

述评与讨论

短程反硝化工艺的研究进展与展望

田夏迪^{1,2}, 茹临锋³, 吕心涛^{1,2}, 杨岸明^{1,2}, 张树军^{1,2}, 王佳伟^{1,2}

(1. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100124; 2. 北京市污水资源化工程技术研究中心, 北京 100124; 3. 赛莱默<中国>有限公司, 上海 200051)

摘要: 厌氧氨氧化技术利用 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 氧化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 实现污水中氮素的高效去除, 其中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的产生是实现厌氧氨氧化应用的难点。短程硝化是获取 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的重要途径之一, 但目前在实际工程中通过短程硝化难以实现长期稳定的亚硝酸盐积累。短程反硝化工艺将反硝化过程控制在硝酸盐还原的第一步来积累 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 可实现从反硝化途径获得 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为厌氧氨氧化反应提供底物, 去除污水中的氮素污染物。简要介绍了短程反硝化工艺的发展背景、研究进展、启动及控制策略等, 并对短程反硝化过程亚硝酸盐积累机制及其与厌氧氨氧化工艺耦合方式进行了总结, 最后对其未来的研究方向进行了展望。

关键词: 生物脱氮; 亚硝酸盐积累; 短程反硝化; 厌氧氨氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)02-0007-09

Research Progresses and Prospect of Partial Denitrification Process

TIAN Xia-di^{1,2}, RU Lin-feng³, LÜ Xin-tao^{1,2}, YANG An-ming^{1,2}, ZHANG Shu-jun^{1,2},
WANG Jia-wei^{1,2}

(1. Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100124, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Wastewater Resource, Beijing 100124, China; 3. Xylem <China> Co. Ltd., Shanghai 200051, China)

Abstract: In the process of anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX), the nitrite is utilized to oxidize ammonia to achieve efficient removal of nitrogen in wastewater, and the production of nitrite is a difficult point to realize the anaerobic ammonia oxidation. Partial nitrification is one of the approaches to produce nitrite. However, it is difficult to achieve long-term stability of partial denitrification in practical projects. In the partial denitrification process, the denitrification process could be controlled in the first step of nitrate reduction to accumulate nitrite so that nitrite could be obtained from the denitrification pathway to provide substrate for anaerobic ammonia oxidation and remove nitrogen pollutants in wastewater. In this paper, the development background, research progress, start-up and control strategy of partial denitrification technology were introduced, and then the nitrite accumulation mechanism, and its coupling mode with anaerobic ammonia oxidation process were summarized. Finally, the research and application directions of partial denitrification technology in the future were prospected.

Key words: biological nitrogen removal; nitrite accumulation; partial denitrification; ANAMMOX

氮、磷过量排放导致的水体富营养化问题在当代社会日趋严重,引发社会对水环境污染的高度关注。目前污水中的磷可以通过化学法高效去除,而氮的去除则以生物法为主^[1]。传统的硝化—反硝化生物脱氮工艺曝气和外加碳源的费用较高,且难以达到日益严格的污染物排放标准,脱氮成为污水处理行业的难点之一。厌氧氨氧化技术是一种高效低耗的自养脱氮技术,无需外加碳源,可以直接将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 转化为氮气,节省大量的曝气成本和全部的碳源成本,而且污泥产量低,降低了污泥处置成本,具有广泛的应用前景,是目前脱氮技术研究的热点,在基础理论和工程化应用方面都有较多的突破和案例^[2]。

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 是厌氧氨氧化反应的重要底物,而污水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 一般较少,所以稳定的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累是实现厌氧氨氧化的关键。短程硝化是目前采用的最广泛技术之一,通过控制DO、pH值、FA、FNA、温度等参数将部分氨氮氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 实现短程硝化,在高氨氮废水中可实现较为稳定的短程硝化,但是对于以城市污水为代表的低氨氮废水,难以实现并维持稳定的短程硝化。

反硝化过程在自然界和污水处理厂普遍存在,是生物氮循环的重要环节,而反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累现象则常常被报道^[1,3]。完整的反硝化过程是一个复杂的涉及多种酶和多种中间产物的反应过程,在四种关键酶($\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原酶Nar、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原酶Nir、NO还原酶Nor、 N_2O 还原酶Nos)的作用下最终还原成氮气。

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 是反硝化过程重要的中间产物,反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累程度与硝酸盐浓度、电子供体种类、C/N、pH、DO、温度、微生物种类等各种环境因素和操作条件有关。黄斯婷等^[3]对不同碳源条件下反硝化过程 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累现象进行了详细的描述和分析,并最终将 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的原因归结于酶活性、微生物种群、代谢途径和运行方式等。

虽然有较多文献对反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的现象进行了报道和探究,但其目的都在于对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的消除和有效控制,而且报道中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 多数为瞬时积累,随着反应时间或者环境因素的变化都能被完全还原,还未建立和发展长期高 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率的工艺。随着厌氧氨氧化的快

速发展,反硝化过程积累的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 被重视并被视为厌氧氨氧化底物 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的潜在来源之一^[4]。北京工业大学彭永臻团队^[5]首次提出短程反硝化耦合厌氧氨氧化的工艺路线,指出可以从反硝化路径着手,控制反硝化过程只进行一半以获得 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累,并将硝酸盐还原为亚硝酸盐的过程称之为短程反硝化(或者部分反硝化),短程反硝化具有反应速率快、碳源投加少、简单易控、运行稳定等特点,引发行业对短程反硝化的研究和应用热潮。

