

# 微污染水体异养硝化菌筛选研究进展

于鲁冀<sup>1,2</sup>, 刘攀龙<sup>1\*</sup>, 李廷梅<sup>2</sup>, 范 铮<sup>2</sup>

(1. 郑州大学水利与环境学院, 河南 郑州 450001;  
2. 郑州大学环境政策评价研究中心, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 简述了异养硝化菌的作用机制, 总结了常用的筛选方法和近年来从微污染水源中筛选出来的异养硝化菌种, 并归纳异养硝化菌的最佳培养条件, 为异养硝化菌的筛选研究提供理论基础。

**关键词:** 异养硝化; 筛选; 脱氮; 微污染水体

**中图分类号:** X172

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)09-0026-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.006

## Advances in isolation of heterotrophic nitrification bacteria from micro-polluted water

YU Lu-ji<sup>1,2</sup>, LIU Pan-long<sup>1\*</sup>, LI Ting-mei<sup>2</sup>, FAN Zheng<sup>2</sup>

(1. School of Water Conservancy and Environmental Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Research Center of Environmental Policy and Program Evaluation of Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** The mechanism of heterotrophic nitrifying bacteria is briefly introduced. The common denitrification methods and some heterotrophic nitrification bacteria discovered from polluted rivers in recent years are summarized. The optimum culture conditions of heterotrophic nitrification bacteria are also analyzed. It provides theoretical basis for the study of screening heterotrophic nitrification bacteria.

**Key words:** heterotrophic nitrification; isolation; denitrification; micro-polluted water

河流、湖泊水体中氨氮含量超标是我国水体污染的主要原因之一<sup>[1]</sup>, 氨氮超标引起水体富营养化, 直接威胁到当地的水环境和水生态安全, 因此作为水体污染的重要污染物之一, 受到人类的高度关注。目前, 国内外常用的污水脱氮的方法分为物理化学方法和生物脱氮方法。而生物脱氮具有设备简单, 运行成本较低, 且能高效而彻底地完成脱氮任务等优点, 被认为是最经济有效的脱氮方法。

传统生物脱氮理论认为, 生物脱氮是由自养型的硝化、亚硝化细菌和异养型的反硝化细菌共同作用完成。其中硝化、亚硝化细菌在有氧条件下将氨氮转化为硝态氮, 称为硝化作用, 兼性厌氧的硝酸盐还原菌将硝酸盐还原为氮气的过程称作反硝化作用。1949年, Quastel等<sup>[2]</sup>首次培养出产NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的硝化菌, 但直到20世纪80年代, Robertson等<sup>[3]</sup>在实验研究中, 利用选择培养基筛选出具有异养硝化-好氧反硝化作用的 *Thiosphaera pantotropha* 菌, 异养硝化概念才逐渐被人们所认可。不同于自养硝化, 异养硝化是微生物在利用有机底物的同时将氨氮转化为羟胺、亚硝酸盐和硝酸盐的过程, 并且异养硝化菌具有生长速度快、溶解氧浓度要求低、COD与氨

氮去除率较高等诸多优点, 异养硝化菌的研究越来越受到人们的重视。

## 1 异养硝化菌代谢途径

异养硝化菌在进行代谢过程中, 可进行无机途径也可进行有机途径。因此其作用底物可以是有机氮, 如丙酮酸肟、氧肟酸、*N*-烷基羟胺等, 也可以是无机氮, 如胺、酰胺等。Zhao等<sup>[4]</sup>用丙酮酸肟作为底物研究异养硝化菌的代谢途径, 丙酮酸肟经无机途径转化为羟胺和丙酮酸, 羟胺进一步分解生成亚硝态氮; 经有机途径, 丙酮酸肟直接分解成亚硝态氮。Robertson等<sup>[3]</sup>利用<sup>15</sup>N标记化合物和质谱确定氮转化的中间产物, 发现异养硝化菌进行硝化作用时, 利用无机氮和利用有机氮的硝化途径不同, 利用无机氮作为底物时, 中间产物是NH<sub>2</sub>OH, 而利用有机氮作为底物时, 中间产物是NHOH<sup>-</sup>, 硝化途径如图1所示。

