

# 关于铁型自养反硝化脱氮技术的研究进展

孙羽馨

大连海洋大学

DOI:10.12238/eep.v8i5.2698

**[摘要]** 本研究综述了铁型自养反硝化脱氮技术的研究进展。铁不仅可以作为电子供体参与微生物的反硝化过程,还可以作为营养源,提高微生物的活性和多样性,提高脱氮效率。本研究讨论了铁型自养反硝化脱氮技术的原理、影响因素、实际应用和优化策略。研究发现,铁的浓度、温度、pH值、溶解氧水平和Fe/N摩尔比等因素共同影响铁型自养反硝化的脱氮效果。通过与其它工艺相结合,进行进一步的研究和创新,有望实现铁型自养反硝化脱氮技术的优化和广泛应用,为改善水质和水生态环境提供强有力的支持和保障。

**[关键词]** 氮污染; 铁自养反硝化; 脱氮技术; 微生物

中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Research Progress on Iron-Based Sulfate-Reducing Denitrification Nitrogen Removal Technology

Yuxin Sun

Dalian Ocean University

**[Abstract]** This study reviews the research progress of iron-based autotrophic denitrification technology. Iron can not only serve as an electron donor in the microbial denitrification process but also act as a nutrient source, enhancing microbial activity and diversity, thereby improving denitrification efficiency. This research discusses the principles, influencing factors, practical applications, and optimization strategies of iron-based autotrophic denitrification technology. The study finds that factors such as iron concentration, temperature, pH value, dissolved oxygen levels, and the Fe/N molar ratio collectively affect the denitrification performance of iron-based autotrophic systems. By integrating this technology with other processes and conducting further research and innovation, it is expected to optimize and widely apply iron-based autotrophic denitrification technology, providing strong support and guarantee for improving water quality and the aquatic ecological environment.

**[Key words]** nitrogen pollution; iron autotrophic denitrification; denitrification technology; microorganisms

## 引言

根据《2023年中国生态环境统计年报》的统计数据显示,含氮污染物的大量排放仍然是目前主要的水环境生态问题之一,在《排放源统计调查制度》涵盖的统计调查范围内,全国氮排放量为342.7万吨,主要来源于工农业生产、生活污水和集中式污染治理设施。含氮废水大量排入水体会造成水体富营养化,形成“水华”或“赤潮”现象,引起水生生物死亡,破坏生物多样性,还会降低农作物产品的品质和营养价值。<sup>[1-2]</sup>因此,有效去除水中的含氮污染物对于保护水资源和生态环境具有重要意义。

传统脱氮方法经济性差、运维负担重,并且在处理过程中可能造成二次污染。在绿色低碳成为时代要求的今天,自养反硝化脱氮技术因无需外加碳源的优势,其在水体污染控制中的重要性正不断提升。自养反硝化技术是指自养反硝化菌利用无机碳( $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ )作为碳源,无机化合物( $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 等)作为电子供体,将电子受体( $\text{NO}_3^-$ -N或 $\text{NO}_2^-$ -N)还原为 $\text{N}_2$ 的生物脱氮过程,该

过程无需外加碳源,具有污泥产量低、二次污染少等优点。<sup>[3-4]</sup>此外,铁不仅可以作为电子供体,促进微生物反硝化过程,还可以作为营养源,提高微生物的活性和多样性,提高脱氮效率。因此,研究铁型自养反硝化技术,实现高效脱氮,对于解决水环境污染防治问题具有重要意义。

本研究旨在综述铁型自养反硝化脱氮技术的研究进展,探讨铁型自养反硝化脱氮技术的原理、影响因素和优化策略,为铁型自养反硝化脱氮技术的实际应用和发展提供理论依据。通过深入研究铁型自养反硝化技术,实现高效脱氮,为水环境治理提供新思路。同时,本研究还可以为相关政策制定者提供科学依据,推动铁型自养反硝化脱氮技术在水体污染控制领域的广泛应用,为保护水资源和生态环境贡献力量。

