

铁型反硝化脱氮技术研究进展

于妍¹,刘宁¹,廖祖刚¹,赵剑强^{1,2},张倩倩^{1,2*} (1.长安大学水利与环境学院,陕西 西安 710054; 2.长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,陕西 西安 710054)

摘要: 传统反硝化工艺是非常有效的废水脱氮技术,具有反应快、效率高等优点,但受废水中有机碳源浓度影响较大。废水中碳源不足不能满足生物反硝化脱氮的需求且会导致总氮(TN)去除率偏低,而投加外源有机碳源会提高处理成本,极易造成二次污染,因而传统反硝化工艺对低碳氮比(C/N)废水脱氮处理具有一定局限性。铁型反硝化脱氮技术作为自养反硝化脱氮技术之一,具有高效、经济、产物具有回收价值等优点,可有效解决传统异养反硝化存在的不足。总结了硝酸盐废水的来源及危害,阐明铁型反硝化脱氮过程的反应机理。通过阐述 pH 值、温度、铁氮物质的量比(Fe/N)等对铁型自养反硝化脱氮效能的影响,综述了铁型反硝化脱氮系统的性能强化措施。

关键词: 硝酸盐氮; 自养反硝化; 亚铁反硝化; 零价铁反硝化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2022)01-0083-09

Research progress of iron-type denitrification removal technology. YU Yan¹, LIU Ning¹, LIAO Zu-gang¹, ZHAO Jian-qiang^{1,2}, ZHANG Qian-qian^{1,2*} (1.School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China). *China Environmental Science*, 2022,42(1): 83~91

Abstract: Traditional denitrification process with the advantages of fast reaction and high efficiency is a very effective nitrogen removal technology for wastewater treatment, but it is greatly affected by the concentration of organic carbon source in wastewater. The lack of carbon source in wastewater can not meet the requirements of biological denitrification and lead to a lower total nitrogen (TN) removal rate, and the addition of exogenous organic carbon source will increase the treatment cost and easily cause secondary pollution. Therefore, the traditional denitrification process has certain limitations on the nitrogen removal treatment for low C/N wastewater. As one of the autotrophic denitrification technologies, iron-type denitrification technology has the advantages of higher nitrogen removal efficiency, lower operation cost and the product has recycling value, which can effectively solve the shortcomings of traditional heterotrophic denitrification. The sources and harm of nitrate wastewater were summarized, and the reaction mechanism of iron-type denitrification process was elucidated. The effects of pH, temperature and molar ratio of iron to nitrogen (Fe/N) on the denitrification efficiency of iron-type autotrophic denitrification were discussed, and the performance strengthening measures of iron-type denitrification system were summarized.

Key words: nitrate; autotrophic denitrification; ferrous denitrification; zero-valent iron denitrification

水中硝酸盐污染主要来源于生活污水^[1]、工业废水、垃圾渗滤液^[2]、农业氮肥和灌溉污水^[3-4]等。水体硝酸盐污染会对人体健康造成危害,主要包括以下两个方面:①诱发亚铁血红蛋白症;②婴儿的“蓝婴病”^[5]。对自然环境的危害主要包括两个方面:①导致水体富营养化,引起水生生物死亡,破坏生物多样性;②降低农作物产品品质和营养价值。由于硝酸盐的毒性作用,世界卫生组织和美国环保署规定饮用水中硝酸盐氮(NO_3^- -N)的最高浓度为 10mg/L^[6-7]。在中国,饮用水中 NO_3^- -N 的标准也从 2000 年的 20mg/L 改为 10mg/L^[8]。

针对水体存在的 NO_3^- -N 污染,研究者们已经提出多种处理方法,主要分为物化法和生物法。其中物

化法包括电化学法、吸附和化学还原等方法。然而,这些处理方法在一定程度上存在不足。比如,运行成本高、难以维护或产生浓缩废物等缺点^[9]。传统生物法通过利用反硝化细菌这类异养微生物,在缺氧和无氧的条件下经过一系列生物反应,将 NO_3^- -N 转化为氮氧化物(N_xO)和氮气(N_2)^[10]达到脱氮目的。但是,传统反硝化是以有机物作为碳源和电子供体的异养反硝化,是将氮素转化为气态氮素化合物得以去除^[11]。碳源的供应对异养反硝化过程尤其重要,当异

收稿日期: 2021-05-15

基金项目: 中国博士后科学基金资助(2020M673324);陕西省自然科学基金资助项目(2021JQ-274);中央高校基本科研业务费项目(300102291103)

* 责任作者,副教授, anammox@chd.edu.cn

养反硝化过程碳源不足时,会导致反硝化速率降低或中间产物亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)积累^[12-13],致使脱氮过程不彻底.我国污水处理厂污水碳源不足的情况普遍存在,污水中所含碳源难以满足生物反硝化脱氮的需求,对传统废水反硝化脱氮效能有很大限制,导致总氮(TN)去除率偏低,需要额外投加碳源,以满足异养反硝化脱氮过程电子供体的供应^[14-15].然而,外加碳源极易引起二次污染,且经济性较差.因此,自养反硝化技术具有较大的研究价值.

自养反硝化技术是指自养反硝化细菌以 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等作为碳源,以 S^{2-} 、 Fe(II) 、 H_2 等无机离子作为电子供体,以 NO_3^- -N或 NO_2^- -N作为电子受体发生的生物脱氮过程.与传统反硝化技术相比,自养反硝化技术具有节约成本、不产生二次污染等优点.自养反硝化技术主要包括氢自养反硝化^[16]、硫型自养反硝化^[17-18]和铁型自养反硝化^[19-21].不同类型自养反硝化技术特点如表 1 所示.其中,铁型自养反硝化具有较大研究潜力,是目前自养反硝化技术研究的重要方向.

