



短程反硝化的影响因素及其耦合工艺的研究进展

徐云翔¹,李天皓¹,郭之晗¹,黄子川¹,刘文如^{1,2,3},沈耀良^{1,2,3}

(1.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏苏州 215009;2.城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室,江苏苏州 215009;3.江苏省水处理技术与材料协同创新中心,江苏苏州 215009)

[摘要] 传统脱氮技术不仅消耗大量能量,而且有时难以达到污水排放标准。近年来生物脱氮技术发展迅速,短程反硝化作为一种新型脱氮工艺,因能为厌氧氨氧化工艺稳定生产 NO_2^- -N而备受青睐。首先介绍了短程反硝化的原理,论述了不同种类污泥源和反应器对工艺启动的影响。其次对内外源性碳源、pH、盐度和重金属等影响因素展开了叙述,揭示了内源性碳源的优势和pH对关键酶活性的影响;重点总结了短程反硝化污泥颗粒化的进程,指出未来污泥颗粒化的研究方向是颗粒污泥的稳定性表现;简述了短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺的研究进展。最后基于耦合工艺从抑制机理、微生物、实际运行、工艺推广和资源化利用五个方面提出了研究建议。

[关键词] 短程反硝化;厌氧氨氧化;颗粒污泥;亚硝酸盐积累;耦合工艺

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0053-12

Research progress on influencing factors of partial denitrification and its coupling process

XU Yunxiang¹, LI Tianhao¹, GUO Zhihan¹, HUANG Zichuan¹, LIU Wenru^{1,2,3}, SHEN Yaoliang^{1,2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Municipal Sewage Resource Utilization Technology, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China)

Abstract: Traditional nitrogen removal technology not only consumes a lot of energy, but also is difficult to meet the wastewater discharge standard. In recent years, biological nitrogen removal technology has developed rapidly. As a new type of nitrogen removal process, partial denitrification is favored because it can provide nitrite stably for the anaerobic ammonia oxidation (Anammox) process. Firstly, the principles and initiation strategies of partial denitrification were introduced, and the effects of different sludge sources and reactors on the start-up of the process were discussed. Secondly, the influencing factors such as endogenous and exogenous carbon sources, pH, salinity, and heavy metals were described. The advantage of endogenous carbon source and the effect of pH on key enzyme activity were revealed. Then, the sludge granulation of partial denitrification was summarized. At the same time, it was pointed out that the research direction of sludge granularization in the future was the stability performance of granular sludge. In addition, the research progress of partial denitrification coupled with Anammox process was briefly reviewed. Finally, based on the coupling process, research suggestions were put forward from five aspects, including inhibition mechanism, microorganism, actual operation, process promotion and resource utilization.

Key words: partial denitrification; Anammox; granulation sludge; nitrite accumulation; coupling process

氮以 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N等多种形式溶解于各类废水中,这些形式的氮会对人体、动植物造成不同程度的危害,例如饮用水中高浓度的 NO_3^- -N和 NO_2^- -N会导致婴儿患上高铁血红蛋白血症,并且

NO_3^- -N会刺激藻类生长,导致河流和湖泊富营养化等^[1]。受严格的排放标准及水资源短缺两方面的驱动,生物脱氮技术应运而生^[2]。

传统硝化反硝化脱氮技术不仅需要消耗大量能

量^[3],而且在处理低C/N的生活污水时无法达到污水排放标准^[4]。在厌氧氨氧化(Anaerobic ammonia oxidation, Anammox)工艺中,厌氧氨氧化菌可分别利用 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 作为电子供体及电子受体,在厌氧条件下生成氮气。与传统脱氮工艺相比,该工艺无需曝气及投加有机碳源,可节省污水处理厂42%~77%的能量输入^[5]及化学投药成本,因此被认为是更有前途以及环境友好型的生物脱氮工艺^[6]。由于城市污水中 NH_4^+-N 的含量要远高于 NO_2^--N ,这将会造成底物 NO_2^--N 不足,从而影响Anammox的反应进程。因此反应底物 NO_2^--N 可成为Anammox反应的“晴雨表”。

短程硝化(Partial nitrification, PN)工艺常被用作Anammox的预处理工艺,尽管与传统的生物脱氮技术相比,PN工艺可以节省60%的曝气消耗及100%的碳源需求,但较为苛刻的运行条件制约了该工艺的推广^[7]。有关反硝化反应中 NO_2^--N 的积累早在20世纪80年代就有报道,J. M. BOLLAG等^[8]在农药衍生物存在条件下的反硝化反应中发现了 NO_2^--N 的积累,但当时的研究主要是为了避免这种现象的产生。随着Anammox工艺的提出及发展,这种积累现象为获得Anammox所需反应底物 NO_2^--N 提供了一条新思路:即通过对反硝化反应的干预,将反应控制在只生成 NO_2^--N 的阶段,这种工艺被称作短程反硝化(Partial denitrification, PD)^[9]。PD因对碳源的需求量较少(内源PD能够充分利用废水中已有的难降解碳源)^[10]、反应速率快、温室气体排放低以及操作简便等优点,被认为是与Anammox耦合的最佳工艺。目前关于PD的研究进展较为迅速,比如从外源性碳源驱使到内源性碳源驱使(Endogenous partial denitrification, EPD)、PD污泥颗粒化、耦合工艺等。因此有必要更新现阶段关于PD的研究进展,为后续PD耦合Anammox工艺的全面推广提供理论基础。

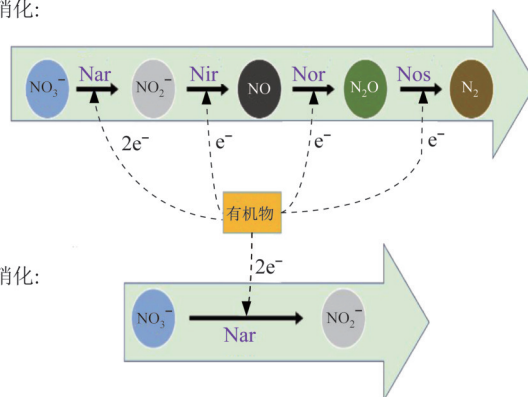
1 短程反硝化的研究进展

1.1 工艺原理

图1为完全反硝化与短程反硝化的原理图^[11]。

如图1所示,完整的反硝化反应是将 NO_3^--N 依次还原为 NO_2^--N 、 NO 、 N_2O ,并最终还原成 N_2 的过程。在多种细菌参与的情况下,这4个还原步骤由几种关键酶催化^[12],而短程反硝化终止于反应进行到生成 NO_2^--N 阶段。

完全反硝化:



Nar—硝酸盐还原酶; Nir—亚硝酸盐还原酶; Nor——氧化氮还原酶; Nos——氧化二氮还原酶。

图1 完全反硝化与短程反硝化原理

Fig. 1 Principle of denitrification and partial denitrification

关于反硝化过程中 NO_2^--N 的积累机理, J. S. ALMEIDA等^[13]首先提出了一种硝酸盐竞争性抑制亚硝酸盐还原的动力学模型,硝酸盐还原酶(Nitrate reductase, Nar)和亚硝酸盐还原酶(Nitrite reductase, Nir)会竞争由共同的电子供体(有机物)氧化产生的电子,一旦Nar在竞争中占据主导地位,系统将生成更多的 NO_2^--N 。随后, J. VAN RIJN等^[14]对这种竞争机制做了进一步阐释,他们发现在乙酸盐存在时, NO_3^--N 的还原速率远大于 NO_2^--N 的还原速率,这种差异导致了 NO_2^--N 的积累;造成该现象的原因是某些有机底物在氧化过程中会限制电子流向Nir,导致缺乏电子供应的Nir在竞争中处于劣势。M. MARTIENSSEN等^[15]在处理垃圾填埋场渗滤液时发现 NO_2^--N 的积累可能与系统中存在的微生物群落相关。

