

亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺单质硫产率及特性

孙月,陈柯序,王凯权,楼菊青,王如意,李强标,蔡靖* (浙江工商大学环境科学与工程学院,浙江 杭州 310018)

摘要: 采用 SBR 同步脱氮除硫反应器,设置了化学对照组(灭菌,不添加污泥)和生物试验组(添加污泥),以期研究亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺中 S^0 的产率以及特性.发现化学对照组中 NO_2^- -N 和 S^{2-} -S 的去除率最高可分别达到 25.07%和 62.26%,其主要产物为 NH_4^+ -N 和 $S_2SO_3^{2-}$ -S,并无 S^0 生成.而在生物试验组中, NO_2^- -N 和 S^{2-} -S 的去除率可分别高达 100%和 99.94%,在适宜浓度范围内(60~180mg/L),出水主要产物为 S^0 -S 和 N_2 .当进水 S^{2-} -S 为 180mg/L 时, S^0 -S 产率可高达 79.58%.所产生的 S^0 以斜方硫(S_8)形式存在,表面带负电荷,粒径呈正态分布.

关键词: 同步脱氮除硫; 生物; 化学; 亚硝酸盐; 硫化物; 单质硫

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)03-1228-06

Yield and characteristics of elemental sulfur in the process of simultaneous nitrite and sulfide removal. SUN Yue, CHEN Ke-xu, WANG Kai-quan, LOU Ju-qing, WANG Ru-yi, LI Qiang-biao, CAI Jing* (College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China). *China Environmental Science*, 2021,41(3): 1228~1233

Abstract: In this experiment, Sequencing batch reactor (SBR) was used for simultaneous nitrogen and sulfur removal. Chemical control group (sterilization, without sludge) and biological test group (adding sludge) were set up to study the yield and characteristics of elemental sulfur in the process of simultaneous nitrite and sulfide removal. In the chemical control group, removal percentages of nitrite and sulfide could reach 25.07% and 62.26%, respectively, and main products were ammonia nitrogen and thiosulfate, in which there was no elemental sulfur produced; while in the biological test, removal percentage of nitrite and sulfide could reach 100% and 99.94 %, respectively, and the main products were elemental sulfur and nitrogen gas in the appropriate concentration range (60~180mg S/L). As influent sulfide concentration was 180mg S/L, the production of elemental sulfur was as high as 79.58%. The produced elemental sulfur was existed in the form of orthorhombic sulfur (S_8) with negative surface charge, and the particle size of elemental sulfur had a normal distribution.

Key words: simultaneous nitrogen and sulfur removal; biological; chemical; nitrite; sulfide; elemental sulfur

味精、制糖、皮革、化工等行业常排放大量含硫废水^[1-2],废水中所含 S^{2-} 具有高毒性及很强的腐蚀性,对人类健康和生态环境带来极大损害^[3].目前工程中常采用物理化学法处理含硫废水^[4-6],如氧化法、化学沉淀法等.这些方法需曝气或外加化学药剂,成本昂贵^[7].而生物法好氧脱硫也需 O_2 为电子受体来氧化 S^{2-} ,近年来有研究者提出了同步脱氮除硫工艺^[8],即以硝化工艺产物 NO_3^- (或 NO_2^-)为电子受体,既可去除废水中 S^{2-} ,又可得到可回收资源 S^0 ,以废治废,具有极高的应用价值及市场前景.

目前,关于同步脱氮除硫工艺的研究大多集中在以 NO_3^- 作为电子受体且后期存在亚硝酸盐积累的问题.王威等^[9]利用 EGSB 反应器在硫氮比为 5:2 时进行同步脱氮除硫,在进水 NO_3^- 50mg/L 时,出水已出现 NO_2^- ;李军等^[10]在连续流条件下进行脱 S、脱 N 及产 S^0 ,但出水 NO_2^- 积累达到 64%;蔡靖等^[11]也提出电子受体(NO_3^-)过量时,还原产物由 N_2 向 NO_2^- 转化,抑制硝酸盐型工艺高效运行.于是研究者

提出亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺,且短程硝化工艺的兴起,也为该工艺提供了必要的电子受体 NO_2^- .从标准吉布斯自由能变化角度看,亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺相较硝酸盐型更易进行.既然 S^{2-} 和 NO_2^- 的化学性质较为活泼,同步脱氮除硫化学反应可自发进行,那么生物在该工艺过程中作用如何?

