

领航未来

Excellent quality
Dedicated service

卓越品质 · 全心服务
Excellent quality, dedicated service



印染废水生物脱氮技术及应用

目录



1

污水处理分类与方法

2

氮的生物去除原理

3

传统生物脱氮工艺

4

新型生物脱氮工艺



污水处理分类与方法

污水处理分类



按
处
理
的
程
度

一级处理(primary)：也叫**初级处理**，该过程只能除去废水中的大颗粒的悬浮物及漂浮物，很难达到排放标准。

二级处理(secondary)：一般可以除去细小的或呈胶体态的悬浮物及有机物，一般能达到排放标准。

三级处理(tertiary)，也称**高级(advanced)处理**：是在一级、二级处理的基础上，对难降解的**有机物、氮、磷**等营养性物质进行进一步处理。



污水经传统的二级处理以后，虽然 绝大部分悬浮固体和有机物被去除了，但还残留微量的悬浮固体和溶解的有害物，如**氮和磷等的化合物**。氮、磷为植物营养物质，能助长藻类和水生生物，引起水体的富营养化，影响饮用水水源。



物理处理方法综合表

方法名称		主要设备	主要处理对象
物理 处理 法	格栅	格栅除渣机	去除浮渣
	调节	调节池	调峰、均质
	沉淀	沉淀池	悬浮物
	隔油	隔油池	油类
	过滤	滤池、滤筛、滤布	悬浮物、胶体物、油脂类
	气浮	浮选池（罐）、溶气罐	油、悬浮物等



化学处理方法综合表

方法名称		主要设备	主要处理对象
化学 处 理 法	化学中和	中和池、沉淀池	溶解物
	化学沉淀	加药装置、沉淀池	溶解无机物
	氧化还原	反应罐、沉淀池等	溶解物
	ClO₂氧化	ClO₂发生器反应池	消毒、大分子有机物
	臭氧消毒	臭氧发生器	消毒、难降解有机物
	紫外消毒	紫外灯组、光池	消毒
	电解法	电解槽	溶解物



生物处理方法综合表

方法名称	主要工艺	主要设备	主要处理对象
活性污泥	完全混合式、氧化沟 SBR、A/O、A ² /O、氧化塘、人工湿地	微生物、曝气池、沉淀池、污泥处理 消毒	有机物、硫、 氮 、 磷 等
生物膜	生物滤池、接触氧化、生物转盘、	反应池、沉淀器、过滤器	有机物、硫、 氮 磷 等
厌氧处理	普通厌氧、UASB高效 厌氧	消化池、	有机物、 氮 、 磷 、 硫 等



氮的生物去除原理

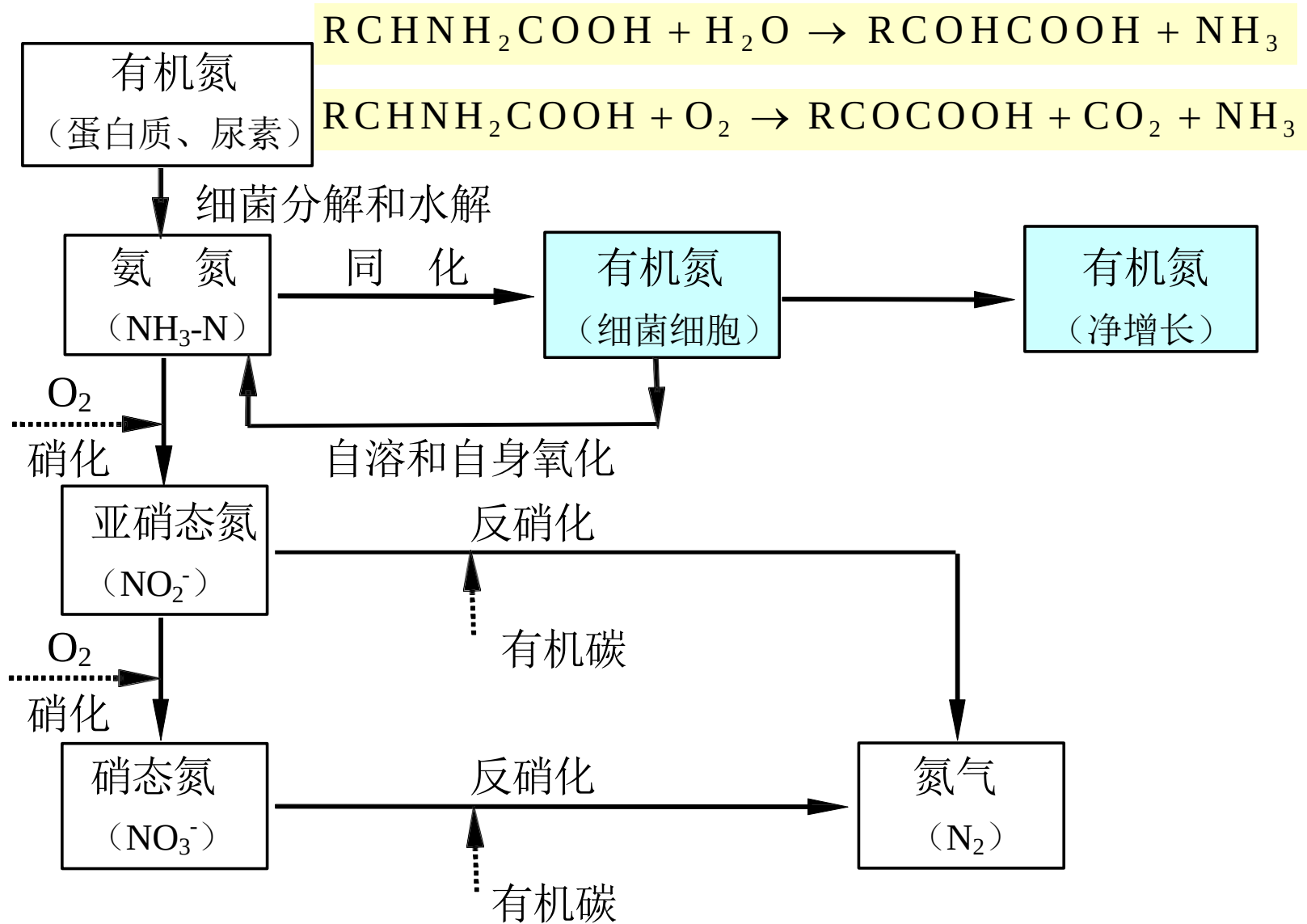
氮的生物去除



废水中的氮以有机氮、氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮四种形式存在。

(1) 生物脱氮机理

生物脱氮是在微生物的作用下，将有机氮和氨态氮转化为 N_2 和 N_xO 气体的过程。其中包括硝化和反硝化两个反应过程。



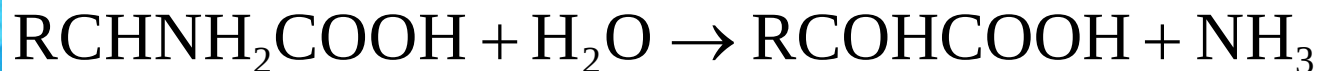


a 氨化反应:

新鲜污水中，含氮化合物主要是以有机氮，如蛋白质、尿素、胺类化合物、硝基化合物以及氨基酸等形式存在的，此外也含有少数的氨态氮如 NH_3 及 NH_4^+ 等。

微生物分解有机氮化合物产生氨的过程称为氨化作用，在氨化微生物的作用下，有机氮化合物分解、转化为氨态氮，以氨基酸为例：

水解



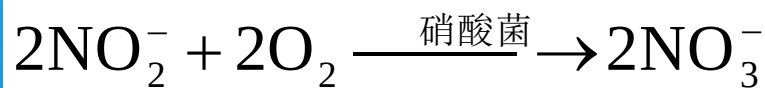
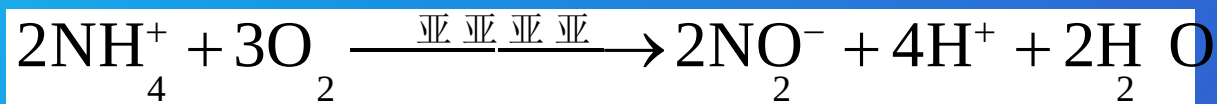
细菌分解



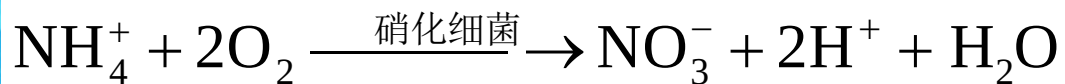


b 硝化反应:

硝化反应是在好氧条件下，将 NH_4^+ 转化为 NO_2^- 和 NO_3^- 的过程。



总反应式为:





硝化细菌是化能自养菌，生长率低，对环境条件变化较为敏感。温度、溶解氧、污泥龄、pH、有机负荷等都会对它产生影响

。



硝化过程的影响因素：

（a）好氧环境条件，并保持一定的碱度：

硝化菌为了获得足够的能量用于生长，必须氧化大量的 NH_3 和 NO_2^-

在硝化反应过程中，释放 H^+ ，使pH下降，硝化菌对pH的变化十分敏感，为保持适宜的pH，应当在污水中保持足够的碱度，以调节pH的变化，1g氨态氮（以N计）完全硝化，需碱度（以 CaCO_3 计）7.14g。对硝化菌的适宜的pH为8.0~8.4。



硝化过程的影响因素：

(b) 混合液中有机物含量不应过高：硝化菌是自养菌，有机基质浓度并不是它的增殖限制因素，若BOD值过高，将使增殖速度较快的异养型细菌迅速增殖，从而使硝化菌不能成为优势种属。

(c) 硝化反应的适宜温度是 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ ， 15°C 以下时，硝化反应速度下降， 5°C 时完全停止。



硝化过程的影响因素：

- d. 硝化菌在反应器内的停留时间，即生物固体平均停留时间（污泥龄） SRT_n ，必须大于其最小的世代时间
- e. 除有毒有害物质及重金属外，对硝化反应产生抑制作用的物质还有高浓度的 NH_4-N 、高浓度的 NO_x-N 、高浓度的有机基质、部分有机物以及络合阳离子等。

c 反硝化反应:

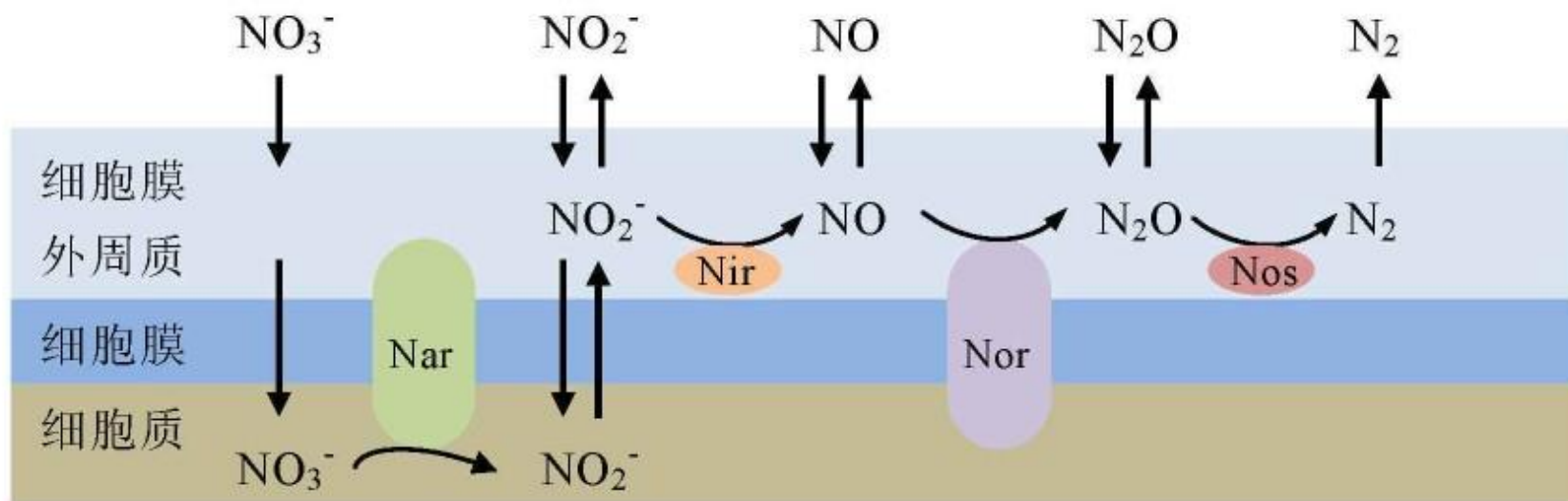
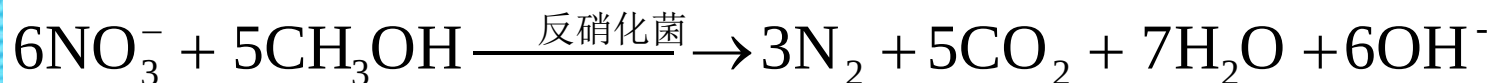
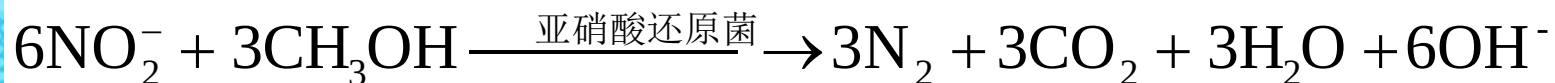
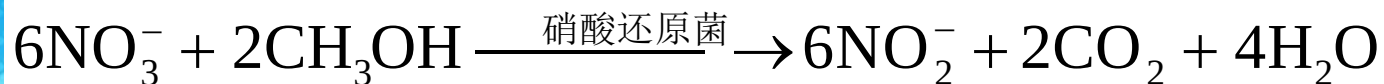


图 1-1 反硝化代谢途径简图, Nar: 硝酸盐还原酶; Nir: 亚硝酸盐还原酶; Nor: NO 还原酶; Nos: N_2O 还原酶





反硝化菌属**异养兼性厌氧菌**，在有氧存在时，它会以 O_2 为电子进行呼吸；在无氧而有 NO_3^- 或 NO_2^- 存在时，则以 NO_3^- 或 NO_2^- 为电子受体，以**有机碳**为电子供体和营养源进行反硝化反应。



在反硝化菌代谢活动的同时，伴随着反硝化菌的生长繁殖，即菌体合成过程，反应如下：



式中： $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 为反硝化微生物的化学组成。

反硝化还原和微生物合成的总反应式为：



从以上的过程可知，约96%的 $\text{NO}_3^- \text{N}$ 经异化过程还原，4%经同化过程合成微生物。



反硝化过程的影响因素：

(a) **碳源**：能为反硝化菌所利用的碳源较多，从污水生物脱氮考虑，可有下列三类：一是原污水中所含碳源；二是**外加碳源**，多采用甲醇（ CH_3OH ），因为甲醇被分解后的产物为 CO_2 和 H_2O ，不留任何难降解的中间产物；三是利用微生物组织进行内源反硝化。

(b) pH：对反硝化反应，最适宜的pH是6.5~7.5。pH高于8或低于6，反硝化速率将大为下降。



反硝化过程的影响因素：

- c. DO浓度：反硝化菌属异养兼性厌氧菌，在无分子氧 同时存在硝酸根离子和亚硝酸根离子的条件下，它们能够利用这些离子中的氧进行呼吸，使硝酸盐还原。另一方面，反硝化菌体内的某些酶系统组分，只有在有氧条件下，才能够合成。
- d. 温度：反硝化反应的最适宜温度是 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，低于 15°C 反硝化反应速率最低。为了保持一定的反硝化速率，在 冬季低温季节，可采用如下措施：提高生物固体平均停留时间；降低负荷率；提高污水的水力停留时间。

微生物脱氮过程

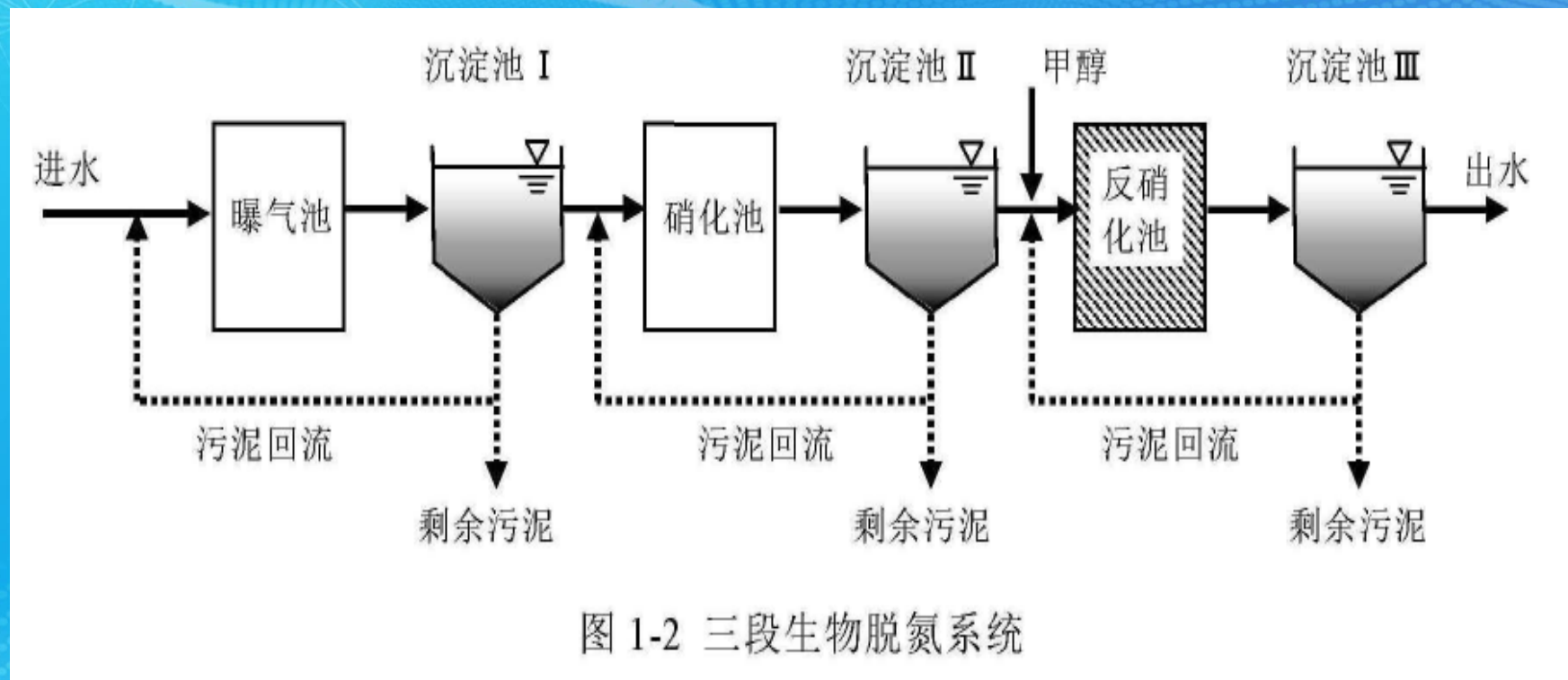


	氨化	硝化	反硝化
定义	有机氮通过酶和微生物作用下释放氨的过程	微生物将氨氧化成亚硝酸盐，进一步氧化成硝酸盐	硝态氮在反硝化细菌作用下还原成氮气
微生物	细菌 霉菌	亚硝化菌 硝化菌	反硝化菌
条件	异养微生物：芽孢杆菌、节杆菌、木霉、曲霉、青霉等	以 HCO_3^- 为碳源，自养；硝化反应消耗碱度，pH下降；耗氧 4.2g/g （ $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ ） O_2 作为电子受体。	异养兼性厌氧细菌，缺氧条件下反应；有机物作为电子供体，硝酸盐（亚硝酸盐）作为电子受体。



