

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025010306

CSTR:32061.14.hjhx.2025010306

王富强, 蒋严波, 唐诗辉, 等. 硫自养反硝化技术优劣再辨析[J]. 环境化学, 2026, 45(4): 1-18.

WANG Fuqiang, JIANG Yanbo, TANG Shihui, et al. Re-analysis of the pros and cons for sulfur autotrophic denitrification technology[J]. Environmental Chemistry, 2026, 45 (4): 1-18.

硫自养反硝化技术优劣再辨析*

王富强¹ 蒋严波² 唐诗辉¹ 范梦颖¹ 杨皓天¹
马正宇¹ 管运涛³ 李睿华^{1**}

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023; 2. 广西北投环保水务集团有限公司, 南宁, 530029; 3. 清华大学深圳国际研究生院, 深圳, 518055)

摘要 硫自养反硝化(SAD)由于具有成本低, 无需外加碳源、污泥产量少等独特的优点而备受关注. 本文综述了硫自养反硝化不同电子供体: 硫单质、硫化物、硫代硫酸盐、硫铁矿的反应原理及主要物质要素; 介绍不同硫自养反硝化的研究进展、主要环境因素对硫自养反硝化的影响; 对比了异养反硝化与硫自养反硝化在反应速率、二次污染及成本效益方面的差异, 凸显了硫自养反硝化的显著优势及其良好的应用前景; 最后对硫自养反硝化提出未来展望. 基于硫铁矿的自养反硝化不仅 pH 值稳定, 副产物(硫酸盐, 氧化亚氮等)较少, 而且在发展为硫铁矿骨料硫磺混凝土自养反硝化后, 将氮和磷从二级出水标准净化到类地表水 IV 类标准, 水力停留时间仅需 0.5—2 h, 解决了硫自养反硝化速率与工程应用需求的矛盾, 实现了高效、同步脱氮除磷, 这些特点使其成为相关工程应用的可行选择, 如地下水修复, 废水深度净化、水体富营养化控制和污水深度脱氮. 国家“双碳战略”(“碳中和、碳达峰”)的提出将使硫自养反硝化成为未来污水处理厂满足越来越严格的氮、磷排放标准的一种很有前景的方法.

关键词 硫自养反硝化, 电子供体, 异养反硝化, 低碳技术, 深度脱氮.

中图分类号 X524; O6 **文献标识码** A

Re-analysis of the pros and cons for sulfur autotrophic denitrification technology

WANG Fuqiang¹ JIANG Yanbo² TANG Shihui¹ FAN Mengying¹ YANG Haotian¹
MA Zhengyu¹ GUAN Yuntao³ LI Ruihua^{1**}

(1. School of the Environment, Nanjing University, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing, 210023, China; 2. Guangxi Beitou Environmental Protection Water Group Co., Ltd, Nanning, 530029, China; 3. Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Shenzhen, 518055, China)

Abstract Sulfur autotrophic denitrification (SAD) has been paid increasing attentions due to its unique advantages, such as low cost, no the need for external carbon sources, and small sludge production. This paper reviews the reaction principles and material elements involved in various electron donors for SAD, specifically elemental sulfur, sulfides, thiosulfates, and iron sulfide. Furthermore, it discusses the developments in different SAD processes and the influence of environmental factors on these processes. Then the differences in reaction rate, secondary pollution and cost-effectiveness between heterotrophic denitrification and SAD are compared, highlighting the

2025 年 1 月 3 日收稿(Received: January 3, 2025).

* 广西重点研发计划项目(桂科 AB25069511)和(桂科 AB22035081)资助.

Supported by Guangxi Key R&D Program Projects (GUIKE AB25069511) and (GUIKE AB22035081).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: liruihua@nju.edu.cn

significant advantages of SAD and its good prospects for application. Finally, it is a vision for the future of SAD. Autotrophic denitrification based on iron sulfide minerals not only maintains a stable pH but also produces fewer by-products (such as sulfate, nitrous oxide and etc.). Furthermore, after the development of aggregate sulfur concrete of iron sulfide for autotrophic denitrification, it can purify nitrogen and phosphorus from secondary effluent standards to Class IV surface water standards, with a hydraulic retention time of only 0.5 to 2 hours. This approach addresses the contradiction between the rate of SAD and the demands of engineering applications, achieving efficient and simultaneous nitrogen and phosphorus removal. These characteristics render it a viable option for engineering applications, such as groundwater remediation, deep wastewater purification, eutrophication control and deep nitrogen removal from wastewater. The proposal of the national “Dual Carbon Strategy” (“Carbon Neutrality and Carbon Peak”) makes SAD represent a highly promising method for wastewater treatment plants to meet increasingly stringent nitrogen and phosphorus discharge standards in the future.

Keywords sulfur autotrophic denitrification, electron donor, heterotrophic denitrification, low carbon technology, deep N removal.

农田退水、工业废水(如印染、造纸、制革废水及垃圾渗滤液)和生活污水的排放是水体中氮、磷浓度过高的主要原因。国家《水污染防治行动计划》提出应将总氮、总磷、重金属等污染物纳入流域和区域排放总量控制指标体系。河湖中氮、磷含量超标会导致水体富营养化^[1,2]。硝酸盐氮(NO_3^- -N)是氮的常见形式,在人体中积累可引发高铁血红蛋白血症或在肠道内转化为亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)、硝酸铵,增加癌症风险^[3]。生物反硝化作用,包括异养反硝化(HD)和自养反硝化(AD),是从水中脱除硝酸盐的主要途径^[4]。传统异养反硝化工艺处理效果较好,在污水处理厂已广泛应用,然而目前我国污水处理厂普遍进水碳氮比(C/N)低,需要额外投加碳源,投加量不足时不仅难以满足反硝化过程,还会造成亚硝酸盐积累,而投加过量则会产生二次污染,增加运营成本^[5]。因此,污水处理厂迫切需要一种简单、高效、绿色、经济的技术来深度去除二级出水中的氮。

1978年, Batchelor等^[6]出以单质硫为电子供体的硫自养反硝化(SAD)工艺,用于市政污水处理, SAD开始逐渐发展。在SAD中,自养反硝化菌以还原性硫为电子供体,将硝酸盐氮还原为氮气^[1,7-9]。与HD相比, SAD工艺具有操作简便、处理效率高、污泥产量减少80%、无需外加有机碳源、温室气体排放减少95%—100%、成本低等优势,已逐渐成为低C/N废水脱氮研究与应用的热点^[10-11]。该工艺对污水性质(C/N、重金属)和环境因素(底物浓度、pH、温度(T)、水力停留时间(HRT)等)的波动具有很强的适用性,主要应用于石化废水^[12]、城市污水,地下水^[13]和垃圾渗滤液的脱氮或除硫处理。最近有不少的硫自养反硝化的述评见诸文献^[11,14-18],说明SAD的关注度日益增加。尽管诸多文献肯定了SAD的显著优势,但在原理、无机碳源、副产物、工程应用等诸多观点上有失偏颇,且忽视了近年来基于硫铁矿驱动的SAD技术的快速发展及其显著优势。这些不足导致对SAD的认识并不全面,无宜于对新技术的全面了解与正确应用。因此本文从硫自养反硝化技术的原理、主要物质要素、研究进展及与异养反硝化的各项对比等方面,全面评析硫自养反硝化技术,以期更深入地了解其优缺点,并能合理地应用该技术,这对硫自养反硝化的发展具有重要的科学意义。

1 硫自养反硝化及其主要物质要素(Sulfur autotrophic denitrification and its main material elements)

SAD与HD的最大区别在于电子供体的选择。SAD的原理是硫自养反硝化菌利用无机还原性硫作为电子供体、无机碳(CO_2 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 等)为碳源,将 NO_3^- 和 NO_2^- 还原为 N_2 ,从而实现氮的去除。无机还原性硫源包括硫磺(S^0)、硫化物($\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$)、硫代硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)、亚硫酸盐(SO_3^{2-})、硫化亚铁(FeS)、磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)、黄铁矿(FeS_2)等^[1,6,19-23],常见不同硫源脱氮的反应式见表1。可见,无机还原性硫源、无机碳源和硫自养反硝化菌是SAD最关键的物质要素,决定了SAD的脱氮性能。

表 1 硫自养反硝化反应式

Table 1 Reaction equations of sulfur autotrophic denitrification

电子供体 Electron donors	反应式 Reaction equations	参考文献 References
S^{2-}	$NO_3^- + 0.70S^{2-} + 0.997H^+ + 0.131CO_2 \rightarrow 0.5N_2 + 0.70SO_4^{2-} + 0.406H_2O + 0.026C_5H_7O_2N$	[20]
$S_2O_3^{2-}$	$NO_3^- + 0.844S_2O_3^{2-} + 0.0086NH_4^+ + 0.347CO_2 + 0.086HCO_3^{2-} + 0.434H_2O \rightarrow 0.5N_2 + 1.689SO_4^{2-} + 0.697H^+ + 0.086C_5H_7O_2N$	[21]
SO_3^{2-}	$2NO_3^- + 5SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow N_2 + 5SO_4^{2-} + H_2O$	[22]
S^0	$NO_3^- + 1.1S + 0.4CO_2 + 0.76H_2O + 0.08NH_4^+ \rightarrow 0.5N_2 + 1.1SO_4^{2-} + 1.28H^+ + 0.08C_5H_7O_2N$	[6]
FeS	$NO_3^- + 0.556FeS + 0.889H_2O \rightarrow 0.5N_2 + 0.556SO_4^{2-} + 0.11H^+ + 0.556Fe(OH)_3$	[1]
$Fe_{1-x}S$	$2(9-3x)NO_3^- + 10Fe_{1-x}S + (16-12x)H_2O \rightarrow (9-3x)N_2 + 10SO_4^{2-} + (2+6x)H^+ + 10(1-x)Fe(OH)_3$	[19]
FeS_2	$NO_3^- + 0.364FeS_2 + 0.023NH_4^+ + 0.116CO_2 + 0.82H_2O \rightarrow 0.5N_2 + 0.729SO_4^{2-} + 0.480H^+ + 0.023C_5H_7O_2N + 0.364Fe(OH)_3$	[23]

1.1 无机还原性硫源

1.1.1 溶解性硫源

溶解性硫源主要包括含 HS^- 和 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 等的溶解性盐类, 其驱动的 SAD 原理图见图 1. 石化行业产生大量含 Na_2S 的废硫化碱(SSC), 其废水具有高碱性, 易腐蚀管道, 但可将其作为自养反硝化的电子供体, 实现以废治废^[24]. S^{2-} 作为电子供体的优点是反硝化速率较快, 溶解后产生碱度, 有助于酸碱平衡, 因而不必外加碱. 相比其他硫源, S^{2-} 作为电子供体时的生物利用度更高($S^{2-} > S_2O_3^{2-} > HS^- \approx S^0$)^[20, 21]. 此时 SAD 分为两个阶段: ① $S^{2-} \rightarrow S^0$ 和 ② $S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$, 其中 ① 阶段氧化速率为 ② 阶段的 3.31 倍, 因此易导致 S^0 积累^[25].

