

同步硝化反硝化工艺中 DO 浓度对 N₂O 产生量的影响

王 赛 王淑莹* 巩有奎 彭永臻

(北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室,北京 100124)

摘 要 采用序批式生物膜反应器(SBBR),在连续曝气全程好氧的运行条件下,考察不同溶解氧浓度对同步硝化反硝化脱氮性能及 N₂O 产量的影响。控制溶解氧浓度恒定在 1、2、2.5 和 3 mg/L。结果表明,DO 为 2 mg/L 和 2.5 mg/L 时,氨氮去除率分别为 97.9% 和 98.5%,同步硝化反硝化率均为 99%。DO 为 2 mg/L 时,系统中 N₂O 产生量最低,为 0.423 mg/L,占氨氮去除量的 1.4%;DO 为 3 mg/L 时 N₂O 的产生量最高,为 2.01 mg/L,是 DO 为 2 mg/L 时的 4.75 倍。系统中亚硝酸盐的存在可能是高溶解氧条件下 N₂O 产量增加的主要原因,同步过程中没有 NO_x⁻ 的积累即稳定的 SND 系统有利于降低生物脱氮过程中 N₂O 的产生量。

关键词 N₂O DO 浓度 同步硝化反硝化 序批式生物膜反应器

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)01-0033-05

Effects of DO concentrations on N₂O production in simultaneous nitrification and denitrification process

Wang Sai Wang Shuying Gong Youkui Peng Yongzhen

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract The performance of simultaneous nitrification and denitrification (SND) and N₂O emission under different DO concentrations in the sequencing batch biofilm reactor (SBBR) were studied in this paper. Continuous aeration ran through the whole process. DO concentration was controlled at 1.0 mg/L, 2 mg/L, 2.5 mg/L and 3 mg/L, respectively. Results indicated that SND rates were high at the DO concentration of 2 mg/L and 2.5 mg/L, the ammonium removal rates were 97.9% and 98.5%, respectively. The emitted N₂O and dissolved N₂O were detected. The lowest N₂O production was 0.423 mg/L when DO concentration was controlled at 2 mg/L, accounted for 1.4% of the ammonium removal amount. The highest N₂O production of 2.01 mg/L was detected at DO concentration of 3 mg/L, which was 4.75 times higher than that at DO concentration of 2 mg/L. The N₂O emission during simultaneous nitrification and denitrification is a result of co-action between nitrification and denitrification, and a balanced SND can reduce the N₂O production. The proposal of reducing N₂O production while pursuing high efficiency of nitrogen removal was put forward based on this research.

Key words nitrous oxide (N₂O); DO concentration; simultaneous nitrification and denitrification; sequencing batch biofilm reactor

目前,气候变化形势日趋严峻,减少温室气体的排放已成为全球应对温室效应的主要措施。N₂O 作为一种重要的温室气体,增温潜势是 CO₂ 的 200 ~ 300 倍,CH₄ 的 4 ~ 12 倍,占全球温室气体效应贡献值的 6.4%^[1]。在对流层,N₂O 很稳定,停留时间长达 120 年,当传输到平流层中,它可经太阳紫外光照分解成 NO 后与臭氧分子反应,进而导致臭氧层的破坏^[2]。

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAC19B03);北京市教委科技创新平台项目(PXM2008_014204_050843);北京高校人才强教计划高层次人才资助项目(PHR20090502)

收稿日期:2009-11-18; **修订日期:**2009-12-09

作者简介:王赛(1986-),女,硕士研究生,主要从事污水生物脱氮过程中氧化亚氮释放过程及机理研究工作。

E-mail: wssara@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wsy@bjut.edu.cn

