

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.24.004

铁厌氧氨氧化污水生物脱氮技术的研究进展

廖欢^{1,2}, 肖亚轩^{1,2}, 张静^{1,2}, 贺杏华¹, 陆海军¹, 张义²,
吴振斌², 王弘宇³

(1. 武汉轻工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430023; 2. 中国科学院水生生物研究所 淡水生态和生物技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430072; 3. 武汉大学 土木建筑工程学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 铁厌氧氨氧化(Feammox)是在厌氧条件下以Fe(Ⅲ)为电子受体,铵根为电子供体,完成脱氮的过程,是一种在更低的能耗下有着更高脱氮效率的理想工艺。通过对相关报告研究的整理与学习,简述了Feammox过程的发现历程、研究现状、脱氮机理及其反应过程中的主要影响因素,并介绍了提高Feammox脱氮效率的主要技术手段及其在污水处理中的应用和优势,最后总结了Feammox现阶段研究中的不足及未来的研究方向。

关键词: 铁厌氧氨氧化; 脱氮效率; 影响因子; 强化技术

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)24-0024-10

Research Progress of Biological Nitrogen Removal Technology of Iron Anaerobic Ammonia Oxidation in Sewage Treatment

LIAO Huan^{1,2}, XIAO Ya-xuan^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, HE Xing-hua¹, LU Hai-jun¹,
ZHANG Yi², WU Zhen-bin², WANG Hong-yu³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 3. School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Feammox is a process with Fe(Ⅲ) as the electron acceptor and ammonium as the electron donor under anaerobic conditions to complete the process of denitrification, which is an ideal process with higher denitrification efficiency under lower energy consumption. Through the collation and study of relevant reports and studies, the discovery process, research status and denitrification mechanism and the main influencing factors of Feammox process are briefly described; the main technical means to improve denitrification efficiency are summarized, and their applications and advantages in sewage treatment are introduced; and finally, the shortcomings and future research directions of Feammox are summarized.

Key words: Feammox; nitrogen removal efficiency; impact factors; enhancement technique

基金项目: 海绵城市建设水系统科学湖北省重点实验室开放基金资助项目(武汉大学)(2021-05); 国家自然科学基金资助项目(52170049、52370048); 湖北省教育厅科学技术研究项目(B2024060)

通信作者: 张静 E-mail: jingz018@whpu.edu.cn

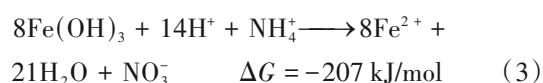
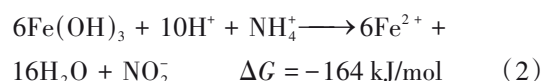
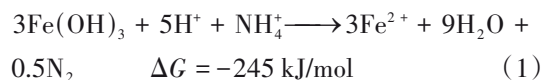
由于氮肥的过量施用、大量含氮生活污水及工业废水的排放,我国水体富营养化问题较严重。为改善水环境状况,我国施行了“控源减排”等措施,虽然有效控制了水体有机物的污染,但水体氮污染问题依然严峻^[1]。人为排放的高氮污水是自然水体主要氮污染源之一,根据国家统计局发布的数据,2017年我国城市污水处理厂去除了约78.6%的氨氮。目前,城市污水处理厂采用的生物脱氮技术主要为硝化-反硝化及其变形工艺。该工艺不仅能耗大、成本高,而且会产生大量的温室气体 N_2O ^[2]。因此,随着污水处理厂可持续发展理念的提出,传统的生物脱氮工艺已不能满足新理念下污水处理厂的脱氮要求。

20世纪90年代,研究人员发现厌氧环境下厌氧氨氧化(Anammox)菌能够以 NO_2^- 为电子受体,将 NH_4^+ 氧化为 N_2 ,并产生少量硝酸根^[3]。与传统生物脱氮技术相比,Anammox具有低能耗、低污泥产量、无需外加碳源等优点,被广泛应用于低C/N废水的处理,如消化液、垃圾渗滤液和养殖废水^[4]。然而, NO_2^- 的供给、 NO_3^- 的进一步去除以及Anammox功能菌增殖缓慢且易受环境影响等问题,已经严重限制了Anammox在实际污水中的大规模应用。近年来,一种新型的微生物脱氮工艺——铁厌氧氨氧化(Feammox)在多种生态系统中被发现,研究主要集中在相关功能微生物、反应机理以及影响因素方面。然而,Feammox微生物的生存环境相对复杂,要求相对严苛,致使Feammox功能菌株分离难度极高,直至2015年,Huang等^[5]首次在森林河岸湿地的土壤样本中分离纯化得到了具有氨氧化功能的A6菌株,进一步加快了对Feammox脱氮过程的研究进度。此外,Feammox过程对反应环境较为敏感,温度、pH、碳源、铁源等环境因子的影响显著,在较为理想条件下,Feammox反应的脱氮能力极强,且高达93.2%的产物为 N_2 ^[6]。由于Feammox的自养、厌氧特性,其在污水生物脱氮中表现出较好的应用潜力,因此成为研究热点。

综述了Feammox的脱氮机制,并在前人的基础上完善了Feammox的影响因素,丰富了目前的脱氮强化技术,结合现有的研究和应用中的挑战,深入分析了Feammox在污水脱氮中的应用前景、面临的问题,以为Feammox工艺广泛应用提供思路,并针对后续的研究方向提出了展望。

1 Feammox脱氮机理

Feammox是在含有Fe(Ⅲ)的厌氧环境中,其功能微生物以Fe(Ⅲ)为电子受体,以铵根(NH_4^+)为电子供体来实现铵态氮的氧化,与此同时将Fe(Ⅲ)还原为Fe(Ⅱ)。通过结合 ^{15}N 标记的 NH_4^+ 同位素示踪法和乙炔(C_2H_2)抑制技术,发现Feammox过程能够在不同环境下将 NH_4^+-N 氧化为 N_2 、 NO_2^-+N 或 NO_3^-+N ,化学方程式如下:



