



移动扫码阅读

傅梓铖,王宇佳. 硝酸盐型厌氧亚铁氧化反应优化试验研究[J]. 能源环境保护, 2023, 37(4): 157-164.
FU Zicheng, WANG Yujia. Study on optimization of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation[J]. Energy
Environmental Protection, 2023, 37(4): 157-164.

硝酸盐型厌氧亚铁氧化反应优化试验研究

傅梓铖,王宇佳*

(沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要:硝酸盐型厌氧亚铁氧化(NAFO)作为一种新发现的生物反硝化过程,可以在缺乏有机碳源的污水中有效地去除硝酸盐,具有良好的工程应用前景。为了降低反应的启动成本并提高处理效率,选择了厌氧池专用污泥和厌氧颗粒污泥对 NAFO 工艺的运行效果进行对比评估。构建了两个相同反应条件的 CSTR 反应器且连续运行了 56 d。随后在对比运行实验的基础上研究了硝酸盐处理效果的影响因素,采用优势性能的厌氧颗粒污泥进行单因素实验,分别考察初始无机碳源与硝酸盐比值(IC/N)、初始亚铁与硝酸盐比值(Fe/N)和初始 pH 对硝酸盐去除性能的影响。结果表明:两个反应器在运行 14 d 后的硝酸盐处理效率稳定达到 80% 以上,其中投加厌氧颗粒污泥的反应器表现出较高的性能,硝酸盐平均及最高去除效率分别达到了 79.4% 和 92.9%,硝酸盐平均去除速率为 0.045 kg-N/(m³·d);当选择厌氧颗粒污泥作为种子污泥进行反应时,在初始进水的 IC/N 为 12.68、Fe/N 为 3.82 以及 pH 为 6.46 的条件下,NAFO 工艺处理硝酸盐的效果最佳。

关键词:硝酸盐型厌氧亚铁氧化;厌氧颗粒污泥;硝酸盐去除;单因素实验;影响因素

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2023)04-0157-08

Study on optimization of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation

FU Zicheng, WANG Yujia*

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation (NAFO) is a newly discovered biological denitrification process that can effectively remove nitrate from wastewater lacking organic carbon source and has a good development prospect in practical engineering applications. In order to reduce the start-up cost of the reaction and improve the treatment efficiency, the special sludge for anaerobic tank and anaerobic granular sludge were selected to compare and evaluate the operation effect of the NAFO process. Two CSTR reactors with the same reaction conditions were constructed and were operated continuously for 56 days. Then, on the basis of comparative operation experiments, the influencing factors of the nitrate treatment effect were studied. The anaerobic granular sludge with superior performance was used for single factor experiments to investigate the effects of the initial inorganic carbon source to nitrate ratio (IC/N), the initial ferrous to nitrate ratio (Fe/N) and the initial pH on nitrate removal performance. The results showed that the nitrate treatment efficiency of the two reactors reached more than 80% after 14 days of operation, and the reactor with anaerobic granular sludge showed higher performance, with the average and maximum nitrate removal efficiency of 79.4% and 92.9%, respectively, and the average nitrate removal rate of 0.045 kg-N/(m³·d); When anaerobic granular sludge was used as seed sludge for reaction, the NAFO process had the best effect on nitrate treatment

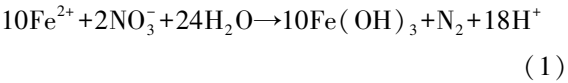
under the conditions of IC/N of 12.68, Fe/N of 3.82, and pH of 6.46 for the initial influent.

Keywords: Nitrate – dependent anaerobic ferrous oxidation; Anaerobic granular sludge; Nitrate removal; Single-factor experiment; Influencing factors

0 引言

目前,由于水体中硝酸盐浓度过高而导致的水体富营养化等问题一直存在^[1]。对于人类在内的生物,硝酸盐过高的供水水源会造成多种危害,且有研究表明高血压的发生概率与过高的硝酸盐浓度呈正相关趋势^[2]。时至今日,利用生物脱氮的异养反硝化去除硝酸盐仍是一种常用的方法,然而对于反应体系内有机碳源不足的污染水体则成为了生物脱氮技术的重大瓶颈^[3]。

1996 年德国学者 Strub 等^[4]在城市淡水沟渠等沉积物中首先发现并命名了硝酸盐型厌氧亚铁氧化 (Nitrate – dependent anaerobic ferrous oxidation,NAFO) 现象。对于参与反应的主要微生物,NAFO 细菌以单质铁或二价铁作为电子供体,硝酸盐作为电子受体在存在少量有机物或无有机物的厌氧条件下发生反硝化反应^[5]。此后相关研究人员^[6-8]也同样在其他水体沉积物中分离出了主导反应的 NAFO 功能菌,并发现最终产物多为氮气,且无中间产物积累。对于生物代谢机理,Carlson 等^[9]总结了 NAFO 功能菌的 4 种可能存在的代谢机制:专用亚铁氧化还原酶的作用、硝酸盐还原酶的直接作用、细胞色素 bc1 复合体介导亚铁氧化和电子保留机制。而对于化学反应原理则可以通过化学反应计量学推测出以下方程式^[10]:



