

短程硝化反硝化生物脱氮技术综述

沙之杰¹, 杨 勇²

(1.德阳市旌阳区环保局,四川 德阳 618000;2.中国电子工程设计院,北京 100840)

【摘要】简要介绍了脱氮原理以及短程硝化反硝化理论,在此基础上详细阐述了影响亚硝酸积累的因素以及短程硝化反硝化理论的研究进展,并引例了应用短程硝化反硝化原理的一些新工艺,对含氮较高和碳源不足的废水处理提供一些参考。

【关键词】短程硝化反硝化;亚硝酸积累;生物脱氮

【中图分类号】X703.1 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2008)03-0061-04

随着中国经济的快速发展,水资源供需矛盾日趋激化。而我国现有的污水处理厂对导致水体富营养化的主要营养盐—氮的去除率很低,导致水体富营养化现象加剧。因此,研究和开发高效、经济的生物脱氮工艺已成为当前热点。污水的脱氮处理工艺中,生物法因工艺简单、处理能力强、运行方式灵活,近年来已成为城市污水脱氮处理的重要方法,得到广泛应用。

1 短程硝化反硝化理论的提出

传统生物脱氮理论认为氨氮是借助两类不同的细菌(硝化菌和反硝化菌)将水中的氨转化为氮气而去除,即 NH_4^+ 需要经历典型的硝化和反硝化过程。硝化反应中,首先亚硝酸细菌将氨氮转化为亚硝酸盐(NO_2^-),之后硝酸细菌将亚硝酸盐转化为硝酸盐(NO_3^-)。硝化反应过程需在好氧条件下进行,并以氧作为电子受体。反硝化过程为将硝酸盐或亚硝酸盐转化为 N_2 的过程。反硝化细菌利用各种有机基质作为电子供体,以硝酸盐或亚硝酸盐作为电子受体,进行缺氧呼吸。

所谓短程硝化反硝化就是将硝化过程控制在 NO_2^- 阶段,阻止 NO_2^- 进一步氧化为 NO_3^- ,直接以 NO_2^- 作为电子最终受体进行反硝化^[1]。

与传统生物脱氮工艺相比,短程硝化—反硝化生物脱氮工艺可节约供氧量25%左右;节约反硝化所需碳源40%左右;减少污泥生成量;减少硝化过程的投碱量;缩短反应时间,相应地减少了反应器容积30%~40%^[2]。

2 影响亚硝酸积累的因素

如何控制硝化反应停止在 NO_2^- 阶段是实现短程硝化的关键。控制那些能对硝酸菌和亚硝酸菌产生不同作用的影响因素,可以影响硝化形式,从而实现亚硝酸盐积累。影响短程硝化的因素主要有温度、DO浓度、pH值、游离氨浓度(FA)、泥龄及有毒物质^[3]。

2.1 温度

生物硝化反应在 $4^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 内均可进行:在 $12^\circ\text{C} \sim 14^\circ\text{C}$ 下,活性污泥中硝酸菌活性受到严重抑制,出现 HNO_2 积累; $15^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 下,硝化过程形成的 NO_2^- 可完全被氧化成 NO_3^- ;温度超过 30°C 后又出现 NO_2^- 的积累^[3]。

2.2 DO浓度

亚硝酸菌氧饱和常数一般为 $0.2 \text{ mg/L} \sim 0.4 \text{ mg/L}$,硝酸菌为 $1.2 \text{ mg/L} \sim 1.5 \text{ mg/L}$,低DO下亚硝酸菌大量积累^[3]。

2.3 pH值

亚硝酸菌的适宜pH值在 $7.0 \sim 8.5$,而硝酸菌的适宜pH值在 $6.0 \sim 7.5$ 。反应器中pH低于7,则整个硝化反应受抑制,pH升高到8以上,则出水 HNO_2 浓度升高^[3]。

