

污水生物脱氮的理论研究与工程应用新进展*

常丽春,王凯军

(北京市环境保护科学研究院,北京 100037)

摘要:对短程硝化-反硝化、同时硝化-反硝化及厌氧氨氧化等生物脱氮新技术的理论研究和工程应用进展进行了综述和讨论,并指出应用适宜的反应器,开发出灵敏的含氮化合物浓度生物传感器和提出新的控制方案是成功应用这些新工艺的关键。

关键词:生物脱氮;短程硝化-反硝化;同时硝化-反硝化;厌氧氨氧化;CANON

中图分类号:X505 **文献标识码:**B **文章编号:**1008-2271(2005)01-0017-03

经典的水处理理论认为生物脱氮需经硝化和反硝化两个过程(图1中),因此传统生物脱氮工艺多采用序列式硝化-反硝化模式运行。最近的一些研究表明自然界中存在着多种新的氮素转化途径^[1],如:短程硝化-反硝化(如图1中),将硝化过程控制在NO₂阶段,然后直接进行反硝化;厌氧氨氧化(如图1中),NH₄⁺在厌氧条件下以NO₂⁻为电子受体直接被氧化为N₂。同时硝化-反硝化(图1中),氮的去除在氨、亚硝酸盐和硝酸盐同时存在条件下发生。基于新的氮素转化途径提出多种新型生物脱氮工艺,如短程硝化反硝化(SHARON)、同时硝化反硝化工艺(SND)、厌氧氨氧化工艺(ANAMMOX)、SHARON-ANAMMOX组合工艺、限氧自养硝化-反硝化工艺(OLAND)、完全自养脱氮工艺(CANON)等。

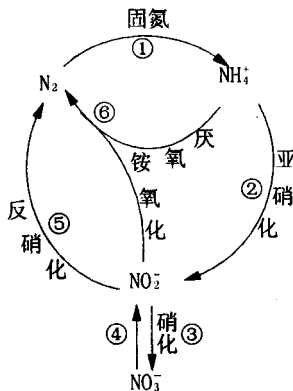


图1 氮生物循环示意图

1 生物脱氮新技术及其应用工艺

1.1 短程硝化-反硝化

短程硝化-反硝化(Shortcut Nitrification - Denitrification)生物脱氮的基本原理就是将硝化过程控制在亚硝酸盐阶段^[2],阻止NO₂⁻的进一步硝化,然后直接进行反硝化。在短程硝化-反硝化脱氮途径中,NO₂⁻为仅有的中间过渡形态,对氧化(NH₄⁺ → NO₂⁻)和还原(NO₂⁻ → N₂)均起到最小量化的作用,意味着O₂和COD的双重节约(见图2)。

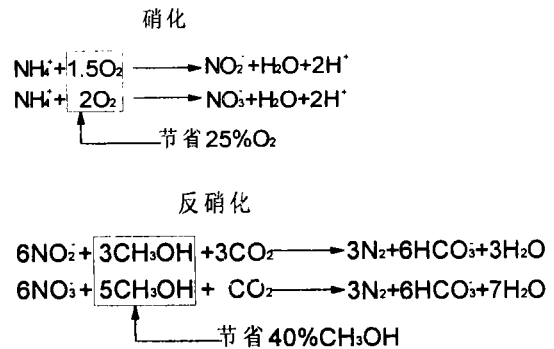


图2 短程硝化-反硝化节省消耗的碳源和能源

1975年, Votes等在进行高浓度氨氮废水处理研究中,发现了硝化过程中NO₂⁻积累的现象,并首次提出了短程硝化-反硝化生物脱氮的概念。1986年 Sutherland等经小试研究证实了经NO₂⁻途径进行生物脱氮的可行性,同时, Turk和 Mavinic对推流式前置反硝化活性污泥脱氮系统也进行了经NO₂⁻途径脱氮的研究并取得了成功。

