

同时硝化反硝化研究进展*

周育红¹ 林 铁²

(1. 贵州师范大学地理与生物学院, 贵州 贵阳 550001;

2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵州 贵阳 550002)

摘 要 同时硝化反硝化同传统的生物脱氮工艺相比, 可节约空气量和碳源消耗量, 大大降低设备运行费用, 具有很大的发展前途。结合国内外的研究, 综述同时硝化反硝化的研究现状, 简单介绍了同时硝化反硝化的机理及目前亟须解决的问题。

关键词 同时硝化反硝化 微环境 好氧反硝化菌 同步亚硝酸盐型脱氮

1 概述

由于氨氮大量排放引起水体的污染和富营养化加剧给生物脱氮技术提出了新的挑战。如何经济有效地运用生物学方法经济、合理地去除水体中的氮是目前国内外水资源控制领域研究的一个热点。传统脱氮理论认为要实现废水生物脱氮必须使 $\text{NH}_3\text{-N}$ 经历典型的硝化和反硝化过程。其基本原理是: 废水中的氨氮首先被亚硝化细菌在好氧条件下氧化为 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 再被硝化细菌氧化为 $\text{NO}_3\text{-N}$, 然后 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在缺氧条件下被反硝化细菌还原为 N_2 。由于硝化菌和反硝化菌对环境条件的要求不同, 这两个过程不能同时发生。在这种理论的指导下, 传统的生物脱氮工艺都是将缺氧区(或厌氧区)与好氧区分开, 如A/O法、A²/O法等工艺。这些工艺在废水除磷脱氮方面起到了一定的作用, 但仍然存在着许多问题, 如硝化菌增殖速度慢且难以维持较高生物浓度, 因此造成系统总水力停留时间(HRT)较长, 氮负荷较低, 增

加了基建投资和运行费用。

然而, 近年来国内外有不少实验和报道证明存在同时硝化反硝化现象(Simultaneous Nitrification and Denitrification, 简称SND, 又称同步硝化反硝化), 尤其是有氧条件下的反硝化现象确实存在于各种不同的生物处理系统, 如生物转盘、SBR、氧化沟、CAS工艺等。此外有实验证明好氧条件下气态脱氮比例可达20%~35%。在许多实际运行的好氧硝化池中也常常发现有30%的总氮损失^[1]。显然, 如果能在同一反应器中使两类不同性质的微生物同时工作形成同时硝化反硝化, 这样硝化反应的产物可直接成为反硝化反应的底物, 避免了培养过程中硝酸盐的积累对硝化细菌的抑制, 从而加速硝化反应的进程。活性污泥法脱氮工艺将更加简化而效能却大为提高。同连续处理装置相比, 同时硝化反硝化提供了一种节省缺氧池的费用或至少减少其容积的潜力。同时硝化反硝化是在去除氨氮的同时去除有机污染物, 具有相当大的优越性。

* 贵州省科技基金项目: 黔基合计字(2003)3066号。

收稿日期: 2003-12-07; 2004-02-12修回

作者简介: 周育红, 女, 1975年生, 陕西蒲城人, 硕士生, 研究方向: 环境化学与水污染控制。

2 国内外对 SND 的研究现状

2.1 国内研究现状

2.1.1 进水水质的交叉影响

吕锡武指出碳源不仅影响缺氧反硝化, 同样也影响好氧反硝化, 碳源越充足, 总氮去除率越高^[2]。总氮去除率因进水碳氮比不同而异, 总氮去除率随进水 COD 的提高而增加。同时, 进水 COD 越高, 好氧反硝化现象越明显, 好氧反硝化随进水 COD /NH₃-N 值的提高更明显^[3]。

李峰认为进水碳氮比对氨氮的硝化没有影响, 但对总氮去除率有显著的影响。进水碳源越充足, 出水 NO_x-N 越低, 总氮去除率越高。同时还发现好氧阶段总氮去除率在进水碳源充足时不能忽视, 大约有 17.75% 的总氮在此期间被去除^[4]。

胡宇华等在活性污泥中投加多孔载体的 SND 体系中, 研究有机碳源对氨氮去除的影响, 提出在初始碳源为 400~1 000 mg/L 时, 采用补料运行方式, 可使出水氨氮浓度维持在较低水平(<5 mg/L)^[5]。

2.1.2 SND 过程中产生气体的研究

吕锡武对 SND 工艺与传统顺序式硝化反硝化工艺做了对比, 发现二者的脱氮效率相近, 随溶解氧浓度降低而提高, 但 SND 工艺中 N₂O 逸排量显著降低, 且碳氮比提高可进一步减少 N₂O 的排放^[6]。

