

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.167

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



污水反硝化脱氮工艺中外加碳源研究进展

熊子康¹, 郑怀礼¹, 尚娟芳², 蒋君怡¹, 钟政¹, 赵瑞¹, 胡雅丹¹

(1. 重庆大学 环境与生态学院; 重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045;

2. 宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644000)

摘要:随着更加严格的氨氮污水排放标准的实施,中国大多数城镇污水处理厂出水中氨氮难以达标的问题日益突出,其中,碳源不足成为反硝化脱氮的主要制约因素。针对低碳氮比污水,需要额外投加碳源以强化反硝化脱氮。结合对反硝化外加碳源的研究成果,综述了以小分子有机物及糖类物质为主的传统碳源,以天然纤维素物质、人工合成高聚物、骨架型复合缓释碳源为主的新型固体碳源,和以工业废水、污泥及餐厨废弃物水解液等为主的新型液体碳源,分析了目前外加碳源研究和实际运用中存在的问题和挑战。结果表明,现阶段以传统碳源为基础研发的复合碳源更适合商业推广,而大多数新型碳源实际应用还存在各种问题,但其成本低、环保性高、应用广泛,值得深入研究。

关键词:污水处理;反硝化脱氮;外加碳源;低碳氮比污水

中图分类号:X703.5 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2021)02-0168-14

State-of-the art review of adding extra carbon sources to denitrification of wastewater treatment

XIONG Zikang¹, ZHENG Huaili¹, SHANG Juanfang², JIANG Junyi¹, ZHONG Zheng¹,
ZHAO Rui¹, HU Yadan¹

(1. College of Environment and Ecology; Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Yibin Technical and Vocational College, Yibin 644000, Sichuan, P. R. China)

Abstract: With the implementation of stricter ammonia nitrogen wastewater discharge standards, the problem that the effluent of most urban sewage treatment plants in China is difficult to meet the standards is becoming increasingly prominent, in which the lack of carbon source becomes a limiting factor of denitrification. For low carbon nitrogen ratio wastewater, additional carbon source should be added to enhance denitrification. Based on the research results on denitrification and external carbon sources, this paper summarizes the traditional carbon sources mainly composed of small molecular organics and

收稿日期:2020-09-01

基金项目:重庆市技术创新与应用示范专项产业类重点研发项目(cstc2018jszx-cydzX0035);国家自然科学基金(21677020)

作者简介:熊子康(1994-),男,主要从事水处理及水处理剂研究,E-mail:626953022@qq.com。

郑怀礼(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:zhhl@cqu.edu.cn。

Received:2020-09-01

Foundation items: Chongqing Key Common Key Technological Innovation Project (No. cstc2018jszx-cydzX0035); National Natural Science Foundation of China (No. 21677020)

Author brief:XIONG Zikang (1994-), main research interests; water treatment and water treatment material, E-mail: 626953022@qq.com.

ZHENG Huaili (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: zhhl@cqu.edu.cn.

carbohydrates, the new type of solid carbon source mainly based on natural cellulose materials, synthetic polymers, and skeleton composite slow-release carbon sources, and the new type of liquid carbon source mainly based on industrial wastewater, sludge and kitchen waste hydrolysate, and analyzes the problems and challenges in the current research and practical application of external carbon sources. The results show that the hybrid carbon sources based on traditional carbon sources are more suitable for commercial promotion at present, while most of the new carbon sources still have various problems in practical application, but they are worth further study due to their low cost, high environmental protection and wide application.

Keywords: sewage treatment; denitrification; additional carbon source; low carbon nitrogen ratio sewage

近年来,水体富营养化成为严重的环境问题,随着中国“水十条”的发布,对污水厂脱氮处理提出了更高的要求。在众多市政污水处理工艺中,生物法硝化反硝化工艺因其廉价高效的特点被广泛应用于污水脱氮处理^[1-2]。传统的生物脱氮工艺主要分为硝化过程和反硝化过程,其中,反硝化过程指导养反硝化细菌以有机碳源为电子供体,在缺氧环境下将硝化过程中产生的亚硝酸氮和硝酸氮还原成气态氮的过程。有机碳源是反硝化过程中的重要物质,其种类及 C/N 比影响着反硝化的效果^[3-4]。只有保证水体中有充足的碳源才能让反硝化过程顺利进行,一般要求 BOD/TKN>4^[5]。在中国南方地区,碳源不足导致污水处理厂的出水水质很难达到城镇污水处理厂污染物排放“一级 A”标准,现多采用向低碳氮比污水中投入外加碳源以保证反硝化脱氮,而不同碳源对反硝化的影响不同,寻求高效、廉价且环境友好型的外加碳源成为现在急需解决的问题。

笔者对现有的外加碳源进行了系统的归纳总结及应用探讨,大体可分为两大类:一是以低分子有机物和糖类等可溶性液体碳源为主的传统碳源以及以其为原料的复合碳源;二是以天然纤维素植物及人工合成高聚物为主的新型固体碳源和以工业废水、污泥水解液及垃圾渗滤液等为主的新型液体碳源。笔者不仅从反硝化效果、药耗、速率方面对其进行了总结,还从反硝化微生物群落方面做了相关研究。

1 传统碳源

目前被广泛实际应用于污水厂反硝化脱氮的传统外加碳源多采用可溶性的低分子有机物(如甲醇、乙酸、乙酸钠)和糖类物质(葡萄糖、乳糖),为改进单一碳源的脱氮效率和成本问题,部分研究也探讨了混合传统碳源对脱氮的影响。

1.1 低分子有机物

结构简单的低分子有机物具有易生物降解、释碳速率快且易被反硝化细菌利用等特点,成为污水

反硝化脱氮工艺中外加碳源的首选^[6]。

甲醇是最早被研究且被广泛实际应用于反硝化脱氮的外加碳源,但因其毒性大、运输成本高、安全性能差以及投加量难以掌控等因素,在越来越重视水环境安全性的当下,显然不再适用。且有研究表明,甲醇作为外加碳源时,系统启动时间长,污泥驯化期长,不能迅速响应进水水质的变化,不适合作为应急外加碳源^[7]。因此,现在污水脱氮中往往选择低分子醇、酸作为其替代品。张仲玲^[8]考察了甲醇、乙酸、丙酸、丁酸和葡萄糖作为间歇式反硝化实验外加碳源时的适宜碳氮比及反硝化速率,结果表明,在适宜碳氮比条件下,反硝化速率为甲醇、乙酸>丙酸、丁酸>葡萄糖。

近年来,乙酸钠作为反硝化外加碳源的应用越来越多,相比醇类和酸类,其具有运输成本低、环境安全性高、适应能力强及反硝化速率高等优势。吴代顺等^[9]研究了甲醇、乙醇、乙酸钠和葡萄糖对 SBR 工艺反硝化的影响,发现在污泥未经长期驯化的条件下,乙酸钠的反硝化速率最快,为 13.27 mg/(L·h),且自适应能力最强,而甲醇和葡萄糖在一次性投加时几乎对 NO₃⁻-N 无去除作用。李文龙等^[10]以乙醇、乙酸钠和葡萄糖作为外加碳源研究反硝化生物滤池的效能,结果表明,当 HRT≥10 min 时,乙酸钠、乙醇滤池对 NO₃⁻-N 和 TN 的去除率能达到 90%以上,葡萄糖滤池能达到 80%以上,且均有较强的耐水力符合冲击能力。安丽娜等^[11]以乙酸钠为外加碳源,采用 SBR 工艺处理低碳氮比生活污水,当 C/N 比为 7.0 时,对 NH₄⁺-N 的去除率最高为 89.31%;当 C/N 比为 7.12 时,对 TN 的去除率最高为 71.27%,均达到中国“一级 A”标准。但乙酸钠相对于其他低分子有机物,其成本高、投加大,且易产生亚硝酸氮积累,为污水厂带来一定的经济负担。杨敏等^[12]分析了乙醇、乙酸和乙酸钠作为 A/O 工艺处理低碳氮比污水的经济成本,其单位 NO₃⁻-N 去除量的投加成本分别为 15.08、15.20、28.98 元。