2.4 游离氨

游离氨对硝酸菌和亚硝酸菌的抑制浓度分别为 $0.1 \text{ mg/L} \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 和 $10 \text{ mg/L} \sim 150 \text{ mg/L}$ 。当游离氨的浓度介于两者之间时,亚硝酸菌能够正常增殖和氧化,硝酸菌被抑制,发生亚硝酸的积累^[3]。

2.5 泥龄

亚硝酸菌的世代周期比硝酸菌的世代周期短,因此可以通过缩短水力停留时间,使泥龄介于亚硝酸菌和硝酸菌的最小停留时间之间,系统中硝酸菌就会逐渐被冲洗掉,亚硝酸菌成为系统优势菌,从而形成亚硝酸型硝化^[3]。

2.6 有毒物质

硝化菌对环境比较敏感,相对于亚硝酸菌,硝酸菌对环境适应性慢,因而在接触有害物质的初期会受抑制,出现亚硝酸积累^[3]。

3 短程硝化反硝化理论的研究进展

虽然有很多因素会导致硝化过程中亚硝酸积累,但目前对此现象的理论解释还不充分,国内外学者对短程硝化的研究主要集中在以下三个方面。

3.1 游离氨抑制造成的 HNO_2 积累

1984年普度大学的Alleman^[4]在Anthonisen的基础上提出了选择性抑制理论,其核心是根据硝化菌对游离氨的敏感度不同,控制混合菌群对游离氨的接触浓度,使其高于硝酸菌的抑制浓度,低于亚硝酸菌的抑制浓度,从而获得 NO_2^- 的积累:0.6mg/L的FA几乎可以全部抑制硝酸菌的活性,而对亚硝酸菌只有当FA浓度大于5mg/L时才会对其活性产生影响,达到40mg/L才会严重影响亚硝酸的形成。从这个结果出发的抑制选择性学说认为,通过调整pH值控制反应器内FA的浓度,能实现亚硝酸的积累。

Joanna^[5]在实验中通过控制反应器pH为8,使混合液中游离氨浓度保持在1 mg/L ~ 6 mg/L,同时游离亚硝酸浓度不超过0.04 mg/L的条件下,实现了短程硝化。可见较高的进水氨氮浓度和pH值是造成游离氨存在的主要原因,其中pH值是引起硝酸菌活性抑制的决定因素。

李勇智、彭永臻^[6]在研究高氨氮制药废水短程生物脱氮时,在两个相同的SBR反应器中通过加HCl或 NaHCO_3 维持反应的pH值分别为7.0和7.5,温度不变,在进水相同的情况下考察pH值和游离氨对氨氮氧化过程的影响。结果表明:在pH为7.5时,在0min ~ 120min反应时间内,游离氨浓度从0.95mg/L下降到0.2 mg/L,亚硝酸盐的增长速度明显快于硝酸盐的增长速度,游离氨对硝化菌的抑制作用是有效的。当pH控制在7.0时,亚硝酸盐仅在0 min ~ 90 min的反应时间内有小幅的积累。在游离氨浓度降至0.2 mg/L后,对硝化菌产生的抑制作用不再存在^[7]。

游离氨浓度与反应体系的pH值、温度和氨氮浓度有关。其中,pH值变化对FA的影响最为显著。但一些实验表明,硝酸菌对FA所产生的抑制作用会逐渐适应,且这种适应性不可逆转。因此单纯依靠提高FA浓度来实现长久稳定的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 是不可能的,还必须综合其他因素考虑。

3.2 控制溶解氧浓度实现 HNO_2 积累

低溶解氧下亚硝酸菌增殖速率加快,补偿了由于缺氧所造成的代谢活动下降,使得整个硝化阶段中氨氮氧化未受明显抑制,亚硝酸氮大量积累。因此控制低DO,不但存在对硝酸菌的淘汰,还存在对硝酸菌活性的抑制。

Ruiz^[8]等以人工配制高氨氮废水作为处理对象进行了溶解氧浓度对短程硝化的影响试验。结果表明:当DO浓度从5.7 mg/L降低到1.7mg/L时,没有发生短程硝化现象,当DO浓度降低到1.4mg/L时,反应系统

