



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202210148 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

吴贵阳, 张泽梁, 田志娟, 等. 耐盐反硝化污泥与复合菌剂对高硫酸盐含氮废水的处理性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 644-654. [WU Guiyang, ZHANG Zeliang, TIAN Zhijuan, et al. Treatment performance of high-sulfate nitrogenous wastewater by salt-tolerant denitrifying activated sludge and compound bacteria agents[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 644-654.]

耐盐反硝化污泥与复合菌剂对高硫酸盐含氮废水的处理性能

吴贵阳¹, 张泽梁¹, 田志娟², 李步², 俞柯吟³, 叶斌杰³, 汪金立³, 阮文彬³, 冯丽娟^{1,3,✉}

1. 浙江海洋大学海洋科学与技术学院, 舟山 316022; 2. 中国石油化工股份有限公司洛阳分公司, 洛阳 471100;
3. 浙江海洋大学, 浙江省石油化工环境污染控制重点实验室, 舟山 316022

摘要 以耐盐反硝化污泥 (DAS) 和反硝化复合菌剂 (DBA) 为菌源, 启动序批式生物膜系统 (SBBRs) 处理高硫酸盐含氮废水。结果表明, 以相对低盐度 (1%: $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ 和 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$) 启动系统, 在不同菌源和载体条件下 SBBRs 启动时间均较短 (6~11 d), 其中以 DAS 为菌源、载体污泥浸制预处理均能缩短启动周期。提升 SO_4^{2-} 质量浓度至 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (盐度 2%) 和 $37.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (盐度 3%) 后, 各装置的硝氮去除率均可维持 90% 以上, 其中 3% 盐度下悬浮填料系统反硝化完全 (>98%), 显著高于生物绳系统 ($91.1 \pm 11.7\%$)。理论 TOC/TN 比为 1.4~7, 系统总氮去除率均稳定保持 90% 以上。优选 TOC/TN 值为 2 的实验室内处理石化厂高硫酸盐 (2.7%) 高氮 ($\text{TN} \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 废水, 系统适应驯化后可获得稳定高效的总氮去除率, 且悬浮填料去除率 (>99%) 与稳定性均优于生物绳 (>90%)。系统硝酸盐还原途径以反硝化为主, 且无显著硝酸盐异化还原为氨和硫酸盐还原作用。

关键词 耐盐复合菌; 生物强化; 硫酸盐; 菌源; 载体; C/N 比

高盐废水指总含盐质量百分数至少 1% 的废水, 常含有高浓度 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 或 SO_4^{2-} 等无机盐离子^[1-2]。近年来, 工业高盐废水排放量剧增, 含盐量超标的工业废水直接排放水中会导致水体矿化度升高, 造成严重污染, 引发生态系统破坏等问题^[3]。此外, 过量的氮作为废水中的关键污染物会造成水体富营养化、水质恶化和对环境的潜在危害^[4]。高盐含氮废水可生化性差、处理难度大, 常规物理法和化学法运行成本较高且脱氮效果较低, 而生物脱氮通过缺氧环境的异养细菌以有机碳化合物为电子供体将硝酸盐还原成氮气或氮氧化物, 具有经济、高效、二次污染低等优点, 是高盐含氮废水处理的优选方法之一^[5-7]。

高盐废水中较高的盐度导致微生物细胞渗透压失衡, 造成菌体脱水破裂, 抑制微生物生长与繁殖, 盐度进一步提高会导致微生物细胞死亡^[8]。倘若无法解决盐度抑制问题, 生物法处理高盐含氮废水的脱氮效果将大打折扣, 甚至会因高盐度胁迫而无法成功启动运行。盐度梯度驯化微生物群落提高微生物活性使其逐渐适应高盐度水平能够最小化盐度对生物脱氮的影响^[9-10]。通过向生物处理体系中添加功能性微生物改善原处理体系对污染物降解效果的技术称为生物强化技术^[11]。分

收稿日期: 2022-10-29; 录用日期: 2023-01-30

基金项目: 中石化洛阳分公司委托课题《耐盐复合菌剂制备及其在高盐高氮废水处理应用研究》(H21028007022)

第一作者: 吴贵阳 (1998—), 男, 硕士研究生, wgy1318005024@163.com; ✉通信作者: 冯丽娟 (1985—), 女, 博士, 副教授, fenglj@zjou.edu.cn

离培养高效耐盐脱氮菌，并制备出复合耐盐脱氮功能菌剂被认为是增强高盐含氮废水处理性能的有效方法^[12-13]。复合菌剂被证明具有较高的降解能力，能够更好地适应各种环境因子的变化并有效去除废水氮素、有机物及其他污染物^[12]。生物强化技术可用于活性污泥法或生物膜法中，以载体固定微生物的生物膜法具有污泥产生量少、固液易分离、处理效果稳定等优势^[14]。菌源、载体类型和碳源水平是影响生物膜法处理高盐废水脱氮性能的重要因素^[14-16]。

目前，许多研究侧重于使用生物法处理高氯化钠废水中的氮素^[17-25]，而较少研究关注工业废水中的其他高浓度盐，如硫酸盐。高浓度硫酸盐对微生物的活性抑制与氯化钠类似^[26]。有研究^[27]表明，在硫酸盐对反硝化型甲烷厌氧氧化系统生物反应过程的影响中，当硫酸盐浓度达到 $0.83 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可对系统开始产生明显的抑制作用，进一步提升至 $4.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后系统完全失去脱氮性能。在上流式厌氧污泥床系统耐盐驯化阶段，将进水硫酸盐质量浓度由 $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，发现系统在硫酸盐还原反硝化单元中硝氮去除率出现大幅度降低^[28]。值得注意的是，有研究指出，含有大量硫酸盐的废水不仅会抑制微生物活性，还可能显著促进硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 富集，产生有毒气体硫化氢^[29-31]。在缺氧条件下硫酸盐还原和反硝化过程可以同时进行，反硝化细菌对 SRB 具有竞争抑制作用，能够降低 SRB 活性甚至使其数量减少，导致硫酸盐还原生成的硫化物浓度降低^[32-35]。因此，高硫酸盐反硝化过程控制硫酸盐还原菌作用至关重要。为适应高盐环境和控制 SRB 还原作用，本文自制耐盐反硝化污泥和反硝化复合菌粉，分别以此为菌源启动生物膜系统，研究了不同硫酸盐梯度下菌源、载体类型和碳源水平对生物膜系统的影响特性以及成熟生物膜系统在实际高硫酸盐高氮工业废水处理中的脱氮性能，以期生物强化技术在高硫酸盐含氮废水处理中提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置采用序批式生物膜反应器 (sequencing batch biofilm reactor, SBBR)，有效容积为 1L (图 1)；装置内分别布设悬浮填料和生物绳，其中悬浮填料与生物绳比表面积分别为 $900 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $350 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ 并以 35% 堆积率布设于装置内。

