

基于热带芽孢杆菌生物强化的NMP废水反硝化处理技术研究

梁 斌^{1*}, 储卫玲², 张千峰²

¹新迈奇材料股份有限公司产业研究院, 河南 濮阳

²安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2025年3月17日; 录用日期: 2025年4月10日; 发布日期: 2025年4月18日

摘 要

随着新能源产业的快速发展, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为新能源生产中的关键溶剂, 其产量及相应的废水排放量显著增加。本文提出了一种创新的生物强化处理技术, 旨在对NMP废水作为城市污水处理厂的反硝化碳源进行强化以加快处理速率和处理深度, 以实现废水中硝酸盐、亚硝酸盐氮的高效去除, 并降低污水处理成本。本文通过生物强化方法, 在普通反硝化污泥中加入少量针对NMP作为反硝化碳源体系中降解氮的纯菌, 实现硝酸盐、亚硝酸盐氮的高效去除。同时, 本技术采用循环往复的工艺, 将反硝化过程中释放的 NH_3 通过硝化/反硝化进一步去除, 解决了现有技术未涉及的问题。

关键词

NMP, 生物菌处理, 硝酸盐, 循环工艺

Research on the Denitrification Treatment Technology for NMP Wastewater Based on Biological Strengthening with *Bacillus tropicus*

Bin Liang^{1*}, Weiling Chu², Qianfeng Zhang²

¹Industrial Research Institute of Xinmaiqi Materials Co. Ltd., Puyang Henan

²Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Received: Mar. 17th, 2025; accepted: Apr. 10th, 2025; published: Apr. 18th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 梁斌, 储卫玲, 张千峰. 基于热带芽孢杆菌生物强化的 NMP 废水反硝化处理技术研究[J]. 水污染及处理, 2025, 13(2): 43-48. DOI: 10.12677/wpt.2025.132006

Abstract

With the rapid growth of the new energy industry, *N*-methylpyrrolidone (NMP), a crucial solvent in new energy production, has seen a significant surge in its production and corresponding wastewater discharge. This paper introduces an innovative bioaugmentation treatment technology, specifically designed to enhance the use of NMP wastewater as a denitrification carbon source in urban sewage treatment plants. This is achieved by accelerating the treatment rate and depth, efficiently removing nitrate and nitrite nitrogen from wastewater, and reducing sewage treatment costs. Through a biological augmentation approach, this study introduces a small quantity of pure bacteria targeted at nitrogen degradation within the NMP denitrification carbon source system into regular denitrifying sludge, thereby achieving efficient removal of nitrate and nitrite nitrogen. Additionally, this technology employs a cyclic process that further removes NH_3 released during denitrification through a combination of nitrification and denitrification, addressing issues not previously addressed by existing technologies.

Keywords

NMP, Biological Bacterial Treatment, Nitrate, Recirculating Process

Copyright © 2025 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

随着全球对新能源的重视程度不断提高, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为一种重要的溶剂, 在新能源生产领域得到了广泛应用[1][2]。然而, NMP 的生产过程伴随着大量废水的产生, 这些废水来源于 NMP 生产原料甲胺溶液的水和生成水, 废物还有精馏过程产生的釜残。其中, 有机物的主要成分是 NMP。当前, 工厂普遍采用生物降解法来处理含有 NMP 的废水[3][4], 旨在达到城市污水处理厂的排放标准, 但这一过程能耗巨大, 且伴随着 CO_2 的大量排放。

研究 NMP 废水处理时发现, NMP 废水中的有机物具有可生化性, 于是成功研发出了 NMP 废水作为城市污水处理厂反硝化过程的碳源的技术。尽管已有研究探索了 NMP 作为反硝化碳源的可行性[5]-[7], 并有相关专利申请和论文, 但将 NMP 废水实际应用于城镇废水的反硝化处理, 仍然没有在工程上规模应用, 缺乏实际工程应用的案例。

