

摘要

传统生物脱氮工艺在处理含氮废水中发挥着重要作用，但在实际的脱氮过程中，往往需要添加额外的电子供体，补充所需的碱度，并且在处理过程中高能耗、高成本。随着新型生物脱氮工艺的发展，微生物电化学技术相较于传统生物脱氮工艺，具有阳极污泥产量低、能量消耗少、灵活性高、操作简单、可以实现绿色生产等优点，此技术为新型脱氮工艺的开发提供了新思路。因氨氮的吉布斯自由能高于氮分子的自由能，所以氨氮可通过电化学法转化为氮气。因此本文考虑建立微生物电化学体系，通过调控外加电势使氨氮转化为无害化气体氮气，最终达到绿色脱氮的目的。

文章以含 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的试验氨氮废水 ($\text{pH} = 7.5$) 为研究对象。初始在阳极引入无纺布紧密包裹的厌氧氨氧化污泥，通过构建氨氧化—单室厌氧微生物电解池耦合体系以及利用阳极内部添加吸附材料形成新型“三明治”功能性阳极的方式，成功启动氨氧化反应。探讨了两个系统下的工艺性能、生物-电化学特性、反应机理，并对其系统功能微生物结构演替进行了深入的探索。本论文主要内容包括以下几个方面：

(1) 构建的碳毡生物阳极（运用无纺布紧密包裹接种微生物），在氨氧化—单室厌氧微生物电解池耦合体系中实现 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为氮气的过程。不同外加电势的施加对氨氮的氧化产物具有显著的差异。随着外加电势从 $+0.8 \text{ V}$ 降低到 $+0.3 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)，氨氧化率从 65.20% 增加到 94.72%，总氮 (TN) 去除率从几乎为 0 增加到 88.0%。在 $+0.3 \text{ V}$ 时，氨氮 48 h 实现在阳极上直接氧化为 N_2 的反应，阴极同时发生氢释放反应。根据 16S rRNA 分析，污泥已经从最初引入的厌氧氨氧化污泥转化为 *SWB02* sp.、*Nitrospira* sp.和 *Bryobacter* sp.等，此优势菌属在氨氧化过程中发挥了关键作用。本文为废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除和制氢提供了新思路。

(2) 为克服氨氮与氨氧化—单室厌氧微生物电解池耦合体系接触时间较长的问题，本文设计出具有优异吸附性能的改性 NaCl 斜发沸石，将其填充至阳极内部，形成新型“三明治”功能性阳极。新型“三明治”功能性阳极实现阳极氨氧化 ($+0.3 \text{ V}$) 的速率远高于不加斜发沸石的对照组，完成氨氧化反应所需时间缩短至 28.5 h，氨氧化率达到 96.01%，其中 NaCl 斜发沸石仅提供 NH_4^+ 向阳极迁移的驱动力。证明添加在新型“三明治”功能性阳极内的 NaCl 斜发沸石吸附剂是加速此耦合体系脱氮的关键因素。斜发沸石充当“电子传递体”，为提高电子传递速率提供了一种新方法。

目录

第一章 绪论.....	1
1.1 环境水体中的氮素污染及其危害.....	1
1.2 生物脱氮技术及应用工艺.....	2
1.2.1 基本原理.....	2
1.2.2 应用工艺.....	4
1.2.3 生物法脱氮存在的缺陷.....	9
1.3 微生物电化学系统脱氮.....	9
1.3.1 MES 去除含氮废水的基本原理	10
1.3.2 MES 处理含氮废水的优势	12
1.3.3 影响 MES 脱氮的因素	13
1.4 本课题的研究目的及内容.....	13
1.4.1 本课题的研究目的.....	13
1.4.2 主要研究内容.....	14
第二章 实验装置材料与amp;方法.....	15
2.1 实验部分.....	15
2.1.1 实验装置.....	15
2.1.2 生物碳毡阳极预处理.....	16
2.2 厌氧氨氧化污泥及合成培养液.....	16
2.2.1 阳极接种污泥.....	16
2.2.2 实验配水.....	16
2.3 实验仪器和试剂.....	18
2.3.1 实验仪器.....	18
2.3.2 实验试剂.....	19
2.4 实验分析项目及方法.....	20
2.4.1 常规分析.....	20
2.4.2 循环伏安扫描（CV 扫描）	20
2.4.3 扫描电子显微镜（SEM）	20
2.4.5 微生物群落分析.....	20
2.5 实验方案.....	21
第三章 氨氧化—单室厌氧微生物电解池耦合体系工艺研究及脱氮机理分析.....	23