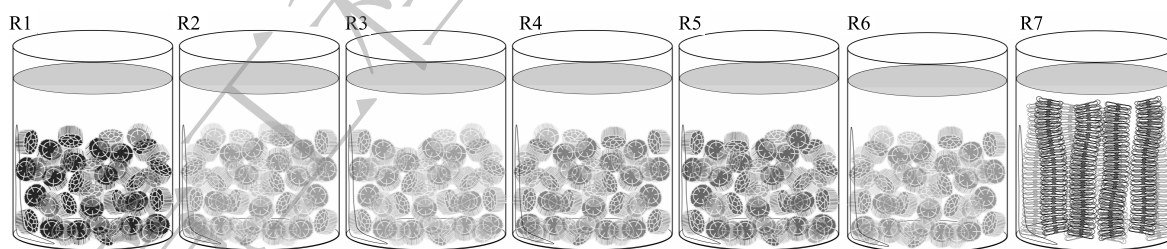


图 1 序批式生物膜反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sequencing batch biofilm reactors

1.2 模拟废水

实验用水采用人工模拟含盐高氮废水，分别以 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_2 为氮源，以 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 为磷源和甲醇为碳源，盐度成分包含 $12.5\sim 37.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 和 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl ，以模拟不同盐度 (1%、2% 和 3%) 条件；实际工业高盐高氮废水采自中石化洛阳分公司一催双脱废水，该废水包含高浓度总氮，以硝氮 (NO_3^- -N, $193.24\pm 15.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为主，并含少量亚硝氮 (NO_2^- -N, $11.11\pm 2.99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，盐度 2.7% (以 SO_4^{2-} 为主)。

1.3 菌株来源和培养基

采集中石化洛阳分公司含盐废水处理生化池中污泥并经耐盐反硝化菌培养基驯化 30 d 后获得

耐盐反硝化污泥 (denitrifying activated sludge, DAS)。耐盐反硝化复合菌粉 (denitrifying bacterial agents, DBA) 制备过程如下: 将污泥摇匀后吸取 10 mL 于富集培养基 (0.5%), 30 °C 下培养 48 h; 吸取富集培养的菌液 10 mL 于 100 mL 液体耐盐反硝化菌培养基中 (2%), 30 °C 下培养 72 h, 反复操作 3 次; 取 0.2 mL 混合菌液通过浓度梯度稀释涂布于分离培养基, 倒置于 30 °C 的恒温培养箱中培养 72 h, 挑取周围产生蓝色晕圈的多个菌落, 通过富集培养基增殖混合。取混合菌液于离心管中, 于 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 弃上清液得到菌种, 用生理盐水重悬离心重复两次, 用富集培养基和 PAM 培养基重悬菌种后, 将菌剂倒入经高温灭菌、粉碎的固体载体麦麸中振荡发酵, 最后干燥制成干粉菌剂。

富集培养基包含: 1 g·L⁻¹ 牛肉膏、5 g·L⁻¹ 蛋白胨、1 g·L⁻¹ KNO₃、20 g·L⁻¹ NaCl, pH=7.5~7.8。耐盐反硝化菌培养基: 5 g·L⁻¹ CH₃OH、1 g·L⁻¹ KNO₃、0.8 g·L⁻¹ NaNO₂、7.9 g·L⁻¹ K₂HPO₄·3H₂O、1.5 g·L⁻¹ KH₂PO₄、0.1 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、20 g·L⁻¹ NaCl 和 2 mL 微量元素, pH=7.2~7.4; 固体培养基加 2% 琼脂。分离培养基: 5 g·L⁻¹ CH₃OH、1 g·L⁻¹ KNO₃、0.8 g·L⁻¹ NaNO₂、7.9 g·L⁻¹ K₂HPO₄·3H₂O、1.5 g·L⁻¹ KH₂PO₄、0.1 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、20 g·L⁻¹ NaCl、2 mL 微量元素、2% 琼脂、1 mL 溴百里酚蓝 (取 0.1 g 溴百里酚蓝溶于 10 mL 无水乙醇), pH=7.2~7.4。微量元素: 50 g·L⁻¹ EDTA、2.2 g·L⁻¹ ZnSO₄·7H₂O、1 g·L⁻¹ CaCl₂、5 g·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O、1.57 g·L⁻¹ CuSO₄·5H₂O、5.06 g·L⁻¹ MnCl₂·4H₂O、1.1 g·L⁻¹ Na₂MoO₄·4H₂O、1.61 g·L⁻¹ CoCl₂·6H₂O。PAM 培养基: 4 g·L⁻¹ C₆H₅Na₃O₇·2H₂O、0.25 g·L⁻¹ CaCl₂、3.06 g·L⁻¹ Na₂HPO₄、2.5 g·L⁻¹ NaCl、3 g·L⁻¹ KH₂PO₄、2.75 g·L⁻¹ (NH₄)₂SO₄、0.25 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、0.01 g·L⁻¹ 蔗糖, 1 000 mL 无菌水。

1.4 装置运行条件

1) 耐盐复合菌剂挂膜启动 SBBR 工艺的影响因素实验。为研究不同菌源和载体对耐盐复合菌剂挂膜启动 SBBR 工艺的影响, 启动 7 组 SBBR 装置 (R1~R7), 其中反应装置 R1~R5 采用悬浮填料为载体, 设置不同菌源 (表 1)(MLVSS=1 200 mg·L⁻¹); 采用 3 种不同载体启动反应器设置, 相同菌源条件 (DAS:DBA=2:2), 包括经污泥预处理 (浸泡 7 d 并清洗掉表层松散污泥) 的悬浮填料 (R4)、无处理的悬浮填料 (R6) 和生物绳 (R7), 具体参数如表 1 所示。向各反应装置添加菌源和红糖 (5 g·L⁻¹) 闷挂 3 d 后排水排泥, 并进入正常进水启动期。为构建良好的缺氧反硝化条件, 各反应器静态运行, 溶解氧在 0.2~0.5 mg·L⁻¹, 设置反应器进水理论 TOC/TN 值 (C/N) 为 7, 控制进水 pH 为 6.94±0.37, 氧化还原电位为 -85.78±1.59 mV。为研究盐度对 SBBR 工艺的脱氮性能的影响, 各反应装置根据不同盐度梯度条件设置 3 个工况: 工况 I (1% 盐度)、工况 II (2% 盐度) 和工况 III (3% 盐度)。生物膜系统稳定后进行多次周期测量, 探索运行周期污染物去除过程。