传统脱氮工艺

传统脱氮工艺



将含碳有机物的去除和氨化、硝化及反硝化在三个池中独立进行。

传统脱氮工艺

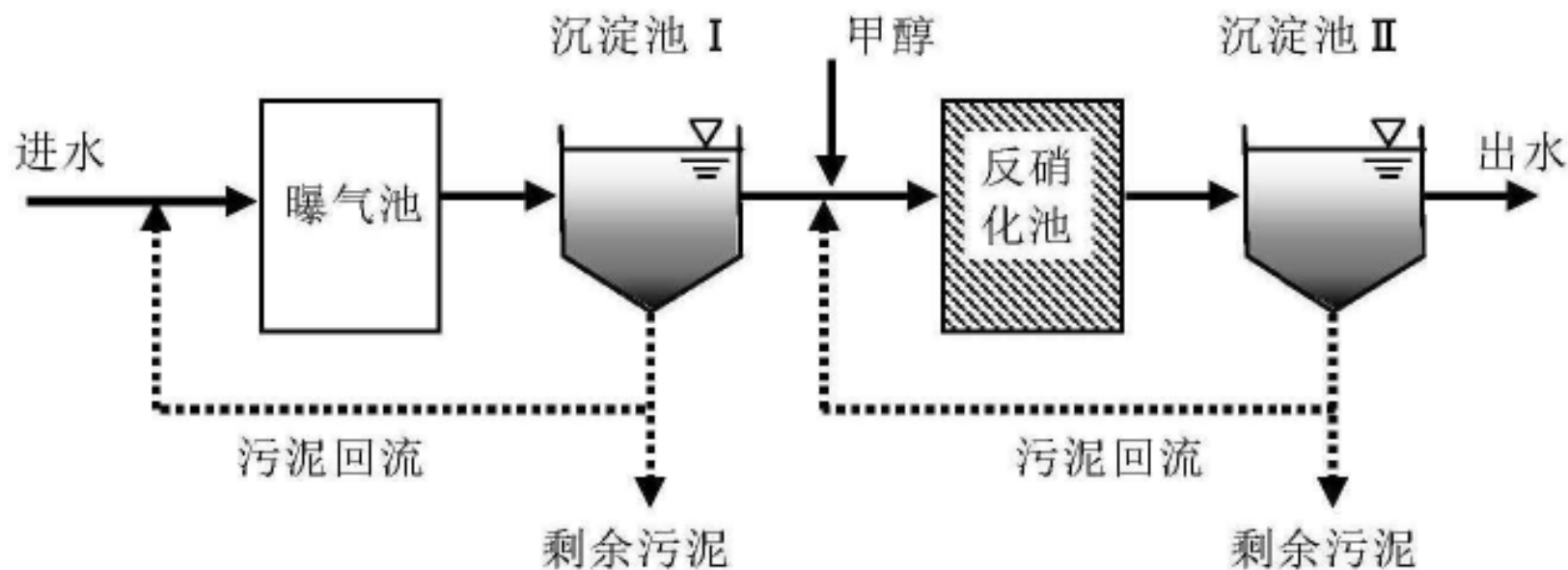


图 1-3 两段生物脱氮系统

有机物去除和硝化过程两个生化反应在一个系统中进行,就三段式生物脱氮工艺简化为两段式生物脱氮工艺

传统脱氮工艺

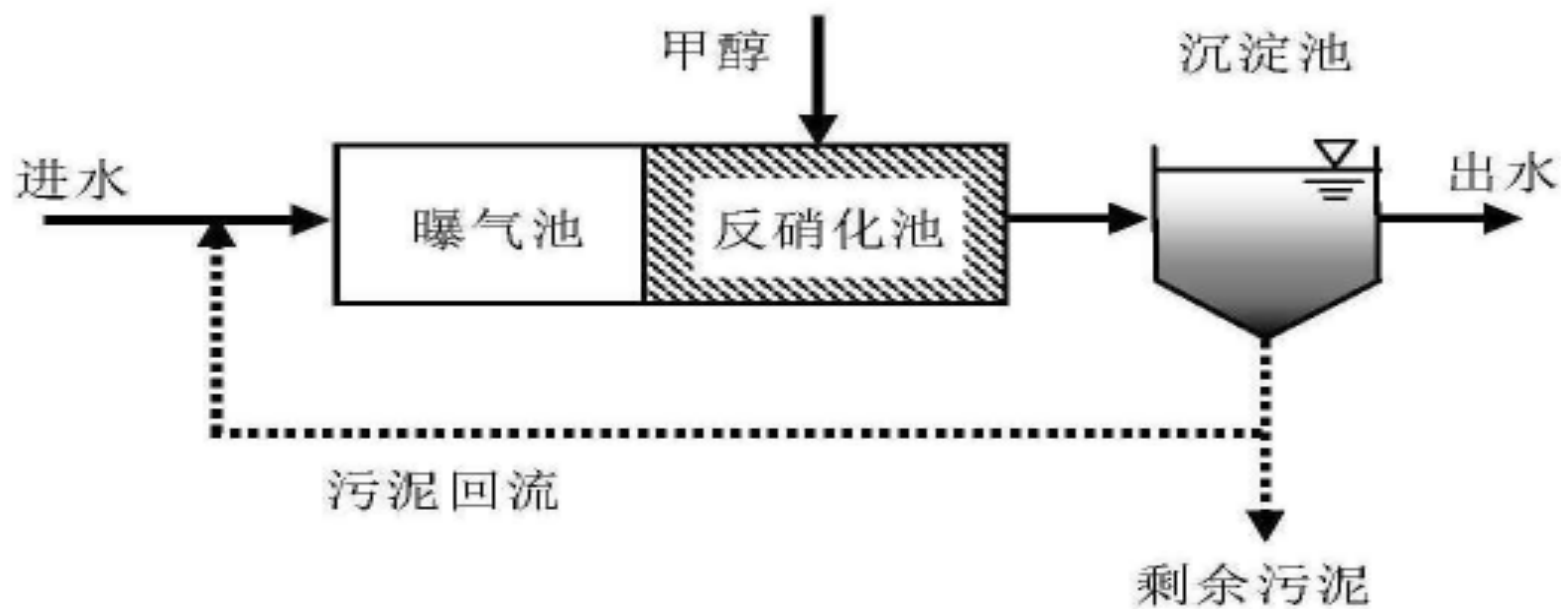


图 1-4 单级生物脱氮系统

传统脱氮工艺存在的问题



- 反硝化过程产生的碱度不能够被利用, 使得硝化过程容易出现碱度不足而需要投加碱度;
- 同时后置反硝化时需要投加外碳源, 造成运行费用增加。

前置反硝化脱氮工艺

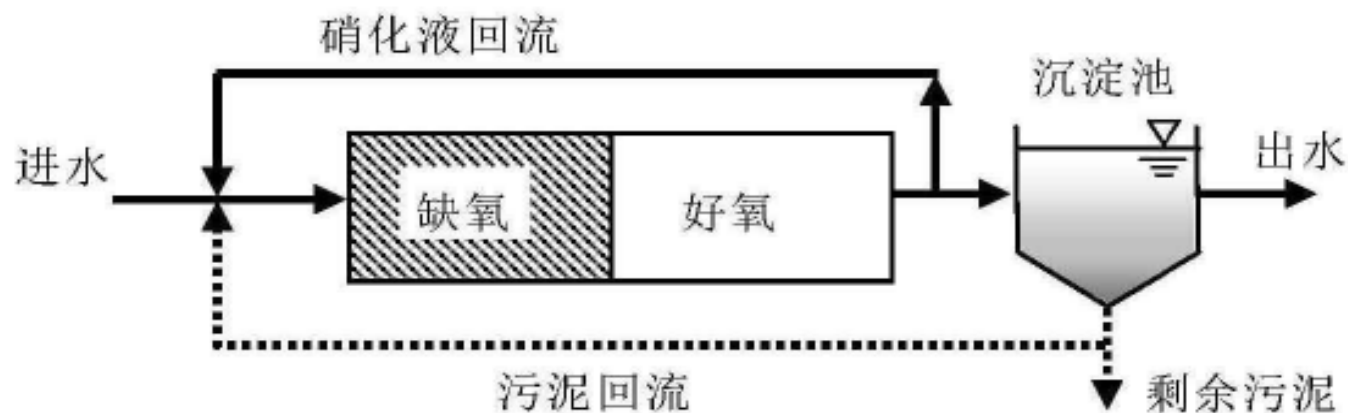


图 1-5 前置缺氧-好氧 (A/O) 脱氮工艺

80 年代后期出现了前置反硝化工艺,即将反硝化区域设置在系统前端,通过设置消化液回流为反硝化提供硝态氮。前置反硝化生物脱氮工艺(简称 A/O 工艺),又称 MLE(Modified Ludzak-Ettinger)工艺,如图 1-5 所示。

前置反硝化脱氮工艺优点



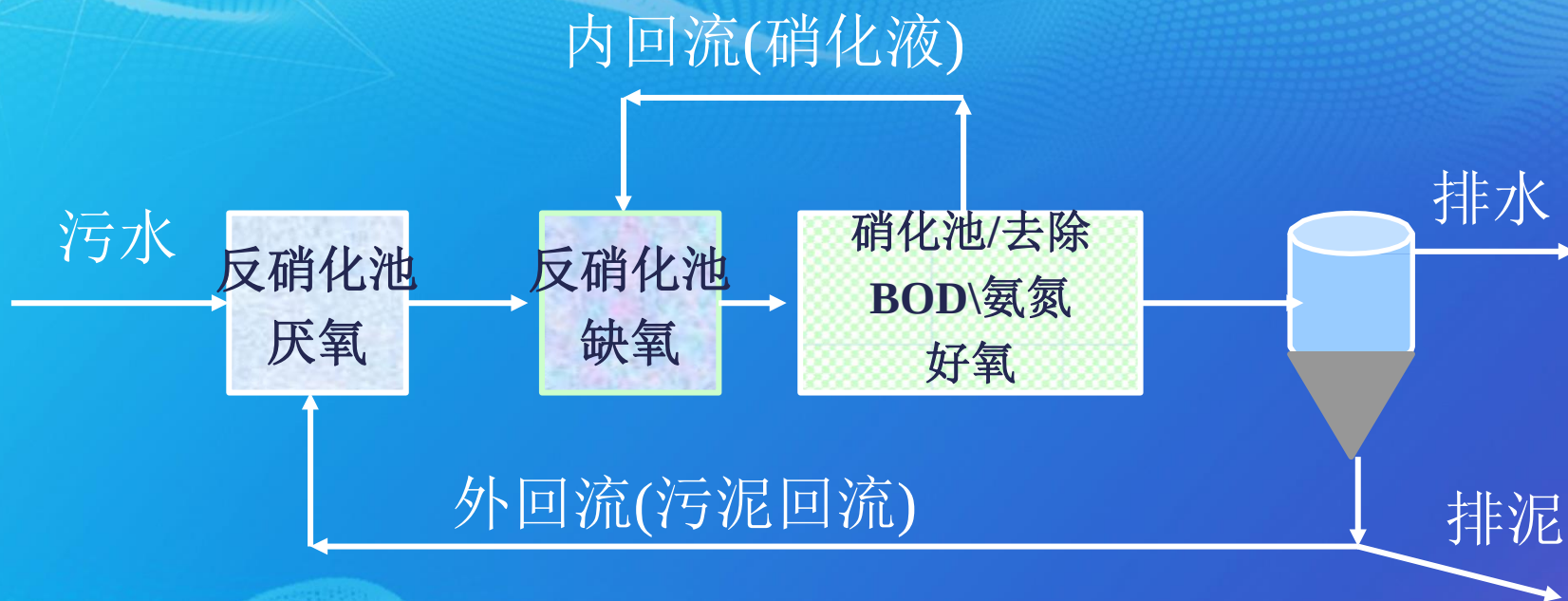
- 有机碳源可以充分用于反硝化作用, 减少外碳源的投加量;
- 反硝化产生的碱度可以在后续硝化阶段被利用, 从而减少硝化区域的碱投加量;
- 原水中的有机物在缺氧区通过反硝化作用去除, 减少了好氧区有机物氧化所需的氧气量。

前置反硝化脱氮工艺缺点



- 增加了硝化液回流, 增加了运行费用; 因硝化液回流比不可能太高, 使得系统出水中含有硝态氮, 使系统 TN 去除率难以提高

A²O脱氮工艺



原水分段进去各段缺氧区,从而使得原水中的碳源可以充分用作反硝化碳源;由于原水分段进入各段,使得系统前后污泥浓度形成一定的梯度,前端高污泥浓度可以提高系统的抗冲击能力;同时分段进水工艺无需硝化液回流,使得该工艺的运行费用降低。



传统脱氮工艺存在的问题

- 1、工艺流程长，占地面积大（**传统工艺认为硝化、反硝化不能同时进行**）。
- 2、硝化菌群繁殖速度慢，且难以维持较高浓度，需要较大曝气池，费用高。
- 3、需进行污泥和硝化液回流，动力成本高。
- 4、系统抗冲击能力弱，高浓度 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-}$ 会抑制硝化菌生长。
- 5、硝化过程产酸，需投加碱中和。



