

低碳氮比废水脱氮研究进展

邓玮玮, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

[摘要] 结合低碳氮比污水特点, 评述了以内源提供有机碳源实现反硝化, 以及利用自养菌脱氮的厌氧氨氧化和氢自养型反硝化等新型生物脱氮技术, 介绍了它们在低碳氮比废水处理中的反应机理、应用进展、优势以及需要解决的问题。该项研究为经济高效地处理低碳氮比污水提供了理论依据。

[关键词] 低碳氮比; 脱氮; 废水处理

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2015)02-0015-05

Research progress in the denitrification of sewage at low C/N ratio

Deng Weiwei, Wang Xiaochang

(College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architectural Science and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In view of the characteristics of sewage with low C/N, some new types of biological denitrification technologies, such as denitrification realized by supplying organic carbon sources from endogenesis, and denitrification-anammox, hydrogenotrophic type of denitrification being made of autotrophic bacterium are summarized. The reaction mechanism, application progress, advantages and problems to be solved of these technologies applied to the treatment of sewage with low C/N are introduced. The research provides theoretical evidence for the efficient and economic treatment of sewage with low C/N.

Key words: low C/N; denitrification; wastewater treatment

随着我国经济的快速发展以及人民生活水平的不断提高, 大量的生活污水、工业废水和农业面源污染携带含氮物质排入水体, 导致河流、湖泊等水体富营养化严重, 生态系统退化, 生态服务功能下降, 甚至完全丧失, 并呈进一步恶化趋势。2012 年中国环境公报显示, 在全国 198 个地市级行政区开展的地下水监测中, 水质呈较差级和极差级监测点的分别占 40.5% 和 16.8%, 主要污染指标为“三氮”(亚硝酸盐氮、硝酸盐氮和氨氮)、总硬度、硫酸盐等。

生物脱氮是目前污水脱氮处理中最为经济有效的技术, 包括硝化和反硝化 2 个过程。传统的硝化反硝化只有在碳源充足和大曝气量条件下才能实现完全反硝化脱氮过程^[1]; 在前置反硝化中, 进水 COD/TKN < 15 时发生不完全反硝化, 而我国水质特点为低碳氮比, 碳氮比约为 3.3~8.5^[2], 由此需投加碳源, 不但增加了处理费用, 而且会有 CO₂ 气体排出, 污染环境。另外研究表明, 投加碳源的量会影响硝化反硝化过程, 当碳氮比低于完全反硝化所需的最小值时, 可造成亚硝氮积累, 发生不完全硝化^[3], 而当碳

源过量时, 硝化作用会受到抑制, 导致出水中有机物含量增加^[3], 降低出水水质。因此, 针对低碳氮比污水寻求经济有效的处理技术具有重要意义。笔者针对上述生物脱氮技术中的问题, 并结合国内外低碳氮比污水脱氮的最新研究成果, 论述了内源反硝化、厌氧氨氧化和氢自养型反硝化等技术在低碳氮比污水处理中的研究进展, 分析了各项技术的优缺点和适应条件, 以期对我国日益严峻的水污染的治理提供参考。

1 内源反硝化

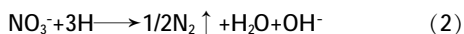
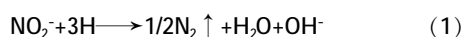
生物反硝化需要有机碳源作为电子受体, 用于产能和细胞合成。可用碳源一般有 3 类: 外加碳源、原污水碳源和内部碳源。研究表明, 利用原污水碳源的前置反硝化工艺, 在进水 SCOD/TKN 为 6:7 时, 氮去除率不高^[4]。而内部碳源与外部碳源相比, 内部碳源既可以节省费用, 又可以减少剩余污泥产量和降低污泥处置费用。污泥中的有机质也可作为碳源^[5], 藉此同步实现污泥的减量化、稳定化和资源化。

[基金项目] 重大水专项课题(2013ZX07310-001); 陕西省社发重点项目(2011KTZB03-03-03); 技术转移促进工程项目(CX12160)