作为外加碳源,低分子有机物具有众多优点而被广泛应用于污水厂脱氮,但部分物质安全性差,且液体运输成本高,投加量不能精准控制等因素限制了其进一步开发。

1.2 糖类

糖类(如葡萄糖、蔗糖、果糖、麦芽糖等)因其生产成本低廉、运输方便、易生物降解等优点而被越来越多的污水厂用作脱氮处理的外加碳源。

谭佑铭等^[13]研究了外加葡萄糖、蔗糖、甲醇和乙酸对固定化反硝化菌脱氮的影响,结果表明,采用葡萄糖、蔗糖和乙酸的脱氮速率较快,脱氮率达 96% 以上。孙永利等^[14]将乙酸钠、葡萄糖和白砂糖作为 A²/O 工艺的外加碳源,发现葡萄糖和白砂糖的反硝化速率为乙酸钠的 1/2,但其释碳的有效时间为乙酸钠的 2 倍。糖类物质作为外加碳源主要问题为反硝化速率和效能不如乙酸等低分子有机物,出水存在亚硝酸盐累积现象,且其较高的微生物生长量易使工艺出现堵塞现象^[6]。

1.3 复合碳源

污水厂在实际运行中往往使用以上某一种物质作为长期使用的反硝化碳源,而单一碳源仅部分微生物能够直接利用,且不同碳源都存在一定应用局限性。以复合碳源作为反硝化反应的电子供体时,多种类型的反硝化菌可以利用不同的物质获得所需能量,从而增加高效反硝化菌的丰度,改变菌落结构,提高脱氮效果^[6]。现在一些商用碳源公司开始采用不同种类传统碳源为原料制作新型的复合碳

源,以期提高其反硝化速率和微生物利用率,并降低应用成本。胡小宇等^[15]分别以乙酸钠、乙醇、葡萄糖及其两两混合物作为外加碳源,对生活废水进行生物反硝化研究。结果表明,复合碳源系统中参与反硝化反应的菌种要多于单一碳源系统,其反硝化速率和 NO₃⁻-N 去除率均有较大提升,综合考虑脱氮效果、成本及环境安全性,乙酸钠+葡萄糖更适合应用于实际脱氮。张民权等^[16]研制出一种新型特效复合碳源,其 COD 高达 100 万 mg/L,相同脱氮效果下,用量仅为乙酸钠的 1/6,节约成本 50%~80%。曹锐等^[17]发明了一种可实际应用于污水处理的复合碳源药剂,其由甲酸钠(0.5%~1.0%)、乙酸钠(4.5%~5.5%)、丙酸钠(5%~6%)、糖类物质(40%~50%)及水(40%~45%)组成,其中,糖类物质为 COD>3 000 mg/mL 的糖类混合物。该优质、高效环保型复合碳源的脱氮效果是传统外加碳源的 1.5 倍以上。

产业链成熟且应用广泛的商用碳源以传统碳源及其改良的复合碳源为主,不同外加碳源的综合成本不同,而运行成本是城市污水处理厂选择外加碳源的一个重要指标。各外加碳源的经济性分析见表 1。由表 1 可以看出,复合碳源均能达到与乙酸钠相当的反硝化速率,而单位水处理增加成本仅为乙酸钠的 50%~66%,大大减少了运行成本,例如,重庆大学与相关企业合作开发的新型复合碳源能有效地降低污水处理过程中的碳源投加成本。

表 1 不同外加碳源的技术经济分析

Table 1 Technical and economic analysis of different external carbon sources

碳源类型	级别	含量/%	市场均价/ (元·t ⁻¹)	药耗/ (g·g ⁻¹)	反硝化速率/ (mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	安全性	运输、投 加方便性	单位水量增加成本/ (元·万 m ⁻³)	
低分子有机物	甲醇	工业级	95	3 500	2.78	2.5	较差	较差	486.50
	乙酸	工业级	99	3 250	4.63	3.6	一般	一般	752.38
	乙醇	工业级	95	4 250	3.37	5.1	一般	一般	716.13
	乙酸钠	工业级	58~60	2 850	10.17	6.9	较好	好	1 449.23
糖类	葡萄糖	工业级	99	1 800	7.42	4.3	好	好	667.80
	蔗糖	工业级	98	1 700	7.63	4.0	好	好	648.55
复合碳源	配方 1 ^[15]	工业级	未知	2 200	8.78	6.0	好	好	965.80
	配方 2 ^[16]	工业级	未知	3 560	4.07	6.7	好	较好	724.46
	配方 3	工业级	未知	3 180	4.28	6.6	好	好	680.52

注:市场均价已包含运输成本,外加碳源的投加成本及前期投入因无法统一计算而未计入,此价格仅供参考;药耗以单位 NO₃⁻-N 去除量的碳源投加量统一计算;单位水量增加运行成本以 TN 去除增量 5 mg/L 统一计算;复合碳源中的配方 3 来自重庆大学与重庆蓝洁自来水材料有限公司合作研究的新型复合碳源。

2 新型碳源

传统碳源多为液态或可溶性物质,在实际投加过程中,因进水水质波动,容易造成投加不足或过剩的情况,从而导致出水水质不能稳定达标。而增加投加系统会导致污水处理成本进一步增加。传统碳源大多是可利用的能源物质,与当前新的污水处理理念相违背,近年来,许多研究者转向开发环境安全性高、低廉、甚至“以废治废”的碳源研究。新型碳源主要分为以天然纤维素物质、人工合成高聚物、骨架型复合缓释碳源为主的固体碳源和以工业废水、污泥及餐厨废弃物水解液、垃圾渗滤液为主的液体碳源。

2.1 固体新型碳源

2.1.1 天然纤维素物质 天然纤维素类固体碳源具有无生物毒性、较大的比表面积,在反硝化过程中,不仅可以作为外加碳源,还可以作为生物膜的载体,使反硝化高效进行。且其主要来源于农业废弃物和园林凋落物,来源广泛、成本低廉,将其用作外加碳源不仅能提高脱氮效能还能将废弃物有效资源化。目前,研究和应用较多的为稻秆、玉米秆、麦秆等秸秆类^[18-19],花生壳、核桃壳等壳类^[20],玉米芯、丝瓜络、甘蔗渣等纤维类^[21-23]及芦苇、梧桐树等园林植物凋落物^[24-25]。

王玥等^[26]从释碳性能、释氮性能、浸出液可生化性、脱氮效果、表面生物附着性能等方面对稻壳、稻秆、玉米芯、玉米秆、花生壳、麦秆等6种农业废弃物进行评价。结果表明,稻秆、玉米秆和麦秆浸出液的碳氮比总体偏低,不适宜作为外加碳源;玉米芯的可生化性与长期脱氮效果最好,适合作为外加碳源。邵留等^[27]研究了玉米芯、稻草、稻壳和木屑的释碳规律,综合比较也得出玉米芯更适合作为反硝化碳源的结论,且研究了外界因子对其释碳能力的影响,显著程度为固液比>水温>pH值。常军军等^[28]将康乃馨、玫瑰、百合、紫罗兰的废弃秸秆作为潜流人工湿地的有机碳源,研究表明,康乃馨秸秆强化脱NO₃⁻-N效能最佳,平均去除率为51.8%。

