

城市污水生物脱氮研究进展

张宇 邓海波* 李亚 孙贺
徐州市新水国有资产经营有限责任公司
DOI:10.32629/eep.v8i11.2956

[摘要] 市政污水处理厂由于进水浓度太低,往往会额外投加碳源进行脱氮处理,不符合节能减排的要求。基于传统生物脱氮技术的不足,文章提出了短程硝化反硝化、厌氧氨氧化和同步硝化反硝化等技术,这些脱氮新技术可以节省能耗和碳源。基于此,本文对生物脱氮新技术的研究现状、问题与发展方向进行了探讨。

[关键词] 脱氮除磷;短程硝化;SND AOB

中图分类号: O627.51 **文献标识码:** A

Research progress in biological denitrification of municipal wastewater

Yu Zhang Haibo Deng* Ya Li He Sun

Xuzhou Xinshui State-owned Assets Management Limited Liability Company

[Abstract] The municipal sewage treatment plant often needs to add carbon sources in addition to treat nitrogen removal due to the low concentration of incoming water. This does not meet the requirements of energy conservation and emission reduction. Based on the shortcomings of traditional biological nitrogen removal technology, new technologies such as short-course nitrification and denitrification, anaerobic ammonium oxidation, and simultaneous nitrification and denitrification have been proposed. These new nitrogen removal technologies can save energy and carbon sources. Based on this, this paper summarizes the research status, problems and development directions of new biological nitrogen removal technologies.

[Key words] Nitrogen and phosphorus removal; Shortcut nitrification; SND; AOB

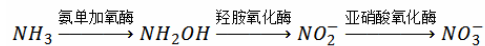
1 前言

伴随着人口增长与经济发展,我国城镇居民生活与工农业生产用水量呈快速增加的趋势;而江河湖泊及地下水体污染的日益加重,加剧了可用水资源的短缺。同时,随着工农业的发展,大量氮素排入水体,对水生态环境构成了严重威胁。氮素污染源中的主要污染物是氨氮。加强氨氮污水处理对防治水体富营养化至关重要^[1]。在生物脱氮系统中,39%的有机物被氧化消耗、脱氮所需C/N至少为7.1,进水C/N比低于7时属于低碳氮比。污水处理厂进水浓度太低,碳源不足,传统生物法处理此类废水时往往会额外投加甲醇、乙酸或葡萄糖等以补充碳源,使耗药量增加,造成资源的浪费,不符合节能减排的要求。^[2]基于传统生物脱氮技术的不足,提出了许多新型的生物脱氮技术,如短程硝化反硝化(Short-cut Nitrification and Denitrification)、厌氧氨氧化(Anaerobic Ammonium Oxidation)和同步硝化反硝化(Simultaneous Nitrification and Denitrification)等^[3]。这些脱氮新技术可以节省能耗和碳源,因此本文概述了生物脱氮新技术研究现状,同时指出了问题与发展,旨在为更有效地对城市污水脱氮提供相关参考。

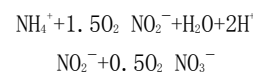
2 传统生物脱氮理论

2.1 硝化作用

硝化作用是指在好氧条件下,硝化菌将氨氮转化为硝态氮过程,分为两步完成:第一步是亚硝化反应,即氨氧化细菌(AOB)将氨氮(NH₄⁺)转化为亚硝态氮(NO₂⁻);第二步亚硝酸氧化菌(NO₂⁻)将亚硝态氮(NO₂⁻)转化为硝态氮(NO₃⁻)。已有的研究表明,氨氮的转化过程为:



反应如下:



总反应如下:



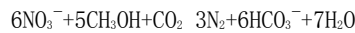
AOB的四个属Nitrosomomas、Nitrosospira、Nitrosoribrio和Nitrosolobus归为β亚类,Nitrosococcus归为γ亚类。NOB菌群的2个主要种属为Nitrospira和Nitrobacter。以前认为

