

同时硝化反硝化的理论、实践与进展

吕锡武

(东南大学环境工程系, 南京 210096)

0 前言

关于硝化和反硝化, 经典的水处理理论认为: 硝化过程是氨通过亚硝酸盐向硝酸盐的自养型转换, 主要是由化能无机营养菌——硝化细菌所完成的; 反硝化过程则被认为是在严格的厌氧条件下完成的。

近年来, 许多异养微生物被发现也能硝化有机氮和无机氮化合物, 它们对自然界中氮的硝化, 异氧硝化过程能起到很大贡献, 甚至在许多微生态系统中异氧菌作用超过自氧菌。与自氧菌相比, 异氧硝化菌通常倾向于快速增长且有较高的产率, 可容忍低一些的溶解氧(DO)浓度和酸性环境。然而, 对异氧硝化菌的生长, 有利的环境因素也许是: (1) 低 DO 浓度; (2) 高 C/N 比; (3) 酸性环境。

一般来讲, 在反硝化过程中, 硝酸盐和亚硝酸盐在呼吸电子传递链中被用作为电子受体, 其方式与氧相同, 只是对代谢系统(如对酶)稍有不同。最初, 反硝化被认为是严格的厌氧过程, 因为反硝化菌作为兼性需氧菌, 优先使用溶解氧(DO)呼吸(甚至在 DO 浓度低至 0.1mg/L 时也如此)。这一特点阻止了使用硝酸盐和亚硝酸盐作为最终电子受体。然而, 20 世纪 80 年代后发现某些各类的细菌能够好氧反硝化。与厌氧反硝化菌相比, 好氧反硝化菌倾向于 (1) 反硝化速率慢一些; (2) 随着好氧/厌氧周期的变化, 其小生态环境的优点好一些; (3) 喜好某些特定基质如甲醇。

近十余年来, 在不少污水处理工艺的实际运行中发现了同时硝化反硝化(也称同步硝化反硝化)现象。例如, 间歇曝气反应器, SBR 反应器, Orbal 氧化沟, 单沟氧化渠等反应器中均发现了好氧状态下高达 30% 的总氮损失, 这些氮的去除是在氧、亚硝酸盐和硝酸盐同时存在条件下发生的。所谓同时硝化反硝化现象(SND), 就是硝化反应和反硝化反应在同一反应器中、相同操作条件下同时发生。这一现象与传统脱氮理论明显有所违背。根据传统理论, 首先含氮有机物被异养物分解转化为氨, 然后通过自养型硝化细菌将其氧化为硝酸盐, 最后再由反硝化细菌将硝酸盐还原为氮气, 完成脱氮过程。由于硝化菌和反硝化菌各自适宜的生长环境不同, 故传统理论对硝化过程与反硝化过程有严格区分, 前者是好氧条件, 后者是厌氧条件。

同时硝化反硝化现象的发现, 是水处理理论的一项重要成果。十余年来, 国内外学者对这一现象进行了大量研究。本文在分析总结国内外研究经验的基础上, 结合笔者的研究成果, 从微生物学、生物化学和物理学的多重角度, 对同时硝化反硝化机理进行一些有意义的探讨。

1 同时硝化反硝化的理论机制

同时硝化反硝化的现象可以从物理学(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。

(1) 微环境理论: 微环境理论侧重从物理学观点, 研究活性污泥和生物膜的微环境中各种物质(如 DO、有机物等)传递的变化, 各类微生物的代谢活动及其相互作用, 从而导致微环境中的物理、化学和生物条件或状态的改变。

微环境理论认为: 由于微生物个体形态非常微小, 一般属 μm 级, 影响生物的生存环境也是微小的。而宏观环境的变化往往导致微环境的变化或不均匀分布, 从而影响微生物群体或类型的活动状态, 并在某种程度上出现所谓的表里不一(即宏观环境与微观环境不一致)的现象。事实上, 由于微生物种群结构、基质分布代谢活动和生物化学反应的不均匀性, 以及物质传递的变化等因素的相互作用, 在活性污泥菌胶团和生物膜内部会存在多种多样的微环境类型。而每一种微环境往往只适合于某一类型微生物的活动, 而不适合其它微生物的活动。

