

硫/铁硫化物自养反硝化脱氮除磷研究进展

魏 秋^{1,2}, 王春荣¹, 宋俊学^{2,3}, 刘苗苗¹, 张 浙¹, 胡 馨¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100086; 3. 山东师范大学地理与环境学院, 山东济南 250358)

[摘要] 二级出水中的氮、磷浓度虽较低, 但污水排放量大, 是造成水体富营养化的原因之一; 且二级出水的碳氮比低, 采用传统反硝化工艺无法达到脱氮除磷的需求。利用硫/铁硫化物自养反硝化深度处理污水是有必要的。阐述了自养反硝化菌利用硫/铁硫化物进行反硝化脱氮除磷的基本原理, 以及反硝化菌用铁硫化物作电子供体的反应途径, 论述了水力停留时间(HRT)、温度、pH对硫/铁硫化物自养反硝化过程的影响。研究表明: 增加HRT可以提高硫/铁硫化物自养反硝化对氮、磷的去除率; 反硝化菌群属于嗜温性菌, 温度低于20℃明显抑制反硝化速率; pH为6.5~7.0时硫/铁硫化物自养反硝化菌群的活性最高, 对氮、磷的去除效果最好; 硫氮比、COD等也会影响硫/铁硫化物自养反硝化对氮、磷的去除效率。介绍了前人研究硫/铁硫化物自养反硝化过程中主要的微生物种类和相对丰度, 总结了国内外关于硫/铁硫化物自养反硝化脱氮除磷的工程实际应用, 并指出工艺中存在的问题及解决方向。

[关键词] 自养反硝化; 硫; 铁硫化物; 脱氮; 除磷

[中图分类号] X506 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0010-07

Research progress on autotrophic denitrification and phosphorus removal of sulfur/iron sulphide

WEI Qiu^{1,2}, WANG Chunrong¹, SONG Junxue^{2,3}, LIU Miaomiao¹, ZHANG Zhe¹, HU Xin¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Water Quality, Center for Eco-Environmental Studies, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100086, China; 3. School of Geography and Environment, Shandong Normal University, Ji'nan 250358, China)

Abstract: It is necessary to use sulfur/iron sulfide autotrophic denitrification for advanced treatment of wastewater due to low concentration of N and P in secondary effluent, the large amount of sewage discharge causes eutrophication of the water body, and the low carbon-nitrogen ratio of the secondary effluent which can't be treated by traditional denitrification. The basic principles of denitrification and phosphorus removal by autotrophic denitrifying bacteria using sulfur and iron sulfides, and the reaction pathway of denitrifying bacteria using sulfur and iron as electron donors were described. The effects of hydraulic retention time (HRT), temperature and pH on the process of autotrophic denitrification of sulfur/iron sulfides were discussed. The study showed that increasing HRT could improve the removal rate of nitrogen and phosphorus by sulfur/iron sulfide autotrophic denitrification. Denitrifying bacteria were thermophilic bacteria, and the temperature below 20℃ significantly inhibited the denitrification rate. The activity of sulfur/iron sulfide autotrophic denitrification bacteria was the highest at pH 6.5-7.0, and the removal efficiency of nitrogen and phosphorus was the best. The sulfur to nitrogen ratio, COD also affect the removal efficiency of sulfur/iron sulfide autotrophic denitrification on nitrogen and phosphorus. The main microbial species and relative abundance in the process of autotrophic denitrification of sulfur/iron sulfide were introduced. The engineering application on denitrification of sulfur/iron sulfide autotrophic denitrification for nitrogen and phosphorus removal at home and abroad was summarized, and the problems and solution directions in the process were pointed out.

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110002)

Key words: autotrophic denitrification; sulfur; iron sulphides; denitrification; phosphorus removal

农业化肥使用和生活废水排放会产生大量含氮、磷废水,严重污染水体^[1]。须对氮、磷进行有效控制,防止其对环境对人体健康造成进一步危害。 NO_3^- 的处理方法有离子交换法、反渗透法、化学还原法、吸附法和生物法。生物脱氮工艺运行成本低,不会造成二次污染,是最具效益和可行性的硝酸盐去除工艺之一^[2],但异养反硝化时需外加碳源。磷的处理方法包括化学沉淀法、生物法、物理吸附法、人工湿地、膜处理法等,其中化学沉淀法和生物法处理效果好且应用广泛^[3]。化学沉淀法需添加聚合氯化铝(PAC)等絮凝剂,成本较高;生物处理受挥发性脂肪酸(VFA)、好氧池溶解氧、二沉池污泥回流等影响,工艺需进行优化。

