

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.08.005

硫自养反硝化技术及应用研究进展

陈秀娟, 陈 鹏, 李 东, 黄青飞, 张江灵, 周 凯
(安徽舜禹水务股份有限公司, 安徽 合肥 231100)

摘 要: 硫自养反硝化技术利用低价态硫作为电子供体,将硝酸盐氮或亚硝酸盐氮还原为氮气从而去除污水中的氮素,反应过程中无需额外添加有机碳源,同时具有污泥及温室气体产生量少等优势。综述了影响硫自养反硝化脱氮效果的因素,具体包括电子供体类型、温度、pH、水力停留时间(HRT)和硫氮比(S/N)等。引用部分案例对硫自养反硝化及其耦合工艺在各类废水处理中的应用情况进行说明,在此基础上对比了各类耦合工艺在实际应用中的优缺点。根据目前存在的问题对未来技术的发展进行了展望,指出了工艺参数的控制、优势菌种的富集以及新型生物载体硫源材料的开发是实现硫自养反硝化工艺高效且稳定运行的关键。

关键词: 硫自养反硝化; 电子供体; 水力停留时间; 耦合工艺

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)08-0022-10

Research Progress in Sulfur-based Autotrophic Denitrification Technology and Its Application

CHEN Xiu-juan, CHEN Peng, LI Dong, HUANG Qing-fei, ZHANG Jiang-ling,
ZHOU Kai

(Anhui Shunyu Water Affairs Co. Ltd., Hefei 231100, China)

Abstract: Sulfur-based autotrophic denitrification technology uses low valence sulfur as electron donors to reduce nitrate nitrogen or nitrite nitrogen to nitrogen to remove nitrogen from sewage. No additional organic carbon source is required in the reaction process, and it has the advantage of less sludge and greenhouse gas production. The factors affecting sulfur-based autotrophic denitrification were reviewed, including electron donor type, temperature, pH, and hydraulic retention time (HRT) and sulfur to nitrogen ratio (S/N). Several cases are presented to illustrate the application of sulfur-based autotrophic denitrification and its coupling process in various wastewater treatments. Based on this, the paper compares the advantages and disadvantages of various coupling processes in practical applications. According to the existing problems, the future development of the technology is prospected. It is suggested that controlling process parameters, enriching dominant bacteria, and developing new biological carrier sulfur source materials are the keys to achieve efficient and stable operation of sulfur-based autotrophic denitrification process.

Key words: sulfur-based autotrophic denitrification; electron donors; hydraulic retention time; coupling process

传统生物脱氮技术通过异养反硝化过程将硝酸盐还原为氮气,从而完成水中氮素的去除。但是传统的脱氮技术存在两方面不足:一是需要投加大量的有机碳源(如甲酸、乙酸、葡萄糖等),不仅增加污水处理厂的运行成本,而且可能会增大出水COD超标的风险;二是投加大量的化学药剂必然会导致大量剩余污泥的生成,从而增加污泥处置成本^[1]。硫自养反硝化技术利用化能自养微生物,在缺氧或厌氧条件下以低价态硫(S^0 、 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 等)作为电子供体将硝酸盐还原为氮气,从而实现污水脱氮^[2]。该技术以总氮去除率高、污泥产率低^[3]、 N_2O 还原速率快、 N_2O 温室气体产生量少^[4]等特点被广泛应用于污水及地下水的处理。介绍了硫自养反硝化技术的脱氮原理、影响因素及其耦合工艺在实际应用中的效果,对硫自养反硝化技术的未来发展方向进行展望,以期对硫自养反硝化技术进一步的推广应用提供参考。

1 硫自养反硝化技术脱氮原理

硫自养反硝化技术利用还原态硫作为电子供体,将 NO_3^- 、 NO_2^- 还原为 N_2 从而去除水中的氮元素。不同形态的硫进行自养反硝化的反应式^[2,5-6]如表1所示。

表1 不同形态的硫进行自养反硝化的反应式

Tab.1 Reaction formula of autotrophic denitrification with different forms of sulfur

硫形态	反应式
S^0	$S^0 + 0.876NO_3^- + 0.343H_2O + 0.379HCO_3^- + 0.023CO_2 + 0.080NH_4^+ \rightarrow 0.080C_5H_7O_2N + 0.824H^+ + 0.44N_2 + SO_4^{2-}$
HS^-	$HS^- + 1.23NO_3^- + 0.573H^+ + 0.438HCO_3^- + 0.027CO_2 + 0.093NH_4^+ \rightarrow 0.093C_5H_7O_2N + 0.866H_2O + 0.614N_2 + SO_4^{2-}$
$S_2O_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-} + 1.24NO_3^- + 0.45HCO_3^- + 0.09NH_4^+ + 0.11H_2O \rightarrow 0.09C_5H_7O_2N + 0.40H^+ + 0.62N_2 + 2SO_4^{2-}$
SCN^-	$SCN^- + 1.6NO_3^- + 0.2H_2O + 1.6H^+ + HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + NH_3 + 2CO_2 + 0.8N_2$
S^{2-}	$5S^{2-} + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O$ $5S^{2-} + 2NO_3^- + 12H^+ \rightarrow 5S^0 + N_2 + 6H_2O$ $3S^{2-} + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O$ $3S^{2-} + 2NO_2^- + 8H^+ \rightarrow 3S^0 + N_2 + 4H_2O$
FeS_2	$FeS_2 + 3NO_3^- + 2H_2O \rightarrow 1.5N_2 + 2SO_4^{2-} + Fe(OH)_3 + H^+$