在活性污泥中, 决定各类微环境状况的因素包括有机物和电子受体, 如: DO、硝态氮的浓度及物质传递特性、菌胶团的结构特征、各类微生物的分布和活动状况等。在好氧性微环境中, 由于好氧菌的剧烈活动, 当耗氧速率高于氧传递速率时, 可变成厌氧性微环境; 同样厌氧微环境在某些条件下, 也能转化成好氧微环境。如 DO 浓度增高, 搅拌加剧, 使氧传递能力增强时, 就会使菌胶团内部原来的微环境由厌氧型转为好氧型。一般而论, 即使在好氧性微环境占主导地位的活性污泥系统中, 也常常同时存在少量的微氧、缺氧、厌氧等状态的微环境。厌氧微环境理论是以自氧硝化和厌氧反硝化的相互专用概念为基础的; 也即是说, 硝化可发生在絮体的表面, 而反硝化由于活性污泥絮体内的 DO 梯度, 会发生在内层。而采用点源性曝气装置或曝气不均匀时, 则易出现较大比例的局部缺氧微环境。因此曝气阶段会出现某种程度的反硝化, 或称同时硝化反硝化的现象。在生物膜法的工艺中, 基质浓度和膜厚的变化对厌氧微环境的产生尤其有重大影响。

对同时去除有机物和进行硝化的工艺, 硝化菌在活性污泥中约占 5% 左右, 大部分硝化菌、反硝化菌处于生物絮体内部。在这种情况下, DO 浓度增高将提高其对生物絮体的穿透力, 因此可以提高硝化反应速率, 但会降低反硝化速率。生物絮体内部的微环境状态, 除了受 DO 影响外, 还和有机负荷 (F/M)、絮体大小和搅拌程度有关。高 F/M 、低 DO 或无搅拌时, 生物絮体内微环境倾向于向缺氧或厌氧发展。反之, 低 F/M 、高 DO 或有搅拌时, 微环境向好氧状态发展。

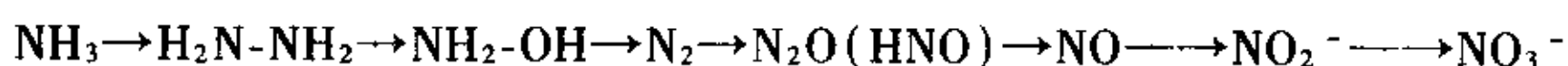
由于好氧工艺中厌氧性微环境的存在, 使得对于好氧反硝化的现象, 即使从传统硝化反硝化理论的角度解释, 也可以理解了。

(2) 异养硝化和好氧反硝化菌的作用理论: 对于好氧反硝化的现象, 近年来微生物学上的发现已经可以给出令人较为满意的答案。由于 80 年代好氧反硝化菌的重要发现, 使得好氧反硝发现已经可以给出令人较为满意的答案。由于 80 年代好氧反硝化菌的重要发现, 使得好氧反硝化的解释有了生物学的依据。已知的好氧反硝化菌有 *Pseudomonas* Spp、*Alcaligenes faecalis*、*Thiosphaera Pantotropho*, 这些好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌。正因为如此, 能够直接把氨转化成最终气态产物。Robertson 等人还提出了好氧化硝化和异养硝化的工作模型, 即 *Thiosphaera Pantotropha* 和其它好氧反硝化菌使用硝酸盐/亚硝酸盐呼吸(好氧反硝化), 氨氧化(这里指的是异养硝化, 而不是传统意义上的自养硝化), 以及在最后一步作为过量还原能量的累积过程形成 Poly - P - hydroxybuty - rate (PHB)。关于好氧反硝化和异养硝化菌, 其反应速率随着 DO 增加而减少的规律, 也有类似的报道。然而, 有研究发现,

在 DO 浓度从 10% 到 2 倍的空气饱和度的均质悬浮细菌培养试验中, 也明显发现了好氧反硝化。与厌氧反硝化细菌相比, 好氧反硝化菌的一般特征为反硝化速率慢一些, 但能较好适应厌氧(或缺氧)好氧周期变化。

(3) 中间产物理论: 好氧反硝化所呈现出的最大特征是好氧阶段总氮的损失。一方面这一现象可由存在的好氧反硝化菌的微生物学理论予以解释; 另一方面从生物化学途径中产生的中间, 也能解释一部分总氮损失的原因。

关于硝化作用的生物化学机制的研究, 目前已初步搞清楚是按以下途径进行:



氨 联胺 羟胺 氮气 氧化亚氮(硝酸基) 氧化氮 亚硝酸 硝酸

在这个过程中, 至少有三个中间产物 N_2 、 N_2O 和 NO 能以气体形式产生。其中硝化、反硝化过程均可以产生中间产物 NO 、 N_2O , 而且其比例可高达氮去除率的 10% 以上, 而 Marshall Spector 甚至发现过硝酸盐反硝化过程中 N_2O 最大积累量可达到总氮去除率 50% ~ 80%。较多的研究报道表明, 在好氧硝化过程中, 如果碳氮比较低, DO 较低或 SRT 较小, 都能导致 N_2O 释放量增大; 而且还有人发现, 好氧反硝化会产生比厌氧反硝化时更多的 N_2O 中间产物。

因为好氧硝化或好氧反硝化产生了中间产物 N_2O 作为气体逸出, 构成了好氧条件下的一部分总氮损失。在此, 应着重指出的是, 因为好氧硝化产生了中间产物 N_2O 的逸出而导致的一部分总氮损失, 实际上不是反硝化脱氮, 但人们往往却将其归功于反硝化作用。

2 同时硝化反硝化的实践

氧化沟、SBR 反应器、间歇曝气、生物膜等多种工艺中均出现同时硝化反硝化现象。

氧化沟工艺的主要控制参数为氧传递速率。典型的三沟式 Orbal 氧化沟, 外沟道溶解氧在 0 ~ 0.5mg/L 左右, 供氧量通常只为需氧量的 50 ~ 70%, 处于亏氧状态, 这就有利于异养微生物利用硝酸盐氮进行反硝化。Bruce 等人研究的两个单沟氧化渠操作较为简单, 平均溶解氧浓度为 0.1 ~ 0.5mg/L 之间, 脱氮率分别达到的 97.6% 和 76%。

Munch 等人观察了 SBR 反应器中 DO 对硝化率和反硝化率的影响。发现曝气阶段 DO 对硝化率的影响可用 Monod 方程表示, 反硝化菌与 DO 的关系可用数学转换方程表示, 且转换常数比预期值要高, 这意味着好氧反硝化的程度也高于预期值, 运行过程中硝化菌的活动受到抑制, 同时好氧反硝化速率随曝气时间的延长而降低, 完全硝化反硝化时 DO 浓度大约为 0.5mg/L。

东南大学环境工程系分别采用 ORP 仪和 DO 仪控制 SBR 反应器的 SND 现象。ORP 仪设置 70mV、50mV、20mV 三个最大值, DO 仪设置 0.5mg/L、1mg/L、2mg/L 三个最大值。实验获得了 20 ~ 60% 的 SND 除氮率, 且曝气初期 1.5h 内除氮率急剧增加。ORP 控制有效的实现了高低溶解氧条件的交替, 保证充分硝化反应的同时创造了 SND 的最佳环境。结果表明: 不同最大 ORP 值控制的 SND, 其除氮率由小到大的顺序为 70mV、50mV、20mV, 且 50mV 和 20mV 时, 反应后期亦出现显著的 SND 现象。而低氧条件下, DO 仪控制的 SND 除氮率和硝化速度都明显低于 ORP 仪控制。

间歇曝气工艺的氮去除率可达 90%, 溶解氧浓度、曝气循环的设置方式、碳源形式及投加量均是其重要的影响因素。Hyung Yoo 等人的研究结果表明: 最佳的最大 DO 浓度(曝气阶段末期)在 2.0 ~ 2.5mg/L 时, 运行良好。Hong W 等人通过总氮平衡的计算发现, 总氮去除

中归功于同时硝化反硝化的占 10 – 50%，此外由于 ORP 对低溶解氧浓度的响应灵敏，因此可用其作为 SND 的实时控制参数。另外，较短的曝气循环周期有利于 SND 的发生，厌氧段加入碳源可以同时增强硝化和反硝化作用。

溶解氧的变化对生物膜反应器的影响很大。Watanabe Y. 等人采用了部分淹没式旋转生物接触反应器控制。实验发现：氧流入量越低，硝化率越低，反硝化率越高。气相氧分压在 0.1 大气压时（氧流量 = $0.35\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ），脱氮率达到最高。根据 Masuda 等人的研究，生物膜密度、单位体积生物膜中异养生物和硝化菌反硝化菌的数量随生物厚度的增加而增加，而膜内的反应速率并未明显受到膜厚的影响。真正有效的控制参数是气相氧分压、水温、水力停留时间和进水 C/N 比。

K. Pochana 等人认为生物易降解碳源的投加和活性污泥絮体体积的增加均可引起 SND 效率的显著加强。其实验结果表明：活性污泥絮体平均粒径由 $40\mu\text{m}$ 变为 $80\mu\text{m}$ 时，SND 由 21% 增为 52%。此外，反应器液相主体的 DO 浓度在一定范围内增加会呈线性关系抑制 SND，但 DO 浓度增至 $0.8\text{mg}/\text{L}$ 时，其线性关系不明显。

