

硫自养反硝化技术研究进展与展望

王端浩¹, 李爱民^{1,2}, 李俊¹, 田业超¹

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室南京大学环境学院, 南京 210023;
2. 泉州南京大学环保产业研究院, 泉州 362008)

摘要: 硫自养反硝化是一种具有低碳、低费、低污泥产量优势的脱氮技术。文章介绍了基于不同电子供体、pH、溶解氧(DO)和水力停留时间(HRT)等因素对硫自养反硝化反应效率的影响并对比了不同工艺的优缺点, 阐述了硫自养反硝化工艺中微生物的群落特征, 提出了现阶段存在的不足与缺陷, 最后对其未来应用进行展望。

关键词: 硫自养反硝化; 电子供体; 影响因素; 微生物菌群

中图分类号: X773

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022060011

Research status and prospect of sulfur-autotrophic denitrification technology

WANG Duanhao¹, LI Aimin^{1,2}, LI Jun¹, TIAN Yechao¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Quanzhou Institute for Environmental Protection Industry, Nanjing University, Quanzhou 362008, China)

Abstract: Sulfur autotrophic denitrification is a nitrogen removal technology with low carbon, low cost and low sludge yield. This paper introduces the influence of different electron donors, pH, dissolved oxygen (DO) and hydraulic residence time (HRT) on the efficiency of sulfur autotrophic denitrification, and compares the advantages and disadvantages of different processes in detail. It also describes the characteristics of microbial community in the sulfur autotrophic denitrification process, and proposes the deficiencies and defects at present stage. Finally, the future application of this technology is prospected.

Keywords: sulfur-autotrophic denitrification; electron donor; influence factor; microbial community

CLC number: X773

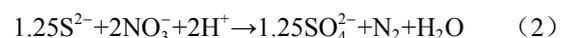
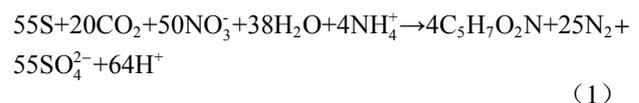
许多行业废水中会含有高浓度硝酸盐, 硝酸盐进入水体后不仅会引起水体富营养化, 对水生生物和人类的生产生活造成不利影响, 且高浓度的硝酸盐容易被还原为亚硝酸盐, 从而会对人体健康造成威胁^[1]。目前, 常用的污水脱氮工艺主要有物化法、生物法等, 其中, 物化方法主要有离子交换法、电渗析和反渗透等, 但成本太高, 很少使用; 生物方法中的异养反硝化虽然已经得到广泛应用, 也能取得不错的脱氮效果, 但通常需要额外投加大量碳源, 这些碳源会增加运营成本及工艺复杂性, 此外, 还会导致较高的污泥产量与温室气体排放。

硫自养反硝化技术作为一种低碳、低费、低污泥产量的反硝化技术逐渐受到研究人员的重视, 近

年来对其反应机理、参数调控及作用菌群的研究都取得了一定进步。文章总结了国内外学者对硫自养反硝化技术的研究进展, 并对未来研究做出展望。

1 硫自养反硝化工艺概述

硫自养反硝化技术, 即以硫单质、硫化物或还原性含硫化合物作为电子供体及能源物质, 将硝酸盐或亚硝酸盐还原为氮气, 不添加有机碳, 同时降低污泥产率, 其具体反应见式(1~4)^[2]:



收稿日期: 2022-06-08

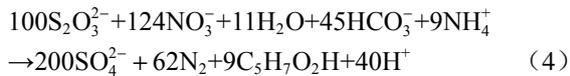
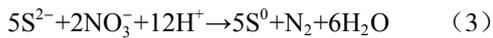
录用日期: 2022-08-05

基金项目: 江苏省重点研发计划社会发展重点项目(BE2019708); 泉州市高层次人才项目(2018CT006)

作者简介: 王端浩(1998-), 男, 硕士研究生。研究方向: 硫自养反硝化。E-mail: 15234371778@163.com

通信作者: 李爱民(1963-), 男, 博士、教授。研究方向: 毒害有机污染物控制及资源化。

引用格式: 王端浩, 李爱民, 李俊, 等. 硫自养反硝化技术研究进展与展望[J]. 环境保护科学, 2023, 49(2): 38-43.



