



# 复合改性陶粒生物滤池强化污水厂尾水脱氮除磷

宋瑞, 余健<sup>✉</sup>

湖南大学土木工程学院, 长沙 410082

**摘要** 随着城市污水处理厂排放标准的提高, 二级污水处理厂低碳尾水的深度处理成为共同关注的问题。该研究以铁粉、黄铁矿、生物炭等修饰普通陶粒, 通过对比实验考察了改性陶粒对污水厂低碳尾水的脱氮除磷效果。在温度为 20 °C, HRT 为 5.9h, C/N 比约为 1:2 的条件下, 改性陶粒滤池对 TN、TP 的去除率分别为 98.45%、69.03%, 显著高于普通陶粒滤池的 7.4%、54.04%。传统的反硝化脱氮、铁自养反硝化、硫自养反硝化以及生物炭对微生物的富集等协同作用可大幅提高对低碳尾水的脱氮效果, 增强系统的反硝化性能; 磷的去除是生物与化学沉淀共同作用的结果。本研究为城市二级污水处理厂尾水的深度处理提供了一个很好的技术方案, 对水环境保护具有重要意义。

**关键词** 改性陶粒; 铁粉; 黄铁矿; 生物炭; 自养反硝化; 微生物多样性

随着城镇人口的大量增加和生产规模的不断扩大, 我国市政用水量显著增加<sup>[1]</sup>; 随之而来的是我国城镇二级污水处理厂尾水排放量明显增大。城镇二级污水厂尾水往往化学需氧量 (COD) 较低、氮磷质量浓度较高、碳氮比 (C/N) 低, 仍然是一些稀释能力较小的城镇水体的污染源<sup>[2]</sup>。为此, 我国一些省市为了避免城市水体的富营养化, 对污水厂尾水中的氮磷含量提出了更高的排放标准<sup>[3,4]</sup>。

目前, 为了实现低 C/N 尾水高效脱氮除磷, 以黄铁矿 (FeS<sub>2</sub>) 作为生物滤池填料的微生物自养反硝化技术备受关注, 因为它可以节省外部有机碳源并减少异养反硝化的污泥产量<sup>[5-7]</sup>。例如, 王言飞等<sup>[8]</sup>发现在黄铁矿驱动自养反硝化 (PAD) 系统中, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TN 去除率分别达到 94% 和 98%; 陈一凡等<sup>[9]</sup>构建的以天然黄铁矿为填料处理低碳雨水生物滤池, 对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TN 去除率分别为 87.6% 和 89.3%; LI 等<sup>[10]</sup>的研究表明, FeS<sub>2</sub> 在处理污水厂尾水时可以同时去除硝酸盐和磷酸盐。然而, FeS<sub>2</sub> 较低的溶解度和溶解速率也制约着黄铁矿对硝酸盐氮的去除效果。有研究<sup>[11]</sup>表明, Fe(0) 和 FeS<sub>2</sub> 之间的电位差可以促进原电偶的形成, 从而加速电子通过表面转移, 促进黄铁矿的溶解。Fe(0) 参与去除硝酸盐过程中产生的 OH<sup>-</sup> 可以调节黄铁矿自养反硝化的酸性环境<sup>[12]</sup>, 以实现 pH 稳定。因此, 黄铁矿和铁粉的联合使用可能为低 C/N 尾水处理提供新途径。

生物炭因其比表面积大、密度小、吸附能力强<sup>[13]</sup> 以及减少温室气体排放的潜力而被应用于多种废水处理系统中<sup>[14-15]</sup>。生物炭可以增加污水处理中微生物丰度和多样性<sup>[16-17]</sup>, 已被证明可在反硝化过程中缓慢释放碳源, 特别是当应用于处理低碳氮比的废水时<sup>[18]</sup>。这为生物炭、铁粉、黄铁矿协同作用增强氮的反硝化提供了可能性。陶粒是一种在回转窑中经发泡生产的轻骨料, 因其表面具有微小孔隙、较小的密度和较高的强度, 在水处理和环境保护领域常用作滤料或填料, 例如其作为滤料可以增强微生物活性<sup>[19]</sup>, 作为填料相比其他吸附剂有更好的性能和更低的成本<sup>[20]</sup>, 是较理想的微生物膜载体。

本研究通过在陶粒表面负载铁粉、黄铁矿、生物炭制备改性陶粒, 构建生物滤柱 (反应器), 通过对比实验考察其对二级污水厂低碳尾水脱氮除磷性能, 分析生物滤柱进出口水质变化情况, 并对其机理进行分析讨论, 以期通过改性陶粒填料提高尾水的脱氮除磷效率, 为城镇二级污水厂尾水深度处理提供一种新工艺方案。

收稿日期: 2024-07-19 录用日期: 2024-12-31

基金项目: 湖南创新型省份建设专项经费资助项目 (2019SK2111)

第一作者: 宋瑞 (1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水质净化与水污染控制, 1977172923@qq.com ✉通信作者: 余健 (1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向为水质净化与水污染控制, jianyu@hnu.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 填料的制备

制作步骤<sup>[21]</sup>如下。1) 使用过目筛分别筛分黄铁矿、铁粉以及生物炭粉末。2) 将铁粉、黄铁矿、生物炭按照一定比例混合(表 1), 再掺杂 20% 质量水泥混合均匀。3) 在包衣机中加入一定数量的球状陶粒, 启动包衣机, 机器运行时适量均匀洒水使表面湿润, 然后掺入混合均匀配料, 使其附着在陶粒表面, 形成潮湿的球状颗粒。4) 将潮湿的球状颗粒进行自然养护 10~12 d, 最后得到 5~8 mm 复合改性陶粒填料。

### 1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。装置使用有机玻璃柱(高度 320 mm, 内径 40 mm)。进水室(高度 40 mm)上部使用穿孔板均匀配水; EF-A 滤柱主体层(高度 120 mm)用普通陶粒填充, EF-B、EF-C、EF-D 用改性陶粒填充(改性陶粒修饰成分配比见表 1)。过滤层(高度 80 mm)采用生物炭(3~5 mm)和石灰石(3~5 mm)填充(质量比 1:9)。生物滤池从底部以连续流方式通过蠕动泵进水, 过滤层上侧设置取样口。

### 1.3 运行条件

进水流量设定为  $710 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 其在滤层(主体层和过滤层)中的水力停留时间(HRT)为 5.9h。实验正式运行前, 采用快速挂膜法<sup>[22]</sup>进行为期两个月的微生物驯化挂膜, 每天测量出水指标, 待出水水质稳定后进行实验。实验用水是使用葡萄糖、氯化铵、硝酸钠、亚硝酸钠、磷酸二氢钾及微生物生长必须的微量元素配置而成的模拟废水<sup>[23]</sup>。

进水主要水质参数如表 2 所示。第 I、II 阶段投加葡萄糖作为碳源, 控制 C/N 比约为 4:1, 第 III~V 阶段 C/N 比约为 1:2; 仅在 II、III 阶段进水间歇曝气, 进水 DO 为  $6.5\sim 8.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其余阶段未曝气, 此时进水 DO 为  $4.2\sim 5.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在 I~IV 阶段水温为  $(20\pm 1.7)^\circ\text{C}$ , 第 V 阶段水温为  $(15.3\pm 2.2)^\circ\text{C}$ 。进水 pH 为  $7.13\pm 0.43$ , 出水 pH 为  $7.37\pm 0.43$ 。

