

废水生物脱氮技术研究

路青 郑博英 丁鹏佳 刘宏雁

(河北海鹰环境安全科技股份有限公司, 河北 石家庄 050000)

【摘要】生物脱氮是常用污水脱氮的技术手段之一, 文中描述了污水处理厂中基本的生物脱氮过程, 如硝化、反硝化, 对不同生物脱氮工艺的优势和缺点进行了比较概述, 讨论了可能影响生物脱氮方法效率的各种物理化学因素, 比较了不同方法脱氮的效率和成本。

【关键词】自养反硝化; 硝化反应; 脱氮; 厌氧氨氧化

氮素通过多种途径污染地下水和地表水。如农业化肥中氮素通过降雨、灌溉等途径进入地表水和地下水, 城市污水处理厂尾水进入地表水和地下水。水生生态系统富营养化是氮负荷过高的直接有害后果之一, 富营养化现可导致藻华、水生植物扩散、氧气枯竭以及损害关键物种。因此, 废水脱氮对保护水资源极为重要, 特别是对面临水资源短缺的地区。

氮以不同的氧化态存在, 使其从水中去除的过程复杂而具有挑战性。由于硝酸盐的稳定性和高溶解度, 吸附或共沉淀处理通常是不可行的, 提高硝酸盐去除的能量和成本^[1]。活性污泥法是目前最常用的生物处理方法, 为提高污水中营养物质的去除效果而发展起来^[2]。在传统的脱氮工艺中, 废水先经过硝化, 然后再经过反硝化。硝化作用是将氨或铵生物氧化生成亚硝酸盐, 再由亚硝酸盐氧化生成硝酸盐的过程, 反硝化作用去除硝酸盐, 最终通过一系列中间气态氮氧化物产物生成 N_2 。当废水中没有足够的有机碳源进行反硝化时, 会对脱氮效率产生不利影响。

本文描述了污水处理厂中基本的生物脱氮过程, 如硝化、反硝化, 对不同生物脱氮工艺的优势和缺点进行了比较概述, 讨论了可能影响生物脱氮方法效率的各种物理化学因素, 比较了不同方法脱氮的效率和成本。

一、硝化反应

硝化反应由两个连续的生物氧化过程组成。第一步是 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- , 这是由氨氧化细菌(AOB)

进行的限制步骤。该反应由氨单加氧酶(AMO)和羟胺氧化还原酶(HAO)催化, 中间产物羟胺(NH_2OH)生成。在第一步中产生的 NO_2^- 在分子氧存在的情况下由亚硝酸盐氧化细菌(NOB)在第二步中迅速转化为 NO_3^- 。这种转化是由亚硝酸盐氧化还原酶(NXR)和亚硝酸盐氧化系统催化的, 这两种酶分别存在于硝酸杆菌属和硝酸球菌属、硝酸螺属和硝酸螺属中。

与物理化学法处理废水相比, 硝化反应和反硝化反应生物脱氮具有更高的成本效益, 但也存在一些缺点, 如硝化反应缓慢, 氨和有机质过载降低硝化活性, 必须控制氧气, 需要两个反应器: 一个好氧反应器用于硝化, 一个厌氧反应器用于反硝化。此外, 由于硝化速率低, 完成 NH_4^+ 的去除需要较大的反应器或较长的水力停留时间(HRT), 运行成本较高。研究者们已经开发了几种生物脱氮工艺系统, 以减少工艺的能量输入, 包括同步硝化和反硝化、厌氧氨氧化、部分硝化-反硝化、亚硝酸盐完全自养脱氮(CANON)、好氧脱氨、限氧硝化-反硝化(OLAND), 以及这些过程的组合, 包括膜生物反应器和细胞固定化。与常规硝化相比, 亚硝酸盐部分硝化在污水生物处理中具有以下几个显著优势: (1) 在后续反硝化阶段, COD降低40%, 亚硝酸盐还原率提高1.5-2倍; (2) 在反硝化过程中, 节省25%的耗氧量, 减少300%的生物量和20%的 CO_2 排放。当部分硝化与厌氧氨氧化结合时, 铵态氮部分氧化为亚硝酸盐, 剩余的铵态氮与亚硝酸盐发生厌氧反应形成氮气。与传统的硝化/反硝化相