值得注意的是,以硫单质和还原性含硫化合物为电子供体的反应为产酸反应,而以硫化物为电子供体的反应为产碱反应。pH 过低会导致亚硝酸盐及游离态 H_2S 的生成,游离态的 H_2S 会产生较大的毒性;而 pH 过高会超出硫自养反硝化菌群适宜 pH 范围,导致微生物活性下降。因此,学者们通过开发不同工艺来探讨不同底物硫自养反硝化的优势与弊端,不断推动着硫自养反硝化技术的进步。

2 硫自养反硝化技术用于污水处理

硫自养反硝化电子供体的选择会极大程度影响微生物反硝化动力学,因此,必须研究各种电子供体浓度、微生物亲和力和亲水性等参数以达到最佳反应条件,从而实现最优反硝化效率和速率^[3]。

2.1 以单质硫为电子供体

单质硫是石油生产的副产品,其成本低廉、易于处理和运输、无毒无害且可以同时充当能源物质及填料^[4],其进行自养反硝化的主要反应见式(1)。该反应伴随着大量硫酸盐及酸度的生成。文献[5-6]研究表明,每去除 1 mg NO_3^- -N,就会有 7.54 mg 硫酸盐生成及消耗 4.57 mg 的碱度(以 $CaCO_3$ 计)。pH 和碱度对于反硝化过程至关重要,而石灰石因其价廉易得通常被用作菌群自养生长的 pH 缓冲剂和无机碳源。因此,硫-石灰石自养反硝化系统(SLAD)应运而生,即在反应系统中加入一定比例的石灰石颗粒,反应过程中石灰石不断溶解充当缓冲剂^[7]。然而,过量的 $CaCO_3$ 加入会导致工艺出水硬度上升从而间接造成磷沉淀,影响微生物的生长。CAPUA et al^[8] 研究发现, $Ca(HCO_3)_2$ 是一种可溶且用途更为广泛的石灰石替代品,可作为碱度和碳源的补充。

SAHINKAYA et al^[9] 在实验室使用单质硫、活性炭及石灰石作为固定床反应器填料,在 0.72 g NO_3^- -N/(L·d) 的负载条件下实现了近乎完全的自养反硝化。姚鹏程等^[10] 以小颗粒硫单质和 $NaHCO_3$ 作为底物,构建自养脱氮系统,在最佳运行条件下,可获得 1.3 g/(L·d) 的稳定脱氮能力。

此外,硫自养反硝化也可与其他工艺相耦合,

以获得更高效的脱氮能力。方文焯等^[11] 开发了一种在单一反应器内单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化(ANAMMOX)深度脱氮工艺,克服了传统 ANAMMOX 工艺出水 NO_3^- -N 高于理论值的缺陷^[12],同时也获得了 96.78% 的总氮(TN)去除率。在“双碳”政策的启发下,人工湿地也成为时下研究热点,BEZBARUAH et al^[13] 将 SLAD 工艺与人工湿地相耦合处理城镇污水,获得了近乎 100% 的有机碳去除率和 81%~90% 的总氮去除率,其中 SLAD 贡献率约为 49%。

使用硫单质作为电子供体最大的缺陷之一是其极低的水溶性,这会很大程度上限制相间传质速率,从而降低硫自养反硝化生物化学氧化速率。因此,有部分学者试图通过减小硫单质颗粒直径来增加微生物附着表面积及固液相界面积^[14-16],然而,填充小颗粒硫单质可能会因为微生物生长等原因造成反应器堵塞,并且会造成气体滞留降低反应器性能^[17]。

2.2 以硫化物为电子供体

在配水管道、下水道等厌氧环境中,硫酸盐还原菌(SRB)会把硫酸盐还原为 H_2S ,而即使很低浓度的 H_2S 也会产生毒性、恶臭以及腐蚀性。反应式(3)可知,以 HS^- 、 S^{2-} 等硫化物作为电子供体进行自养反硝化生成硫单质,实现了污染物资源化利用。不同于以硫单质为基质,以硫化物为电子供体的反应极大程度减少了硫酸盐的生成,从而避免了二次污染。但值得注意的是,当 S/N 比不足时,如反应式(2),同样会生成硫酸盐。事实上, S^{2-} 完全氧化为 SO_4^{2-} 在热力学上远优于部分氧化为 S^0 ,并且在完全氧化为 SO_4^{2-} 的反应过程中能观察到瞬时生成的 S^0 ^[18-19]。反应式(2)和(3)可知, S^{2-} 完全氧化为 SO_4^{2-} 相较于部分氧化为 S^0 多消耗了 4 倍的电子供体,即 NO_3^- ,所以,在电子供体不充足的情况下会优先发生反应式(3),即生成 S^0 。CARDOSO et al^[19] 发现仅在以化学计量比或更低的 S/N 比率提供 NO_3^- 时,硫化物才会完全氧化为 SO_4^{2-} 。

