

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.11.010

固相纤维素与硫铁复合填料耦合及运行特性

范军辉^{1,2,3}, 郑晓英¹, 郝瑞霞¹, 宋承光¹, 宋国霞³, 刘齐伟³

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124; 2. 北京易用视点科技有限公司, 北京 100144; 3. 北京中软国际信息技术有限公司, 北京 100875)

摘要: 为了探究固相纤维素碳源(SCSC)和硫铁复合填料(S/Fe)耦合特性对再生水深度脱氮除磷的影响,根据进水流经先后顺序将其组合成SCSC-S/Fe和S/Fe-SCSC复合系统,在相同运行条件下分析两种系统对污染物的去除效果。结果表明,SCSC-S/Fe系统对TN、NO₃⁻-N和TP的平均去除率比S/Fe-SCSC复合系统分别高12.56、3.28和17.59个百分点。通过扫描电子显微镜(SEM)分析发现,SCSC-S/Fe系统中硫铁复合填料表面具有更多的球形反硝化细菌,硫铁复合填料沉积物的X射线衍射(XRD)图谱表明,出水中的PO₄³⁻主要以FePO₄、Fe₃(PO₄)₂(OH)₂和Fe₃(PO₄)₂·xH₂O等形式被去除。SCSC-S/Fe系统中还出现了Fe₆(OH)₁₂CO₃,这表明SCSC-S/Fe系统中异养反硝化、铁自养反硝化、硫自养反硝化、FeS自养反硝化和海绵铁脱氮作用协同效果更好,即固相纤维素碳源置于硫铁复合填料前端是其耦合的最佳方式。

关键词: 固相纤维素; 硫铁复合填料; 自养反硝化; 协同脱氮; 运行特性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)11-0072-06

Coupling and Operational Characteristics of Solid-phase Cellulose and Sulfur Iron Composite Filler

FAN Junhui^{1,2,3}, ZHENG Xiaoying¹, HAO Ruixia¹, SONG Chengguang¹,
SONG Guoxia³, LIU Qiwei³

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Easy Viewpoint Technology Co. Ltd., Beijing 100144, China; 3. Beijing Chinasoft International Information Technology Co. Ltd., Beijing 100875, China)

Abstract: In order to investigate the effect of the coupling characteristics of a solid-phase cellulose carbon source and a sulfur-iron composite filler on the advanced denitrification and phosphorus removal from reclaimed water, the SCSC-S/Fe composite system and the S/Fe-SCSC composite system were arranged according to the order of influent. The pollutant removal performance of the two composite systems was evaluated under the same operating conditions. The results showed that the average removal rates of TN, NO₃⁻-N, and TP in the SCSC-S/Fe composite system were 12.56 percentage points, 3.28 percentage points, and 17.59 percentage points higher than those in the S/Fe-SCSC composite system. Scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed that the surface of the sulfur-iron composite filler

通信作者: 郑晓英 E-mail: zhengxiaoying@bjut.edu.cn

in the SCSC-S/Fe composite system had a greater number of spherical denitrifying bacteria. X-ray diffraction (XRD) patterns of the sediment from the sulfur-iron composite filler indicated that PO_4^{3-} in the effluent was primarily removed in the forms of FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, and $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ was also observed in the SCSC-S/Fe composite system. This indicated that the synergistic effects of heterotrophic denitrification, iron-based autotrophic denitrification, sulfur-based autotrophic denitrification, FeS autotrophic denitrification, and sponge iron denitrification were more effective in the SCSC-S/Fe composite system. Therefore, placing the solid-phase cellulose carbon source at the front end of the sulfur-iron composite filler was the optimal coupling method in the process design.