## 1 铁型自养反硝化脱氮技术的原理

自养反硝化技术根据其电子供体的类别,主要分为硫型自养、氢型自养和铁型自养反硝化技术。硫自养反硝化过程中,伴随

着硫酸根和H<sup>+</sup>的生成,易引发管道腐蚀、HS释放等二次污染问题;氢自养反硝化过程虽然有以H<sub>2</sub>作为电子供体且脱氮效率很高,但氢气易燃易爆的安全风险及低溶解度限制了其应用;而铁自养反硝化过程以Fe<sup>0</sup>或Fe<sup>2+</sup>为电子供体,反应产物为Fe(OH)<sub>3</sub>絮体,兼具脱氮功能,且无需外加碳源,经济环保。在厌氧条件下,铁基自养反硝化菌能够利用Fe<sup>0</sup>或Fe<sup>2+</sup>作为电子供体,以NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N或NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N为电子受体,完成反硝化反应,此即为铁型自养反硝化脱氮技术。

铁是环境中普遍存在的金属元素,同时,铁也是微生物生长和代谢所必需的微量元素之一,对微生物群落的结构和功能有着重要的影响。铁可以促进自养反硝化脱氮菌的生长和代谢,促进微生物的电子传递、酶的合成等,提高微生物的活性和对氮的利用与转化,提高反硝化速率。铁还可以提高微生物的多样性,增强微生物的环境适应性、微生物群落的稳定性和抗干扰能力。这有助于提高脱氮的效率和稳定性。

铁型自养反硝化脱氮技术的原理涉及铁与氮的反应机制和铁对微生物群落的影响。通过深入了解这些原理,可以为优化铁型自养反硝化脱氮技术、提高脱氮效率提供理论依据。在实际应用中,可以根据具体情况选择合适的铁源、投加方式和投加量,以达到最佳的脱氮效率。

## 2 铁型自养反硝化脱氮技术的影响因素

2.1 铁的浓度。铁的浓度对铁型自养反硝化的脱氮效果有显著影响,但过高的铁浓度会抑制微生物活性,郭昌梓等<sup>[5]</sup>研究还表明,当铁浓度过高时,部分Fe<sup>2+</sup>可能会与OH<sup>-</sup>结合,导致反应过程中pH值下降,进而抑制了反硝化酶的活性,影响反硝化脱氮效率。在实际应用中,需要根据污水的特点和氮的浓度,调整铁的投加量,以提高脱氮效率。

2.2 温度。温度可以影响微生物的生长和代谢,进而影响反硝化过程。铁型自养反硝化菌多为嗜中温菌,最适的生长温度为28~40℃,极端的温度环境会使其活性降低甚至失活。<sup>[6]</sup>而在适宜的温度范围内,铁型自养反硝化菌的活性较高,反硝化速率较快,有利于提高脱氮效率。在实际应用中,需要根据季节和气候条件对各项参数进行调整,以适应温度的变化,提高脱氮效率。

2.3 pH值。pH值对铁型自养反硝化的影响体现在两个方面:对微生物活性的作用以及对铁溶出与转化的影响。酸性条件有利于Fe<sup>2+</sup>的溶解,却不利于微生物的生长;中性条件则反之,有利于微生物,却不利于Fe<sup>2+</sup>的有效供给,从而限制了脱氮效率。Straub等<sup>[7]</sup>的研究表明,铁型自养反硝化反应最适宜的pH值在6.4~6.7。而Wei等<sup>[8]</sup>在研究单质铁微电解和自养反硝化相结合的工艺中确定了铁型自养反硝化反应的最佳pH值为8.5~9.5。研究人员对铁型自养反硝化反应的最适pH值各有论断,在实际应用中,需要根据外界因素设计合理的实验来确定反应最佳的pH值。

2.4 溶解氧水平。溶解氧会影响微生物的生长代谢、铁和氮的存在形式,进而影响铁型自养反硝化的脱氮速率。反硝化菌大多数属于兼氧生长菌,适合在缺氧、富含NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和Fe<sup>2+</sup>的环境中生长,而过高的溶解氧水平会降低Fe<sup>2+</sup>的基质浓度,从而对反

硝化菌利用Fe<sup>2+</sup>产生竞争,抑制反硝化过程。在实际应用中,将溶解氧水平控制在适宜的范围内,可以促进铁型自养反硝化过程,提高脱氮效率。

2.5 Fe/N摩尔比。铁型自养反硝化反应的产物受Fe/N摩尔比的影响,当铁型自养反硝化反应中Fe/N摩尔比高于理论化学计量比时,反应彻底且无中间产物产生;当Fe/N摩尔比低于理论化学计量比时,会造成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、N<sub>2</sub>O等中间产物的积累;<sup>[9-12]</sup>但是当Fe/N摩尔比高于7.5:1时,反硝化还原产物为NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,没有达到脱氮目的。<sup>[11]</sup>为实现脱氮效率的优化,铁投加量是实际应用中亟待优化的核心参数。