新型脱氮工艺

新型生物脱氮技术



- 近年来，许多研究表明：
- 硝化反应不仅由自养菌完成，某些异养菌也可以进行硝化作用；
- 反硝化不只在厌氧条件下进行，某些细菌也可以在好氧条件下进行；
- 许多好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌（*Thiosphaera pantotropha*），能把 NH_4^+ 氧化成 NO_2^- 后直接进行反硝化。

新型脱氮工艺



生物脱氮技术的发展，突破了传统理论的认识，产生了一些新型生物脱氮技术。下面几种主要的新型脱氮工艺

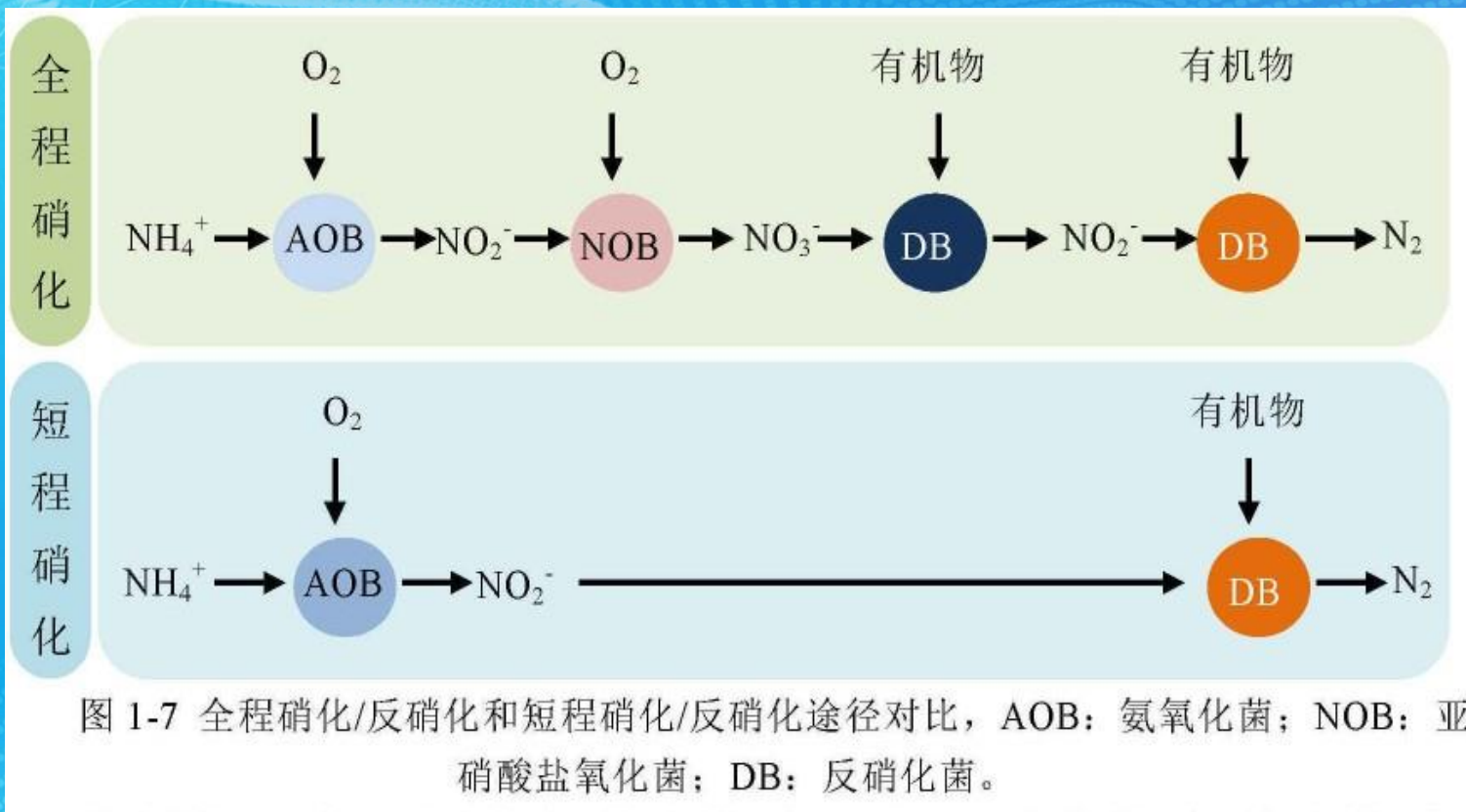
1、半硝化工艺（SHARON）

2、厌氧氨氧化工艺（ANAMMOX）

3、半硝化-厌氧氨氧化工艺（SHARON-ANAMMOX）

4、生物膜内自养脱氮工艺（CANON）

SHARON工艺



将亚硝酸盐氧化菌 NOB 从反应器中淘洗掉, 使反应器内 AOB 增长速率大于 NOB 的增速率, 通过确定合适的污泥停留时间, 通过排除剩余污泥的方式将反应器内的 NOB 逐渐淘洗出去

SHARON工艺



- 荷兰 Hellinga 等在 1998 年提出了一种高温高氨氮废水短程硝化处理技术——SHARON(Single reactor High activity Ammonium Removal Over Nitrite)工艺。该技术是将高氨氮废水在一个完全混合式反应器中处理,运行温度为 35°C 左右,污泥停留时间 SRT 等于水力停留时间 HRT。

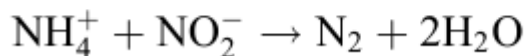
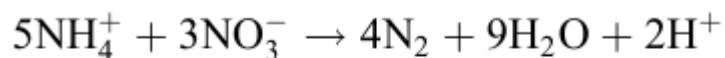


厌氧氨氧化工艺 (ANAMMOX)

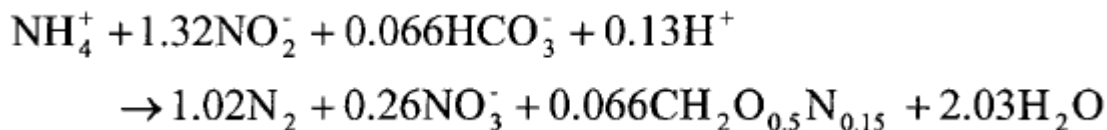
是有荷兰Delft 大学在20世纪90年代开发的一种新型脱氮工艺。

指在厌氧条件下，微生物直接以 NH_4^+ 为电子供体，以 NO_3^- 或 NO_2^- 为电子受体，将 NH_4^+ 、 NO_3^- 或 NO_2^- 转变成 N_2 的生物氧化过程。

发生的反应为：



厌氧氨氧化的化学计量方程式：



厌氧氨氧化的发现



早在1977年，Broda就做出了自然界应该存在**反硝化氨氧化菌**（denitrifying ammonia oxidizers）的预言。

1994年Kuenen发现某些细菌在硝化、反硝化中利用 NO_2^- 或 NO_3^- 作电子受体，将 NH_4^+ 氧化成 N_2 和气态氮化物。

1995年Mulder等发现了**氨氮的厌氧生物氧化现象**。

Straous M.等用生物固定床和流化床反应器研究了厌氧氨氧化污泥，表明氨氮和硝态氮去除率分别高达82%和99%。

厌氧氨氧化研究历史



A. Magrí et al. / Journal of Environmental Management 131 (2013) 170–184

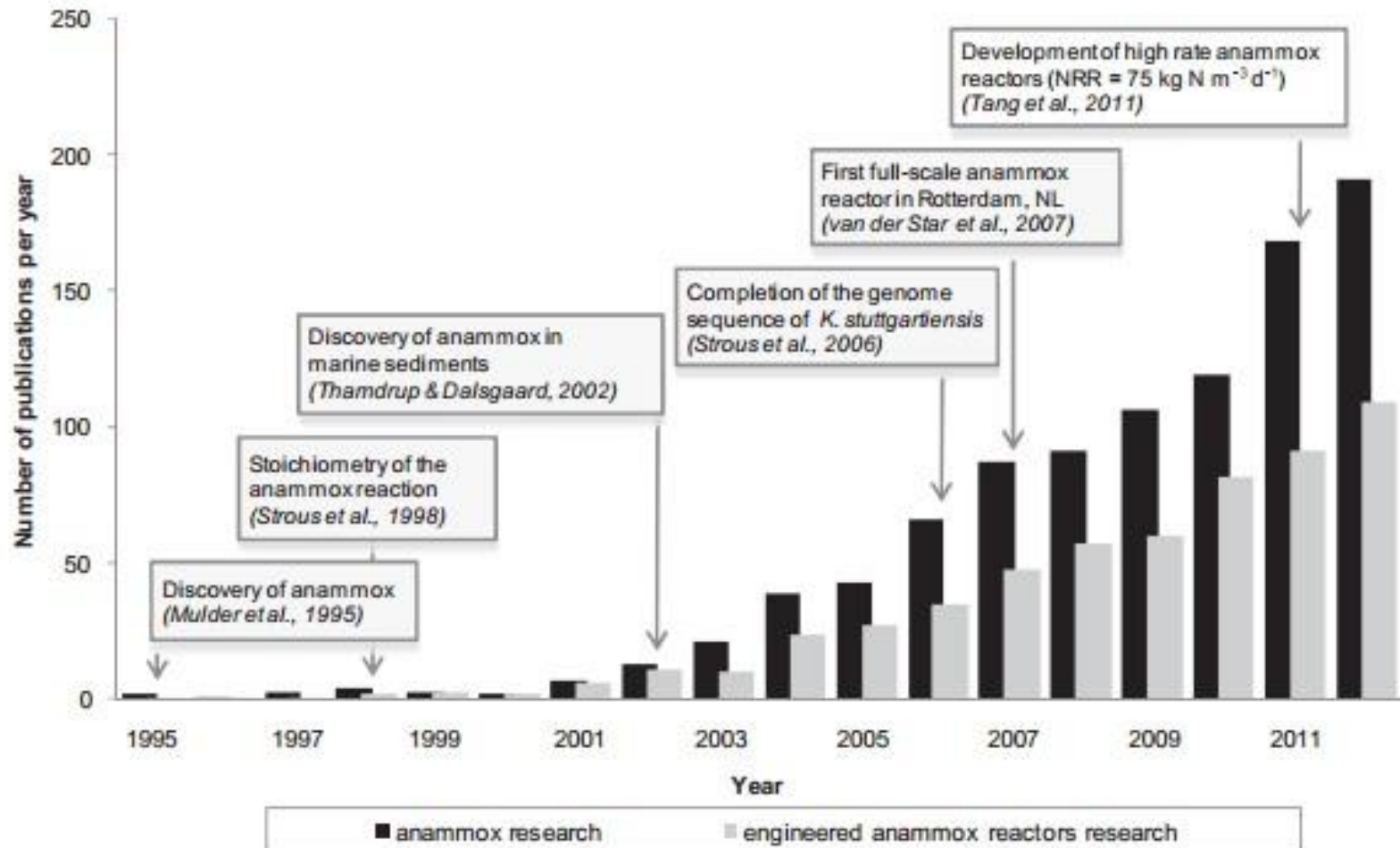


Fig. 1. Evolution of published works concerning anammox between 1995 and 2012 (source: [Web of Science](#)).