具有稳定结晶结构的天然纤维素影响了反硝化菌的分解利用,且其复杂的物质组成可能会造成水体的二次污染^[29],所以,研究者们研发了多种预处理技术以提高生物利用率,常见的有酸碱处理、超声处理、生物酶降解、机械粉碎等。赵民^[30]对芦苇秸

秆进行了不同预处理,包括简单处理、超声处理、碱洗处理及酸洗处理,实验表明,经过碱处理之后,其内部纤维素含量大幅度增加,稳定释碳量增加,且TN、TP的释放量维持在较低水平,可作为外加碳源。孙琳琳等^[31]探究了酸碱处理对玉米芯释碳能力的影响,酸碱处理均能提高其碳溶出速率,但碱处理的释放速率更稳定,更适合作为预处理方式。

天然纤维素固体作为外加碳源存在一些问题,如需要较长的水力停留时间,反硝化速率低,释碳持续性差,出水水质易受温度影响等。预处理方式的优化、不同植物制作复合碳源等需要进一步研究。

2.1.2 人工合成可生物降解高聚物 人工合成可生物降解高聚物能被反硝化菌的胞外酶降解成小分子有机物被利用,其释碳能力稳定且脱氮效果显著,适合作为反硝化的外加碳源。目前,作为反硝化外加碳源的高聚物主要有聚羟基脂肪酸酯(PHAs类多聚物,包括PHB、PHBV)^[32-34]、聚己内酯(PCL)^[35-36]、聚丁二酸丁二酯(PBS)^[37]等。

虽然此类材料的长期释碳能力稳定,且能作为生物膜载体,脱氮效果良好。但其释碳量低且化学成分单一,为了满足反硝化菌的生长,往往需要另外投加微量元素,较高的价格成本也很大程度地限制了其应用。

2.1.3 骨架型复合缓释碳源 骨架型复合缓释碳源是利用人工合成高聚物作为基本骨架,将天然纤维素碳源包裹其中复合成的新型碳源,是近年来研究的热点碳源。其结合了两者的优点,释碳能力、稳定性和持续时间得到了较大提升,基本骨架能为生物膜提供载体,且提升了复合碳源的结构强度。目前使用最为广泛的基本骨架为聚乙烯醇(PVA)和聚己内酯(PCL)。

Xiong等^[38]将性能互补的聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和玉米芯(CC)、花生壳(PS)两两组合为内部碳源,采用冷冻-交联法包覆到PVA-SA中,制备成骨架型复合缓释碳源,其相对组成材料释碳稳定性和持久性得到优化。将PCL/CC-PVA-SA应用于反硝化脱氮过程后,TN去除率提高60%以上,且活性污泥物种丰度、多样性均有所提升。赵民^[30]以芦苇秸秆为原材料,经碱洗处理后与不同分子量的PCL物理共混,再采用共混挤压工艺挤压成固体缓释碳源,制备的碳源比表面积越

大,稳定释碳量越多,溶出率也越高。Jiang 等^[39]将淀粉和聚己内酯(PCL)混合板(S-PCL)作为碳源和生物膜载体应用于立式折流式固相反硝化反应器(VBDR),在处理低 C/N 比废水时,可达到高反硝化率(DR) $[0.33 \text{ gN}/(\text{L} \cdot \text{d})]$,反硝化细菌 *Acidovorax* 和水解酸化细菌 *Flavobacterium* 成为 VBDR 生物膜属水平上最占优势的功能细菌。赵文莉等^[40]以碱处理玉米芯、 Fe_0 和活性炭作为复合碳源填充到聚乙烯悬浮球中制成复合缓释碳源,并将其应用于 DN/AF 组合工艺中,结果表明,其脱氮效率始终维持在 90% 以上,出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 无明显积累现象,且微生物数量大、密度高。

骨架型复合缓释碳源具有较强机械强度、释碳稳定性强、可塑性强及投加可控性强等优点,作为反硝化外加碳源具有广泛的工程应用前景。

2.2 液体新型碳源

2.2.1 高浓度有机工业废水

食品、农产品加工工业有机废水^[41-42]具有较高的有机浓度(含大量的糖类、蛋白质、脂肪等)、良好的可生化性、毒副作用小且氮磷释放量小等特点,从经济、环境和实用性的角度出发,其可作为反硝化的潜在外加碳源。

常作为反硝化外加碳源研究的工业废水总结如表 2。

表 2 以不同工业废水为外加碳源的反硝化速率

Table 2 Denitrification rates with different industrial wastewater as carbon source

研究者	工业废水	反应器	反硝化速率/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
陈宏来 ^[43]	聚酯废水		2.43 ^①
	啤酒废水	SBR	2.09 ^①
	印染废水		0.35 ^①
郭晓娅 ^[44]	玉米淀粉加工废水	SBR	24.21 ^②
Y. Fernández-Nava ^[45]	甜品加工厂废水		41.6 ^②
	汽水制造厂残渣	SBR	48.1 ^②
	乳品厂残渣		44.1 ^②
申世峰 ^[46]	果汁生产废液	HYBAS	13.16 ^①

注:①为平均反硝化速率;②为最高反硝化速率,以工业废水作为外加碳源,不仅能降低污水厂的脱氮成本,也能有效地处理工业废水。但工业废水的成分个体化差异大,成分复杂,在选择作为外加碳源时需考虑其特定成分是否会影响微生物的繁殖生长,还需考虑工厂分布情况、废水的产量、运输成本、投加方式及设备等因素,因此,限制了其广泛应用。

2.2.2 污泥水解液

剩余污泥水解过程中会产生大量易生物降解的有机物和挥发性脂肪酸(VFAs),其中以乙酸、丙酸为主的 VFAs 能作为反硝化菌优先利用的碳源,有研究表明,使用污泥发酵液作为生物脱氮的外加碳源不仅可以提高溶解无机氮(DIN)的去除率,而且可以降低污水的溶解有机氮(DON),提高 DON 的生物利用度^[47]。其反硝化速率要高于传统碳源,能有效提高脱氮效率。将污泥水解酸化液作为外加碳源,不仅能降低脱氮成本,还能实现污泥的资源化,是近年来的研究热点。污泥微生物的半刚性细胞壁使其较难直接厌氧水解产酸,对污泥进行预处理从而破坏污泥的絮体结构和细胞壁,可水解产生大量 VFAs^[48]。目前,超声波法、生物法和酸碱法为广泛研究的预处理方法。

Gao 等^[49]将污泥发酵液作为 A^2/O 的外加碳源, TN 的去除率从 69.1% 上升至 80.1%。姚创等^[50]将污泥发酵液作为微曝氧化沟的外加碳源,使工艺的 TN 去除率从 28.44% 上升至 45.71%,稳定后的工艺出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、COD、TN、TP 均能达到中国“一级 A”标准。李桂荣等^[51]分别以甲醇、乙酸钠和剩余污泥水解酸化液作为 A^2/O 的外加碳源,结果表明,酸化液的 TN 去除率最高为 70.18%,其脱氮效果虽不如甲醇和乙酸钠,但仍为较为理想的碳源。Shao 等^[52]利用废水污泥碱性发酵液作为生物脱氮的替代碳源,并研究了不同碳氮比和水力停留时间下的反硝化性能。C/N 为 7、HRT 为 8 h 时出水硝酸盐去除率达 96.4%,亚硝酸盐无明显积累。污泥碳源利用分析表明,挥发性脂肪酸比蛋白质和碳水化合物更能得到充分利用。赵薇等^[53]采用响应曲面法分析了超声波破解剩余污泥的最佳工艺条件,结果表明,在超声波声能密度为 2.0 W/mL,超声波时间为 40 min 和 pH 为 7.0 的条件下,剩余污泥 $\rho(\text{BOD}_5)$ 为 2 195 mg/L,为原本污泥的 24.9 倍,将其作为外加碳源时,反硝化效果良好, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率达到 95% 以上,且几乎无 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 积累。