Nitrobacter是NOB的主要种属,而目前认为,在大多数污水处理系统中Nitrospira是主要种属,Nitrospira种属的亚硝化酸氧化菌为k-对策者,这种物种r值较小,生长速率较低,但是对底物基质的亲和力较强,而Nitrobacter种属的亚硝酸盐氧化菌正好相反,它是r-对策者,这种物种具有较高的生长率,但对底物基质的亲和力较弱,因此,在低DO条件下,Nitrospira种属比Nitrobacter种属更能竞争溶解氧其生长速率更高^[4]。这说明在低氧还是其他氧环境下,NOB都可以生存下去,所以控制溶解氧浓度不是对NOB的淘洗和控制NAR的手段,也并不是短程硝化反硝化运行的控制手段,所以要转向对短程硝化耦合厌氧氨氧化等工艺的研究,同时也可以转向利用曝气方式等完成对NOB的淘洗和NAR的积累。

2.2反硝化作用

反硝化作用是指硝酸盐氮和亚硝酸盐氮在反硝化菌作用下,被还原为气态氮的过程。有同化和异化反硝化两种代谢途径。

反应如下:



反硝化细菌的种类很多,大约有50多个属,130多个种。其中Candidatus Competibacter反硝化细菌、Paracoccus具有好氧硝化和好氧反硝化的能力,Denitratisoma菌属同样具有好氧反硝化能力,Thauera属于厌氧反硝化菌且具有一定的耐盐性,对生物脱氮以及有机物的去除具有积极作用^[5]。

2.3控制参数

不管是在实现短程硝化反硝化,还是实现厌氧氨氧化,都不可避免地要实现亚硝酸盐的积累,稳定的实现短程硝化。控制参数使得AOB的活性大于NOB的活性,从而使NOB淘洗出体系。要使脱氮稳定运行,也要控制参数在合理的范围之内。

2.3.1 C/N比

C/N比是影响脱氮的重要因素,当C/N比大于7时才能达到良好的脱氮效果,常规AAO工艺的生物反应器要提供充足的碳源($\text{BOD}/\text{TKN} \geq 4$ 或 $\text{TKN}/\text{COD} \leq 0.08$)便可以达到较高的脱氮效率。研究表明,全程硝化反硝化脱氮C/N比理论为6,短程硝化反硝化C/N比为3.3^[6],厌氧氨氧化在C/N比为1.6时运行成功,而我国的城市污水往往是低浓度废水,同时COD是呈颗粒状,N在水中呈溶解态,不能够充分利用水中的碳源,因此面临着碳源不足。

2.3.2污泥停留时间(SRT)

污泥停留时间(SRT)即污泥龄,污泥龄反映了微生物在系统中的平均停留时间,SRT越大,微生物在系统中停留时间越长,因此为了在反应器中积累某种菌种,SRT要大于该菌种的世代时间,由于AOB的世代时间比NOB的世代周期短,因此可以控制SRT大于AOB的世代时间而小于NOB的世代时间,从而使AOB得到积累,NOB被淘洗出体系,实现短程硝化。Paul Roots等研究表明用模拟平均比净增长率,推断出NOB的理论SRT为13.2天(SRTAER=5.3天),AOB的理论SRT为8.2天(SRTAER=3.3天),该模型证实了AOB通过9.5天得以保留。^[7]

表2-1 硝化菌与活性污泥中异养菌的生长速率比较

细菌种类	世代时间(h)	最大增长率(1/h)
氨氧化菌(AOB)	8~36	0.02~0.09
亚硝化氧化菌(NOBS)	8~59	0.01~0.06
活性污泥中异养菌	2.3~8.7	0.08~0.3

2.3.3溶解氧(DO)

控制溶解氧(DO)浓度是实现短程硝化的方法之一,先前研究表明,在低DO情况下,DO在0.5 mg/L以下,AOB的生长率高于NOB。由于AOB的氧饱和常数小于NOB,故AOB对氧的亲和能力大于NOB,因此可以抑制NOB活性,实现短程硝化。而最新研究表明,在高溶解氧(DO=2.5mg/L)下有较高的比氨氧化速率,AOB的活性大于NOB的活性,也稳定的实现了亚硝酸盐的积累,实现短程硝化。

2.3.4温度

高温本身非常有利于AOB,抑制NOB,较高温度下采用间歇曝气实现亚硝化的时间较短,这是因为AOB的生长速率较快,因此能迅速取得对NOB的优势,在温度大于20℃时,AOB比NOB有更高的生长率,而在30~37℃,AOB有更快的生长率。而在城市生活污水中温度尤其是在冬季废水温度降至23℃以下时,并没有利于抑制NOB活性。厌氧氨氧化菌更喜爱在30~37℃的温度下。