比,该方法具有不需要外部碳源、减少 80% 的污泥产量、60% 的能耗和氧需求等优点。部分硝化是在有利于 AOB、而不利 NOB 菌的条件下进行的。因此, AOB 细菌首选的几个参数对部分硝化有积极影响,包括 (1) pH 值: 7.5-8.5, (2) 温度: $> 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, (3) 溶解氧浓度: 1.5 mg/L , (4) 实时控制曝气和周期性缺氧和好氧操作, (5) 污泥保留时间(SRT): 5 d, (6) C/N 比值: $0.3 < \text{C/N} < 6$ (7) NOB 抑制剂: 如硫化物、羟胺、盐、重金属、氯酸盐、氰酸盐、卤化物、叠氮化物、胍和有机化学品, (8) 超声波处理: 频率 40 kHz, 密度超声波 0.027 W/mL , 持续 2 小时。

移动床生物膜反应器(MBBR)由曝气池和专用塑料载体组成,用于固定生物膜作为生物膜。载体通过曝气系统在槽内混合,从而导致载体上的生物膜与进水废水中存在的基质之间的良好接触。近年来,在硝化 MBBR 中同时进行了硝化和聚合氯化铝(PAC)吸附有机微污染物的研究,然而,由于亚硝酸盐对聚磷生物(PAOs)的抑制作用,在部分硝化系统中同时去除氮和磷还没有实现,需要进一步研究。

二、反硝化反应

反硝化是将硝酸盐完全脱除为无害的最终产物氮气的过程,产生的含盐废水相对较少。反硝化可以同时处理多种污染物,从而降低污染物处理成本,对于反硝化,几个主要因素是必不可少的:对严格缺氧条件的要求,碳源和后处理。反硝化反应分为异养反硝化和自养反硝化。异养反硝化需要额外的有机碳源作为电子供体,如葡萄糖、醇类(如甲醇和乙醇)、琥珀酸盐和醋酸盐。自养反硝化则是以零价铁、二价铁、黄铁矿、氢气、还原态硫化物和三价砷等作为电子供体。

(一) 异养反硝化

异养反硝化存在过量的生物量和残余碳源,残留有机物会污染环境,影响出水达标,因此需要进一步处理。

异养反硝化技术的大规模应用需注意反应过程中产生 N_2O 的风险。连续碳源供应的要求是一个相

当大的负担,再加上需要精确的加药,以避免细菌细胞和残余碳源生物量过多而恶化出水水质。此外,异养反硝化过程中氧气的存在对氮去除效率产生负面影响,并增加了处理水中亚硝酸盐的浓度。氧的负效应根据用作碳源的电子给体的类型而有所不同,例如,与蔗糖作为碳源相比,当乙醇和甲醇等醇类作为碳源时,DO 对反硝化的影响较小,因为醇类使得细菌密度大,形成的生物膜尺寸小,反硝化速率高,硝酸盐还原速率高。这些碳源更适用于含 DO 的硝酸盐污染水的生物反硝化。异养反硝化的其他挑战包括由于启动时间和 HRT 较长导致的反应速度较慢,需要调整 pH 值,在低温下生产力下降。其中还存在一些问题,如反应速度慢,可以通过增加硝酸盐负荷至 130 mg/L 来避免,但当负荷超过这个值又会对硝酸盐的去除产生不利影响。反硝化硫杆菌主导的生物膜是个例外,即使在硝酸盐加载速率为 $600\text{ mg/(L}\cdot\text{h)}$ 和 HRT 为 10 分钟的情况下,它也能完全去除硝酸盐。

(二) 自养反硝化

无机电子供体的生物脱氮工艺因无需外加碳源、污泥产量低等优点被学者们认为具有广阔的应用前景^[3]。对于特定类型的无机电子供体,其脱氮性能,特别是自养反硝化动力学,受到电子供体浓度、微生物亲和力和环境参数(如 pH 和 ORP)的影响。

自养反硝化、光自养系统和厌氧氨氧化过程是自养脱氮的途径。其中,厌氧氨氧化工艺是最有前途的能源中性或发电污水处理。在厌氧氨氧化过程中,亚硝酸盐和铵通过 NO 和 N_2H_4 中间体生成氮气。据报道,2015 年全球有 114 个工业化厌氧氨氧化装置,每天可处理 134 吨氮,随着厌氧氨氧化装置数量的增加,其容量也在增加。

厌氧菌以亚硝酸盐为电子受体氧化氨,亚硝酸盐可以通过硝化(将氨氧化为亚硝酸盐)和部分反硝化(将硝酸盐还原为亚硝酸盐)得到,厌氧氨氧化和硝化都是自养过程,与硝化/反硝化相比,它们具有优势,因为它们不利用废水中存在的碳源。相比之下,硝化/反硝化可以利用高达 100% 的处理废水中的有机物生产甲烷,提高废水的能量回

