

新型单质硫自养生物膜反应器脱氮性能研究

姚鹏程^{1,2}, 袁怡^{1,2*}, 龙震宇^{1,2}, 谈家彬³

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;
2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 江苏 苏州 215009;
3. 江苏清溢环保设备有限公司, 江苏 扬州 225200)

摘要: 在上流式反应器中添加尼龙填料, 并以小颗粒单质硫和 NaHCO_3 作为底物构建自养高效脱氮系统。在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下, 经过 70 d 运行, 在 HRT 为 2.4 h、进水 NO_3^- -N 浓度为 150 mg/L 时, 达到 $1.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的最大稳定脱氮能力。启动初期, 应该缓慢提高进水 NO_3^- -N 负荷来驯化反应器。S/N (摩尔) 批次试验发现, 在最佳摩尔比为 10 时, NO_3^- -N 的转化率为 90%; 而摩尔比低于 10 时, NO_3^- -N 转化速率随着单质硫粉浓度增大而增大, 且摩尔比为 1.1 时, 会出现 NO_2^- -N 积累。由于传质效率低和单质硫流失问题, 连续流反应器中 S/N (摩尔) 比宜在 5.5 以上, 防止出现 NO_2^- -N 积累。当进水 NO_3^- -N 浓度为 150 mg/L、HRT 为 2.4 h 时, 控制温度从 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 缓慢降至 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 反应器脱氮能力稳定在 $1.4 \sim 1.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 说明本反应器对温度下降适应性较强, 具备常温下高效运行的能力。

关键词: 单质硫; 自养反硝化; 生物膜反应器; S/N (摩尔) 比; 温度影响

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0181-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.041

Study on denitrification performance of a new elemental sulfur autotrophic biofilm reactor

YAO Peng-cheng^{1,2}, YUAN Yi^{1,2*}, LONG Zhen-yu^{1,2}, TAN Jia-bin³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Qingyi Environmental Protection Equipment Co., Ltd., Yangzhou 225200, China)

Abstract: A high efficient autotrophic nitrogen-removing system is developed by adding nylon filler in an upflow reactor and using fine elemental sulfur particles and NaHCO_3 as substrates. The maximum stable nitrogen removal capacity $1.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ is achieved after 70 days' operation with an influent NO_3^- -N concentration of $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and a HRT of 2.4 h at $35 \pm 1^\circ\text{C}$. At the beginning of the startup, the volumetric loading rate of NO_3^- -N in influent shall be increased slowly in order to acclimate the reactor. It is found from the S/N (mol) batch experiments that the conversion rate of NO_3^- -N can reach 90% under the optimum S/N molar ratio of 10. When the molar ratio of S/N is lower than 10, the conversion rate of NO_3^- -N increases with the increase of the concentration of elemental sulfur. The NO_2^- -N accumulation occurs when the molar ratio of S/N is 1.1. Due to the problems of low mass transfer efficiency and elemental sulfur loss, it is necessary to ensure S/N molar ratio above 5.5 in the continuous reactor to prevent the occurrence of NO_2^- -N accumulation. The nitrogen removal rate of the reactor can remain stable at $1.4 \sim 1.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ when the NO_3^- -N concentration in influent is $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT is 2.4 h, the temperature decreases slowly from $35 \pm 1^\circ\text{C}$ to $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. It reveals that the reactor has strong adaptability to temperature drop and has the ability to run efficiently at normal temperature.

