



反硝化过程中提高碳源利用效率 及新型装置

张永明

上海师范大学

2024年4月25日·南京



生物脱氮工艺的演变

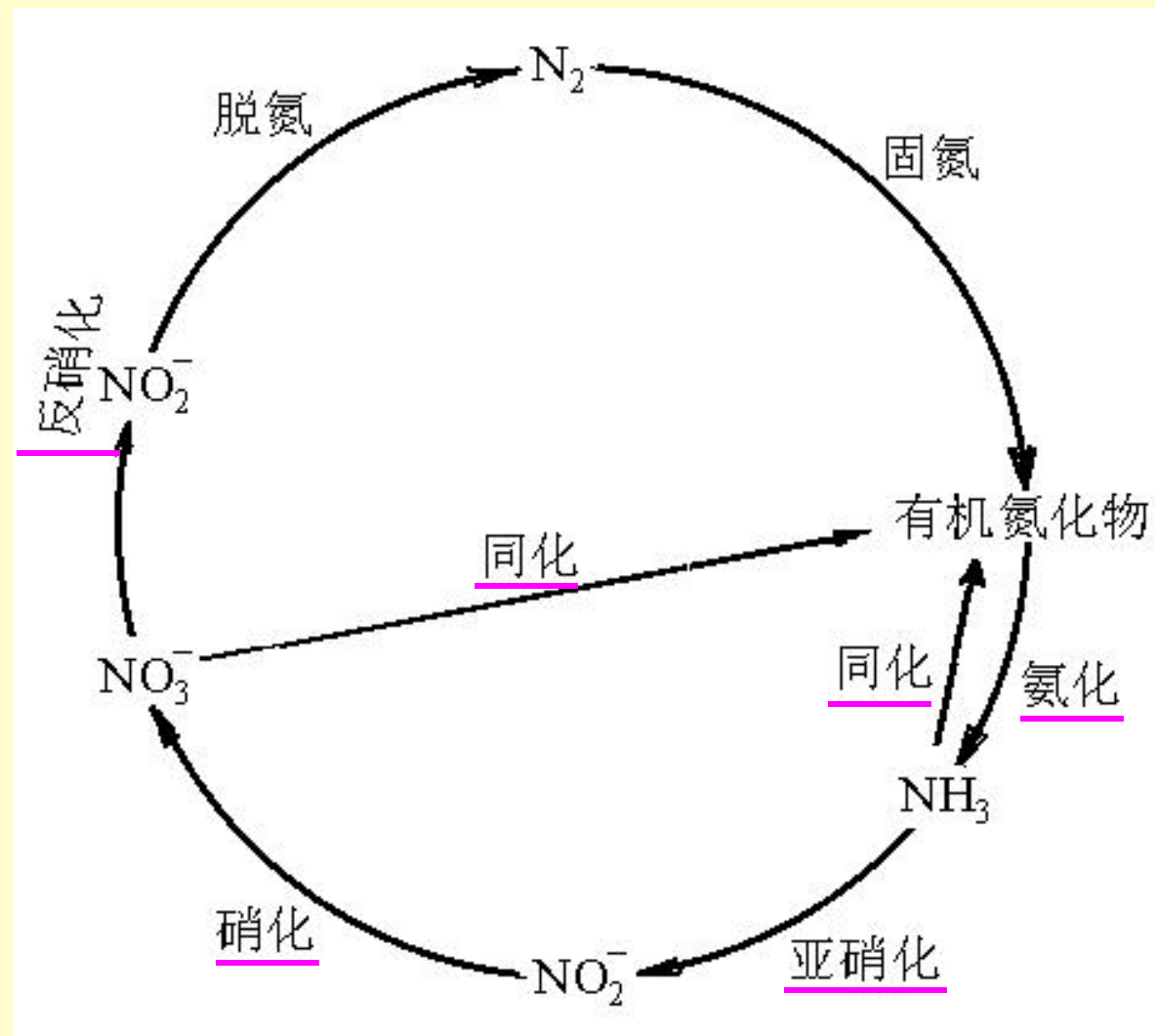




生物脱氮工艺的演变

脱氮是污水处理中的一个重要话题，但是不少入行挺多年的人还是对生物脱氮工艺理解的不太透彻。首先我们先看看生物脱氮的原理。

在污水生物处理中，氮元素的转化主要是通过4个反应作用来完成的。它们分别是：**同化**、**氨化**、**硝化**和**反硝化**作用。



氮素循环示意图

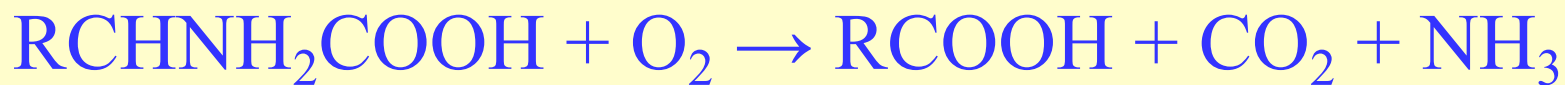


生物脱氮工艺的演变

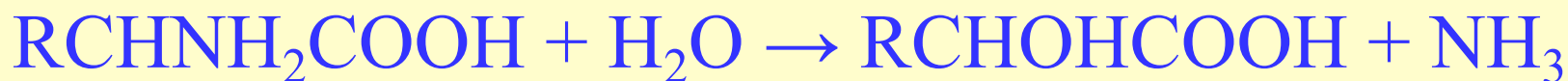
同化作用 就是微生物将氮转化为自身细胞的组成部分，最后可以通过剩余污泥排出。

氨化作用 是将有机氮转化为氨氮，通过以下的反应式可以看出这一过程有2个特点，一是需要氧气；二是由于氨化菌是异养菌，所以整个过程都会消耗有机物。

加氧脱氨基反应式为：



水解脱氨基反应式为：





生物脱氮工艺的演变

硝化作用 分两步，先将氨氮氧化为亚硝酸氮，再将亚硝酸氮氧化为硝酸氮，这里面涉及到两种细菌，分别是氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO₂-oxidizing bacteria)。但这不是重点，我就不说了。

这一过程的特点有2个，一个是消耗氧气，第二个是因为产物中有H⁺，为了维持系统的pH，所以还要消耗碱度。





生物脱氮工艺的演变

反硝化作用 生物脱氮的最后一步，就是反硝化。

在这个过程中，上一步产生的亚硝酸氮和硝酸氮被还原为氮气。

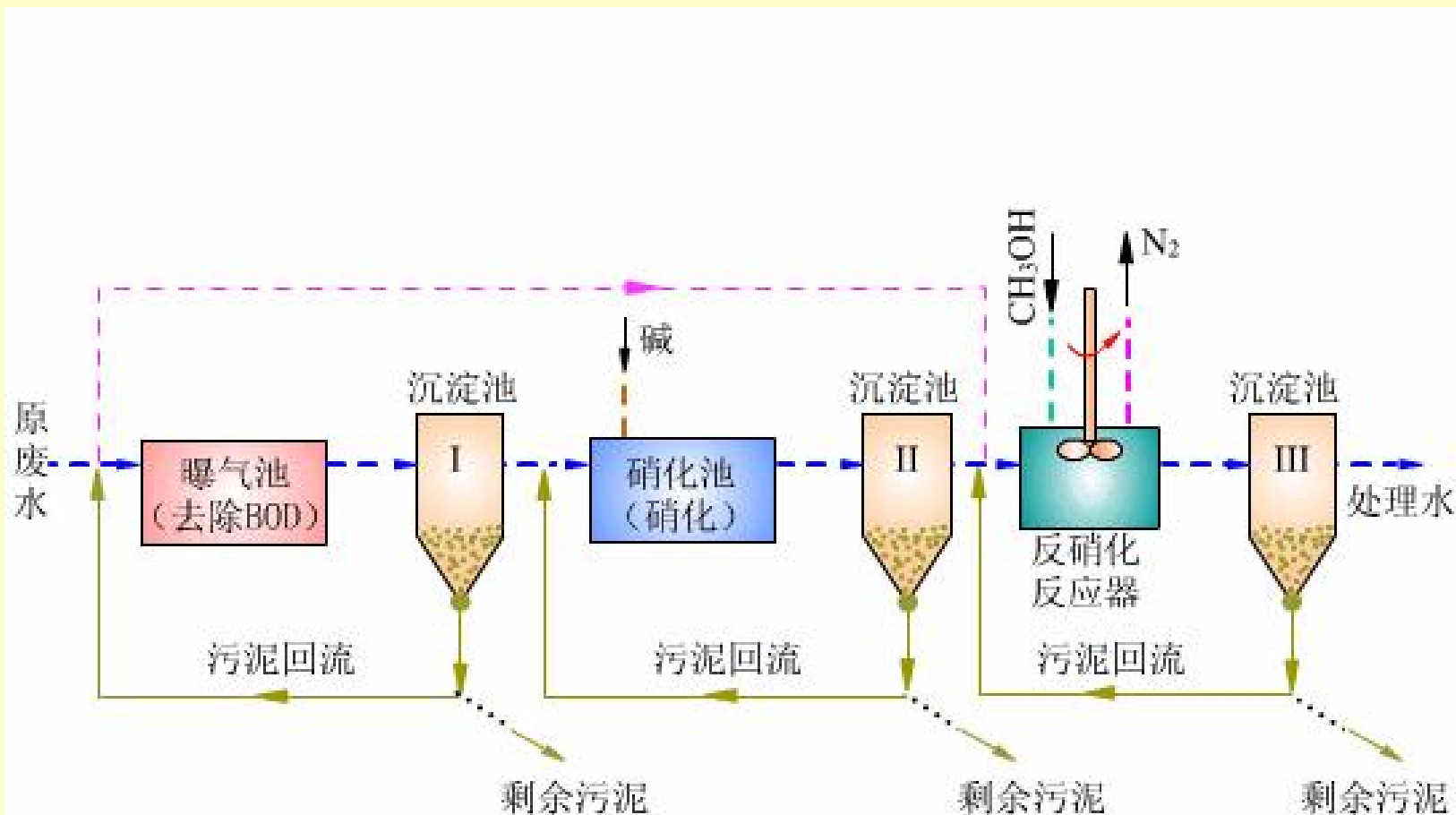
这一过程的特点有3个，一是需要控制严格的缺氧条件，二是需要碳源作为电子供体参与反应，三是会产生碱度。

反硝化反应方程式为：



接下来我们来看污水处理中是怎么进行生物脱氮的。

生物脱氮工艺的演变



根据上面所述的脱氮原理，最初科学家提出了三级生物脱氮工艺，如图所示。



生物脱氮工艺的演变

首先，氨化阶段用一个反应器，顺便还去除有机物(NH_4^+ ↑; BOD↓);

