

强化厌氧污泥体系同步脱硫反硝化特性研究

徐金兰, 侯圣春, 黄廷林

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要:以硫化物为电子给体的自养反硝化厌氧体系是代替传统异养反硝化工艺处理低 C/N 比含氮废水的有效工艺, 可以同时去除硫化物和硝酸盐. 将脱氮硫杆菌菌悬液接种到厌氧污泥体系中, 脱氮硫杆菌快速富集, 采用 5 组进水比 N/S 比不同的反应瓶进行试验, 运行 15 d 后, 测定不同时段出水硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐浓度等指标, 考察强化厌氧污泥体系去除硫化物和硝酸盐的特性, 并对生化反应机制进行初步研究. 结果表明, 强化厌氧污泥体系运行 3 h 后, 进水中 90% 的硫化物被去除, 硫化物的去除与进水 N/S 比无关, 硫化物 (以 S 计) 去除速率高达 $20 \sim 24 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, 是相关文献报道的 10 倍左右; 运行 6 h 后, 进水中 65% 的硝氮被去除, 硝氮的去除负荷随着进水 N/S 比的提高而增大, 最高达到 $940 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, 约为硫自养反硝化体系硝氮去除负荷的 2 倍, 此时体系中亚硝氮积累, 最高浓度达到 $93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 进水 N/S 比低的条件下, 6 h 后亚硝氮消失, 进水 N/S 比较高时, 21 h 后出水中未检测到亚硝氮. 表明强化厌氧污泥体系停留 6 h 后可以实现同时去除硫化物和硝酸盐, 但硝酸盐首先转化为亚硝氮. 与以往不同的是研究发现硫化物与生物硫粒产生多硫化物的链式反应, 是硫化物迅速转化的主要途径, 此外, 还原硝氮的电子给体并不来源于硫化物, 可能主要来源于体系中产生的单质硫.

关键词:硫化物氧化; 自养反硝化; 脱氮硫杆菌; N/S 比

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)05-1246-06

Characteristic of Autotrophic Denitrification in Bioaugmented Anaerobic System

XU Jin-lan, HOU Sheng-chun, HUANG Ting-lin

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: An autotrophic denitrification process using reduced sulfide as electron donor in anaerobic system is proposed as an efficient and cost effective alternative to conventional heterotrophic denitrification for low C/N ratio wastewaters and for simultaneous removal of sulfide and nitrate. A suspended culture of *Thiobacillus denitrificans* bacteria was fast and efficiently established in anaerobic system. 5 series bioaugmented anaerobic systems with different N/S ratio synthetic influent were set up. Sulfide, nitrate, sulfate, and nitrite concentration in the effluent at every 3 hours were measured after 15 day. The primary objective was to investigate the characteristic of autotrophic denitrification and sulfide oxidation, and to reveal the mechanism of autotrophic denitrification process using reduced sulfide as electron donor in bioaugmented anaerobic system. 90% removal efficiency of sulfide was observed after 3 hours and removal efficiency of sulfide had no reference to N/S ratio. The rate of sulfide oxidation was $20 \sim 24 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, which was 10 times higher than that have been reported in the literatures. Maximum removal efficiency of nitrate was 65% after 6 hours, which enhanced with increasing N/S ration of influent. The result showed bacteria reduced nitrate to nitrite at first step, and resulted in accumulation of nitrite to $93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to the large extent. Accumulated nitrite was disappear on low influent N/S ratio condition after 6 hours, and need 21 hours on high influent N/S ratio condition. So, complete sulfide and nitrate removal was achieved during 6 hours. The results revealed that the sharp decreasing of sulfide concentration attributed to the reaction between sulfide and biosulfur particles to form polysulfide anions. In addition, biosulfur produced in 3 hours was the main source of electron donor for reducing nitrate.