在活性污泥中,有 3 种微生物储存物质可以作为内源反硝化物质,包括多糖(糖原等)、聚羟基脂肪酸 PHAs(PHB 等)和多磷酸盐^[6],其中以 PHB 为内源的反硝化研究居多。以下主要论述以 PHB 为主的内源反硝化研究进展。

1.1 反应机理

当环境中缺乏有机物时,微生物会在厌氧条件下通过消耗本身的原生质进行内源反硝化,生成 NH_3 和 N_2 。随着内源反硝化的不断进行,pH 连续上升,这是因为反应过程中产生了碱度。反应按式(1)、式(2)进行:



(其中 H 表示电子供体有机物^[7])

当反硝化进行到终点时,系统内碱度不再增加,同时部分兼性菌开始产酸,pH 开始下降。一种化合物作为能源储存物质需具备以下 3 个条件:(1)当微生物生长环境中营养物质过量时,剩余化合物可存储在微生物细胞内;(2)在外部能源量不足用以细胞生长时,存储的化合物可被利用;(3)在脱氮过程中,化合物可被降解用于提供能量并且作为电子供体^[6]。

1.2 应用进展

E. A. Dawes 等^[8]研究发现,活性污泥微生物在处于耗氧速率高环境/耗氧速率低环境下,会储存和降解各种聚合物,如糖原和 PHB 等。M. Beccari 等^[9]研究发现,在耗氧速率高阶段下微生物会储存更多聚合物用于生物脱氮,储存的聚合物会在一定时间内聚集起来,不会立即被降解。Lei Qin 等^[10]采用 SBR 工艺,通过投加不同浓度的碳源($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和硝氮(KNO_3)形成 5 个平行池样,考察了不同条件下颗粒污泥的脱氮效果。结果显示,只有在硝氮充足而无过量外部碳源的环境下,内源反硝化才会发生;投加碳源和硝氮的池中,会发生 PHB 积累,当外部碳源不足时,PHB 会被降解作为内部碳源。F. Carta 等^[11]通过实验在 SBR 反应器中加入醋酸盐和葡萄糖形成碳氮比相对较高的环境,以刺激 PHB 和糖原发生积累。实验表明,糖原的积累和消耗速率均大于 PHB,并且两者互不相影响;当碳源不足时,污泥会利用糖原和 PHB 进行内源反硝化,但反硝化速率很低。上述研究都是投加一定有机碳源刺激 PHB 积累。K. Bernat 等^[6]采用 SBR 工艺,在进水 COD/TN 为 3.5 的条件下,通过调整曝气时间,在无投加

碳源刺激条件下,实现了 PHB 积累,进而实现了内源反硝化。研究表明,曝气时间分别为 23、11 h 时的反应器中反硝化作用去除的氮的质量浓度最高分别为 20.13、41.6 mg/L。

1.3 优势及问题

优势:内源反硝化避免了外加碳源所造成的不完全硝化反硝化而影响出水水质的问题,充分利用了自身的物质,是一种经济可行的方法。

存在的问题:对于内源反硝化,在碳氮比相对较高的环境下 PHB 和糖原才会积累,因此对低碳氮比废水需加入一定的有机碳源或者改变工艺条件等使碳氮比达到一定范围,从而刺激 PHB 和糖原积累。对于碳氮比的最佳取值范围还需进一步研究。

2 厌氧氨氧化与氢自养型反硝化

研究发现,存在 2 种能进行脱氮的自养菌:厌氧氨氧化菌^[12]和氢自养型反硝化菌^[13],它们在缺氧条件下进行一系列反应,能够实现经济高效脱氮。

2.1 厌氧氨氧化

2.1.1 反应机理

A. A. van de Graaf 等^[14]通过 N 示踪实验,提出了厌氧氨氧化的可能代谢途径,如图 1 所示。

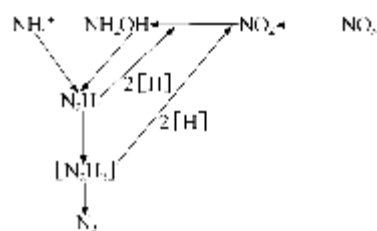
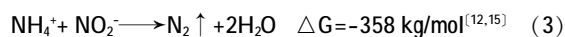