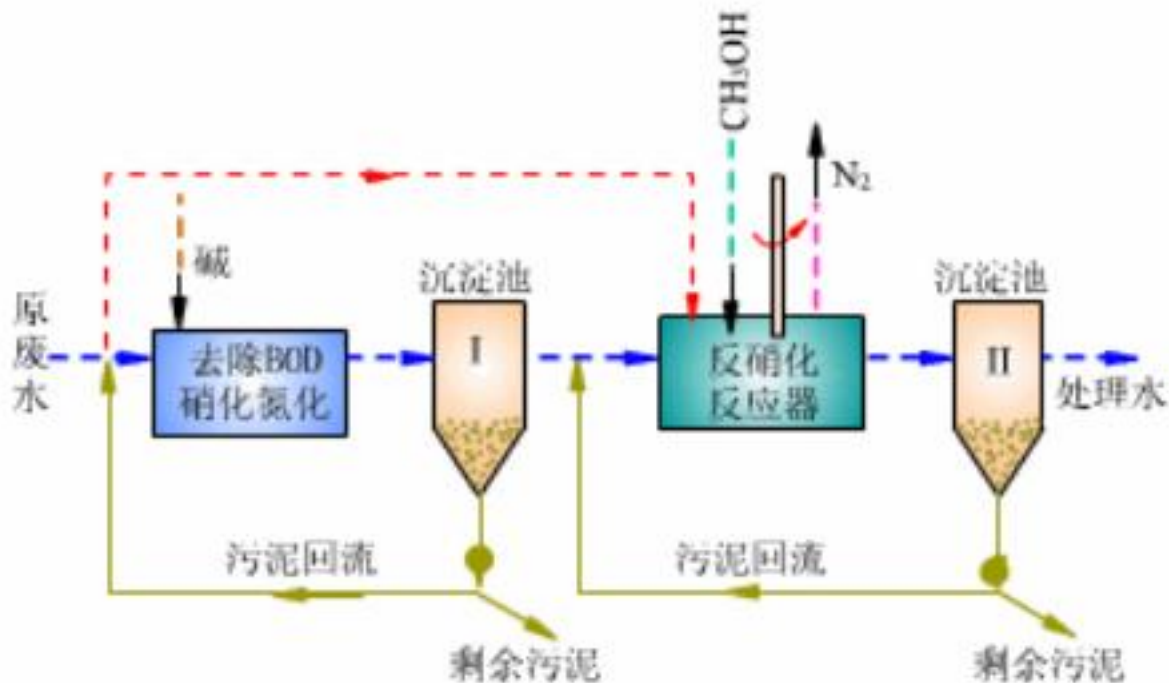
随后，硝化阶段再用一个反应器，正好把上一个反应池中产生的氨氮转化成硝态氮($\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$);

最后，将前述的硝态氮转化成氮气($\text{NO}_3^- + 5\text{H} \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$)。

生物脱氮工艺的演变

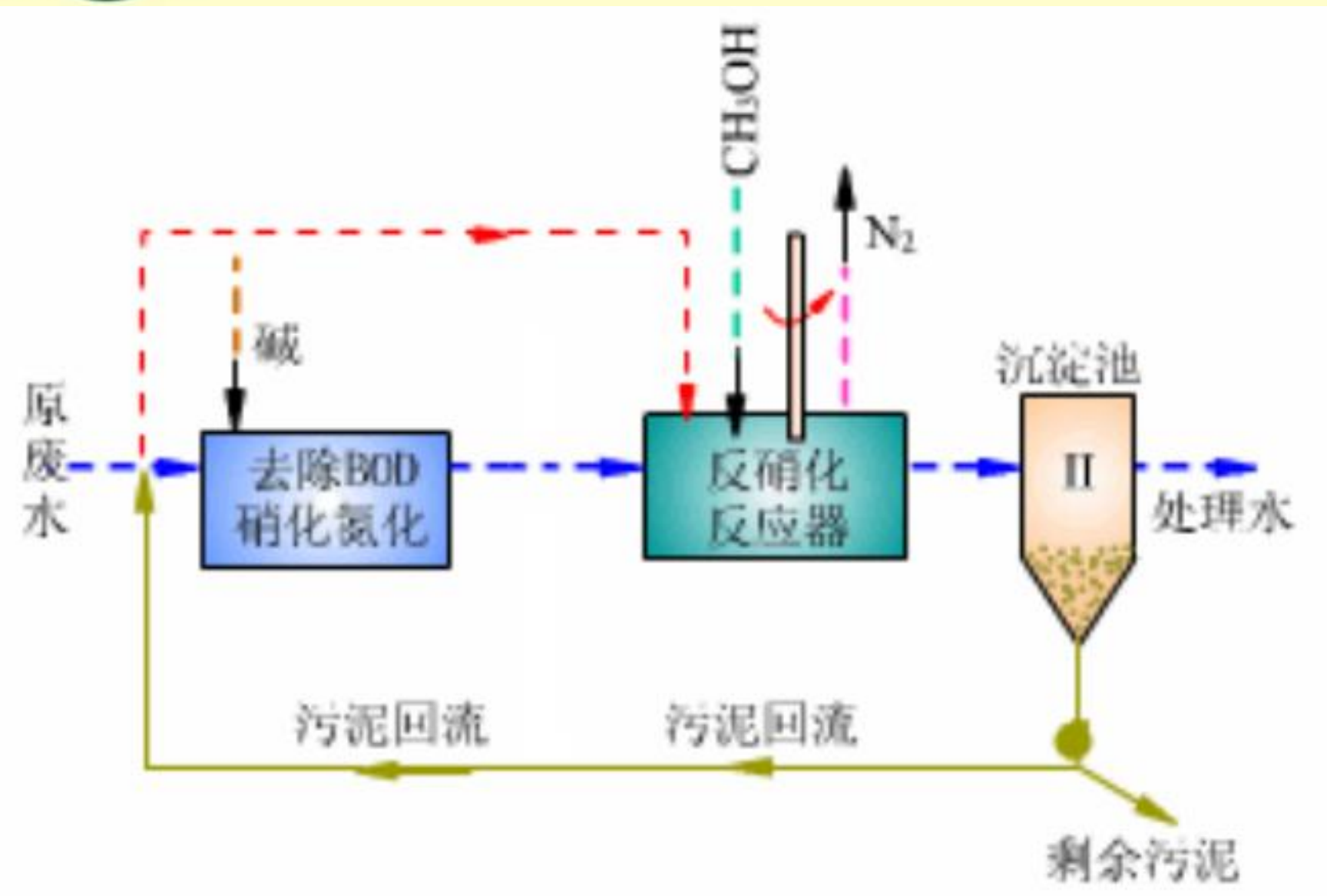
不知道大家发现问题没有？

第一个反应器的氨化过程和第二个反应器的硝化过程，它俩都是需要氧气的。于是我们的前辈灵机一动，把它俩合二为一，结果就出现了两级生物脱氮工艺。这样的改进可节省了不少的基建费用。





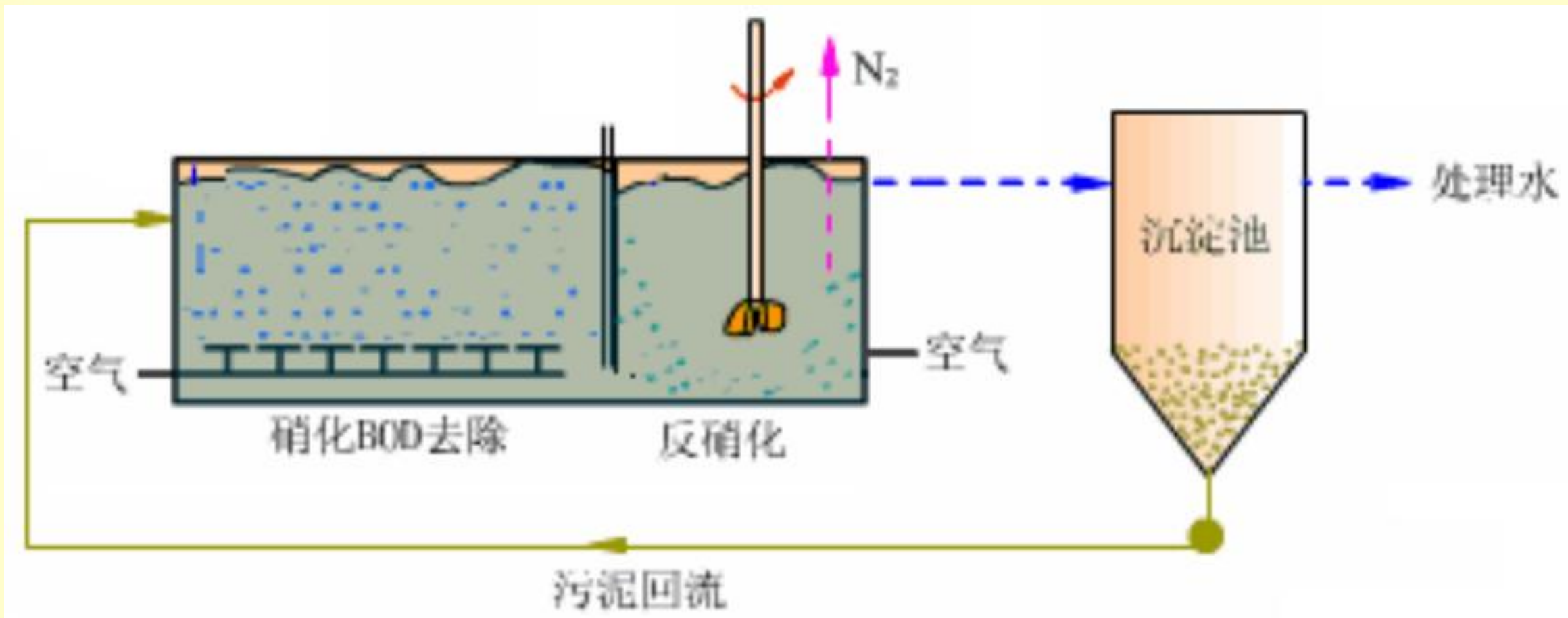
生物脱氮工艺的演变



后来觉得沉淀池1放在那里也没啥必要，就给去掉了。这样就变成单级生物脱氮系统，又轻松节省一笔费用。



生物脱氮工艺的演变



再后来，又将好氧硝化与缺氧反硝化合二为一，中间隔开来。



生物脱氮工艺的演变

但是仔细观察，貌似还有不妥之处。

首先前边的反应器进行氨化作用的同时，消耗了有机物。可是后边的反应器在进行反硝化时，它又要往里加有机物。

此外，前边的反应器中，我们要往里加碱度来中和 H^+ 。因为硝化细菌它受不了7以下的pH，不然它的活性将大大降低。

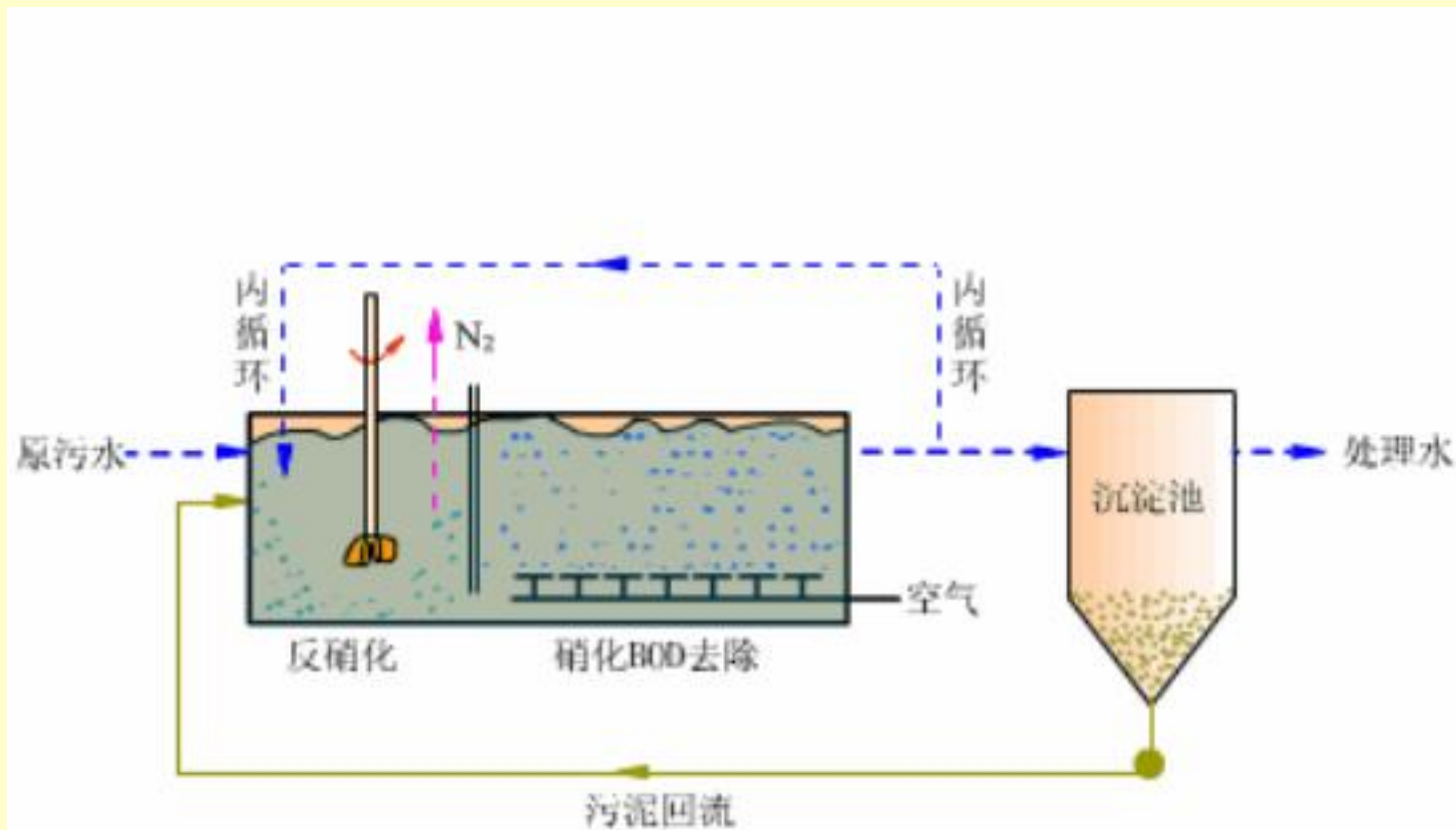
可是到了后边，反硝化过程中会产生硝酸盐(NO_3^-)或亚硝酸盐(NO_2^-)，同时还会产生碱度(OH^-)。