3.1 引言	23
3.2 实验设置	23
3.2.1 实验装置	24
3.2.2 阳极污泥驯化	24
3.3 不同外加电势下阳极氨氧化效果和产物分析	24
3.4 循环伏安分析	29
3.5 载体上生物膜形成的 SEM 表征	30
3.6 生物群落结构分析	31
3.6 电子流向路径	34
3.7 本章小结	35
第四章 氨氮在功能性阳极上实现吸附和生物降解	37
4.1 引言	37
4.2 “三明治”功能性阳极构造模型设想	38
4.3 改性斜发沸石的制备	39
4.3.1 实验材料与方法	40
4.3.2 分析方法	40
4.4 三种斜发沸石样品的表征	40
4.4.1 XRD 图谱	41
4.4.2 SEM 表征	41
4.4.3 BET 表征	42
4.5 氨氮在沸石上的吸附	43
4.5.1 吸附等温线	43
4.5.2 吸附动力学	46
4.6 NaCl 斜发沸石加速氨氧化速率及机理分析	49
4.7 本章小结	53
第五章 结论与展望	55
5.1 结论	55
5.2 展望	56
参考文献	57
发表论文和参加科研情况	65
致谢	67

第一章 绪论

1.1 环境水体中的氮素污染及其危害

氮素是自然界动植物维持生长的关键物质，是组成蛋白质、遗传因子等关键有机分子的基本元素。自然界中的氮素普遍以游离态氮（ N_2 ）和化合态氮（ KNO_3 等无机物及各种含氮有机物）两种形式存在。生物作用可使氮素在这些形态之间互相转化，从而构成氮素循环。然而，近些年来，氮素循环被逐渐破坏，人类活动向陆地生态系统输入的过量氮素在区域范围内严重恶化水质^[1]。总氮（TN）的具体含义是指水环境中以无机氮和有机氮形式存在的氮素的总量，是衡量水体富营养化的重要指标之一。通过使用土壤和水评估工具（Soil and Water Assessment Tool，SWAT）模拟大型河流流域所有已知人为源的氮排放和运输过程，发现TN污染物负荷的最主要来源是农作物生产，其次是化粪池、集中动物饲养场作业、城市污水处理厂、工业和分散动物饲养场作业^[2]。由于氮营养物质的过量排放，我国面临水污染治理难度大的严峻挑战，如何经济高效地去除含氮废水已经成为我国乃至全世界水污染控制的一个重要探索方向。

水体中含氮污染物主要为 NH_4^+-N 、 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 。在废水和地表水处理系统中， $NO_2^- -N$ 是无机氮中最不普遍的形式^[3]。在过去的六十年中，由于工农业的快速发展，氮对我们环境的输入大大增加，自然水环境中的氨氮含量显著增加^[4]。地下水中的高负荷氨氮除了本身是一种重要的环境污染物外，还表明水体中可能存在来自住宅和农业的更危险的其他污染物。然而，地下水更新循环速度慢，一旦受到某些污染就变得难以治理。所以地下水中氨氮浓度的变化更是一个地区存在严重地下水污染的有用预警指标^[5]。中国河流水质面临严峻挑战，农业耕地的地表径流和城市污水处理厂排放的中水都检测出高浓度的硝酸盐类物质，在对我国河流水质抽检中发现约有 7.83% 的河流样品的硝酸盐含量超出国家规定标准（ $45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）^[6]。