表 1 不同类型自养反硝化反应间特点对比
Table 1 Characteristics of different types of autotrophic denitrification process

类型	电子供体	产物或中间产物	优点	不足	参考文献
氢型	H_2	NO_2^- -N、 N_2 、 H_2O	环境友好、利用率高、稳定性高	H_2 制备和供应困难,导致运行成本升高	[17]
硫型	还原态硫	N_2 、硫酸盐	经济性好、稳定性高、废水资源化利用潜力大、反硝化效能高	反应产物硫酸盐污染水体	[19]
铁型	Fe^0 或 Fe(II)	N_2 、 NO_2^- -N、铁氧化物	成本低廉、处理效能高、反应产物多效	铁形态变化影响硝化效能	[21]

铁型反硝化脱氮技术具有广阔的前景和研究潜力.本文通过概述铁型反硝化脱氮技术反应原理、影响因素、研究进展等方面,阐述该技术的反应过程、反应机理和技术强化措施,对该技术的经济性、高效性以及环境友好性进行评估,并进一步探讨铁型反硝化脱氮技术未来的发展前景.

1 铁氧化反硝化现象的发现

1996 年德国学者 Straub 等^[22-23]在自然环境和

城市环境的水体沉积物中发现存在以 Fe(II) 为电子供体的反硝化现象.自此,铁型反硝化的研究被众多学者关注.Straub 等^[24]在厌氧条件下培养并分离出纯的 Fe(II) 氧化反硝化细菌.在实验过程中,由于三价铁(Fe(III))和亚硝酸盐的形成,硝酸盐的去除率高于理论值.据此推测, Fe(II) 在无氧条件下的生物氧化也可能是通过不依赖光的、以硝酸盐为电子受体的化能自养型微生物代谢过程实现的.同时,在淡水、微咸水和海洋沉积物以及土壤中也发现了具有类似功能的几种微生物,它们都能够以硝酸盐作为电子受体,利用 Fe(II) 作为电子供体,发生反硝化反应^[25].

铁型反硝化脱氮过程可能包括两部分:(1)硝酸盐与 Fe(II) 的非生物作用;(2)微生物参与的生物反应. Fe(II) 可被反硝化过程中产生的亚硝酸盐和 NO 等活性氮化物非生物氧化,利用 Fe(II) 和 NO_2^- 的非生物作用将 NO_2^- 还原为 N_2O .通过催化分解 N_2O 或以 N_2O 作为甲烷氧化剂进行能量回收,反应产物为 N_2 .Scherson 等^[26]研究表明,用 Fe(II) 进行非生物还原时,90%以上的 NO_2^- 可转化为 N_2O ,氮素的去除率可达 98%.尽管依赖微生物的硝酸盐 Fe(II) 氧化已发现 20 多年,且被证明在现代^[27]和古代^[28]全球铁循环中都起着关键作用.同时,微生物依赖的硝酸盐铁氧化能力是普遍存在的,而且所有硝酸盐还原细菌可能都具备这种铁氧化能力^[29].但目前为止,人们对其潜在的生化机理或遗传机制知之甚少.

自 Fe(II) 氧化反硝化细菌(NDFO)被发现以来,亚铁型反硝化的反应机制及其代谢机理一直是研究者们研究的焦点. Fe(II) 氧化反硝化微生物已被证明可以氧化可溶性和不溶性 Fe(II) ^[30-31],并产生各种不溶性混价铁矿物产品.大多数分离的硝酸盐还原 Fe(II) 氧化微生物是混合营养型,需要有机共基质才能生长.这意味着 Fe(II) 是被异养反硝化过程中形成的亚硝酸盐化学氧化,关于 Fe(II) 被酶氧化到什么程度目前还存在争议,因为还没分离到中性 Fe(II) 氧化和硝酸盐还原自养菌来证实酶途径的存在.虽然已经分离出混合营养型 Fe(II) 氧化反硝化细菌,但由于反硝化过程中产生的亚硝酸盐,反应过程仍很复杂.Jamieson 等^[32]对 Fe(II) 的化学反硝化动力学进行了研究,发现有机配体,尤其是细菌产生的胞外多聚物在促进 Fe(II) 的非生物氧化中具有重要作用.然而,

仅靠亚硝酸盐的产生并不能反映观察到的 Fe(II)氧化程度,该研究认为 60%~75%的 Fe(II)氧化归因于酶的催化作用。

2 铁型反硝化反应原理

铁型自养反硝化是指自养反硝化细菌以 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等作为碳源,以 Fe(II)或 Fe^0 作为电子供体,以 NO_3^- -N 或 NO_2^- -N 作为电子受体进行的脱氮过程, Fe^0 或 Fe(II)盐都可作为铁型反硝化的电子供体.铁型反硝化的化学反应方程式如下:

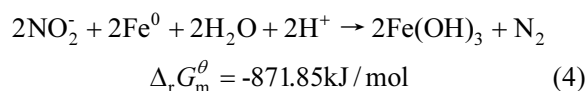
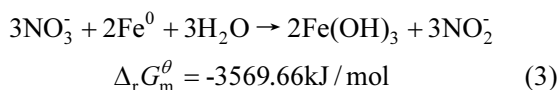
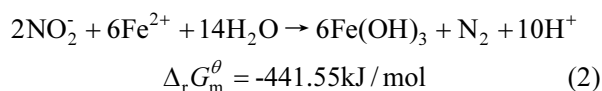
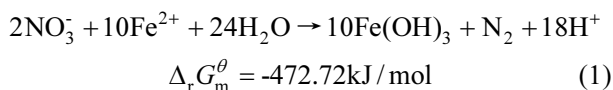


表 2 Fe^0 和 Fe(II)反硝化性能对比^[36]

Table 2 Performance of zero-valent iron and ferrous denitrification^[36]

铁型自养反硝化	电子受体	反应消耗 Fe/N	电极电位优势	结论
Fe(II)	NO_3^- -N 和 NO_2^- -N	5:1 和 3:1	$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 高于 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^0$ 的标准电极电位	与 Fe(II)相比, Fe^0 供电子潜能大,更宜作铁型反硝化电子供体材料
Fe^0	NO_3^- -N 和 NO_2^- -N	2:3 和 1:1	0.447V	