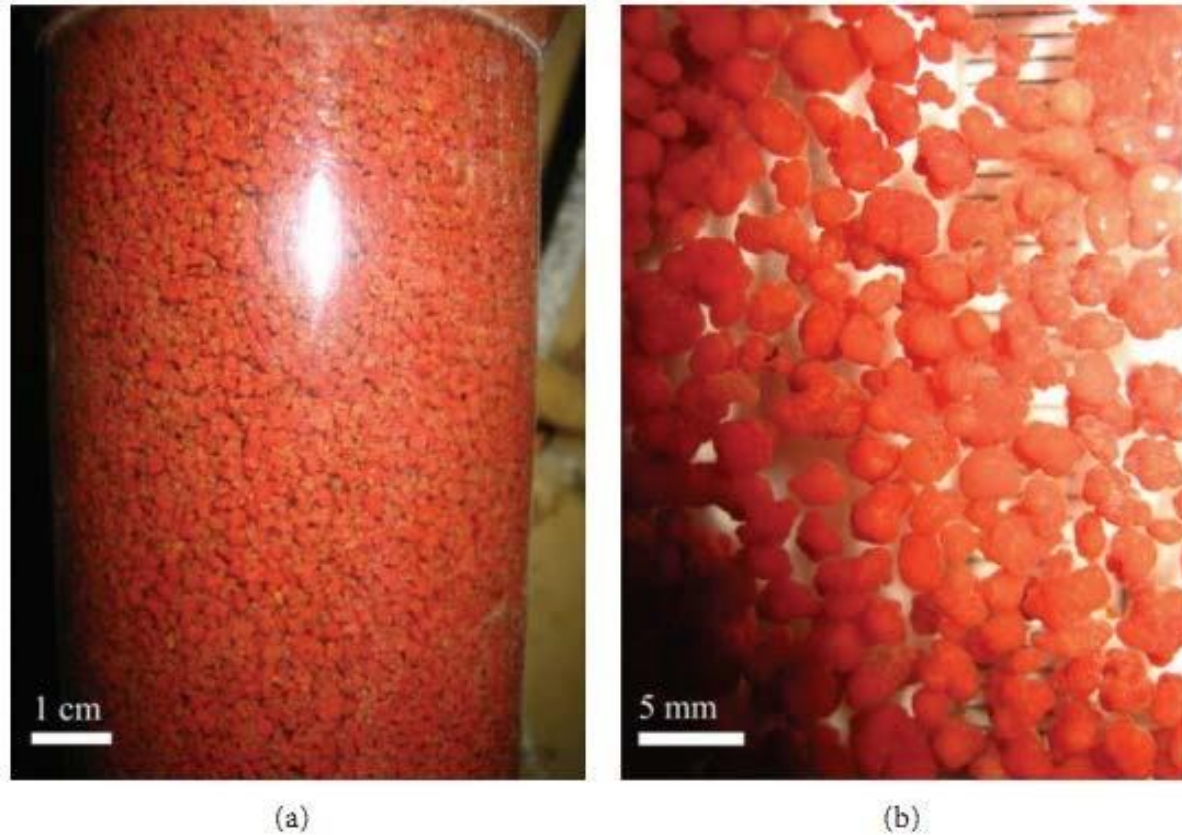


FIGURE 2: The granules in high-rate ANAMMOX UASB reactor (a) and the image of ANAMMOX granules (b) [88].

厌氧氨氧化菌(anaerobic ammonium oxidation, Anammox)是一类细菌，属于浮霉菌门，“红菌”是业内对厌氧氨氧化菌的俗称，通过生物化学反应，它们可以将污水中所含有的氨氮转化为氮气去除。它们对全球氮循环具有重要意义，也是污水处理中重要的细菌。

自然界anammox菌的发现

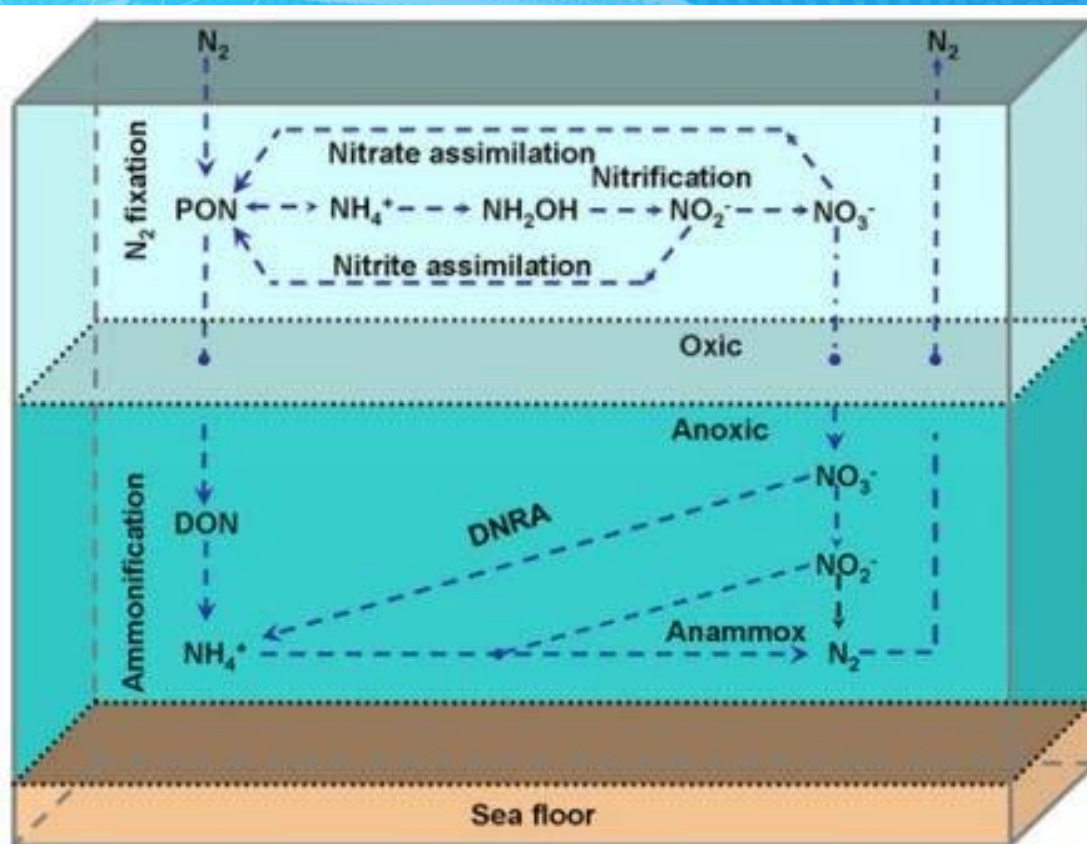
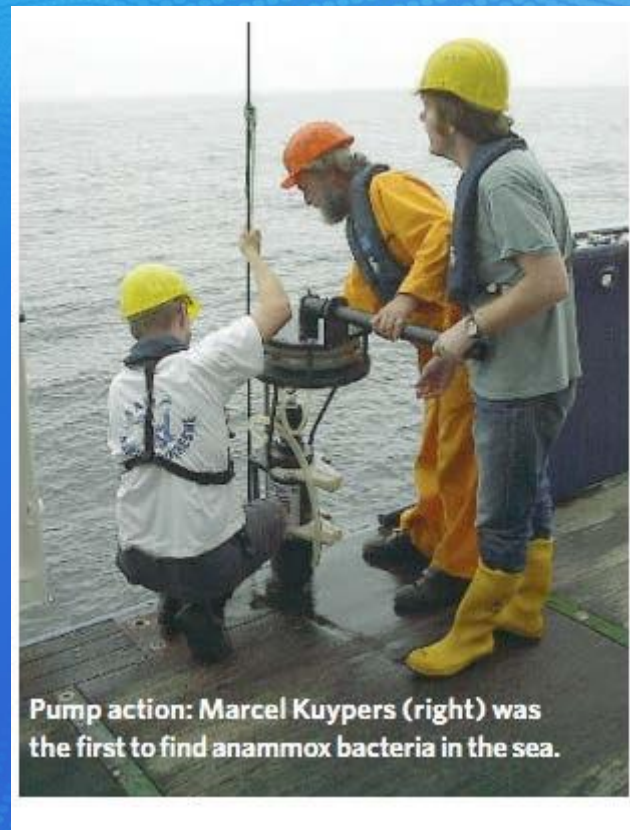


Fig. 1 Microbial nitrogen transformations above, below and across an oxic/anoxic interface in the marine environment (based on Arrigo 2005). *PON* particulate organic nitrogen, including phytoplankton; *DON* dissolved organic nitrogen; *DNRA* dissimilatory nitrate reductase to ammonium

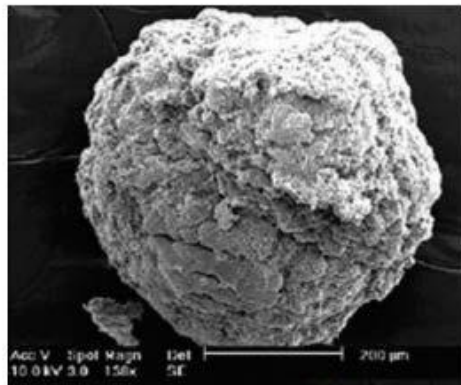


2001年12月，生物化学家Marcel Kuypers在黑海85-100m深处发现了厌氧氨氧化菌。

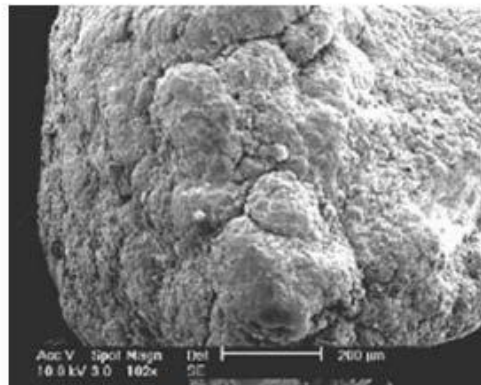


- 发生厌氧氨氧化的前提条件是氨和亚硝酸盐同时存在,且不存在氧。
- 在自然生态系统中,由于氧供应不足或电子供体有限,常常发生氨氧化成亚硝酸盐或硝酸盐还原成亚硝酸盐的情况。在湖泊底泥和海洋沉积物的好氧/缺氧界面上,氨和亚硝酸常常共存,它们是AAOB（厌氧氨氧化菌）的良好生境。

