



王爱杰, 哈尔滨工业大学教授, 博士生导师, 城市水资源与水环境国家重点实验室副主任, 国家杰青、长江学者奖励计划特聘教授、国家万人计划科技创新领军人才、国际水协会杰出会士兼厌氧专委会主席、中国发明协会会士及副监事长、中国传感器与物联网产业联盟副理事长兼智慧环境与水务专委会理事长, 中国生态学会微生物生态专委会副主任, 《Environmental Research》《Environmental Science & Ecotechnology》等 4 个国际学术期刊主编和副主编。长期从事污水资源化工程科技研究, 以第一或通讯作者发表 SCI 论文 280 余篇, 入选 ESI 高被引学者; 授权专利 90 余件; 获国家技术发明二等奖 2 项 (第一完成人 1 项)、国家科技进步二等奖 2 项 (第一完成人 1 项)、何梁何利基金科学与技术奖等。



移动扫码阅读

钱志敏, 孙移鹿, 张雪宁, 等. 硫基功能材料在污水深度脱氮中的应用——研究进展与发展趋势[J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 1-15.

QIAN Zhimin, SUN Yilu, ZHANG Xuening, et al. Application of sulfur-based functional materials in advanced nitrogen removal for wastewater: Research progress and development tendency[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 1-15.

硫基功能材料在污水深度脱氮中的应用 ——研究进展与发展趋势

钱志敏¹, 孙移鹿², 张雪宁², 邵晨阳³, 张敬哲², 潘晨晨³, 程浩毅¹, 任南琪³, 王爱杰^{3,*}

(1. 哈尔滨工业大学(深圳) 土木与环境工程学院, 广东 深圳 518055;

2. 中国科学院生态环境研究中心 环境生物技术重点实验室, 北京 100085;

3. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 为了降低人类生产和生活过程排放的氮素污染物对自然水体的环境压力, 我国污水处理厂的总氮排放标准在持续提升, 对生物脱氮技术的稳定性和经济性提出了极大的挑战。硫自养反硝化技术不受水质低碳氮比限制, 在脱氮成本、污泥产率及碳减排等方面优势突出, 受到学术界和工业界的广泛关注。经过长期研究积累和工程实践, 硫自养反硝化技术已经发展和衍生出多元化的工艺系统。本文聚焦于硫基功能材料作为反硝化电子供体驱动的自养生物脱氮过程, 对功能材料性能、功能微生物特征、适配型工艺系统及应用现状进行了系统综述, 旨在厘清研究进展和预判发展方向。

关键词: 硫基功能材料; 微生物; 自养反硝化; 深度脱氮; 工程应用

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)02-0001-15

Application of sulfur-based functional materials in advanced nitrogen removal for wastewater: Research progress and development tendency

QIAN Zhimin¹, SUN Yilu², ZHANG Xuening², SHAO Chenyang³, ZHANG Jingzhe², PAN Chenchen³, CHENG Haoyi¹, REN Nanqi³, WANG Aijie^{3,*}

(1. Harbin Institute of Technology, Shenzhen, School of Civil and Environmental Engineering, Shenzhen 518055, China; 2. Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Environmental Biotechnology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing 100085, China; 3. Harbin Institute of Technology, State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to reduce the pollution pressure of nitrogen pollutants from human life and industrial

收稿日期: 2023-02-28; 责任编辑: 蒋雯婷

DOI: 10.20078/j.eep.20230306

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51908540); 中科院生态环境研究中心双碳项目(RCESTDZ-2021-24); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(2021TS14); 山东省重点研发项目(2020CXGC011202)

作者简介: 钱志敏(1971—), 男, 浙江宁波人, 博士, 主要研究方向为环境生物技术。E-mail: qianzhimin@stu.hit.edu.cn

通讯作者: 王爱杰(1971—), 女, 山东烟台人, 教授, 主要研究方向为污水资源化工程科学。E-mail: waj0578@hit.edu.cn

productions on natural water body, China government has been constantly raising the standards of total nitrogen emissions from sewage treatment plants in recent years, which poses great challenge to wastewater denitrification technology on performance stability and economical efficiency. Sulfur Autotrophic Denitrification technology, with a distinct advantage on cost, sludge yield and carbon emission while without low carbon nitrogen ratio limitation, has received widespread attention in academia and industry. After long-term research accumulation and engineering practice, Sulfur Autotrophic Denitrification technology has developed and derived a variety of process systems. This paper focuses on the process of autotrophic denitrification system driven by sulfur-based functional materials, systematically reviews the types and properties of functional materials, enriched characteristic functional microorganisms, adaptive process systems and engineering application status. It aims to clarify the research progress and predict the development direction of this technology.

Keywords: Sulfur-based functional materials; Microorganisms; Autotrophic denitrification; Deep nitrogen removal; Engineering application

0 引言

氮素作为地球循环的主要元素之一,经人类生产生活使用后,大量汇入环境水体^[1],严重超出了自然水体自净能力阈值,引发了水体富营养化、赤潮等生态风险^[2-3]。据我国2021年《中国生态环境状况公报》^[4]统计,Ⅰ~Ⅲ类水质湖泊(水库)总数比2020年下降0.9%,仍约有27.3%的湖泊(水库)处于富营养化状态。面对这样的严峻形势,通过污水处理厂对各类污水集中处理是降低氮素污染物对自然水体污染压力的必要途径。目前,我国污水处理厂的总氮排放要求与国际水平相比处于较严格的状态。国家标准(GB 18918—2002)明确规定污水处理厂的总氮排放浓度要低于15 mg NO₃⁻-N/L,而对于部分环境敏感、生态容量饱和区域,则需要执行更加严格的地方标准。例如,北京(DB 11/890—2012)、上海(DB 31/199—2018)、巢湖流域(DB 34/2710—2016)等要求总氮排放浓度低于10 mg NO₃⁻-N/L,而滇池流域(DB 5301/T43—2020)则执行总氮排放浓度小于5 mg NO₃⁻-N/L的严格标准。过去10年,我国经历了大范围的污水处理厂提标改造工作。随着国家及地方对污水厂总氮排放控制日趋严格的要求,对污水脱氮技术的稳定性和经济性提出了更大的挑战。

相较于物理化学方法(吸附、离子交换、反渗透等),生物脱氮技术具有成本低、操作简单、无污染转移等优点,因此得到了广泛应用^[5-6]。其中,反硝化作为生物脱氮过程的最后一步,通过将硝酸盐还原至氮气,实现氮素污染物从水中彻底去

除。过去,在污水处理厂提标改造过程中,基于异养反硝化原理构建的深床反硝化滤池(DE NORA TETRA®和XYLEM®等)被广泛采用。但由于二级生化处理出水中剩余有效碳源不足,需要外源投加如甲醇、乙醇、乙酸、葡萄糖等有机碳源来驱动反硝化作用^[7-8],不仅增加了脱氮成本和COD二次污染的风险,还带来了大量的二氧化碳排放^[9-10]。相比之下,自养反硝化技术不受水质低碳氮比限制,且在脱氮成本、污泥产率及碳排放等方面均具有鲜明优势^[11]。

自养反硝化技术的发展要追溯到上个世纪,荷兰科学家 Beijerinck^[12]在1904年首次发现微生物可以利用单质硫作为电子供体进行反硝化作用——硫自养反硝化作用,为污水脱氮开辟了崭新的思路。经历了百余年的研究和发展,硫自养反硝化技术的研究日趋成熟^[13-14],对于硫自养反硝化过程的作用机制逐渐被清晰认知。当前,在双碳目标下,硫自养反硝化技术显著的低碳特征,受到学术界和工业界的广泛关注,再度成为研究热点^[15]。然而,由于单质硫的水溶性较低^[16],单独依靠单质硫驱动的自养反硝化过程反应速率较低,难以满足大规模工程化应用需求。由此,许多学者以提高反应速率为核心,不断研发系列的硫基功能材料,如:硫-铁天然矿物材料^[17-18]、硫-石灰石复合材料^[19-21]、硫-有机物复合材料^[22]、硫-菱铁矿复合材料^[23]等,并取得了重大的突破。不同的功能材料在富集的特征功能微生物、适配工艺、适用场景等方法也呈现差异,始终缺乏系统的梳理和总结。

因此,本文聚焦于硫基功能材料驱动的自养

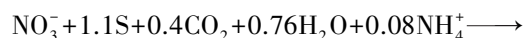
反硝化脱氮体系,系统性地总结硫基功能材料应用于污水深度脱氮领域的研究进展和发展趋势。首先,对现有报道的硫基功能材料类型,并对功能材料的反应机制、脱氮效率及优劣势进行总结对比;同时,总结对比不同功能材料体系富集的特征功能微生物的共性和差异;进而,梳理不同功能材料适配型工艺系统及其运行特征,并对成熟工艺系统的应用现状进行归纳;最后,基于研究和应用现状,进一步思考该技术的问题并进行展望。本文旨在厘清硫基自养反硝化脱氮技术的研究进展和预判发展方向。

