



文章栏目: Anammox⁺生物脱氮工艺与应用

DOI 10.12030/j.cjee.202304024 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

邢保山, 张亮, 曹效鑫, 等. Anammox⁺脱氮工艺的研究现状和展望 (代序言) [J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1071-1074.

Anammox⁺脱氮工艺的研究现状和展望 (代序言)

邢保山¹, 张亮², 曹效鑫³, 陈荣^{1,✉}

1. 西安建筑科技大学, 陕西省环境工程重点实验室, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 北京 710055; 2. 北京工业大学城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124; 3. 中国水环境集团有限公司, 北京 101101

自 20 世纪 90 年代厌氧氨氧化 (anammox) 机制被发现以来, 国内外学界和工程界围绕 anammox 开展了诸多研究并推进其工程应用。相比传统生物脱氮工艺, anammox 的低碳节能优势明显, 已促使研究者将其应用于各类含氮污废水的处理。面对不同的需求, 国内外研究者将 anammox 与其他氮循环、碳循环、磷循环、硫循环、铁循环等过程进行组合, 产生了诸多 Anammox⁺工艺, 从而实现以 anammox 为中心的多过程协同污染物治理和资源能源回收。为更好地总结梳理该领域的最新成果, 《环境工程学报》编辑部邀请国内学界的陈荣教授、张亮教授和工程界的曹效鑫正高级工程师组织了“Anammox⁺生物脱氮工艺与应用”专题。本文梳理和总结了 Anammox⁺脱氮工艺的类型和组合工艺进展, 并对 Anammox⁺工艺在工程应用中存在的问题和挑战进行了讨论, 作为该专题的代序言。

1 基于不同元素循环的 Anammox⁺脱氮工艺原理及开发现状

1) N-N 耦合 Anammox⁺工艺。Anammox 能在厌氧条件下将氨氮和亚硝氮同步转化生成氮气^[1], 但实际废水中通常存在亚硝氮来源不足的问题。为实现 anammox 的持续高效稳定运行, 将其与短程硝化过程进行耦合, 形成了短程硝化-厌氧氨氧化 (partial nitrification/anammox, PN/A) 组合工艺^[2]。通过工艺调整或关键参数调控将短程硝化产生的亚硝氮与进水氨氮混合后进入 anammox 单元, 或通过碱度与进水氨氮的摩尔比实现半短程硝化^[3], 均能满足 anammox 对氨氮和亚硝氮的化学计量比需求。该工艺通常采用两段式进行调控实现, 为节省占地面积, 通过反应器构型优化集成或通过投加填料等方式, 已衍生出多种类型的一段式 PN/A 工艺^[4]。PN/A 工艺已在一些废水处理中开展了工程化应用^[5], 但仍存在亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 难以长期稳定抑制致使短程硝化中亚硝氮积累率不高的问题。采取泥龄淘洗、游离氨和游离亚硝酸交替抑制或曝气膜供氧等调控措施^[6-8], 能较好地实现 PN/A 工艺中氨氧化菌 (ammonium-oxidizing bacteria, AOB) 和 anammox 菌的有效富集增殖。

随着硝酸盐异化还原为铵 (dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA) 和完全氨氧化 (Comammox)^[9] 等新型氮循环过程相继被发现, 将自然界氮循环过程中与 anammox 脱氮过程进行组合 (图 1), 目前仍是 Anammox⁺组合工艺开发和应用的热点。

收稿日期: 2023-03-30; 录用日期: 2023-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52270049; 52100162)

第一作者: 邢保山 (1987—), 男, 博士, 副教授, baoshanxing@xauat.edu.cn; ✉通信作者: 陈荣 (1980—), 男, 博士, 教授, chenrong@xauat.edu.cn

