

同步硝化反硝化脱氮及处理过程中 N_2O 的控制研究

吕锡武¹ 稻森悠平² 水落元之²

(¹ 东南大学土木工程学院, 南京 210096)

(² 日本国立环境研究所, 日本 筑波 305 - 0053)

摘要: 由于水体富营养化和温室气体控制的需要, 使得具有高效率脱氮, 同时 N_2O 逸出最少化的水处理技术的研究开发变得十分迫切. 本文报道了采用新型同步硝化反硝化工艺 (SND) 的研究成果. 与传统顺序式硝化反硝化 (SQND) 技术相比, SND 工艺的脱氮与 SQND 的效率相近, 可随溶解氧浓度降低而提高, 但 N_2O 逸出量显著降低, 且碳氮比的提高可进一步减少 N_2O 的排放.

关键词: 同步硝化反硝化; 好氧反硝化; 温室气体; 氧化亚氮; 碳氮比

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 0505(2001)01-0095-05

由于湖泊、水库以及海湾水域控制富营养化的需要, 具有脱氮功能的硝化反硝化生物处理工艺显得越来越重要. 而自 20 世纪 70 年代以来, 随着对地球温暖化认识的深入, 已知 N_2O 是硝化和反硝化过程中被释放的一种重要温室气体. 初步估计污水处理过程中每年排放的 N_2O 量约在 $0.3 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{12} \text{ kg}^{[1]}$, 占全球 N_2O 排放总量的 2.5% ~ 25%. 而以往这部分温室气体被忽视了^[2]. 由于污水处理工艺的多样性和复杂性, 控制其 N_2O 排放量的研究工作任重而道远, 是一项具有重大意义的保护人类生存环境的事业.

按照传统水处理理论, 硝化被认为是氨氮经过亚硝酸盐向硝酸盐的自养型转化; 而反硝化则一直被认为是一个严格的缺氧(或厌氧)过程, 因为, 作为兼性好氧微生物的反硝化菌, 优先使用溶解氧作为电子受体(即使 DO 质量浓度低至 0.1 mg/L 也是如此^[2]). 根据传统理论, 只有顺序式的硝化、反硝化工艺 (sequential nitrification and denitrification, 简称 SQND) 才能达到脱氮的目的. 这一理论多年来一直指导水处理实践, 以至于迄今为止国内外几乎所有运行中的污水处理设施都是采用 SQND 的模式.

近年来, 硝化反硝化的理论有了新的重大发现, 即许多异养菌也能完成有机氮和无机氮(氨氮)的硝化过程, 而且在很多的生态系统中, 还比自养菌占有优势^[3,4]; 异养硝化菌同时也是好氧反硝化菌, 因而能在好氧条件下把氨氮直接转化成气态最终产物; 另外, 还发现一些其它细菌也能好氧反硝化, 如生丝微菌属 (hyphomicrobium X)^[5].

由于好氧反硝化菌及好氧反硝化理论发现, 使得硝化和反硝化就可以同时在一个具有好氧条件的反应器内完成, 即所谓的同步硝化反硝化 (simultaneous nitrification and denitrification, 简称 SND), 而且这一工艺还具有一些优于顺序式硝化反硝化的特点.

近 10 余年来, 已有很多关于同步硝化反硝化的报道, 但多局限于实验室内纯种微生物培养的理论研究, 较少有水处理实用工艺研究, 而对于处理过程中的温室气体 N_2O 的控制, 则研究更少.

本文介绍作者在日本国立环境研究所开展的 SND 和 SQND 工艺硝化反硝化效果比较及处理过程中 N_2O 排放控制的研究成果.

1 材料和方法

1.1 试验装置

试验装置由一组 4 个尺寸相同的序批式 (SBR) 反应器组成, 反应器材质为有机玻璃, 筒体内径为

收稿日期: 2000-03-02. 作者简介: 吕锡武, 男, 1954 年生, 博士, 教授.

基金项目: 日本环境厅地球环境基金, Eco-frontier 研究基金资助项目 (98 - B16 - 09).

150 mm,高度 500 mm,置于 20 的恒温房间内.设高位进水水箱,采用电磁阀自动控制进出水,整个系统由一套自动程序控制装置操作运行.每一工作阶段,如进水、缺氧搅拌、曝气搅拌、沉淀和排水等工艺参数可根据需要设定(见图 1).

1.2 废水水质

采用人工配制污水,水质模拟城市污水处理厂进水,但可随研究内容需要改变污染成分和碳氮比,以便研究 TOC/NH₃-N 比值对 N₂O 释放量以及脱氮效率的影响,水质成分如表 1 所示.