以 Fe(II)作为电子供体、 NO_3^- 和 NO_2^- 为电子受体的铁型反硝化过程消耗的 Fe/N(物质的量比)分别为 5:1 和 3:1,以 Fe^0 作为电子供体、 NO_3^- 和 NO_2^- 为电子受体的铁型反硝化过程消耗的 Fe/N 分别为 2:3 和 1:1.从氧化还原电位的角度评价, NO_3^-/N_2 高于 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电位 0.699V, NO_2^-/N_2 高于 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电位 0.268V, NO_3^-/N_2 高于 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^0$ 的标准电极电位 1.146V, NO_2^-/N_2 高于 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^0$ 的标准电极电位 0.715V^[33].从电极电位角度评价,铁型反硝化过程电子正向传递,微生物能够从该过程获得能量^[34].以 Fe^0 作为反硝化的电子供体,铁型反硝化电极电位优势更大.Liu 等^[35]研究得出,以 Fe^0 作为电子供体的反硝化过程电极电势分别高出氢型、硫化物型及乙酸型反硝化 0.019、0.209、

0.152.因此, Fe^0 反硝化过程更易发生且比 Fe(II)反硝化更具供电子潜能,可作为铁型反硝化电子供体的优选材料,具体如表 2 所示。

3 亚铁自养反硝化脱氮技术研究进展

Fe(II)在环境中普遍存在,价格低廉,多用于废水处理过程中悬浮物的混凝沉淀环节.目前,国内对 Fe(II)自养反硝化的研究较少,对其反应机理的研究处于初步探索阶段。

研究表明,Fe(II)用于硝酸盐废水反硝化脱氮可提高系统的脱氮效能,且反硝化污泥具有比厌氧消化污泥更高的亚铁型硝酸盐还原活性,可作为亚铁型硝酸盐还原技术的优质菌源^[36].Zhang 等^[37]建立了基于反硝化颗粒污泥的亚铁型厌氧铁氧化系统,在反应器脱氮效能、反应器运行稳定性和脱氮经济性 3 个方面展现出较好的成绩.反硝化颗粒污泥对 NO_3^- -N 的去除负荷和效率分别为 $(0.20 \pm 0.02) \text{ kg-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $(95.58 \pm 2.29)\%$.在基于反硝化颗粒污泥的厌氧 Fe(II)氧化条件下,反硝化颗粒污泥的铁消耗量和积累量分别为 $(2.41 \pm 0.41) (\text{Fe}/\text{N})$ 和 $(34.54 \pm 3.81)\% (\text{wt}\%)$.在门、属水平上进一步论证了厌氧 Fe(II)氧化过程中的优势菌群为反硝化颗粒污泥,反硝化颗粒污泥中的亚硝酸单胞菌(*NitroSomonadales*)、地发菌属(*Geothrix*)和硫杆菌(*Desulforhabdus*)在厌氧 Fe(II)氧化过程中起重要作用.该研究结果进一步证明 Fe(II)对反硝化脱氮过程具有促进作用,有助于推动厌氧 Fe(II)氧化强化工艺在硝酸盐污染控制中的研究及应用。

尽管 Fe(II)的投加有利于提高反硝化系统的脱氮效能,但在维持系统的稳定连续运行方面仍有所欠缺.Wang 等^[38]利用杭州某城市污水处理厂污泥为接种污泥,研制了一种新型铁基反硝化(Fe(II)-CAD)反应器. Fe(II)-CAD 反应器的脱氮效果显著,其中 NO_3^- -N 的容积负荷(VLR)为 $(0.26 \pm 0.01) \text{ kg-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,容积去除负荷(VRR)为 $(0.09 \pm 0.03) \text{ kg-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;Fe(II)的容积负荷(VLR_{Fe(II)})为 $(3.10 \pm 0.24) \text{ kg-Fe}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,容积去除负荷(VRR_{Fe(II)})为 $(1.69 \pm 0.26) \text{ kg-Fe}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$.通过高通量测序,发现 Fe(II)-CAD 反应器污泥中富含 Fe(II)氧化硝酸盐还原菌,包括罗河杆菌(*Rhodanobacter*)、水恒杆菌(*Mizugakiibacter*)、硫磺菌(*Sulfuricella*)、丛毛单胞菌属(*Comamonas*)和嘉利

翁氏菌属(*Gallionella*).反应过程中产生的铁屑在功能微生物周围形成不规则形状的亮黄色铁垢,铁垢导致 Fe(II)-CAD 反应器污泥比活性下降,造成污泥失活,对系统稳定性产生不利影响.Tian 等^[39]采用污水处理厂污泥浓缩池中活性污泥作为接种污泥启动上流式厌氧污泥床反应器(UASB),以碳酸氢钠为唯一碳源,运行亚铁型自养反硝化反应器.在 Fe(II)自养反硝化反应器中观察到被 Fe(II)氧化产物覆盖的微生物细胞复合体沉淀物生成,且其具有一定磁性.对 Fe(II)氧化产物进一步表征,发现 Fe(II)氧化产物主要由铁氧化物和氢氧化铁组成^[40-41].

目前,对 Fe(II)反硝化过程中微生物的代谢方式主要有2种推测^[42]:(1) Fe(II)被微生物吸收后在细胞周质空间内进行氧化,氧化产物则运送至细胞外(图1a);(2) Fe(II)在细胞外被氧化,产物留在细胞外.Fe(II)提供的电子由电子穿梭体或细胞色素 c 接受并传递至电子传递链,用于 NO_3^- -N 还原(图1b).细胞周围形成的铁垢可能会阻碍养分的吸收和代谢物的外流,导致细胞代谢活性下降,甚至细胞死亡^[44].因此,解决铁垢造成的污泥失活问题是维持亚铁型反硝化脱氮系统连续稳定运行的关键.

