



S/N对硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化反应氮素转化的影响

李寓哲^{1,2}, 顾晓丹^{1,2}, 黄勇^{1,2,✉}

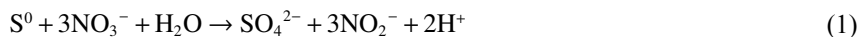
1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物研究所, 苏州 215009

摘要 S⁰基硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化 (sulfur autotrophic denitrification anammox, S⁰ADN-Anammox) 工艺中普遍存在 S/N 较高问题, 从而造成 S⁰ 的浪费。为此, 通过批次实验, 在不考虑 S⁰ 流失条件下, 优化了以 S⁰ 为电子供体的系统中适宜的 S/N, 并通过底物控制策略, 模拟 S⁰ADN 前半程完全反应, 仅存在后半程与 Anammox 的系统环境, 讨论在不同 S⁰ 存在的情况下 S⁰ADN 后半程和 Anammox 对 NO₂⁻-N 的竞争能力。结果表明, 在不同的 S⁰ 投加量条件下, S⁰ADN-Anammox 系统会表现出不同的脱氮性能, 当 S/N=1, S⁰ADN-Anammox 系统总氮去除率较高, 达 89%, 其中 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的去除率分别为 77% 和 100%; 当只存在 NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 时, S⁰ 质量浓度越高, Anammox 可获得的 NO₂⁻-N 越少, S⁰ADN 后半程对 NO₂⁻-N 的竞争能力要强于 Anammox, 过高的 S/N 会影响 NH₄⁺-N 去除效果。

关键词 硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化; S/N 的影响; 底物竞争关系

在全球倡导高效、低耗、可持续脱氮要求的背景下, 针对含氨氮 (NH₄⁺-N)、硝酸盐 (NO₃⁻-N) 工业废水 (光伏、化肥废水) 的脱氮处理受到人们的关注。目前, 含氮废水普遍采用传统硝化反硝化技术^[1], 但其具有高能耗和温室气体排放等问题, 背离了可持续发展的目标^[2]。厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, Anammox) 技术因其低能耗、高效率的特点被视为目前最具潜力的生物脱氮技术^[3-4]。Anammox 以 NH₄⁺-N 和亚硝酸盐 (NO₂⁻-N) 作为底物, 在厌氧条件下生成 N₂ 和少量 NO₃⁻-N。然而, 将 Anammox 应用于处理含 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 工业废水时仍受到限制。一方面, 在自然条件下 NO₂⁻-N 含量较低, 而 NO₂⁻-N 作为 Anammox 的必要底物之一, 通常需要通过其他方式提供足够的 NO₂⁻-N 以保证 Anammox 转化的需求。另一方面, 由于 Anammox 会产生一部分 NO₃⁻-N, 总氮去除率最高为 89%, 且废水中 NH₄⁺-N 浓度越高, Anammox 中出水 NO₃⁻-N 浓度也随之升高^[5]。

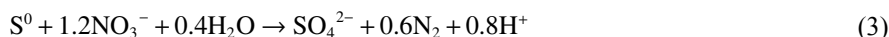
目前, 普遍采用部分反硝化 (partial denitrification, PD) 与 Anammox 耦合处理含 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的废水^[6-8]。WANG 等^[9]研究表明, 硫自养反硝化 (sulfur autotrophic denitrification, SADN) 过程具有与 Anammox 耦合应用的优势。相较于其他形态的硫 (S²⁻ 和 SO₃²⁻), 单质硫 (S⁰) 作为 SADN 电子供体, 具有对微生物没有毒性、价格低廉、易于获取等优势。SUN 等^[10]研究表明, 在 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 共存环境中, S⁰ 倾向于选择 NO₃⁻-N 作为电子受体, 极易发生 NO₂⁻-N 积累, 为 Anammox 提供充足的底物, 有利于 SADN 和 Anammox 耦合。CHEN 等^[11]以序批模式运行 S⁰ADN-Anammox 厌氧发酵罐, 总氮去除率高达 97%~98%。HUO 等^[12]以 UASB 反应器运行 S⁰ADN-Anammox 耦合系统, 总氮去除率维持在 90%。S⁰ADN 前半程、S⁰ADN 后半程、S⁰ADN 全程反应过程如式 (1)~(3) 所示^[13]。



收稿日期: 2024-01-25; 录用日期: 2024-06-12

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (51938010)

第一作者: 李寓哲 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为废水处理及资源化利用技术, 2300318556@qq.com ✉通信作者: 黄勇 (1958—), 男, 博士, 教授, 研究方向为废水生物处理及资源化利用等, yhuang@mail.usts.edu.cn



由于 S^0 溶解性较差, 目前以 S^0 为电子供体的研究中均采用较大的 S^0 与进水硝态氮的质量比 (S/N) 运行, 例如 CHEN 等^[11] 以 $\text{S}/\text{N}=2.1$ 投加 S^0 , HUO 等^[12] 和 ZHANG 等^[14] 的研究中采用 $\text{S}/\text{N}=8\sim 10$ 。而在 S^0ADN -Anammox 耦合系统中, 理论上 S/N 仅需 0.762(式 (1)), 即可实现 S^0ADN 前半程的发生, 可为 Anammox 提供充足的 NO_2^- -N 底物, 远小于现有研究^[11] 中的 S/N 。由此可见, 现有研究均以较高 S/N 投加 S^0 , 造成严重的 S^0 浪费。另一方面, CUI 等^[15] 和 CHEN 等^[16] 在研究以 S^0 作为电子供体的 S^0ADN 过程中发现, S^0 对 NO_3^- -N 的亲和力大于 NO_2^- -N, NO_2^- -N 转化仅在 NO_3^- -N 不存在的情况下发生。由于 S^0ADN 前半程反应速率较快, NO_3^- -N 全部转化为 NO_2^- -N, 导致 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 共存, 此时是否存在 S^0ADN 后半程与 Anammox 对底物 NO_2^- -N 的竞争关系, 若存在, 对耦合系统具有何种影响尚不明确。因此适宜的 S/N 对于 S^0ADN -Anammox 耦合系统的稳定运行至关重要, 目前针对此方向的研究很少。