LU et al^[20] 进行了一系列批次试验以探究不同硫化物浓度的影响,研究发现当硫化物浓度低于 200 mg/L 时,可以获得 9.4 mg-N/(VSS·h) 的脱氮效率,而此时限速步骤为亚硝酸盐的还原。有学者研究发现,在 NO_3^- 作为电子受体时,自养反硝化菌氧化 S^{2-} 的速率比 NO_2^- 作为电子受体高 2 倍^[21-22]。自

养反硝化菌($S^{2-} \rightarrow S^0$)将 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的能力远高于异养反硝化菌($acetate \rightarrow CO_2$), 相反, 异养途径将 NO_2^- 还原为 N_2 的能力高于自养途径^[23-24]。因此, 以硫化物为电子供体的自养反硝化可能会出现 NO_2^- 积累, 从而抑制生化反应, 而实际废水中通常含有部分有机污染物。基于此, 混养反硝化工艺应运而生, 由自养反硝化菌利用 NO_3^- 作为电子供体将其还原为 NO_2^- , 同时将 S_2^- 氧化为 S^0 , 异养反硝化菌利用废水中易生化降解物质做电子供体将 NO_2^- 还原为 N_2 , 从而实现脱氮。

CHEN et al^[25] 基于自养与异养菌的混合营养, 在单个 EGSB 反应器中实现了将硫化物、硝酸盐和 COD 同步转化为 S^0 、 N_2 和 CO_2 , 通过生化作用产生的 S^0 以胶体的形式存在于出水中, 易于通过沉淀回收。YUAN et al^[26] 对此工艺进行进一步改造, 使用硫酸盐还原-有机碳去除反应器、自养-异养脱氮反硝化反应器及好氧硝化曝气池 3 个反应器串联, 将某食品厂工业废水直接通入反应器, 在实验室最优条件下实现了 98% 硫酸盐、98% COD 和 78% 氨氮的同步去除, 同时实现了高达 90% 的 S^0 产率。而 WANG et al^[27] 开发的硫酸盐还原、自养反硝化与硝化一体化工艺 (SANI), 可以实现 95% 的 COD 及 74% 的氨氮去除, 不同的是, SANI 工艺中 SO_4^{2-} 被 SRB 还原为 S^{2-} 之后流入下一阶段, 其中一部分 S^{2-} 被 SOB 完全氧化为 SO_4^{2-} 而不是 S^0 , 而另一部分则以硫化物的形式存在于出水中。造成这一差异的主要原因是 2 个工艺进水不同的 C/S 比及 S/N 比, 高 C/S 比会给反应提供额外的电子供体, 低 S/N 比则会使反应需要额外的电子受体, 这种反应参数会使 S^{2-} 完全氧化为 SO_4^{2-} 而不是 S^0 。

然而, 高浓度含硫化物污水会给微生物带来毒性抑制作用, 若处理不当会导致系统处理能力下降。因此, 此工艺对反应器启动即污泥驯化阶段提出了较高要求, 可以采用诸如微氧曝气, 采用纯菌接种进行生物强化等措施以提高微生物对硫化物毒性的耐受能力。此外, 若要部分氧化 S^{2-} , 使污染物资源化得到 S^0 , 需要保持稳定且适宜甚至苛刻的反应器运行条件。含大量硫化物废水一般呈强碱性, 而以硫化物为基质的自养反硝化是产碱反应, 因此需要定期加酸以保持适宜的弱碱 pH 范围。若流入反应器的 S^{2-} 和 NO_3^- 分别是由硫酸盐还原及好