图1 Anammox 的可能代谢途径

他们认为在厌氧氨氧化过程中, NH_2OH 是最有可能的电子受体。 NO_2^- 首先还原成 NH_2OH ,然后厌氧氨氧化菌以 NH_2OH 为电子受体将 NH_4^+ 氧化成 N_2H_4 , N_2H_4 进一步还原为 N_2 ,同时产生 2H^+ 。当反应中有过量的羟胺和氨时,将发生暂时的 N_2H_4 的积累。反应式可写成:



根据热力学理论,此反应可自发进行。厌氧氨氧化是一个产能反应,理论上可以提供微生物生长所需要的能量。

2.1.2 应用进展

溶解氧会抑制厌氧氨氧化菌的活性^[15],因此反应需在严格的厌氧条件下进行,并且硝化作用要控制在亚硝化阶段,为厌氧氨氧化提供充足的电子受

体。Fan Gao 等^[16]对 A/O/A 工艺进行了改装,见图 2。

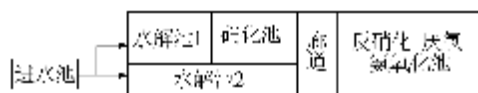


图 2 改装的 A/O/A 生物反应器

进水(COD/NH₄⁺-N 为 1.38~5.01)首先通过水解池去除大部分 COD,过剩的 COD(VFA)则作为部分非自养反硝化菌的电子供体,硝化池提供充足的亚硝氮,最终在反硝化-厌氧氨氧化池进行脱氮。此反应器启动阶段维持了 63 d。运行结果表明,不同的 COD/NH₄⁺-N 会影响脱氮效率,当 COD/NH₄⁺-N 为 2.03 时,厌氧反硝化速率达到最高,为 75%,COD 和 TN 去除率平均分别为 91.5%和 89.9%;反硝化-厌氧氨氧化中,当 COD/NO₃⁻-N 为 0.94~1.01 时,非自养菌与厌氧氨氧化菌达到平衡稳定阶段。此反应器不需要内部循环,一半的进水进行硝化提供电子受体,COD 主要通过厌氧水解去除,与传统硝化反硝化工艺比较,理论上节省了 54.2%的能量,减少了 80.1%的 CO₂ 的释放。Jianlong Wang 等^[17]通过实验采用膨胀颗粒污泥床反应工艺培养出颗粒污泥,利用颗粒污泥在同一反应器中实现了厌氧氨氧化和反硝化。实验中采用活性污泥做平行样,进水 COD/NH₄⁺-N 为 2~7.14,COD 为 500 mg/L。结果表明,颗粒污泥的 NH₄⁺-N、TN 平均去除率分别为 21.7%、54.5%,而好氧活性污泥的 NH₄⁺-N、TN 平均去除率分别为 13.4%、45.5%。

2.1.3 优势与问题

优势: 厌氧氨氧化由于硝化作用控制在亚硝化阶段,可节省 62.5%的耗氧量,供氧能耗大幅下降;同时厌氧氨氧化菌是自养菌,直接以 NH₄⁺为电子供体,无需投加有机碳源,既节省了运行成本,又减少了二次污染;厌氧氨氧化菌增长率和产率低,降低了污泥产量。

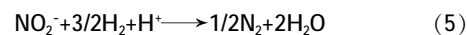
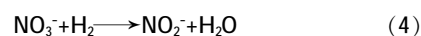
存在的问题: 对于厌氧氨氧化菌与反硝化菌共存的研究甚少,反硝化菌相对厌氧氨氧化菌更具有竞争优势,其产率远远大于厌氧氨氧化菌,因此明确适宜上述 2 种细菌共存的最佳环境,有助于更好地实现反硝化-厌氧氨氧化。Fan Gao 等^[16]在研究中发现,COD/NO₃⁻-N 控制在 1.06~1.61 为厌氧氨氧化菌与反硝化菌共存的最佳稳定环境。