结合现有的研究成果^[11],功能菌主要分布于中性或弱酸性环境中生长的细菌域和古菌域,共涉及 8 个科 10 个属,随之得出了针对各种特性功能菌的反应影响因素。与传统的异养反硝化工艺相比,NAFO 工艺用廉价的亚铁替代了有机碳源作为电子供体,降低了废水处理成本^[12-14],同时产生的污泥可以用于吸附环境中的重金属^[15],在环境治理方面有着良好的发展前景。

为了降低反应的启动成本以及提高反应的处理效率,本实验选用两类现阶段水处理工艺中常用的厌氧污泥进行接种培养。通过对比整体的处

理效果,选择出优势的种类进行影响因素研究,尝试进一步提高反应的硝酸盐处理能力以达到优化反应的目的。

1 材料与方法

1.1 反应器构造

采用 2 个带有三相分离器的 CSTR 反应器。反应器内径 14 cm,有效容积 5 L,外层设有水浴夹层。污泥培养期间用黑色塑料袋包裹反应区的外侧,用以消除光线对反应过程的影响。



图 1 运行反应器

Fig. 1 The operational reactors

1.2 接种污泥

1 号反应器接种污泥为某公司生产的褐色固体粉末状的厌氧池专用污泥,优势菌群主要为假单胞菌属、芽孢杆菌科等。2 号反应器接种污泥来源为某造纸厂的厌氧颗粒污泥。两种污泥沉淀性能良好,反应器均接种 3 L 污泥进行驯化培养。

1.3 接种污泥运行效果对比

选择模拟废水^[16]作为实验用水,具体成份为 1.00 g/L NaHCO₃、0.08 g/L KH₂PO₄、0.20 g/L MgSO₄ · 7H₂O、0.14 g/L CaCl₂ · 2H₂O、0.12 g/L (NH₄)₂SO₄。过量的底物浓度会抑制硝酸盐型厌氧亚铁氧化菌的活性,并影响亚铁的氧化和硝酸盐的还原速率^[17],因此实验选择以低浓度负荷启动的运行策略。硝酸盐由硝酸钠配置,亚铁由硫酸亚铁配置。

在配制亚铁时按 1 : 0.6 的配比加入 EDTA – 2Na 螯合剂,目的为使 Fe²⁺ 与 EDTA 形成稳定的螯合物 Fe(II) EDTA^[18],以减缓铁结壳的形成。

实验组在此前的实验中已证明在添加了金属螯合剂后可以延长 NAFO 的稳定反应时间,但 EDTA-2Na 对微生物有一定的毒性^[19],因此选择了特定的投加量。水力停留时间设为 10 h,进水 pH 控制在 6.3 左右,循环水浴温度为 31 ℃,同时在配水时向水桶内曝气不低于 15 min,以保证桶中溶解氧浓度低于 0.5 mg/L。

1.4 影响因素分析

1.4.1 初始 IC/N 比对反应的影响

采用批次实验考察不同无机碳源与硝酸盐比值 IC/N(摩尔比)下 NAFO 的反应效能。以模拟废水为基础,加入浓度为 28 mg/L(按 N 计)的硝酸钠和 336 mg/L(按 Fe 计)的硫酸亚铁,然后以 IC/N 比为 3、6、9、12、15、18 加入碳酸氢钾。模拟废水的 pH 保持在 6.5,并将来自优势污泥反应器中的 10 mL 污泥添加到 100 mL 厌氧血清瓶中,并置于 31 ℃ 的恒温震荡箱,设三组平行取平均值记录。

1.4.2 初始 Fe/N 比对反应的影响

以实验得出的最佳 IC/N 为参考,选择对应的无机碳源加入配水中,其余处理同 IC/N 比值实验一致,设初始硝酸钠浓度为 30 mg/L。按 Fe/N 比值(摩尔比)为 1、2、3、4、5 投入硫酸亚铁,设三组平行取平均值记录。

1.4.3 初始 pH 对反应的影响

利用 Fe/N 比值实验得出的最佳整数比配置实验用水,将 pH 分别调节至 5.7、6.0、6.3、6.6、6.9。其余处理同 Fe/N 比值实验一致,设三组平行取平均值记录。

1.5 分析方法

硝酸盐氮采用紫外分光光度法测定^[20];亚硝酸盐氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法;二价铁及总铁采用 1, 10-邻菲罗啉分光光度法。由 SIN-pH160 pH 计测定酸碱度。