### 1.4 实验测试方法

进水 DO、pH、温度使用便携式溶解仪(JPB-607)放入进水箱直接测得; 出水 DO、pH、温度使用便携式溶解仪放入过滤层上部水中测得。用 50 ml 小烧杯于取样口处接取水样, 经过  $45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后, 测量相关水质指标。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 纳式试剂分光光度法;  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ : 紫外分光光度法;  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ : (1-萘基)-乙二胺分光光度法;  $\text{PO}_4^{3-}$ : 钼酸铵分光光度法。总无机氮含量由各种形式氮加和得到。采用电子扫描镜(SEM)对运行前后的填料表面进行扫描电镜观察, 观察反应前后其表面的粗糙程度及生物膜情况。采用 X 射线衍射仪

表 1 不同滤柱主体层改性陶粒修饰成分配比

Table 1 Composition ratio of modified ceramic particles in the main layer of different filter columns

滤柱名称	黄铁矿/%	铁粉/%	生物炭/%
EF-B	0	90	10
EF-C	45	45	10
EF-D	60	30	10

注: 黄铁矿粒径为 0~1 mm, 普通铁粉小于 0.15 mm, 竹质生物炭为 0.5~1 mm。水泥投加量为黄铁矿、铁粉和生物炭质量总和的 20%。修饰前陶粒粒径为 4~6 mm。

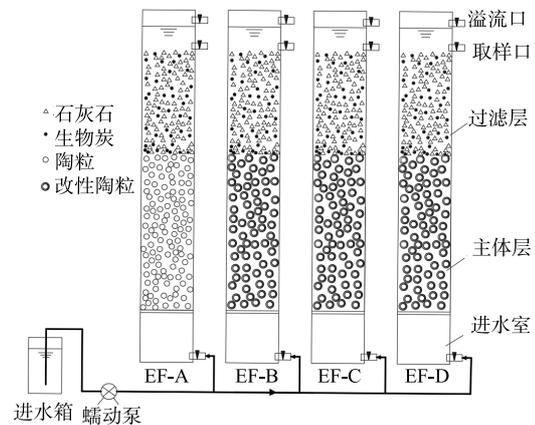


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

表 2 进水主要水质参数

Table 2 Main water quality parameters of influent

阶段	$\text{NH}_4^+\text{-N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-\text{-N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-\text{-N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TN/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
I	22.93	—	—	22.93	0.81
II	25.82	—	—	25.82	0.81
III	25.86	—	—	25.86	0.79
IV	—	14.41	—	14.41	—
V	—	2.08	5.13	7.21	—

(XRD) 分析改性陶粒是否改变了普通陶粒表面的活性成分。采用 X 射线光电子能谱技术 (XPS) 进一步验证改性陶粒表面物质的形成。采用高通量测序技术分析微生物群落组成。实验结束后, 取三组反应器中填料, 用纯水冲洗并使用离心机离心沉淀, 得到样品, 委托上海美吉生物医药科技有限公司测序。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮的去除效果

1)  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效果。各生物滤池对氨氮的去除情况如图 2(a)、表 3 所示。第 I 阶段, 各滤柱 (反应器) 氨氮去除率均偏低, 平均去除率均在 30% 左右, 其原因可能是在运行初期, 反应器内硝化菌含量较少; 另一方面可能的原因是水中溶解氧质量浓度偏低, 滤层中硝化作用受到抑制。

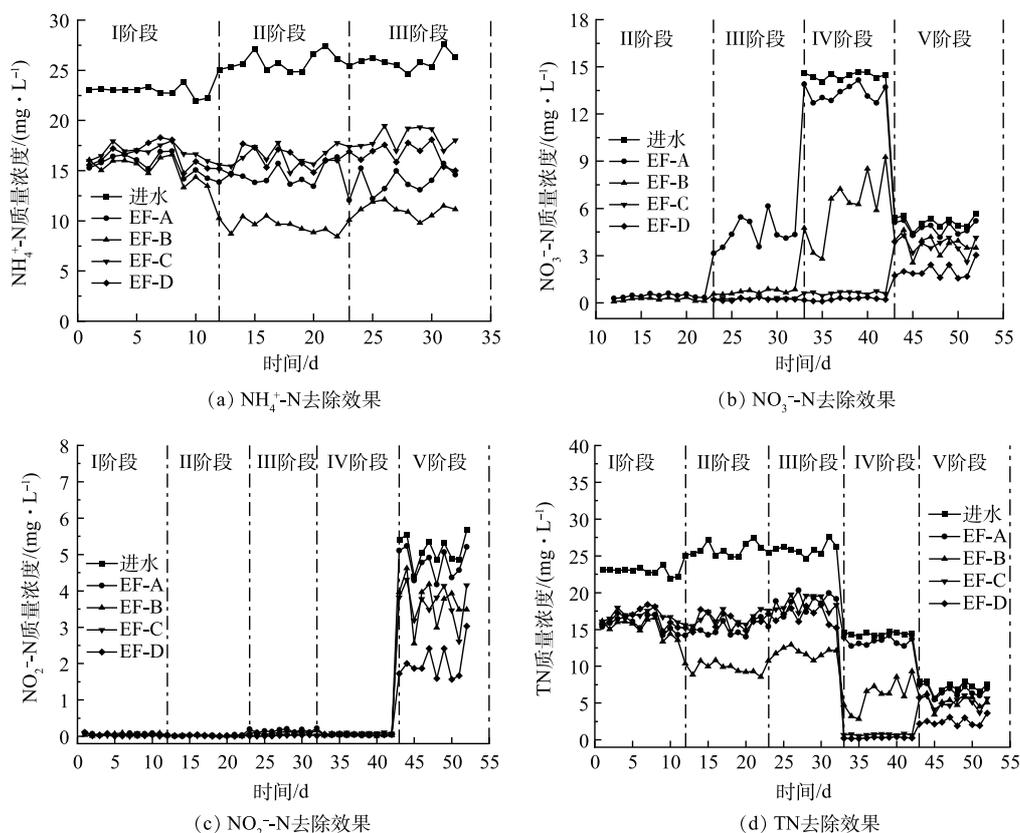


图 2 复合改性陶粒生物滤池  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、TN 去除效果

Fig. 2 Remove effects of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、TN in composite modified ceramsite biofilter

表 3 复合改性陶粒生物滤池  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN 去除率

Table 3 Removal of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN in composite modified ceramsite biofilter

反应器	$\text{NH}_4^+\text{-N}/\%$					$\text{NO}_3^-\text{-N}/\%$					TN/ $\%$				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
EF-A	31.57	43.63	46.36	7.68	8.87	31.29	41.84	28.71	7.40	7.62					
EF-B	33.56	63.13	57.39	57.98	28.33	33.36	62.25	54.31	57.81	27.94					
EF-C	26.22	36.77	29.64	95.64	30.13	26.06	36.70	28.54	95.04	28.84					
EF-D	27.63	37.73	35.48	98.45	76.83	27.47	37.65	34.53	98.04	65.42					

在第 II 阶段, 各反应器氨氮去除效果均有所提高, 4 个反应器 EF-A、EF-B、EF-C、EF-D 氨氮平均去除率分别为 43.63%、63.13%、36.77%、37.73%。第 III 阶段, 低碳氮比模拟尾水下, 4 个反应器氨氮出水水质