Key words: sulfide oxidation; autotrophic denitrification; *Thiobacillus denitrificans* bacteria; N/S ratio

近年来关于硫化物缺氧氧化的报道较多, 大多数的硫化物氧化生物试验是采用脱氮硫杆菌的纯菌进行的, 由于硫化物的毒性会使脱氮硫杆菌流失, 通常先加入硫代硫酸盐进行富集培养一段时间后, 再将进水基质更换成硫化物, 这是富集脱氮硫杆菌最常用的方法^[1], 该方法富集时间长, 体系的脱氮除硫效果不稳定, 限制该工艺的实际应用. 为了将这项技术应用于实际的废水处理工艺中, Manconi 等^[2]尝试将脱氮硫杆菌接种到活性污泥体系中, 结果表明强化活性污泥系统能快速有效地富集脱氮硫杆菌, 该系统停留 12 h 可以同时去除硫化物和硝酸

盐, 但关于脱氮硫杆菌接种到厌氧污泥中的研究较少. 本试验测定强化厌氧污泥体系的不同时段反应产物的浓度, 考察强化厌氧污泥体系去除硫化物和硝酸盐的特性, 并对生化反应机制进行初步研究.

1 材料与方法

1.1 脱氮硫杆菌及培养基

收稿日期: 2009-06-13; 修订日期: 2009-10-19

基金项目: 西安市科技攻关项目 (YF07065); 国家自然科学基金项目 (50778147); 陕西省教育厅专项基金项目 (08JK328)

作者简介: 徐金兰 (1973 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为废水生物处理, E-mail: xujinlan@xauat.edu.cn

1.1.1 培养基

无机盐培养基 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[3,4]: KH_2PO_4 2; NH_4Cl 0.4; NaCO_3 0.4; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2; pH 7.1; 微量元素 $2 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.1.2 脱氮硫杆菌

脱氮硫杆菌的富集、分离、纯化^[3,4]: 本研究中脱氮硫杆菌的菌种来源于西安市硫酸厂含硫土壤. 取一定量的含硫土样接入 150 mL 无机盐培养基 (250 mL 三角瓶) 中, 硫化物浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 于 30°C , 密封培养 3 d; 然后取出 40 mL 上清液, 补充新鲜无机盐培养基 40 mL, 将硫化物浓度提高到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 培养 3 d 后, 重复该过程, 直到硫化物浓度提高到 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 上清液浑浊; 此时取出 25 mL 浑浊上清液到 100 mL 三角瓶中, 加入 25 mL 无机盐培养基, 硫化物浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 于 30°C , 密封培养 7 d; 如此共 3 次. 用接种环沾取富集培养液在底层平板上划线, 完成后上面再铺一层平板; 经过多次划线纯化后, 将纯化菌株于试管斜面培养后保存于冰箱. 使用前配制成光密度为 0.3 的菌悬液, 加入到厌氧污泥中.

1.2 强化厌氧污泥同步脱硫反硝化试验

试验是在容积为 1 L 密闭小口玻璃瓶中进行, 反应瓶中接种厌氧污泥和脱氮硫杆菌纯菌液各 250 mL, 共设计 5 组反应瓶, 每一组反应瓶接种污泥相同, 但进水 N/S 比不同, 分别控制在 0.19、0.36、0.58、0.77 及 0.86, 反应瓶浸入恒温水箱中, 利用温度控制器将水箱温度控制在 $33^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. 在厌氧反应瓶的丁腈橡胶塞上开设进水孔 (也用作排水孔) 和集气孔, 进水管伸到距瓶底 7 cm 处, 为了缩短进水与氧的接触时间, 采用一次性加入进水的间歇运行方式, 控制水力停留时间为 48 h, 采用虹吸方式定时排水. 采用排水集气系统测定产气量. 水样取出后立即测定, 最大程度地避免与氧接触. 本试验主要考察强化厌氧污泥的脱硫活性、反硝化活性及生化反应机制. 试验中接种厌氧污泥取自西安汉斯啤酒厂废水处理站的 UASB 厌氧反应器, VSS 浓度为 $13.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, VSS/SS 为 0.54.

采用煮沸的去离子水添加 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 人工配制模拟废水, 其中进水硫化物浓度均为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 硝酸盐浓度按照相应的硫氮比配制, 并添加 NaHCO_3 维持 $1071 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱度 (以 CaCO_3 计), 同时投加一定量的 Fe、Co、Ni、Zn 等微量元素. 进水 N/S 比不同的 5 组反应瓶均运行 15 d, 在第 15 d 时, 每隔 3 h 测定出水中硫化物、硝酸

盐、亚硝酸盐、硫酸盐浓度, 同时测定产气量和出水的悬浮固体浓度, 监测 24 h.