Key words: elemental sulfur; autotrophic denitrification; biofilm reactor; S/N (mol) ratio; influence of temperature

近年来,许多地区的地表水和地下水受到硝酸盐或亚硝酸盐污染的现象日益增多^[1]。“削源”——从源头上减少氮素排放,是防治硝酸盐污染的有效办法。一些高硝态氮低碳废水^[2-4],工程上常用生物异养反硝化处理。但此类废水中有机物含量低,需要额外投加有机物,若投加过量会产生出

水有机物剩余的二次污染问题。而硫自养反硝化具有无需投加有机物、剩余污泥少、反应速率快等优势,逐渐受到工程界的重视。

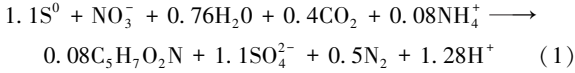
硫自养反硝化是指功能微生物利用还原态的硫作为电子供体,将 NO_3^- -N 还原为 N_2 的过程。其中,单质硫(S^0) 廉价无毒,稳定,还能作为载体供微生

收稿日期: 2017-11-21; 修回日期: 2018-03-12

基金项目: 扬州市科技局“绿杨金凤计划”项目(yzlyjfh2016yb059); 国家研发计划项目(2016YFC0401103); 江苏省特色优势学科二期项目; 江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目; 苏州市分离净化材料与技术重点实验室项目(SZS201512)

作者简介: 姚鹏程(1993-), 男, 硕士生; 袁怡(1977-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为废水处理理论与技术, 通讯联系人, yiyuansuzhou@163.com。

物生长^[5],因而,近年来单质硫型自养反硝化受到广泛关注和研究,其化学计量式^[6]如下:



去除 1 mol NO₃⁻-N 需要消耗 1.1 mol 单质硫。但由于单质硫在水中的溶解度极低,在 20℃ 下仅为 5 μg/L^[7],需要过量投加。目前,多数单质硫型自养反硝化工艺采用固定床反应器(PBR)的形式^[8-12],脱氮水平较低,底物的溶解过程是其限速步骤。有研究发现^[2,13],单质硫颗粒粒径越小,同等条件下获得脱氮速率越高;Sahinkaya 等^[14]研究发现,只添加单质硫和碳酸氢钠的反应器比填充单质硫、石灰石、活性炭(体积比 1:1:1)的反硝化速率快 4 倍左右,这为开发出高效脱氮反应器提供了途径。另外,大部分硫自养菌属于嗜中温菌(30~35℃)^[15-20],运行条件苛刻。然而提高生物量时,会减弱温度变化对其整体的影响^[21]。

因此,本研究在上流式反应器中添加尼龙填料富集微生物,同时用碳酸氢钠和定期投加过量细小单质硫的方式改善反应器的传质效果,以期获得更高的脱氮效率,同时考察常温下运行能力,为该反应器形式的单质硫自养反硝化工艺实际工程应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示,反应器主体为有机玻璃柱,反应区高度为 60 cm,底部内径为 8 cm,有效体积为 3 L,在反应区加入长度为 60 cm 的尼龙弹性填料。图 1 中,1 为人工配水桶;2 为蠕动泵,将人工配水从底部送入反应器;3 为蠕动泵,将反应区上部的水回流(回流比为 10)到反应器底部,提供一定的上升流速;4 为尼龙填料;5 为挡板,实现泥、水、气分离;6 为集气瓶;7 为出水二沉池。

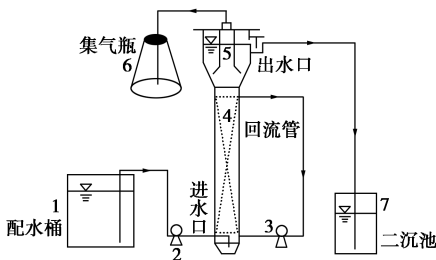


图 1 反应器示意图

1.2 接种污泥

苏州某污水处理厂污泥浓缩池中的污泥在

200 mg NO₃⁻-N/L 的条件下,前 15 天投加硫代硫酸钠,后 10 天投加单质硫粉进行定向驯化。反应器接种前述驯化后的污泥 1.5 L,MLSS = 4 800 mg/L, VSS:TSS = 0.65。