生物脱氮工艺的演变

1

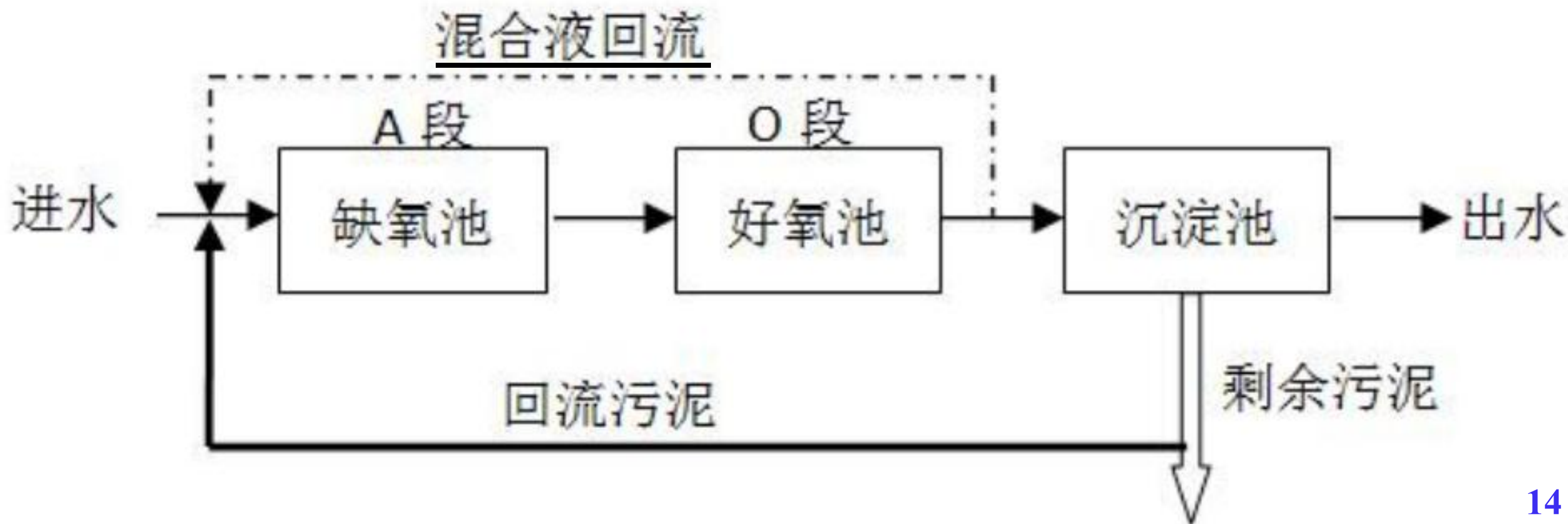
所以，我们机智的前辈又想到了改良的办法，那就是将反硝化反应器放在系统的最前端。让原水中的有机物先参与反硝化过程，这样既可以省去额外投加碳源的费用，还帮好氧池去除了一部分有机物，又减少了一部分曝气的费用；再有反硝化过程产生的碱度，可以直接补充给硝化过程，简直是一石多鸟。





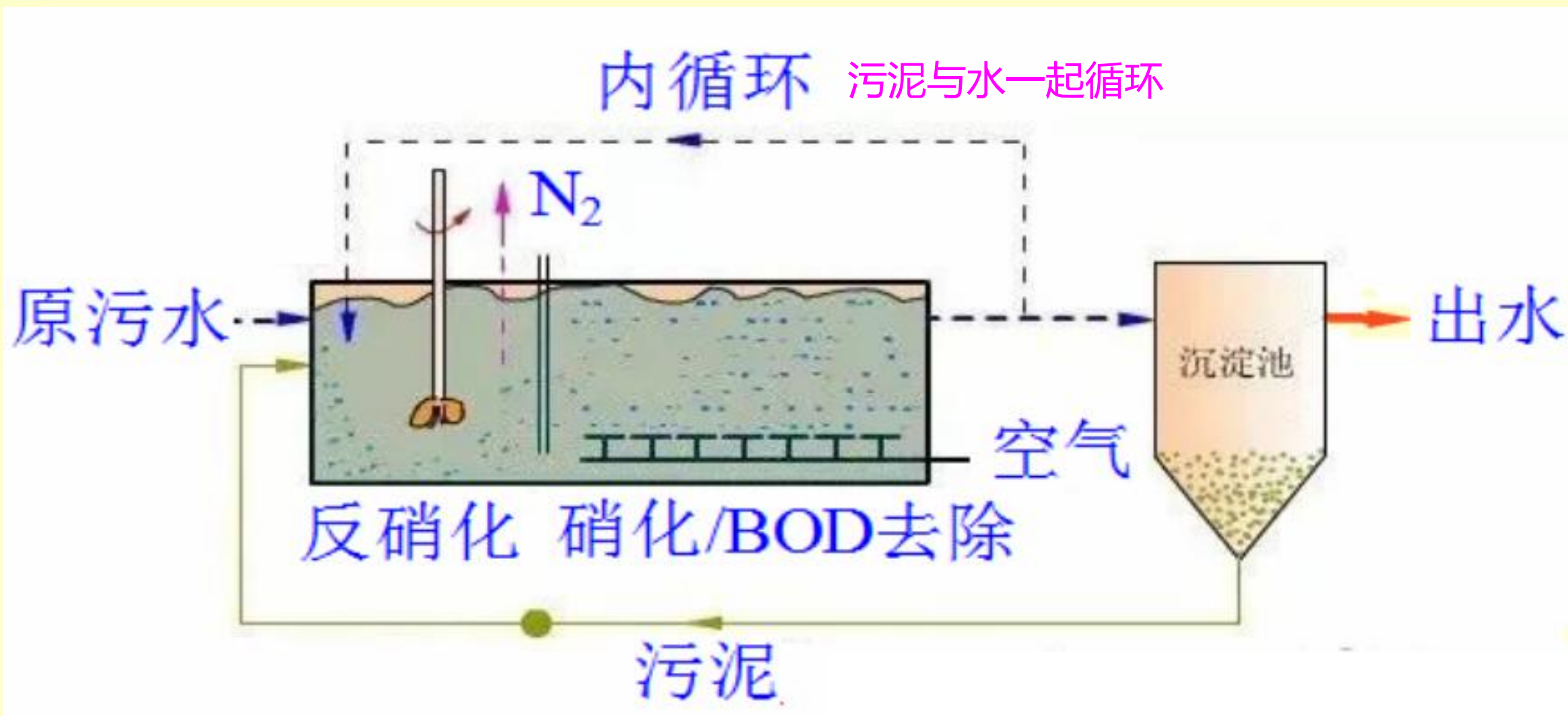
生物脱氮工艺的演变

可能这里就有人疑惑了，反硝化过程设在最前边那怎么能行呢？毕竟反硝化过程是要**硝态氮**参与反应的，但是进水的氮几乎都是硝态氮啊。所以这里存在一个很关键的步骤，就是硝化液的回流，也叫做内回流。只要将好氧池的混合液回流到缺氧池，就可以解决这个问题啦。



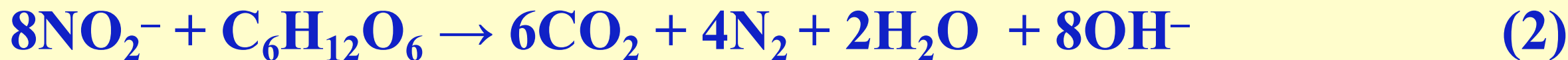


传统的A/O水处理工艺(缺氧/好氧池内的污泥循环流动)





反硝化过程需要的碳源



(1) 和 (2) 合并:



以葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)作为电子供体为例

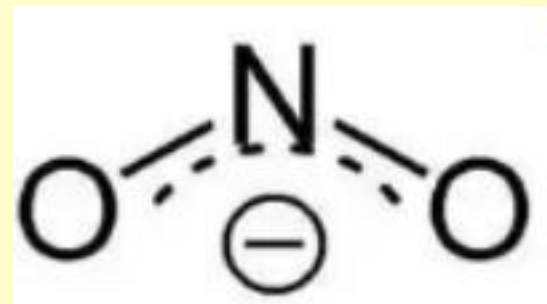
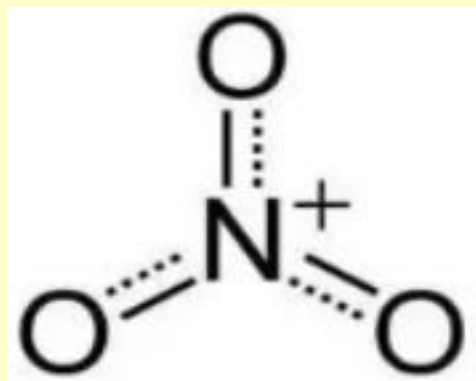


反硝化过程需要的碳源

从硝酸盐还原到亚硝酸盐需要的碳源



方程(1) 意味着转化12mM的硝酸盐N为亚硝酸盐N，理论上需要消耗1mM的(180mg/L)葡萄糖，或1.14mgCOD/mgN。





反硝化过程需要的碳源

硝酸盐转换为 N_2 需要的碳源



方程(3)意味着将 1mgN/L 转化为氮气,需要消耗 2.86mgCOD/L ,即 2.86mgCOD/mgN ,也就是说, $C/N\text{比}=2.86$ 是最低限度的消耗量。