1 短程反硝化工艺研究现状

1.1 短程反硝化工艺运行方式

运行方式不同对短程反硝化工艺亚硝酸盐积累的影响不同。Cao等^[6]采用连续流短程反硝化工艺,在C/N=3的条件下,USB反应器运行205 d的平均亚硝酸盐转化率(NTR)达70%,低于Du等^[7]的研究结果(使用相同的接种污泥,采用序批式反应器SBR运行300 d的平均NTR为80%),其原因可能是USB在生物与底物、碳源与硝酸盐等方面的传质效果比完全混合的SBR反应器差。Du等^[8]系统地对比了不同运行方式(序批式SBR和连续流USB)对短程反硝化的影响,以及两种运行方式的应用前景。研究发现,SBR中NTR达83.3%,大于USB的51.0%~71.3%,但USB中短程反硝化颗粒污泥的粒径、活性均优于SBR中的污泥,SBR适用于低浓度污水而USB适合于高浓度高负荷的特定废水。

目前污水厂最广泛使用的强化生物脱氮工艺是反硝化滤池,若能在反硝化滤池中实现短程反硝化,将极大地拓宽短程反硝化耦合厌氧氨氧化的应用范围。Cui等^[9]使用生物滤池反应器对短程反硝化工艺进行了研究,在C/N=3条件下成功获得长期稳定高达60%的NTR。

1.2 短程反硝化工艺电子供体类型与数量

电子供体的类型和数量对短程反硝化工艺也有重要影响。电子供体过少,短程反硝化微生物得不到足够的能量和电子供体来维持其活性并进行硝酸盐还原;电子供体过多,短程反硝化过程不易维持且对后续厌氧氨氧化不利。通过查阅高 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累(NTR>50%)的短程反硝化工艺的文献,计算了文献中对应的亚硝酸盐产生量(NPR),并总结了运行参数(见表1),可为进一步与厌氧氨氧化耦合提供可靠的设计依据。

表1 短程反硝化工艺运行参数和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累情况汇总Tab.1 Summary of operating parameters and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ accumulation of partial denitrification process

进水水质	接种污泥	电子供体	运行条件	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累率(NTR)和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 产生量(NPR)	参考文献
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 100、200、300 \text{ mg/L}$, $\text{S/N} = 1 : 3.42、1 : 2.28、1 : 1.17、1 : 0.76$	污水厂曝气池活性污泥	硫化钠	UASB, 1.5 L, 连续进水; 内回流流速为 1.2 m/s ; $T = (31 \pm 1) ^\circ\text{C}$; $\text{HRT} = 6 \sim 8 \text{ h}$	在 $\text{NO}_3^- - \text{N} = 100 \text{ mg/L}$, $\text{S/N} = 1 : 0.76$ 条件下, $\text{NTR} = 70\%$, $\text{NPR} = 0.28 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	[10]
合成废水, $\text{S}_2\text{SO}_3^{2-} - \text{S}/\text{NO}_3^- - \text{N} = 1.5$, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 60 \text{ mg/L}$	硫代硫酸钠驱动的反硝化反应器污泥	硫代硫酸钠	UASB, 连续进水; 内回流比 $R = 400\%$; $\text{HRT} = 30 \text{ min}$, $T = (35 \pm 2) ^\circ\text{C}$; pH 值 $= 8.0 \pm 0.2$; $\text{HRT} = 0.5 \sim 2 \text{ h}$	$\text{S}_2\text{SO}_3^{2-} - \text{S}/\text{NO}_3^- - \text{N} = 1.5$; pH 值 $= 8.0$, $\text{HRT} = 30 \text{ min}$, $\text{NTR} = 80\%$	[11]
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 30 \text{ mg/L}$, $\text{C/N} = 3$	厌氧发酵耦合缺氧反硝化系统的活性污泥	污泥发酵上清液	SBR, 5 L, 间歇进水; 10 min 进水, 60 min 缺氧, 30 min 沉淀, 10 min 排水静置; $T = 18 \sim 23 ^\circ\text{C}$; $\text{MLSS} = (4\ 300 \pm 350) \text{ mg/L}$	108 d 运行稳定, $\text{NTR} \approx 80\%$	[12]
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 15、20、40、80 \text{ mg/L}$, $\text{C/N} = 1.4 \sim 3.5$	配水, 反硝化污泥	乙酸钠	SBR, 2 L, 间歇进水; $T = (22 \pm 2) ^\circ\text{C}$; 充氮气保证缺氧环境	$\text{C/N} = 2.5$, $\text{NTR} = 71.7\%$; $\text{C/N} = 2.7$, pH 值 $= 7.4 \pm 0.2$, $\text{NTR} > 60\%$	[13]
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 30、100、400 \text{ mg/L}$, $\text{C/N} = 3$	成熟短程反硝化污泥	乙酸钠	SBR, 5 L, 间歇进水; 8~24 个循环/d, $\text{HRT} = 1.7 \sim 5.0 \text{ h}$; 排水比为 60% ; $T = 23.6 \sim 28.8 ^\circ\text{C}$	$\text{NTR} = 83.3\%$, $\text{NPR} = 0.13 \sim 2.11 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	[8]
			UASB, 1.6 L, 连续进水; 回流比为 100% ; $\text{HRT} = 17.8、13.3、8.9 \text{ min}$; $T = 23.6 \sim 28.8 ^\circ\text{C}$	$\text{NTR} = 51.0\% \sim 71.3\%$, $\text{NPR} = 0.90 \sim 13.03 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 30、60 \text{ mg/L}$, $\text{C/N} = 2.5$	污水厂二沉池活性污泥	乙酸钠	SBR, 100 L, 间歇进水; 120 r/min 搅拌; $\text{C/N} = 3.0、2.5、2.0、1.5$; $T = (25 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$; pH 值 $= 9.0 \pm 0.1$; $\text{MLSS} = 2\ 000 \text{ mg/L}$	控制 pH 值 $= 9.0$, 100 个进水循环平均 $\text{NTR} = 83.36\%$, $\text{C/N} = 2.5$, $\text{NTR} = 87.01\%$	[14]
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 25 \sim 75 \text{ mg/L}$; $\text{C/N} = 2.9 \sim 3.1$	反硝化生物膜	乙酸钠	滤池 DMBF, 32 L, 连续进水; 滤速分别为 $1.54、2.16、3.00、3.86 \text{ m/h}$	$\text{NO}_3^- - \text{N} = 25 \text{ mg/L}$, $\text{NTR} = 60\%$, $\text{NPR} = 0.5 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; $\text{NO}_3^- - \text{N} = 50 \text{ mg/L}$, $\text{NTR} = 60\%$, $\text{NPR} = 0.92 \sim 1.38 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	[9]
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 15 \sim 83 \text{ mg/L}$, $\text{C/N} = 2.5 \sim 5$	成熟短程反硝化污泥	甲醇	锥形瓶, 500 mL, 批次实验; $\text{MLVSS} = (1\ 800 \pm 250) \text{ mg/L}$, pH 值 $= 5 \sim 10$	$\text{C/N} = 2.5 \sim 5$ 对亚硝酸盐最大积累量影响不明显, $\text{C/N} = 2.5$, $\text{NTR} = 89\%$, pH 值 $= 7$ 时最佳	[15]
合成废水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 500 \text{ mg/L}$, $\text{C/N} = 2.5$	反硝化颗粒污泥	甲醇、乙酸钠	UASB, 1.25 L, 连续进水; $\text{HRT} = 1.2 \text{ h}$, 内回流比 $= 3$; pH 值 $= 7.1 \pm 0.2$; $T = (30 \pm 1) ^\circ\text{C}$; $\text{DO} < 0.1 \text{ mg/L}$	$\text{NTR} = 91.0\%$, $\text{NPR} = 9.1 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	[16]
合成废水 + 生活污水, $\text{NO}_3^- - \text{N} = 1\ 000 \text{ mg/L}$, $\text{C/N} = 3.2$	成熟短程反硝化污泥	乙酸钠 + 生活污水	SBR, 5 L, 间歇进水; 2 h 一个循环, 排水比为 60% ; $T = 18.5 \sim 28.6 ^\circ\text{C}$	单独乙酸钠作碳源时 $\text{C/N} = 3$, NTR 接近 90% ; 乙酸钠 ($\text{C/N} = 1.7$) + 生活污水作碳源时, $\text{NTR} \approx 90\%$	[17]