1 硫基功能材料

1.1 单质硫

单质硫(S^0),俗称硫磺,几乎不溶于水,在25℃以下时,水中的溶解度仅为5 μg/L。按照单质硫工业生产来源可分为化学硫和生物硫。化学硫是指在石油和天然气精炼过程中通过化学方法回收的单质硫,其全球年产量高达7 000万t。早在1904年,荷兰科学家 Beijerinck 首次发现并证实了一种微生物菌株可以利用单质硫作为电子供体进行反硝化作用,并将该菌株命名为 *Thiobacillus denitrificans*。直至1978年,Bachler 等学者推导出该生化反应过程的化学计量方程式(公式1)^[24-26]。由公式(1)可知,还原1 mg的硝酸盐至氮气需要消耗35.2 mg的单质硫和4.57 mg的碱度,同时产生7.7 mg的 SO_4^{2-} 。然而,单质硫在水中较低的溶解度低极大限制了其可生物利用性。因此,与其它溶解态的还原态硫(如 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$)或有机物作为电子供体相比,单质硫驱动的反硝化效率相对较低^[27-28]。例如, Capua 等^[29]对比了 $S_2O_3^{2-}$ 和 S^0 驱动的反硝化速率,发现在特定条件下 S^0 的反硝化率仅为 $S_2O_3^{2-}$ 的10%,而将 S^0 和 $S_2O_3^{2-}$ 同时作为共电子供体驱动反硝化作用时,由于 $S_2O_3^{2-}$ 的介入,可以将硝酸盐去除率由51.7%提升至97.9%^[30]。Yang 等^[31]在硫自养反硝化和异养反硝化的对比研究中发现,硫自养反硝化的硝酸盐去除率为75.2%,而异养反硝化阶段去除率可达83.1%。此外,单质硫驱动的自养反硝化脱氮效率还取决于环境的溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)、pH、温度等条件。其中,微氧环境(0.1~1.6 mg DO/L)有利于自养反硝化过程的进行^[32],DO的存在可显著抑制硝酸盐还原酶的活性,从而降低自养反硝化过程的电子传递效

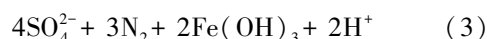
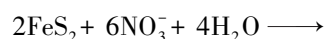
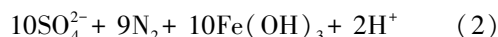
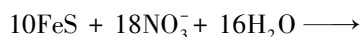
率^[33]。温度和pH也是影响反硝化菌代谢活性的重要环境因子^[34-41],最适宜的温度和pH条件分别为28~40℃^[42]和7.0~7.5^[43]。



生物硫是指通过生物法处理含硫废水(例如金属精炼厂的废水)、燃煤电厂烟气生物脱硫或处理 H_2S 气体(例如污水厂污泥处理)过程产生的单质硫^[44]。与化学硫相比,生物硫具有更大的比表面积、更好的亲水性及胶体稳定性^[45]。目前对于生物硫的研究尚处于起步阶段。从已有研究可知,*Thiobacillus denitrificans*在生物硫上的粘附力是化学硫的1.54倍,使细菌在硫磺颗粒上的粘附效率更高^[46]。Capua 等^[6]在利用生物硫作为电子供体驱动反硝化的试验中发现,生物硫系统的硝酸盐还原速率较化学硫快1.7倍,但是会出现亚硝酸盐的积累现象。

1.2 硫基天然矿物

还原价态的硫元素在天然矿物中也广泛存在,如:磁黄铁矿(主要成分:FeS)、黄铁矿(主要成分:FeS₂)等,其中的还原态硫和铁均可以被微生物作为电子供体进行反硝化作用,近年来受到了学者们的广泛关注^[47-48]。与单质硫相比,由FeS和FeS₂作为电子供体驱动的反硝化反应产生更少的 H^+ ,更有利于维持环境的pH条件,同时也具有更低的硫酸盐产量优势,详见公式(2~3)^[49-50]。Kong 等^[49]研究发现以黄铁矿为电子供体的反硝化系统,虽然其硝酸盐去除率较单质硫系统降低了9%,但硫酸盐的产量减少了44%。在机制方面,硫铁天然矿物作为电子供体驱动反硝化过程的微生物代谢机制尚未为清晰的阐释。Hu 等^[17]认为FeS₂有可能首先被 Fe^{3+} 攻击形成溶解的 $S_2O_3^{2-}$,进而参与到反硝化过程中。Pang 等^[18]认为微生物先通过产生电子梭,诱导氧化FeS₂生成可生化硫,然后驱动反硝化作用的进行。Yan 等^[50]则推断反硝化微生物可能只利用矿物表面的硫元素,而不能直接利用FeS。由此可见,微生物对于硫铁天然矿物的利用机制和路径仍需要进一步的探索。



1.3 单质硫-有机物复合材料

针对单独使用单质硫作为反硝化电子供体反应速率低的问题,有研究者提出将单质硫与有机物协同使用,构建自养-异养协同反硝化脱氮系统^[51]。异养反硝化作用是一个产碱的反应过程,可以有效地补偿硫自养反硝化过程对碱度的消耗。因此,将两个反应过程耦合,可使反应系统的脱氮效能有明显的提升,同时降低硫酸盐和 H^+ 的产量^[51-52]。例如:将单质硫和扇贝壳混合使用时,扇贝壳中有机组分释出并参与反应,使系统的脱氮负荷从 $0.01 \text{ kg NO}_3^- \text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提升至 $0.02 \text{ kg NO}_3^- \text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。同时,由单质硫与扇贝壳的复合材料驱动的反硝化脱氮负荷较单质硫提高了 $0.02 \text{ kg NO}_3^- \text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ^[53]。此外,在单质硫和木屑的协同驱动下,木屑中的有机质组分对反硝化过程发挥了重要的作用,且明显地降低了硫酸盐的生成量^[54]。然而,自养-异养协同反硝化过程也存在诸多问题。例如:无机电子供体和有机电子供体的比例对脱氮效率有很大影响,如何控制系统内自养微生物与异养微生物的代谢平衡,使不同类型的微生物在代谢过程中维持相对稳定,从而维持稳定的硝酸盐去除效率是关键^[55]。因此,对于混养系统中自养、异养代谢路径的平衡调控机制仍需要进一步的研究。

1.4 单质硫-石灰石复合材料

针对单质硫驱动自养反硝化过程产酸,导致

反应环境 pH 不稳定从而降低微生物代谢活性的问题,有学者提出利用碳酸钙(CaCO_3)作为 pH 缓冲剂,与单质硫混合使用的思路,并构建了单质硫-石灰石自养反硝化系统(Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification, SLAD)^[56-57]。随着硫自养反硝化的进行,产生的 H^+ 直接与 CaCO_3 生成的 HCO_3^- 和溶解性 CO_2 同时为微生物的生长提供无机碳源。此外,石灰石可以同时作为生物膜的生长载体,有利于提高反应体系的生物量^[58-59]。比较中发现,在相同的条件下,SLAD 系统的硝酸盐去除率约为 74.3%,而单质硫系统的去除率仅为 61.0%^[60]。Xu 等^[61] 则利用主要成分同样为 CaCO_3 的鸡蛋壳与单质硫混合使用,同样有效地将 pH 维持在中性水平,实现了超过 97% 的硝酸盐去除率且没有亚硝酸盐的积累,但是,SLAD 体系也存在一定的局限性。 CaCO_3 参与中和反应后,将释放出大量的钙离子,显著提高了水质的硬度^[62]。

同时, CaCO_3 并不会直接参与到反硝化反应过程中,如石灰石、鸡蛋壳等物质的填入,则会占据反硝化电子供体的有效填充体积,将增加工艺的容积需求和建造成本。此外,由于单质硫和 CaCO_3 组分物质的密度、机械强度等物理性质的不同,在混填使用时是否会发生相互磨损,或者在经历反冲洗后是否出现材料分层的问题目前还未被验证。

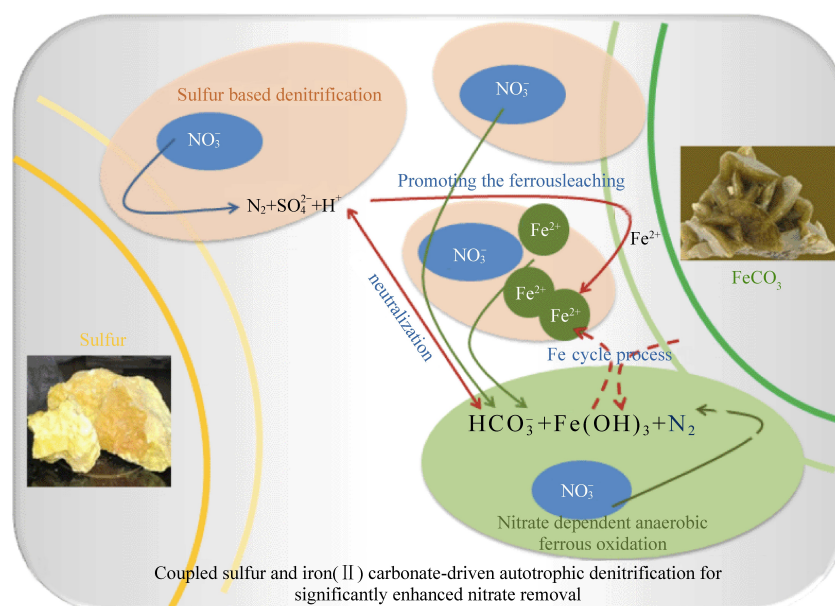


图1 单质硫和碳酸亚铁协同驱动自养反硝化脱氮路径^[62]