当水体中含有过量氮元素时，氮素会刺激硝化细菌的生长，大量硝化细菌在转化氮素的同时大量消耗水体中的溶解氧（DO），引起水体中其他水生生物缺氧，导致水体水质的进一步恶化。大量人为源的氮排放导致营养过度富集也是引发水生生态系统中蓝藻和水华现象发生的经典触发机制之一^[7]。另外，过量的氮负荷会对鱼类和其他水生动物产生毒性，尤其是在富营养化程度高的水体中，游离态氮的不断累积会进一步诱发水生动物氨中毒。硝酸盐和亚硝酸盐

可诱发高铁血红蛋白症和胃癌^[8]，影响水生生物甚至人类的健康。

1.2 生物脱氮技术及应用工艺

氮污染具有多种危害，因此如何有效控制氮污染引起了各界研究人员的关注。在废水脱氮处理技术体系中，脱氮工艺可总体分为两大类，一种是通过物理和化学手段实现氮去除的物化法脱氮，另一种是通过生物处理技术支撑的生物法脱氮。物化法脱氮快速高效优势的背后通常存在工艺复杂繁琐，运行成本高，容易产生固体废物作为二次污染等缺点，以至于难以推广投产。生物方式处理废水以去除氮污染是一种绿色高效的策略。生物脱氮技术是应用最广泛和被公认为最清洁有效的废水脱氮技术，生物脱氮技术的伴随着研究成果的报道在不断的完善和发展^[9]。

1.2.1 基本原理

一般生物法脱氮是运用自然界的氮素循环原理，通过人工干预污染控制，实现氨化作用、硝化作用和反硝化作用，在三者作用下共同完成脱氮。传统生物脱氮技术基本原理如图1-1所示。

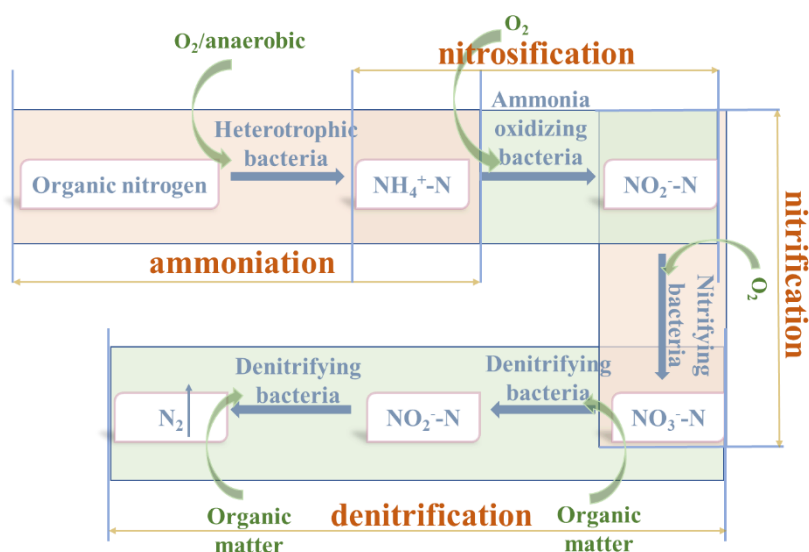


图1-1 传统生物脱氮技术基本原理。

Fig.1-1 Basic principles of conventional biological nitrogen removal technology.