硫化物、硫代硫酸钠等无机物可作为反硝化的电子供体实现短程反硝化^[10-11],而更多的研究还是集中于以有机物为电子供体的异养短程反硝化过程。乙酸钠是目前短程反硝化工艺使用最多的碳源之一,有研究认为以乙酸钠为碳源较容易实现高 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的原因与微生物对其特殊的代谢途径有关^[3]。污泥发酵上清液^[12,18]、甲醇^[15]、葡萄

糖^[16]、内碳源^[19]等也都可以为亚硝酸盐的积累提供电子供体。Cao 等^[17]使用实际生活污水中的碳源进行短程反硝化,发现短程反硝化并未被破坏, NTR 长期稳定在 90% 左右,为未来使用实际污水的碳源进行短程反硝化提供了基础和经验。

虽然有较多文献表明 C/N 比会影响亚硝酸盐的积累,但也有研究表明高亚硝酸盐积累的短程反

硝化工艺中亚硝酸盐积累特性在特定 C/N 范围内变化不大^[20],其原因可能与系统优势菌群有关。Du 等^[20]发现 C/N 对高 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的短程反硝化污泥的亚硝化积累影响不大,推测系统长期运行富集的 *Thauera* 菌可能是一类只能还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的微生物。

1.3 短程反硝化工艺其他相关研究

反硝化过程中温室气体控制和减排也是学者们研究和关注的重点。Du 等^[21]研究了短程反硝化过程中 N_2O 排放规律,结果发现高 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的短程反硝化过程几乎不排放 N_2O ,可以通过控制反应阶段在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累最高时或者选择强碱性碳源来进一步控制和减少 N_2O 排放,若能推广应用短程反硝化工艺,将能大幅减少温室气体 N_2O 的排放。

此外, Ji 等^[22]研究了盐度对短程反硝化的影响,发现短程反硝化污泥可以长期在高盐度条件下 (3.0wt%) 维持 90% 的亚硝酸盐积累率,说明短程反硝化工艺在高盐度含硝酸盐废水中也有较大的应用潜力。Wang 等^[23]研究了短程反硝化耦合生物除磷的效果,以实际污水外加硝酸盐的配水,获得 75.3% 的亚硝酸盐积累率和 92.3% 的磷酸盐去除率;其中出水磷平均为 0.4 mg/L,出水氨氮和亚硝酸盐比例为 1 : 1.02,接近于厌氧氨氧化理论比值 (1 : 1.32),后续可与厌氧氨氧化进行较好的联合,共同实现市政污水和硝酸盐废水的脱氮除磷。随着研究的不断深入和扩展,短程反硝化的应用前景也越来越大。