1.3 人工配水

进水模拟高浓度含 NO₃⁻-N 的低 C/N 比废水。NO₃⁻-N 由 NaNO₃ 按需配制,反应器内过量投加 S⁰ 含量 ≥ 99.5% 的升华硫,粒径为 60~80 目,NaHCO₃ 按(无机 C)/N = 0.76 投加。其余成分为:KH₂PO₄ 10 mg/L, CaCl₂ · 2H₂O 240 mg/L, MgCl₂ · 7H₂O 320 mg/L,微量元素 I 1 mL/L,微量元素 II 1.25 mL/L。微量元素的组成:微量元素 I EDTA 5 000 mg/L, FeSO₄ 5 000 mg/L;微量元素 II EDTA 5 000 mg/L, ZnSO₄ · 7H₂O 430 mg/L, CoCl₂ · 6H₂O 240 mg/L, MnCl₂ · 4H₂O 990 mg/L, CuSO₄ · 5H₂O 250 mg/L, NaMoO₄ · 2H₂O 220 mg/L, NiCl₂ · 6H₂O 190 mg/L, H₃BO₄ 14 mg/L, NaWO₄ · 2H₂O 50 mg/L。

1.4 试验方法

1.4.1 硫/氮比批次试验

在 1 L 的血清瓶中接种有一定脱氮能力的污泥,MLSS 为 3 000 mg/L。控制进水 NO₃⁻-N 浓度为 100 mg/L,放入恒温振荡箱中反应[(35±0.5)℃, 200 r/min]。按 S/N(摩尔)比为 1.1、2、5、10、20 投加单质硫,反应 8 h。每组 3 个平行试验,考察 S/N(摩尔)比对硫自养反硝化的影响。

1.4.2 单质硫生物膜反应器的启动

采用缩短 HRT 和提高浓度的方式提高进水负荷,考察反应器的出水水质及反应器在不同进水硝酸盐容积负荷下的脱氮效率。运行参数如表 1(1~5 阶段)所示。

表 1 连续流试验运行参数

阶段	进水 NO ₃ ⁻ -N 浓度/(mg·L ⁻¹)	HRT/h	温度/℃
1	70	7.1	35±1
2	70	5.0	
3	70	1.9	
4	150	1.9	
5	150	2.4	35±1
A	150	2.4	35±1
B	150	2.4	26.5±1.5
C	150	2.4	20±0.5

1.4.3 温度对反应器硫自养反硝化的影响

待反应器运行稳定后,保证其他条件不变,控制

温度从 $(35\pm 1)^\circ\text{C}$ 降低至 $(26.5\pm 1.5)^\circ\text{C}$,最后降低至 $(20\pm 0.5)^\circ\text{C}$,见表1(A、B、C阶段),考察反应器在常温下运行的能力。

1.5 分析项目及方法

1.5.1 水质指标的测定

指标测定按照文献[22]所述操作。水样经 $0.22\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,用离子色谱(戴安 ICS-900)测定 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 浓度;pH用pHS-3TC计测定;SS、VSS采用重量法测定;水温采用温度计测量。

1.5.2 SEM 镜像分析

取出反应器上、中、下部的部分填料依次通过戊二醛固定、乙醇梯度脱水和喷金预处理后,用Quanta FEG 250扫描电子显微镜观察微生物形态和微生物附着密集程度。

2 结果

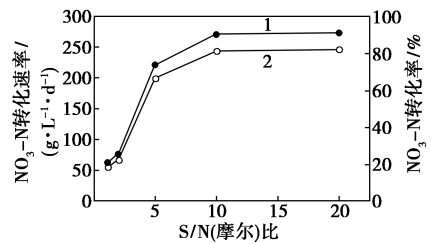
2.1 S/N(摩尔)比对单质硫自养反硝化的影响

在 $(35\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下,S/N(摩尔)比为1.1、2、5、10、20时的底物变化及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率见图2。当单质硫粉量为单质硫自养反应的理论值S/N比=1.1时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率仅为 $56.3\ \text{g}/(\text{L}\cdot\text{h})$,还出现 $3.2\ \text{mgNO}_2^- - \text{N}/\text{L}$ 积累,占 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化量的16.7%。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率随单质硫粉浓度增大而增大,在S/N比为10时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的转化率为90%, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率达到 $244.6\ \text{g}/(\text{L}\cdot\text{h})$,是S/N=1.1时的4.3倍。而S/N比高达20时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的转化率小幅提升为91%。每组的 $\Delta\text{SO}_4^{2-} - \text{S}:\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在0.98~1.20。