2.2 氢自养型反硝化

2.2.1 反应机理

氢自养脱氮微生物为兼性厌氧细菌,利用无机

碳(如 CO₃²⁻、HCO₃⁻)为碳源,以氢气作为硝酸盐还原的电子供体进行新陈代谢,最终将硝酸盐还原为氮气,并从中获取能量^[18]。氢自养脱氮微生物通过反应式(4)、(5)的途径最终将氢气还原为氮气^[19]。



在反硝化过程中,会消耗 H⁺,造成 pH 升高,这可能会影响生物代谢或者引起矿物质元素沉淀,降低反硝化速率。在 pH>8.6 时,亚硝氮会积累,脱氮速率会明显下降^[19]。为避免 pH 上升,很多研究者通过投加磷酸盐缓冲剂降低 pH,以提高反硝化速率^[20]。

2.2.2 应用进展

在氢自养型反硝化中,由于氢气的溶解性低,会造成传递效率低,且氢气在密闭区域累积会引发爆炸,因此,高效率并安全地提供氢气是氢自养型反硝化得以实现工程应用的关键。目前,氢气的传递有气体渗透膜技术、电化学技术及过饱和氢气释放等,其中气体渗透膜技术能够更好地传递氢气,不仅可提高氢气利用率,而且通过较少气泡的扩散可避免氢气爆炸。有研究证实^[21],通过气体渗透膜技术,氢气的利用率可达到近 100%。由于氢自养型反硝化菌生物产量较低,因此大多数研究者采用附着生长系统,常用的工艺有固定床^[22]、膜生物反应器^[23-24]、流化床^[25]。

Peng Li 等^[22]利用固定床工艺处理市政污水处理厂二级出水,供氢方式采用气体渗透膜技术。结果显示,在不同的氮负荷下,脱氮率都在 96%以上;另外,当出水 DO 达到 4.11、6.74 mg/L 时,反硝化速率仍然很高,表明高溶解氧浓度不影响氢自养型反硝化。反应过程中,DO 只降低了 1.2 mg/L 左右,说明大部分氢都用来硝氮还原了,氢利用率较高。Caixia Lu 等^[23]采用膜生物反应器,以气体渗透膜技术为供氢方式,分别考察了氮负荷为(96.78±5.05)、(163.16±16.01)、(342.58±31.93) mg/(L·d)时的脱氮效果。研究中发现,随着氮负荷的增加,脱氮效率升高,都在 50%以上;而在氮负荷为(96.78±5.05) mg/(L·d)时,出现了硫酸盐还原现象,降低了出水质量。B. Rezanian 等^[24]同样利用生物膜反应器,采用过饱和氢气释放的供氢方式,对氮负荷为 0.11 kg/(m³·d)的进水进行脱氮研究,该反应器 SRT 为 20 d,HRT 为 3 h。结果显示,出水硝氮浓度已达到无法检测到的程度。采用流化床进行低碳氮比废水脱氮的研究较少,有研究表明^[25],为了维持流化床流态化状态,上向流速

度必须高,以致水力停留时间很短,造成不完全脱氮。

2.2.3 优势及问题

优势:氢气来源广泛,无毒无害,利用其作为电子受体进行反硝化,是一种能源有效利用的脱氮方式,可降低处理费用;氢自养型反硝化菌利用无机物进行新陈代谢,无需任何有机碳源,生物产量低,以致污泥产率低。

存在的问题:氢气易燃,在密闭区域达到一定量会引发爆炸,因此,需确保安全用气。在氢自养型反硝化过程中,由于生物的繁殖和无机物的沉淀,会引起膜污染^[26],而化学清洗会对生物产生不利影响,并造成大量微生物损失;在低氮负荷处理下,会引起硫酸盐还原,降低出水质量,对此需进一步深入研究。

3 结束语

针对低碳氮比污水的脱氮处理,内源反硝化、厌氧氨氧化、氢自养型反硝化均可解决碳源不足的问题。内源反硝化利用微生物自身的物质,可为异养反硝化菌提供有机碳源,但脱氮效率较低,因此,从宏观上优化工艺运行条件,结合废水的实际情况进行相应的工艺改造以提高其脱氮速率,是内源反硝化未来研究的主要方向。