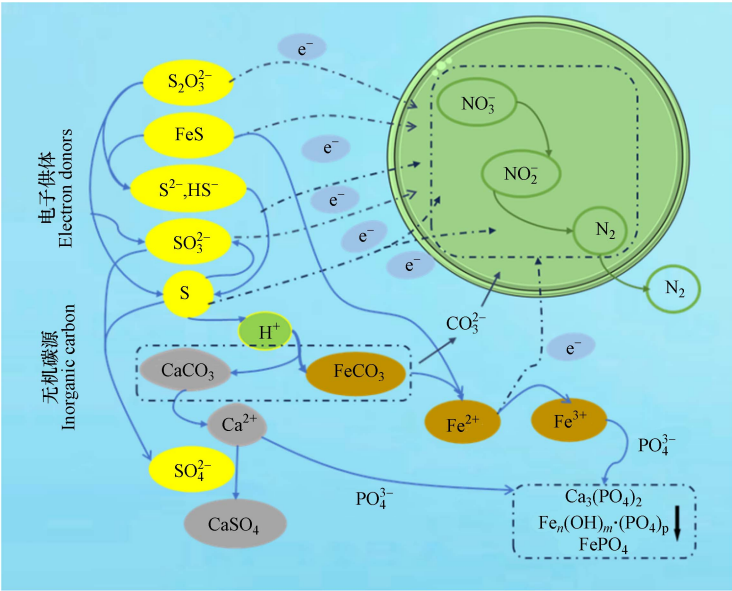


图 1 硫自养反硝化原理
Fig.1 Principle of sulfur autotrophic denitrification

$S_2O_3^{2-}$ 通常由浓缩的亚硫酸盐水溶液与硫磺回流制得. $S_2O_3^{2-}$ 驱动的 SAD 具有高传质速率、高生物利用率的显著优势^[21], 且启动时间最短^[10], 然而成本较高且在酸性条件下易分解、 SO_4^{2-} 产生量较多. Zhou 等^[26] 研究表明在进水 $NO_3^- - N$ 为 $13\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT 为 4 h 时 $Na_2S_2O_3$ 作为电子供体时的脱氮率 (92.1%) 高于 S^0 (49.8%) 和 Na_2S (46.7%). 在 SAD 中, $S_2O_3^{2-}$ 的氧化不遵循特定途径氧化成 SO_4^{2-} , Fan 等^[21] 通过监测反硝化过程中不同硫形态的浓度变化推测出 $S_2O_3^{2-}$ 可能的转化途径: $S_2O_3^{2-} \rightarrow S^0$ 、 S^{2-} 以及酸性的挥发硫化物 (AVS) $\rightarrow SO_4^{2-}$, 该过程最终氧化产物均为 SO_4^{2-} . 然而根据得失电子平衡, $NO_3^- - N$ 的脱除过程中 N 的价态下降, 而 $S_2O_3^{2-}$ 到 SO_4^{2-} 的转化 S 应该要升价, 这与上述研究存在矛盾, 因此还应探究 $S_2O_3^{2-}$ 到 SO_4^{2-} 的转化过程中所有 S 形态的变化.

相比其他还原性硫化物, SO_3^{2-} 具有较高的溶解性和较低的毒性, 可用作除氧剂. 它广泛存在于火电、炼油及煤化工的碱性脱硫废液中, 且易于获取. SO_3^{2-} 作为硫氧化中的中间产物, 可被大多数硫氧化细菌利用作为 SAD 的电子供体^[27]. Xue 等^[22] 的研究表明在 HRT 为 24 h, 进水 NO_3^- -N 为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下 SO_3^{2-} 作为电子供体的 SAD 脱氮率达到 $(92.4\% \pm 0.3\%)$.

1.1.2 单质硫

单质硫俗称硫磺(S^0), 是 SAD 最常用的电子供体, 能为微生物提供能量并作为其生长的支撑材料, 应用前景广阔^[28]. 根据美国地质调查局(USGS)数据, 世界主要硫资源国包括中国(10.18%)、加拿大(8.81%)、美国(6.14%)、西班牙(8.01%)、波兰(8.01%), 基础储量(以硫计)分别为 38141、33000、23000、30000、30000 万吨^[29]. 目前硫主要从石油和天然气中回收得到, 其次从含硫金属矿冶炼回收, 回收硫占硫总产量 88%^[30]. 据 USGS 发布的《MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2024》显示, 2023 年世界硫总产量约 8200 万吨, 中国、美国、俄罗斯、加拿大、沙特分别为 1900、860、700、490、800 万吨^[31]. 我国硫磺产量从 2015 年的 574 万吨增长到 2023 年的 1072 万吨, 预计 2024 年将达到“1150 万吨”.

如果污水深度脱氮需要去除 $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝氮, 那么根据表 1 式计算可知 1 吨硫磺可以处理 28409 吨污水. 全国每年约 600 亿吨污水全部进行处理需约 211 万吨硫磺, 不及我国 2023 年硫磺产量的 20%. 可见采用 S^0 AD 深度净化污水并无硫磺资源短缺之虞^[14]. S^0 作为电子供体脱氮具有廉价、高效、无毒、少泥, 易于处理和运输等优点, 但产生的 H^+ 会消耗大量碱度(图 1), 同时产生的高浓度硫酸盐会有二次污染风险, 也有硫酸盐还原产生 H_2S 毒气与臭味的风险. 另外由于硫磺的溶解度较低, 传质能力会受到限制^[32].

1.1.3 硫铁矿

自然界中的硫铁矿, 主要以磁黄铁矿(Fe_{1-x}S , $x=0\text{—}0.125$)和黄铁矿(FeS_2)等形式存在^[33]. 全球硫铁矿资源储量丰富, 而我国储量居世界第一(60 亿吨以上), 截至 2016 年底, 全国查明资源储量 60.37 亿吨^[34]. 中国从 2008 年开始超过美国成为全球最大的硫铁矿生产和消费国, 约占世界硫铁矿总产量的 75%. 据国家统计局统计, 2023 年全国生产硫铁矿为 1127 万吨.

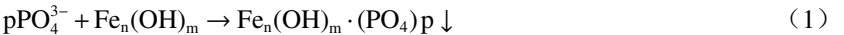
硫铁矿驱动的硫自养反硝化(ISAD)在地下水硝酸盐去除中发挥重要作用, 并对硫、氮、铁的地球化学循环产生了显著影响^[19]. 表 2 表明 ISAD 可在缺氧条件下实现自养反硝化, 并已用于地下水修复和污水处理厂二级出水处理. 按表 1 反应式计算, 全国的污水(按 600 亿吨计)都经 ISAD 处理去除 $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝氮, 需消耗硫铁矿 293.6 万吨(以 FeS 计), 约为我国 2021 年硫铁矿产量的 20%. 因此采用 ISAD 深度净化尾水也无硫铁矿资源短缺之虞.

表 2 硫铁矿自养反硝化过程水处理情况

Table 2 Water treatment for ISAD

电子供体/粒径 Electron donor/particle size	实验条件 Experimental condition	进水浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ Influent concentration	出水浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ (去除率) Effluent concentration(removal rate)	参考文献 References
$\text{Fe}_{1-x}\text{S}/2.36\text{—}5.12 \text{ mm}$	HRT=24 h	N: 28; P: 6	N: 1.13; P: 0.28	[1]
$\text{Fe}_{1-x}\text{S}/1.7\text{—}4 \text{ mm}$	$T=25 \text{ }^\circ\text{C}$; HRT=12 h	N: 30.95 ± 0.97 ; P: 3.02 ± 0.10	N: 1.15 ± 2.08 ; P: 0.09 ± 0.11	[35]
$\text{FeS}_2/5\text{—}20 \text{ mm}$	HRT=72 h	N: 10—20; P: 1.5—5	N: $(87.7\pm14.2)\%$; P: $(69.4\pm21.4)\%$	[36]
$\text{FeS}_2/<3 \text{ mm}$	$T=20 \text{ }^\circ\text{C}$; HRT=5 d; pH=7.48	N: 25.53; P: 4.17	N: 25.53; P: 4.17	[37]
$\text{Fe}_{1-x}\text{S}/250\text{—}425 \text{ }\mu\text{m}$	$T=25 \text{ }^\circ\text{C}$; HRT=1.2 h	N: 13.8 ± 1.52 ; P: 2.44 ± 2.05	N: $0.05\pm0.01 (>99\%)$; P: $0.03\pm0.01 (>98\%)$	[38]

相较于其他硫源(S^0 、 $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-}), ISAD 还具有除磷能力(图 1)^[39], 其除磷原理是硫铁矿的生物和化学氧化过程中无定形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 γFeOOH 等产物具有高比表面积和正表面电荷, 可吸附沉淀去除负电性的磷污染物^[33]. 同时, 磷酸盐也可能直接与铁离子沉淀形成磷酸铁^[33, 36](反应式(1—2)). 但是 ISAD 脱氮速率低, 限制了其规模化应用.



1.2 无机碳源

1.2.1 液态溶解性无机碳源

在 SAD 中, 硫自养反硝化菌的生长需要利用无机碳源, 同时为保持 pH 呈现中性, 常添加液态可溶性碳酸盐. 这些物质不仅缓冲 pH 能力强, 还便于微生物利用提高反硝化速率, 还能使出水总溶解固体 (Ca^{2+}) 和硫酸盐浓度降低三分之一^[40]. 但该方法药剂成本高, 且需要专门设备, 不适合大规模应用. 因此, 研究多倾向于使用石灰石、菱铁矿等不溶性碳源构成硫磺-石灰石 (SLAD) 和硫磺-菱铁矿 (SSAD) 系统来脱氮.

1.2.2 钙镁碳酸盐

钙镁碳酸盐主要包括石灰石 (CaCO_3)、白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 和菱镁矿 (MgCO_3) 等矿石, 其中石灰石最常见. 我国石灰石占世界总资源储量的 64% 以上, 具有绝对的资源优势. 截止到 2011 年底, 我国查明资源量为 1098.32 亿吨^[41]. 2022 年我国石灰石产量约为 28.79 亿吨, 均价在每吨 60 元左右. 白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 和石灰石性质相似, 价格相近, 用途相同. 因此石灰石廉价易得, 不仅提供碳源, 还能缓冲 pH, 并通过生成 CaSO_4 减少 SO_4^{2-} 排放 (44%), 缺点是出水硬度较高^[40]. 此外, 牡蛎壳、鸡蛋壳等生物性碳酸钙材料也常用于 SAD 中^[23], 使 SAD 的脱氮率达到 97%—99.9%^[23, 42], 且 SO_4^{2-} 生成较少. 而菱镁矿常用于制备耐火材料, 提炼金属镁, 价格较高, 因此在 SAD 中很少应用.