自养反硝化是在自养反硝化菌的作用下,以 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等为碳源,无机物 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Fe 、 Fe^{2+} 、 H_2 等为电子供体,将 NO_3^- -N、 NO_2^- -N还原为 N_2 ^[4]。硫、铁硫化物能被自养反硝化菌(如脱氮硫杆菌)利用,在缺氧和中性条件下将 NO_3^- -N还原为 N_2 ;同时反硝化过程产生的酸能促进硫铁矿的溶解,提供更多硫化物和 Fe^{2+} 作为电子供体。 Fe^{2+} 氧化产生 Fe^{3+} ,可与 PO_4^{3-} 反应生成沉淀,达到同时去除氮、磷的目的,且自养反硝化产泥量少、成本低,系统可保持稳定的酸碱度,引起人们广泛关注^[5-6]。笔者对国内外学者应用硫/铁硫化物自养反硝化的研究进行总结,为进一步研究自养反硝化脱氮除磷工艺提供一定参考。

1 硫/铁硫化物自养反硝化原理

硫/铁硫化物自养反硝化以硫/铁硫化物为电子供体, NO_3^- 为电子受体,利用无机碳(CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})为碳源将 NO_3^- 还原为 N_2 ^[4],其反应过程如图1所示。

自养反硝化菌群不能直接吸收利用作为电子供体的硫,其电子的转移途径可能为:硫与细胞表面的硫醇基团作用生成硫醚结合的硫原子,然后将其运输到细胞基质;或在中性和碱性条件下 HS^- 亲核攻击 S^0 导致 S_8 裂解成多硫化物,然后通过多硫化物载体蛋白穿过细胞膜,与硫转移酶发生反应^[7]。硫铁硫化物作为固相的电子供体时,微生物也不能直接吸收利用。最近的研究发现微生物以自由游离方式存在,且游离细胞的硝酸盐还原率与脱氮率相近,表明酸性溶解或氧化断裂 Fe-S 键进入细胞体内作电子供体,供微生物利用^[8]。

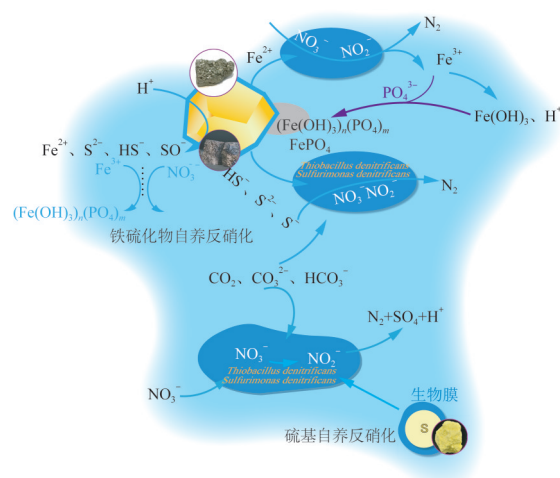
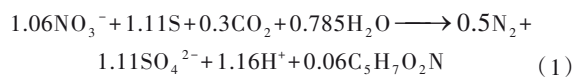


图1 硫/硫铁矿自养反硝化过程示意

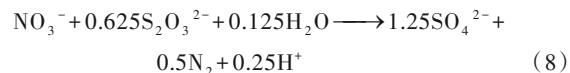
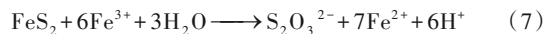
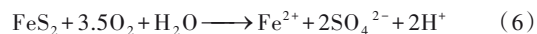
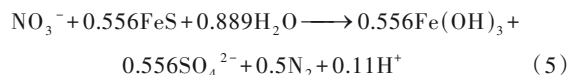
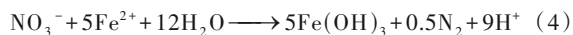
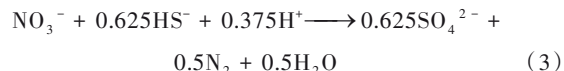
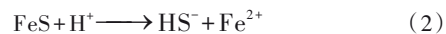
Fig. 1 Diagram of autotrophic denitrification process of sulfur/pyrite

