

# 生物脱氮新工艺研究进展\*

冯叶成 王建龙 钱易

(清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

**摘要:** 废水生物脱氮已经成为水污染控制的一个重要研究方向。传统的生物脱氮采用的是硝化-反硝化工艺,但存在很多问题。最近的一些研究表明:生物脱氮过程中出现了一些超出人们传统认识的新现象,为水处理工作者设计处理工艺提供了新的理论和思路。现就这一领域的研究进展作一综述。

**关键词:** 生物脱氮, 简捷硝化-反硝化, 厌氧氨氧化

**中图分类号:** Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2001) 04-0088-04

随着氮素污染的加剧和人们环境意识的增强,除氮技术,特别是废水生物脱氮技术已引起世界各国的普遍关注。废水生物脱氮已经成为水污染控制的一个重要研究方向。

氨氮是主要的氮素污染物,由于常规的活性污泥工艺过程中硝化作用不完全,反硝化作用几乎不发生,总氮的去除率仅在10%~30%之间。因此通常采用硝化-反硝化工艺对氨氮进行控制。由于所利用的微生物和反应条件不同,硝化和反硝化在时间或空间上是分开的,或者在两个不同的反应器内进行,或者在一个反应器,通过间歇曝气、停曝气来完成。

硝化-反硝化工艺在废水脱氮方面起到了一定的作用,仍存在以下问题:

(1) 硝化菌群增殖速度慢且难以维持较高生物浓度,特别是在低温冬季。因此造成系统总水力停留时间(HRT)长,有机负荷较低,增加了基建投资和运行费用;(2) 硝化过程是在有氧条件下完成的,需要大量的能耗;(3) 反硝化过程需要一定的有机物,废水中的COD经过曝气有一大部分被去除,因此反硝化时往往要另外加入碳源(例如甲醇);(4) 系统为维持较高生物浓度及获得良好的脱氮效果,必须同时进行污泥回流和硝化液回流,增加了动力消耗及运行费用;(5) 抗冲击能力弱,高浓度氨氮和亚硝酸盐进水会抑制硝化菌的生长;(6) 为中和硝化过程产生的酸度,需要加碱中和,增加了处理费用。

最近的一些研究表明:生物脱氮过程出现了一些超出人们传统认识的新发现,如硝化过程不仅由自养菌完成,某些异养菌也可以参与硝化作用;某些微生物在好氧条件下也可以进行反硝化作用;氨氧化也可以在厌氧条件下发生。这些现象的发现为水处理工作者设计处理工艺提供了新的理论和思路。

## 1 SHARON 工艺

SHARON 工艺 (Single reactor High activity Ammonium Removal Over Nitrite) 是荷兰 Delft

\* 国家自然科学基金资助项目 (No. 59978020)

Project Granted by Chinese National Natural Science Fund (No. 59978020)

收稿日期: 2000-04-03, 修回日期: 2000-06-30

技术大学开发出的脱氮新工艺<sup>[1]</sup>。其基本原理是简捷硝化-反硝化,即将氨氮氧化控制在亚硝化阶段,然后进行反硝化。

**1.1 概念的提出** 最近有一些报道认为氮的去除也可以在好氧条件下进行。但由于基质中氧浓度没有测定或是微生物分散不均匀造成兼性环境,有些人的观点没有被人们接受。在这方面最早提供科学确证的是 Krul<sup>[2]</sup>和 Meiberg<sup>[3]</sup>等人,他们证实氮可以在有氧环境下直接去除。另外在实践中,有人证实高负荷的处理厂在运行时硝化和反硝化能在有氧环境下同时发生(ISAH项目报告书,1993,1994)。

在缺氧或氧气限制的环境里,依靠合适的电子供体,有一些自养菌可以降低  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ ,使之转化为氮氧化物和氮气<sup>[4,5]</sup>。也有许多微生物可以在有氧情况下进行反硝化作用,甚至有的可以在氧浓度接近  $7\text{mg/L}$  的环境下进行<sup>[6]</sup>,这种情况下  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$  都可被用来进行呼吸。Robertson<sup>[7]</sup>发现 *Thiosphaera Pantotropha* 在有氧环境 ( $5.6\text{mg/L O}_2$ ) 下的反硝化速率可以达到在缺氧情况的一半。

正因为反硝化作用也可以在有氧环境中发生,人们提出了一种新的思路,使硝化和反硝化在同一个反应器里进行。Patureau<sup>[8]</sup>利用这个思路,以 SGLY2 (一种从上升流缺氧过滤器中分离出的反硝化微生物,能在有氧环境下进行反硝化作用,但不具有硝化作用)和自养硝化菌混合培养,对含氮废水进行了研究,在实验室中将硝化和反硝化控制在一个反应器中。