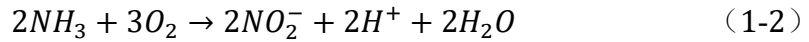
首先，有机氮污染物可被特定微生物催化为无机污染物 $\text{NH}_3\text{-N}$ ，这一过程叫做氨化作用，也叫做矿化过程。因此，废水脱氮的主要任务是去除无机氮^[10]。当 DO 浓度 $\geq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，氨氮先通过亚硝化细菌催化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ，随后在硝化细

菌作用下转化为 NO_3^- -N，这个过程叫做好氧硝化作用。当 DO 浓度 $< 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，并且会额外投加碳源作为反硝化细菌生长所需的能量，随后反硝化细菌在低 DO 条件下将 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 还原成 N_2 。这一过程叫做厌氧反硝化作用。通过上述过程,就使接种污水达到了脱氮效果^[11]。具体化学反应式如下：

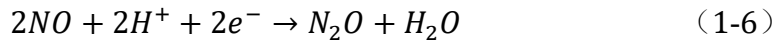
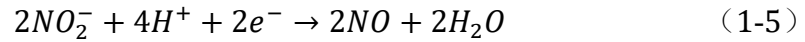
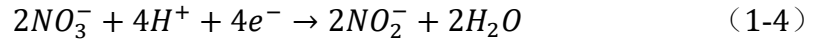
氨化反应：



硝化反应：



反硝化反应：



上述过程都需要在特殊运行参数下才可顺利进行^[3]，这些脱氮过程将含氮污染物转化为几种不同状态下的氧化物。废水的生物处理法是基于微生物群落结构中的微生物组合活性进行的，不同脱氮过程涉及到不同的微生物功能和不同的代谢反应，从而导致不同的脱氮方式有不同的脱氮效率。因此，微生物群落中的生物物种和分子水平上的生物去除过程对于研究氮污染的去除有至关重要的作用。

污水处理中的有机氮主要以蛋白质形式存在^[12]，有机氮化合物在氨化反应中氨化细菌的作用下发生肽链断裂从而被降解为多肽、氨基酸等含氮化合物，随后脱氨基过程将简单氮化合物中脱落下的氨基转变为 NH_4^+ -N，从而释放出氨。参与氨化反应的细菌叫做氨化细菌。在不同 DO 浓度下，均有不同的微生物降解有机含氮化合物。因此，氨化细菌有很多种类，其中氨化作用较强的有 *Brevundinonas dininuta*, *Enterobacter aerogenes*, *Alcanligen faecalis*, *Bacillus Cohn*, *Psesudanonas*, *Proteus*, *Micrococcus*, *Delftia acidovorans* 等^[13]。氨化细菌能够加快氮素在自然环境中的迁移转化速率，尤其是在富营养化水体治理中具有显著效果，另外其还被广泛应用于人工湿地、河流及水产养殖等领域。

高氨氮出水现象有可能是有机氮释放形成氨氮所致，从而使水体中氨氮含量更高。因此，将通过微生物降解有机氮同时释放氨氮视为适当评估硝化作用和脱氮效率的重要步骤^[14]。整个生物脱氮过程就是氮的分解还原反应。在硝化

和反硝化反应过程中，脱氮效率会受到反应温度、DO浓度、pH值、污泥龄、进水碳氮（C/N）比、碳源和循环比等的影响^[15]。硝化作用更普遍地被定义为氮的还原形式向氧化形式的生物转化^[16]。在生物脱氮系统中，足够的DO浓度和污泥龄能够保证硝化细菌的增长速度，细菌量的快速增长才能确保整个脱氮反应可以顺利进行。氨氮的氧化通常在自养型细菌的硝化作用下分两个阶段完成。其中，参与亚硝化过程的细菌主要有 *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosogloea* 等，参与硝化过程的细菌主要有 *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*, *Nitrospira* 等。自然界也存在一些异养型硝化细菌，但与自养型细菌的硝化作用相比，异养型硝化作用较弱，在生物脱氮中作用不大^[17]。反硝化细菌（一般都是异养菌，大多属于兼性细菌）在缺氧或厌氧状态下，以 NO_3^- -N 中的氧分子作为电子受体，以水体中的大量有机物作为电子供体，有机物同时作为微生物生长所需的碳源，为此提供充足能量^[18]。在氮循环中，水体、土壤中存在的离子态氮以 N_2 形式返回大气的生物过程主要是依靠反硝化作用完成的。自然界最普遍的反硝化细菌有 *Pseudomonaceae*, *Alcaligenes*, *Neisseriaceae*, *Nitrobacteraceae*, *Rhodospirillaceae*, *Bacillaceae*, *Cytophagaceae*, *Spirillaceae*, *Rhizobiaceae*, *Halobacteriaceae* 等^[19]。上述反硝化细菌都各具特性，各自具有环境优势，因此深入研究每个微生物的特异性功能基因非常重要。