2 结果与分析

2.1 运行效果对比

初始进水硝酸盐、亚铁浓度分别设为 15 mg/L 和 180 mg/L,投加浓度随实验进程逐渐提高,实验期间选择 Fe/N 摩尔比为 3。两个反应器共运行了 56 d,根据硝酸盐去除率是否大于 75%可分为两个阶段:适应期和提升期。氮素浓度作为评价处理效果的主要依据,其浓度变化如图 2 所示。

厌氧专用污泥反应器在适应期阶段(1~14 d)的硝酸盐投加浓度由 15 mg/L 逐步提升至 20 mg/L,

相应的硝酸盐去除速率由 0.012 kg-N/(m³·d)增加到 0.036 kg-N/(m³·d),期间的平均处理效率为 55.5%。适应期的低效率现象被认为是由于接种污泥的运行环境发生明显变化,以及 EDTA 的毒性引起的。提升期时(15~56 d)的硝酸盐投加量由 20 mg/L 提升至 30 mg/L,硝酸盐去除速率由 0.040 kg-N/(m³·d)进一步增加到 0.057 kg-N/(m³·d),且提升期内平均去除率为 81.2%,最高达到了 85.8%。反应系统运行期间出水亚硝酸盐浓度平均为 0.24 mg/L,作为影响 NAFO 反应进程的自养反硝化中间产物,并未大量累积。

厌氧颗粒污泥反应器的适应期(1~14 d)阶段硝酸盐投加浓度随时间推移由 15 mg/L 提升至 20 mg/L,硝酸盐去除速率由最初的 0.014 kg-N/(m³·d)逐渐增加到 0.039 kg-N/(m³·d)。处理效率的变化趋势与 1 号反应器相同,期间的平均处理效率为 62.2%。提升期(15~56 d)的硝酸盐投加浓度由 20 mg/L 逐步提升到 30 mg/L,硝酸盐去除速率则由 0.039 kg-N/(m³·d)增加到 0.064 kg-N/(m³·d)。提升期内平均去除率为 86.1%,最高达到了 92.9%,硝酸盐去除效率保持在较高水平。效率提升期间反应系统出水的亚硝酸盐浓度为 0.18 mg/L,与 1 号反应器相同的反应期内未发生大量累积。

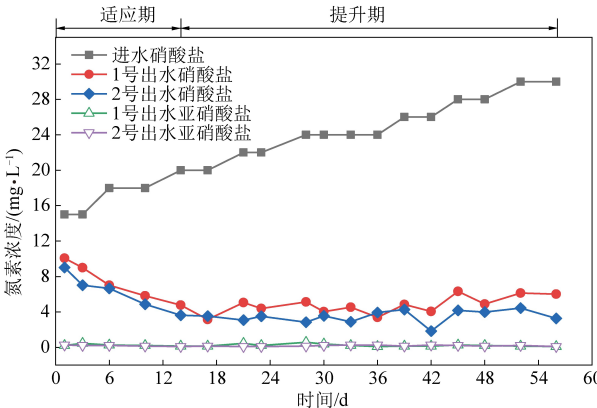


图 2 氮素浓度变化图

Fig. 2 Variations of the nitrogen concentration

在运行的 56 d 内,硝酸盐去除速率和去除率变化如图 3 所示,1 号反应器硝酸盐的平均去除率为 74.0%,硝酸盐的平均去除速率为 0.042 kg-N/(m³·d)。2 号反应器硝酸盐的平均去除率则为 79.4%,硝酸盐的平均去除速率为 0.045 kg-N/(m³·d)。由于厌氧专用污泥主要为工厂生产的脱氮菌,相较于成份相对复杂的厌氧颗粒污泥,菌群中缺少参与反应的部分 NAFO 细

菌,所以厌氧颗粒污泥的硝酸盐去除效果较好。而对比已有报道过的厌氧颗粒污泥反应器系统^[21],2号反应器的硝酸盐处理效率较低,此现象被认为是因为 EDTA 的毒性降低了污泥的活性,综合考虑后选择厌氧颗粒污泥进行影响因素实验。