Mahmood 等^[12]采用 UASB 反应器运行亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺,主要针对 S^{2-} 和 NO_2^- 容积去除负荷进行研究.蔡靖等^[13]则发现亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺相较硝酸盐型工艺可实现较短的水力停留时间.Gilles 等^[14]以 S^{2-} 为电子供体进行 NO_2^- 还原,发现污泥呈棕色并有黄色颗粒生成,推测为单质硫.以上研究并未针对工艺中化学反应过程及单质硫特性深入探究.此外, S^0 是同步脱氮除硫工艺中

收稿日期: 2020-08-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51808494);浙江省自然科学基金资助项目(LY18E080007);浙江省公益技术研究计划项目(LGF19E080003)

* 责任作者, 副教授, caijing@zjgsu.edu.cn

的重要产物,目前仍有研究停留在以 S 质量平衡计算 S^0 产量^[15],与出水中实际 S^0 产量是否相符有待验证。基于此,本文以亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺作为研究对象,将化学试验作为对照,研究亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺中基质去除性能,重点关注 S^0 产率(实测)和特性,以期为该新型工艺回收 S^0 提供相关依据。

1 材料与方法

1.1 试验废水

试验废水为模拟废水,其组成为 NaHCO_3 (1g/L)、 MgCl_2 (1g/L)、 KH_2PO_4 (1g/L)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.24g/L)和微量元素液(1mL/L)^[13]。 S^{2-} -S 和 NO_2^- -N 以 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 NaNO_2 (分析纯)提供,其中 S^{2-} -S 浓度梯度为 60mg/L、120mg/L、180mg/L、240mg/L 和 300mg/L,相应 NO_2^- -N 则根据硫氮比 3:2 进行添加。进水 pH 值保持在(7.0±0.1)。

1.2 试验装置与方法

采用序批式反应器(SBR),其有效容积 250mL,并置于 30℃ 恒温摇床中(转速为 100r/min)。

化学对照组(即 Abiotic SBR),先将模拟废水(除 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_2 外)加入到 SBR 中,将反应器在 121℃ 下灭菌 30min;待反应器完全冷却后,分别过 0.22μm 滤膜添加含 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_2 浓缩液;调节 pH 值后立刻取样测定进水基质浓度。反应器运行 24h 后,再次取样测定出水基质浓度。每个浓度实验设置 3 组平行,取平均值进行分析。

生物试验组(即 Biotic SBR),SBR 中接种 50mL 已经驯化的同步脱氮除硫污泥,其污泥浓度为 VSS 5.66g/L。进水后立刻取样测定进水基质浓度,反应器运行 24h 后,则再次取样测定出水基质浓度。出水指标需稳定达 3 个周期以上,取每个浓度梯度下出水基质浓度平均值进行分析。

1.3 分析方法

pH 值由 pH 计(雷磁 PHS-3C)测定;亚硝酸盐(NO_2^- -N)采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定;硝酸盐(NO_3^- -N)采用紫外分光光度法测定;氨氮(NH_4^+ -N)采用水杨酸-次氯酸盐光度法测定;硫化物(S^{2-} -S)采用亚甲基兰分光光度法测定;硫酸盐(SO_4^{2-} -S)采用铬酸钼分光光度法测定^[16];硫代硫酸盐($\text{S}_2\text{SO}_3^{2-}$ -S)采用紫外分光光度法测定^[17];单质硫(S^0 -S)采用分光光度法检测^[18];通过颗粒物分析仪(Mastersizer 2000)测定

单质硫粒径,Zeta 电位仪(Surpass)分析 Zeta 电位,X 射线衍射仪(X-pert Powder)分析晶体结构,SEM-EDS (Nova Nano 450/EDAX TEAM Octane EDS-70)分析微观形貌和元素组成。