Fig. 1 Possible microbial metabolic pathways in autotrophic denitrification driven by sulfur and iron (II) carbonate^[62]

1.5 单质硫-菱铁矿复合材料

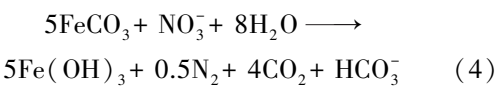
菱铁矿的主要成分为碳酸亚铁(FeCO_3),也是自然界中广泛存在的天然矿物之一。有学者提出,在硫自养反硝化系统中引入菱铁矿,不仅可起到与石灰石相似的缓冲 pH 的作用,释放的亚铁离子同样可以作为电子供体驱动铁自养反硝化作用^[60, 63]。Zhu 等^[60]通过试验发现,与单质硫相比,单质硫与菱铁矿协同驱动的自养反硝化系统(SICAD)具有更高的硝酸盐去除效率,尤其当水力停留时间由 12 h 缩短至 3 h 时,SICAD 系统的硝酸盐去除率高达 92.6%,远高于单质硫系统的 61.0%和 SLAD 系统的 74.3%。同时,SICAD 系统

硫酸盐的产生量由单质硫系统的 6.15 ~ 7.92 g/g NO_3^- -N 降低至 5.67 ~ 6.92 g/g NO_3^- -N^[60]。该过程的脱氮增效机制目前也基本被清晰地阐述,在 SICAD 系统中硫自养反硝化过程中产生的 H^+ 与 FeCO_3 中的 CO_3^{2-} 反应,同时释放 Fe^{2+} 溶出,从而扩大了功能微生物的生长范围和生物量。同时,铁氧化微生物(FeOB)也可以直接利用 FeCO_3 作为电子供体进行反硝化作用(公式 4)^[64-65], FeOB 的富集可有效加速电子的传递,从而进一步提高了脱氮效率^[66]。此外,单质硫-菱铁矿协同驱动反硝化系统同时兼顾了除磷的能力,可以去除体系中 95.5% 的磷酸盐^[63]。

表 1 不同硫基复合材料的对比

Table 1 Comparison of different sulfur-based composites

材料类型	脱氮负荷/ ($\text{kg NO}_3^- - \text{N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	优点	缺点	参考文献
化学硫	0.240~0.35	来源广泛 价格低廉	反应速率慢 pH 不稳定	[27-30]
生物硫	0.408~0.595	可生化性好 反应速率快	材料来源少 副产物未知 使用不便	[29, 44-46]
硫-铁天然矿物(FeS 、 FeS_2)	0.045	pH 稳定 硫酸盐产量低	反应速率慢 铁释出量高	[17-18, 47-50]
单质硫-有机物(贝壳、木屑等)	0.018~0.019	反应速率快 pH 稳定 硫酸盐产量低	有机、无机物质消耗速率 平衡关系未知 有机物超标风险	[51-55]
单质硫-石灰石	0.979~1.175	pH 稳定	出水硬度高 反应热区分离	[56-62]
单质硫-菱铁矿	1.467~1.617	pH 稳定 反应速率快 协同除磷	材料合成难	[60, 63-66]



2 功能微生物与功能酶

微生物是自养反硝化反应的执行者,功能微生物的种类和生理特性对工艺操作和优化至关重要。因此,国内外学者围绕硫自养反硝化过程中关键功能微生物、功能酶和代谢通路开展了大量研究。通过前文总结可知,目前被广泛研究的硫基复合功能材料种类多样,而不同功能材料所富集的功能微生物也尽显差异。因此,本文系统地总结了不同硫基功能材料及其自养反硝化脱氮系统中常见的功能微生物,并对参与氮、硫代谢过程的相关生物酶进行了概述。

2.1 功能微生物

具文献报道,*Thiobacillus* 和 *Sulfurimonas* 是硫基功能材料驱动自养反硝化脱氮系统中最常见的功能菌属,*Flavobacteriaceae* 科中也存在多种菌属具有硫自养反硝化脱氮功能,但尚未被细分鉴定^[67]。由于接种源的不同,相同工况条件下的微生物群落组成也存在差异。多数报道中,隶属于变形菌门的 *Thiobacillus* 的相对丰度都最具优势。此外,在反应过程中,单质硫不仅可以被微生物氧化,还可以被微生物还原形成硫化物和聚硫化物^[68-69]。因此,硫氧化细菌(SOB, Sulfur Oxidation Bacteria)和硫还原细菌(SRB, Sulfur Reduction Bacteria)往往是共生存在的^[70]。硫自养反硝化过程伴随着硫酸盐的产生也会富集相应的

硫酸盐还原菌,如: *Deftuvimonas*, *Thiomicrospira* 等^[71]。对于不同的硫基复合功能材料,其它元素的掺入也会使微生物群落结构发生变化。例如:黄铁矿或菱铁矿的掺入会富集 *Ferritrophicum*,这类微生物既可以利用单质硫又可以利用亚铁离子作为电子供体进行反硝化作用^[60, 72]。Zhu 等^[60]通过对单质硫系统、菱铁矿系统、单质硫菱铁矿复合系统进行对比发现,铁还原菌 *Geothrix* 会出现在含铁的系统中,该现象在黄铁矿系统中同样也被发现^[73]。然而,单质硫系统中的优势菌群在其它元素的掺入后,有时也会受到负面影响。Pang 等^[74]指出,当 Fe^{2+} 浓度从 0 增加到 5 mmol 时,具有 Fe^{2+} 氧化能力的 *Ochrobactrum*^[75] 其丰度从 5.4% 上升到

43.6%,但是 *Thiobacillus* 的相对丰度从 81.6% 下降到了 27.4%,导致脱氮效能的下降。在单质硫-有机物复合材料系统中,*Thauera*、*Arcobacter*、*Azoarcus*、*Pseudomonas* 呈明显优势,这些菌属通常在异养反硝化系统中作为优势功能菌属出现^[76-77]。Huang 等^[76]系统研究了脱氮系统在自养、异养和混养三种模式转化下功能微生物的差异,发现有机碳源的增多和无机碳源的减少都会明显抑制 *Thiobacillus* 的相对丰度。此外,水质也会对微生物的群落组成造成较大影响。在处理高盐废水时,一些对盐度耐受性较强的微生物,如 *Acidithiobacillus*^[78]、*Halothiobacillus*^[79]、*Halomonas*、*Marinobacter*^[80] 等则被显著富集并发挥着重要的作用。

表 2 常见的可以利用单质硫作为电子供体的反硝化菌

Table 2 Common denitrifying bacteria that can use elemental sulfur as electron donor

门	属	电子供体类型	参考文献
Proteobacteria	<i>Thiobacillus</i>	S^0 , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^-	[74, 77, 81-82]
	<i>Ferritrophicum</i>	S^0 , S^{2-} , Fe^{2+} , H_2	[67, 72]
	<i>Thiofaba</i>	S^0 , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^-	[81]
	<i>Thermomonas</i>	S^0	[83]
	<i>Halomonas</i>	S^0 , S^{2-} , organic	[84]
	<i>Halothiobacillus</i>	S^0	[85]
Campylobacterota	<i>Sulfurimonas</i>	S^0 , S^{2-} , H_2	[67]
	<i>Sulfurovum</i>	S^0 , S^{2-} , H_2	[67]

2.2 功能酶

2.2.1 硫氧化酶

微生物对硫元素的氧化过程中间产物形式丰富,涉及的硫氧化酶种类繁多,其结构和在微生物细胞内的分布不尽相同。通过这些酶的协同工作,将单质硫逐步的氧化为最终产物硫酸盐^[86]。从已有报道来看,单质硫的氧化代谢途径目前分为两类。一类是依赖 Sox 的硫氧化路径(图 2)^[87-88]。Sox 酶系统主要包括 SoxXA、SoxB、SoxYZ 和 Sox(CD)₂,完整的 Sox 系统可以实现从 S^{2-} 到 SO_4^{2-} 的转化,而当 Sox(CD)₂ 缺失时,Dsr 也能够填补其功能^[88]。然而,在一些硫氧化菌株中并没有发现 Sox 酶系统却同样能够实现硫氧化功能。因此,有学者发现另一类不依赖于 Sox 酶系统的单质硫氧化路径(图 3)^[86]。不依赖于 Sox 的酶系统的单质硫氧化途径需要多种独特的氧化酶和水解酶,这些氧化酶和水解酶负责单质硫氧化和硫代硫酸盐氧化。单质硫通过细胞膜上的

OMP 活化形成 $\text{R-S-S}_n\text{H}$,随后在胞外周质中的连四硫酸盐水解酶(TetH)或硫代硫酸盐脱氢酶(TSD)对 $\text{R-S-S}_n\text{H}$ 进行转化。当 S_n 进入细胞内膜后,在 Sqr、Fcc、Dsr、Sdo、Hdr、Tst、Sor 等系列酶的作用下,将 S^0 氧化为 SO_3^{2-} ^[86, 89-91],再通过 Saor 或 Aps 将 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ^[92]。