综上,通过对Nar与Nir的竞争进行针对性干预,可以实现PD反应的发生,具体有3种手段:(1)通过调节进水C/N、碳源类型等使Nar与Nir之间的活性失衡;(2)通过控制外部条件抑制Nir;(3)选择和富集培养出有利于 NO_2^--N 积累的相关微生物群落^[16]。

1.2 工艺启动

1.2.1 污泥源

PD反应中 NO_2^--N 的积累与反硝化生物群落有密切关系。M. MARTIENSSEN等^[17]发现某些不完全反硝化菌(硝酸盐呼吸菌,种属为葡萄球菌)只能还原 NO_3^--N ,而不能进一步还原 NO_2^--N 。因此,污泥源中若能富集足够多的硝酸盐呼吸菌,将会对PD的启动起到极大的促进作用。张星星等^[18]研究了不同污泥源对PD快速启动的影响,反硝化除磷污泥、污水厂剩余

污泥以及河涌底泥均能在以乙酸钠为碳源的SBR反应器中实现对PD的快速启动,亚硝酸盐积累率(Nitrite accumulation rate, NAR)均高于70%,其中以反硝化除磷污泥培养的反应器的平均NAR最高,而以河涌底泥培养的反应器在持续低温条件下仍能保持活性。Miao ZHANG等^[19]通过接种反硝化除磷污泥,在进水C/N为2.5时实现了82.18%的NAR;微生物群落结构分析表明,由于优势菌群的选择和富集,微生物种群多样性降低,主要菌属为 *Thauera* (14.10%)、*Terrimonas* (9.40%)、*Saprospiraceae* (13.50%) 和 *Flavobacterium* (28.23%)。此外,初级污泥也可作为PD的接种污泥,Liangliang SHI等^[20]结合水解酸化作用,将初级污泥中富含的难溶性有机物转化为易吸收的醋酸盐、溶解糖和细胞内聚羟基脂肪酸(Polyhydroxyalkanoates, PHAs),实现了将外部碳源转化为内部碳源,并获得了61.3%的NAR。

目前,PD工艺的启动污泥源可以分为2种:(1)比较常见的污泥源,如污水厂普通活性污泥、初级污泥、浓缩池剩余污泥、反硝化除磷污泥等;(2)实验室已经培养好的具有良好NAR效果的PD污泥。反硝化除磷污泥由于长时间处于厌氧/缺氧驯化条件,有利于微生物多样性及反硝化细菌的富集,且可获得较高的NAR,在理论上更适合作为PD启动的接种污泥。但需要注意的是,在实际应用中反硝化除磷污泥并不是随处可得、大量存在的,亟需寻找更加高效快速的方法来驯化培养反硝化除磷污泥。

1.2.2 反应器

作为一种实现反应过程的设备,反应器由于具有不同的运行方式,对PD的启动有着不同的影响。目前关于PD的研究中,最常见的反应器为SBR、UASB、反硝化生物滤池、序列式移动床生物膜反应器等。Zhaoxu PENG等^[21]在SBR反应器中接种污水厂A/A/O缺氧池污泥,在控制C/N为5.5时实现了82.3%的NAR。Shengbin CAO等^[22]使用UASB反应器处理生活污水,取得了NAR达到80%的效果,并验证了Anammox耦合PD工艺的可行性。上述研究往往仅针对某一种反应器进行研究,而Rui DU等^[23]运用控制变量法对SBR反应器和UASB反应器进行了验证对比,填补了反应器同步对比实验的空白,并发现SBR的NAR(83.3%)高于UASB(51%~71.3%),而UASB中PD污泥颗粒化的效果(粒径2.0~3.0 mm)优于SBR(1.5~2.0 mm)。田夏迪等^[24]解释这可能是

由反应器内生物群落与底物间的传质效果决定的,即UASB由于无搅拌装置,传质效果劣于充分混合的SBR反应器。Bin CUI等^[25]使用反硝化生物滤池成功启动了PD,并发现生物膜生长过程中结构的变化会影响反应器性能,在滤速为3.86 m/h时实现了NAR达到60%的效果。Jinfeng GAO等^[26]在内置BWTX塑料生物膜载体的移动床生物膜反应器中接种污水厂二沉池污泥,在30 d内成功启动了PD,且平均NAR为76.95%。

可作为启动PD的反应器种类很多,但生物滤池和生物膜反应器的共同弊端是过滤器易堵塞造成膜污染^[27-28],并且生物膜的形成过程较为复杂^[29],系统性难以控制。与传统悬浮污泥相比,颗粒污泥拥有良好的沉降性能、高生物量保留、致密且坚固的微生物结构、耐有机负荷及耐毒性等优越性^[30-32],在NAR较高的SBR反应器中培养出PD颗粒污泥将有助于PD的启动。

1.3 工艺影响因素

1.3.1 碳源

碳源能为异养细菌提供生长和反应必需的物质和能量^[33],因此PD过程中使用的碳源的类型将显著影响 NO_2^- -N的高效稳定积累。反硝化可利用的碳源通常分为易生物降解有机物、缓慢降解有机物以及细胞内PHAs等^[34]。

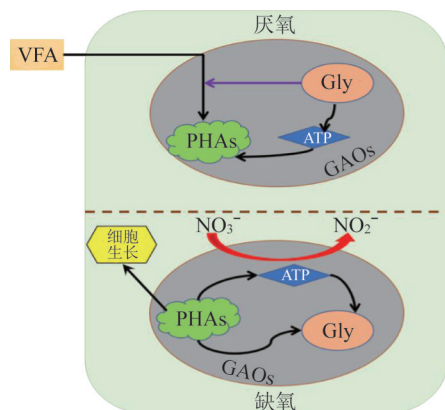
(1) 外源性PD。

甲醇由于低成本和低产泥量的优点被选为反硝化的碳源^[35],但其在毒性和运输储存方面的缺点制约了自身的发展^[36]。醋酸盐作为最常见的易降解有机物,一度被视为PD的最佳电子供体。Lingxiao GONG等^[9]通过外加醋酸盐作为碳源研究了醋酸盐饱和和饥饿条件下的PD效果,在C/N为2.5时实现了NAR为71.7%的效果。在之后的研究中,醋酸盐的潜力被逐渐挖掘,醋酸盐驱动的PD可以更有效地实现NAR达到90%的效果^[37-38]。对于葡萄糖驱动的研究也有报道,Xiujie WANG等^[39]以葡萄糖为电子供体,在3个SBR反应器中控制不同的驯化条件,运行120 d后3个反应器内均实现了80%以上的NAR。

(2) 内源性PD(EPD)。

虽然易生物降解的有机物可实现更高的NAR,但是通常废水中易生物降解有机物的含量较少,这就需要外加碳源,导致运行成本增加。相比较而言,缓慢降

解有机物在各类废水中的含量都较为丰富,通常占进水碳源的30%~85%^[40],且出水中残存的COD也多为难降解有机物^[41],若能够充分利用这部分有机物作为PD的碳源,就有可能实现资源再利用的目标。图2展示了EPD的原理,聚糖菌(Glycogen accumulating organisms, GAOs)可以在厌氧期以PHAs的形式吸收和储存有机物(主要是挥发性脂肪酸,VFA),并在随后的缺氧期利用积累的PHAs进行糖原再合成和细胞生长,由此被发现具有反硝化能力^[42]。Jiantao JI等^[43]证实GAOs可在内源性反硝化中发挥重要作用,并在A/A/O活性污泥系统中实现了EPD新策略,稳定阶段NAR达到87%左右;随后他们首次将EPD与主流Anammox相结合,取得了80%的NAR,微生物群落中负责EPD的主要功能属GAOs占微生物群落的36.6%。