从上述各种工艺的运行情况可以看出，同时硝化反硝化必须严格控制溶解氧。一般适宜 DO 浓度在 $2.5\text{mg}/\text{L}$ 以下，在较低 DO 条件下，ORP 可作为可靠的控制手段。另外补充适量碳源也能提高 SND 的脱氮率。

3 经亚硝酸盐氮完成的同步硝化反硝化现象

(1) 经过亚硝酸盐氮完成的同步硝化反硝化的优点

如果抑制硝化反应的第二步（即亚硝酸盐氮被氧化为硝酸盐氮），则反硝化菌可利用亚硝酸盐氮作为最终电子受体，完成同步硝化反硝化。经亚硝酸盐氮完成的 SND 具有很多优点，如：反硝化时 COD 需求量减少 40%、反硝化率提高 63%、厌氧生长期产生的生物量显著减少以及亚硝酸盐氮对反应器中的微生物无明显毒害作用等。U. Abeling 和 C. F. Seyfried 的实验证实了碳源消耗的减少，后来又发现与完全硝化反应相比，亚硝化反应仅需 75% 的氧，因此节省运行费用也是可能的。

(2) 经过亚硝酸盐氮完成的同步硝化的影响因素

1) 高游离氨(FA)浓度

根据 Anthonisen 的研究，氨(NH_3)和亚硝酸(HNO_2)对亚硝酸菌和硝酸菌均有抑制作用，但硝酸菌对氨反应更为灵敏。氨浓度在 $1 - 5\text{mg}/\text{L}$ 时就能抑制硝酸菌的活动。但由于硝酸菌能逐步适应高氨浓度，亚硝酸盐氮的积累不能持久。据报道，适应后的硝酸菌可忍受的氨浓度高达 $40\text{mg}/\text{L}$ 。但氨浓度过高会抑制整个硝化反应过程。氨浓度达到 $7\text{mg}/\text{L}$ 时就可观察到亚硝化反应被抑制，达到 $20\text{mg}/\text{L}$ 时硝化反应很微弱。Abeling 等人发现在 $\text{pH} = 8.5$ 和 $T = 20^\circ\text{C}$ 时，最佳的氨浓度在 $5\text{mg}/\text{L}$ 左右。

2) 温度

$10 - 20^\circ\text{C}$ 时硝酸菌较为活跃； $20 - 25^\circ\text{C}$ 时，硝酸菌活动减弱，而亚硝化反应加快， 25°C 时达到最大。高于 25°C 后，游离氨对亚硝酸菌的抑制较为明显。

3) 曝气时的低溶解氧浓度

溶解氧浓度是同步硝化反硝化的关键因素。控制溶解氧浓度须注意以下两点：(a) 曝气阶段最大 DO 值，(b) 好氧阶段 DO 增加速度不宜过快或过慢。低溶解氧浓度会抑制硝酸菌的活动，据 Cecen 和 Gonenc 报道，DO/FA 低于 5 时，硝酸盐氮的形成受到抑制；当溶解氧浓

度提高时,好氧反硝化率和异养硝化率会降低。Elisabeth V 等人研究了 DO 对 SBR 反应器中同时硝化反硝化的影响,发现低 DO 浓度时出现了亚硝酸盐氮的积累,而当 DO 浓度高于硝化菌的氧半饱和系数时,积累消失。这证实了较低 DO 对硝化菌的抑制作用。

4) 缺氧、好氧环境变换时反应的滞后时间

Turk 和 Mavinic(1986)观察了硝酸菌反应的滞后时间。即使微生物群体中硝酸菌已适应高浓度氨,流出缺氧池进入好氧池时,好氧池中仍然有短暂但又很明显的亚硝酸盐氮积累,持续时间可长达数小时。而曝气时间的延长则提高了硝酸菌的活性,积累消失。M. O' Neill (1995)等人研究的 Orbal 氧化沟采用缺氧/好氧循环获得同时硝化反硝化。运行时发现,曝气停止后,亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的浓度 2h 后开始降低,3-4h 后已检测不出。一些学者还认为,当硝酸盐氮还原剂的活性受溶解氧的抑制时,反硝化作用会停止,但同样需要一定的滞后时间。例如,微生物 *Azospirillum Brasillense* 就需要两小时的滞后时间。笔者认为,可利用缺氧/好氧环境转换时硝酸菌反应的后时间,通过投加碳源等方式,改善反硝化菌的生长环境,使反硝化菌利用亚硝酸盐氮作为电子受体,迅速完成反硝化。