本研究通过批次实验, 首先探讨了 S/N 对 S^0ADN -Anammox 耦合系统脱氮性能的影响, 优化了 S^0ADN -Anammox 耦合系统适宜的 S/N ; 其次, 模拟了在 NO_3^- -N 完全转化为 NO_2^- -N 以及不同 S^0 投加量的条件下, S^0ADN 后半程与 Anammox 对 NO_2^- -N 的竞争能力。

1 材料及方法

1.1 实验装置

将污泥和进水放置于封口瓶中, 封口瓶选择液面高度与瓶口距离为 3 cm 型号, 尽可能减少测样时空气进入, 避免对实验造成影响, 并置于恒温振荡器 (THZ320-JINGHONG-CHN) 保温振荡, 控制内部完全混合状态。

1.2 实验方法

本实验采用批次实验方法。接种污泥取自实验室长期培养一步式连续流 S^0ADN -Anammox 反应器不同运行阶段的污泥, 控制封口瓶内污泥质量浓度 (mixed liquor suspended solids, MLSS)。其中含有活性良好厌氧氨氧化菌 (anaerobic ammonia oxidation bacteria, AnAOB) 和硫自养反硝化菌 (sulfure oxidizing bacteria, SOB), 视实验情况采取清水清洗污泥 5 遍的预处理方式, 批次实验接种污泥情况和连续流反应器中对应的进出水水质如表 1 和表 2 所示。进水中投加不同底物及质量浓度, 同时添加营养物质和微量元素以维持微生物生长, 控制不同 S/N , 控制温度为 35 ℃ 及初始 pH 为 8.5 ± 0.2 。定时取样检测, 观察 S^0ADN 和 Anammox 反应情况。

表 1 批次实验接种污泥理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of inoculated sludge in batch experiments

批次实验	连续流反应器运行时间/d	MLSS/(mg·L ⁻¹)	污泥性状	预处理
1	149	2 500	S^0ADN 及Anammox反应均良好	有
2	93	1 320	污泥中 S^0 含量较高	无
3	102	1 350	污泥中 S^0 含量较少	无
4	116	2 100	S^0ADN 及Anammox反应均良好	有

表 2 连续流反应器进出水水质

Table 2 Inlet and outlet water quality of the continuous flow reactor

连续流反应器 运行时间/d	NH_4^+ -N/(mg·L ⁻¹)		NO_3^- -N/(mg·L ⁻¹)		NO_2^- -N/(mg·L ⁻¹)		SO_4^{2-} /(mg·L ⁻¹)		S/N
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	
149	50	7	63	10	7	1	27	95	1.5
93	50	45	60	0	2	0	20	139	3.0
102	55	25	60	0	3	0	19	128	0.0
116	55	4	60	0	4	0	17	93	2.0

1.3 批次实验条件

本实验共设置 4 次批次实验, 采用 1 000 mL 规格封口瓶。设置摇床仓内温度为 35 ℃、转速 180 r·min⁻¹。营养液包括 27 mg·L⁻¹ KH₂PO₄、10 mg·L⁻¹ MgCl₂、10 mg·L⁻¹ CaCl₂、250 mg·L⁻¹ NaHCO₃、225 mg·L⁻¹ 微量元素 A、337.5 mg·L⁻¹ 微量元素 B。以 5 mol·L⁻¹ NaOH 和 1 mol·L⁻¹ HCl 调节初始 pH 为 8.5±0.2, 每组批次实验设置 3 组平行样, 各批次实验具体条件如表 3 所示。底物中 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 分别采用 NH₃Cl、NaNO₂、NaNO₃ 配制, 底物质量浓度均为实际测量值, 微量元素配方^[17] 包括微量元素 A 和微量元素 B, 微量元素 A 包括 5 g·L⁻¹ EDTA·2Na, 5 g·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O; 微量元素 B 包括 15 g·L⁻¹ EDTA·2Na、0.43 g·L⁻¹ ZnSO₄·7H₂O、0.24 g·L⁻¹ CoCl₂·6H₂O、0.99 g·L⁻¹ MnCl₂·4H₂O、0.25 g·L⁻¹ CuSO₄·5H₂O、0.22 g·L⁻¹ Na₂MoO₄·2H₂O、0.19 g·L⁻¹ NiCl₂·6H₂O、0.014 g·L⁻¹ H₃BO₃。

表 3 批次实验条件

Table 3 Batch experimental conditions

批次实验	配水水质	底物质量浓度/(mg·L ⁻¹)			S/N	运行时间/h
		NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)		
1	自来水	60	66	0	0.8	72
		60	66	0	1.0	72
		60	66	0	2.0	72
2	连续流反应器出水	45	0	60	较高	48
3	连续流反应器出水	47	0	48	较低	48
4	自来水	60	0	66	0.0	72
		60	0	66	0.5	72
		60	0	66	1.1	72
		60	0	66	4.0	72