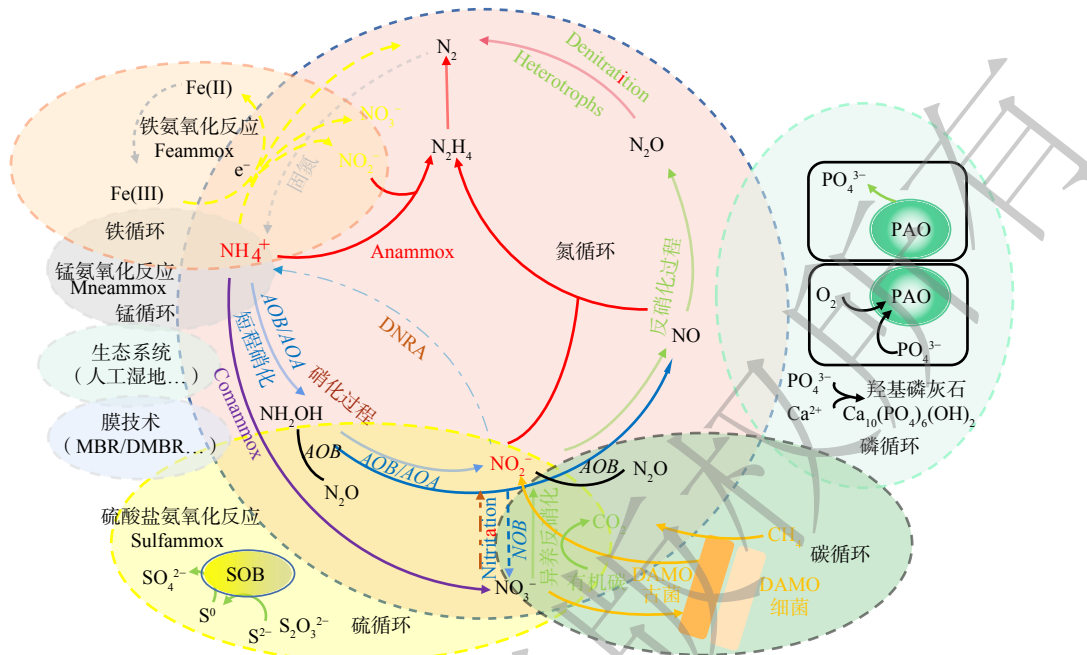


图 1 典型 Anammox⁺脱氮工艺及其关键代谢转化途径示意图

Fig. 1 Schematic of the typical anammox-based nitrogen removal processes including various key metabolic transformation pathways

2) N-C 耦合 Anammox⁺工艺。氮循环通常与生物圈其他元素循环过程存在交叉耦联现象。含氮废水组分复杂，通常除氮外仍有碳、磷、硫、铁、锰等元素。面对复杂含氮废水处理工程实际需求，将 anammox 与其他元素循环过程组合是师法自然进行水污染治理的有效途径。由于 anammox 理论最大脱氮率 (89%) 不能满足深度脱氮需求，故将 anammox 与反硝化 (以有机碳源为电子供体) 进行组合，形成了 anammox 和短程反硝化 (partial denitrification, PD) 组合工艺 (PD/A)^[10]。该工艺能将 anammox 产生的亚硝氮通过短程反硝化菌将其转化生成亚硝氮再供给 anammox 菌，理论上能够实现 100% 脱氮，具有一定工程应用潜力。此外，基于 PN、anammox 和 PD 的组合也衍生了同步部分硝化-厌氧氨氧化-反硝化 (simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification, SNAD) 等工艺^[11]。

此外，在有机碳源捕获和厌氧产甲烷过程中，厌氧消化液通常含有高浓度氨氮，但同时沼液中通常含有溶解性甲烷。反硝化厌氧甲烷氧化 (denitrifying anaerobic methane oxidation, DAMO) 能够通过 DMAO 古菌将亚硝氮转化为亚硝氮，也能通过 DAMO 细菌将亚硝氮转化为氮气。将 anammox 与 DAMO 耦合能够实现深度生物脱氮的同时降低温室气体排放，进而形成了另一种 Anammox⁺氮-碳循环新工艺^[12]。该工艺工程应用的瓶颈在于 anammox 菌和 DAMO 菌两类增殖缓慢功能菌的高效富集。利用膜生物反应器提高功能微生物的停留时间有利于两类菌群的富集增殖。