1.2.3 菱铁矿

菱铁矿 (FeCO_3) 是自然界中蕴藏量丰富的含 $\text{Fe}(\text{II})$ 碳酸盐矿物. 我国探明菱铁矿储量为 18.34 亿吨, 目前已用于冶金行业的菱铁矿富矿仅占其总储量的 10% 左右^[43]. 在 SAD 中, 菱铁矿可以替代石灰石 (图 1), 起到无机碳源和平衡 pH 的作用, 同时还具备除磷以及避免增加硬度的优势, 还常作为吸附剂去除砷、镉、汞等污染物^[44-47]. 菱铁矿释放的 Fe^{2+} 被生物氧化为 Fe^{3+} , 然后结合磷形成磷酸铁或沉淀为氢氧化物, 通过吸附去除磷^[47]. 溶解产生且未被氧化的 Fe^{2+} 也提供了额外的电子供体, 减少 SO_4^{2-} 的生成^[44, 46]. 但菱铁矿提供无机碳源和平衡 pH 的能力较石灰石低很多, 且虽其中含有 $\text{Fe}(\text{II})$, 但并不能直接作为电子供体^[46].

1.3 硫自养反硝化微生物

SAD 过程中起脱氮作用的功能性细菌是硫氧化细菌 (SOB), SOB 会分泌多种反硝化酶, 包括硝酸盐还原酶 (*NarGHI* 和 *NapAB*)、亚硝酸盐还原酶 (*NirS* 和 *NirK*)、一氧化氮还原酶 (*NorB* 和 *NorC*) 以及一氧化二氮还原酶 (*NosZ*) (图 2), 将 NO_3^- -N 转化为 N_2 ^[9, 11, 48, 49]. 硫杆菌属 (*Thiobacillus*) 和硫单胞菌属 (*Sulfurimonas*) 是常见的硫自养反硝化菌, 并且具备完全脱氮所需的完整基因^[1, 19, 35, 50]. *Thiobacillus* 为革兰氏阴性自养兼性厌氧菌, 一般在温度为 30 °C, pH 为 6.5—7.4 的条件下最适宜生长^[16, 50]. 其偏好于利用 S^0 和磁黄铁矿, 可氧化 S^{2-} 生成 S^0 , 还能利用 $\text{Fe}(\text{II})$ 进行反硝化^[45]. *Sulfurimonas* 属于兼性厌氧的化能自养菌, 可将 S^0 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及 H_2 作为电子供体, 偏好利用 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等易用硫源^[50]. 在以黄铁矿为填料的生物滤池主要微生物中 *Thiobacillus* 和 *Sulfurimonas* 可分别占据 27.6% 和 11.8% 的相对丰度^[51]. 而以磁黄铁矿为填料的生物滤池中最优势菌种为 *Sulfurimonas*, 相对丰度高达 68.05%^[1].

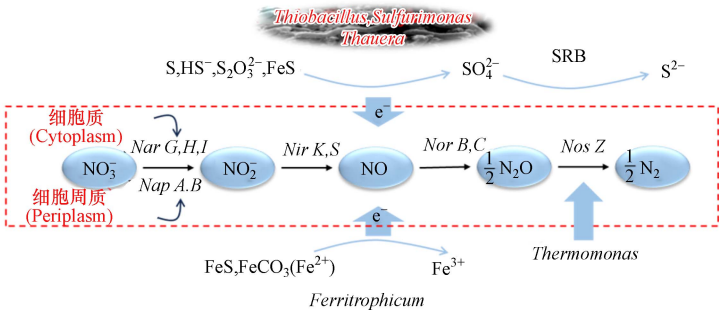


图 2 硫自养反硝化主要微生物及脱氮过程

Fig.2 Main microorganisms and nitrogen removal process of sulfur autotrophic denitrification

ISAD 中除 SOB 外, 铁杆菌属 (*Ferritrophicum*) 等亚铁氧化菌也发挥关键作用, 可通过氧化 Fe^{2+} , 对

电子的供应和转移起着关键作用从而促进 NO_3^- -N 还原^[52]. Wang 等^[46] 的研究发现构建的硫-磁黄铁矿生物滤池中优势菌属为 *Thiobacillus*、*Ferritrophicum*、热单胞菌属 (*Thermomonas*). 热单胞菌属 (*Thermomonas*) 属于革兰氏阴性丝状菌, 黄单胞菌科, 不耐酸, 有嗜热性, 能将 N_2O 还原成 N_2 , 经常存在于 S^0AD 中^[53]. 另外, 在 SAD 中还存在陶厄氏菌 (*Thauera*), *Thauera* 为兼性自养反硝化菌属, 既能利用硫源进行自养反硝化, 还能利用乙酸盐或微生物死亡后提供的碳源进行异养反硝化^[54]. 在 SAD 中还存在硫酸盐还原菌属 (SRB), 如 *Desulfurella*, *Desulfurella* 通过代谢还原 SO_4^{2-} 产生 S^0 、 S^{2-} 以及还原成 H_2S , 是 S^0AD 脱氮工艺常常产生恶臭的主要原因. 氮所生成的还原性硫适当利用也可作为 SAD 的电子供体从而增强了 SAD 过程, 并进一步提高 NO_3^- -N 的去除效率^[55]. 上述微生物的存在使得地球微循环中的硫、氮、铁循环密不可分, 成功的生物脱氮过程通常具有稳定的微生态平衡和各种功能细菌之间良性的相互作用.

2 硫自养反硝化研究进展与其环境要素 (Progress in the study of sulfur autotrophic denitrification and its environmental components)

SAD 的脱氮性能主要取决于电子供体的选择以及反硝菌的活性^[16]. 电子供体的种类、结构、性质及投加量的差异会影响其溶解性、比表面积 (SSA) 以及提供电子的能力, 进而影响 SAD 的脱氮速率. 近年来 SAD 电子供体已从单一硫源 (硫磺、硫铁矿) 经复合硫源 (硫磺+硫铁矿) 向改性硫磺混凝土材料发展, 反硝化速率成倍提高. 而硫自养反硝化菌活性主要受生长环境要素, 如 pH、 T 、HRT 等^[15, 19]. 不同电子供体驱动的 SAD 要达到较好的脱氮效果需要对这些参数进行适宜的控制.

2.1 可溶性无机硫源自养反硝化体系

2.1.1 可溶性硫化物体系

硫化物体系碱性较强, 易对系统造成冲击导致系统不稳定, 出水水质波动较大^[56], 因此仅适用于处理酸性较强的含氮废水^[57]. 研究表明硫化物体系在 pH 为 5—8, 硫/氮 (S/N 摩尔比) 为 0.85—1.45 时脱氮效果最佳^[58, 59]. S/N 的提高可以使更多电子用于反硝化, 降低中间产物积累, 但高浓度硫化物会抑制反硝化菌活性, 诱导 N_2O 还原酶失活导致产生 N_2O ^[60]. 通常硫化物浓度在高于 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 会完全抑制该过程^[25], 但这种抑制是短暂的、可恢复的且非致命的. 研究表明即使在硫化物浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 细胞活力也没有显著变化^[61].

2.1.2 硫代硫酸盐体系

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 常用于富集硫自养反硝化微生物, 有益于快速启动, 减少污泥、能耗和温室气体排放^[21]. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 用于快速启动的原因是 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 提高了酶活性的胞外电子传递, 实现了 SOB 在颗粒中的原位富集, 从而使得其脱氮速率较快^[10]. S/N 的大小影响脱氮效果, 理论上 S/N 最佳比是 0.89:1, 但最近的研究表明要达到满意的脱氮效果 S/N 一般要高于 0.89. 在缺氧移动床生物膜反应器中, 当 S/N 为 2, HRT=6.7 h 时, 氮被完全去除^[58]. 然而也有研究在 S/N=1 时, HRT 为 2 h 时氮去除率就可达 97.4%^[62], 这可能跟反应器或实际浓度有关^[63]. 最近研究表明高浓度 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 会抑制反硝化作用, 使氨氮生成比例升高^[64], 然而也有研究指出 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度在高达 $2200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下, SAD 仍能维持较高的脱氮率^[63], 因此这也需要进一步确定高浓度是否影响脱氮.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在低 pH、低温下适用性强, 当 $\text{pH}<5$ ^[65], $T<15^\circ\text{C}$ 时, 脱氮率仍可达 95%^[66]. 因此当 $\text{pH}<6$ 时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可能是比 S^0 或 S^{2-} 更好的电子供体^[25]. 在 8°C — 12°C 下, HRT=1 h, S/N 为 1.2 时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反硝化的脱氮率为 97%^[62]. 然而, 温度的持续下降会降低的反硝化菌活性, HRT 的增加缓解了这一情况. 研究指出水温为 5°C , 将 HRT 从 6 h 增加到 24 h 时, 脱氮率从 17.67% 增加到了 50.06%^[67].

2.1.3 亚硫酸盐体系

目前 SO_3^{2-} 驱动的 SAD 研究较少, 主要原因是 SO_3^{2-} 仅能提供 2 个电子, 参与 SAD 需要的投加量要大于其他硫源, 并且该物质也并不稳定. SO_3^{2-} 驱动的 SAD 的最佳 pH 为 7—8^[68], 而更多的研究关注 S/N. Xue 等^[22] 将 SO_3^{2-} 添加进厌氧序批式生物膜反应器, 结果发现 S/N 接近化学计量值 (2.63) 时, 实现了最高脱氮率 ($92.4\pm0.3\%$), 而当 S/N<1.75 时, 亚硝酸盐积累显著. 聂裕婷等^[69] 的研究证实, 当 S/N 为 1.7 时, 亚硝酸盐积累率最高达 ($64.7\pm3.0\%$).

2.2 S⁰AD 体系

2.2.1 S⁰AD 工艺进展

S⁰AD 由于产酸量较大, 故目前基于 S⁰AD 的研究均要添加碱源. 硫磺和石灰石简单混合后构成的 SLAD 系统, 具有一定的同步脱氮除磷性能. 研究表明, SLAD 系统在 HRT 为 6 h, TN 和磷的去除率分别为 100% 和 44.46%, 但是进水磷浓度低时(约 1 mg·L⁻¹)基本没有除磷效果^[70]. 近几年菱铁矿代替钙镁碳酸盐的研究逐渐受到关注. 将菱铁矿代替石灰石与硫磺简单混合构成 SSAD 系统用于脱氮除磷. SSAD 系统在 HRT 为 12 h, 硫:菱铁矿体积比为 1:3 时能完全去除 28 mg·L⁻¹ 的 NO₃⁻-N 和 3.1 mg·L⁻¹ 的 PO₄³⁻-P^[46], 若是硫:菱铁矿体积比为 1:1 的 SSAD, 脱氮率为 95.67%, 该 HRT 条件下积累的中间产物和生成的硫酸盐最少^[71]. 此外, SSAD 体系的最高脱氮速率可达 720.35 g·m⁻³·d⁻¹^[44], 显著高于 SLAD 体系的 170.64 g·m⁻³·d⁻¹^[70], SSAD 还可除磷, 速率可达 7.44 g·m⁻³·d⁻¹.