VFA—挥发性脂肪酸; PHAs—聚羟基脂肪酸; Gly—糖原; GAOs—聚糖菌; ATP—三磷酸腺苷。

图2 EPD原理

Fig. 2 Principle of endogenous partial denitrification

水解酸化(Hydrolytic acidification, HA)是一种将难生物降解有机物转化为易降解有机物的方法,在污水处理厂中常被作为一种预处理方式^[44]。Liangliang SHI等^[45]通过引入缓慢降解有机物(使用淀粉颗粒作为底物进行模拟)的HA作用成功建立了PD,典型循环实验结果表明,醋酸盐和可溶性糖是主要的HA产物,分别占淀粉颗粒降解产物的33.9%和19.3%。

可溶性微生物产物(Soluble microbial products, SMP)指的是在废水生物处理过程中由微生物进行底物代谢(通常伴随生物量增长)以及微生物自身衰变所产生的有机化合物^[46-47]。Wenming XIE等^[48]通过建模量化得出SMP在污水处理厂出水COD中的平均占比为61%,说明出水COD中不仅含有来自进水的不可生物降解成分,还含有占主要成分且可生

物降解的SMP。Jixian YANG等^[49]的研究表明,在外部碳源缺乏状态下,SMP可作为替代碳源为反硝化提供电子供体,实现重复利用。此外,Xuening ZHANG等^[50]进一步对SMP中的主要组分进行相对定量分析,明确了其中的蛋白质、多糖和黄腐酸类化合物可作为有效碳源和电子供体的潜在候选组分,且SMP驱动的反硝化作用可去除约24.6%的进水总氮,验证了SMP在就地原位利用方面的可行性。目前越来越多的研究^[51-52]开始关注SMP在作为反硝化替代碳源时应对复杂工况时的表现,若能将SMP引入EPD工艺中,不仅能极大地丰富EPD工艺的碳源选择,而且还能拓宽去除SMP的途径,但是这些都亟需进一步研究验证。

EPD因可节约成本和降低能耗的优势,发展前景要优于外源性PD。但目前的研究中EPD的转化效率要低于外源性PD,因此未来的研究应注重对EPD中 NO_2^- -N转化效率的优化。

1.3.2 pH

pH对PD中 NO_2^- -N的积累有重要影响。早期,C. GLASS等^[53]研究了混合液pH对硝酸盐废水脱氮能力的短期影响,发现随着pH的增加, NO_2^- -N积累量以及 NO_3^- -N还原速率都随之增加。由此得到启发,高pH可能有利于反硝化过程中 NO_2^- -N的积累。Zheng SI等^[54]通过实验确定pH对PD启动的影响,发现pH为9.0时PD过程可在100个循环内迅速建立,功能菌*Thauera*迅速富集并发展为优势菌(相对丰度>65%),平均NAR为83.86%。但是上述研究只是针对pH对反硝化的短期影响,Wenting QIAN等^[55]的研究填补了pH对反硝化过程长期影响的空白,他们对比了反应器运行420 d期间不同进水pH(pH=5、7、9)对反硝化性能的影响,结果表明,pH=9时的 NO_2^- -N积累率不仅高于pH=5和7,而且培养的污泥还具有抗pH冲击的能力。

深入分析,pH可影响PD工艺有3个原因:(1) Nir在高pH下更敏感^[56],Wei LI等^[57]发现随着pH从7.2上升到9.2,Nar活性无统计学差异,但单位质量蛋白质的Nir活性从 $(0.067 \pm 0.004) \mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 急剧下降到 $(0.023 \pm 0.005) \mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$;(2)较高的pH可能会影响生物化学反应的平衡,将 NO_3^- -N还原为 NO_2^- -N的过程不消耗酸,而将1 mol NO_2^- -N还原为 N_2 会消耗0.625 mol的 H^+ ^[53],因此高pH会抑制后者的反应;(3)pH还会影响反硝化酶间对电子的竞

争^[54], J. K. THOMSEN 等^[58]的研究表明,随着 pH 的增加, Nir 分子内电子转移速率急剧下降,由此造成 Nar 分子对电子的竞争优势。

1.3.3 盐度

通常实际生活废水及工业废水成分较为复杂,因此有必要研究废水成分对 PD 工艺的潜在影响。某些类型的废水中含有盐分,例如食品加工废水、海鲜工业废水等^[59-60],盐度范围通常为 3.5%~20%(质量分数)。高盐度(质量分数>1%)会导致细胞质壁分离和细胞活性丧失^[61]。Siyuan ZHAI 等^[62]研究了电极生物膜反应器(BER)在盐度胁迫(0~3.5%)下的反硝化性能,反应系统在盐度为 2.5%时依旧能够保持相对稳定的性能,且 NO_3^- -N 去除率约为 80%。目前,关于盐度对 PD 的影响研究较为有限。Jiantao JI 等^[63]首次研究了盐度对 PD 性能的毒性机理,通过设置 0~3% 的盐度梯度发现,盐度<1.5% 时未驯化的 PD 污泥活性被完全抑制,而驯化后的 PD 污泥在盐度增加的情况下仍能保持较高的反硝化活性,120 d 内 NAR 稳定在 90%。Chunxue BI 等^[64]提出利用逐渐增加盐度梯度(0.25%~1.25%)的方式对微生物进行盐度驯化,并通过高通量测序分析了微生物随盐度增加的适应趋势,结果显示 PD 在每个盐度梯度开始时会出现短暂波动,但经过适应期后表现出对盐度的耐受性,从而保证了较高的 NAR,驯化成功后在盐度高达 1.25% 时 NAR 仍保持在 80% 以上,优势功能菌 *Thauera* (相对丰度 43.99%) 可能对盐度具有耐受性。

以上关于盐度对反硝化及 PD 影响的研究^[62-64]中均提到了驯化能够有效缓解盐度冲击的影响,因此在处理含盐废水时可以考虑采用适当的驯化策略,如稀释初始含盐废水、盐度分级驯化等^[65],使 PD 生物菌能够有效地处理盐度阈值以下的废水,目前有限的研究中阈值大约为 1.5%,具体数值取决于系统内功能菌的含量。

1.3.4 重金属

随着工业的发展,许多重金属从冶炼、机械制造、化工等工业生产过程进入生物废水处理系统^[66]。重金属(如铬、镍、铜、锌等)具有较强的细胞毒性,高浓度的重金属可以通过与细胞内官能团的相互作用破坏蛋白质结构和功能^[67]。李鸿等^[68]研究了不同浓度 Cd^{2+} 对 PD 稳定性和微生物的影响,结果显示 PD 性能的恶化趋势与 Cd^{2+} 浓度呈正相关,但

由于受胁迫的微生物产生的 EPS 可与 Cd^{2+} 结合起到减轻毒性的作用,在高质量浓度 Cd^{2+} (5、10 mg/L) 条件下系统仍能保持较高的 NAR (70% 左右);群落结构分析显示受 Cd^{2+} 胁迫的系统内仍保持高含量的变形菌门,这保证了 PD 系统高效的 NAR 表现。赖城等^[69]研究了不同浓度的重稀土元素 Y (Ⅲ) 对 PD 的短期和长期影响,短期实验结果表明,低于 50 mg/L 的 Y (Ⅲ) 对 PD 无明显影响,而 100 mg/L 的 Y (Ⅲ) 严重抑制了 PD 的性能, NAR 仅为 3.15%;长期实验结果表明,反应器性能在添加 5 mg/L Y (Ⅲ) 后的 20 d 内严重下降,且停止添加后 PD 功能仍未恢复,由此推断 Y (Ⅲ) 对 PD 的抑制是不可逆的。目前,关于重金属毒理作用的研究大部分都是针对 Anammox 的^[70-71],而针对 PD 的报道还十分匮乏,因此未来应针对各种常见重金属对 PD 的短期和长期影响进行研究,同时可通过基因组解析的多组学来表征群落中个体分类群对环境刺激的反应^[72]。