硫自养反硝化的本质是硫自养反硝化菌利用以上硫源发生反硝化作用,目前从自然界中分离鉴定出的硫自养反硝化菌种类已超过10种,根据能量

来源不同可分为3种:①严格化能自养型细菌,如*Thiobacillus denitrificans*、*Thiobacillus thioparus*等;②兼性自养型细菌,如*Paracoccus denitrificans*;③巨大丝状细菌,如*Beggiatoa*和*Thioplaca*^[3]。在湖泊、海洋沉积物以及油田等自然环境中均发现了硫自养反硝化菌,而在污水处理系统中大量存在的硫自养反硝化菌则更多是球菌与杆菌,如赵晴等^[7]在成熟的硫化物自养反硝化颗粒污泥中发现大量的球菌与杆菌,其中与硫化物自养反硝化过程相关的自养反硝化功能菌的比例在65%以上,如*Thiobacillus denitrificans*和*Sulfurimonas denitrificans*等。

2 硫自养反硝化技术脱氮的影响因素

2.1 电子供体类型

硫自养反硝化技术研究中的还原性无机硫化物主要有6类:①硫化物($H_2S/HS^-/S^{2-}$);②单质硫 S^0 (化学合成单质硫以及生物单质硫);③硫代硫酸盐($S_2O_3^{2-}$);④天然硫铁矿物(硫铁矿 FeS_2 /磁黄铁矿 FeS);⑤硫氰化盐(SCN^-);⑥亚硫酸盐(SO_3^{2-})等^[2]。其中,单质硫、硫化物、硫代硫酸盐以及天然硫铁矿物是较为常用的4种电子供体类型。在以单质硫为硫源的自养反硝化体系中,通常使用硫磺作为电子供体,硫磺廉价且无毒,性质稳定,但是其在常温下的溶解度较低,因此会对生物有效性产生限制;硫化钠等硫化物虽然较易溶解,但其溶解后造成的强碱性环境会对系统中的微生物造成冲击;硫代硫酸盐相较于单质硫有更高的溶解度,因此传质效果、生物有效性都有较大的提升,但采用硫代硫酸钠作为电子供体时,需要增加溶药、加药等设备,对运行管理要求相对较高;天然硫铁矿物廉价易得,含有丰富的铁、硫元素,其反硝化过程产生的酸能促进矿物的溶解,可提供更多的硫化物和 Fe^{2+} 作为电子供体,且反硝化过程产生的 Fe^{3+} 能够与 PO_4^{3-} 反应生成沉淀,可以达到同时脱氮除磷的效果^[8]。但是硫铁矿物作为填料需要较长的HRT才能取得较好的出水效果^[9],这限制了硫铁矿物的工程实际应用。

电子供体的选择不同会导致微生物种类有较大的差异,最终影响硫自养反硝化工艺的脱氮效果。袁莹等^[10]在升流式厌氧污泥反应床(UASB)中分别考察了以 S^0 、 Na_2S 和 $Na_2S_2O_3$ 作为电子供体的3个系统的脱氮效果,其中以 $Na_2S_2O_3$ 为电子供体的反应器脱氮效率最好,其次是 S^0 反应器, Na_2S 系统对

总氮的去除率最低,其原因在于不同硫自养反硝化系统培养驯化的自养反硝化菌不同。Carboni等^[11]分别使用 S^0 、 FeS_2 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 S^{2-} 作为反硝化电子供体,并比较了来自污水厂的消化污泥和UASB反应器的厌氧颗粒污泥两种接种污泥的微生物群落发展情况。研究结果表明,除了 S^{2-} 系统外,其他3种系统都发现了以自养反硝化为主的微生物群落,其中在 FeS_2 系统中发现了以*Thiobacillus*、*Thiopfundum*以及*Ignavibacterium*为主导的优势菌种; $S_2O_3^{2-}$ 系统的反硝化速率最高,分别比 S^0 、 FeS_2 系统快1.5倍和6倍。李冬梅等^[12]以硫铁矿为填料构建了人工湿地装置,在微污染水源条件下,水力停留时间为60 h时,硫铁矿人工湿地对 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、TN的去除率分别为60.9%、67.2%以及49.2%;人工湿地矿石表面菌落中*Proteobacteria*是优势菌种,相对丰度占45%左右,*Thiobacillus*为自养反硝化脱氮的主要功能菌种。除了常规的硫化物作为电子供体外,有研究^[13]利用炼油厂的废硫化碱(含有较高浓度的硫,以 S^{2-} 为主)作为自养反硝化的替代电子供体来源,提高了反硝化效率,TN去除率增加约9%。

2.2 温度

温度是影响微生物活性的关键因素之一,作为硫自养反硝化过程中的优势菌种,自养反硝化菌如脱氮硫杆菌等通常在高温条件下表现出最佳的生长状态,最适温度为25~35℃^[14]。温度差异导致不同电子供体的溶解度和整个系统的传质效率也有所改变,因此会影响系统对氮素的去除效率。

李天昕等^[15]利用硫粉和石灰石粉制备自养反硝化填料,并将其装填于滤柱反应器中,实验结果表明,当温度从10℃上升至30℃时,脱氮硫杆菌的生长速率逐渐增大;当温度继续升高时,菌株的生长速率开始减慢。在此系统中,菌株的最适反硝化温度为32.8℃,高于其自身生长的最适温度(29.5℃)。袁莹等^[10]的研究表明, $Na_2S_2O_3$ 系统对低温的适应能力最强,在10~20℃时,HRT由6 h降至4 h, NO_3^- 的平均去除率仍高达92%,但是在低温条件下,系统内 NO_2^- 积累量增加,说明 NO_3^- 在低温条件下未完全转化。