新迈奇材料股份有限公司作为 NMP 生产的龙头企业和行业协会的会长单位, 致力于推动 NMP 废水的资源化利用和环境友好型处理技术的发展。本研究旨在通过生物强化技术, 将少量针对 NMP 降解的微生物纯菌加入到普通反硝化污泥中, 以提高硝酸盐的去除效率。此外, 本技术还提出了一种循环往复的工艺, 针对 NMP 作为反硝化碳源生物降解过程中释放的 NH_3 进行进一步的硝化/反硝化处理, 解决了现有技术中未涉及的问题。

尽管已有专利涉及利用纯菌进行反硝化的工艺[8]-[12], 但这些方法在实际应用中存在成本高、操作复杂以及容易受到杂菌污染等缺陷。本研究的核心在于通过生物强化方法, 避免了大规模培养微生物菌种的需要, 同时提高生物反应效率, 并针对降解 NMP 的微生物纯菌进行了保护。

本项研究从实用角度出发, 在反硝化活性污泥中, 只需加入少量纯菌, 就可以通过生物强化的方法

达到良好的反硝化效果,以较低的运行成本使总氮浓度大大降低,同时还考虑如何将所释放的 NH_3 降解,以保证总氮不超过所要求的废水排放标准。本研究的理论和现实意义在于,它为 NMP 废水的资源化利用提供了新的思路,为城市污水处理厂的脱氮技术提供了一种成本效益高的解决方案,有望在环境保护和资源节约方面发挥重要作用。

2. 实验部分

2.1. 材料来源

本研究选用的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为工业纯,购自麦克林化学试剂公司,纯度达到 99.0%以上。实验所用的热带芽孢杆菌(*Bacillus tropicus*)菌株 MW433739 由河南微生物保藏中心提供,该菌株具有良好的 NMP 降解能力,是实现生物强化反硝化的关键微生物。

2.2. 实验设备

厌氧培养箱(BINDER 牌,型号 CB260);
好氧反应器;
旋转蒸发仪(上海耀特牌,型号 RE-5299);
高效液相色谱仪(HPLC,依利特牌,型号 EClassical3200);
总有机碳(TOC)分析仪(梅特勒托利多牌,型号 4000TOC);
紫外可见智能型多参数水质测定仪(连华科技牌,型号 LH-3BA);
微生物培养箱(冠森牌,型号 Dzp160co2);
电子天平(梅特勒托利多牌,精度 0.01 g)。

2.3. 实验方法

2.3.1. 反硝化活性污泥的驯化

实验开始前,从城市污水处理厂(濮阳德恒水务有限公司、濮阳康达环保水务有限公司等)分别收集新鲜的反硝化活性污泥,并在实验室条件下进行驯化。驯化过程中,使用城市污水处理厂污水作为基础水源,根据 COD 与氮比($\text{COD}/\text{N}=5\sim 8$);向其中加入乙酸钠(葡萄糖、乙二醇等)有机碳源,以提供必要的碳源进行反硝化。驯化过程每天进行一次换水,以维持微生物的生长环境。随着驯化过程的进行,逐步降低乙酸钠或葡萄糖的加入量,同时以 NMP 补充至相同的 COD 浓度,以驯化微生物对 NMP 的适应,并利用利用。最后达到全部以 NMP 为碳源。

2.3.2. *Bacillus tropicus* 纯菌的培养富集与筛选

在实验室规模的生物培养罐中,首先加入 Luria-Bertani (LB)培养基,经过高温灭菌并冷却至适宜温度后,接种 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌进行扩大培养。培养条件严格控制在 $30^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$,以 300rpm 的转速进行摇床培养,观察菌落生长状况,以确保菌株的快速增殖和活性,进行 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌菌液的富集。