厌氧氨氧化与氢自养型反硝化技术是通过利用无机碳源的厌氧氨氧化菌和氢自养菌,来实现脱氮的过程。如前所述,此2种技术对低碳氮比污水均有稳定高效的脱氮效果。但如何控制 $\text{COD}/\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_2^--\text{N}$, 使厌氧氨氧化菌与反硝化菌互不影响,还需进一步研究。2种自养细菌,倍增时间长,如何提高其扩增速度,促进大量繁殖,并加以有效持留,对厌氧氨氧化和氢自养型反硝化在低碳氮比废水处理中的实际应用具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] Fu Zhimin, Yang Fenglin, An Yingyu, et al. Characteristics of nitrite and nitrate in situ denitrification in landfill bioreactors[J]. *Bioresour. Technol.*, 2009, 100(12): 3015-3021.
- [2] Mahne I, Prinic A, Megusar F. Nitrification/denitrification in nitrogen high-strength liquid wastes[J]. *Water Res.*, 1996, 30(9): 2107-2111.
- [3] Her J J, Huang J S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough[J]. *Bioresour. Technol.*, 1995, 54(1): 45-51.
- [4] Chiou R J, Ouyang C F. The effect of recycle ratio on nitrogen removal in the combined pre-denitrification/nitrification biofilter system[J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, 76: 559-564.
- [5] Hatziconstantinou G J. Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1996, 34(2): 417-423.
- [6] Bernat K, Wojnowska-Baryla I, Dobrzynska A. Denitrification with endogenous carbon source at low C/N and its effect on P(3HB) accumulation[J]. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99(7): 2410-2418.
- [7] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998: 50-51.
- [8] Dawes E A, Senior P J. The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms[J]. *Adv. Microbial. Physiol.*, 1973, 10: 135-266.
- [9] Beccari M, Majone M, Massaniso P, et al. A bulking sludge with high storage response selected under intermittent feeding[J]. *Water Res.*, 1998, 32(11): 3403-3413.
- [10] Qin Lei, Liu Yu, Tay J H. Denitrification on poly- β -hydroxybutyrate in microbial granular sludge sequencing batch reactor[J]. *Water Res.*, 2005, 39(8): 1503-1510.
- [11] Carta F, Beun J J, van Loosdrecht M C M, et al. Simultaneous storage and degradation of PHB and glycogen in activated sludge cultures[J]. *Wat. Res.*, 2001, 35(11): 2693-2701.
- [12] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, 61(4): 1246-1251.
- [13] Sakakibara Y. The denitrification and neutralization performance of an electrochemically activated biofilm reactor used to treat nitrate-contaminated groundwater[J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 36(1): 61-68.
- [14] van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of N-15 studies in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology*, 1997, 143(7): 2415-2421.
- [15] You J, Das A, Dolan E M, et al. Ammonia-oxidizing archaea involve in nitrogen removal[J]. *Water Res.*, 2009, 43(7): 1801-1809.
- [16] Gao Fan, Zhang Hanmin, Yang Fenglin, et al. Study of an innovative anaerobic(A)/oxic(O)/anaerobic(A) bioreactor based on denitrification-anammox technology treating low C/N municipal sewage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 65-73.
- [17] Wang Jianlong, Kang Jing. The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granular sludge from an EGSB reactor[J]. *Process Biochem.*, 2005, 40(5): 1973-1978.
- [18] 郑平, 胡宝兰. 厌氧氨氧化菌混培物生长及代谢动力学研究[J]. *生物工程学报*, 2001, 17(2): 193-198.
- [19] Kurt M, Dunn I J, Bourne J R. Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized-bed biofilm reactor[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1987, 29(4): 493-501.
- [20] Hwang J H, Cicek N, Oleszkiewicz J A. Inorganic precipitation during autotrophic denitrification under various operating conditions[J]. *Environ. Technol.*, 2009, 30(13): 1475-1485.
- [21] Xia Siqing, Zhang Yanhao, Zhong Fohua. A continuous stirred hydrogen-based polyvinyl chloride membrane biofilm reactor for the treatment of nitrate contaminated drinking water[J]. *Bioresour. Technol.*, 2009, 100(24): 6223-6228.