2.3 pH

与温度的影响方式类似,pH的变化也会造成微生物活性的改变。李文斐^[16]的研究表明,pH影响了微生物细胞膜中膜电荷电位的变化,进而引起反应

过程中微生物酶活性的改变,最终导致反硝化效率发生变化。目前,研究普遍认为自养反硝化菌的最适pH为6.8~8.2^[17],大多数研究结果证明硫自养反硝化的最佳pH为中性条件^[18-19]。

此外,不同形态的硫电子供体在发生反硝化作用过程中会产酸或产碱(见表1),因此系统pH发生变化,若不补充碱度或酸度,则反应体系的脱氮过程会受到抑制。较为常用的4种硫电子供体发生的自养反硝化作用均是产酸过程,因此实际应用中为了维持pH稳定,通常会添加含有碱度成分的物质。在传统的硫自养反硝化系统中,因为石灰石成本低且易获取,所以常被作为外加碱度物质来调节pH^[9,12]。在以石灰石作为碱度来源的硫自养反硝化系统中,硫与石灰石的体积比(S/L)是一个关键因素,在保证碱度充足的前提下,应尽可能提高反应器中硫的比例,从而达到更高的脱氮率。Kilic等^[20]评估了3个填充不同S/L(1:1、2:1和3:1)的平行填充床生物反应器的工艺性能,在S/L为3:1的反应器中观察到了最大的硝酸盐还原率,硝酸盐负荷为0.66 g $NO_3^--N/(L \cdot d)$ 。

尽管石灰石在低硝酸盐负荷情况下是有效的外加碱度来源,但在高浓度硝酸盐负荷条件下,石灰石缓慢的溶解速率可能会成为自养反硝化过程的限制因素,同时,石灰石产生的出水硬度、溶解性总固体(TDS)提高等问题也不容忽视。Sahinkaya等^[21]比较了 S^0 -石灰石和 S^0 -碳酸氢盐固定床生物反应器的反硝化性能,两者的自养反硝化速率分别为0.1和0.36 g $NO_3^--N/(L \cdot d)$,使用碳酸氢盐作为碱度来源提高了反应器的脱氮效率。除了常规的碳酸氢盐外,还有白云石、蛋壳^[22]、牡蛎壳^[23]等非常规的含碱度材料构建的硫自养反硝化体系。

2.4 HRT

HRT是影响硫自养反硝化反应程度的一个重要参数,对反硝化是否彻底以及副产物的积累量和硝态氮的去除率具有决定性作用。李维维等^[24]的研究表明,HRT越长, NO_2^- -N和 S^0 的积累率越小,说明较长的HRT可使反硝化过程进行得更彻底,反应产物最终转化为 N_2 和 SO_4^{2-} 。此外,HRT对微生物的生长也有一定影响,当HRT过短时,反硝化过程产生的能量可能不满足微生物生长代谢的需要。更多的研究表明,TN的去除率随HRT的增加而升高,在硫磺-石灰石系统中,当HRT>6 h时, NO_3^--N

及TN的去除率均能达到100%;当HRT<5 h时,虽然 NO_3^- -N去除率仍能达到100%,但是TN去除率明显降低^[25]。这主要是因为反硝化过程中硝酸盐还原速率大于亚硝酸盐还原速率,所以当HRT不够长时,亚硝酸盐还原不彻底,导致亚硝酸盐的积累。由天然硫铁矿物(如 FeS_2 、 FeS 等)构建的人工湿地往往需要更长的HRT才能达到脱氮的目的,因为硫铁矿等矿物的溶解率极低,所以其向水体提供硫源是一个缓慢的过程,最佳的HRT往往在24 h以上。为实现高效脱氮、降低HRT,田家宇等^[26]使用聚乙烯醇-海藻酸钠-活性炭悬浮填料开展了流化床型硫自养反硝化脱氮研究,实现了优势菌种的快速富集,TN处理负荷是传统固定床的3.6~13.7倍。不同HRT下硫自养反硝化系统对氮素的去除率^[9,12,24-26]见表2。

表2 不同HRT下硫自养反硝化系统对氮素的去除率

Tab.2 Nitrogen removal rates of different sulfur-based autotrophic denitrification systems under different HRT

硫自养反硝化系统	HRT	进水氮浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氮去除率/%
模拟流化床硫自养短程反硝化系统	20 min	40	98.49
硫自养短程反硝化活性污泥	5 h	45	94.73
硫磺/石灰石生物滤柱反应器	6 h	30	100
硫铁矿人工湿地	2.5 d	1.82	50
黄铁矿/石灰石人工湿地	3 d	30	70

2.5 硫氮比(S/N)

在不同的硫自养反硝化工艺体系中,进水硝酸盐负荷与硫的浓度是影响 NO_3^- -N去除率的重要因素。S/N(硫与硝酸盐的比)对 NO_3^- -N去除率的影响主要体现在两方面:一是进水硫化物浓度过高会对微生物产生抑制作用,二是硫化物浓度过低会因电子供体不足而导致反硝化效率较低。因此,合适的S/N是硫自养反硝化工艺中的关键参数。

芦昭霖等^[27]探究了S/N对SBBR反应器系统硫自养反硝化的影响,发现随着S/N的增加, NO_3^- -N的去除速率越来越大,但是TN去除率有所下降,在S/N=1.3时,系统内发生完整的硫自养反硝化过程,TN去除率高达94.8%;但S/N增加到1.5后,系统中出现了硝酸盐异化还原成铵(DNRA)的现象,产生了 NH_4^+ -N,TN去除率下降至79.7%,同时造成了 SO_4^{2-} 的积累。研究发现,活性污泥系统中也有类似