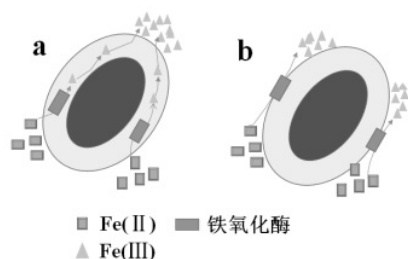


图1 厌氧铁氧化微生物代谢途径^[43]

Fig.1 Hypothetical mechanism for NAFO process^[43]

由于亚铁型自养反硝化反应器中生成的 Fe(III)矿物具有除磷能力^[45],则亚铁型自养反硝化脱氮技术同时兼具废水脱氮与除磷功效.Wei 等^[46]发现污水处理厂化学除磷过程产生大量含铁化学污泥,并提出将亚铁型反硝化工艺用于采用化学除磷工艺的污水处理厂.通过对实验室规模的 UASB 反应器300多天的连续运行,发现其脱氮除磷效果显著.此外,有学者发现以 Fe(II)作为电子供体时,地下水中的硝酸盐得以还原,同时产生的 Fe(III)还可用于吸附水体中的汞,实现水中重金属汞的去除^[47].综上所述,亚铁型自养反硝化技术在废水处理多个方面都

具有研究价值.

4 零价铁自养反硝化脱氮技术研究进展

Fe^0 主要包括纳米零价铁和颗粒零价铁,其具有强还原性. Fe^0 的投加可以显著降低反硝化污泥的氧化还原电位,创造适宜某些专性厌氧菌生长的还原环境,提高系统稳定性^[48].此外, Fe^0 的投加能够丰富系统中的脱氮功能菌群,使得 Fe^0 -活性污泥耦合体系的生物多样性大于单一活性污泥体系,使系统稳定性得以增强^[49],有助于提升 NO_3^- -N 去除效率.杨燕等^[50]研究表明 Fe^0 对反硝化污泥脱氮性能具有提高作用, Fe^0 -活性污泥耦合系统对 NO_3^- -N 的去除主要通过生物反应与化学反应两方面作用得以实现. Fe^0 参与的反硝化系统中发生的主要反应如图2所示.

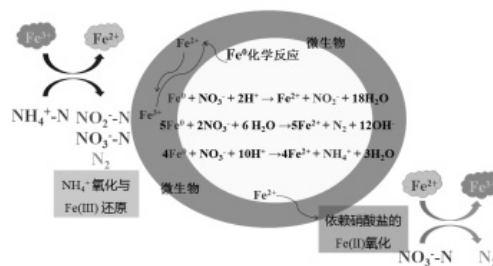


图2 Fe^0 参与反硝化系统中的生物化学反应

Fig.2 The chemical and microbe mediated reactions involved Fe^0 in denitrification systems

由于 Fe^0 的强还原性,可使水体中高价态的 NO_2^- -N 通过氧化还原化学反应去除.除此之外, Fe^0 对微生物介导的反硝化过程中的酶促反应具有催化作用.在提高微生物自身同化作用的同时还可以强化生物活性,从而使系统的生物降解能力得以提高.微生物介导的 Fe^0 反硝化脱氮过程中, NO_3^- -N 的还原能力也显著提升(图3).

由于零价铁粉的投加, Fe^0 -反硝化耦合系统中废水 pH 值升高、 NO_2^- -N 的最大积累量提升,可能会对系统内微生物活性产生抑制或造成微生物死亡,并随着反应进行 NH_4^+ -N 浓度持续增加,使得出水 TN 浓度增大.因此,在后续研究中需要确定铁粉的最佳投加量,使 pH 值的变化维持在适宜微生物生长的范围内,同时保证 NH_4^+ -N 含量降至最低且达到对废水中 NO_3^- -N 和 TN 的去除.此外,纳米零价铁因其高活性和可直接还原污染物质的潜力普遍应用于环境修复和工业废水处理中.增加纳米零价铁的

投加,可能导致纳米颗粒进入废水处理设施.不过,纳米零价铁颗粒的引入对微生物生长既有积极的影响,也有不利的影响^[51].纳米零价铁与颗粒零价铁粉相比,比表面积及表面活性更高,对地下水和废水中的污染物具有更好的处理效果^[52].纳米零价铁还可以化学还原硝酸盐.然而,氨(NH_4^+)作为该非生物反应的最终产物,会造成水体富营养化问题.需要通过微生物的硝化和反硝化作用,将 NH_4^+ 转化为 N_2 .

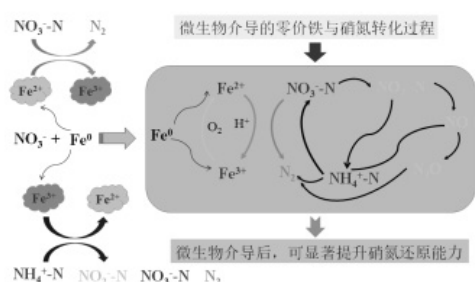


图3 微生物介导的铁型反硝化脱氮反应机理

Fig.3 Mechanism of iron-mediated denitrification by microorganisms

基于纳米零价铁的微生物反硝化技术是一种很有前途的废水硝酸盐去除技术.He 等^[53]从宏观和微观两个方面评价纳米零价铁对厌氧颗粒污泥(AGS)活性的影响.首次通过短期和长期实验研究了 AGS 对纳米零价铁的耐受性,并与厌氧絮体污泥进行了比较.实验得出,当纳米零价铁投加量低于 30mmol/L 时,其对 AGS 活性的抑制作用不明显.此外,纳米零价铁对产甲烷过程刺激作用显著,纳米零价铁对厌氧絮体污泥产甲烷过程的抑制作用呈剂量依赖性.然而,以往的研究主要集中在厌氧絮凝污泥系统上,而对 AGS 活性的影响研究很少,而 AGS 在厌氧消化中起着重要的作用.与絮体污泥的均匀结构相比,颗粒污泥呈现出三层结构^[54],其由不同的菌群组成,其中外层含有发酵菌、共生菌和氢营养型产甲烷古菌;中间层的种群异质性稍低;第三层,即内核,被大量的甲烷丝状细胞覆盖.因此,根据颗粒内微生物的分布情况,厌氧消化中外层微生物处理的前三个代谢阶段(水解、酸化、乙酰化)和产氢产甲烷作用可能与纳米零价铁直接接触.此外,在成熟颗粒上形成的平均孔径为 291.5~446.5nm 的良好微孔结构可能会使纳米零价铁进入内层,从而进一步影响甲烷类微生物活性^[55],纳米零价铁快速溶解释放 H_2

可能抑制甲烷生成,并对细菌控制的遗传过程产生影响^[56].