传统工艺中, 硝化作用是在好氧条件下产生, 反硝化作用是在厌氧条件下产生, 这使得整个脱氮环节必须经过好氧和厌氧2个环节。异养硝化-好氧反硝化菌能够在好氧条件下进行反硝化作用, 使得

收稿日期: 2015-03-13; 修回日期: 2015-07-07

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2009ZX07210-002-002)

作者简介: 于鲁冀(1962-), 男, 硕士, 教授, 主要从事环境政策、环境规划、环境工程、环境微生物及环境影响评价相关研究工作, yuluji@126.com; 刘攀龙(1989-), 男, 硕士生, 研究方向为水污染理论与控制, 通讯联系人, lpl6955@126.com。

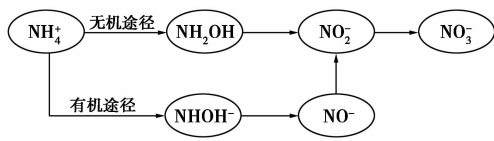


图1 异养硝化菌硝化途径

硝化作用与反硝化作用同时进行,除去  $\text{NO}_3^-$  的同时还消耗了  $\text{O}_2$ ,作用产物主要是  $\text{N}_2$ ,也有少量菌种产生的是  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[4]</sup>。

Richardson 等<sup>[5]</sup>在对异养硝化菌进行深入研究后,提出了较为详细的脱氮假想途径,认为硝化作用和反硝化作用的结合点在亚硝酸盐水平,在异养硝化菌代谢途径中,起作用的酶有氨单加氧酶(AMO)、羟胺氧化酶(HAO)、硝酸还原酶(NAR)、亚硝酸还原酶(NIR),其中起关键作用的酶为 AMO 和 HAO。氨氮在 AMO 作用下被氧化成  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,而 HAO 不仅能氧化羟胺成  $\text{NO}_2^-$ ,也能催化  $\text{NO}_2^-$  与羟胺合成  $\text{N}_2\text{O}$ ,经过一系列反应最终以氮气形式排出,相关酶如图 2 所示。

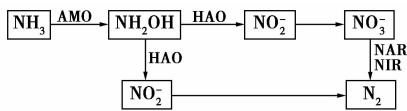


图2 异养硝化菌作用酶

### (1) 氨单加氧酶

AMO 既存在于自养型硝化细菌也存在于异养型硝化细菌,可直接利用的底物是  $\text{NH}_3$  而非  $\text{NH}_4^+$ ;对光敏感,紫外线的照射可以抑制其活性;可利用的底物范围很广,已知的底物有 40 余种。Moir 等<sup>[6]</sup>从脱 N 副球菌 Pd1222 中获得了部分纯化的氨单加氧酶,以 NADH、硫辛酰胺脱氢酶以及四甲基对苯醌为电子受体,监测细胞悬液或细胞提取液依赖于胺的氧消耗速率的方法来确定氨单加氧酶酶活。

### (2) 羟胺氧化酶

HAO 是一个单体蛋白,含有铁离子,不含血红素, $\text{Fe}^{3+}$  或者  $\text{Fe}^{2+}$  可激活羟胺氧化活性,但 EDTA 对其有明显抑制作用。异养硝化菌的 HAO 与自养型硝化细菌不同,可将羟胺转化为  $\text{NO}_2^-$  及少量  $\text{N}_2\text{O}$ ;在厌氧或微好氧情况下可将羟胺直接转化为  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>。已筛选出来的异养硝化菌 HAO 产物多为硝酰化合物<sup>[4]</sup>,且该过程为好氧过程,需要充足的  $\text{O}_2$  参与。

安强等<sup>[8]</sup>利用超声波法提取粗酶并用硫酸铵分级沉淀法富集纯化粗酶提取液,取得良好的粗酶

提取效果,通过检测系统中的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NH}_2\text{OH} - \text{N}$  的浓度,分别确定 AMO 和 HAO 的活性。得到在好氧条件下,所研究菌株 *Alcaligenes faecalis* strain NR 的 AMO 和 HAO 的酶比活力分别是 0.011、0.016 U/mg protein 的结论,从而验证菌株的硝化性能。