3) N-P 耦合 Anammox⁺工艺。面向实际工程废水同步脱氮除磷需求，将生物除磷 (如聚磷菌, phosphorus accumulating organisms, PAO) 或化学沉淀除磷与 anammox 进行组合，产生了多种组合工艺，如同步硝化-内源反硝化除磷 (simultaneous nitrification-endogenous denitrification and phosphorus removal, SNEDPR) 工艺^[13]、羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HAP) 工艺^[14]和部分反硝化-厌氧氨氧化-生物除磷-发酵和部分硝化 (partial denitrification, anammox-biological phosphorus removal, fermentation and partial nitrification, PDA-PFPN) 工艺^[15]等。相关工艺能够实现废水低碳脱氮的同时回收磷资源，对于全球磷资源循环回用意义重大。其中，HAP-anammox 组合工艺中形成的羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

结晶沉淀可作为 anammox 颗粒污泥的内核, 能避免高负荷下 anammox 颗粒污泥因中空上浮大量流失的问题, 因而可增强颗粒污泥沉降性能^[16]。

4) N-S 耦合 Anammox⁺工艺。硫元素在自然界中的存在形态多, 在废水中多以硫酸根或硫化物的形式存在。脱氮硫杆菌能将硝氮或亚硝氮和硫化物同步转化生成氮气和单质硫, 将其与 anammox 进行组合, 能实现深度脱氮的同时实现硫资源回收。将 anammox 与硫基反硝化 (sulfur-based denitrification, SD) 组合形成 SDA 工艺, 还可以同时缓解水中有毒组分 (如 S²⁻或 SCN⁻) 对 anammox 菌的抑制作用^[17]。其中, 硫基反硝化过程可将 anammox 产生的硝氮转化为亚硝氮, 然后供给 anammox 实现深度脱氮, 同时将还原态硫 (S⁰、S²⁻或 S₂O₃²⁻等) 转化成硫酸根^[18-19]。SDA 工艺能显著节省电子供体消耗, 从而简化水处理工艺流程。然而, 由于硫的形态较多 (如 S²⁻、S⁰、S₂O₃²⁻、S₄O₆²⁻、SO₃²⁻和 SO₄²⁻等), 硫氧化菌 (sulfur oxidizing bacteria, SOB) 代谢途径多样, 未来仍需对 SDA 工艺的动力学、微生物学和模型评估及更大规模的实际工程应用开展系统深入的研究。

5) N-Fe 耦合 Anammox⁺工艺。铁氨氧化 (Feammox) 是 2006 年 SAWAYAMA 发现的铁还原菌催化氨氧化耦合铁还原的生物反应^[20], 可在室温条件下以 Fe(III) 为电子受体, 无需曝气和有机碳即可将氨氮转化生成氮气、亚硝氮或硝态氮。该工艺在单一系统中能同步实现 Feammox、anammox 和反硝化多途径耦合脱氮^[21], 但工艺长期稳定性和运行参数仍需优化探究。此外, Feammox 仍存在转化效率低的问题, 亟需寻找有效的提升方法以便于其工程应用。类似 Feammox 过程, 研究者发现在自然界中也存在锰氨氧化反应 (Mnammx)^[22], 将其与 anammox 进行组合有望提供一种新的脱氮途径, 但目前有关 anammox 耦合 Mnammx 的组合工艺研究鲜见报道。

6) 多过程耦合 Anammox⁺工艺。在 N-N 循环、N-C 循环、N-P 循环、N-S 循环和 N-Fe 循环的基础上, 为应对更复杂的水质和环境条件, 3 种或更多元素循环衍生了更多以 anammox 为脱氮核心的多过程耦合 Anammox⁺工艺 (图 1), 如 C-N-S 同步脱除工艺, C-N-P 同步脱除工艺等组合工艺。鉴于多元素循环涉及多菌群的协同代谢, 因此, 探明组合工艺中核心菌群间的平衡并实现精准调控, 是多过程耦合 Anammox⁺工艺实现工程化应用的重要前提。此外, 实现长期稳定运行亦为工业化推广应用的重要前提。

