

污水生物脱氮过程中温室气体 N_2O 的产生与控制

吴昌永¹, 彭永臻^{1, 2}, 刘秀红¹, 陈志强¹

(1 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, E-mail: hit_changyong@163.com;

2 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京市水质科学与水环境恢复重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 针对温室气体 N_2O 在大气中含量逐年上升的趋势, 现有的大量研究表明, 污水生物脱氮过程中微生物的硝化及反硝化代谢过程是污水处理过程中 N_2O 的主要产生源。从微生物学和生物化学的角度详细论述污水生物脱氮过程中 N_2O 的生成机理, 并对影响其产生量大小的因素温度、pH、溶解氧、SRT 及 C/N 比等进行详细论述。最后从微生物种群优化和工艺运行的角度出发, 初步提出降低污水生物脱氮过程中 N_2O 逸出量的控制策略, 即维持相对较长的 SRT, 曝气时 DO 充足, 反硝化时保证良好的缺氧条件, 并维持系统处于中性或偏碱性条件。

关键词: 温室气体; N_2O ; 生物脱氮; 污水处理

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)10-1586-04

N_2O emission and control in wastewater treatment of biological nitrogen removal

WU Chang-yong¹, PENG Yong-zhen^{1, 2}, LIU Xiu-hong¹, CHEN Zhi-qiang¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: hit_changyong@163.com; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Aiming at the increasing concentration of N_2O in the atmosphere year by year, nitrification and denitrification in biological nitrogen removal process are considered as the major sources for N_2O production in wastewater treatment. The emission mechanics, affecting factors such as temperature, pH, dissolved oxygen concentration (DO), SRT and carbon to nitrogen ratio (C/N) of wastewater are discussed in this paper. Finally, the preliminary strategies for N_2O emission control from wastewater treatment of biological nitrogen removal are put forward based on microorganism population optimization and process operation which affect the N_2O production: the maintenance of relative long SRT, high DO concentration during aeration, strict anoxic condition in denitrifying and neutral or alkaline condition.

Key words: greenhouse gas; nitrous oxide; biological nitrogen removal; wastewater treatment

在全球日益变暖的今天, 对温室气体的产生和控制越来越必要。 N_2O 是一种重要的温室气体, 它能吸收中心波长为 7.78、8.56 和 16.98 μm 的长波红外辐射^[1], 在分子水平上, 它的温室效应是 CO_2 的 250 倍^[2], CH_4 的 20~30 倍^[3]。虽然在大气中属于痕量气体, 但 N_2O 在大气中的浓度每增加一倍, 就将导致全球升温 0.3^[4]。此外,

N_2O 在平流层非常稳定, 可稳定存在 120 年以上, 它通过光分解作用产生的氮氧化物能破坏平流层的 O_3 ^[5]。现有的资料表明, 污水处理过程中的生物脱氮是 N_2O 在大气中浓度不断增加的一个重要来源。初步估计该过程每年排放的 N_2O 量约为 $0.3 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{12}$ kg, 占全球 N_2O 总排放量的 2.5%~25%^[6]。

因此, 明确 N_2O 在污水脱氮过程中的产生机理, 采取有效手段控制其产生量, 对于保护人类的生存环境具有十分重要的意义。

收稿日期: 2006-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50478040)。

作者简介: 吴昌永 (1980—), 男, 博士研究生;

彭永臻 (1949—), 男, 教授, 博士生导师。

1 N₂O 的产生机理

由于认识和实验条件的限制,早期人们认为在污水处理过程中的 N₂O 主要产生在反硝化过程中. 1981 年 Bremner 报道了土壤在硝化过程中也可以产生 N₂O^[7],对硝化过程中 N₂O 的产生机理才进行了深入的研究. 现有的研究资料表明,污水处理过程中的 N₂O 既可以产生在硝化过程中,又可产生在反硝化过程中.