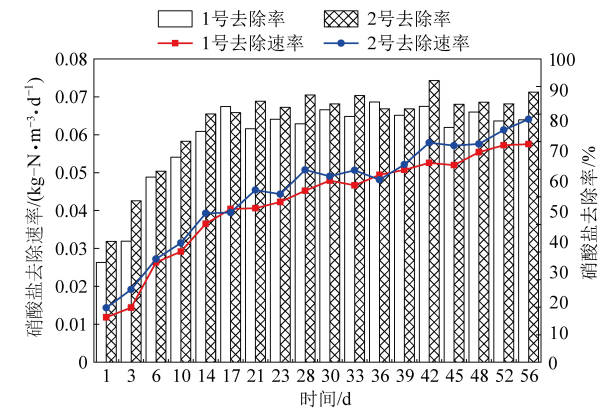


图 3 硝酸盐去除速率和去除率变化

Fig. 3 Variations of the nitrate removal rate and removal efficiency

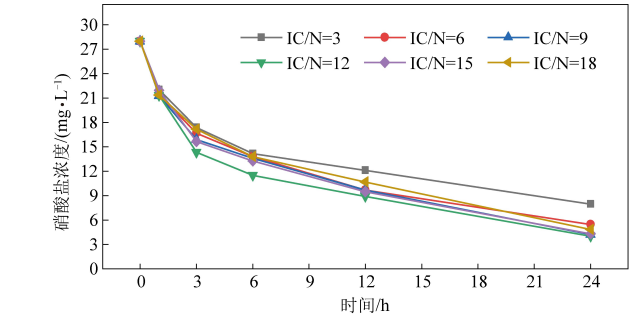
2.2 影响因素研究

2.2.1 初始 IC/N 比

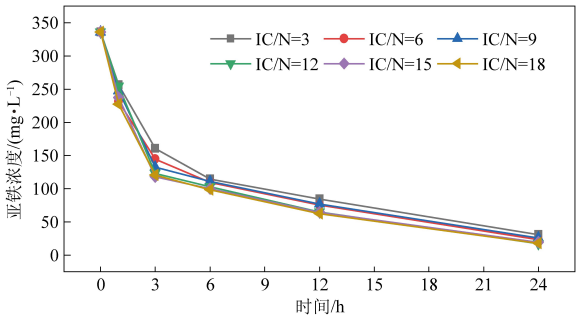
对于自养反硝化的 NAFO 菌群,碳酸氢盐作为唯一的碳源具有快速的适应性^[22]。有研究表明^[23],添加碳酸氢盐作为碳源,碳酸氢盐就足以促进细菌生长和反硝化,但是过低的浓度会使生

物无法正常生长,过高的浓度则会增加反应体系的 pH 从而影响硝酸盐的去除^[24]。

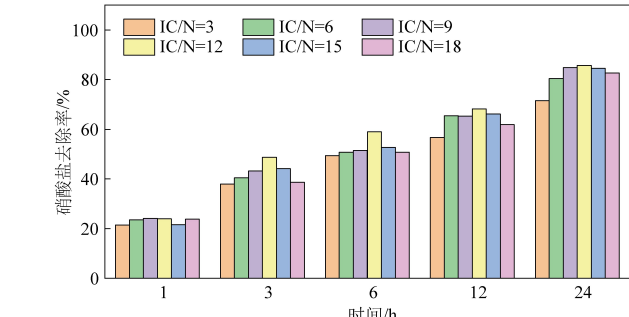
由图 4(c)表明的硝酸盐去除效率变化可知,当初始 IC/N 比为 12 的情况下反应 24 h 后的硝酸盐去除率最高达到了 85.6%,剩余硝酸盐浓度为 4.03 mg/L。在比值为 3 时无机碳源相对缺少的情况下,剩余硝酸盐浓度为 7.97 mg/L,去除效率仅为 71.5%。当比值大于 6 时,反应 24 h 后硝酸盐的处理效率均能达到 80% 以上,可以认为 IC/N 比值需要大于 6,才能提供足够的无机碳源来满足污泥正常的生长代谢。由图 4(b)所示,当 IC/N 比值为 3 时,反应 24 h 后的剩余亚铁浓度为 31.13 mg/L,大于比值为 18 的 17.91 mg/L。证明过量的无机碳源增加了反应体系的 pH,导致部分亚铁离子形成氢氧化铁沉淀,从而影响污泥对亚铁的利用效果。通过处理效率的对比,在无机碳源相对充足且不过量的条件下处理效果最佳。Wang 等^[25]使用碳酸氢钠作为无机碳源,利用城市污水处理厂的厌氧池污泥进行实验后得出的最佳比值为 10。各类污泥在反应的实际运行中会因为优势菌群的不同,使硝酸盐的处理效果产生较小的差距。选择 GaussAmp 模型来拟合经过 24 h 反应后的初始 IC/N 比和硝酸盐去除率之间的关系。结果表明,初始 IC/N 比为 12.68 是工艺的最佳参数,相关系数为 0.945 1。