基于硫自养反硝化脱氮的总反应如式(1)所示。



从式(1)可以看出,硫作电子供体的自养反硝化会产生 H^+ ,降低系统的pH,而大多数自养反硝化菌的最适宜环境为中性,以硫作电子供体会抑制反硝化过程。

与硫相比,铁硫化物作为电子供体时能保持系统pH的稳定,同时减少硫酸盐的生成,防止二次污染。反硝化脱氮过程产生的 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应生成沉淀,或水解产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,对 PO_4^{3-} 产生吸附作用^[9],达到同时脱氮除磷的目的。相关反应式如式(2)~式(11)所示^[10-11]。





2 硫/铁硫化物自养反硝化的影响因素

硫/铁硫化物自养反硝化的速率主要受水力停留时间(HRT)、温度、pH和碱度等的影响。HRT越长,反硝化效果越好,脱氮除磷越彻底;反硝化菌群

属于嗜温性菌,温度低于20℃时反硝化速率被明显抑制;pH在6.5~7.0时菌群活性最高^[12]。

2.1 HRT

HRT是影响自养反硝化效果的重要因素之一,进水硝酸盐浓度越高,所需HRT越长。不同HRT下,各填料对氮、磷的去除效果如表1所示。

表1 不同HRT下氮、磷的去除率

Table 1 Removal rate of nitrogen and phosphorus under different HRT

填料	粒径/ mm	HRT	进水中的氮/ (mg·L ⁻¹)	氮去除率/%	进水中的磷/ (mg·L ⁻¹)	磷去除率/%	进水	文献
黄铁矿	0.05~0.1	11.6 d	34.44	100	—	—	配水	[13]
磁黄铁矿	2.36~5.12	48 h	27.5±0.4	98.97±0.14	5.9±0.2	96.33±0.86	配水	[6]
		24 h	27.2±0.6	95.84±0.48	6.1±0.2	95.49±1.68		
		12 h	26.7±0.4	75.06±1.26	6.1±0.1	94.66±0.74	二级出水	
		24 h	21.11±6.5	91.04	3.4±2.2	90.00		
<i>m</i> (硫): <i>m</i> (石灰石)=1:1	3~15	3 h	13	99	—	—	配水	[14]
		4 h	43	80~90	—	—		
<i>m</i> (黄铁矿): <i>m</i> (石灰石)=(3~10):1	<25	5 d	25.53	99	4.17	100	二级出水	[15]
磁黄铁矿	2~20	24 h	27	95.8	6	96.3	配水	[16]
		12 h	29.99±17.58	88.39±6.08	3.99±2.36	86.99±11.4	二级出水	
<i>m</i> (磁黄铁矿): <i>m</i> (硫): <i>m</i> (石灰石)=6:3:1	1.7~5	3 h	18	98.44	0.5	100	配水	[17]
		1.5 h		74.66		92		
磁黄铁矿	1.7~4	12 h	30.95±0.97	96.2±7.1	3.02±0.10	97.0±3.5	配水	[18]
黄铁矿	5~7	6 d	15.5±0.8	89.3±3.0	0.8±0.1	81.6±4.0	配水	[19]
硫	2	2.25/4 h	10/20	99.18	—	—	配水	[20]
<i>m</i> (硫): <i>m</i> (石灰石): <i>m</i> (活性炭)=5:4:1	10	1 h		58			配水	[21]
		2 h	50	79	—	—		
		3 h		85				
		4 h		86				

Weili ZHOU等^[14]研究发现,硫作电子供体、进水硝酸盐为43 mg/L(以N计)时,HRT为4 h可以去除80%~90%的硝酸盐。Yongde LIU等^[20]用硫去除20 mg/L的NO₃⁻-N,HRT为4 h时去除率达到99.18%。Ruihua LI等^[6]利用磁黄铁矿自养反硝化技术去除城市污水处理厂二级出水中的氮和磷,当进水NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P分别为21.1、2.6 mg/L,HRT为24 h时,出水NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P分别为1.9、0.3 mg/L。李睿华等^[15]用黄铁矿和石灰石作填料的生物滤池处理二级城市污水,HRT为5 d、进水NO₃⁻-N为25.53 mg/L、TP为4.17 mg/L时,出水NO₃⁻-N、TP分别为0.94、0.04 mg/L。袁玉玲^[22]以FeS₂为填料研究自养反硝化过程,进水NO₃⁻-N为30 mg/L、TP为15 mg/L时,FeS₂自养反硝化的最优HRT为6 d,TN、TP的去除率可达86.1%、43.7%。单独将磁黄铁矿作填料时,自养反硝化需要24 h才能取得较好的出水效果,采用黄铁矿或混合石灰石时HRT需要5 d以上,工程实际应用受到限制。