有研究表明, N_2O 可以产生于污水处理的脱氮过程中。Liu Xiuhong 等^[3] 在研究中发现, N_2O 主要在硝化阶段中产生, 产生量为 1.85 mg/L , 反硝化几乎不产生 N_2O ; Beline 等^[4] 用同位素示踪技术发现反硝化过程是 N_2O 产生的主要阶段。脱氮过程中 N_2O 主要产生于哪个阶段至今还没有统一的定论。近几年有报道称一些新型的脱氮工艺, 如同步硝化反硝化(SND)工艺也会产生 N_2O ^[5]。同步硝化反硝化工艺是近几年发展起来的一种新型生物脱氮技术, 该技术具有减少污泥产生量, 缩短生物脱氮工艺流程等优点。污水厂运行的控制参数对 N_2O 的释放量有很大的影响。其中, DO 浓度是污水处理厂实际运行中的关键性可控因素, 合理的 DO 浓度不但可以提高污水处理效率, 有利于污水处理厂的节能降耗, 也可以减少 N_2O 的产生量。通过控制 DO 浓度实现同步硝化反硝化工艺 N_2O 减量化有着重要的实际意义。

本实验采用实际生活污水, 选用碳纤维作为挂膜介质, 在 SBBR 同步硝化反硝化过程中研究不同 DO 浓度对系统处理效果和 N_2O 产生量的影响。确定实验最佳 DO 值以及在此值下 N_2O 的产生情况, 为实际脱氮工艺中 N_2O 减量提供实验依据。

1 材料与方 法

1.1 实验装置及运行

实验装置采用序批式生物膜反应器(SBBR), 反应器高, 总有效容积 6 L。反应器底部装有微孔曝气头, 采用鼓风曝气, 转子流量计调节曝气量, 使用恒温磁力搅拌器进行搅拌, 并控制实验温度为 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应器内部装有活性碳纤维填料。活性碳纤维是一种新型吸附填料, 它具有比表面积大、外表面积大、吸脱附速度快、设备体积小、成本低、耐强酸强碱等特点^[6]。碳纤维膜的比表面积在 $1\ 000 \sim 1\ 300 \text{ m}^2/\text{g}$, 用塑料网作支架固定。反应器由 PLC (可编程控制器) 自动控制, 反应过程采用全程好氧, 运行周期 12 h。选用乙醇作为碳源, 投加方式采用每间隔 2 h 投加一次。

反应器整体是密闭的系统, 间隔 0.5 h 取一次水样和气样。反应阶段产生的气体经干燥去除水分后收集于气体采样袋中, 经过湿式气体流量计测定采样袋中的体积。气态和溶解态的 N_2O 用气相色谱测定。

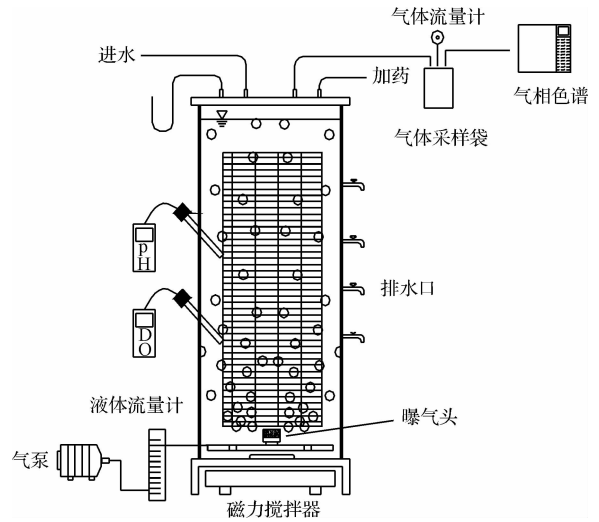


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

1.2 实验用水水质

实验所用废水取自北京工业大学家属区生活污水。污水水质见表 1。

表 1 实验用水水质

Table 1 Influent characteristics

项目	范围	平均值
COD (mg/L)	99.8 ~ 284.2	193.5
TOC (mg/L)	56.78 ~ 130.7	85.3
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mg/L)	35.48 ~ 60.92	44.97
$\text{NO}_2^- \text{-N}$ (mg/L)	0 ~ 0.82	0.46
$\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg/L)	0 ~ 1.39	0.14
TN (mg/L)	55.6 ~ 100.62	69.32
C/N	2.8 ~ 3.6	3.2

1.3 实验分析方法

1.3.1 水质分析方法

实验过程中的 DO 和 pH 值分别使用 Multi340i (WTW 公司) 便携式多功能 DO、pH 测定仪测定。实验中 COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的分析方法均采用标准方法^[7]。TOC 和 TN 使用 Multi N/C3000 型 (Analytik Jena AG 公司) TOC/TN 分析仪测定。