2.2.2 氮还原酶

硫自养反硝化系统中的反硝化过程与异养反硝化系统并无差别,从整体上都是从硝酸盐还原为氮气的过程。该过程主要有四步,分别为异化硝酸盐还原(dissimilatory nitrate reduction)、亚硝酸盐还原(nitrite reduction)、一氧化氮还原(nitric oxide reduction)和一氧化二氮还原(nitrous oxide reduction)。这些反应由不同的还原酶催化,分别为异化硝酸盐还原酶(Nar/Nap)、亚硝酸盐还原酶(Nir)、一氧化氮还原酶(Nor)和一氧化二氮还原酶(Nos)。目前,对于氮代谢通路的研究已经十分全面且清晰(表 3),在本文中不再赘述。

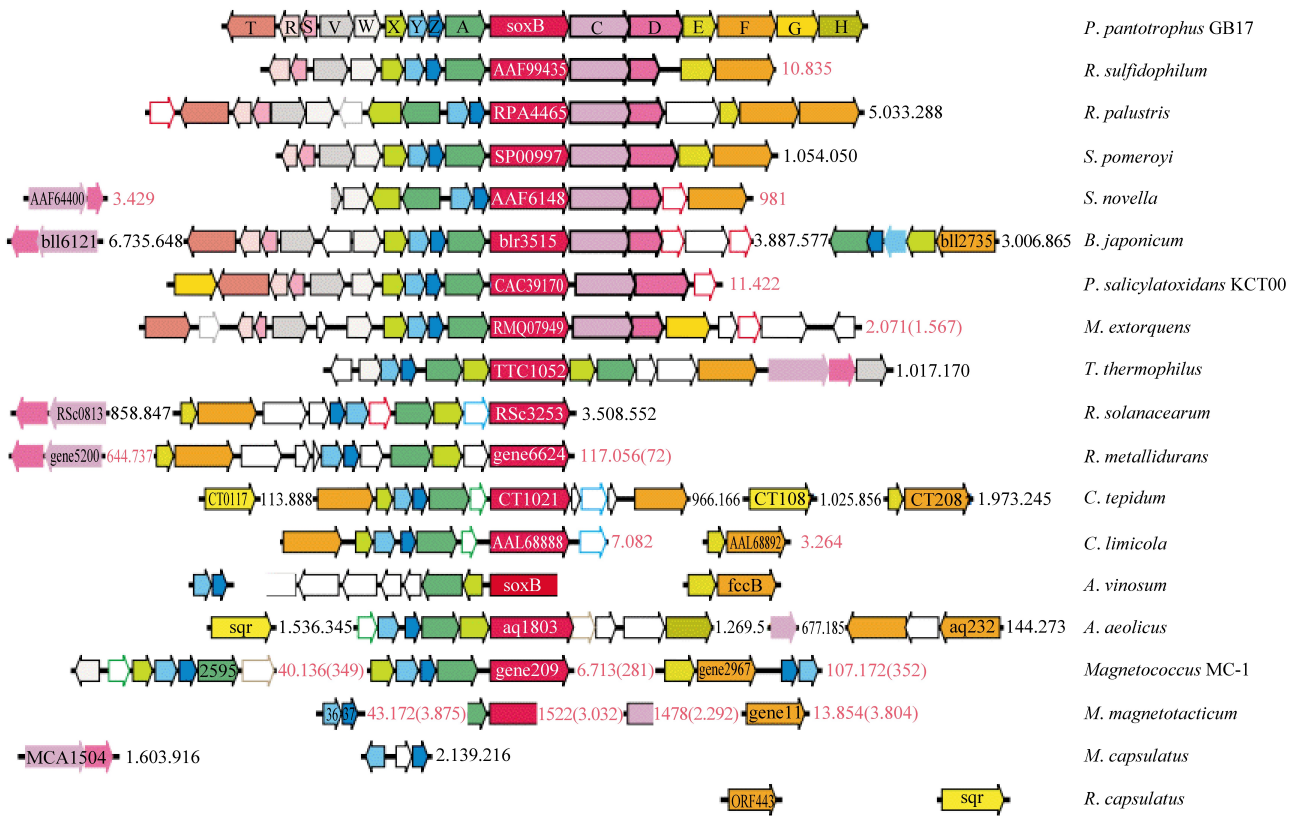
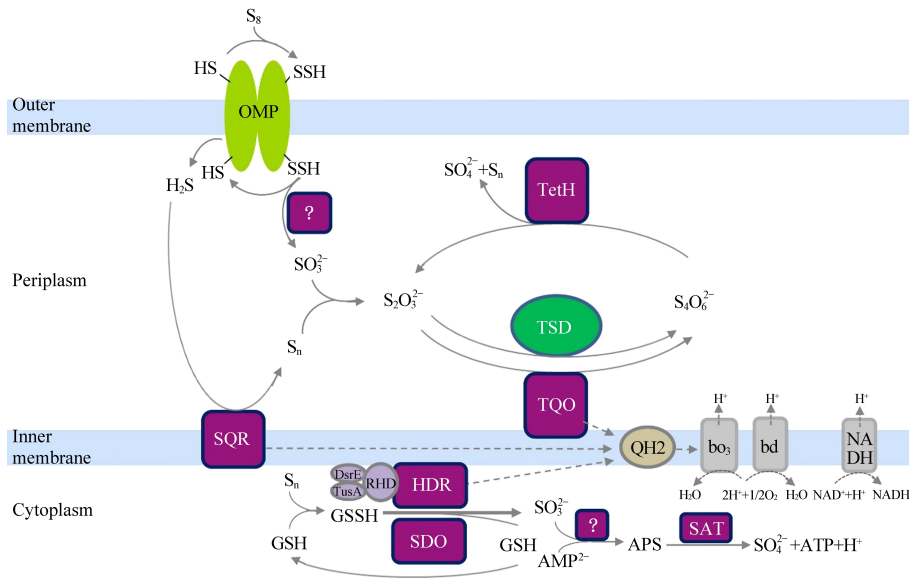
图 2 利用 Sox 酶系统的相关基因及菌株^[88]Fig. 2 Related genes and strains of Sox enzyme system^[88]图 3 不利用 Sox 酶系统的硫氧化途径^[86]Fig. 3 The sulfur oxidation pathway without utilizing Sox enzyme system^[86]

表 3 氮还原反应及酶

Table 3 Nitrogen reduction reactions and enzymes

反应步骤	$\Delta G_0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{NO}_3^- - \text{N})$	酶	酶所在位置	参考文献
$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	-163.2	Nar	细胞膜	[93-94]
		Nap	周质	
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$	-73.2	NirK	周质	[95-96]
		NirS	周质	
$\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	-153.2	Nor	细胞膜	[97]
$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$	-170.7	Nos	周质	[96]

3 与硫基功能材料适配的工艺系统

3.1 固定床/生物滤池 (Packed-bed/biofilter)

固定床工艺是目前最为常见的硫基功能材料适配工艺系统,当考虑到对水中悬浮物的去除功能时,也被称作生物滤池工艺。与传统的异养反硝化滤池相比,最大差异在于采用单质硫或硫基功能材料代替传统滤池中常用的火山岩、石英砂、陶粒等作为填料,功能材料同时发挥生物膜载体和释放电子供体的功能。因此,常规的深床反硝化滤池、曝气生物滤池、V 型滤池等均可以通过简单的改造,实现对硫自养反硝化技术的应用。固定床的工艺形式一般适用于污水处理厂深度脱氮单元和分散点源污水深度脱氮装备,可接纳的进水硝酸盐浓度一般要求小于 $50 \text{ mg NO}_3^- - \text{N/L}$ 。硫基功能材料作为工艺发挥高效、稳定脱氮效能的核心,其成分、形貌、粒径等均会显著影响工艺的脱氮效能。不同成分的硫基功能材料在固定床工艺系统中发挥差异的脱氮效率,可参考上文对不同功能材料的性能比较。Dong 等^[98]系统对比了由不同形态的单质硫填充的固定床工艺系统,发现半球状硫粒的脱氮效能是球状硫粒的 2.34 倍。在粒径方面,0.5~16 mm 粒径范围的功能材料均适用于填充床工艺系统。更小的粒径会由于比表面的积增大会带来更高的反应速率,但是,更小的粒径会降低水的通量,易引发床层堵塞^[29],因此在工艺设计时需要兼顾脱氮负荷和水头损失。床层堵塞主要是由进水悬浮物在过滤过程的积累、老化生物膜脱落和反硝化过程产气积累所导致^[99]。床层堵塞是固定床工艺系统难以避免的问题,因此往往需要配套反冲洗系统。从目前已有的报道看,并没有提出硫基功能材料填充的固定床系统的特异化反冲洗需求,反冲洗参数基本与传统异养反硝化滤池相一致。由于单质硫质软,工艺长时间运行会发生床层板结、短流等问