1.4 测定方法

常规分析项目。每隔 12 h 将封口瓶静置 2 min, 用胶头滴管吸取上清液 5 mL, 经过中速定性滤纸过滤后检测 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、SO₄²⁻等指标。NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 均采用标准方法^[18] 测定; SO₄²⁻经过 0.22 μm 聚醚砜注射器过滤头 (Therom ScientificTM) 过滤, 采用电导检测器 (IC-900, DIONEX, USA) 离子色谱法测定; pH 采用 pH 计 (PHS-3E, SINCE, CHN) 监测; MLSS 采用污泥浓度计 (TSS-PORTABLE, HACH, USA) 监测, 并用标准方法^[18] 辅助校准。

1.5 计算方法

NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N 去除速率根据式 (4) 进行计算; Anammox 在 NO₂⁻-N 去除过程中贡献比根据式 (5) 进行计算; SADN 后半程在 NO₂⁻-N 去除过程中贡献比根据式 (6) 计算; S⁰ADN 前半程 SO₄²⁻产生浓度根据式 (7) 计算; S⁰ADN 后半程 SO₄²⁻产生浓度根据式 (8) 计算; S⁰ADN 全程 SO₄²⁻产生浓度根据式 (9) 计算; Anammox 去除 NH₄⁺-N 需要的 NO₂⁻-N 浓度根据式 (10) 计算。

$$R = \frac{\Delta C}{\Delta T} \quad (4)$$

式中: R 为污染物去除速率, kg·(m³·d)⁻¹; ΔC 表示氮素转化量, mg·L⁻¹; ΔT 表示反应时间, d。

$$P_A = \frac{1.32\Delta C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}}{\Delta C_{\text{NO}_2^--\text{N}}} \quad (5)$$

式中: P_A 表示 Anammox 在 NO₂⁻-N 去除过程中贡献比, %; $\Delta C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ 表示 NH₄⁺-N 转化量, mg·L⁻¹; $\Delta C_{\text{NO}_2^--\text{N}}$ 表示 NO₂⁻-N 转化量, mg·L⁻¹; $\Delta C_{\text{NO}_3^--\text{N}}$ 表示 NO₃⁻-N 转化量, mg·L⁻¹。

$$P_{S2} = 1 - P_A \quad (6)$$

式中: P_{S2} 表示 SADN 后半程在 NO_2^- -N 去除过程中贡献比, %。

$$C_{S1} = 0.762 \times 1.32 \Delta C_{\text{NH}_4^+-\text{N}} \quad (7)$$

式中: C_{S1} 表示 S^0ADN 前半程 SO_4^{2-} 产生浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$C_{S2} = 1.143 (\Delta C_{\text{NO}_2^--\text{N}} - 1.32 \Delta C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}) \quad (8)$$

式中: C_{S2} 表示 S^0ADN 后半程 SO_4^{2-} 产生浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$C_S = 1.905 (\Delta C_{\text{NO}_3^--\text{N}} - 1.32 \Delta C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}) \quad (9)$$

式中: C_S 表示 S^0ADN 全程 SO_4^{2-} 产生浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$C_{\text{NO}_2^--\text{N}} = 1.32 \Delta C_{\text{NH}_4^+-\text{N}} \quad (10)$$

式中: $C_{\text{NO}_2^--\text{N}}$ 表示 Anammox 去除 NH_4^+-N 需要的 NO_2^- -N 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 S/N 对 S^0ADN -Anammox 耦合的影响分析

NH_4^+-N 、 NO_3^- -N 去除和 NO_2^- -N 与 SO_4^{2-} 的生成情况如图 1 所示。在 S^0ADN -Anammox 系统中, NH_4^+-N 并未被快速去除, 随着 NO_2^- -N 的逐渐累积, NH_4^+-N 去除率显著提升; 而在运行初期, NO_3^- -N 发生了明显转化。当 $\text{S/N}=0.8$ 时 (图 1(a)), NH_4^+-N 和 NO_3^- -N 质量浓度均呈下降趋势, 72 h 后分别剩余 22 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4^+-N 和 NO_3^- -N 最高去除速率分别为 0.023 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 0.026 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 在此过程中 NO_2^- -N 累积最高达 9 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 增加至 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当 $\text{S/N}=1$ 时 (图 1(b)), NH_4^+-N 和 NO_3^- -N 均被显著去除, 72 h 后 NH_4^+-N 剩余 14 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 NO_3^- -N 在 48 h 后被完全去除, NH_4^+-N 和 NO_3^- -N 去除速率最高达 0.042 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 0.045 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, NO_2^- -N 累积最高达 22 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 共增加 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当 $\text{S/N}=2$ 时 (图 1(c)), NO_3^- -N 明显去除, 而 NH_4^+-N 去除效果不佳, 72 h 后 NH_4^+-N 仍剩余 31 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 则在 36 h 完全去除, NO_3^- -N 去除速率最高达 0.049 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, NH_4^+-N 去除速率最高仅为 0.019 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, NO_2^- -N 累积情况与 $\text{S/N}=1$ 时类似, 最高为 24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 共增加约 97 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

上述实验结果表明, 当 S/N 为 1 时, Anammox 充分反应, 耦合系统脱氮性能较好; 而在 S/N 不足时, S^0ADN 前半程无法提供充足 NO_2^- -N 底物, 导致 Anammox 无法充分反应; S/N 过高, S^0ADN 前半程快速将 NO_3^- -N 转化为 NO_2^- -N, 但 Anammox 反应受到抑制。