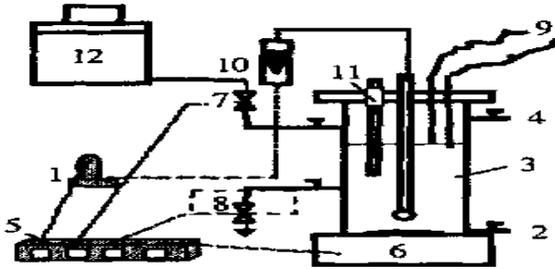


图 1 试验装置与控制示意

- 1—气泵;2—排泥口;3—反应器;4—采气口;5—程序控制;
- 6—磁力搅拌器;7—进水电磁阀;8—出水电磁阀;9—水触点;
- 10—转子流量;11—DO 传感器;12—高位水箱

| 成分 | 质量浓度/(mg L ⁻¹) |
|---------------------------------|----------------------------|
| NH ₄ Cl(以 N 计) | 20~40 |
| 白糖(以 TOC 计) | 60~25 |
| Na ₂ CO ₃ | 200 |
| 磷酸盐缓冲液* | 0.5 |
| 硫酸镁溶液 | 0.5 |
| 氯化钙溶液* | 0.5 |

* BOD 与试验中的营养液配制方法相同.

1.3 污泥驯化

自日本筑波市郊某一小型污水处理厂取曝气池回流污泥混合液 10 L,采用与研究工艺和试验参数相同的 A/O 系统运行方式,以表 1 成分配制污水在实验室培养 2 个星期后,将污泥移入 4 个反应器内,试验装置投入运行.

1.4 试验方法

SND 系统和 SQND 系统的工作周期中各阶段工艺参数见表 2.两种工艺每周总停留时间相同,均为 12 h.每只反应器每周处理水量为 2.65 L,恰好为反应器有效容积的 50%.

表 2 SND 和 SQND 工艺的试验参数(时间)

| 工艺 | 进水/min | 缺氧搅拌/h | 曝气搅拌/h | 沉淀/min | 排水/min | 合计/h |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| SND | 10 | 0 | 11 | 40 | 10 | 12 |
| SQND | 10 | 2 | 9 | 40 | 10 | 12 |

1.5 分析项目

进水和出水水样的分析项目有: NH₃-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, TN, TOC. 其中氮元素的 4 项测定采用 TRAACS-800 自动分析仪, TOC-5000 自动分析仪测定 TOC, GC-8A 气相色谱仪(ECD 检测器)分析气体样品的 N₂O 质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 脱氮效果及机理分析

对 SND 和 SQND 两种工艺的脱氮效果进行了比较研究.结果分别见图 2 和图 3.

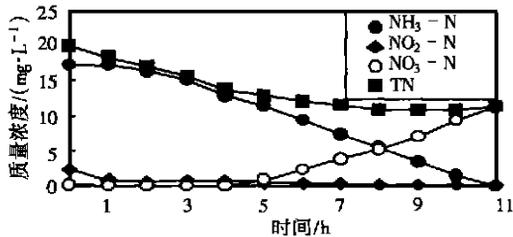


图 2 SND 工艺处理过程中氮元素连续测定

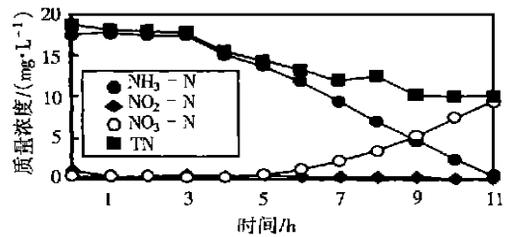


图 3 SQND 工艺处理过程中氮元素连续测定

如图 2、图 3 所示, SND 和 SQND 两种工艺都有较好的脱氮效果,总氮去除率分别为 41.42% 和 45.65%;SQND 稍高于 SND 4.32%.从图 2 可以清楚地确认,在好氧条件下,硝化反应的同时,好氧反硝化确实也发生了,即所谓的同步硝化反硝化作用,但这一现象主要发生在 SND 工作周期的前期.在 SND 的好氧周期开始的 5 h 内,氨氮质量浓度逐渐降低,却并未发现 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 质量浓度增加.从这一现象

