

城市污水

自养脱氮工艺研究

CHENGSHI WUSHUI ZIYANG TUODAN
GONGYI YANJIU

李冬著 张杰审

中国建筑工业出版社

城市污水自养脱氮工艺研究

李 冬 著
张 杰 审

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

城市污水自养脱氮工艺研究/李冬著. —北京:
中国建筑工业出版社, 2017. 3
ISBN 978-7-112-20514-1

I. ①城… II. ①李… III. ①城市污水处理-
反硝化作用-研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 048234 号

厌氧氨氧化技术因其独特的魅力引起了世界各国学者的关注, 以该技术为核心的城市污水自养脱氮已然成为研究的热点。本书系统地凝练了课题组自 2001 年以来的 15 年间, 相继由 15 位博士、35 位硕士所进行的持续的研究成果。

本书针对城市污水亚硝化、部分亚硝化、厌氧氨氧化、全程自养脱氮等工艺在不同进水水质 (污染物浓度、水温、pH、碱度)、反应器类型 (生物滤池、MBR)、运行方式 (SBR、连续流、CSTR)、污泥类型 (生物膜、颗粒污泥)、曝气方式等条件下的启动及长期运行实验研究, 明确了各系统的关键控制参数和功能微生物的分布特征, 为城市污水自养脱氮的工程化提供了基础的研究数据。

本书可作为给排水科学与工程、环境工程、市政工程、循环经济等学科本科生和研究生的教学和科研用书, 也可作为相关专业工程技术人员和政府决策、管理人员的参考用书。

责任编辑: 王美玲

责任设计: 李志立

责任校对: 焦 乐 姜小莲

城市污水自养脱氮工艺研究

李 冬 著

张 杰 审

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京海淀三里河路 9 号)

各地新华书店、建筑书店经销

唐山龙达图文制作有限公司制版

北京云浩印刷有限责任公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 23½ 字数: 557 千字

2017 年 10 月第一版 2017 年 10 月第一次印刷

定价: 78.00 元

ISBN 978-7-112-20514-1

(30209)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

序

城市生活污水自养脱氮是一个艰难的命题，因为要将城市污水的硝化过程仅停留在半亚硝化阶段，生成的亚硝酸盐和剩余的氨氮发生厌氧氨氧化反应生成氮气而释于大气。尽管全世界都在为此而奋斗，然而至今还无成功的工程实践先例！

氨氧化菌和硝酸菌同属硝化菌，其生理、生态特性和环境习性相近，它们是互利共生的姊妹关系。氨氧化菌为硝酸菌提供代谢基质亚硝酸盐，硝酸菌为氨氧化菌清除代谢产物，协同完成自然界氮循环中的硝化环节。要分离这种共生关系，就要明晰它们生存环境的细微差别。目前人们只知道在高温（30~35℃）和高游离氨的环境中，由于氨氧化菌与硝酸菌的基质代谢速率和细胞产率不同，使得维系氨氧化菌代谢活性的同时，抑制硝酸菌的活性成为可能，从而实现硝化过程停留在亚硝化阶段，为厌氧氨氧化反应提供反应基质。然而，生活污水却不具备如此的条件。所以，至今厌氧氨氧化自养脱氮仍只能成功用于垃圾渗滤液、污泥硝化液及高氨氮高温工业废水上。

当作者将 15 年的研究成果呈在我的书案上，在叹服之余，我也分享其收获的快乐。虽然还只是实验室的试验研究成果，但我却看到了城市污水厌氧氨氧化自养脱氮工程技术的曙光。

张 杰
2016 年 7 月

前言

1977年 Broda 根据自由能的计算,预言了自然界中可能存在2种自养微生物将 NH_4^+ 氧化成 N_2 , 大胆地挑战了氨氮只能在有氧条件下被氧化的传统观念。1994年 Mulder 证实了该预言并将此反应命名为厌氧氨氧化。随后 Gijs Kuenen 首次发现了厌氧氨氧化菌,国际上因此将厌氧氨氧化菌的第一个鉴定的菌属命名为 *Candidatus* “Kuenen”。1997年, Vande Graaf 确立了该反应的方程。后来的研究证明从海洋、淡水湖泊到温泉,厌氧氨氧化菌无处不在,只是我们过去对它一无所知而已。Web of Science 的统计结果表明:从1996年第1篇关于厌氧氨氧化的文章问世,此后的发文数量逐年呈指数增长,2015年已达到243篇。在如此众多的研究者中,Mark van Loosdrecht 凭借其质朴的好奇和非凡研发魅力在深刻理解微生物代谢途径的基础上,用数学模型将之与工艺过程紧密联系,实现了厌氧氨氧化的快速工程化。1998年荷兰 Paques 公司和代尔夫特理工大学合作开发了厌氧氨氧化反应器;2002年世界第一座工业化厌氧氨氧化反应器在鹿特丹水厂投产;2006年 Strous 完成了对厌氧氨氧化宏基因组的测序,并坦言“它们的出现模糊了细菌的定义”。这些都成为厌氧氨氧化研究史上的浓墨重彩!