袁帅^[57]研究表明,零价铁耦合氢自养反硝化系统对硝酸盐去除作用较好.该体系硝酸盐平均降解速率在 12mg/(L·h)左右,反应速率较单一化学还原或生物反硝化过程有所提高,且 Fe/N 值对反应产物存在显著影响.在硝酸盐初始浓度为 65mg/L、反应温度 30℃的条件下,投加 10mL 纳米零价铁后, NO_3^- -N 去除效果最好,为耦合体系提供充足的氢气,更有利于提高硝酸盐的降解速率.纳米零价铁的投加可明显提高纳米零价铁耦合氢自养反硝化系统中微生物反应活性^[58].耦合体系中微生物反应活性远远高于单一自养反硝化系统,且该耦合体系在处理硝酸盐废水过程中表现出较强的稳定性和适应性.

5 影响铁型反硝化脱氮效率的主要因素

还原性铁可将水中的硝酸盐通过生物过程还原成 NH_3 、 N_2 和 NH_4^+ ,从而降低水中的 NO_3^- ,铁则被氧化成 Fe(II)、Fe(III)、 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ,这取决于反应条件.影响铁型反硝化反应的主要因素包括温度、pH 值、Fe/N 及废水中共存离子等.

5.1 温度

铁型反硝化菌多为嗜中温菌,最适生长温度在 28~40℃之间,极端温度环境会造成其活性降低甚至丧失^[59].

5.2 pH 值

对于铁型反硝化过程,pH 值主要有两方面作用^[60],一是对细胞膜产生影响,二是对铁离子及其化合物产生影响.据研究表明,大部分细菌的等电点 pH 值为 3~4,水体 pH 值会影响水中细菌细胞表面电荷性质,若水体 pH 值低于细菌等电点时,细菌细胞表面带正电荷,高于细菌等电点时则带负电荷^[61].铁自养反硝化菌还可通过自身机制调节由于 pH 值过高对其产生的不利影响,利用质子泵泵出的质子,使接近细胞壁的环境呈微酸性,则近细胞壁的 Fe(III)为溶解态,距细胞壁较远的 Fe(III)在溶液中形成 Fe(III)氧化物或氢氧化物沉淀^[62-63].

在 pH 值为 6.0 以上的条件下连续运行反应器,亚铁型反硝化反应器 NO_3^- -N 去除率高达 95%;反硝化作用的适宜 pH 值范围为 7.5~9.0^[64-65],低于 7.0 或高于 9.5 时,都会对反硝化作用造成不利影响.因为

大多数微生物是中性的,而 Fe(II) 驱动的反硝化作用会导致酸度的产生。 Fe(II) 在酸性条件下较稳定,铁表面的腐蚀释氢更易发生,而一定程度抑制铁粉表面钝化层的形成,有利于脱氮反应的进行,但大多数反硝化生物活性会受到抑制^[66]。

5.3 Fe/N

铁型反硝化产物受 Fe/N 影响。当铁型反硝化反应中 Fe/N 高于理论化学计量比时,反硝化反应彻底且无中间产物产生;当 Fe/N 低于理论化学计量比时,造成 NO_2^- 、 N_2O 等中间产物积累;当 Fe/N 高于 7.5:1 时,反硝化还原产物为 NH_4^+ ,没有达到脱氮目的。

对于低 C/N 城市污水,采用不同电子供体的铁基混合营养反硝化工艺是一种较好的选择。这种组合反硝化工艺不仅可以有效地利用原废水中存在的有机物,还可减少电子供体 Fe(II) 的额外需求。反应过程中产生的 Fe(III) 可以提升污泥的沉降性能,从而减少废水中用于去除胶体和磷酸盐的絮凝剂(铁盐)用量。采用铁基反硝化工艺,含铁剩余污泥的处理是需要关注的一个问题。厌氧消化将废弃有机物转化为沼气(主要以甲烷的形式)来处理剩余活性污泥。但是,导电磁铁矿和非导电铁氧化物(如氧化铁、氢氧化铁和针铁矿)等含铁化合物的存在可以提高厌氧消化中沼气产量^[67-68]。结果表明,含铁污泥可能适合用于厌氧消化产生沼气。因此,准确计算和评价 Fe(II) 的最佳投加量是铁型自养反硝化工艺实际应用关键。

5.4 废水中共存离子

尽管零价铁粉的投加在处理模拟 NO_3^- -N 废水时表现出优势,由于实际废水成分复杂,废水中存在诸多共存离子如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等,对反应过程产生影响,使得耦合体系对实际 NO_3^- -N 废水的处理效果较模拟废水差。研究表明,废水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 可能参与 Fe^0 的腐蚀反应,与 NO_3^- -N 争夺反应位,对硝酸盐的去除过程产生抑制作用^[69]。在不同废水环境中,铁粉表面的钝化层结构和组成上也存在不同,而钝化层对废水脱硝反应的进行产生直接影响^[70]。因此,造成耦合体系在处理模拟废水和实际废水时去除效果存在差异。

6 不足与展望

6.1 铁型反硝化脱氮技术存在的不足

铁型反硝化脱氮技术中铁元素与污染物的反

应机理较为复杂且机理尚不清晰。在明晰铁型反硝化脱氮机理的前提下,如何将铁氮间物理化学反应与微生物介导的生物化学反应有效耦合,使得脱氮效能最大化将是后续研究的重点。进一步,还需加强对铁型反硝化脱氮机制及参与反应过程微生物及其代谢过程的研究。