量浓度相较于上一阶段变化不大。EF-B 中氨氮去除效果显著优于其他反应器。产生此结果的原因可能是零价铁在中性条件下能被相关微生物作为电子供体, 增强微生物的同化能力<sup>[24]</sup>。铁是某些功能性硝化酶的组成部分, 添加铁粉可增强某些关键酶的活性<sup>[25]</sup>。铁还可能改变微生物群落结构, 增强硝化菌属的丰度<sup>[26]</sup>。相关研究表明<sup>[27]</sup>, 硫歧化反应会产生  $H_2S$  和  $H_2SO_4$ , 而  $H_2S$  和  $S^{2-}$  可以驱动异化硝酸盐还原成铵 (DNRA)<sup>[28]</sup>。因此, EF-C、EF-D 两个反应器中除了发生氨氮的硝化反应外还存在 DNRA 反应, 从而导致总的硝化效果不佳。

2)  $NO_3^-$ -N 去除效果。由图 2(b) 可知, 在第 I 阶段, 4 个反应器硝酸氮出水质量浓度均低于可检测的范围, 可能的原因是 4 个反应器氨氮的去除率均偏低, 从而使转化累积硝酸氮含量低。在第 II 阶段, 各反应器氨氮去除率均有所提高, 转化生成的中间产物硝酸氮质量浓度升高。EF-A 和 EF-B 反应器硝酸氮出现累积情况, 而 EF-C 和 EF-D 出水硝酸氮仍低于可检测质量浓度。EF-B 出水硝酸盐氮低于 EF-A, 说明铁粉、生物炭对陶粒的修饰强化了生物反硝化脱氮。

在 III 阶段, 发现 EF-A 反应器硝酸氮出现大量累积 ( $4.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 可能是由于在 EF-A 反应器中缺少碳源, 反硝化受到抑制所致。与 EF-A 反应器相比, EF-B 其出水硝酸氮处于较低的质量浓度 ( $0.70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 铁粉、生物炭对陶粒的修饰可以提高低 C/N 尾水的硝酸盐去除效率。EF-C 和 EF-D 出水质量浓度均在  $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之下, 相较于 EF-B 有所下降, 可能是因为黄铁矿参与了硝酸盐氮的自养反硝化的缘故。

第 IV 阶段, 各反应器的硝酸氮去除率为 7.68%、57.98%、95.64%、98.45%。EF-B 反应器相较于 EF-A 反应器表现出良好的效果, 可能原因一方面是生物炭在一定程度上可以提供细菌反硝化碳源<sup>[29]</sup>; 另一方面是 Fe(0) 可以促进硝酸盐氮的去除<sup>[30]</sup>。EF-C、EF-D 与 EF-B 相比, 去除率分别提高了 37.66% 和 40.47%, 这进一步说明黄铁矿可能参与了硝酸盐氮的自养反硝化。在第 V 阶段, 进水硝酸氮主要来自投加的亚硝酸钠被氧化生成。EF-A 硝酸氮去除率无明显变化, EF-B、EF-C、EF-D 相较于上一阶段, 去除率分别降低了 29.65%、65.51%、21.62%, 可能是因为  $NO_3^-$ -N 的去除率随着温度降低而降低的缘故<sup>[31]</sup>。EF-D 受到温度的影响相对较小, 可能是因为更多的黄铁矿参与了硝酸盐氮去除的缘故。

由图 2(c) 可知, 在前 4 个阶段, 4 个反应器出水的亚硝态氮含量均较低, 无明显差异。第 V 阶段, 进水主动投加亚硝酸钠, 4 个反应器对亚硝态氮的去除率分别为 7.04%、27.99%、28.33%、60.72%, 其中, EF-D 对亚硝态氮的去除率明显优于 EF-C, 可能是因为 EF-D 中较高的黄铁矿含量增强了亚硝酸盐氮的去除。

3) TN 去除效果。从图 2(d) 可知, 在 I~III 阶段, EF-B 的反硝化性能优于另外 3 个反应器, 是因为 EF-B 的硝化性能较好, 而 EF-C、EF-D 的反硝化效果不明显。IV 阶段中 EF-B 的 TN 去除率 57.81% 明显高于 EF-A 的 7.40%, 这可能是因为 Fe(0) 可以通过促进化学反应去除硝态氮<sup>[32]</sup>, 同时生物炭提供碳源可增强铁自养反硝化去除硝态氮的缘故。EF-C 相较于 EF-B 提高了 37.23%, 而 EF-D 相较于 EF-C 又提高了 3.00%, 可能是因为黄铁矿的添加加强了硫细菌的自养反硝化作用。在 V 阶段由于温度降低, 各反应器 TN 去除率均有不同程度的降低, 但 EF-D 反应器仍表现出较高的 TN 去除率 (65.42%)。EF-D 中改性陶粒反硝化效果明显优于已有的单一黄铁矿脱氮<sup>[5,9]</sup> 和零价铁与黄铁矿 ( $FeS_2$ ) 联合脱氮<sup>[12,33]</sup> 研究结果, 说明零价铁、黄铁矿和生物炭耦合作用脱氮更好。

## 2.2 磷的去除效果

由图 3 和表 4 可知, 第 I 阶段, EF-C 反应器对 TP 的去除率最高为 56.79%。第 II 阶段, 各反应器中 TP 去除率均有不同程度的提高, EF-A、EF-B、EF-C 和 EF-D 反应器去除率分别为 69.12%、79.85%、74.77%、86.02%。EF-B、EF-C 和 EF-D 反应器中铁离子可以与磷酸根结合为沉淀物磷酸铁从而去除磷酸盐; 铁氢氧化物沉淀的吸附作用也可促进磷的进一步去除。此外, 过渡层的生物炭的吸附作用以及石灰石与磷酸盐形成的  $Ca_5(OH)(PO_4)_3$  沉淀物, 也起到了一定的除磷作用。在第 III 阶段, 各反应器 TP 的去除效果均有所下降: 一方面可能是

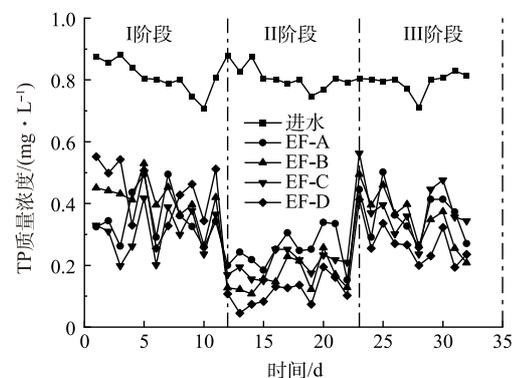


图3 复合改性陶粒生物滤池 TP 的去除效果  
Fig. 3 Remove effects of TP in composite modified ceramsite biofilter

碳源的缺少抑制了聚磷菌的生物活动; 另一方面是水中累积的硝态氮使得厌氧状态下的释磷受到抑制。EF-D 反应器受到的影响最小, 说明添加黄铁矿有助于处理低碳废水的除磷问题。