1.3 分析项目及方法^[5]

硫化物 ($\text{S}^{2-}\text{-S}$): 亚甲基蓝分光光度法; 硫酸盐 ($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$): HACH sulfa Ver 4 比色法; 硝氮 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$): 紫外分光光度法; 亚硝氮 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$): N-(1-萘基)-乙二胺光度法; 上述指标均采用 HACH Dr5000 高精度紫外分光光度计测定; pH 值: pHs-3C 型酸度计; 碱度: 滴定法; 产气量: 排水集气法.

2 结果与分析

2.1 强化厌氧污泥体系的脱硫特性

图 1 ~ 3 给出了 5 组反应瓶不同时间段的出水硫化物浓度、硫酸盐浓度及悬浮固体浓度. 可以看出, 运行 3 h 后, 进水 N/S 比不同的 5 组反应瓶出水硫化物浓度大幅度下降, N/S 比为 0.19、0.36、0.58、0.77 及 0.86 反应瓶 3 h 硫化物的去除率分别为 77.4%、81.4%、84.5%、86.1% 和 88.%, 其中进水 N/S 比为 0.77 和 0.86 时, 反应 9 h 后, 硫化物被完全去除, 其余 3 个反应瓶反应 12 h 后, 出水硫化物浓度降为 0.

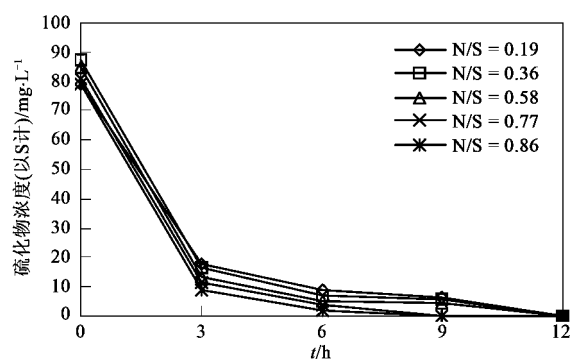


图 1 不同时间段的硫化物浓度变化曲线

Fig. 1 Curve of sulfide concentrations at different contact time

尽管硫化物的去除率随着进水 N/S 比的增加而提高, 但差别不大, 在 5 组反应瓶中, 前 3 h 的硫化物 (以 S 计) 氧化速率最高, 达到 $20 \sim 24 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, 是相关报道的 10 倍左右^[6], 表明强化厌氧污泥体系脱硫能力强, 不受进水 N/S 比的限制, 能快速去除硫化物, 消除硫化物的污染. Sublette 等^[3]研究表明脱氮硫杆菌会将硫化物转化为单质硫和硫酸盐, 本试验中测定了不同时间段的出水硫酸盐浓度, 可以看出 3 h 后, 5 组反应瓶均产生了硫酸盐, 换算成以硫为单位时, $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫化物被氧化, 大约产生了 $19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸盐, 被氧化的硫

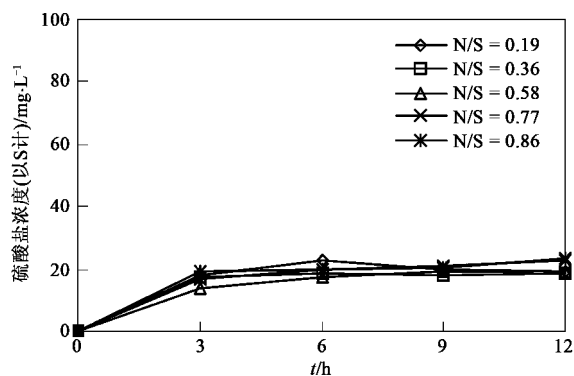


图2 不同时段硫酸盐浓度变化曲线

Fig. 2 Curve of sulfate concentrations at different contact time

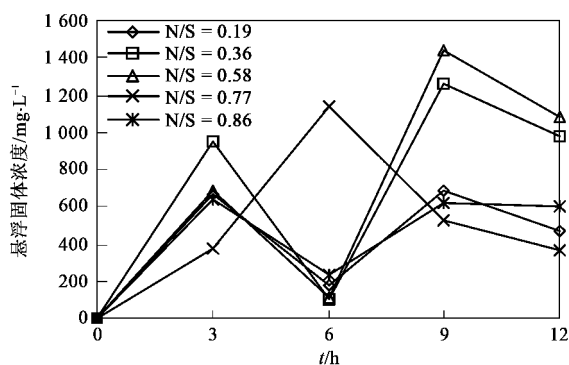


图3 不同时段悬浮固体浓度变化曲线

Fig. 3 Curve of SS concentrations at different contact time

化物有 27% 转化为了硫酸盐,这就意味着其余的 73% 转化为了单质硫,由于生成的硫有时以悬浮固体形态存在,有时以胶体的形态存在^[7],准确定量实际产生的硫含量还是很困难的^[8],本研究测定了不同时段出水悬浮物浓度,见图 3。可以看出,在运行 3 h 之后,悬浮物的浓度升高到 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明有一部分硫是以悬浮固体形态存在的,在试验的过程中也可以观察反应瓶中上清液变浑浊。