2.2.2 S⁰AD 的环境要素

(1) 粒径

硫颗粒尺寸是影响固液传质效率的主要因素. 减小粒径可提高 SSA, 从而增加微生物附着及固液相界面积, 通常粒径越小, 传质效率越高^[6]. 实验室和中试中常采用 0.5—16 mm 粒径的 S⁰^[72], 粒径为 0.8 mm 的 S⁰ 颗粒比 3.0 mm 高出 17% 的脱氮率^[73]. 然而颗粒粒径也不宜过小, 这是因为使用过小粒径颗粒时 S⁰AD 反应器容易堵塞, 降低脱氮性能^[74].

(2) pH 与温度

pH 过低或过高均会影响反硝化细菌活性, 低 pH(<6) 会导致 NO₂⁻-N 积累, pH 为 5 时只有部分 NO₃⁻-N 发生转化, 此时 NO₃⁻-N 的还原速率受到抑制^[75]. 研究表明, S⁰AD 在 pH 在 6—9 时处理效果较好^[58, 75, 76]. 温度过高或过低会限制反硝化菌的生长, 温度低于 20 ℃ 明显抑制反硝化速率^[26, 77]. 低温下, 出水亚硝态氮升高, 可能是由于亚硝酸盐还原菌对低温适应性差, 当然高温亦如此^[26]. 研究发现在小于 15 ℃ 时, SAD 中微生物一般会产生更多的胞外聚合物(EPS), EPS 中蛋白质含量的增加增强了其对低温的适应性, 从而提升脱氮性能^[78]. 李芳芳等^[79]将温度从 29 ℃ 降至 12 ℃ 时, 硫磺/白云石反应器 TN 去除率降至 90% 左右. 这为应用 S⁰AD 技术的污水处理厂在冬季条件下出水水质达标提供了技术支持.

(3) HRT

研究表明 S⁰AD 在 HRT 为 4 h 时, 脱氮效率较好, 当进水 NO₃⁻-N 为 43 mg·L⁻¹ 和 20 mg·L⁻¹ 时, 脱氮率分别为 80%—90% 和 99.18%^[80, 81]. 降低 HRT 会减少反硝化效率, 因为硫磺表面的细菌与水中硝氮接触时间不足; 而 HRT 增加既能提供足够长的接触时间还能弥补低温造成脱氮速率的降低, 提升系统脱氮率. 任争鸣等^[82]将 HRT 从 0.49 h 降为 0.18 h 后, 硝态氮去除率从 84% 降到 33%. Li 等^[83]将 HRT 延长至 18 h 时, S⁰AD 能在温度为 6.4—9.8 ℃ 下达到 81.1% 和 85.3% 的脱氮率.

2.3 ISAD 体系

2.3.1 ISAD 工艺发展

ISAD 是地下水硝酸盐去除的重要途径^[84]. 此外, ISAD 也被用于生物滤池去除废水中的硝酸盐^[85], 构建湿地, 增强了 TN 和 TP 的长期去除^[36]. ISAD 体系中由黄铁矿和磁黄铁矿驱动的反硝化系统分别称为 PAD 和 PyrrAD. PyrrAD 系统在二级出水处理中表现出良好脱氮除磷效果, 并能有效去除 As(III), 但所需 HRT 较长^[1, 37, 86].

S⁰AD 虽能脱氮, 但除磷效果有限^[7, 25, 70], 而且出水中 SO₄²⁻ 浓度很高, 易引发二次污染, ISAD 体系具有硫铁矿廉价易得、运输安全, 同时脱氮除磷、pH 稳定且硫酸盐产生少、几乎不产生 N₂O 等优点, 但启动慢、脱氮速率低(仅为 26.88 g·m⁻³·d⁻¹)^[50]. 为解决此问题, 将硫磺与硫铁矿简单混合形成 PSLAD 系统以协同脱氮除磷. 自养反硝化过程中产生的 H⁺促进了硫铁矿的溶解, 释放出 Fe²⁺和 HS⁻, Fe²⁺和 HS⁻被氧化提供电子给 NO₃⁻-N, 同时多硫化物的形成也加速了整体反硝化速率^[48]. 该混合系统启动快, 对温度变化并不敏感, 脱氮性能优于单独 ISAD, 且硫酸盐产生低于 S⁰AD^[50]. Bai 等^[48]研究表明硫化亚铁(150 μm)与硫磺(100 μm)按照 3:1 的体积比简单混合后能在 HRT 为 1 h 的总氮和磷酸盐的去除率可达 90%—100%, 最高脱氮速率可达 960 g·m⁻³·d⁻¹. 李明礼等^[87]将黄铁矿(3—5 mm)与硫磺

(1 mm)按体积比 200:1 混合后能在 HRT 为 2.2 h 下完全脱除氮、磷,而 Li 等^[7]将磁黄铁矿(2.36—4 mm)与硫磺按体积比 2:1 混合后能在 HRT 为 3 h 下几乎完全脱氮除磷,平均脱氮速率为 $141.84 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

2.3.2 ISAD 的环境要素

(1)晶面结构及 SSA

磁黄铁矿和黄铁矿均可作为电子供体以增强系统的反硝化性能,但矿物的结构差异会影响脱氮性能^[15]。通常反硝化菌对硫化亚铁的亲和力大于黄铁矿,导致前者脱氮能力较强^[88]。晶面结构可能是主要影响因素,黄铁矿中不同晶面的反硝化活性差异较大,(111)晶面活性最大,(100)晶面活性最小。多晶的黄铁矿有不同的晶面暴露,可较好地自养反硝化,而立方体单晶黄铁矿只有(100)晶面暴露则无法进行自养反硝化。这是因为该晶面上硫和铁元素的氧化态较高具有更低的表面能,不利于反硝化细菌的利用,所以无法作为电子供体^[84]。而磁黄铁矿中低结晶度的单斜状相较于六方状具有更好的脱氮除磷效果^[89]。

硫铁矿的 SSA 较低,通常有 3 种方法增加 SSA: 1 改变尺寸(减小粒径)或晶体结构来形成纳米微孔结构以增强 SSA 或使其变成低结晶度的形态^[38],Zhang 等^[90]使用磁黄铁矿与石英砂(1:1)作为填料,粒径为 0.5—1 mm, NO_3^- -N 去除率为 93.52%; 2 用 10% 的 HCl 浸泡处理 30 min 过的硫铁矿,其 SSA 会增大且 NO_3^- -N 还原速率更快^[91]; 3 包埋法制备的硫铁生物填料具有疏松多孔结构,有效提高了填料的 SSA,脱氮率可达 99.8%^[92]。

(2)pH 与温度

ISAD 过程虽然会产酸,但许多研究表明其 pH 能保持稳定。其中,黄铁矿可将 pH 维持在 7 以上,而硫的氧化则会使 pH 降至 4^[23, 33, 85]。造成这一现象的可能原因包括: 1 Fe^{2+} 在还原 NO_3^- -N 时也会消耗 H^+ ^[84]; 2 硫铁矿溶解出的 S^{2-} 会产生碱度,维持酸碱平衡; 3 硫铁矿不纯,含有的碳酸盐杂质会缓冲 pH。因此,ISAD 过程在脱氮强度不高时无需额外添加石灰石、方解石等缓冲矿物,同时还能提供额外的电子供体,提高系统脱氮效率。当体系 pH 降至 5 时,ISAD 仍可正常进行,表明该过程的 pH 适应范围较宽,一般在 5—8 之间^[15, 19]。已有研究证明,在基于 FeS 的 ISAD 过程中,增加酸度(从 pH 为 7 降至 5)可提高反硝化速率(从 $14 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 到 $17.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$),这一现象可能与酸度增加促进硫铁矿(FeS)的溶解有关^[35]。温度是影响 ISAD 脱氮效果的另一个因素,温度降低会使脱氮性能降低^[39]。温度低于 20 °C 会抑制反硝化的进行,较 30 °C 时会降低 50% 的反硝化速率^[77]。天然磁黄铁矿脱氮的有效温度范围为 11—34 °C^[35]。

(3)HRT

ISAD 因为反应速率低从而需要较长的 HRT 才能去除水中的氮磷。硫化亚铁在 HRT 为 21.6 h 时才能达到 96.9% 的脱氮率^[45]。而磁黄铁矿的 HRT 最少为 12 h,黄铁矿的 HRT 为 5 d^[1, 93]。通过改变硫铁矿的 SSA,减小硫铁矿的粒径到微米级可使完全脱氮除磷的 HRT 降到 1.2 h^[48],此外形成纳米结构的磁黄铁矿能在较低的 HRT(0.6—3.6 h)实现几乎完全脱氮和 98% 的除磷^[38]。

2.4 改性硫磺混凝土材料

SAD 还未广泛工程应用的根本原因是硫自养反硝化的脱氮速率不能满足工程应用的需要,这一缺点对于 ISAD 而言尤为严重。此外,较高的硫酸盐、硬度和产生臭味也不容忽视。在市政工程领域,硫磺混凝土(Sulfur concrete, SC)是由液态硫磺与其它骨料混合均匀后制成,常用于高腐蚀性等特殊环境。近些年来,在硫自养反硝化领域许多基于 SC 的改性材料不断出现,其反硝化(SCAD)性能越来越优异,根据骨料的不同,由石灰石(白云石)、菱铁矿以及石灰石与硫铁矿为骨料构成的改性硫磺混凝土系统分别为 LSCAD、SSCAD 以及 PLSCAD。

2.4.1 LSCAD

石灰石(白云石等)骨料硫磺混凝土系统(LSCAD)是研究最多的 SCAD 系统。发泡处理后的 LSCAD 拥有较多的孔道以及高 SSA,能缩短 HRT 来提高 LSCAD 反硝化速率,当 HRT 从 12 h 缩短至 1 h 时,脱氮率和除磷率分别保持在 89% 和 65% 以上^[94]。较高的孔隙率和及时释放的碱度是改性材料高效脱氮除磷的重要原因。

2.4.2 SSCAD

SSCAD 系统采用菱铁矿替代石灰石, 与硫磺熔融混合形成菱铁矿骨料硫磺混凝土材料. 75 wt% 菱铁矿构成的 SSCAD 在空床停留时间(EBCT)为 3 h 时的脱氮率为 98.92%—99.58%, 出水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 $(0.06 \pm 0.03) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 脱氮和除磷速率相较于硫/菱铁矿简单混合系统分别提高了 1.3—2.1 倍($952 \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ — $1517 \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)和 4.0—9.4 倍($29.6 \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ — $69.6 \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)^[47]. Zhao 等^[8] 使用熔融-嵌入方法制备了 $\text{S}^0\text{-SCF}$, 该材料在超低温测试(7.3 ± 0.3) $^{\circ}\text{C}$ 期间, 脱氮除磷效率分别达到 $91.2\% \pm 3.2\%$ 和 $81.4\% \pm 7.8\%$, 速率分别为 $(290 \pm 20) \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $(14 \pm 4) \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. 这种熔融混合后的材料具有更高的机械强度、硬度和燃点, 安全性较高, 且其中不溶性杂质会在反硝化过程中脱落被水冲洗清除, 因此该材料是一种有前途的用于生物滤池进行脱氮除磷高效的材料^[8, 47].