2.1.3 SND 脱氮量占总脱氮量的比例

罗固源研究了 NBAS 系统中的好氧反硝化, 发现 NBAS 系统总氮的去除是由两部分组成: 一部分是通过厌氧反硝化去除的, 另一部分是通过好氧反硝化的途径去除。指出好氧反硝化脱氮的氮量占总氮去除量的 30%~40%, 其对总氮去除的贡献作用是不可忽略的。好氧反硝化脱氮越高相应的总氮去除率也越高^[7]。

2.1.4 判定 SND 发生的依据

对于判定 SND 的依据主要是根据氮的平衡, 但对于在氮的平衡分析过程中是否包括同化作用和异化作用的观点不是很统一。在目前的文献中大多数是根据在好氧条件下存在总氮损失, 而且在此过程中认为微生物的同化作用可以忽略不计。但罗固源在研究 NBAS 系统中的好氧反硝化过程中考虑了微生物同化作用对总氮去除的影响^[7]。

2.1.5 SND 影响因素的研究

对 SND 影响因素的研究主要包括: DO、MLSS、污泥絮体结构及污泥有机负荷、碳源、氧化还原电位(ORP)、C/N、pH 值、温度等。

吕锡武的研究表明, 在一定 DO 范围内, 随着反应器内 DO 浓度的降低, 总氮去除率呈上升趋势, 即好氧反硝化脱氮效果随 DO 浓度升高而降低; 在一定 MLSS 范围内, 反应器内混合液污泥浓度越高, 出水总氮越低, 反硝化现象越明显^[8]。同时徐伟锋、赵玲等也研究了 DO 对 SND 的影响^[9,10]。

2.1.6 计量方程式和动力学模式

李锋推导的有氧情况下 SND 的反应动力学模式指出, 反硝化过程是 SND 的控制过程, 且模型中反硝化过程的饱和常数远远超过通常情况下的饱和常数, 也高于反应器监测的 NO₃⁻-N 值, 说明反硝化反应没有达到最大反应速度^[11]。

徐伟锋等推导了生物接触氧化法中 DO 对 SND 影响的动力学模式^[9]。

周少奇从生化反应的物质平衡与能量平衡出发, 推导了硝化反应计量方程式及生物反硝化、COD/N 微生物生长量的计量关系^[12]。提出低 COD/NH₄⁺ 有机废水可通过对生化过程进行计量学控制, 使其通过 NO₂⁻ 途径的 SND 实现, 并通过香港粉岭垃圾填埋场渗滤液验证了经过 NO₂⁻ 途径的 SND 生物处理策略是可行的^[13]。

2.1.7 SND 需氧量的计算

胡大锵针对现行的兼具碳化、硝化、反硝化系统的生化需氧量计算方法中存在的问题,从生化反应机理出发,提出了生化总需氧量的修正计算方法。并结合工程实例就修正方法的合理性和可行性进行了论证^[14]。

2.2 国外研究现状

2.2.1 SND 机理的研究

2.2.1.1 微环境理论

Diagger 等对 6 个采用分段、闭环沟道的 Orbal 氧化沟工艺运行数据进行分析评定,确定该工艺中的 SND 发生程度,指出 Orbal 氧化沟中很容易发生 SND,并进一步证实了微环境理论对 SND 解释的正确性^[15]。

Rittmann 和 Langlau 在工业规模的氧化沟中成功地实现了 SND,并通过实验证实了反硝化反应可在絮体内部缺氧区内连续进行,通过控制 DO 浓度可以实现在同一反应器中的 SND,这就有力地支持了微环境理论对 SND 的解释^[16]。

2.2.1.2 新的微生物菌种的发现

Gupta 等研究了 RBC (生物转盘) 中的 SND 现象,证实了 *Thiosphaena pantotrophica* 细菌具有好氧反硝化的功能,并提出 SND 是最经济的脱氮方法。实验结果表明,在氮负荷为 $9.36 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $HRT = 2 \text{ d}$ 的条件下, TN 去除率可达 90% 以上^[17]。

Robertson 等提出好氧反硝化和异养硝化的工作模型,即 *Thiosphaera Pantotrophad* 的工作模型^[18]。

Hyungseok Yoo 和 Robertson Lesley A 认为异养微生物能够对有机及无机含氮化合物进行硝化作用。与自养型硝化菌相比,异养硝化菌生长快,产量高,需要的溶解氧浓度低,能忍受更酸的环境^[19]。