题,造成脱氮效率下降^[100]。此外,由于自养微生物生长速率慢,工艺的启动时间一般会略长于异养反硝化滤池^[101]。溶解氧也是运行固定床工艺不容忽视的影响因子之一,尤其对于下向流形式,通常会由于配水跌氧导致进水溶解氧浓度升高,虽然溶解氧同样会通过硫氧化过程所消耗,但会占据反硝化反应的有效床层体积,降低工艺的脱氮效率。对此,一般可采取恒水位运行的方法,尽可能的缓解溶解氧带来的负面影响。

3.2 流化床 (Fluidized-bed)

流化床工艺具有传质效率高、反应速率快、耐负荷冲击能力强等优势,在高浓度废水处理领域已被广泛应用。针对自养反硝化固定床工艺脱氮速率受限的问题,已有学者开发了适配于硫基功能材料的流化床工艺系统。该系统需要使用粒径较小的硫基功能材料,以保证床层能够充分流化。在高循环流速下将被微生物包裹的填料颗粒充分流态化,以保持相之间完全混匀^[102],使微生物与污染物的表面接触最大化^[103]。床层流态化会大幅增强水中硝酸盐通过生物膜的传质效率,从而控制了生物膜厚度,剥离了可能积存的气体,使流化床反应器脱氮性能显著高于固定床反应器^[104]。通过现有报道的对比发现,硫自养反硝化流化床系统的脱氮负荷是固定床系统的 2.5~5 倍^[104-105]。流化床的高脱氮负荷优势,使之可适用于硝氮浓度在 $16 \sim 1\,230 \text{ mg NO}_3^- - \text{N/L}$ 的污水脱氮处理^[106-107],突破了高含氮污水对固定床工艺的限制。此外,流化床工艺不会发生功能材料表面生物淤积、床层堵塞等问题。尽管避免了对反冲洗的需求,可以降低工艺运维难度和运行能耗^[38],但是利用回流来保障功能材料的充分流化则显著耗能。从整体能耗对比,流化床工艺的动力成本约为固定床工艺的 2 倍左右^[108]。此外,流化床工艺也存在一定的缺陷,主要在于功能材料的高速流化会加剧材料的磨损,从而提高了功能材料的

非必要消耗成本,同时保障功能材料表面的生物膜稳定附着也是不容忽视的技术难点^[13]。因此,通过对硫基功能材料进行改性从而提升其物理强度是该方向研究人员的研究重点之一^[105]。此外,在应用流化床工艺处理高含氮废水时,往往受到水中其它毒性物质的影响。例如,矿冶、光伏、化工等行业产生高含氮污水同时含有高浓度的重金属,而部分重金属离子,如 Cr(VI)等,会对硫自养反硝化微生物产生毒害作用,严重抑制其脱氮效率^[109]。协同考虑并克服高含氮污水中其它水质因素的影响也是流化床工艺面向应用的主要方向。

3.3 膜生物反应器(Membrane bioreactor)

针对微小颗粒的硫基功能材料和胶体形式的生物硫,为了保证功能材料在工艺系统中的有效滞留,一般采用膜生物反应器与之适配,利用膜过滤出水的形式实现对功能材料的有效拦截。Zhang等^[110]向膜生物反应器中投加单质硫和零价铁处理硝酸盐含量为 40~200 mg NO₃⁻-N/L 的污水,对硝酸盐的去除负荷最高能达到 1.22 kg NO₃⁻-N/(m³·d);Ucar等^[111-112]将生物硫与膜生物反应器工艺结合,脱氮负荷达到了 0.286 kg NO₃⁻-N/(m³·d),而结合粉状单质硫实现了对硝酸盐和高氯酸盐的同步还原。Woo等^[113]在膜生物反应器中同时投入单质硫和活性炭,使反应器的总氮去除效率提高了 40.9%。然而,目前相关硫基功能材料在膜生物反应器中的应用较少,硫基功能材料的加入与系统内原活性污泥系统的交互影响仍需要进一步的研究。此外,微小颗粒

或胶体形式的硫基功能材料是否会加剧膜污染目前也尚未被研究证实。因此,硫基功能材料结合膜生物反应器的形式距离工程应用仍存在较大差距。

3.4 人工湿地(Constructed wetland)

近年来,人工湿地被广泛应用于对污水处理厂尾水水质的改善和净化,但是对于总氮的去除仍依赖于额外投加碳源。有机碳源的投加不仅会造成 COD 二次超标的风险,还会由于较高的产泥量引发基质堵塞从而降低运行效能。因此,将硫基功能材料填充于湿地系统,摆脱水质低碳氮比的限制,成为目前行业内关注的热点方向^[114]。20 世纪 90 年代初,有学者开始尝试在人工湿地内添加无机电子供体,如 H₂(1987 年 Kurt 等^[115])、Fe(1998 年 Till 等^[116])和 S(2003 年 Bezbaruah 等^[19]),来强化人工湿地系统对总氮的去除能力。Wang 等^[14]将单质硫填充的人工湿地(SCW)和传统人工湿地(CW)进行对比,发现在 C/N 为 0.5 的条件下,SCW 对硝酸盐的去除率达到了 79.82%,脱氮速率是 CW 的 10.33 倍。郭启臣等^[117]发现相较于单质硫、硫化亚铁等电子供体,以硫代硫酸钠作为电子供体可实现更高的反硝化效率,对硝酸盐的去除率达到 90.9%,但是该过程会产生更高的硫酸盐。Park 等^[118]将硫磺、石灰石、脱氮硫杆菌制备成固定化小球填充于水平流人工湿地系统,同时与异养反硝化结合,整体实现了 66.6%~71.5%的硝酸盐去除,但在使用过程中,随着石灰石的溶解,钙离子的释放明显增加了水质硬度,限制其广泛应用^[119]。此外,使用硫铁天然矿物,如磁

表 4 不同适配工艺的优缺点及适用场景

Table 4 Advantages and disadvantages of different processes and applicable scenarios

工艺类型	优点	缺点	应用场景	参考文献
固定床/生物滤池	占地面积小 成本低 效率稳定	需要反冲洗维持床层通量	市政、工业园区污水 深度脱氮处理	[29, 92-101]
流化床	占地面积小 成本低 脱氮效率高 抗冲击负荷强	填料磨损 能耗高	高硝酸盐工业废水处理	[38, 102, 107-109]
膜生物反应器	占地面积小 成本低 功能材料不易流失	膜污染 膜组件投资高	尚未成熟	[110-113]
人工湿地	占地面积小 成本低 脱氮效率高 运维简单	处理后需要恢复溶解氧含量 可能需要配置反冲洗系统	污水处理厂尾水深度净化 自然水体修复	[19, 114-121]

黄铁矿^[120]、黄铁矿^[121]等作为填料,在提高硝酸盐去除效率的同时可以降低硫酸盐的产量,是目前比较热门的研究对象。

然而,对于该过程铁是否会过量释出导致水质铁含量超标、工艺管线腐蚀,以及是否会对下游生态造成不利影响仍有待论证。另外,硫基功能材料填充于人工湿地系统后,在基质层的堵塞、填料的消耗与补充、低温耐受性等方面的研究也亟需开展。

4 工程应用

2014年,Sahinkaya等人搭建了以单质硫为载体的生物滤池中试装置^[5],对于硫自养反硝化技术的工程应用具有里程碑意义。近年来,不断有中试研究探索硫自养反硝化技术在实际工况下的应用潜力。发现HRT^[122]、温度^[122]、进水负荷^[5]等参数均影响脱氮效能,由于进水水质的复杂性,总体脱氮效能明显低于小试。Wang在15℃的低温条件下考察中试滤池的脱氮效能,其脱氮负荷在0.08 kg NO₃⁻-N/(m³·d)左右^[65],而实验室条件下,相同温度脱氮效能可以达到0.25~0.3 kg NO₃⁻-N/(m³·d)^[123-124]。在工艺类型上,除了生物滤池,人工湿地的中试研究也在开始推进,2019年,Ge等^[121]应用黄铁矿作为填料的人工湿地中试装置相比于传统湿地,具有更高的总氮总磷去除能力。Wang等^[125]也在中试规模下考察了水力流态对脱氮效能的影响。尽管现有报道中采

用单质硫或黄铁矿构建的污水脱氮系统具有一定的脱氮效果,但始终无法摆脱脱氮速率较低的局限性,并无法达到传统异养反硝化过程相当的水平。针对脱氮效率受限问题,王爱杰团队基于研发的单质硫-菱铁矿复合材料构建的污水深度脱氮滤池系统(珊氮[®]滤池),在维持生物活性、脱氮效率、协同除磷、经济成本等方面具有显著优势,经过多年的实验室研究和中试验证,已大规模应用于污水深度脱氮处理(表3)。例如,在市政生活污水处理方面,在我国首座污水资源概念厂宜兴城市污水概念厂(处理规模:2万t/d),珊氮[®]滤池作为主流工艺的污水深度脱氮单元,满足了概念厂对于总氮稳定<3 mg/L的极限水质排放要求。与此同时,脱氮成本较传统技术降低50%以上,碳排放降低80%以上,环境、社会和经济效益显著。在工业园污水处理方面,宁晋经济开发区污水处理厂(处理规模:4万t/d),在工业污水源引入的复杂水质条件下,珊氮[®]滤池仍然达到了与异养反硝化滤池相当的脱氮负荷(~0.5 kg NO₃⁻-N/(m³·d)),且显著降低了反冲洗能耗和后端污泥处置压力。在人工湿地方面,在深圳石岗水库人工湿地系统(处理规模:1.6万t/d),珊氮[®]功能模块的集成嵌入直接将总氮稳定处理到地表Ⅲ类水质(<1.0 mg/L),实现了对上游总氮污染物的有效拦截。在分散点源污水处理方面,在白洋淀淀中村(处理规模:200t/d),珊氮[®]污水深度脱氮滤池装备在全年最低水温8℃的条件下,稳定的将总氮处理到地表Ⅳ类水

