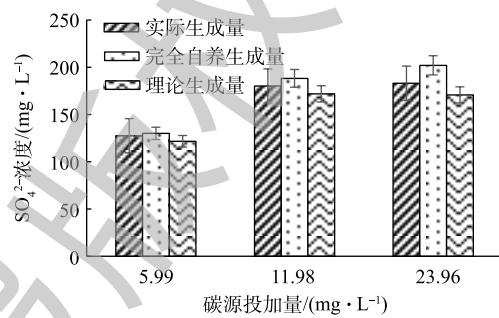


图 7 出水硫酸根理论与实际值对比

Fig. 7 Comparison of theoretical and real concentration of sulfate

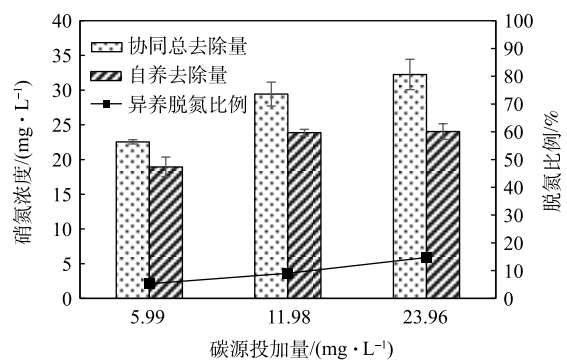


图 8 异养贡献比例分析

Fig. 8 Analysis of contribution ratio of heterotrophic

101.7%和102.6%，表明随着碳源投加量的增加，自养与异养的去除效果有叠加效应。

3) 协同条件下碱度分析。为进一步探究协同反硝化过程异养反硝化的作用，考察了硝氮去除量与碱度消耗量之间的关系。对协同反硝化条件下耗碱量进行分析，排除自养本身耗碱量与理论值的偏差，投加碳源之后均在一定程度上减少了碱度消耗量，如图9所示。图9中的实际耗碱量表示由实际硝氮去除量得到相同去除量在完全自养条件下需要的碱度，理论耗碱量(以COD计)表示从COD消耗量推算理论上异养反硝化产生碱度的量，与自养反硝化叠加即可得到1.5倍碱度投加量下协同反硝化过程的碱度消耗值，理论耗碱量(以 $\text{SO}_4^{2-}$ 计)表示从硫酸盐生成量推算消耗的理论碱度。3种碳源投加量条件下的实际耗碱量分别为114.40、117.26、101.49  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在5.99  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳源投加量条件下，根据COD消耗量推算得出的耗碱量为93.35  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，根据硫酸盐生成量得到的耗碱量为97.43  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，均小于实际耗碱量。结果表明，虽然反应过程中COD有被利用，但实际并无明显的碱度产生，因而耗碱量大于理论值。而实际耗碱量和理论耗碱量(以 $\text{SO}_4^{2-}$ 计)的差值则表明在碱度被消耗的同时，没有产生硫酸盐，说明存在兼性反硝化细菌导致有机碳源在被利用的同时消耗了碱度<sup>[8]</sup>。在11.98  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳源投加量条件下，根据COD消耗量得出的耗碱量为111.06  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，小于实际耗碱量，而根据硫酸盐生成量得到的耗碱量为123.22  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，大于实际耗碱量，即在COD被利用的同时又消耗了部分碱度，自养与异养现象同时存在，结合硫酸盐的生成情况，这一阶段投加碳源显著增强了自养反硝化的效果。实际耗碱量值介于2种理论值之间，表明虽然有异养现象存在，但主要是由于兼性反硝化菌的存在，却并没有真正的异养反硝化反应发生。此外，23.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳源投加量条件下存在相同现象，根据COD消耗量得出的耗碱量为98.31  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而根据硫酸盐生成量得到的耗碱量为121.49  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，结果表明仍无明显的异养反硝化反应发生，但理论耗碱量(以COD计)与实际耗碱量减小，说明随之碳源投加量增加异养作用有增强的趋势。

3 结论

1) 当分别向自养反硝化系统中投加5.99、11.98和23.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳源时，相比于自养过程，协同反硝化过程分别增加了12.83、15.10、15.58  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝氮的去除量，表明投加少量碳源对反硝化过程有明显的强化作用。

2) 在协同反硝化过程中，随着碳源的消耗，在3种碳源投加量条件下，均有超过85% COD被利用，但 $\text{SO}_4^{2-}$ 生成量并未减少。其原因是，较少碳源投加时，虽有异养反硝化现象发生，但脱氮效果的提高主要源于自养反硝化效率的提高。

3) 当碳源投加量为5.99  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，实际耗碱量大于根据硫酸根和COD得到的理论耗碱量；而11.98  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和23.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳源投加条件下，实际耗碱量则均处于2种理论值之间。这说明，实验过程中无单纯异养反硝化发生，但增加碳源投加量会增加异养反硝化的趋势。