内开始出现亚硝酸盐积累。当DO降至0.7mg/L时,亚硝酸盐积累量达到最大值。在此期间氨氮的去除率始终大于98%。而当DO降低到0.5 mg/L时,氨氮的去除率受到影响,出水中检出未硝化的氨氮。

Berne^[9]利用生物膜反应器进行的实验表明:反应器内控制DO小于0.5mg/L条件下,出流的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 中比例高于90%。张小玲和彭党聪^[10]在SBR和CSTR反应器中也发现了低DO下,可实现亚硝酸的积累。比利时Gent微生物生态实验室研究开发的OLAND工艺的技术关键就是利用硝酸菌和亚硝酸菌动力学特性上的差异控制DO浓度,使硝化过程仅进行到 NO_2^- 阶段,由于缺乏电子供体,由 NO_2^- 氧化未反应的 NH_4^+ 形成 N_2 ,实现短程硝化。

此外,高大文、彭永臻^[2]等在研究固定时间控制和实时控制两种模式下SBR反应器的短程硝化反硝化效果时,通过在线监测硝化和反硝化过程中ORP和pH值的变化发现,ORP和pH值曲线上均出现了表征硝化和反硝化结束的特征点,依此特征点合理地控制好氧,缺氧时间,不仅可以提高硝化速率,而且缩短了反应时间,达到了降低运行成本的目的。在此基础上,高大文等又开发了交替好氧,缺氧短程硝化反硝化工艺,并与传统SBR法的短程硝化反硝化工艺作比较。结果显示:无论从硝化时间还是硝化速率都优于实时控制传统SBR法。

3.3 控制反应器温度和泥龄实现 HNO_2 积累

王淑莹^[2]等通过控制反应器内水温在30℃ ~ 32℃成功实现了短程硝化反硝化生物脱氮,并在实验中系统考察了温度变化对短程硝化反硝化的影响。结果表明:温度保持在30℃得到的短程硝化,在常温下(19.5℃~23.5℃)硝化类型会发生逆转。

此外国内对利用高温下硝酸菌和亚硝酸菌的生长速率不同结合排泥实现短程硝化也展开了一些研究。李春杰、耿琰^[11]等采用一体化膜序批式生物反应器SMSBR处理焦化废水时也获得了稳定高效的 HNO_2 积累,并提出短程硝化现象并非是由pH值和氨浓度或氨负荷所引起,而是由于泥龄太长所产生的微生物代谢产物抑制了硝化反应过程中的硝酸盐细菌的结果。但是至于是什么物质组分还需进一步研究确定。

4 短程硝化反硝化脱氮的新工艺

最近的研究表明,生物脱氮过程出现了超出传统脱氮理论的现象,研究者对此展开了研究,提出了一些新的脱氮工艺。

4.1 SHARON (Single Reactor for High Activity Ammonia Removal Over Nitrite)工艺

SHARON工艺是荷兰Delft技术大学根据短程硝化原理开发的脱氮新工艺,其采用单个好氧反应器进行,无需污泥停留,温度和pH分别控制在35℃和7以上。氨氧化菌和亚硝酸盐硝化菌具有不同的活化能(分别为68 kJ/mol和44 kJ/mol)。在控制温度为35℃,亚硝酸盐硝化菌的最大生长速率仅为氨氧化菌最大生长速率的一半左右(分别为0.5d和1d)。而SHARON工艺就是利用了氨氧化菌和亚硝酸盐硝化菌在较高温度(>26℃)下不同的生长速率这一特点实现的^[12]。工艺的水力停留时间高于亚硝酸盐硝化菌的生长速率但低于氨氧化菌的生长速率(大约为1天),因无污泥停留,亚硝酸盐硝化菌无法在反应器中维持而逐渐被淘洗出系统。