根据理论化学计量比可以看出,相较于式(2)、(3),式(1)中氧化相同物质的量的 NH_4^+-N 所消耗的Fe(Ⅲ)的量更少,且释放的热量相对更多,可以在更多环境中进行。虽然已经证实Feammox工艺可以产生 N_2 、 NO_2^- 或 NO_3^- ,但Feammox微生物氧化 NH_4^+ 的代谢机制尚不清楚。目前,针对Feammox的脱氮路径提出4种假设^[7-8],具体如图1所示。

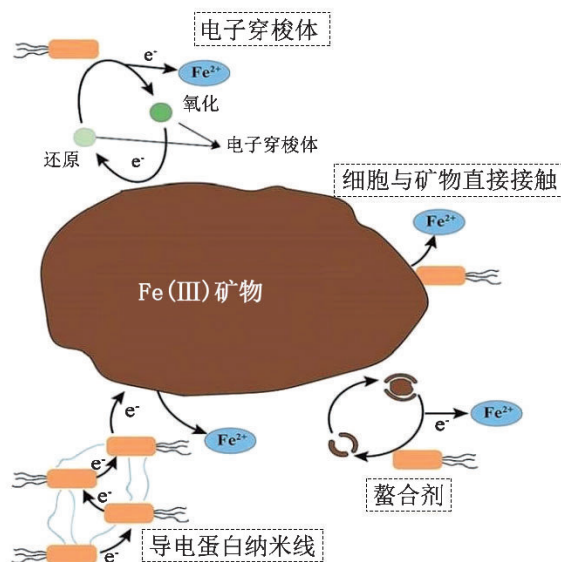


图1 Feammox微生物与Fe(Ⅲ)矿物之间的电子传递机制

Fig.1 Schematic diagram of the electron transport mechanism between Feammox microorganisms and Fe(Ⅲ) minerals

① 通过细胞与矿物质的直接接触,利用微生物胞外细胞色素、氧化还原敏感蛋白等电子传递蛋

白进行电子转移,将细胞呼吸链与外部 $\text{Fe}(\text{III})$ 矿物还原连接起来^[9]。

② 通过导电蛋白纳米线,一些不与 $\text{Fe}(\text{III})$ 矿物直接接触的铁还原菌(IRB)将呼吸电子传递到远端铁氧化物上;或者通过一些微生物的无导电性蛋白纳米线的自身延展性及电子跃迁机制向远端铁氧化物传递电子^[10]。

③ 微生物利用电子穿梭体(常见有生物炭和腐殖质等),在功能微生物和 $\text{Fe}(\text{III})$ 矿物之间进行电子传递^[11]。

④ 三价铁氧化物与某些螯合剂结合后被微生物利用,且该过程也提高了 $\text{Fe}(\text{III})$ 与IRB接触的概率^[12]。

有研究表明,在Feammox过程中微生物对 NH_4^+ 的氧化由Feammox细菌中的一个或多个蛋白质和编码基因共同催化。因此,在实际Feammox过程中氮的去除通常由多种脱氮途径协同完成。

2 Feammox影响因素

许多环境因素如碳源、pH、 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物、温度、溶解氧(DO)浓度等,都可能显著影响Feammox的活性。为了最大限度地提高Feammox功能菌的活性和微生物的富集程度,分析各种环境因素对Feammox的影响至关重要。

2.1 温度

温度的变化会影响功能菌中酶的活性,而酶促反应速率的变化会导致功能菌的生理代谢活动发生改变。研究表明,富营养化湖泊中IRB的丰度随季节变化而变化,夏季IRB的丰度最高,其次是春季或秋季,最低的是冬季,说明较高的温度更能促进Feammox反应的发生。一方面,在较高温度环境中,酶促反应的速率更快,更利于微生物的生长和机体代谢;另一方面,温度升高对微生物膜上的转运蛋白亲和力有所影响,从而控制细胞的氧消耗率,营造利于Feammox功能菌生长的缺氧环境^[13]。当然,过高的温度也会对微生物的铁还原能力起到抑制作用^[14]。

大多数铁自养反硝化细菌为中温细菌,其适宜温度为 $28 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$,而Feammox过程发生的理想温度在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。尽管温度是影响生化反应的关键操作因素之一,但维持理想温度范围会导致废水处理过程中的额外成本。因此,如何在最佳运行条件

(处理效率)和最高经济效益之间取得平衡需进一步探讨。

2.2 pH

不同的pH不仅会通过影响酶的活性进而影响反应的进行,也会影响 Fe 的有效性^[15]。在酸性条件下, H^+ 能够加速 $\text{Fe}(\text{III})$ 的溶解和释放^[16],从而使 $\text{Fe}(\text{III})$ 得到充分利用,在碱性条件下, Fe^{3+} 容易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,其沉积到污泥中会影响微生物对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的利用。另外,pH可能会影响相关微生物的丰度和活性。

Feammox过程中,产物为 N_2 的过程可在较宽的pH范围内进行,而产物为 NO_3^- 和 NO_2^- 的过程仅在 $\text{pH} < 6.5$ 时发生。从热力学角度来看,在 NH_4^+ 被氧化的产物中 N_2 比 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 更优先。研究发现, N_2 占Feammox反应产物的 $67.0\% \sim 93.2\%$ ^[17]。另外,Feammox所产生的 NO_x^- 可以在厌氧环境中将 $\text{Fe}(\text{II})$ 重新氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$,以实现 Fe 在生态系统中的循环利用。

陈方敏等^[18]在试验中设置不同的pH,培养2 d后对出水氨氮的浓度进行测定,结果表明,当pH为6.5时,反应器出水氨氮浓度最低,此时氨氮的去除率最高,达到 80.2% ;而从TN的去除效果来看,pH为7.0时,TN去除效果达到最佳,随着pH再上升或者下降,TN去除效果都明显降低。