2.4.3 PLSCAD

PSLAD 中硫铁矿($4.8 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、硫磺($2.1 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、石灰石只是较大颗粒(1—3 mm)的简单混合, 并且比重差异大, 颗粒间容易分层导致反硝化速率不会提高. PSLAD 材料的粒径减小虽可加速脱氮, 但透水性不足. 因此将液体硫磺与硫铁矿、石灰石融合制成改性硫磺混凝土材料(PLSCAD)作为电子供体驱动 SAD, 促进硫铁矿与硫磺协同作用, 加速脱氮除磷^[7]. PLSCAD 的协同作用可以解释为 SAD 中产生的 H^+ 可促进硫铁矿溶解从而加速 ISAD, ISAD 中产生的铁离子价态转换又可促进 SAD 反应进程, 同时 ISAD 中产生的铁离子通过 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 穿梭加速 ISAD, 使得硫磺/硫铁矿体系对硝酸盐和磷酸盐的去除效果较好^[7], 见式(3)—式(7)及图 3.

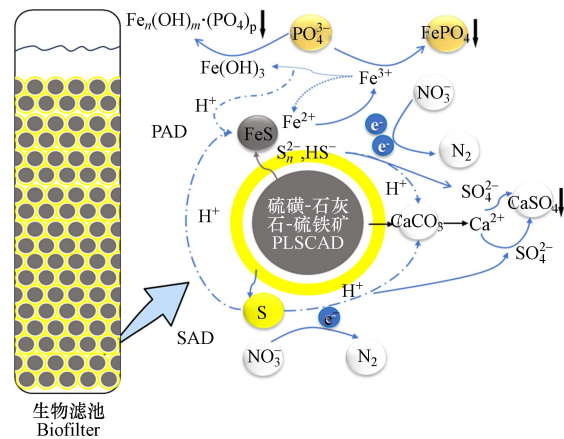
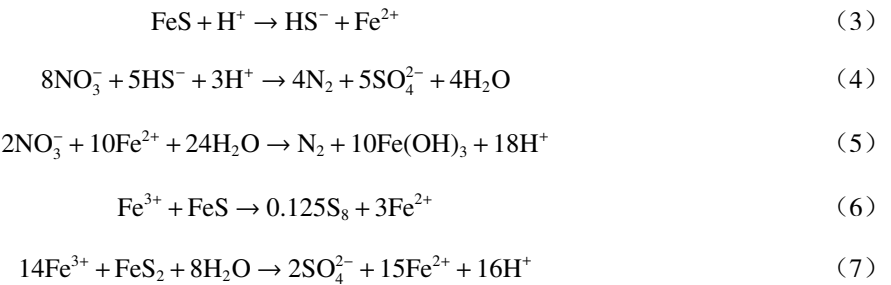


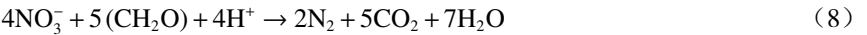
图 3 PLSCAD 脱氮除磷过程

Fig.3 PLSCAD nitrogen and phosphorus removal process

构建的 PLSCAD 加速了脱氮除磷进程, 缩短了 HRT, 极大提高了反硝化速率. PLSCAD 中材料比重轻(约 $1.5 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[95], 用其填充的生物滤池能在 HRT 为 45 min 时出水达到《地表水环境质量标准》Ⅳ类标准^[46], 此外在处理城市污水和工业污水中, 最大脱氮速率分别为 $933.44 \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $1749.91 \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[96]. 在人工湿地上, Bu 等^[2] 制备了硫和磁黄铁矿改性泡沫混凝土(SPFC)在 HRT 为 6 h 的条件下, 使总氮(TN)浓度从 $24.52 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降为 $9.96 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度从 $1.04 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降为 $0.11 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别是传统人工湿地的二十倍和十倍. 由此基本解决了 ISAD 脱氮速率低的痛点问题, 为 ISAD 的规模化应用奠定了坚实基础.

3 异养反硝化与硫自养反硝化优劣对比(The pros and cons of heterotrophic denitrification versus sulfur autotrophic denitrification)

HD 是异养或兼性型反硝化细菌以有机物作为电子供体, 将 NO_3^- -N 还原成 N_2 的过程, 反应式如 (8)^[5, 97]. 而 SAD 以无机碳源作为碳源, 低价态硫作为电子供体提供能量进行反硝化. 下面将从电子供体选择、反应速率、二次污染、成本效益方面对比 HD 与 SAD 技术优劣.



3.1 电子供体

HD 的效果受多种因素影响, 包括环境条件(温度和 pH)的变化、碳源、溶解氧以及反应过程中亚硝酸盐的存在, 其中电子供体的选择是最为关键的因素^[97]. 为了达到较高的脱氮性能, C/N 为 4—6 时为最佳^[98]. 然而, 污水厂二级出水因其较低的 C/N, 且可生化性往往较差, 往往需要额外添加有机碳源, 故碳源成为了 HD 的限制性因素. 现有的外加碳源大体上可以分为三大类^[99]: 一是液态碳源(乙酸钠、葡萄糖、甲醇等可溶性小分子); 二是人工合成固态碳源, 包括聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸戊酸共聚酯(PHBV)等); 三是天然固态碳源, 包括秸秆、木屑、玉米芯等天然纤维^[100]. 传统碳源和固相碳源的优缺点如表 3^[101, 101-102]. 碳源投加是工艺主要问题, 投加不足不足以反硝化, 投加过量会导致二次污染和浪费.

表 3 异养反硝化不同电子供体优缺点对比

Table 3 Comparison of the pros and cons of different electron donors for HD

电子供体 Electron donor	优点 The pros	缺点 The cons
液态碳源	结构简单、可溶、易于吸收利用、滞后期短、脱氮速率快	成本较高; 甲醇和乙醇有毒性和易燃性, 在储存、运输中存在安全风险; 剩余污泥产量升高, 处理麻烦
人工合成固态碳源	反硝化速率快; 可作载体; 二次污染风险小; 运输安全、释碳稳定	成本较高; 有氨氮副产物, 出水色度大, 污泥产量大; 聚合物聚合条件苛刻; 填料层堵塞
天然固态碳源	来源广泛且价格低; 无二次污染、无生物毒害; 运输安全、释碳稳定	亚硝酸盐积累量高、反硝化效率低; 出水SS偏高; 碳源供给不充分、不可调控和不持久; 填料层堵塞

硫磺作为主要的电子供体^[70, 76, 85], 属于“易制爆危险化学品”, 买卖硫磺需备案. 因此, 有研究指出污水处理厂若采用 S^0AD , 管理复杂, 有潜在风险^[14]. 然而新国标(GB/T2449.1-2021)规定, 硫磺粉可作为普通货物运输, 安全问题较低, 反而 HD 使用甲醇时储藏、运输危险程度更高. 而且针对 SAD 越来越成熟^[1, 23, 85], 并且使用的并不只是硫磺, 而是使用部分硫磺、硫铁矿粉、pH 缓冲剂(石灰石、菱铁矿)等配方融成的硫磺混凝土材料, 成品不属于危化品, 且具有更高的机械强度、硬度和更高的燃点, 安全性较高, 会规避污水处理厂使用材料的危险性.

3.2 反应速率

HD 最大的优点就是反硝化速率快, 原因是其菌体生长和启动速度较快. 不同液相碳源的反硝化速率依次为: 乙酸钠($318.48\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)、乙醇($100.8\text{—}132\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)、葡萄糖($24\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)以及甲醇($131\text{—}135\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)^[103-104]. 聚己内酯(PCL)和玉米芯反硝化速率最高分别可达 $205.68\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $203\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[105-106].

相比之下, 硫自养反硝化菌由于生长缓慢、世代时间长, 导致其效率较低^[11], 相关研究如表 4. 天然硫铁矿由于晶体结构的不同, 反硝化速率($10\text{—}70\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)通常低于其他还原性硫化合物^[19, 35]. 然而在地下水修复中, 反应速率并非主要问题. 但在城镇污水处理厂和饮用水厂中则需要高反应速率和连续运行, ISAD 的适用性值得考量, ISAD 的脱氮速率应高于 $300\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (基于: 进水 TN 为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{HRT}=4\text{ h}$)^[19]. 使用改性硫磺混凝土材料可提高脱氮速率, 如硫/菱铁矿构成的 SSCAD 可达 $952\text{—}1517\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[47], 硫/磁黄铁矿构成的 PLSCAD 最高脱氮可达 $1749.91\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, 且在达到《地表水环境质量标准》IV 类水质标准同时将 HRT 缩短为 45 min ^[95-96]. 在溶解性硫源中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 通常具有较高的电子传递能力从而导致脱氮反应速率高于固相硫源, Qian 等^[107] 以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为电子供体通过培养颗粒污泥, 在 HRT 为 15 min 下, NO_3^- -N 去除率为 ($97.7\%\pm1.0\%$), 且出水未检测到 NO_2^- -N, 反应速率可高达 $280\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$.

表 4 不同电子供体硫自养反硝化速率

电子供体/粒径 Electron donor/particle size	实验条件 Experimental condition	反应速率/(g·m ⁻³ ·d ⁻¹) Reaction rate	参考文献 References
FeS ₂ /5—20 mm	HRT= 72 h; pH=7	N: 3.90; P: 1.36	[36]
FeS/<154 mm	T=28 ℃; pH=7—9	N: 16.2	[39]
Fe _{1-x} S/2.36—5.12 mm	T=25 ℃; HRT=24 h	N: 19.21	[1]
Fe _{1-x} S/1.7—4 mm	T=(20—25) ℃; HRT=12 h	N: 59.60; P: 5.86	[35]
S ⁰ : CaCO ₃ 体积比=3:1/2.36—4.00 mm	HRT=6 h	N: 124.32; P: <2	[7]
Fe _{1-x} S:S ⁰ : CaCO ₃ 体积比=6:3:1	HRT=1.5 h	N: 215.04; P: 7.36	[7]
S ⁰ : FeCO ₃ 体积比=1:1; S ⁰ : 1.50—3.50 mm; FeCO ₃ 1.00—1.50 mm	HRT=0.5 h; T=(30±5) ℃	N: 720.35	[44]
FeCO ₃ 和S ⁰ 复合填料SCReF25 (25 %和75 %)/3—6 mm	T=(30±2) ℃; EBCT=0.5 h	N: 829.70 (25); N: 36.70 (75)	[47]
S ⁰ : Fe _{1-x} S:CaCO ₃ 质量比=6:4:1/2—4.75 mm	pH=(8.17±0.03); HRT=0.5 h	N: 1005.12	[96]
	pH=(8.67±0.56); HRT=1.15 h	N: 1749.91	[96]

3.3 二次污染

3.3.1 碳排放

与 HD 相比, SAD 的优势在于不产生直接碳排放, 因为 CO₂ 不是 SAD 的产物^[11], 而环境因素的影响会使 SAD 脱氮过程中积累 N₂O. N₂O 是另外一种温室气体, 其温室效应是 CO₂ 的 273 倍(根据 IPCC 标准), 同时 N₂O 也是平流层中的强臭氧消耗剂. 在 HD 系统中, C/N、DO、碳源种类、pH、温度等都会影响脱氮过程氮元素的转化从而导致 N₂O 积累, 因此 HD 过程的碳排放包括释放 CO₂ 和 N₂O^[11], 而 SAD 只会释放 N₂O, 因此两者之间的碳排放需重点评估.