表5 珊氮[®]技术工程应用

Table 5 Progress in engineering application of SAden[®]

应用场景	名称	地理位置	水厂规模 /(m ³ ·d ⁻¹)	设计进水 /(mg·L ⁻¹)	设计出水 /(mg·L ⁻¹)
市政污水 深度脱氮处理	东阳中持污水处理厂	浙江省金华市	139 000	15	10
	宜兴城市污水资源概念厂	江苏省无锡市	20 000	12	3
	潍坊高新区污水处理厂	山东省潍坊市	6 250	18	10
	临西县洁达污水处理厂	河北省邢台市	20 000	20	13
	安徽六安凤凰桥污水处理厂	安徽省六安市	12 000	12	5
工业园区污水 深度脱氮处理	义马第一污水处理厂	河南省三门峡市	50 000	15	10
	宁晋经济开发区污水处理厂	河北省邢台市	40 000	15	10
	故城县营东新区污水处理厂	河北省衡水市	5 000	15	10
	天津胜科活性自持深度脱氮滤池	天津市滨海新区	5 000	20	5
	晋城市金匠污水处理厂	山西省晋城市	5 000	17	12
人工湿地总氮削减	廊坊人工湿地	河北省廊坊市	5 000	12	3
	深圳铁岗-石岩水库一期生态湿地	广东省深圳市	30 000	3	1
分散点源污水深度脱氮处理	白洋淀淀中村农村污水项目	河北省雄安新区	200	15	4

质($<1.5 \text{ mg/L}$)的直排白洋淀标准要求。上述工程案例的实施,开启了自养反硝化深度脱氮技术大规模应用推广的新阶段。

5 结论与展望

在双碳战略背景下,硫自养反硝化技术凭借其成本低廉、污泥产率低、温室气体排放量少等优势,在污水深度脱氮领域受到广泛关注。自上个世纪荷兰科学家 Beijerinck 首次发现硫自养反硝化作用以来,经历了百余年的发展,优化衍生出多元硫基功能材料及其适配型污水深度工艺。基于不同的功能需求,开发出单质硫、生物硫、硫-铁天然矿物、硫-有机物复合材料、硫-碳酸钙复合材料、硫-菱铁矿复合材料。在功能微生物方面,*Thiobacillus* 和 *Sulfurimonas* 在不同的硫基功能材料系统中均呈显著优势。此外,随着有机物、铁等元素的掺入,也会伴生富集铁氧化/还原细菌、异养反硝化细菌等功能微生物。微生物依赖硫基功能材料生长目前被认为是由 Sox 酶系统依赖途径和非依赖途径主导的,而氮还原途径与常规异养反硝化途径并无差异。在适配工艺方面,目前集中于固定床/生物滤、流化床、膜生物反应器、人工湿地四类工艺,不同工艺类型具有各自的脱氮效率和适用场景条件。基于单质硫-菱铁矿复合功能材料开发的污水深度脱氮系统最为成熟,已在市政污水、工业园区污水、自然水体和分散点源污水深度脱氮领域开展了大规模的工程应用。

建议在以下几方面进一步深化研究:

(1) 针对差异化水质和应用场景开展硫基复合功能材料定向设计研究;

(2) 生物膜的可控构筑及其功能调节是未来的重要发展方向;

(3) 硫基复合功能材料与工艺的适配性尚需优化,包括适用于不同工艺系统的边界条件;

(4) 基于硫基功能材料构建的污水脱氮工艺系统,在工艺负荷调控方面仍需要进一步探索优化。

参考文献 (References):

- [1] BOUWMAN A F, DRECHT G Van, KNOOP J M, et al. Exploring changes in river nitrogen export to the world's oceans[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(1): GB1002.
- [2] CONLEY D J, PAERL H W, HOWARTH R W, et al. Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus[J]. *Science*, 2009, 3235917: 1014-1015.
- [3] YANG W, YAO J, HE Y, et al. Nitrogen removal enhanced by benthic bioturbation coupled with biofilm formation: A new strategy to alleviate freshwater eutrophication[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 292: 112814.
- [4] 中华人民共和国生态环境部. 2021 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. (2022-05-27) [2023-02-20] <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/>.
- [5] SAHINKAYA E, KILIC A, DUYGULU B. Pilot and full scale applications of sulfur-based autotrophic denitrification process for nitrate removal from activated sludge process effluent[J]. *Water Research*, 2014, 60: 210-217.
- [6] XIA L, LI X, FAN W, et al. Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by a novel *Acinetobacter* sp. ND7 isolated from municipal activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 301: 122749.
- [7] GAGNON V, CHAZARENC F, COMEAU Y, et al. Influence of macrophyte species on microbial density and activity in constructed wetlands[J]. *Water Science and Technology*, 2007, 563: 249-254.
- [8] WANG J, LU H, CHEN G H, et al. A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2009, 439: 2363-2372.
- [9] LU S, HU H, SUN Y, et al. Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 218: 1036-1043.
- [10] XU Y, LIU Y, ZHANG W, et al. Optimization of C/N and carbon types on the denitrification biofilter for advanced wastewater treatment[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 119: 107-117.
- [11] SHI Y, HAN B, ZENG Y. Simulating policy interventions in the interfirm diffusion of low-carbon technologies: An agent-based evolutionary game model[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119449.
- [12] BAALSRUD K, BAALSRUD K S. Studies on thiobacillus denitrificans[J]. *Archiv für Mikrobiologie*, 1954, 201: 34-62.
- [13] GUO G, LI Z, CHEN L, et al. Advances in elemental sulfur-driven bioprocesses for wastewater treatment: From metabolic study to application [J]. *Water Research*, 2022, 213: 118143.
- [14] 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.
- [15] CAI J, ZHENG P, QAISAR M, et al. Elemental sulfur recovery of biological sulfide removal process from wastewater: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 4721: 2079-2099.
- [16] BOULEGUE J. Solubility of elemental sulfur in water at 298 K [J]. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, 1978, 51: 127-128.
- [17] HU Y, WU G, LI R, et al. Iron sulphides mediated autotrophic denitrification: An emerging bioprocess for nitrate pollution mitigation and sustainable wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020, 179: 115914.