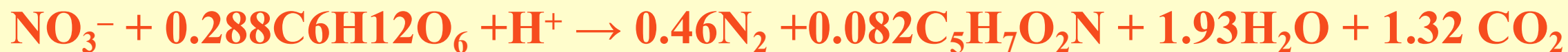




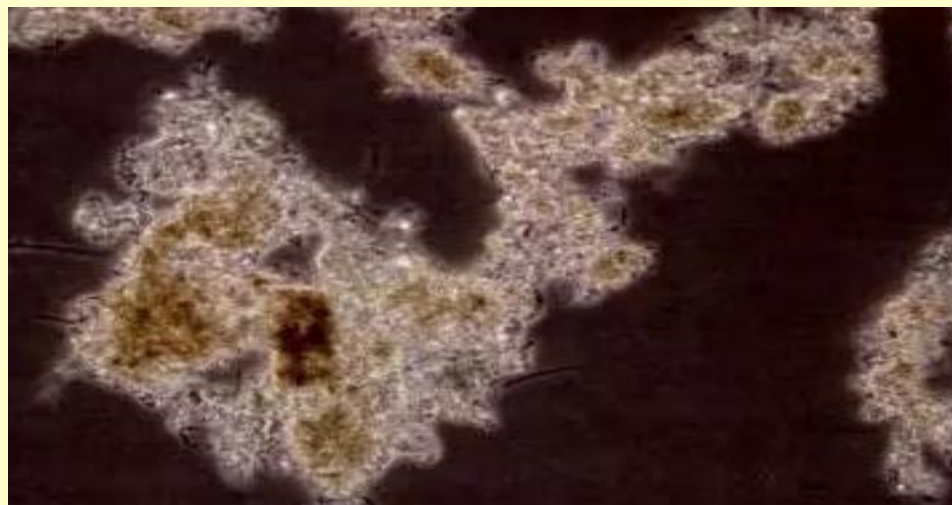
反硝化过程需要的碳源

污泥增殖需要的碳源

此外，对于泥龄较短的反硝化污泥，其异养合成还需要消耗一部分碳源，以葡萄糖为例，其反应式为：



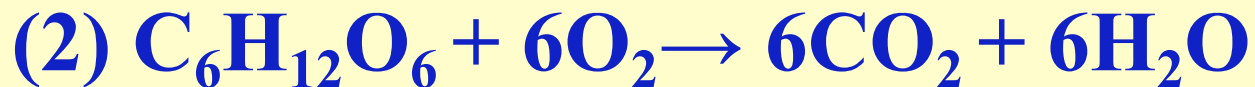
这就意味着通过异养合成去除1mgN, 就需要消耗将近4 mgCOD/mgN。





反硝化过程需要的碳源

反硝化需要消耗的COD:

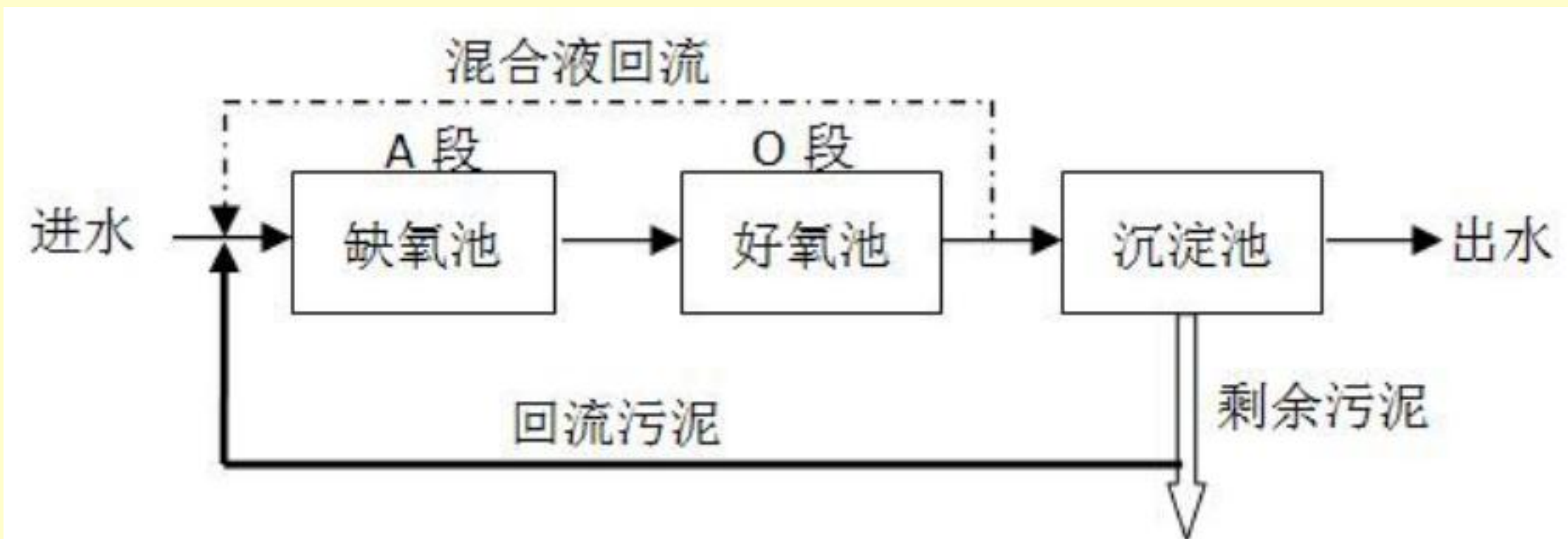


三项合计通常COD/N = 4 ~ 6之间。



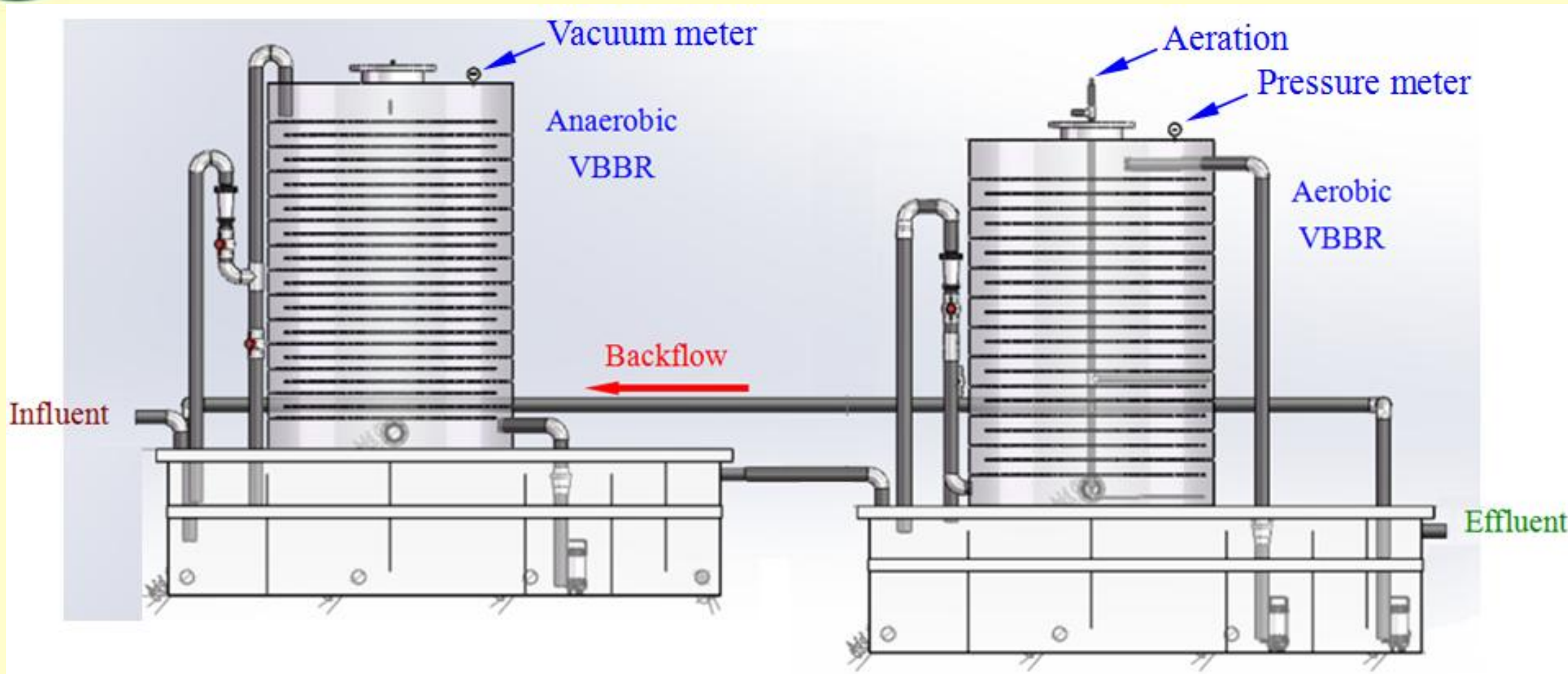
传统A/O工艺待改进之处

混合液(污泥+污水)的内回流: 1) 污泥携带大量溶解氧到A池, 导致回流比不能过大; 2) A池里一半硝化污泥, O池里一半反硝化污泥, 导致硝化和反硝化效率大大下降。





无污泥循环A/O水处理工艺替代传统的A/O污水处理工艺(1.0版)