综上,Feammox反应适宜在中性或酸性条件下进行。

2.3 氧化还原电位

氧化还原电位是研究多价元素的重要参数之一,通常情况下,较高的氧化还原电位有利于好氧微生物的生长,而较低的氧化还原电位则会促进厌氧微生物的富集。Feammox反应多发生在土壤深处,氧含量特别低,并且有研究在河岸的湿地土壤中发现Feammox的反应速率与氧化还原电位呈负相关性,表明Feammox更可能发生在偏还原性环境中^[19]。

反应系统中氧化还原条件的变化会影响 Fe 的形态及其生物利用度。较低的氧化还原电位有利于铁源中 Fe^{3+} 的释放,并使其参与Feammox反应过程。但是过低的氧化还原电位会对底泥中的微生物活性造成影响,尤其是在氮呼吸上,不仅会生成一部分的氨氮,同时还会将系统中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,并且该过程为产酸过程,会降低环境pH,从而

进一步影响 Feammox 过程^[20]。因此,氧化还原电位对 Feammox 过程有一定的影响。

2.4 铁源

相对于环境因素来说,直接参与反应的 Fe(Ⅲ)的种类和数量对 Feammox 反应具有显著的影响。目前,在实验室条件下进行的培养过程中,各种类型的 Fe(Ⅲ)化合物,包括 FeCl₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 Fe(OH)₃ 都可以作为铁源。微生物还原 Fe(Ⅲ)的水平取决于 Fe(Ⅲ)化合物的溶解度、比表面积和结晶度等,因而不同类型的铁源 Feammox 脱氮效率也存在差异。Huang 等^[21]采用 6 组不同的铁源进行试验,研究发现,采用不同的铁源,对氨氮的去除效果具有明显的差异,如以水铁矿作为铁源时的氨氮去除效果明显比针铁矿好。由于 FeCl₃ 具有良好的溶解度和生物利用度,对 Fe(Ⅲ)诱导的氮去除率最高,达到 1 250 mg/(g·d)。

适量的微生物可还原 Fe(Ⅲ)是 Feammox 反应的先决条件,Fe(Ⅲ)在 Feammox 过程中作为电子受体参与反应从而实现氨氮的去除,但是 Fe³⁺浓度过高则易形成沉淀物附着在细胞表面,从而抑制 Feammox 反应的进行;而且有机物也可以作为电子供体参与反应,与 NH₄⁺形成竞争从而影响脱氮效率。有研究表明,Fe(Ⅲ)的存在可以促进反应器中蛋白质进行厌氧分解,在缺氧环境中,Fe(Ⅲ)的还原过程会破坏有机物结构,进而使其水解酸化。系统中有机物的含量越低,Feammox 过程运行更充分,而 Fe(Ⅲ)的存在可使 Feammox 反应更具优势。此外,丰富的 Fe(Ⅲ)也为系统中的 IRB 提供了更好的生长环境。

不同铁源对反应器中环境的要求有所差异,同时针对 Feammox 脱氮效率也各不相同,因此铁源的选择也极为重要,应在 Feammox 工艺运行前结合处理污水的特性及反应需求进行选择。

2.5 溶解氧浓度

溶解氧浓度是影响各功能菌属种间差异敏感性的重要指标之一,溶解氧浓度的差异会影响特定微生物的生长情况,Feammox 作为厌氧生物处理工艺,低浓度溶解氧环境更有利于其功能菌群的生长增殖,而且在较低溶解氧的环境中富集微生物,其微生物群落结构会更加均匀、丰富,更能抵抗外界不利因素的影响,大大提高微生物的抗逆性。高浓度的溶解氧反而会使这些厌氧微生物失去活性,导

致工艺系统崩溃;同时也为一些兼氧性细菌提供必要的生存条件,这些兼氧菌会与 Feammox 功能菌竞争铁离子,影响 Feammox 反应的正常进行。另外,溶解氧浓度的变化还会影响铁元素和氮元素在反应过程中的存在形式^[22],溶解氧浓度的升高会导致环境中 Fe³⁺浓度的升高和 NH₄⁺浓度的降低,从而对工艺的脱氮能力造成影响。通常情况下,Feammox 过程更容易在较低溶解氧浓度的环境中发生。然而,杨世东等^[23]的试验结果表明,随着反应器中溶解氧浓度的升高,NH₄⁺、NO₂⁻和 NO₃⁻的转化效果越好,主要表现为:去除 NO₂⁻和 NO₃⁻,生成 NH₄⁺,当 DO 为 7~8 mg/L 时,三者之间的转化速率基本保持不变。因此,溶解氧浓度的控制对于 Feammox 反应过程也很重要。

2.6 碳源

根据相关研究报道,有机碳和无机碳都会影响 Feammox 的活性。有研究表明,虽然无机碳(如 NaHCO₃、CO₂)可能不会限制 Feammox 微生物的生长和活动,但是无机碳供应不足会极大地限制 Feammox 微生物的生物量增长以及对氨氮的去除效果。Yang 等^[24]的试验结果显示,在 *Acidimicrobiaceae* sp. A6 培养过程中,不添加 NaHCO₃时,出水 NH₄⁺含量略有下降,而添加 NaHCO₃可使出水 NH₄⁺含量显著且持续降低。Huang 等^[5]利用 ¹³C 同位素示踪法发现 *Acidimicrobiaceae* sp. A6 可以利用有效的 CO₂进行细胞合成,促进微生物的生长。