5) 循环周期和每周期曝气时间的设置

Hyungseok Yoo 等运用间歇曝气—排出工艺成功实现了经过亚硝酸盐氮的同时硝化反硝化。其循环周期的设置采用 72min 曝气, 48min 沉降, 24min 排水, 氮去除率达到 90% 以上。M. O' Neill(1995)将曝气时间延长至 14h,硝化反应彻底完成,接着结束曝气至反硝化进行完全。结果表明,亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的去除率均不到 50%。作者推测,可能长时间曝气抑制了反硝化菌的反硝化能力。因此每循环的曝气周期不宜过长,但如果污泥已适应了硝化反应受抑制的环境,则曝气时间可相应延长。

6) 游离羟氨(FH, NH_2OH)浓度、亚硝酸(HNO_2)浓度和 pH 值

L Yang 等人认为溶解氧浓度并不是抑制硝酸盐氮生成的最主要因素,游离羟氨(FH)浓度、亚硝酸(HNO_2)浓度和 pH 值等对硝化反应都起着非常重要的作用。羟氨($\text{NH}_2\text{OH}/\text{NH}_3\text{OH}^+$)是硝化过程中亚硝化反应的中间产物,在高浓度 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 、缺氧和高 pH 值条件下较易积累。研究表明 FH 对硝酸菌活动有一定的抑制作用。 HNO_2 浓度对硝化和反硝化反应均有影响。 HNO_2 浓度大于 0.2mg/L 就能抑制整个硝化过程。而 pH = 6.8 时,反硝化的抑制浓度为 0.13mg HNO_2 /L。又由于系统 pH 值决定着 FH 和离子态羟氨(NH_3OH^+)、 HNO_2 和 NO_2^- 的平衡,所以 pH 值也是一个重要参数。

7) 有机物投加

Hong W 等人在实验中投加了乙酸,整个投加过程中硝化反应均有提高,反硝化反应在稍低的剂量范围内有所提高。李丛娜等通过碳源投加实验发现,曝气阶段投加碳源,总氮去除率显著提高。

4 同时硝化反硝化技术展望

在应用上,同时硝化反硝化具有能耗低、投资省、池容小以及容易保持稳定 pH 值等诸多优势,有相当的实用价值。

目前国外学者对同时硝化反硝化工艺的研究尚处于实验室阶段,对其作用机理及动力学模型正在做进一步的研究工作。国内学者对生物脱氮研究的重点放在两阶段硝化—反硝化工艺上,尚未对硝化反硝化一体化工艺进行足够的研究。但同时硝化反硝化在节省资金、能源等方面的优势将会成为脱氮工艺中的热点。例如,硝化过程中碱度被消耗,而反硝化过

程会产生碱度,因而能有效保持反应器中性。在连续运行的污水处理厂,SND 则具有节省缺氧池的费用,或减少其体积的潜力。对于仅由一个反应池组成的序批式反应器来讲,SND 能够降低实现完全硝化反硝化的时间。同时由于 SND 不需要加导流板去形成缺氧或厌氧段,不需要单独设置缺氧及缺氧段装置,不需要内循环,因此 SND 系统提供了今后降低投资并简化生物除氮技术的可能性。而经过亚硝酸盐氮完成的同时硝化反硝化则更具有节省有机碳源和曝气量等优点。但同时硝化反硝化的影响因素较多,相对较难控制。回顾已有的研究成果,将 SND 应用于工程实践仍然有大量工作要做。笔者认为,今后的研究方向可放在如下几个方面:

1) 围绕经亚硝酸盐氮的同时硝化反硝化影响因素,深入研究各因素影响程度的主次顺序,找出最主要的控制因素。

2) 与溶解氧控制仪相比,ORP 对低溶解氧的控制更为精确有效。通过调整 ORP 的操作周期和曝气时间率,可以较好维护同时硝化反硝化微生物所需的低氧环境。

3) 一些 SND 工艺在除氮的同时观察到明显的生物除磷现象,除磷菌和反硝化菌存在相互作用。可研究同时硝化反硝化对除磷有何影响。

4) 将大量的好氧反硝化菌接种于复杂菌群,改善微生物的好氧反硝化能力,可作为 SND 应用于工程实践的可行方法。