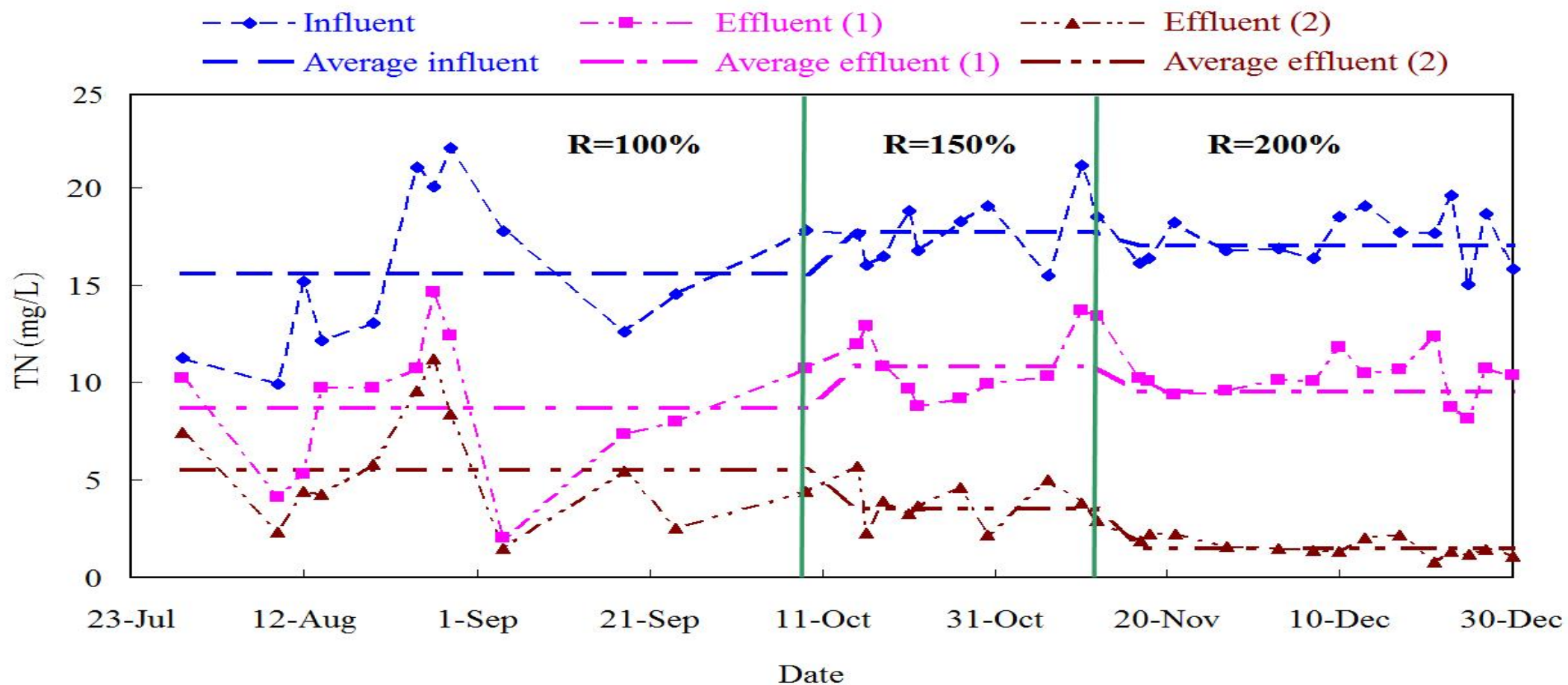


基于VBBR无污泥循环反应器系统可以替代目前广泛应用的传统A/O污水处理工艺，
可以提高污水处理效率尤其是脱氮效率25%以上。



总氮的去除效果

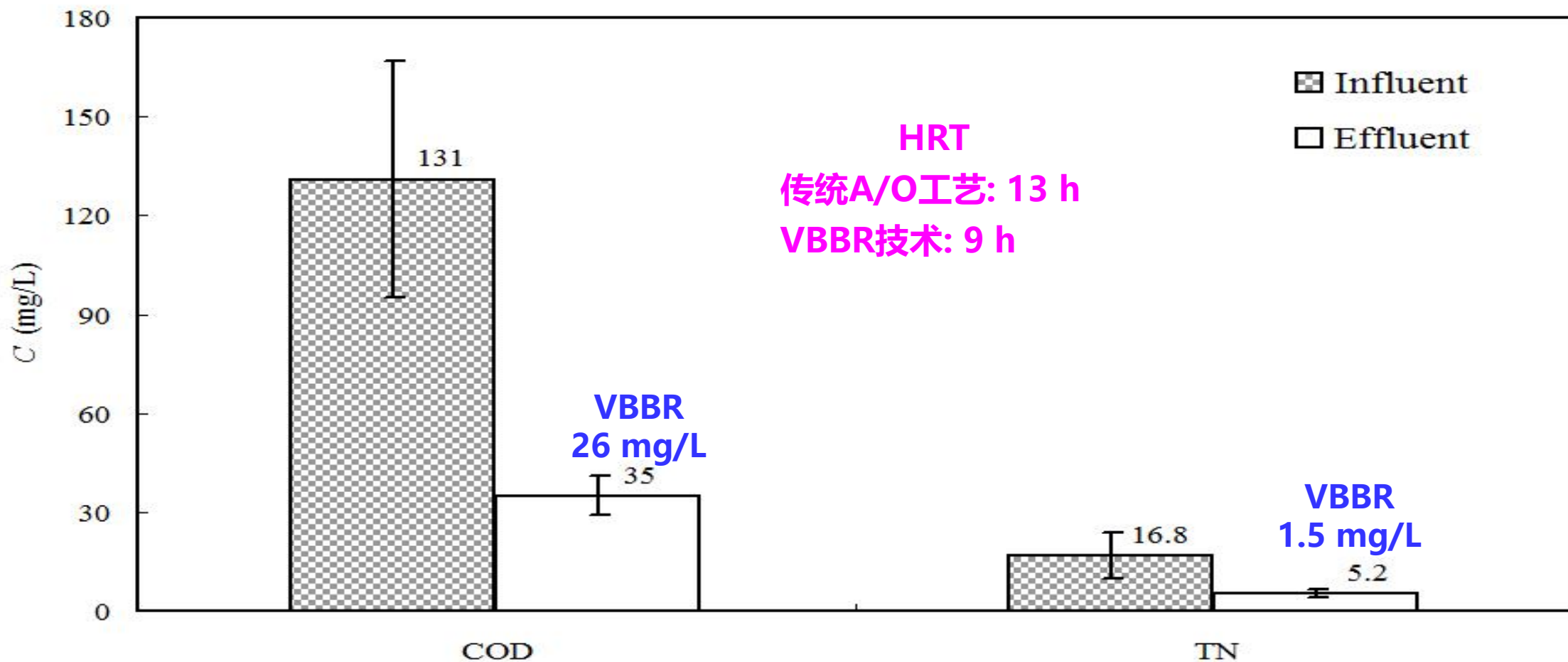
福建永春污水厂——中试数据



HRT=9h, 进水TN: 15~20 mgN/L, 出水TN: 最后稳定在1.5 mgN/L



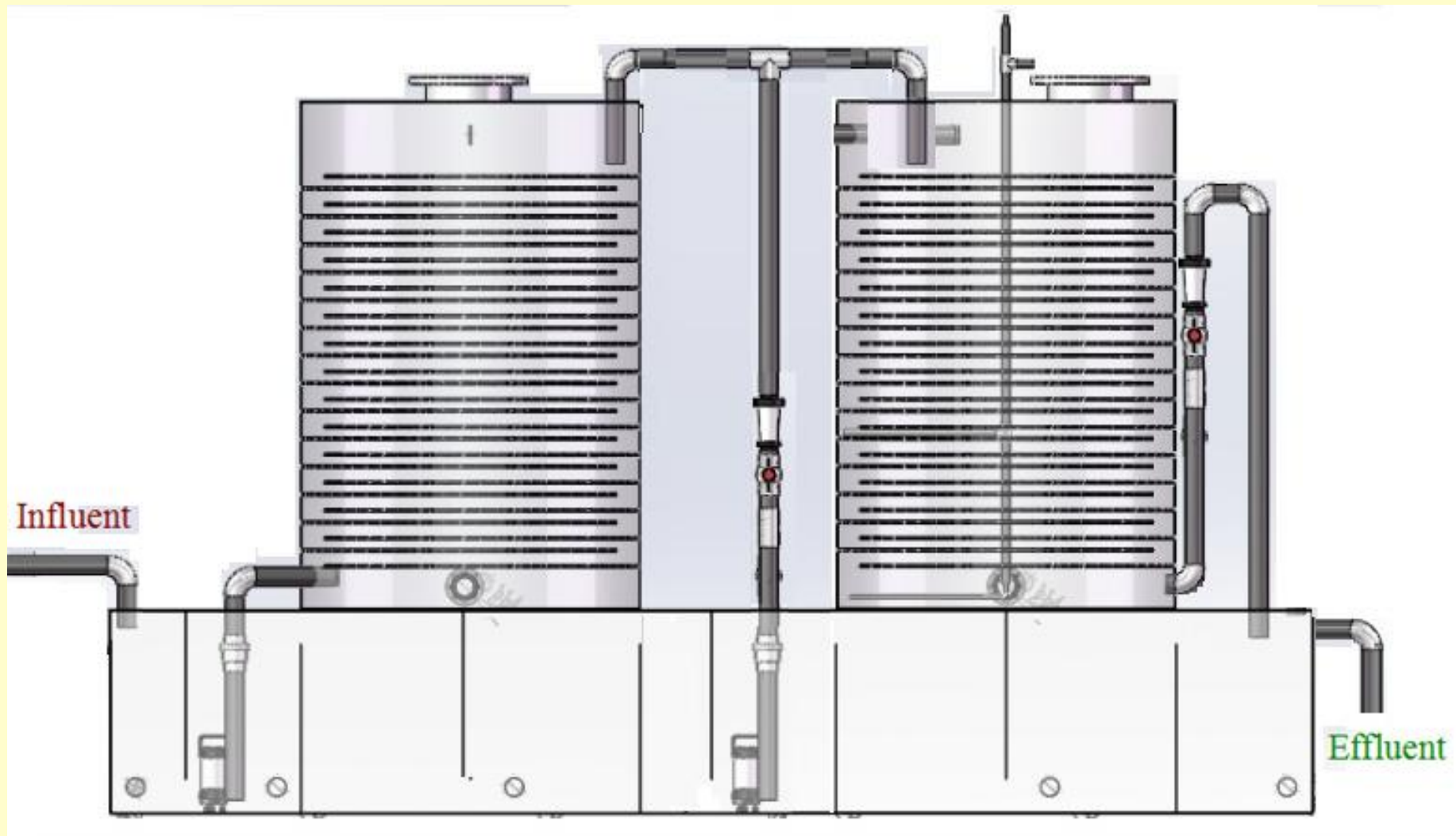
与传统A/O工艺处理的对比



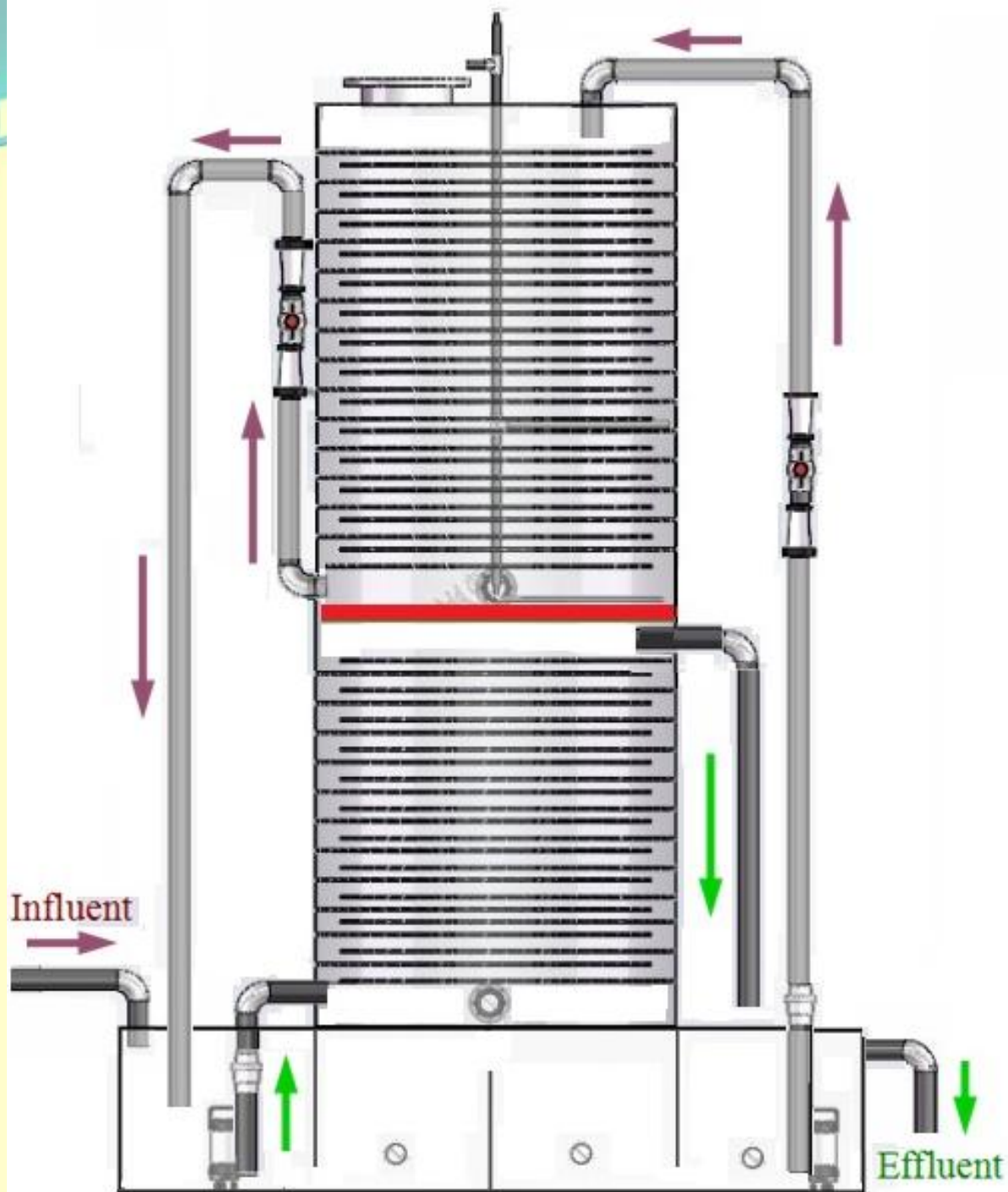
传统A/O水处理工艺情况下，平均COD、TN进出水浓度



第二代无污泥循环A/O污水处理反应器(2.0版)



降低能耗20%以上



第三代无污泥循环A/O 污水处理反应器(3.0版)