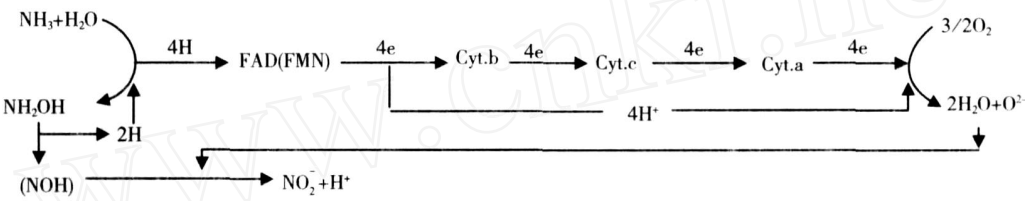


图 1 亚硝化的主要生物化学过程

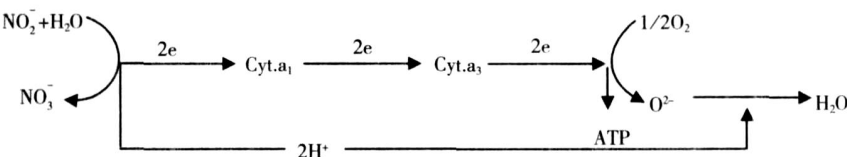
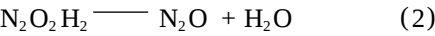
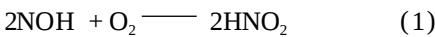


图 2 硝化的主要生物化学过程

NH₃ 氧化的第一个中间产物是羟胺 (NH₂OH), NH₂OH 在某些条件下 (如 pH 过高时) 会发生积累, 积累的 NH₂OH 在羟胺氧化还原酶的作用下会被氧化生成 N₂O^[10]. NH₂OH 氧化生成 NOH, NOH 的进一步反应有两种情况. 在有氧情况下, NOH 被氧化成 HNO₂; 在缺氧条件下, 两分子 NOH 聚合生成 N₂O₂H₂, N₂O₂H₂ 水解脱去一分子水生成 N₂O. 因此, 在硝化过程中当系统中溶解氧较低时产生 N₂O 的量较多. 反应方程式为



硝化的第二步反应由于溶解氧的限制和

1.1 硝化过程

硝化过程中 N₂O 的产生机理较为复杂, 目前还没有统一的结论. 传统观点认为硝化作用分两步进行, 第一步 NH₃ 在亚硝酸盐氧化菌 (AOB) 的作用下被氧化成 HNO₂, 第二步 HNO₂ 在硝酸盐氧化菌 (NOB) 的作用下被氧化成 HNO₃, 整个反应过程是由无机自养型微生物完成的^[8]. 两步反应的主要生物化学过程如图 1, 2 所示^[9].

NO₂⁻ 对硝化细菌的抑制作用, 导致 NO₂⁻ 的进一步氧化受阻, 造成系统中 NO₂⁻ 积累. 此时, 硝化细菌利用氧化 NH₄⁺ 过程中生成的电子以 NO₂⁻ 作为电子受体生成 N₂O^[11].

1.2 反硝化过程

从 NO₃⁻ 开始的反硝化过程如图 3 所示^[8]. N₂O 是反硝化过程的中间产物, 当其进一步还原受阻时就会有 N₂O 逸出, 即反硝化过程中 N₂O 产生的原因是氧化亚氮还原酶的活性降低或失活. 很多条件会影响其活性, 如 pH、NO₂⁻ 的积累等.