### 2.3 表征分析

1) SEM 分析。对填料进行 2 000 倍 SEM 扫描, 结果如图 4 和图 5 所示。填料在反应前后其粗糙度、孔隙分布大小等特征发生了明显变化。由图 4 可见, 反应前表面粗糙, 充满了不规则颗粒物、孔隙多, 比表面积大, 可为微生物的附着生长提供良好的附着点。装置运行初期, 微生物通过物理吸附或生物吸附开始附着; 其利用水中的营养物质进行生长繁殖, 在适宜环境条件下, 微生物种群迅速增加, 形成微菌落; 随着时间的推移, 生物膜成熟, 形成一个由多种微生物组成的复杂生态系统。由图 5 可见, 反应后填料表面及孔隙中均附着生物膜, 表面相较于反应前变

表 4 复合改性陶粒生物滤池 TP 的去除率

Table 4 Removal of TP in composite modified ceramsite biofilter

阶段	EF-A/%	EF-B/%	EF-C/%	EF-D/%
I	50.50	44.64	56.79	43.42
II	69.12	79.85	74.77	86.02
III	54.04	55.14	51.68	69.03

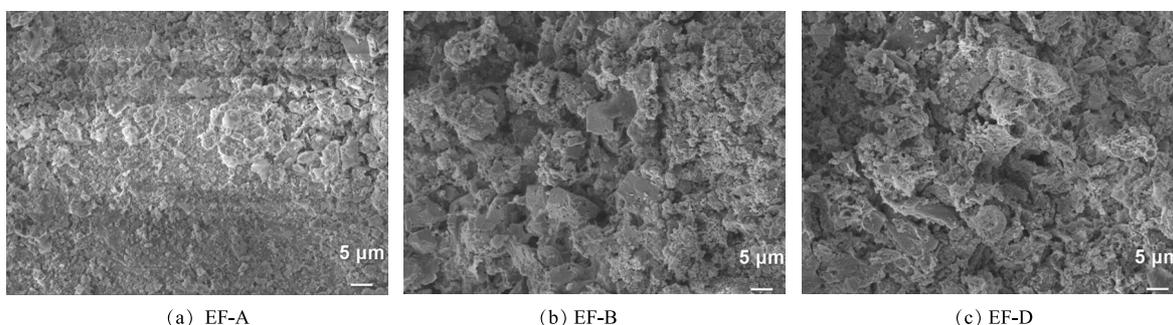


图 4 滤柱主体层运行前 2 000 倍 SEM 图

Fig. 4 SEM images for main layer of filter column before operation at 2 000 times

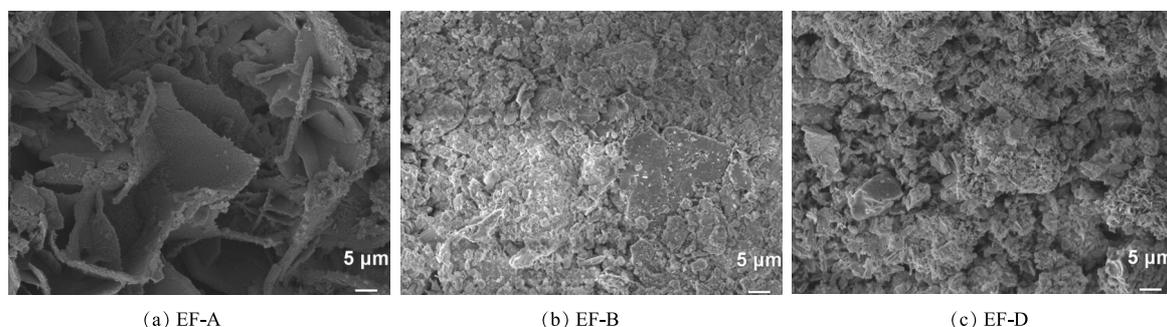


图 5 滤柱主体层运行后 2 000 倍 SEM 图

Fig. 5 SEM images for main layer of filter column after operation at 2 000 times

得光滑。

2) XRD 分析。通过 XRD 测定 3 组运行后样品, 测定结果如图 6 所示。改性陶粒相较于普通陶粒表面成分发生了明显变化。在 EF-B、EF-D 样品的曲线中均清楚地观察到  $2\theta=39.3^\circ$  归属于  $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的峰。然而, EF-D 曲线中峰强度远高于 EF-B, 表明黄铁矿的添加增强了磷酸盐的去除。此外, 在  $2\theta=56.4^\circ$  处出现了一个新峰, 可能是 EF-D 反应器中形成的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。结果表明, EF-D 反应器中产生的铁离子可以与磷酸盐、硫酸盐结合, 在材料表面形成沉淀并去除磷。此外, 在  $2\theta=48.54^\circ$  处均出现  $\text{FeOOH}$ , 表明

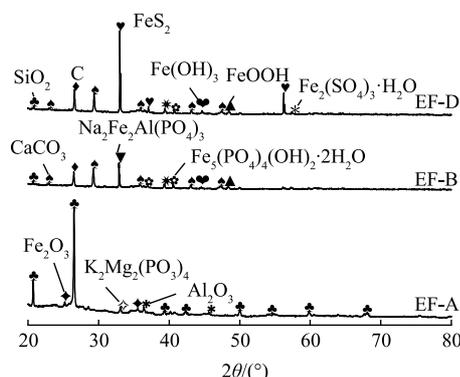


图 6 滤柱主体层 XRD 光谱

Fig. 6 XRD spectra for main layer of filter column

零价铁在 EF-D 和 EF-B 滤柱的自养反硝化中可以作为电子供体将硝酸氮还原为氮气，以及吸附磷酸盐，从而达到脱氮除磷的效果<sup>[34]</sup>。

3) XPS 分析。为了进一步验证材料表面物质组成，还研究了运行后改性陶粒的 XPS (X 射线光电子能谱)。如图 7(a) 所示，EF-D 曲线中 706.81eV 处 Fe2p 峰为 Fe(II)-S 结合能，其可能是负载于载体表面的黄铁矿。EF-D 反应器中 Fe(III) 的占比高于 EF-D 的摩尔比 (分别为 73.98% 和 55.13%)，说明铁粉可以促进黄铁矿的溶解<sup>[12]</sup>。此外，EF-D 中 Fe(II) 的摩尔比 (22.30%) 低于 EF-B 体系中的摩尔比 (48.47%)，这表明 Fe(0) 和 Fe<sup>2+</sup> 作为污染物还原的电子供体，促进了 Fe(II)-Fe(III) 转化<sup>[33]</sup>。

图 7(b) 给出了 EF-D 中 S2p 各峰对应结合能。其中 S<sup>2-</sup> 是 FeS<sub>2</sub> 还原不完全的产物，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是黄铁矿自养反硝化的副产物。结合 XRD 分析，在 EF-D 表面发现 Fe<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O，说明 EF-D 中磷酸盐、硫酸盐部分是通过沉淀去除的，这与 EF-D 中较低的磷酸盐质量浓度相符合。