有机碳对 Feammox 反应的影响存在争议,一方面,有机碳能够促进结晶化铁转化为无定形氧化铁,从而更利于反应过程中电子的转移,而且有机碳的降解使得系统中 pH 降低,有利于 Feammox 反应发生^[25]。此外,也有研究报道,一些有机物的存在可以作为电子穿梭体来提高 Feammox 的脱氮效率^[16,25]。另一方面,一些研究表明有机物的存在对 Feammox 具有负面影响。有机碳源也可以作为电子供体与 Fe(Ⅲ)还原进行竞争,并且从热力学角度看,有机质比 NH₄⁺更具竞争力,致使有机碳又会与 NH₄⁺竞争 Fe(Ⅲ),从而影响 Feammox 的脱氮效率。

2.7 NO_x-N 浓度

硝态氮与亚硝态氮作为 Feammox 的反应产物,其浓度的变化也会影响反应的进行程度。此外,NO_x-N 的存在会促使 Feammox 与其他微生物脱氮工艺耦合,如硝酸盐依赖性铁氧化过程(NDFO),

两者耦合会促进系统中的铁循环,进一步提高整个工艺的脱氮效果^[16]。然而,Feammox对 NO_2^- 极具敏感性,低浓度的 NO_2^- 能够提高活性酸性菌的数目,而当 $\text{NO}_2^- > 1 \text{ mmol/L}$ 时,Feammox将会受到完全抑制^[21]。此外,Feammox功能菌增殖速度较慢,对环境敏感性较高,当进水中存在过量 NO_2^- 时,功能微生物将受到毒害作用。因此,控制 NO_x^- -N与Fe的浓度,促进体系中铁循环,对于实现可持续脱氮至关重要。

2.8 Fe^{3+} 浓度

Fe^{3+} 作为Feammox反应过程中不可或缺的重要元素之一,可以作为电子受体参与反应,底物中 Fe^{3+} 的浓度变化对Feammox过程的进行有着至关重要的作用。杨琳^[26]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,设置不同 Fe^{3+} 浓度梯度的试验组,其中低浓度 Fe^{3+} (5、10 mg/L)能够在一定程度上促进Feammox反应的进行,但这种促进作用具有一定的滞后性;随着 Fe^{3+} 浓度的升高,脱氮速率逐步下降,当 Fe^{3+} 浓度达到20 mg/L时,对Feammox反应的抑制作用开始显现,达到50 mg/L时Feammox反应已经受到完全抑制,此时高浓度的 Fe^{3+} 已对相关功能菌造成严重不良影响。姚海楠^[27]对Feammox反应过程的胞外聚合物进行分析,发现低浓度的 Fe^{3+} 能够促进微生物分泌胞外聚合物,而过高浓度的 Fe^{3+} 则使胞外聚合物产生解离,这也解释了 Fe^{3+} 影响反应进行的原因。

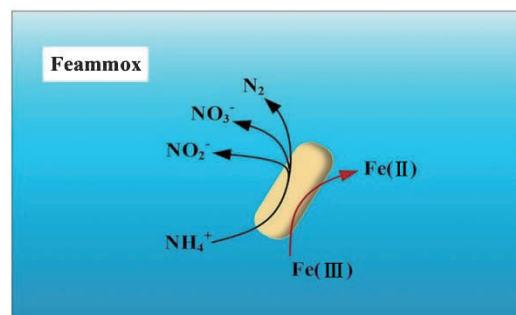
2.9 NH_4^+ 浓度

作为发生反应的前提条件,反应底物的浓度对Feammox过程同样具有影响,通常情况下,污水中的 NH_4^+ 浓度较高,对反应速率的影响不明显。但是,王冰等^[28]的试验研究发现,在相对较低的 NH_4^+ 浓度下,Feammox反应的脱氮效率较好;而在较高的 NH_4^+ 浓度(100 mg/L)的环境中,脱氮效率开始下降;当 NH_4^+ 浓度达到250 mg/L时,Feammox过程将被完全抑制。因此,在Feammox工艺使用过程中,应合理控制进水 NH_4^+ 浓度。

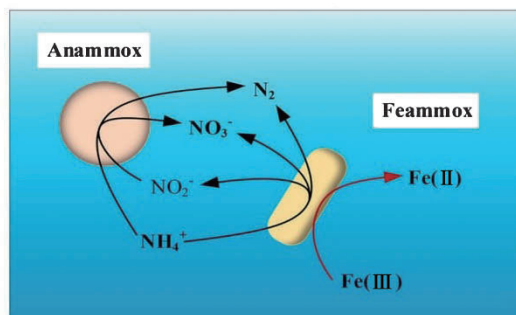
综上,能够影响Feammox过程的环境因子呈现多元化,除了单个因素的变化会在一定程度上影响Feammox的过程,不同的因素之间还会相互关联,从而更大程度上影响反应的进行,而研究这些因素之间的关系或许能够进一步提高Feammox工艺在污水处理过程中的脱氮性能。

3 Feammox在污水处理中的应用

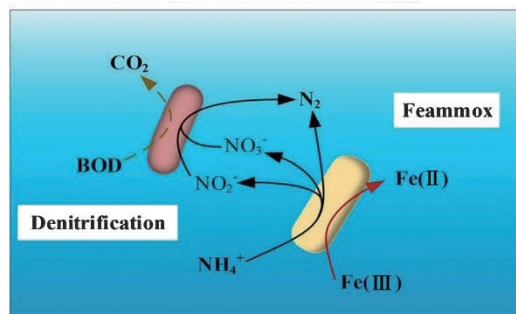
迄今为止,虽然只分离出一株Feammox纯菌株,但已在多种环境和废水处理反应器中检测到Feammox活性,并且已经证实或基于微生物群落转化和质量平衡明确了Feammox与其他脱氮微生物的相互作用。Feammox和其他氮转化途径之间相互作用的示意模型^[29]见图2。