1.3.2 气态 N_2O 测定

采用 Agilent 6890N 气相色谱仪测定 N_2O , 所采用的色谱柱为 HP-Plot/分子筛 (30 m × 0.153 mm 内径 × 25 μm 膜), 所用的色谱条件为: 进样口 110 °C; 炉温 180 °C; ECD 检测器 300 °C。所有的气体样品均测定 3 次, 并取平均值。

1.3.3 溶解 N₂O 测定

溶解于活性污泥混合液中的 N₂O 采用顶空法测定。在密闭条件下,将污泥混合液经泥水分离后,加入 0.5 mL 浓度为 1 000 mg/L 的 HgCl₂ 溶液以抑制残余的微量微生物的活性;于水样上部加入 N₂,振荡 0.5 h 后,测定上部气体中 N₂O 的浓度。根据所测 N₂O 的浓度及亨利定律计算溶解于活性污泥中 N₂O 的含量。本方法对 Kimochi 提出的顶空法进行了适当改进^[8]。

2 结果与分析

实验过程中以实际生活污水作为进水,初始曝气量设为 0.04 m³/h,驯化一个月后,各项水质均达标,处理系统保持稳定。利用 PLC 控制反应过程,调节曝气量控制 DO 分别恒定在 1、2、2.5 和 3 mg/L,考察不同 DO 浓度对同步硝化反硝化性能以及 N₂O 产生量。

2.1 DO 浓度对反应器脱氮效果的影响

对于同步硝化反硝化来说,DO 浓度过低,氧的推动力小,氨氮降解不完全导致硝化效果差;另一方面,DO 浓度过高,使污泥絮体内部的缺氧区减少,影响反硝化过程的进行。因此,在 SND 系统中,DO 是影响脱氮效果的一个重要的可控因素。

通过调节曝气量的大小,将 DO 恒定在 1、2、2.5 和 3 mg/L 4 个不同的浓度值。为保证出水水质,每隔 2 h 向反应器投加等量乙醇作为反硝化碳源。图 2 所示为 DO 在 2 mg/L 和 3 mg/L 条件下系统 COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 变化曲线。

DO 浓度在 1 mg/L 时,氨氮的去除率仅为 39.28%。低溶解氧浓度使有机物降解速率变慢,硝化作用受到抑制;DO 浓度 >2 mg/L 时,系统中氨氮的去除率可达 98% 以上,出水中 NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 均在 5 mg/L 以下。从图 2(b)中可以发现,DO 为 3 mg/L 时,虽然系统中氨氮已基本降解完成,但是出水中发现有硝态氮的少量积累。原因可能是当 DO 浓度较大时,加快了氧气在生物膜中的传递速率,用于反硝化的空间和碳源减少,进而影响了总氮的去除率。许多研究表明,同步硝化反硝化是在低氧的条件下实现的,Zeng 等^[9]在 SBR 系统中控制 DO 在 0.5 mg/L,成功实现了 SND。Pochana 等^[10]的实验也证明在溶解氧在 0.3 ~ 0.8 mg/L 时 COD 和氮化合物能够在 4 h 内降解完。本实验中效果较

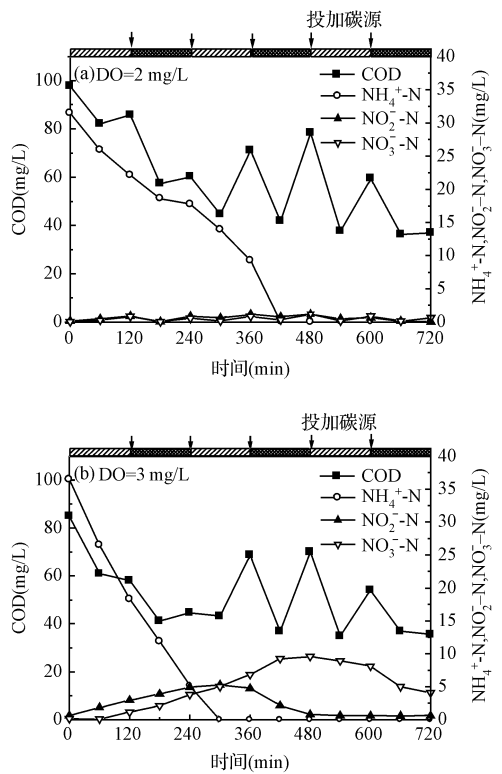


图 2 DO = 2 mg/L 和 3 mg/L 时 SND 效果
Fig. 2 Performance of SND under DO = 2 mg/L and 3 mg/L