1.4 PD 污泥颗粒化

1980 年颗粒污泥首次被用于厌氧系统中,直到 20 世纪 90 年代后期才有好氧颗粒污泥的研究报道^[30]。表 1 总结了近几年不同运行条件下 PD 颗粒污泥的实验研究进展。

Shenbin CAO 等^[73]首次报道了 SBR 系统中 PD 污泥的颗粒化过程,基于粒径逐增提出造粒三阶段理论,即发育期、成型期和成熟期;EPS 变化与污泥粒径呈正相关,表明 EPS (主要是 PN) 对颗粒污泥的形成和维稳至关重要,并且在 PD 过程中形成的 CaCO_3 沉淀可作为细胞附着的载体,对初始造粒起到重要作用。Shenbin CAO 等^[74]在其前期研究基础上探讨了硝酸盐负荷对 SBR 系统中 PD 颗粒污泥的影响,合适的负荷对制备沉淀性能良好的颗粒污泥有重要作用,但不能一味追求大颗粒,因为空胶囊的存在和不利的传质作用会降低颗粒污泥的沉降性能以及破坏微生物活性,因此获取合适的污泥粒径对于 PD 的稳定高效至关重要。这与 Rui DU 等^[75]得出的结果相对应,即低进水负荷有助于形成沉降性能更好的颗粒污泥,而高进水负荷则能更快形成较大颗粒污泥。Jiantao JI 等^[76]首次研究了 EPD 颗粒污泥在低温 (13.5~25 °C) 下的稳定性,温度降低时颗粒污泥的存在避免了丝状菌膨胀的发生,且系统运行稳定 (NAR 达到 88.7%), EPD 颗粒污泥对低温有一定的抗冲击能力。

表1 PD颗粒污泥研究进展
Table 1 Research progress of PD granular sludge

反应器	运行条件			颗粒污泥特征				NAR/%	参考文献
	COD/NO ₃ ⁻ -N	碳源	进水水质	粒径/mm	颗粒化时间/d	单位 VSS 的 EPS/(mg·g ⁻¹)	PN/PS		
SBR(6 L)	2.8~3.0	乙酸钠	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 60 \text{ mg/L}$	0.09~0.7	20	S-EPS=14.9 L-EPS=69.1 T-EPS=128	3.73 8.04 9.21	88.3	[73]
SBR(6 L)	2.8~3.0	乙酸钠	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 120 \text{ mg/L}$	0.09~0.54	59	S-EPS=5.28~14.32 L-EPS=13.8~27.47 T-EPS=40.77~61.4	1.82~4.31 4.19~7.44 6.83~8.85	90.2~92.5	[74]
SBR ₁ (6 L)	3.0~3.5	乙酸钠	NLR=0.12 kg/(m ³ ·d)	0.09~0.35	58	L-EPS=39.8 T-EPS=77.8	4.4 5.6	89.6	[75]
SBR ₂ (6 L)			NLR=0.24 kg/(m ³ ·d)	0.09~0.56		L-EPS=46.9 T-EPS=97.4	7.8 8.4	90.8	
SBR(5 L) UASB(1.6 L)	3.0~3.5	乙酸钠	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 30, 100, 400 \text{ mg/L}$	1.5~2.0 2.0~3.0	74	—	—	83.3 51~71	[23]
SBR(10 L)	≈3.1	乙酸钠	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 60 \text{ mg/L}$	0.33~0.43	105	273.6~308.1	—	88.7	[76]
SBR(10 L)	2.1~3.2	乙酸钠	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 60 \text{ mg/L}$; 盐度=0~3‰	0.145~0.6	36	184.59~560	—	90	[77]
UASB(9 L)	3, 6, 10 (3 d一循环)	乙酸钠	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 100 \text{ mg/L}$	2.0	30	(80.2±10.2)~(777±22.13)	0.32~0.62	56.39	[78]
SBR(2.25 L)	4.5	甘油	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 40 \text{ mg/L}$	0.203~0.468	160	发育期: 24.7~44 成熟期: 12~44	1.7~4.2 4.2~2.9	87.3	[79]

注: NLR—氮负荷率; EPS—胞外聚合物; S-EPS—可溶性 EPS; T-EPS—紧密结合 EPS; L-EPS—松散结合 EPS; PN—蛋白质; PS—多糖。

关于 PD 颗粒污泥中微生物的代谢活动也有报道。Jiuzhou QIAN 等^[78]探究了半饥饿波动(进水 COD 以 3 d 为一周期递减)条件下原位快速培养 PD 颗粒污泥的可行性,创新性地将 PD 系统与高丝氨酸内酯(Acyl-homoserine lactones, AHLs)联系起来,提出半饥饿波动会促使细菌群落产生危险信号分子 AHLs,刺激 EPS 分泌,从而快速形成 PD 颗粒污泥。Chenyang MA 等^[80]对 EPS 中蛋白质二级结构进行分析,证实了结构松散的 PN 对颗粒污泥沉降有促进作用,并通过代谢组学发现了 AHLs 主要通过上调氨基酸合成途径促进蛋白质的产生。

目前关于 PD 颗粒污泥的研究几乎都是以乙酸盐作为碳源驱动的,而 Teng ZHANG 等^[79]研究了以甘油驱动 PD 颗粒污泥的形成,相比于一些乙酸盐驱动的系统,该系统获得了沉降时间更短以及可避免污泥膨胀和上浮的 PD 颗粒污泥,平均粒径为 468.1 μm,平均 NAR 为 87.3%,证实了甘油驱动 PD 颗粒污泥的可行性、优越性及经济成本方面的优势。

目前关于 PD 颗粒污泥的研究大多集中在颗粒化过程及机理上,未来的研究可以在实际废水中验证其实际应用的可行性和稳定性。此外,颗粒污泥的特性与碳源的组成密切相关,探索多种合适的替代碳源对 PD 颗粒污泥的形成以及相关特性的研究也很重要。

2 PD耦合 Anammox 工艺

PD 与 Anammox 耦合工艺(PD/A)具有巨大的应用潜力,目前耦合方式主要分为 2 种:分离式工艺和组合式工艺。

2.1 分离式 PD/A 工艺

由于 PD 菌(PDB)是异养菌,而 Anammox 菌(AnAOB)是自养菌,在有机物存在时,这 2 类菌存在空间竞争,即 PD 菌可利用有机物导致增殖速度远大于 AnAOB,从而压缩后者生存空间^[81]。而分离式 PD/A 工艺通过将两者分别放置在各自独立的反应器中进行反应,有效避免了 PD 优势菌群与 AnAOB 优势菌群之间的竞争。图 3 展示了 PD/A 工艺的原理,废水首先进入 PD 反应器,在 PDB 的作用下进行 PD 反应,消耗废水中有机物或者外加有机碳源,将废水中的 NO₃⁻-N 还原成 NO₂⁻-N,同时出水有机物水平大幅降低,减轻了对后续 Anammox 反应的影响;PD 反应器出水进入 Anammox 反应器,调控进水 $n(\text{NO}_2^- - \text{N})/n(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 尽可能接近理想化学计量比 1.32,通过 Anammox 反应将 NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 氧化还原成 N₂;最后,根据出水中各形式氮的含量确定是否要将部分出水回流至 PD 反应器以及回流比大小,以便进行深度脱氮^[82]。