1.2.2 应用工艺

随着生物脱氮技术的深入研究和日益成熟，氨氮废水的氮素脱除效率逐渐提高，世界各国相继提高了污水出水水质标准，生物脱氮可以通过三个独立的过程（即氨化反应过程、硝化反应过程和反硝化反应过程）将污染水体恢复至正常状态。但其在生物脱氮实际运行过程中暴露出大量的问题，经过研究人员的理论和实验探究，提出一些突破传统技术的脱氮处理的新思路，并对此进行了多项行之有效的研究，目前涌现出一大批应用处理工艺。

三段生物脱氮工艺将独立的氨化作用、硝化作用和反硝化作用三个阶段的工艺相结合，每一阶段完成后含氮废水将在独立的沉淀池中完成污泥回流后进入下一阶段进一步处理。第一阶段中，好氧曝气池主要进行分解有机物和将有机氮转变为 NH_4^+ -N 的反应。第二阶段中，硝化池的主要作用是在好氧环境下利用硝化细菌将 NH_4^+ -N 氧化，使之转变为 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N，同时该反应需维持一定的碱度。第三阶段中，在缺氧和外加碳源（如： CH_3OH ）条件下，利用反硝化池内的反硝化细菌将使 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 还原为 N_2 ，此反硝化池安装搅拌装置使污泥混合液呈悬浮状态。三段生物脱氮工艺流程示意图如图1-2所示。由于

三段生物脱氮工艺分别在各自最适宜条件下运行，因而脱氮处理效率高。但是，由于这种方法需要在反硝化步骤中添加碳源，因此处理后的出水 COD 可能会超标。此外，各阶段的沉淀池单独建设，导致在实际应用中该工艺占地面积大和建设投资成本高。

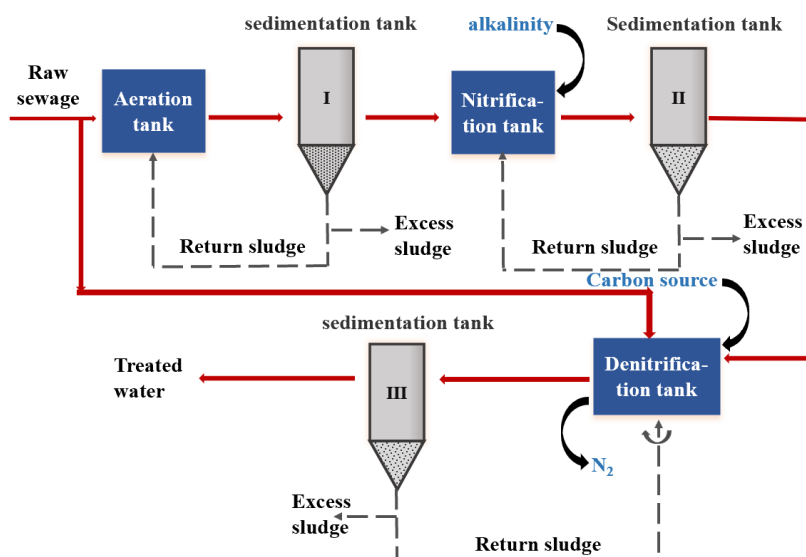


图1-2 三段生物脱氮工艺流程示意图。

Fig. 1-2 Schematic diagram of the three-stage biological denitrification process.