2) 不同 C/N 比对耐盐菌 SBBR 工艺反硝化性能影响特性及其应用研究。待上述装置进入稳定

表 1 各反应装置运行参数
Table 1 Operation parameters of SBBRs

反应器	菌源	载体类型	比表面积/(m ² ·m ⁻³)	污泥预处理	载体填充率/%
R1	污泥	悬浮填料	900	有	35
R2	复合菌	悬浮填料	900	有	35
R3	污泥:复合菌=1:3	悬浮填料	900	有	35
R4	污泥:复合菌=2:2	悬浮填料	900	有	35
R5	污泥:复合菌=3:1	悬浮填料	900	有	35
R6	污泥:复合菌=2:2	悬浮填料	900	无	35
R7	污泥:复合菌=2:2	生物绳	350	无	35

期后，分别添加不同甲醇量以研究不同 C/N 比对反硝化工艺的影响，即设置 C/N 比为 7、5、3、2、1.4 和 0.7，每个 C/N 比条件下测试 3 次。在优化的 C/N 比条件下，将其应用于处理实际高盐高氮废水。上述系统运行过程中，定期取样监测进出水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、TN、TOC 和 pH 等水质指标。同时，各反应装置水力停留时间 (HRT) 设置为 12 h 和 24 h，温度控制在 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

1.5 水质指标测定方法

NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 TN 等常规指标测定方法参见《水和废水监测分析方法 (第 4 版)》(国家环境保护总局, 2002)^[36]，各指标在水样经针孔注射器连接针式过滤器 ($0.25\times 0.45\ \mu\text{m}$) 后测定；乙二胺四乙酸二钠-钼滴定法用于分析 SO_4^{2-} -S；有机物浓度以 TOC 表示，并由总有机碳分析仪 (德国元素) 检测；pH 计 (PHS-3C) 检测 pH；所有数据统计分析时，当 $P<0.05$ 时，认为统计上有显著差异，置信水平为 95.0%。

2 结果与讨论

2.1 耐盐复合菌剂挂膜启动 SBBRs 工艺的影响因素

1) 不同接种菌源对 SBBRs 工艺脱氮性能的影响。从生物膜接种菌源角度分析，在工况 I 前期启动阶段，反应器 R1 硝氮去除率在第 6 天达到 100%，而其余反应器均需要 8 d 才能达到相同的处理效果 (图 2(a))。这说明 DAS 较使用其他菌源的反应器生物膜成熟耗时更短。工况 II 阶段中各反应器脱氮性能无显著变化 ($P>0.05$)；待系统适应后调整为工况 III，发现各反应器脱氮性能均有不同程度下降，与其他反应器相比，R1 性能下降比较明显，表明 DAS 比 DBA 附着在载体上成熟时间更短且耐盐性更强。盐度对硝酸盐还原菌具有抑制作用，高盐环境不利于反硝化菌的生存^[37]。HONG 等^[8]探讨了盐度对膜生物反应器系统中废水处理和活性污泥细菌群落演替的影响，发现随着盐度升高，系统的处理性能降低，当无机盐质量浓度过高 ($\text{NaCl}>21\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时，废水中氮的去除会受到影响，并发现盐度胁迫可改变微生物群落的结构特征，耐盐微生物在种群中逐渐占主导地位。节梦瑞^[28]研究表明， SO_4^{2-} 质量浓度的升高会对反硝化菌造成冲击，从而导致系统硝氮去除率出现大幅下降。本研究中，整个实验稳定期 R1、R2、R3、R4、R5 反应器的硝氮去除率分别为 $(99.22\pm 0.49)\%$ 、 $(98.75\pm 1.86)\%$ 、 $(99.37\pm 0.64)\%$ 、 $(99.79\pm 0.58)\%$ 、 $(99.62\pm 1.58)\%$ 。结果表明，不同菌源反应器生物膜成熟后反硝化能力无显著差异 ($P>0.05$)。各反应器出水中无亚硝氮及多余氨氮产出，总氮去除率变化特征与硝氮去除率相近，均能达到 98% 以上 (图 2(b) 和图 2(c))。唐婧等^[14]在使用复合菌剂强化处理高盐废水脱氮的研究中发现系统脱氮率可稳定在 96% 以上，反应中始终无硝氮与亚硝氮积累，生物强化系统具有同步硝化好氧反硝化能力，且在高盐度 (盐度为 5% 和 7%) 冲击下能够快速恢复原有的脱氮能力。曹新等^[38]观察到不同来源的微生物对载体上生物膜的特征及氮

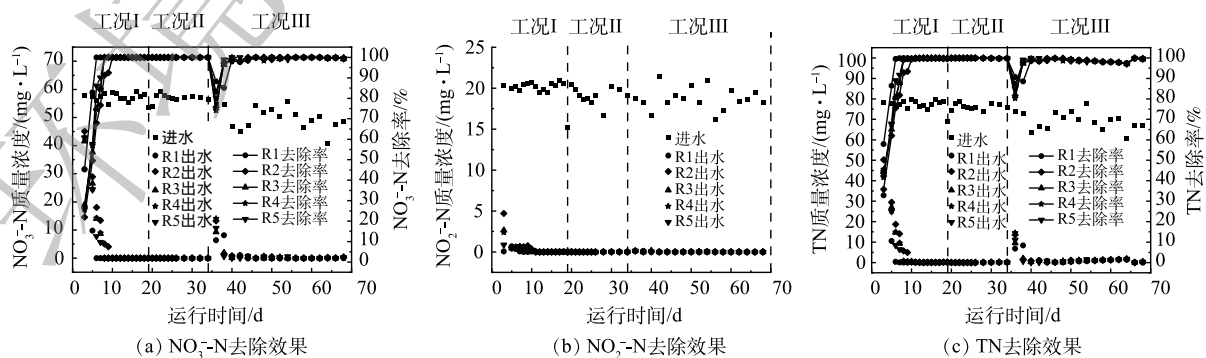


图 2 不同菌源启动 SBBRs 脱氮性能

Fig. 2 Nitrogen removal performances of SBBRs with different inoculants

氮处理效果有显著影响,经活性污泥驯化的菌株在挂膜后的生物量与生物活性均优于市售硝化菌液。汤默然等^[39]研究复配菌剂对河水的净化效果时发现复配菌剂能够强化河水中氨氮的去除,对实际河水的脱氮净化具有较强的应用潜能。本研究中 DAS 和 DBA 均展现出高效的脱氮性能,且 DAS 的挂膜效率与耐盐性均优于 DBA。