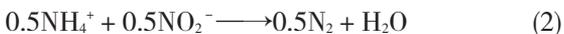
高温反应条件使得SHARON工艺并不是适合所有的污水处理(但有许多污水氨氮浓度和温度都很高,比如污泥消化液)。该工艺由荷兰Delft工业大学提出,并已经在荷兰鹿特丹污水厂成功投产用于处理污泥消化液。

在各种处理高浓度氨氮废水的工艺中,SHARON工艺是最为实用的,只需提高反应温度和pH即可实现,脱氮率达90%^[13]。该工艺对反应器的要求比较简单,尺寸合适,搅拌良好,无需污泥停留,而且污泥产量少,因此初期投资低。

4.2 OLAND工艺

W. Verstraete^[14]等人利用自养硝化菌作为生物触媒处理高氨氮废水。实验严格控制溶解氧使氨氧化仅进行到亚硝酸盐阶段,因缺乏电子受体,该硝化菌利用亚硝酸盐进一步氧化等摩尔的氨氮成为氮气。这种利用自养氨氧化菌作为生物触媒进行脱氮的新工艺被命名为OLAND工艺。

OLAND反应过程如下:



总公式:

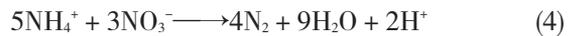


该工艺关键的控制参数是溶解氧,和传统脱氮工艺相比节约62.5%的耗氧量,另外不需外投碳源。到目前为止,在连续流完全混合式反应器中很难实现溶解氧的准确控制。W. Verstraete^[14]等人采用pH值控制曝气,通过严格控制供氧量,使得氨氧化菌只能利用自身产生的亚硝酸盐进一步氧化氨氮成为氮气脱出。该工艺能达到50 mg TN / L·d的总氮去除率。

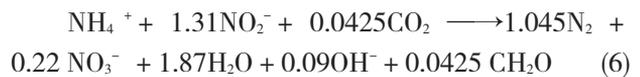
4.3 ANAMMOX(Anaerobic Ammonium Oxidation)工艺

一直以来,人们认为氨氮氧化是在好氧曝气或限制溶解氧的条件下由氨氧化菌完成的。Schmidt和Bock^[15]等报道了在缺氧环境中存在气态NO₂时,氨氧化菌也能进行硝化反应。缺氧反硝化一般以氢或者有机物为电子供体,但氨氧化菌却能在限制溶解氧的条件下以氨氮作为电子供体进行反硝化。Mulder^[16]等在实验室中利用厌氧流化床处理甲烷废水时发现了厌氧氨氧化现象。通过批次试验、数学模型和微生物分析得出:表层生物膜所产生的亚硝酸盐扩散到生物膜内部的缺氧层中与其氨氮反应产生氮气,造成了脱氮过程中氮的损失。

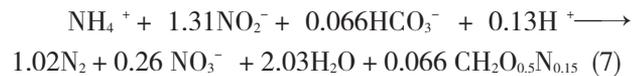
Van de Graaf^[16]等进一步发现亚硝酸盐是厌氧氨氧化过程中首选电子受体。



厌氧氨氧化的主反应产物为氮气,但进水中仍有10%的氮在反应中转化为硝酸盐。所以反应总氮平衡式为:



Strous^[13]等通过物料平衡估算了ANAMMOX工艺的反应平衡式:



联氨和羟胺是ANAMMOX工艺反应过程的中间产物,CO₂则是厌氧氨氧化菌生长的主要碳源。厌氧氨氧化菌由两类分别暂命名为“Brocadia anammoxidans”和“Kuenenia stuttgartiensis”细菌组成。当pH介于6.4~8.3之间,温度为20℃~43℃时,厌氧氨氧化菌活性较高^[14,17]。

该工艺反硝化过程不需要投加外碳源,如果预先设置好氧硝化段,将部分进水氨氮氧化成亚硝酸盐,该部分亚硝酸盐和剩余氨氮会进行反硝化生成氮气,从而减少了硝化反应器内的曝气能耗。该工艺污泥产量少,这也是ANAMMOX工艺与传统反硝化工艺相比大大降低运行费用的原因之一。然而,低生物产量需要系统能够有效的控制污泥停留时间,因此系统要求很长的启动期才能获得足够的生物浓度。