2 Anammox⁺组合工艺的研究现状

1) Anammox⁺膜技术组合工艺。Anammox 实际工程应用中, 除了存在亚硝氮来源不足和产生硝氮影响深度脱氮效率外, anammox 菌倍增时间长也是其工业化应用亟待解决的关键问题^[23]。因此, 将其与膜技术结合能够有效增加菌群截留, 如将 anammox 与厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR)^[24]或厌氧动态膜反应器 (anaerobic dynamic membrane bioreactor, AnDMBR) 结合^[25], 可缩短系统启动时间, 增加系统运行稳定性。此外, 鉴于曝气膜技术的进步, 将曝气膜生物反应器 (membrane aerated biofilm reactor, MABR) 与 PN/A 或 PN/PD/A 组合^[7], 能在最小的空间内形成良好的好氧-缺氧-厌氧的生态位, 用更小的能耗实现高效稳定脱氮, 因而逐渐成为国内外学者和工程界关注的热点。

2) Anammox⁺生态组合工艺。Anammox 与人工湿地组合^[26]可形成兼具生物脱氮、植物固氮和生态景观多重功效的 Anammox⁺生态类组合工艺。将人工湿地-anammox-微生物燃料电池进行组合, 可低成本实现有机物和氮素同步脱除^[27]。此外, 仿照自然生境构建藻类和 anammox 的菌藻共生系统^[28], 在实现污染物去除的同时, 还可收获藻类生物质并用于以藻类为底物的资源能源回收。

3 结语

Anammox 脱氮途径在自然生境中广泛存在, 通过其与多元素循环过程的耦合, 衍生了以 anammox 为核心的诸多 Anammox⁺工艺。国内外学界和工程界仍需重点关注以下 3 点内容: 一是提高 anammox 菌群丰度, 明确 anammox 菌与其他共生菌群的营养代谢关系, 明晰 anammox 混培菌共存下的脱氮机理; 二是面向低碳深度脱氮需求, 按需将 Anammox⁺工艺进行多过程组合升级, 探明关键功能菌群的协同代谢途径, 提出组合工艺的增效调控方法, 最大限度减少温室气体排放; 三是针对不同类型含氮废水, 开展多场景 Anammox⁺工艺的应用和集成优化, 开展长期运行效能评