以富含 VFAs 的污泥水解液作为反硝化碳源可显著提高工艺的脱氮去除率和反硝化速率,但需对水解液中大量的 N、P 进行回收,若其投加量控制不当,可能会引起二次污染,增加反硝化菌的负担,从而影响脱氮效果。目前,对污泥水解液中 N、P 的回收方式主要有膜分离、鸟粪石沉淀法、植物吸收法、

吸附法,其中以鸟粪石沉淀回收^[54-57]应用最为广泛。污泥水解液中含有大量的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} ,在一定条件下,向其中加入适量的 Mg^{2+} ,会形成鸟粪石沉淀 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP),其原理见图1。鸟粪石回收氮磷与溶液的 pH 值、 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 的浓度及比率、结晶反应速率等因素有关。

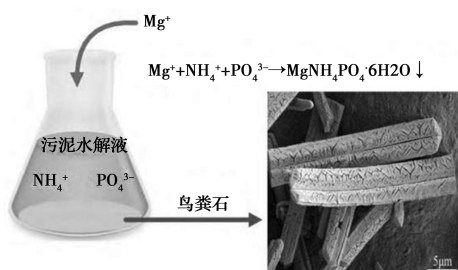


图1 鸟粪石沉淀技术回收污泥水解液中氮磷原理

Fig. 1 Principle of recovery of nitrogen and phosphorus in sludge hydrolysate by struvite precipitation technology

污泥水解液的有效利用还受到污泥来源、预处理工况、投配比、工艺条件等因素的制约,还需进一步研究,才能广泛应用于反硝化脱氮。

2.2.3 垃圾渗滤液 垃圾渗滤液中含有高浓度可生物降解的有机物和 VFAs,其中,新鲜垃圾渗滤液的 COD 可达 70 900 mg/L, BOD/COD 约为 0.40~0.75,可生化性高,且垃圾渗滤液往往含有较高碱度,能稳定反硝化的 pH 值,提供良好的反应环境^[58]。将其作为反硝化的外加碳源,不仅能降低脱氮成本,也能为处理垃圾渗滤液提供新的思路。

徐晨璐等^[59]研究了垃圾渗滤液及其在不同 pH 值条件下产生的水解液作为碳源时的反硝化效果。结果表明,垃圾渗滤液为碳源时反硝化速率最高达 $8.8 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$,为乙酸钠的 1.7 倍;垃圾渗滤液中性和碱性水解液为碳源时的反硝化效果相差不大,最大反硝化速率为 $4.5 \sim 4.8 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。戴兰华^[60]采用混凝/沉淀/过滤/吹脱联合工艺对垃圾渗滤液进行预处理,再将其与城市生活污水按 1:200 混合后,污水的 COD/TN 值和 COD/TP 值分别由 2.4 和 27.7 提高到 3.7 和 46.4,可作为反硝化的外加碳源。

但是,垃圾渗滤液中氨氮含量高,且含有一些对污泥微生物生长不利的金属离子和有毒物质,目前对其进行预处理的效果有限且成本高,其投加量需精准控制,否则会造成污水的二次污染,这是今后需

要攻克的研究难点。

2.2.4 餐厨废弃物水解液 对餐厨废弃物厌氧消化产生的水解酸化液同样含有大量可生物降解的有机物和挥发性脂肪酸(VFAs),不同于其他新型液体碳源,其可生化性更好,毒副作用更小,更适合作为反硝化的潜在碳源。将其用于反硝化脱氮,不仅更改善脱氮效率,还能对餐厨废弃物进行有效资源化。

张仲玲^[8]考察了 pH 值对餐厨废弃物水解效果的影响,结果表明,当调节 pH 值至 7 和 8.5 时,水解效果最佳,其 SCOD 值约为不调节 pH 值时的 2 倍。当 C/N 比为 12 时,可实现完全反硝化,反硝化速率为 $0.69 \text{ mgN} / \text{mgVSS} \cdot \text{d}$ 。将其作为曝气生物滤池的外加碳源时,出水水质能达到中国“一级 A”标准,显著提升了脱氮效果。Pu 等^[61]、Tang 等^[62]研究了温度对食物垃圾水解效果的影响,结果表明,中温(37°C)有利于选择性富集乳酸菌产生有机酸(尤其是乳酸)。食物垃圾水解液中的有机酸可作为易生物降解的碳源,而大分子和颗粒有机组分在反硝化过程中可作为缓慢生物降解的碳源。将其用于 SBR 生物脱氮, C/N 比为 10 时,脱氮可达 80% 以上。李梦露等^[63]将餐厨垃圾水解酸化液用于生活污水脱氮处理,当 C/N 比为 6 时,反硝化速率最高可达 $25.0 \text{ mg NO}_3^- - \text{N} / (\text{gVSS} \cdot \text{h})$,水中的硝态氮以及亚硝氮均能够得到较为彻底的去除。

将餐厨废弃物的水解液应用于实际污水脱氮,关键在于解决水解所额外产生的费用,物理化学水解法费用昂贵,生物水解法将增加反应器的体积。且水解的时间需要较好地控制,过长的停留时间会使产甲烷菌将挥发性脂肪酸转化成甲烷和二氧化碳,影响其碳源利用率。不同餐厨水解物的成分差异大,实际应用前还需实验确定水解条件、投加 C/N 比等。

3 外加碳源对反硝化菌群落的影响

在传统的生物脱氮过程中,反硝化细菌以碳源为电子供体将污水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原成 N_2 ,从而有效脱氮。实际运行中,污水厂通过额外投加碳源来保证反硝化过程的顺利进行。外加碳源不仅可以加强脱氮速率,降低产泥率,还会影响污泥中反硝化菌群落的结构和丰度,且不同类型的碳源会选择性地富集不同的高效反硝化菌。然而,目前就外加碳源类型对反硝化脱氮微生物群落的影响研究较少。近年来,随着

相关分子生物学检测手段的不断进步,特别是高通量测序技术的发展,其可以及时捕获微生物的综合信息,为相关研究提供可靠的技术手段。周梦娟等^[64]分别研究了以葡萄糖和乙酸钠为外加碳源的反硝化反应器中微生物群落的结构组成,两个反应器中共同的优势菌门有 *Proteobacterias*、*Bacteroidetes*、*Firmicutes* 和 *Gracilibacters*,且优势菌门的丰度在不同运行时间存在消长变化状态。孟婷等^[65]研究了以污泥发酵液为外加碳源驯化污泥前后的反硝化菌群落的变化,研究发现,污泥中的优势菌群从 *Proteobacteria* 拓宽到 *Proteobacteria*、*Bacteroidetes* 和 *Firmicutes*,且所占比例均有所提高。