缺氧/好氧（Anoxic/Aerobic）生物脱氮工艺，简称 A/O 生物脱氮工艺。A/O 工艺又称为前置缺氧反硝化生物脱氮工艺，可简单理解为将缺氧池（A 池）置于工艺的前端并与后段好氧池（O 池）进行串联的系统。在前段 A 池中，反硝化和去碳反应所需碳源由原废水中的有机物提供，故此系统无需外加碳源。后段 O 池中完成硝化和去碳反应，反应器内产生的一部分 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 通过内循环转移至缺氧池中， NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 中的氧分子作为电子受体再次进行反硝化反应，使反硝化细菌更好地进行呼吸和生命活动，从而达到脱氮目的。A/O 工艺流程示意图如图1-3所示。该过程采用 A 池前置，O 池后置，硝化液回流，使得反硝化反应充分进行，污水处理效果良好。同时工艺流程简单，大大节省了工艺建筑成本。但是，该工艺有一个限制性的缺点，若要提高脱氮效率就需要更大的硝化液内循环比，这就直接导致了该工艺的动力能耗的升高，需要投入更多的运行成本。另外，曝气 O 池的内循环液中会残留部分 DO，使 A 池在运行全过程中无法保持理想的缺氧状态，导致其脱氮效果下降。

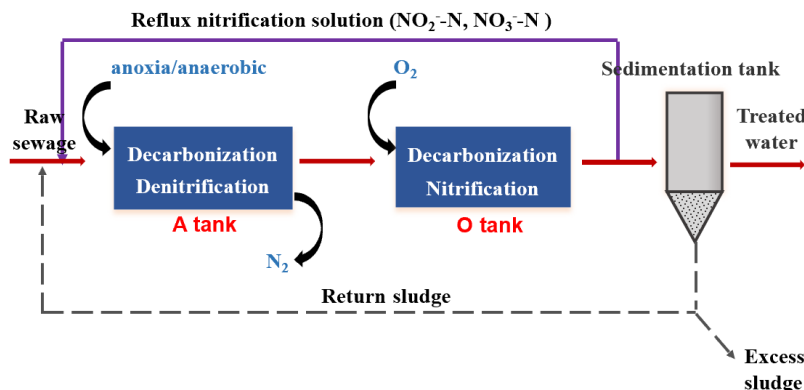


图1-3 A/O 工艺流程示意图。

Fig.1-3 A/O process flow diagram.

A-A-O 脱氮法 (Anaerobic-Anoxic-Oxic) 又称 A^2/O 法。 A^2/O 工艺的最大优势是将废水中的氮、磷同步去除, 该工艺普遍用于污水的二级、三级处理, 或者用于中水回用过程。A-A-O 脱氮法是可以看作是 A/O 脱氮法的优化工艺, 可以理解为在 A/O 工艺前端增加了一个厌氧池, A-A-O 分别代表厌氧池、缺氧池和好氧池, 该工艺将同步脱氮除磷分三个阶段完成。原污水和来自沉淀池含磷回流污泥首先进入厌氧反应器进行有机物氨化和释放磷反应。然后污水进入缺氧反应器, 主要实现反硝化脱氮过程和接受来自好氧反应器的内循环回流硝化液。最后混合液进入好氧反应器, 可实现废水中的硝化反应, BOD 去除和吸收磷等多项功能。A-A-O 脱氮法工艺流程示意图如图1-4所示。A-A-O 工艺作为最简单的同步脱氮除磷废水处理方法之一, 可以达到有机物、氮、磷目标污染物高去除率, 污泥沉降性能良好, 具有较好的冲击负荷的效果。但是, A^2/O 体系中的聚磷菌、硝化菌和反硝化菌具有不同的生长特性和抗负荷能力, 三种细菌在污泥中的生存属于竞争关系, 很难保证脱氮、除磷细菌同时具备高活性, 因此脱氮除磷不能同时高效进行。