1.4 短程反硝化工艺启动策略

接种污泥对短程反硝化的启动尤为关键。Cao 等^[12]发现,与 AO 和 A^2O 系统的污泥相比,接种污泥发酵耦合反硝化系统中的活性污泥能实现较高的亚硝酸盐积累率 (80%),说明微生物种类对短程反硝化的亚硝酸盐积累具有重要影响。而后续 Du 和 Cao 的有关短程反硝化的研究^[6,8,20-21]均使用上述 Cao 等研究获得的成熟的具有高亚硝酸盐积累特性的污泥,可实现短程反硝化工艺的快速启动并维持良好的亚硝酸盐积累。

控制高 pH 值或者调控 C/N 值也可实现短程反硝化的快速启动。Si 等^[14]发现将接种活性污泥 pH 值控制在 9 时可快速启动并实现短程反硝化,平均 NTR 达 83.86%。吕振等^[24]通过向厌氧氨氧化反应器中添加有机碳源使系统具备了短程反硝化能

力,亚硝酸盐积累率最高达 84%。厉巍^[16]则通过逐步降低基质 C/N 的方式,实现了进水高氮负荷条件下的短程反硝化工艺的启动, C/N = 2.5 时 NTR 达 $(91.0 \pm 5.9)\%$ 。

1.5 短程反硝化工艺过程控制

反硝化过程中采用 pH 值、ORP 实时控制方法可判断完全反硝化过程,同样,短程反硝化也可以通过监控实时数据来指示反应的进程。其中 Gong 等^[13]和 Du 等^[21]均采用 pH 值作为短程反硝化工艺的在线监测控制参数。反硝化过程中 pH 值的升高主要与亚硝酸盐的还原有关,因此在硝酸盐耗尽、亚硝酸盐积累最大时对应的 pH 值曲线出现一个拐点,这个拐点可作为指示亚硝酸盐积累最大时刻的一个控制参数。Gong 等^[13]利用 pH 值的变化指示外源反硝化过程中 NTR 较高的时刻,在 C/N = 2.7、间歇流条件下,通过 pH 值的监控稳定获得 60% 的 NTR。

孙洪伟等^[25]提出以氧化还原电位 ORP 作为反硝化过程亚硝酸盐积累的控制参数。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原为 N_2 两步的氧化还原电位分别是 0.43 V 和 0.956 V,反硝化过程对应的 ORP 曲线会出现两个拐点,对应硝酸盐反应结束的 Nitrateknee 可以指示亚硝酸盐积累最大量的时刻。

影响短程反硝化的一个关键因素就是 C/N 比,进水水质波动导致碳源投加量也在波动,因此可以通过增加碳源自动投加系统来维持稳定的 C/N,从而实现长期稳定的短程反硝化。当然,在小试研究中, Cao 等^[6]及 Du 等^[8]多次证明了高亚硝酸盐积累的短程反硝化工艺一旦启动便可长期维持,这也是短程反硝化工艺应用到实际工程中具备的最重要的一个优势。

2 短程反硝化工艺亚硝酸盐积累机制

2.1 酶活性

生化反应的速率与酶的活性有关,与反硝化过程 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累有关的酶是硝酸盐还原酶 Nar 和亚硝酸盐还原酶 Nir。Nir 对环境的变化如温度、pH 值、DO 等更敏感,相比 Nar 容易受到抑制,从而出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。Li 等^[26]研究发现高 pH 值条件下 Nir 的活性保留仅为 9.2%, Nir 活性受到严重抑制造成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累。

2.2 电子竞争

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 进一步

还原为 N_2 都需要电子供体,在电子供体受限时就容易出现亚硝酸盐积累^[27]。研究表明当硝酸盐存在时, $NO_3^- - N$ 优先 $NO_2^- - N$ 还原,从而造成 $NO_2^- - N$ 的累积^[19]。Pan 等^[27] 发现在低 pH 值条件下反硝化还原酶之间的电子竞争更加激烈,从而导致中间产物亚硝酸盐的积累。

2.3 微生物种类

反硝化过程中的 $NO_2^- - N$ 积累与微生物种类有关。Lu 等^[1] 将反硝化微生物按其对待氮化合物的还原能力可分为以下 5 类:完全反硝化菌(能完全还原 $NO_3^- - N$ 和 $NO_2^- - N$ 为 N_2)、不完全反硝化菌(只能还原 $NO_3^- - N$ 为 $NO_2^- - N$)、专性亚硝酸盐还原菌(只能还原 $NO_2^- - N$ 为 N_2)、不完全亚硝酸盐还原菌(只能还原 $NO_2^- - N$ 为 NO)、非反硝化菌(不能还原 $NO_3^- - N$ 和 $NO_2^- - N$)。其中不完全反硝化菌只能将 $NO_3^- - N$ 还原为 $NO_2^- - N$,如 *Acidovorax facilis*、*Citrobacter diversus*、*Enterobacter agglomerans* 等,这类细菌细胞内缺少关键的亚硝酸盐还原酶,从而导致 $NO_2^- - N$ 的积累。在实际运行中,不同的接种污泥种类、进水水质、碳源类型、运行方式等均会影响到系统的微生物种类和种群结构,反硝化细菌的比例及反硝化能力的不同会使得 $NO_3^- - N$ 和 $NO_2^- - N$ 的还原速率不同,从而出现不同程度的亚硝酸盐积累。