氧硝化曝气池的出水提供, 只要保持良好水力混合条件即可保持 pH 稳定^[2]。

2.3 以还原性含硫化合物为电子供体

一些还原性含硫化合物(如 $S_2O_3^{2-}$)等也可以用作硫自养反硝化的电子供体, 如反应式(3), 不同于硫单质、硫化物不溶于水或对生物产生毒性, 硫代硫酸盐易溶于水且无毒无害, 研究表明, 水中 $S_2O_3^{2-}$ 浓度高达 2.2 g/L 时也不会对硫自养反硝化产生抑制作用并且可以充当电子供体去除高浓度 NO_3^- ^[28]。CAPUA et al^[29-30] 发现高负荷 $S_2O_3^{2-}$ 驱动的自养反硝化反应器在 pH 和温度分别恶劣至 4.75 和 3 °C 时也能保持很高的除氮效率。然而, 利用 $S_2O_3^{2-}$ 做电子供体会产生大量 SO_4^{2-} , 化学计量方程表明每 1 g NO_3^- 被还原为 N_2 就会伴随着 12.15 g SO_4^{2-} 的生成^[31], SO_4^{2-} 的产生量分别是使用 S^0 或 S^{2-} 的 1.4 和 2.0 倍^[3]。虽然, SO_4^{2-} 不会给人体健康带来直接影响, 但是会显著改变人体感官特性, 因此, 《美国饮用水水质标准》等标准将饮用水中 SO_4^{2-} 浓度限制为 250 mg/L, 从而间接限制了 $S_2O_3^{2-}$ 的大规模应用^[32]。

若仅采用 $S_2O_3^{2-}$ 作电子供体产生大量 SO_4^{2-} 势必会给出水后处理带来更多麻烦, 因此, 学者们尝试耦合其他工艺来减少 SO_4^{2-} 的生成。SUN et al^[31] 对比了仅以 $S_2O_3^{2-}$ 为电子供体的自养反硝化和额外投加乙酸钠的混养反硝化的反应效率, 结果表明两种情况下都能取得近乎完全的反硝化效率, 不同的是混养条件下的反硝化有更强抵御环境变化的能力以及更少的 SO_4^{2-} 和 N_2O 产生。周娅等^[33] 采用在反应器填料中添加硫铁矿的方法, 同时解决了硫代硫酸盐的载体问题和硫铁矿启动慢的问题, 并且减少了硫代硫酸钠的投加量。

3 影响因素

针对不同实际废水应选择不同电子供体进行处理, 而反应器内部条件也会极大影响微生物群落的脱氮效率, 如 pH、溶解氧(DO)和水力停留时间(HRT)等, 所以有必要探究各因素对于反应的影响情况, 以使反应器得到最佳反硝化效率。

3.1 pH

以 S^0 和 $S_2O_3^{2-}$ 为基质的自养反硝化是产酸反应, 若不加调控系统 pH 会逐渐降低, 而以 S^{2-} 为基质的反应是产碱反应。对生物化学反应而言, 适宜

的 pH 范围一般比较狭窄,有研究表明,自养反硝化菌最佳 pH 值介于 6.8~8.2,同时, pH 在 6.5 或 9 时反硝化效率快速降低^[34-35]。

变形菌门在自养反硝化系统内占主导地位,且占总门超 90% 以上, pH 变化对系统内的细菌丰度和细菌种类仅有轻微影响。然而,往往偏高的 pH 对硫自养反硝化脱氮效率更有帮助, CAPUA et al^[29] 通过向 pH 为 4.75 的体系中添加 CO₂ 等无机碳源,发现其仍能保持较为稳定的脱氮效果,其研究表明,低 pH 值对脱氮效率的影响主要是由于体系内无机碳的减少,而非直接对微生物活性产生影响。

3.2 DO

溶解氧是决定硫氧化细菌(SOB)、硝酸盐还原菌(NRB)和异养细菌共存和性能的关键因素,进而影响自养反硝化系统脱氮效率。高浓度的 DO 会抑制硫自养反硝化过程,其影响机理大体分为 2 种:一种观点认为 DO 会抑制反硝化酶的活性,另一种观点认为 DO 会作为电子受体与 NO₃⁻ 竞争^[36]。然而, CHEN et al^[37] 发现在微氧条件下能显著提高硫化物去除率,微量 DO 的存在增强了自养反硝化菌的活性,但同时会抑制某些硫还原菌(如产甲烷菌)的活性。