随着世界各国学者在能源回收、碳减排方面所达成的共识,可持续的污水处理已然成为全球污水处理行业奋斗的目标。厌氧氨氧化工艺较传统硝化-反硝化脱氮工艺,在能耗、产泥量、容积负荷、碳排放、能源回收等方面的显著优势,使得污水脱氮正发生着颠覆性的变革。但由于厌氧氨氧化菌对环境的苛求,目前已有的100余座厌氧氨氧化工程都是处理高温高氨氮废水,其中有75%是处理污泥消化液。于是城市污水自养脱氮工艺的研究成为全球污水处理前沿技术的研究热点。然而全球至今还没有一座采用自养脱氮工艺成功运行的城市生活污水处理厂,因为城市生活污水的自养脱氮本就是一个艰难的命题:既要稳定控制城市污水在短程硝化阶段,同时还要控制氨的转化率,以达到厌氧氨氧化反应所要求的基质条件 ($\text{NH}_4^+ - \text{N} : \text{NO}_2^- - \text{N} = 1 : 1.32$); 尽管厌氧氨氧化菌群的富集极为困难(厌氧氨氧化菌最大的增殖速度为0.0038/h,其最小倍增时间为11d),而且只有菌群密度达到 $10^{10} \sim 10^{11} / \text{mL}$ 时才表现出厌氧氨氧化活性,却仍然要使之在与异养菌的竞争中保持优势;尽管厌氧氨氧化菌适宜于高温 ($> 30^\circ\text{C}$), 却仍然要使之在常低温条件下保持旺盛活性。

2001年张杰院士开创性地提出了“以自养脱氮为核心的城市生活污水再生全流程”,基于此理念,我们在过去15年的时间里坚持不懈地对城市生活污水厌氧氨氧化工艺所面临的种种挑战开展了尝试和探索,才有了今天粗浅的认识和理解。现将这些整理成书出版,谨以此致敬那些深爱这个研究并曾经作出卓越贡献的巨人和正在奋力前行的同仁!

城市生活污水自养脱氮的研究将一直进行下去,虽然低温、低碳氮比的城市生活污水

与高温高氨氮的污泥消化液和工业废水的水质相去甚远，虽然我无法预测未来是否会有突破，但是我们仍然痴迷于通过不断的挑战自我，挑战自然，使该工艺达到极致。如果有所突破，那一定饱含了智慧、勤奋和运气！

感谢曾给予我团队支持的所有前辈和同仁！感谢我的研究团队！

李 冬
2016 年 7 月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 自然界氮素循环	1
1.1.1 氮素循环途径	1
1.1.2 氮素循环生化反应	2
1.2 ANAMMOX 菌与 ANAMMOX 反应	3
1.3 生物除磷脱氮技术	5
1.3.1 氮、磷和水体富营养化	5
1.3.2 城市污水传统除磷脱氮理论	8
1.3.3 厌氧-好氧活性污泥法脱氮除磷工艺	14
1.4 ANAMMOX 生物自养脱氮工艺的开发	29
1.4.1 亚硝化-厌氧氨氧化自养脱氮工艺 (SHARON-ANAMMOX 工艺)	30
1.4.2 CANON 工艺	31
1.4.3 城市生活污水 ANAMMOX 自氧脱氮的瓶颈	32
第 2 章 城市生活污水亚硝化试验研究	35
2.1 FA、FNA 与 DO 协同抑制 NOB 活性的研究	35
2.1.1 序批式生物膜反应器 (SBBR) 常温亚硝化的启动	36
2.1.2 SBR 亚硝化反应器的培养及其影响因子	40
2.2 低 DO 生活污水亚硝化反应器的运行研究	46
2.2.1 气水比对亚硝化膜生物反应器的影响	46
2.2.2 延时曝气对常温低氨氮的 SBR 亚硝化的影响及恢复	49
2.2.3 DO 对亚硝化稳定性的影响	55
2.3 温度对亚硝化的影响研究	60
2.3.1 亚硝化合建式曝气池的启动及控制因子	60
2.3.2 低温低氨氮的 SBR 短程硝化的稳定性	65
2.4 反应环境对亚硝化稳定性的影响研究	72
2.4.1 污水和接种污泥类别对 SBR 亚硝化的影响	72
2.4.2 不同基质对亚硝化污泥胞外聚合物的影响	77
2.4.3 曝停时间比对间歇曝气 SBR 短程硝化的影响	82