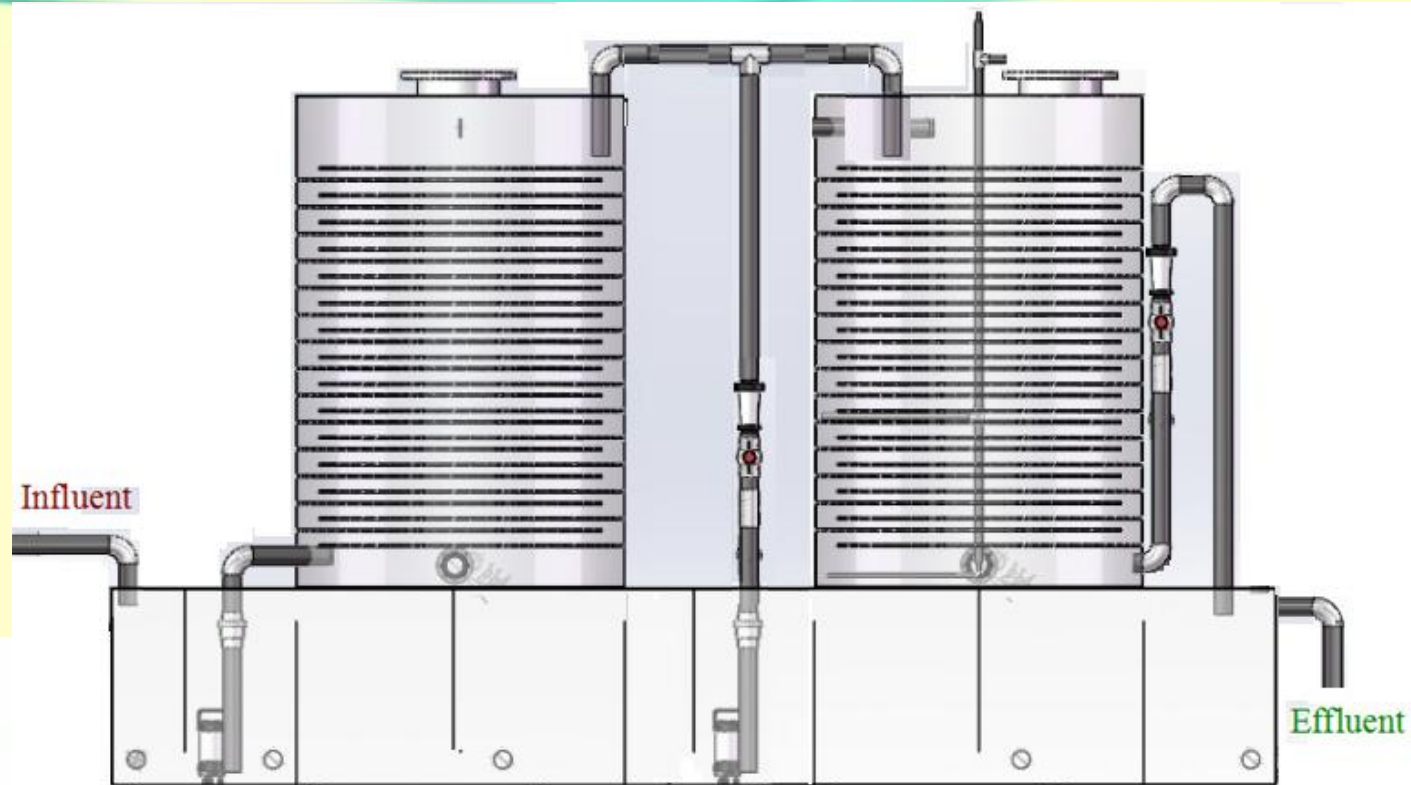
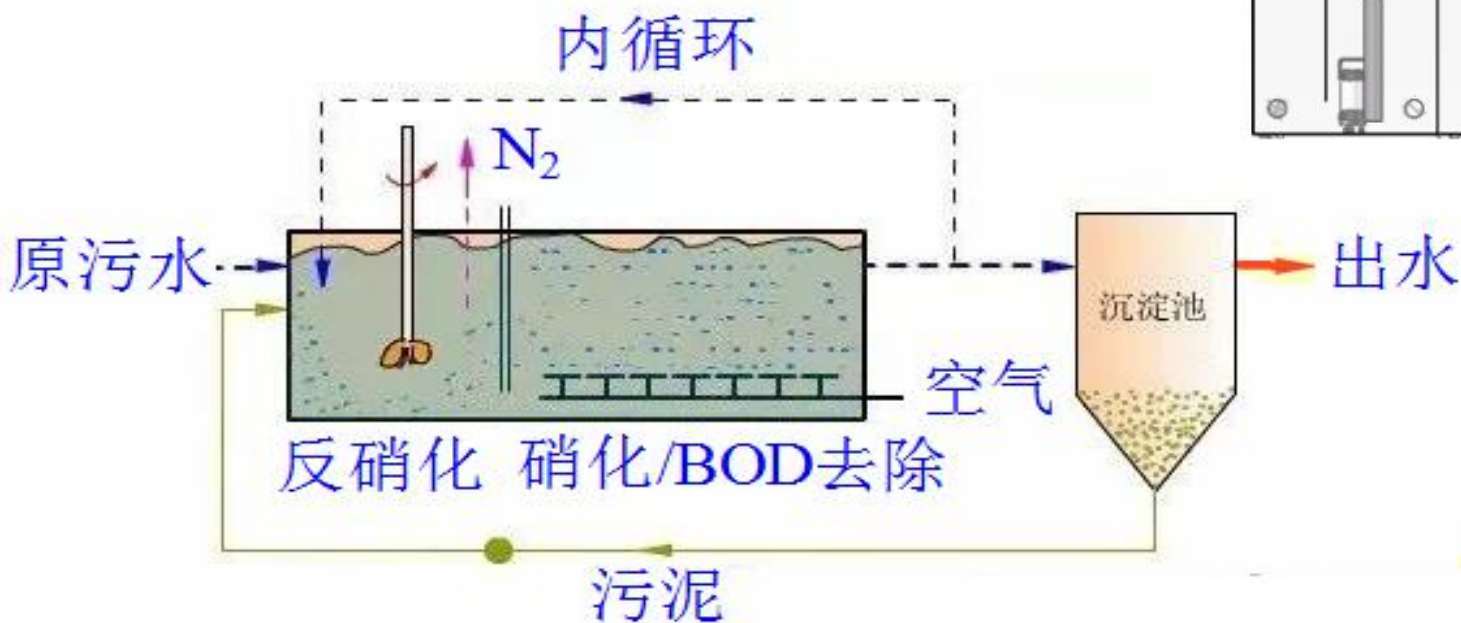
减少占地45%以上



对比

缺点:

污泥带水一起循环, 脱氮效率低。



剩余污泥产生量减少20%以上。



相关研究成果发表在Science of the Total Environment上

Science of the Total Environment 834 (2022) 155166



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Anoxic/oxic treatment without biomass recycle

Qinyuan Lu^{a,b,1}, Junqing Zhou^{a,1}, Ge Zhu^{a,1}, Chong Tan^a, Songyun Chen^a, Xiaohui Zhu^a, Ning Yan^a, Yongming Zhang^{a,*}, Qiuen Xu^c, Bifeng Pan^c, Bruce E. Rittmann^d

^a Department of Environmental Engineering, School of Environmental and Geographical Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, PR China

^b State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, PR China

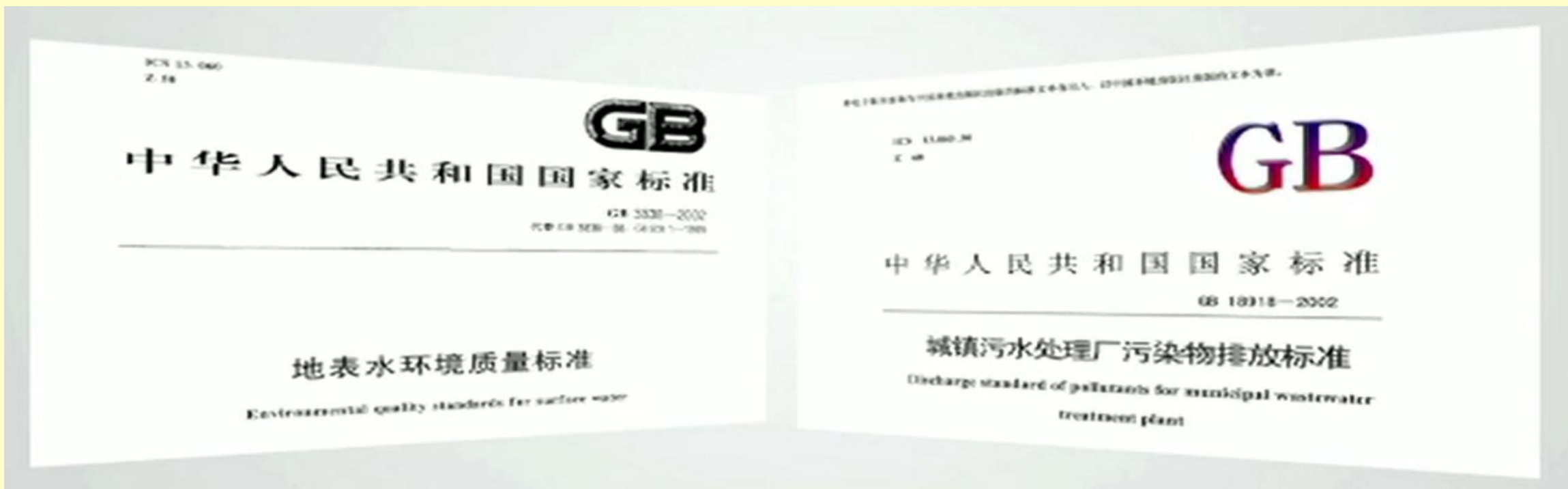
^c Zhongke Sanjing Environmental Protection Co., Ltd, Anxi, Fujian 362400, PR China

^d BioDesign Swette Center for Environmental Biotechnology, Arizona State University, Tempe, AZ 85287-5701, USA





城镇污水排放标准和地表水水质标准的现状



地表水标准 (TN浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

I	II	III	IV	V
0.2	0.5	1.0	1.5	2.0

城镇污水排放标准(TN浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

一些省市地方标准	一级A	一级B
5 或 10	15	20



当前城镇污水处理面临的问题



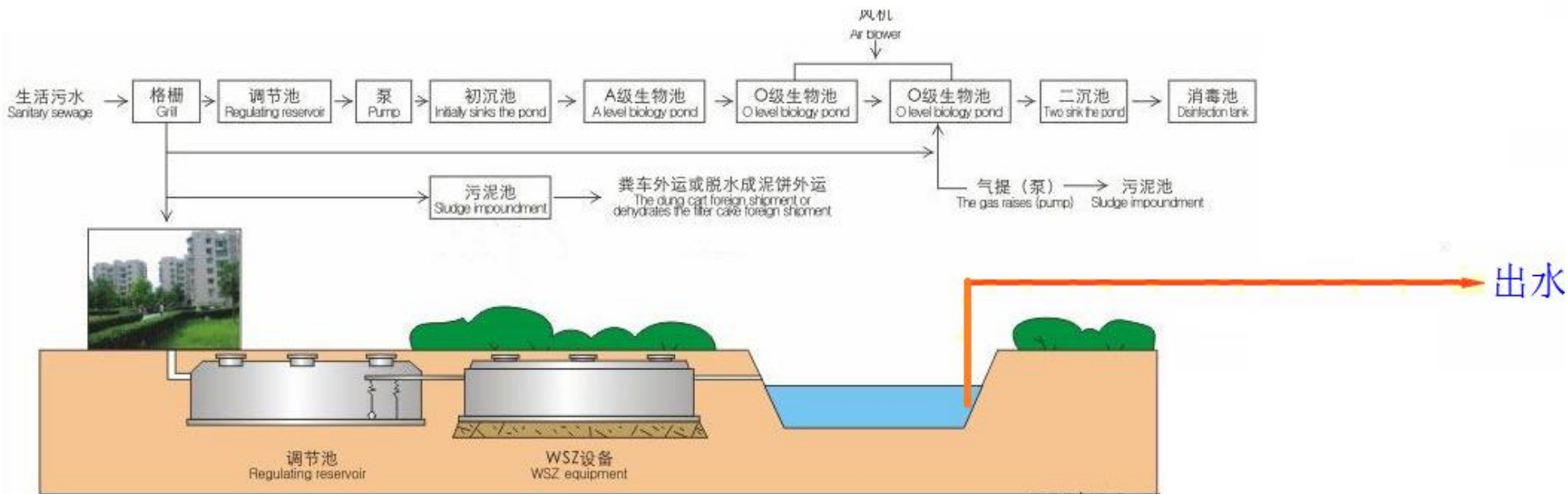
目前几乎所有污水处理厂都是将处理后的尾水直接排放到自然水体中(如河流、湖泊等)。而不少环境敏感地区则试图使城镇污水处理厂的出水达到准III类或准IV类的标准。这里“准”的意思就是，出水中各项指标均可达到地表水的标准，唯有总氮指标尚不能满足地表水的标准。