铁型反硝化脱氮系统在运行过程中存在一些过程瓶颈。其一,参与反应的有效铁形态受配水环境 pH 值影响较大且会导致发生一系列连锁反应,进一步参与代谢的有效铁形态发生变化,则会导致系统脱氮效能下降进而影响铁氧化反硝化微生物活性降低,甚至致其死亡;其二,要想在理想的 pH 值环境下进行铁介导的自养反硝化反应,需对进水 pH 值进行调整,成本投入随之增加的同时也增大了处理难度。

铁材料的选择直接影响铁型反硝化脱氮技术的脱氮效能和经济成本。与 Fe(II) 相比, Fe^0 虽然在电极电位方面优势明显,但其经济性较差。在保证脱氮效能的前提下,如何选择经济性适宜的铁材料也是今后需要探究的重点。

铁型反硝化工艺的研究大多在实验室范围内进行。然而,从实验室得出的结论可能不能反映实际应用过程中铁型反硝化工艺的性能。因此,有必要进行中试和工业应用研究,探索铁型反硝化在大规模实际应用中的实用价值。

6.2 前景展望

目前,国内大多数污水处理厂存在进水 C/N 过低的问题,影响传统生物反硝化脱氮效果。今后对铁型反硝化技术的研究中,应深入对其反应过程中化学反应和生物化学反应机理的研究,解决现阶段铁型反硝化脱氮系统的运行瓶颈,以推动其在实际工程中的应用。

自养微生物的培养过程较为缓慢,探究如何快速培养得到铁型自养微生物对铁型自养反硝化技术具有重要意义。铁型反硝化技术与其他技术耦合产生的新技术有效提升了耦合系统脱氮效能。因此,在未来的研究中应进一步探索铁型反硝化工艺与其他技术相结合的耦合新技术。

参考文献:

- [1] Ernesto P Z, Rogelio L R, Thomas H, et al. Assessment of sources and

- fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach [J]. *Science of the Total Environment*. 2014, 470-471(2):855-864.
- [2] 王 恒. 地下水中硝酸盐污染来源与防治研究进展 [J]. *绿色科技*, 2018,(10):106-107,110.
- Wang H. Research progress on the source and prevention of nitrate pollution in groundwater [J]. *Green Technology*, 2018,(10):106-107,110.
- [3] 马 涛, 陈 颖, 吴娜伟. 农村环境综合整治生活污水处理现状与对策研究 [J]. *环境与可持续发展*, 2017,42(4):26-29.
- Ma T, Chen Y, Wu N W. Research on the status quo and countermeasures of domestic sewage Treatment in comprehensive Improvement of Rural Environment [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2017,42(4):26-29.
- [4] 林 珊, 韦会松, 刘俊菊. 农村地下水中硝酸盐污染状况及原因分析 [J]. *中国卫生产业*, 2019,16(22):154-155.
- Lin S, Wei H S, Liu J J. Analysis of nitrate pollution in rural groundwater and its causes [J]. *China's health industry*, 2019,16(22):154-155.
- [5] 张懿文, 罗建中, 陈宇阳. 我国水体中硝酸盐的污染现状及危害 [J]. *广东化工*, 2015,42(14):99-100.
- Zhang Y W, Luo J Z, Chen Y Y. The current situation and harm of nitrate pollution in water bodies in my country [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015,42(14):99-100.
- [6] Ahn S C, Oh S Y, Cha D K. Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2008,156:17-22.
- [7] WHO. Guidelines for drinking-water quality 4th Ed [J]. 2011.
- [8] GB5749—2006 生活饮用水卫生标准 [S].
- GB5749—2006 Sanitary standards of drinking water [S].
- [9] Paul W, Jennifer J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns [J]. *Water Research*. 2003,37(8):1818-1830.
- [10] 吴光学, 时运红, 魏 楠, 等. 外加常规碳源污水反硝化脱氮研究进展 [J]. *给水排水*, 2014,(S1):168-172.
- Wu G X, Shi Y H, Wei N, et al. Research progress on denitrification and denitrification of sewage with conventional carbon sources [J]. *Water Supply and Sewerage*, 2014,(S1):168-172.
- [11] 罗丽芳. 污水生物脱氮除磷研究进展 [J]. *生物化工*, 2021,7(2):137-141.
- Luo L F. Research progress of biological nitrogen and phosphorus removal from wastewater [J]. *Biological Chemical Engineering*, 2021, 7(2):137-141.
- [12] 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.
- [13] Fu Z M, Yang F L, An Y Y, et al. Simultaneous nitrification and denitrification coupled with phosphorus removal in an modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR) [J]. *Biochemical Engineering Journal*. 2009,43(2):191-196.
- [14] 王旭明, 从二丁, 罗文龙, 等. 固体碳源用于异养反硝化去除地下水中的硝酸盐 [J]. *中国科学 B 辑*, 2008,38(9):824-828.
- Wang X M, Cong E J, Luo W L, et al. Solid carbon source is used for heterotrophic denitrification to remove nitrate in groundwater [J]. *Science in China Series B*, 2008,38(9):824-828.
- [15] Yang X L, Jing Q, Song H L, et al. Selection and application of agricultural wastes as solid carbon sources and biofilm carriers in MBR [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2015,283:186-192.
- [16] 徐思雯, 吴成阳, 谢裕威, 等. 氢自养还原菌同步去除水中 Cr(VI) 和 NO_3^- [J]. *中国环境科学*, 2020,40(1):280-287.
- Xu S W, Wu C Y, Xie Y Y, et al. Hydrogen autotrophic reducing bacteria simultaneously remove Cr(VI) and NO_3^- from water [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(1):280-287.
- [17] 范军辉, 郝瑞霞, 刘 雷, 等. SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷途径及微生物群落特性 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(4):160-167.
- Fan J H, He R X, Liu L, et al. The ways of nitrogen and phosphorus removal and the characteristics of microbial community in SCSC-S/Fe composite system [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(4):160-167.
- [18] 周 娅, 买文宁, 代吉华, 等. 硫代硫酸钠联合硫铁矿自养反硝化脱氮性能 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(5):2081-2086.
- Zhou Y, Mai W N, Dai J H, et al. Denitrification performance of sodium thiosulfate combined with pyrite autotrophic denitrification [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(5):2081-2086.
- [19] 王 茹, 赵治国, 郑 平, 等. 铁型反硝化: 一种新型废水生物脱氮技术 [J]. *化工进展*, 2019,38(4):2003-2010.
- Wang R, Zhao Z G, Zheng P, et al. Iron type denitrification: a new type of wastewater biological denitrification technology [J]. *Chemical Progress*, 2019,38(4):2003-2010.
- [20] Al M, Douglas G, Marcus T, et al. A novel autotrophic bacterium isolated from an engineered wetland system links nitrate-coupled iron oxidation to the removal of As, Zn and S [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2013,224(4):1490-1504.
- [21] Sun Y K, Li J X, Huang T L, et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review [J]. *Water Research*, 201,100:277-295.
- [22] Straub K L, Buchholz-Cleven B E. Enumeration and detection of anaerobic ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria from diverse European sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998,64(12):4846-4856.
- [23] Straub K L, Benz M, Schink B, et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron [J]. *Applied and Environmental Microbiology*. 1996,62(4):1458-1460.
- [24] Straub K L, Schonhuber W A, Berit E E, et al. Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21(6):371-378.
- [25] Tominski C, Heyer H, Lösekann-Behrens T, et al. Growth and population dynamics of the anaerobic Fe(II)-oxidizing and nitrate-reducing enrichment culture KS [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2018,84(9):2173-2215.
- [26] Scherson Y D, Wells G F, Woo S G, et al. Nitrogen removal with energy recovery through N_2O decomposition [J]. *Energy & Environmental Science*. 2013,6(1):241-248.
- [27] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction [J]. *Nature*