多巴胺在污水处理中的应用与展望

王新鹏, 郭周义

(华南师范大学生物光子学研究院, 激光生命科学重点实验室, 广东广州 510631)

[摘要] 主要探讨了多巴胺在污水处理中的优势、自聚-附着机理及其在膜技术和吸附方面的应用以及前景展望, 并对目前的研究热点——多巴胺与石墨烯复合材料在水处理中的优缺点与应用现状进行了比较, 指出多巴胺在污水处理方面具有良好的应用前景。

[关键词] 水处理; 多巴胺; 自聚-附着; 膜技术; 吸附

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2015)02-0019-04

Application of dopamine to sewage treatment and its forecast

Wang Xinpeng, Guo Zhouyi

(College of Biophotonics & MOE Key Laboratory of Laser Life Science,
South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: The superiority of dopamine applied to wastewater treatment, as well as the self-polymerization and adhesion mechanism, application in the membrane technology and adhesion, and its prospects are mainly discussed. Moreover, the present hotspots, the advantages, and disadvantages of dopamine and graphite-selenium composite materials and their application status to water treatment are compared. It is pointed out that dopamine applied to wastewater treatment has pretty good prospects.

Key words: water treatment; dopamine; self-polymerization-adhesion; membrane technology; adsorption

我国水资源污染严重, 随着污染的恶化, 人们环境意识的提高, 国务院及环境保护部制定了一系列环境保护方面的意见与规划, 其中包括: “十二五”期间, 到 2015 年, 消除劣质水体, 改善城市水环境; 投入相当大的人力、物力、财力防治大气污染和水污染; 重新设定排污标准。随着相应制度和措施的落实, 迫切需要环境治理技术的改进, 及新型有效处理材料的研究^[1]。水污染主要包括有机物(如染

料等)污染、无机物(如金属离子等)污染和微生物污染。目前, 膜处理和吸附技术因其独特的特点已广泛应用于众多领域的废水处理中, 但在其应用中还存在一系列实际问题需要改进。目前, 一种应用效果好、应用前景广阔的新星——多巴胺备受科研人员的关注。笔者就多巴胺这一物质, 对其特点、作用机理、在膜技术和吸附方面的应用及前景进行了介绍。

- [22] Li Peng, Wei Xing, Zuo Jiane, et al. Hydrogenotrophic denitrification for tertiary nitrogen removal from municipal wastewater using membrane diffusion packed-bed bioreactor[J]. *Bioresour. Technol.*, 2013, 144: 452-459.
- [23] Lu Caixia, Gu Ping, Zhang Guanghui, et al. Characteristic of hydrogenotrophic denitrification in a combined system of gas-permeable membrane and a biofilm reactor[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 168 (2/3): 1581-1589.
- [24] Rezaia B, Oleszkiewicz J A, Cicek N. Hydrogen-dependent denitrification of water in an anaerobic submerged membrane bioreactor coupled with a novel hydrogen delivery system[J]. *Water Res.*, 2007, 41(5): 1074-1080.

- [25] Mateju V, Cizinska S, Krejci J, et al. Biological water denitrification: A review[J]. *Enzyme Microb. Technol.*, 1992, 14(3): 170-183.
- [26] van Ginkel S W, Tang Youneng, Rittmann B E. Impact of precipitation on the treatment of real ion-exchange brine using the H(2)-based membrane biofilm reactor[J]. *Water Sci. Technol.*, 2011, 63 (7): 1453-1458.

[作者简介] 邓玮玮(1988—), 硕士。E-mail: 1007813348@qq.com。通讯联系人: 王晓昌, 电话: 13997976150, E-mail: 917973921@qq.com。

[收稿日期] 2014-11-11(修改稿)