

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.06.002

## 短程反硝化生物过程及工艺研究进展

孙盼, 张萌, 郭磊艳, 郑平, 胡勤海  
(浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310058)

**摘要:** 短程反硝化是基于全程反硝化发展而来的新型脱氮工艺,通常指在微生物作用下仅将硝酸盐还原成亚硝酸盐的生物过程,可为厌氧氨氧化技术提供稳定的亚硝酸盐作为反应基质,实现废水高效低耗脱氮,具有较大发展潜力。聚焦于短程反硝化生物过程及工艺,就其生物过程特性、亚硝酸盐积累机制、功能微生物、耦合工艺、反应装置及关键参数等进行系统综述,并简要探讨了短程反硝化存在的问题及未来发展方向,以期为该工艺的发展和應用提供理论和技术支撑。

**关键词:** 生物脱氮; 短程反硝化; 生物过程特性; 功能微生物

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)06-0009-09

## Recent Advances in Partial Denitrification Bioprocess and Associated Progress: A Review

SUN Pan, ZHANG Meng, GUO Lei-yan, ZHENG Ping, HU Qin-hai  
(College of Environmental and Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** Partial denitrification (PD) is a promising technology for energy-efficient biological nitrogen removal based on full denitrification. In the biological process, nitrate can be reduced to nitrite, and thus provide substrates steadily for anaerobic ammonia oxidization (Anammox), which can realize efficient and low-consumption nitrogen removal of wastewater, and has great development potential. The PD process was systematically discussed in terms of bioprocess characteristics, mechanisms of nitrite accumulation, functional microorganisms, coupled processes, bio-reactors, and key operational parameters. Moreover, the obstacles for the application of PD and the insights for further research were also discussed. This work aims to provide reference for the development and application of PD in wastewater treatment.

**Key words:** biological nitrogen removal; partial denitrification; bioprocess characteristics; functional microorganisms

随着社会经济的快速发展,城镇污水及工农业废水中的含氮污染物排放量逐年增高,由此引发的水体富营养化、水生态系统破坏等问题日益严重,因此,废水脱氮是环境治理的焦点之一。相较于物理和化学脱氮法,生物脱氮在环境友好、可持续性和运行成本等方面显示了较大的优势,并成为目前污水脱氮的主流技术<sup>[1]</sup>。传统生物脱氮过程包括硝化和反硝化两个工艺环节,硝化过程由硝化微生物

在氧气作用下将氨氮氧化成硝态氮,而反硝化过程则由反硝化微生物在消耗有机物的情况下将硝态氮还原成氮气。然而,随着生态文明建设、可持续发展以及“双碳”目标等的提出,传统生物脱氮技术面临瓶颈,如该过程需消耗大量能量用于曝气、消耗有机物用于微生物异养代谢、产生过量剩余污泥、碳排放量大等。因此,开发面向新形势下的污水脱氮升级技术势在必行。

厌氧氨氧化(Anammox)是一种新型生物脱氮过程,发现于20世纪90年代,并在近20年取得了飞速发展,显示了较大的发展和应用潜力<sup>[1]</sup>。Anammox反应是指厌氧氨氧化菌(AnAOB)在厌氧条件下以氨为电子供体将亚硝酸盐还原成氮气的自养生物过程。相较于传统的硝化-反硝化工艺,该过程可大幅度降低曝气能耗、无需外源电子供体,且污泥产量显著减小。据估算,基于短程硝化-厌氧氨氧化的新型生物脱氮工艺可降低60%的曝气能耗,节省90%的有机碳源以及削减约75%的剩余污泥产量<sup>[2]</sup>。因此,Anammox被视为未来生物脱氮的升级技术,具有良好的发展和应用前景。

但是Anammox工艺在实际运行中也面临着一些挑战,从生物反应方程看,该过程的顺利进行需要氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )和亚硝态氮( $\text{NO}_2^--\text{N}$ )作为反应底物,而废水中的氮素往往以氨氮形式存在,因此稳定高效地提供亚硝态氮成为Anammox技术成功应用的关键<sup>[3]</sup>。由氮素生物转化过程可知,亚硝态氮可由硝化反应的中间过程提供,即短程硝化(PN),亦可由反硝化反应的第一阶段提供,即短程反硝化(PD)。PN过程是通过选择性强化氨氧化菌(AOB)、抑制亚硝酸氧化菌(NO<sub>B</sub>)来实现亚硝酸盐的积累,目前PN及其与Anammox的耦合已有较多报道。近些年来,PD发展迅速,其与Anammox耦合为废水高效低耗脱氮提供了新思路,然而其研究尚处于发展阶段,亟需进一步探索<sup>[4]</sup>。

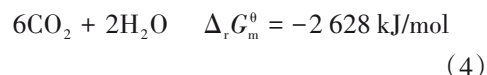
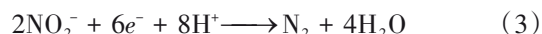
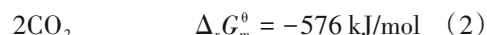
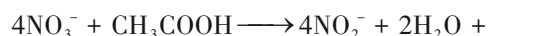
因此,聚焦于短程反硝化这一生物过程,就其生物过程特性、功能微生物、耦合工艺、反应装置及关键参数等方面进行综述,以期为该工艺的发展和應用提供理论基础和技术支撑。