- [18] PANG Y, WANG J. Insight into the mechanism of chemoautotrophic denitrification using pyrite (FeS_2) as electron donor [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124105.
- [19] BEZBARUAH A N, ZHANG T C. Performance of a constructed wetland with a sulfur/limestone denitrification section for wastewater nitrogen removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 378: 1690–1697.
- [20] SENGUPTA S, ERGAS S J, LUNA E LOPEZ. Investigation of solid-phase buffers for sulfur-oxidizing autotrophic denitrification [J]. *Water Environment Research*, 2007, 7913: 2519–2526.
- [21] TONG S, STOCKS J L, GONZALEZ L C Rodriguez, et al. Effect of oyster shell medium and organic substrate on the performance of a particulate pyrite autotrophic denitrification (PPAD) process [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 296–303.
- [22] HAO W, ZHANG J, DUAN R, et al. Organic carbon coupling with sulfur reducer boosts sulfur based denitrification by *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748: 142445.
- [23] ZHU T T, CHENG H Y, YANG L H, et al. Coupled sulfur and iron(II) carbonate-driven autotrophic denitrification for significantly enhanced nitrate removal [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 533: 1545–1554.
- [24] BATCHELOR B, LAWRENCE A W. A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur [J]. *Water Research*, 1978, 1212: 1075–1084.
- [25] KOENIG A, LIU L H. Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors [J]. *Water Research*, 2001, 358: 1969–1978.
- [26] 翟思媛, 赵迎新, 季民. 自养-异养反硝化协同作用强化污水深度脱氮研究进展 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(6): 1–5+14.
- ZHAI Siyuan, ZHAO Yingxin, JI Ming. Research progress of synergistic effect of autotrophy-heterotrophic denitrification to enhance deep nitrogen removal of wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(6): 1–5+14.
- [27] YUAN Y, LI X, LI W, et al. Effects of different reduced sulfur forms as electron donors in the start-up process of short-cut sulfur autotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 354: 127194.
- [28] CARDOSO R B, ALVAREZ R SIERRA, ROWLETTE P, et al. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 956: 1148–1157.
- [29] CAPUA F D I, AHORANTA S H, PAPIRIO S, et al. Impacts of sulfur source and temperature on sulfur-driven denitrification by pure and mixed cultures of *Thiobacillus* [J]. *Process Biochemistry*, 2016, 5110: 1576–1584.
- [30] BAO H X, LI Z R, SONG Z B, et al. Mitigating nitrite accumulation during S^0 -based autotrophic denitrification: Balancing nitrate-nitrite reduction rate with thiosulfate as external electron donor [J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 112016.
- [31] YANG J, QIN Y, LIU X, et al. Effects of different electron donors on nitrogen removal performance and microbial community of denitrification system [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 103: 107915.
- [32] DENG S, LI D, 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.
- [33] JI B, YANG K, ZHU L, et al. Aerobic denitrification: A review of important advances of the last 30 years [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2015, 204: 643–651.
- [34] SVACLAVKOVA, JENSEN N SCHULTZ, JACOBSEN O S, et al. Nitrate-controlled anaerobic oxidation of pyrite by *Thiobacillus* cultures [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2014, 325: 412–419.
- [35] XU B, SHI L, ZHONG H, et al. The performance of pyrite-based autotrophic denitrification column for permeable reactive barrier under natural environment [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 290: 121763.
- [36] Claus G, Kutzner H J. Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1985, 224: 283–288.
- [37] Trouve C, Chazal P M, Gueroux B, et al. Denitrification by new strains of *Thiobacillus denitrificans* under non-standard physicochemical conditions. Effect of temperature, pH, and sulphur source [J]. *Environmental Technology*, 1998, 196: 601–610.
- [38] CAPUA F DI, LAKANIEMI A M, PUHAKKA J A, et al. High-rate thiosulfate-driven denitrification at pH lower than 5 in fluidized-bed reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 282–291.
- [39] JORGENSEN C J, JACOBSEN O S, ELBERLING B, et al. Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment [J]. *Environment Science Technology*, 2009, 4313: 4851–4857.
- [40] LIU L H, KOENIG A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: Batch experiments [J]. *Process Biochemistry*, 2002, 378: 885–893.
- [41] OH S E, KIM K S, CHOI H C, et al. Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 423–4: 59–68.
- [42] CHEN S, ZHOU B, CHEN H, et al. Iron mediated autotrophic denitrification for low C/N ratio wastewater: A review [J]. *Environment Research*, 2023, 216: 114687.
- [43] PAN Y, YE L, NI B J, et al. Effect of pH on N_2O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers [J]. *Water Research*, 2012, 4615: 4832–4840.
- [44] SEIDEL H, WENNRICH R, HOFFMANN P, et al. Effect of different types of elemental sulfur on bioleaching of heavy met-

- als from contaminated sediments [J]. *Chemosphere*, 2006, 629: 1444-1453.
- [45] JU X M, FIELD J A, ALVAREZ R SIERRA, et al. Chemolithotrophic perchlorate reduction linked to the oxidation of elemental sulfur [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 966: 1073-1082.
- [46] LI W J, ZHU L, PAN C, et al. Insights into the superior bioavailability of biogenic sulfur from the view of its unique properties: The key role of trace organic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(3): 1487-1498.
- [47] TIAN T, ZHOU K, LI Y S. Recovery of iron-dependent autotrophic denitrification activity from cell-iron mineral aggregation-induced reversible inhibition by low-intensity ultrasonication [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 1: 56.
- [48] LI R, ZHANG Y, GUAN M. Investigation into pyrite autotrophic denitrification with different mineral properties [J]. *Water Research*, 2022, 221: 118763.
- [49] KONG Z, LI L, FENG C, et al. Comparative investigation on integrated vertical-flow biofilters applying sulfur-based and pyrite-based autotrophic denitrification for domestic wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 125-135.
- [50] AN R, KAPPLER A, MUEHE E M, et al. Effect of reduced sulfur species on chemolithoautotrophic pyrite oxidation with nitrate [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2018, 361: 19-29.
- [51] OH S E, YOO Y B, YOUNG J C, et al. Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions [J]. *Journal of Biotechnology*, 2001, 921: 1-8.
- [52] 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, 4520: 6661-6667.
- [53] LIANG J, CHEN N, TONG S, et al. Sulfur autotrophic denitrification (SAD) driven by homogeneous composite particles containing CaCO_3 -type kitchen waste for groundwater remediation [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 954-963.
- [54] LI R, FENG C, HU W, et al. Woodchip-sulfur based heterotrophic and autotrophic denitrification (WSHAD) process for nitrate contaminated water remediation [J]. *Water Research*, 2016, 89: 171-179.
- [55] 姚鹏程, 袁怡, 龙震宇, 等. 单质硫自养反硝化研究现状及展望 [J]. *现代化工*, 2018, 38(6): 28-32.
- YAO Pengcheng, YUAN Yi, LONG Zhenyu, et al. Status and prospects of researches on autotrophic denitrification of elemental sulfur [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(6): 28-32.
- [56] HOEK J, HIJNEN W, BENNEKOM C, et al. Optimization of the sulphur-limestone filtration process for nitrate removal from groundwater [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 1992, 414: 209-218.
- [57] SOARES M I M. Denitrification of groundwater with elemental sulfur [J]. *Water Research*, 2002, 365: 1392-1395.
- [58] WANG Y, BOTT C, NERENBERG R. Sulfur-based denitrification: Effect of biofilm development on denitrification fluxes [J]. *Water Research*, 2016, 100: 184-193.
- [59] ALVAREZ R SIERRA, CARDOSO R BERISTAIN, SALAZAR M, et al. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. *Water Research*, 2007, 416: 1253-1262.
- [60] ZHU T T, CHENG H Y, YANG L H, et al. Coupled sulfur and iron(II) carbonate-driven autotrophic denitrification for significantly enhanced nitrate removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 533: 1545-1554.
- [61] XU Y, CHEN N, FENG C, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification with eggshell for nitrate-contaminated synthetic groundwater treatment [J]. *Environmental Technology*, 2016, 3724: 3094-3103.
- [62] 李文超, 石寒松, 王琦, 等. 硫自养反硝化技术在污水废水处理中应用研究进展 [J]. *水处理技术*, 2017, 43(8): 1-6.
- LI Wenchao, SHI Hansong, WANG Qi, et al. Research progress on the application of sulfur autotrophic denitrification technology in wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(8): 1-6.
- [63] WANG W, WEI D, LI F, et al. Sulfur-siderite autotrophic denitrification system for simultaneous nitrate and phosphate removal: From feasibility to pilot experiments [J]. *Water Research*, 2019, 160: 52-59.
- [64] SOBOLEV D, RODEN E E. Suboxic deposition of ferric iron by bacteria in opposing gradients of Fe(II) and oxygen at circumneutral pH [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 673: 1328-1334.
- [65] WEBER K A, ACHENBACH L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and reduction [J]. *Nature Review Microbiology*, 2006, 410: 752-764.
- [66] SHEN B, LIU F Y, ZHU Z M. Mechanism of stratabound siderite deposit in center Yunnan [J]. *Mineral Resources and Geology*, 2006, 20: 206-263.
- [67] ASIK G, YILMAZ T, CAPUA F DI, et al. Sequential sulfur-based denitrification/denitritation and nanofiltration processes for drinking water treatment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 295: 113083.
- [68] ZHANG Y, ZHANG L, LI L, et al. A novel elemental sulfur reduction and sulfide oxidation integrated process for wastewater treatment and sulfur recycling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 438-445.
- [69] KOSTRYTSIA A, PAPIRIO S, MATTEI M R, et al. Sensitivity analysis for an elemental sulfur-based two-step denitrification model [J]. *Water Science and Technology*, 2018, 786: 1296-1303.
- [70] 翟思媛, 李杰, 王亚娥, 等. 高价离子还原菌还原机理及研究进展 [J]. *环境科学与管理*, 2013, 38(2): 46-51.
- ZHAI Siyuan, LI Jie, WANG Ya'e, et al. Reduction mechanism and research progress of high-valence ion reducing bacteria [J]. *Environment Science and Management*, 2013, 38