3 短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺的应用

短程反硝化工艺最大的应用潜力就是与厌氧氨氧化耦合进行脱氮。短程反硝化耦合厌氧氨氧化的处理对象可以是低浓度的城市污水,也可以是含硝酸盐和氨氮的混合废水。对于含高浓度硝态氮的金属加工、化肥制造等工业废水,采用短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺还能节省大量碳源并减少污泥产生量,因此短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺还具备节能、减排的明显优势。短程反硝化与厌氧氨氧化的耦合方式可以是一体式,也可以是分段式。短程反硝化与厌氧氨氧化可互相提供反应基质,因此分段式又可以分为前置短程反硝化耦合厌氧氨氧化和前置厌氧氨氧化耦合短程反硝化。

3.1 一体式短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺

一体式短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺即短程反硝化与厌氧氨氧化在同一反应系统发生,根据短程反硝化的电子供体类型又可以分为无机物驱动和

有机物驱动的一体式短程反硝化耦合厌氧氨氧化。

无机物驱动的一体式短程反硝化耦合厌氧氨氧化主要是指硫自养短程反硝化与厌氧氨氧化耦合的形式,硫化物驱动的 DEAMOX 工艺(Sulphide-driven DEAMOX, S-DEAMOX)是在同一个反应器中以 HS^- 为电子供体将 $NO_3^- - N$ 还原为 $NO_2^- - N$,再与厌氧氨氧化耦合脱氮。Mulder 等^[28] 将这种硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化的工艺(如图 1 所示)成功应用在经过厌氧处理后的马铃薯加工废水中,发现 DEAMOX 反应器最大的氨氮去除能力达到 $0.6 \text{ kgNH}_4^+ - N/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,进水氮负荷可逐步提高至 $1.6 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,TN 去除率达 90%。

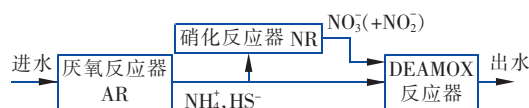


图 1 高浓度含氮和硫酸盐废水的 DEAMOX 工艺流程

Fig. 1 DEAMOX process of high concentration nitrogen and sulfate wastewater treatment

相比自养反硝化,以有机物为电子供体的异养反硝化过程更为普遍,以有机物为电子供体的一体式短程反硝化耦合厌氧氨氧化模式(Organics-driven DEAMOX, O-DEAMOX)有较多的研究。Cao 等^[29] 和 Du 等^[30] 通过接种驯化成熟的短程反硝化和厌氧氨氧化污泥在同一反应器内实现了总氮的高效去除。以乙酸钠为碳源,Cao 等^[29] 在进水 $NH_4^+ - N = 25 \text{ mg/L}$ 、 $NO_3^- - N = 30 \text{ mg/L}$ 、 $COD/NO_3^- - N = 3$ 的条件下实现了 TN 去除率高达 97%,而 Du 等^[30] 则在进水 $NO_3^- - N/NH_4^+ - N = 1.0$ 、 $COD/NO_3^- - N = 2.6$ 的条件下实现了系统长期运行稳定,平均 TN 去除率达 93.6%。

在 O-DEAMOX 工艺中,反硝化菌与厌氧氨氧化菌的长期稳定共存尤为为重要,因此控制合适的 C/N 比和反应时间^[29-30] 等,是保证短程反硝化菌与厌氧氨氧化菌的长期稳定的关键。通过添加填料来截留厌氧氨氧化菌可实现 DEAMOX 工艺的稳定运行,Zhang 等^[31] 在 SBR 中投加海绵填料进行氨氮与硝态氮的同步去除,Anammox 菌在海绵填料上富集,TN 去除率达到 93%。

一体式短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺简单有效,短程反硝化和厌氧氨氧化在同一系统中相互促进,TN 去除效果好。而且针对有机物和反应时间等

两类微生物共存的难点也已经有较好的控制手段和策略,一体式操作简单,在短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺应用方面具备较大的潜力和应用价值。

3.2 分段式短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺

分段式运行的优势在于可以控制各工艺适宜的反应条件和运行参数,达到更高的脱氮效率。根据短程反硝化工艺的位置,分为前置短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺和前置厌氧氨氧化耦合短程反硝化工艺。

前置短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺的模式如图2所示。该工艺适合处理同时含硝酸盐和氨氮的废水,前置短程反硝化工艺可以为厌氧氨氧化提供亚硝酸盐,然后共同实现氨氮和硝态氮的同步去除,若有必要还可以增加回流,进一步处理厌氧氨氧化产生的副产物硝酸盐,提高系统TN的去除效率。Du等^[32]采用SBR+UASB组合工艺处理含硝态氮和生活污水的混合污水,对硝态氮、氨氮和COD的去除率分别达到89.5%、97.6%和78.7%,各项指标均能达到排放标准,而且即便是在短程反硝化被破坏阶段,出水TN也小于8 mg/L,说明该工艺的抗冲击负荷能力较强,有巨大的应用潜力。张树立^[33]将该耦合系统嵌入污水厂的处理流程,研究了短程反硝化工艺与厌氧氨氧化工艺处理生活污水的效果。结果表明在进水氨氮、COD、磷浓度分别为63、304和5 mg/L的条件下,出水氨氮为0.2 mg/L、COD为11 mg/L、TP低于检出限,进一步证明了该工艺应用的可行性。