产物产率根据出水产物浓度与相应进水基质浓度进行计算,如式 1 所示。

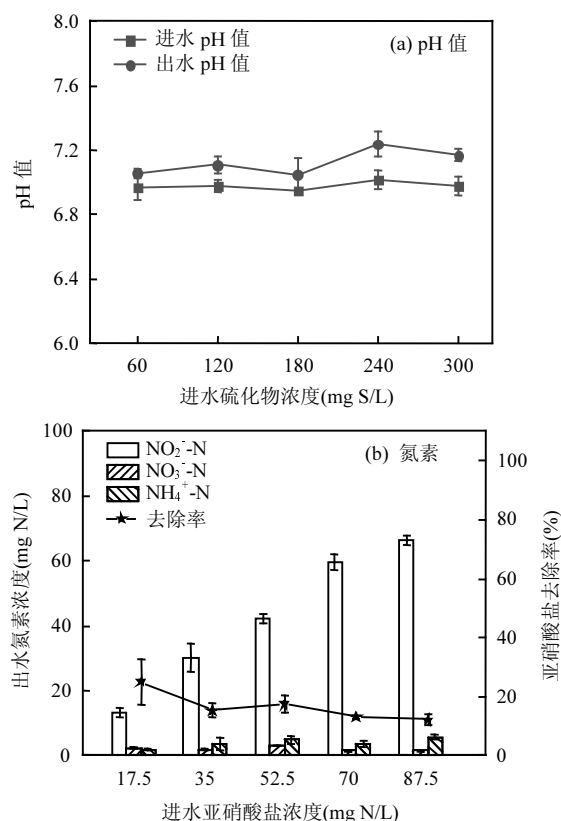
$$\mu = \frac{S_{\text{eff}}}{S_{\text{inf}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: μ 为产物产率(%), S_{eff} 为出水产物浓度(mg/L), S_{inf} 为相应进水基质浓度(mg/L)。

2 结果与分析

2.1 化学型同步脱氮除硫工艺的运行性能

在化学型同步脱氮除硫工艺中,随着进水基质浓度增加,出水 pH 值略有增加,最大增幅 0.22(图 1(a)).对氮素变化规律进行探究,出水 NO_2^- -N 浓度从 13.13mg/L 逐渐升至 66.25mg/L,其去除率总体呈现下降趋势(图 1(b)),由 25.07%降至 12.22%。反应体系中产生 1.40~2.91mg/L 的 NO_3^- -N,产率呈下降趋势,从 13.13 %降至 1.86%。 NH_4^+ -N 产量在 1.82~5.68mg/L,其产率在 5.07%~10.41%。这可能是由于 NO_2^- -N 被反应体系中铁等微量金属离子催化还原为 NH_4^+ -N^[19],且并无 N_2 产生。



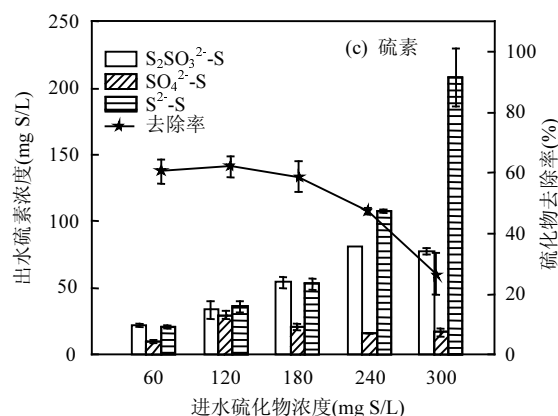


图1 化学型同步脱氮除硫工艺的去除性能

Fig.1 The performance of simultaneous nitrite and sulfide removal process in abiotic condition

如图1(c)所示,随着进水 S^{2-} -S 浓度的上升,出水 S^{2-} -S 浓度随之上升,产量从 21.03mg/L 逐渐升至 208.57mg/L,其去除率总体呈下降趋势,由 62.26% 降至 26.51%。 SO_4^{2-} -S 产量在 10.18~29.69mg/L 波动,产率总体呈下降趋势,从 31.20% 降至 5.91%。 $S_2SO_3^{2-}$ -S 产量总体呈上升趋势,由 21.88mg/L 增至 81.06mg/L,产率在 27.52%~44.66% 之间波动。且在所试浓度范围内,均未检测出 S^0 -S 的生成。这主要由于反应体系中进水 S^{2-} -S 部分发生自氧化,且氧化能力较弱^[12,14],故硫氧化产物主要为低价态 $S_2SO_3^{2-}$ -S。

2.2 亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺的运行性能

在亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺中,随进水基质浓度的增加,出水 pH 值增幅较为明显,最大增幅 1.52(图 2(a))。这与反硝化过程生成碱度有关^[20]。