可以得出的结论是:在这一阶段既发生了好氧硝化也发生了好氧反硝化(即同步硝化反硝化),而且导致了十分可观的总氮去除率(35.35%)。自第 5 h 后,氨氮继续下降,但硝酸氮开始相应上升,总氮去除率很小,或接近于零。这说明在此阶段主要是好氧硝化起作用,而反硝化反应则十分微弱,或基本停止。

图 3 表明了 SQND 工艺的一个周期内氮元素跟踪测定过程,前 2 h 是缺氧阶段,自第 3 h 起直到结束均是好氧阶段。SQND 好氧阶段的前半期(从第 3 h 到第 7 h 的期间)也同样出现了同步硝化反硝化的现象;以后则是氨氮继续下降,硝酸氮相应上升,总氮去除率很低,或近乎停止。因为初始硝酸氮、亚硝酸氮含量低,缺氧阶段因为反硝化作用导致的总氮去除率甚低,而好氧阶段呈现规律基本与 SND 相同,相当于好氧段后延了一段时间。

对于好氧阶段后期(好氧开始的 4~5 h 以后),好氧反硝化作用逐渐减弱,直至完全停止的现象,如结合该周期全过程 TOC 测定结果分析(见图 4),可以发现好氧反硝化作用与 TOC 质量浓度(即反硝化所需碳源)有关。图 4 表明好氧阶段开始后,TOC 质量浓度呈现较快速的下降,经过 4~5 h 曝气后,去除率已达 60%以上。TOC 质量浓度的大幅度下降,一方面使反硝化所需碳源严重不足,同时也造成 DO 质量浓度上升,这些都对好氧反硝化造成不利影响,其中碳源的严重不足可能是导致好氧反硝化最终完全停止的主要原因。

2.2 溶解氧对脱氮效果的影响

以人工配制水(COD 质量浓度 $COD = 400 \text{ mg/L}$, NH_3-N 质量浓度 $NH_3-N = 40 \text{ mg/L}$)作为进水,采用 TDO-100 型数字式 DO 自动控制仪控制好氧全过程的曝气,使 SND 工作周期内的 DO 质量浓度分别为 4, 2, 0.5 mg/L,以考察 SND 过程中 DO 质量浓度对脱氮效果的影响。实验结果如图 5 所示。

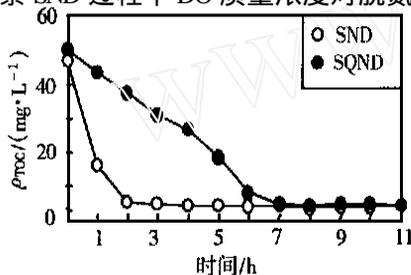


图 4 SND 和 SQND 处理过程中 ρ_{TOC} 连续测定

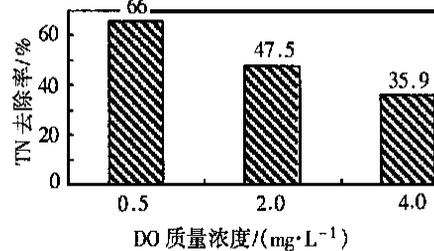


图 5 DO 质量浓度对 TN 去除率的影响

图 5 揭示的规律是:经 11 h 三种不同 DO 质量浓度(4, 2, 0.5 mg/L)的好氧过程,脱氮效率呈现明显的差异。按 DO 质量浓度从高到低, TN 去除率依次分别是 35.9%, 47.5% 和 66%, 总氮去除率随 DO 质量浓度的降低而升高,而同时的氮元素测定表明硝化效率却均未受到影响,仍然都在 99% 以上。这意味着:在实验的条件内, DO 质量浓度的降低对完全硝化并没有造成不利影响,但却提高了好氧反硝化的效率。这一结果对污水处理厂的设计和运行有重要的应用价值,因为在工程实践中,维持较低的 DO 质量浓度,即意味着运行费用的大幅度节省。

2.3 硝化反硝化过程中温室气体 N_2O 的释放

N_2O 属于痕量温室效应气体,由于近年来它在大气中浓度增加很快(约为每年 0.25% 速度递增)且其造成温室效应能力是 CO_2 的 200~300 倍。 N_2O 的问题已引起各国环保工作者的高度重视。1997 年 12 月在日本京都召开的联合国地球温暖化控制大会上,已明确提出了控制大气中 N_2O 质量浓度增加的议题^[6]。