有许多文献报道了在无菌条件下^[9],氧会快速氧化硫化物,所以本研究在灭菌密闭条件下,考察氧对硫化物的氧化过程,结果如图 4 和图 5 所示。可以看出,2 个系统硫化物和硫酸盐浓度变化规律相同,添加硝酸盐和不加硝酸盐的体系 6 h 后,硫化物浓度从 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到了 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,同时产生约 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸盐(以 S 计),表明在无菌的条件下,氧可以氧化硫化物为硫酸盐。但前 3 h 内硫化物的浓度没有变化,停留 6 h 后 10% 的进水硫化物被氧化了,可能的原因是 3 h 取样时,带入了一部分

氧。灭菌密闭试验结果说明强化厌氧污泥体系前 3 h 内进水 80% 左右的硫化物是在生物的作用下去除的。表明强化厌氧污泥体系脱硫能力很强,在前 3 h 内迅速将硫化物氧化,27% 的被氧化的硫化物转化为硫酸盐,其余 73% 转化为单质硫,部分生成的硫悬浮在反应瓶的上清液中。

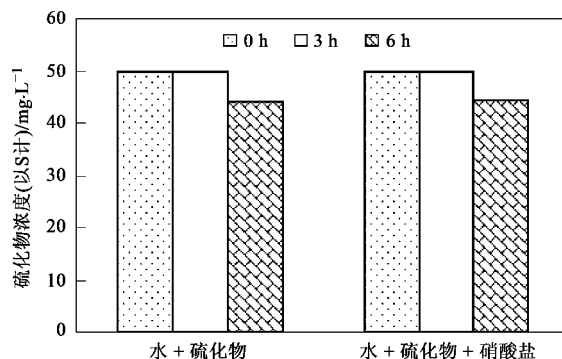


图4 灭菌条件下不同时段硫化物浓度变化曲线

Fig. 4 Curve of sulfide concentrations at different contact time on the aseptic condition

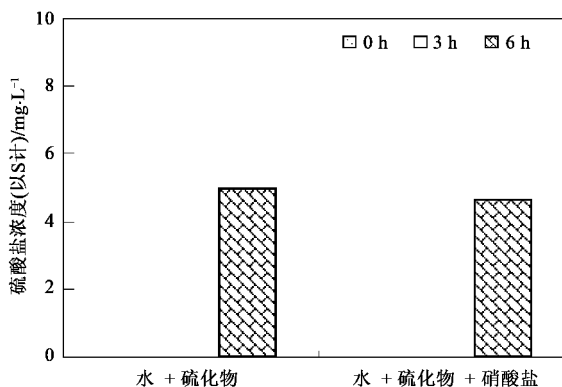


图5 灭菌条件下不同时段硫酸盐浓度变化曲线

Fig. 5 Curve of sulfate concentrations at different contact time on the aseptic condition

2.2 强化厌氧污泥体系的反硝化特性研究

图 6~8 给出了 5 组反应瓶不同时段出水硝酸盐、亚硝酸盐浓度及产气量。从图 6 中可以看出,除了进水 N/S 比为 0.19 的反应瓶外,其余反应瓶 6 h 后出水硝酸盐浓度迅速降到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,表明进水 N/S 比会影响强化厌氧污泥体系的反硝化特性,当进水的 N/S 比 > 0.19 时,反硝化速率较高,随着进水硝酸盐浓度的增加,硝氮去除负荷逐渐升高,在进水 N/S 比为 0.86 时,前 6 h 的硝氮去除负荷高达 $13.71 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$,高于 Manconi 等^[2]的强化活性污泥体系的硝氮去除负荷 $[9 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}]$,而当

进水 N/S 比小于或等于 0.19 时,反应瓶出水硝氮的浓度较高,反硝化能力较低.