的现象发生^[28],其原因在于游离硫化物(S^{2-})会抑制反硝化过程中 N_2O 和NO的还原,从而积累亚硝酸盐,为DNRA提供电子供体^[29]。

2.6 其他因素

其他因素如硫源的粒径、进水水质等都会影响硫自养反硝化的效率。粒径更小意味着可反应的硫表面积更大,因此,系统的反应传质效率也更高。当反应条件相同时,颗粒硫粒径为3~5 mm时的脱氮率仅是粒径为0.5~1 mm时的1/2^[21]。但是,硫粒粒径过小易随水流失,导致反应器脱氮效率较低,且投资成本提高。

研究^[30]表明,进水中含有少量无机盐对硫自养反硝化过程有促进作用。进水中维持一定浓度的磷酸盐有利于硝酸盐的去除,磷浓度为0.034 mg/L时的硝酸盐去除量是3.25 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,是磷浓度为0.023 mg/L时的3倍以上;当 Mg^{2+} <0.059 mg/L时,其浓度变化对硫反硝化过程的影响较大; Fe^{2+} 的限制浓度应低于0.058 mg/L。袁玉玲等^[25]的研究也表明,初始磷浓度对TN去除有较大影响,当磷元素浓度过低时,反硝化菌亚硝酸还原酶的合成会受到抑制,为使TN去除率保持在90%以上,磷酸盐的初始浓度应不低于0.4 mg/L。

3 硫自养反硝化技术耦合工艺研究进展

硫自养反硝化工艺存在反应装置启动时间长、反应过程产酸和产 SO_4^{2-} 等缺点,若与其他工艺耦合则可以有效避免上述缺点,从而达到更好的脱氮效果。

3.1 硫自养-异养反硝化

将硫自养反硝化与异养反硝化工艺进行耦合,可以减少碱度的投加,降低运行成本。为了强化脱氮性能,Sahinkaya等^[31]在含有硫和石灰石的填充床生物反应器内加入甲醇以刺激自养和异养反硝化过程,当甲醇/ NO_3^- -N(质量比)为1.67时,实现了对浓度为75 mg/L的 NO_3^- -N的完全去除,出水硫酸盐约为225 mg/L,远远低于甲醇/ NO_3^- -N为2.47时的异养反硝化理论值。李祥等^[32]在异养反硝化反应器中添加 S^0 后发现,硫自养反硝化菌能在异养反硝化反应器中快速生长;相比于完全异养反硝化过程,协同反硝化的TN去除率达到85%以上,污泥产量仅为完全异养反硝化的60%,极大地降低了污泥产量。史航等^[33]构建了陶粒-硫磺混合生物填料自

养-异养反硝化耦合工艺用以处理城市污水处理厂的尾水,在C/N为4、HRT为4 h的条件下与异养反硝化工艺对比后发现,在保证相同脱氮效率的情况下,硫自养-异养反硝化耦合工艺减少了碳源的投加量,降低了运行成本。

另一方面,虽然硫自养-异养反硝化耦合工艺具有明显的优势,但是在处理高浓度 NO_3^- -N废水的同时会产生 NO_2^- -N的积累^[34],需要进行深度处理。除此之外,硫自养菌在与反硝化异养菌的底物竞争中容易处于劣势,从而导致协同系统失稳,影响脱氮效果。

3.2 硫自养反硝化-厌氧氨氧化

近年来,传统脱氮工艺效率不足和能耗较大等缺点日益凸显,无需有机碳源和曝气的厌氧氨氧化技术逐渐成为研究热点。在缺氧条件下,厌氧氨氧化菌以 NO_2^- -N作为电子受体,将 NH_4^+ -N氧化为 N_2 ,同时伴随少量 NO_3^- -N的产生^[35]。硫自养短程反硝化产生的 NO_2^- -N可以作为厌氧氨氧化反应的氧化剂,耦合工艺得以形成。Li等^[36]为了同时去除含氟半导体废水中 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N,将 S^0 驱动的自养反硝化和厌氧氨氧化工艺进行耦合后发现,耦合工艺实现了对含氟半导体废水中TN的去除,出水TN<20 mg/L。方文焯等^[37]在硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化的过程中同样发现,引入 S^0 后的厌氧氨氧化系统对TN的去除率达到了97%以上,远远高于厌氧氨氧化理论的TN最高去除率。

由此可见,通过向厌氧氨氧化体系中投加如单质硫、硫化铁等硫源,在适当的pH、温度等条件下,可以实现耦合工艺的稳定运行,并且达到较好的脱氮效果。但是,厌氧氨氧化菌群和硫自养反硝化菌群对共同底物(如 NO_2^- -N)的竞争、反应过程中硫化物对厌氧氨氧化菌群的抑制作用等都会限制耦合工艺的长期稳定运行。

3.3 短程硝化反硝化-厌氧氨氧化-硫自养反硝化

短程硝化反硝化耦合厌氧氨氧化工艺在不额外添加有机碳源的情况下可直接将高浓度 NH_4^+ -N转化为 N_2 排出,运行过程中耗氧量少,污泥产率低。但是,该耦合工艺会形成 NO_3^- -N的积累,造成二次污染,同时存在的菌群底物竞争问题也未得到有效解决。通过在短程硝化反硝化耦合厌氧氨氧化工艺后添加硫自养反硝化阶段,可以解决 NO_3^- -N的积累问题,同时实现完全脱氮。郝理想等^[38]通过短程

硝化反硝化-厌氧氨氧化-硫自养反硝化耦合工艺来处理老龄填埋场渗滤液,解决了原有生化工艺处理过程中碳源投加量大、污泥产生量高等问题,其中耦合工艺对COD、 NH_4^+ -N、TN、TP、SS的去除率均保持在99%以上。