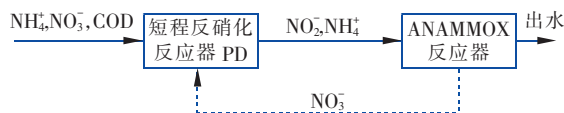


图2 短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺流程

Fig. 2 Schematic diagram of partial denitrification coupled anaerobic ammonia oxidation process

前置厌氧氨氧化工艺耦合短程反硝化模式如图3所示。厌氧氨氧化反应产生的硝态氮在短程反硝化反应器中被还原为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,再通过回流提供给前端厌氧氨氧化反应器进行脱氮。Cao等^[34]采用UASB+SBR组合反应器处理高浓度含氮废水,以生活污水和外加乙酸钠为碳源进行短程反硝化,进水TN为820 mg/L时出水TN<20 mg/L,TN去除率高达97.8%。该类工艺可以解决高浓度厌氧氨氧化项目(污泥消化液等)出水残留硝态氮的问题。

Du等^[7]的研究结果表明该工艺在高浓度和低浓度废水的深度处理中均适用。通过在线实时控制C/N比,短程反硝化工艺中NTR约80%,最大TN去除率达94.06%,出水TN为10.98 mg/L,进一步扩大了该工艺的应用领域。

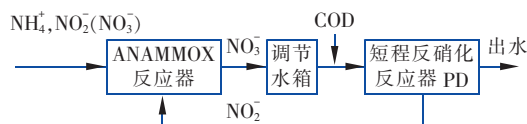


图3 厌氧氨氧化耦合短程反硝化工艺流程

Fig. 3 Schematic diagram of anaerobic ammonia oxidation coupled partial denitrification process

目前分段式的研究仍处于小试研究阶段,分段式耦合工艺不需要过多的控制手段来调节反硝化菌与厌氧氨氧化菌的共存,只需提供每个工艺最佳的运行条件即可实现联合脱氮,相比一体式短程反硝化耦合厌氧氨氧化系统具备易控高效等优点。

4 短程反硝化工艺的技术优势

亚硝酸盐的稳定获得是厌氧氨氧化工程应用的关键因素,目前国内外研究厌氧氨氧化过程亚硝酸盐来源最多的还是短程硝化的研究,短程反硝化的概念也是近几年才被提起并逐渐发展起来。目前短程硝化-厌氧氨氧化在垃圾渗滤液、消化液等高氨氮废水的处理工程项目中应用较多,但在以城市污水为代表的低氨氮污水和高氨氮高COD废水或高氨氮高硝态氮废水处理中,短程反硝化-厌氧氨氧化具有更大的应用潜力。

首先,在运行稳定性方面,短程反硝化具备明显的技术优势。短程硝化在高氨氮条件下很容易实现,但是在低氨氮条件下短程硝化不易长期稳定维持,需要使用多种方式共同抑制和淘汰亚硝酸盐氧化菌(NO_B)来实现高效短程硝化,控制较为复杂,而短程反硝化容易实现,控制低C/N或pH值即可长期稳定维持,不易被破坏,无论高浓度还是低浓度均可以为厌氧氨氧化提供稳定的基质来源。

其次,短程反硝化-厌氧氨氧化工艺可实现有机物与氮的同步去除。短程硝化、厌氧氨氧化细菌均是自养微生物,对有机物的降解作用微弱,而大多数废水都具备有机物与氮素污染物共存的水质特点,有机物对厌氧氨氧化有一定的抑制作用,此外厌氧氨氧化副产物硝酸盐氮也无法通过短程硝化去除,因此短程硝化-厌氧氨氧化需要前置COD去除

和后续深度脱氮才能实现较好的出水水质。短程反硝化可以利用污水中的多种有机物作为电子供体,既为厌氧氨氧化提供了亚硝酸盐,又有效降低了污水的有机物含量,同时厌氧氨氧化的副产物硝酸盐也可以作为短程反硝化的底物,两个过程相互促进,实现污水碳氮的共同去除。

再者,在工艺的反应环境方面,短程反硝化工艺的反应环境更有利于厌氧氨氧化,表现在 pH 值和 DO 的匹配上。厌氧氨氧化菌在偏碱性的环境中活性更好,且 DO 对厌氧氨氧化有一定的抑制作用;短程硝化需要溶解氧,同时消耗碱度造成 pH 值下降,需要及时补充适当的碱度来维持厌氧氨氧化的最适范围,而短程反硝化过程是缺氧环境,即便有少量溶解氧,也可以被有机物利用消耗而造成缺氧环境,避免了氧气对厌氧氨氧化的抑制作用,同时短程反硝化过程产生碱度造成 pH 值升高,有利于后续厌氧氨氧化的高效发挥。