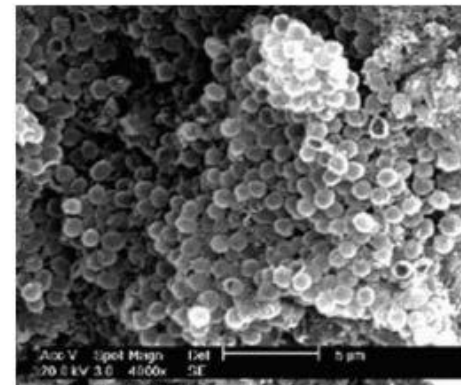
厌氧氨氧化菌的微生物特征



Appearance of granule

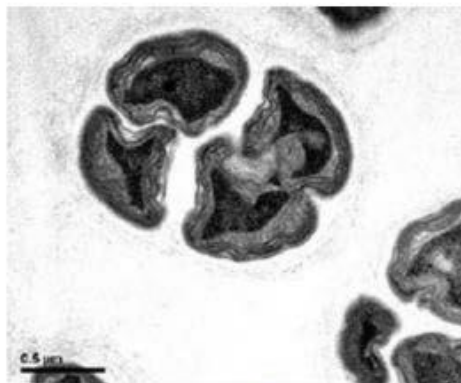


Part of appearance

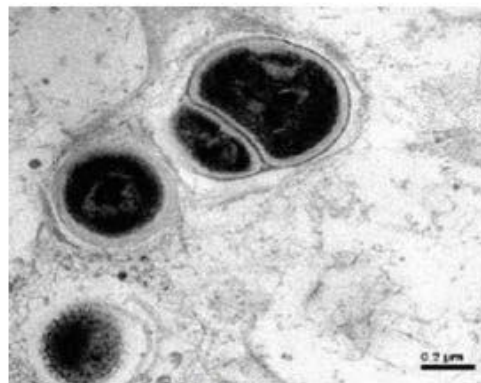


Part of section

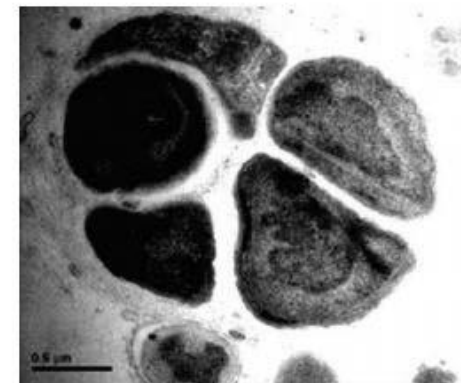
(a)



Seeding sludge



Day 140



Day 250

(b)

FIGURE 3: (a) SEM images of the ANAMMOX granular sludge. (b) TEM images of the ANAMMOX bacteria in sludge in the granulation process [41].



厌氧氨氧化菌的微生物特征

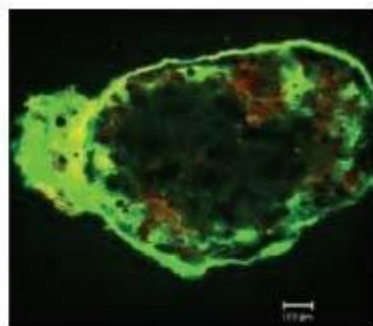
- 厌氧氨氧化菌为球状细菌, 直径通常小于1微米, , 世代时间10-30d, 与其它已知的浮霉状菌具有明显的生理上的不同, 属于厌氧化能自养型微生物, 不需要有机碳源作为电子受体即可将氨氮氧化生成氮气, 实验证明, 反应过程中轻氨和胨是参与反应的重要的中间体。厌氧氨氧化菌是革兰氏阴性的不发光细菌, 在微观状态观察下呈现出的形状不规则。

厌氧氨氧化菌的微生物特征

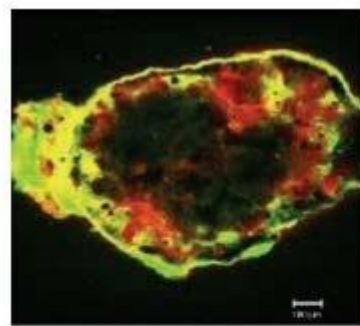


ANAMMOX sludge

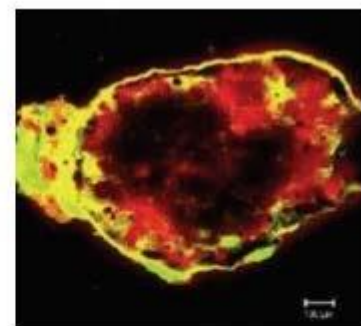
(a)



Section 1



Section 2



Section 3

(b)

FIGURE 4: (a) EPSs at outer surface of carmine red ANAMMOX sludge, (b) CLSM images of the 50 μm cryosections of the ANAMMOX granule from surface to center. Cells were stained with SYTO9 (green) and polysaccharides were stained with concanavalin A (red) [28, 41].

- 厌氧氨氧化菌具有独特的生理特征, 其细胞壁中缺乏肽聚糖, 同时具有蛋白质的S层和**厌氧氨氧化体**。在厌氧氨氧化菌的富集培养过程中, 随着富集量的增加, 污泥外观颜色会逐渐呈现出猩红色。
- 由于厌氧氨氧化菌倍增时间较长(约为1d), 所以其在培养过程中需要有效的生物质在系统中停留。



影响厌氧氨氧化菌活性的因素

- ①pH值和温度

- 厌氧氨氧化反应最适pH范围6.7-8.3，最优为8.温度过高过低都会改变微生物酶活性，甚至是不可逆的。最佳反应温度20-43℃.



影响厌氧氨氧化菌活性的因素

- ②氧

- 氧对厌氧氨氧化活性有抑制作用。有研究表明,微量的溶解氧就会对anammox细菌的活性产生强烈抑制。因此在通过厌氧氨氧化工艺进行脱氮时,装置的进水需要排出其中的DO,同时反应器也应进行密封以保持严格的厌氧环境。但微氧对anammox细菌活性的抑制是可逆的,排出氧气后可以恢复。



影响厌氧氨氧化菌活性的因素

- ③有机物
- 厌氧氨氧化菌属专性厌氧的化能自养菌,生长周期较长;当系统中存在有机物时,增殖较快的异养菌快速增长,从而抑制了厌氧氨氧化菌的生长。但不同有机物对厌氧氨氧化反应抑制程度不同,如加入较高浓度乙醇后,厌氧氨氧化菌仍可保持活性,而少量的甲醇就使厌氧氨氧化菌失活。但对于一些低碳氮比的废水,可以通过厌氧氨氧化工艺达到较好的处理效果,甚至在有机物浓度为150 mg/L的不利因素下系统仍具有较高的反应活性和总氮去除率。



影响厌氧氨氧化菌活性的因素

- ④ 磷酸盐

- 磷酸盐在高浓度时,对厌氧氨氧化菌的活性也有明显的不利影响。所以在anammox工艺培养过程中,一般选择碳酸盐作为pH缓冲液。不同的厌氧氨氧化菌种受磷酸盐影响时表现不同,Candidatus Brocadia anammoxidans 在 PO_4^{3-} 的浓度高于 10 mmol/L 时其活性就会被完全抑制。

在应用该工艺进行脱氮的过程中,应尽可能的控制厌氧氨氧化体系装置中的磷酸盐含量在一个较低的水平。



影响厌氧氨氧化菌活性的因素

- ⑤亚硝酸盐

- 过量积累后反而会对厌氧氨氧化过程产生抑制。

NO_2^--N 是一种“三致”物质,在进行废水脱氮处理时,可作为出水水质的主要控制指标。不同的研究由于工艺、工况及水质等的差异得出不同的研究结果,然而对于超过某浓度的亚硝酸盐氮对厌氧氨氧化活性产生抑制这一点却达成广泛共识。



影响厌氧氨氧化菌活性的因素

- ⑥光
- 厌氧氨氧化菌属于光敏型微生物群落, 对光敏感并能降低其活性, 使氮的去除效率下降。小试研究中常将厌氧氨氧化反应器进行避光处理。在实际脱氮过程中, 反应装置通常需要设计成完全密闭, 用来避免光照对其脱氮效果产生负面影响。

厌氧氨氧化菌



厌氧氨氧化菌为**化能自养型细菌**,以二氧化碳作为唯一碳源,通过将亚硝酸氧化成硝酸来获得能量,并通过乙酰-CoA途径同化二氧化碳。虽然有的厌氧氨氧化菌能够转化丙酸、乙酸等有机物质,但它们不能将其用作碳源。厌氧氨氧化菌对氧敏感。

- 厌氧氨氧化菌利用 $\text{NO}_2\text{--N}$ 氧化氨氮生成氮气,应用时需要首先将污水中部分氨氮氧化为 $\text{NO}_2\text{--N}$,随后再发生厌氧氨氧化反应。基于两步反应的发生顺序分为两步式短程硝化/厌氧氨氧化技术(如 SHARON+ANAMMOX 工艺)
- 和一体式短程硝化/厌氧氨氧化技术(如 CANON 工艺)。

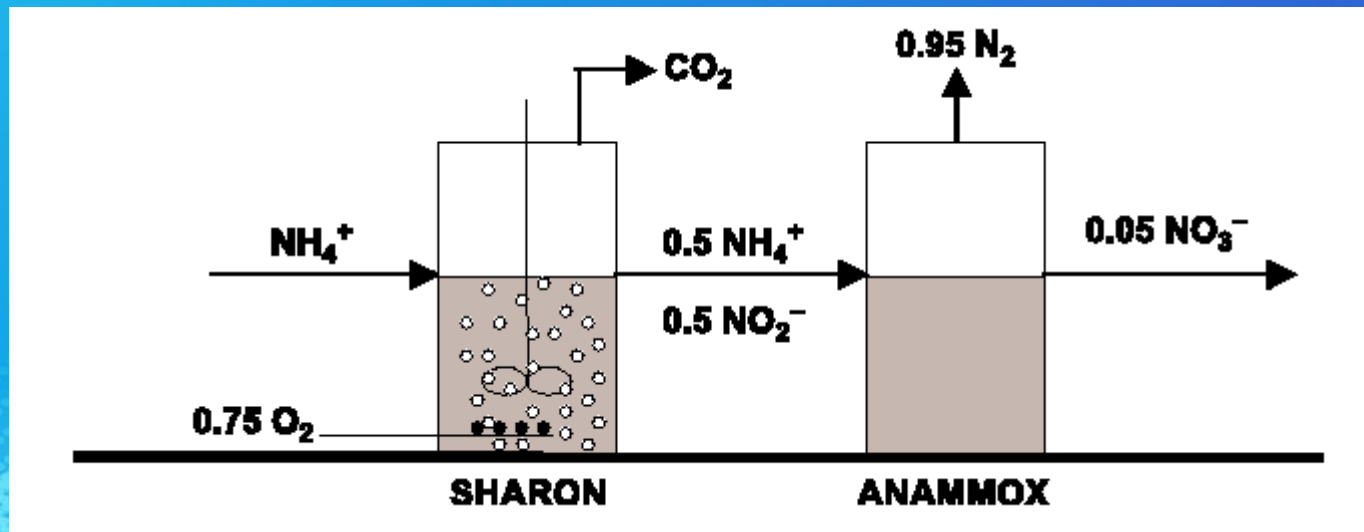
ANAMMOX反应器的启动



- 1、升流式厌氧污泥床UASB
- 2、序批式反应器SBR
- 3、序批式生物膜反应器SBBR
- 4、膨胀颗粒污泥流化床EGSB

半硝化-厌氧氨氧化工艺（SHARON-ANAMMOX）

将前面两种工艺联合起来，在反应系统中，进水总 NH_4^+ 的50%在半硝化反应器内发生如下反应：



半硝化反应器的出水（含有 NH_4^+ 和 NO_2^- ）作为厌氧氨氧化反应器的进水。在厌氧氨氧化反应器内发生厌氧反应，有95%的氮转变成 N_2 ，另外，还有少量的 NO_3^- 随出水排出。