Keywords: solid-phase cellulose; sulfur iron composite filler; autotrophic denitrification; synergistic nitrogen removal; operational characteristic

固相纤维素碳源在低 C/N 值再生水深度脱氮方面有着独特的优势。有研究表明,经氢氧化钠处理过的玉米芯作为反硝化滤池滤料时脱氮效果较好^[1]。但单纯以玉米芯作为填料时存在碳源释放周期短、周期内释放量不均匀等问题,难以在反应器中持久地为再生水深度脱氮提供反硝化碳源,同时也达不到深度除磷的效果。

硫磺和海绵铁混合而成的硫铁复合填料在低 C/N 值再生水深度脱氮除磷方面有着广泛的应用^[2-4]。有研究表明^[3-4],硫铁复合填料以化学除磷作用为主,以生物除磷作用为辅,其中化学除磷以生成多核羟基磷酸铁和 FePO_4 沉淀形式实现。硫铁复合填料脱氮过程依靠硫自养反硝化脱氮作用和海绵铁的脱氮作用^[2-6],此外海绵铁腐蚀产物 Fe^{2+} 可以促进海绵铁中 Fe^0 与硝酸盐之间的电子传递,进而促进氮素的去除过程^[7-10]。此外,适量的 Fe^{2+} 有助于微生物的生长和增强铁自养反硝化过程^[8],从而提高反硝化脱氮作用,同时 Fe^{2+} 和水中 O_2 等物质可与 PO_4^{3-} 形成 FePO_4 沉淀,附着在玉米芯表面,减缓玉米芯中纤维素水解释放速度,延长碳源在系统中的释放周期。将固相纤维素玉米芯与硫铁复合填料进行有机结合,并作为反应器填料,充分利用异养和自养反硝化过程的优势互补,从而保证低 C/N 值再生水中总氮的去除。

本研究针对低 C/N 值再生水深度脱氮除磷困难的问题,以填装碱处理的固相纤维素碳源玉米芯的反应器作为异养反硝化柱(SCSC 滤柱)和以填充硫磺海绵铁混合填料的反应器作为反硝化脱氮除磷柱(S/Fe 滤柱),通过改变 SCSC 滤柱与 S/Fe 滤柱的组合方式构建两种复合系统,分别为 SCSC-S/Fe 复合

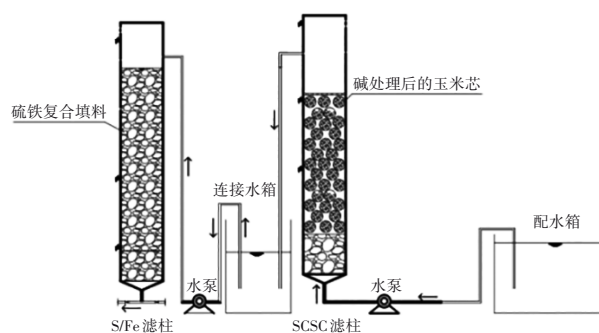
系统和 S/Fe-SCSC 复合系统,对比两个系统的脱氮除磷效果,并结合各滤柱对污染物的去除效果及填料表面结构特性变化分析,寻求固相纤维素与硫铁复合填料的最佳耦合形式,为异养和自养反硝化深度脱氮及填料除磷耦合过程提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料及装置

将玉米芯切割成约为 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的长方体,处理方法参考赵文莉等^[1]提供的碱处理方法。硫铁复合填料由质量比为 2:3 的硫磺和海绵铁均匀混合而成,硫磺的粒径为 2~3 mm,海绵铁的粒径为 3~5 mm。接种污泥来自北京市某污水厂回流污泥。

试验装置如图 1 所示。SCSC-S/Fe 复合系统和 S/Fe-SCSC 复合系统均由体积相同的 SCSC 滤柱和 S/Fe 滤柱组成,均为有机玻璃材质,高度为 110 cm,内径为 19 cm。反硝化脱氮滤柱填充由尼龙网包裹着的经碱处理后的玉米芯,填充高度为 45 cm;硫铁脱氮除磷滤柱上层填装高度为 50 cm 的硫铁复合填料,下层是高度为 40 cm 的过滤层,由粒径为 3~5 cm 的石灰石组成。