2.2.2 SND 影响因素及参数的研究

Watanabe 等研究了在单一 RBC 中实现 SND 的两种方式:一种为通过降低气相中氧

分压控制氧的传递速率,如当 $C/N = 6$ 、氧分压为 10 kPa 时,可获得大于 90% 的脱氮效率;另一种为采用部分浸没式和完全浸没式相结合的 RBC 反应器,研究了有机物类型、进水 C/N 等因素对 SND 效率的影响^[20]。

Hyungseok Yoo 等研究间歇式曝气反应器中的 SND 现象,并确定了关键的控制参数,研究 COD/N 为 5:1 和 10:1 两种废水,在最佳条件下氮的去除率均高达 90% 以上,同时还可去除 95% 以上的 COD^[21]。

Klangduen pochana 等研究了碳源对 SND 的影响,结果认为易于生物降解的 COD 为 SND 的重要影响因素之一,试验中添加易于生物降解的 COD 可使 SND 的活性显著加强^[22]。

Collivignavelli C 等研究了延时曝气系统中 ORP 对 SND 的影响,认为最佳 ORP 范围应当根据进水的特征来确定。氧化还原电位范围为 130~160 mV, DO 范围为 0.3~0.6 mg/L;低的 DO 浓度,无污泥回流,无搅拌,可节省 20% 的运行费用^[23]。

Zhao Hong W 等研究两段间歇曝气工艺中 SND 控制因素,认为 ORP 可用作 SND 的实时控制参数^[24]。

Chui P C 等采用曝气淹没式滤池对高氨氮废水进行了 SND 的研究,结果表明进水浓度为 250 mg/L,水力负荷为 $0.7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,氮的去除率为 60%,水力负荷降至 $0.25 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,氮的去除率可提高至 86%,研究还发现反硝化主要发生在由于氧气扩散阻力产生的缺氧区^[25]。

2.2.3 SND 过程中产生气体的研究

Christine Helner 等进行了好氧生物膜系统 SND 的研究,结果发现在低溶解氧条件下无机氮的去除率达 90%,而且在处理过程中仅有少量的硝酸氮产生,且没有发现亚硝酸氮的积累,产生的气体为 N_2 ^[26]。

Gereau Thomas J 等对亚硝化单胞菌的

纯种试验表明: 低溶解氧明显降低了 NO_2^- 的产生量, 相反 N_2O 的产生量却增加了, N_2O 的产生量与 NO_2^- 相比从 0.3% 上升到约 10%^[27]。

2.2.4 SND 脱氮率的研究

Bertanza 在延迟曝气废水处理厂中进行了 SND 中试研究, 将延迟曝气法的旧厂改造为 SND 法的新厂, 而且不需另外添加构筑物或设备便可实现在较低的费用下达到较高脱氮效率(> 90%)^[28]。

3 关于 SND 的理论解释

3.1 宏观环境

由于生物反应器的混合形态不均, 如充氧装置的不同, 可在生物反应器内形成缺氧及(或)厌氧段, 此为生物反应器的大环境, 即宏观环境。例如, 在生物膜反应器中, 生物膜内可以存在缺氧区, 硝化在有氧的膜上发生, 反硝化同时在缺氧的膜上发生。类似的如 RBC、SBR 反应器及氧化沟等。事实上, 在生产规模的生物反应器中, 整个反应器均处于完全均匀混合状态的情况并不存在, 故 SND 也有可能发生。

3.2 物理学解释

“微环境”理论从物理学角度解释 SND 现象, 目前已被普遍接受。该理论认为由于微生物个体形态非常微小, 一般属微米级, 影响生物的生存环境也是微小的^[29]。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, 在活性污泥菌胶团或生物膜内部会存在多种微环境。即使在好氧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、厌氧等环境。其主要是由于氧扩散的限制, 在微生物絮体或生物膜内产生溶解氧梯度, 从而在絮体或生物膜的外表面溶解氧浓度高, 以好氧硝化菌及氨化菌为主。深入絮体或生物膜内部, 由

于氧传递阻力的存在及氧的消耗, 在絮体或膜内产生缺氧区, 反硝化菌占优势, 从而形成有利于实现 SND 的微环境。因此控制溶解氧浓度及微生物结构对能否进行了 SND 至关重要。微生物絮体、生物膜内反应区的分布见图 1、2。