SHARON+ANAMMOX 工艺

半硝化-厌氧氨氧化工艺适合处理高浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水和有机碳含量低的高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度工业废水。出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可达到 6.7mg/L 、 TN 为 24mg/L 。

SHARON 工艺可采用完全混合式好氧连续反应器；
ANAMMOX 工艺可采用生物膜法和生物流化床。

较之传统的硝化-反硝化工艺，该工艺耗氧量由 $4.6\text{kg O}_2/\text{kg N}_2$ 降到 $1.9\text{kg O}_2/\text{kg N}_2$ ，降低了耗氧60%，且不需要添加碳源。产生的剩余污泥量很少。



SHARON+ANAMMOX 工艺应用

- 荷兰Delft University于2002年6月，在荷兰鹿特丹南部建成了世界上第一个ANAMMOX反应器并投入了生产。Sharon装置体积为1700 m³, anammox装置体积为70m³。经过三年半左右的连续培养,最终实现了厌氧氨氧化装置的启动其处理负荷可达到9.5 kg NH₄⁺-N/(m³·d)。目前的处理领域主要是污泥消化液，垃圾渗滤液等高氨氮废水。

Anammox反应器的启动



- 该生产性ANAMMOX反应器于2002年7月开始启动,接种污泥为硝化污泥,污泥停留时间为7d。在运行的前600d内,没有检测到ANAMMOX活性。为了加快工程启动,以模拟废水运试另建的5m³AAOB富集装置〔容积基质氮去除速率保持为5kg/(m·d)〕。第622—1033d,分29次向生产性反应器投加了总计9.6m³的厌氧氨氧化污泥。从s00d开始,生产性ANAMMOX反应器的氨氮去除现象日渐明显;至第925d,出水中检测到硝酸盐的产生,ANAMMOX反应逐渐成为主导反应。此后,反应器的容积负荷稳步提升,取得的最高容积基质氮去除率达9.50kg/(m·d)。

Anammox反应器的启动



- ANAMMOX反应器的启动本质上是功能菌活化、生物量扩增和反应功能增强的过程。由于AAOB的扩增十分困难,且AAOB只有在丰度达到 $10^{10}/\text{mL}$ 时方能显现厌氧氨氧化活性。细胞密度较低时,易收到基质中氨和亚硝酸盐的自抑制作用。
- 启动初期,反应内呈现强烈的反硝化作用反硝化作用可导致pH升高。厌氧氨氧化反应可消耗 H^+ (或产生 OH^-),也是一个致碱反应。在ANAMMOX工艺的启动过程中,当厌氧氨氧化反应取代反硝化逐渐成为主导反应后,也会导致反应液pH升高。反应液pH升高不仅容易使其超出AAOB的最适生长pH范围(7.5—8.3),还可能导致游离氨(FA)浓度升高和游离亚硝酸(F^-NA)浓度降低,从而诱发氨毒和亚硝酸“饥饿”,不利于AAOB生长和扩增,影响反应器启动性能。

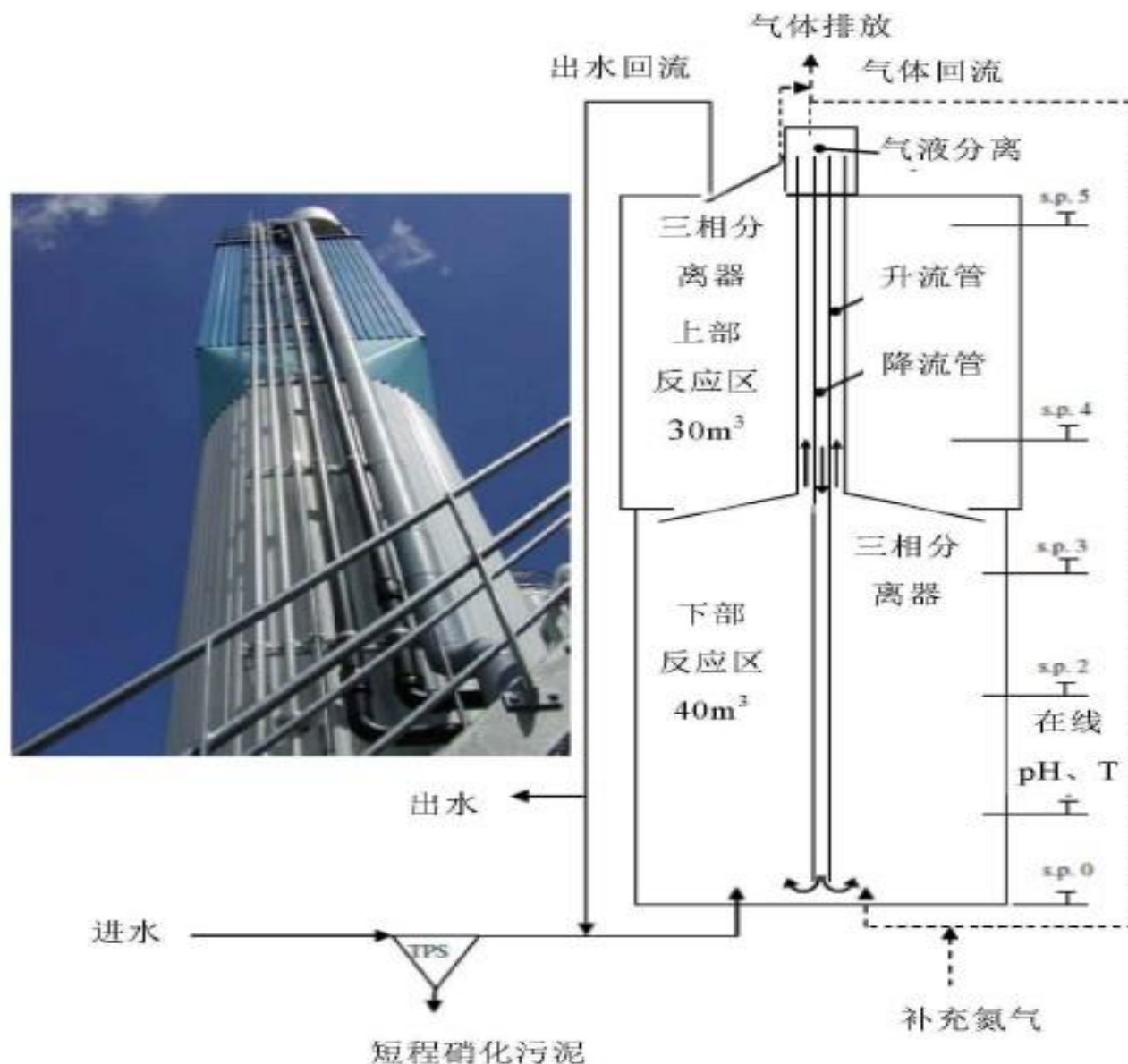


图 1-13 鹿特丹 DokHaven 污水厂工程规模 ANAMMOX 反应器示意图

Fig. 1-13 The full scale ANAMMOX reactor located in Rotterdam-Dokhaven wastewater treatment plant

生物膜内自养脱氮工艺（CANON）



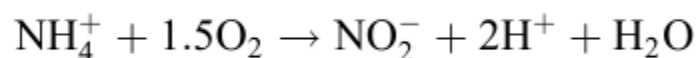
在限氧的条件下，利用完全自养性微生物将氨氮和亚硝酸盐同时去除的一种方法。

该工艺可用以低有机物浓度的废水生物脱氮，可以采用单一反应器或生物膜反应器。

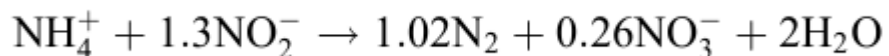
反应器内进行部分硝化和氨的厌氧氧化。

在限氧条件下，系统中有两类自养微生物：好氧硝化细菌和厌氧氨氧化细菌。自养菌经过 NO_2^- -中间体直接将 NH_4^+ 转变为 N_2 。

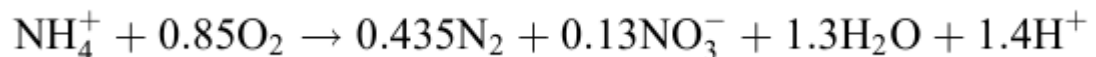
在限氧条件下，好氧硝化细菌将 NH_4^+ 氧化成 NO_2^- 。反应如下：



然后，厌氧氨氧化细菌将 NH_4^+ 和 NO_2^- 转变成 N_2 和少量的 NO_3^- 。反应如下：



总的脱氮反应式为：



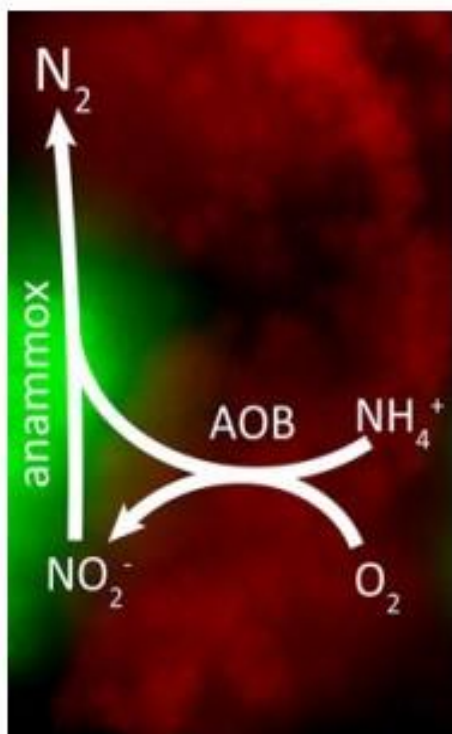


Fig. 2 A fluorescence in situ hybridization (FISH) micrograph of a cross-section of a nitritation-anammox granule superimposed with the reactions that show the conversion of ammonium to N_2 . Anaerobic and aerobic ammonium oxidizing bacteria are depicted in *green* and *red*, respectively