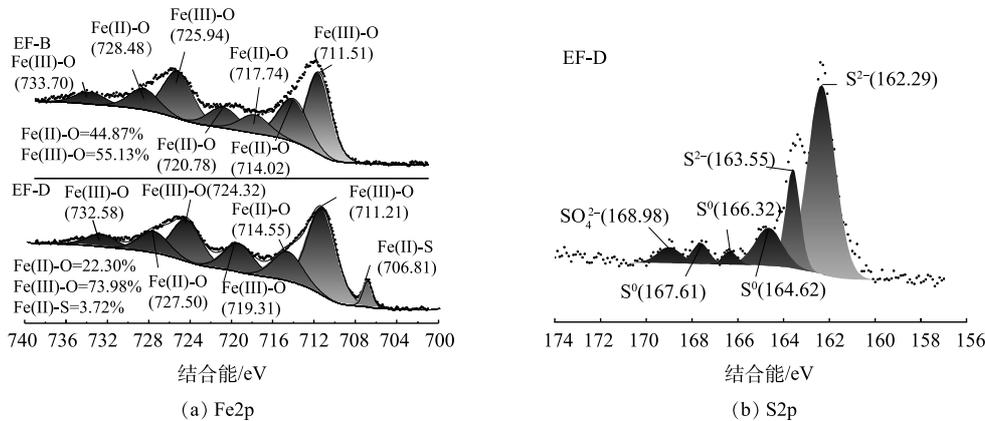


图 7 滤柱主体层 XPS 图

Fig. 7 XPS patterns for main layer of filter column

### 2.4 微生物群落变化

1) 微生物多样性分析。微生物群落的生物多样性估计如表 5 所示。各样本的覆盖率均在 99.90% 以上，测序结果符合覆盖所有样本中的大部分微生物。微生物多样性分析 Chao 和 Observed 可用于评估微生物群落丰富度，Shannon 用于评估微生物组成的多样性<sup>[35]</sup>。对比 3 组样品 Shannon 指数，EF-D 最高 (6.32)，其次为 EF-B(5.83)，EF-A 为最低 (5.32)。由此表明，生物炭、铁粉可以增进微生物群落多样性；而黄铁矿可与其相互协同进一步促进系统的多样性。此外，样品 EF-B、EF-D 的 Chao 和 Observed 指数均低于 EF-A，说明改性陶粒可以增强细菌群落的丰富度。

2) 微生物群落分析。图 8 反映了 3 组样品在门水平上主要细菌群落。Proteobacteria (变形菌门)、Firmicutes (厚壁菌门)、Actinobacteriota (放线菌门)、Bacteroidota (拟杆菌门)、Verrucomicrobia (疣微菌门)、Desulfobacterota 和 Acidobacteriota (酸杆菌门) 在三组样品中占主导地位。变形菌门、酸杆菌门和放线菌门在铁自养反硝化系统中占主导地位<sup>[36]</sup>，这与 EF-B 样品情况相符合。变形菌门也在生物除磷中发挥着重要的作

表 5 微生物群落多样性和丰度估计指标

Table 5 Indicators of microbial community diversity and abundance estimates

样品	Chao	Simpson	Shannon	Pielou	Coverage	Observed
EF-A	501.037	0.9130	5.32	0.5931	0.9999	501
EF-B	459.028	0.9493	5.83	0.6589	0.9999	458.7
EF-D	487.288	0.9682	6.32	0.7085	0.9999	486.6

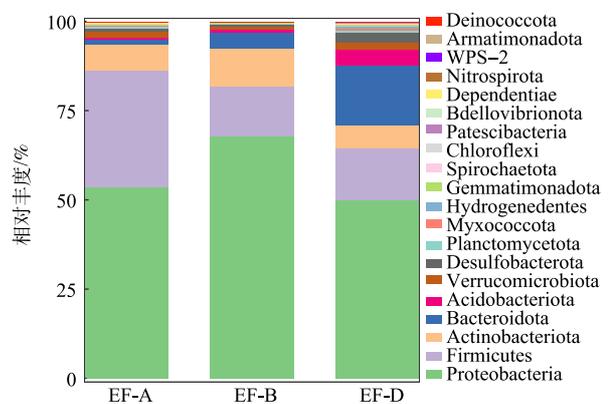
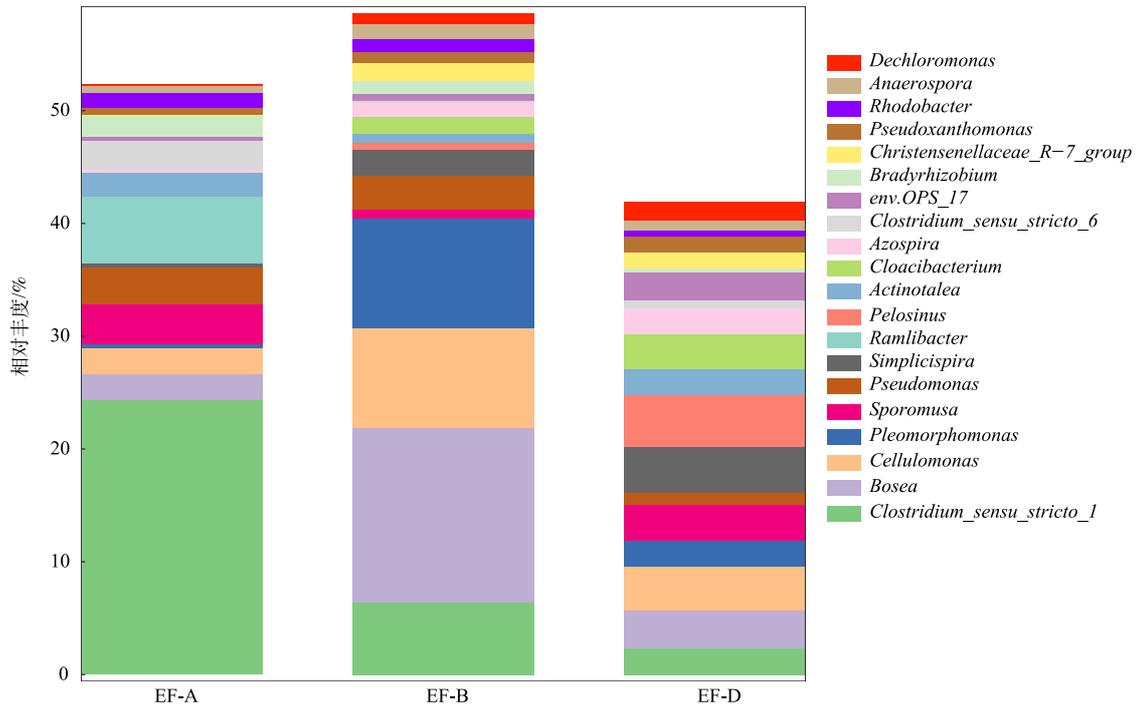
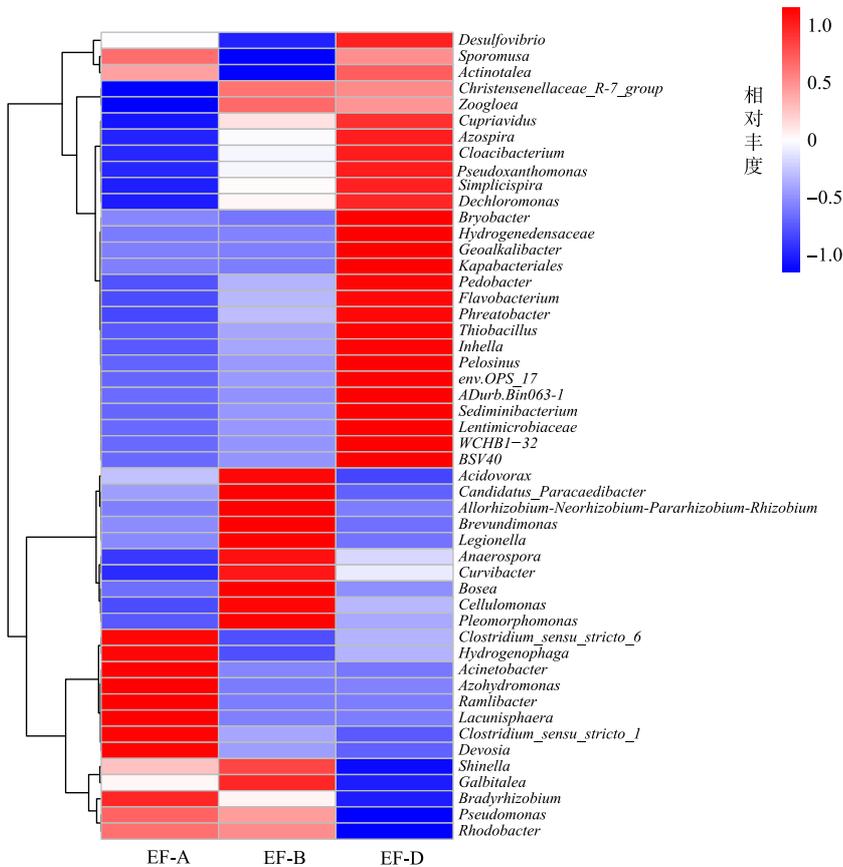