2.4.4 亚硝化颗粒污泥的培养强化及其特性	88
2.5 硝化反应中氨转化率的控制研究	92
2.5.1 常温 CSTR 半亚硝化的启动与稳定运行	93
2.5.2 碱度对生活污水亚硝化率的影响	99
2.6 城市生活污水亚硝化反应器的稳定运行研究	105
2.6.1 SBR 亚硝化反应器的启动及运行稳定性	106
2.6.2 连续流活性污泥亚硝化反应器的启动与稳定运行	110
2.6.3 不同 DO 梯度 SBR 短程硝化	115
2.6.4 不同曝气方式 SBR 短程硝化	120
第3章 城市生活污水 ANAMMOX 试验研究	129
3.1 生物滤池 ANAMMOX 研究	129
3.1.1 ANAMMOX 生物滤池的启动	129
3.1.2 上向流 ANAMMOX 生物滤池的脱氮效果	133
3.1.3 低基质浓度 ANAMMOX 生物滤池脱氮效果	139
3.1.4 城市生活污水 ANAMMOX 生物滤池的稳定性	141
3.2 低氨氮污水 ANAMMOX 的影响因素研究	148
3.2.1 NO_2^- -N 对 ANAMMOX 的影响	149
3.2.2 碳素的影响	152
3.2.3 温度的影响	155
3.2.4 pH 的影响	158
3.2.5 磷酸盐的影响	158
3.2.6 反冲洗的影响	161
3.2.7 ANAMMOX 生物膜性状	162
3.2.8 其他因素的影响	164
3.3 生活污水 ANAMMOX 生物滤池扩大试验研究	164
3.3.1 ANAMMOX 生物滤池的启动	166
3.3.2 ANAMMOX 生物滤池启动过程指示参数	167
3.3.3 ANAMMOX 生物滤池氮素转化特性	170
3.3.4 水力负荷对 ANAMMOX 生物滤柱的影响	175
3.4 颗粒污泥在 ANAMMOX 工艺中的应用研究	176
3.4.1 颗粒污泥 ANAMMOX 反应器的启动	177
3.4.2 改良型 UASB 的 ANAMMOX	182
3.5 两级式生活污水 ANAMMOX 研究	192
第4章 城市生活污水 CANON 试验研究	196
4.1 高温高氨氮废水 CANON 反应器启动研究	196

4.1.1	高温高氨氮 CANON 反应器的好氧启动	196
4.1.2	接种 CANON 污泥填料反应器的厌氧启动	203
4.1.3	接种 CANON 污泥填料反应器的好氧启动	206
4.1.4	火山岩填料 CANON 反应器的启动	210
4.1.5	CANON 反应器的启动小结	213
4.1.6	CANON 生物滤池的运行管理	214
4.2	温度对 CANON 的影响研究	219
4.2.1	温度对于 SBBR-CANON 的影响	219
4.2.2	连续流 CANON 反应器运行稳定性和温度的影响	225
4.2.3	低温 CANON 长期运行	229
4.2.4	CANON 反应器对低温的适应性	234
4.2.5	CANON 工艺温度适应性小结	235
4.3	曝气量与 DO 对 CANON 的影响	236
4.3.1	曝气量对不同填料 CANON 反应器的影响	236
4.3.2	DO 对序批式 CANON 反应器的影响	240
4.4	水质条件对 CANON 的影响研究	247
4.4.1	氨氮和 NO_2^- -N 的影响	247
4.4.2	磷酸盐的影响	252
4.4.3	有机物的影响	254
4.4.4	耦合反硝化的影响	257
4.4.5	碱度和 pH 的影响	262
4.4.6	水质的影响小结	267
4.5	常温低基质 CANON 生物滤池研究	268
4.5.1	常温降基质运行的稳定性	268
4.5.2	常温低基质限氧启动	276
4.6	MBR-CANON 研究	281
4.6.1	常温 MBR-CANON 的快速启动及功能微生物种群特征	281
4.6.2	MBR-SNAD 处理效能及微生物特征	289
4.6.3	MBR-CANON 的快速启动及群落变化	295
第 5 章	ANAMMOX 菌微生物学研究	301
5.1	ANAMMOX 反应器功能微生物特性研究	301
5.1.1	ANAMMOX 菌微生物学检测技术	301
5.1.2	低温 ANAMMOX 生物滤池群落结构分析	306
5.1.3	低温 ANAMMOX 生物滤池细菌群落沿层分布规律	311
5.1.4	T-RFLP 解析 ANAMMOX 菌群结构	317

5.2 CANON 反应器功能微生物特性研究	322
5.2.1 氨氮对 CANON 反应器功能微生物丰度和群落结构的影响	322
5.2.2 常温 CANON 反应器内微生物群落结构及生物多样性	330
5.2.3 常温 CANON 反应器中功能微生物的沿程分布	336
5.2.4 2 株好氧 AOB 的分离纯化及菌属鉴定	342
参考文献	347

第 1 章 概 论

1.1 自然界氮素循环

物质元素循环是自然界的基本规律。其中氮素循环是生命的基础之一。

1.1.1 氮素循环途径

目前所知的氮素循环有如下 3 种途径。

1. 植物营养素循环

绿色植物是辛勤的生产者，它们利用太阳光能，吸收土壤中的水分、宏量和微量矿物生理营养元素——N、P、K……进行光合作用，生产有机物，生长枝叶，结出果实。枯萎了的枝体在土壤微生物群系的代谢作用下，将含氮有机物分解为氨氮（ $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ），称为氨化反应。氨氮（ $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ）在硝化细菌的作用下，产生亚硝酸氮（ $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ）和硝酸氮（ $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ）的过程称为硝化过程。 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 存留于土壤中被植物吸收完成了绿色植物的氮营养素的循环。