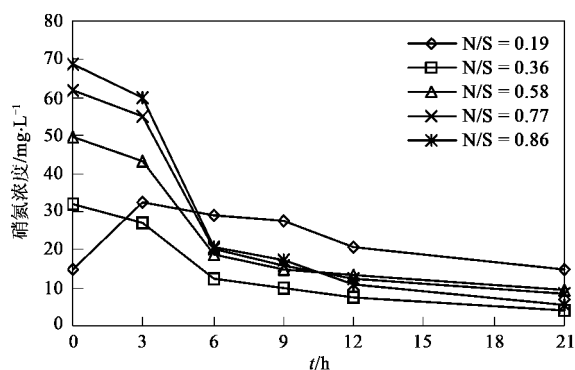


图 6 不同时段硝酸盐浓度变化曲线

Fig. 6 Curve of nitrate concentrations at different contact time

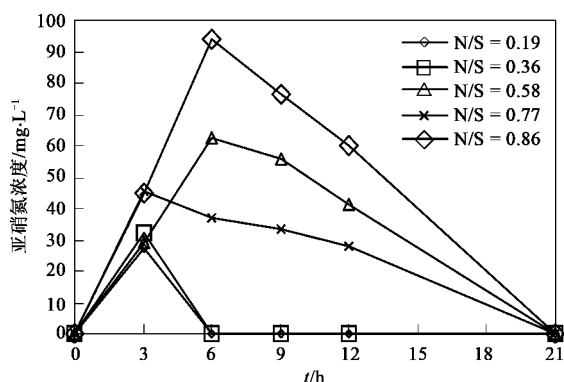


图 7 不同时段亚硝酸盐浓度变化曲线

Fig. 7 Curve of nitrite concentrations at different contact time

许多文献报道提到在反硝化条件下脱氮硫杆菌氧化硫化物的过程中,出现了亚硝氮积累的现象^[10,11],与本试验的结果一致(图 7). 试验结果表明亚硝氮的产生量与进水 N/S 有关,当进水 N/S 比为 0.19 和 0.36 时,反应 3 h 后,亚硝氮浓度累积高达 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应 6 h 后,积累的亚硝氮消失;对于进水 N/S 比为 0.58、0.77 和 0.86 的反应瓶,亚硝氮最大累积浓度分别为 62.6、45.6 和 $93.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,21 h 后出水中未检测到亚硝氮,12~21 h 是夜间,没有采集样品,亚硝氮也有可能在这段时间内消失. 关于亚硝氮的积累有多种推测,有的文献认为硝氮抑制了亚硝氮还原酶的活性导致亚硝氮积累,一些文献认为细菌对于硝氮和亚硝氮的亲合力差异是导致积累的主要原因. Krishnakumar 等^[11]研究表明,亚硝氮浓度 $> 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硫化物的氧化速率降低,亚硝氮浓度 $> 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,完全

抑制硫化物氧化反应. 本试验亚硝氮累积最大浓度为 $93.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,低于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,没有影响硫化物的氧化速率,进水硫化物完全被去除. 6 h 后硝氮浓度迅速降低,而亚硝氮浓度却急增,表明硝氮可能首先转化为亚硝氮,然后亚硝氮转化为氮气,从而实现脱氮. 图 8 给出了 5 组反应瓶的产气量,可以看出,进水 N/S 比为 0.58 时产气量最高,而在进水 N/S 比为 0.77 和 0.86 时产气量反而减少了,可能因为高浓度的亚硝氮积累减少了 N_2 的产量.

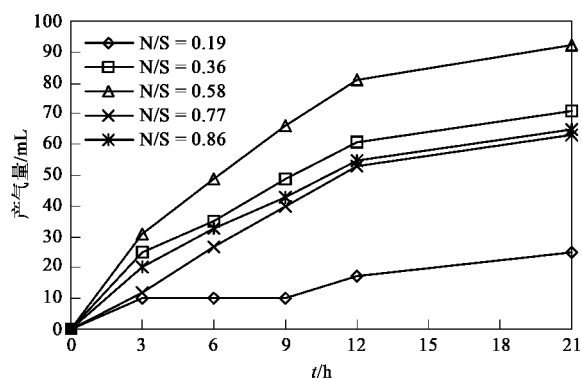


图 8 不同时段产气量变化曲线

Fig. 8 Curve of gas productions at different contact time

3 讨论

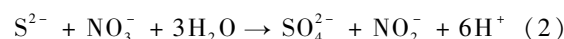
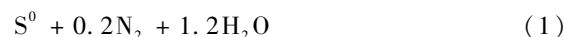
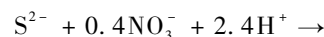
在强化厌氧污泥体系中有 2 个问题需要讨论:

① 3 h 内约 90% 的进水硫化物被氧化了,此时只消耗了 12% 的硝酸盐,硫化物是如何转化的? ② 在 3~6 h 之间体系中硫化物浓度接近 0,此时却有 65% 的硝酸盐被消耗,何物质是硝酸盐反硝化的电子给体.