2.2 单质硫自养生物膜反应器的启动

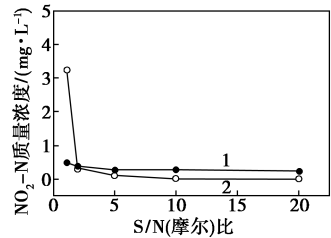
反应器在 $(35\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下运行70 d,试验采用人工配水,进水中的 $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 浓度约为 $25\ \text{mg}/\text{L}$,主要来源于自来水。反应器的水质变化如图3所示。阶段1,反应器运行18 d,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度在 $70\ \text{mg}/\text{L}$ 左右,HRT为7.1 h。前6 d,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度在 $7.1\ \text{mg}/\text{L}$ 以下,无 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 出现。第7~11 d开始出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,浓度在 $7.0\sim 15.6\ \text{mg}/\text{L}$ 。而在第10 d投加硫粉后,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 消失,且出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度降低至 $1.3\ \text{mg}/\text{L}$ 。此阶段出水 $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 浓度升至 $127\sim 230\ \text{mg}/\text{L}$ 。反应器脱氮速率达到 $0.21\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率达到了85%。

阶段2和阶段3(始于第19 d和40 d),分别缩短HRT至4 h和1.9 h。反应器在调整HRT初



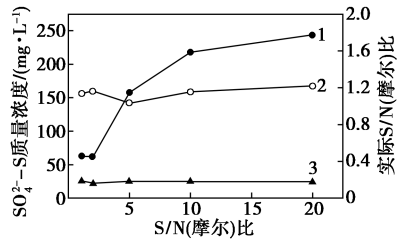
1— $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化率;2— $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率

(a)不同S/N(摩尔)下 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化率及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率



1— $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 进水浓度;2— $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 出水浓度

(b)不同S/N(摩尔)下的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度变化



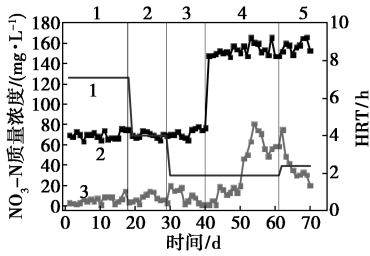
1— $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 出水浓度;2—S/N(摩尔)比;3— $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 进水浓度

(c)不同S/N(摩尔)下的 $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 浓度变化及实际S/N(摩尔)比

图2 不同S/N(摩尔)比对单质硫自养反硝化的影响

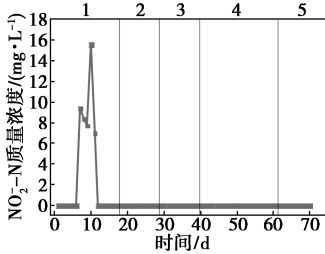
期都出现了出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度短暂升高现象,运行一段时间后,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度稳定在 $10\ \text{mg}/\text{L}$ 以下。在第40 d,反应器的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除速率达到 $0.95\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。

第4阶段,反应器运行41~61 d,保持HRT不变,将进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度由 $70\ \text{mg}/\text{L}$ 提高至 $148\ \text{mg}/\text{L}$,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 容积负荷升至 $1.87\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。然而,从第44 d起,反应器中有大量气泡携带污泥、细小单质硫粉上浮,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度由 $5.6\ \text{mg}/\text{L}$ 上升至 $18.9\ \text{mg}/\text{L}$,出水水质恶化,到第51 d,出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度持续上升至 $46.7\ \text{mg}/\text{L}$,出水 $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 浓度降至 $300\ \text{mg}/\text{L}$ 以下,大量的污泥、单质硫粉漂浮在反应器上端的沉淀区。于是,在第62 d(第5阶段)搅拌沉淀区上浮的污泥,将仍然上浮的少量细小污泥排出,并延长HRT至2.4 h。之后,反应器出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度降低,最终稳定在 $30\sim 35\ \text{mg}/\text{L}$,出水 $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$ 浓度上升至 $330\sim 356\ \text{mg}/\text{L}$,反应器的脱氮能力达到 $1.3\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率为86%。