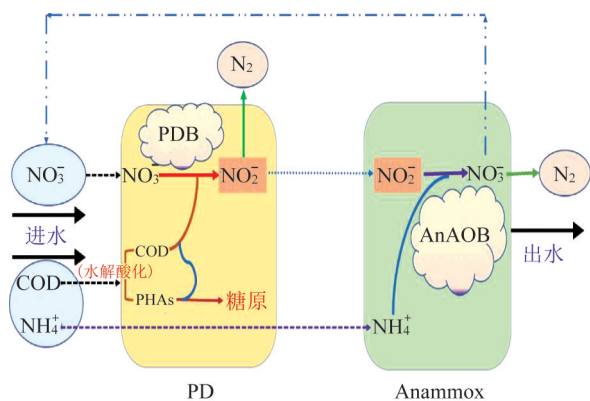


图3 分离式PD/A工艺原理

Fig. 3 Principle of separated PD/A process

Rui DU等^[83]建立了一种分离式PD/A工艺同时处理硝酸盐废水和生活废水并考察低温下的系统表现,实现了 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、COD去除率分别为89.5%、97.6%、78.7%的效果;Anammox对TN的去除贡献(>70%)证明了系统的稳定性,并且鉴于Anammox反应器内存在PD现象,即使在PD工艺性能恶化时,仍能实现理想的出水TN效果。Shenbin CAO等^[84]对分离式PD/A的经济效益进行了讨论,基于对外加碳源量和污泥处理费用等方面的考量,分离式PD/A与传统硝化反硝化相比在经济效益方面是有利的;并且在运行过程中由于温室气体 N_2O 的低产出,其也在环境友好性上表现较为出色。Bin CUI等^[85]首次在2个生物滤池内实现PD/A工艺处理模拟生活污水,最终Anammox对脱氮的贡献率达74.6%,证实了PD/A生物滤池可以有效实现脱氮。

2.2 组合式PD/A工艺

由于分离式PD/A工艺存在占地面积大、投入成本高等问题,将PDB与AnAOB放置于同一个反应器内进行驯化培养的组合式PD/A工艺取得了长足的发展。AnAOB可以及时将PD产生的 NO_2^- -N反应去除,有效提升总氮去除率。但PD/A工艺的稳定性高度依赖于反应器中生物量(主要指AnAOB)的保留,已有报道^[86]证实通过形成颗粒污泥可以实现AnAOB的良好保留。Xinxin XU等^[87]通过利用在PD/A反应器中添加活性炭颗粒的方式来促进PD/A颗粒污泥的形成,最终获得平均粒径为1.92 mm且沉降性能良好的污泥颗粒,AnAOB的丰度为7.79%,并且长期运行时Anammox对脱氮的贡献率稳定达到90%。

Rui DU等^[88]报道了一种在UASB反应器内使用气体自循环技术改善连续流PD/A的工艺,提出使用气体混合策略可以保持合适的基质结构以及充分的传质,从而最大限度地减少系统内AnAOB和PDB之间的生存空间竞争,提高Anammox对脱氮效果的贡献(从86.5%提高至92.3%),并且气体混合有效防止了常见的污泥上浮现象,促进了PD/A污泥颗粒中EPS的产生,提高了系统的稳定性。以往通过原位富集培养AnAOB的方法周期较长,Hao JIANG等^[89]使用细胞固定法固定并快速富集污水厂剩余污泥中的PD/A功能菌,在20 d内成功实现了组合式PD/A的快速启动,且凝胶基质提高了AnAOB的耐温性能,Anammox的脱氮贡献率为77.1%。H. A. AHMAD等^[90]在研究外磁场与纳米级零价铁耦合作用对Anammox的影响时发现,反应器内实现了PDB与AnAOB的协同共存,且脱氮率较高(80%)。

基于内碳源驱动的EPD/A工艺可以进一步减少碳源消耗。Wenkang LU等^[91]通过接种含有反硝化聚糖菌的污泥开发出一种新型EPD/A工艺,反硝化聚糖菌可将废水中的外部碳源转化为内部碳源储存,微生物群落分析结果表明AnAOB可以和反硝化聚糖菌在组合式系统内共存并协同作用,Anammox的脱氮贡献率为76%。

以上研究都是基于有机物驱动(外源性或内源性)的组合式PD/A工艺,但目前降碳需求愈来愈烈,基于部分硫氧化细菌能够将废水中的硫化物氧化成元素硫且元素硫可作为电子供体进行PD反应,衍生出关于硫化物驱动的组合式SPD/A工艺的研究。Yangfan DENG等^[92]对SPD/A工艺的长期稳定性进行了研究,尽管硫化物会对Anammox产生抑制作用,但系统内硫氧化菌能及时氧化硫化物为反应器提供理想的竞争环境,因此该工艺能在长期运行下高效完成脱氮除硫。Yingwen MAI等^[93]通过添加不同 $n(\text{N})/n(\text{S}+\text{Fe})$ 的硝酸钙来处理河流黑臭水体沉积物,提出在 $n(\text{N})/n(\text{S}+\text{Fe})$ 为0.9和1.2时形成了利用硫化物/亚铁来驱动的自养PD/A系统,S优先与 NO_3^- -N反应缓解硫自养反硝化菌与AnAOB对 NO_2^- -N的竞争,进一步激活Anammox反应,实现了黑臭沉积物处理的高效性和低成本。

表2总结了最近几年有关PD/A工艺研究在不同组合方式及运行条件下的性能表现。

表2 分离式与组合式PD/A工艺研究
Table 2 Research on separated and combined PD/A process

工艺	反应器	运行条件				性能表现						参考文献
		碳源	C/N	进水水质	温度/℃	出水TN/ (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N 去除率/%	NO ₃ ⁻ -N 去除率/%	Anammox脱 氮贡献率/%	TN去除 率/%	NAR/ %	
分离式 PD/A	SBR+ UASB	乙酸钠+ 生活污水	3.1~3.5	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 50 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 60.6 \sim 166 \text{ mg/L}$	13~15	7~13.5	99.5	96.7	>70	—	48~58	[83]
	SBR+ UASB	乙酸钠+ 生活污水	2.6~3.0	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 20 \sim 40 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 58 \text{ mg/L}$	18.7~27.8	4	95~96	96.4~98	78.2	94.7~96	85.6	[84]
	生物滤池+ 生物滤池	乙酸钠	3.0	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = (17.4 \pm 3.6) \sim (27.2 \pm 2.1) \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = (13.4 \pm 2.1) \sim (43.5 \pm 2.4) \text{ mg/L}$	18.4~23.2	10.2	92	75±8.6	74.6	68.3	75.4	[85]
组合式 PD/A	UASB	乙酸钠	3.0	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 20 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 20 \text{ mg/L}$	—	8.74	74.88	86.88	90	68.4~70.38	—	[87]
	UASB	乙酸钠	3.0~3.4	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 30 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 30 \text{ mg/L}$	11.2~28.8	4.1~15.6	78~95.4	72~92	(86.5±5.3)~ (92.3±2.8)	75.1~93.2	87.8~97.1	[88]
	SBR	乙酸钠	3.0	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 125 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 92 \text{ mg/L}$	13~25	—	—	>90	77.1	—	80.7~86.8	[89]
	SBR	生活污水	3.16	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 45 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 30 \text{ mg/L}$	29.7±1.6	1.87	—	—	76	95	87	[91]
	UASB	—	—	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 100 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 80 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{S}^{2-}) = 20 \sim 80 \text{ mg/L}$	30±1.0	—	79.9±3.7	84.2±2.9	87.2	80	—	[92]
	A/A/O	生活污水	3.1±0.5	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \approx 40 \text{ mg/L}$	—	9.8±1.6	93.2±2.9	—	44.8±6.2	56.8~74.4	—	[94]
	生物滤池	乙酸钠+ 生活污水	3.2	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 40 \text{ mg/L}$	27~32	7.3~9.0	97.4	—	97	81	89.61	[95]
	连续流反 应器	乙酸钠+ 生活污水	2.6~4.6	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) < 1.05 \text{ mg/L};$ $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 29 \sim 70 \text{ mg/L}$	15~28	11±2	96.6±2.4	—	32~47	77.8±4.3	—	[96]