### (3) 硝酸还原酶和亚硝酸还原酶

NAR 和 NIR 属于氧化还原酶,由硝酸盐、亚硝酸盐诱导,而受抑制于有机氮和  $\text{NH}_3$ 。异化型酶存在于许多兼性好氧性细菌,不易溶于膜结构。NAR 和 NIR 存在于硝酸盐、亚硝酸盐阶段,是异养硝化菌  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  积累量偏低的主要原因。

## 2 异养硝化菌筛选方法

### 2.1 间歇曝气法

异养硝化-好氧反硝化菌在好氧反硝化阶段可以利用  $\text{O}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  作为其电子受体,因此可以创造一个有氧和无氧环境交替的条件,使完全好氧菌和厌氧菌不能正常生长,从而筛选出异养硝化菌。该方法在实际研究中已得到应用:苏俊峰等<sup>[9]</sup>采用间歇曝气方式对异养硝化菌富集驯化,并结合传统筛选方法,分离出一株异养硝化菌,最终氨氮去除率 52.13%,且具有产  $\text{NO}_2^-$  硝化性能。文屹<sup>[10]</sup>在其研究中采用微孔曝气的方法完成异养硝化菌的富集。在 6 个烧杯中投加培养液并分别接种选自曝气池、厌氧池、缺氧池中的污泥,对培养液微孔曝气,曝气量 2.25 L/min,每天停止 1 h 曝气,并更换新鲜 FM 培养液,30 d 完成分离纯化。稀释后经过 2 次划线分离,得到纯菌。

间歇曝气法利用反硝化阶段  $\text{O}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  都可作为其电子受体的原理,保证了异养硝化菌能正常存活,不断挑除其他杂菌,是一个菌种自我选择的过程。

### 2.2 选择培养基法

对于培养条件有特殊要求的异养硝化菌的筛选,多采用选择培养基法<sup>[11-12]</sup>,根据异养硝化菌代谢特点,选择合适的碳源、氮源、生长因子等配制成适合异养硝化菌生存的培养基,富集环境中的异养硝化菌,再利用平板划线、涂布分离的方法选取单菌落,经过多次纯化,将异养硝化菌筛选出来。王珺等<sup>[9]</sup>从城市纳污河流中筛选出一株具有异养硝化功能的假单胞杆菌 *P. stutzeri*,异养硝化过程主要发生在菌体的对数生长期,该菌株 7 d 内对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的去除率分别达 56.26% 和 53.99%。

苏俊峰等<sup>[13]</sup>从水库底泥中富集分离出一株贫营养型异养硝化菌,优化培养条件后,对氨氮去除效果明显,氨氮质量浓度从 9.02、7.49 mg/L 下降到 1.83、1.07 mg/L,最高去除率达 91.42%。

选择培养基法采用的是传统纯培养技术,针对自然界中的目标微生物,使该目标微生物在特定的生存环境下加富。该方法为微生物筛选最普遍的方法,由于与异养硝化细菌生长的营养元素及生长因子比例相似的异养型细菌较多,选择合适的培养基营养比例是选择培养基法的关键。

### 2.3 分子生物学筛选

分子生物学手段涉及到的领域广,这一技术能够提供群落中优势种类信息,适合于调查种群的时空变化,并且可通过对条带的序列分析与特异性探针杂交分析鉴定群落组成。王光玉等<sup>[14]</sup>以选择培养基分离筛选异养硝化菌,在富集驯化前、自养富集驯化结束和异养驯化结束 3 个时间点对氨单加氧酶基因 *amoA* 和周质硝酸盐还原酶亚基基因 *napA* 扩增,对扩增产物作脂糖凝胶电泳检测,并观察拍照,筛选出具有异养脱氮能力的菌株。该方法可同时分析多个样品,具有可重复性和操作简单等特点。

## 3 已筛选出来的菌种

近年来,研究人员多以铵盐为所筛选微生物的唯一氮源从不同菌源中分离、筛选出异养硝化菌,表 1 列出已筛选出来的异养硝化菌,除此之外,仍有不少异养硝化菌的种类被筛选出来或正在研究中。