陆娜娜^[23]用硫与天然硫铁矿的复合填料对氮磷进行去除,结果表明,进水NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P分别为20、0.5 mg/L时,反应器的HRT越长,出水NO₃⁻-N含量越低;S+FeS、S+Fe_{1-x}S、S+FeS₂作填料时,硝酸盐被完全去除的最佳HRT分别为12、12、9 h。Yan YANG等^[24]以纳米黄铁矿为电子供体处理实际二级出水,进水含氮(13.81±1.52) mg/L、含磷(2.44±0.05) mg/L,HRT在0.6~3.6 h时几乎完全脱氮[总有机氮为(0.045±0.011) mg/L];HRT为0.6 h时,出水中的磷平均低至0.03 mg/L,磷去除率平均为98%。硫与硫铁矿联合使用可以缩短HRT;烧制纳米黄铁矿后,比表面积增加,HRT缩短至0.6 h,但烧制纳米黄铁矿的成本不经济,不能实际应用。

以单独的硫作电子供体,HRT在几小时内即可去除80%~100%的硝酸盐,但对磷无去除效果。以硫铁矿或硫铁矿混合石灰石作电子供体,HRT在1 d或5~6 d能达到很好的处理效果。HRT为0.6 h,纳米黄铁矿对氮、磷的去除率在98%,但处理成本增加。

2.2 温度

温度影响微生物的活性。自养反硝化菌通常表现出嗜温行为,反硝化最佳温度约为 30℃,低于 20℃或高于 40℃会对反硝化过程产生明显抑制作用。Weili ZHOU 等^[25]以硫作电子供体,当进水 NO_3^- -N 为 13 mg/L、温度为 10~20℃时,系统可去除 49.8% 的硝酸盐和 40.0% 的总氮;而温度高于 20℃时,可去除 70% 以上的硝酸盐和总氮。缪博等^[26]发现低温条件会明显抑制自养反硝化过程,5℃时的自养反硝化速率仅为 25℃时的 3.2%,15℃时的反硝化速率为 25℃的 24%,且硝酸盐大部分转化为亚硝酸盐。

温度升高有利于自养反硝化过程。Weili ZHOU 等^[14]以硫-石灰石为填料,28℃下去除 10 mg/L 硝酸盐(以 N 计)的 HRT 为 2.5 h,8℃下 HRT 为 4.2 h 时仅能去除一半硝酸盐。蒲骄阳^[27]利用硫铁矿处理模拟水中的硝酸盐,反应体系为 20℃时的反硝化速率较 30℃时的降低 50%,同时出现 NO_2^- -N 积累;调整温度为 30℃时反硝化速率恢复到原水平,温度低于 20℃会抑制反硝化的进行。Fangmin CHEN 等^[28]以硫为电子供体,在进水 NO_3^- -N 为 50 mg/L、温度从 17℃升至 40℃、HRT 为 12 h 的条件下对出水进行监测。结果表明,温度为 17℃时出水 NO_3^- -N 为 34.25 mg/L;温度升至 35℃时出水中的 NO_3^- -N 为 15.56 mg/L;进一步升至 40℃,出水硝酸盐升高,表明温度 $\geq 40^\circ\text{C}$ 或 $\leq 17^\circ\text{C}$ 都会抑制反硝化作用。Ruihua LI 等^[29]以 FeS 作电子供体,发现温度从 5℃升至 10℃时, NO_3^- -N 去除速率从 3.5 mg/(L·d)升至 17 mg/(L·d);温度升至 28℃时, NO_3^- -N 去除速率增加到 21 mg/(L·d);温度进一步升至 40℃时, NO_3^- -N 去除速率降至 16.9 mg/(L·d)。

2.3 pH 和碱度

pH 和碱度是影响微生物活性的重要参数。pH 过高或过低都会影响微生物的活性,进而对反硝化产生抑制^[30]。自养反硝化菌的最适 pH 在 6.8~8.2^[31]。

霍珊^[32]考察了硫单独存在下 pH 对自养反硝化的影响,结果表明,pH 在 7~9 时对反硝化无影响;pH 为 6 时反硝化速率明显降低并出现亚硝酸盐的积累;pH 为 5,反应时间为 30 h 时只有部分 NO_3^- -N 发生转化。Yuansheng HU 等^[33]发现黄铁矿自养反硝化过程在 pH 为 5~8 条件下进行,特别在 pH 为 5~6 的酸性条件下表现最优。可能的原因有:(1)铁硫化物反硝化菌在低 pH 环境下具有最适值^[34];(2)低 pH