2) 不同载体启动 SBBRs 脱氮性能的比较。从固定化载体介质角度分析,在工况 I 阶段 R7 与 R4 生物膜在 6~7 d 成熟,保持高效脱氮性能并持续稳定,生物膜启动周期明显短于 R6(11 d)。结果表明,生物绳与经污泥预处理的悬浮填料表面生物膜成熟速度快于未经处理的悬浮填料,推测是生物绳表面易粘附的 DBA 使微生物更加不易脱落且表面环境更适宜生物膜的快速生长,说明前期对载体进行污泥预处理能促进微生物挂膜以缩短生物膜启动周期。如图 3(a) 所示,工况 I 稳定期 R4 硝氮平均去除率为 100%,与 R6(99.87%) 和 R7(99.85%) 无显著差异 ($P>0.05$)。然而,工况 II 与工况 III 反应器 R7 硝氮去除率显著下降,且盐度越高下降幅度更大,而适应盐度后硝氮去除率均能缓慢恢复到 90% 以上。与此相比, R4 与 R6 脱氮性能在工况 II 无显著变化,设置为工况 III 后总氮去除率下降并在 2 d 内恢复到 90% 以上。此外,工况 III 阶段 R7 硝氮去除率为 $(91.14\pm 11.66)\%$,显著低于 R4 $(98.01\pm 6.20)\%$ 与 R6 $(98.73\pm 3.77)\%$ ($P<0.05$),表明高盐度胁迫下悬浮填料表面生物膜比生物绳更稳定且脱氮性能受盐度干扰较小。在进水亚硝氮含量为 $(19.27\pm 1.36)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,反应器 R4 与 R6 在整个运行期间的出水亚硝氮均低于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而 R7 在盐度提升后其出水亚硝氮的含量显著上升,最高达到 $14.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,适应盐度后逐渐降至 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下(图 3(b))。各装置运行稳定后总氮去除率变化特征整体与硝氮去除率的变化相近(图 3(c))。以上结果表明,盐度梯度上升对生物绳载体脱氮性能具有显著影响,悬浮填料面对盐度胁迫稳定性更佳。对悬浮填料和生物绳载体挂膜前后的形貌进行对比发现,载体表面有生物膜形成(图 4)。陈园^[15]研究指出生物质附着并存活载体是决定废水处理性能的关键材料。KOSTRYTSIA 等^[40]在研究生物膜载体类型在生

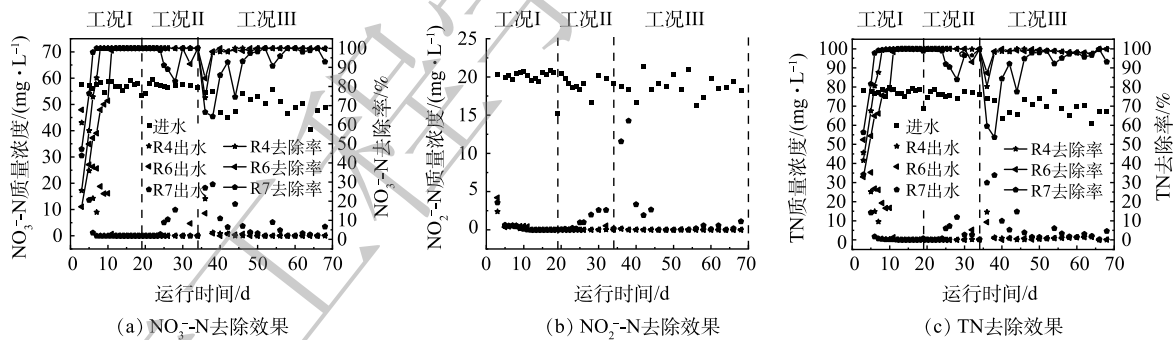
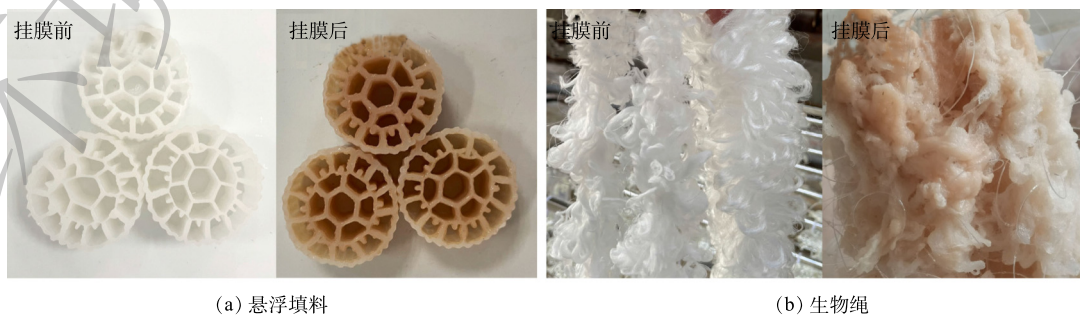


图 3 不同载体启动 SBBRs 脱氮性能

Fig. 3 Nitrogen removal performances of SBBRs with different carriers



(a) 悬浮填料

(b) 生物绳

图 4 不同载体生物膜示意图

Fig. 4 Biofilm diagram of different carriers

物硫自养脱氮工艺优化时，发现不同载体表面的生物量及微生物群落稳定性均有显著性差异。与上述研究结果类似，本研究中悬浮填料与生物绳载体具有不同的形态与比表面积，面对盐度上升时所表现出的运行稳定性差异显著。

3) 不同 SBBRs 中有机物与硫酸盐的变化特征。在不同盐度下各反应器有机物去除率如图 5 所示。在各盐度下不同菌源与载体类型反应器有机物去除率均无显著差异 ($P>0.05$)。工况 I 各反应装置整体有机物平均去除率达到 70%，工况 II 平均去除率下降至 60% 左右，而工况 III 有机物平均去除率上升至 80%。结果表明，盐度驯化中期阶段含盐量的上升会导致系统有机物去除率下降，而经过耐盐驯化后的生物膜面对高盐度胁迫可恢复至较高的有机物去除率。赵凯峰^[41]研究表明在生物耐盐极限内含盐量升高不会降低废水生物处理的有机物去除率，适当的含盐量可提高污泥絮凝性，对生物处理系统起到稳定作用。