三天后,挑选长出来的 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌菌液进行纯化,分离出来。

进行多次 MSM 平板纯化,纯化五代后可达到鉴定级别。耗时 15 天。

2.3.3. 转液

挑选 MSM 培养基中长势良好的单菌落转移至液体,加入 500 mg/l 的 NMP。

用灭过菌的纱布包裹锥形瓶瓶口,牛皮筋扎紧。然后放置在恒温摇床。调整温度为 30 摄氏度,200 r/min。

2.3.4. 厌氧反应器生物膜的构建与运行

将 2.3.2 培养富集的 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌菌液加入到 2.3.1 驯化好的反硝化活性污泥中。加入 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌菌液比例为 2.3.1 驯化好的活性污泥体积的 5%~10%，混合均匀得到混合液。将这一混合液接种到缺氧生物膜反应器内，逐步培养成具有高效反硝化能力的生物膜。反应器采用间歇运行模式。培养方法是以 NMP 废水为碳源，按照 COD/N=4.5~5.5 左右的比例进行反硝化处理城市尾水中的硝酸盐，直至硝酸盐氮的浓度降至不高于 5mg/L。

将缺氧处理后的废水输入到好氧反应器中，通过消化反应将缺氧段处理有机氮而转化的 NH₃-N 转化为硝酸盐。

2.3.5. 水样的采集与分析方法

在实验过程中，定期从生物膜反应器中采集水样，使用 HPLC 对水样中的 NMP 浓度进行定量分析。TOC 分析仪用于测定水样中总有机碳的含量，从而评估 NMP 的生物降解效果。用紫外可见智能型多参数水质测定仪测定水样中氨氮、TN 的浓度，以监测反硝化过程的效率。所有实验均进行至少三次平行实验，以确保实验结果的准确性和可重复性。

2.3.6. 中间产物测定

为更好探究降解机理，取 0.5 h 和 1 h 样品进行中间产物送检。检验结果如图 1。

2.3.7. 废水循环处理

采样分析，若好氧反应器的总氮不高于 5 mg/L 则可以排放；反之，再返回缺氧反应器中进行反硝化。

3. 结果与讨论

3.1. NMP 的脱氮

从图 1 看出，单纯污泥大概在 4h 后氨氮浓度达到峰值，而筛选出的 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌在 1 h 左右，筛选纯菌有效且能够通过生物强化加速 NMP 脱氮。

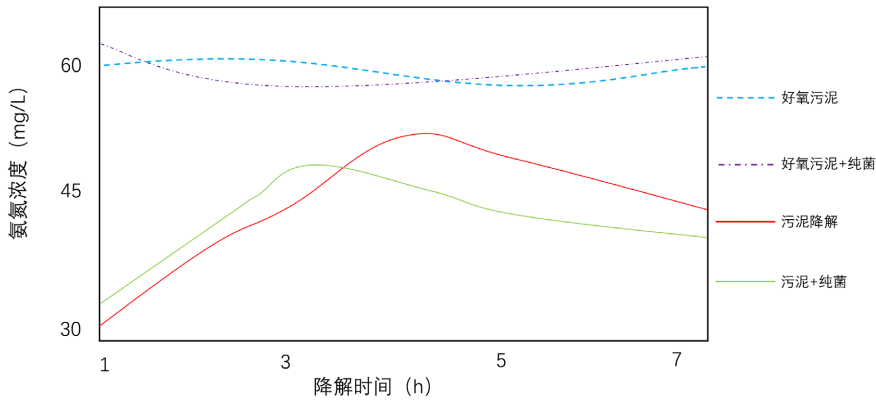


Figure 1. Ammonia nitrogen during NMP degradation by addition of *Bacillus tropicus* MW433739 pure bacterium
图 1. 加入 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌 NMP 降解时氨氮

氨氮降解速度比较平缓是因为污泥中硝化菌占比较少，后续可一定加入适当比例硝化菌以加快氨氮降解。

总氮有波动因为比色法不太灵敏，误差较大。但第一次中间产物测定发现有少量氮气产生，有待于深入研究。

3.2. 反硝化活性污泥的驯化效果

驯化过程中, 通过逐步降低乙酸钠或葡萄糖的加入量, 并以 NMP 补充至相同的 COD 浓度, 成功实现了反硝化活性污泥对 NMP 的适应。图 2 展示了驯化过程中硝酸盐氮的去除效率, 可以看出, 在驯化初期, 硝酸盐氮的去除效率较低, 随着驯化时间的延长, 去除效率逐渐提高, 最终稳定在 80% 以上。这表明活性污泥微生物群落结构经过适应和优化, 能够高效利用 NMP 作为碳源进行反硝化。