Hellings<sup>[9]</sup>等人认为 SHARON 工艺可适用于处理高氨氮废水(氨氮浓度大于  $0.5\text{g/L}$ )。在实验中还发现在温度高于  $25^\circ\text{C}$  时,硝化菌受到了竞争,这导致了硝化过程控制在亚硝化阶段,  $\text{NO}_2^-$  成为硝化过程的终产物。

然而,将硝化阶段控制在亚硝化阶段的成功报道并不多见,这是因为硝化菌能够很快地将亚硝酸盐转化为硝酸盐。SHARON 工艺在这方面的成功之处在于:巧妙地应用了硝化菌 (*Nitrobacter*) 和亚硝化菌 (*Nitrosomonas*) 具有不同的生长速率,即在较高温度 ( $40^\circ\text{C}$ ) 下,硝化菌的生长速率明显低于亚硝化菌的生长速率,因此,在完全混合反应器中通过控制温度和停留时间,可以将硝化菌从反应器中“冲洗”出去,使反应器中亚硝化菌占绝对优势,从而使氨氮控制在亚硝化阶段。

**1.2 SHARON 工艺的优点** 与传统的硝化-反硝化工艺相比,SHARON 工艺具有以下优点:(1)硝化与反硝化两个阶段在同一个反应器中完成,可以简化流程;(2)硝化产生的酸度可部分地由反硝化产生的碱度中和;(3)可以缩短水力停留时间(HRT),减少反应器体积和占地面积;(4)可以节省反硝化过程需要的外加碳源,以甲醇为例,  $\text{NO}_2^-$  反硝化比  $\text{NO}_3^-$  反硝化可节省碳源 40%;(5)可节省供气量 25%左右,节省动力消耗。

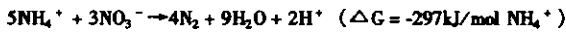
## 2 ANAMMOX 工艺

ANAMMOX 工艺 (Anaerobic Ammonium Oxidation)<sup>[10]</sup>是荷兰 Delft 技术大学 Kluyver 生物技术实验室开发出的一种生物脱氮的新工艺,其原理为厌氧条件下,以  $\text{NO}_3^-$  为电子受体,将氨转化为  $\text{N}_2$ 。

**2.1 ANAMMOX 工艺的提出** 早在 1977 年 Bruders<sup>[11]</sup>的一篇论文中提到一种化能自养细

菌具有以  $\text{NO}_2^-$  作为电子受体把氨氮氧化成氮气的潜在能力。

Mulder<sup>[12]</sup>等人发现,在脱氮流化床反应器的出水中氨氮也可以在缺氧条件下消失,氨去除速率最大可达到  $0.4 \text{ kgN/m}^3\text{d}$ ,而且氨的转化总是和  $\text{NO}_3^-$  的消耗同时发生,并伴随有气体产生,因此可假定反应器内存在如下反应:



这个反应可以从连续流实验中氮素和氧化还原反应平衡关系来进行证明,可以看出,氧化反应需  $5\text{mol NH}_4^+$  和  $3\text{mol NO}_3^-$ ,同时产生  $4\text{mol N}_2$ 。

不久, Van de Graaf<sup>[13]</sup>等人用  $^{15}\text{NH}_4^+$  和  $^{14}\text{NO}_3^-$  进行试验,进一步证实厌氧氨氧化是一个微生物反应,反应的终产物是氮气,认为氨在厌氧条件下氧化不可能是已知的氨氧化菌的活性,即它是一个新的微生物反应。试验结果还表明,  $\text{NO}_2^-$  也可以作为电子受体,进行如下反应:  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta G = -358\text{kJ/mol NH}_4^+$ )。

传统的脱氮工艺认为氨氮只能在有氧或氧气限制环境下才能进行氧化。但是根据化学热力学理论,上述反应的  $\Delta G < 0$ ,反应过程释放的能量和在好氧条件下硝化过程释放的能量 ( $-315\text{kJ/mol}$ ) 基本接近,说明氨氮也可以用作反硝化时的无机电子供体,反应可以自发进行,厌氧氨的氧化过程是一个产生能量的反应,因此在理论上讲,可以提供能量供微生物生长。据此可以推测,发生于脱氮流化床反应器内的氨消失是细菌将氨用作电子供体还原硝酸所致,并把这个以氨为电子供体的反硝化反应称为厌氧氨氧化 (Anaerobic Ammonium Oxidation)。厌氧氨氧化工艺的可能途径如图 1 所示。