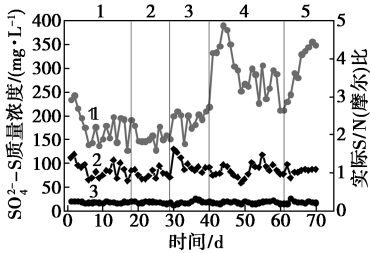


1—HRT;2—NO₃⁻-N 进水浓度;3—NO₃⁻-N 出水浓度

(a) HRT 和 NO₃⁻-N 浓度变化

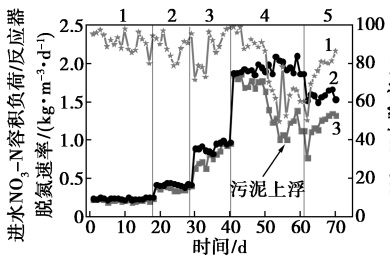


(b) 出水 NO₂⁻-N 浓度变化



1—SO₄²⁻-S 出水浓度;2—S/N(摩尔)比;3—SO₄²⁻-S 进水浓度

(c) SO₄²⁻-S 浓度变化



1—NO₃⁻-N 去除率;2—NO₃⁻-N 进水负荷;3—脱氮速率

(d) NO₃⁻-N 进水负荷、脱氮速率及去除率

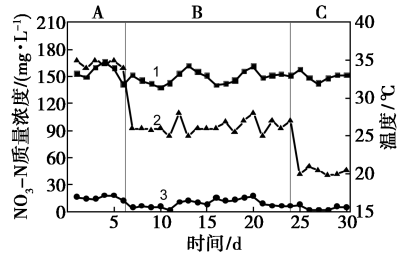
图 3 反应器水质及脱氮能力变化

2.3 温度对硫自养反硝化的影响

如图 4 所示,随着温度逐步下降,反应器出水 NO₃⁻-N 浓度仍能维持在 30 mg/L 以下。此阶段 pH 进水为 8.0~8.5,出水下降至 6.5~7.5, ΔSO₄²⁻-S : ΔNO₃⁻-N 在 0.92~1.20。出水 NO₂⁻-N、NH₄⁺-N 浓度一直分别低于 0.4、2.0 mg/L,无异常波动。A、B、C 阶段都能保持 90% 以上的 NO₃⁻-N 去除率,脱氮速率分别为 1.39、1.39、1.45 kg/(m³·d)。

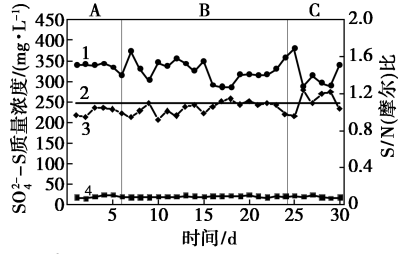
2.4 SEM 镜像

图 5(a) 为尼龙填料的电镜扫描结果,微生物附



1—NO₃⁻-N 进水浓度;2—温度;3—NO₃⁻-N 出水浓度

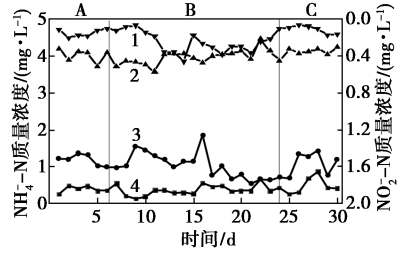
(a) 温度和 NO₃⁻-N 浓度变化



1—SO₄²⁻-S 出水浓度;2—理论 S/N(摩尔)比;