好的溶解氧值在 2 ~ 3 mg/L,原因可能是碳纤维膜外的塑料网支架位置阻碍了氧在膜内的传质,导致适宜的溶解氧浓度较高。

Von Munch 等^[11]认为,一个稳定的 SND 系统在保证氨氮去除率的前提下,反应过程中几乎不产生亚硝酸盐和硝酸盐。根据 Katie 等^[12]提出的公式来计算 SND 率:

$$SND(\%) = (1 - \frac{NO_x^- \text{ produced}}{NH_4^+ \text{ oxidised}}) \times 100$$

式中:

NO_x⁻ produced —— 系统出水中亚硝酸盐和硝酸盐的量;

NH₄⁺ oxidised —— 好氧阶段氨氮被氧化的量。

注:未考虑细菌同化所利用的氨氮。

本次实验中,DO 为 1、2 和 2.5 mg/L 的 SND 率都在 99% 以上(图 3),可见同步硝化反硝化的效果是很好的,但 1 mg/L 时的氨氮去除率仅有 39.3%。DO 浓度为 3 mg/L 时,由于系统中存在硝态氮的积累,SND 率为 89%。由此看出,DO 浓度在 2 mg/L 和 2.5 mg/L 时的处理效果较为理想。

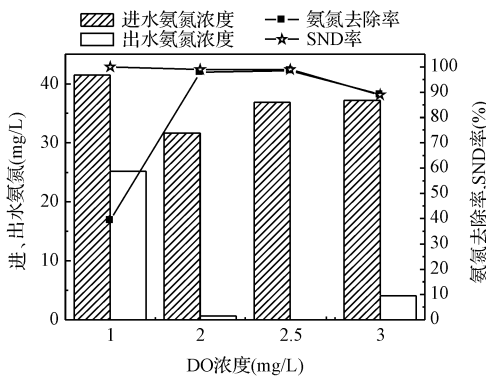


图3 不同 DO 浓度下氨氮进出水浓度、氨氮去除率和 SND 率

Fig. 3 Inlet and outlet ammonium concentration, ammonium removal rate and SND rate

2.2 DO 对 N_2O 产生量的影响

脱氮工艺的硝化和反硝化过程都会产生温室气体 N_2O 。因此可以认为,在同步硝化反硝化系统中, N_2O 的产生是两者共同作用的结果。DO 是影响硝化反硝化的重要运行条件,也直接影响 N_2O 的产生与释放。图 4 给出了不同溶解氧浓度下气态和溶解态 N_2O 的浓度变化。