S⁰AD 中, N₂O 生成只发生在高硝酸盐浓度和电子供体不足时发生^[19], 保持低的 NO₃⁻-N 浓度和充足电子供体能有效减少 N₂O 积累^[17]. 尽管低 pH 也会导致 N₂O 积累, 但 S⁰AD 中的 N₂O 残留量仅为 0.3%—0.6% 的 NO₃⁻-N^[108]. 然而 ISAD 中 N₂O 产生的可能性小于硫和铁基还原脱氮, 因为在 ISAD 中几乎不存在诱导 N₂O 产生的化合物(游离硫化物会抑制 NO 和 N₂O 还原酶, 而可溶性 Fe(II) 与 NO₂⁻ 迅速反应产生 N₂O), 其 N₂O 排放通常低于检出限或积累较少^[19, 23, 38, 44]. 最近研究对 S⁰AD 与 HD 之间的对比认为, 在室温、pH 接近中性及硫源充足的情况下, SAD 与 HD 碳排放量近乎持平^[14]. 然而 S⁰AD 通常是所有硫源里产生 N₂O 最多的, 而 ISAD 体系几乎不产生 N₂O, 也就可以避免碳排放问题, 而异养反硝化无法避免, 且研究表明 SAD 排放的 N₂O 量明显少于以甲醇、乙醇或乙酸盐为电子供体的异养反硝化作用^[18]. 因此在碳排放问题上, SAD 反应过程的碳排放风险与影响明显低于 HD.

3.3.2 硫酸盐及 H₂S

SO₄²⁻是 SAD 中不可避免的副产物, SO₄²⁻没有毒性, 但高浓度的 SO₄²⁻(如大于 1200 mg·L⁻¹ SO₄²⁻) 会对水生生态系统造成危害. 同时高浓度 SO₄²⁻可能会在厌氧条件下被细菌(如硫酸盐还原菌)还原成 H₂S, 从而对水生生态系统造成更大的毒性影响, 还会腐蚀管道等器材^[11]. 化学计量方程表明 S⁰、S²⁻、S₂O₃²⁻、FeS、Fe_{1-x}S、FeS₂ 脱氮, 每 1 mg·L⁻¹ NO₃⁻-N 被还原为 N₂ 产生的 SO₄²⁻分别为 7.83、5.58、11.067、3.81、3.81—3.98、4.61 mg·L⁻¹^[20]. 可以看出 ISAD 的 SO₄²⁻产量最低^[23], 若将 ISAD 用于污水处理厂深度脱氮, SO₄²⁻产量通常会低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)限值(250 mg·L⁻¹). 这使得硫铁矿成为比 S⁰、S₂O₃²⁻更可行的选择^[23, 85]. 同时针对 S⁰AD 会产生 H₂S 的问题, 最近的研究表明, 通过制备泡沫 FeSO₄ 改性石灰石硫磺混凝土(FFLSC), 在 HRT 为 1 h 时能将总含氧氮(TON)从 22.63 mg·L⁻¹ 降至 0.73 mg·L⁻¹, 将 PO₄³⁻-P 从 0.98 mg·L⁻¹ 降至 0.34 mg·L⁻¹, 未检测到 H₂S, 主要是通过 FeS 的形成防止了 H₂S 的产生^[109].

3.3.3 硝酸盐穿透

固体硫源(硫磺、硫铁矿)常用于构建生物滤池, 运行方式为下进上出. 有研究认为, 含氮废水进入滤池优先与下层填料接触反应, 导致滤池自下而上逐渐失效^[110]. 若进水硝氮不变就会出现硝酸盐穿透的现象, 出水水质降低. 实际上, 下层硫源被微生物利用后, 整个滤料层会下沉. 下沉到一定程度后, 会

在滤池上部直接添加硫源填料,填补下坐的填料空间,便能保证电子供体的持续供应,同时无需重新挂膜.整体上脱氮效果并无变化,故无硝酸盐穿透的担忧.

3.4 成本端核算

SAD 为确保反应完全并减少副产物,需消耗碱度,而 HD 过程会产碱,需要加酸调节 pH. 理论上电子供体总成本应包括电子供体价格及补充碱度/加酸价格,但由于 SAD 中硫化物或硫单质与石灰石的比例普遍在 3:1 甚至更高比例,且石灰石成本低廉,而 HD 过程产生的碱度用来弥补硝化消耗的碱度,因此本表不包含加碱度/加酸的成本. SAD 与 HD 成本对比见下表 5^[11]. 表 5 显示,HD 在相同硝态氮转化量下,其填料成本普遍高于 SAD. 此外,HD 的污泥产量也显著高于 SAD. 研究表明 HD 的生物质产量为(0.71—1.2)gMLVSS·g⁻¹NO_x-N, 高于 SAD 的(0.15—0.57)gMLVSS·g⁻¹NO_x-N, 这导致污泥处理成本也要高于 SAD^[18, 49]. 同时 ISAD 还能辅助除磷,减少后续化学除磷铁盐的使用.

表 5 不同电子供体反硝化成本对比

Table 5 Comparisons of denitrification costs among different electron donors

电子供体	电子供体价格/(¥·kg ⁻¹)	单位脱氮电子供体消耗量/(kg·kg ⁻¹)	单位脱氮成本/(¥·kg ⁻¹)
Electron donors	The price of electron donors	Consumption of per unit nitrogen removal electron donors	The cost of unit nitrogen removal
CH ₃ OH	2.8	1.90	5.32
CH ₃ COONa	5.0	3.66	18.30
S ⁰	1.5	1.90	2.85
Na ₂ S	1.8	3.48	6.26
FeS	0.5	3.49	1.75
FeS ₂	0.5	2.86	1.43
Na ₂ S ₂ O ₃	1.4	7.05	9.87

综上所述,对比出了 SAD 与 HD 两种工艺上的优缺点^[9, 17, 79, 112],可以得出 HD 虽反应启动和速率快,但对有机碳源需求大,成本高,必产生碳排放,且碳源投加过量导致二次污染,而控制投加量则导致脱氮不完全(如表 6). 考虑到环境影响以及投资和运行成本, SAD 污泥量较低、成本低、无 CO₂ 排放、N₂O 排放风险较低,几乎能完全脱氮,具有明显的优势和发展前景.

表 6 硫自养反硝化与异养反硝化工艺上优缺点对比

Table 6 Comparison of advantages and disadvantages on SAD and HD

类别	硫自养反硝化	异养反硝化
Form	SAD	HD
生物量/污泥量	少	多
碳排放	很少且可以避免	必产生CO ₂ ; N ₂ O控制不好产量超过SAD
成本投入	低	高
原料获得	复合材料安全、易运输	甲醇运输严格
除磷能力	ISAD可同时脱氮除磷	无
应用范围	地下水、饮用水、工业废水、生活污水	工业废水、生活污水
副产物	硫酸盐较多但可减少	未消耗的有机碳源
反应速率	慢,改性/复合材料变快	快
启动时间	慢,硫代硫酸盐快	快
浓度负荷	中、低	高、中、低
滤池脱氮情况	28—30 mg·L ⁻¹ 降为0—1 mg·L ⁻¹	20—26.30 mg·L ⁻¹ 降为3.10—6 mg·L ⁻¹

4 未来展望(Prospects)

在 SAD 的研究应用上,研究者更多倾向于将固相硫源材料(硫磺-石灰石/菱铁矿、改性硫磺混凝土材料)应用于反硝化过程,尽管这些材料具有优异的脱氮除磷性能,但目前针对微生物如何利用硫铁矿的机制(即硫铁矿的生物浸出机理)还在推测阶段,未来的研究重点包括如何增强硫铁矿的生物可利

用性从而提高传质速率,降低 HRT,能在维持高反应速率同时能保证出水氮、磷达标,以及如何减轻因为除磷形成的磷酸铁覆盖在生物膜或基质表面产生的抑制作用。

目前 SAD 研究大多停留在实验室阶段,工程化应用较少。主要有以下问题:首先对于不同可溶性硫源,系统的投加优化操作条件尚未完全明确;其次,生物滤池填料种类繁多,尚未形成填料选择与废水的对应关系;然后,电子供体投加方式、布水、反冲洗等工程经验还很欠缺。因此,未来的研究应鼓励尝试将动力学参数与化学计量系数相结合,积累工程经验,探索实际应用所需环境参数从而形成 SAD 技术标准体系。

加强耦合工艺的探索与实际工程应用。近几年为克服 SAD 出水硫酸盐高及需提供碱源缓冲 pH 的缺点,耦合工艺(主要是 SAD 与 HD 耦合、SAD 与厌氧氨氧化耦合)逐渐引发关注。但该工艺还面对一些问题,如 HD 菌与 SAD 菌生长周期不同导致难以控制工艺参数、中间产物硫磺的回收、亚硝酸盐供应的稳定性、耦合体系不稳定等,因此未来应进一步探索耦合工艺的参数影响并优化,再结合污水处理设施进行中试,以推动技术的大规模应用。

5 结论(Conclusion)

国家“双碳战略”倡导下,相较于异养反硝化,硫自养反硝化工艺有以下优点:无需额外投加有机碳源从而没有碳源二次污染问题;污泥产量低,污泥处理成本降低;无直接碳排放;硫源易获得、易运输、安全性较高且成本低。因此硫自养反硝化一种很有前途的生物工艺,可用于去除各种低碳废水和废水中的硝酸盐,如地下水、硝化生活废水、雨水径流和工业废水。并且基于硫铁矿改性硫磺混凝土材料的反硝化比传统硫源具有更稳定的 pH 值、更少的副产物产生(硫酸盐, N_2O 等)、更快的反应速率以及同步脱氮除磷的优势。这些特点使硫自养反硝化成为工程应用的可行选择,并助力污水处理厂能满足越来越严格的氮、磷排放标准。

参考文献 (References)