批次实验 1 以 NH_4^+-N 和 NO_3^- -N 作为底物, 在 S^0ADN -Anammox 条件下探究适宜的 S/N 。当

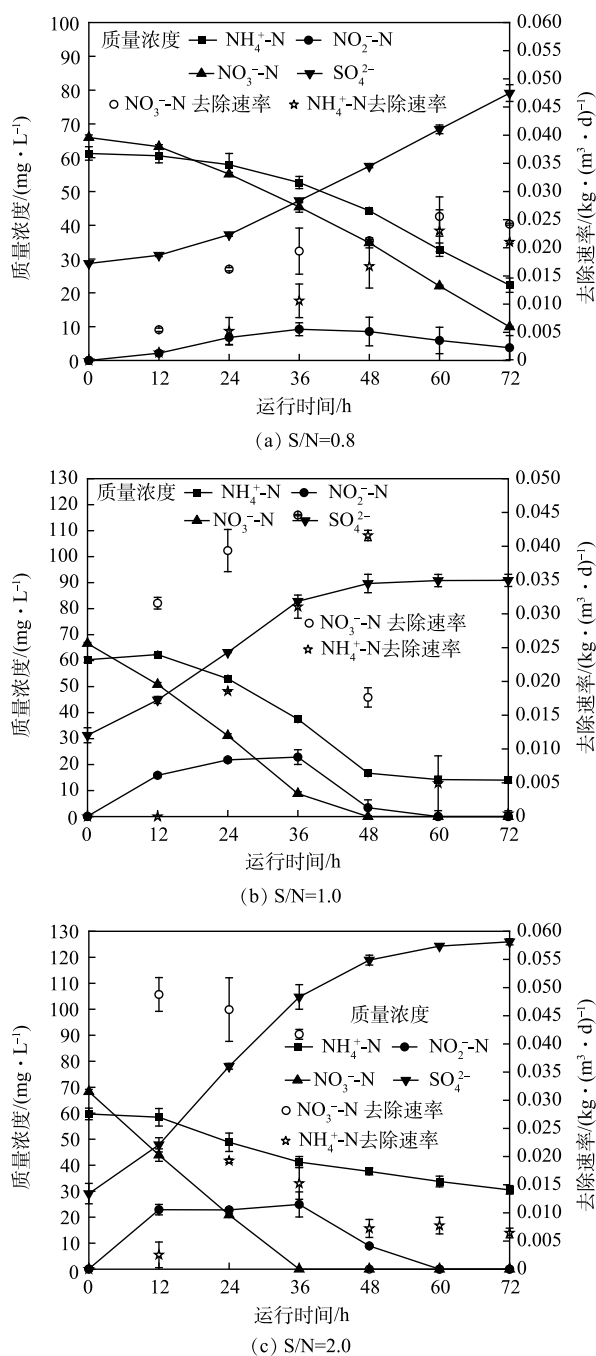


图1 不同 S/N 条件下 S^0ADN -Anammox 系统耦合效果

Fig. 1 Coupling effect of S^0ADN -Anammox system under different S/N conditions

S/N充足时, S^0 ADN前半程会快速提供足量的 NO_2^- -N底物, S^0 ADN前半程没有完成时, Anammox反应仍具备一定 NO_2^- -N竞争能力。这与ZHOU等^[19]研究结果一致, 他们发现, 当存在 NO_3^- -N时, S^0 往往优先与 NO_3^- -N反应生成 NO_2^- -N, S^0 ADN后半程速率很低。故 S^0 ADN-Anammox系统耦合情况可以根据 S^0 ADN前半程产生的 NO_2^- -N分别通过Anammox和 S^0 ADN后半程去除的占比情况进行判断, 根据式(5)和式(6)计算可得, 系统中通过Anammox和 S^0 ADN后半程去除的 NO_2^- -N占比情况如图2所示。

由图2可以看出, 当S/N由0.8增加至2, P_{S_2} 由1%升至44%, 而 P_A 由99%下降至56%, 总氮去除率在S/N=1时最高, 可达89%, 而S/N为0.8和2时, 总氮去除率仅为72%和76%。根据式(7)~(9)计算可得, 批次实验1中在S/N分别为0.8、1.0、2.0的实验组中, 理论上用

于将Anammox产生的 NO_3^- -N转化为 NO_2^- -N所需的 SO_4^{2-} 和通过 S^0 ADN后半程去除 NO_2^- -N所产生的 SO_4^{2-} 质量浓度总和分别为50、56和86 $mg \cdot L^{-1}$, 与实际测量值近似, 这可验证上述结果的准确性。数据分析结果表明, 当S/N=1时, Anammox反应充分, 系统总氮去除率较高, 当S/N较低时, S^0 溶解产生可被微生物利用的多硫化物速率较慢, 限制 S^0 ADN前半程反应速率, 即 NO_2^- -N生成速率降低, 故Anammox虽然可以获得系统中大部分 NO_2^- -N进行反应, 但 NO_2^- -N质量浓度不足以将 NH_4^+ -N完全去除, NO_3^- -N和 NH_4^+ -N均未完全去除, 导致系统总氮去除率较低。S/N过高则会导致大量 NO_2^- -N通过 S^0 ADN后半程去除, Anammox反应占比下降, 最终导致系统总氮去除率降低。

综上所述, 在批次实验中, S/N=1更有利于 S^0 ADN-Anammox系统的高效运行, 由于 S^0 参与反应需要溶解的过程, 系统中需要保存一定量固态 S^0 以确保具有生物有效性的多硫化物供微生物进行 S^0 ADN前半程反应^[20-21], 因此, 该S/N控制值略高于理论值; 而S/N过高则会导致Anammox反应受到抑制, 进而不利于 NH_4^+ -N的去除。