2.3.5酸碱度(Ph)

硝化菌最佳范围为8.0~8.4,反硝化菌最适宜范围为6.5~7.5。

2.3.6游离亚硝酸(FNA)和游离氨(FA)

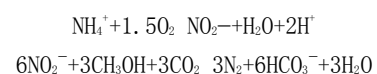
NOB比AOB对FA更为敏感,当进水FA质量浓度为5~10mg/L时,可实现在不影响AOB活性的情况下显著抑制NOB活性。pH值与FA浓度呈正相关,随着pH的升高,FA值增大。通过pH值由7.0上调至8.3从而增大反应器FA浓度,可抑制NOB的活性。Anthonisen et al报道抑制NOB活性的FA范围在0.1~1.0mg/L和10~150mg/L之间。

3 新型生物脱氮技术

3.1短程硝化反硝化

短程硝化反硝化是硝化阶段将氨态氮氧化为亚硝态氮终止,然后进行反硝化。1975年Voets发现在硝化过程中亚硝酸盐积累的现象并首次提出了短程硝化反硝化生物脱氮^[8]。采用SBR研究的分级式短程硝化反硝化造成大量亚硝酸盐积累,导致严重温室气体N₂O大量逸出。而连续流短程硝化反硝化即在同一池体中使短程硝化反硝化同时进行可以避免。

反应如下:

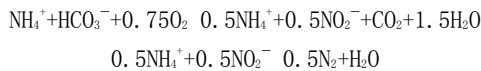


3.2厌氧氨氧化

厌氧氨氧化是利用厌氧氨氧化细菌作用,在缺氧/厌氧条件

下,以氨氮为电子受体,将亚硝酸盐氮还原为氮气。厌氧氨氧化工艺是由荷兰Delft大学开发的生物脱氮新技术。

反应如下:



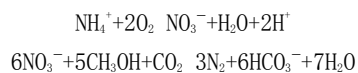
同时在厌氧氨氧化基础上研究出新的脱氮技术,如SHARON-ANAMMOX、OLAND和单相CANON工艺等。SHARON-ANAMMOX工艺是指在两个反应器中分别进行短程硝化和ANAMMOX反应实现脱氮。OLAND限氧亚硝化与厌氧氨氧化耦合而成的。其分为两步在低浓度DO情况下进行部分亚硝化,将50%的 NH_4^+ 转化为 NO_2^- 作为电子受体,然后厌氧氨氧化菌将剩余的 NH_4^+ 与产生的 NO_2^- 结合发生厌氧氨氧化反应。单相CANON是完全自氧脱氮,在低DO条件下,在单一反应器中短程硝化和厌氧氨氧化同步进行。近年来彭永臻等人研究短程反硝化/厌氧氨氧化(PD/A)技术的研究不断取得新的重要进展^[9]。短程反硝化(Partial Denitrification)是指将 NO_2^- 还原为 NO_2^- 而不是直接还原为 N_2 的过程,是一种产生 NO_2^- 供给厌氧氨氧化反应的新途径。研究表明在有机碳源存在的反硝化过程中,硝酸盐转化为亚硝酸盐的积累效率可以达到70%以上,并且亚硝酸盐积累在反应器中能够长期稳定维持。

厌氧氨氧化菌是一类在无氧条件下,以 NH_4^+ 为电子供体,以 NO_2^- 为电子受体,产生 N_2 ,但最新研究表明,厌氧氨氧化细菌可以直接以 NO 为电子受体将 NH_4^+ 氧化为 N_2 ,且 N_2 是唯一的最终产物,没有 N_2O 和 NO_3^- 的长生。属于浮霉菌门下。有6个属27种,污水处理中常见的是Candidatus Kuenenia、Candidatus Jettenia、Candidatus Brocadia、Candidatus Anammoxoglobus。Candidatus Jettenia对亚硝酸盐的耐受性较高^[10]。