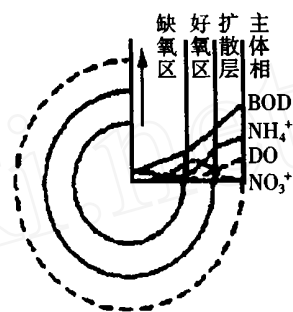


图 1 生物絮体内反应区和基质浓度分布示意

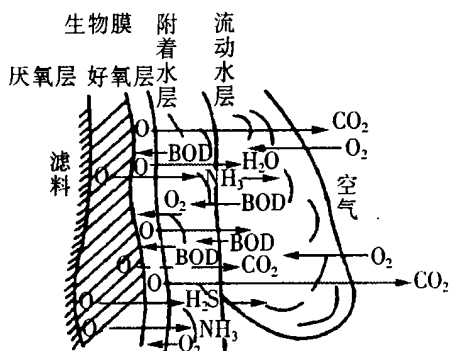


图 2 生物膜内反应区和基质传递示意

3.3 生物学解释

从生物学角度讲, 硝化过程被认为发生在好氧条件下, 反硝化过程被认为在缺氧条件下发生。但是 20 世纪 80 年代好氧反硝化菌和异养硝化菌的发现, 打破了传统理论认为硝化反应只能在厌氧条件下进行的观点, 为好氧反硝化的解释提供了生物学的依据。研究表明反硝化在好氧条件下也能发生, 同样, 硝化反应在氧浓度较低时也能够发生。在此过程中, 好氧反硝化菌同时利用氮和氧作为最终电子受体, 直接将氨转化为最终气态产物。由于许多好氧反硝化菌同时也是异养

硝化菌, 能够直接把 NH_4^+ 转化为最终气态产物而逸出, 因此, 同时硝化反硝化生物脱氮也就成为可能。

4 结束语

SND 可以大大降低运行费用, 具有很大的发展前途。目前在荷兰、丹麦、意大利等国已有污水厂在利用 SND 脱氮工艺运行, 但关于 SND 机理的研究大多数仍处于实验阶段, 离投入工程运行还有距离。总的来说, 目前还存在以下问题有待进一步解决:

(1) SND 工艺中的微生物的培养及污泥性能的研究。

(2) SND 脱氮过程中有可能产生 NO_2^- 和逸出如 NO 、 N_2O 等有害中间气态产物造成的二次污染问题。

(3) SND 过程中硝化与反硝化的速率与传统硝化反硝化速率的对比研究。

(4) SND 机理和控制因素研究, 实际工程应用中控制条件的确定和稳定可靠性还需进一步证实。

参 考 文 献

- 1 陈方荣. 同步反硝化研究进展. 铁道劳动安全卫生与环保, 2002, 29(5): 219~ 220
- 2 吕锡武, 李峰, 稻森悠平, 等. 氨氮废水处理过程中的好氧反硝化研究. 给水排水, 2000, 26(4): 17~ 20
- 3 李丛娜, 吕锡武, 稻森悠平, 等. 同步硝化反硝化脱氮研究. 给水排水, 2001, 27(1): 22~ 24
- 4 李峰, 吕锡武. 序批式反应器(SBR)处理氨氮废水的初步研究. 江苏环境科技, 1999(2): 17~ 19
- 5 胡宇华, 丁富新, 范译, 等. 有机碳源对同时硝化/反硝化(SND)过程的影响. 环境工程, 2001, 19(4): 17~ 20
- 6 吕锡武, 稻森悠平, 水落元子, 等. 同步硝化反硝化脱氮及处理过程 N_2O 的控制研究. 东南大学学报, 2001, 31(1): 95~ 99
- 7 罗固源, 杨红薇. NB IAS 系统中的好氧反硝化. 重庆环境科学, 2001, 23(1): 44~ 49
- 8 吕锡武, 李丛娜, 稻森悠平. 溶解氧及活性污泥浓度对同步硝化反硝化的影响. 城市环境与城市生态, 2001, 14(1): 33~ 35
- 9 徐伟锋, 孙力平, 古建国, 等. DO 对同步硝化反硝化影响及动力学. 城市环境与城市生态, 2003, 16(1): 8~ 10
- 10 赵玲, 张之源. 复合 SBR 系统中同步硝化反硝化现象及其脱氮效果. 工业用水与废水, 2002, 33(2): 4~ 6
- 11 李锋, 朱南文. 有氧情况下的同时硝化/反硝化的反应动力学模式. 中国给水排水, 1999, 15(3): 58~ 60
- 12 周少奇. 生物脱氮的生化反应计量学关系式. 华南理工大学学报, 1998, 26(3): 124~ 126
- 13 周少奇, 方汉平. 低 COD/N-NH 比废水的同时硝化反硝化生物处理策略. 环境污染与防治, 2002, 22(1): 18~ 21
- 14 胡大锵. 同步硝化反硝化的总需氧量计算方法探讨. 中国给水排水, 2003, 19(2): 88~ 90
- 15 Daigger G T, Littleton H X (门晓欣). Orbal 氧化沟同时硝化/反硝化及生物除磷的机理研究. 中国给水排水, 1999, 15(3): 1~ 7
- 16 Rittmann B E, Langland W E. simultaneous denitrification with nitrification in single-channel oxidation ditches. JW PCF, 1985, 57(4): 300 ~ 308
- 17 Gupta S K, Raja S. Simultaneous nitrification-denitrification in a rotating biological contactor. M Environmental Technology, 1994, 15(2): 145~ 153
- 18 Robertson L A. Aerobic denitrification in various heterotrophic nitrifiers. Antonie Van Leeuwenhoek, 1989, 56: 289~ 299
- 19 Hungseok Yoo. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittent-aerated reactor. Wat Sci Tech, 1997, 36(12): 151~ 157
- 20 Watanabe Y. Simultaneous Nitrification and Denitrification in Micro-Aerobic Biofilms. Wat Sci Tech, 1992, 26(3-4): 511~ 522