## 1 短程反硝化生物过程

### 1.1 短程反硝化及其反应特性

传统反硝化是指硝酸盐在微生物作用下被还原成氮气的生物过程,该反应可分为以有机物为电子供体的异养反硝化和以无机物(如硫化物、氢气、还原性铁盐等)为电子供体的自养反硝化,本研究主要讨论目前应用最为广泛的异养反硝化过程<sup>[1]</sup>。反硝化为多步反应,硝酸盐在硝酸盐还原酶(NaR)的作用下还原成亚硝酸盐,亚硝酸盐在亚硝酸盐还原酶(NiR)的作用下还原成NO,NO是反硝化过程的第一个气态产物,随后NO在一氧化氮还原酶

(NOR)作用下还原成 $\text{N}_2\text{O}$ ,最后在一氧化二氮还原酶(NOS)作用下还原成 $\text{N}_2$ 。理论上,包含传统反硝化中部分反应的生物过程均为短程反硝化,如denitrataion、denitritation等。由于与Anammox耦合的短程反硝化需要为前者提供亚硝酸盐作为反应基质,因此生物脱氮中的短程反硝化通常是指硝酸盐被还原成亚硝酸盐这一生物过程,即denitrataion,或者partial denitrification,简称PD。该生物过程的反应方程式如下:



基于短程反硝化,传统反硝化过程可以简化为两步,即硝酸盐还原成亚硝酸盐和亚硝酸盐还原成氮气。乙酸是常见的反硝化碳源,以其为例可知,短程反硝化过程不产生碱度,即进行完全反硝化反应时,自碱化现象源于亚硝酸盐还原成氮气的过程,并导致pH上升。因此,反应体系pH可作为短程反硝化有效性的指示参数。具体来说,当反应体系pH逐渐上升时,表明存在硝酸盐还原成氮气的反应,短程反硝化有效性降低。与此类似,传统反硝化过程也存在电动势差异性,即反应体系的氧化还原电位(ORP)存在转折点,因此也可作为短程反硝化过程有效性的指示参数<sup>[5]</sup>。

### 1.2 短程反硝化亚硝酸盐积累机制

目前,关于反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累机制的研究已有部分报道,总结来说主要包括:①硝酸盐还原酶与亚硝酸盐还原酶的电子竞争能力差异性。有学者从反应动力学角度构建了硝酸盐和亚硝酸盐的竞争抑制动力学模型,结果表明,与亚硝酸盐相比,硝酸盐是主要的电子受体,其还原速率快于前者,因此亚硝酸盐出现积累<sup>[6]</sup>。②限制亚硝酸盐还原酶电子传递过程。在亚硝酸盐还原过程中细胞色素b和细胞色素c承担传递中间电子的作用(见图1),然而有研究发现,当以乙酸为碳源进行反硝化反应时,细胞色素c被还原,电子到亚硝酸盐还原酶的传递过程受到限制,最终表现为亚硝酸盐还原

受阻<sup>[4]</sup>。③抑制亚硝酸盐还原酶合成过程。有研究发现,当存在游离的亚硝酸盐时,硝酸盐还原酶可正常合成,但亚硝酸盐还原酶相关基因无法转录,导致该还原酶无法合成,亚硝酸盐还原反应受到显著抑制<sup>[7]</sup>。

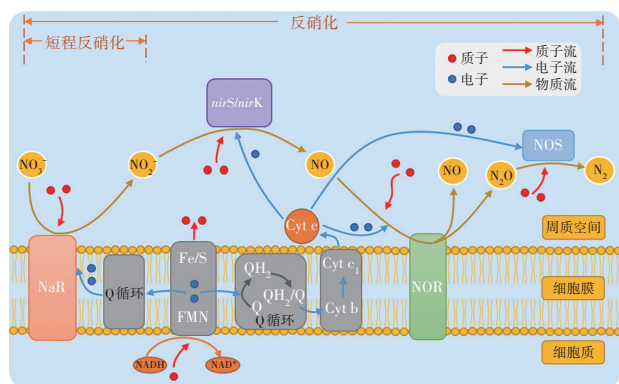


图1 短程反硝化的生物过程

Fig.1 Bioprocess of partial denitrification

### 1.3 短程反硝化微生物

短程反硝化微生物可以分为两类,即兼性短程反硝化微生物和专性短程反硝化微生物<sup>[8]</sup>。前者指理论上能独立完成全部反硝化过程的传统反硝化微生物,但可通过条件控制实现短程反硝化;而后者指仅能将硝酸盐还原成亚硝酸盐的微生物。