由此说明总氮的去除是城镇污水处理的痛点或难点。由于绝大多数污水厂尾水中总氮都由硝酸盐氮构成，因此关键就是**反硝化**。

本项技术最高目标：
~~准~~ III类
~~准~~ IV类



通过三级处理来实现深度脱氮的问题

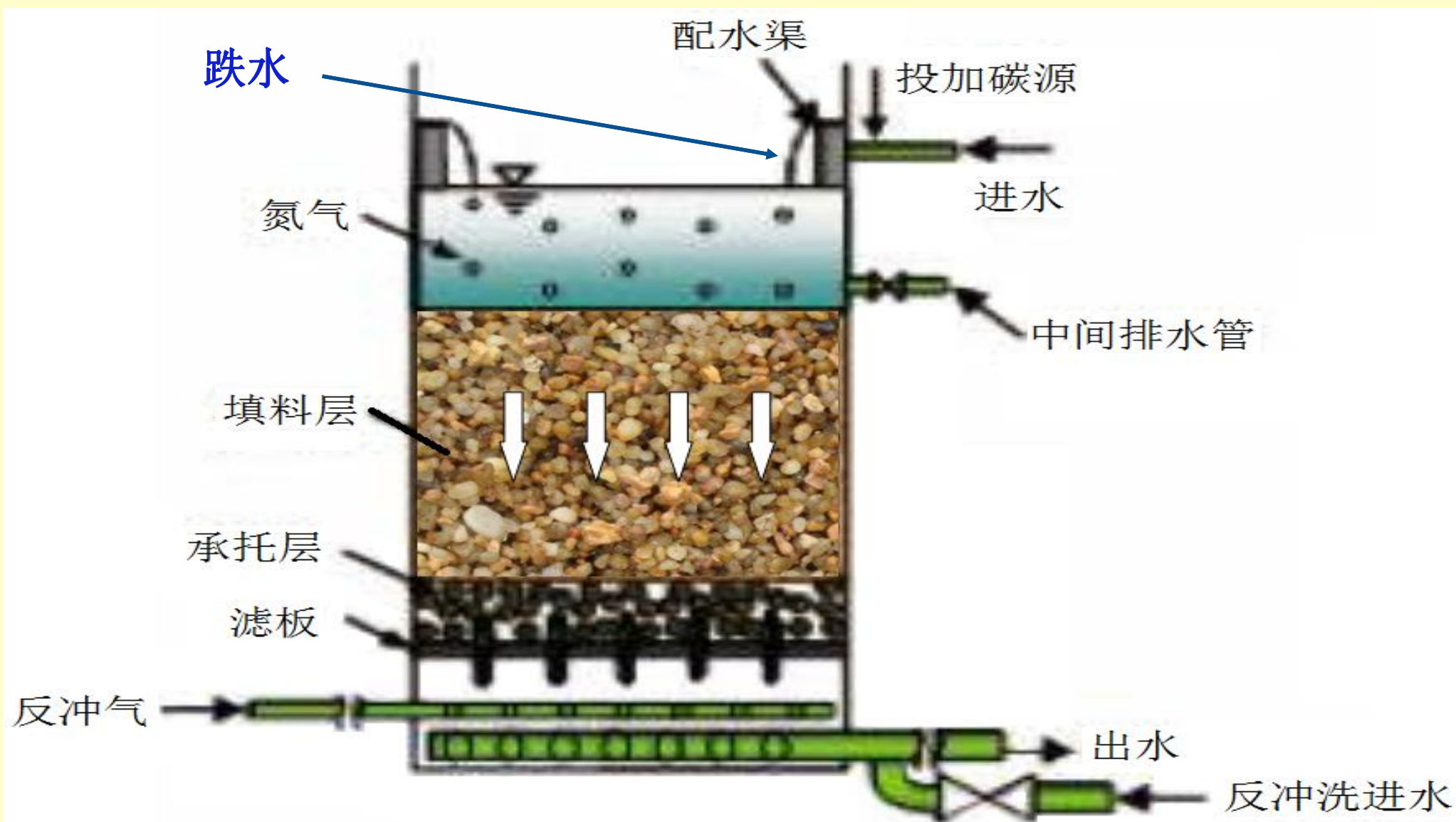


目前通过三级处理使污水厂尾水达到排放标准。要使尾水达标排放，通过添加有机碳源(乙酸钠、甲醇等)作为电子供体，使尾水中的硝酸盐得到还原。





传统反硝化生物滤池的工作原理





传统反硝化滤池工作待改进之处

跌水导致溶解氧DO增加:

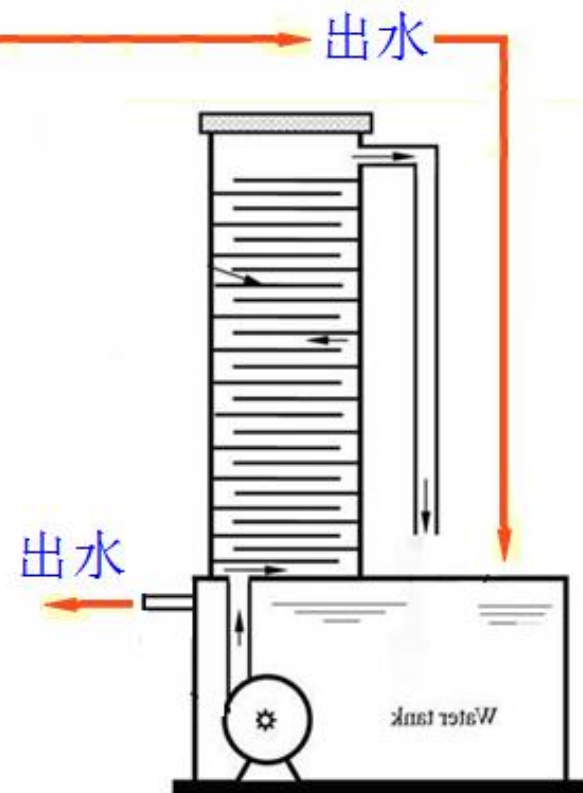
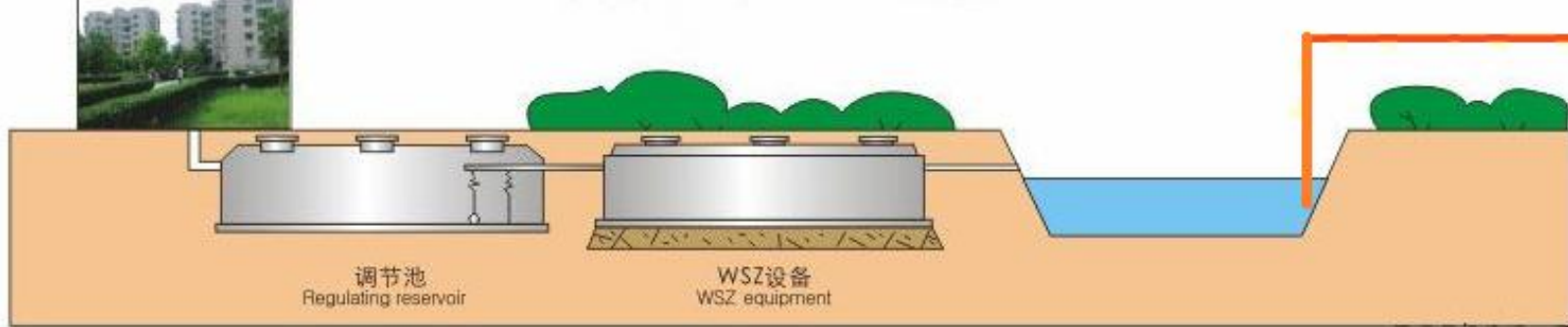
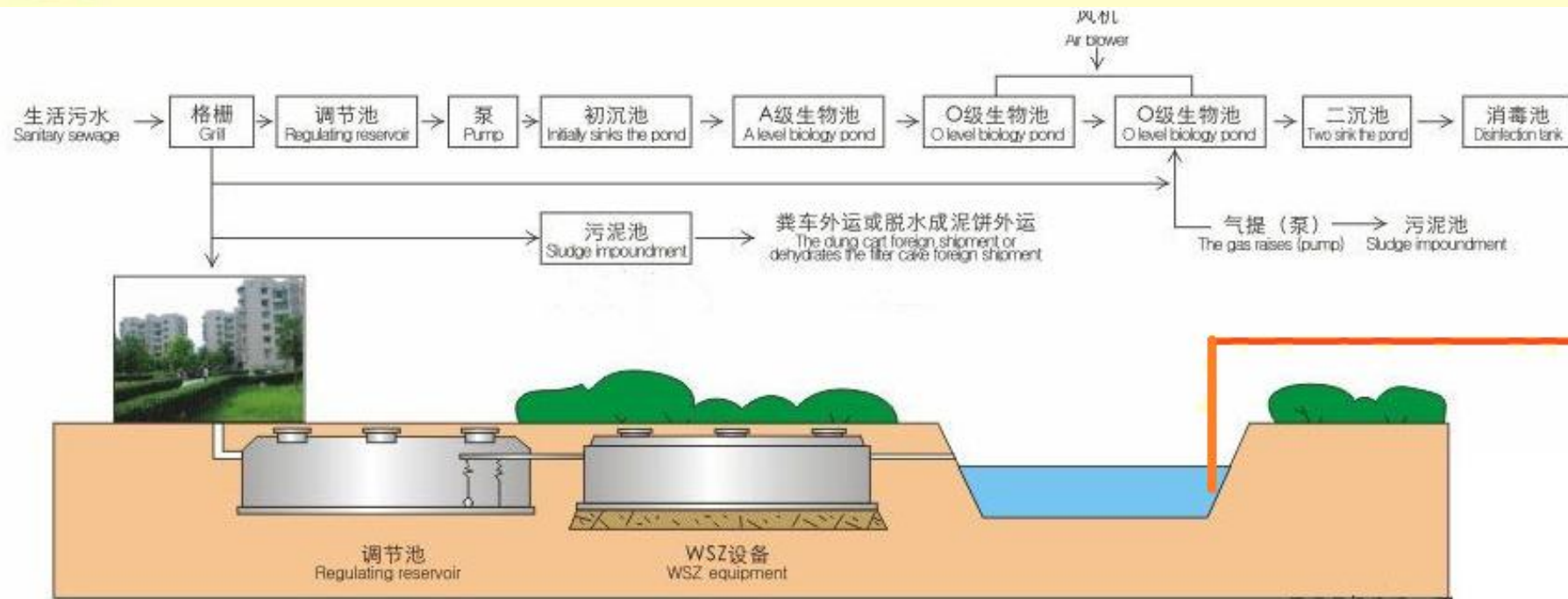


定期反冲洗导致生物膜需时常更新:





垂直折流式生物反应器(VBBR)取代传统的反硝化生物滤池

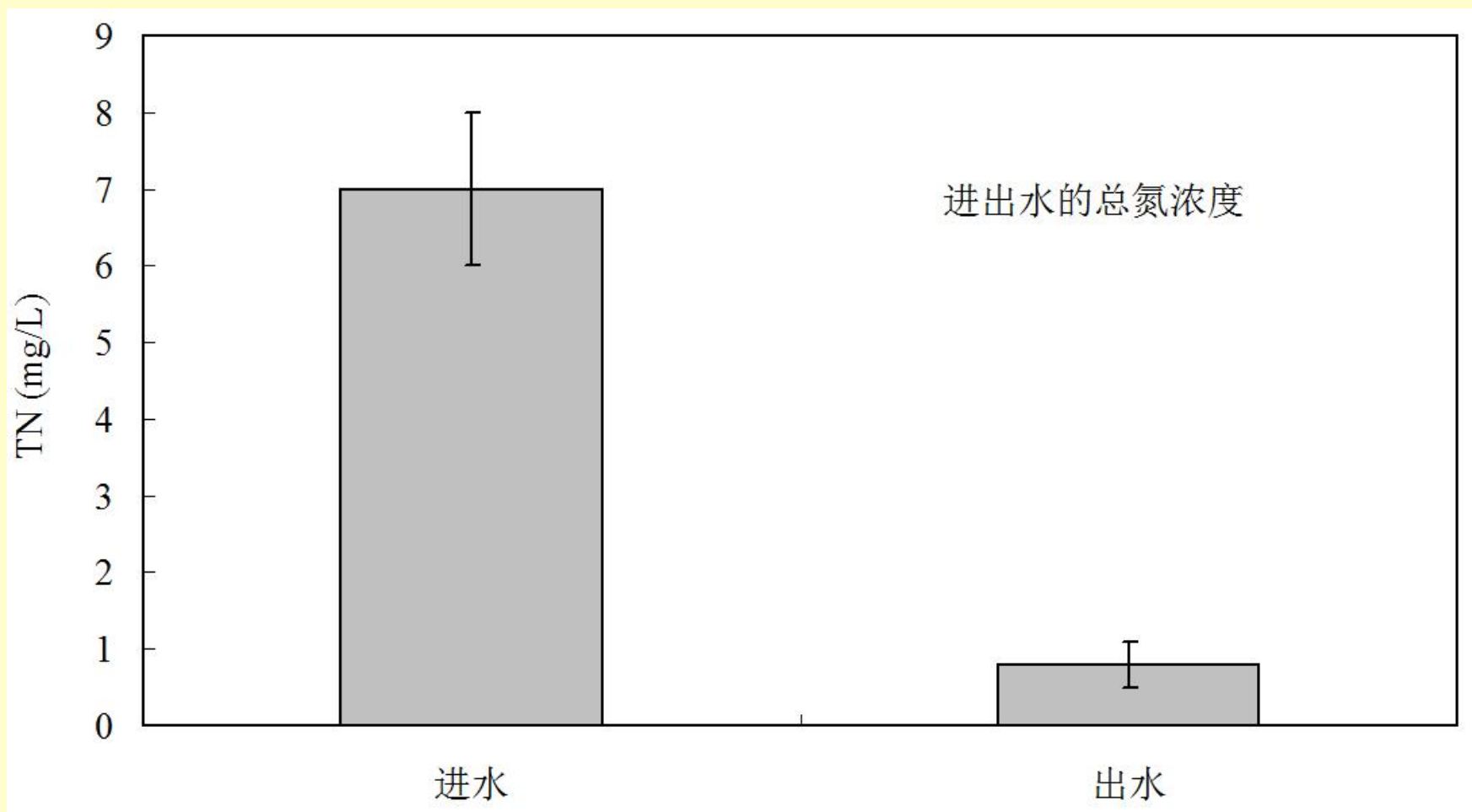


通过这个替代，可以实现极限脱氮的水平。

即出水后的尾水中的总氮浓度可以达到地表水的标准。



光大水务(苏州)有限公司尾水极限脱氮中试结果



HRT=2h, 进水TN: 6~8 mgN/L, 出水TN: 最后稳定在1.0 mgN/L左右



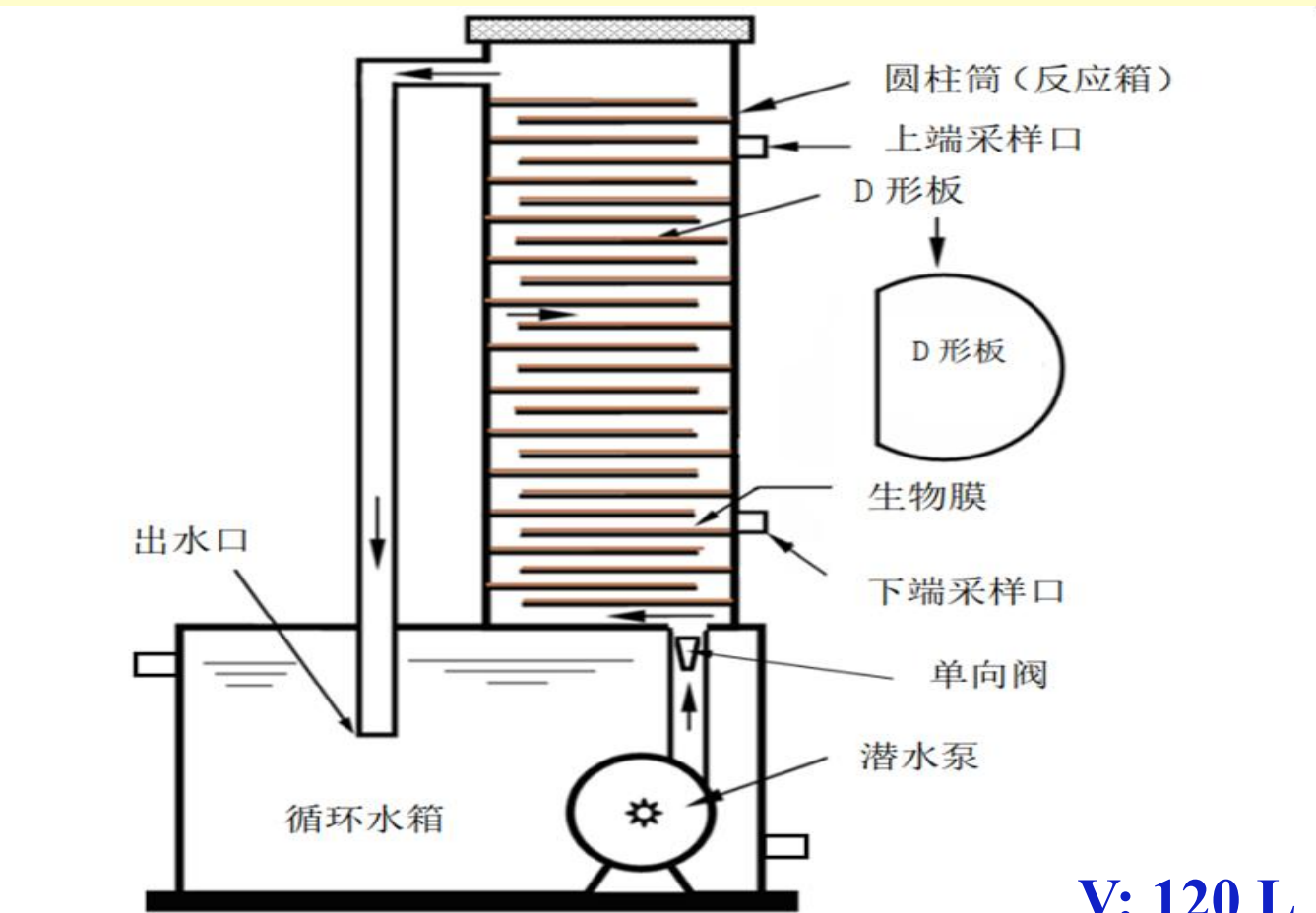
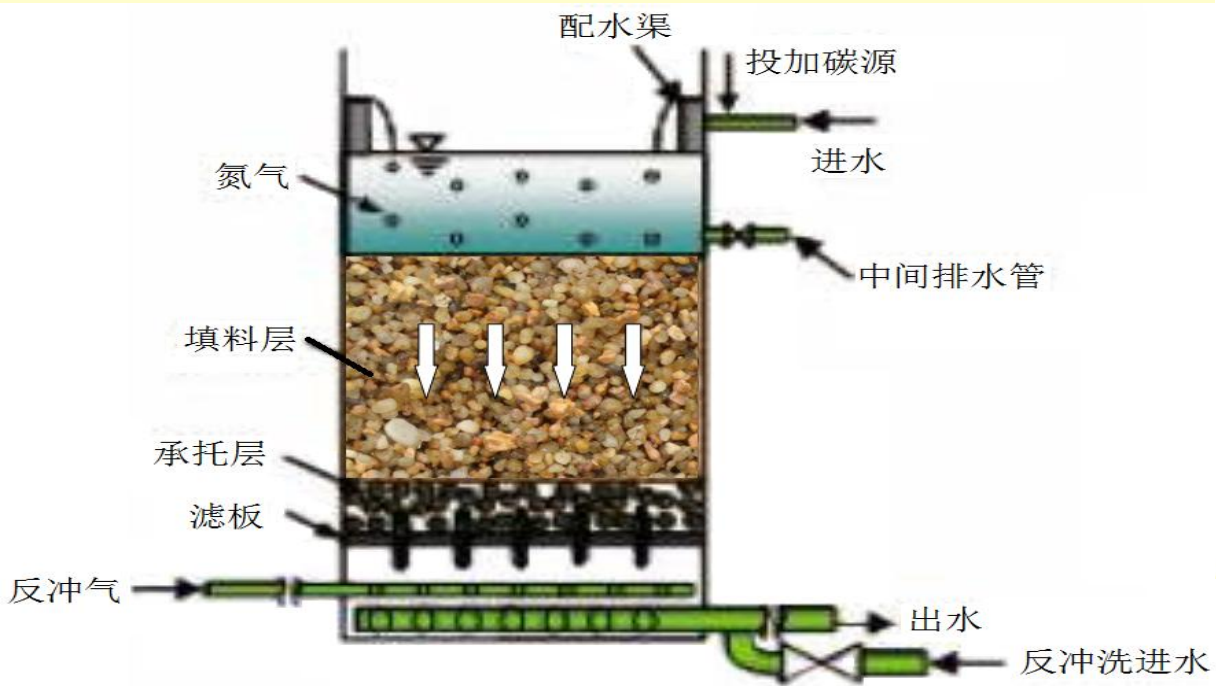
缺点:

1. 溶解氧浓度较高;

2. 需定期反冲洗;

3. 因自流传质差。 $C/N=6\sim 8$

1. 减少溶解氧浓度;
2. 无需反冲洗;
3. 强化传质。



V: 120 L

$C/N=4\sim 5$



相关研究成果发表在Environmental Research上

Environmental Research 197 (2021) 111046



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Environmental Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envres



Characteristics of denitrification in a vertical baffled bioreactor

Chong Tan^{a,b,1}, Qiuyu Zeng^{a,b,1}, Ge Zhu^{a,b}, Yanning Ning^{a,b}, Xiaohui Zhu^{a,b}, Peipei Zhang^{a,b},
Ning Yan^{a,b,**}, Yongming Zhang^{a,b,*}, Bruce E. Rittmann^c

^a Department of Environmental Engineering, School of Environmental and Geographical Science, Shanghai Normal University, Shanghai, 200234, PR China

^b Yangtze Delta Wetland Ecosystem National Field Scientific Observation and Research Station, PR China

^c Biotransformation Center for Environmental Biotechnology, Arizona State University, Tempe, AZ, 85287-5701, USA



新型反应器荣获的荣誉

荣誉证书

上海师范大学：

贵单位“基于垂直折流式生物反应器(VBBR)的污水高效生物脱氮技术”项目荣获2022年度全国颠覆性技术创新大赛领域赛优秀奖。

科技部火炬中心
二〇二二年十二月



全国颠覆性技术创新大赛领域赛

报到处

2022.11.22-24 中国·苏州

基于VBBR的污水深度
脱氮技术荣获优秀奖



获2022年度全国颠覆性技术创新大赛领域赛优秀奖 (科技部火炬中心主办)

