

Present Situation and Trend of Research on High Nitrogen Organic Wastewater

Hui'e Wang, Wei Jia, Xueying Wang, Bin Chen

Ningxia Industrial and Commercial Vocational and Technical College, School of Energy and Chemical Engineering, Yinchuan Ningxia
Email: huie1998@163.com

Received: Apr. 6th, 2020; accepted: Apr. 21st, 2020; published: Apr. 28th, 2020

Abstract

The production process of many chemical products will produce a large number of high concentrations. Excessive nitrogen-containing wastewater discharged into water system will lead to eutrophication of water body and harm human beings and biodiversity. In the future, the treatment of refractory organic wastewater with high nitrogen content will move towards the direction of low energy consumption, low material consumption, low cost, high efficiency of treatment effect, no secondary pollution and recycling of resources, simple process and operation.

Keywords

Wastewater Containing Nitrogen, Eutrophication, Biodiversity, Degradation, Secondary Pollution, Recycling

高含氮有机废水研究的现状及趋势

王惠娥, 贾薇, 王学英, 陈彬

宁夏工商职业技术学院能源化工学院, 宁夏 银川
Email: huie1998@163.com

收稿日期: 2020年4月6日; 录用日期: 2020年4月21日; 发布日期: 2020年4月28日

摘要

许多化工产品的生产过程都会产生大量高浓度含氮废水。过量的含氮废水排入水系将导致水体富营养化, 危害人类及生物多样性。未来难降解高含氮有机废水处理必将朝着低能耗、低物耗、低成本、处理效果高效、无二次污染以及资源化循环利用, 工艺、操作简单等方向迈进。

关键词

含氮废水, 富营养化, 生物多样性, 降解, 二次污染, 资源化循环利用

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 许多化工生产过程如: 石油化工、煤化工、制药、染料、日化、有色金属化学冶金工艺以及垃圾渗滤液等都会产生大量高浓度含氮废水。过量高浓度含氮废水排入水系将导致水体富营养化, 同时, 被氧化生成的硝酸盐和亚硝酸盐会严重影响水生生物甚至人类的健康。高含氮有机废水的过量排放, 也会导致地表水、甚至地下水出现富营养化, 进而破坏水生动植物的生态环境, 造成水中生物大量死亡, 甚至影响人类的正常生活以及身体健康。

随着煤化工产业经济的快速发展, 随之带来的是含氮污染源的逐渐增多, 势必造成排放量增大, 污染更加严重! 含氮废水排入水中, 深层水体生物进行光合作用很困难, 首先导致深层水系动植物的减少和腐烂, 好氧菌群落衰减。死亡的藻类、微生物腐烂分解造成水体中的溶解氧被很快地消耗, 导致水体发臭, 需氧动植物很难生存下去, 整个水系就会进入恶性循环状态。政府污水处理负担加重, 水处理投入费用将不得不加大。

非但如此, 一些企业产生的废水含有重氮基(N=N 双键或 NN 三键), 如宁夏天长民爆器材厂生产产生的废水, 含有大量的重氮基团, 这种废水运用常规含氮废水处理方法不能消除重氮基, 有重氮基存在的废水毒性比之普通含氮有机废水大, 废水一旦排入水体或渗入土壤, 浓度达到一定水平, 将使水中生物全部死亡, 土地也会寸草不生, 这种废水基团靠自然力量消除周期很长, 随着雨水和地下水系的蔓延只会导致更大面积水系和土壤的污染! 这种污染如果在小范围内反复富集到一定程度, 在时机条件具备的情况下将会发生重大安全事故。

对于人类长期接触这种重氮废水会产生非常严重的后果。如果皮肤接触必须赶快脱去污染的衣着, 用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤否则会得皮炎, 渗入皮肤会对血管血液产生影响。人眼一旦接触到必须提起眼睑, 用流动清水或生理盐水冲洗, 及时就医。如果人吸入要迅速脱离现场到空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如果严重的造成呼吸困难, 就要输氧。如若呼吸停止, 立即进行人工呼吸, 立刻就医。长期在此环境中生活皮肤病、眼病、肝病、消化道等疾病的发生会增加, 人的寿命也会大大缩短。