水处理过程是 N_2O 的重要排放源之一,现已搞清楚 N_2O 既能产生于硝化过程也能产生于反硝化过程^[7-9]。

在一个完整的工作周期中, SND 工艺保持 11 h 的好氧状态,而 SQND 则为 2 h 缺氧然后 9 h 的好氧,两者处理总时间均为 11 h。每 0.5 h 定期采集气体样品分析 N_2O 质量浓度,然后根据空气流量(缺氧时为体积)计算 N_2O 逸出量,实验结果见图 6 和图 7。

图 6 直观地表示了一个工作周期内, SND 和 SQND 两种工艺每小时内的 N_2O 逸出量,而图 7 则表示了整个周期内 N_2O 逸出量的累积过程。比较 2 个图中所反映的 N_2O 排放规律可见,在一个周期中 SND 工艺的 N_2O 逸出总量明显低于 SQND 工艺,其数值分别为 98.41 mL 和 154.57 mL,后者是前者的 1.5 倍。而从图

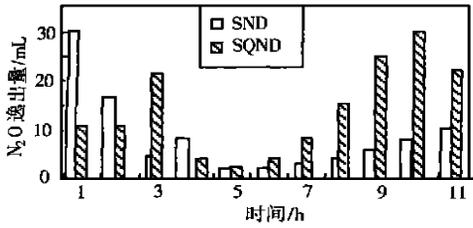


图 6 SND 和 SQND 工艺 N₂O 逸出量对比

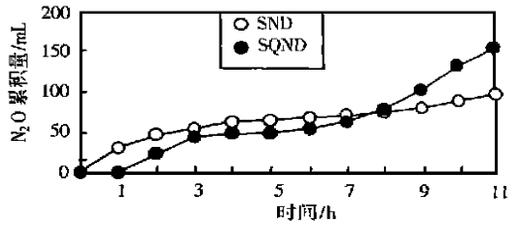


图 7 SND 和 SQND 工艺 N₂O 逸出累积量对比

2 和图 3 的结果可知,在同一个周期中,SND 和 SQND 总氮去除率却相差不大,SQND 仅大于 SND 4.23%;但 SQND 产生的 N₂O 量却是 SND 的 1.5 倍。

虽然 SND 在一个周期中产生的 N₂O 总量低于 SQND,但从图 6 还可以看出,在刚刚开始的前 2 h 中,SND 逸出的 N₂O 量远大于 SQND,而此时间内 SQND 正是缺氧状态,没有曝气,2 h 内的 N₂O 排放量是上部平衡气体中的 0 时与 2 h 后的质量浓度差与上部空气容积之乘积。在第 3 h 中,SQND 的 N₂O 排放量则迅速增长,其中很大一部分 N₂O 可能产生于缺氧期间而留存在液体中,在好氧开始时被吹出来,即从液体中被气提出来的。从 N₂O 逸出量对比图(见图 6)可以看出,除了在缺氧期间 SQND 的 N₂O 释放量小于 SND 外,其余时间内 N₂O 的释放量均高于 SND(只有第 4 h 内稍有例外)。从图 7 可见,两者在接近第 8 h 时 N₂O 释放量达到相同,以后 SQND 的 N₂O 释放大幅度上升,最终 SQND 的 N₂O 释放量达到 SND 的 1.5 倍水平。

2.4 TOC / NH₃-N 对 N₂O 释放量的影响

采用人工配水,在 NH₃-N 质量浓度(NH₃-N) 保持不变条件下,TOC 质量浓度(TOC) 变化,从而获得了不同 TOC / NH₃-N 的进水,以研究 TOC / NH₃-N 对 N₂O 释放量的影响。所得试验结果见图 8 和图 9。

图 8 反映了 TOC / NH₃-N 对 SQND 工艺缺氧阶段 N₂O 逸出量的影响,而图 9 则是 2 种不同 TOC / NH₃-N 进水时,SND 好氧过程中的 N₂O 逸出量的对比试验结果。所有的试验结果都反映了同样的规律,无论是对于缺氧还是对于好氧过程, TOC / NH₃-N 均对 N₂O 逸出量产生了重要影响,即进水中的不充分的碳源或较低的 TOC / NH₃-N,均会导致较高的 N₂O 量的产生。

参照图 9 的结果,还可以推论,生活污水的 TOC / NH₃-N 一般在 3 左右,属于碳源不够充分条件。因而,进一步研究较低 TOC / NH₃-N 条件下,如何有效控制污水处理过程中的 N₂O 逸出量,尚值得继续开展研究。