自发现反硝化微生物后,针对其种属关系、生理特性、代谢机制等的研究不断开展。由于反硝化微生物种类繁多,分布广泛,且种属间无确切相关性,因此无法从系统发育学角度对反硝化微生物进行明确分类。迄今为止,在细菌域、古菌域和真核生物域均发现了反硝化微生物,其中以细菌域反硝化微生物最为常见,包括假单胞菌属(*Pseudomonas*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、微球菌属(*Micrococcus*)、无色杆菌属(*Achromobacter*)、螺菌属(*Spirillum*)、短杆菌属(*Brevibacterium*)、肠杆菌属(*Enterobacter*)、沙门氏菌属(*Salmonella*)等;古菌域中的反硝化微生物包括超嗜热菌(hyperthermophile *Pyrobaculum aerophilum*)、反硝化富盐菌(halophile *Haloferax denitrificans*)等;真核生物域中的反硝化微生物主要分布在担子菌门(*Basidiomycota*)和子囊菌门(*Ascomycota*)等。

传统反硝化微生物广泛分布于人工生境(如污水处理系统、河道底泥等)和自然生境(如土壤系统、沉积物等),其生存环境对生物代谢的影响显著。若要利用传统反硝化微生物实现短程反硝化,

则需要抑制亚硝酸盐还原酶活性,限制亚硝酸盐还原过程,这一目标可通过控制pH、硝酸盐浓度、C/N比、碳源和盐度等条件来实现。目前已有报道显示,陶厄氏菌(*Thauera*)是实现短程反硝化的重要功能微生物,已在多个短程反硝化工艺装置中被确定为优势功能菌属,其微生物相对丰度可达40%~70%<sup>[3,9]</sup>。

某些反硝化微生物体内缺乏亚硝酸盐异化还原酶,因此仅能通过硝酸盐呼吸作用将硝酸盐还原成亚硝酸盐,是典型的专性反硝化微生物。此类常见的微生物有铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、脱氮副球菌(*Paracoccus denitrificans*)、脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)等,这些专性功能菌大部分属于假单胞菌属(*Pseudomonas*)、陶厄氏菌属(*Thauera*)、柠檬酸杆菌属(*Citrobacter*)、地杆菌属(*Terrabacter*)等。

有研究<sup>[10]</sup>发现隶属于 *Thaurea* 的 4 个菌株 *T. aminoaromatica*、*T. phenylacetica*、*T. terpenica*、*Thauera* sp. DNT-1,在有硝酸盐存在的情况下,NiR 基因几乎不表达,仅发生硝酸盐还原反应。Roco 等<sup>[11]</sup>发现隶属于 *Pseudomonas* 的 MBK-v18 和 *alcaligenes* strain TPID2 菌株仅含有硝酸盐还原酶基因。SAR11 谱系细菌是海洋中最丰富的细菌之一,其中部分 SAR11 谱系海洋细菌是短程反硝化的专性功能菌,仅能将硝酸盐还原成亚硝酸盐<sup>[12]</sup>。除细菌域外,古菌域也发现了专性短程反硝化微生物。如 ANME-2d 中的 *Methanoperedens nitroreducens* 菌种能以硝酸盐为电子受体,以甲烷为电子供体,并产生亚硝酸盐<sup>[13]</sup>。

亚硝酸盐有毒性,故只有少数微生物能进行硝酸盐呼吸反应,且反应程度有限。目前已被发现的专性功能菌仍较少。另外,在工程应用中,维持专性功能菌作为优势菌种也存在运行困难的问题,因此短程反硝化工艺主要通过条件控制利用传统全程反硝化菌来实现亚硝酸盐积累。

## 2 短程反硝化耦合工艺

### 2.1 短程反硝化的前置工艺

短程反硝化的实现需要以硝酸盐为反应基质<sup>[1]</sup>。化肥制造、火药制造、造纸、钢铁、光伏等工业废水含有高浓度硝态氮污染物,在此类废水中可以直接进行短程反硝化反应;而在市政污水中,氮素



污染物主要以氨氮形式存在,处理此类污水时常耦合硝化过程作为前置工艺,将氨氮氧化成硝态氮再进行短程反硝化过程。在特定条件下,亦可将含高浓度硝酸盐的工业废水与市政污水按一定比例混合后再协同处理。如Cao等<sup>[3]</sup>利用短程反硝化处理1 000 mgN/L的硝态氮废水,可实现90%以上的亚硝态氮转化率,然后与市政污水按一定比例混合进行Anammox脱氮。Du等<sup>[14]</sup>将氨氮浓度为47.32~79.09 mg/L的市政污水与硝酸盐废水进行混合处理,实现了高效低耗脱氮,对总氮的去除率达95.8%。

此外,碳源是短程反硝化的另一重要基质,其主要作用是为硝酸盐还原过程提供电子。利用短程反硝化处理污水时,在高C/N比下可直接利用污水中的有机物作为碳源;在碳源不足的情况下,则可采用外碳源投加的方法实现短程反硝化。污泥发酵及有机废水发酵可作为短程反硝化的前置耦合工艺,为后续过程提供短链脂肪酸作为碳源<sup>[15]</sup>。