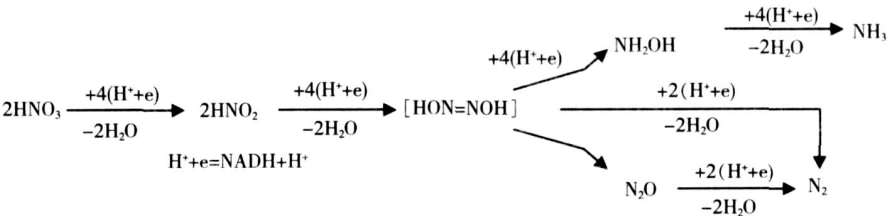


图 3 反硝化的主要生物化学过程

2 影响污水生物脱氮过程中 N₂O 产生量的因素

2.1 温度

适宜的温度是维持污水处理过程中污泥生物活性的一个极其重要的条件. 温度对硝化和反硝化

过程也有着重要的影响. 15 ~ 35 ℃ 是硝化作用微生物最适宜的活动温度, 5 ~ 75 ℃ 范围内反硝化微生物都有较高的生物活性^[12]. 15 ~ 30 ℃ 时硝化细菌有较强的活性, 在溶解氧充足的条件下硝化过程形成的 NO₂⁻ 可被完全氧化为 NO₃⁻. 当温度大于 30 ℃ 时, 硝化细菌的活性受到抑制, 而此时亚硝化

细菌却有较强的活性. 所以, 在硝化过程中, 当温度较高时, 由于硝化细菌和亚硝化细菌的活性不同, 生成的 NO_2^- 进一步氧化受阻^[13], 会产生较多的 N_2O . 在反硝化过程中, Gejlsbjerg^[14]的试验结果表明, 随着温度的升高反硝化速率在变快, 但并没有影响到 N_2O 的产生量, 他认为这是所有反硝化酶和温度之间有着近似的相关性所致.

2.2 pH

很多研究表明 pH 对 N_2O 的产生量影响显著. Hanaki^[15]的研究表明, 在稳定状态下反硝化过程气体产物中 N_2O 的含量随 pH 的降低而升高. pH 在 7.5 ~ 8.5 之间时对 N_2O 逸出量的影响不是太大, 但是当 pH 降低到 6.5 左右时能显著增加反硝化气体中 N_2O 的含量, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 中的 17% 可转变为 N_2O . 引起这种差异的原因可能是 pH 对菌种的筛选作用, 即低 pH 条件下有利于以 N_2O 作为反硝化终产物的菌种生长. Wicht^[16]认为这种 pH 和 N_2O 的相关性是由于低 pH 下形成的 HNO_2 对氧化亚氮还原酶的抑制作用引起的, 是代谢途径受阻的结果. Marina^[17]的研究发现当 pH 高于 6.8 时反硝化过程没有 N_2O 的产生, pH 在 5 ~ 6 之间时有最大的 N_2O 产生量. 但对此他没有给出详细的解释. pH 对 N_2O 产生量的影响机制还有待于进一步的研究.

2.3 溶解氧

溶解氧 (DO) 的高低对 N_2O 产生量也有很大的影响, 如前文所分析, 在硝化过程中, 当 DO 较低时, 两分子 NOH 聚合脱水后生成 N_2O , 使 N_2O 产生量增大. 反硝化过程中 DO 也会对 N_2O 产生量产生影响. Zheng^[18]研究发现, 当 DO 为 0.2 ~ 0.5 mg/L 时反硝化过程中 N_2O 的产生量最大, 当 DO 继续降低时, 由于此时硝化作用已经十分微弱, N_2O 的产生量也随之减少. Schulthess^[19]研究发现, 当 DO 为 0 mg/L 时反硝化过程中几乎没有 N_2O 产生, 而当 DO 为 0.5 mg/L 时反硝化气态产物中 N_2O 占到 1%, 当 DO 为 4 mg/L 时, N_2O 占到了 6%. 对于这种影响有两种解释, 一是当 O_2 存在时, 反硝化菌优先利用 O_2 作为电子受体, 造成反硝化不彻底, 使得中间产物 N_2O 产量增加; 二是 O_2 对氧化亚氮还原酶有抑制和毒害作用, 阻碍了 N_2O 向 N_2 的还原从而造成 N_2O 产生.