2. 污水处理国内外现状

水是人类必不可少的资源之一。世界人口的剧增和水资源的相对缺乏, 地球将面临越来越严重的水环境污染问题[1]-[6]。

西方一些发达国家, 很早就实现了工业现代化, 相应的环境问题特别是水资源污染的问题也较早的显现出来。十九世纪以来, 一些经济发达国家相继出现了环境污染和社会公害等问题。这些国家政府高度重视, 并且投入了大量的人力、物力、财力, 进行污水处理的研究, 建设了大量污水处理厂。

美国是目前世界上污水处理厂最多的国家, 平均每 5000 人就有 1 座污水处理厂, 其中 78% 为二级生物处理厂; 英国共有污水处理厂大约 8000 座, 平均 7000 人 1 座, 几乎全部是二级生物处理厂; 日本城

市污水处理厂约为 630 座, 平均 20 万人一座, 但其中二级处理厂及高级处理厂占 98.6%; 瑞典是目前世界上污水处理设施最普及的国家, 其下水道普及率占 99% 以上, 平均 5000 人 1 座污水处理厂, 其中, 91% 为二级生物处理厂[7]。

这些国家的经验表明, 大力兴建二级污水处理厂对改善水体卫生情况起了很大的作用, 这些国家在研究水处理的新理论和新工艺的同时, 也重视污水处理自控系统的研究, 先后投资研究高效型、智能型、集约型污水处理设备和自动化控制仪表。一些发达国家经过几十年的努力, 污水处理率已经达到了 80%~90%, 成功的解决了来自于城市和工业的水污染问题。同时一些国家开始重视污水的回用, 如以色列的污水回用率达到了 100%。

同发达国家相比, 我国的污水处理起步较晚, 无论数量、规模、普及率还是机械化、自动化程度, 都存在着较大的差距。目前, 还处于发展阶段。前几年国家环境保护总局曾对我国 55 个城市的 5000 多套工业废水处理设施进行了大规模的调查。结果表明, 运行效果好的只占不到一半, 而建成后没能运行或处理能力达不到设计能力一半的设施竟占一半以上。所以, 我国的污水处理技术还处于较低的水平。

另外, 我国经济发展水平不均衡, 资金匮乏, 投资力度不足等诸多因素, 导致目前发达国家大批水处理企业大举进军我国水处理市场。国内某些城市污水处理厂全套引进国外的设备和技术, 虽然取得了很好的效果, 但全部引进国外技术存在以下问题: 1、引进费用昂贵; 2、维护费用昂贵, 维护不方便; 3、没有结合我国的国情; 4、不利于培养我国的相关专业的工程技术人员。为了改变我国污水处理技术现状, 政府和研究机构都倾注了较大的注意力, 非常重视开展这方面的研究。国家自然科学基金列出专项资金支持开展污水处理的研究。

3. 含氮废水处理技术现状及发展趋势

含氮废水处理方法有两大类, 一类是物理化学处理方法, 如: 蒸馏法、气体吹脱法、反渗透过滤法、膜吸收法、离子交换法、折点加氯法、电化学处理方法等[7]; 另一类是生化处理技术[8] [9], 主要是借助好氧菌和厌氧菌的硝化和反硝化作用。传统的生化脱氮技术[10], 虽然理论研究和实践技术很成熟, 但由于自身原因存在一定的缺陷。

在我国, 含氮废水主要来源于农林灌溉废水和工业废水, 其中工业含氮废水量大、浓度高、分布集中, 是我国急需研究的主要含氮废水处理来源。由于我国含氮废水处理领域起步较晚, 而每年含氮有机废水排放量又大, 目前还需要加强对含氮废水处理工艺的研究, 现在我国含氮废水处理领域主要面临氮去除不彻底, 处理能耗物耗高, 成本大等问题。因此, 随着社会可持续发展对环保要求越来越高, 我们需要一方面对现有的处理技术做出更多的工艺优化、技术改进提高处理效率降低处理成本; 另一方面探讨开发出更多科学、高效、低成本既能去除含氮物质, 又能资源化回收利用处理废水的技术。

低浓度含氮废水主要来自牲畜废水、生活污水、少部分工业废水。目前针对低浓度氨氮废水高效脱氮技术主要分为物化法和生化法, 处理有机和无机低浓度含氮废水技术主要有生化技术、离子交换法、折点加氯法、化学沉淀法等。

人工湿地污水处理技术是近年来受到广泛关注的一种污水生态处理方法, 具有强去除氮磷污染物能力、基础运行成本低、抗冲击负载等优点。2010 年环保部颁发的《人工湿地污水处理工程技术规范》, 表明人工湿地污水处理技术已受广泛关注[11], 但是, 也存在一些没有解决的问题。