表 1 近年筛选出来的异养硝化菌

序号	名称	菌源	碳源	氮源
1	嗜吡啉红球菌( <i>Rhodococcus pyridinivorans</i> ) <sup>[15]</sup>	养殖废水及底泥	琥珀酸钠	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
2	耐盐菌微球菌( <i>Micrococcus sp.</i> ) <sup>[16]</sup>	底泥	乙酸钠	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
3	假单胞细菌( <i>P. stutzeri</i> ) <sup>[7]</sup>	河水	琥珀酸钠	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
4	脱氮副球菌属( <i>Paracoccus sp.</i> ) <sup>[17]</sup>	污水	琥珀酸钠	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
5	申氏杆菌属( <i>Shinella sp.</i> ) <sup>[17]</sup>	污水	琥珀酸钠	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
6	不动杆菌属( <i>Acinetobacter sp.</i> ) <sup>[18]</sup>	底泥	琥珀酸钠	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7	盐单胞菌属( <i>Halomonas</i> ) <sup>[19]</sup>	养殖淤泥	葡萄糖	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
8	产碱杆菌( <i>Alcaligenes sp. S3</i> ) <sup>[20]</sup>	生活污水	琥珀酸钠	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
9	芽孢杆菌( <i>Bacillus sp.</i> ) <sup>[21]</sup>	底泥	丁二酸钠	蛋白胨
10	泛养硫球菌( <i>Psarcoccus pantotrophus</i> ) <sup>[22]</sup>	脱氮污水	丙酮脒	乙酰胺
11	黏质沙雷氏菌( <i>Serratia marcescens</i> ) <sup>[23]</sup>	池塘底泥	葡萄糖	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

从表 1 中可以看出:

(1)已有的研究多以污水和污泥作为研究对象,从中筛选异养硝化菌。由于底泥中富含水分、矿物质离子、有机物、无机物等物质,更适于微生物生长,底泥中菌种的数量和种类多于水体,从底泥中筛选的脱氮菌脱氮效率要优于污水<sup>[7,16-17]</sup>。

(2)异养硝化菌的筛选需要利用有机碳源,如乙酰胺、乙酸钠、琥珀酸钠、柠檬酸三钠、葡萄糖、甘露醇、酒石酸钠等,从已有的研究中可以看出,研究中所用碳源多集中于琥珀酸钠和柠檬酸三钠,这与曾庆梅等<sup>[24]</sup>对最佳碳源的研究结果一致。

(3)异养硝化菌筛选研究用氮源可以是无机氮源,如硝酸钾、氯化铵等,也可以是有机氮源,如乙酸钠、尿素、乙酰胺、蛋白胨等。而氮源的化学结构及分子质量也对菌种的异养硝化菌生长周期有影响。韩晓阳等<sup>[25]</sup>在其研究中以不同碳源与氮源作为培养基元素培养异养硝化菌,结果证明,以无机氮源硫酸铵为氮源时生长量最大;其次是尿素为氮源。

## 4 最佳培养条件

异养硝化菌生长受营养元素及生长环境等因素的影响,在不同的营养元素及生长环境下表现出来的生长情况及脱氮效率有所差别,因此需要探寻异养硝化菌的最佳培养条件。

### (1) C/N 比

C/N 比是影响异养硝化菌硝化能力的因素之一,也是易调节的一个因素,较高的 C/N 比有利于氨氮的降解,研究表明,当 C/N 比 > 10 时,氨氮能被彻底降解。潘丹等<sup>[17]</sup>也在其研究中指出,异养硝化菌对氨氮的去除效率在 C/N 比为 8 时明显大于 C/N 比为 4 时。实际配比中,应合理选择 C/N 比,既能满足氨氮高去除率的要求,又不能过大,使出水 COD 含量加大。

### (2) pH

培养条件中的 pH 不仅影响了异养硝化菌生命活动及硝化作用,也对环境中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度有重大影响。研究表明,适宜异养硝化菌生长与代谢的 pH 为中性或偏碱性,介于 6.5 ~ 10。在酸性环境下,异养硝化菌生长受抑制,基本无硝化效果<sup>[26]</sup>。李焱生<sup>[27]</sup>在其研究中指出,硝化反应关键酶之一的亚硝酸氧化还原酶最适 pH 位于碱性范围,因而,在偏碱性环境中异养硝化菌硝化作用代谢强度加大。