2.4 SRT 和 C/N 比

Hanaki^[15]的试验结果表明, 较低的 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 比值和较短的污泥停留时间 (SRT) 条件下, 反硝化过程中会产生较多的 N_2O . 在 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 为 1.5 和 2.5, SRT 短于 10 d 时反硝化才

会产生 N_2O 气体, 而当 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 为 3.5 和 4.5 时, 只有当 SRT 短于 1 d 时才会有 N_2O 气体产生. Hanaki 认为是较低的 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 比和较短的 SRT 条件利于反硝化过程以 N_2O 为最终产物的菌群的积累. 由于较低的 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 和较短的 SRT 易于系统中 NO_2^- 的积累, Gaskell^[20]认为大量 N_2O 产生是由于 NO_2^- 对氧化亚氮还原酶的抑制作用造成的. Firestone^[21]认为较低的 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 造成反硝化过程中电子供体严重缺乏, 从而造成反硝化不彻底, 系统中 NO_2^- 积累, NO_2^- 对氧化亚氮还原酶活性抑制从而造成 N_2O 产生. Schalk^[22]做了脉冲投加碳源对反硝化过程 N_2O 产生的影响试验, 认为氧化亚氮还原酶对有机电子供体的亲和力较其他的还原酶要低, 因此, 低的 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 造成氧化亚氮还原酶竞争不到电子, 从而造成 N_2O 还原受阻逸出. 低的 $m(\text{COD})/m(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 和短的 SRT 一方面是对物种的选择作用, 另一方面是对氧化亚氮还原酶活性的抑制作用, 从而造成较多的 N_2O 生成.

3 N_2O 的逸出控制

控制生物脱氮过程中 N_2O 的逸出量, 可以从两个途径考虑: 一是控制生物脱氮过程的微生物种群, 另一个是控制污水脱氮过程的运行条件.

微生物种群决定着代谢途径和代谢产物. 现有的研究表明, 有些特殊的反硝化菌种由于缺少氧化亚氮还原酶, 其进行反硝化时最终产物就是 N_2O , 如荧光假单胞菌等^[24]. 而亚硝化单胞菌、亚硝化螺菌、亚硝化叶菌和亚硝化球菌等在硝化过程中即可产生 N_2O ^[25]. 因此, 从生物种群上进行控制, 减少以 N_2O 为最终产物的菌群, 将大大降低 N_2O 排放量. 但是现在关于这方面的研究还不是很全面, 大多数的研究及其成果是在实验室纯培养的条件下进行和获得的, 很难适合实际的复杂污水处理工程.

宏观的运行条件控制适合应用于工程实际. 从实验出发, 找出最不宜 N_2O 产生的控制条件是行之有效的方法. 不论是对微生物种群的筛选还是对酶活性的影响, 都可通过运行控制条件使之实现. 比如运行过程中采用较长的 SRT, 曝气时 DO 充足, 反硝化时保证良好的缺氧条件, 高的 C/N 比, 中性或偏碱性条件, 都会减少 N_2O 的产生量. 通过这些控制方法实际上也是实现了菌种的筛选 (所谓生物控制), 和对关键酶 (如氧化亚氮还原酶) 活性的影响, 从而降低了 N_2O 的逸出量.

4 结论和展望

污水生物脱氮处理过程中 N_2O 的产生是十分复杂的生化过程,涉及到多种酶和多种微生物的共同作用,到目前关于其产生机理还没有统一的结论。 N_2O 既可产生在硝化过程中也可以产生在反硝化过程中,很多环境因素对其逸出量大小也有显著的影响。

在污水生物脱氮处理过程中 N_2O 的产生机理尚不十分明确的情况下,通过试验研究,摸索控制条件,可以实现生物脱氮过程中 N_2O 的最小逸出。研究不同脱氮工艺中控制 N_2O 逸出的最优控制条件,在保证原有脱氮效率的基础上实现最少的 N_2O 逸出量,从生态学和分子生物学的角度研究这些控制条件和生物种群、生化反应途径、关键酶活性和 N_2O 逸出量之间的关系将是今后的重要研究方向和热点。

参考文献:

- [1] 王少彬. 大气中氧化亚氮的源、汇和环境效应 [J]. 环境保护, 1994, 4: 23 - 27.
- [2] BEL NE F, MARTNEZ J, CHADW CK D, *et al* Factors affecting nitrogen transformations and related nitrous oxide emissions from aerobically treated piggery slurry [J]. J Agric Engng Res, 1999, 73: 235 - 243.
- [3] IPCC. Climate Change 1995 - Science of Climate Change, IPCC Working Group, Technical Summary[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996.
- [4] 徐文彬. 概论 N_2O 大气浓度演变及其大气化学 [J]. 地质地球化学, 1999, 27 (3): 74 - 78.
- [5] DELW ICHE C C. Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitrous Oxide[M]. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1981.
- [6] KHAL L M A K, RASMUSSEN R A. The global sources of nitrous oxide[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97 (D13): 14651 - 14660.
- [7] BREMNER J M, BLACKMER A M. Terrestrial Nitrification as a Source of Atmospheric Nitrous Oxide[M]. Chichester: John Wiley & sons Ltd, 1981: 151 - 170.
- [8] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998.
- [9] 任南琪, 马放. 污染控制微生物学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002: 115 - 116.
- [10] OTTE S, SCHALK J, KUENEN G, *et al* Hydroxylamine oxidation and subsequent nitrous oxide production by the heterotrophic ammonia oxidizer *alcaligenes faecalis*[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 51: 255 - 261.
- [11] POTH M, FOCHT D D. ^{15}N kinetic analysis of N_2O production by *nitrosomonas europaea*: An examination of nitrifier denitrification [J]. Appl Environ Microbiol, 1985, 49: 1134 - 1141.
- [12] 郑循华, 王明星, 王跃思, 等. 温度对农田 N_2O 产生与排放的影响 [J]. 环境科学, 1997, 18 (5): 1 - 5.
- [13] GRAFF A A. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process [J]. Biotech, 1997, 61: 1246 - 1251.
- [14] GEILSBJERG B, FRETTE L, WESTERMANN P. Dynamics of N_2O production from activated sludge [J]. Wat Res, 1998, 32 (7): 2113 - 2121.
- [15] HANAKI K, HONG Z, MATSUO T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater [J]. Wat Sci & Tech, 1992, 26 (5 - 6): 1027 - 1036.
- [16] W CHT H. A model for predicting nitrous oxide production during denitrification in activated sludge [J]. Wat Sci & Tech, 1996, 34 (5 - 6): 99 - 106.
- [17] MAR NA T, FRED S. Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal [J]. Wat Res, 1994, 30 (6): 1543 - 1547.
- [18] ZHENG H, HANAKI K, MATSUO T. Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater [J]. Wat Sci & Tech, 1994, 30 (6): 133 - 147.
- [19] SCHULTHESS R, W LD D, GUJER W. Nitric and nitrous oxides from denitrification activated sludge at low oxygen concentration [J]. Wat Sci & Tech, 1994, 30 (6): 123 - 132.
- [20] GASKELL J F, BLACKMER A M. Comparison of effects of nitrate, nitrite, and nitric oxide on reduction of nitrous oxide to dinitrogen by soil microorganisms [J]. Soil Sci Soc Am J, 1981, 45: 1124 - 1127.
- [21] ANDREA E M O, SCH MEL D S. Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere[M]. Chichester: Wiley, 1989.
- [22] SCHALK S, J SEV DUR R, M KUENEN J, *et al* Nitrous oxide (N_2O) production by *alcaligenes faecalis* during feast and famine regimes [J]. Wat Res, 2000, 34 (7): 2080 - 2088.
- [23] SCHONHARTNG B, REHNER R, METZGER J W, *et al* Release of nitrous oxide (N_2O) from denitrification activated sludge caused by H_2S - containing wastewater: Quantification and application of a new mathematical model [J]. Wat Sci & Tech, 1998, 38 (1): 237 - 246.
- [24] GREENBERG E P, BECKER G E. Nitrous oxide as end product of denitrification by strains of fluorescent pseudomonads [J]. Can J Microbiol, 1997, 23: 903 - 907.
- [25] 焦燕, 黄耀. 影响农田氧化亚氮排放过程的土壤因素 [J]. 气候与环境研究, 2003, 8 (4): 457 - 466.

(编辑 刘 彤)