促进了铁硫化物的溶解,从而提高反硝化速率^[29];(3)硫铁矿可作为缓冲剂,维持反应系统 pH 的稳定。

Fangmin CHEN 等^[28]发现,pH 为 6.5 时 NO_3^- 去除率仅为 57.39%;pH 调至 7.5 时,系统对 NO_3^- 的去除率达到 96.99%;pH 为 8.5, NO_3^- 去除率降到 86.71%。Ruihua LI 等^[29]研究证明,随着酸度的增加,反硝化速率提高;此外,进水 pH 为 7~8 时,碱度的增加能改善反硝化作用,但进水 pH >8 后反硝化速率下降。较低或较高的 pH 环境可能导致碳酸根分解和二氧化碳排出,消耗可用的碳源,从而抑制细菌功能,使自养反硝化过程受阻^[35]。

基于式(1)计算可得,去除 1 mg NO_3^- -N 需消耗 3.91 mg 碱度(以 CaCO_3 计)。Dongjin WAN^[36]等研究发现,随着 HRT 的缩短,消耗的碱度也在下降,且碱度消耗变化值偏离理论值,其原因在于碱度受微生物和水中其他离子的干扰。

综上,自养反硝化菌的最适 pH 在 6.8~8.2。为保持自养菌的活性及保证反应系统的脱氮速率,应使进水 pH 在合理范围内,同时系统中有足够的碱度。

2.4 其他影响因素

硫和铁硫化物在水中的溶解度极低,当反应体系无法提供足够的电子供体时,硝酸盐不能完全还原,亚硝酸盐发生积累。姚鹏程^[37]发现硫氮比(物质的量之比)为理论值 1.1 时, NO_3^- -N 转化速率仅为 20%;随着硫氮比的增加, NO_3^- -N 转化速率也在增加,硫氮比为 10 时 NO_3^- -N 转化速率增加到 90% 以上。高硫氮比可增加反硝化菌与硫和硫化物的接触面积,从而提高反硝化速率。

Zhe KONG 等^[5]发现 COD 增加会抑制铁硫化物的自养反硝化,增加异养反硝化的比例;尽管进水中含有 COD 会增加硝酸盐的去除效果,但前端 COD 的供应不稳定,会同时抑制异养和自养反硝化过程,造成反应体系恶化。王晖^[38]研究发现,硫氮比 ≥ 0.7 、进水含有低浓度 COD 时,硝酸盐去除率在 90% 以上且能够去除部分 COD,提高反应系统的出水水质。

低碳氮比污水经过自养反硝化处理后可去除 90% 以上的硝酸盐,同时对水中的低浓度 COD 有去除效果,但控制硫氮比与 COD 之间的利用比例比较困难,需要进一步研究自养脱氮的同时利用残余 COD 增加脱氮效果。

3 硫/铁硫化物自养反硝化微生物菌属

反硝化脱氮硫杆菌是自养反硝化工程中最主要的微生物菌种,其中 *Thiobacillus denitrificans* 和 *Sulfurimonas denitrificans* 是最常见和占优势的反硝化细菌^[39]。表2为废水处理中不同电子供体的自养反硝化菌属。

表2 废水处理中鉴定的反硝化菌属

微生物	电子供体	相对丰度/%	文献
<i>Thiobacillus</i>	S、S-Fe	50	[21]
<i>Sulfurimonas</i>		20	
<i>Hydrogenophilaceae</i>	S	37.1	[40]
<i>Thiobacillus</i>	S、Fe ⁰	44.7~63.9	[41]
<i>Sulfurimonas</i>		0.91~12.4	
<i>Geothrix</i>		0.89~11.0	
<i>S. denitrificans</i>	S-Fe	50	[42]
<i>T. denitrificans</i>		22	
<i>T. denitrificans</i>	S	25.4	[5]
<i>Thiobacillus</i>	FeS ₂	10.42	
<i>Thiobacillus</i>	FeS	58.5~86.23	[18]
<i>Sulfurimonas</i>		12.3~0.52	
<i>Thiobacillus</i>	S	44.74	[43]
<i>Chlorobaculum</i>		31.16	
<i>Thiobacillus</i>	S	17.44	[44]
<i>Sulfurimonas</i>	S	3.79	
<i>Thiobacillus</i>	FeS ₂ /FeS	22.68	