### (3) 温度

温度影响微生物的代谢及体内酶的活性,一定

范围内,微生物生命活动及酶活性随温度的上升而增强,异养硝化菌可以生长的温度介于8~37℃,温度低于5℃或高于50℃都直接影响菌株体内酶活性。研究指出,异养硝化菌的最适生长温度在30℃左右<sup>[13,19]</sup>,而使硝化菌体内酶活性发挥最高时的温度为40℃<sup>[28]</sup>。但温度较高时N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>等以气体形式挥发出去,因此,多选用最适宜异养硝化菌生长的温度(30℃)为培养温度。

#### (4) 氧浓度

溶解氧作为异养硝化菌呼吸链的最终电子受体,关系到生长及还原活性。实验室常用培养摇床的转速控制氧的浓度,对于异养硝化-好氧反硝化菌,提高转速增加培养液中氧浓度,会提升菌种的脱氮效果。但达到一定转速后,溶液中的溶解氧浓度接近饱和,增加转速,溶解氧浓度不再上升,反而会破坏掉溶液中已经形成的微生物群落结构。于大禹等<sup>[29]</sup>在其研究中设计了不同氧浓度条件下异养硝化菌的培养实验,设定浓度分别为6.4、4.7、1.1 mg/L,结果证明,当氧浓度为4.7 mg/L时,异养硝化作用最好。

## 5 总结及展望

异养硝化菌自被发现以来,人们已从不同角度、不同深度来研究异养硝化菌的特点。有关异养硝化菌筛选的方法,大部分研究仍然选择利用传统的纯培养技术,结合涂布、划线,分离出纯菌种,也有少数研究人员采用曝气法、极限稀释法等,但这些方法仍然基于传统纯培养技术。因此传统的纯培养技术仍然是目前筛选异养硝化菌的主要方法。

环境中微生物种群的复杂性为目标菌种的筛选增加了难度。今后的研究重点应放在:①将分子生物学筛选手段运用到已有的筛选方法之中,在已有的筛选途径基础上优化筛选方法,减少筛选工作量,简化过程;②关于异养硝化菌的作用机理的研究集中于国外,国内缺乏这方面的研究,从异养硝化机理出发,寻求生长周期更短、菌株脱氮效率更高的异养硝化菌。

### 参考文献

[1] 张学青,夏星辉,杨志峰. 黄河水体氨氮超标原因探讨[J]. 环境科学,2007,28(7):1435-1441.

[2] Quastel J H, Scholefield P G. Influence of organic nitrogen compounds on nitrifications in soil[J]. Nature(London),1949,164:1068-1072.

[3] Lesley A Robertson, Gijs J Kuenen. Combined heterotrophic nitrifi-

cation and aerobic denitrification in *Thiosphaera pantotropa* and other bacteria[J]. Antonie van Leeuwenhoek,1990,(57):139-152.

[4] 尹明锐,汪萃,刘健楠,等. 具有N<sub>2</sub>O控逸能力的异养硝化-好氧反硝化菌株的筛选鉴定[J]. 环境科学研究,2010,23(4):515-520.

[5] Richardson D J, Wehrfritz J-M, Keecht A. The diversity of redox proteins involved in bacterial heterotrophic nitrification and aerobic denitrification[J]. Biochemical Society Transactions,1988,26:401-408.

[6] Moir J W, Wehrfritz J-M, Spiro S, et al. The biochemical characterization of novel non-haem-iron hydroxy lamine oxidase from *Paracoccus denitrificans* GB17[J]. Biochem J,1996,(319):823-827.

[7] 王珺,裴元生,杨志峰,等. 河流中异养硝化细菌的分离及其脱氮性能研究[A]. 中国环境科学学会年会论文集[C]. 上海:中国环境科学学会,2010:3547-3552.

[8] 安强,赵彬,何义亮. 异养硝化菌 *Alcaligenes faecalis* strain NR的硝化性能及其酶活性[J]. 上海交通大学学报,2012,46(5):774-779.

[9] 苏俊峰,黄廷林,李倩,等. 应用于景观水体异养硝化细菌的筛选鉴定及效果研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(14):8526-8528.

[10] 文屹. 两株异养硝化-好氧反硝化细菌的分离、筛选、鉴定和特性研究[D]. 广州:华南理工大学环境科学与工程学院,2010.