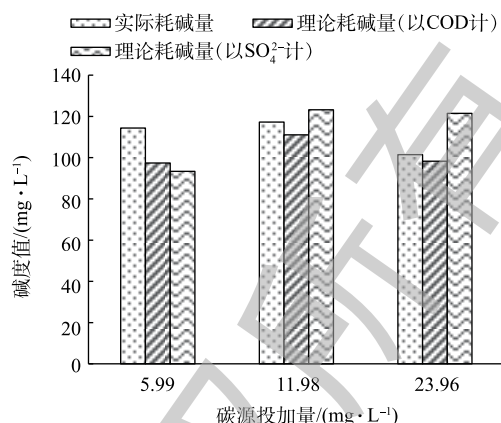


图9 实际耗碱量与理论耗碱量对比分析

Fig. 9 Comparisons of theoretical and real consumption of alkalinity

## 参 考 文 献

- [1] 蔡碧婧, 谢丽, 杨殿海, 等. 反硝化脱氮工艺补充碳源选择与优化研究进展[J]. *净水技术*, 2007, 26(6): 37-41.
- [2] 杜海峰. 硫自养反硝化处理模拟地下水硝酸盐研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014.
- [3] SAHINKAYA E, DURSUN N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(2): 144-149.
- [4] OH S E, YOO Y B, YOUNG J C, et al. Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions[J]. *Journal of Biotechnology*, 2002, 92(1): 1-8.
- [5] QAMBRANI N A, OH S E. Influence of reactive media composition and chemical oxygen demand as methanol on autotrophic sulfur denitrification[J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2012, 22(8): 1155-1160.
- [6] 袁莹, 周伟丽, 王晖, 等. 不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(5): 1835-1844.
- [7] BATCHELOR B, LAWRENCE A W. A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur[J]. *Water Research*, 1978, 12(12): 1075-1084.
- [8] SUN Y, NEMATI M. Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification and denitrification for biological removal of nitrate and nitrite from contaminated waters[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 207-216.
- [9] WANG J, LU H, CHEN G H, et al. A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2363-2372.
- [10] ZHANG L, ZHANG C, HU C, et al. Denitrification of groundwater using a sulfur-oxidizing autotrophic denitrifying anaerobic fluidized-bed MBR: Performance and bacterial community structure[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(6): 2815-2827.
- [11] KOENIG A, LIU L H. Microbial aspects of autotrophic denitrification of wastewaters[M]//TOMONORI M, KEISUKE H, SATOSHI T, et al. *Advances in Water and Wastewater Treatment Technology*. Elsevier, 2001: 217-226.
- [12] SAHINKAYA E, DURSUN N, KILIC A, et al. Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: Control of sulfate production[J]. *Water Research*, 2011, 45(20): 6661-6667.
- [13] 蒲骄阳. 硫铁矿自养反硝化去除地下水中硝酸盐的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- [14] KIMURA K, NAKAMURA M, WATANABE Y. Nitrate removal by a combination of elemental sulfur-based denitrification and membrane filtration[J]. *Water Research*, 2002, 36(7): 1758-1766.
- [15] SAHINKAYA E, DURSUN N. Use of elemental sulfur and thiosulfate as electron sources for water denitrification[J].

*Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, 38(3): 531-541.

- [16] XU X, CHEN C, WANG A, et al. Mathematical modeling of simultaneous carbon-nitrogen-sulfur removal from industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321(17): 371-381.
- [17] 李祥, 马航, 黄勇, 等. 异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究[J]. *环境科学*, 2016, 37(7): 2646-2651.
- [18] 陈川. 自养菌-异养菌协同反硝化脱硫工艺的运行与调控策略[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [19] 张超. 硫自养异养混合营养反硝化去除硝酸根运行性能及分子生态学研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [20] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

## Synergistic analysis of sulfur autotrophic/heterotrophic denitrification under carbon source enhancement

WANG Qiaoru<sup>1</sup>, SHI Xuan<sup>2</sup>, SONG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Xiaolei<sup>1</sup>, LI Ji<sup>1\*</sup>

1. Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Application and Environmental Pollution Control, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China

2. Shanghai Research Institute of Building Sciences, Shanghai 201108, China

\*Corresponding author, E-mail: liji99@foxmail.com

**Abstract** In order to strengthen the process of sulfur autotrophic denitrification, a small amount of carbon source was added to the sulfur autotrophic denitrification reactor, and the dosage was 5.99, 11.98, 23.96 mg·L<sup>-1</sup>. Then the changes of nitrate nitrogen, COD, sulfate and alkali consumption in the reactor before and after the dosing were analyzed, the efficiency and reaction mechanism of sulfur autotrophic denitrification under carbon source enhancement were studied. The results showed that adding a small amount of carbon source dosing could enhance the nitrate removal effect during autotrophic denitrification process; the COD utilization ratios at three dosages of carbon resource were above 85%, but the yield of sulphate didn't decrease. The actual alkali consumption of the system at the dosage of 5.99 mg·L<sup>-1</sup> was more than the theoretical alkali consumption measured by sulfate and COD, while the actual alkali consumption at the dosages of 11.98 mg·L<sup>-1</sup> and 23.96 mg·L<sup>-1</sup> were between the two theoretical values. After adding carbon source, the efficiency of autotrophic denitrification was significantly improved, and the trend of heterotrophic denitrification increased with the increase of carbon source input.

**Keywords** autotrophic denitrification; synergistic denitrification; carbon source enhancement