## 2.2 短程反硝化的后置工艺

短程反硝化常后置厌氧氨氧化工艺,即PD/A工艺,为生物脱氮技术的升级改造提供了新方向。短程反硝化可为Anammox提供稳定的亚硝酸盐,同时,Anammox产生的副产物硝酸盐又可作为短程反硝化的反应底物被还原成亚硝酸盐,随后再次进入Anammox反应,完成脱氮过程的闭合循环。因此,理论上PD/A工艺可实现污水完全脱氮。目前,已有试验研究表明PD/A工艺的总氮去除率可达95%以上<sup>[16]</sup>。据估算,相较于传统硝化-反硝化工艺,PD/A工艺可降低48%左右的耗氧量、54%的有机物消耗量以及66%的污泥产量<sup>[8]</sup>,因此具有良好的发展潜力和应用前景。Lu等<sup>[17]</sup>利用PD/A工艺处理生活污水,总氮去除率达到81%。PD/A工艺在处理高浓度含氮废水方面也显示了巨大优势,Du等<sup>[18]</sup>采用PD/A工艺处理硝态氮和氨氮浓度均约为500 mg/L的废水,出水总氮浓度可控制在20 mg/L以下,脱氮效果良好。

碳源是短程反硝化的重要基质之一,但在PD/A耦合工艺中,碳源又具有矛盾性。一方面,短程反硝化是异养生物过程,需要有机物提供电子;另一方面,厌氧氨氧化是自养生物过程,有机物会对其产生抑制作用——“竞争抑制”和“代谢途径转换抑制”。如何控制短程反硝化过程中外碳源的投加

量,避免碳源过剩对厌氧氨氧化的影响,是PD/A耦合工艺必须考虑的重要问题。

## 3 短程反硝化工艺装置

据已有报道,实现短程反硝化过程的装置类型多样,其中以序批式反应器(SBR)和上流式厌氧污泥床(UASB)最为常见。除此之外,反硝化生物滤池(DNBF)、序批式生物膜反应器(SBBR)、气体自动循环装置(GAC)等也可应用于短程反硝化。表1梳理了近年来报道的短程反硝化装置。

在实际工程应用中,可根据运行成本、装置特性等方面综合考虑,选择合适的短程反硝化装置。SBR的特点是间歇而有序,可通过渐进式缩短缺氧期来驯化具有更强反硝化活性的污泥,获得理想的亚硝酸盐积累效率。短程反硝化是多个瞬时硝酸盐还原过程的最终表现结果,通过控制缺氧时间可限制亚硝酸盐的进一步还原,利用该特性SBR装置可实现短程反硝化过程。UASB作为常见的连续流厌氧生物反应器,具有氮负荷高、占地面积小、运行费用低、操作管理方便等优点。对于生物反应器而言,维持微生物的稳定生长是反应器高效稳定运行的关键因素之一,UASB装置结构有利于颗粒污泥的形成,保护微生物抵抗环境变化<sup>[19]</sup>,实现稳定脱氮,因此UASB也是PD/A工艺常用的反应装置。

短程反硝化过程装置也会对亚硝酸盐积累率和污水处理效果产生影响。Du等<sup>[20]</sup>分别用SBR和UASB处理不同浓度的硝酸盐废水,结果表明SBR适合处理低浓度硝酸盐废水( $\text{NO}_3^- \leq 30 \text{ mg/L}$ ),而UASB更适合处理高浓度硝酸盐废水( $\text{NO}_3^- \geq 100 \text{ mg/L}$ ),两者的亚硝酸盐积累率分别可达83.3%和51.0%~71.3%。据分析,SBR中反应底物可完全混合,而UASB中进料速率低、传质受限导致碳源和硝酸盐接触不充分,因此两种装置中亚硝酸盐积累量存在差异。

除以上两种常用装置,生物膜反应器也被用于进行短程反硝化过程。Zhang等<sup>[16]</sup>在SBBR中利用载体生物膜实现了短程反硝化,并成功耦合厌氧氨氧化工艺。生物膜的结构会影响硝酸盐和亚硝酸盐的还原速率,一般而言,新生生物膜硝酸盐还原速率最优。据此Cui等<sup>[21]</sup>利用高速水流的冲刷作用,使反硝化生物膜维持在新生阶段,从而强化亚硝酸盐的积累。