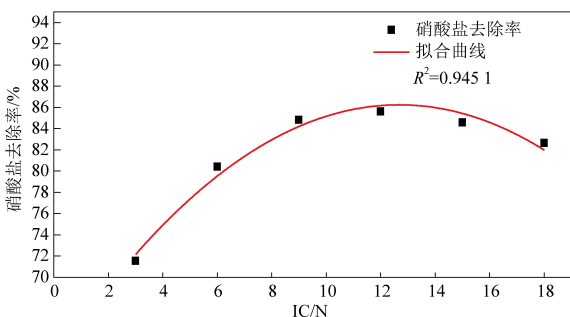
(a) 不同初始 IC/N 比下硝酸盐浓度随时间变化图



(b) 不同初始 IC/N 比下亚铁浓度随时间变化图



(c) 不同初始 IC/N 比下硝酸盐去除率随时间变化图



(d) IC/N 比与硝酸盐去除效率拟合曲线

图 4 初始 IC/N 对反应的影响

Fig. 4 Effects of initial IC/N ratio on reaction

2.2.2 初始 Fe/N 比

作为对硝酸盐型厌氧亚铁氧化工艺的重要影响因素之一,初始亚铁与硝酸盐浓度比值 Fe/N 的影响主要包括两个方面^[26]:一方面为不同的初始铁氮摩尔比影响着反硝化的产物,有研究表明^[27]随着比值的增加,硝酸盐的还原效率逐渐降低且 N₂O 的排放量显著增加;另一方面则是过高的铁素会抑制反应的效率,并加快污泥铁结壳的形成速度。所以选取适宜的比值对系统运行效能十分重要。

由图 5 可知,当 Fe/N 比为 4 时,硝酸盐浓度在反应 24 h 后仅剩余 2.37 mg/L,去除效率为 92.1%。初始 Fe/N 比值为 1 的实验组的硝酸盐剩余浓度为 10.62 mg/L,去除效率为 64.6%,结合亚铁的变化情况,反应 24 h 后亚铁浓度仅为 1.25 mg/L,原因是 NAFO 反应中的污泥缺少作为电子供体所

需的亚铁,导致反应无法正常进行。对比其他实验组数据后,若使反应正常运行则需要将 Fe/N 值提高至 2 以上。当 Fe/N 比为 5 时,硝酸盐剩余浓度为 3.88 mg/L,去除效率为 87.1%,对应的剩余亚铁浓度为 205.77 mg/L,硝酸盐的去除量及效率对比比值为 4 的实验组较差,证明过高的亚铁浓度会抑制反应的进行。各种研究结果均表明不同的 NAFO 菌群组成的体系中 Fe/N 比值有一定差异。Zhang 等^[28]使用厌氧颗粒污泥进行实验,出于经济考虑应在工艺中选择 Fe/N 比为 2。有报道指出^[29]该比率的合理范围在 1.28~5.23。结合反应去除率,GaussAmp 模型拟合了 24 h 反应后的初始 Fe/N 比和去除效率之间的关系。结果表明,相关系数为 0.998 9,初始 Fe/N 比为 3.82 是最佳工艺参数。