Hydrogenophilaceae 能够溶解硫颗粒,促进硫的自养反硝化进程,其在接种污泥中的相对丰度<0.1%,反应器运行结束时其丰度增加到37.1%,与 *T. denitrificans* 均是参与硫自养反硝化的主要物种^[40]。*Thiobacillus denitrificans* 和 *Sulfurimonas denitrificans* 是最常见的硫自养反硝化细菌,具有将硝酸盐还原为N₂和将硫酸盐为硫酸盐的能力。*Geothrix* 作为第三种优势属可能在系统中发挥Fe⁰氧化反硝化作用^[42]。

霍珊^[32]利用分子生物学分析自养反硝化微生物群落,发现 *Thiobacillus* 是系统主要的微生物菌属,占总微生物的50%,其次为 *Sulfurimonas*, 约占微生物的20%。Shenghui WANG^[42]等研究了S-Fe反应器微生物的种类组成,表明 *S. denitrificans* 约占所有细菌的50%,*T. denitrificans* 是硫基自养反应器中报道的主要自养反硝化菌,仅约占22%。

Yongwei ZHANG 等^[18]发现磁黄铁矿自养反硝化反应器的主要细菌是 *Thiobacillus* 和 *Sulfurimonas*。周翔^[44]研究发现,硫自养体系中 *Thiobacillus* 和 *Sulfurimonas* 相对丰度分别为17.44%和3.79%,而硫

铁矿体系中 *Thiobacillus* 的相对丰度为22.68%;这是因为 *Thiobacillus* 不仅可利用硫、硫化物进行自养反硝化,同时可利用Fe(II)进行自养反硝化。

Thiobacillus denitrificans 和 *Sulfurimonas denitrificans* 是硫/硫铁矿自养反硝化过程的最主要的脱氮硫杆菌属。同时,兼性自养菌,如 *Paracoccus denitrificans*、*Thiobacillus delicatus*、*Thiobacillus thiasiris*、*Thiosphaera pantotropa*、*Pseudomonas*、*Bacillus*、*Ochrobactrum* 和 *Rhodococcus* 也具有反硝化能力^[12]。

4 工程应用

地下水的硝酸盐污染具有长期性和持续性,因此地下水的修复异常困难,常规异养处理会造成二次污染,而添加硫化物修复是一种可行的方法^[45]。Shunlong JIN 等^[45]利用黄铁矿混合木屑修复受硝酸盐污染的地下水,HRT为12 h、进水NO₃⁻-N为50 mg/L时,出水NO₃⁻-N<25 mg/L,增加木屑末对反硝化起到促进作用。

硫/硫铁化合物也可用于污水的深度处理,如污水处理厂二级出水、雨水等。Wei WANG 等^[46]将硫与菱铁矿混合进行中试,HRT为8、4 h时,NO₃⁻-N去除率分别为(86.8±15.8)%、(67.7±20.0)%;PO₄³⁻-P去除率分别为(72.8±28.5)%、(60.8±32.1)%,且稳定运行401 d未发生堵塞。Zhibin GE 等^[47]构建人工湿地探究黄铁矿对氮、磷去除效果的影响,HRT为72 h、运行3 a,黄铁矿对芦苇生长无影响,且对TN和TP的去除率分别为(69.4±21.4)%、(87.7±14.2)%。E. SAHINKAYA 等^[48]构建了40 m³/d的反硝化装置,硝态氮体积负荷为0.15 kg/(m³·d)时能完全脱氮。Yin ZHOU 等^[49]采用硫复合填料生物滤池探究工程应用中的反硝化性能,结果表明硫复合填料生物滤池的最大硝态氮体积负荷为0.75 kg/(m³·d),通过气-水联合反冲洗能够去除老化生物膜,防止反应器堵塞^[25]。

上述中试及工程应用结果表明,硫/硫铁化合物作为填料可有效修复地下水硝酸盐污染,并进行二级出水的深度脱氮除磷,工程应用成本低、效益高。

5 总结与展望

相较于传统异养反硝化,自养反硝化成本低、产泥量少,得到越来越多的关注。特别对于低碳氮比的二级出水,应用前景更为广阔。同时,铁硫化物参

与反应产生的铁离子可与磷酸根结合除磷,降低加药除磷的成本。

硫可作电子供体自养反硝化去除硝酸盐,但对磷没有去除效果。在填料中增加碳酸钙基质能除磷,但需调节到碱性条件,增加成本。延长HRT,铁硫化物能去除90%以上的氮磷,纳米硫铁矿可缩短HRT,但制作条件严苛,增加应用成本。

将硫与铁硫化物研磨混合造粒,能够克服以上问题,但仍存在以下难点:

(1)两者混合后如何提高铁硫化物在反应体系中的贡献率,增加铁离子溶出与磷反应达到更高的除磷效果是需要关注的问题;同时,当污水中硝酸盐高于33.2 mg/L,产生的硫酸盐会超过饮用水标准(250 mg/L),造成出水硫酸盐不达标。

(2)反应形成的磷酸铁或氢氧化铁胶体吸附的磷酸盐会沉积在填料表面,阻碍填料与微生物接触,降低反应速率;运行过程中还会出现细胞老化脱落,造成反应器堵塞。通过加大反冲洗力度可以除去沉淀和老化生物膜,但力度过大会造成填料表面和体系中的微生物减少,同时反冲洗方式和周期频率也是需要考虑的问题。

(3)硫/硫铁矿运行产泥量少于传统异养反硝化,但自养反硝化启动周期长,接种污水处理厂的污泥需驯化7~14 d才能启动成功,需开发快速启动反应器的接种方法。

(4)在二级处理污水工程应用中,长时间厌氧会发生硫酸盐还原反应,产生硫化氢气体。应根据实际应用调整反应器运行条件,进一步完善运行处理设备,使硫/硫铁矿自养反硝化有更广阔的应用空间。

参考文献

- [1] ZHONG Hua, CHENG Ying, AHMAD Z, et al. Solid-phase denitrification for water remediation: Processes, limitations, and new aspects[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2020, 40(8): 1113-1130.
- [2] WANG Jianlong, CHU Libing. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process[J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(6): 1103-1112.
- [3] DE-BASHAN L E, BASHAN Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)[J]. *Water Research*, 2004, 38(19): 4222-4246.
- [4] 邓旭亮, 王爱杰, 荣丽丽, 等. 硫自养反硝化技术研究现状与发展趋势[J]. *工业水处理*, 2008, 28(3): 13-16.
- [5] KONG Zhe, LI Lu, FENG Chuanping, et al. Comparative investigation on integrated vertical-flow biofilters applying sulfur-based and pyrite-based autotrophic denitrification for domestic wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 125-135.
- [6] LI Ruihua, 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.
- [7] ZHANG Liang, QIU Yanying, ZHOU Yan, et al. Elemental sulfur as electron donor and/or acceptor: Mechanisms, applications and perspectives for biological water and wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2021, 202: 117373.
- [8] KATO S. Microbial extracellular electron transfer and its relevance to iron corrosion[J]. *Microbial Biotechnology*, 2016, 9(2): 141-148.
- [9] YANG Yan, CHEN Tianhu, SUMONA M, et al. Utilization of iron sulfides for wastewater treatment: A critical review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2017, 16(2): 289-308.
- [10] 杨军, 张翰澍, 李彭, 等. 无机硫源自养反硝化电子供体选择及研究现状[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 134-140.
- [11] PANG Yunmeng, WANG Jianlong. Various electron donors for biological nitrate removal: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794: 148699.
- [12] 李文超, 石寒松, 王琦, 等. 硫自养反硝化技术在污废水处理中应用研究进展[J]. *水处理技术*, 2017, 43(8): 1-6.
- [13] TORRENTÓ C, CAMA J, URMENETA J, et al. Denitrification of groundwater with pyrite and thiobacillus denitrificans[J]. *Chemical Geology*, 2010, 278(1/2): 80-91.
- [14] ZHOU Weili, SUN Yejue, WU Bingtao, et al. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(11): 1761-1769.
- [15] 李睿华, 袁玉玲, 牛建敏, 等. 黄铁矿作为生化填料脱氮除磷的方法: 101973629A[P]. 2011-02-16.
- [16] LI Ruihua, HU Junsong, SUN Qianqian, et al. Natural pyrrhotite biological filter and method for utilizing same to synchronously remove nitrate-nitrogen and phosphorus from water: US 10239774[P]. 2019-03-26.
- [17] LI Ruihua, WEI Dongyang, WANG Wei, et al. Pyrrhotite-sulfur sulfur-autotrophic denitrification technique and its developing trend[J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(3): 13-16.