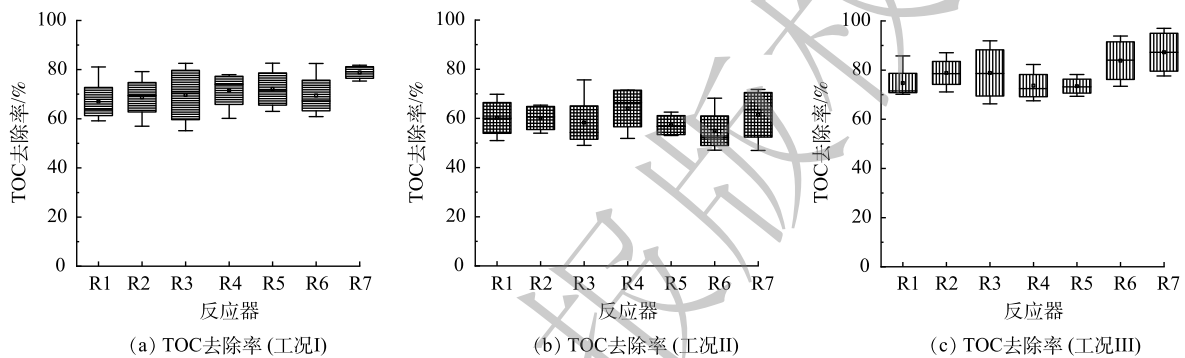


图 5 盐度梯度下反应器有机物去除率变化特征

Fig. 5 Organics removal efficiency of SBBRs at different salinity gradients

本研究中不同盐度下各反应装置进出水中硫酸根离子浓度均无显著差异 ($P>0.05$)，表明各阶段系统生物膜对硫酸根离子的还原作用很低，可忽略有害气体硫化氢的产出，这说明系统生物膜反硝化菌可抑制 SRB 硫酸盐还原作用。有研究表明，SRB 并非严格厌氧菌，可在一定溶解氧浓度下生长且能够耐受 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶解氧，硫酸盐有机废水在厌氧或缺氧环境下容易滋生 SRB^[32-33]。魏华等^[34]在缺氧环境下硫酸盐还原对反硝化过程影响的特性研究中指出，在适宜的溶解氧条件下，硫酸盐和硝酸盐同时存在的生物脱氮体系中硫酸盐还原和反硝化过程可以同时进行。JI 等^[29]在缺氧-好氧生物膜反应器处理高硫酸盐高氨氮废水的影响研究中发现缺氧池中具有丰富的 SRB 菌。有研究通过向系统内投加亚硝酸盐以增强反硝化作用，可快速改变细菌生存环境，进而有效抑制 SRB 的活性，降低 SRB 数量^[35]。因此，在缺氧环境下硫酸盐还原和反硝化过程可能同时存在，而本实验 SBBR 系统中通过筛选菌源为反硝化菌控制 SRB 量，可成为抑制硫酸盐还原作用的有效手段。

4) 反硝化途径分析。不同盐度梯度下实验稳定期测定各反应器三次周期氮营养指标变化与降解速率结果如图 6 所示。从三态氮周期变化过程可知，在进水硝氮质量浓度为 $(54.33 \pm 4.34) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下，在各盐度梯度下不同菌源反应器 R1~R5 在周期 12 h 内硝氮水平均逐渐下降并基本去除完全。在 0~12 h 内拟合总氮去除速率可发现，在工况 II 中 R1~R5 总氮去除速率 ($6.06 \sim 6.81 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$) 之间无显著差异，整体略高于工况 I ($5.70 \sim 5.95 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$) 与工况 III ($5.26 \sim 5.40 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$)。这表明使用不同菌源的 SBBR 系统间脱氮性能无显著差异，在工况 II 条件下表现出最佳的脱氮速率。对不同载体反应器周期内氮营养指标变化进行分析，工况 II 中 R4、R6 均能在周期 12 h 内反硝化完全，而 R7 需要进一步延长至 24 h 去除完全。R7 在 0~12h 拟合总氮去除速率 ($3.58 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$) 显著低于 R4 ($6.06 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$) 和 R6 ($6.26 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$)，而工况 I 与工况 III 中 R4、R6 与 R7 脱氮速率无明显差异，表明工况 II 条件下生物绳脱氮性能低于悬浮填料，低盐度下载体类型对 SBBR 脱氮速率影响不

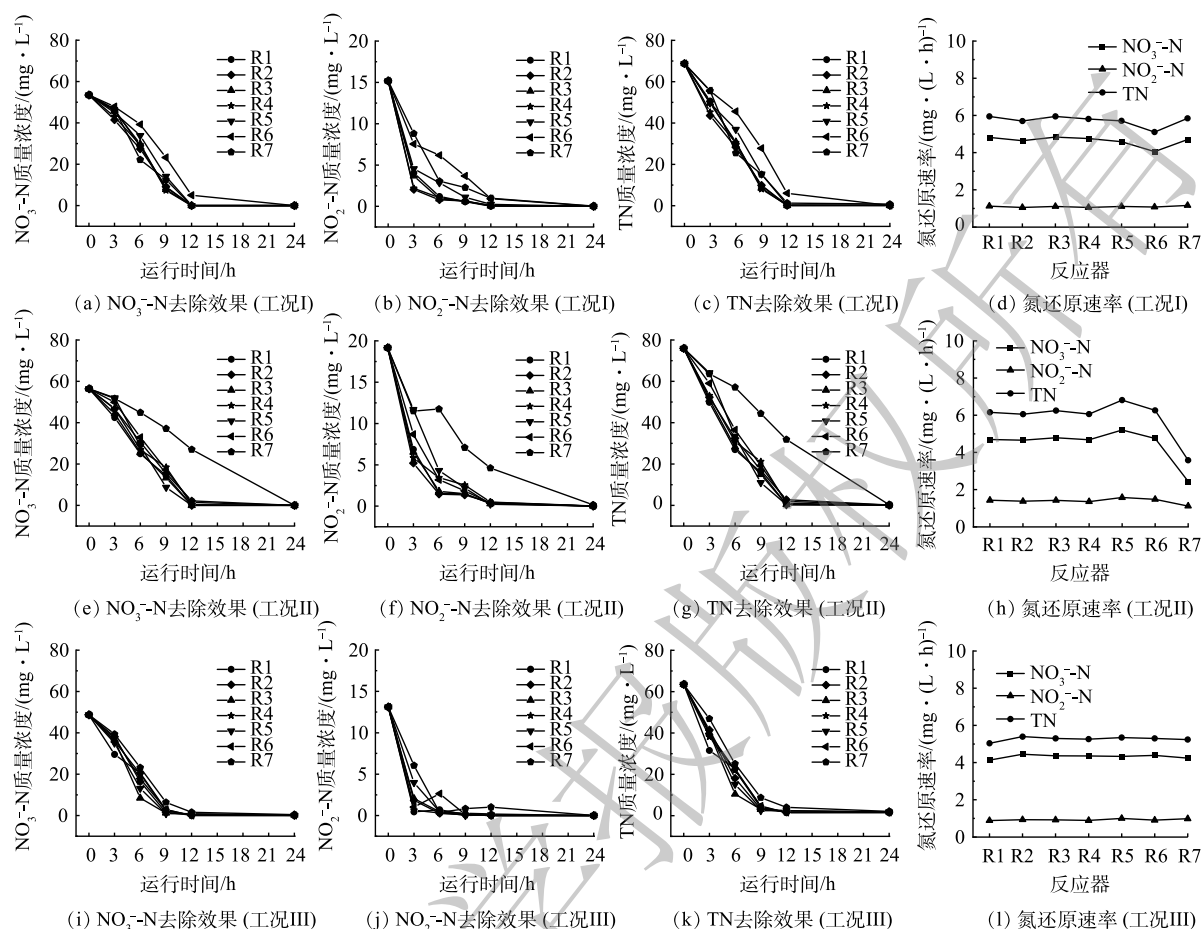


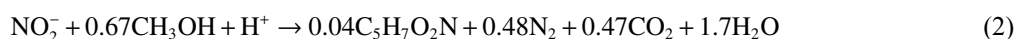
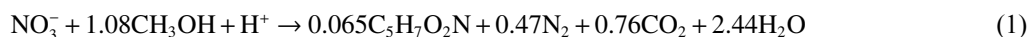
图6 各工况下SBBRs在24h周期内氮指标变化与还原速率