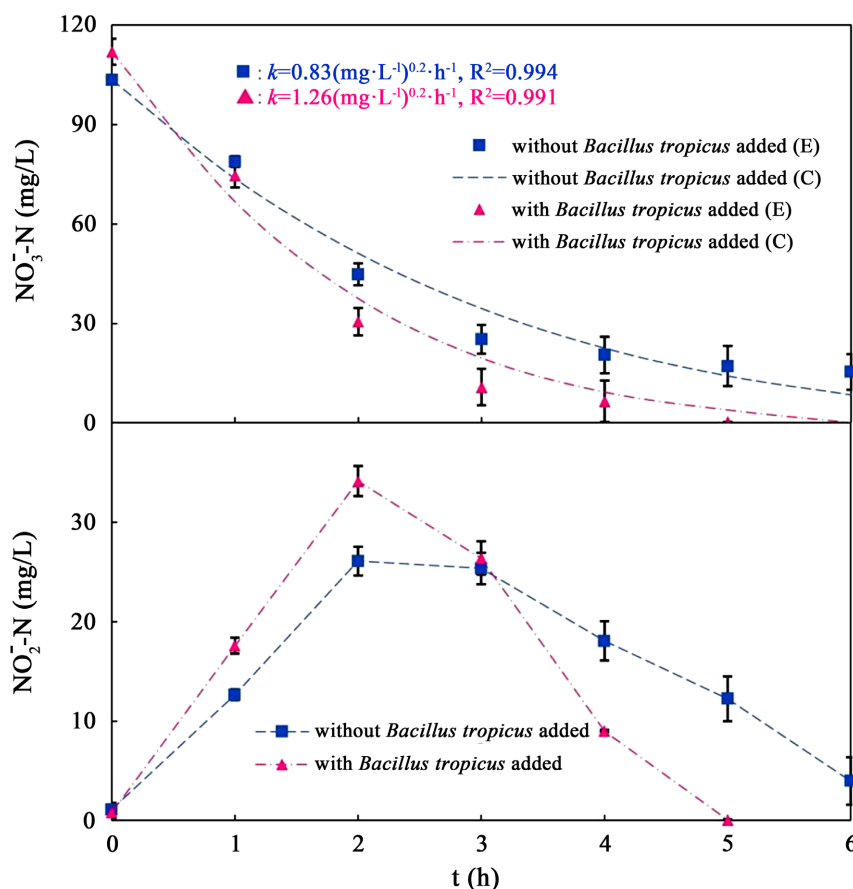


Figure 2. Comparison of denitrification rates with and without *Bacillus tropicus* bacteria
图 2. 加入和不加入 *Bacillus tropicus* 菌进行反硝化速率的比较

3.3. 热带芽孢杆菌 *Bacillus tropicus* 对反硝化效率的影响

加入 *Bacillus tropicus* MW433739 纯菌后, 反硝化速率显著提高。图 2 对比了加入和未加入 *Bacillus tropicus* 的反硝化速率, 结果表明, 加入 *Bacillus tropicus* 组的整体反硝化速率为 $14.81 \text{ mg N}/(\text{g VSS} \cdot \text{h})$, 是未加菌组的 1.29 倍。此外, 加菌组的硝酸盐还原速率为 $1.26 (\text{mg N} \cdot \text{L}^{-1})^{0.2} \cdot \text{h}^{-1}$, 相比未加菌组提高了 51.81%。这些数据充分证明了 *Bacillus tropicus* 在提高反硝化效率方面的重要作用。

3.4. 生物膜反应器的处理效果

生物膜反应器在间歇运行模式下, 以 NMP 废水为碳源, 实现了高效的硝酸盐还原。图 2 展示了不同运行周期下硝酸盐氮的浓度变化, 可以看出, 在每个运行周期内, 硝酸盐氮的浓度均能降低至排放标准以下。此外, 生物膜反应器对 NMP 的去除效率也达到了 90% 以上, 显示出良好的处理效果。

3.5. 氨氮的控制策略 without *Bacillus tropicus* added 未加, with *Bacillus tropicus* added 加入