对生物实验组出水氮素变化规律进行探究(图 2(b)),发现当进水 NO_2^- -N 升至 52.5mg/L 时, NO_2^- -N 去除率从 100% 降至 72.73%。当进水 NO_2^- -N 浓度为 87.5mg/L 时,出水 NO_2^- -N 高达 73.35mg/L,去除率仅为 17.69%。出水 NO_3^- -N 产量在 0.18~3.34mg/L,其产率在 1.07%~5.96%。 NH_4^+ -N 产量在 5.25~11.79mg/L,其产率从 30.87% 降至 13.23%。根据氮素物料衡算,在 17.5~52.5mg/L 浓度范围内有 11.85~28.95mg/L 的 N_2 产生,产率为 68.06%~77.54%,当高浓度(>52.5mg/L)时,仅少量 N_2 (3.12%~8.8%)产生,主要产物为 NH_4^+ -N(13.23%~14.01%)。据文献报道^[21], NO_2^- 浓度达到 30mg/L 时会对反硝化过程会产生抑制,因此高浓度 NO_2^- 致使氮素去除率下降。另一方面, NO_2^- 积累又导致异化性硝酸盐还原作用产生 NH_4^+ ^[22]。

Mahmood 等^[12]也在反应器中发现 NH_4^+ 累积现象,且出水 NO_2^- 浓度越高, NH_4^+ 积累越严重。

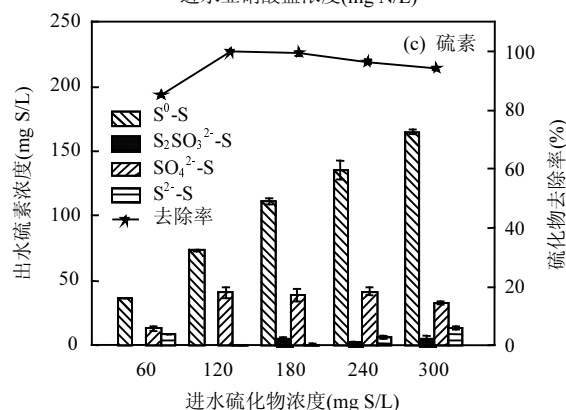
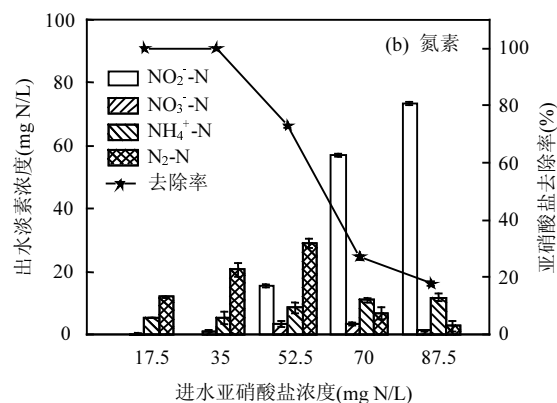
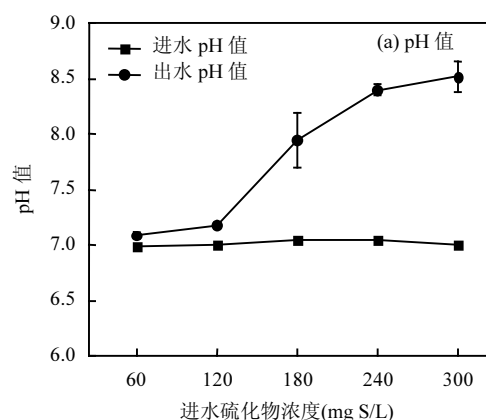


图2 亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺的去除性能

Fig.2 The performance of simultaneous nitrite and sulfide removal process in biotic condition

对硫素变化规律进行探究(图 2(c)),随着进水 S^{2-} -S 浓度增加, S^{2-} -S 去除率在 85.31%~99.94% 之间波动。出水 SO_4^{2-} -S 浓度增加了 13.39~41.85mg/L,产率在 15.41%~35.54% 之间波动。 $S_2SO_3^{2-}$ -S 浓度增加 0~5.38mg/L,其产率在 0~3.37% 之间。 S^0 -S 浓度呈上升趋势,产量由 36.79mg/L 增至 165.22mg/L,产率为 63.62%~79.58%。故硫氧化主要产物为 S^0 -S。远野

等人^[23]采用颗粒污泥膨胀床反应器处理含 S^{2-} 、 NO_3^- 和乙酸盐的废水,当水力停留时间(HRT)为 12h 时, S^0 产率可达 93%。与文献报道相比,本试验获得 S^0 -S 产率偏低。这可能是由于水力停留时间(24h)过长所造成的。Yuan 等人^[3]同样采用 SBR 运行同步脱氮除硫工艺,并发现仅在 4h 内 S^{2-} 可被完全氧化为 S^0 ,随后 10h 内,伴随着 S^0 浓度下降, SO_4^{2-} 浓度逐渐升高。这表明 S^0 可被进一步氧化为 SO_4^{2-} ,且水力停留时间是一个关键因素。