[11] 尹明锐,汪萃,廖小红,等. 异养硝化-好氧反硝化菌WXZ-8的脱氮产物N<sub>2</sub>O和N<sub>2</sub>研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(8):16-23.

[12] 司文政,吕志刚,许超,等. 耐受高浓度氨氮异养硝化菌的筛选及其脱氮条件优化[J]. 环境科学,2011,32(11):3448-3454.

[13] 苏俊峰,黄廷林,李倩,等. 贫营养异养硝化细菌的分离鉴定及硝化性能研究[J]. 环境污染与防治,2010,21(5):4-13.

[14] 王光玉,孙洋洋,陈雷,等. 海洋异养硝化菌株的快速筛选[J]. 哈尔滨工业大学学报,2012,44(12):61-66.

[15] 陈咄圳,王立刚,王迎春,等. 异养硝化-好氧反硝化菌的筛选及脱氮性能的实验研究[J]. 环境科学,2009,30(12):3614-3618.

[16] 陈威,王振宇,赵更峰,等. 异养硝化微球菌的分离及性能评价[J]. 生态学杂志,2010,29(8):1629-1633.

[17] 潘丹,黄巧云,陈雯莉. 两株异养硝化细菌的分离鉴定及其脱氮特性[J]. 微生物学报,2011,51(10):1382-1389.

[18] 苏俊峰,黄廷林,刘燕,等. 异养型同步硝化反硝化处理微污染水源水[J]. 环境科学与技术,2010,33(3):141-161.

[19] 孙雪梅,李秋芬,张艳,等. 一株海水异养硝化-好氧反硝化菌系统发育及脱氮特性[J]. 微生物学报,2012,52(6):687-695.

[20] 余润兰,苗雷. 异养硝化细菌 *Alcaligenes* sp. S3 除氮特性及动力学[J]. 环境工程学报,2012,6(3):869-872.

[21] 芮传芳,吴涓,李玉成. 异养硝化细菌的筛选、鉴定及其氨氮转化特性的研究[J]. 生物学杂志,2012,29(1):37-41.

时,NO<sub>x</sub>会转变成N<sub>2</sub>O,可作为温室气体破坏臭氧层<sup>[7]</sup>。

## 1.2 选择性非催化还原法

选择性非催化还原法(SNCR)是在没有催化剂作用下,将尿素等还原剂喷入到炉膛中的合适温度区,使其迅速热解为NH<sub>3</sub>,从而与烟气中NO<sub>x</sub>反应生成N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的一种技术。总反应方程式如下:



非选择性催化还原法受温度、氨氮摩尔比的影响较大。清华大学李穹等<sup>[8]</sup>通过CFD模拟实验得出氨水最佳喷射温度范围在850~1050℃,当温度为980℃,氨氮摩尔比在1~1.5时,可以既保证脱硝效率又同时降低氨泄漏和N<sub>2</sub>O生成量。

SNCR技术不需催化剂,投资费用低,建设周期短<sup>[9]</sup>。但也存在着一些问题,主要是在其工艺中氨的利用率不高,可能产生氨泄漏的问题,会污染环境甚至堵塞下游设备。此外,在800℃以上的锅炉炉膛内喷入低温尿素溶液,可能会引发飞灰、碳不完全燃烧等情况<sup>[10]</sup>。目前,该技术发展的一个重要方向是与SCR<sup>[11]</sup>、再燃烧技术<sup>[12]</sup>、低NO<sub>x</sub>燃烧器<sup>[13]</sup>等技术联用。国内江苏阚山电厂2×600 MW和江苏利港电厂2×600 MW+2×600 MW都是采用SCR-SNCR联合脱硝技术,设备运行稳定,效果良好。

## 2 湿法烟气脱硝技术

### 2.1 碱液吸收法

碱液吸收法是利用烟气中的NO<sub>x</sub>能与碱性溶液发生中和反应从而脱除烟气中的NO<sub>x</sub>。常用的碱吸收液包括NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O等,根据价格、来源等因素,其中氨的使用最广泛。碱液吸收法能够把氮氧化物转化为硝酸盐和亚硝酸盐,它们能生产出有一定经济效益的化工产品<sup>[14]</sup>,但是,这种方法脱除效率不高,一般情况下的脱硝效率只有10%~80%<sup>[15]</sup>,基本上无法满足目前的排放标准,只能用于处理NO<sub>2</sub>含量较高的NO<sub>x</sub>废气。