a. SCSC-S/Fe 复合系统

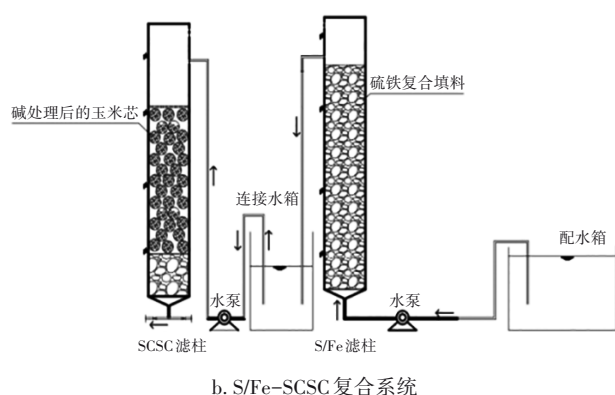


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

SCSC-S/Fe复合系统水流从反硝化脱氮滤柱进入硫铁脱氮除磷滤柱,而S/Fe-SCSC复合系统从硫铁脱氮除磷滤柱进入反硝化脱氮滤柱。

1.2 试验方法

反应器启动时控制温度为20℃,水力停留时间(HRT)为9h,待出水水质各项指标稳定后,启动完成。首先,对比SCSC-S/Fe复合系统和S/Fe-SCSC复合系统的脱氮除磷效果,结合出水水质及扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)分析,确定固相纤维素碳源与硫铁复合填料最佳组合形式。装置稳定运行2个月,检测项目除海绵铁表面形貌、沉积物XRD图谱外,还包括进出水 NO_3^- -N、TN、TP和总铁(TFe)浓度。

1.3 检测项目及方法

NO_3^- -N采用离子色谱仪测定;TN采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定;TP采用钼酸铵分光光度法测定;TFe采用邻菲罗啉分光光度法测定。

1.4 进水水质

向自来水中加入 KNO_3 和 KH_2PO_4 以模拟再生水中的氮、磷,并用1mol/L的HCl和NaOH调节pH。控制进水水质如下:TN主要为 NO_3^- -N,浓度为33~36mg/L;TP为1.4~1.6mg/L;pH为6.8~7.2。

2 结果与讨论

2.1 反硝化脱氮效果

SCSC-S/Fe复合系统和S/Fe-SCSC复合系统的反硝化脱氮效果如图2所示。从图2(a)可以看出,SCSC-S/Fe复合系统对TN、 NO_3^- -N的平均去除率分别为88.62%和99.04%,比S/Fe-SCSC复合系统分别高12.56个百分点和3.28个百分点。从图2(b)可知,在几乎相同的进水TN浓度下,SCSC-S/Fe复

合系统和S/Fe-SCSC复合系统出水TN浓度分别为4.08和8.28mg/L,SCSC-S/Fe复合系统出水TN浓度明显低于S/Fe-SCSC复合系统。综上所述,在相同的条件下,SCSC-S/Fe复合系统的脱氮效果优于S/Fe-SCSC复合系统。