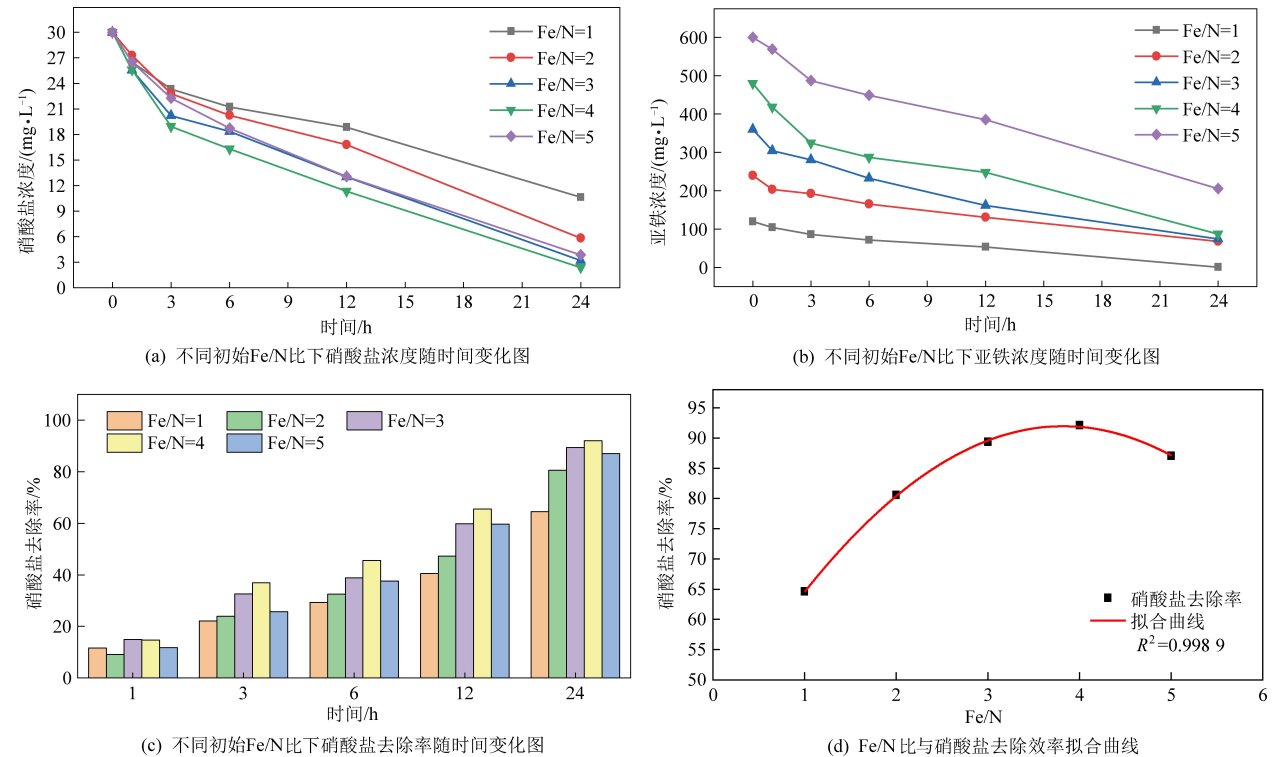


图 5 初始 Fe/N 对反应的影响

Fig. 5 Effects of initial Fe/N ratio on reaction

2.2.3 初始 pH

根据反应方程式,NAFO 反应理论上是一个产生 H⁺ 的过程^[30],pH 不但会影响电解质平衡从而直接改变微生物的活性^[31],而且还会影响溶液中亚铁离子的存在形式,并对氧化还原电位产生重大影响^[32]。

由图 6 所示,反应体系的初始 pH 对 NAFO 反应有着显著影响。当初始 pH 为 5.7 时,在 1 h 的反应时间内去除量为最低,当反应进行至 24 h,对

应的硝酸盐剩余浓度为 4.95 mg/L,去除效率为 83.5%。对比不同的初始条件,pH 为 6.6 的实验组的效果最好,经过 24 h 后硝酸盐剩余浓度为 2.68 mg/L,去除效率为 91.1%。当初始 pH 为 6.9 时,对比前者硝酸盐剩余浓度有所增多,为 3.43 mg/L,其中亚铁的变化量也相对较高,亚铁剩余浓度为 39.64 mg/L,表明当 pH 高于 6.9 时亚铁离子易被氧化并降低了硝酸盐的去除效率,而偏酸性的初始 pH 会抑制 NAFO 的正常反应过程。

Zhang 等^[33]用造纸厂 UASB 反应器中的颗粒污泥进行实验,在连续流条件下,pH 大于 6.0 时去除率可达 95%。周佳敏等^[34]利用西安市李家河水库和黑河水库的沉积物培养驯化后的 Z13 菌群实验得出最佳初始 pH 为 6.5。不同菌群对于适应生长

的 pH 范围有一定差异,有研究指出^[35]铁型反硝化最适 pH 范围在 6.4~6.7。同之前实验,使用 GaussAmp 模型拟合 24 h 反应后的数据,表明利用厌氧颗粒污泥启动 NAFO 反应的初始最佳 pH 为 6.46,相关系数为 0.989 5。