3.4 硫自养反硝化-生物滤池

传统的异养反硝化滤池需要额外投加碳源,不仅运行成本高,而且存在 BOD_5 超标风险。刘宝峰等^[39]采用硫自养反硝化滤池对市政污水进行深度处理,在实际应用中发现自养反硝化滤池平均除氮率达到90%,微生物驯化启动时间约为12 d,出水 NO_3^- -N稳定在5 mg/L以下,运行成本较异养反硝化滤池减少50%以上。此外,为了提高耦合工艺的脱氮效率,新型载体材料的开发同样至关重要。罗黎煜等^[40]通过在生物滤池内添加新型石灰石改性硫磺材料来处理模拟一级B标准出水,研究发现:当硫磺与石灰石的体积比为3:1时,改性材料的脱氮除磷效果最佳;当HRT为1 h时,对 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P的去除率分别高于89%和65%。研究同时分析了生物滤池内的微生物群落组成,发现滤池内的硫自养反硝化菌群丰度>79%,保证了滤池始终具有良好的脱氮除磷效果。为了对比该耦合工艺与传统生物滤池在脱氮性能上的差异,Wang等^[41]对硫自养生物滤池与异养生物滤池的运行性能进行了比较,研究发现硫自养反硝化滤池在无反冲洗条件下运行15 d仍能保持稳定的反硝化性能,而异养反硝化滤池在停止反冲洗2 d后硝酸盐去除率明显下降。由此可见,通过在传统生物滤池内添加硫自养反硝化填料,可以有效改善系统的脱氮性能。

3.5 硫自养反硝化-人工湿地

人工湿地可以在一定程度上降低污水处理厂二级出水中的氮磷污染物,运行和维护成本较低。但是,人工湿地系统有机碳源的短缺使其对 NO_3^- -N的去除效果较差^[42]。因此,通过向湿地系统中投加硫源营造自养反硝化的条件可以有效降低出水中 NO_3^- -N的浓度。Wang等^[43]研究了3种基于硫自养反硝化的水平、综合垂直和水平-综合垂直流人工湿地系统的脱氮效果,在HRT为3.5 h、温度为18.5~23.5℃条件下,采用综合垂直流湿地系统最为有效,硫自养反硝化系统对 NO_3^- -N的去除起主导作用,对 NO_3^- -N和TP的去除效率分别为96.1%和44.3%。王翔等^[14]通过将硫自养反硝化和人工湿地

相结合,有效解决了潜流湿地脱氮难的瓶颈。其研究发现,控制湿地系统中还原态硫-沸石-砾石的体积比为 1:1:1,在温度分别为 25~30℃和 17~19℃条件下,硫自养潜流湿地系统的脱氮率均达到了 90% 以上。人工湿地是一个综合的生态系统,其在净化水质的同时也具有一定的经济、生态和美学价值。与其他耦合系统相比,加入硫源后的人工湿地系统可以使废水的污染物降解反应更加多元化,达到良好污水处理效果的同时获得最大资源化利用。

3.6 生物膜-电极耦合硫自养反硝化

生物膜-电极反应(BER)通过将电化学过程与生物降解过程相结合,利用电化学过程的产物为生物膜反应提供碳源和能源,具有处理效率高、投资成本低等优点^[44]。然而,传统的 BER 电能消耗过高,对硝酸盐的去除效果受限于阴极表面积和电流强度。因此,为了提高反硝化效率以及节约电能,BER 耦合硫自养反硝化工艺逐渐成为处理高浓度硝酸盐废水的最佳选择。

王旭峰等^[45]采用三维电极生物膜与硫自养耦合工艺去除地下水中的硝酸盐时发现,当反应温度为 20~25℃、进水 pH 为 7~7.5、HRT 为 16 h 和电流强度为 400 mA 时,反应体系对 NO₃⁻-N 的去除率达到了 97.15%。Liu 等^[46]将生物膜-电极反应器与硫自养反硝化过程进行组合来去除地下水中的硝酸盐,发现电流强度对耦合过程的反硝化效果影响较大,当电流强度为 100 mA 时,硝酸盐的去除率达到了 99.9%,亚硝酸盐产量很低。随着电流强度的增加,SO₄²⁻的积累浓度逐渐增加,硫自养反硝化的参与比例逐渐上升。Hao 等^[47]在处理低 C/N 废水时发现,相较于 BER 来说,BER 耦合硫自养反硝化工艺对氮的去除率可以提高 45% 左右;与单一的硫自养反硝化工艺或者 BER 工艺相比,耦合工艺的 BER 系统内氢自养反硝化所产生的碱度可以补充硫自养反硝化消耗的碱度,同时,硫自养反硝化过程产生的 H⁺可作为 BER 阴极产氢的前驱物,从而提高系统的产氢速率^[48]。

3.7 磁分离-硫自养反硝化

研究^[49-50]表明,磁分离技术对 SS、COD、TP 等均有较高的去除率,但是此技术作为物理方法对氨氮和硝态氮的去除不甚明显。在经过磁分离工艺处理后,污水的 C/N 显著下降,因此后续增加硫自养反硝化工艺,无需额外添加有机碳源即可实现污水的