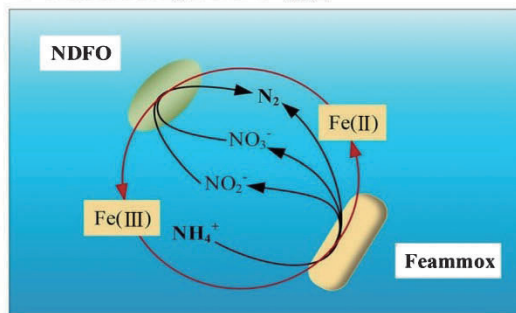
a. Feammox的 NH_4^+ 氧化过程



b. Feammox和Anammox耦合的 NH_4^+ 氧化过程



c. Feammox和反硝化(Denitrification)耦合的 NH_4^+ 氧化过程



d. Feammox和NDFO耦合的 NH_4^+ 氧化过程和铁循环过程

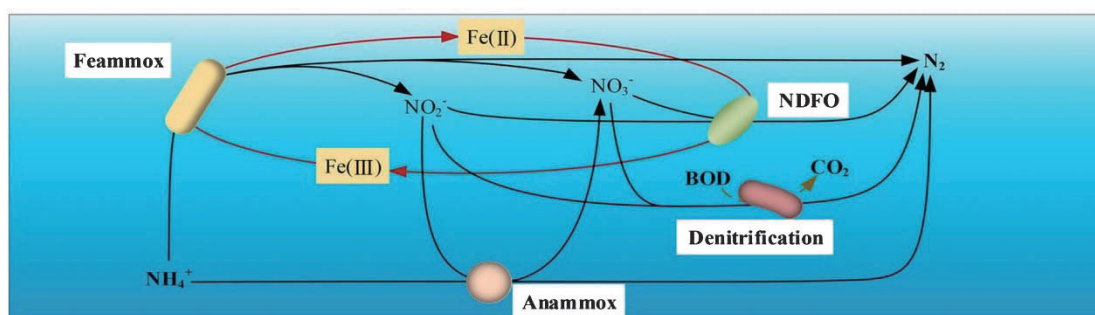
e. 多种微生物介导的 NH_4^+ 氧化过程

图2 Feammox和其他氮转化途径之间相互作用的示意模型

Fig.2 Schematic models of the interaction between Feammox and other N-transformation pathways

3.1 Feammox与Anammox耦合

Feammox与Anammox耦合是一种新型的高效的脱氮工艺。Li等^[30]对接种厌氧氨氧化污泥的反应器进行试验,在只添加 Fe(III) 而不添加 NO_2^- -N条件下,经过160 d的培养,反应器出水中含有 NO_2^- -N和 NO_3^- -N,同时 NH_4^+ 去除率高达80.0%,TN去除率也达到71.8%。试验结果表明,在该反应器内 NH_4^+ 首先以 Fe(III) 为电子受体进行Feammox反应生成 NO_2^- ,生成的 NO_2^- 再与剩余的 NH_4^+ 进行Anammox反应,最终生成 NO_3^- 和 N_2 [见图2(b)]。Feammox微生物和Anammox细菌之间的相互协作可以显著提高氮的去除效果。

3.2 Feammox与反硝化耦合

NO_x^- 是Feammox的产物之一,可以通过反硝化作用转化为 N_2 [见图2(c)]。研究发现,在我国太湖河口地区,Feammox将 NH_4^+ 转化为 N_2 的过程与反硝化将 NO_3^- 转化为 N_2 的过程之间存在协同作用^[17]。在添加 Fe(III) 的厌氧污泥反应器中Feammox过程会产生 NO_2^- ,并作为电子受体进行反硝化作用^[31]。Feammox相关微生物与反硝化细菌协同去除氮素发生在自然环境中,并可能促进氮的循环。

3.3 Feammox与NDFO耦合

NDFO是在微生物的作用下硝酸根与 Fe(II) 进行电子转移的过程,最终得到 Fe(III) ,同时产生 NO_2^- 、 N_2O 或者 N_2 ^[32][见图2(d)],是自然环境中氮元素循环的重要途径之一。Feammox与NDFO反应均会造成铁元素价态上的变化,两者耦合可以使铁元素在自然环境中实现循环。在Feammox和NDFO耦合过程中,Feammox产生的 NO_x^- 和 Fe(II) 可以进行NDFO,并再生成 Fe(III) ,进而使得Feammox与多余 NH_4^+ 反应,进一步提高 NH_4^+ 的去除率。

3.4 Feammox、Anammox和NDFO耦合

Feammox、NDFO和Anammox结合能够实现更有效的脱氮效果^[33][见图2(e)],研究发现,该过程中首先通过Feammox反应将 NH_4^+ 氧化成 NO_3^- 和 NO_2^- ,然后在NDFO作用下将 NO_3^- 转化为 NO_2^- 和 N_2 ,剩余的 NH_4^+ 与 NO_2^- 发生Anammox反应,最终生成 N_2 ,从而完成脱氮。该方法虽然具有可行性,但其中过程的稳定性和操作参数还需进一步研究。

4 Feammox脱氮技术的强化

电子穿梭体是一种通过自氧化和还原介导电子传递的化学物质,它可以加速微生物向细胞外的电子转移,参与微生物对矿物质的还原过程,以及碳、氮、硫的循环过程。电子穿梭体在自然界中广泛存在,会对氮元素的循环、污染物环境行为以及微生物代谢等产生深远影响,具有重要的环境地球化学意义。近年来,有研究表明,电子穿梭体可促进Feammox反应的氮转化速率,其对Feammox反应过程具有两个方面的影响:一是提高 Fe(III) 的生物利用度,二是加速微生物向 Fe(III) 氧化物的电子转移速率。目前,提高Feammox脱氮能力的强化手段主要有与铁电极结合、投加电子穿梭体和溶铁螯合剂,以及加强铁的循环作用。

4.1 与铁电极结合

厌氧氨氧化技术尚未在实际工程应用中得到广泛使用的主要原因在于厌氧氨氧化功能菌难以富集。将厌氧氨氧化技术与铁电极组合可以较大程度上促进厌氧氨氧化功能菌群的富集,从而改善厌氧氨氧化工艺的脱氮效果。在组合工艺运行过程中,铁电极经过厌氧氨氧化反应被氧化为 Fe^{2+} ,而产生的 Fe^{2+} 可以降低电动势,有利于细胞与细胞之间形成紧密联系结构,增强功能菌群团间的凝聚作