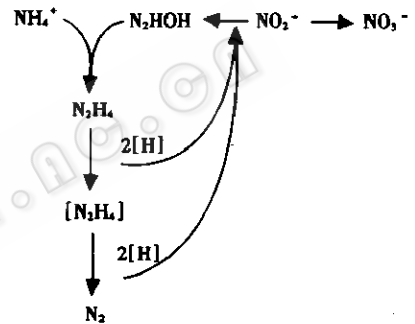


图 1 厌氧氨氧化工艺的可能途径

**2.2 厌氧氨氧化微生物的特征** 有人曾利用流化床 (FBR)<sup>[14]</sup>、序批式反应器 (SBR)<sup>[15]</sup> 对厌氧氨氧化微生物进行富集培养。含  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和微量元素 (EDTA、Zn、Co、Mn 等) 的合成基质加入小型的流化床反应器,进水中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$  浓度均为  $30\text{mmol}$ ,经过 3 个月的启动运行,反应器中的微生物可以达到  $3\text{kgNH}_4^+ \cdot \text{N/m}^3\text{d}$  的脱氮速率,最大比生物脱氮速率可达到  $1300 \sim 1500\text{nmol NH}_4^+ \cdot \text{N/h/mgVSS}$ 。

试验中用  $^{14}\text{C}$  标识  $\text{CO}_2$ ,发现厌氧氨氧化过程是自养的,  $\text{CO}_2$  的利用是由于  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$  的存在。

试验操作严格控制在没有氧气的环境中进行,因此试验中氨氮转化为氮气是不需要氧气的,事实上,如果有意加入氧气,厌氧氨氧化过程受到抑制。

厌氧氨氧化微生物中的优势菌种细胞在形态上是不规则的,通过大量的电子显微图片和细胞计数,在 177d 的富集时间内有 64% 的微生物是上面所说的不规则细菌;用合成基质进行厌氧氨氧化微生物培养的过程中,观察到乙醚类脂化化合物的增加,微生物颜色从褐色变为红色,生物色素增加。

### 3 SHARON-FANAMMOX 联合工艺

Jettem<sup>[1]</sup>等人利用 SHARON—ANAMMOX 联合工艺对污泥消化出水进行了研究。

SHARON反应器总氮负荷为  $0.8\text{kg}/\text{m}^3\text{d}$ , 转化53%的总氮 ( $39\%\text{NO}_2^-$ ,  $14\%\text{NO}_3^-$ ), 用SHARON反应器的出水作为ANAMMOX流化床反应器的进水, 在限制 $\text{NO}_2^-$ 的ANAMMOX反应器中 $\text{NO}_2^-$ 全部去除,  $\text{NH}_4^+$ 剩余下来。试验中 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的去除率可以达到83%。

与传统的生物脱氮工艺相比, SHARON和ANAMMOX联合工艺在氧气需要量和外加碳源上都具有明显优势: 传统工艺的氧气需要量为  $4.65\text{kg O}_2/\text{kg N}$ , 需要  $4\sim 5\text{kg COD}/\text{kg N}$ ; 而联合工艺氧气需要量为  $1.7\text{kg O}_2/\text{kg N}$ , 几乎不需要外加碳源。

上面介绍了SHARON、ANAMMOX以及它们的联合等几种生物脱氮新工艺, 从一定程度上解决了传统硝化-反硝化工艺存在的问题, 但由于还处于实验室研究阶段, 需要进一步的研究使之能成功地运行于实际工程。

### 参考文献

- [1] Jetten M S M, Horn S J, Vanloosrecht M C M. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 35 (9): 171 ~ 180.
- [2] Krul J M J. *Appl. Bacteriol.*, 1976, 40: 245 ~ 260.
- [3] Meiberg J B M. *J. Gen. Microbiol.*, 1980, 120: 453 ~ 463.
- [4] Poth M. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1986, 52 (4): 957 ~ 959.
- [5] Remede A, Conrad R. *Arch. Microbiol.*, 1990, 154: 187 ~ 191.
- [6] Robertson L A, Kuenen J G. *Arch. Microbiol.*, 1984, 139: 351 ~ 354.
- [7] Robertson L A, Van Niel E W J, Torremans R A M, *et al.* *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, 54 (11): 2812 ~ 2818.
- [8] Patureau D, Bernet N, Moletta R. *J. Ind. Microbiol.*, 1995, 16: 124 ~ 128.
- [9] Hellinga C, Van Loosrecht M M C, Heijnen J J. *Proceedings of the IMACS 2nd Method Symposium, TU Vienna Austria*, 1997, 865 ~ 870.
- [10] Strous M, Van Gerven, Kuenen J G. *Wat. Res.*, 1997, 31: 1955 ~ 1962.
- [11] Broda E Z. *Allg. Microbiol.*, 1977, 17: 491 ~ 493.
- [12] Mulder A, Van de Graaf A A, Robertson L A, *et al.* *FEMS Microbiol Ecol.*; 1995, 16: 177 ~ 184.
- [13] Van de Graaf A A, Mulder A, de Bruijn P, *et al.* *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, 61: 1246 ~ 1251.
- [14] Van de Graaf A A, Mulder A, de Bruijn P, *et al.* *Microbiology*, 1996, 142: 2187 ~ 2196.
- [15] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, *et al.* *Appl. Microbiol. Biotech.*, 1998, 50: 589 ~ 596.