表 1 短程反硝化工艺总结

Tab.1 Summary of partial denitrification process

装置及工艺	运行条件		工艺参数			脱氮效果					
	运行温度/°C	HRT/h	碳源类型	C/N 比	进水/(mg·L <sup>-1</sup> )	出水/(mg·L <sup>-1</sup> )	NLR/(kgN·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	$r_{\text{NO}_3^-}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{h}^{-1})$	$r_{\text{NO}_2^-}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{h}^{-1})$	NRE/%	NTR/%
SBR(PD) <sup>[3]</sup>	18.5~28.6		乙酸钠	0.5~1.7	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :123.6; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :59.3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :30.6~68.2		4.56	3.94		90
USB+GAC(PD) <sup>[23]</sup>	22.3	0.73	乙酸钠	3.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :253.9	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :86.8	8.23	178	150		70
DNBF(PD) <sup>[21]</sup>		0.58	生活污水	2.9~3.1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :50	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :28.3		56.5	19	TN:>85	68.8
SBR(PD) <sup>[24]</sup>	20~23	24	丙三醇	2.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :114.4; NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :20.1; NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :58.7					56.2
SBR(PD) <sup>[5]</sup>	25	0.33	乙酸钠	2.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :60	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :40.12; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :8.27				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :84.91	87.01
SBR(PD) <sup>[25]</sup>		1.33	葡萄糖	7~11	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :25	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :19		3.94	1.69	TN:48	76
SBR(PD) <sup>[26]</sup>	22		乙酸钠	2.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :41.6	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :30		2.82	1.78		71.5
SBR(PD/A) <sup>[14]</sup>	28		乙酸钠	2.0~3.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :69.24; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :63.58	TN<6.0				TN:95.8	>70
UASB(PD/A) <sup>[27]</sup>	17.5	1	乙酸钠	2.0~3.4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :30;NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :30	TN:6.56	0.56~1.31	21.2~50.6	20.6~48.5	TN:89.1	90
SBR(PD/A) <sup>[28]</sup>		42.72	生活污水和垃圾渗滤液	3.2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :40;NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :10; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :50	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :13;NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :4; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :16				TN:68.18	>80
SBBR(PD/A) <sup>[16]</sup>		5	乙酸钠	2.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :200.7; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :151.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :<1.92; NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :<9.90; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :<0.68	1.70	60~80		TN:85.7~94.4	
SBR(PD/A) <sup>[27]</sup>		12	乙酸钠	1.77	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :472.9~496.2; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :517.9~532.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :4.46; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :15.55	0.97~1.03	80~120	60~100	TN:96.7	99.1
生物滤池(PD/A) <sup>[17]</sup>	27~32	1	乙酸钠	3.2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :35	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :<2; NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :<3	0.9			TN:81	
SBR(A)+SBR(PD) <sup>[29]</sup>	20~26	0.5	乙酸钠	2.6	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :30~70; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :30~70	TN:6.0~10.9				TN:94.1	80
UASB(A)+SBR(PD) <sup>[9]</sup>	28	9	乙酸钠	3.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :80;NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> :420; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :400	TN:<50	0.1			TN:>89	

注: NLR为氮负荷率; $r_{\text{NO}_3^-}$ 为硝酸盐还原速率; $r_{\text{NO}_2^-}$ 为亚硝酸盐积累速率;NRE为氮去除率;NTR为亚硝态氮转化率。

短程反硝化常与厌氧氨氧化工艺耦合,其工艺装置可分为一体式和分段式两类。在一体式装置中,短程反硝化和厌氧氨氧化在同一反应器中进行,两者互为彼此提供反应底物,实现协同脱氮。一体式PD/A装置占地面积小、运行费用低、管理方便、操作简单,应用广泛。Ma等<sup>[22]</sup>利用基于生物膜的一体式PD/A装置处理含氮废水,总氮去除率达92%。在分段式装置中,短程反硝化和厌氧氨氧化反应分开独立运行,通过分别调整运行参数、优化

操作条件,实现更高的亚硝酸盐积累效率和总氮去除效率。Cao等<sup>[9]</sup>在SBR中进行短程反硝化过程,在UASB中进行厌氧氨氧化过程,在进水总氮为820 mg/L情况下,可实现出水总氮<20 mg/L,体现了分段式PD/A工艺良好的脱氮效率。

#### 4 短程反硝化工艺参数及运行效能

##### 4.1 碳源类型

短程反硝化通常需要碳源为硝酸盐还原过程提供电子,而碳源类型会直接影响亚硝酸盐积累效

率。对于不同电子供体,反硝化微生物的亲合力具有差异性,从而影响细胞内电子传递速度和代谢效率,最终体现为微生物对碳源的偏好性。合适的碳源有助于建立特定的微生物群落,实现功能菌的选择性富集。如Du等<sup>[30]</sup>对比了乙酸和乙醇驱动的短程反硝化工艺,结果显示乙醇驱动的反应体系中菌群多样性更优、功能菌丰度更高。

目前,在短程反硝化工艺中使用最为广泛的碳源为液相碳源,如乙酸、乙酸盐、甲醇、乙醇等。这些碳源为常见的小分子有机物,且在水相中具有较高的溶解度,利于混合传质,实现短程反硝化的快速启动和高效脱氮。Ge等<sup>[31]</sup>利用甲醇作为短程反硝化碳源,在进水硝酸盐浓度为40 mg/L的情况下,亚硝酸盐积累量可达10.82 mg/L。Cao等<sup>[3]</sup>利用乙酸盐作为碳源,亚硝酸盐积累率可稳定达90%。生活污水的COD亦可为短程反硝化过程提供碳源,如Du等<sup>[14]</sup>研究表明,以生活污水作为主要碳源,辅以少量乙酸钠投加,可实现亚硝酸盐积累率>70%,效果显著。

此外,有机废水、污泥发酵液等也可作为短程反硝化的碳源。有机废水经过发酵后能产生挥发性脂肪酸、乳酸、酒精等物质,实现以废治废的资源化利用。例如,Cao等<sup>[32]</sup>利用污泥发酵液中短链脂肪酸为碳源进行短程反硝化,出水亚硝酸盐浓度最高可达 $(20.91 \pm 0.52)$  mg/L,积累率超过80%。