- 21 Hyungseok Yoo, Kyu-Hong AHN. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently aerated reactor. *Wat Res*, 1999, 33(1): 145~ 154
- 22 Klangduen Pochana, Jurg Keller. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Wat Sci Tech*, 1999, 39(6): 61~ 68
- 23 Collivignarelli C, Bertanza G. Simultaneous nitrification and denitrification processes in activated sludge plants: performance and applicability. *Wat Sci Tech*, 1999, 40(4-5): 187~ 194
- 24 Zhao Hong W, Mavinic Donald S. Controlling Factors for Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Two-Stage Intermittent Aeration Process Treating Domestic Sewage. *Wat Res*, 1999, 33(4): 961~ 970
- 25 Chui P C. Performance of a partly aerated biofilter in the removal of nitrogen. *Wat Sci Tech*, 1996, 34(2): 187~ 194
- 26 Helmer Christine. Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system. *Wat Sci Tech*, 1998, 37(4-5): 183~ 187
- 27 Goreau Thomas J. Production of NO_2^- and NO by nitrifying Bacteria at reduced concentration for oxygen. *Appl Environ Microbiol*, 1980(9): 28~ 30
- 28 Bertanza G. Simultaneous nitrification and denitrification process in extended aeration plants: pilot and real scale experiences. *Wat Sci Tech*, 1997, 35(6): 53~ 61
- 29 郑兴灿, 李亚新. 污水生物除磷脱氮机理与动力学研究. 北京: 中国建筑工业出版社, 1994. 14~ 15

锦屏县召开全县环境保护工作会

为进一步贯彻落实环境保护法律法规, 全面安排部署全县环境保护工作, 促进全县经济与环境的协调发展, 2003 年 12 月 30 日, 锦屏县人民政府组织召开全县环境保护工作会。会议由县政府办王明相主任主持, 县委书记刘益松、县长王甲鸿、县委副书记、组织部长曹庆五、县人大副主任高文辉、副县长杨云、县政协副主席杨林英等主要领导出席了会议。会上, 王县长与 17 个环保考核成员单位、15 个乡镇签订了环境目标责任书。县环保局徐善华局长对五年来的环保工作进行了全面总结, 分管副县长杨云对全县环境保护工作作了安排和部署。最后, 王县长代表县四大班子就如何抓好锦屏县今后五年的环境保护工作作了重要讲话, 强调: (1) 各有关部门、乡镇人民政府一定要进一步解放思想, 提高认识, 转变观念, 增强广大干部职

工环境保护工作的使命感和责任感; (2) 要加强领导, 坚持党政一把手亲自抓, 负总责, 建立和完善环境保护目标考核责任制, 坚持一级抓一级, 层层抓落实, 确保责任到位、措施到位、投入到位; (3) 加大环保宣传教育力度, 做到家喻户晓, 人人皆知, 增强公众环境法制观念和维权意识, 把公众和新闻媒体参与环境监督作为加强环境保护的重要手段, 形成全社会自觉保护环境的气氛, 树立锦屏新形象; (4) 依法治理, 全面促进环境保护工作。坚持预防与治理相结合的指导思想, 以改善环境质量, 保护群众健康, 保障环境安全为根本出发点, 加强生态建设和城市环境综合整治。有关部门要分工协作, 认真履行职责, 切实把环境保护工作抓紧抓好。

锦屏县环境保护局 杨函鑫