3—实际 S/N(摩尔)比;4—SO₄²⁻-S 进水浓度

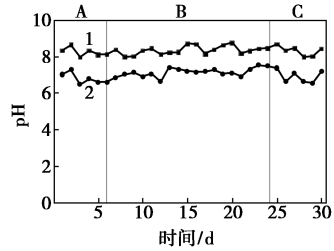
(b) SO₄²⁻-S 浓度变化和 S/N(摩尔)比



1—NO₂⁻-N 出水浓度;2—NO₂⁻-N 进水浓度;

3—NH₄⁺-N 出水浓度;4—NH₄⁺-N 进水浓度

(c) NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度变化



1—进水 pH;2—出水 pH

(d) pH 变化

图 4 温度下降对单质硫自养生物膜反应器的影响着情况和微生物的形态分别见图 5(b)~(d)。可以发现,反应器上、中、下部生物膜中有大量的短杆状微生物,且上、中、下部填料上的微生物数量依次增多。

3 讨论

3.1 S/N(摩尔)比对单质硫自养反硝化的影响

通过 S/N(摩尔)比试验发现,单质硫浓度对反

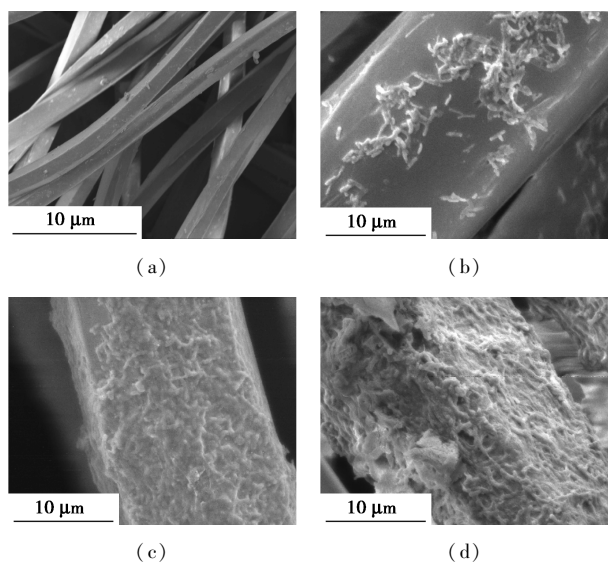


图5 SEM 镜像

硝化效果影响很大。当 S/N (摩尔)比低于10时,反应器的 $NO_3^- - N$ 转化速率随着 S/N (摩尔)比的增大而增大,这是由于更高的单质硫浓度增加了总的单质硫表面积,强化了单质硫从固态到水中的传质。而当 S/N (摩尔)比超过10时,超过了表面积阈值,单质硫传质不再是限制步骤^[19],所以 $NO_3^- - N$ 转化速率提升不明显。而在单质硫粉不足[S/N (摩尔)比=1.1]时,由于电子供体不足,导致 $NO_2^- - N$ 还原为 N_2 过程受到抑制,还会出现 $NO_2^- - N$ 积累的现象。

而在连续流试验初期,按批次结果过量投加单质硫。启动时,投加6 g单质硫粉, S/N 比为10.9,但第5 d就出现了 $NO_2^- - N$ 积累,此时反应器中的 S/N 比为5.5。由于 $NO_2^- - N$ 的毒性更大,所以以不出现 $NO_2^- - N$ 积累时的 S/N 比为最低投加量,在之后的运行中保证反应器中的 S/N 比5.5以上,未出现 $NO_2^- - N$ 积累。连续流 S/N 比高于批次试验,可能是由于混合效果不同和连续流中存在部分单质硫粉流失现象引起的。