基于化学对照组试验结果,在生物试验过程中化学反应对 NO_2^- 和 S^{2-} 的去除率分别为 12.22%~25.07%和 26.51%~62.26%,那么生化反应对 NO_2^- 去除的贡献率为 5.47%~84.69%,主要通过将进水 NO_2^- 转化为 N_2 (3.12%~77.54%)和 NH_4^+ (5.55%~20.46%);生化反应对 S^{2-} 去除的贡献率为 24.63%~67.81%,主要通过将进水 S^{2-} 和化学氧化产物 $S_2SO_3^{2-}$ 氧化为单质硫(63.62%~79.58%)和 SO_4^{2-} (4.34%~15.25%)。

2.3 亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺中单质硫特性

2.3.1 表观形态及元素组成 通过扫描电镜(5000倍)和能谱分析仪对亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺中 S^0 进行观察分析,如图 3(a)所示。出水中 S^0 颗粒为表面并不光滑的球状颗粒,易与其他物质交错聚集。这一特点有利于其网捕絮凝作用,便于后续工艺对单质硫的分离回收。据文献报道, S^{2-} 氧化所产生的硫单质是颗粒状的^[24],本试验结果与文献报道一致。采用抽滤自然干燥法收集出水中固体物质,通过能谱分析发现其主要组成元素为 S、C、O、P,质量分数分别占比 52.15%、26.46%、6.74%和 1.57%,表明生物硫表面包裹有机物质。远野等^[23]采用颗粒污泥膨胀污泥床进行生物反硝化脱硫反应,对 S^0 进行能谱分析,并得到与本试验类似结果,其元素组成包括 S(60.07%)、C(14.51%)、O(18.95%)等。

2.3.2 存在形式 图 4 为亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺中 S^0 的 XRD 图。图中较强的衍射峰出现在 2θ 为 23.065° 、 25.833° 和 27.699° 处,空间群形式为 FDDD,对应 S 的(222)、(026)和(311)晶面族,与 S_8 标准图谱(01-078-1889)对比,出峰基本吻合,表明反应液中 S^0 主要存在形式为 S_8 (斜方硫),可在常温下稳定存在,利于后续回收利用。Janssen 等^[25-26]对硫杆菌属在 pH 值中性到碱性范围内的产硫性能进行了全面研究。对硫杆菌分泌出的硫颗粒进行 X 射线衍射