Fig. 6 Variations and reductions efficiency of nitrogen compounds in a 24-h cycle under different conditions

大,且经盐度梯度驯化后生物绳能进一步提高自身脱氮速率。各反应器周期内总氮转化与硝氮转化极为相似且出水氨氮和亚硝氮均无积累,这表明各反应器硝酸盐还原主要依赖微生物反硝化作用,系统硝酸盐还原途径主要以反硝化为主,无显著硝酸盐异化还原为氨作用。

2.2 不同C/N比对耐盐菌SBBR工艺反硝化性能影响特性及其应用

盐度设置为3%并对各装置不同C/N比下12h与24h总氮去除率变化特征进行分析(图7),在C/N比为7时,R1~R7装置12h总氮去除率分别为(97.64±0.20)%、(97.23±0.08)%、(96.09±0.31)%、(97.41±0.11)%、(96.23±0.24)%、(97.58±0.12)%、(93.63±3.62)% (图7(a))。结果表明,不同菌源反应器间脱氮性能均保持90%以上且无显著差异($P>0.05$),而悬浮填料脱氮性能略高于生物绳。在C/N比梯度降至1.4的过程中,各反应器12h总氮去除率无显著下降,C/N比继续降至0.7后R1~R7 12h总氮去除率出现较大幅度下降。进一步提高处理时间为24h,在C/N比为1.4~7时,不同装置基本均能实现完全反硝化,与12h处理时间性能较为相似。值得注意的是,随着C/N比下降,生物膜量及其厚度随之明显降低(图8)。以甲醇为唯一反硝化碳源时,理论化学计量方程式^[42-44]如式(1)~(2)所示。



由式(1)~(2)可见,理论上每还原1g NO_3^- -N和1g NO_2^- -N分别需要消耗2.47g和1.53g甲醇。

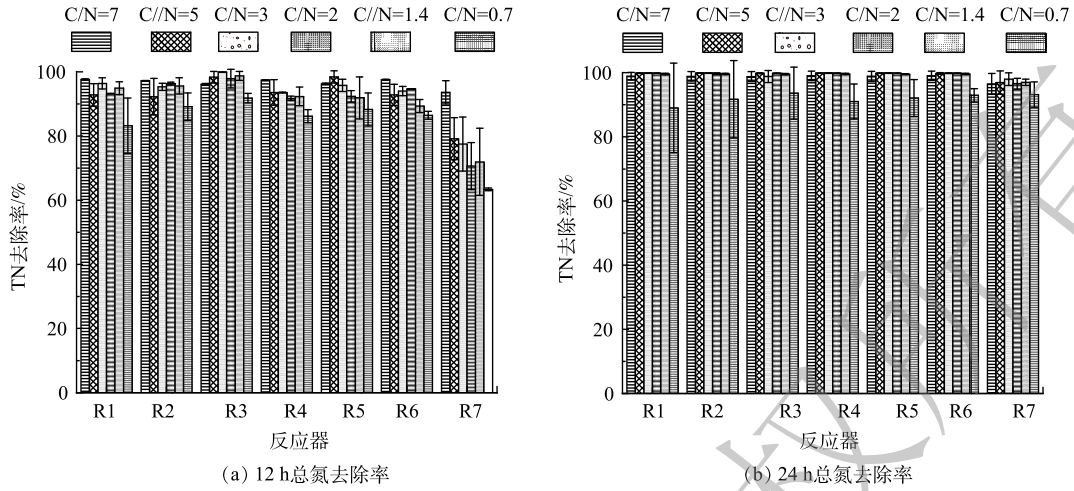


图 7 各装置不同 C/N 比下 12 h 与 24 h 总氮去除率变化

Fig. 7 Variations of TN removal efficiency at 12 h and 24 h by SBBRs with different C/N ratios

装置进行反硝化所需最低理论 TOC 为 $57.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，即理论 C/N 比为 0.83。装置 C/N 比梯度在 1.4~7 内均高于理论值，不同系统均能实现彻底反硝化，而 C/N 比降至 0.7 后低于理论值导致各装置脱氮性能出现大幅度降低。PAN 等^[16]的研究表明，COD/TN 比对高盐废水的脱氮效率、微生物群落结构和代谢途径有明显影响。艾海男等^[45]观察到生物膜培养成熟后，其厚度随 C/N 比的升高而逐渐增大，生物膜内的物质浓度表现出明显差异。吴淑妍等^[46]研究表明，C/N 比的减小会降低与反硝化相关的微生物酶活性。与上述研究结果类似，本研究中过低 C/N 比会使生物膜变薄且耐盐菌 SBBR 工艺反硝化性能显著降低。

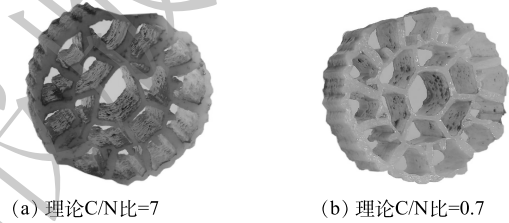


图 8 不同 C/N 比下生物膜示意图

Fig. 8 Biofilm diagram at different C/N ratios

优选 C/N 比为 2(为理论值的 2.4 倍)以保证碳源量足够，向各装置供给实际工业高盐高氮废水并检测脱氮效果。如图 9 所示，各反应装置经前期 C/N 比梯度下降的实验后，面对实际高盐高氮废水时 ($193.24\pm 15.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^- \text{-N}$, $11.11\pm 2.99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$)，硝氮去除率初始 5 d 内均低于