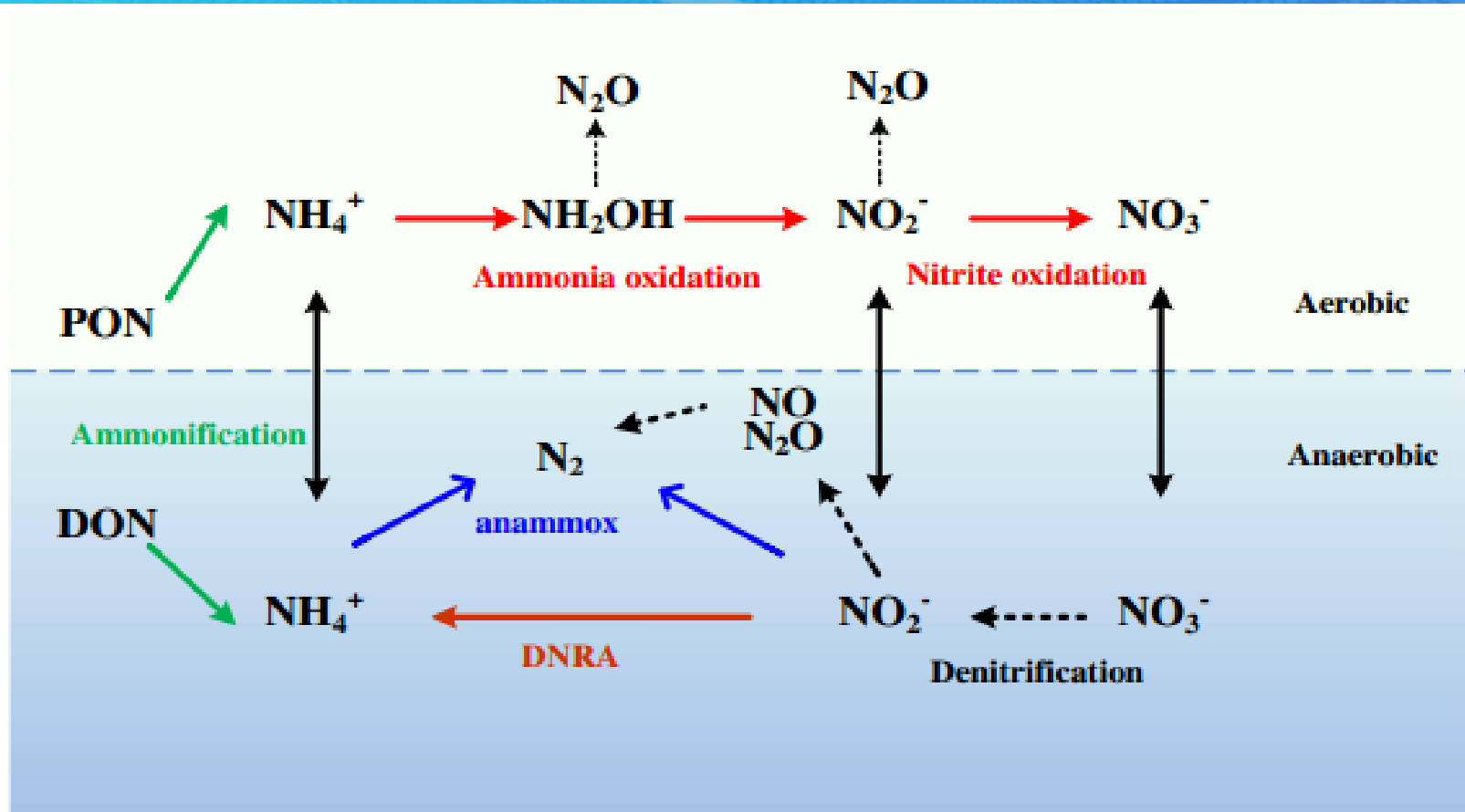
亚硝化通过限制溶解氧量在颗粒污泥表层实现，而Anammox则在污泥内层的缺氧层实现

CANON工艺优势



生物膜内自养脱氮工艺适用于污水生物脱氮尤其是低有机物高氮废水。由于该工艺过程微生物是完全自养的，所以不需要外加碳源。另外，在整个脱氮过程中也不需要通风曝气，节约能耗。相对于传统脱氮工艺，该工艺的耗氧量降低63%。

氮的转化



传统硝化反硝化生物脱氮与短程硝化/厌氧氨氧化工艺对比

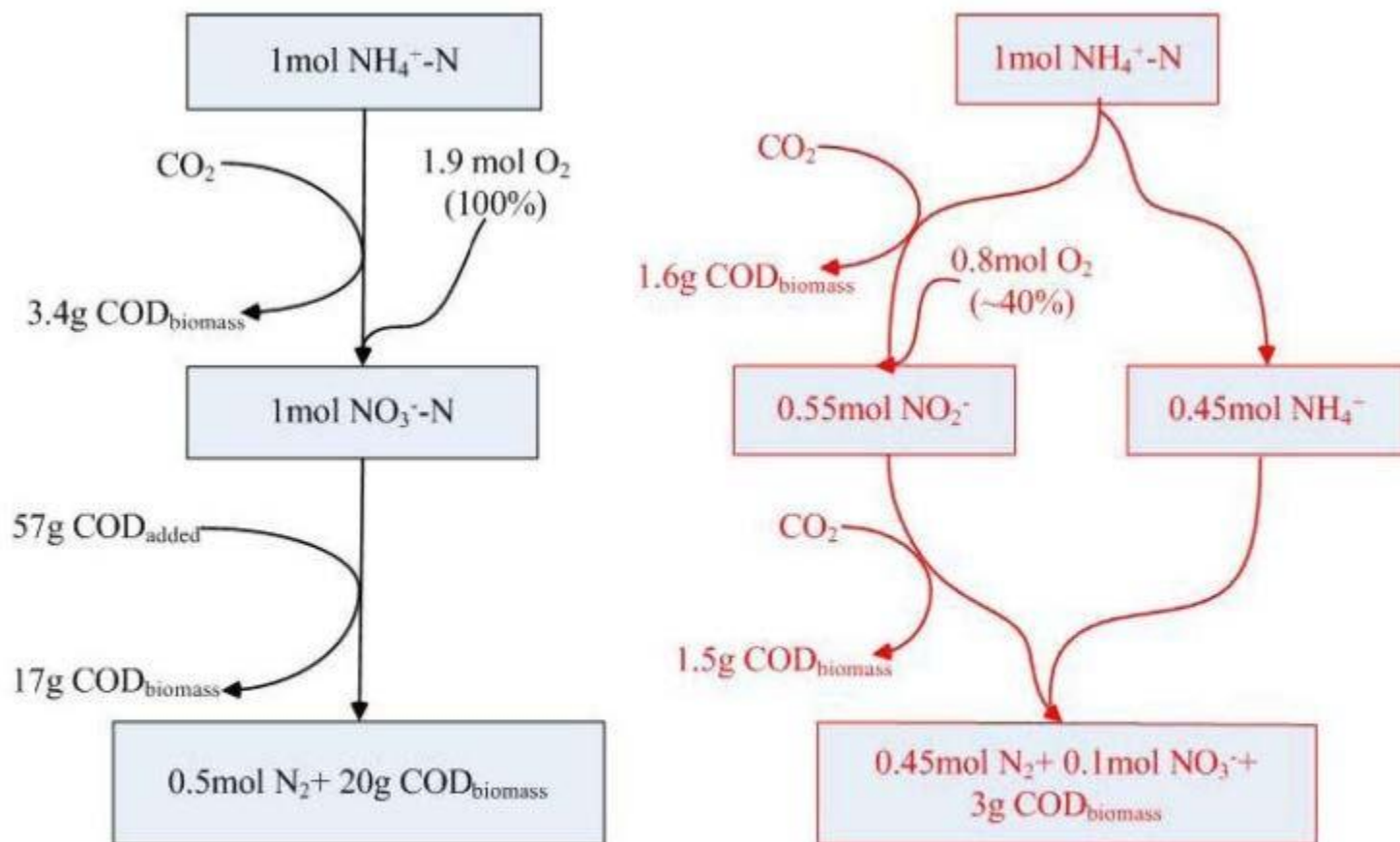


图 1-10 传统硝化反硝化生物脱氮（左边）与短程硝化/厌氧氨氧化自养生物脱氮（右边）工艺对比^[4]



厌氧氨氧化工艺优势

- 与传统硝化/反硝化技术相比,厌氧氨氧化自养脱氮技术无需有机物,水中的有机物可以被充分利用去产能源物质(甲烷),实现能源的回收利用;
- 耗氧量降低 60%,大大减少了供氧量和中和试剂,降低了能耗和运行费用;
- 厌氧氨氧化菌细胞产率很低,污泥产量少,可以减少污泥处置费用;
- 此外厌氧氨氧化菌以二氧化碳作为碳源,且代谢途径中没有 N_2O 等中间产物,因此可以减少温室气体的排放;
- 工艺容积效能很高,以现有工程水平计算约为硝化-反硝化工艺能效的100倍,减少了池容和占地面积。

厌氧氨氧化工艺问题



- 1、如何维持硝化系统长期稳定？
- 2、Anammox菌倍增时间长，怎样提高其扩增速度，并有效持留？
- 3、反应器启动时间？
- 4、有机物对硝化过程和厌氧氨氧化过程均产生影响
- 5、高铵、低COD，苛刻的中温（30-35℃）



其他生物脱氮新技术简介

1、De-ammonification（反氨化）工艺

一种适用于处理高浓度含氮废水的新工艺。通过控制供氧，使该工艺中氨转化为氮气的过程不需要按化学计量式来消耗电子供体。这一过程被称为好氧反氨化工艺（aerobic de-ammonification）。

Binswangrer等报道利用生物转盘反应器，通过硝化-反硝化工艺去除高浓度 NH_4^+ 废水中的氮，结果表明：当表面负荷率为 $2.05\text{gN}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 时，去除速率达 $90\sim 250\text{gN}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。不需添加任何可生物降解的有机碳化合物。总的来说，De-ammonification工艺目前还不成熟，尚未实现可行的工程应用。

其他生物脱氮新技术简介



2、固定化催化氧化技术

将 *Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus* 和 *Nitrosolobus* 等亚硝化细菌混合固定在一起。

选择合适的无机催化剂（如含铁化合物）。

废水中的 NH_4^+ 首先被微生物氧化成 NO_2^- 、 NO_3^- ，再在无机催化剂下分解为 N_2 和 N_2O 。



其他生物脱氮新技术简介

3、生物纤维膜反应器

把膜技术优点（从污水中截留和分离微生物）和细胞固定化技术优点（高浓度微生物、传质比表面积大）结合起来。

反应器中膜不仅具有生物降解功能，同时还具有分离功能。

如PSB（permeable support biofilm），生物膜附着在渗透性纤维膜载体上，氧气渗透进入生物膜。生物膜中微生物自然分层，碳氧化、硝化和反硝化在生物膜的不同部位进行。微生物间无干扰，避免微生物间竞争和抑制作用。



其他生物脱氮新技术简介

4、臭氧湿式氧化

一种处理含氨氮废水比较有效的技术。碱性条件下，通过 O_3 的湿式氧化过程产生一些氧化能力很强的OH自由基，氧化水中氨氮。

可作为含有机物又含无机污染物废水的预处理；
也可作为废水深度处理后进一步降解废水中污染物。



碧帆生物脱氮案例

印花高氮水单独预处理，再混合染色水二次脱氮
盛鑫，飞越，嘉华，圣苗，吉盛祥等

盛鑫为例：

印花浆房水，平洗机水：混合氨氮950，总氮1000，COD2500

直接生化，出水：氨氮30，总氮150，COD1000

再混合其它水：混合氨氮80，总氮100，COD2500-3000

初沉再生化，出水：氨氮2-6，总氮15-20，COD300



碧帆生物脱氮案例

全混合处理

屹男，百丽恒，嘉业，勇舜，东龙，洁彩坊等

屹男为例：

调节池：COD6000，总氮850，

初沉：COD4000，总氮850，氨氮700

厌氧：COD4000，总氮850，氨氮820

生化：COD700，总氮25，氨氮3-10

后气浮：COD400，总氮15-25，氨氮3-8



Thank You!

陶工：13157585688

浙江碧帆环境科技有限公司 2023.7