图 8 滤柱主体层门水平主要细菌

Fig. 8 Main bacteria at the door level in the main layer of the filter column



(a) 滤柱主体层属水平上优势菌群组成



(b) 滤柱主体层属水平上丰度热图

图 9 滤柱主体层属水平细菌群落结构的分布及差异

Fig. 9 Distribution and differences in bacterial community structure at genus level in the main layer of the filter column

用<sup>[31,37]</sup>。尽管变形菌门在3组样品中均为最丰富的门,但其中EF-D样品的相对丰度低于另外2个样品,这与已有的相关文献证实的硫自养反硝化系统结果相似<sup>[38]</sup>。此外,还观察到EF-D样品中Desulfobacterota的丰度明显大于另外2个样品,其在硫自养脱氮过程中可以发挥重要作用<sup>[39]</sup>。这些结果表明,改性陶粒有利于这些细菌门的聚集,从而增强系统氮和磷的去除效率。

由图9(a)可知,与EF-A组相比,2组样品的优势菌属发生了显著性变化。*Bosea*、*Cellulomonas*、*Pleomorphomonas*、*Rhodobacter*是EF-B组的优势菌属。*Pleomorphomonas*参与氮代谢,在脱氮除磷中起着重要作用<sup>[40]</sup>;*Rhodobacter*在厌氧条件下,可以利用铁化物作为电子供体兼碳源,进行光合作用<sup>[41]</sup>。*Simplicispira*、*Pelosinus*、*Cloacibacterium*、*Azospira*、*env.OPS\_17*是EF-D组的优势菌属。在研究中发现,从污泥中分离一种新型杆状细菌,其在*Simplicispira*属内形成了独特的谱系,且与S关系密切<sup>[42]</sup>,这可能与黄铁矿自养反硝化相关。*Pelosinus*作为Fe(III)还原细菌,可以促进铁自养反硝化过程<sup>[43]</sup>。

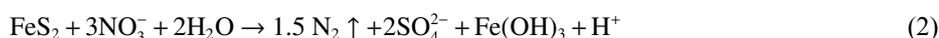
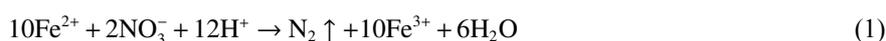
通过图9(b)热点图进一步对EF-D中相关功能菌进行说明。*Thiobacillus*(硫杆菌属),在好氧、厌氧条件下均能够将硝酸盐还原为N<sub>2</sub>,并将硫化物氧化为硫酸盐<sup>[44]</sup>。*Flavobacterium*(黄杆菌属)其在黄铁矿驱动的自养反硝化体系中,属于优势菌属,参与好氧异氧硝化反应<sup>[45]</sup>。在前人的研究下,已经证实了*Shinella*和*Acidovorax*为异养硝化好氧反硝化菌<sup>[46]</sup>;*Brevundimonas*通过利用无机物为电子供体,可以使反硝化性能增强<sup>[47]</sup>。

### 3 讨论

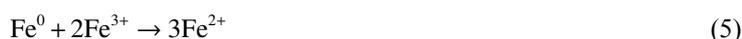
#### 3.1 氮的去除机理

氨氮的去除主要是通过微生物的硝化作用。生物炭对低质量浓度氨氮有良好的吸附作用,在一定程度上促进了氨氮的去除<sup>[48]</sup>;其较大的比表面积和发达的孔隙结构有利于硝化菌的聚集<sup>[49]</sup>。添加适量的铁粉可以增强生物酶的活性,提高生物处理效率<sup>[50]</sup>。

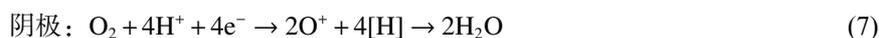
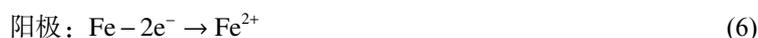
硝态氮的去除主要通过以下3个途径实现:传统的反硝化脱氮,基于零价铁和黄铁矿的铁自养反硝化和硫自养反硝化。传统的反硝化菌为厌氧异养型细菌,其转化硝态氮严格依赖碳源;而在微生物群落分析中发现存在好氧反硝化菌,说明滤层中存在传统的反硝化脱氮作用。基于黄铁矿的自养反硝化可以用式(1)、式(2)表示<sup>[12]</sup>。参与这2步反应的细菌包括铁细菌和硫细菌等细菌,他们的酶为这两步反应起着重要催化作用。添加的生物炭一方面可以释放挥发性有机化合物,为低C/N下的细菌的生长提供碳源;另一方面,通过对铁、硫细菌等细菌的富集作用来促进反硝化过程<sup>[51]</sup>。



厌氧条件下Fe(0)以其腐蚀产生的H<sub>2</sub>为电子供体,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N为电子受体生成N<sub>2</sub><sup>[32]</sup>(式(3)、(4))。Fe(0)可与基于黄铁矿自养反硝化生成的Fe<sup>3+</sup>反应来增加Fe<sup>2+</sup>的质量浓度(式(5)),从而实现Fe(III)/Fe(II)循环。同时,生成的Fe<sup>2+</sup>也能够为反硝化反应提供更多的电子。增加铁离子还可以加速自养反硝化的电子转移速率,从而提高反硝化性能<sup>[52]</sup>。



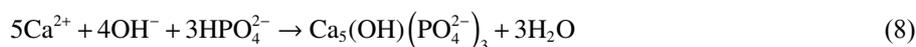
此外,铁粉和生物炭联合应用,可以构成铁-碳微电解体系。铁和生物炭分别充当阳极和阴极材料,形成大量的微电池,然后在反应过程中形成Fe(II)和[H](式(6)、式(7))。它们具有高度活性,可以分解大多数有机污染物<sup>[53]</sup>。较高的[H]产生量还可以促进自养反硝化菌的代谢<sup>[54]</sup>。