为了研究在实际污水处理厂长期使用单一传统碳源和复合碳源对反硝化菌微生物种群结构的影响,笔者以重庆市 3 个不同生活污水处理厂厌氧区污泥中的反硝化微生物为研究对象,探讨了不同外加碳源(甲醇、新型复合碳源、葡萄糖)对反硝化菌的丰富度、多样性以及群落结构的影响。反硝化反应是多级反应,每级反应由不同基因和酶控制,如图 2 所示。由亚硝酸盐转化为氧化氮的过程是反硝化反应有别于其他硝酸盐代谢的标志性反应,是反硝化过程中最重要的限速步骤,亚硝酸盐还原酶(Nir)是催化此反应的限速酶。

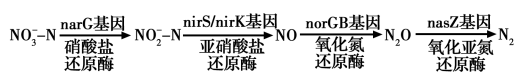


图 2 反硝化反应中氮变化图及其相关基因和酶

Fig. 2 Diagram of nitrogen changes in denitrification and related genes and enzymes

笔者采用 NirS 基因的引物(cd3aF/R3cd),引物名称和引物序列为 cd3aF (5'-GTSAACGTSAA GGARACSGG-3') 和 806R (5'-GASTTCGRT GSGTCTTGA-3'),通过 Illumina MiSeq 平台对 3 个污泥样品进行高通量测序,其基本信息如表 3 所示。

表 3 污泥样本基本信息

Table 3 Basic information of sludge sample

编号	污水厂名称	外加碳源种类	工艺
W1	永川污水厂	甲醇	改良氧化沟
W2	荣昌污水厂	新型复合碳源	改良氧化沟
W3	沙坪坝污水厂	葡萄糖	改良氧化沟

注:新型复合碳源来自重庆蓝洁自来水材料有限公司。

通过对各污泥样本的序列信息进行 OTU 聚类分析和 Alpha 多样性分析反映反硝化菌群落的丰度和多样性,各样本 Alpha 多样性指数见表 4。从表中各样本的实际值(sobs)可以看出,使用新型复合碳源的荣昌污水厂反硝化细菌的种类最多。从群落丰富度指数(chao、ace)看, $W_2 > W_3 > W_1$,也说明使用复合碳源的污水厂反硝化细菌的丰富度明显要高。从群落多样性指数(shannon、simpson)看, W_3 略大于 W_2 ,两者均明显大于 W_1 ,说明使用新型复合碳源、葡萄糖为外加碳源在反硝化菌物种的多样性上要优于使用甲醇。

表 4 污泥样本 Alpha 多样性指数表

Table 4 Alpha diversity index table of sludge samples

编号	sobs	shannon	simpson	ace	chao
W ₁	190	2.782 380	0.223 624	210.282	210.307
W ₂	243	3.620 818	0.083 954	253.334	249.363
W ₃	222	3.715 024	0.060 918	233.387	234.833

为了更进一步分析各样本中反硝化菌的差异,在目水平上对反硝化菌的群落丰富度进行分析,结果如图 3 所示。

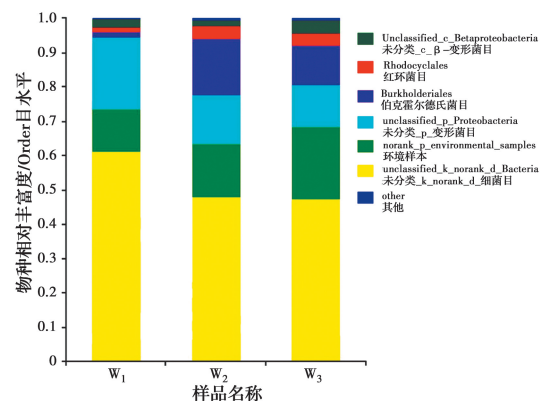


图 3 污泥样本微生物群落相对丰度柱形图

Fig. 3 Histogram of relative abundance of microbial community in sludge sample

从图 3 可以看出,未分类_c__β-变形菌目、红环菌目、伯克霍尔德氏菌目、未分类_p__变形菌目、未分类_k__norank_d__细菌目是 3 个样品平均相对丰度同时大于 1% 的 5 个优势菌目。对数据进行显著性分析,结果表明, W_2 的红环菌目、伯克霍尔德氏菌目的相对丰度显著高于 W_1 和 W_3 。从图中可以明显看出, W_2 、 W_3 的群落结构大致相同,但与 W_1 有明显区别,说明外加碳源的不同改变了反硝化菌群

落的多样性,碳源对反硝化菌群落丰富度的影响为:新型复合碳源>葡萄糖>甲醇。

新型复合碳源从脱氮效果、微生物物种丰富度及多样性、投加成本、环境安全性等多方面都优于单一的传统碳源,作为可以普遍商业化应用的外加碳源,具有较高的发展前景,但现在对于复合碳源的研究还不多,其优化配方、作用效果及最优工况还需进

一步深入研究。重庆大学与重庆蓝洁自来水材料有限公司关于新型高效复合碳源的研究在中国率先取得突破,为产学研一体化发展做出了有益的探索。

4 外加碳源的优缺点及研究方向展望

为了对不同碳源进行综合对比,其优缺点及研究进展的纵向对比总结见表5。

表5 不同外加碳源的种类、优缺点及应用现状

Table 5 The types, advantages, disadvantages and application status of different external carbon sources

碳源类型	常见物质	优点	缺点	研究进展	
传统碳源	低分子有机物 甲醇	成本低廉,易被微生物分解利用	生物毒性,安全性能差,污泥自适应能力差	基本被完全取代	
	乙酸、乙醇等低分子酸、醇	分子量小易被微生物分解利用,无毒性	运输不便,投加量难以控制	正在被逐渐取代	
	乙酸钠	反硝化速率高,污泥驯化期短,运输方便	成本高,投加大,不易调控	被大量实际应用	
糖类	葡萄糖、蔗糖	成本低廉,易被微生物分解利用,运输方便	反硝化速率低,亚硝酸盐累积,易堵塞	被广泛实际应用	
复合碳源	以传统碳源为原料	反硝化速率高,环境安全性高,成本有所降低	组成复杂	研究重点,具有广泛应用的潜力	
天然纤维素	稻秆、花生壳、芦苇等农业废弃物和园林凋落物	可作生物膜载体,废物资源化,投加可控性强	分解利用率低,水力停留时间较长,反硝化速率低	在国内外已有大量研究	
新型固体碳源	人工合成可生物降解高聚物 PHB、PHBV、PCL、PBS	长期稳定的释碳能力,可作生物膜载体	释碳量低且成分单一,市场价格高	未被广泛应用	
骨架型复合缓释碳源	淀粉-PCL、玉米芯-PBS	较强机械强度,释碳稳定性强,投加可控性强	合成步骤较复杂	研究重点,具有广泛应用的潜力	
新型液体碳源	高浓度有机工业废水啤酒废水、甜点加工废水	氮磷释放量小,资源利用化,良好的可生化性	个体差异大,成分复杂	有一定的研究	
	污泥水解液	有机物和 VFAs	污泥资源化利用,亚硝酸盐无明显积累	需要对氮磷进行回收,工艺条件需进一步研究	目前研究的重点
	垃圾渗滤液	有机物和 VFAs	反硝化速率高,降低脱氮成本,废物再利用	含有金属离子和有毒物质,预处理成本高	有一定的研究
	餐厨废弃物水解液	有机物和 VFAs	可生化性好,毒副作用小,资源化利用	成分差异大,预处理成本高	目前研究的重点