分析,也发现其为斜方硫晶体。

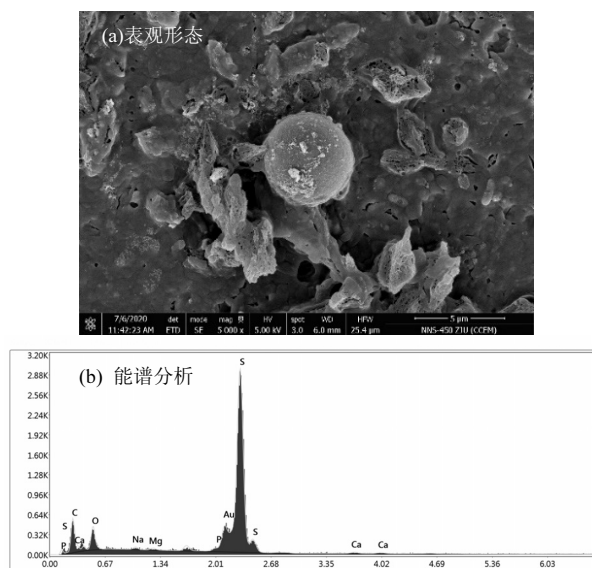


图 3 单质硫表观形态和能谱分析

Fig.3 Apparent morphology and energy spectrum analysis of elemental sulfur

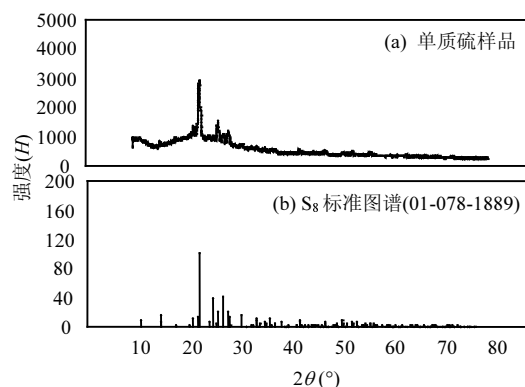


图 4 单质硫存在形式

Fig.4 Existence form of elemental sulfur

2.3.3 粒径分布 在不同进水基质浓度下,亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺中 S^0 的粒径分布如图 5 所示。 S^0 颗粒粒径呈正态分布,其粒径范围在 $1\sim 40\mu m$ 之间。不同基质浓度下 S^0 的平均粒径分别为 $3.84\mu m$ (60mg/L)、 $8.05\mu m$ (120mg/L)、 $7.34\mu m$ (180mg/L)、 $7.52\mu m$ (240mg/L)和 $7.22\mu m$ (300mg/L)。陈帆^[27]通过 DSR 工艺研究硝酸盐型 S^0 粒径分布呈正态分布;远野等^[23]测定硝酸盐型 S^0 粒径范围 $2\sim 30\mu m$;张克强等^[28]采用升流式生物填料塔处理含硫化物废水,并利用动态光散射技术分析 S^0 颗粒粒径,发现其变化范围约为 $0.5\sim 10\mu m$,本试验结果与之类似。其中 $7.5\sim 20\mu m$ 属于胶体絮凝优势粒径范围,利于后续工

艺对单质硫分离.

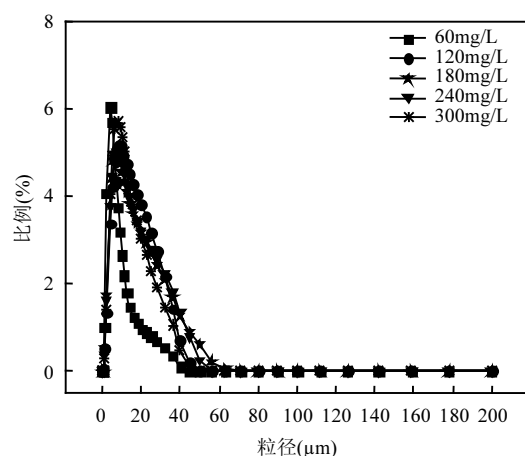


图5 单质硫粒径分布

Fig.5 The particle size distribution of elemental sulfur

2.3.4 单质硫 Zeta 电位 Zeta 电位可度量颗粒间相互排斥或吸引力强度,可表征胶体体系稳定性.在亚硝酸盐型生物同步脱氮除硫反应体系中,其出水 Zeta 电位范围为 $-14.5\sim-18.9\text{mV}$ 之间,平均电位为 -16.1mV (图6),表明 S^0 颗粒带负电荷.远野等^[23]测定 S^0 平均电位为 -20mV ,本研究测定值与之接近.Moiler 等^[29]提出,Zeta 电位绝对值大于 30mV 可以获得较好的稳定性.可以发现亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺所产 S^0 的胶体分散体系并不稳定,这一特点有利于后续工艺对 S^0 的絮凝回收.

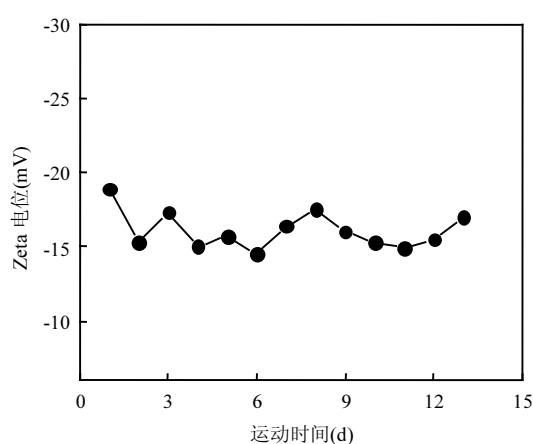


图6 含单质硫的出水 Zeta 电位分布

Fig.6 Zeta potential distribution of effluent containing elemental sulfur

3 结论

3.1 在亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺的对照

组中, NO_2^- -N 去除率仅为 $12.22\%\sim 25.07\%$, NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 产率分别为 $1.86\%\sim 13.13\%$ 和 $5.07\%\sim 10.41\%$,并无 N_2 产生; S^{2-} -S 去除率为 $26.51\%\sim 62.26\%$, SO_4^{2-} -S 和 $\text{S}_2\text{SO}_3^{2-}$ -S 的产率分别为 $5.91\%\sim 31.20\%$ 和 $27.52\%\sim 44.66\%$,并无 S^0 生成.