5 结语

与传统脱氮工艺相比短程硝化反硝化具有降低能耗、节省碳源、污泥产量少等特点,且对于含氮较高和碳源不足的废水具有很大的应用价值,但同时也存在一定的问题。对影响亚硝酸积累的因素,理论解释还不充分,稳定的维持亚硝酸积累的途径有待于进一步认识与解决。 <http://www.cnki.net>

注释及参考文献:

- [1]ABELINGU, SEYFRIDCF. Anaerobic— aerobic treatment of high strength ammonium wastewater—nitrogen removal via nitrite[J]. Wat. Sci&Tech, 1992,26 (5 / 6):1 007-1 015.
- [2]高大文,彭永臻,王淑莹.控制pH实现短程硝化反硝化生物脱氮技术[J].哈尔滨工业大学学报,2005,37(12):1664-1666.
- [3]姚阔为,杨健,聂静,等.短程硝化-反硝化生物脱氮技术研究[J].油气田环境保护,2006,16(4):19-21.
- [4]Alleman J E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment system[J]. Wat. Sci&Tech, 1984(17):109-119.
- [5]Joanna Surlnac—Graska,Cichon.Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification[J]. Wat. Sci&Tech, 1997,36(10):73-78.
- [6]李勇智,彭永臻.高氨氮制药废水短程生物脱氮[J].化工学报,2003,54(10):1482-1485.
- [7]支霞辉,丁峰,彭永臻,等.常温条件下短程硝化反硝化生物脱氮影响因素的研究[J].环境污染与防治,2006,28(4):254-256.
- [8]Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Wat. Res. 2003,37(6):1 371-1 377.
- [9]Berne F. Physical—chemical methods of treatment for oil—containing effluents[J]. Water sci.techno,1992,14 (9-11):1195-1207.
- [10]张小玲,彭党聪.传统与短程反硝化的影响因素及特性研究.中国给水排水[J].2002,18(9):1-3.
- [11]李春杰,耿琰,等.SMSBR处理焦化废水中的短程硝化反硝化[J].中国给水排水,2001,17(11):8-12.
- [12]尹军,霍玉丰,焦畅,等.生物脱氮技术研究进展[J].吉林建筑工程学院学报,2006,23(3):12-15.
- [13]汤琪.生物脱氮除磷新技术[J].重庆大学学报(自然科学版),2006,29(9):138-143.
- [14]张华,张善锋,李亚峰.污水生物脱氮技术研究新进展[J].辽宁化工,2006,35(9):527-530.
- [15]卢培利,张代钧,许丹宇.废水生物脱氮中N₂O和NO_x的来源及生成机理[J].重庆大学学报(自然科学版),2004,27(9):102-108.
- [16]A. Mulder, A. A. van de Graaf, L. A. Robertson, J. G. Kuenen. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. Microbiology Ecology, 1995, 16(3):177-183.
- [17]张树德,曹国凭,张杰,等.废水生物脱氮新技术及问题[J].河北理工学院学报,2005,27(1):145-150.

Study on Short-cut Nitrification and Denitrification in Biological Denitrogenation Technology

SHA Zhi-jie¹, YANG Yong²

(1. Environmental Protection Bureau of Jingyang Town, Deyang, Sichuan 618000;

2. China Electronics Engineering Design Institute, Beijing 100840)

Abstract: Theory of nitrogen removal and short-cut nitrification and denitrification was introduced, besides the factors affecting accumulation of NO₂⁻ and the evolvement and new programs of short-cut nitrification and denitrification were expatiated. Also some new technics with application of short-cut nitrification and denitrification were introduced. Some advises were given to treat wastewater rich in ammonia and lack in carbon source.

Key words: Short-cut nitrification and denitrification; Accumulation of NO₂⁻; Biological denitrogenation