以小分子有机物、糖类物质为主的传统碳源依旧是目前城市污水厂应用最多的反硝化碳源。它们的分子量较小,简化了反硝化菌胞外水解酶的水解过程,部分能直接被反硝化菌分解利用,其较高的利用率能显著提高反硝化速率。但它们又存在一些缺点,如甲醇有生物毒性、污泥自适应能力差;液体乙酸运输不便,运行成本高;乙酸钠价格昂贵、投加量

大;葡萄糖反硝化速率低。另外,可溶性的传统外加碳源普遍存在投加量不容易掌握,运输成本高等问题。为克服这些缺点,以传统碳源为主要原料的复合碳源成为目前最具广泛应用潜力的外加碳源,其能使脱氮系统的处理效果、成本投入、管理运营等多个方面得到优化,是一个能够实现快速广泛应用的研究方向,值得关注。

但传统碳源都是资源型物质,与现在的污水处理理念相斥,近年来许多研究者转向开发环境安全性高、低廉、甚至“以废治废”的碳源研究。以农业废弃和园林凋落物为主的天然纤维素类固体碳源,不仅能释放碳源还能为生物膜提供载体,且廉价、运输方便、释碳缓慢持久,但脱氮效果易受外界条件影响,容易造成二次污染。而昂贵的价格则限制了人工合成高聚物的应用。以两者为基础研发的骨架型复合缓释碳源,结合了两者的优点,是目前研究的热点,但其实际应用研究还需进一步探讨。

以工业废水、污泥和餐厨废弃物水解液、垃圾渗滤液为主的新型液体碳源都是基于废弃物开发的,不仅具有良好的脱氮效果,而且为其处理提供了新的资源化思路,实现了经济效益和环境效益的兼顾,但其应用依然受到一定限制,还需发展完善。理想的外加碳源必须满足廉价、绿色环保、脱氮效果优良的特点。因此,未来外加碳源的研究可以考虑骨架型复合缓释碳源、基于废物开发的新型液体碳源,如何有效地将其实际应用在水厂值得深入探究。

5 结论与建议

目前,被实际用于污水厂反硝化脱氮的外加碳源种类众多,且总体上均能强化对低碳氮比污水的反硝化脱氮效果,但不同的外加碳源均有一定缺陷,限制了其广泛应用。长期投加碳源也会增加大量的脱氮成本和管理难度,选择脱氮高效且经济可行的外加碳源是污水厂面临的焦点。

结合上述总结的各类外加碳源的优缺点,对城市污水处理厂选择外加碳源的建议如下:

1)对于短期低碳氮比污水,可以选择乙酸钠作为反硝化外加碳源,污泥自适应能力强,脱氮效果显著。

2)对于长期低碳氮比污水,可以选择以传统碳源为基础开发的新型复合碳源、天然纤维素固体碳源和骨架型复合缓释碳源,且针对相应问题进行改善。

3)对于有条件的污水厂,可根据进水水质特点选择新型液体碳源,降低脱氮成本的同时实现废弃物资源化,符合新污水处理理念。

4)应用各种新型碳源时,不仅需要考虑到其高效、

低耗、价廉,更应注意新型碳源的环境安全性、可靠性,坚决防止和杜绝二次污染。

参考文献:

- [1] WINKLER M K, STRAKA L. New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 57: 50-55.
- [2] ZHANG M, GU J, LIU Y. Engineering feasibility, economic viability and environmental sustainability of energy recovery from nitrous oxide in biological wastewater treatment plant [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 282: 514-519.
- [3] 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, 40(Sup1): 168-172.
WU G X, SHI Y H, WEI N, et al. Research progress in denitrification of wastewater from external carbon sources [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 40(Sup1): 168-172. (in Chinese)
- [4] CAO S B, DU R, PENG Y Z, 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.
- [5] GAO X J, ZHANG T, WANG B, et al. Advanced nitrogen removal of low C/N ratio sewage in an anaerobic/aerobic/anoxic process through enhanced post-endogenous denitrification [J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126624.
- [6] 邵留, 徐祖信, 尹海龙. 污染水体脱氮工艺中外加碳源的研究进展[J]. *工业水处理*, 2007, 27(12): 10-14.
SHAO L, XU Z X, YIN H L. Advances in the polluted water denitrification by using additional carbon sources [J]. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(12): 10-14. (in Chinese)
- [7] 马勇, 彭永臻, 王淑莹. 不同外加碳源对污泥反硝化特性的影响[J]. *北京工业大学学报*, 2009, 35(6): 820-824.
MA Y, PENG Y Z, WANG S Y. Sludge denitrification characteristics with different external carbon source [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2009, 35(6): 820-824. (in Chinese)

- [8] 张仲玲. 反硝化脱氮外加碳源的选择[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
ZHANG Z L. Selection of external carbon sources for denitrification [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010. (in Chinese)
- [9] 吴代顺, 桂丽娟, 陈晓志, 等. 不同类型碳源及其投加量对污泥反硝化的影响研究[J]. 兰州交通大学学报, 2012, 31(3): 99-103.
WU D S, GUI L J, CHEN X Z, et al. Effects of different types and dosages of carbon sources on denitrification of activated sludge [J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2012, 31(3): 99-103. (in Chinese)
- [10] 李文龙, 杨碧印, 陈益清, 等. 不同外加碳源反硝化滤池的深度脱氮特性研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 82-85.
LI W L, YANG B Y, CHEN Y Q, et al. Study on denitrification biological filter depth processing characteristics with different external carbon source [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(11): 82-85. (in Chinese)
- [11] 安丽娜, 薛军, 司徒淑娉. 乙酸钠外加碳源 SBBR 工艺脱氮效果的实验研究[J]. 当代化工, 2016, 45(1): 22-24.
AN L N, XUE J, SITU S P. Experimental study on denitrification effect of SBBR with sodium acetate as external carbon source [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(1): 22-24. (in Chinese)
- [12] 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, 36(11): 125-128.
YANG M, SUN Y L, ZHENG X C, et al. Denitrification efficiency and techno-economic analysis of different exotic additional carbon source [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(11): 125-128. (in Chinese)
- [13] 谭佑铭, 罗启芳. 不同碳源对固定化反硝化菌脱氮的影响[J]. 卫生研究, 2003, 32(2): 95-97.
TAN Y M, LUO Q F. Study on denitrification using different carbon sources [J]. Journal of Hygiene Research, 2003, 32(2): 95-97. (in Chinese)
- [14] 孙永利, 许光明, 游佳, 等. 城镇污水处理厂外加商业碳源的选择[J]. 中国给水排水, 2010, 26(19): 84-86.
SUN Y L, XU G M, YOU J, et al. Selection of external carbon source for municipal wastewater treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(19): 84-86. (in Chinese)
- [15] 胡小宇, 朱静平. 3种单一及其混合碳源的生物反硝化脱氮效能[J]. 水处理技术, 2020, 46(1): 57-61.
HU X Y, ZHU J P. Biological denitrification efficiency of three single and mixed carbon sources [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(1): 57-61. (in Chinese)
- [16] 张民权, 刘永, 范杰, 等. 新型高效复合碳源的制备及其在反硝化脱氮中的应用[J]. 给水排水, 2019, 45(Sup1): 153-155, 158.
ZHANG M Q, LIU Y, FAN J, et al. Preparation of novel high efficiency composite carbon source and its application in denitrification [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(Sup1): 153-155, 158. (in Chinese)
- [17] 曹锐, 曹正平, 邹鹏, 等. 一种复合碳源药剂在废水处理中的应用: CN108946938A [P]. 2018-12-07.
CAO R, CAO Z P, ZOU P, et al. The application of a compound carbon source agent in wastewater treatment: CN108946938A [P]. 2018-12-07. (in Chinese)
- [18] ZHAO Y F, SONG X S, CAO X, et al. Modified solid carbon sources with nitrate adsorption capability combined with nZVI improve the denitrification performance of constructed wetlands [J]. Bioresource Technology, 2019, 294: 122189.
- [19] 李同燕, 李文奇, 胡伟武, 等. 以玉米秆为碳源原位修复地下水硝酸盐研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(2): 34-40.
LI T Y, LI W Q, HU W W, et al. In-situ biological denitrification using maize stalks as carbon source for nitrate-groundwater remediation [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(2): 34-40. (in Chinese)
- [20] 丁绍兰, 谢林花, 马蕊婷. 壳类生物质释碳性能研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10): 1-5, 11.
DING S L, XIE L H, MA R T. Study on carbon release performance of shells biomass [J]. Environmental Pollution & Control, 2016, 38(10): 1-5, 11. (in Chinese)
- [21] 唐婧, 任琦, 赵凯, 等. 水力停留时间对天然纤维素类