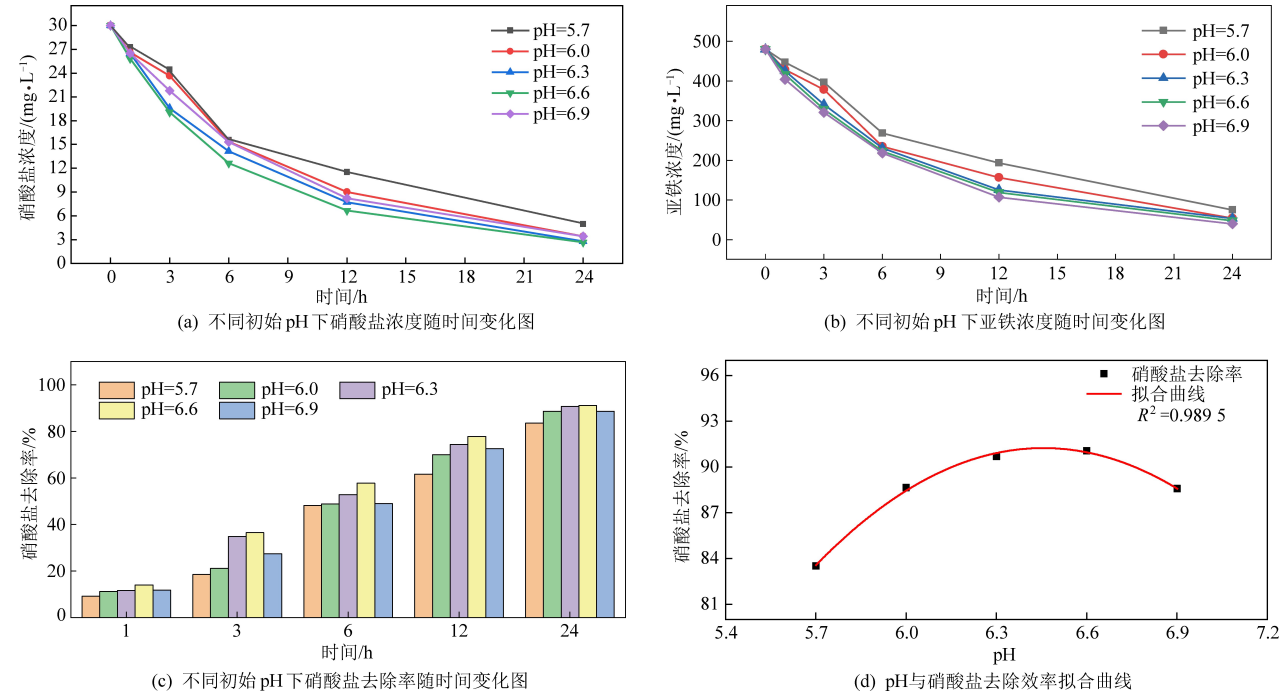


图 6 初始 pH 对反应的影响
Fig. 6 Effects of initial pH on reaction

3 结 论

本实验通过使用普通的厌氧污泥作为种子污泥来启动 NAFO 反应,通过对比两种不同污泥的运行效果得出较优种泥,以及研究不同的初始参数对添加优势污泥的反应器的性能影响,由此达到优化 NAFO 反应的目的,得出以下结论:

(1)两种不同接种污泥在通过相同条件下驯化培养后均能有效去除硝酸盐,厌氧颗粒污泥作为 NAFO 反应的接种污泥效果优于厌氧池专用污泥,在培养期间内硝酸盐平均去除率为 79.4%,硝酸盐平均去除速率为 0.045 kg-N/(m³·d),且反应期间内无亚硝酸盐的累积。

(2)通过影响因素的研究得出在初始 IC/N 比为 12.68、Fe/N 比为 3.82、pH 为 6.46 时,使用厌氧颗粒污泥进行 NAFO 工艺反应的硝酸盐处理效果最佳。

参考文献 (References):

[1] CAREY R O, MIGLIACCIO K W, BROWN M T. Nutrient dis-

charges to Biscayne Bay, Florida: Trends, loads, and a pollutant index[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(3): 530-539.

[2] 孟春霞, 郑西来, 马振宇, 等. 青岛市农村供水中硝酸盐氮污染状况及健康风险评价[J]. 水利水电技术, 2014, 45(9): 24-26+38.

MENG Chunxia, ZHENG Xilai, MA Zhenyu, et al. Assessment on status of nitrate pollution in rural water supply of Qingdao and its healthy risk[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2014, 45(9): 24-26+38.

[3] WANG R, LIU M Y, LIU B Y, et al. Improvement of ferrous ion-dependent nitrate removal (FeNiR) efficiency with acetate as co-substrate[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 37: 101402.

[4] STRAUB K L, BENZ M, SCHINK B, et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62(4): 1458-1460.

[5] 张萌. 新型铁盐脱氮除磷技术的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 14-19.

ZHANG Meng. Novel iron-dependent technology for nitrate and phosphorus removal [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015: 14-19.

[6] WEBER K A, ACHENBACH L A, COATES J D. Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and re-