- (2): 46–51.
- [71] CAPUA F DI, MILONE I, LAKANIEMI A M, et al. Effects of different nickel species on autotrophic denitrification driven by thiosulfate in batch tests and a fluidized-bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 534–541.
- [72] ZHOU Y, CHEN F, CHEN N, et al. Denitrification performance and mechanism of biofilter constructed with sulfur autotrophic denitrification composite filler in engineering application[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125699.
- [73] LI R, GUAN M, WANG W. Simultaneous arsenite and nitrate removal from simulated groundwater based on pyrrhotite autotrophic denitrification [J]. *Water Research*, 2021, 189: 116662.
- [74] PANG Y, WANG J. Inhibition of ferrous iron (Fe^{2+}) to sulfur-driven autotrophic denitrification: Insight into microbial community and functional genes [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 342: 125960.
- [75] XU R, LI B, XIAO E, et al. Uncovering microbial responses to sharp geochemical gradients in a terrace contaminated by acid mine drainage [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114226.
- [76] HUANG C, LIU Q, LI Z L, et al. Relationship between functional bacteria in a denitrification desulfurization system under autotrophic, heterotrophic, and mixotrophic conditions [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116526.
- [77] YAN H J, CUI Y W, HAN S C. Promoting enrichment of sulfur-oxidizing autotrophic denitrifiers via static magnetic fields: Performance and mechanism of magnetic biological effects[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126388.
- [78] YANG L, ZHAO D, YANG J, et al. *Acidithiobacillus thiooxidans* and its potential application[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 10319: 7819–7833.
- [79] BOROUJENI S R, KALBASI M, ASGHARZADEH A, et al. Evaluating the potential of *halothiobacillus* bacteria for sulfur oxidation and biomass production under saline soil[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2021, 381: 57–65.
- [80] YOSHIE S, OGAWA T, MAKINO H, et al. Characteristics of bacteria showing high denitrification activity in saline wastewater[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2006, 423: 277–283.
- [81] FAN C Z, ZHOU W L, HE S B, et al. Sulfur transformation in sulfur autotrophic denitrification using thiosulfate as electron donor[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115708.
- [82] LI S J, PANG Y M, JI G D. Increase of N_2O production during nitrate reduction after long-term sulfide addition in lake sediment microcosms [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 291: 118231.
- [83] PAN H, CUI M H, ZHANG C, et al. Alkalinity regulation in a sulfur autotrophic denitrifying filter substantially reduced total dissolved solids and sulfate in effluent[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 348: 126751.
- [84] WANG L P, SHAO Z Z. Aerobic denitrification and heterotrophic sulfur oxidation in the genus *Halomonas* revealed by six novel species characterizations and genome-based analysis[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 390.
- [85] HUANG Z S, TAN X Q, WEI Z S, et al. Mercury oxidation coupled to autotrophic denitrifying branched sulfur oxidation and sulfur disproportionation for simultaneous removal of Hg (0) and NO [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2020, 10419: 8489–8504.
- [86] WANG R, LIN J Q, LIU X M, et al. Sulfuroxidation in the acidophilic autotrophic *acidithiobacillus* spp [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 9: 3290.
- [87] YIN H Q, ZHANG X, LI X Q, et al. Whole-genome sequencing reveals novel insights into sulfur oxidation in the extremophile *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. *BMC Microbiology*, 2014, 14(1): 1–14.
- [88] FRIEDRICH C G, BARDISCHEWSKY F, ROTHER D, et al. Prokaryotic sulfur oxidation[J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2005, 83: 253–259.
- [89] CUI Y X, BISWAL B K, GUO G, et al. Biological nitrogen removal from wastewater using sulphur-driven autotrophic denitrification[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 10315: 6023–6039.
- [90] GRIESBECK C, SCHUTZ M, SCHODL T, et al. Mechanism of sulfide-quinone reductase investigated using site-directed mutagenesis and sulfur analysis [J]. *Biochemistry*, 2002, 4139: 11552–11565.
- [91] ROHWERDER T, SAND W. The sulfane sulfur of persulfides is the actual substrate of the sulfur-oxidizing enzymes from *Acidithiobacillus* and *Acidiphilium* spp [J]. *Microbiology-SGM*, 2003, 149: 1699–1709.
- [92] ZHANG L, QIU Y Y, ZHOU Y, et al. Elemental sulfur as electron donor and/or acceptor: Mechanisms, applications and perspectives for biological water and wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2021, 202: 117373.
- [93] GONZALEZ P J, CORREIA C, MOURA I, et al. Bacterial nitrate reductases: Molecular and biological aspects of nitrate reduction[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, 1005–1006: 1015–1023.
- [94] WATKINS C SPARACINO, STOLZ J F, BASU P. Nitrate and periplasmic nitrate reductases[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 432: 676–706.
- [95] HENRY S, BRU D, STRES B, et al. Quantitative detection of the *nosZ* gene, encoding nitrous oxide reductase, and comparison of the abundances of 16S rRNA, *narG*, *nirK*, and *nosZ* genes in soils [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 728: 5181–5189.
- [96] BRAKER G, ZHOU J Z, WU L Y, et al. Nitrite reductase genes (*nirK* and *nirS*) as functional markers to investigate diversity of denitrifying bacteria in Pacific northwest marine sediment communities [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000, 665: 2096–2104.
- [97] LI S J, JIANG Z, JI G D. Effect of sulfur sources on the competition between denitrification and DNRA [J]. *Environment Pollution*, 2022, 305: 119322.1–119322.9.
- [98] DONG H, SUN Y L, SUN Q, et al. Effect of sulfur particle morphology on the performance of element sulfur-based denitrification packed-bed reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 367: 128238.
- [99] SONG W, LIU X, ZHENG T, et al. A review of recharge and clogging in sandstone aquifer [J]. *Geothermics*, 2020, 87: 101857.

- [100] LEE D U, LEE I S, CHOI Y D, et al. Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification [J]. *Process Biochemistry*, 2001, 36(12): 1215–1224.
- [101] 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.
- [102] INGOLE N W, BURAGHATE S P. Fluidized bed biofilm reactor—A novel wastewater treatment reactor [J]. *International Journal of Research in Environmental Science and Technology*, 2013, 3(4): 145–155.
- [103] BELLO M M, RAMAN A A ABDUL, Purushothaman M. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment—A review of the major design and operational parameters [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 141: 1492–1514.
- [104] KIM H R, LEE I S, BAE J H. Performance of a sulphur-utilizing fluidized bed reactor for post-denitrification [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(11): 1591–1597.
- [105] CAPUA F DI, PAPIRIO S, LENS P N L, et al. Chemolithotrophic denitrification in biofilm reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 643–657.
- [106] ZOU G, PAPIRIO S, HULLEBUSCH E D VAN, et al. Fluidized-bed denitrification of mining water tolerates high nickel concentrations [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 284–290.
- [107] MOHAMMADI A S, MOVAHEDIAN H, NIKAEEN M. Drinkingwater denitrification with autotrophic denitrifying bacteria in a fluidized bed bioreactor (FBBR) [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2011, 209A: 2427–2434.
- [108] SUTTON P M. Bioreactor configurations for ex-situ treatment of perchlorate: A review [J]. *Water Environment Research*, 2006, 78(13): 2417–2427.
- [109] YU G, WANG G, CHI T, et al. Enhanced removal of heavy metals and metalloids by constructed wetlands: A review of approaches and mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 821: 153516.
- [110] ZHANG L, SONG Y, 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.
- [111] UCAR D, YILMAZ T, CAPUA F DI, et al. Comparison of biogenic and chemical sulfur as electron donors for autotrophic denitrification in sulfur-fed membrane bioreactor (SMBR) [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 299: 122574.
- [112] UCAR D, SAHINKAYA E, YILMAZ T, et al. Simultaneous nitrate and perchlorate reduction in an elemental sulfur-based denitrifying membrane bioreactor [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 144: 104741.
- [113] WOO Y C, LEE J J, JEONG A, et al. Removal of nitrogen by a sulfur-based carrier with powdered activated carbon (PAC) for denitrification in membrane bioreactor (MBR) [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 34: 101149.
- [114] MA Y, ZHENG X, FANG Y, et al. Autotrophic denitrification in constructed wetlands: Achievements and challenges [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 123778.
- [115] KURT M, DUNN I J, BOURNE J R. Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized-bed biofilm reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1987, 29(4): 493–501.
- [116] TILL B A, WEATHERS L J, ALVAREZ P J J. Fe(0)-supported autotrophic denitrification [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(5): 634–639.
- [117] 郭启臣, 边喜龙, 王宇清. 市政污水人工湿地硫自养反硝化性能研究 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(9): 104–107.
- GUO Qichen, BIAN Xilong, WANG Yuqing. Study on sulfur autotrophic denitrification performance of municipal sewage constructed wetland [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(9): 104–107.
- [118] PARK J H, KIM S H, DELAUNE R D, et al. Enhancement of nitrate removal in constructed wetlands utilizing a combined autotrophic and heterotrophic denitrification technology for treating hydroponic wastewater containing high nitrate and low organic carbon concentrations [J]. *Agricultural Water Management*, 2015, 162: 1–14.
- [119] SAHINKAYA E, DURSUN N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(2): 144–149.
- [120] ZHANG Y, WEI D, MORRISON L, et al. Nutrient removal through pyrrhotite autotrophic denitrification: Implications for eutrophication control [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 287–296.
- [121] GE Z B, WEI D Y, ZHANG J, et al. Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: Three years of pilot study [J]. *Water Research*, 2019, 148: 153–161.
- [122] LI Y Y, WANG Y L, WAN D J, et al. Pilot-scale application of sulfur-limestone autotrophic denitrification biofilter for municipal tailwater treatment: Performance and microbial community structure [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 122682.
- [123] ZHANG N, SUN Y L, YAO B M, et al. Insight into the shaping of microbial communities in elemental sulfur-based denitrification at different temperatures [J]. *Environment Research*, 2022, 215: 114348.
- [124] ZHANG X N, ZHU L, LI Z R, et al. Thiosulfate as external electron donor accelerating denitrification at low temperature condition in S^0 -based autotrophic denitrification biofilter [J]. *Environment Research*, 2022, 210: 113009.
- [125] 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.