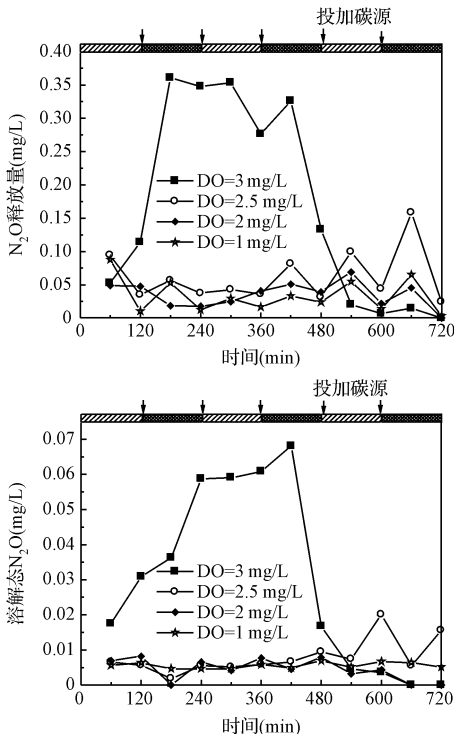


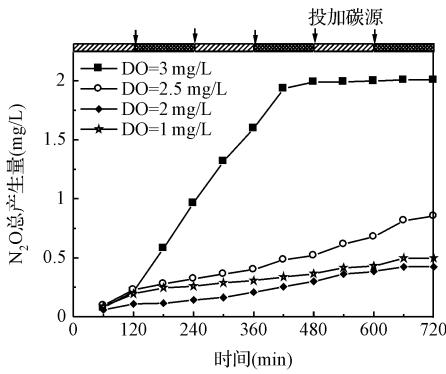
图4 不同 DO 浓度对释放态 N_2O 和溶解态 N_2O 的影响

Fig. 4 Effect of DO concentration on emitted N_2O and dissolved N_2O

从图中可以明显地看出,DO 为 3 mg/L 时 2 种状态下的 N_2O 产生量都比其他 3 个值高很多, N_2O 释放量最大达到了 0.36 mg/(L·h)。分析可能的原因:①溶解氧过高,虽然使硝化过程顺利进行,但是破坏了膜内的缺氧环境,导致反硝化反应不完全从而产生大量 N_2O ;②高的溶解氧使系统内的有机物迅速降解,可供反硝化利用的有机碳源很少,反硝化不彻底也是产生 N_2O 的原因之一;③系统中亚硝酸盐的积累。DO 等于 3 mg/L 时,在 180 ~ 300 min 这段时间内, N_2O 的产生量最大,而此时间段中亚硝酸盐的浓度也达到了最大值;480 min 之后,系统中亚硝酸盐浓度几乎为零,此时 N_2O 的产生量也进入到了一个平台(图 5),之后产生的 N_2O 很少。因此可以推测 N_2O 的产生与系统中亚硝酸盐的存在有直接关系。有报道称,在氨氮和亚硝酸盐共同存在的前提下,低溶解氧时会发生以 N_2O 为最终产物的好氧反硝化^[13]。并且,亚硝酸盐对氧化亚氮还原酶 Nos 有抑制作用,在反硝化过程中抑制 N_2O 还原为 N_2 ^[14]。其他 3 个溶解氧浓度条件下亚硝酸盐浓度很低, N_2O 产生量与 DO 等于 3 mg/L 时的产量差别较大,DO 等于 1 mg/L 和 2 mg/L 时 N_2O 的产生量一直维持在较低的水平。可以看出,稳定的 SND 率高的同步硝化反硝化系统中亚硝酸盐的含量很少,可以避免 N_2O 气体的产生。在本实验中,系统中亚硝酸盐的积累可能是导致 N_2O 产生的主要原因。

从图 4 中可以发现,气态和溶解态 N_2O 的产生量与碳源的加入有较强的相关性,呈明显的折线变化规律。气态 N_2O 在碳源加入后的 1 h 内产生的量大于加入前 1 h 的产生量,原因可能是加进碳源后,供氧速率小于好氧速率,开始曝气导致 N_2O 被吹脱出反应器进入采样袋内,也使得此时溶解态 N_2O 产量下降。一段时间后,大部分有机物被异养菌利用,好氧速率减小,吹脱作用不明显使气态 N_2O 产量降低。

图 5 所示的是不同溶解氧浓度条件下系统内 N_2O 总产生量的比较。DO 在 3、2.5、2 和 1 mg/L 时 N_2O 的总产生量分别是 2.01 mg/L、0.846 mg/L、0.423 mg/L 和 0.495 mg/L,各占总氮去除量的 6.1%、2.3%、1.4% 和 2.4%。当 DO 浓度 > 2 mg/L 时,提高 DO 浓度, N_2O 产生量也随之增加。DO 等于 3 mg/L 时 N_2O 的产生量远远超过了其他 3 个溶解氧值,是 DO 为 2 mg/L 时产生的 4.75 倍。