- Reviews Microbiology. 2006,4(10):752-764.
- [28] Canfield D E, Bjerrum R C. Early anaerobic metabolisms [J]. Philosophical Transactions: Biological Sciences. 2006,361(1474): 1819-1836.
- [29] Hafenbradl D, Keller M, Dirmeier R, et al. A novel hyperthermophilic archaeum that oxidizes Fe^{2+} at neutral pH under anoxic conditions [J]. Archives of Microbiology, 1996,166(5):308-314.
- [30] Weber K A, Picardal F W, Roden E E. Microbially catalyzed nitrate-dependent oxidation of biogenic solid-phase Fe(II) compounds [J]. Environmental Science & Technology. 2001,35(8):1644-1650.
- [31] Chaudhuri S K, Lack J G, Coates J D. Biogenic magnetite formation through anaerobic biooxidation of Fe(II) [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001,67(6):2844-2848.
- [32] Jamieson J, Prommer H, Kaksonen A H, et al. Identifying and quantifying the intermediate processes during nitrate-dependent iron(II) oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10):5771-5781.
- [33] Biswas S, Bose P. Zero-valent iron-assisted autotrophic denitrification [J]. Journal of Environmental Engineering. 2005,131(8):1212-1220.
- [34] 王 茹. 铁型脱氮技术及其微生物学特性研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2017.
- Wang R. Study on iron type nitrogen removal technology and its microbiological characteristics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [35] Liu H, Chen Z, Guan Y, et al. Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review [J]. Chemosphere. 2018, 204:51-62.
- [36] Wang R, Yang C, Wang W Y, et al. An efficient way to achieve stable and high-rate ferrous ion-dependent nitrate removal (FeNiR): Batch sludge replacement [J]. Science of The Total Environment. 2020, 738:139396.
- [37] Zhang M, Zhangzhu G C, Wen S X, et al. Chemolithotrophic denitrification by nitrate-dependent anaerobic iron oxidizing (NAIO) process: Insights into the evaluation of seeding sludge [J]. Chemical Engineering Journal. 2018,345:345-352.
- [38] Wang R, Yang C, Zhang M, et al. Chemoautotrophic denitrification based on ferrous iron oxidation: reactor performance and sludge characteristics [J]. Chemical Engineering Journal. 2016,313:693-701.
- [39] Tian T, Zhou K, Xuan L, et al. Exclusive microbially driven autotrophic iron-dependent denitrification in a reactor inoculated with activated sludge [J]. Water Research. 2019,170:115300.
- [40] Li B H, Tian C Y, Zhang D Y, et al. Anaerobic nitrate-dependent iron(II) oxidation by a novel autotrophic bacterium, *Citrobacter freundii* Strain PXL1 [J]. Geomicrobiology. 2014,31(2):138-144.
- [41] Xiu W, Guo H, Shen J, et al. Stimulation of Fe(II) oxidation, biogenic lepidocrocite formation, and arsenic immobilization by *Pseudogulbenkiania* Sp. Strain 2002 [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(12):6449-6458.
- [42] Pantke C, Obst M, Benzerara K, et al. Green rust formation during Fe(II) oxidation by the nitrate-reducing *Acidovorax* sp. strain BoFeN1 [J]. Environmental Science & Technology. 2012,46(3):1439-1446.
- [43] 张 萌. 新型铁盐脱氮除磷技术的研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2015.
- Zhang M. Research on a new type of ferric salt denitrification and phosphorus removal technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [44] Klueglein N, Zeitvogel F, Stierhof Y D, et al. Potential role of nitrite for abiotic Fe(II) oxidation and cell encrustation during nitrate reduction by denitrifying bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology. 2013,80(3):1051-1061.
- [45] Li T, Wang H J, Dong W Y, et al. Performance of an anoxic reactor proposed before BAF: Effect of ferrous sulfate on enhancing denitrification during simultaneous phosphorous removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,8:41-48.
- [46] Wei Y, Dai J, Mackey H R, et al. The feasibility study of autotrophic denitrification with iron sludge produced for sulfide control [J]. Water Research. 2017,122:226-233.
- [47] Wu G, Zhang D, Pan X. Anaerobic oxidation of ferrous iron by microbial mixture and its potential to remove mercury and nitrate from the groundwater [J]. Research Journal of Chemistry & Environment, 2010,14(4):36-39.
- [48] Zhang Y B, Feng Y H, Yu Q L, et al. Enhanced high-solids anaerobic digestion of waste activated sludge by the addition of scrap iron [J]. Bioresource Technology. 2014,159:297-304.
- [49] Ou C J, Shen J Y, Zhang S, et al. Coupling of iron shavings into the anaerobic system for enhanced 2,4-dinitroaniline reduction in wastewater [J]. Water Research. 2016,101:457-466.
- [50] 杨 燕, 朱静平. 添加零价铁的反硝化系统中发生的主要反应 [J]. 工业水处理, 2021,41(3):77-82.
- Yang Y, Zhu J P. The main reactions that occur in the denitrification system with zero-valent iron [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3):77-82.
- [51] Xiu Z M, Jin Z H, Li T L, et al. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene [J]. Bioresource Technology, 2010,101(4):1141-1146.
- [52] Huang C P, Wang H W, Chiu P C. Nitrate reduction by metallic iron [J]. Water Research, 1998,32(8):2257-2264.
- [53] He C S, He P P, Yang H Y, et al. Impact of zero-valent iron nanoparticles on the activity of anaerobic granular sludge: From macroscopic to microcosmic investigation [J]. Water Research, 2017, 127:32-40.
- [54] MacLeod F A, Guiot S R, Costerton J W. Layered structure of bacterial aggregates produced in an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1990,56(6): 1598-1607.
- [55] Wu C Y, Peng Y Z, Wang S Y, et al. Enhanced biological phosphorus removal by granular sludge: From macro- to micro-scale [J]. Water Research, 2010,44(3):807-814.
- [56] Yu Y, Guo J, Hu Z. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion [J]. Water Research, 2013,47(17):6790-6800.
- [57] 袁 帅. 纳米零价铁耦合氢自养反硝化去除水中硝酸盐 [J]. 中国给水排水, 2019,35(15):43-47.
- Yuan S. Nano-zero-valent iron coupled with hydrogen autotrophic denitrification to remove nitrate from water [J]. China Water & Wastewater, 2019,35(15):43-47.
- [58] Zhang Z W, Han Y X, Xu C Y, et al. Microbial nitrate removal in