3.3 同步硝化反硝化

同步硝化反硝化是指在同一反应器中同步进行硝化和反硝化过程。并不会造成亚硝酸盐的积累。同步硝化反硝化产生的机理主要有以下三种解释:一是微环境理论,由于氧气扩散的限制,在微生物絮体内产生了DO浓度梯度。二是生物学理论,微生物学家通过研究发现了异氧硝化菌和好氧反硝化细菌的存在。三是宏观环境解释,由于生物反应器内的混合形态不均匀,如曝气装置的不同,可能在生物反应器内形成缺氧段(厌氧段)。

反应如下:



4 结论与展望

4.1 N_2O 的排放

根据研究发现在控制亚硝酸盐积累的同时,会产生温室气体 N_2O , N_2O 排放和亚硝酸盐积累有密切关系,带来二次污染。Itokawa等指出,在低C/N的反硝化过程中,以亚硝酸盐为电子受体的 N_2O 排放量显著高于以硝酸盐为电子受体的情况。Kim等研究发现,向硝化体系中投加亚硝酸盐会导致 N_2O 排放量急剧增加。由此,短程同步硝化反硝化过程的 N_2O 排放量可能高于同步硝化反硝化过程。这也说明同步硝化反硝化会比短程硝化更好

的控制 N_2O 的产生和释放。

4.2 与除磷相结合

污水中去除污染物并不是单一的去除,氮磷要同时从污水中去除。亚硝酸盐或FNA对PAOs有抑制作用,过量的亚硝酸盐(FNA)积累会影响磷的去除。反硝化除磷具有“一碳两用”的优点,将反硝化除磷与EDP和Anammox、SNAD等新型脱氮工艺耦合,则能进一步降低脱氮除磷对碳源的需求。SNADPR工艺是同一种部分硝化、厌氧氨氧化、反硝化与反硝化除磷相结合的先进脱氮除磷工艺。在厌氧条件下GAOs比PAOs在吸收挥发性脂肪酸方面有更大的优势。Anammox-EPDPR工艺将厌氧氨氧化、内源性部分反硝化和反硝化除磷相结合,充分利用了GAOs对碳源的代谢作用,以产生亚硝酸盐,减轻DPAOs和anammox对电子受体的竞争。

【参考文献】

- [1]李玫,李保安,兰美超等.新型MABR生物脱氮过程研究进展[J].膜科学与技术,2020,40(1):260-265.
- [2]蒙小俊,郭楠楠.低C/N比条件下生物脱氮工艺研究进展[J].安康学院学报,2020,32(4):109-115.
- [3]张燕伟,程方,李奕辉等.低碳氮比下MABR同步硝化反硝化过程的构建[J].工业水处理,2020,40(5):70-75.
- [4]杨庆,杨玉兵,刘秀红等.不同溶解氧环境下氨氧化菌的氧半饱和和常熟比较[J].中国给水排水,2017,33(23):22-26.
- [5]韩亚琳,王福浩,王群,等.HSBBR运行模式对同步短程硝化反硝化脱氮及微生物群落特征的影响[J].环境工程,2021,39(1):51-57,17.
- [6]Bryce A. Figdore, H. David Stense], Mari-Karoliina H. Winkler. Bioaugmentation of sidestream nitrifying-denitrifying phosphorus accumulating granules in a low-SRT activated sludge system at low temperature[J].Water Research,2018,135,241-250.
- [7]Paul Roots, aFabrizio Sabba,aAlex F.Rosenthal,et al,Integrated shortcut nitrogen and biological phosphorus removal from mainstream wastewater: process operation and modeling [J].Environmental Science Water Research & Technology,2020,565,566-580.
- [8]傅金祥,张羽,杨洪旭等,连续流短程同步硝化反硝化启动及影响因素研究[J].供水技术,2011,5(1):23-26
- [9]罗立方,污水生物脱氮除磷研究进展[J],生物化工,2021,7(2):137-141
- [10]刘兰,明语真,吕爱萍,等.厌氧氨氧化细菌的研究进展[J],微生物学报,2021,61(4):969-986.

作者简介:

张宇(1998—),男,汉族,江苏徐州人,硕士,职称:助理工程师,研究方向:净水技术。

*通讯作者:

邓海波(1985—),男,汉族,江苏徐州人,硕士,工程师,研究方向:供排水技术。