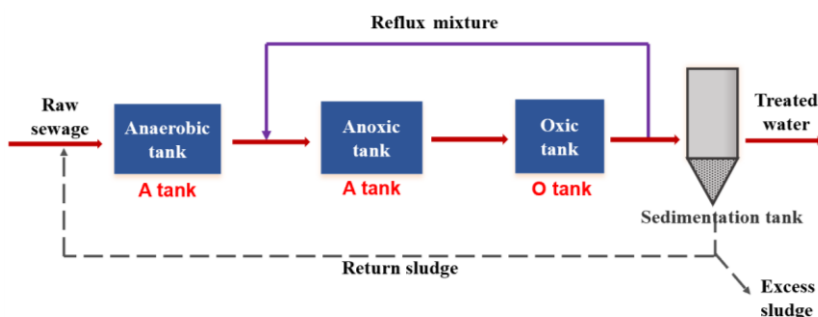


图1-4 A-A-O工艺流程示意图。

Fig.1-4 A-A-O process flow diagram.

传统废水生物脱氮技术主要是基于硝化-反硝化原理。序批式活性污泥法（Sequencing Batch Reactor Activated Sludge Process）又称为 SBR 工艺。SBR 反应池只需一个反应器，此反应器兼有调节池、曝气池、生物降解池和沉淀池的功能，不再额外设置沉淀池和污泥回流装置。在使用 SBR 工艺法的废水处理中，处理装置依次设置为：格栅→沉砂池→初沉池→SBR 反应池，如图1-5所示。SBR 反应器运行过程分为 5 个阶段：进水→曝气→沉淀→滗水→闲置，这 5 个阶段实行间歇周期运行。通过运行条件的调节，可以人为的实现好氧、缺氧或厌氧环境的交替，使各种微生物在最有利的条件下自身繁衍的发挥作用。SBR 反应池占地面积较小，可较好节省场地空间，但此工艺对设备自控要求高，若运行管理得当，处理后的水质会优于连续式生物处理法。

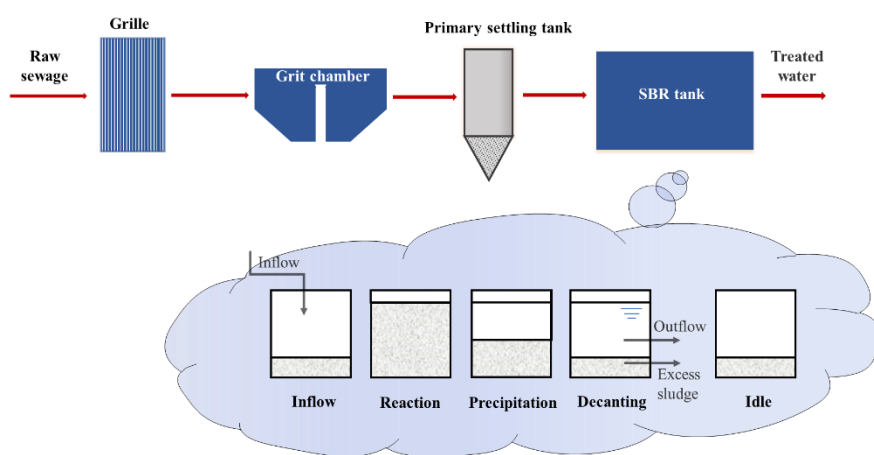
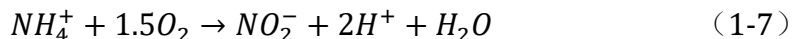


