

新型脱氮技术：一体化完全自养脱氮系统

李慧莉, 吕炳南, 李 芳, 王传山

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要 :从一体化完全自养脱氮工艺的反应机理、参与生化反应的微生物种群及其特点和一些试验结果等方面,综述了近年来国内外研究人员在生物脱氮方面的最新理论和试验成果,提出了一体化完全自养脱氮工艺的未来研究方向。

关键词 :一体化完全自养工艺 ;硝化反应 ;厌氧氨氧化 ;FISH 检测

中图分类号 :X703 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2007)04-0073-04

New nitrogen removal technology : Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON)

LI Hui-li , LÜ Bing-nan , LI Fang , WANG Chuan-shan

(School of Municipal and Environmental Engineering , Harbin Institute of Technology , Harbin 150090 , China)

Abstract :Latest theory and experimental results in nitrogen removal technology at home and abroad were summarized , including the mechanism of CANON technology , the species and characteristics of correlative microorganisms in the biochemical reactivity and experimental results. And the research trends of CANON technology were discussed.

Key words :CANON technique ; nitrification ; ANAMMOX ; FISH test

随着经济发展和人民生活水平的提高,含氮有机物的排放量急剧增加,导致水体富营养化日益严重。因此,近年来,有效地降低废水中氮、磷的含量已成为废水处理研究和应用的热点。

生物脱氮技术是一种经济有效的治理技术。传统的生物脱氮技术主要包括硝化和反硝化过程,由化能自养的硝化菌群和异养反硝化菌群共同完成脱氮过程,将氨氮转化为氮气。由于菌群对环境(溶解氧、碱度)要求不同及相互对基质的竞争,为实现稳定脱氮功能,在运行中常常采用二个或二个以上反应器。因此,传统的生物脱氮工艺流程长、控制复杂、运行费用高^[1]。为了提高生物脱氮的可应用性,在研究自然界中存在的多种氮素转化途径的基础上,研究者们开发了一些新工艺^[2],如:一体化完全自养脱氮系统(Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite,简称 CANON)等。

CANON 工艺作为一种正在研究开发的自养生

物脱氮系统,其反应过程与传统生物脱氮过程相比,可节省 62.5% 的耗氧量和 100% 有机碳源。而且 CANON 工艺可在单一反应器内实现,可节省运行费用,脱氮效率高,反应系统易于控制,是一种非常经济、有效并有发展前途的生物脱氮系统。本文简要介绍了 CANON 生物脱氮系统的运行机制及微生物学机理。

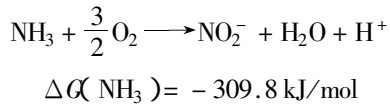
1 生化反应机理

CANON 工艺是在单一反应器中的氧限制过程,是局部硝化作用和缺氧氨氧化的融合^[3]。在氧限制条件下(溶解氧质量浓度小于 0.3 mg/L),好氧氨氧化菌将部分氨氮转化为亚硝酸盐,然后在厌氧氨氧化菌的作用下,将亚硝酸盐和未被氧化的氨氮转化为氮气。具体反应过程如下。

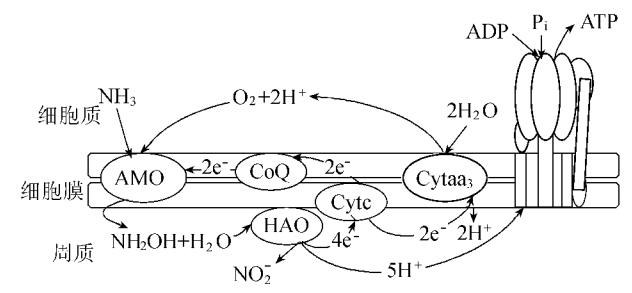
1.1 氨氮氧化为亚硝酸盐的过程

氨氧化细菌首先在氨单加氧酶(AMO)的作用下

将氨氮氧化为羟胺 (NH₂OH) 和水 (H₂O), 此过程的 2 个电子来自于后续的羟胺氧化, 通过细胞色素 c (Cyt_c) 和辅酶 Q (CoQ) 由羟胺氧化还原酶 (HAO) 传递给 AMO。在 HAO 的作用下, 羟胺被氧化为亚硝酸盐。此过程的化学反应方程式为^[4]