3.2 在生物试验中, NO_2^- -N 和 S^{2-} -S 的去除率分别为 $17.69\%\sim 100\%$ 和 $85.31\%\sim 99.94\%$.当浓度范围为 $60\sim 180\text{mg/L}$ 时,主要产物为 S^0 和 N_2 ,产率分别为 $63.62\%\sim 79.58\%$ 和 $51.67\%\sim 77.54\%$.当进水 S^{2-} -S 为 180mg/L 时, S^0 产率可高达 79.58% .生物反应对于 NO_2^- 还原和 S^{2-} 氧化的贡献率分别为 $5.47\%\sim 84.69\%$ 和 $24.63\%\sim 67.81\%$.

3.3 亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺所产生的 S^0 表现形态为表面粗糙的球状颗粒,主要组成元素为S(52.15%)、C(26.46%)、O(6.74%)和P(1.57%),其存在形式为斜方硫 S_8 ;其粒径呈正态分布,平均粒径在 $3.84\sim 8.05\mu\text{m}$ 之间;Zeta 平均电位为 -16.1mV ,表面带负电荷.

参考文献:

- [1] Chen C, Ren N Q, Wang A J, et al. Simultaneous biological removal of sulfur, nitrogen and carbon using EGSB reactor [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008,78(6):1057-1063.
- [2] Chen Z, Zhang S H, Zhong L X. Simultaneous sulfide removal, nitrogen removal and electricity generation in a coupled microbial fuel cell system [J]. Bioresource Technology, 2019,291:121888.
- [3] 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 oxidization [J]. Chemosphere, 2019,234:568-578.
- [4] Michal Sposob, Rune Bakke, Carlos Dinamarca. Metabolic divergence in simultaneous biological removal of nitrate and sulfide for elemental sulfur production under temperature stress [J]. Bioresource Technology, 2017,233:209-215.
- [5] Watsuntorn W, Ruangchainikom C, Rene E R, et al. Comparison of sulphide and nitrate removal from synthetic wastewater by pure and mixed cultures of nitrate-reducing, sulphide-oxidizing bacteria [J]. Bioresource Technology, 2019,272:40-47.
- [6] 黄勇,袁怡.高氨氮、硫酸盐废水的生物脱氮除硫研究新进展[J].中国给水排水,2010,26(10):5-8.
- [7] Huang Y, Yuan Y. Biological nitrogen and sulfur removal from wastewater with high-concentration ammonia nitrogen and sulphate [J]. China Water & Wastewater, 2010,26(10):5-8.
- [8] Wang J Q, Hua M L, Li Y F, et al. Achieving high nitrogen removal efficiency by optimizing nitrite-dependent anaerobic methane oxidation process with growth factors [J]. Water Research, 2019, 161:35-42.