用,从而避免运行过程中被冲刷掉。IRB在将胞外电子转移到电极上的同时,也从氨氧化过程中获取能量。有研究表明这种细菌能定植在电极上,然后取代Fe(III)作为电子受体进而有效促进Feammox反应的进行^[34]。

4.2 投加电子穿梭体

电子穿梭体不仅能够促进功能微生物的生长、富集,还能加快体系中铁元素的释放^[35],从而促进Feammox反应的进行。陈甜甜等^[36]研究表明,生物炭和腐殖质均为典型的能促进Feammox的电子穿梭体。Zhou等^[37]的研究结果表明,蒽醌-2,6-二磺酸钠(AQDS)及生物炭都能提高Feammox的反应效果,同时产生更多的N₂。

梁松等^[38]通过对照试验发现,经过48 d的厌氧培养,腐殖质组反应器中氨氮去除率及总氮去除率相较于水铁矿组明显更高,说明作为电子穿梭体的腐殖质能够更进一步强化Feammox的反应效果。另外,在未加入腐殖质组中,结晶态铁氧化物的含量高于易被还原形态的铁氧化物含量,但在加入腐殖质组中,易被还原态铁氧化物的含量高于结晶态铁氧化物的含量,表明电子穿梭体可以在一定程度上阻止部分铁氧化物向晶型更稳定的铁矿物转化,从而使Fe(III)能够被充分利用。而且,铁氨氧化菌为厌氧型自养细菌,菌种的生长、富集速度都比较慢,无法实现Feammox过程的快速启动。目前,已有研究者将几种醌类物质投加到Feammox反应中作为电子穿梭体,以此提高Feammox污水脱氮速率。

4.3 投加溶铁螯合剂

某些特殊的微生物可以分泌Fe(III)螯合物,其功能在于快速溶解Fe(III)氧化物,释放可被还原的Fe(III)。Fe(III)与有机化合物相结合,其氧化还原电位为负值,此时并不适合作为电子受体,但研究发现这类化合物在Fe(III)的异化还原过程中起到的作用不同于其同化还原过程,许多异化铁还原微生物能够以一些低氧化还原电位的物质作为电子受体,如柠檬酸铁。

在中性环境中,Fe(OH)₃较难溶解,Fe(III)无法得到充分利用,而螯合铁却能保持络合状态,从而促使微生物充分利用Fe(III)。因此,结合螯合铁后Feammox在中性环境中仍有较好的脱氮效果。廖宏燕等^[39]对4种类型的螯合铁进行试验,结果显示加

入腐殖酸铁的试验组脱氮性能最佳,对氨氮的去除率达到83.68%,对总氮的去除率达到83.32%,并推测N₂为加入螯合铁后Feammox反应的主要产物。另外,螯合铁的添加还有利于脱氮菌群的生长。

4.4 加强铁的循环作用

相关研究发现,不仅高浓度的Fe(III)会抑制Feammox反应进行,低浓度的Fe(III)也会影响NH₄⁺的去除率。另外,在中性环境中,Fe(III)极易生成不溶的铁化合物,并附着在微生物的表面,当这种不溶的铁化合物积累过量时,将会堵塞微生物的物质交换通道,对功能微生物的生长和代谢过程造成严重影响。另外,废水中的一些有机质也会参与Fe(III)的还原,从而消耗Fe(III)。显然,持续向反应器中投加Fe(III)不太现实,因此寻找有效的策略来推动Fe(II)和Fe(III)之间的循环极其重要。

4.4.1 间歇曝气

Yang等^[40]通过间歇曝气实现从含铁和高浓度铵的Feammox系统中连续脱氮,反应过程中产生的Fe(II)又被重新氧化成Fe(III)并参与后续的反应,初步实现了Fe(II)和Fe(III)的循环。但该研究也有其局限性:首先,随着反应的持续进行,反应器中的铁经过曝气后会形成氧化铁,从而降低铁的可用性;其次,在曝气的Feammox系统中脱氮速率极其缓慢。

4.4.2 NDFO

研究人员对Feammox反应器内的微生物群落结构进行分析,发现除功能微生物外,反硝化菌也具有较高的丰度,表明反应器中同时发生了反硝化过程,所以生成的N₂并非全部来自Feammox过程,而是有一部分来自中间产物(如NO₂⁻)再进行的反硝化过程。如果将Feammox过程与NDFO过程耦合,利用NDFO反应产生的NO_x⁻氧化耦合系统中的Fe(II),产生的Fe(III)作为NH₄⁺的电子受体参与Feammox过程,最终实现系统中Fe(III)与Fe(II)的循环。Yang等^[40]成功地应用NO₃⁻作为末端电子受体,以Fe(II)/Fe(III)作为电子穿梭体来氧化NH₄⁺,并将NO₃⁻用于氧化Fe(II)。该研究结果表明,将Feammox和NDFO相结合以实现氮元素的去除和铁元素的循环利用是可行的。

5 结论与展望

Feammox工艺是一种具有潜力的生物脱氮工艺,不需要补充有机碳源,在能够有效去除废水中

氮污染的同时所需要的能量也相对较少,具有较好的经济效益,而且反应的产物主要为 N_2 ,不会对环境产生二次污染,实现彻底脱氮,剩余的产物以 NO_3^- 和 NO_2^- 形式存在,还可作为后续的反应基质。同时理论上反应生成的 Fe^{2+} 还可与其他工艺或方法耦合,使之氧化为 Fe^{3+} 继续参与后续污水脱氮过程,在无需外加铁源的情况下,实现工艺的持续脱氮,既能进一步降低工艺的运行成本,还能避免过量铁元素对Feammox功能菌造成的危害。