最后,在工艺耦合形式方面,短程反硝化和厌氧氨氧化应用形式更加灵活。短程硝化和短程反硝化均可以与厌氧氨氧化在同一体系中耦合;而在分段式方面,短程硝化只能放在厌氧氨氧化工艺之前,而短程反硝化与厌氧氨氧化互相提供反应基质,二者前后顺序可调,根据水质条件和具体要求进行调整,工艺耦合形式更为多样和灵活。整体来讲,短程反硝化—厌氧氨氧化工艺在城市污水处理方面的潜力更大。

5 结语

短程反硝化工艺具备反应速率快、碳源用量少、容易控制、长期运行稳定的特点,可以为厌氧氨氧化提供稳定的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 来源,为厌氧氨氧化的工程应用开辟了新的途径,短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺也在小试规模取得了良好的脱氮效果。但目前国内外对于短程反硝化及其与厌氧氨氧化耦合工艺的探索仍处在小试研究阶段,而且对于其中的微生物过程机理的研究还未全面展开,未来的研究可从以下几个方面开展:

① 在短程反硝化功能微生物解析方面,可采用多种分子生物学手段对微生物种类及功能微生物代谢和生理生化特性等进行深入的探讨和分析。

② 在新型生物反应器构建及运行方式方面,短程反硝化工艺应用最大的前景是与厌氧氨氧化工艺耦合进行高效脱氮,因此优化现有反应器及运行

方式,构建短程反硝化与厌氧氨氧化微生物适宜的生存环境,实现长期稳定高效的短程反硝化和厌氧氨氧化耦合是未来研究的最主要的方向之一。

③ 在耦合工艺微生物共存模式解析方面,采用建立模型、分子生物学测试等手段明晰厌氧氨氧化菌与短程反硝化菌的共存模式及微生物群落变化特性,探明有机物等水质条件对微生物的影响从而解析耦合工艺运行情况,为实际运行提供指导。

④ 在技术推广应用方面,探究短程反硝化微生物富集方法,探索中试规模短程反硝化工艺及其与厌氧氨氧化耦合工艺的脱氮性能,总结运行经验,提出运行的关键控制策略,为进一步扩大到实际工程提供可应用的技术方案。

参考文献:

- [1] Lu H, Chandran K, Stensel D. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment [J]. *Water Res*, 2014, 64: 237–254.
- [2] 韩晓宇, 常江, 孟春霖, 等. 短程硝化/厌氧氨氧化一步法自养脱氮中试研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(19): 1–5.
Han Xiaoyu, Chang Jiang, Meng Chunlin, et al. Single-stage autotrophic nitrogen removal based on partial nitrification and Anammox [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(19): 1–5 (in Chinese).
- [3] 黄斯婷, 杨庆, 刘秀红, 等. 不同碳源条件下污水处理反硝化过程亚硝态氮积累特性的研究进展[J]. *水处理技术*, 2015, 41(7): 21–25.
Huang Siting, Yang Qing, Liu Xiuhong, et al. Review on nitrite accumulation during the denitrification of wastewater treatment with different carbon sources [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(7): 21–25 (in Chinese).
- [4] Ma B, Wang S Y, Cao S B, et al. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: Recent advances [J]. *Bioresour Technol*, 2016, 200: 981–990.
- [5] 顾芳, 杜睿. 彭永臻团队首次实现短程反硝化 有望推动厌氧氨氧化的应用和发展[J]. *给水排水*, 2016, 42(7): 73.
Gu Fang, Du Rui. Peng Yongzhen Team first realized partial denitrification, which is expected to promote the application and development of anaerobic ammonia oxidation [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, 42(7): 73 (in Chinese).
- [6] Cao S B, Li B K, Du R, et al. Nitrite production in a