电化学法[12]处理含氮废水是近几年出现的一种处理方法, 已经受到国内外相关领域的普遍关注。氮的去除主要有两种方式: 一、简介电化学氧化方式, 首先在阳极处氯离子被氧化变成游离氯, 作为一种强化剂溶解在废水中, 然后与氨氮反应将氨氮氧化去除; 二、直接电化学氧化方式。

国内外关于电化学氧化法处理复杂含氮废水已有一定研究成果, Lee 等使用电化学法处理低浓度含

氮水质[13], 得到结论: 电化学法能短时间内去除模拟污水中的氮源, 且该过程经拟合发现为一级反应。徐丽丽等人研究了不同电极材料对电氧化法处理含氮废水的氨氮去除效果[14]。这些研究结论都表明电氧化可以有效的脱除氮, 对其他污染源如 COD 和 S 也有很好的去除作用; 另外, 还可以去除生物废水中的一些有毒物质。与其他废水处理技术相比, 电化学有其独特的优点, 电化学法不需要加入化学药剂; 可以单独处理废水, 也可以联合其他方法处理废水: 自动化操作能力强, 无二次污染; 电化学法是处理氨氮废水的一种新型趋势。

随着科技社会的发展以及人类环境保护意识越来越强, 如何将污染物能源化再利用、资源化再回收, 提高废水处理能力和效益, 降低物耗能耗以及处理成本已经成为水处理行业的一个焦点。生物脱氮技术主要是利用微生物的脱氮活性, 而传统生物脱氮技术通常存在氨氮负载过高导致出水浓度不达标, 有机物被大量消耗, 剩余污泥大幅度增加, 消耗大量能量等问题。有学者发现一些微生物不仅可以去除氨氮物质还可以去除硫化物, 例如脱氮硫杆菌[15]、脱氧硫小硫菌等。生物脱氮法脱氮过程不仅受到微生物其自我转化能力影响还受一些其他因素的影响, 如废水中其他污染元素的影响。An Shjiie 等[16]人认为废水里硫化物的浓度会影响脱氮效率。厌氧氨氧化菌[17]在低氧条件下可以同时分解含氮化合物以及硝酸盐, 此外厌氧氨氧化菌在缺氧条件下甚至可以利用空气组分中的二氧化氮分解含氮化合物和硝酸盐。此外, 越来越多研究表明, 氨氮源的硝化反应除主要由自养菌完成以外, 还可以由一些特殊异养菌完成; 而反硝化过程不只可以在缺氧条件下进行, 一些细菌也能在氧量充足条件下完成反硝化过程。借助于这些新型微生物的特性深入研究, 以及现代微生物学技术的发展, 近年来在以微生物作为主要组成部分的传统微生物技术的基础上逐渐发展了短程硝化、反硝化技术、生物膜 SBR 法、A/O 新工艺、厌氧氨氧化技术等新型生脱氮技术[18] [19] [20] [21]。

根据含氮废水中氮浓度的高低, 以及废水中氮的存在形式即有机态氮或无机态氮, 往往会选择不同的废水处理技术。一般说来, 简单生物脱氮技术、折点加氯法、化学沉淀法等常用来处理低浓度有机含氮废水; 人工湿地技术、电化学法、气提吹脱法、一些新型生物脱氮技术等则常用来处理中高浓度氨氮废水。实际上其中一些含氮废水处理技术既适合处理低浓度含氮废水, 又适合处理中高浓度的含氮废水; 这就需要实际应用中考虑实际情况, 综合考虑处理废水对象、处理要求、处理经济成本、环保要求等选择合适的含氮废水处理工艺。

近年来, 一些研究表明某些外部条件可以用于促进微生物针对废水的脱氮作用。如一些新发展起来的借助于外界条件促进氨氮氧化过程, 如超声氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化法等; 这些新型技术或多或少已经渐渐受到研究人员的关注, 并且做出了一定的研究, 但还需要进一步完善。

4. 结论

21 世纪以来, 各方面对保护水资源, 实现可持续发展呼声越来越强烈, 促使着人们加快关于氨氮废水处理技术的研究与推广应用。未来的难降解高含氮有机废水处理必将朝着低能耗、低物耗、低成本、处理效果高效、无二次污染以及资源化循环利用, 工艺、操作简单等方向迈进。

基金项目

宁夏回族自治区自然基金项目(2018AAC03199)。

参考文献

- [1] 张晓. 中国水污染趋势与治理制度[J]. 中国软科学, 2014(10): 11-24.
- [2] 刘欣凯. 国内外城市污水处理现状及展望[J]. 防灾博览, 2005(5): 25.