2.3 PD/A工艺与其他工艺的耦合

主流污水厂的处理系统中往往有多种工艺协同发挥作用,因此在PD/A工艺推广的进程中有必要对其与多种工艺耦合的效果进行研究。在实验室规模的研究中,由于能精确控制进水C/N,碳源可得到适当的补充;而在处理实际生活污水时,由于C/N无法精确控制,Anammox对脱氮的贡献通常会大打折扣,对PD/A工艺进行升级改造将有助于拓展其运用领域。Qi ZHAO等^[94]将曝气生物滤池与A/A/O反应器结合处理实际生活污水,通过富集反硝化除磷菌、AnAOB及PDB,成功实现了将PD/A集成到改进工艺中与反硝化除磷工艺相结合,与单独脱氮除磷工艺相比,该工艺更具有可持续性的优势,符合未来污水处理厂的理念。Huihui CUI等^[97]通过在SBR反应器内集成固定膜接种活性污泥开发了PN/A与EPD/A组合工艺,将生物膜与悬浮污泥结合的形式有助于维持AnAOB的生物量以及活性,在处理实际生活废水时脱氮率为90.1%,Anammox贡献率高达89.9%,这种PN/A耦合EPD/A工艺可作为传统A/B

工艺的替代工艺。

以上2种方案均符合污水厂综合养分去除的要求,极有可能成为污水处理厂升级改造的有效方法。

3 结语与展望

随着工业化的发展以及农作物产量的增长,许多工业产品(例如食品防腐剂、爆炸材料、肥料等)都会带来大量硝酸盐废水。传统生物脱氮工艺受高处理成本及适用范围的限制难以持续发展,PD工艺可以高效稳定地为Anammox提供NO₂⁻-N,两者耦合的PD/A工艺不仅为处理硝酸盐废水带来了曙光,而且其目标符合可持续发展的理念。然而该工艺目前还面临很多挑战,未来可以从以下几方面着手研究:

(1)在抑制机理方面,研究重金属等抑制剂对PD生产NO₂⁻-N的单独影响和对PD/A耦合工艺的整体影响,以及在毒性机制下进行可控的性能恢复,保证系统的稳健性。

(2)在微生物方面,目前关于PD/A工艺内各种

优势菌的研究大多停留在微生物群落结构层面,随着测序技术的发展,通过综合多组学的方法能够对PD/A工艺内微生物之间复杂的相互作用进行更加全面的深度解读。

(3)在实际运行方面,可以通过对耦合过程进行数学建模,优化运行处理参数,指导工艺稳定运行。

(4)在工艺推广方面,探索PD/A工艺与更多主流工艺联合作用的可行性,考虑将实际城市污水作为处理对象,为未来推广主流PD/A工艺提供更多有价值的理论基础。

(5)在资源化利用方面,目前的研究往往仅考虑污染物的去除效能,而忽略了资源的回收利用,未来研究中可通过引入成本和能值分析,探索资源化利用的可行性。

参考文献

- [1] WIESMANN U. Biological nitrogen removal from wastewater[J]. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 1994, 51: 113-154.
- [2] HENZE M. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 1991, 23(4/5/6): 669-679.
- [3] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with anammox[J]. *Science*, 2010, 328(5979): 702-703.
- [4] GAO Fan, ZHANG Hanmin, YANG Fenglin, et al. Study of an innovative anaerobic (A)/oxic (O)/anaerobic (A) bioreactor based on denitrification-anammox technology treating low C/N municipal sewage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 65-73.
- [5] MAKTABIFARD M, ZABOROWSKA E, MAKINIA J. Achieving energy neutrality in wastewater treatment plants through energy savings and enhancing renewable energy production[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2018, 17(4): 655-689.
- [6] LI Jialin, LI Jianwei, PENG Yongzhen, et al. Insight into the impacts of organics on anammox and their potential linking to system performance of sewage partial nitrification-anammox (PN/A): A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 122655.
- [7] ZHANG Zhengzhe, ZHANG Yu, CHEN Yinguang. Recent advances in partial denitrification in biological nitrogen removal: From enrichment to application[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122444.
- [8] BOLLAG J M, KUREK E J. Nitrite and nitrous oxide accumulation during denitrification in the presence of pesticide derivatives[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1980, 39(4): 845-849.
- [9] GONG Lingxiao, HUO Mingxin, YANG Qing, 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.
- [10] JI Jiantao, PENG Yongzhen, MAI Wenke, et al. Achieving advanced nitrogen removal from low C/N wastewater by combining endogenous partial denitrification with anammox in mainstream treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 570-579.
- [11] 操沈彬. 基于短程反硝化的厌氧氨氧化脱氮工艺与菌群特性[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
CAO Shenbin. Nitrogen removal via anammox process based on partial-denitrification and microbial characteristics [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [12] FERGUSON S J. Denitrification and its control[J]. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 1994, 66(1/2/3): 89-110.
- [13] ALMEIDA J S, REIS M A M, CARRONDO M J T. Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by *Pseudomonas fluorescens* [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995, 46(5): 476-484.
- [14] VAN RIJN J, TAL Y, BARAK Y. Influence of volatile fatty acids on nitrite accumulation by a *pseudomonas stutzeri* strain isolated from a denitrifying fluidized bed reactor[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62(7): 2615-2620.
- [15] MARTIENSSEN M, SCHÖPS R. Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites: Alterations in the bacterial community during the denitrification process[J]. *Water Research*, 1997, 31(5): 1164-1170.
- [16] DU Rui, PENG Yongzhen, CAO Shenbin, et al. Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(4): 2011-2021.
- [17] MARTIENSSEN M, SCHÖPS R. Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity[J]. *Water Research*, 1999, 33(3): 639-646.
- [18] 张星星, 王超超, 王焱, 等. 基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性[J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3715-3724.
ZHANG Xingxing, WANG Chaochao, WANG Yao, et al. Rapid start-up and stability of partial denitrification based on different waste sludge sources[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8): 3715-3724.
- [19] ZHANG Miao, GAO Jing, LIU Quanlong, et al. Nitrite accumulation and microbial behavior by seeding denitrifying phosphorus removal sludge for partial denitrification (PD): The effect of COD/NO₃⁻ ratio[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 323: 124524.
- [20] SHI Liangliang, DU Rui, PENG Yongzhen, et al. Simultaneous carbon reutilization for primary sludge and stable nitrite production in a hydrolytic acidification coupled with partial denitrification system to treat nitrate contaminant[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124062.
- [21] PENG Zhaoxu, LOU Tianyu, JIANG Kun, et al. Characteristics of nutrients removal under partial denitrification initiated by different initial nitrate concentration[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, 44(10): 2051-2059.
- [22] CAO Shenbin, DU Rui, NIU Meng, et al. Integrated anaerobic