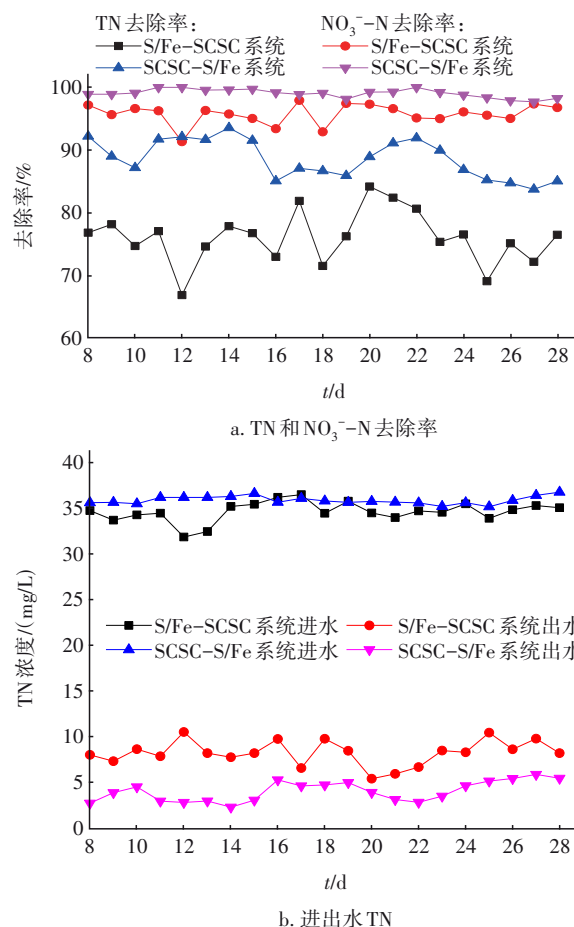


图2 不同复合系统的反硝化脱氮效果

Fig.2 Denitrification performance of different composite systems

在SCSC滤柱内玉米芯表面存在纤维素类降解菌和异养反硝化脱氮细菌,纤维素降解生成的可溶性糖类为异养反硝化脱氮提供有机碳源。纤维素类降解菌和异养反硝化细菌附着在玉米芯表面,微生物降解纤维素和半纤维素过程以及异养反硝化脱氮过程同时进行,异养反硝化细菌利用纤维素类降解菌降解的有机物作为电子供体进行反硝化脱氮过程。在S/Fe滤柱内同时存在四种脱氮作用:铁自养反硝化、硫自养反硝化、FeS自养反硝化和海绵铁的脱氮作用^[4,11],其中海绵铁的脱氮作用包括腐蚀产生的 H_2 促进氢自养反硝化、 Fe^{2+} 的自养反硝化和零价铁的化学还原作用^[2-3,5-6]。

通过对比两个系统各个滤柱的TN去除量发现,SCSC-S/Fe复合系统中,S/Fe滤柱对TN的平均去除量为14.78 mg/L,明显高于S/Fe-SCSC复合系统S/Fe滤柱的7.43 mg/L;S/Fe-SCSC复合系统中,SCSC滤柱对TN的平均去除量为19.12 mg/L,略微高于SCSC-S/Fe复合系统SCSC滤柱的1.29 mg/L。在SCSC-S/Fe复合系统中,S/Fe滤柱进水中含有有机碳源,因此除了铁自养反硝化、硫自养反硝化和海绵铁的脱氮作用外,还存在异养反硝化作用,异养反硝化过程产生的碱度可以与硫自养反硝化产生的酸度中和,有利于维持系统的酸碱平衡^[11-12],同时也为腐蚀海绵铁提供了便利。S/Fe-SCSC复合系统中,SCSC滤柱进水中混入的物质如零价铁、硫单质以及硫铁腐蚀产物FeS、FeOOH等,使得该滤柱除了具有异养反硝化作用外,还存在铁自养反硝化、硫自养反硝化、FeS自养反硝化和海绵铁的脱氮作用,但这些作用受限于滤柱进水中混入物质的数量,显然混入物质的数量与SCSC-S/Fe复合系统S/Fe滤柱中存在的数量不在一个级别,因此铁自养反硝化、硫自养反硝化和海绵铁脱氮作用较弱,同时过量的铁离子对微生物具有一定的抑制作用^[9],因此S/Fe-SCSC复合系统中SCSC滤柱的脱氮作用仅略高于SCSC-S/Fe复合系统SCSC滤柱。可见,SCSC-S/Fe复合系统中异养反硝化、铁自养反硝化、硫自养反硝化、FeS自养反硝化和海绵铁等多种脱氮作用协同效果更好,脱氮效果更高。