## 3 铁型自养反硝化脱氮技术的实际应用

铁型自养反硝化脱氮技术在实际生活中的应用十分广泛,主要应用于污水的处理与回用,尤其是针对低C/N的废水脱氮问题。市政污水和工业废水中通常含有较低的C/N,即污水中的有机质无法满足反硝化菌的生长和代谢。<sup>[13-14]</sup>Liu等人建立了一种铁基化学还原和铁型自养反硝化相结合的反应系统,可以实现对低C/N的废水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的去除,在为期131天的实验中,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的平均去除率为97.2%。<sup>[15]</sup>

人工湿地因其低成本、高效益及环境友好等优势,已成为一种重要的水处理技术。为强化其脱氮性能,采用零价铁作为基质已被证实为一种有效策略。该策略通过在湿地内部促进铁相关反硝化菌和自养反硝化菌的富集,从而显著提升了系统的脱氮能力。Cui等<sup>[16]</sup>在表面流人工湿地中投加铁,通过铁碳微电解过程促进了铁利用过程中的电子转移,在湿地内部富集了自养反硝化细菌,将TN去除率提高了31.61%。

铁型自养反硝化脱氮技术还应用在地下水的修复中,目前地下水污染严重,地下水中的非金属无机污染物主要包括硝酸盐和亚硝酸盐,主要来源于农业、畜牧业和工业生产等,随着人们生活水平提高,水处理的成本也在逐渐增加,因此科研人员找到了一种在缺氧条件下以自养微生物为主,铁离子等作为电子供体还原硝酸盐的方法,整个过程无需外加有机碳源,大大降低了成本。<sup>[17]</sup>杨少斐以5株铁自养反硝化细菌为研究对象,探讨了当Fe<sup>2+</sup>作为电子供体时水体中硝酸盐的去除率,分别达到了92.78%、90.63%、95.92%、96.84%、88.42%。<sup>[18]</sup>

## 4 铁型自养反硝化脱氮技术的优化策略

4.1 硫、铁自养反硝化工艺相结合。铁型自养反是一个耗酸的过程,硫型自养反硝化是一个产酸的过程,可见单一的自养反硝化在反应过程中会导致pH值变化较大,从而影响自养菌的反硝化效率,导致出水水质差。此外,有研究表明硫氧化过程中产生SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的量与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的还原量呈正相关,说明硫基自养会产生二次污染。若将硫与铁结合构建耦合自养反硝化系统,可提供多种电子供体,理论上能够规避单一系统下pH值大幅变化及二次污染风险。

4.2 微生物电解池与铁自养反硝化工艺相结合。铁能够作为电子供体促进自养反硝化过程,例如传统零价铁,但是其可持续性较差。由于铁表面会被腐蚀,所以使用一段时间后处理效率会

有所降低,使得不能大规模投入使用,而微生物电解池是通过外加电场直接对体系内的微生物进行电刺激,这种电刺激对自养反硝化脱氮过程有强化效能,从而使体系内的脱氮效率得到明显提升。Deng等将微生物电解池与铁型自养反硝化工艺相结合,使用铁屑和活性炭作为电解载体,实现了对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和TN的去除,去除率分别为92.6%和95.3%。

4.3 厌氧技术和铁自养反硝化工艺相结合。传统厌氧工艺因亚硝酸盐底物稀缺且易产生硝氮而影响出水水质。与之相比,铁自养反硝化在厌氧环境中能将硝酸盐还原,并产生可作为底物的亚硝酸盐中间产物。因此,将铁自养反硝化与厌氧工艺耦合,可利用其反应产物为后者提供部分底物,从而解决传统工艺的瓶颈问题。Wang等利用零价铁耦合厌氧系统能显著促进农田废水中氮的去除,总氮去除率达到了67.85%,远远高于单独使用其中一种脱氮工艺。