AMO 是一种膜整合蛋白, HAO 存在于质膜中^[5]。此生化反应过程见图 1。



Cytaa₃—细胞色素 a; ADP—二磷酸腺苷;
ATP—三磷酸腺苷 P_i 高能磷酸键

图 1 亚硝化反应的过程

1.2 氨氮和亚硝酸盐转化为氮气

厌氧氨氧化菌通过细胞色素 c 和亚硝酸还原酶 (NIR) 不完全地还原亚硝酸盐, 形成羟胺。然后, 在联氨水解酶 (HH) 的作用下, 氨氮和羟胺结合形成联氨, 接着联氨又被联氨氧化酶 (HZO) 氧化, 反应的结果是产生氮气和 4 个质子、4 个电子。4 个质子被用于合成 ATP 维持细菌的生长^[67]。此生化反应过程见图 2。

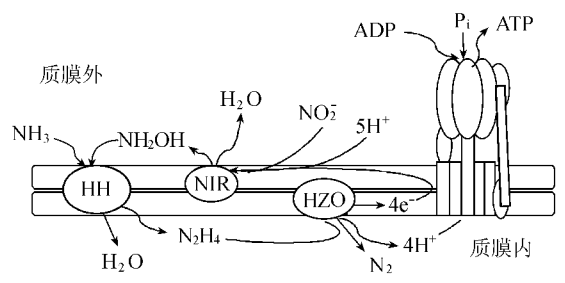
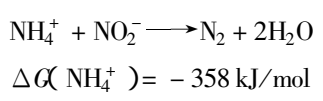
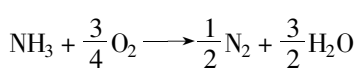


图 2 厌氧氨氧化的可能反应过程

此过程的化学反应方程式为



因此, CANON 过程的总的化学反应方程式为



由此可见, CANON 过程的终产物是氮气、亚硝酸盐及未反应的剩余氨氮。

2 微生物特征

在 CANON 反应器内, 在将氨氮转化为氮气的过

程中, 参与生化反应的微生物主要是二类: 好氧氨氧化菌和厌氧氨氧化菌。好氧氨氧化菌经鉴定主要为亚硝化单胞菌。下面简要介绍这二种菌的生理生化特性。

2.1 亚硝化单胞菌

亚硝化单胞菌在电子显微镜下观察为直杆状, 革兰氏阴性, 直径为 0.8 ~ 2.0 μm, 在细胞质的外围区域有扁平层状质膜。亚硝化单胞菌属于好氧的专性能自养菌, 细胞内富含各种细胞色素, 细胞悬浮液呈淡黄色^[8]。最适生长温度 25 ~ 30℃, pH 值 7.5 ~ 8.0, 依靠氨和二氧化碳生长, 并且可以利用氨单加氧酶将氨转化为羟胺。

亚硝化单胞菌有两个代谢路径: 在好氧条件下, O₂ 依赖路径; 在厌氧条件下, NO₂⁻ 依赖路径。由此, 亚硝化单胞菌有多种代谢方式: ①在好氧条件下(溶解氧质量浓度大于 0.5 mg/L), 可以将氨转化为 NO₂⁻; 若存在微量 NO 和 NO₂⁻ 时(氨与氮氧化物的比例为 1 000 : 1 ~ 5 000 : 1), 可刺激亚硝化单胞菌同时进行硝化反硝化, 将氨转化为 N₂ 和 NO₂⁻。②在缺氧的条件下(溶解氧质量浓度小于 0.5 mg/L), 亚硝化单胞菌内先形成 NO, NO 被溶解氧氧化为 N₂O₄, 以 N₂O₄ 为氧化剂将氨氮氧化, 终产物为 N₂、N₂O、NO; 在氢分子存在的条件下, 可以将氢分子作为电子供体还原亚硝酸盐, 氮气和氮氧化物为终产物。③在厌氧条件下, 若存在 NO₂⁻, 亚硝化单胞菌可以将 NO₂⁻ 作为氧化剂氧化氨, 终产物为 NO、NO₂⁻、N₂^[9-11]。亚硝化单胞菌的常用 FISH 标记探针为 Neu 和 NSO1225^[12]。