- autotrophic denitrification for deep and efficient nitrate and phosphate removal: Synergistic effects, secondary minerals and microbial community shifts [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 308: 123302.
- [18] ZHANG Yongwei, WEI Dongyang, MORRISON L, et al. Nutrient removal through pyrrhotite autotrophic denitrification: Implications for eutrophication control[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 287-296.
- [19] CHEN Yifan, SHAO Zhiyu, KONG Zheng, et al. Study of pyrite based autotrophic denitrification system for low-carbon source stormwater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101414.
- [20] LIU Yongde, LIU Yang, SHI Yahui, et al. Using a sulfur autotrophic fluidized bed reactor for simultaneous perchlorate and nitrate removal from water: S disproportionation prediction and system optimization[J]. *Biodegradation*, 2021, 32(6): 627-642.
- [21] VO T K Q, KANG S, AN Suna, et al. Exploring critical factors influencing on autotrophic denitrification by elemental sulfur-based carriers in upflow packed-bed bioreactors [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101866.
- [22] 袁玉玲. 以天然黄铁矿和硫磺为硫源的自养反硝化特性研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- YUAN Yuling. Performance of autotrophic denitrification using natural pyrite and sulfur as sulfur source [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [23] 陆娜娜. 复合硫基质自养反硝化协同除磷试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- LU Nana. Performance of nitrogen and collaborative phosphorus removal via composite sulfur substrate autotrophic denitrification [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [24] YANG Yan, CHEN Tianhu, MORRISON L, et al. Nanostructured pyrrhotite supports autotrophic denitrification for simultaneous nitrogen and phosphorus removal from secondary effluents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 511-518.
- [25] ZHOU Weili, LIU Xu, DONG Xiaojing, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification from the micro-polluted water [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 44: 180-188.
- [26] 缪博, 蒋永, 刘攀攀, 等. 低温对硫自养反硝化脱氮系统的影响及调控措施[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(5): 105-109.
- MIAO Bo, JIANG Yong, LIU Panpan, et al. Effect of low temperature on sulfur autotrophic denitrification and its improvement[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(5): 105-109.
- [27] 蒲骄阳. 硫铁矿自养反硝化去除地下水中硝酸盐的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- PU Jiaoyang. Study on nitrate removal from groundwater by pyrite-based autotrophic denitrification [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015.
- [28] CHEN Fangmin, LI Xiang, GU Chenwei, et al. Selectivity control of nitrite and nitrate with the reaction of S^0 and achieved nitrite accumulation in the sulfur autotrophic denitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 211-219.
- [29] LI Ruihua, NIU Jianmin, ZHAN Xinmin, et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus from wastewater by means of FeS-based autotrophic denitrification [J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2013, 67(12): 2761-2767.
- [30] LI Yong, ZHANG Xiaolei, LI Ji. The influence of alkalinity on the two stages of S^0 -based autotrophic denitrification [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2009(1): 012057.
- [31] ZOU G, PAPIRIO S, LAKANIEMI A M, et al. High rate autotrophic denitrification in fluidized-bed biofilm reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1287-1294.
- [32] 霍珊. 基于 S-Fe 氧化的自养反硝化去除水中 NO_3^- -N 的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- HUO Shan. S-Fe oxidizing autotrophic denitrification for nitrate removal from water [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [33] HU Yuansheng, WU Guangxue, LI Ruihua, et al. Iron sulphides mediated autotrophic denitrification: An emerging bioprocess for nitrate pollution mitigation and sustainable wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2020, 179: 115914.
- [34] DI CAPUA F, LAKANIEMI A M, PUHAKKA J A, et al. High-rate thiosulfate-driven denitrification at pH lower than 5 in fluidized-bed reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 282-291.
- [35] GHAFARI S, HASAN M, AROUA M K. A kinetic study of autohydrogenotrophic denitrification at the optimum pH and sodium bicarbonate dose [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(7): 2236-2242.
- [36] WAN Dongjin, LIU Yongde, WANG Yiyi, et al. Simultaneous bioautotrophic reduction of perchlorate and nitrate in a sulfur packed bed reactor: Kinetics and bacterial community structure [J]. *Water Research*, 2017, 108: 280-292.
- [37] 姚鹏程. 单质硫型自养反硝化工艺运行条件控制研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017.
- YAO Pengcheng. Study on the operation condition control of the elemental-sulfur-autotrophic denitrification process [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2017.
- [38] 王晖. 硫自养反硝化结合生物活性炭技术处理硝酸氮污染水的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- WANG Hui. Treatment of nitrate-contaminated water using sulfur-based autotrophic denitrification combined with bac (biological activated carbon) system [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011.
- [39] 陈涛, 王翔, 朱召军, 等. 垂直流湿地用于产业集聚区污水厂尾水脱氮处理[J]. *工业水处理*, 2019, 39(11): 101-103.
- CHEN Tao, WANG Xiang, ZHU Zhaojun, et al. Denitrification research on the treatment of tail-water from industry cluster district using vertical flow constructed wetland [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(11): 101-103.

(下转第 25 页)