- ammonium oxidization with partial denitrification process for advanced nitrogen removal from high-strength wastewater[J]. *Biore-source Technology*, 2016, 221: 37-46.
- [23] DU Rui, CAO Shenbin, NIU Meng, 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.
- [24] 田夏迪, 茹临锋, 吕心涛, 等. 短程反硝化工艺的研究进展与展望[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(2): 7-15.
- TIAN Xiadi, RU Linfeng, LÜ Xintao, et al. Research progresses and prospect of partial denitrification process[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(2): 7-15.
- [25] CUI Bin, LIU Xiuhong, YANG Qing, et al. Achieving partial denitrification through control of biofilm structure during biofilm growth in denitrifying biofilter[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 223-231.
- [26] GAO Jingfeng, LIU Xianghui, FAN Xiaoyan, et al. Effects of triclosan on performance, microbial community and antibiotic resistance genes during partial denitrification in a sequencing moving bed biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 326-334.
- [27] BOURREL S, DOCHAIN D, BABARY J P, et al. Modelling, identification and control of a denitrifying biofilter[J]. *Journal of Process Control*, 2000, 10(1): 73-91.
- [28] LIU Xiuhong, WANG Hongchen, LONG Feng, et al. Optimizing and real-time control of biofilm formation, growth and renewal in denitrifying biofilter[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 209: 326-332.
- [29] PANG C M, HONG Peiying, GUO Huiling, et al. Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7541-7550.
- [30] ADAV S S, LEE D J, SHOW K Y, et al. Aerobic granular sludge: Recent advances[J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26(5): 411-423.
- [31] CHEN Chunmao, MING Jie, YOZA B A, et al. Characterization of aerobic granular sludge used for the treatment of petroleum wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 353-359.
- [32] WINKLER M K H, KLEEREBEZEM R, DE BRUIN L M M, et al. Microbial diversity differences within aerobic granular sludge and activated sludge flocs[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(16): 7447-7458.
- [33] POCHANA K, KELLER J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 39(6): 61-68.
- [34] 杨敏, 孙永利, 郑兴灿, 等. 不同外加碳源的反硝化效能与技术经济性分析[J]. *给水排水*, 2010, 46(11): 125-128.
- YANG Min, SUN Yongli, ZHENG Xingcan, et al. Denitrification efficiency and techno-economic analysis of different exotic additional carbon source[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2010, 46(11): 125-128.
- [35] BILL K A, BOTT C B, MURTHY S N. Evaluation of alternative electron donors for denitrifying moving bed biofilm reactors (MBBRs) [J]. *Water Science and Technology*, 2009, 60(10): 2647-2657.
- [36] LE T, PENG Bo, SU Chunyang, et al. Impact of carbon source and COD/N on the concurrent operation of partial denitrification and anammox[J]. *Water Environment Research*, 2019, 91(3): 185-197.
- [37] CAO Shenbin, DU Rui, LI Baikun, 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.
- [38] DU Rui, CAO Shenbin, LI Baikun, et al. Step-feeding organic carbon enhances high-strength nitrate and ammonia removal via DEAMOX process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 501-510.
- [39] WANG Xiujie, WANG Weiqi, ZHANG Jing, et al. Dominance of *Candidatus saccharibacteriain* SBRs achieving partial denitrification: Effects of sludge acclimating methods on microbial communities and nitrite accumulation[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(20): 11263-11271.
- [40] DE KREUK M K, KISHIDA N, TSUNEDA S, et al. Behavior of polymeric substrates in an aerobic granular sludge system[J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 5929-5938.
- [41] 张鹤清, 朱帅, 吴振军, 等. 城镇污水处理厂“准Ⅳ类”标准提标改造技术简析[J]. *环境工程*, 2019, 37(6): 26-30.
- ZHANG Heqing, ZHU Shuai, WU Zhenjun, et al. Analysis of “quasi-category IV” standard upgrading and reconstruction technology for municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(6): 26-30.
- [42] WANG Xiaolian, ZENG R J, DAI Yu, et al. The denitrification capability of cluster 1 *Deffluicoccus vanus*-related glycogen-accumulating organisms[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 99(6): 1329-1336.
- [43] JI Jiantao, PENG Yongzhen, WANG Bo, et al. Achievement of high nitrite accumulation via endogenous partial denitrification (EPD) [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 140-146.
- [44] LIN Lin, LI Xiaoyan. Effects of pH adjustment on the hydrolysis of Al-enhanced primary sedimentation sludge for volatile fatty acid production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 50-56.
- [45] SHI Liangliang, DU Rui, PENG Yongzhen, et al. Successful establishment of partial denitrification by introducing hydrolytic acidification of slowly biodegradable organic matter [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 315: 123887.
- [46] NOGUERA D R, ARAKI N, RITTMANN B E. Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, 44(9): 1040-1047.
- [47] BARBER W P, STUCKEY D C. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: A review [J]. *Water Research*, 1999, 33(7): 1559-1578.
- [48] XIE Wenming, NI Bingjie, SHENG Guoping, et al. Quantification and kinetic characterization of soluble microbial products from

- municipal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2016, 88: 703–710.
- [49] YANG Jixian, ZHANG Xuening, SUN Yilu, et al. Formation of soluble microbial products and their contribution as electron donors for denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 1159–1165.
- [50] ZHANG Xuening, SUN Yilu, MA Fang, et al. In-situ utilization of soluble microbial product (SMP) cooperated with enhancing SMP-dependent denitrification in aerobic–anoxic sequencing batch reactor[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 693: 133558.
- [51] ZHANG Xuening, SUN Yilu, MA Fang, et al. Role of soluble microbial product as an intermediate electron station linking C/N and nitrogen removal performance in sequencing batch reactor[J]. *Environmental Research*, 2020, 183: 109248.
- [52] ZHANG Shuai, SU Junfeng, ZHENG Zhijie, et al. Denitrification strategies of strain YSF15 in response to carbon scarcity: Based on organic nitrogen, soluble microbial products and extracellular polymeric substances[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314: 123733.
- [53] GLASS C, SILVERSTEIN J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation[J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 831–839.
- [54] SI Zheng, PENG Yongzhen, YANG Anming, 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.
- [55] QIAN Wenting, MA Bin, LI Xiyao, et al. Long-term effect of pH on denitrification: High pH benefits achieving partial-denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 444–449.
- [56] LU Huijie, CHANDRAN K, STENSEL D. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2014, 64: 237–254.
- [57] LI Wei, SHAN Xiaoyu, WANG Zhiyao, 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.
- [58] THOMSEN J K, GEEST T, COX R P. Mass spectrometric studies of the effect of pH on the accumulation of intermediates in denitrification by *paracoccus denitrificans* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60(2): 536–541.
- [59] CHOWDHURY P, VIRARAGHAVAN T, SRINIVASAN A. Biological treatment processes for fish processing wastewater: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(2): 439–449.
- [60] VENUGOPAL V, SASIDHARAN A. Seafood industry effluents: Environmental hazards, treatment and resource recovery[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 104758.
- [61] UYGUR A. Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(1): 61–66.
- [62] ZHAI Siyuan, JI Min, ZHAO Yingxin, et al. Shift of bacterial community and denitrification functional genes in biofilm electrode reactor in response to high salinity[J]. *Environmental Research*, 2020, 184: 109007.
- [63] JI Jiantao, PENG Yongzhen, WANG Bo, 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.
- [64] BI Chunxue, YU Deshuang, WANG Xiaoxia, et al. Performance and microbial structure of partial denitrification in response to salt stress: Achieving stable nitrite accumulation with municipal wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123559.
- [65] WANG Zhaozhao, GAO Peng, JI Ying, et al. Effects of salinity on the simultaneous anammox and denitrification process: Performance, sludge morphology and shifts in microbial communities[J]. *Royal Society Open Science*, 2021, 8(5): 202099.
- [66] ZHANG Qianqian, ZHANG Zhengzhe, GUO Qiong, et al. Analyzing the revolution of anaerobic ammonium oxidation (anammox) performance and sludge characteristics under zinc inhibition[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(7): 3221–3232.
- [67] NIES D H. Microbial heavy-metal resistance[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 51(6): 730–750.
- [68] 李鸿, 张立秋, 张绍青, 等. Cd²⁺胁迫对短程反硝化的影响与微生物群落变化[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(5): 10–16.
- LI Hong, ZHANG Liqiu, ZHANG Shaoqing, et al. Effects of Cd²⁺ stress on partial denitrification and change of microbial community[J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(5): 10–16.
- [69] 赖城, 周豪, 张大超, 等. 重稀土元素 Y(Ⅲ) 对短程反硝化工艺的影响: 性能、动力学和细菌活性[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(7): 3221–3228.
- LAI Cheng, ZHOU Hao, ZHANG Dachao, et al. Effect of heavy rare earth element yttrium on partial denitrification process [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(7): 3221–3228.
- [70] ZHANG Zhengzhe, ZHANG Qianqian, XU Jiajia, et al. Evaluation of the inhibitory effects of heavy metals on anammox activity: A batch test study[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 208–216.
- [71] GUTWIŃSKI P, CEMA G, ZIEMBIŃSKA-BUCZYŃSKA A, et al. Long-term effect of heavy metals Cr(Ⅲ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Pb(Ⅱ) on the anammox process performance[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 39: 101668.
- [72] WANG Yulin, NIU Qigui, ZHANG Xu, et al. Exploring the effects of operational mode and microbial interactions on bacterial community assembly in a one-stage partial-nitrification anammox reactor using integrated multi-omics[J]. *Microbiome*, 2019, 7(1): 122.
- [73] CAO Shenbin, DU Rui, ZHANG Hanyu, et al. Understanding the granulation of partial denitrification sludge for nitrite production[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124389.
- [74] CAO Shenbin, PENG Yongzhen, DU Rui, 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.