- duction[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2006, 4(10): 752–764.
- [7] HAFENBRADL D, KELLER M, DIRMEIER R, et al. *Ferroglobus placi-dus* gen. nov., sp. nov., a novel hyperthermophilic archaeum that oxidizes Fe^{2+} at neutral pH under anoxic conditions[J]. *Archives of Microbiology*, 1996, 166: 308–314.
- [8] CHAUDHURI S K, LACK J G, COATES J D. Biogenic magnetite formation through anaerobic biooxidation of Fe(II) [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(6): 2844–2848.
- [9] CARLSON H K, CLARK I C, MELNYK R A, et al. Toward a mechanistic understanding of anaerobic nitrate-dependent iron oxidation: Balancing electron uptake and detoxification [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 57.
- [10] 史超, 胡俊生, 傅梓铨, 等. 硝酸盐型厌氧亚铁氧化生物脱氮工艺研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(9): 50–55.
- SHI Chao, HU Junsheng, FU Zicheng, et al. Research progress on biological nitrogen removal technology of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(9): 51–55.
- [11] 王茹, 郑平, 张萌, 等. 硝酸盐型厌氧铁氧化菌的种类、分布和特性[J]. *微生物学通报*, 2015, 42(12): 2448–2456.
- WANG Ru, ZHENG Ping, ZHANG Meng, et al. Nitrate-dependent anaerobic ferrous/iron oxidation microorganism: Review on its species, distribution and characteristics[J]. *Microbiology China*, 2015, 42(12): 2448–2456.
- [12] GHAFARI S, HASAN M, AROUA M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3965–3974.
- [13] LI B, TIAN C, ZHANG D, et al. Anaerobic nitrate-dependent iron (II) oxidation by a novel autotrophic bacterium, *Citrobacter freundii* strain PXL1 [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2014, 31(2): 138–144.
- [14] PARK J Y, YOO Y J. Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: Which electron donor we can choose [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82: 415–429.
- [15] JOKAI K, NAKAMURA T, OKABE S, et al. Simultaneous removal of nitrate and heavy metals in a continuous flow nitrate-dependent ferrous iron oxidation (NDFO) bioreactor [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127838.
- [16] 史超. 硝酸盐型厌氧亚铁氧化工艺运行及其微生物特性 [D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2021: 19.
- SHI Chao. Nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation process performance and microbial characteristics [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2021: 19.
- [17] SONG X, WANG S, WANG Y, et al. Addition of Fe^{2+} increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91: 487–494.
- [18] ZHANG Y, XIE X, HUANG S, et al. Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH [J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(4): 1441–1447.
- [19] KHAN A, VU K D, RIEDL B, et al. Optimization of the antimicrobial activity of nisin, Na-EDTA and pH against gram-negative and gram-positive bacteria [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 61(1): 124–129.
- [20] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 200–415.
- [21] ZHANG M, ZHANGZHU G, WEN S, et al. Chemolithotrophic denitrification by nitrate-dependent anaerobic iron oxidizing (NAIO) process: Insights into the evaluation of seeding sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 345–352.
- [22] GHAFARI S, HASAN M, AROUA M K. Effect of carbon dioxide and bicarbonate as inorganic carbon sources on growth and adaptation of autohydrogenotrophic denitrifying bacteria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2–3): 1507–1513.
- [23] WANG Y Q, ZHANG Z Q, CHEN Y, et al. Nitrate removal from groundwater by hydrogen autotrophic denitrification using bicarbonate as a carbon source [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3): 564–572.
- [24] SU J F, SHAO S C, HUANG T L, et al. Anaerobic nitrate-dependent iron(II) oxidation by a novel autotrophic bacterium, *Pseudomonas* sp. SZF15 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3): 2187–2193.
- [25] WANG H, YE Y, SAI J, et al. Characteristics of nitrate reduction using Fe(II) as electron donor in activated sludge [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2016, 33(6): 505–512.
- [26] 于妍, 刘宁, 廖祖刚, 等. 铁型反硝化脱氮技术研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(1): 83–91.
- YU Yan, LIU Ning, LIAO Zugang, et al. Research progress of iron-type denitrification removal technology [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(1): 83–91.
- [27] CHENG B, WANG Y, HUA Y, et al. The performance of nitrate-reducing Fe(II) oxidation processes under variable initial Fe/N ratios: The fate of nitrogen and iron species [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15: 1–12.
- [28] ZHANG M, ZHENG P, WANG R, et al. Nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidation (NAFO) by denitrifying bacteria: A perspective autotrophic nitrogen pollution control technology [J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 604–609.
- [29] BELLER H R, CHAIN P S G, LETAIN T E, et al. The genome sequence of the obligately chemolithoautotrophic, facultatively anaerobic bacterium *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Journal of Bacteriology*, 2006, 188(4): 1473–1488.
- [30] 范梦雨, 李昂, 冯亮, 等. 硝酸盐依赖亚铁氧化细菌在污水处理中的研究进展 [J]. *给水排水*, 2020, 46(S2): 103–113.
- FAN Mengyu, LI Ang, FENG Liang, et al. Research progress of nitrate-dependent Fe(II) oxidizing bacteria in wastewater treatment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2020, 46(S2): 103–113.

[31] YOU Q G, WANG J H, QI G X, et al. Anammox and partial denitrification coupling: A review[J]. RSC Advances, 2020, 10(21): 12554–12572.

[32] STREAT M, HELLGARDT K, NEWTON N L R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment; Part 1. Preparation and physical characterization[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2008, 86(1): 1–9.

[33] ZHANG M, ZHENG P, LI W, et al. Performance of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidizing (NAFO) process: A novel prospective technology for autotrophic denitrification[J]. Bioresource Technology, 2015, 179: 543–548.

[34] 周佳敏, 黄廷林, 刘茜, 等. 低 C/N 亚铁氧化硝酸盐还原菌群脱氮特性[J]. 中国环境科学, 2021, 41(8): 3723–3732.

[35] ZHOU Jiamin, HUANG Tinglin, LIU Qian, et al. Denitrifying characteristics of low C/N ferrous oxidation nitrate reducing bacteria flora[J]. China Environmental Science, 2021, 41(8): 3723–3732.

[35] STRAUB K L, SCHÖNHUBER W A, BUCHHOLZ Clevon B E E, et al. Diversity of ferrous iron – oxidizing, nitrate – reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling[J]. Geomicrobiology Journal, 2004, 21(6): 371–378.