对于体系 3 h 硫化物消耗量、硫酸盐的产生量、硝酸盐的消耗进行计算,为便于比较均用 mmol 来表示,结果如表 1 所示.

由于在反应的前 3 h 内消耗的物质主要是硫化物和硝氮,产物主要有硫酸盐、单质硫、亚硝氮及 N_2 ,尽管中间产物单质硫会与硝酸盐发生反应,但由于中间产物单质硫的产量无法准确定量,若只考虑硫化物和硝酸盐的物料平衡,可能的反应如下.

生物反应:



非生物反应:

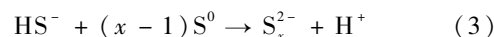


表 1 强化厌氧污泥体系 3 h 物料衡算/mmol

Table 1 Mass balance of bioaugmented anaerobic system in 3 hours/mmol

物质	N/S = 0. 19	N/S = 0. 36	N/S = 0. 58	N/S = 0. 77	N/S = 0. 86
消耗的硫化物	1. 92	2. 22	2. 23	2. 18	2. 20
产生的硫酸盐	0. 56	0. 54	0. 44	0. 53	0. 59
产生的硫	1. 73	1. 68	1. 79	1. 64	1. 60
消耗的硝酸盐	- 1. 24	0. 34	0. 43	0. 49	0. 62
产生的亚硝酸盐	0. 59	0. 70	0. 63	0. 99	0. 97

式(1)是以硫化物为电子给体的自养反硝化的典型反应,消耗 0.4 mmol 的硝酸盐能氧化 1 mmol 的硫化物. 但表 1 结果显示硝酸盐的消耗量约为 0.4 mmol,如果认为所有消耗的硝酸盐都参与了式(1)的反应,应该氧化 1 mmol 的硫化物. 如果按照式(2)途径,消耗 0.4 mmol 的硝氮氧化 0.4 mmol 的硫化物,但试验中却有 2 mmol 的硫化物消失了,此外,硫化物的消耗与进水 N/S 比无关,硫化物的消耗不受硝氮浓度的影响,在以脱氮硫杆菌纯菌液为接种物的同步脱硫反硝化体系中,也观察到了类似的现象,但在单独接种厌氧污泥的体系中,硫化物的去除率随脱氮比的升高而降低,表明强化厌氧污泥体系的脱硫特性不同于厌氧污泥体系,硫化物的消耗可能存在其他途径;电镜扫描进一步说明了强化厌氧污泥体系与纯菌体系具有相似的微生物群落,而单独厌氧污泥体系具有不同的微生物群落^[12]. Steudel 等^[13]研究表明硫化物会与产生的生物硫粒发生链式反应,生成多硫化物(S_x^{2-})[见式(3)],这种多硫化物在酸性条件下呈溶解态,这也是生物硫粒具有胶体特性的主要原因,使形成的生物硫

粒很难从系统中分离. 式(3)是自催化反应,与硫化物浓度有关,硫化物浓度越高,反应速度越快,表 1 列出的产生硫的量与硫化物的消耗量相关,表明大部分的硫化物是通过式(3)形成多硫化物去除的,该过程对于脱硫是极为重要的.

对于体系 3~6 h 的物料进行衡算,结果见表 2. 在 3~6 h 之间 65% 的硝氮被转化了,此时体系硫化物浓度很低,显然硫化物不是硝氮还原的电子给体,这与前 3 h 的反应是一致的,硫化物并不是通过还原硝氮而去除的. 在 3 h 时 73% 的硫化物转化为单质硫,此时体系中含有大量的单质硫,因此 3~6 h 之间单质硫可能是还原硝氮的主要电子给体,6 h 出水悬浮物浓度大幅度下降,说明悬浮的单质硫可能被消耗. 结果表明强化厌氧污泥体系中前 3 h 产生的单质硫是还原硝酸盐的主要电子给体,硝氮去除负荷随着硝酸盐浓度的增大而提高,最高达到 $940 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$,相关文献报道的硫粒自养反硝化体系的硝氮去除负荷最高为 $501 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ ^[14],相比而言该过程的硝氮去除负荷较高,可能的原因是生物产生的硫粒具有亲水的