- [3] 任瑞丽, 乔龙. 城市水污染现状分析[J]. 长沙铁道学院学报(社会科学版), 2014, 15(2): 24-25.
- [4] 王啸宇, 崔杨, 陈玫君. 中国水污染现状及防治措施[J]. 甘肃科技, 2013, 29(13): 34-35.
- [5] 姚诚. 水污染现状及其治理措施[J]. 污染防治技术, 2009, 22(2): 87-90.
- [6] 曹霞霞, 熊建功, 陈盛明, 等. 天然高分子絮凝剂研究进展[J]. 重庆工商大学学报: 自然科学版, 2011, 28(6): 635-638.
- [7] Mook, W.T., Chakrabarti, M.H., *et al.* (2012) Removal of Total Ammonia Nitrogen (TAN), Nitrate and Total Organic Carbon (TOC) from Aquaculture Wastewater Using Electrochemical Technology: A Review. *Desalination*, **285**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.029>
- [8] Schmidt, I., Slikers, O., *et al.* (2003) New Concepts of Microbial Treatment Processes for the Nitrogen Removal in Wastewater. *Ferns Microbiology Reviews*, **27**, 481-492. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(03\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00039-1)
- [9] Limpiyakorn, T., Fuerhacker, M., *et al.* (2013) amoA-Encoding Archaea in Wastewater Treatment Plants: A Review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **97**, 1425-1439. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4650-7>
- [10] 姜瑞, 曾红云, 王强, 等. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(6): 131-134.
- [11] Hosono, T., Alvarez, K., *et al.* (2015) Nitrogen, Carbon, and Sulfur Isotopic Change during Heterotrophic (*Pseudomonas aureofaciens*) and Autotrophic (*Thiobacillus denitrificans*) Denitrification Reactions. *Journal of Contaminant Hydrology*, **183**, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.10.009>
- [12] Dvorak, L., Svojitka, J., *et al.* (2013) Nitrification Performance in a Membrane Bioreactor Treating Industrial Wastewater. *Water Research*, **47**, 4412-4421. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.053>
- [13] Ze, Q.D. and Sun, T.H. (2007) A Potential New Process for Improving Nitrogen Removal in Constructed Wetlands-Promoting Coexistence of Partial Nitrification and Anammox. *Ecological Engineering*, **31**, 69-78. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2007.04.009>
- [14] Ma, X.L., Wang, R.P., *et al.* (2012) Electrochemical Removal of Ammonia in Coking Wastewater Using Ti/SnO₂+Sb/PbO₂ Anode. *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 6012-6024.
- [15] Lee, J.K., Lee, K., Hong, S.H., *et al.* (2002) Residual Chlorine Distribution and Disinfection during Electrochemical Removal of Dilute Ammonia from Aqueous Solution. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **35**, 285-289. <https://doi.org/10.1252/jcej.35.285>
- [16] 徐丽丽, 施汉昌, 陈金奎, 等. Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 电极电解氧化含氨氮废水[J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2009-2013.
- [17] Zhao, Z., Qiu, W., *et al.* (2004) Nitrate Removal from Saline Water Using Autotrophic Denitrification by the Bacterium *Thiobacillus denitrificans* MP-11. *Environment Technology*, **25**, 1201-1210. <https://doi.org/10.1080/09593332508618387>
- [18] An, S.J., Kimberly, T., *et al.* (2010) Simultaneous Biodesulfurization and Denitrification Using an Oil Reservoir Microbial Culture: Effects of Sulphide Loading Rate and Sulphide to Nitrate Loading Ratio. *Water Research*, **44**, 1531-1541. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.037>
- [19] Khramenkov, S.V., Kozlov, M.N., *et al.* (2013) A Novel Bacterium Carrying out Anaerobic Ammonium Oxidation in a Reactor for Biological Treatment of the Filtrate of Wastewater Fermented Sludge. *Microbiology*, **82**, 628-636. <https://doi.org/10.1134/S002626171305007X>
- [20] 张英慧. SBR 短程硝化反硝化处理模拟高氨氮废水的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2008.
- [21] 刘吉明, 杨云龙. 短程硝化-反硝化生物脱氮技术研究[J]. 山西建筑, 2004, 30(8): 67-68.