Feammox作为一个新兴的研究方向,目前对其理论、功能微生物认知有限,实际应用的具体情况也尚不清楚,若想实现其替代传统生物脱氮技术广泛应用还有很长的路要走。

① 对Feammox过程的研究基本在实验室中进行,尚不能确定其工艺在实际污水系统中的稳定性和适用性;

② Feammox过程的影响因素很多,适当的影响因子会促进反应过程中关键细菌的生长和活性,但还未有系统证明不同影响因素之间的相互关系和影响;

③ 污水处理过程中铁的投加会产生额外的成本,而且过量的铁沉积会影响反应器的正常运行,同时对功能微生物也有一定的毒害作用。探究实际可行的运行条件来实现铁元素的循环或回收也是实现Feammox污水脱氮工艺广泛应用的挑战之一。

参考文献:

- [1] 杜睿,彭永臻. 城市污水生物脱氮技术变革:厌氧氨氧化的研究与实践新进展[J]. 中国科学(技术科学), 2022, 52(3): 389-402.
DU Rui, PENG Yongzhen. Technical revolution of biological nitrogen removal from municipal wastewater: recent advances in Anammox research and application [J]. Scientia Sinica Technologica, 2022, 52(3): 389-402(in Chinese).
- [2] MASSARA T M, MALAMIS S, GUIASOLA A, *et al.* A review on nitrous oxide (N_2O) emissions during biological nutrient removal from municipal wastewater and sludge reject water [J]. Science of the Total Environment, 2017, 596/597: 106-123.
- [3] KARTAL B, MAALCKE W J, DE ALMEIDA N M, *et al.* Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation[J]. Nature, 2011, 479(7371): 127-130.
- [4] WEN R L, JIN Y, ZHANG W J. Application of the Anammox in China—a review [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(3): 1090.
- [5] HUANG S, JAFFÉ P R. Characterization of incubation experiments and development of an enrichment culture capable of ammonium oxidation under iron-reducing conditions[J]. Biogeosciences, 2015, 12(3): 769-779.
- [6] LI X F, HOU L J, LIU M, *et al.* Evidence of nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric iron reduction in an intertidal wetland [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19): 11560-11568.
- [7] YAN Y Q, WANG X. Ecological responses to substrates in electroactive biofilm: a review[J]. SCIENCE CHINA Technological Sciences, 2019, 62(10): 1657-1669.
- [8] XIA Q, AI Z Y, HUANG W L, *et al.* Recent progress in applications of Feammox technology for nitrogen removal from wastewaters: a review [J]. Bioresource Technology, 2022, 362: 127868.
- [9] SHI L, RICHARDSON D J, WANG Z M, *et al.* The roles of outer membrane cytochromes of *Shewanella* and *Geobacter* in extracellular electron transfer [J]. Environment Microbiology Report, 2009, 1(4): 220-227.
- [10] PIRBADIAN S, EL-NAGGAR M Y. Multistep hopping and extracellular charge transfer in microbial redox chains[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(40): 13802-13808.
- [11] CAO J, LI N, JIANG J, *et al.* Activated carbon as an insoluble electron shuttle to enhance the anaerobic ammonium oxidation coupled with $Fe(III)$ reduction process[J]. Environmental Research, 2022, 204(Pt A): 111972.
- [12] CHAKRABORTY A, PICARDAL F. Induction of nitrate-dependent $Fe(II)$ oxidation by $Fe(II)$ in *Dechloromonas* sp. strain UWN4 and *Acidovorax* sp. strain 2AN[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(2): 748-752.
- [13] DINA B, LUO W A, QIN Y B, *et al.* Effects of the addition of nitrogen and phosphorus on anaerobic ammonium oxidation coupled with iron reduction (Feammox) in the farmland soils [J]. Science of the Total Environment, 2020, 737: 139849.
- [14] YIN C Y, LI L J, ZHAO J, *et al.* Impacts of returning