- [1] LI R H, MORRISON L, COLLINS G, et al. Simultaneous nitrate and phosphate removal from wastewater lacking organic matter through microbial oxidation of pyrrhotite coupled to nitrate reduction[J]. *Water Research*, 2016, 96: 32-41.
- [2] BU Y M, SONG M, HUANG G, et al. High-rate nitrogen and phosphorus removal in a sulfur and pyrrhotite modified foam concrete constructed wetland[J]. *Bioresource Technology*, 2025, 419: 132008.
- [3] WARD M H, DEKOK T M, LEVALLOIS P, et al. Workgroup report: Drinking-water nitrate and health: Recent findings and research needs[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(11): 1607-1614.
- [4] ALTABET M A, FRANCOIS R, MURRAY D W, et al. Climate-related variations in denitrification in the Arabian Sea from sediment $15N/14N$ ratios[J]. *Nature*, 1995, 373: 506-509.
- [5] 王旭明, 从二丁, 罗文龙, 等. 固体碳源用于异养反硝化去除地下水中的硝酸盐 [J]. 中国科学 (B 辑: 化学), 2008, 38(9): 824-828.
WANG X M, CONG E D, LUO W L, et al. Removal of nitrate from groundwater by heterotrophic denitrification with solid carbon source[J]. *Science in China (Series B (Chemistry))*, 2008, 38(9): 824-828 (in Chinese).
- [6] BILL B, LAWRENCE ALONZO W. Autotrophic denitrification using elemental sulfur[J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1978, 50(8): 1986-2001.
- [7] LI R H, WEI D Y, WANG W, et al. Pyrrhotite-sulfur autotrophic denitrification for deep and efficient nitrate and phosphate removal: Synergistic effects, secondary minerals and microbial community shifts[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 308: 123302.
- [8] ZHAO Q, WANG L Y, JIA T P, et al. Elemental sulfur-siderite composite filler empowers sustainable tertiary treatment of municipal wastewater even at an ultra-low temperature of 7.3 °C [J]. *Nature Water*, 2024, 2: 782-792.
- [9] WANG J H, ZHANG F Z, WANG Z Z, et al. Metagenomic insights into nitrite accumulation in sulfur-based denitrification systems utilizing different electron donors: Functional microbial communities and metabolic mechanisms[J]. *Water Research*, 2025, 270: 122805.
- [10] MA W J, ZHANG H M, TIAN Y. Rapid start-up sulfur-driven autotrophic denitrification granular process: Extracellular electron transfer pathways and microbial community evolution[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 395: 130331.
- [11] WANG T, LI X, WANG H, et al. Sulfur autotrophic denitrification as an efficient nitrogen removals method for wastewater treatment towards lower organic requirement: A review[J]. *Water Research*, 2023, 245: 120569.
- [12] LIU C S, XU J, LEE D J, et al. Denitrifying sulfide removal process on high-tetracycline wastewater[J]. *Bioresource Technology*,

- 2016, 205: 254-257.
- [13] LIN S, HAO T W, LI X L, et al. Pin-point denitrification for groundwater purification without direct chemical dosing: Demonstration of a two-chamber sulfide-driven denitrifying microbial electrochemical system[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115918.
- [14] 郝晓地, 魏洪禹, 于文波, 等. 硫自养反硝化技术优劣辨析 [J]. 环境科学学报, 2024, 44(4): 1-10.
HAO X D, WEI H Y, YU W B, et al. Analysis of the pros and cons for sulfur autotrophic denitrification technology[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(4): 1-10 (in Chinese).
- [15] 许中硕, 周盼盼, 王宇晖, 等. 硫铁矿介导的自养反硝化研究进展 [J]. 化工进展, 2023, 42(9): 4863-4871.
XU Z S, ZHOU P P, WANG Y H, et al. Advances in sulfur iron ore mediated autotrophic denitrification[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(9): 4863-4871 (in Chinese).
- [16] 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 X Z, ZHAO C S, LIU T T, et al. Research status and prospect of sulfur autotrophic denitrification process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(7): 21-31 (in Chinese).
- [17] SHAO L X, WANG D X, CHEN G, et al. Advance in the sulfur-based electron donor autotrophic denitrification for nitrate nitrogen removal from wastewater[J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2023, 40(1): 7.
- [18] 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, 103(15): 6023-6039.
- [19] HU Y S, WU G X, LI R H, et al. Iron sulphides mediated autotrophic denitrification: An emerging bioprocess for nitrate pollution mitigation and sustainable wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020, 179: 115914.
- [20] Di CAPUA F, PIROZZI F, LENS P N L, et al. Electron donors for autotrophic denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 922-937.
- [21] 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.
- [22] XUE M, NIE Y, CAO X, et al. Deciphering the influence of S/N ratio in a sulfite-driven autotrophic denitrification reactor[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 836: 155612.
- [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] DE GRAAFF M, BIJMANS M F M, ABBAS B, et al. Biological treatment of refinery spent caustics under halo-alkaline conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(15): 7257-7264.
- [25] HUANG S, ZHENG Z M, WEI Q Q, et al. Performance of sulfur-based autotrophic denitrification and denitrifiers for wastewater treatment under acidic conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294: 122176.
- [26] ZHOU W L, LIU X, DONG X J, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification from the micro-polluted water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 44: 180-188.
- [27] SABBA F, DeVRIES A, VERA M, et al. Potential use of sulfite as a supplemental electron donor for wastewater denitrification[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2016, 15(4): 563-572.
- [28] QIAN J, LU H, CUI Y X, et al. Investigation on thiosulfate-involved organics and nitrogen removal by a sulfur cycle-based biological wastewater treatment process[J]. *Water Research*, 2015, 69: 295-306.
- [29] 鲍荣华, 郭小兵. 世界硫资源及其开发利用 [J]. 化肥工业, 2018, 45(2): 6-9.
BAO R H, GUO X B. Sulfur resources in the world and their development and utilization[J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 2018, 45(2): 6-9 (in Chinese).
- [30] 赵奎涛, 张艳松, 丛殿阁, 等. 全球硫资源供需形势分析 [J]. 中国矿业, 2018, 27(9): 11-15.
ZHAO K T, ZHANG Y S, CONG D G, et al. Analysis of supply and demand situation of global sulfur resources[J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(9): 11-15 (in Chinese).
- [31] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2024[M], Reston: U. S. Geological Survey, 2024: 172
- [32] 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.
- [33] YANG Y, CHEN T H, SUMONA M, et al. Utilization of iron sulfides for wastewater treatment: A critical review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2017, 16(2): 289-308.
- [34] 焦森, 郑厚义, 任永健, 等. 中国主要农用矿产资源安全保障战略研究 [J]. 地球学报, 2021, 42(2): 279-285.
JIAO S, ZHENG H Y, REN Y J, et al. A study of the security strategy of main agricultural mineral resources in China[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2021, 42(2): 279-285 (in Chinese).
- [35] ZHANG Y W, WEI D Y, MORRISON L, et al. Nutrient removal through pyrrhotite autotrophic denitrification: Implications for eutrophication control[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 287-296.

- [36] 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.
- [37] LI R H, YUAN Y L, NIU J M, et al. Nitrogen and phosphorus removal method by using pyrite as biochemical filling, CN2010105243393 [P]. 2010.
- [38] YANG Y, CHEN T H, MORRISON L, et al. Nanostructured pyrrhotite supports autotrophic denitrification for simultaneous nitrogen and phosphorus removal from secondary effluents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 511-518.
- [39] LI R H, NIU J M, ZHAN X M, et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus from wastewater by means of FeS-based autotrophic denitrification[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(12): 2761-2767.
- [40] 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.
- [41] 周浚. 我国水泥用石灰石资源与水泥工艺碳排放趋势研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2014.
ZHOU X. Study on limestone resources for cement and carbon emission trend of cement process in China[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014 (in Chinese).
- [42] 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.
- [43] 姚培慧. 中国铁矿志 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
YAO H P. Records of China's iron ore deposits[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993 (in Chinese).
- [44] 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, 53(3): 1545-1554.
- [45] 周翔. 硫铁矿物自养反硝化特性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
ZHOU X. Study on autotrophic denitrification characteristics of pyrite [D]. Dalian University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [46] WANG W, WEI D Y, LI F C, 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.
- [47] XU J M, SUN Y L, YAO X D, et al. Highly efficient core-removal of nitrate and phosphate driven by a sulfur-siderite composite reactive filler toward secondary effluent polishing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(43): 16522-16531.
- [48] BAI Y, WANG S, ZHUSSUPBEKOVA A, et al. High-rate iron sulfide and sulfur-coupled autotrophic denitrification system: Nutrients removal performance and microbial characterization[J]. *Water Research*, 2023, 231: 119619.
- [49] LIU Y H, XIE S K, CHEN Y J, et al. Metagenomic analysis reveals the influence of pH and hydraulic loading on thiosulfate-driven denitrification: Insight into efficient performance and microbial mechanism[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 170: 898-907.
- [50] 周娅, 买文宁, 梁家伟, 等. 硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能 [J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1885-1891.
ZHOU Y, MAI W N, LIANG J W, et al. Nitrogen removal performance of a sulfur/pyrite autotrophic denitrification system[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1885-1891 (in Chinese).
- [51] 刘斌, 何杰, 李学艳. 黄铁矿生物滤池氮磷同步深度处理特性及微生物群落结构 [J]. 环境工程, 2022, 40(3): 32-37, 138.
LIU B, HE J, LI X Y. Characteristics of simultaneous treatment of nitrogen and phosphorus in pyrite biofilter and its microbial community[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(3): 32-37, 138 (in Chinese).
- [52] WANG J J, HUANG B C, LI J, et al. Advances and challenges of sulfur-driven autotrophic denitrification (SDAD) for nitrogen removal[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(10): 2567-2574.
- [53] WEISENER C, LEE J M, CHAGANTI S R, et al. Investigating sources and sinks of N_2O expression from freshwater microbial communities in urban watershed sediments[J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 697-705.
- [54] 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 J Y, LIU Z Y, GU Z A, 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).
- [55] TONG Y Y, ZHANG Q, LI Z H, et al. Autotrophic denitrification by sulfur-based immobilized electron donor for enhanced nitrogen removal: Denitrification performance, microbial interspecific interaction and functional traits[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 401: 130747.
- [56] TONG S, STOCKS J L, RODRIGUEZ-GONZALEZ L C, 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.
- [57] 付彩霞. 不同硫源自养反硝化效果与微生物菌群结构的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
FU C X. Study on denitrification effect and microbial flora structure of different sulfur autotrophs[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017 (in Chinese).
- [58] QIAN W T, MA B, LI X Y, et al. Long-term effect of pH on denitrification: High pH benefits achieving partial-denitrification[J].