相较于液态碳源,固态碳源是一类具有大分子结构、有机物释放速率较为缓慢的固体类碳源,主要包括可生物降解聚合物和天然物质两类。固态碳源通常需要在水相中由高聚物解聚成低聚体、二聚体或单体之后,才能被微生物利用。利用固态碳源的缓释性,可提高碳源的利用率,降低运行成本等,已有较多研究将其应用于反硝化、总氮深度去除等过程。但基于固态碳源的短程反硝化工艺鲜有报道,其碳源有效性、亚硝酸盐积累效率、出水COD达标控制等问题仍有待进一步研究。

#### 4.2 C/N比

C/N比通常认为是实现短程反硝化的重要工艺参数,大量文献指出,2.0~3.0为C/N比的推荐参数范围。Cao等<sup>[32]</sup>研究表明,在长期的短程反硝化过程中C/N比为3.0是最优条件。Si等<sup>[5]</sup>在SBR中运行PD/A工艺,当反应C/N比为2.5时,其短程反硝

化段亚硝酸盐积累率可达87.01%。Ge等<sup>[31]</sup>发现一定的反应C/N比有益于亚硝酸盐的积累,但当其浓度过高时,反硝化速率降低,硝酸盐停止还原。这可能是由于出现了“碳突破”现象,即当碳源过量时反硝化细菌无法利用有机碳进行还原反应;当C/N比过低时,电子供体不足,硝酸盐还原不充分,导致亚硝酸盐积累速率降低。

但也有部分研究结果显示,短程反硝化对C/N比的接受范围较广,如Du等<sup>[33]</sup>研究发现当C/N比在0.8~8.0范围内变化时,亚硝酸盐最高积累率可一直维持在90%以上,但具体积累过程存在差异,即C/N比较高时,亚硝酸盐积累量先增加后减少,而C/N比较低时,亚硝酸盐积累量持续增加。

#### 4.3 残余硝酸盐

近些年来,有部分学者认为残余硝酸盐浓度在短程反硝化过程中扮演了重要角色。根据电子竞争理论,硝酸盐和亚硝酸盐还原过程所需的电子均来源于细胞色素或呼吸链中的醌池,由于硝酸盐电子竞争能力更强,因此反应系统中必要的残余硝酸盐可抑制亚硝酸盐接受电子,从而强化短程反硝化过程。在低C/N比(如2.0~3.0)条件下,硝酸盐与亚硝酸盐存在电子竞争,由于前者电子竞争能力强而导致亚硝酸盐积累,但当硝酸盐消耗殆尽时,亚硝酸盐即可接受电子以进行还原反应。基于该分析,有研究认为,与C/N相比,残余硝酸盐是短程反硝化过程实现更为本质的控制参数,其优化参数为2 mgN/L。

Le等<sup>[7]</sup>发现,在C/N比由3.0提升至10.0过程中短程反硝化效率均可达100%,但当硝态氮浓度下降至2 mg/L时,短程反硝化则转向全程反硝化。Liu等<sup>[10]</sup>研究亦发现,在反硝化菌株*T. terpenica*系统中,亚硝酸盐还原酶基因(*nirS*)的转录过程只有在硝酸盐耗尽后才会发生,具体表现为其mRNA基因拷贝数迅速增长,即菌株亚硝酸盐还原过程得到加强。另有研究发现,向仅含有亚硝酸盐的污水中加入硝酸盐后,亚硝酸还原速率会骤降<sup>[33]</sup>。目前,针对硝酸盐残留浓度对短程反硝化影响的研究较少,尚有待进一步深入探索。

#### 4.4 pH

pH对短程反硝化的影响可以总结为三个方面:

①影响酶活性。在高pH时,NaR活性保持稳定,而亚硝酸盐还原酶基因(*nirK*)活性受到显著抑制。②



影响反应平衡。反硝化过程中的亚硝酸盐还原需要  $H^+$ , 在高 pH 条件下  $H^+$  浓度较低, 亚硝酸盐还原反应失衡, 表现为亚硝酸盐积累。③影响电子传递过程。亚硝酸盐还原酶基因(*nirK*)的结构中包含两个含铜活性中心(T1Cu 和 T2Cu), 在高 pH 条件下, 铜活性中心之间的电子传递速率迅速下降, 即 *nirK* 电子传递过程受阻而导致亚硝酸盐还原速率下降。

综上, 高 pH 有利于亚硝酸盐积累, 因此短程反硝化过程的 pH 通常控制在 9.0 左右。Si 等<sup>[5]</sup>通过控制 pH 为 9.0 实现了亚硝酸盐的快速积累, 但此过程中短程反硝化微生物种类更加丰富。Li 等<sup>[34]</sup>利用反硝化自动循环反应器的自碱化作用, 在 pH 达到 9.2 时, 实现了  $(451.1 \pm 49.0)$  mg/L 的亚硝酸盐积累。但有研究显示, 在中性条件下也可实现短程反硝化。Cao 等<sup>[35]</sup>采用 pH 缓冲液使 pH 稳定在 6.5 左右, 即可在 20~30 min 内实现亚硝酸盐积累, 但随后亚硝酸盐积累量迅速下降。笔者认为, 以上差异性结果可能是由于反应系统中除 pH 外, 亦存在其他影响因素(如碳源、C/N 比等), 因此需要进一步综合分析。