2. 硝化-反硝化途径

反硝化菌以有机物为电子供体将 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 经 NO_2^- 、 NO 、 NO_2 还原为气态氮（ N_2 ）的过程称为反硝化。氨化、硝化和反硝化的全过程又将氮素以单体 N_2 还给大气。

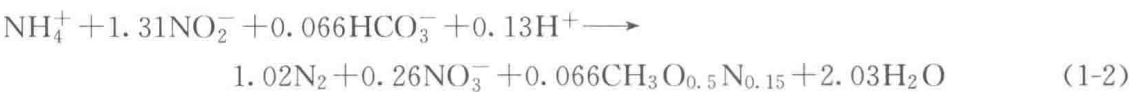
3. 厌氧氨氧化

1977 年奥地利理论化学家 Broda 根据化学反应热力学吉布斯自由能原理，推断出在自然界应该存在着以氨为电子供体获取能量的独立营养型脱氮微生物，并提出了缺氧条件下氨氧化的热力学方程式：



1986 年，荷兰一座工业废水处理厂内，在厌氧条件出现了持续的氨氧化及产气现象，当时并未引起重视。20 世纪 80 年代末期，荷兰代尔夫特（Delft）理工大学 Mulder 研究组在对某企业废水厌氧处理装置的长期测定观察中，发现不明原因的总氮（total nitrogen, TN）损失，意识到了与传统氮代谢途径不同的脱氮反应的存在，并在 1990 年欧洲学会上作了报道。5 年后，1995 年该研究组发表了关于应用厌氧氨氧化（Anaerobic Ammonium Oxidation, ANAMMOX）反应处理废水的论文，文中正式命名该反应为 ANAMMOX 反应，并描述了 ANAMMOX 反应的发现和反应规律。

起初认为反应基质是 NH_4^+ 和 NO_3^- ，后来验证 NO_3^- 不是反应基质，而是 NO_2^- 。其化学计量反应式为：



1999 年该研究组又在《自然》(Nature) 上发表了关于 ANAMMOX 菌的论文。他们将 ANAMMOX 菌纯化到 99.6%，又经 16SrDNA 排序，鉴定为属于 *planctomycete* 的一个分支，证实了 Broda 的推断。之后许多研究者据 ANAMMOX 菌 16SrDNA 排序，利用 FISH 分析方法，检测出了多种 ANAMMOX 菌属，揭示了 ANAMMOX 菌在自然界的广泛存在。2003 年《自然》(Nature) 杂志上刊载了 2 篇与海洋脱氮相关的 ANAMMOX 反应的文章。一篇报告了中美洲哥斯达黎加多鲁士海湾生成氮素总量的 30% 是由 ANAMMOX 反应导致的；一篇报告了世界上最大的缺氧海洋黑海中存在着普遍的 ANAMMOX 反应。尤其是在海洋深处的缺氧区担负着氮循环的重要作用。

不同菌属的 ANAMMOX 菌的细胞结构和代谢机制基本相同，都是化能自养菌，世代周期长，在遍布世界的废水处理厂到北极冰盖的许多生态系统中都发现了 ANAMMOX 菌，如德国、瑞士、比利时、英国、澳大利亚、日本的废水处理系统中，东非乌干达的淡水沼泽中，黑海、大西洋、格陵兰岛海岸的沉积物中，以及丹麦、英国和澳大利亚的河口中都发现了 ANAMMOX 菌，这些例子表明了无论在人工生态系统中还是自然生态系统中 ANAMMOX 菌无处不在。研究表明，ANAMMOX 过程在海洋生态系统中对 N₂ 产生量具有 50%~70% 的贡献，因此，ANAMMOX 过程对于自然界氮素转化和循环都起着非常重要的作用。

至此，人们已知的自然界至少存在着 3 种氮素循环途径，即植物营养素的循环，硝化、反硝化循环和 ANAMMOX 循环，如图 1-1 所示。

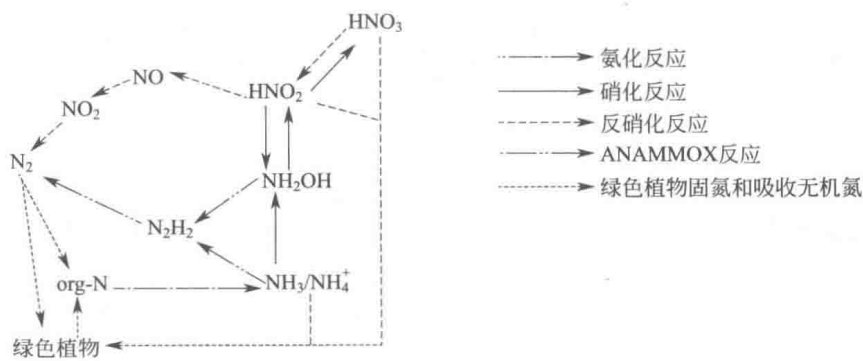


图 1-1 自然界氮循环

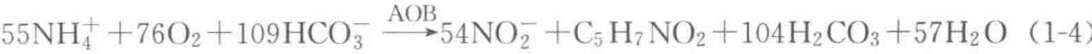
1.1.2 氮素循环生化反应

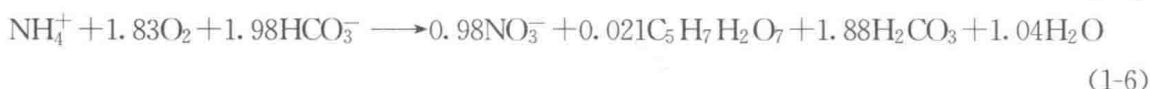
1. 有机氮氨化反应

在氨化菌的代谢下，有机氮分解为氨氮 (NH₃/NH₄⁺):