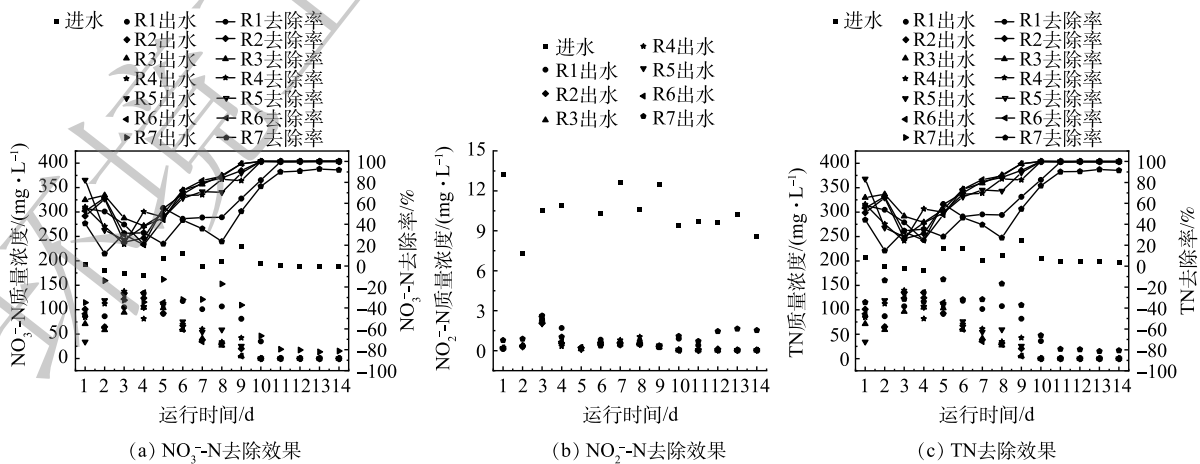


图 9 各装置处理工业高盐高氮废水的脱氮性能

Fig. 9 Denitrification performance of SBBRs treating industrial saline wastewater with high nitrogen

60%，而后于9~11 d达到90%以上，其中R1~R6反硝化完全且无显著差异 ($P>0.05$)，而R7硝氮去除率 ($91.38\pm 1.22\%$) 低于其他反应器。这进一步说明悬浮填料对实际工业高盐高氮废水的脱氮性能优于生物绳。此外，各反应器总氮去除率变化特征与硝氮去除率一致，R1~R6可完全去除硝氮和亚硝氮，各反应器出水亚硝氮与氨氮的积累不明显。以上结果表明，耐盐反硝化复合菌驯化成熟的生物膜能高效处理实际高硫酸盐高氮工业废水。

3 结论

1) 以低盐度 (1%) 启动系统，不同菌源和载体条件下 SBBRs 启动时间均较短 (6~11 d)，其中反硝化污泥较反硝化复合菌粉表现出更短的生物膜启动周期 (提前 2 d 启动)，生物绳表面易粘附反硝化复合菌粉的特性及载体经污泥预处理也能加快生物膜系统启动。

2) 以低盐度 (1%) 启动获得的成熟生物膜通过梯度盐度提升至 2% 和 3% 后，各装置均能维持 90% 以上硝氮去除，其中 3% 盐度下悬浮填料系统反硝化完全 ($>98\%$)，显著高于生物绳系统 ($91.1\pm 11.7\%$)。系统硝酸盐还原途径以反硝化为主，且无显著硝酸盐异化还原为氨和硫酸盐还原作用。

3) 理论 C/N 比在 1.4~7 内，系统总氮去除率均稳定保持 $>90\%$ 。在碳源充足条件下 (C/N 比 >1.4) 能快速适应高硫酸盐环境，也能高效处理高盐高氮废水，且悬浮填料较生物绳面对高盐度胁迫时的脱氮性能更稳定。

4) 优选 C/N 比为 2 实验室内处理石化厂高硫酸盐 (2.7%) 高氮 ($TN\approx 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 废水，系统适应驯化后可获得稳定高效总氮去除率，且悬浮填料去除率 ($>99\%$) 与稳定性均优于生物绳 ($>90\%$)。

参考文献

- [1] ZHANG M, HAN F, CHEN H, et al. The effect of salinity on ammonium-assimilating biosystems in hypersaline wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 829: 154622.
- [2] VO H N P, NGO H H, GUO W, et al. Microalgae for saline wastewater treatment: a critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(12): 1224-1265.
- [3] 齐洋晴, 于德爽, 李津, 等. 盐度对厌氧氨氧化工艺处理含海水污水脱氮特性的影响[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1392-1399.
- [4] ZHANG S, SU J, ZHENG Z, et al. Denitrification strategies of strain YSF15 in response to carbon scarcity: Based on organic nitrogen, soluble microbial products and extracellular polymeric substances[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314: 123733.
- [5] REZVANI F, SARRAFZADEH M-H, EBRAHIMI S, et al. Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(2): 1124-1141.
- [6] ZHAO J, FENG L, YANG G, et al. Development of simultaneous nitrification-denitrification (SND) in biofilm reactors with partially coupled a novel biodegradable carrier for nitrogen-rich water purification[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 800-809.
- [7] 李兴, 勾芒芒, 刘学峰, 等. 高盐废水处理现状及研究进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(5): 6-10.
- [8] HONG J, LI W, LIN B, et al. Deciphering the effect of salinity on the performance of submerged membrane bioreactor for aquaculture of bacterial community[J]. *Desalination*, 2013, 316: 23-30.
- [9] SONG W, LI Z, DING Y, et al. Performance of a novel hybrid membrane bioreactor for treating saline wastewater from mariculture: Assessment of pollutants removal and membrane filtration performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 695-703.
- [10] BASSIN J P, KLEEREBEZEM R, MUYZER G, et al. Effect of different salt adaptation strategies on the microbial diversity, activity, and settling of nitrifying sludge in sequencing batch reactors[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93(3): 1281-1294.
- [11] YU X, SHI J, KHAN A, et al. Immobilized-microbial bioaugmentation protects aerobic denitrification from heavy metal shock in an activated-sludge reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 307: 123185.
- [12] 谢林香. 生物强化技术在废水脱氮中的应用研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2018.
- [13] SHI K, ZHOU W, ZHAO H, et al. Performance of halophilic marine bacteria inocula on nutrient removal from hypersaline wastewater in an intermittently aerated biological filter[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 113: 280-287.
- [14] 唐婧, 屈姗姗, 傅金祥, 等. 复合菌剂强化处理高盐废水脱氮效果[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2699-2705.