在HUO等^[12]的研究中, UASB反应器内部完全依靠水流作用进行泥水混合, 系统内会因重力不均出现分层现象, 较重的 S^0 颗粒大部分沉在反应器底部形成沉淀, 无法与微生物充分接触并参与反应。LI等^[22]在连续流厌氧发酵罐中以S/N为2.1启动 S^0 ADN-Anammox系统, 当 NO_3^- -N完全转化后, 仍剩余S/N约为1.34, 由于实验装置没有泥水分离装置, 发酵罐内污泥携带 S^0 随出水持续排出, 经外接沉淀池沉淀后, 再用蠕动泵将污泥送回发酵罐, 此时部分 S^0 以溶解态存在于上清液或小颗粒态漂浮在表面没有被抽入发酵罐, 因此实际重返发酵罐的 S^0 远低于1.34。这些研究中虽然投入大量 S^0 , 但实际只有小部分参与反应, 因此没有表现出S/N过高对Anammox反应的抑制现象。

2.2 S^0 对 S^0 ADN后半程与Anammox反应的底物竞争影响分析

在 S^0 ADN-Anammox耦合系统中, 当系统中 NO_3^- -N被 S^0 ADN前半程转化后, Anammox反应与 S^0 ADN后半程竞争共同底物 NO_2^- -N。为考察 S^0 的含量对这一竞争过程的影响, 进行了3次批次实验。批次实验2和3的进水中仅含 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N, 接种污泥分别取自同一连续流 S^0 ADN-Anammox反应器的不同运行阶段, 中间间隔9 d, 批次实验2的污泥中 S^0 含量远高于批次实验3。2次实验中 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N和 NO_3^- -N的转化情况如图3所示。

当 S^0 含量较高时(图3(a)), 反应初期, NO_2^- -N质量浓度显著下降, 48 h后 NO_2^- -N被完全去除; NO_2^- -N去除速率在前24 h升至 $0.050 kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$, 之后开始逐渐下降, 至48 h仅为 $0.002 kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$ 。而 NH_4^+ -N质量浓度始终保持在 $45 mg \cdot L^{-1}$ 左右, 几乎没有发生转化, NH_4^+ -N去除速率始终处于 $0.004 kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$ 以下。在这过程中始终未检测到 NO_3^- -N。

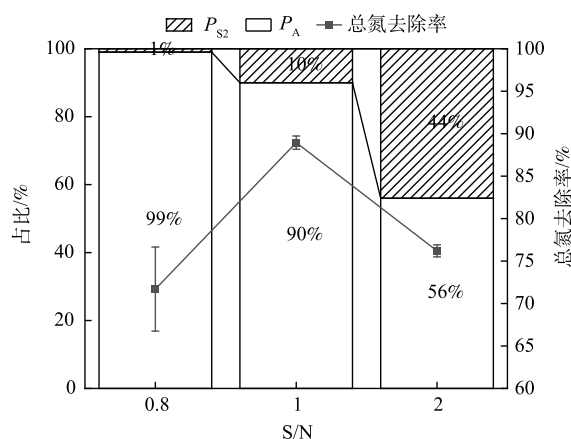


图2 批次实验1 Anammox和 S^0 ADN后半程去除 NO_2^- -N占比及总氮去除率情况

Fig. 2 NO_2^- -N removal proportion and total nitrogen removal efficiency in Anammox and the second half of the S^0 ADN in process batch experiment 1

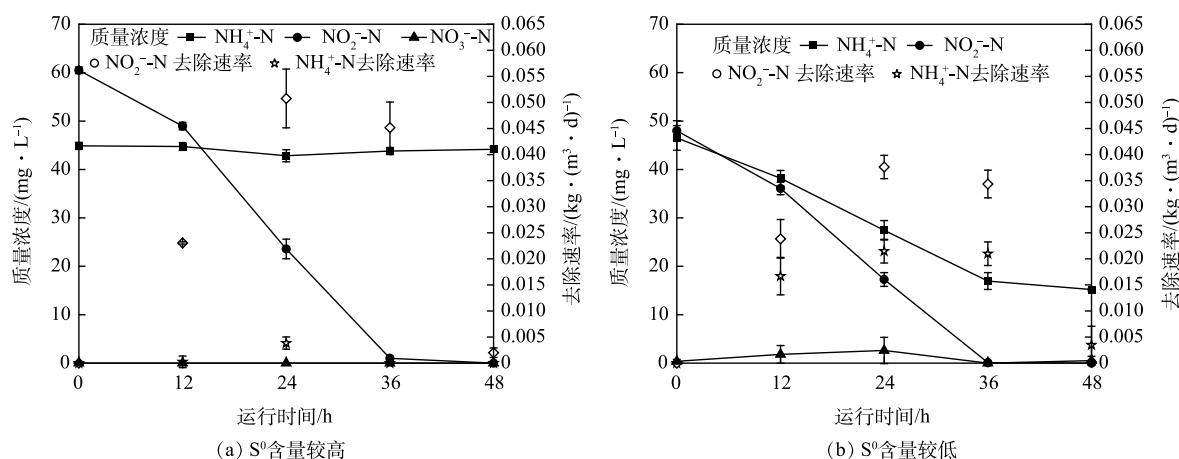


图3 不同 S^0 含量下 S^0 ADN 后半程与 Anammox 底物转化情况

Fig. 3 Transformation of substrate in the second half S^0 ADN and Anammox under different S^0 contents

当 S^0 含量较低时 (图 3(b)), 在反应 48 h 后, NH_4^+-N 下降至 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其去除速率上升至 $0.021 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 而后逐渐下降至 $0.003 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。 $NO_2^- - N$ 经过 36 h 后被完全去除, 其转化速率在 24 h 升高至 $0.038 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。随着反应进行, $NO_3^- - N$ 质量浓度在前 24 h 逐渐升高至 $2.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 36 h 后又降为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在整个实验过程中, $NO_2^- - N$ 、 $NH_4^+ - N$ 分别去除了 $48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