在 NMP 的生物降解过程中, 氨氮的释放是一个需要关注的问题。本研究通过硝化/反硝化循环工艺, 有效控制了氨氮的浓度。图 2 展示了处理后废水中氨氮的浓度变化, 结果表明, 通过循环工艺, 氨氮的浓度得到了有效控制, 最终稳定在较低水平。这一策略不仅提高了总氮的去除率, 而且保证了废水处理的稳定性和安全性。

4. 实验结论

在本研究中, 我们成功开发并验证了一种基于热带芽孢杆菌(*Bacillus tropicus*) [13]生物强化的 NMP 废水反硝化处理技术。通过逐步适应性驯化, 反硝化活性污泥展现出对 NMP 高效稳定地去除能力, 去除率达到 80%以上。特别是, MW433739 纯菌的加入显著提升了反硝化速率, 整体速率是未加菌对照组的 1.29 倍, 硝酸盐还原速率提高了 51.81%, 证实了该菌株在生物强化过程中的关键作用。此外, 间歇运行的生物膜反应器在硝化/反硝化循环工艺中表现出色, 不仅 NMP 去除效率超过 90%, 而且有效控制了氨氮的释放, 确保了处理后废水的安全性和稳定性。本技术的环境效益在于减少了能耗和 CO₂ 排放, 同时提高了城市污水处理厂的总氮去除率[14], 减少了额外碳源的投加成本, 具有显著的经济和环境双重效益。综上所述, 本研究不仅为 NMP 废水的有效处理提供了一种新的解决方案, 而且其理论和实际应用价值均得到了充分证实。

参考文献

- [1] 司更花, 杨传伦, 孙建忠, 等. *N*-甲基吡咯烷酮降解菌株的筛选鉴定及应用[J]. 工业微生物, 2023, 53(5): 83-86.
- [2] 梁斌, 谭学军, 陈松筠, 等. 以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为电子供体进行反硝化的可行性及实验研究[J]. 微生物学报, 2023, 63(7): 2899-2908.
- [3] 沈锦优, 王静, 何峻峰, 等. *N*-甲基吡咯烷酮降解菌及在废水处理中的应用[P]. 中国专利, CN202011483934.7. 2024-06-14.
- [4] 解书冬, 桑军, 俞凌云, 等. *N*-甲基吡咯烷酮在制革二级出水中的生物降解性研究[J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(1): 54-59.
- [5] 章正勇, 樊文博, 王静, 等. *N*-甲基吡咯烷酮降解同步反硝化菌及其应用[P]. 中国专利, CN202210608230.0. 2024-06-14.
- [6] 应汉超, 李辉, 陈丹, 等. 电刺激强化厌氧降解 *N*-甲基吡咯烷酮的研究[J]. 南京理工大学学报: 自然科学版, 2022, 46(2): 245-252.
- [7] 董晓梦, 胡江, 张永乐. 一种 *N*-甲基吡咯烷酮降解芽孢杆菌 *nmp-2* 及其应用[P]. 中国专利, CN 201610071081. 2024-06-14.
- [8] 王静. 硝酸根强化典型极性有机溶剂生物降解的机理研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2021.
- [9] 王语颖. 好氧反硝化工艺低温生物脱氮与功能菌耐冷机理研究[D]: [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学, 2015.
- [10] 赵鑫, 刘芳, 赵研, 等. C/N 对好氧反硝化菌强化的 SBR 脱氮效率的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2018, 39(8): 1205-1210.
- [11] 赵天涛, 刘毫, 刘向阳, 等. 一种耐高氨氮 HN-AD 的菌株分离方法[P]. 中国专利, CN201911106169.4. 2024-06-14.
- [12] 梁贤. 一株异养硝化细菌 YL 的筛选及其脱氮特性研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [13] 李俊, 彭启超, 张志鹏, 等. 一株热带芽孢杆菌的分离鉴定及促生作用研究[J]. 中国土壤与肥料, 2024(2): 193-200.
- [14] 陈伟敏. 硝化液回流比对印染废水总氮去除率影响的研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(6): 25-27.