- [15] 陈园. 悬浮载体移动床生物膜-活性污泥一体化SBR工艺深度脱氮研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2022.
- [16] PAN Z, ZHOU J, LIN Z, et al. Effects of COD/TN ratio on nitrogen removal efficiency, microbial community for high saline wastewater treatment based on heterotrophic nitrification-aerobic denitrification process[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 301: 122726.
- [17] HUANG J L, CUI Y W, YAN J L, et al. Occurrence of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification induced by decreasing salinity in a halophilic AGS SBR treating hypersaline wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134133.
- [18] SHE Z, ZHAO L, ZHANG X, et al. Partial nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor treating high-salinity wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 207-215.
- [19] CUI Y, CUI Y W, HUANG J L. A novel halophilic *Exiguobacterium mexicanum* strain removes nitrogen from saline wastewater via heterotrophic nitrification and aerobic denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125189.
- [20] DUAN J, FANG H, SU B, et al. Characterization of a halophilic heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacterium and its application on treatment of saline wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 421-428.
- [21] WANG J, GONG B, WANG Y, et al. The potential multiple mechanisms and microbial communities in simultaneous nitrification and denitrification process treating high carbon and nitrogen concentration saline wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 708-715.
- [22] XU A, YU D, QIU Y, et al. A novel process of salt tolerance partial denitrification and anammox (ST-PDA) for treating saline wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 345: 126472.
- [23] DINH N T, NGUYEN T H, MUNGRAY A K, et al. Biological treatment of saline domestic wastewater by using a down-flow hanging sponge reactor[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131101.
- [24] HE Q, WANG H, CHEN L, et al. Elevated salinity deteriorated enhanced biological phosphorus removal in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 121782.
- [25] SILVA L C F, LIMA H S, SARTORATTO A, et al. Effect of salinity in heterotrophic nitrification/aerobic denitrification performed by acclimated microbiota from oil-produced water biological treatment system[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 130: 1-7.
- [26] CAMPOS J. Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit[J]. *Water Research*, 2002, 36(10): 2555-2560.
- [27] 李佳萍, 楼菊青. 硫酸盐对Nitrate-DAMO反应过程影响及动力学特性[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(7): 2449-2457.
- [28] 节梦瑞. UASB反应器处理硫酸盐废水的脱氮性能研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2019.
- [29] JI B, ZHANG H, ZHOU L, et al. Effect of the rapid increase of salinity on anoxic-oxic biofilm reactor for treatment of high-salt and high-ammonia-nitrogen wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337: 125363.
- [30] JIANG Y, QIN Y, YU F, et al. Is COD/SO₄²⁻ ratio responsible for metabolic phase-separation shift in anaerobic baffled reactor treating sulfate-laden wastewater?[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 126: 37-44.
- [31] ZHANG X, ZHANG N, CHEN Z, et al. Long-term impact of sulfate on an autotrophic nitrogen removal system integrated partial nitrification, anammox and endogenous denitrification (PAED)[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 336-343.
- [32] 张小里, 陈志昕, 刘海洪, 等. 环境因素对硫酸盐还原菌生长的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2000(4): 224-229.
- [33] 包宇飞. 硫酸盐对高氨氮有机废水处理的影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [34] 魏华, 韩芸, 张晓明, 等. 缺氧环境下硫酸盐还原对反硝化过程影响的特性试验研究[J]. *环境工程*, 2005(5): 76-79.
- [35] 李蓉. 反硝化抑制SRB污泥颗粒化工艺特性及生物菌群特征研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- [36] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[J]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 227-285.
- [37] 安鸿雪, 张婉玉, 薛飞, 等. 盐度对序批式生物膜反应器性能及微生物活性影响[J/OL]. *工业水处理*. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2022-0770>.
- [38] 曹新, 苏可欣, 宋新山, 等. 不同填料负载微生物去除地表水氨氮的研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(1): 213-221.
- [39] 汤默然, 李茹莹. 异养硝化-好氧反硝化菌株的分离筛选及复配菌剂对河水的净化效果[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2657-2663.
- [40] KOSTRYTSIA A, PAPIRIO S, KHODZAEV M, et al. Biofilm carrier type affects biogenic sulfur-driven denitrification performance and microbial community dynamics in moving-bed biofilm reactors[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 131975.
- [41] 赵凯峰. 含盐污水生物脱氮除磷的性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
- [42] LEE K C. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow-fiber membrane biofilm reactor[D]. Northwestern University, 1999.
- [43] 李彭. 不同电子供体深度脱氮工艺及微生物群落特征研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [44] 赵中原. 不同外碳源反硝化脱氮性能及微生物种群结构变化研究[D].

- 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [45] 艾海男, 马瑞祥, 何强, 等. 不同C/N条件下排水管道生物膜中氮分布特性[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(12): 4549-4555.
- [46] 吴淑妍, 潘云浩, 鲁帅领, 等. 碳氮比对移动床生物膜反应器处理海水养殖废水性能的影响[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2021(6): 99-108.
- (责任编辑: 曲娜)

Treatment performance of high-sulfate nitrogenous wastewater by salt-tolerant denitrifying activated sludge and compound bacteria agents

WU Guiyang¹, ZHANG Zeliang¹, TIAN Zhijuan², LI Bu², YU Keyin³, YE Binjie³, WANG Jinli³, RUAN Wenbin³, FENG Lijuan^{1,3,*}

1. College of Marine Science and Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. SINOPEC Luoyang Petrochemical Company, Luoyang 471110, China; 3. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Petrochemical Pollution Control, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China

*Corresponding author, E-mail: fenglj@zjou.edu.cn

Abstract In this study, salt-tolerant denitrifying activated sludge (DAS) and denitrifying bacterial agents (DBA) were used as inoculants to start sequential batch biofilm systems (SBBRs) treating high-sulfate nitrogenous wastewater. The results showed that the start-up period of SBBRs was short (6-11 d) with different sources of inoculants and carriers at salinity of 1‰ (12.5 g·L⁻¹ SO₄²⁻ and 5 g·L⁻¹ NaCl), of which the start-up period of SBBRs was reduced with DAS as inoculants or carriers pretreatment via sludge leaching. After upgrading SO₄²⁻ mass concentrations to 25 g·L⁻¹ (salinity of 2‰) and 37.5 g·L⁻¹ (salinity of 3‰), SBBRs were still able to maintain the nitrate reduction rates higher than 90%. The complete denitrification (>98%) occurred in SBBRs with suspended carrier at salinity of 3‰, which was significantly higher than that (91.1±11.7)% of SBBR with biological rope carrier. The TN removal efficiency of SBBRs consistently maintained at >90% at the theoretical TOC/TN ratios of 1.4-7. SBBRs were further used to treat high sulfate (2.7‰) and nitrogen rich (TN≈200 mg·L⁻¹) wastewater at a TOC/TN ratio of 2, and stable and highly efficient TN removal occurred after the system adapted to acclimation, and higher reduction rates (>99%) and stability in the suspended carrier were also achieved than those in carrier biological rope (>90%). The nitrate reduction pathway in the system was dominated by denitrification without significant dissimilatory nitrate reduction to ammonium and sulfate reduction.

Keywords salt-tolerant compound bacteria; bioaugmentation; sulfate; bacterial source; carrier; C/N ratio