- 固体碳源反硝化滤池处理效果的影响[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(3): 307-311.
- TANG J, REN Q, ZHAO K, et al. Effect of HRT on the performance of denitrification filter using natural cellulose as solid carbon source [J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41 (3): 307-311. (in Chinese)
- [22] 王尉, 常雅军, 崔键, 等. 改性丝瓜络填料对富营养化水体的高效脱氮特性[J]. 环境科学研究, 2020, 33(1): 130-137.
- WANG W, CHANG Y J, CUI J, et al. High-efficiency nitrogen removal of eutrophic water by modified loofah fillers [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(1): 130-137. (in Chinese)
- [23] 张立秋, 黄有文, 李淑更, 等. C/N 和曝气时间对固体碳源 SND 处理低碳污水的影响[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 67-70, 74.
- ZHANG L Q, HUANG Y W, LI S G, et al. Influences of C/N and aeration time on solid carbon source SND treatment of low carbon wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(5): 67-70, 74. (in Chinese)
- [24] 汤同欢, 陈丙法, 金婧梅, 等. 芦苇碳源后置反硝化滤池强化低碳氮比纳污水水脱氮[J]. 中国给水排水, 2019, 35(5): 19-23, 29.
- TANG T H, CHEN B F, JIN J M, et al. Post denitrification biofilter with reed carbon source for enhanced nitrogen removal in low C/N ratio polluted river water [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(5): 19-23, 29. (in Chinese)
- [25] WANG T, WANG H Y, CHANG Y, et al. Enhanced nutrients removal using reeds straw as carbon source in a laboratory scale constructed wetland [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(6): 1081.
- [26] 王玥, 秦帆, 唐燕华, 等. 农业废弃物作为反硝化脱氮外加碳源的研究[J]. 林业工程学报, 2019, 33(5): 146-151.
- WANG Y, QIN F, TANG Y H, et al. Agricultural wastes as additional carbon sources for denitrification [J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 33(5): 146-151. (in Chinese)
- [27] 邵留, 徐祖信, 王晟, 等. 新型反硝化固体碳源释碳性能研究[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2323-2327.
- SHAO L, XU Z X, WANG S, et al. Performance of new solid carbon source materials for denitrification [J]. Environmental Science, 2011, 32(8): 2323-2327. (in Chinese)
- [28] 常军军, 刘虎, 罗通, 等. 花卉秸秆为碳源的潜流人工湿地对硝氮的去除及其负效应[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 5313-5318.
- CHANG J J, LIU H, LUO T, et al. Nitrate removal and negative effects of subsurface constructed wetlands adding flower straws as carbon source [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9): 5313-5318. (in Chinese)
- [29] YANG C, SHEN Z, YU G, et al. Effect and after effect of γ radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of wheat straw [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6240-6245.
- [30] 赵民. 基于农业废弃物的人工湿地稳释型固体碳源的制备及释碳性能研究[D]. 山东青岛: 青岛大学, 2019.
- ZHAO M. Preparation and carbon release performance of constructed wetlands stable release solid carbon source based on agricultural waste [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University, 2019. (in Chinese)
- [31] 孙琳琳, 宋协法, 李莹, 等. 外加植物碳源对人工湿地处理海水循环水养殖尾水脱氮性能的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1382-1390.
- SUN L L, SONG X F, LI M, et al. Nitrogen removal performance of artificial wetland with plant carbon source from seawater circulating aquaculture tail water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(6): 1382-1390. (in Chinese)
- [32] 张辉鹏, 李思博, 张超杰, 等. 以可生物降解固体为碳源的城市污水厂尾水反硝化脱氮研究[J]. 环境工程, 2016, 34(7): 11-15.
- ZHANG H P, LI S B, ZHANG C J, et al. Study on nitrogen removal in the effluent from municipal wastewater treatment plant by denitrification using biodegradable polymers as carbon sources [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(7): 11-15. (in Chinese)
- [33] 何云鹏, 柴晓利. 难降解碳源混合 PHBV 颗粒强化反硝化性能研究[J]. 山东化工, 2020, 49(4): 242-

- 243, 246.
- HE Y P, CHAI X L. Enhanced denitrification performance of mixed PHBV particles from refractory carbon sources [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(4): 242-243, 246. (in Chinese)
- [34] LIU Y J, GUO L, LIAO Q R, et al. Polyhydroxyalkanoate (PHA) production with acid or alkali pretreated sludge acidogenic liquid as carbon source: Substrate metabolism and monomer composition [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 142: 156-164.
- [35] LOPARDO C R, URAKAWA H. Performance and microbial diversity of bioreactors using polycaprolactone and polyhydroxyalkanoate as carbon source and biofilm carrier in a closed recirculating aquaculture system [J]. Aquaculture International, 2019, 27(5): 1251-1268.
- [36] FENG L J, YANG J Y, YU H, et al. Response of denitrifying community, denitrification genes and antibiotic resistance genes to oxytetracycline stress in polycaprolactone supported solid-phase denitrification reactor [J]. Bioresource Technology, 2020, 308: 123274.
- [37] WALTERS E, HILLE A, HE M, et al. Simultaneous nitrification/denitrification in a biofilm airlift suspension (BAS) reactor with biodegradable carrier material [J]. Water Research, 2009, 43 (18): 4461-4468.
- [38] XIONG R, YU X X, ZHANG Y, et al. Comparison of agricultural wastes and synthetic macromolecules as solid carbon source in treating low carbon nitrogen wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2020, 739: 139885.
- [39] JIANG L, WU A Q, FANG D X, et al. Denitrification performance and microbial diversity using starch-polycaprolactone blends as external solid carbon source and biofilm carriers for advanced treatment [J]. Chemosphere, 2020, 255: 126901.
- [40] 赵文莉, 郝瑞霞, 王润众, 等. 复合碳源填料反硝化脱氮及微生物群落特性[J]. 中国环境科学, 2015, 35 (10): 3003-3009.
- ZHAO W L, HAO R X, WANG R Z, et al. Denitrification of composite carbon filler and character of microbial community [J]. China Environmental Science, 2015, 35(10): 3003-3009. (in Chinese)
- [41] 曾祥专, 杨余维, 卢欢亮, 等. 高值化利用废燕麦糖作为污水脱氮碳源的生产性研究[J]. 给水排水, 2018, 44(Sup2): 155-157.
- ZENG X Z, YANG S W, LU H L, et al. A productive study on high-value utilization of waste oat sugar as a carbon and nitrogen source in wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44 (Sup2): 155-157. (in Chinese)
- [42] CARREY R, RODRÍGUEZ-ESCALES P, SOLER A, et al. Tracing the role of endogenous carbon in denitrification using wine industry by-product as an external electron donor: Coupling isotopic tools with mathematical modeling [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 207: 105-115.
- [43] 陈宏来. 高浓度有机工业废水补充反硝化碳源的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(4): 42-46.
- CHEN H L. Experimental study of effect of additional carbon source on high concentration organic industrial wastewater treatment [J]. Industrial Water & Wastewater, 2016, 47(4): 42-46. (in Chinese)
- [44] 郭晓娅, 年跃刚, 闫海红, 等. 玉米淀粉废水强化混凝与反硝化脱氮除磷技术研究[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(1): 7-14.
- GUO X Y, NIAN Y G, YAN H H, et al. Enhanced coagulation and nitrification for nitrogen and phosphorus removal from corn starch wastewater [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2017, 7(1): 7-14. (in Chinese)
- [45] FERNÁNDEZ-NAVA Y, MARAÑÓN E, SOONS J, et al. Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173 (1/2/3): 682-688.
- [46] 申世峰, 熊会斌, 郭兴芳, 等. 果汁废液作为碳源强化生物脱氮效果的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(5): 81-83, 125.
- SHEN S F, XIONG H B, GUO X F, et al. Study on the effect of juice waste liquid as a carbon source to enhance biological nitrogen removal [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40 (5): 81-83, 125. (in Chinese)