短程硝化-反硝化生物脱氮比较有代表性的新工艺为由荷兰 Delft技术大学 1997年开发的 SHARON工艺(见图3)。其采用CSTR反应器,利用硝化菌和亚硝化菌不同温度下生长速率差异,通过控制温度和

*: 国家 863 计划“水污染控制技术与治理工程”重大专项(2002AA601190)

收稿日期: 2004 - 10 - 14

作者简介: 常丽春, 1976年生, 女, 山西长治人, 硕士, 助理研究员, 主要从事水污染控制理论与工程设计。

HRT,淘汰硝酸盐菌,将NH₄⁺氧化控制在NO₂⁻阶段,并间歇曝气实现反硝化。目前 SHARON 工艺在世界范围内已有多座生产规模的反应器。表 1 为荷兰 Utrecht 市和 Rotterdam 市的两座生产规模 SHARON 工艺的设计参数^[3]。

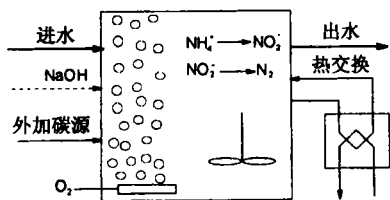


图 3 SHARON 工艺流程

表 1 生产规模的 SHARON 工艺的设计参数

城市	池容 (V/m ³)	水量 q _v / (m ³ ·h ⁻¹)		氮负荷 q _n / (kg·d ⁻¹)		进水 NH ₄ ⁺ -N 浓度 (mg·l ⁻¹)	停留时间 (t/d)	
		设计 值	最大 值	设计 值	最大 值		好氧	缺氧
Utrecht	4 500	35	62.5	420	900	500 - 700	2.5	1.25
Rotterdam	1 800	31.5	50	540	830	1 000 - 1 500	1	0.5 - 1.4

短程硝化 - 反硝化主要优点有：硝化与反硝化两阶段在同一反应器中完成,简化了工艺流程。硝化产生酸度可以部分地由反硝化产生碱度中和,减少了投碱量。减少 25%左右的需氧量,降低能耗。反硝化阶段减少 40%左右有机碳源。对于垃圾渗滤液、焦化废水及石化废水等 COD/NH₄⁺比较低废水的生物脱氮处理具有重要的现实意义。

1.2 同时硝化 - 反硝化 (SND)

所谓同时硝化 - 反硝化现象就是硝化反应和反硝化反应在同一反应器和相同操作条件下同时发生。SND 可以从物理学 (微环境理论)、微生物学 (异养硝化和好氧反硝化菌种理论)和生物化学 (中间产物理论)三个方面予以阐述和解释。

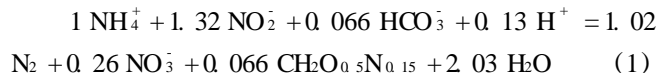
目前研究表明 SND 确实存在于城市污水生物处理系统中,如氧化沟、生物膜、SBR 反应器和间歇曝气等工艺中。从已有的研究看来,SND 必须严格控制溶解氧,一般适宜 DO 浓度在 2.5 mg/L 以下,在较低 DO 条件下,ORP 可作为可靠的控制手段。SND 具有能耗低、投资省、池容小以及容易保持稳定的 pH 值等诸多优势,有相当的实用价值。

1.3 厌氧氨氧化 (ANAMMOX)

1977 年 Broda 预言自然界存在反硝化铵氧化菌。1994 年 Kuenen 等发现某些细菌在硝化 - 反硝化应用中能利用 NO₂⁻ 或 NO₃⁻ 作电子受体将 NH₄⁺ 氧化为 N₂ 和气态氮化物; 1995 年, Mulder 和 Graaf 等利用流化床反

应器研究生物反硝化时,发现了氨氮的厌氧生物氧化现象,从而证实了 Broda 的预言。这是近年来污水处理领域最为重大的科学发现之一。

Strous et al (1999) 根据富集培养 ANAMMOX 的物质平衡,推断 ANAMMOX 化学计量反应式为:



ANAMMOX 工艺于 1990 年由 Delft 技术大学 Mulder 开发。ANAMMOX 菌生长缓慢,因此通常选用具有较长污泥龄的反应器,如厌氧流化床、固定床、UASB 和 SBR 等。ANAMMOX 完全突破了传统生物脱氮工艺的基本概念,为利用生物法处理高氨氮、低 BOD 的废水找到了一条最优的途径。

ANAMMOX 与 SHARON 相结合^[4],控制 SHARON 工艺中 50%的氨氮转化为亚硝酸盐,其出水作为 ANAMMOX 反应器的进水,最终完成脱氮作用 (见图 4)。ANAMMOX-SHARON 联合工艺耗氧量大为降低,产酸量大为下降,产碱量为零,可节约可观的中和试剂,并完全避免了反硝化需有机电子供体 (COD) 的问题,实现氨氮的最短途径转化和能源与资源消耗量的最小化。生产规模的 ANAMMOX 反应装置已在荷兰鹿特丹的 Dokhaven 废水处理厂建成,并于 2002 年成功启动,其与原有 SHARON 处理单元组成 SHARON-ANAMMOX 联合工艺的世界首座示范工程。

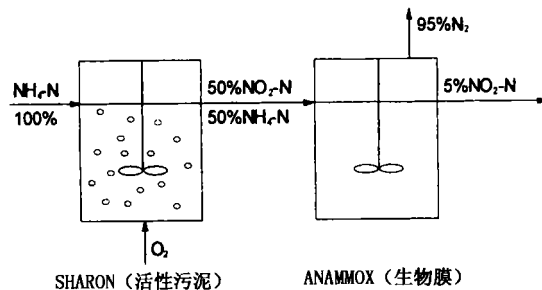


图 4 SHARON - ANAMMOX 工艺流程

比利时 Gent 微生物生态实验室 1998 年开发出 OLAND 工艺^[5],通过控制 DO 在一个反应器内利用传统硝化污泥实现氧化还原除氮。起催化作用的微生物为氨氧化菌中优势菌属 Nitrosomonas eutrophia。该工艺运行简单,接种普通硝化污泥,不需驯化和供给 NO₂⁻,缺氧条件要求不严格,仅需 pH 值控制器即可实现稳定运行,具有很好实际应用价值。

1.4 完全自养脱氮 (CANON)

Strous 等 (1997) 研究发现 ANAMMOX 在 0.5% 空气饱和度的低氧浓度下就被完全抑制。Third 等 (2002) 在限氧条件下 (< 0.5% 空气饱和度),获得好

氧和厌氧的铵氧化混合菌群,这种混合菌群以亚硝酸盐为中间产物,直接将铵转化为氮气。Van Loosdrecht & Jetten将这种概念应用于污水处理,在一个自养的反应器中实现氨的完全去除,并将这种概念命名为 CANON (Completely Autotrophic N Removal Over Nitrite),即“基于亚硝酸盐途径的完全自养脱氮”,此过程依赖于同时进行两个连续反应的两类微生物的相互作用。

在对生物膜和颗粒污泥的研究中发现,生物膜内硝化细菌与亚硝化细菌受传质限制等影响,亚硝化细

菌占据生物膜表层成为优势菌种,而 ANAMMOX细菌生长于膜内部的厌氧层。膜表层进行亚硝化作用,而氨氮与亚硝酸盐可以扩散至厌氧层内进行 ANAMMOX反应,由此提出生物膜完全自养脱氮工艺。

2 新型脱氮技术应用展望

生物脱氮工艺近 10年来,在氮素的转化途径理论学、微生物学、工艺技术等方面取得突破性进展。从而使生物脱氮工艺和途径更加多样化,表 2对 5种新型脱氮工艺与传统脱氮工艺进行了比较。