- partial denitrifying upflow sludge bed (USB) reactor equipped with gas automatic circulation (GAC) [J]. *Water Res*, 2016, 90: 309–316.
- [7] Du R, Peng Y Z, Cao S B, *et al.* Advanced nitrogen removal from wastewater by combining anammox with partial denitrification [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 179: 497–504.
- [8] Du R, Cao S B, Niu M, *et al.* Performance of partial-denitrification process providing nitrite for anammox in sequencing batch reactor (SBR) and upflow sludge blanket (USB) reactor [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2017, 122: 38–46.
- [9] Cui B, Liu X H, Yang Q, *et al.* Achieving partial denitrification through control of biofilm structure during biofilm growth in denitrifying biofilter [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 238: 223–231.
- [10] Liu C S, Li W F, Li X C, *et al.* Nitrite accumulation in continuous-flow partial autotrophic denitrification reactor using sulfide as electron donor [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 243: 1237–1240.
- [11] Qian J, Zhang M K, Wu Y G, *et al.* A feasibility study on biological nitrogen removal (BNR) via integrated thiosulfate-driven denitrification with anammox [J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 793–799.
- [12] Cao S B, Wang S Y, Peng Y Z, *et al.* Achieving partial denitrification with sludge fermentation liquid as carbon source: The effect of seeding sludge [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 149: 570–574.
- [13] Gong L X, Huo M X, Yang Q, *et al.* Performance of heterotrophic partial denitrification under feast-famine condition of electron donor: A case study using acetate as external carbon source [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 133: 263–269.
- [14] Si Z, Peng Y Z, Yang A M, *et al.* Rapid nitrite production via partial denitrification: Pilot-scale operation and microbial community analysis [J]. *Environ Sci: Water Res Technol*, 2018, 4(1): 80–86.
- [15] 牛萌, 王淑莹, 杜睿, 等. 甲醇为碳源短程反硝化亚硝酸盐积累特性 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(9): 3301–3308.
- Niu Meng, Wang Shuying, Du Rui, *et al.* Nitrite accumulation properties of partial denitrification with methanol as carbon source [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9): 3301–3308 (in Chinese).
- [16] 厉巍. 高效短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Li Wei. Advanced Nitrogen Bioremoval Process by Combining Denitrification with Anammox [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017 (in Chinese).
- [17] Cao S B, Du R, Li B K, *et al.* Nitrite production from partial-denitrification process fed with low carbon/nitrogen (C/N) domestic wastewater: Performance, kinetics and microbial community [J]. *Chem Eng J*, 2017, 326: 1186–1196.
- [18] 王淑莹, 操沈彬, 杜睿, 等. 污泥发酵液为碳源的反硝化过程亚硝酸盐积累 [J]. *北京工业大学学报*, 2014, 40(5): 743–750.
- Wang Shuying, Cao Shenbin, Du Rui, *et al.* Nitrite accumulation during the denitrification process with sludge fermentation liquid as carbon source [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2014, 40(5): 743–750 (in Chinese).
- [19] Ji J T, Peng Y Z, Wang B, *et al.* Achievement of high nitrite accumulation via endogenous partial denitrification (EPD) [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 224: 140–146.
- [20] Du R, Peng Y Z, Cao S B, *et al.* Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2016, 100(4): 2011–2021.
- [21] Du R, Peng Y Z, Cao S B, *et al.* Characteristic of nitrous oxide production in partial denitrification process with high nitrite accumulation [J]. *Bioresour Technol*, 2016, 203: 341–347.
- [22] Ji J T, Peng Y Z, Wang B, *et al.* Effects of salinity build-up on the performance and microbial community of partial-denitrification granular sludge with high nitrite accumulation [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 53–60.
- [23] Wang X X, Zhao J, Yu D S, *et al.* Stable nitrite accumulation and phosphorous removal from nitrate and municipal wastewaters in a combined process of endogenous partial denitrification and denitrifying phosphorus removal (EPDPR) [J]. *Chem Eng J*, 2019, 355: 560–571.
- [24] 吕振, 李燕. pH 和 C : N 对厌氧氨氧化耦合短程反硝化脱氮性能的影响 [J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(10): 1106–1111.
- Lü Zhen, Li Yan. Effects of pH and C : N on nitrogen removal by combining ANAMMOX with partial denitrification [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018, 40(10): 1106–1111 (in Chinese).
- [25] 孙洪伟, 魏东洋, 时晓宁, 等. 以 ORP 作为 SBR 反硝

- 化过程亚硝态氮积累过程控制参数[J]. 北京工业大学学报,2010,36(10):1396-1401.
- Sun Hongwei, Wei Dongyang, Shi Xiaoning, *et al.* ORP used for process control parameter for nitrite accumulation in SBR denitrification [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2010, 36(10):1396-1401 (in Chinese).
- [26] Li W, Zheng P, Guo J, *et al.* Characteristics of self-alkalization in high-rate denitrifying automatic circulation (DAC) reactor fed with methanol and sodium acetate [J]. Bioresour Technol, 2014, 154:44-50.
- [27] Pan Y T, Ni B J, Bond P L, *et al.* Electron competition among nitrogen oxides reduction during methanol-utilizing denitrification in wastewater treatment [J]. Water Res, 2013, 47(10):3273-3281.
- [28] Mulder A, Versprille A I, van Braak D. Sustainable nitrogen removal by denitrifying anammox applied for anaerobic pre-treated potato wastewater [J]. Water Sci Technol, 2012, 66(12):2630-2637.
- [29] Cao S B, Peng Y Z, Du R, *et al.* Feasibility of enhancing the denitrifying ammonium oxidation (DEAMOX) process for nitrogen removal by seeding partial denitrification sludge [J]. Chemosphere, 2016, 148:403-407.
- [30] Du R, Cao S B, Li B K, *et al.* Performance and microbial community analysis of a novel DEAMOX based on partial-denitrification and anammox treating ammonia and nitrate wastewaters [J]. Water Res, 2017, 108:46-56.
- [31] Zhang H Y, Du R, Cao S B, *et al.* Mechanisms and characteristics of biofilm formation via novel DEAMOX system based on sequencing biofilm batch reactor [J]. J Biosci Bioeng, 2019, 127(2):206-212.
- [32] Du R, Cao S B, Wang S Y, *et al.* Performance of partial denitrification (PD) - ANAMMOX process in simultaneously treating nitrate and low C/N domestic wastewater at low temperature [J]. Bioresour Technol, 2016, 219:420-429.
- [33] 张树立. 短程反硝化-厌氧氨氧化联合用于污水脱氮的研究 [D]. 北京:北京工业大学, 2012.
- Zhang Shuli. Nitrogen Removal by Anaerobic Ammonium Oxidation via Short-cut Denitrification [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [34] Cao S B, Du R, Niu M, *et al.* Integrated anaerobic ammonium oxidization with partial denitrification process for advanced nitrogen removal from high-strength wastewater [J]. Bioresour Technol, 2016, 221:37-46.



作者简介:田夏迪(1992-),女,河南周口人,硕士,工程师,主要研究方向为环境工程水处理、生物脱氮、生物电化学等。

E-mail:tianxiadi0520@163.com

收稿日期:2019-08-17

弘扬宪法精神,树立宪法权威