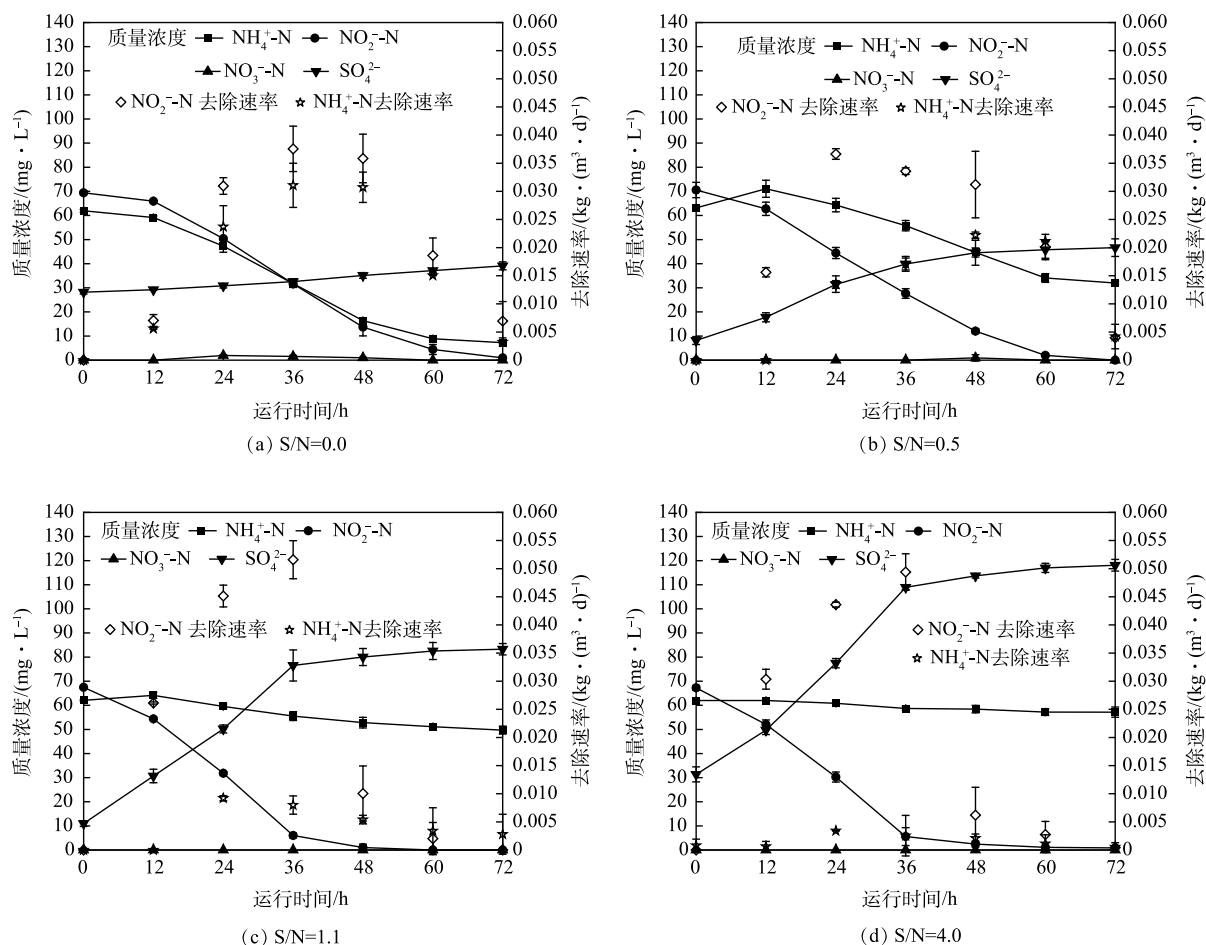
上述实验结果表明, 在高 S^0 含量的条件下, 仅有 S^0 ADN 后半程反应发生, 而无 Anammox 反应发生; 而在低 S^0 含量条件下, Anammox 反应在 $NO_2^- - N$ 、 $NH_4^+ - N$ 的去除过程中表现明显的主导作用。这可能是 S^0 对 S^0 ADN 后半程和 Anammox 的底物竞争产生了明显的影响。

为进一步明确不同 S^0 含量对上述 2 个反应过程的影响程度, 进行了批次实验 4。将连续流反应器中取出的污泥用清水清洗 5 遍, 以去除污泥中存留的 S^0 。将等量的污泥加入 4 个封口瓶中, 并投加不同的 S^0 (S/N 分别为 0、0.5、1.1 和 4), $NH_4^+ - N$ 和 $NO_2^- - N$ 的初始质量浓度均分别控制在 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。实验中 $NO_2^- - N$ 、 $NH_4^+ - N$ 去除和 $NO_3^- - N$ 与 SO_4^{2-} 的生成转化情况如图 4 所示。如图 4(a) 所示, 当 $S/N=0$ 时, $NH_4^+ - N$ 和 $NO_2^- - N$ 被明显去除, 在反应的前 36 h, $NH_4^+ - N$ 和 $NO_2^- - N$ 去除速率持续上升至 $0.031 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.037 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 反应过程中发现 $NO_3^- - N$ 生成, 24~48 h $NO_3^- - N$ 质量浓度维持在 $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 在整个过程增加了 $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $NH_4^+ - N$ 和 $NO_2^- - N$ 分别去除了 $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如图 4(b) 所示, 当 S/N 增至 0.5 时, $NO_2^- - N$ 去除情况不变, $NH_4^+ - N$ 在 72 h 后仍剩余 $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $NH_4^+ - N$ 去除速率略微下降至 $0.022 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。过程中并未检测出 $NO_3^- - N$, SO_4^{2-} 在整个批次实验中增加了 $39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $NH_4^+ - N$ 、 $NO_2^- - N$ 分别去除了 $31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如图 4(c) 所示, 继续增加 S/N 至 1.1 时, $NO_2^- - N$ 去除效果良好, 而 $NH_4^+ - N$ 质量浓度下降缓慢, 72 h 后仍剩余 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $NH_4^+ - N$ 去除速率低于 $0.008 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 过程中并未检测出 $NO_3^- - N$ 。 SO_4^{2-} 在反应过程中增加了 $72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $NH_4^+ - N$ 和 $NO_2^- - N$ 分别去除 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如图 4(d) 所示, 当 S/N 继续增加至 4 时, 72 h 后 $NH_4^+ - N$ 仅去除了 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $NO_2^- - N$ 被完全去除且去除速率最高达 $0.049 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。过程中同样未检测出 $NO_3^- - N$, SO_4^{2-} 共增加了 $87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