- Bioresource Technology, 2019, 278: 444-449.
- [59] HUANG S, YU D S, CHEN G H, et al. Realization of nitrite accumulation in a sulfide-driven autotrophic denitrification process: Simultaneous nitrate and sulfur removal[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130413.
- [60] LIU Y W, PENG L, NGO H H, et al. Evaluation of nitrous oxide emission from sulfide- and sulfur-based autotrophic denitrification processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9407-9415.
- [61] LU H, HUANG H Q, YANG W M, et al. Elucidating the stimulatory and inhibitory effects of dissolved sulfide on sulfur-oxidizing bacteria (SOB) driven autotrophic denitrification[J]. *Water Research*, 2018, 133: 165-172.
- [62] WANG Z, FEI X, HE S B, et al. Effects of hydraulic retention time and ratio on thiosulfate-driven autotrophic denitrification for nitrate removal from micro-polluted surface water[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(22): 2835-2843.
- [63] Di CAPUA F, MILONE I, LAKANIEMI A M, et al. High-rate autotrophic denitrification in a fluidized-bed reactor at psychrophilic temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 591-598.
- [64] LIU H, ZENG W, LI J M, et al. Effect of $S_2O_3^{2-}$ -S addition on Anammox coupling sulfur autotrophic denitrification and mechanism analysis using N and O dual isotope effects[J]. *Water Research*, 2022, 218: 118404.
- [65] DI CAPUA F, 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.
- [66] XING W, HE Z L, WANG Y, et al. Using cold-adapted river-bottom sediment as seed sludge for sulfur-based autotrophic denitrification operated at mesophilic and psychrophilic temperatures[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 735: 139345.
- [67] 许靖航. 自养型人工湿地处理硝酸氮污染水的脱氮效能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
XU J H. Study on nitrogen removal efficiency of autotrophic constructed wetland in treating nitrate-polluted water [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014 (in Chinese).
- [68] 连雨露, 倪伟敏, 李可, 等. pH 对亚硫酸盐型自养反硝化的影响研究 [J]. *广州化工*, 2021, 49(11): 54-56.
LIAN Y L, NI W M, LI K, et al. Effect of pH on sulfite-type autotrophic denitrification[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(11): 54-56 (in Chinese).
- [69] 聂裕婷, 周鑫, 平彩霞. SO_3^{2-} 驱动自养短程反硝化工艺亚硝酸盐积累特性研究 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(11): 5719-5727.
NIE Y T, ZHOU X, PING C X. Nitrite accumulation characteristics in a SO_3^{2-} -driven partial autotrophic denitrification process[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(11): 5719-5727 (in Chinese).
- [70] 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 Y L, LI R H. Performance of nitrogen and phosphorus removal of sulfur/limestone autotrophic denitrification system[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7): 2041-2046 (in Chinese).
- [71] 张献旭, 胡晓玲, 张俐, 等. HRT 对硫/菱铁矿自养反硝化系统运行性能的影响 [J]. *工业水处理*, 2022, 42(11): 177-183.
ZHANG X X, HU X L, ZHANG L, et al. Effect of HRT on operation performance of sulfur/siderite autotrophic denitrification system[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(11): 177-183 (in Chinese).
- [72] GUO G, LI Z L, CHEN L, et al. Advances in elemental sulfur-driven bioprocesses for wastewater treatment: From metabolic study to application[J]. *Water Research*, 2022, 213: 118143.
- [73] 马航, 朱强, 朱亮, 等. 单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响 [J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2235-2242.
MA H, ZHU Q, ZHU L, et al. Effect of element sulfur particle size and type of the reactor on start-up of sulfur-based autotrophic denitrification reactor[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(6): 2235-2242 (in Chinese).
- [74] 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.
- [75] 霍珊. 基于 S-Fe 氧化的自养反硝去除水中 NO_3^- -N 的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
HUO S. Removal of NO_3^- -N from water by autotrophic denitrification based on S-Fe oxidation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016 (in Chinese).
- [76] 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 T X, QIU C X, XU H, 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).
- [77] 蒲骄阳. 硫铁矿自养反硝化去除地下水中硝酸盐的研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
PU J Y. Study on nitrate removal from groundwater by autotrophic denitrification of pyrite[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015 (in Chinese).
- [78] HAO W, LI Q C, LIU P P, et al. A new inoculation method of sulfur autotrophic denitrification reactor for accelerated start-up and better low-temperature adaption[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153657.
- [79] 李芳芳, 施春红, 周北海, 等. 硫磺和黄铁矿为填料的生物滤池自养反硝化强化处理二沉尾水 [J]. *环境科学研究*, 2016, 29(11): 1693-1700.

- LI F F, SHI C H, ZHOU B H, et al. Enhanced treatment of secondary effluent via autotrophic denitrification biofilter process using sulfur and pyrite as fillings[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(11): 1693-1700 (in Chinese).
- [80] ZHOU W L, SUN Y J, WU B T, et al. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(11): 1761-1769.
- [81] LIU Y D, LIU Y, SHI Y H, et al. Using a sulfur autotrophic fluidized bed reactor for simultaneous perchlorate and nitrate removal from water: S disproportionation prediction and system optimization[J]. *Biodegradation*, 2021, 32(6): 627-642.
- [82] 任争鸣, 刘雪洁, 苏晓磊, 等. 硫自养反硝化深度脱氮中试研究 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(19): 31-35.
- REN Z M, LIU X J, SU X L, et al. Characteristics of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Process for High Nitrate Concentration Wastewater[J]. *China water&wastewater*, 2016, 32(19): 31-35 (in Chinese).
- [83] 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.
- [84] LI R H, ZHANG Y W, GUAN M S. Investigation into pyrite autotrophic denitrification with different mineral properties[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118763.
- [85] KONG Z, LI L, FENG C P, 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.
- [86] LI R H, GUAN M S, WANG W. Simultaneous arsenite and nitrate removal from simulated groundwater based on pyrrhotite autotrophic denitrification[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116662.
- [87] 李明礼, 高彦宁, 黄丹, 等. 强化型硫铁矿自养反硝化工艺深度处理城市二沉尾水研究 [J]. *大连理工大学学报*, 2023, 63(5): 454-462.
- LI M L, GAO Y N, HUANG D, et al. Study of advanced treatment of municipal secondary effluent by enhanced pyrite-based autotrophic denitrification process[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2023, 63(5): 454-462 (in Chinese).
- [88] 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.
- [89] 李雅倩, 邹雪华, 刘海波, 等. 不同磁黄铁矿自养反硝化脱氮除磷作用 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(10): 233-240.
- LI Y Q, ZOU X H, LIU H B, et al. Autotrophic denitrification over different pyrrhotites for simultaneous nitrate and phosphate removal[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(10): 233-240 (in Chinese).
- [90] WOO Y C, KIM H S. Removal of nitrogen from municipal wastewater by denitrification using a sulfur-based carrier: A pilot-scale study[J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133969.
- [91] PU J Y, FENG C P, LIU Y, et al. Pyrite-based autotrophic denitrification for remediation of nitrate contaminated groundwater[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173: 117-123.
- [92] 刘艳芳, 刘晓帅, 尹思婕, 等. 包埋硫铁矿填料的制备及自养反硝化性能 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(11): 5136-5143.
- LIU Y F, LIU X S, YIN S J, et al. Preparation and autotrophic denitrification properties of embedded sulfur/iron biological filler[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(11): 5136-5143 (in Chinese).
- [93] 李睿华, 袁玉玲, 牛建敏, 等. 黄铁矿作为生化填料脱氮除磷的方法: CN101973629B [P]. 2012-04-11.
- LI R H, YUAN Y L, NIU J M, et al. Pyrite as biochemical filler for nitrogen and phosphorus removal: CN101973629B [P]. 2012-04-11. (in Chinese).
- [94] 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 L Y, ZHOU L S, WANG M L, et al. Advanced removal nitrogen and phosphorus by limestone-modified sulfur material[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(1): 77-84 (in Chinese).
- [95] 沈思文, 邱江坤, 杨亦诺, 等. 磁黄铁矿和石灰石改性硫磺发泡材料的脱氮除磷性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(3): 141-150.
- SHEN S W, QIU J K, YANG Y N, et al. Nitrogen and phosphorus removal performance of the pyrrhotite and limestone modified sulfur foaming material[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(3): 141-150 (in Chinese).
- [96] YANG Y N, HUANG G P, CHEN C X, et al. Pyrrhotite-sulfur-limestone composite for high rate nitrogen and phosphorus removal from wastewater: Column study[J]. *Chemosphere*, 2024, 347: 140711.
- [97] STRONG P J, McDONALD B, GAPES D J. Enhancing denitrification using a carbon supplement generated from the wet oxidation of waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(9): 5533-5540.
- [98] 高钰. Mn、S 电子供体对异养反硝化过程的影响及作用机制 [D]. 保定: 河北大学, 2023.
- GAO Y. Effect of Mn and S electron donors on heterotrophic denitrification process and its mechanism[D]. Baoding: Hebei University, 2023 (in Chinese).
- [99] 刘利娜. 硫磺—菱铁矿/石灰石自养反硝化脱氮过程及微生物群落结构特性研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- LIU L N. Study on autotrophic denitrification process and microbial community structure characteristics of sulfur-siderite/limestone

- [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021 (in Chinese).
- [100] ZHAO J M, FENG C P, TONG S, et al. Denitrification behavior and microbial community spatial distribution inside woodchip-based solid-phase denitrification (W-SPD) bioreactor for nitrate-contaminated water treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 869-879.
- [101] BEHRENDT A, TARRE S, BELIAVSKI M, et al. Effect of high electron donor supply on dissimilatory nitrate reduction pathways in a bioreactor for nitrate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 291-297.
- [102] 朱擎, 杨飞飞, 赵兰, 等. 两种共混 BDPs 作为生物膜载体和碳源的脱氮研究比较 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2015, 51(3): 525-530.
- ZHU Q, YANG F F, ZHAO L, et al. Comparison of two biodegradable polymer blends as biofilm carrier and carbon source for nitrogen removal[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2015, 51(3): 525-530 (in Chinese).
- [103] 吴代顺, 桂丽娟, 陈晓志, 等. 不同类型碳源及其投加量对污泥反硝化的影响研究 [J]. *兰州交通大学学报*, 2012, 31(3): 99-103.
- WU D S, GUI L J, CHEN X Z, et al. Effects of different types and dosages of carbon sources on denitrification of activated sludge[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2012, 31(3): 99-103 (in Chinese).
- [104] 张仲玲. 反硝化脱氮外加碳源的选择 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- ZHANG Z L. Selection of external carbon source for denitrification and denitrification[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010 (in Chinese).
- [105] 梁捷, 缪恒锋, 任洪艳, 等. 以聚己内酯作为生物反硝化固体碳源的研究 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 633-638.
- LIANG J, MIAO H F, REN H Y, et al. Investigation of biological denitrification using biodegradable polymers cascade mini ring as carbon source[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(2): 633-638 (in Chinese).
- [106] XU Z X, SHAO L, YIN H L, et al. Biological denitrification using corncobs as a carbon source and biofilm carrier[J]. *Water Environment Research*, 2009, 81(3): 242-247.
- [107] QIAN J, BAI L Q, ZHANG M K, et al. Achieving rapid thiosulfate-driven denitrification (TDD) in a granular sludge system[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116716.
- [108] ZHANG L L, ZHANG C, HU C, et al. Denitrification of groundwater using a sulfur-oxidizing autotrophic denitrifying anaerobic fluidized-bed MBR: Performance and bacterial community structure[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(6): 2815-2827.
- [109] CHEN C X, SONG M, HUANG G P, et al. Foam FeSO_4 modified limestone sulfur concrete for non-stink and high-rate nitrogen and phosphorus removal from wastewater[J]. *Water Research*, 2025, 271: 122996.
- [110] SUN Y L, LI Z R, ZHANG X N, et al. Design and operation insights concerning a pilot-scale S_0 -driven autotrophic denitrification packed-bed process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144396.
- [111] CHUNG J, AMIN K, KIM S, et al. Autotrophic denitrification of nitrate and nitrite using thiosulfate as an electron donor[J]. *Water Research*, 2014, 58: 169-178.
- [112] HU X, HU J, WU K, et al. Performance evaluation and dissolved oxygen effect in deep-bed denitrification filter: A full-scale plant case study[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 301: 012112.