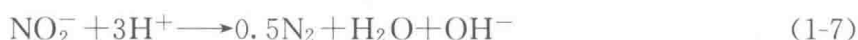


2. 氨氮 (NH₄⁺-N) 硝化反应

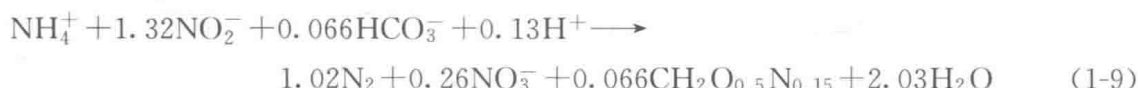




3. 反硝化反应



4. 厌氧氨氧化



据式(1-4)~式(1-9) 计算可得以下当量系数:

- (1) 氨氧化菌 (ammonia oxidizing bacteria, AOB) 收率系数 0.146gAOB/gNH_4^+ 。
- (2) 亚硝酸氧化菌 (nitrite oxidizing bacteria, NOB) 收率系数 0.02gNOB/gNH_4^+ 。
- (3) 氧化 $1\text{g NH}_4^+-\text{N}$ 为 NO_2^--N 耗氧 3.43g 。
- (4) 氧化 1gNO_2^- 为 NO_3^--N 耗氧 1.14g 。
- (5) 氧化 1gNH_4^+ 为 NO_3^--N 共耗氧 4.57g 。
- (6) 氧化 1gNH_4^+ 为 NO_3^- 耗碱度 (以 CaCO_3 计) 7.14g 。
- (7) 还原 $1\text{g NO}_2^--\text{N}$ 需要 1.71gCOD 作为氢供体。
- (8) 还原 $1\text{g NO}_3^--\text{N}$ 需要 2.86gCOD 作为氢供体。
- (9) 还原 $1\text{g NO}_2^--\text{N}$ 或 NO_3^--N 均可获得碱度 3.57g 。
- (10) ANAMMOX 反应的当量系数, 即 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的耗消费量及 NO_3^--N 的产生量之比: $\text{NH}_4^+-\text{N} : \text{NO}_2^--\text{N} : \text{NO}_3^--\text{N} = 1 : 1.32 : 0.26$ 。

1.2 ANAMMOX 菌与 ANAMMOX 反应

ANAMMOX 反应是人们新发现的自然界存在的生物化学反应, 它是以氨为电子供体的亚硝酸盐还原, 或者说是以亚硝酸盐为电子受体的氨氧化。它广泛地存在于土壤、湖泊、海洋之中, 由此推断在传统的污水生物脱氮反应器中, 总氮损失也未必没有 ANAMMOX 菌的贡献, 只是当时没有发现而已。至今发现的 ANAMMOX 菌分属于不同的菌属, 但都有相同的独特结构。如图 1-2 所示, 这是直径 $1\mu\text{m}$ 的球菌, 发芽增殖。在细胞内存在着称之为厌氧氨氧化体 (ANAMMOXSOME) 的细胞核, ANAMMOX-SOME 外包裹着由 ANAMMOX 菌特有的环状梯形脂质形成的致密体膜。ANAMMOX 反应就发生在体膜两侧。在体膜上有 3 种酶: 亚硝酸还原酶、联氨生成酶和联氨氧化酶, 促成了 ANAMMOX 反应。如图 1-3 所示, 首先在亚硝酸还原酶催化下, 亚硝酸还原为羟氨, 然后在联氨生成酶的推动下, 羟氨与氨发生氧化还原反应生成联氨, 最后联氨在联氨氧化酶的作用下, 氧化为单体氮气 (N_2), 而生成的电子正好供亚硝酸还原使用。