图1-5 SBR工艺流程示意图

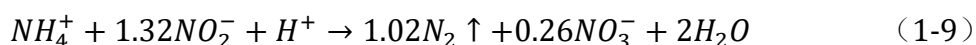
Fig.1-5 SBR process flow diagram

同步硝化反硝化（simultaneous nitrification and denitrification, SND）工艺打破了传统脱氮工艺中硝化反硝化分两段进行的局限性，简化了冗杂的工艺过程和操作难度，实现了硝化过程和反硝化过程在同一反应器中同步完成。SND 工艺相较于其他传统脱氮工艺的优势在于，反硝化反应的底物是硝化反应的产物，反硝化反应产生的碱可以维持硝化反应所需要的碱度，在整个反应过程中酸碱度处于平衡状态不需人为干预。

短程硝化脱氮（Single reactor for High activity Ammonia Removal Over Nitrite, SHARON）新型生物脱氮工艺适用于处理高浓度、低 C/N 比的含氮废水，通常用在预处理或旁路处理中，由荷兰 Delft University of Technology 在 1997 年提出。在同一个 SHARON 反应器中可以实现有氧状态下自养亚硝化菌将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ，随后由有氧状态转变为无氧状态后异养反硝化菌将 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 转化为 N_2 ，同时达到较高处理效率。其化学反应式表示为：

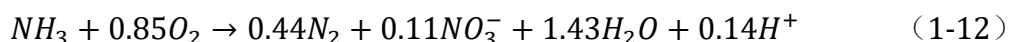
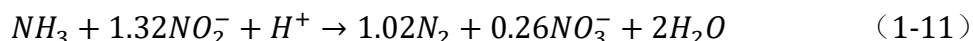
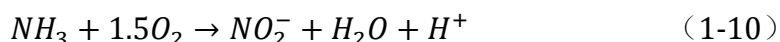


厌氧氨氧化（Anaerobic ammonia oxidation, Anammox）工艺由荷兰 Delft University of Technology 在 1990 年提出。厌氧氨氧化反应的电子供体为 NH_4^+-N ，利用 $NO_2^- -N$ 作为氧化剂将 NH_4^+ 氧化为 N_2 。与以往的工艺不同的是，该工艺选用 $NO_2^- -N$ 代替氧分子，改变了末端电子受体，同时以 $NH_4^+ -N$ 作为电子供体代替有机物，其化学反应式表示为：



厌氧氨氧化工艺具有与传统生物脱氮工艺的完全不同的理论概念，使反应热力学上 $NH_4^+ -N$ 氧化为 N_2 的预测转变为现实^[20]。目前被广泛应用于工业废水、垃圾渗滤液、沼液等高浓度含氮废水生物处理中。Anammox 菌属于革兰氏阴性细菌，颜色呈红色，业内对 Anammox 菌俗称“红菌”。目前已发现的 Anammox 细菌有 6 个属，分别为：*Candidatus Brocadia*、*Candidatus Kuenenia*、*Candidatus Anammoxoglobus*、*Candidatus Jettenia*、*Candidatus Anammoximicrobium moscowii* 和 *Candidatus Scalindua*。Anammox 工艺可以较好减少碳源和能源的消耗，避免去除外加有机物。同时该反应产酸量较小，产碱量为零，较好防止二次污染。但 Anammox 菌对生存环境要求严苛，在污泥中生长速率缓慢，细胞产率低。如何快速富集 Anammox 菌，保证运行系统内生物量稳定，值得进一步探索。

单级全程自养脱氮（Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON）工艺，由荷兰 Delft University of Technology 在 2002 年提出并研发。CANON 工艺是将 Sharon 工艺和 Anammox 工艺进行完美结合的新技术，同样适用于处理高浓度、低 C/N 比的含氮废水，能够在完全无机的条件下进行。当该体系处于低氧环境时，氨氧化菌将体系中部分 $NH_4^+ -N$ 氧化为 $NO_2^- -N$ ，这样体系中同时含有 $NH_4^+ -N$ 和 $NO_2^- -N$ ，再通过 Anammox 菌的厌氧氨氧化过程将其转化为 N_2 ，从而实现氮去除。其化学反应式表示为：



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/035200023233011333>