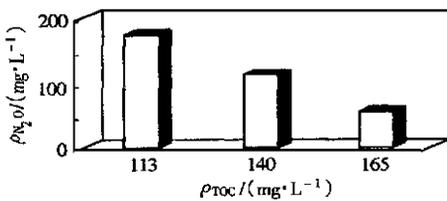


图 8 进水 TOC 质量浓度对 N₂O 量的影响

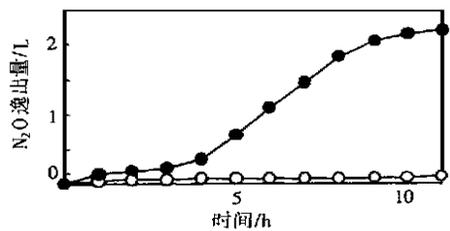


图 9 TOC / NH₃-N 对 SND 工艺 N₂O 逸出量的影响
TOC / NH₃-N = 2.9; TOC / NH₃-N = 5.3

3 结 语

同步硝化反硝化工艺(SND)与顺序式硝化反硝化工艺(SQND)都有很好的脱氮效果,但 SND 工艺 N₂O 逸出量明显低于 SQND 工艺的 N₂O 逸出量。

不同的 DO 质量浓度对 SND 工艺脱氮效果有显著的影响,在 0.5 ~ 4 mg/L 的 DO 质量浓度试验范围内,总氮去除效果随着 DO 质量浓度提高从 66%降低到 35.9%。

TOC / NH₃-N 对缺氧和好氧 2 个过程的 N₂O 逸出量均产生影响,较充分的碳源(或较高的 TOC / NH₃-N)产生较低的 N₂O 逸出量。

参 考 文 献

- 1 Khalil M A K, Rasmussen R A. The global sources of Nitrous Oxide. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97(D13): 14651 ~ 14660
- 2 Knowles R. Denitrification. *Microbiol Rev*, 1982, 46: 43 ~ 70
- 3 Robertson L A, van Neil E W J, Terremans R A M, et al. Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiosphaera pantotropha*. *Appl Environ Microbiol*. 1988, 54(11): 2812 ~ 2818
- 4 Zhao H W, Mavinic D. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two stage intermittent aeration process treating domestic sewage. *Water Research*, 1999, 33(4): 961 ~ 970
- 5 Meiberg J B M, Bruinenberg P M, Harder W. Effect of dissolved oxygen tension on the metabolism of methylated amines in *Hyphomicrobium X* in the absence and presence of nitrate: aerobic denitrification. *J Gen Microbiol*, 1980, 120: 453 ~ 463
- 6 Japan Environment Agency. Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change. In: *Kyoto Protocol and Challenge to Us—The 2nd Japan Government Report on United Nations Framework Convention on Climate Change*. Japan: Japan Financial Ministry Press, 1998. 1 ~ 3
- 7 Anderson I C, Poth M. A comparison of NO and N_2O production by the autotrophic nitrifier *Nitrosomonas europaea* and the heterotrophic nitrifier *Alcaligenes faecalis*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59(11): 3525 ~ 3533
- 8 Papen H, von Berg R. Heterotrophic nitrification by *Alcaligenes faecalis*: N_2O and NO production in exponentially growing cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55(8): 2068 ~ 2072
- 9 吕锡武, 李 锋, 稻森悠平, 等. 氨氮废水处理过程中的好氧反硝化研究. *给水排水*, 2000, 25(5): 17 ~ 20

Nitrogen Removal by Simultaneous Nitrification and Denitrification for Control of N_2O Emission

L ÜXiwu¹ Yuhei Inamori² Motoyuki Mizuochi²

(¹College of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

(²National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japan, 305 - 0053)

Abstract: Control of eutrophication in lake basins claims wastewater treatment techniques with high efficiency for nitrogen removal, and in the same time, it is also needed to reduce N_2O emission from the process of nitrification and denitrification for the purpose of controlling the global warming. Therefore, it is of significance to develop practical wastewater processes with high efficiency of nitrogen removal and with low N_2O emission as well. In this study, a new process of simultaneous nitrification and denitrification (SND) is investigated and some comparative studies between processes of SND and SQND (sequential nitrification and denitrification) are made. Compared with traditional SQND, SND has a similar efficiency for total nitrogen removal, which can be improved under a lower DO concentration, but the later can reduce N_2O emission considerably. Experimental results also indicate that the ratio of TOC to nitrogen has an important influence on N_2O emission both from the process of nitrification and from the process of denitrification, and higher value of TOC/N can produce lower N_2O emission.

Key words: simultaneous nitrification and denitrification; aerobic denitrification; green house gases; nitrous oxide; ratio of carbon to nitrogen