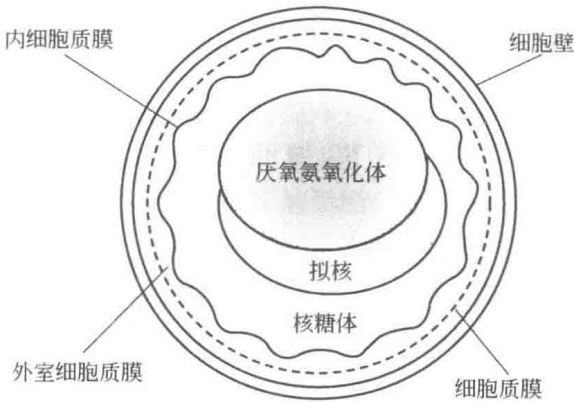


图 1-2 ANAMMOX 细菌的细胞形态示意图

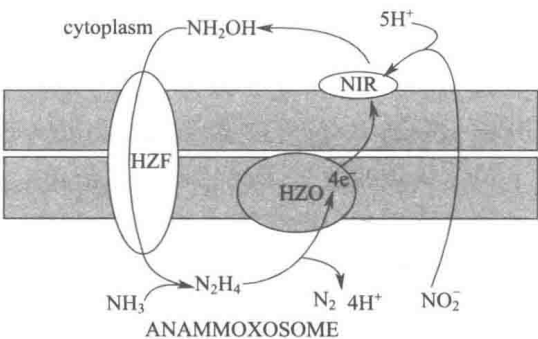


图 1-3 ANAMMOX 的反应机制（假说）

HZO: 联氨氧化酶; NIR: 亚硝酸还原酶;
HZF: 联氨生成酶; NH₂OH: 羟氨; N₂H₄: 联氨

Strous 和 Egli 等人对 ANAMMOX 两种菌属 *Candidatus* “*Brocadia anammoxidans*” 和 *Candidatus* “*Kuenenia stuttgartiensis*” 进行了测定和描述，其结果见表 1-1 所列。

ANAMMOX 菌的重要生理学参数和性质 表 1-1

ANAMMOX 菌属名称	<i>Candidatus</i> “ <i>Brocadia anammoxidans</i> ”	<i>Candidatus</i> “ <i>Kuenenia stuttgartiensis</i> ”
种系发生位置	浮霉菌目较深的分支	
形态学特征	革兰氏阴性球状菌；细胞壁无肽聚糖，表面呈火山口状结构，内含“Paryphoplasm”、“Riboplasm”、“ANAMMOXOSOME”等 3 个间隔；“ANAMMOXOSOME”含有序排列的微管；“ANAMMOXOSOME”膜非常致密，渗透性很低，含有非常独特的“ladderane lipids”和“hopanoids”	
计量方程	$\text{NH}_4^+ + 1.32\text{NO}_2^- + 0.066\text{HCO}_2^- + 0.13\text{H}^+ \rightarrow 1.02\text{N}_2 + 0.26\text{NO}_3^- + 0.066\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.5} + 2.03\text{H}_2\text{O}$	
中间产物	联氨(N ₂ H ₄), 羟胺(NH ₂ OH)	
关键酶	羟胺氧化酶(HAO), 含 c-型细胞色素	
好氧活性	0nmol/(mg 蛋白质 · min)	
厌氧活性	最大为 55nmol/(mg 蛋白质 · min)	最大为 26.5nmol/(mg 蛋白质 · min)
pH	pH 为 6.7~8.3, 最佳 pH 为 8	pH 为 6.5~9, 最佳 pH 为 8
温度	20~43℃, 最佳为 40℃	11~45℃, 最佳为 37℃
溶解氧(DO)	可逆性抑制, 1~2μmol/L	<(0.5%~1%), 可逆性抑制; >18%, 不可逆抑制
PO ₃ ⁻	抑制, 0.5mmol/L	抑制, 20mmol/L
NO ₂ ⁻	抑制, 5~10mmol/L	抑制, 13mmol/L
比生长速率 μ	0.0027h ⁻¹	— ^a
倍增时间	10.6d	— ^a
活化能	70kJ/mol	— ^a
蛋白质含量	0.6g 蛋白质/g 生物量总干重	— ^a
蛋白质密度	50g 蛋白质/L 生物量	— ^a
半饱和常数 K _s (NH ₄ ⁺)	<5μmol/L	— ^a
半饱和常数 K _s (NO ₂ ⁻)	<5μmol/L	— ^a

a 表示未见报道。

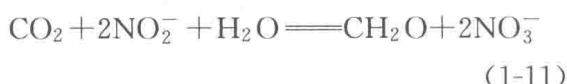
由表可知 ANAMMOX 菌最大比生长速率 $\mu_{\max} = (0.0027 \pm 0.005) \text{ h}^{-1}$ ，最小世代时间 $T_{\min} = 1/\mu_{\max} = 11 \text{ d}$ 。

众多研究者公认的厌氧氨氧化的可能代谢途径如图 1-4 所示。由试验得出的厌氧氨氧化代谢反应式如下式所示。

分解代谢：



合成代谢：



综合如下：

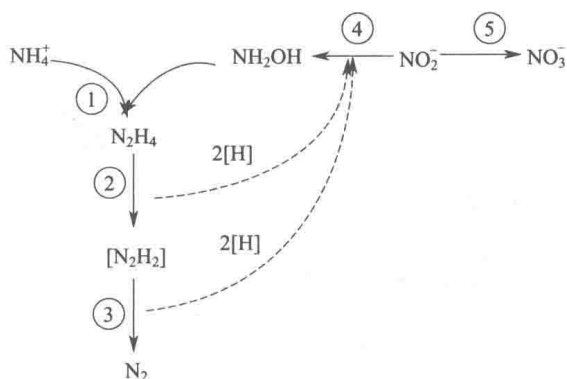
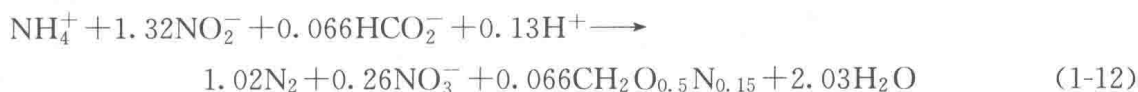