2.2 除磷效果

SCSC-S/Fe复合系统和S/Fe-SCSC复合系统对TP的去除情况如图3所示。

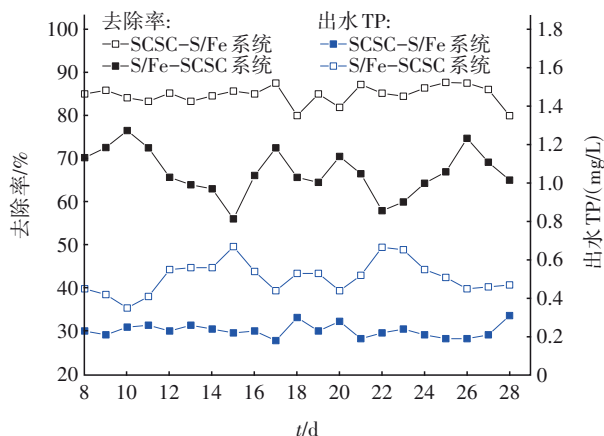


图3 不同复合系统的除磷效果

Fig.3 Phosphorus removal performance of different composite systems

由图3可知,在HRT为9 h、温度为20℃条件下,SCSC-S/Fe复合系统的TP去除率平均为86.54%,比S/Fe-SCSC复合系统高17.59个百分点;SCSC-S/Fe复合系统出水TP浓度约为0.23 mg/L,比S/Fe-SCSC复合系统低0.28 mg/L。可见,SCSC-S/Fe复合系统比S/Fe-SCSC复合系统的除磷效果更好。

图4为不同复合系统出水TFe的变化。可以看出,SCSC-S/Fe复合系统出水TFe浓度比S/Fe-SCSC复合系统高0.4 mg/L左右。在SCSC-S/Fe复合系统中,进水先经过SCSC滤柱,玉米芯中的纤维素被微生物降解为可溶性糖类,在此过程中产生的有机酸有助于维持体系酸碱平衡。玉米芯降解产生的有机酸结合硫自养反硝化产生的H⁺有助于促进海绵铁腐蚀除磷过程,同时硫铁复合填料表面附着的微生物也能够促进海绵铁腐蚀^[4-5]。而在S/Fe-SCSC复合系统中,进水先经过S/Fe滤柱,与SCSC-S/Fe复合系统相比,S/Fe滤柱缺少有机酸和异养微生物,主要依靠硫磺与海绵铁间的化学反应和自养微生物腐蚀海绵铁的过程来产生去除TP的物质。

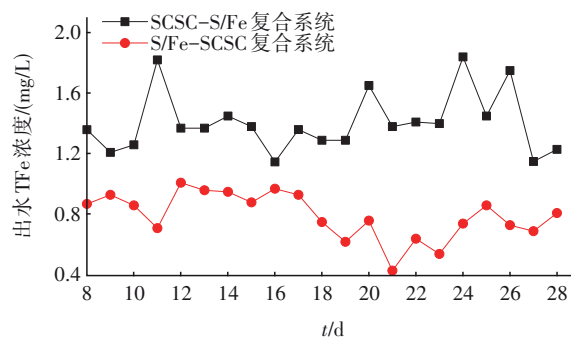


图4 不同复合系统出水TFe浓度的变化

Fig.4 Variation of effluent TFe concentration in different composite systems

为了探究不同复合系统中S/Fe滤柱的除磷过程,在相同条件下对反应器中段填料表面沉积物进行XRD分析,结果如图5所示。可知,SCSC-S/Fe复合系统中的沉积物主要包括FeS、FeOOH、Fe₃O₄、FePO₄、Fe₆(OH)₁₂CO₃、Fe₃(PO₄)₂(OH)₂、Fe₃(PO₄)₂·xH₂O等物质,水中的PO₄³⁻与硫铁复合填料腐蚀及反应生成的FeS、FeOOH发生化学反应,生成FePO₄和Fe₃(PO₄)₂(OH)₂沉淀^[4],从而实现对水中PO₄³⁻的去除。

与S/Fe-SCSC复合系统中沉积物的XRD分析结果相比,SCSC-S/Fe复合系统多了Fe₆(OH)₁₂CO₃,该物质的产生是因为硫铁复合填料中存在异养微

生物,其在反硝化脱氮等降解有机物过程中产生的 CO_2 及溶解在水中生成的 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 、 FeOOH 生成 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ 。这表明SCSC-S/Fe复合系统中硫铁复合填料中存在的异养微生物、多种自养微生物和多种化学反应^[5]共同造成了填料中沉积物的多样性,也为系统能够高效除磷提供了有利环境。