批次实验 4 结果表明, 当耦合系统中 S^0 ADN 前半程将 $NO_3^- - N$ 转化后, S/N 极低情况下, Anammox 可以在 $NO_2^- - N$ 和 $NH_4^+ - N$ 的去除中占据主导地位, 随着 S/N 增加, Anammox 反应情况逐渐恶化, 当 S/N 为 0.5、1.1 时, $NH_4^+ - N$ 去除量分别减少了 $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 S/N 为 4 时, 主要发生 S^0 ADN 后半程反应, Anammox 已无法正常运行。

批次实验 2 和 3 中的底物转化情况表明, 实验中 $NH_4^+ - N$ 和 $NO_2^- - N$ 不同的转化情况, 不是由于 2 次实验接种污泥中 Anammox 数量不同所致, 而是由于不同 S^0 含量对 Anammox 的转化作用所致。

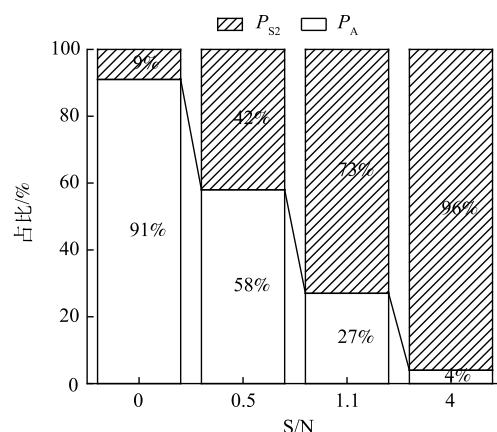
通过批次实验 4, 探究不同 S^0 含量对 S^0 ADN 后半程与 Anammox 竞争的影响。结果表明, 当耦合系统中 S^0 ADN 前半程将 $NO_3^- - N$ 转化完成, 随着 S/N 增加, 更多 $NO_2^- - N$ 会通过 S^0 ADN 后半程去除, 而并没有通过 Anammox 途径去除, 导致 $NH_4^+ - N$ 去除效果恶化。根据式 (5) 和式 (6) 计算可得批次实验 4 中 P_{S_2} 和

图 4 不同 S/N 条件下 S^0ADN 后半程与 Anammox 反应情况Fig. 4 The reactions of the second half S^0ADN and Anammox under different S/N conditions

P_A 的分布情况, 结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 随着系统中 S/N 由 0 增加至 4, P_{S_2} 逐渐由 9% 升至 96%, 而 P_A 从 91% 下降至 4%, 根据式 (7)~(9) 计算可得, 在批次实验 4 中, 当 S/N 分别为 0.0、0.5、1.1、4.0 的实验组中, 理论上产生的 SO_4^{2-} 质量浓度总和分别为 26、37、62 和 77 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与实际测量值近乎一致, 可验证上述结果的准确性。

结果表明, 当 S^0ADN -Anammox 系统中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 通过 S^0ADN 前半程快速转化后, 仅存在 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 时, S^0 的存在会加快 S^0ADN 后半程对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的利用速率, 从而对 Anammox 过程产生抑制作用, 且 S/N 越高, S^0ADN 后半程获得的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 越多, Anammox 越难发挥作用。FU 等^[23] 在 USAB 反应器中启动 S^0ADN -Anammox 系统, 将进水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 换为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 过量投加 S^0 , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 去除率为 100%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仅为 50%, 将近 50% $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 通过 S^0ADN 后半程去除, 说明当 S^0 存在时, 确实会导致 S^0ADN 后半程竞争更多的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 底物。

图 5 批次实验 4 中 Anammox 和 S^0ADN 后半程去除 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 占比情况Fig. 5 The proportion of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ removal in Anammox and the second half S^0ADN in batch experiment 4

3 结论

1) 采用略高于理论值的 S/N, 使系统中固态 S⁰ 存量满足多硫化物溶解的需求, 即可保证 S⁰ADN-Anammox 耦合系统有良好的性能。批次实验的结果表明, S/N 为 1 时, 系统的总氮去除率可达 89%, 其中 NH₄⁺-N 去除率为 77%, NO₃⁻-N 去除率为 100%。

2) 在进水含 NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 的实验结果表明, S⁰ 含量会明显增强 S⁰ADN 后半程对 NO₂⁻ 的竞争能力。因而 S/N 过高会抑制 S⁰ADN-Anammox 耦合系统中 Anammox 过程对底物的竞争能力, 降低 NH₄⁺-N 去除效果。