3.2 单质硫自养反硝化生物膜反应器的脱氮性能

每次的提升负荷幅度分别为0.10、0.56、1.00 $kg/(m^3 \cdot d)$ 。很明显发现,当幅度较小时[0.10 $kg/(m^3 \cdot d)$],反应器适应性很好;当幅度为0.56 $kg/(m^3 \cdot d)$ 时,反应器需要时间适应;而当提升幅度达到1.00 $kg/(m^3 \cdot d)$ 时,污泥和反应器会难以承受,从而出现污泥上浮现象。因此,启动硫自养反硝化工艺时,应缓慢[0.10~0.56 $kg/(m^3 \cdot d)$]提高进水负荷,驯化反应器。本生物膜反应系统在 $(35 \pm 1)^\circ C$ 下,经过70 d的运行,反应脱氮能力由0.2 $kg/(m^3 \cdot d)$ 上升至1.3 $kg/(m^3 \cdot d)$,属于较高的

脱氮水平,见表2。分析其原因,一方面,反应器中加入的填料上富集了大量的微生物,反应器中微生物量较高。另一方面,本系统选用粒径细小的单质硫粉,强化了单质硫向液相中的传质;另外投加的碳酸氢钠溶于水,在高负荷下也能提供足够的无机碳源和碱度。所以相对于固定床反应器,本生物膜反应器的流态更好,基质间的传质效率更高,脱氮能力更强。

表2 单质硫自养反硝化脱氮速率

反应器类型	废水来源	温度/ $^\circ C$	脱氮速率/ $(kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1})$
PBR ^[2]	硝化渗滤液	20~25	0.68
PBR ^[8]	污水处理厂二级出水	20~30	0.15
PBR ^[9]	活性污泥法尾水处理	20~30	0.3(TN)
PBR ^[19]	人工配水	30±2	0.29
PBR ^[20]	饮用水	28~30	0.09
MBR ^[17]	人工配水	32~34	0.24
CSTR ^[13]	人工配水	19~24	1.1
生物膜	人工配水	35	1.3

3.3 温度下降对单质硫自养反硝化生物膜反应器的影响

温度越高,酶活性越高。但是在本试验中,温度逐步下降,并未导致反应器脱氮能力的下降。分析其原因,一方面,反应器内的微生物仍处于适宜的温度条件下。Park等^[23]研究发现,25~35 $^\circ C$ 属于微生物的适宜温度,所以25 $^\circ C$ 和35 $^\circ C$ 下脱氮能力相近。本反应器填料上附着的微生物为短杆状,与刘续等^[24]和马航等^[25]所观察不同,极可能驯化出与众不同的硫细菌。如*sulfurimonas*(硫单胞菌属),其最适生长温度为22 $^\circ C$ ^[16],因此当温度下降至20 $^\circ C$ 时仍处于较好的生长温度条件下。另一方面,即使温度下降对个体微生物的活性造成影响,但是生物膜上附着了大量的微生物,所以整体脱氮性能仍保持稳定。

基于以上原因,反应器运行温度由 $(35 \pm 1)^\circ C$ 下降至 $(20 \pm 0.5)^\circ C$,反应器的脱氮能力未受到负面影响,经过30 d运行,反应器脱氮能力稳定在1.4~1.5 $kg/(m^3 \cdot d)$,说明本反应器具有常温下高效脱氮的能力。

4 结论

(1) 批次试验表明最佳 S/N (摩尔)比为10,此

时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的转化率为 90%, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率达 $244.6 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。S/N(摩尔)比低于 10 时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率随着单质硫粉浓度增大而增大, 在 S/N(摩尔)比为 1.1 时, 还会出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累。而超过 10 时, 对提高 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化速率帮助不大。而连续流中由于混合效果和单质硫流失问题, S/N(摩尔)比应保证大于 5.5, 以避免出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累。

(2) 在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下, 经过 70 d 运行, 在进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 容积负荷为 $1.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 单质硫自养反硝化生物膜反应器的脱氮能力达到 $1.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 脱氮能力水平较高。反应器启动初期, 应缓慢提高负荷。

(3) 当进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 $150 \text{ mg}/\text{L}$, $\text{HRT} = 2.4 \text{ h}$, 无机 C/N=0.76 时, 控制温度从 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 缓慢降低至 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的过程中, 反应器脱氮能力未受明显影响, 保持为 $1.4 \sim 1.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。说明单质硫生物膜反应器对温度下降适应性较强, 具备常温下高效运行的能力, 这可能与反应器中驯化出的短杆状微生物有关。

参考文献

[1] 袁怡, 黄勇, 李祥. 工业废水反硝化技术研究进展[J]. 工业水处理, 2013, (4): 1-5.