2.2 厌氧氨氧化菌

厌氧氨氧化细菌在电子显微镜下观察为异常不规则形态, 具有古细菌的特点, 为革兰氏阴性光阻断球状菌^[13], 直径小于 1 μm, 属于 Planctomycetales 菌纲, 但是在生理学上与其他 Planctomycetales 不同, 是厌氧化能自养菌, 易在好氧、缺氧界面上栖息^[7]。厌氧氨氧化细菌的细胞壁缺乏肽聚糖, 细胞表面凹陷成火山状, 以芽孢形式繁殖, 细胞内部被质膜分割成不同的区域, 被分割区域大约占细胞容量的 30% ~ 60%, 使细胞内划分出不同功能的区域。

厌氧氨氧化菌的生长条件为: 温度 20 ~ 43℃, 最优 40℃; pH 值 6.7 ~ 8.3, 最优 8; 世代时间为 10 ~ 30 d, 最快倍增需 11 d^[7]。厌氧氨氧化菌的生长需要亚硝酸盐、氨氮和二氧化碳^[14]。

在抑制研究中发现, 放射线照射微生物酶失活, 乙炔、磷酸盐对厌氧氨氧化反应有抑制作用^[13]。氧

和亚硝酸盐的抑制具有可逆性。氢分子可以刺激厌氧氨氧化反应,但是并不能代替氨作为电子供体,各种有机底物对厌氧氨氧化活性产生严重的抑制^[7]。厌氧氨氧化菌的 FISH 标记探针为 Amx820^[12]。

3 研究现状

根据上述反应机理和微生物特点,将 CANON 工艺用于处理含大量的氨氮及较少有机物的废水(如污泥的消化出水)。结果如表 1 所示。

表 1 采用 CANON 工艺的试验结果

反应器类型	(DO) / (mg·L ⁻¹)	温度 / °C	水力停留时间 / h	氨负荷 / (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	氨转化率 / (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	氨去除率 / %
SBR 反应器 ^[15]	<0.3	30	11.5	0.22	0.08	36
				0.12	0.11	92
气提式反应器 ^[16]	<0.5	30	10	3.7	1.5	42
				2.0	—	>85

由表 1 可知,CANON 工艺应用于气提式反应器的氨去除效果好于 SBR 反应器。这说明气、液相间的氧转移效率是这个过程的限制步骤。气提式反应器有较高的氧转移效率^[17]。CANON 过程主要存在三个细菌种群的相互作用和竞争。亚硝酸盐氧化菌与好氧氨氧化菌竞争氧、与厌氧氨氧化菌竞争亚硝酸盐,因此,在此系统中控制适当的溶解氧浓度,可以淘汰亚硝酸盐氧化菌^[12]。高氨氮可抑制亚硝酸盐氧化菌的生长,若氨氮浓度过低将导致亚硝酸盐氧化菌异常繁殖,影响 CANON 过程。稳定运行 CANON 过程的低限氨氮负荷为 0.12 kg/(m³·d)^[15]。根据氨的浓度调整氧的浓度是优化反应器性能的关键^[17]。有机物对氨去除没有重要影响,有机物表面负荷越高,完成硝化时所需要的溶解氧也就随之增高^[18]。