图 1-4 ANAMMOX 菌的代谢途径

1.3 生物除磷脱氮技术

自 20 世纪初，以活性污泥法为代表的污水生化处理技术建立以来，都是以去除含碳有机物为核心的污水二级生化处理。其处理水的水质仅能达到 $\text{BOD}_5 = 20 \text{ mg/L}$ ， $\text{SS} = 20 \text{ mg/L}$ ，而原污水中 NH_4^+-N 和磷只有少部分用于细胞合成，大部分随出水流出。只在近 10~30 年的时间里，为遏制水质污染逐年加剧的趋势，提出了污水深度脱氮除磷的要求，即在二级出水的基础上再进一步进行物理、化学和生物化学的深度净化，达到再生水用户的要求或达到不影响下游水体功能的水质要求。

用于农业和城市绿化的再生水最好能含有一定的氮磷营养成分，但对于其他的各种工业用户，氮磷营养成分会对生产工艺过程产生不同影响。再生水直接排放水体将使水域藻类过剩繁殖，引起水体富营养化，从而破坏水体功能。所以，污水再生净化不但要去除悬浮物和有机污染物，同时因不同用水户的水质要求不同，也要去除氮磷污染物，甚或要深度脱氮除磷。深度脱氮除磷是污水再生净化的重要任务，是污水再循环利用的客观需求。

近年我国明确提出污水处理厂逐步要达到《城镇污水处理厂综合排放标准》GB 18918—2002 一级 A 的要求，该标准与许多用户的再生水标准接近。其中要求总氮 $\text{TN} \leq 15 \text{ mg/L}$ ，总磷 $\text{TP} \leq 0.5 \text{ mg/L}$ 。氮、磷的去除成为了污水再生工艺技术的重点。

1.3.1 氮、磷和水体富营养化

1. 氮、磷及其化合物

氮的原子序数为 7，原子量是 14.0067。氮在水中的溶解度较低，它是组成地球大气层的主要气体，约占空气体积分数的 78%。氮是所有生命组织的主要营养要素，所有的有机物都需要氮。它是形成植物叶绿素分子的重要成分，是 DNA 和 RNA 的氮基，有助于构成 ATP，是构成蛋白质的所有氨基酸的主要组成部分。生命组织体的呼吸、生长和

生殖都需要大量的氮。因此，可以毫不夸张地说，没有氮就不存在生命。

在自然界，氮化合物是以有机体（动物蛋白、植物蛋白）、氨态氮（ NH_4^+ 、 NH_3 ）、亚硝酸盐氮（ NO_2^- -N）、硝酸盐氮（ NO_3^- -N）以及气态氮（ N_2 ）形式存在的。在未经处理的新鲜污水中，含氮化合物存在的主要形式有：有机氮（蛋白质、氨基酸、尿素、胺类化合物、硝基化合物等）和氨态氮（ NH_4^+ 、 NH_3 ），一般以后者为主。在二级处理水中，氮则主要是以氨氮、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 等形式存在的。

各种形态氮之间的转换构成了氮循环，人们熟知的氮循环过程主要包括4个作用，即固氮作用、氨化作用、硝化作用和反硝化作用。一般认为，在所有营养元素循环中，氮循环是最复杂的。由于人们还远没有很好地理解和认识氮循环，在社会生产活动中，就不可避免地干扰着氮循环的正常途径。

向环境中排放污水是人类干扰氮循环的一种重要形式。污水中含氮化合物包括：有机氮和氨氮、 NO_2^- -N 与 NO_3^- -N 等无机氮。4种含氮化合物的总量称为总氮（TN，以N计）。一般来说，生活污水中无机氮约占TN的60%，其中约40%为氨氮。有机氮很不稳定，容易在微生物的作用下分解。在有氧的条件下，先分解为氨氮，再分解为 NO_2^- -N 与 NO_3^- -N；在无氧的条件下，分解为氨氮。因此，一般把含氮化合物列在无机污染物中进行讨论。

凯氏氮（Kjeldahl Nitrogen, KN）是有机氮与氨氮之和。KN指标可以用来作为污水生物处理时氮营养是否充足的判断依据。一般生活污水中KN含量约40mg/L，其中，有机氮约15mg/L，氨氮约25mg/L。氨氮在污水中存在形式有游离状态氨（ NH_3 ）与离子状态铵盐（ NH_4^+ ）2种，故氨氮等于两者之和。污水进行生物处理时，氨氮不仅向微生物提供营养，还对污水的pH起缓冲的作用。但氨氮过高时，如超过160mg/L（以N计），会对微生物的活性产生抑制作用。