脱氮除磷。

3.8 小结

综上所述,将硫自养反硝化过程与其他工艺进行耦合,可以有效提高系统的脱氮效率,不同耦合工艺的优缺点^[31-50]如表 3 所示。

表 3 不同耦合工艺的比较

Tab.3 Comparison of the different coupling processes

工艺	优点	局限
硫自养-异养反硝化	减少碱度物质的投加、降低运行成本	NO ₂ ⁻ -N 的积累、底物竞争
硫自养反硝化-厌氧氨氧化	无需额外添加有机碳源和曝气	底物竞争、硫化物对厌氧氨氧化菌群的抑制
短程硝化反硝化-厌氧氨氧化-硫自养反硝化	无需额外添加有机碳源、耗氧量少、污泥产率低	协同系统易受外界环境影响、易失稳
硫自养反硝化-生物滤池	无需外加碳源、运行成本低、污泥产量少、效率高	额外产生 SO ₄ ²⁻ 积累
硫自养反硝化-人工湿地	反硝化效率高、微生物密度大	受温度影响较大、成本较高
生物膜-电极耦合硫自养反硝化	处理高浓度硝酸盐废水效果佳	体系受电流强度影响较大
磁分离-硫自养反硝化	无需外加碳源、运行成本低	需精准控制工艺运行

4 展望

硫自养反硝化工艺因其效率高、能耗低、无需添加有机碳源、污泥产量少等优点受到广泛关注,目前已经成功应用在低浓度生活污水以及高浓度工业废水的中小规模治理中。温度、pH、HRT、进水 S/N、电子供体的选择等都是硫自养反硝化工艺脱氮效率的重要影响因素,反应器类型的选择及设计、工艺参数的设置、耦合工艺的过程控制都给硫自养反硝化的实际应用带来了困难和挑战,并且出水硫酸盐二次污染问题也限制了硫自养反硝化技术的大规模推广。研究表明,HRT 是限制硫自养反硝化技术应用的主要原因,HRT 较长则工艺所需的占地面积大,因此该技术应用在一体化污水处理设备中的可能性较小,与生物滤池、人工湿地等负荷较小的工艺耦合时较为适用。未来应对以下几个方面进行更为深入的研究,使硫自养反硝化技术得到更广泛的应用。

① 与其他工艺耦合时,因自养菌增殖速率较异养菌更为缓慢,故亟须富集培养高效的硫自养反硝化菌,缩短硫自养反硝化工艺的启动周期并提高

工艺稳定性。

② 目前硫源材料存在传质速率低、价格高等问题,因此亟须开发比表面积大、抗冲击负荷能力强、价格低廉、高效耐用的新型生物载体硫源材料。

③ 根据硫自养反硝化耦合体系中微生物群落结构的动态变化,分析优势菌群的丰度变化,识别硫自养反硝化核心微生物菌群和功能基因,深入研究硫自养反硝化相关功能基因的表达对微生物活性的影响。

参考文献:

- [1] WANG H C, LIU Y, YANG Y M, *et al.* Element sulfur-based autotrophic denitrification constructed wetland as an efficient approach for nitrogen removal from low C/N wastewater[J]. *Water Research*, 2022, 226: 119258.
- [2] CAPUA F D, PIROZZI F, LENS P N L, *et al.* Electron donors for autotrophic denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 922-937.
- [3] 刘绪振,赵长盛,刘婷,等. 硫自养反硝化工艺的研究现状及展望[J]. *工业水处理*, 2023, 43(7): 21-31.
LIU Xuzhen, ZHAO Changsheng, LIU Ting, *et al.* Research status and prospect of sulfur autotrophic denitrification process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(7): 21-31(in Chinese).
- [4] YANG W M, ZHAO Q, LU H, *et al.* Sulfide-driven autotrophic denitrification significantly reduces N_2O emissions[J]. *Water Research*, 2016, 90: 176-184.
- [5] 苏柏懿,吴莉娜,王春艳,等. 硫自养反硝化在工业废水处理中的研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(4): 1070-1076.
SU Baiyi, WU Lina, WANG Chunyan, *et al.* Review of sulfur autotrophic denitrification in industrial wastewater treatment[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(4): 1070-1076(in Chinese).
- [6] 王旦梅,周琪. 废水中硝酸盐的硫自养反硝化工艺处理研究与进展[J]. *净水技术*, 2017, 36(3): 32-37.
WANG Danmei, ZHOU Qi. Research and progress of sulfur-autotrophic denitrification processes of nitrate removal in wastewater treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2017, 36(3): 32-37(in Chinese).
- [7] 赵晴,杨伟明,王瑶,等. 硫化物自养反硝化细菌颗粒污泥及其物化特征[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3884-3890.
ZHAO Qing, YANG Weiming, WANG Yao, *et al.* Granulation and physical-chemical characterization of sulfur-oxidizing bacteria sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(6): 3884-3890(in Chinese).
- [8] 魏秋,王春荣,宋俊学,等. 硫/铁硫化物自养反硝化脱氮除磷研究进展[J]. *工业水处理*, 2022, 42(12): 10-16, 25.
WEI Qiu, WANG Chunrong, SONG Junxue, *et al.* Research progress on autotrophic denitrification and phosphorus removal of sulfur/iron sulphide[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(12): 10-16, 25(in Chinese).
- [9] 张菁,李睿华,李杰,等. 石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3445-3450.
ZHANG Jing, LI Ruihua, LI Jie, *et al.* Limestone and pyrite-limestone constructed wetlands for treating river water[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3445-3450(in Chinese).
- [10] 袁莹,周伟丽,王晖,等. 不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(5): 1835-1844.
YUAN Ying, ZHOU Weili, WANG Hui, *et al.* Study on sulfur-based autotrophic denitrification with different electron donors[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5): 1835-1844(in Chinese).
- [11] CARBONI M F, FLORENTINO A P, COSTA R B, *et al.* Enrichment of autotrophic denitrifiers from anaerobic sludge using sulfurous electron donors[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 678323.
- [12] 李冬梅,王万忠,马艳,等. 硫铁矿人工湿地对微污染水源的水质净化效果[J]. *水生态学杂志*, 2022, 43(1): 56-62.
LI Dongmei, WANG Wanzhong, MA Yan, *et al.* Purification effect of constructed wetland on micro-polluted water sources by using pyrite cinder as filler media[J]. *Journal of Hydroecology*, 2022, 43(1): 56-62(in Chinese).
- [13] LEE J H, PARK J J, CHOI G C, *et al.* Field-scale application of spent sulfidic caustic as a source of alternative electron donor for autotrophic denitrification[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(2): 479-485.
- [14] 王翔,陈涛,孔德芳,等. 温度对硫自养水平潜流人工湿地脱氮效果的影响[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(23): 75-80.