在限氧条件下,好氧和厌氧氨氧化菌可以形成稳定的群落^[9],同时氧化氨为氮气,而不产生氧化二氮和氧化氮^[12]。

微生物菌群间的作用方式可能是:好氧氨氧化菌为厌氧氨氧化菌的氨氧化提供羟胺,而同时厌氧氨氧化菌的氨氧化又为好氧氨氧化菌生成羟胺提供氢。可使用 FISH 探针标记稳定运行的 SBR 反应器和气提式反应器中的微生物。在气提式反应器中,用 Amx820-Cy3 和 Neu653-fluo5 标记微生物,可明显区分出两大微生物种群(厌氧氨氧化菌和亚硝化单胞菌),颜色显示分别为红色和绿色;在 SBR 反应器中,使用 Neu653-Cy3(红色)、NSO1225-Cy5(蓝色)和 Amx820-fluo5(绿色)标记微生物,发现上述二类微生物是混杂在一起的,且没有亚硝酸盐氧化菌。

对比传统脱氮工艺及其他新型脱氮工艺发现,

CANON 工艺具有很多优势,见表 2^[19]。

表 2 脱氮工艺的对比

对比项目	CANON 工艺	ANAMMOX 工艺	SHARON 工艺	传统脱氮工艺
反应器个数	1	1	1	2
进水水质	废水	含氨氮及亚硝酸盐	废水	废水
出水产物	N ₂ ,NO ₃ ⁻	N ₂ ,NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ ,NH ₄ ⁺	N ₂ ,NO ₃ ⁻ ,NO ₂ ⁻
运行状态	微量曝气	兼氧	好氧	好氧,兼氧
需氧量	低	无	低	高
pH 值控制	无	无	无	需要
生物截留量	有	有	无	无
有机碳源需求	无	无	无	需要
污泥产量	低	低	低	高

4 存在的问题及未来的发展

CANON 工艺是一种既经济又有效的废水处理工艺,特别是针对高浓度氨氮而且有机碳源不充足的废水^[19]。在单个反应器内,在低曝气量和适当氮负荷的条件下,实现完全脱氮是可能的。这种工艺比传统的脱氮工艺节省耗氧量和能耗,减少占地空间和运行费用,具有极大的优越性。

但是,CANON 工艺在应用中也存在一些问题:

a. CANON 反应器的启动周期较长,在厌氧条件下接种和培养厌氧氨氧化菌,反应器运行稳定后再在低溶解氧和限氧条件下培养好氧氨氧化菌。一般这个过程要 3 个月以上。

b. 废水成分的波动是 CANON 工艺运行的主要影响因素。水质变化极易引起亚硝酸盐氧化菌富集,厌氧氨氧化菌流失,降低反应器的运行效率,严重时可能引起整个运行失败。

c. 参与反应的厌氧氨氧化菌不易富集培养。厌氧氨氧化菌的污泥产率低,大量用于接种的厌氧氨氧化污泥不易获得。

因此,未来的研究重点应在菌群的优化、工艺控制和 CANON 反应器的快速启动方面,使 CANON 技术的工程应用成为可能。

参考文献:

- [1] 吕炳南,陈志强.污水生物处理新技术[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.
- [2] 张丹,徐慧.限氧自养硝化-反硝化生物脱氮新技术[J].应用生态学报,2003,14(12):2333-2336.
- [3] KHIN T,AJIT P. Novel microbial nitrogen removal processes [J]. Biotechnology Advances 2004,22:519-532.
- [4] 任南琪,马放,杨基先,等.污染控制微生物学[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.
- [5] 任南琪,王爱杰.厌氧生物技术原理与应用[M].北京:化

[6] LAURA A , NIFTRIK V. The anammoxosome : an intracytoplasmic compartment in anammox bacteria[J]. FEMS Microbiology Letters 2004 233 7-13.

[7] MIKE S M , STROUS M. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. FEMS Microbiology Reviews ,1999 22 421-437.

[8] 曾国驱 ,许玫英 ,梁燕珍 ,等. 亚硝化细菌的分离和特性的研究 [J]. 生物技术 2005 ,15(1) 27-28.

[9] SCHMIDT I , SLIEKERS O. Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria-competitors or natural partners[J]. FEMS Microbiology Ecology 2002 39 :175-181.