表 2 新型脱氮工艺与传统脱氮工艺的比较

系统	反应器数量	进水	出水	条件	需氧量	是否需 pH控制	污泥产生	脱氮能力 [kg / (m ³ ·d)]	菌种
SHARON	1	污水	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	好氧	低	否	低	1	好氧氨氧化菌
SND	1	污水	N ₂ , NO ₃ ⁻	好氧	低	否	低	—	好氧反硝化菌
ANAMMOX	1	铵亚硝酸盐混合液	N ₂ , NO ₃ ⁻	缺氧	否	否	低	6 - 12	p lanctomycetales
OLAND	1	污水	N ₂	限氧	低	是	低	0.05	Nitrosomonas eutrophia
CANON	1	污水	N ₂ , NO ₃ ⁻	限氧	低	否	低	1 - 3	好氧氨氧化菌 + p lanctomycetales
传统硝化反硝化工艺	2	污水	NO ₃ ⁻ , N ₂ O, N ₂	好氧;缺氧	高	是	高	0.05 - 4	硝化菌 +不同异养菌

注:“—”表示数据不详。

基于新的生物脱氮机理提出的生物脱氮概念和技术突破了传统理论,缩短氮素的转化过程,更符合可持续发展的概念。厌氧铵氧化为基础的脱氮新工艺为污泥消化上清液、垃圾渗滤液和化肥工业等高氨氮、低 BOD的废水脱氮提供了一条途径,扩大了生物脱氮工艺的适用范围;短程硝化 - 反硝化降低碳源需求,而厌氧铵氧化工艺不需碳源,碱度消耗减少,可节约药剂的添加量;而且新工艺简化了处理流程、缩短了反应时间,具有降低系统投资的潜力。

回顾已有的研究成果,新型脱氮技术的优化与应用仍有大量工作要做。笔者认为需关注以下问题:

(1) 工艺的研究和开发:对于前述工艺,应根据其优势微生物种类和所需条件的不同分别选择适合的反应器类型。SHARON 工艺通过控制温度和水力停留时间使亚硝化菌成为反应器的优势菌种,所以采用悬浮生长、无污泥回流的 CSTR 反应器,对于 ANAMMOX 工艺中生长缓慢的铵氧化细菌,大多采用具有较长污泥龄的反应器,如流化床、固定床、UASB、SBR 等工艺。最佳反应器的选择是新工艺成功应用的关键技术之一。

(2) 亚硝化过程的控制问题: SHARON 工艺、SHARON-ANAMMOX和 OLAND 等工艺技术应用的关键点为含氮化合物的有效在线监测,因此需开发灵敏

的测量氨和亚硝酸盐浓度的生物传感器。

(3) 微观环境的调控问题:同时硝化 - 反硝化和 CANON 工艺的微环境条件,提出了在厌氧或缺氧反应器的宏观环境条件下,颗粒污泥或固定化颗粒中好氧 - 厌氧微观环境条件的调控问题,实现好氧和厌氧铵氧化间良好的平衡。由此需开发新的控制方案。

参考文献:

- [1] Jetten S M M ike, Schmid Markus, Schmidt Ingo, et al Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria[J]. Reviews in Environmental Science & Bio/technology, 2002 (1): 51 - 63.
- [2] Hellinga C, Schellen A, Mulder J W, et al The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37 (9): 135 - 142.
- [3] Kempen Van R, Uljterlinde C A Muler J W, Loosdrecht Van C M Mark Overview: full scale experience of the SHARON^R process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering[J]. Wat Sci Tech, 2001, 44 (1): 145 - 152.
- [4] Dongen Van U, Jetten M S M, Loosdrecht Van C M Mark The SHARON^R - Anammox^R process for treatment of ammonium rich wastewater[J]. Wat Sci Tech, 2001, 44 (1): 153 - 160.
- [5] Kuai Linping, Verstraete Willy Ammonium removal by the oxygen-limitd autotrophic nitrification-denitrification system [J]. Appl Environ Microbiol, 1998, 64 (11): 4500 - 4506.