#### 4.5 其他参数

除上述参数外, 温度、溶解氧等因素也会影响短程反硝化过程, 并被用来控制亚硝酸盐积累。Cao 等<sup>[23]</sup>研究发现, 在  $15.4 \sim 22.0$  °C 范围内, 随着温度下降, 全程反硝化活性持续降低, 而短程反硝化活性却维持在较高水平。溶解氧会影响反硝化过程相关酶的活性, 如当溶解氧浓度超过 0.1 mg/L 时, 反硝化酶活性均受到可逆抑制, 而当溶解氧浓度降低时, 活性恢复<sup>[36]</sup>。但硝酸盐还原酶与亚硝酸盐还原酶的氧气敏感度存在差异性, 如 Kofoed 等<sup>[37]</sup>针对亚硝酸盐还原酶基因(*nirS*)的  $O_2$  敏感性研究证实了该观点。因此, 采用逐渐缩短缺氧期的方式可抑制全程反硝化、驯化短程反硝化污泥。

需要指出的是, 上述关键工艺参数如碳源类型、C/N 比、残余硝酸盐浓度、溶解氧等参数亦可联合应用和优化, 对短程反硝化过程进行复合调控, 以促进亚硝酸盐的高效、快速、稳定积累。

#### 4.6 运行效能

亚硝酸盐积累率、硝酸盐还原速率(污泥比活性)和容积氮负荷等可作为短程反硝化工艺高效性的重要评价指标。目前, 短程反硝化工艺通常可实现 70% 以上的亚硝酸盐积累率, 甚至达 90% 以上,

使短程反硝化与厌氧氨氧化相耦合成为可能。根据已有文献<sup>[8]</sup>, 硝酸盐还原速率通常在  $100 \text{ mgN}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  以内, 最高可达  $200 \text{ mgN}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 。Cao 等<sup>[23]</sup>利用 USB-GAC 装置处理高浓度硝酸盐废水, 在亚硝酸盐积累率为 70% 的情况下, 氮容积负荷可达  $8.23 \text{ kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

此外, 硝酸盐还原速率与氮转化率和氮容积负荷在一定范围内呈正相关, 其中传质状态是影响该相关性的关键因素。因此, 通过调控水力停留时间和回流比等改变反应系统内的流态, 强化传质, 可提高污泥比活性。Du 等<sup>[27]</sup>采用增加水力停留时间、降低回流比的方法, 优化水力条件, 改善传质, 使污泥的硝酸盐还原速率从  $21.2 \text{ mgN}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  提升至  $50.6 \text{ mgN}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ ; 同时, 氮容积负荷增加, 亚硝酸盐积累速率也随之提高。

#### 5 结语

短程反硝化通过微生物作用将硝酸盐还原成亚硝酸盐, 可为厌氧氨氧化提供反应基质, 对高效低耗生物脱氮技术的发展具有重要作用。因此, 聚焦于短程反硝化, 介绍了其生物过程特性、功能微生物、耦合工艺、反应装置及其关键参数等方面的研究进展。然而目前国内外对短程反硝化的研究仍处于发展阶段, 未来研究可在以下几个方面具体展开:

① PD 与 Anammox 之间的平衡是 PD/A 耦合工艺的关键, 一方面反硝化菌与厌氧氨氧化菌会竞争基质和生长空间, 另一方面短程反硝化碳源会对厌氧氨氧化菌产生抑制。以碳源着手, 平衡 PD 亚硝酸盐积累速率与 Anammox 反应速率, 同时探索厌氧氨氧化菌耐受型碳源(如甲酸等)是未来的研究方向。

② 污泥悬浮是短程反硝化过程的常见问题, 会导致传质受阻, 总氮去除率下降。水力混合优化可改善污泥悬浮问题, 但具体方法及策略、关键控制参数及装置等仍需进一步探索。