图 5 不同 DO 浓度对 N₂O 总产生量的影响Fig. 5 Effect of DO concentration on total produced N₂O

在不同的溶解氧浓度条件下, N₂O 产生量差别较大,若能在实际污水处理中考虑并控制运行条件将对全球 N₂O 减量化做出重大贡献。如表 2 所示,从同步硝化反硝化工艺处理效果和 N₂O 产生量两个方面综合考虑,本实验装置溶解氧控制在 2 mg/L 较为适宜。

表 2 DO 浓度对系统性能的影响

Table 2 Performance of SBBR system at different DO concentrations

溶解氧 (mg/L)	总氮 去除率 (%)	SND 率 (%)	N ₂ O 总释放量 (mg/L)	N ₂ O 总产生量 (mg/L)	N ₂ O 占总氮 去除百分比 (%)
3	89.1	89	2.01	2.01	6.1
2.5	98.5	99	0.830	0.843	2.3
2	97.9	99	0.423	0.423	1.4
1	39.3	100	0.490	0.495	3.1

3 结 论

(1) 通过调控序批式生物膜系统内不同 DO 浓度,成功实现了同步硝化反硝化脱氮过程。DO = 2 mg/L 和 2.5 mg/L 时系统氨氮去除率分别为 97.9% 和 98.5%, SND 率均为 99%。

(2) DO 浓度对同步硝化反硝化脱氮过程中 N₂O 的产生有重要影响。DO = 2 mg/L 时 N₂O 产生量为 0.423 mg/L; 当 DO > 2 mg/L 时, N₂O 的产生量随 DO 升高而增加。DO = 3 mg/L 时 N₂O 的产生量达 2.01 mg/L。

(3) 系统中亚硝酸盐的积累可能是导致 N₂O 产生量增加的主要原因。稳定的同步硝化反硝化过程中不存在 NO_x⁻ 的积累,可以减少 N₂O 的产生。

参 考 文 献

- [1] Khalil M. A. K., Rasmussen R. A., Shearer M. J., *et al.* Atmospheric nitrous oxide: Patterns of global change during recent decades and centuries. *Chemosphere*, **2002**, 47 (8): 807-821
- [2] Sharma C., Gupta P. K., Parashar D. C. Atmospheric nitrous oxide: Sources and sinks. *Tropical Ecology*, **1996**, 37(2): 153-166
- [3] Liu Xiuhong, Peng Yi, Wu Changyong, *et al.* Nitrous oxide production during nitrogen removal from domestic wastewater in lab-scale sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Sciences*, **2008**, 20(6): 641-645
- [4] Beline F., Martinez J., Marol C., *et al.* Application of the ¹⁵N technique to determine the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from aerated pig slurry. *Water Research*, **2001**, 35(11): 2774-2778
- [5] Zeng R. J., van Loosdrecht M. C. M., Yuan Z. G., *et al.* Metabolic model for glycogen accumulating organisms in anaerobic/aerobic activated sludge systems. *Biotechnology and Bioengineering*, **2003**, 81(1): 92-105
- [6] 何德林, 王锡臣. 微波技术在聚合反应中的应用研究进展. *高分子材料科学与工程*, **2001**, 17(1): 20-24
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, **2002**
- [8] Kimochi Y., Inamori Y., Mizuochi M., *et al.* Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration. *J. Ferment Bioeng*, **1998**, 86(2): 202-206
- [9] Zeng R. J., Lemaire Z., Yuan Z., *et al.* Simultaneous nitrification, and denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, **2003**, 84(2): 170-178
- [10] Pochana K., Keller J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water Science and Technology*, **1999**, 39 (6): 61-68
- [11] Von Munch E., Lant P., Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Research*, **1996**, 30(2): 277-284
- [12] Katie A. T., Natalie B., Ralf C. R. Simultaneous nitrification and denitrification using stored substrate (PHB) as the electron donor in an SBR. *Biotechnology and Bioengineering*, **2003**, 83(6): 706-720
- [13] Kampschreur M. J., Tan N. C. G., Kleerebezem R., *et al.* Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(2): 429-435
- [14] Asma Alinsafi, Nouceiba Adouani, Fabrice Beline, *et al.* Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrifying activated sludge. *Process Biochemistry*, **2008**, 43 (6): 683-689