估, 以推动 Anammox⁺工艺更大的规模工程化应用。

参考文献

- [1] STROUS M, FUERST J A, KRAMER E H M, et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete[J]. *Nature*, 1999, 400(6743): 446-449.
- [2] WANG J, LIANG J, NING D, et al. A review of biomass immobilization in anammox and partial nitrification/anammox systems: Advances, issues, and future perspectives[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 821: 152792.
- [3] XING B S, JI Y X, YANG G F, et al. Start-up and stable operation of partial nitritation prior to ANAMMOX in an internal-loop airlift reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 120: 458-466.
- [4] CHEN R, JI J, CHEN Y, et al. Successful operation performance and syntrophic micro-granule in partial nitritation and anammox reactor treating low-strength ammonia wastewater[J]. *Water Research*, 2019, 155: 288-299.
- [5] HAN X, ZHANG S, YANG S, et al. Full-scale partial nitritation/anammox (PN/A) process for treating sludge dewatering liquor from anaerobic digestion after thermal hydrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122380.
- [6] DUAN H, YE L, LU X, et al. Overcoming nitrite oxidizing bacteria adaptation through alternating sludge treatment with free nitrous acid and free ammonia[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 4(53): 1937-1946.
- [7] LI M, LI Y, WANG N, et al. Achieving efficient nitrogen removal in a single-stage partial nitrification-anammox-partial denitrification (PN/A/PD) membrane aerated biofilm reactor (MABR)[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103100.
- [8] LI J, LI J, GAO R, et al. A critical review of one-stage anammox processes for treating industrial wastewater: Optimization strategies based on key functional microorganisms[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 498-505.
- [9] DAIMS H, LEBEDEVA E V, PJEVAC P, et al. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria[J]. *Nature*, 2015, 528(7583): 504-509.
- [10] DU R, PENG Y, CAO S, et al. Advanced nitrogen removal from wastewater by combining anammox with partial denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 497-504.
- [11] LAN C, KUMAR M, WANG C, et al. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(9): 5514-5519.
- [12] LIU T, LI J, KHAI LIM Z, et al. Simultaneous removal of dissolved methane and nitrogen from synthetic mainstream anaerobic effluent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 12(54): 7629-7638.
- [13] WANG X, WANG S, ZHAO J, et al. A novel stoichiometries methodology to quantify functional microorganisms in simultaneous (partial) nitrification-endogenous denitrification and phosphorus removal (SNEDPR)[J]. *Water Research*, 2016, 95: 319-329.
- [14] ZHANG Y, MA H, LIN L, et al. Enhanced simultaneous nitrogen and phosphorus removal performance by Anammox-HAP symbiotic granules in the attached film expanded bed reactor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 10989-10998.
- [15] FAN Z, ZENG W, LIU H, et al. A novel partial denitrification, anammox-biological phosphorus removal, fermentation and partial nitrification (PDA-PFPN) process for real domestic wastewater and waste activated sludge treatment[J]. *Water Research*, 2022, 217: 118376.
- [16] CHEN Y, GUO G, LI Y. A review on upgrading of the anammox-based nitrogen removal processes: Performance, stability, and control strategies[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 364: 127992.
- [17] DENG Y, ZAN F, HUANG H, et al. Coupling sulfur-based denitrification with anammox for effective and stable nitrogen removal: A review[J]. *Water Research*, 2022, 224: 119051.
- [18] YUAN Y, LI X, LI B. Autotrophic nitrogen removal characteristics of PN-anammox process enhanced by sulfur autotrophic denitrification under mainstream conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123926.
- [19] SUN X, DU L, HOU Y, et al. Endogenous influences on anammox and sulfocompound-oxidizing autotrophic denitrification coupling system (A/SAD) and dynamic operating strategy[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 264: 253-260.
- [20] SAWAYAMA S. Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, 101(1): 70-72.
- [21] XIA Q, AI Z, HUANG W, et al. Recent progress in applications of Feammox technology for nitrogen removal from wastewaters: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127868.
- [22] CHEN S, DING B, QIN Y, et al. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation mediated by Mn(IV)-oxide reduction from agricultural drainage ditches into Jiuli River, Taihu Lake Basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134512.
- [23] WANG L, GU W, LIU Y, et al. Challenges, solutions and prospects of mainstream anammox-based process for municipal wastewater treatment[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 820: 153351.
- [24] CHEN F, QIAN Y, CHENG H, et al. Recent developments in anammox-based membrane bioreactors: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 857: 159539.
- [25] ZHU Y, CAO L, WANG Y. Characteristics of a self-forming dynamic membrane coupled with a bioreactor in application of anammox processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 22(53): 13158-13167.
- [26] NEGI D, VERMA S, SINGH S, et al. Nitrogen removal via anammox process in constructed wetland - A comprehensive review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135434.
- [27] SRIVASTAVA P, YADAV A K, GARANIYA V, et al. Electrode dependent anaerobic ammonium oxidation in microbial fuel cell integrated hybrid constructed wetlands: A new process[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 698: 134248.
- [28] ZHANG Y, WANG J, PENG S, et al. Autotrophic biological nitrogen removal in a bacterial-algal symbiosis system: Formation of integrated algae/partial-nitrification/anammox biofilm and metagenomic analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135689.

(责任编辑: 靳炜)