③ 目前 PD 及其与 Anammox 耦合工艺的研究多停留在小试阶段, 亟需中试及示范规模的运行案例及参数, 以推动其在市政污水处理中的应用和发展。

#### 参考文献:

[1] CAO S B, DU R, ZHOU Y. Coupling anammox with

- heterotrophic denitrification for enhanced nitrogen removal: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 51(19): 2260–2293.
- [2] LIU Y, GU J, ZHANG M. A–B Processes: Towards Energy Self-sufficient Municipal Wastewater Treatment [M]. London: IWA Publishing, 2019: 52–53.
- [3] 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 1186–1196.
- [4] DU R, PENG Y Z, JI J T, *et al.* Partial denitrification providing nitrite: opportunities of extending application for anammox [J]. *Environment International*, 2019, 131: 105001.
- [5] SI Z, PENG Y Z, YANG A M, *et al.* Rapid nitrite production via partial denitrification: pilot-scale operation and microbial community analysis [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(1): 80–86.
- [6] CHEN J W, STROUS M. Denitrification and aerobic respiration, hybrid electron transport chains and co-evolution [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 2013, 1827(2): 136–144.
- [7] LE T, PENG B, SU C Y, *et al.* Nitrate residual as a key parameter to efficiently control partial denitrification coupling with anammox [J]. *Water Environment Research*, 2019, 91(11): 1455–1465.
- [8] ZHANG M, WANG S Y, JI B, *et al.* Towards mainstream deammonification of municipal wastewater: partial nitrification–anammox versus partial denitrification–anammox [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 692: 393–401.
- [9] 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]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 37–46.
- [10] LIU B K, MAO Y J, BERGAUST L, *et al.* Strains in the genus *Thauera* exhibit remarkably different denitrification regulatory phenotypes [J]. *Environmental Microbiology*, 2013, 15(10): 2816–2828.
- [11] ROCO C A, BERGAUST L L, BAKKEN L R, *et al.* Modularity of nitrogen-oxide reducing soil bacteria: linking phenotype to genotype [J]. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(6): 2507–2519.
- [12] TSEMENTZI D, WU J Y, DEUTSCH S, *et al.* SAR11 bacteria linked to ocean anoxia and nitrogen loss [J]. *Nature*, 2016, 536(7615): 179–183.
- [13] ARSHAD A, SPETH D R, DE GRAAF R M, *et al.* A metagenomics-based metabolic model of nitrate-dependent anaerobic oxidation of methane by *Methanoperedens*-like archaea [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 1423–1436.
- [14] DU R, CAO S B, LI B K, *et al.* Simultaneous domestic wastewater and nitrate sewage treatment by DENitrifying AMmonium OXidation (DEAMOX) in sequencing batch reactor [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 399–407.
- [15] 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.
- [16] 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]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2019, 127(2): 206–212.
- [17] LU W K, ZHANG Y L, WANG Q Q, *et al.* Achieving advanced nitrogen removal in a novel partial denitrification/anammox–nitrifying (PDA–N) biofilter process treating low C/N ratio municipal wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125661–125668.
- [18] DU R, CAO S B, LI B K, *et al.* Step-feeding organic carbon enhances high-strength nitrate and ammonia removal via DEAMOX process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 501–510.
- [19] CAO S B, PENG Y Z, DU R, *et al.* Characterization of partial-denitrification (PD) granular sludge producing nitrite: effect of loading rates and particle size [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 510–518.
- [20] 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]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 122: 38–46.
- [21] CUI B, LIU X H, YANG Q, *et al.* Achieving partial denitrification through control of biofilm structure during biofilm growth in denitrifying biofilter [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 223–231.



- [22] MA B, QIAN W T, YUAN C S, *et al.* Achieving mainstream nitrogen removal through coupling anammox with denitrification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8405–8413.
- [23] 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 Research*, 2016, 90: 309–316.
- [24] KARTIK B M L C. Optimization of partial denitrification to maximize nitrite production using glycerol as an external carbon source-impact of influent COD: N ratio [J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2017(13): 1356–1360.
- [25] LIU X H, LIU R Y, YANG Q, *et al.* Achieving and control of partial denitrification in anoxic-oxic process of real municipal wastewater treatment plant [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 341: 125765–125774.
- [26] 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]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 263–269.
- [27] DU R, CAO S B, LI B K, *et al.* Synergy of partial-denitrification and anammox in continuously fed upflow sludge blanket reactor for simultaneous nitrate and ammonia removal at room temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 386–394.
- [28] WU L N, LI Z, HUANG S, *et al.* Low energy treatment of landfill leachate using simultaneous partial nitrification and partial denitrification with anaerobic ammonia oxidation [J]. *Environment International*, 2019, 127: 452–461.
- [29] DU R, PENG Y Z, CAO S B, *et al.* Advanced nitrogen removal from wastewater by combining anammox with partial denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 497–504.
- [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 Research*, 2017, 108: 46–56.
- [31] GE S J, PENG Y Z, WANG S Y, *et al.* Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: the effects of carbon sources and COD/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 137–143.
- [32] 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]. *Bioresource Technology*, 2013, 149: 570–574.
- [33] DU R, PENG Y Z, CAO S B, *et al.* Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(4): 2011–2021.
- [34] LI W, SHAN X Y, WANG Z Y, *et al.* Effect of self-alkalization on nitrite accumulation in a high-rate denitrification system: performance, microflora and enzymatic activities [J]. *Water Research*, 2016, 88: 758–765.
- [35] CAO X S, QIAN D, MENG X Z. Effects of pH on nitrite accumulation during wastewater denitrification [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(1): 45–51.
- [36] JI B, YANG K, ZHU L, *et al.* Aerobic denitrification: a review of important advances of the last 30 years [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2015, 20(4): 643–651.
- [37] KOFOED M V W, NIELSEN D A, REVSBECH N P, *et al.* Fluorescence in situ hybridization (FISH) detection of nitrite reductase transcripts (*nirS* mRNA) in *Pseudomonas stutzeri* biofilms relative to a microscale oxygen gradient [J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 2012, 35(8): 513–517.

作者简介:孙盼(1997–),女,湖北武汉人,硕士研究生在读,研究方向为短程反硝化与厌氧氨氧化耦合工艺。

E-mail:22014044@zju.edu.cn

收稿日期:2021-10-09

修回日期:2021-11-24

(编辑:丁彩娟)