[10] SCHMIDT I , SLIEKERS O. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater [J]. FEMS Microbiology Reviews 2003 27 481-492.

[11] RICK W ,STUART M. Microbial nitrogen cycles : physiology , genomics and applications [J]. Current Opinion in Microbiology 2001 4 307-312.

[12] SLIEKERS A , DERWORTA N. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. Water Research 2002 36 2475-2482.

[13] STROUS M , GERVEN E V. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium

oxidation (anammox) process in different reactor configurations[J]. Water Research ,1997 31(8) :1995-1962.

[14] DALSGAARD T , THAMDRUP B ,DONALD E C. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment [J]. Research in Microbiology 2005 ,156 457-464.

[15] THIRD K A , SLIEKERS A. The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation :interaction and competition between three groups of bacteria[J]. Systematic and Applied Microbiology ,2001 , 24 588-596.

[16] SLIEKERS A ,THIRD K A. CANON and anammox in a gas-lift reactor[J]. FEMS Microbiology Letters 2003 218 339-344.

[17] NIELSEN M , BOLLMANN A. Kinetics , diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor[J]. FEMS Microbiology Ecology ,2005 ,51 : 247-256.

[18] 郝晓地 ,曹秀芹 ,曹亚莉 ,等. 厌氧氨氧化细菌在生物膜系统中起主要脱氮作用的模拟预测 [J]. 环境科学学报 2004 24(6) :1007-1013.

[19] 吴斌 ,李旭东. 新型脱氮工艺及其可控因素的分析 [J]. 世界科技研究与发展 2005 27(3) 67-71.

(收稿日期 2005-11-26 编辑 徐 娟)

(上接第 72 页)

e. 由于曝气是主腔内的流速随气泡上升体积增大而加快 ,同时膜管内抽吸压力距离抽吸泵口越远、压力越小 ,为了协调一致 ,保证膜管壁不受污染 ,膜管抽吸泵与曝气泵的相互布置必须加以注意才能达到整体污染最轻的效果。

f. 过量曝气调节流速可消除污染 ,但同时必须系统考虑曝气的另一重要目的是供氧。最佳供氧效率、最佳膜管结构、最佳膜分离抽吸压力等工况需共同协调一致 ,才能确保能耗最低 ,膜组件使用寿命达到最长 ,效果最佳。

(上接第 64 页)

参考文献 :

[1] 孙顺才 ,黄漪平. 太湖 [M]. 北京 :海洋出版社 ,1993 :80-84.

[2] 秦伯强 ,胡维平 ,陈伟明 ,等. 太湖水环境演化过程与机理 [M]. 北京 :科学出版社 2004 3-7 ,162-169.

[3] 陈荷生 ,张永健 ,宋祥甫 ,等. 太湖底泥生态疏浚技术的

参考文献 :

[1] 桂平 ,黄霞 ,汪诚文 ,等. 膜-复合式生物反应器组合系统操作条件及稳定运行特性 [J]. 环境科学 ,1998 ,19(2) 35-38.

[2] 桂平 ,黄霞 ,陈颖 ,等. 膜-生物反应器运行条件对膜过滤特性的影响 [J]. 环境科学 ,1999 20(3) 38-41.

[3] 吴持恭. 水力学 (下册) [M]. 北京 :高等教育出版社 ,1982 :124-129.

[4] 武汉水利电力学院. 河流泥沙工程学 [M]. 北京 :水力出版社 ,1982 :153-161.

(收稿日期 2005-12-26 编辑 徐 娟)

初步研究 [J]. 水利水电技术 2004(11) :11-13.

[4] 敖静. 污染底泥释放控制技术的最新进展 [J]. 环境保护科学 2004(12) 29-32.

[5] 籍国东 ,倪晋 ,孙铁珩. 持久性有毒物污染底泥修复技术进展 [J]. 生态学杂志 2004(4) :118-121.

(收稿日期 2006-04-20 编辑 高渭文)