## 5 结论

铁型自养反硝化脱氮技术在水环境治理领域展现出巨大的优势和潜能,该技术通过无机电子供体驱动,无需外加碳源,运行成本低,脱氮效率高,无二次污染,且铁原料成本低廉,分布广泛,易于获取,兼具了经济性、高效性和环保性,是废水脱氮的优选方案。

尽管铁型自养反硝化脱氮技术在废水脱氮中优势显著,但其实际应用需突破环境参数控制、材料性能优化、菌群稳定性提升及工艺耦合等瓶颈。未来可以通过多技术协同和智能化升级,有望进一步推动该技术的工程化进程。

目前,铁型自养反硝化脱氮技术的研究多局限于实验室小试阶段。然而,实验室成果往往难以准确预测其在实际工况下的性能表现。因此,亟需开展中试及工业化应用研究,以评估该技术在大规模应用中的可行性与实际价值。

## 【参考文献】

- [1] CAREY R O, MIGLIACCIO K W, BROWN M T J T S O T T E. Nutrient discharges to Biscayne Bay, Florida: trends, loads, and a pollutant index[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 530-539.
- [2] HOAGLAND B, SCHMIDT C, RUSSO T A, et al. Controls on nitrogen transformation rates on restored floodplains along the Cosumnes River, California[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 979-994.
- [3] 付炳炳,潘建新,马景德,等.采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除[J].*环境科学*,2018,39(7):3262-3270.
- [4] 王秀杰,王维奇,李军,等.异养硝化菌Acinetobacter sp.的分离鉴定及其脱氮特性[J].*中国环境科学*,2017,37(11):4241-4250.
- [5] 郭昌梓,燕倩,罗轩,等.铁(II)基质自养反硝化的脱氮效率及其影响因素研究[J].*陕西科技大学学报*,2020,38(2):40-45+52.
- [6] Oshiki M, Ishii S, Yoshida K, et al. Nitrate-dependent ferric iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (anammox)bacteria[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2013, 79(13): 4087-4093.
- [7] STRAUB K L, SCHONHUBER W, BUCHHOLZ-CLEVEN B E. Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21(6): 371-378.
- [8] XING W, LI D S, LI J L, et al. Nitrate removal and microbial analysis by combined micro-electrolysis and autotrophic denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 240-247.
- [9] BLOTHE M, RODEN E. Composition and activity of an autotrophic Fe(II)-oxidizing, nitrate-reducing enrichment culture[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, 75(21): 6937-6940.
- [10] CHAUDHURI S K, LACK J G, COATES J D. Biogenic magnetite formation through anaerobic biooxidation of Fe(II)[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(6): 2844-2848.
- [11] LI B, TIAN C, ZHANG D, et al. Anaerobic nitrate-dependent iron(II) oxidation by a novel autotrophic bacterium, *Citrobacter freundii* strain PXL1[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2014, 31(2): 138-144.
- [12] WEBER KA, POLLCK J, COLE KA, et al. Anaerobic nitrate-dependent iron(II) bio-oxidation by a novel lithoautotrophic betaproteobacterium, strain 2002[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(1): 686-694.
- [13] HE Y, WANG Y, SONG X. High-effective denitrification of low C/N wastewater by combined constructed wetland and biofilm-electrode reactor(CW-BER)[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 245-251.
- [14] TIAN T, YU H-Q. Denitrification with non-organic electron donor for treating low C/N ratio wastewaters[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 299.
- [15] LIU X, HUANG M, BAO S, et al. Nitrate removal from low carbon-to-nitrogen ratio wastewater by combining iron based chemical reduction and autotrophic denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 301: 122731.
- [16] CUI X F, ZHANG M P, DING Y J, et al. Enhanced nitrogen removal via iron-carbon micro-electrolysis in surface flow constructed wetlands: selecting activated carbon or biochar? [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815: 152800.
- [17] SHRIMALI M, SINGH K P. New methods of nitrate removal from water[J]. *Environ Pollut*, 2001, 112: 351-359.
- [18] 杨少斐. 铁自养反硝化菌去除地下水硝酸盐和Fe<sup>2+</sup>的试验研究[D]. 西安建筑科技大学, 2015.

## 作者简介:

孙羽馨(2000--),女,汉族,辽宁省沈阳市人,本科毕业硕士研究生在读,研究方向:环境工程,水污染控制,城镇污水处理。