- WANG Xiang, CHEN Tao, KONG Defang, *et al.* Effect of temperature on denitrification of sulfur autotrophic horizontal subsurface flow constructed wetland [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(23): 75–80 (in Chinese).
- [15] 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, 8(3): 1062–1066.
- LI Tianxin, QIU Chengxiang, XU Hao, *et al.* Low carbon and high nitrogen concentration municipal wastewater treatment with sulfur/limestone autotrophic denitrification technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(3): 1062–1066 (in Chinese).
- [16] 李文斐. 短程硫自养反硝化运行效能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- LI Wenfei. Study on the Performance of Short-cut Sulfur Autotrophic Denitrifying Process [D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2018 (in Chinese).
- [17] 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.
- [18] CHEN D, WANG D, XIAO Z X, *et al.* Nitrate removal in a combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system under high nitrate concentration: effects of pH [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2018, 41(4): 449–455.
- [19] CAO X W, ZHOU X, XUE M, *et al.* Evaluation of nitrogen removal and N_2O emission in a novel Anammox coupled with sulfite-driven autotrophic denitrification system: influence of pH [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321(2021): 128984.
- [20] KILIC A, SAHINKAYA E, CINAR O. Kinetics of autotrophic denitrification process and the impact of sulphur/limestone ratio on the process performance [J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(22): 2796–2804.
- [21] SAHINKAYA E, DURSUN N. Use of elemental sulfur and thiosulfate as electron sources for water denitrification [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2014, 38: 531–541.
- [22] XU Y X, CHEN N, FENG C P, *et al.* Sulfur-based autotrophic denitrification with eggshell for nitrate-contaminated synthetic groundwater treatment [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(24): 3094–3103.
- [23] TONG S, RODRIGUEZ-GONZALEZ L C, FENG C P, *et al.* Comparison of particulate pyrite autotrophic denitrification (PPAD) and sulfur oxidizing denitrification (SOD) for treatment of nitrified wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(1/2): 239–246.
- [24] 李维维,张永显,袁忠玲,等. 硫自养短程反硝化影响因素探究及响应面法回收生物单质硫[J]. *中国环境科学*, 2023(1): 217–224.
- LI Weiwei, ZHANG Yongxian, YUAN Zhongling, *et al.* Study on influencing factors of partial sulfide autotrophic denitrification and response surface methodology for recovery of biological elemental sulfur [J]. *China Environmental Science*, 2023(1): 217–224 (in Chinese).
- [25] 袁玉玲,李睿华. 硫磺/石灰石自养反硝化系统脱氮除磷性能研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(7): 2041–2046.
- YUAN Yuling, LI Ruihua. Performance of nitrogen and phosphorus removal of sulfur/limestone autotrophic denitrification system [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7): 2041–2046 (in Chinese).
- [26] 田家宇,刘哲颖,古振澳,等. 硫自养反硝化饮用水脱氮: 悬浮填料与硫源作用效果评估[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(2): 22–31.
- TIAN Jiayu, LIU Zheyang, GU Zhen'ao, *et al.* Sulfur autotrophic denitrification for drinking water treatment: the impact of suspended filler and sulfur source [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(2): 22–31 (in Chinese).
- [27] 芦昭霖,李晓玲,苟文均,等. S/N对自养硝酸盐异化还原成铵过程的影响[J]. *环境工程*, 2019, 37(12): 17–21.
- LU Zhaolin, LI Xiaoling, GOU Wenjun, *et al.* Effect of S/N on process of autotrophic dissimilatory nitrate reduction to ammonium [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(12): 17–21 (in Chinese).
- [28] 王晓婷,李晓玲,芦昭霖,等. 活性污泥系统中S/N对硝酸盐异化还原过程中的影响[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(23): 95–100.
- WANG Xiaoting, LI Xiaoling, LU Zhaolin, *et al.* Effect of S/N ratio on dissimilatory nitrite reduction process in activated sludge system [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(23): 95–100 (in Chinese).
- [29] 万雨轩,王鑫. 废水处理中异化硝酸盐还原为铵的研