磷是一种重要的化学元素，原子序数排在第15位，相对原子质量为30.9738。磷是许多化合物的基础，按照水体中的含磷化合物是否含有碳、氢元素，可将其分为有机磷与无机磷2类。有机磷的存在形式主要有：磷肌酸、2-磷酸-甘油酸和葡萄糖-6-磷酸等，大多呈胶态和颗粒状；无机磷大都是以磷酸盐形式存在，主要包括正磷酸盐（ PO_4^{3-} ）、偏磷酸盐（ PO_3^- ）、磷酸氢盐（ HPO_4^{2-} ）、磷酸二氢盐（ H_2PO_4^- ）、多磷酸盐或聚磷酸盐等。含磷化合物的总量称为总磷（Total Phosphorus, TP），常以 PO_4^{3-} 浓度计。

生活污水中的磷主要以磷酸盐形式存在，无机磷含量约7mg/L，或许还有少量的有机磷。其中以含一个氢的磷酸氢盐（ HPO_4^{2-} ）为主，水溶液中的正磷酸盐可以直接用于生物的新陈代谢。

2. 水体的磷、氮危害

人类社会经济发展的同时，磷、氮的正常循环途径已经受到了人类生产活动的严重影响。随着含磷、氮的污水不断向环境中排放，一系列影响恶劣的环境污染问题不断产生。其中，水体富营养化进程加速问题尤为突出。据报道，藻类同化1kg的磷将新增111kg的生物量，相当于同化138kg的COD所产生的生物量；同化1kg的氮，会新增16kg的生物量，相当于同化20kg的COD所产生的生物量。由此可看出，极少量的磷、氮含量便会刺激藻类的大量繁殖，从而加速水体的富营养化进程。

人类对磷、氮循环的影响主要是通过城市污水、工业废水、化粪池渗出液的排放以及夹带着含磷、氮营养物质的农田径流等途径。随着人们生活水平的提高以及城市化进程的加快,在人类向自然环境排放的大量磷、氮污染物中,城市污水已经成为水体磷、氮污染的主要来源。

(1) 磷的危害

根据 1840 年 Justin Liebig 提出的 Liebig 最小定律 (Liebig's law of the minimum),植物的生长应该取决于存在量最少的营养物质,也就是说,藻类的生长应该受限于最不易获得的营养物质。在所有营养物质中,只有磷无法从大气或天然水中获得。因此通常认为,磷是水体的限制性营养物质,磷的含量控制着藻类生长和水体的生产力。只要水体中溶解性磷超过 0.03mg/L , TP 超过 0.1mg/L ,就可能发生富营养化。生活污水、农业排水和某些含磷工业废水排放到水体中,都可使受纳水体处于富营养化状态。

磷的主要危害在于它是藻类生长的限制性营养盐。只要含磷量满足藻类生长的需求,藻类就会过量生长。藻类死亡后,被好氧细菌所分解,其耗氧量往往超过水体复氧量,水体亏氧,因而造成鱼类等水生生物死亡。磷的过度排放,会导致干净清澈、氧气充足、没有气味的可以直接利用的水体,变成混浊、氧气缺乏、有恶臭气味甚至有毒有害的水域。

多磷酸盐是一些商业清洁制剂的组成物质,当被用于洗衣或清洁时,多磷酸盐就会转移到水体中,多磷酸盐在水溶液中可转化成正磷酸盐。20 世纪 70 年代,美国一些湖水里大量藻华和河里漂浮的泡沫引起人们的恐慌,经研究发现,洗衣粉中的多磷酸盐是一个主要因素。此外,有机磷酸盐主要在生物新陈代谢过程中形成,或来自水生生物死亡尸体的腐败分解,同多磷酸盐一样,它们也可被微生物转换成正磷酸盐。

(2) 氮的危害

大量未经处理或处理不当的各种含氮废水的任意排放会给环境造成严重危害,主要表现为如下几个方面。

1) 使水体产生富营养化现象

氮化合物与磷酸盐一样,也是植物性营养物,排放入湖泊、水库、海湾及其他缓流水体中,会促使水生植物旺盛生长,形成富营养化污染。低浓度氨氮和 NO_3^- 便可以导致藻类过量地生长。

2) 消耗水体中的氧气

氨氮转化为 NO_3^- -N 时会消耗水体中大量的 DO。

3) 氨氮、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 有毒害作用

氨氮是水生植物的营养物质,同时也是水生动物的毒性物质。游离态的 NH_3 对鱼类有很强的毒性,当水中氨氮超过 1mg/L 时,会使水生生物血液结合氧的能力降低;当超过 3mg/L 时,金鱼、鲈鱼、鳊鱼可于 $24\sim 96\text{h}$ 内死亡。另外,硝酸盐对人类健康有危害作用,长期饮用高浓度的硝酸盐水,会对人体健康产生危害。硝酸盐和亚硝酸盐能诱发高铁血红蛋白血症和胃癌,亚硝酸与胺作用生成亚硝胺,有致癌和致畸的作用。

4) 影响农作物正常生长

农业灌溉用水中, TN 含量如超过 10mg/L , 作物吸收过剩的氮,能够产生贪青倒伏现象。