### 2.2 氧化吸收法

氧化吸收法是考虑将不溶于水或碱液的NO氧化成NO<sub>2</sub>再进行碱液吸收脱硝的方法。这种方法的脱硝效率很大程度上取决于氧化剂和催化氧化反应的催化剂。目前广泛使用的氧化剂有HNO<sub>3</sub>、KMnO<sub>4</sub><sup>[16]</sup>、NaClO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>、NaClO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[18]</sup>、K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>等,催化这种反应的催化剂主要是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(酸性溶液中)、活性炭、分子筛等。近期研究表明,NaClO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO是一种比较理想的硝酸吸收溶液,且尿素基本上不会有副反应发生,随着NaClO<sub>2</sub>浓度的升高,NO的去除率也逐步提升,在浓度为0.005 mol/L时达到最佳<sup>[19]</sup>。氧化吸收法有着较高的NO<sub>x</sub>脱除率,酸性废液经处理后可再利用,但是存在运输和贮藏成本高的问题。

### 2.3 还原吸收法

还原吸收法是将烟气中的氮氧化物吸收至液相,利用还原剂将其还原为N<sub>2</sub>的一种方法。目前常用的还原剂有亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硫化物、尿素水溶液等,其中尿素的应用最为普遍。杨晖等<sup>[20]</sup>通过研究尿素溶液吸收含NO<sub>x</sub>废气的工艺条件,得出最佳操作参数为液体流量0.2 m<sup>3</sup>/h、进气流量0.2 m<sup>3</sup>/h、定-转子反应器转速1400 r/min、尿素溶液质量分数20%、吸收温度60℃,在这些条件下,NO<sub>x</sub>的脱除率可达到63%。还原吸收法的工艺流程比较简单,但是脱硝效率一般不高,距离工业应用还有一段距离。

### 2.4 络合吸收法

络合吸收法是利用络合剂Fe(II)EDTA或FeSO<sub>4</sub>等直接同NO<sub>x</sub>反应,生成的配合物加热时释放出NO,并使其富集回收的脱硝方法。叶小莉等<sup>[21]</sup>以Fe(II)EDTA络合剂溶液为吸收液,在鼓泡反应器中反应,得出吸收液初始pH为6.5,温度为50℃,络合剂浓度为0.01 mol/L时,脱硝率可达到62.5%。Guo等<sup>[22]</sup>采用亚硫酸钠辅助电化学还原法和直接电化学还原法去除烟气中的NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>,

(上接第29页)

- [22] Robertson L A, Kuenen J G. *Thiosphaera pantotropha* gen. nov. sp. nov., a facultatively anaerobic, facultatively autotrophic sulphur bacterium[J]. *General Microbiol*, 1983, 129(9): 2847-2855.
- [23] 刘杰凤, 周天, 刘正辉. 一株新型异养硝化细菌的分离鉴定及硝化特性[J]. *环境科学与技术*, 2014, 8(37): 99-103.
- [24] 曾庆梅, 司文攻, 李志强, 等. 一株高效好氧反硝化菌的选育、鉴定及其脱氮特性[A]. 中国环境科学学会学术年会论文集[C]. 上海: 中国环境科学学会, 2010.
- [25] 韩晓阳, 王乃栋, 于亚伟, 等. 茶园一株异养硝化-好氧脱氮菌的

鉴定及特性研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(6): 1492-1498.

- [26] 苏俊峰, 黄文斌, 马放, 等. 异养硝化细菌处理氨氮废水及影响因素研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(9): 1599-1603.
- [27] 李焱生. 异养硝化细菌的分离鉴定及荧光标记和关键酶基因研究[D]. 杭州: 浙江工业大学生物与环境工程学院, 2010.
- [28] 余欢, 周健, 方春玉, 等. 降解屠宰废水异养硝化菌的筛选及其氨氮去除条件[J]. *水处理技术*, 2013, 39(6): 41-44.
- [29] 于大禹, 张琳颖, 高波. 异养硝化-好氧反硝化菌异养硝化性能的影响因素[J]. *化工进展*, 2012, 31(12): 2797-2800. ■