在严格厌氧环境下,当硫化物、硝酸盐和碳源同时存在时,高浓度硫化物会显著抑制异养反硝化菌的活性,从而导致亚硝酸盐的积累^[38-39]。在厌氧到微氧环境时(DO<0.3 mg/L),微生物群落功能组成和结构发生了显著变化,SOB 和 NRB 活性会得到极大刺激,物种丰度大幅上升,异养细菌也可以将部分有机碳降解为小分子有机酸。然而,随着 DO 继续上升到 0.5 mg/L 以上时,SOB 和 NRB 物种丰度下降,异养细菌(特别是碳降解物种)则富集^[40]。

3.3 HRT

HRT 决定了水力负荷,在保证最优水处理效果条件下,越短的 HRT 代表越高的水力负荷,也就代表了越少的设施占地面积。在实际工程应用中,对于投资运行成本的考量是必不可少的环节,越低的成本则越容易实现推广应用。

许健等^[41] 考察 HRT 对以 Na₂S₂O₃ 作为电子供体的反硝化滤池处理效果的影响,结果表明,当 HRT 从 12 h 逐渐降至 2 h 的过程中始终能保持 85% 以上的 NO₃⁻-N 去除率,但是 HRT 继续降低至 0.5 h 时,反硝化效率仅有 65%。LIU et al^[42] 使用自养反

硝化和厌氧氨氧化细菌共存的反应器实现硫化物和硝酸盐的去除,研究表明当 HRT 为 8 h 时,反应器取得最佳效果,硫化物和硝酸盐的去除率均达 99% 以上。事实上,不同反应器类型、反应基质和反应条件都会对 HRT 产生较大影响,但总体而言,以 S₂O₃²⁻ 为电子供体达到最佳处理效果的 HRT 明显优于 S²⁻ 和 S⁰。

4 微生物特性

硫自养反硝化反应同步脱氮脱硫的核心是其功能菌群,即反硝化脱硫细菌(NR-SOB),因此通过生物强化等手段获得高效率高活性的功能菌群对于硫自养反硝化工艺发展具有重要意义。目前发现较多的 NR-SOB 主要包括脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)、脱氮硫单胞菌(*Sulfurimonas denitrificans*)和泛养琉球菌(*Thiosphaera pantotropha*)^[43]。此外,还有研究表明假单胞菌属(*Pseudomonas*)、苍白杆菌属(*Ochrobactrum*)、红球菌属(*Rhodococcus*)和固氮弧菌属(*Azoarcus*)等也具备一定脱硫脱氮的能力^[44]。其中,*Thiobacillus denitrificans* 属于典型自养硫氧化反硝化菌,而 *Azoarcus* 和 *Pseudomonas* 属于异养硫氧化反硝化菌。

王爱杰等^[45] 分离到一株可以实现高效同步脱氮脱硫的化能自养型兼性厌氧菌,经 16S rDNA 测序分析其为红平红球菌(*Rhodococcus erythropolis*)。MAHMOOD et al^[46] 从厌氧硫氧化反应器中分离出苍白杆菌(*Ochrobactrum* sp.QZ2),该菌株是兼性化能微生物,能使用硫化物厌氧还原亚硝酸盐。然而到目前为止,对于 NR-SOB 的研究大多聚焦于脱氮硫杆菌,其最适宜生长温度和 pH 分别为 28~30 °C 和 6.5~7.0,可见该菌对温度、酸碱性及盐度等耐受性不强,实际应用潜力十分受限^[44]。

在实际污水处理中,混养反硝化逐步受到研究人员关注。HUANG et al^[47] 通过高通量测序对混养反应器中功能性细菌进行分类,发现由陶厄氏菌(*Thauera*)和氮弧菌属(*Azoarcus*)等 8 个核心菌群组成了反硝化脱硫系统的功能菌群。各核心微生物属之间的相关性很低,表明细菌功能群之间存在复杂的非特异性互利网络,可能通过利用混养条件下每种次生代谢物形成的共存状态,且这种复杂关系有助于反硝化系统微生物群落结构的稳定。ZHANG et al^[48] 通过自养、异养和混养条件下对比

发现自养硫氧化反硝化细菌(a-soNRB)和异养反硝化菌(hNRB)协同作用在低硫条件下维持性能,异养硫氧化反硝化细菌(h-soNRB)与hNRB在高硫浓度下协同工作。即,a-soNRB是造成低硫转化的关键细菌,h-soNRB是造成高硫转化的主要原因。