表 2 强化厌氧污泥体系 3~6 h 物料衡算

Table 2 Mass balance of bioaugmented anaerobic system in next 3 hours

物质	N/S = 0. 19	N/S = 0. 36	N/S = 0. 58	N/S = 0. 77	N/S = 0. 86
消耗的硫化物/mmol	0. 28	0. 29	0. 26	0. 23	0. 22
消耗的硝酸盐/mmol	0. 24	1. 05	1. 78	2. 50	2. 80
产生的硫酸盐/mmol	0. 16	0. 03	0. 10	0. 08	0. 02
产生的亚硝氮/mmol	- 1. 94	- 2. 31	2. 40	- 0. 64	3. 50
出水 SS 的变化量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	490	850	580	- 760	400

表面特性,更容易被生物获得.

4 结论

(1) 强化厌氧污泥体系脱硫能力强,前 3 h 的硫化物氧化速率高达到 $20 \sim 24 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$,与进水 N/S 比无关,是相关文献报道的 10 倍左右,进水中 90% 的硫化物停留 3 h 后被去除. 硫化物与生物

硫粒产生多硫化物的链式反应,是硫化物迅速转化的主要途径.

(2) 强化厌氧污泥体系 3~6 h 硝氮的去除负荷最高,体系中前 3 h 产生的单质硫是还原硝氮的主要电子给体,硝氮的去除负荷随着进水 N/S 比的提高而增大,最高达到 $940 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$,约为硫自养反硝化体系硝氮去除负荷的 2 倍.

参考文献:

- [1] Cadenhead P, Sublette K L. Oxidation of hydrogen sulfide by thiobacilli [J]. Biotechnol Bioeng, 1990, **35**:1150-1154.
- [2] Manconi I, Carucci A, Lens P. Combined removal of sulfur compounds and nitrate by autotrophic denitrification in bioaugmented activated sludge system [J]. Biotechnol Bioeng, 2007, **98**(3):551-560.
- [3] Sublette K L, Sylvester N D. Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: Desulfurization of natural gas [J]. Biotechnol Bioeng, 1987, **29**:249-257.
- [4] Sublette K L, Sylvester N D. Oxidation of hydrogen sulfide by mixed cultures of *Thiobacillus denitrificans* and heterotrophs [J]. Biotechnol Bioeng, 1987, **29**:759-761.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [6] Yang W, Vollertsen J, Hvitved-Jacobsen T. Anoxic sulfide oxidation in wastewater of sewer networks [J]. Water Sci Technol, 2005, **52**(3):191-199.
- [7] Janssen A J H, De Keizer A, Lettinga G. Colloidal properties of a microbiologically produced sulfur suspension in comparison to a LaMer sulfur sol [J]. Colloid Surface B, 1994, **3**(1-2):111-117.
- [8] Van den Bosch P L F, Van Beusekom O C, Buisman C J N. Sulfide oxidation at haloalkaline conditions in a fed-batch bioreactor [J]. Biotechnol Bioeng, 2007, **97**(5):1053-1063.
- [9] Nielsen A H, Vollertsen J, Hvitved-Jacobsen T. Determination of kinetics and stoichiometry of chemical sulfide oxidation in wastewater of sewer networks [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**:3853-3858.
- [10] Cardoso R B, Sierra-Alvarez R, Rowlette P, *et al.* Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions [J]. Biotechnol Bioeng, 2006, **95**(6):1148-1157.
- [11] Krishnakumar B, Manilal V B. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions [J]. Biotechnol lett, 1999, **21**:437-440.
- [12] 徐金兰, 侯圣春, 黄廷林. 进水 N/S 值对同步脱硫反硝化特性的影响 [J]. 中国给水排水, 2010, **26**(7):1-4.
- [13] Steudel R. Inorganic polysulfides Sn^{2-} and radical anions Sn^{2-} [J]. Top Curr Chem, 2003, **231**:127-152.
- [14] Koenig A, Liu L H. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur [J]. Water Sci Technol, 1996, **34**(5-6):469-476.