- 究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(6): 134-144.
- WAN Yuxuan, WANG Xin. Research progress of dissimilatory nitrate reduction to ammonium in wastewater treatment [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 43(6): 134-144(in Chinese).
- [30] 牛建敏, 李睿华. 理化因素对脱氮硫杆菌自养反硝化的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 30(1): 76-81.
- NIU Jianmin, LI Ruihua. Effects of the physicochemical factors on autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* [J]. China Environmental Science, 2010, 30(1): 76-81(in Chinese).
- [31] SAHINKAYA E, DURSUN N, KILIC A, *et al.* Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: control of sulfate production [J]. Water Research, 2011, 45(20): 6661-6667.
- [32] 李祥, 马航, 黄勇, 等. 异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2646-2651.
- LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, *et al.* Characteristics of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of high nitrate in water [J]. Environmental Science, 2016, 37(7): 2646-2651(in Chinese).
- [33] 史航, 隆添翼, 柳聪, 等. 基于异养-硫自养反硝化耦合技术的陶粒-硫磺混合生物填料对城市污水处理厂尾水的深度脱氮[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1363-1372.
- SHI Hang, LONG Tianyi, LIU Cong, *et al.* Deep nitrogen removal from urban wastewater by ceramsite-sulfur mixed biological fillers based on heterotrophy-sulfur autotrophic denitrification coupling technology [J]. Chinese Journal of Environment Engineering, 2022, 16(4): 1363-1372(in Chinese).
- [34] HE Q C, DASI E A, CHENG Z, *et al.* Wood and sulfur-based cyclic denitrification filters for treatment of saline wastewaters [J]. Bioresource Technology, 2021, 328(6): 124848.
- [35] LOOSDRECHT M, BRDJANOVIC D. Anticipating the next century of wastewater treatment [J]. Science, 2014, 344(6191): 1452-1453.
- [36] LI X, YUAN Y, HUANG Y, *et al.* Simultaneous removal of ammonia and nitrate by coupled S^0 -driven autotrophic denitrification and Anammox process in fluorine-containing semiconductor wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2019, 661: 235-242.
- [37] 方文焯, 李祥, 黄勇, 等. 单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮[J]. 环境科学, 2020, 41(8): 3699-3706.
- FANG Wenye, LI Xiang, HUANG Yong, *et al.* Improved on nitrogen removal of anaerobic ammonia oxidation by coupling element sulfur-based autotrophic short-cut denitrification [J]. Environmental Science, 2020, 41(8): 3699-3706(in Chinese).
- [38] 郝理想, 齐超元. 短程硝化反硝化+厌氧氨氧化+硫自养反硝化工艺处理老龄填埋场渗沥液中试工程设计[J]. 广东化工, 2021, 48(20): 215-216.
- HAO Lixiang, QI Chaoyuan. Pilot project design of short-cut nitrification and denitrification + anaerobic ammonia oxidation + sulfur autotrophic denitrification process for the treatment of aged landfill leachate [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(20): 215-216(in Chinese).
- [39] 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 Baofeng, GUO Yuping. Application of sulfur autotrophic denitrification technology in advanced treatment of municipal sewage [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(22): 91-95(in Chinese).
- [40] 罗黎煜, 周立松, 王梦良, 等. 石灰石改性硫磺材料深度脱氮除磷研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(1): 77-84.
- LUO Liyu, ZHOU Lisong, WANG Mengliang, *et al.* Advanced removal nitrogen and phosphorus by limestone-modified sulfur material [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(1): 77-84(in Chinese).
- [41] WANG S S, CHENG H Y, ZHANG H, *et al.* Sulfur autotrophic denitrification filter and heterotrophic denitrification filter: comparison on denitrification performance, hydrodynamic characteristics and operating cost [J]. Environmental Research, 2021, 197: 111029.
- [42] 杨长明, 张翔, 郝彦璋, 等. 人工湿地污水生态处理技术研究现状、挑战与展望[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 18-25.
- YANG Changming, ZHANG Xiang, HAO Yanzhang, *et al.* Research status, challenges and prospects of constructed wetland technology for wastewater ecological

- treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41 (9): 18–25 (in Chinese).
- [43] WANG H J, LI Y Y, ZHANG S Q, *et al.* Effect of influent feeding pattern on municipal tailwater treatment during a sulfur-based denitrification constructed wetland [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 315: 123807.
- [44] CHEN D, WEI L M, ZOU Z C, *et al.* Bacterial communities in a novel three-dimensional bioelectrochemical denitrification system: the effects of pH [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(15): 6805–6813.
- [45] 王旭峰,丛培龙,何培弘,等. 电流强度对三维电极生物膜与硫自养耦合脱氮的影响[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(23): 22–27.
- WANG Xufeng, CONG Peilong, HE Peihong, *et al.* Effect of current intensity on denitrification of three-dimensional electrode biofilm coupled with sulfur autotrophic process [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(23): 22–27 (in Chinese).
- [46] LIU H Y, ZHANG C H. Effect of current on biofilm-electrode reactor coupled with sulfur autotrophic denitrification process (BER-SAD) for nitrate removal from wastewater [J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 267: 02021.
- [47] HAO R X, MENG C C, LI J B. An integrated process of three-dimensional biofilm-electrode with sulfur autotrophic denitrification (3DBER-SAD) for wastewater reclamation [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(16): 7339–7348.
- [48] ZHOU M H, FU W J, GU H Y, *et al.* Nitrate removal from groundwater by a novel three-dimensional electrode biofilm reactor [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 (19): 6052–6059.
- [49] 占强,常素云,李楠楠,等. 磁絮凝技术对城市污水的处理效果研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(4): 110–113.
- ZHAN Qiang, CHANG Suyun, LI Nannan, *et al.* Research on effect of urban wastewater treatment by magnetic flocculation [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(4): 110–113 (in Chinese).
- [50] 郭建伟,孟允. 磁絮凝技术在污水深度处理中的应用[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(7): 188–190.
- GUO Jianwei, MENG Yun. Application research of magnetic flocculation technology in advanced wastewater treatment [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(7): 188–190 (in Chinese).

作者简介:陈秀娟(1995–),女,安徽宣城人,硕士,工程师,主要研究方向为水污染治理。

E-mail: 1136979075@qq.com

收稿日期:2023-01-03

修回日期:2023-01-18

(编辑:丁彩娟)

以水定城、以水定地、以水定人、
以水定产,发展节水产业