尽管在硝酸盐氮、亚硝酸盐氮的脱氮过程中，异养反硝化、铁自养反硝化都可能起着重要作用，但从 EF-D 与 EF-C、EF-B 反应器脱氮效果的对比分析来看，在上述多种脱氮途径中硫自养反硝化可能起着主要作用。这是因为，从 EF-D 的 XRD、XPS 图谱看，EF-D 填料表面存在硫酸盐和硫离子，其可能是黄铁矿自养反硝化生成的中间产物；从微生物热点图（图 9(b)）看，EF-B 中硫杆菌属、黄杆菌属比重较低，而 EF-D 中硫杆菌属、黄杆菌属为优势菌群，说明硫细菌在自养反硝化过程中可能起着主要作用。

### 3.2 磷的去除机理

生物滤池除磷的途径为化学除磷以及生物除磷。生物除磷主要依据增强型生物除磷理论 (Enhanced biological phosphorus removal, EBPR)，聚磷菌于交替的厌氧和好氧条件下释放吸收磷并将其转化为细胞内的聚合磷酸盐，并通过排除富含磷的污泥达到除磷目的<sup>[55]</sup>。铁是微生物生长的必要元素，它是生物氧化酶系中细胞色素的重要组成部分，在生物氧化中起电子传递作用，对细菌繁殖和酶的分泌有一定的促进作用，可以促进微生物生长和磷的去除<sup>[56]</sup>。化学除磷一方面通过过滤层石灰石对磷的吸附作用，另一方面铁离子及其氢氧化物也在除磷中发挥重要作用<sup>[3]</sup>。此外，生物炭吸附可能也起到了相应的除磷作用<sup>[57]</sup>。黄铁矿作为硫自养反硝化的电子供体，而铁碳微电解中促进了自养反硝化过程中铁离子的生成<sup>[54]</sup>，从而提高了除磷效率。



## 4 结论

1) 在温度为 20 ℃，HRT 为 5.9 h，C/N 比约为 1:2 的条件下，改性陶粒滤池比普通陶粒滤池对 TN、TP 的去除率分别提高了 91.05%、14.99%。

2) 铁碳微电解、硫自养反硝化、铁自养反硝化以及传统反硝化等协同作用强化了反硝化脱氮。生物炭通过吸附作用、对微生物的富集作用有利于增强污水脱氮除磷效果。

3) 零价铁、黄铁矿和生物炭修饰的陶粒-复合改性陶粒生物滤池，对污水处理厂的低碳尾水具有极好的反硝化脱氮和除磷效果。

### 参考文献

- [1] QU J, WANG H, WANG K, et al. Municipal wastewater treatment in China: development history and future perspectives[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(6): 88.
- [2] SAGBERG P, GRUNDNES BERG K. Cost optimisation of nitrogen removal in a compact nitrogen and phosphorus WWTP[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(9): 147-154.
- [3] SHEN Y, ZHUANG L, ZHANG J, et al. A study of ferric-carbon micro-electrolysis process to enhance nitrogen and phosphorus removal efficiency in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 706-712.
- [4] FENG Y, PENG Y, WANG B, et al. A continuous plug-flow anaerobic/aerobic/anoxic/aerobic (AOAO) process treating low COD/TIN domestic sewage: realization of partial nitrification and extremely advanced nitrogen removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 145387.
- [5] GE Z, WEI D, ZHANG J, et al. Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: three years of pilot study[J]. *Water Research*, 2019, 148: 153-161.
- [6] HU Y, WU G, LI R, et al. Iron sulphides mediated autotrophic denitrification: an emerging bioprocess for nitrate pollution mitigation and sustainable wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020, 179: 115914.
- [7] XU Z, LI Y, ZHOU P, et al. New insights on simultaneous nitrate and phosphorus removal in pyrite-involved mixotrophic denitrification biofilter for a long-term operation: performance change and its underlying mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 845: 157403.
- [8] WANG Y, WU G, ZHENG X, et al. Synergistic ammonia and nitrate removal in a novel pyrite-driven autotrophic denitrification biofilter[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 355: 127223.
- [9] CHEN Y, SHAO Z, KONG Z, et al. Study of pyrite based autotrophic denitrification system for low-carbon source stormwater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101414.
- [10] LI R, MORRISON L, COLLINS G, et al. Simultaneous nitrate and phosphate removal from wastewater lacking organic matter through microbial oxidation of pyrrhotite coupled to nitrate reduction[J]. *Water Research*, 2016, 96: 32-41.