- biologically enhanced treated coal gasification wastewater of low COD to nitrate ratio by coupling biological denitrification with iron and carbon micro-electrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2018,262: 65-73.
- [59] Oshiki M, Ishii S, Yoshida K, et al. Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2013,79(13):4087-4093.
- [60] Johnson K J, Ams D A, Wedel A N, et al. The impact of metabolic state on Cd adsorption onto bacterial cells [J]. *Geobiology*, 2007, 5(3):211-218.
- [61] An Y, Qi D, Zhang K. Bioinhibitory effect of hydrogenotrophic bacteria on nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2013,103(5):86-91.
- [62] Schdler S, Burkhardt C, Hegler F, et al. Formation of cell-iron-mineral aggregates by phototrophic and nitrate-reducing anaerobic Fe(II)-oxidizing bacteria [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2009,26(2): 93-103.
- [63] Li R H, Morrison L, Collins G, et al. Simultaneous nitrate and phosphate removal from wastewater lacking organic matter through microbial oxidation of pyrrhotite coupled to nitrate reduction [J]. *Water Research*, 2016,96:32-41.
- [64] Glass C, Silverstein J A. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation [J]. *Water Research*, 1998,32(3):831-839.
- [65] Glass C, Silverstein J A. Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater [J]. *Water Research*, 1999,33(1):223-229.
- [66] 郝志伟,李 亮,马鲁铭.零价铁还原法脱除地下水中硝酸盐的研究 [J]. *中国给水排水*, 2008,24(17):36-39.
- Hao Z W, Li L, Ma L M. Research on removal of nitrate from groundwater by zero-valent iron reduction method [J]. *China Water & Wastewater*, 2008,24(17):36-39.
- [67] Jing Y, Wan J, Angelidaki I, et al. iTRAQ quantitative proteomic analysis reveals the pathways for methanation of propionate facilitated by magnetite [J]. *Water Research*, 2017,108:212-221.
- [68] Baek G, Kim J, Lee C. Influence of ferric oxyhydroxide addition on biomethanation of waste activated sludge in a continuous reactor [J]. *Bioresour Technology*, 2014,166:596-601.
- [69] 姚松涛.零价铁法去除地下水中硝酸盐的试验研究 [D]. 沈阳:沈阳建筑大学, 2011.
- Yao S T. Experimental study on removing nitrate from groundwater by zero-valent iron method [D]. Shenyang: Shenyang Architecture University, 2011.
- [70] 周 玲,李铁龙,全化民,等.还原铁粉去除地下水中硝酸盐氮的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2006,(2):368-372.
- Zhou L, Li T L, Quan H M, et al. Research on reducing nitrate nitrogen in groundwater by reduced iron powder [J]. *Journal of Agricultural Environmental Sciences*, 2006,(2):368-372.

作者简介: 于 妍(1995-),女,陕西兴平人,长安大学硕士研究生,主要从事污水生物处理及资源化研究。

《中国环境科学》刊发论文获评“第二届中国科协优秀科技论文”

《中国环境科学》编辑部 2017 年 8-9 月组织权威专家,从 2013-2017 年发表在具有 CN 号的中国科技期刊上的环境学科所有论文中遴选优秀论文,推荐参加“第二届(2017 年度)中国科协优秀科技论文遴选计划”,并组织专家参与线下评审会,最终《中国环境科学》2014 年 6 期刊发的薛文博、付飞、王金南、唐贵谦、雷宇、杨金田、王跃思等人的文章“中国 PM_{2.5}跨区域传输特征数值模拟研究”获评“第二届中国科协优秀科技论文”,是环境学科唯一入选的一篇论文,论文作者获得奖金一万元。