- [75] DU Rui, CAO Shenbin, ZHANG Hanyu, et al. Formation of partial-denitrification (PD) granular sludge from low-strength nitrate wastewater: The influence of loading rates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121273.
- [76] JI Jiantao, PENG Yongzhen, LI Xiyao, et al. Stable long-term operation and high nitrite accumulation of an endogenous partial-denitrification (EPD) granular sludge system under mainstream conditions at low temperature[J]. Bioresource Technology, 2019, 289: 121634.
- [77] JI Jiantao, PENG Yongzhen, WANG Bo, 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.
- [78] QIAN Jiuzhou, HAN Yi, GUO Jianbo, et al. Semi-starvation fluctuation driving rapid partial denitrification granular sludge cultivation in situ by microorganism exudate metabolites feedbacks[J]. Environmental Research, 2021, 196: 110938.
- [79] ZHANG Teng, CAO Jiashun, ZHU Qirong, et al. Revealing the characteristics and formation mechanisms of partial denitrification granular sludge for efficient nitrite accumulation driven by glycerol[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131195.
- [80] MA Chenyang, ZENG Wei, MENG Qingan, et al. Identification of partial denitrification granulation enhanced by low C/N ratio in the aspect of metabolomics and quorum sensing[J]. Chemosphere, 2022, 286: 131895.
- [81] LACKNER S, TERADA A, SMETS B F. Heterotrophic activity compromises autotrophic nitrogen removal in membrane-aerated biofilms: Results of a modeling study[J]. Water Research, 2008, 42(4/5): 1102-1112.
- [82] DU Rui, CAO Shenbin, PENG Yongzhen, et al. Combined partial denitrification (PD)-Anammox: A method for high nitrate wastewater treatment[J]. Environment International, 2019, 126: 707-716.
- [83] DU Rui, CAO Shenbin, WANG Shuying, et al. Performance of partial denitrification (PD)-ANAMMOX process in simultaneously treating nitrate and low C/N domestic wastewater at low temperature[J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 420-429.
- [84] CAO Shenbin, DU Rui, PENG Yongzhen, et al. Novel two stage partial denitrification (PD)-Anammox process for tertiary nitrogen removal from low carbon/nitrogen (C/N) municipal sewage[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 107-115.
- [85] CUI Bin, YANG Qing, LIU Xiuhong, et al. Achieving partial denitrification-anammox in biofilter for advanced wastewater treatment[J]. Environment International, 2020, 138: 105612.
- [86] MA Bin, PENG Yongzhen, ZHANG Shujun, et al. Performance of anammox UASB reactor treating low strength wastewater under moderate and low temperatures[J]. Bioresource Technology, 2013, 129: 606-611.
- [87] XU Xinxin, MA Bin, LU Wenkang, et al. Effective nitrogen removal in a granule-based partial-denitrification/anammox reactor treating low C/N sewage[J]. Bioresource Technology, 2020, 297: 122467.
- [88] DU Rui, CAO Shenbin, LI Xiangchen, et al. Efficient partial-denitrification/anammox (PD/A) process through gas-mixing strategy: System evaluation and microbial analysis[J]. Bioresource Technology, 2020, 300: 122675.
- [89] JIANG Hao, WANG Zhong, REN Shang, et al. Enrichment and retention of key functional bacteria of partial denitrification-Anammox (PD/A) process via cell immobilization: A novel strategy for fast PD/A application[J]. Bioresource Technology, 2021, 326: 124744.
- [90] AHMAD H A, GUO Beibei, ZHUANG Xuming, et al. A twilight for the complete nitrogen removal via synergistic partial-denitrification, anammox, and DNRA process[J]. Npj Clean Water, 2021, 4: 31.
- [91] LU Wenkang, MA Bin, WANG Qingqing, et al. Feasibility of achieving advanced nitrogen removal via endogenous denitrification/anammox[J]. Bioresource Technology, 2021, 325: 124666.
- [92] DENG Yangfan, WU Di, HUANG Hao, et al. Exploration and verification of the feasibility of sulfide-driven partial denitrification coupled with anammox for wastewater treatment[J]. Water Research, 2021, 193: 116905.
- [93] MAI Yingwen, LIANG Yuhai, CHENG Mingshuang, et al. Coupling oxidation of acid volatile sulfide, ferrous iron, and ammonia nitrogen from black-odorous sediment via autotrophic denitrification-anammox by nitrate addition[J]. Science of the Total Environment, 2021, 790: 147972.
- [94] ZHAO Qi, CHEN Kaiqi, LI Jianwei, et al. Pilot-scale evaluation of partial denitrification/anammox on nitrogen removal from low COD/N real sewage based on a modified process[J]. Bioresource Technology, 2021, 338: 125580.
- [95] LU Wenkang, ZHANG Yanli, WANG Qingqing, 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.
- [96] GAO Ruitao, PENG Yongzhen, LI Jianwei, et al. Nitrogen removal from low COD/TIN real municipal sewage by coupling partial denitrification with anammox in mainstream[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128221.
- [97] CUI Huihui, ZHANG Liang, ZHANG Qiong, et al. Advanced nitrogen removal from low C/N municipal wastewater by combining partial nitrification-anammox and endogenous partial denitrification-anammox (PN/A-EPD/A) process in a single-stage reactor[J]. Bioresource Technology, 2021, 339: 125501.
- [作者简介] 徐云翔(1996—), 硕士研究生。E-mail: 943804055@qq.com。通讯作者: 沈耀良, 博士, 教授。E-mail: ylshen@mail.usts.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-06-30(修改稿)