参考文献

- [1] ZHANG M, WANG S Y, JI B, et al. Towards mainstream deammonification of municipal wastewater: Partial nitrification-anammox versus partial denitrification-anammox [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 692: 393-401.
- [2] TOMASZEWSKI M, CEMA G, ZIEMBIŃSKA-BUCZYŃSKA A. Influence of temperature and pH on the anammox process: A review and meta-analysis [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 203-214.
- [3] WETT B, OMARI A A, PODMIRSEG S M, et al. Going for mainstream deammonification from bench to full scale for maximized resource efficiency [J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(2): 283-289.
- [4] GRAAF A A V D, BRUIJN P D, ROBERTSON L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1996, 142(8): 2187-2196.
- [5] XU D D, YING S Y, WANG Y H, et al. A novel SAD process: Match of anammox and denitrification [J]. *Water Research*, 2021, 193: 116874-116874.
- [6] CUI B, YANG Q, LIU X H, et al. Achieving partial denitrification-anammox in biofilter for advanced wastewater treatment [J]. *Environment International*, 2020, 138: 105612-105612.
- [7] LIU H G, DONG W Y, ZHAO Z Z, et al. Anammox-based technologies for municipal sewage nitrogen removal: Advances in implementation strategies and existing obstacles [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104090-104090.
- [8] Li Y, Chen B H, Zhang X L, et al. Elemental sulfur autotrophic partial denitrification (S⁰-PDN) with high pH and free ammonia control strategy for low-carbon wastewater: From performance to microbial mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2023; 474: 145419-145419.
- [9] WANG T, LI X, WANG H, et al. Sulfur autotrophic denitrification as an efficient nitrogen removals method for wastewater treatment towards lower organic requirement: A review [J]. *Water Research*, 2023, 245: 120569-120569.
- [10] SUN Y M, 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.
- [11] CHEN F M, LI X, YUAN Y, et al. An efficient way to enhance the total nitrogen removal efficiency of the Anammox process by S⁰-based short-cut autotrophic denitrification [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 81: 214-224.
- [12] HUO D, DANG Y, SUN D Z, et al. Efficient nitrogen removal from leachate by coupling Anammox and sulfur-siderite-driven denitrification [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 829: 154683-154683.
- [13] POKORNA D, ZABRANSKA J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology [J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(6): 1246-1259.
- [14] ZHANG K, KANG T L, YAO S, et al. A novel coupling process with partial nitrification-anammox and short-cut sulfur autotrophic denitrification in a single reactor for the treatment of high ammonium-containing wastewater [J]. *Water Research*, 2020, 180: 115813.
- [15] CUI Y X, GUO G, EKAMA G A, et al. Elucidating the biofilm properties and biokinetics of a sulfur-oxidizing moving-bed biofilm for mainstream nitrogen removal [J]. *Water Research*, 2019, 162: 246-257.
- [16] CHEN F M, LI X, GU C D, et al. Selectivity control of nitrite and nitrate with the reaction of S⁰ and achieved nitrite accumulation in the sulfur autotrophic denitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 211-219.
- [17] WANG T, GUO J B, SONG Y Y, et al. Efficient nitrogen removal in separate coupled-system of anammox and sulfur autotrophic denitrification with a nitrification side-branch under substrate fluctuation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133929-133929.
- [18] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA) A W W A A, WATER ENVIRONMENT FEDERATION (AEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. [J]. Washington, DC, USA, 2005.
- [19] ZHOU W L, SUN Y J, WU B T, et al. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(11): 1761-1769.
- [20] HUILINIR C, ACOSTA L, YANEZ D, et al. Elemental sulfur-based autotrophic denitrification in stoichiometric S(0)/N ratio: Calibration and validation of a kinetic model [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 307: 123229-123229.
- [21] WANG Y, BOTT C, NERENBERG R. Sulfur-based denitrification: Effect of biofilm development on denitrification fluxes [J]. *Water Research*, 2016, 100: 184-193.
- [22] LI X, YUAN Y, HUANG Y, et al. Simultaneous removal of ammonia and nitrate by coupled S⁰-driven autotrophic denitrification and Anammox process in fluorine-containing semiconductor wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 661: 235-242.
- [23] FU K M, ZENG Z X, HUANG S W. Effect of sulfur autotrophic denitrification sludge on the start-up characteristics of anaerobic ammonia oxidation [J]. *Water*, 2023, 15(7): 1275-1275.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of S/N on nitrogen transformation in sulfur autotrophic denitrification coupled anaerobic ammonium oxidation reaction

LI Yuzhe^{1,2}, GU Xiaodan^{1,2}, HUANG Yong^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

2. Institute of Environmental Biology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

Abstract There is a common problem of high S/N in the S^0 -based sulfur autotrophic denitrification coupled anaerobic ammonium oxidation (sulfur autotrophic denitrification anammox, S^0 ADN-Anammox) process, resulting in the waste of S^0 . Thus, batch experiments were conducted to optimize the appropriate S/N in the sulfur autotrophic denitrification coupled anaerobic ammonium oxidation system when S^0 was taken as the electron donor without considering the loss of S^0 . And the first half stage of the complete reaction of S^0 ADN was simulated through the substrate control strategy, then in the system environment of the second half stage of S^0 ADN and Anammox, their competitive ability for NO_2^- -N in the presence of different S^0 was discussed. The results showed that the S^0 ADN-Anammox system had a different denitrification performance at different S^0 dosage. When S/N=1, the total nitrogen removal rate of the S^0 ADN-Anammox system was high and reached 89%, of which the removal rates of NH_4^+ -N and NO_3^- -N were 77% and 100%, respectively; when only NO_2^- -N and NH_4^+ -N existed, the higher the S^0 mass concentration, the less NO_2^- -N available to Anammox, and the competitive ability for NO_2^- -N in the second half of S^0 ADN was stronger than Anammox, and too high S/N could affect the NH_4^+ -N removal effect.

Keywords S^0 ADN-Anammox; the impact of S/N; substrate competition relationship