- straw and nitrogen application on the nitrification and mineralization of nitrogen in saline soil [J]. *Water*, 2023, 15(3): 564.
- [15] 张莉红,李杰,王亚娥,等. Feammox:一种新型自养生物脱氮技术[J]. *化工进展*, 2022, 41(1): 391-399.
- ZHANG Lihong, LI Jie, WANG Ya'e, *et al.* Feammox: a novel autotrophic nitrogen removal technology [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(1): 391-399(in Chinese).
- [16] LI H, SU J Q, YANG X R, *et al.* RNA stable isotope probing of potential feammox population in paddy soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4841-4849.
- [17] DING B J, CHEN Z H, LI Z K, *et al.* Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from ecosystem habitats in the Taihu estuary region [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662:600-606.
- [18] 陈方敏,金润,袁砚,等. 温度和pH值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4289-4293.
- CHEN Fangmin, JIN Run, YUAN Yan, *et al.* Effect of temperature and pH on nitrogen conversion in Feammox process [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 4289-4293(in Chinese).
- [19] 罗珺月,冯杰,罗阳,等. 微生物厌氧氨氧化耦合铁还原的研究进展及展望[J]. *微生物学报*, 2023, 63(6): 2031-2046.
- LUO Junyue, FENG Jie, LUO Yang, *et al.* Research progress and prospect of microbial ammonium oxidation coupled to Fe(III) reduction [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2023, 63(6): 2031-2046(in Chinese).
- [20] 李鹤男,孙永利,黄鹏,等. 苦草改善底泥氧化还原特性及微生物群落结构研究[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(23): 91-97.
- LI Henan, SUN Yongli, HUANG Peng, *et al.* *Vallisneria natans* for improvement of oxidation reduction characteristics and microbial community structure of sediment [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(23): 91-97(in Chinese).
- [21] HUANG S, CHEN C, PENG X C, *et al.* Environmental factors affecting the presence of Acidimicrobiaceae and ammonium removal under iron-reducing conditions in soil environments [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 98:148-158.
- [22] 曹节,李宁,江进,等. 自养型铁驱动生物脱氮技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(11): 167-175.
- CAO Jie, LI Ning, JIANG Jin, *et al.* Autotrophic iron-driven biological nitrogen removal technologies: recent advance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(11): 167-175(in Chinese).
- [23] 杨世东,陶文鑫,崔鑫鑫,等. 海绵铁缓解污水厌氧氨氧化反应器中硝酸盐积累的效果[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(22): 185-190.
- YANG Shidong, TAO Wenxin, CUI Xinxin, *et al.* Sponge iron relieving nitrate accumulation in wastewater anaerobic ammonium oxide reactor [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(22): 185-190(in Chinese).
- [24] YANG Y F, JIN Z, QUAN X, *et al.* Transformation of nitrogen and iron species during nitrogen removal from wastewater via Feammox by adding ferrihydrite [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14394-14402.
- [25] YAO Z B, YANG L, SONG N, *et al.* Effect of organic matter derived from algae and macrophyte on anaerobic ammonium oxidation coupled to ferric iron reduction in the sediment of a shallow freshwater lake [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(21):25899-25907.
- [26] 杨琳. Fe³⁺对厌氧氨氧化的影响及厌氧铁氨氧化的机理研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2022.
- YANG Lin. Effect of Fe³⁺ on Anaerobium Oxidation and Preliminary Study of Anaerobic Iron [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2022(in Chinese).
- [27] 姚海楠. 厌氧铁氨氧化处理垃圾渗滤液的脱氮性能与机理探究[D]. 广州: 广州大学, 2021.
- YAO Hainan. Study on Nitrogen Removal Performance and Mechanism of Landfill Leachate Treated by Anaerobic Ferriammoxidation Process [D]. Guangzhou: Guangzhou Univerisity, 2021(in Chinese).
- [28] 王冰,王丽鑫,高天一. 厌氧铁氨氧化脱氮效果与影响因素的研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(11): 89-93, 99.
- WANG Bing, WANG Lixin, GAO Tianyi. Study on nitrogen removal efficiency and influencing factors of anaerobic iron ammonia oxidation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2023, 49(11): 89-93, 99(in Chinese).
- [29] TAN X, XIE G J, NIE W B, *et al.* Fe(III)-mediated anaerobic ammonium oxidation: a novel microbial nitrogen cycle pathway and potential applications [J].

- Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022, 52(16):2962-2994.
- [30] LI X, HUANG Y, LIU H W, *et al.* Simultaneous Fe(Ⅲ) reduction and ammonia oxidation process in Anammox sludge [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 64(2): 42-50.
- [31] YANG Y F, ZHANG Y B, LI Y, *et al.* Nitrogen removal during anaerobic digestion of wasted activated sludge under supplementing Fe(Ⅲ) compounds [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332:711-716.
- [32] KISKIRA K, PAPIRO S, VAN HULLEBUSCH E D, *et al.* Fe(Ⅱ)-mediated autotrophic denitrification: a new bioprocess for iron bioprecipitation/biorecovery and simultaneous treatment of nitrate-containing wastewaters [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 119: 631-648.
- [33] LI X, YUAN Y, HUANG Y, *et al.* A novel method of simultaneous NH_4^+ and NO_3^- removal using Fe cycling as a catalyst: Feammox coupled with NAFO[J]. Science of the Total Environment, 2018, 631/632:153-157.
- [34] ZHU T T, ZHANG Y B, LIU Y W, *et al.* Electrostimulation enhanced ammonium removal during Fe(Ⅲ) reduction coupled with anaerobic ammonium oxidation (Feammox) process [J]. Science of the Total Environment, 2021, 751:141703.
- [35] 曾可欣,张雨薇,张莉红,等. 铁氨氧化污水脱氮的应用研究进展[J]. 环境化学,2023,42(5): 1708-1716.
- ZENG Kexin, ZHANG Yuwei, ZHANG Lihong, *et al.* Research advances on the application of nitrogen removal from wastewater via Feammox [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(5): 1708-1716 (in Chinese).
- [36] 陈甜甜,王先宝,张雨笛,等. 氧化还原介体强化生物反硝化脱氮研究进展[J]. 环境化学,2021, 40(10): 3199-3206.
- CHEN Tiantian, WANG Xianbao, ZHANG Yudi, *et al.* Enhanced biological denitrification by redox mediators: a review [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(10): 3199-3206(in Chinese).
- [37] ZHOU G W, YANG X R, LI H, *et al.* Electron shuttles enhance anaerobic ammonium oxidation coupled to iron(Ⅲ) reduction [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17):9298-9307.
- [38] 梁松,杨亚飞,张耀斌. 水铁矿驱动 Feammox 处理污泥消化液中的氨氮[J]. 土木与环境工程学报(中英文),2022,44(1): 168-176.
- LIANG Song, YANG Yafei, ZHANG Yaobin. Removing ammonia in sludge digester liquor by driving Feammox with ferrihydrite [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(1): 168-176(in Chinese).
- [39] 廖宏燕,宋诚,万柳杨,等. 螯合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响[J]. 环境科学,2021,42(9): 4366-4373.
- LIAO Hongyan, SONG Cheng, WAN Liuyang, *et al.* Effect of chelated iron on nitrogen removal efficiency and microbial community structure in the anaerobic ferric ammonium oxidation [J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4366-4373(in Chinese).
- [40] YANG Y F, ZHAO Z Q, ZHANG Y B. Anaerobic ammonium removal pathway driven by the Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ) cycle through intermittent aeration [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(11): 7615-7623.

作者简介:廖欢(1998-),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要研究方向为生物炭协同三价铁离子对厌氧氨氧化的影响。

E-mail:2955518859@qq.com

收稿日期:2023-10-16

修回日期:2024-03-11

(编辑:丁彩娟)