- [11] DU M, ZHANG Y, HUSSAIN I, et al. Effect of pyrite on enhancement of zero-valent iron corrosion for arsenic removal in water: a mechanistic study[J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 744-753.
- [12] LIU X, XIN X, YANG W, et al. Effect mechanism of micron-scale zero-valent iron enhanced pyrite-driven denitrification biofilter for nitrogen and phosphorus removal[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2023, 46(12): 1847-1860.
- [13] MANZANO R, DIQUATTRO S, ROGGERO P P, et al. Addition of softwood biochar to contaminated soils decreases the mobility, leachability and bioaccessibility of potentially toxic elements[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139946.
- [14] QIN Y, ZHU X, SU Q, et al. Enhanced removal of ammonium from water by ball-milled biochar[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(6): 1579-1587.
- [15] ASHOORI N, TEIXIDO M, SPAHR S, et al. Evaluation of pilot-scale biochar-amended woodchip bioreactors to remove nitrate, metals, and trace organic contaminants from urban stormwater runoff[J]. *Water Research*, 2019, 154: 1-11.
- [16] JI B, CHEN J, MEI J, et al. Roles of biochar media and oxygen supply strategies in treatment performance, greenhouse gas emissions, and bacterial community features of subsurface-flow constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122890.
- [17] MENG F, FENG L, YIN H, et al. Assessment of nutrient removal and microbial population dynamics in a non-aerated vertical baffled flow constructed wetland for contaminated water treatment with composite biochar addition[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 355-361.
- [18] LI J, FAN J, LIU D, et al. Enhanced nitrogen removal in biochar-added surface flow constructed wetlands: dealing with seasonal variation in the north China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(4): 3675-3684.
- [19] 王祝来, 薛琪, 林子增, 等. 固体废弃物制备陶粒的专利申请研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 47(11): 2455-2458.
- [20] WANG H, XU J, LIU Y, et al. Preparation of ceramsite from municipal sludge and its application in water treatment: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 112374.
- [21] 潘禄亭, 谢欣珏, 王九成, 等. 脱氮除磷生物滤池填料制备及其对农村生活污水的处理效果[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(9): 230-236.
- [22] NGUYEN T T, NGO H H, GUO W, et al. Effects of sponge size and type on the performance of an up-flow sponge bioreactor in primary treated sewage effluent treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(5): 1416-1420.
- [23] 宋姿. 新型载体 MBBR 脱氮性能及其影响因素研究[D]. 天津城建大学, 2020.
- [24] CHEN H, ZHAO X, CHENG Y, et al. Iron robustly stimulates simultaneous nitrification and denitrification under aerobic conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1404-1412.
- [25] CHEN H, XUE G, JIANG M, et al. Advanced nitrogen removal from the biological secondary effluent of dyeing wastewater via a biological-ferrous-carbon nitrification and denitrification process[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(108): 106951-106959.
- [26] 陈红, 谢静, 成钰莹, 等. 零价铁强化生物硝化效能及机理研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(10): 5372.
- [27] TONG S, RODRIGUEZ-GONZALEZ L C, FENG C, et al. Comparison of particulate pyrite autotrophic denitrification (PPAD) and sulfur oxidizing denitrification (SOD) for treatment of nitrified wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 75(1): 239-246.
- [28] WANG Q, ROGERS M J, NG S S, et al. Fixed nitrogen removal mechanisms associated with sulfur cycling in tropical wetlands[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116619.
- [29] ZHENG F, FANG J, GUO F, et al. Biochar based constructed wetland for secondary effluent treatment: waste resource utilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134377.
- [30] PENG Y, HE S, WU F. Biochemical processes mediated by iron-based materials in water treatment: enhancing nitrogen and phosphorus removal in low C/N ratio wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145137.
- [31] XIN X, LIU S, QIN J, et al. Performances of simultaneous enhanced removal of nitrogen and phosphorus via biological aerated filter with biochar as fillers under low dissolved oxygen for digested swine wastewater treatment[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, 44(8): 1741-1753.
- [32] KIM I, CHA D K. Effect of low temperature on abiotic and biotic nitrate reduction by zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142410.
- [33] LI Q, JIANG Z, ZHENG J, et al. Interaction of pyrite with zerovalent iron with superior reductive ability via Fe(II) regeneration[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(8): 2713-2725.
- [34] TIAN T, ZHOU K, LI Y S, et al. Phosphorus recovery from wastewater prominently through a Fe(II)-P oxidizing pathway in the autotrophic iron-dependent denitrification process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(18): 11576-11583.
- [35] WANG C, XU Y, HOU J, et al. Zero valent iron supported biological denitrification for farmland drainage treatments with low organic carbon: performance and potential mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1044-1053.
- [36] TIAN T, ZHOU K, XUAN L, et al. Exclusive microbially driven autotrophic iron-dependent denitrification in a reactor inoculated with activated sludge[J]. *Water Research*, 2020, 170: 115300.
- [37] ZHANG M, QIAO S, SHAO D, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by combined anammox and denitrifying phosphorus removal process[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, 93(1): 94-104.
- [38] ZHOU W, 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.
- [39] RINCÓN-TOMÁS B, LANZÉN A, SÁNCHEZ P, et al. Revisiting the Mercury cycle in marine sediments: a potential multifaceted role for desulfobacterota[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133120.
- [40] MADHAIYAN M, JIN T Y, ROY J J, et al. Pleomorphomonas diazotrophica sp. nov., an endophytic N-fixing bacterium isolated from root tissue of jatropha curcas L[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2013, 63(Pt\_7): 2477-2483.
- [41] PEREIRA L, SARAIVA I H, OLIVEIRA A S F, et al. Molecular structure of FoxE, the putative iron oxidase of *rhodobacter ferrooxidans* SW2[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2017, 1858(10): 847-853.
- [42] SIDDIQI M Z, SOK W, CHOI G, et al. Simplicispira hankyongi sp. nov., a novel denitrifying bacterium isolated from sludge[J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2020, 113(3): 331-338.

- [43] RAY A E, CONNON S A, NEAL A L, et al. Metal transformation by a novel pelosinus isolate from a subsurface environment[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9.
- [44] SHAO M F, ZHANG T, FANG H H P. Sulfur-driven autotrophic denitrification: diversity, biochemistry, and engineering applications[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 88(5): 1027-1042.
- [45] LI R, ZHANG Y, GUAN M. Investigation into pyrite autotrophic denitrification with different mineral properties[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118763.
- [46] MIAO X, XU J, YANG B, et al. Indigenous mixotrophic aerobic denitrifiers stimulated by oxygen micro/nanobubble-loaded microporous biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 391: 129997.
- [47] DU C, CUI C, QIU S, et al. Microbial community shift in a suspended stuffing biological reactor with pre-attached aerobic denitrifier[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2017, 33(7): 148.
- [48] 钟文晶, 符帝俊, 齐丹, 等. 生物炭制备及其在水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 2023, 49(1): 26-30.
- [49] 曾琳, 何月玲, 贾林春, 等. 生物炭强化污水脱氮研究进展[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2023, 49(4): 154-162.
- [50] LIU H, CHEN Z, GUAN Y, et al. Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: a review[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 51-62.
- [51] Distinct roles of biochar and pyrite substrates in enhancing nutrient and heavy metals removal in intermittent-aerated constructed wetlands: performances and mechanism[J]. *Environmental Research*, 2024, 258: 119393.
- [52] WANG J, LI G, YIN H, et al. Bacterial response mechanism during biofilm growth on different metal material substrates: EPS characteristics, oxidative stress and molecular regulatory network analysis[J]. *Environmental Research*, 2020, 185: 109451.
- [53] AN L, XIAO P. Zero-valent iron/activated carbon microelectrolysis to activate peroxydisulfate for efficient degradation of chlortetracycline in aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(33): 19401-19409.
- [54] XIANG W, ZHANG X, CHEN J, et al. Biochar technology in wastewater treatment: a critical review[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126539.
- [55] REY-MARTÍNEZ N, BADIA-FABREGAT M, GUIASOLA A, et al. Glutamate as sole carbon source for enhanced biological phosphorus removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 1398-1408.
- [56] 孙翠平, 周维芝, 赵海霞. 铁强化微生物除磷的效能及机理[J]. *山东大学学报(工学版)*, 2014, 45(2): 82-88.
- [57] 刘凌言, 陈双荣, 宋雪燕, 等. 生物炭吸附水中磷酸盐的研究进展[J]. *环境工程*, 2021, 38(11): 91-97.

(责任编辑: 曲娜)

## Effect of composite modified ceramsite biofilter to strengthen the nitrogen and phosphorus removal from wastewater plant tail water

SONG Rui, YU Jian\*

College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

\*Corresponding author, E-mail: [jianyu@hnu.edu.cn](mailto:jianyu@hnu.edu.cn)

**Abstract** With the improvement of the discharge standard of urban wastewater treatment plants, the advanced treatment of low-carbon tailwater of secondary wastewater has become a common concern. In this study, iron powder, pyrite and biochar were used to modify ordinary ceramsite, and the effect of modified ceramsite as fillers on the removal effects of nitrogen and phosphorus from low-carbon tailwater of sewage plants were investigated through comparative experiments. Under temperature of 20 °C, HRT of 5.9 h, and C/N ratio of about 1:2, the removal rates of TN and TP by the modified ceramsite filter were 98.45% and 69.03%, which were significantly higher than that in the ordinary ceramsite filter of 7.4% and 54.04%. Denitrification, iron-based autotrophic denitrification, sulfur-based autotrophic denitrification, and enriching microbial by biochar synergistically strengthened the denitrification of low-carbon tailwater, and enhanced the denitrification performance of the system; TP removal was a result of the joint action of biological and chemical precipitation. This study provides a good technical solution for the advanced treatment of municipal secondary wastewater treatment plant tailwater, which is of great significance for water environmental protection.

**Keywords** modified ceramsite; iron powder; pyrite; biochar; autotrophic denitrification; microbial diversity