- [47] HU H D, MA S J, ZHANG X X, et al. Characteristics of dissolved organic nitrogen in effluent from a biological nitrogen removal process using sludge alkaline fermentation liquid as an external carbon source [J]. *Water Research*, 2020, 176: 115741.
- [48] 高永青, 彭永臻, 王淑莹, 等. 污泥水解酸化液用作 A²/O 系统脱氮除磷碳源的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(17): 23-27.
- GAO Y Q, PENG Y Z, WANG S Y, et al. Using sludge hydrolysis-acidification liquor as carbon source for nitrogen and phosphorus removal in A²/O system [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(17): 23-27. (in Chinese)
- [49] GAO Y Q, PENG Y Z, ZHANG J Y, et al. Biological sludge reduction and enhanced nutrient removal in a pilot-scale system with 2-step sludge alkaline fermentation and A²O process [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4091-4097.
- [50] 姚创, 岳建雄, 罗晓栋, 等. 污泥发酵液强化低碳源污水氮磷去除研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(6): 150-155.
- YAO C, YUE J X, LUO X D, et al. Enhanced nitrogen and phosphorus removal of low carbon wastewater with sludge anaerobic fermentation liquid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(6): 150-155. (in Chinese)
- [51] 李桂荣, 李倩, 曹莎莎, 等. 不同碳源加强 A²/O 工艺脱氮除磷效果的研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(9): 22-25.
- LI G R, LI Q, CAO S S, et al. Effect of carbon source on nitrogen and phosphorus removal efficiency of an A²/O system [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(9): 22-25. (in Chinese)
- [52] SHAO M Y, GUO L, SHE Z L, et al. Enhancing denitrification efficiency for nitrogen removal using waste sludge alkaline fermentation liquid as external carbon source [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(5): 4633-4644.
- [53] 赵薇, 陈男, 刘永杰, 等. 以超声波破解剩余污泥为碳源强化污水脱氮[J]. *环境工程*, 2019, 37(3): 44-49.
- ZHAO W, CHEN N, LIU Y J, et al. Ultrasound treatment of excess sludge as carbon source to strengthen denitrification of wastewater [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(3): 44-49. (in Chinese)
- [54] 刘伟, 陆佳, 王欣, 等. 沼液中氮磷回收技术研究进展[J]. *黑龙江科学*, 2019, 10(10): 22-25.
- LIU W, LU J, WANG X, et al. Advances in nitrogen and phosphorus recovery technology in biogas slurry [J]. *Heilongjiang Science*, 2019, 10(10): 22-25. (in Chinese)
- [55] 王绍贵, 张兵, 汪慧贞. 以鸟粪石的形式在污水处理厂回收磷的研究[J]. *环境工程*, 2005, 23(3): 78-80.
- WANG S G, ZHANG B, WANG H Z. Study on p-recovery as guano from wastewater treatment plant [J]. *Environmental Engineering*, 2005, 23(3): 78-80. (in Chinese)
- [56] 孙莹, 张荣斌, 王学江, 等. 镁盐改性凹凸棒土对污水中氮磷的回收[J]. *水处理技术*, 2020, 46(3): 16-21, 26.
- SUN Y, ZHANG R B, WANG X J, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater by magnesium-modified palygorskite [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(3): 16-21, 26. (in Chinese)
- [57] 许欢欢, 曾薇, 李帅帅, 等. 采用厌氧发酵和冷冻微波联合处理剩余污泥并回收氮磷[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(8): 2842-2850.
- XU H H, ZENG W, LI S S, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus from excess sludge pretreated by anaerobic fermentation and freezing microwave [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(8): 2842-2850. (in Chinese)
- [58] 冯延申, 黄天寅, 刘锋, 等. 反硝化脱氮新型外加碳源研究进展[J]. *现代化工*, 2013, 33(10): 52-57.
- FENG Y S, HUANG T Y, LIU F, et al. New types of extra carbon sources for denitrification [J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, 33(10): 52-57. (in Chinese)
- [59] 徐晨璐, 尹志轩, 李春雨, 等. 垃圾渗滤液补充反硝化碳源强化脱氮效果[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(5): 1106-1112.
- XU C L, YIN Z X, LI C Y, et al. Nitrogen removal enhancement with landfill leachate as supplemental carbon source for denitrification [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(5): 1106-1112.

- (in Chinese)
- [60] 戴兰华. 城市生活垃圾焚烧厂渗滤液资源化利用技术及展望[J]. 中国给水排水, 2016, 32(7): 112-116.
- DAI L H. Technologies and prospect of resource utilization of leachate in municipal solid waste incineration plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(7): 112-116. (in Chinese)
- [61] PU Y H, TANG J L, WANG X C, et al. Enhancing nitrogen removal from wastewater in sequencing batch reactors (SBRs) using additional carbon source produced from food waste acidogenic fermentation at different temperatures [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(33): 34645-34657.
- [62] TANG J L, WANG X C, HU Y S, et al. Nutrients removal performance and sludge properties using anaerobic fermentation slurry from food waste as an external carbon source for wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 125-135.
- [63] 李梦露, 蒋建国, 张昊巍. 餐厨垃圾水解酸化液作碳源的脱氮效果研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 917-923.
- LI M L, JIANG J G, ZHANG H W. Effect of kitchen waste hydrolysis products on domestic wastewater denitrification [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(4): 917-923. (in Chinese)
- [64] 周梦娟, 缪恒锋, 陆震明, 等. 碳源对反硝化细菌的反硝化速率和群落结构的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(12): 2047-2054.
- ZHOU M J, MIAO H F, LU Z M, et al. The influence of different carbon sources on denitrification rate and community structure of denitrifying bacteria [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(12): 2047-2054. (in Chinese)
- [65] 孟婷, 杨宏. 高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析[J]. 环境科学, 2017, 38(9): 3816-3822.
- MENG T, YANG H. Rapid culture, microbial community structure, and diversity of high-efficiency denitrifying bacteria [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9): 3816-3822. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)