[2] Albert Koenig, 刘玲花. 脱氮硫杆菌处理垃圾填埋场渗滤污水的研究[J]. 环境科学, 1997, (5): 53-56.

[3] Simard M C, Masson S, Mercier G, et al. Autotrophic denitrification using elemental sulfur to remove nitrate from saline aquarium waters [J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 141 (12): 4015037.

[4] 张新龙. 光伏废水处理工艺试验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.

[5] 刘佃娜, 何圣兵, 周伟丽, 等. 硫自养反硝化强化垂直流人工湿地脱氮性能研究[J]. 中国给水排水, 2014, (3): 14-18.

[6] Sahinkaya E, Kilic A, Calimlioglu B, et al. Simultaneous bioreduction of nitrate and chromate using sulfur-based mixotrophic denitrification process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262C(22): 234-239.

[7] Steudel R, Holdt G. Solubilization of elemental sulfur in water by cationic and anionic surfactants [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1988, 27(10): 1358-1359.

[8] 李天昕, 邱诚翔, 徐昊, 等. 硫/石灰石自养反硝化处理低碳高氮城市污水的工艺[J]. 环境工程学报, 2014, (3): 1062-1066.

[9] Sahinkaya E, Kilic A, Duyuglu B. Pilot and full scale applications of sulfur-based autotrophic denitrification process for nitrate removal

from activated sludge process effluent [J]. Water Research, 2014, 60: 210-217.

[10] 刘玲花. 硫/石灰石自养反硝化工艺的研究[J]. 环境工程, 1994, (3): 3-8.

[11] 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, (1): 1-5.

[12] Zhou W, Sun Y, Wu B, et al. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(11): 1761-1769.

[13] 马航, 朱强, 朱亮, 等. 单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响[J]. 环境科学, 2016, (6): 2235-2242.

[14] 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.

[15] 张晨晓, 郭延凯, 杜海峰, 等. 硫自养反硝化反应器脱氮特性研究[J]. 河北科技大学学报, 2016, (1): 96-101.

[16] Shao M, Zhang T, Fang H H. Sulfur-driven autotrophic denitrification: Diversity, biochemistry, and engineering applications [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 88(5): 1027-1042.

[17] Sahinkaya E, Yurtsever A, Aktaş Ö, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 268: 180-186.

[18] Moon H S, Nam K, Kim J Y. Initial alkalinity requirement and effect of alkalinity sources in sulfur-based autotrophic denitrification barrier system [J]. 2006, 132(9): 971-975.

[19] 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.

[20] Sahinkaya E, Kilic A. Heterotrophic and elemental-sulfur-based autotrophic denitrification processes for simultaneous nitrate and Cr(VI) reduction [J]. Water Research, 2014, 50(1): 278-286.

[21] 欧阳丽华, 周伟丽, 张振家, 等. 包埋固定化微生物的硫自养反硝化实验研究[J]. 环境科学, 2011, (6): 1644-1652.

[22] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[23] Park J, Kim S, Delaune R D, et al. Enhancement of nitrate removal in constructed wetlands utilizing a combined autotrophic and heterotrophic denitrification technology for treating hydroponic wastewater containing high nitrate and low organic carbon concentrations [J]. Agricultural Water Management, 2015, 162: 1-14.

[24] 刘续, 周伟丽, 董晓静, 等. 水力负荷对微污染水自养反硝化的影响[J]. 中国给水排水, 2015, (5): 45-49.

[25] 马航, 朱强, 朱亮, 等. 硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性[J]. 环境科学, 2016, (8): 3094-3100. ■