收。此外，由于硝化 / 厌氧氨氧化过程中约 60% 的需氧量减少，能源消耗可以减少，并且只有约 50% 的铵必须被氧化为亚硝酸盐而不是硝酸盐。此外，硝化 / 厌氧氨氧化的细胞产量较低，而氮去除率较高，剩余污泥产量最小。化学自养厌氧氨氧化菌利用 CO_2 作为无机碳源，对厌氧氨氧化菌的生长和活性有积极的影响。硝化 / 厌氧氨氧化工艺也可以减少温室气体的排放，因为无机碳 CO_2 的消耗以及 N_2O 的排放。

厌氧氨氧化工艺还有一个关键的缺点：通常过多的硝酸盐被引入到废水中。因此，为了达到排放标准，需要进行后反硝化过程，这是对外部碳源的需求，但这是需要以能源消耗、过剩的活性污泥和二氧化碳排放为代价的。

高 C/N 比、低温、出水水质差是厌氧氨氧化工艺在处理主流废水中的主要挑战。当有机物存在时，异养反硝化细菌与厌氧氨氧化细菌竞争，导致氮的去除效率降低，某些有机化合物，如甲醇，会完全或部分地灭活厌氧氨氧化活性。低浓度有机物对厌氧氨氧化活性没有显著影响，因此在低浓度有机物的存在下，可以通过异养反硝化促进脱氮。该工艺称为同时硝化 - 厌氧氨氧化 - 反硝化 (SNAD)，可用于处理主流废水。厌氧氨氧化工艺的最佳温度为 37 °C，当温度达到 45 °C，厌氧氨氧化由于生物质裂解而不可逆地失去活性。厌氧氨氧化细菌可以适应较低的温度，它们能够在 10-20 °C 的废水中生长并保持其活性，在实验室条件下，厌氧氨氧化活性可在低至 4 °C 的温度下检测到。结果表明，当温度降低到 15 °C 时，亚硝酸盐的积累会影响反应器的最大容量和系统稳定性，当厌氧氨氧化适应了低温，污泥物理性质和 / 或细菌种群不发生变化。与之前的发现矛盾的是，系统需要的 SRT 长，在 20 °C 下长时间培养厌氧氨氧化细菌会导致生物量特异性活性的恶化，SRT 控制处理过程中的细菌浓度，较高的 SRT 会导致反应器中细菌浓度较高。长 SRT 会导致非活性和非厌氧氨氧化细菌细胞（如异养菌）在进水中存在的最小有机碳上生长，并在反应器中占主导地位，从而降低了生物量特异性活性。

工业化厌氧氨氧化装置的出水中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的平均浓度分别为 100 和 50 mg/L。因此，需要通过进一步后处理来改善出水水质，达到排放标准（增加成本和能耗）。

三、结论

针对污水脱氮，需要硝化和反硝化协同作用，自养反硝化技术作为新型脱氮技术具有较大成本优势，因此部分硝化和厌氧氨氧化用于主流废水处理前景广泛，然而，由于厌氧氨氧化细菌在低温下的生长速度慢，在冬季条件下全面运行仍然是一个挑战，亚硝酸盐的稳定生产是部分亚硝化 - 厌氧氨氧化耦合系统长期运行的关键。因此，应进一步研究在不同废水成分和操作条件下，保持亚硝酸盐产量的有效策略，如有机碳和反应时间等。厌氧氨氧化工艺的另一个问题是废水中存在硝酸盐。厌氧氨氧化细菌本身和抑制 NOB 活性的失败都会导致硝酸盐的产生，这意味着废水可能需要进一步处理。这一挑战可以通过同时完成部分硝化、厌氧氨氧化和反硝化的 SNAD 工艺来解决。

参考文献：

- [1] MCCARTY P L. What is the best biological process for nitrogen removal: When and why [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(7): 3835-3841.
- [2] CAO Y, VAN LOOSDRECHT M C, DAIGGER G T. Mainstream partial nitrification-anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2017, 101(4): 1365-1383.
- [3] LI H S, ZHOU S Q, MA W H, et al. Long-term performance and microbial ecology of a two-stage PN - ANAMMOX process treating mature landfill leachate[J]. Bioresource Technology, 2014, 159: 404-411.

作者简介：第一作者：路青（1984-），女，高级工程师，主要研究方向为水处理技术。