5 结语与展望

在当今“双碳”政策下,硫自养反硝化工艺由于其无需额外投加碳源、有效减少温室气体排放及低污泥产量等原因受到越来越广泛的关注和研究。文章对部分学者的研究成果进行总结,探究不同电子供体及各影响因素的影响。就脱氮效率而言,以 $S_2O_3^{2-}$ 为电子供体效率最高, S^2 次之, S^0 最弱。而就成本角度考虑, S^0 与 S^2 成本相近, $S_2O_3^{2-}$ 费用较高且为前者的6倍。在进行实际水处理时,电子供体的选择应结合多方面因素进行考虑,如:原水C/N/S之比,水体 NO_3^- 浓度等,此外,处理出水是否会造成二次污染也应纳入考虑范围内。

虽然目前硫自养反硝化工艺得到了一定程度发展与进步,但仍存在如下不足与缺陷:(1)现存大量研究对于不同基质的硫自养反硝化反应速率和机理等得出的结论并不完全一致,这可能与不完全一致的原水性质、反应器类型和微生物菌属种类等相关;(2)采用 S^0 或 $S_2O_3^{2-}$ 作为电子供体会产生大量 SO_4^{2-} ,可能会对环境产生二次污染,目前对于 SO_4^{2-} 的去除方法主要集中于金属沉淀法,但金属元素对于微生物及反硝化效率的影响尚不十分明确;(3)在实验室条件下实现最优反硝化效率需要十分苛刻的条件,若要将工艺扩大化进行工业化应用需要进一步探索研究;(4)对于不同环境下的混养微生物核心菌群的共存方式缺乏代表性与普遍性研究。相信在不久的将来,上述及更广泛的技术经济问题得到解决后,硫自养反硝化工艺必将得到更多实际应用。

参考文献

- [1] 廖京勇. 水体中硝酸盐和亚硝酸盐检测方法综述[J]. *广东化工*, 2010, 37(5): 304 – 306.
- [2] 邓旭亮, 王爱杰, 荣丽丽, 等. 硫自养反硝化技术研究现状与发展趋势[J]. *工业水处理*, 2008(3): 13 – 16.
- [3] DI CAPUA F, PIROZZI F, LENS P N L, et al. Electron donors for autotrophic denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 922 – 937.
- [4] QAMBRANI N A, OH S E. Effect of Dissolved Oxygen Tension and Agitation Rates on Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification: Batch Tests[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, 169(1): 181 – 191.
- [5] MOON H S, SHIN D Y, NAM K, et al. A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(5): 723 – 728.
- [6] LIU L H, KOENIG A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: Batch experiments[J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37(8): 885 – 893.
- [7] SOARES M I M. Denitrification of groundwater with elemental sulfur[J]. *Water Research*, 2002, 36(5): 1392 – 1395.
- [8] CAPUA F, PAPIRIO S, LENS P N L, et al. Chemolithotrophic denitrification in biofilm reactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 643 – 657.
- [9] SAHINKAYA E, DURSUN N. Use of elemental sulfur and thiosulfate as electron sources for water denitrification[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, 38(3): 531 – 541.
- [10] 姚鹏程, 袁怡, 龙震宇, 等. 新型单质硫自养生物膜反应器脱氮性能研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(5): 181 – 186.
- [11] 方文桦, 李祥, 黄勇, 等. 单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮[J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3699 – 3706.
- [12] PEDROUSO A, DEL RIO A V, MORALES N, et al. Nitrite oxidizing bacteria suppression based on in-situ free nitrous acid production at mainstream conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 55 – 62.
- [13] BEZBARUAH AN, ZHANG TC. Performance of a constructed wetland with a sulfur/limestone denitrification section for wastewater nitrogen removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(8): 1690 – 1697.
- [14] SIERRA-ALVAREZ R, BERISTAIN-CARDOSO R, SALAZAR M, et al. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment[J]. *Water Research*, 2007, 41(6): 1253 – 1262.
- [15] CAMPOS J L, CARVALHO S, PORTELA R, et al. Kinetics of denitrification using sulphur compounds: Effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(5): 1293 – 1299.
- [16] JU X M, FIELD J A, SIERRA-ALVAREZ R, et al. Chemolithotrophic perchlorate reduction linked to the oxidation of elemental sulfur[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 96(6): 1073 – 1082.
- [17] 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.
- [18] MORAES B S, SOUZA T S O, FORESTI E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors[J]. *Process Biochemistry*, 2012, 47(9): 1395 – 1401.
- [19] CARDOSO R B, SIERRA-ALVAREZ R, ROWLETTE P, et al.

- Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(6): 1148 – 1157.
- [20] 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.
- [21] CHEN C, LIU L H, LEE D J, et al. Integrated simultaneous desulfurization and denitrification (ISDD) process at various COD/sulfate ratios[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155: 161 – 169.
- [22] XU X J, CHEN C, LEE D J, et al. Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: Modeling and experimental validation[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147: 202 – 211.
- [23] FURUMAI H, TAGUI H, FUJITA K. Effects of pH and alkalinity on sulfur-denitrification in a biological granular filter[J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34(1-2): 355 – 362.
- [24] REYES-AVILA J S, RAZO-FLORES E, GOMEZ J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification[J]. *Water Research*, 2004, 38(14-15): 3313 – 3321.
- [25] CHEN C, REN N Q, WANG A J, et al. Simultaneous biological removal of sulfur, nitrogen and carbon using EGSB reactor[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, 78(6): 1057 – 1063.
- [26] YUAN Y, CHEN C, LIANG B, et al. Fine-tuning key parameters of an integrated reactor system for the simultaneous removal of COD, sulfate and ammonium and elemental sulfur reclamation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 269: 56 – 67.
- [27] 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, 43(9): 2363 – 2372.
- [28] CAPUA F, 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, 51(10): 1576 – 1584.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] SUN S S, LIU J, ZHANG M P, et al. Thiosulfate-driven autotrophic and mixotrophic denitrification processes for secondary effluent treatment: Reducing sulfate production and nitrous oxide emission[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 300: 122651.
- [32] 杨军, 张翰澍, 李彭, 等. 无机硫源自养反硝化电子供体选择及研究现状[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 134 – 140.
- [33] 周娅, 买文宁, 代吉华, 等. 硫代硫酸钠联合硫铁矿自养反硝化脱氮性能[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 2081 – 2086.
- [34] VIDAL S, ROCHA C, GALVAO H. A comparison of organic and inorganic carbon controls over biological denitrification in aquaria[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(4): 445 – 451.
- [35] CHEN D, YANG K, WANG H Y. Effects of important factors on hydrogen-based autotrophic denitrification in a bioreactor[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(8): 3482 – 3488.
- [36] 杜锋伟. 曝气生物滤池和硫自养反硝化滤池污水深度脱氮研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [37] CHEN C, ZHANG R C, XU X J, et al. Enhanced performance of denitrifying sulfide removal process at high carbon to nitrogen ratios under micro-aerobic condition[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 417 – 422.
- [38] CHEN C A, WANG A J, REN N Q, et al. Enhancing denitrifying sulfide removal with functional strains under micro-aerobic condition[J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(6): 1007 – 1010.
- [39] CHEN C A, REN N Q, WANG A J, et al. Enhanced performance of denitrifying sulfide removal process under micro-aerobic condition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 1147 – 1151.
- [40] WANG X W, ZHANG Y, ZHANG T T, et al. Effect of dissolved oxygen on elemental sulfur generation in sulfide and nitrate removal process: Characterization, pathway, and microbial community analysis[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(6): 2895 – 2905.
- [41] 许健, 尚琼琼, 李振伟, 等. 生活污水自养反硝化滤池深度脱氮研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(8): 138 – 141.
- [42] LIU C S, ZHAO D F, YAN L H, et al. Elemental sulfur formation and nitrogen removal from wastewaters by autotrophic denitrifiers and anammox bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191: 332 – 336.
- [43] 于皓. 同步脱硫脱氮工艺中微生物群落结构及其功能解析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [44] 方圆, 贺艳妮, 杜耀, 等. 反硝化脱硫菌的代谢特征及其环境应用研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(4): 84 – 88.
- [45] 王爱杰, 万春黎, 任南琪, 等. 一株同步脱氮脱硫菌的分离鉴定及其代谢特征[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008(4): 536 – 539.
- [46] MAHMOOD Q, HU B L, CAI J, et al. Isolation of *Ochrobactrum* sp. QZ2 from sulfide and nitrite treatment system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 558 – 565.
- [47] 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.
- [48] ZHANG R C, XU X J, CHEN C, et al. Interactions of functional bacteria and their contributions to the performance in integrated autotrophic and heterotrophic denitrification[J]. *Water Research*, 2018, 143: 355 – 366.