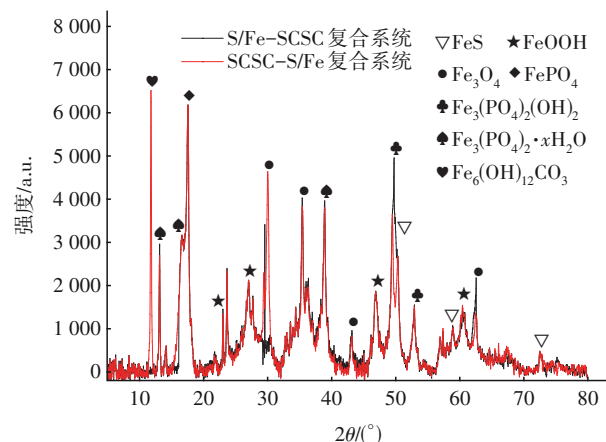


图5 硫铁复合填料表面沉积物的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of surface sediments on sulfur-iron composite filler

2.3 SEM分析

取反应前后反应器中部海绵铁填料进行SEM分析,结果如图6所示。

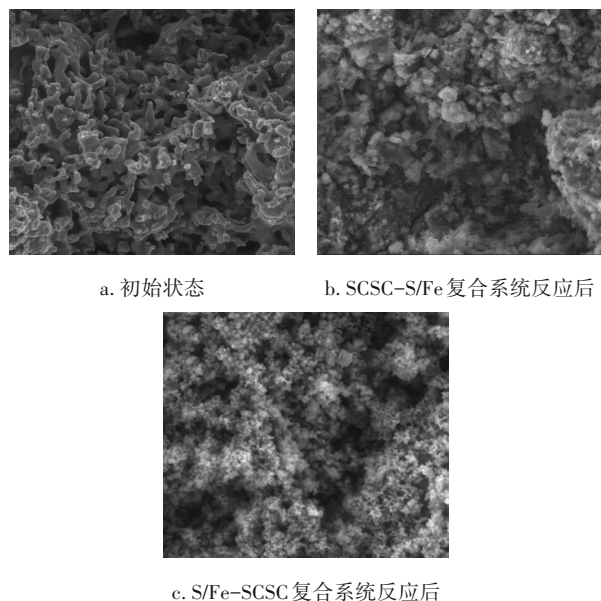


图6 反应前后海绵铁的SEM照片

Fig.6 SEM images of sponge iron before and after the reaction

由图6可知,初始状态海绵铁表面结构孔隙多且分布均匀、比表面积较大,适合作为除磷材料;反

应后海绵铁表面的多孔结构被不同程度地腐蚀,表面附着一些球状微生物,与文献报道的反硝化类细菌多为球状微生物结果基本一致^[13]。与S/Fe-SCSC复合系统相比,SCSC-S/Fe复合系统中海绵铁表面附着的球状微生物数量更多,海绵铁腐蚀程度更严重,这说明SCSC-S/Fe系统中硫铁复合填料更适合反硝化细菌生存繁殖,也为前述SCSC-S/Fe系统具有更强的脱氮除磷效果提供了支撑。因此从微生物附着效果和填料表面特性来看,SCSC-S/Fe复合系统比S/Fe-SCSC复合系统更具优势,即将固相纤维素碳源置于硫铁复合填料前面时深度反硝化脱氮效果更好。

3 结论

① SCSC-S/Fe复合系统对 TN 、 NO_3^- -N和TP的平均去除率分别为88.62%、99.04%和86.54%,比S/Fe-SCSC复合系统分别高12.56%、3.28%和17.59个百分点,SCSC-S/Fe复合系统对再生水的深度脱氮除磷效果更好。

② 通过SEM分析发现,SCSC-S/Fe复合系统中微生物数量更多,海绵铁腐蚀程度更高;XRD分析表明,其硫铁复合填料中存在 FeOOH 、 FePO_4 、 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等多种物质,比S/Fe-SCSC复合系统多了 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$,表明SCSC-S/Fe复合系统存在着更加复杂的生物化学反应,更有利于将氮和磷从再生水中去除。

③ 将固相纤维素碳源与硫铁复合填料耦合用于脱氮除磷时,宜将固相纤维素碳源置于硫铁复合填料前端。

参考文献:

- [1] 赵文莉,郝瑞霞,王润众,等.以碱处理玉米芯为碳源去除二级出水中硝酸盐[J].中国给水排水,2016,32(7):107-111.
ZHAO W L, HAO R X, WANG R Z, et al. Removal of nitrate from secondary effluent by biological denitrification with corncob pretreated by alkali as carbon source[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(7):107-111(in Chinese).
- [2] 刘宝峰,郭宇平.硫自养反硝化技术用于市政污水深度处理[J].中国给水排水,2022,38(22):91-95.
LIU B F, GUO Y P. Application of sulfur autotrophic denitrification technology in advanced treatment of municipal sewage [J]. China Water & Wastewater,

- 2022, 38(22):91-95(in Chinese).
- [3] 周彦卿,郝瑞霞,王珍,等. 硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(6):2229-2234.
- ZHOU Y Q, HAO R X, WANG Z, et al. Effects of sulfur/sponge iron ratio for deep denitrification and phosphorus removal of reclaimed water[J]. Environmental Science, 2016, 37(6):2229-2234 (in Chinese).
- [4] 范军辉,郝瑞霞,李萌,等. 基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制[J]. 环境科学, 2016, 37(11):4275-4281.
- FAN J H, HAO R X, LI M, et al. Phosphorus removal mechanism of sulfur/sponge iron composite fillers based on denitrification [J]. Environmental Science, 2016, 37(11):4275-4281(in Chinese).
- [5] ZHANG L L, SONG Y D, ZUO Y, et al. Integrated sulfur- and iron-based autotrophic denitrification process and microbial profiling in an anoxic fluidized-bed membrane bioreactor [J]. Chemosphere, 2019, 221: 375-382.
- [6] DENG S H, LI D S, YANG X, et al. Novel characteristics on micro-electrolysis mediated $\text{Fe}^{(0)}$ -oxidizing autotrophic denitrification with aeration: efficiency, iron-compounds transformation, N_2O and NO_2^- accumulation, and microbial characteristics [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387:123409.
- [7] ZHANG Y P, DOUGLAS G B, PU L, et al. Zero-valent iron-facilitated reduction of nitrate: chemical kinetics and reaction pathways [J]. Science of the Total Environment, 2017, 598:1140-1150.
- [8] ZHANG M, ZHANGZHU G C, WEN S X, 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.
- [9] MA Y H, DAI W Q, ZHENG P R, et al. Iron scraps enhance simultaneous nitrogen and phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 395:122612.
- [10] 蒋严波,江晓铭,蔚阳,等. 硫铁矿自养反硝化工艺在生活污水处理中的研究进展[J]. 中国给水排水, 2024, 40(14):29-35.
- JIANG Y B, JIANG X M, WEI Y, et al. Research progress of pyrite autotrophic denitrification process in domestic sewage treatment [J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(14):29-35(in Chinese).
- [11] LU H, HUANG H Q, YANG W M, et al. Elucidating the stimulatory and inhibitory effects of dissolved sulfide on sulfur-oxidizing bacteria (SOB) driven autotrophic denitrification [J]. Water Research, 2018, 133: 165-172.
- [12] YUAN Y, BIAN A Q, CHEN F, et al. Continuous sulfur biotransformation in an anaerobic-anoxic sequential batch reactor involving sulfate reduction and denitrifying sulfide oxidation [J]. Chemosphere, 2019, 234:568-578.
- [13] 任争鸣,常佳丽,刘雪洁,等. 硫铁耦合系统深度脱氮除磷中试研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(13): 94-98.
- REN Z M, CHANG J L, LIU X J, et al. Advanced removal of nitrogen and phosphorus in combined pilot system of sulfur and iron [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(13):94-98(in Chinese).

作者简介:范军辉(1990—),男,河北邢台人,硕士,工程师,主要研究方向为污水资源化利用、智慧水务和智慧水利。

E-mail:fjhahyq@163.com

收稿日期:2025-08-03

修回日期:2025-11-05

(编辑:任莹莹)