- [8] Cai J, Zheng P, Mahmood Q. Influence of various nitrogenous electron acceptors on the anaerobic sulfide oxidation [J]. *Bioresource Technology*, 2010,101(9):2931-2937.
- [9] 王 威,毕志浩,张若晨,等.自养反硝化脱氮耦合沼气同步脱硫效能研究 [J]. *环境科学学报*, 2019,39(10):3291-3301,3565.
Wang W, Bi Z H, Zhang R C, et al. The study on efficiency of autotrophic denitrification coupling biogas desulfurization simultaneously [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019,39(10):3291-3301,3565.
- [10] 李 军,张天文,王立军,等.硫自养反硝化同步脱氮除硫启动试验 [J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2010,26(1):162-165.
Li J, Zhang W W, Wang L J, et al. Study on the start-up of sulfur autotrophic denitrification bioreactor for the simultaneous removal of nitrogen and sulfur. *Journal of Shenyang Jianzhu University(Natural Science)*, 2010,26(1):162-165.
- [11] 蔡 靖,郑 平,胡宝兰,等.硫氮比对厌氧生物同步脱氮除硫工艺性能的影响 [J]. *环境科学学报*, 2008,28(8):1506-1514.
Cai J, Zheng P, Hu B L, et al. The effect of sulfide to nitrate ratio on the performance of a simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008,28(8):1506-1514.
- [12] Mahmood Q, Zheng P, Cai J, et al. Anoxic sulfide bio-oxidation using nitrite as electron acceptor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1):249-256.
- [13] 蔡 靖,郑 平.亚硝酸盐型同步厌氧生物脱氮除硫工艺的运行性能 [J]. *生物工程学报*, 2009,23(11):1684-1689.
Cai J, Zheng P. Simultaneous removal of sulfide and nitrite by anaerobic bioprocess [J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2009, 23(11):1684-1689.
- [14] Gilles P, Sébastien M, Nicolas B. Nitrate and nitrite reduction of a sulphide-rich environment [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1998,72(3):213-220.
- [15] Li W J, Zhang M, Kang D. Mechanisms of sulfur selection and sulfur secretion in a biological sulfide removal (BISURE) system [J]. *Environment International*, 2020,137:105549.
- [16] 国家环境保护总局.《水和废水监测分析方法》(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration. "Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods"[M]. 4th Ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [17] 熊建华.紫外分光光度法测定溶液中硫代硫酸钠含量 [J]. *医药导报*, 2004,11:866.
Xiong J H. Determination of sodium thiosulfate content in solution by ultraviolet spectrophotometry [J]. *Herald of Medicine*, 2004,11:866
- [18] 李军幸,张克强,季 民,等.分光光度法测定微生物处理含硫化物废水中的单质硫含量 [J]. *农业环境科学学报*, 2006,(1):261-265.
Li J X, Zhang K Q, Ji M, et al. Spectrophotometric Quantification of Sulfur in Sulfide-containing Wastewater Treated with Microbial [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006,(1):261-265.
- [19] 云玉攀,杨 鑫,李子富,等.催化还原法深度处理污水中硝态氮的研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(11):3310-3316.
Yun Y P, Yang X, Li Z F, et al. Study on advanced treatment for removing nitrate in wastewater through chemical catalytic reduction [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(11):3310-3316.
- [20] 蔡 靖,郑 平,胡宝兰,等. pH 和碱度对同步厌氧生物脱氮除硫工艺性能的影响 [J]. *化工学报*, 2008,5:1264-1270.
Cai J, Zheng P, Hu B L, et al. Influence of pH and alkalinity on process performance of simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal [J]. *CIESC Journal*, 2008,5:1264-1270.
- [21] 霍小爱,袁林江,罗大成,等.亚硝酸盐对乳酸发酵缺氧-好氧 SBR 脱氮系统除磷的影响 [J]. *环境科学学报*, 2019,39(12):3966-3972.
Huo X A, Yuan L J, Luo D C, et al. The effect of nitrite on the phosphorus removal in anoxic-aerobic SBR system with lactic acid fermentation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019,39(12):3966-3972.
- [22] Burgin A J, Stephen K, Hamilton. et al. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways [J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007,5(2):89-96.
- [23] 远 野,王爱杰,马素丽,等.反硝化脱硫工艺中生物硫分布特征及分离方法 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2014,46(8):34-39.
Yuan Y, Wang A J, Ma S L, et al. Distribution characteristics and separation of biological sulfur in denitrifying sulfide removal process [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2014,46(8):34-39.
- [24] Cai J, Zheng P, Mahmood Q, et al. Elemental sulfur recovery of biological sulfide removal process from wastewater: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(21):2079-2099.
- [25] Janssen A J, De Keizer A, Lettinga G. Colloidal properties of a microbiologically produced sulphur suspension in comparison to a LaMer sulphur sol [J]. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 1994, 3(1/2):111-117.
- [26] Janssen A, Keizer A D, Aelst A V, et al. Surface characteristics and aggregation of microbiologically produced sulphur particles in relation to the process conditions [J]. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 1996,6(2):115-129.
- [27] 陈 帆.高流速下反硝化脱硫工艺负荷优化及单质硫回收研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
Chen F. Research on load optimization and elemental sulfur recovery at high up-flow velocity for denitrifying sulfide removal [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [28] 张克强,黄文星,季 民,等.含硫化物废水生物处理过程中单质硫的形成特性 [J]. *农业环境科学学报*, 2006,2:522-526.
Zhang K Q, Huang W X, Ji M, et al. Characteristics of microbiologically sulfur producing during biological treatment for wastewater containing sulfide [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006,2:522-526.
- [29] Moiler R H, Jacobs C. Buparvaquone mucoadhesive nanosuspension: preparation, optimization and long-term stability [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002,237(1/2):151-161.

作者简介: 孙 月(1996-),女,江苏沐阳人,浙江工商大学硕士研究生,主要研究方向为废水生物处理及资源化.发表论文 3 篇。