

硝化过程亚硝态氮氧化阶段的 N_2O 产生情况

张静蓉, 王淑莹, 尚会来, 彭永臻

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

摘要: 为考察生活污水硝化过程的亚硝态氮氧化阶段是否有 N_2O 产生, 利用经生活污水长期驯化后的污泥和 SBR 反应器, 在 pH 值为 8 曝气量为 60 L/h 的条件下, 研究了不同 $NO_2^- - N$ 浓度下 N_2O 的产生情况。试验发现, 除了氨氧化阶段, $NO_2^- - N$ 氧化阶段也是 N_2O 的重要产生源。调节 $NO_2^- - N$ 浓度分别为 81.45、65.29、40.18 和 16.82 mg/L, 结果发现随着 $NO_2^- - N$ 浓度的降低, N_2O 的产生量和转化率也有所降低, 但当 $NO_2^- - N$ 浓度降低至 1.64 mg/L 时, N_2O 的产生量和转化率却有所升高。此外, 还考察了 $NO_2^- - N$ 浓度为 30 mg/L 左右时, 不同 pH 下 N_2O 的产生情况。结果表明, 随着 pH 的升高则 N_2O 的产量逐渐减少。综合考虑运行成本和减少 N_2O 生成量的效果, 应控制 pH 值在 7 以上。

关键词: 污水处理; 亚硝态氮; N_2O ; pH

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)03-0025-05

Production of Nitrous Oxide from Nitrite Nitrogen Oxidation during Nitrification of Domestic Sewage

ZHANG Jing-rong WANG Shu-ying SHANG Hui-lai PENG Yong-zhen

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

Abstract Long-term acclimated sludge and SBR were used to investigate the production of nitrous oxide (N_2O) from nitrite nitrogen oxidation during nitrification of domestic sewage under the conditions of pH 8 aeration rate 60 L/h and different nitrite nitrogen concentrations. Besides ammonium oxidation, nitrite nitrogen oxidation process is an important source of N_2O . When nitrite nitrogen concentrations are regulated at 81.45 mg/L, 65.29 mg/L, 40.18 mg/L and 16.82 mg/L respectively, the production and conversion rate of N_2O are gradually reduced. However, when nitrite nitrogen concentration is decreased to 1.64 mg/L, the production and conversion rate of N_2O are increased. With the increase of pH, the production of N_2O is gradually reduced when nitrite nitrogen concentration is 30 mg/L. Taking the operation cost and reduction of N_2O emission into account, pH should be controlled at more than 7.

Key words sewage treatment; nitrite nitrogen; nitrous oxide; pH

N_2O 是一种重要的温室气体, 其温室效应为二氧化碳的 320 倍。污水脱氮过程是 N_2O 的一个重

要产生源,因此污水脱氮过程中 N_2O 的产生也越来越受到人们的关注。刘秀红^[1]研究硝化类型对污水脱氮过程中 N_2O 产生量的影响时发现, N_2O 主要产生于硝化过程,但并没有具体指出产生于哪一步反应及影响因素。

与全程硝化反硝化相比,短程硝化反硝化可以节约 25% 的供氧量和 40% 的碳源,但人们发现随着亚硝酸盐的积累,系统的 N_2O 产量也大幅增加。目前文献的报道结果大都是反硝化过程中较高的 $NO_2^- - N$ 毒性抑制了 N_2O 还原酶,从而导致 N_2O 产生量的升高,但对于 $NO_2^- - N$ 浓度增高后 N_2O 产生量的多少和机理研究还不多,因此研究 $NO_2^- - N$ 氧化阶段 N_2O 的产生情况,对于了解 N_2O 的产生机理及实现 N_2O 的减量化具有重要的意义。

笔者采用经生活污水长期驯化后的活性污泥和 SBR 反应器 (6 L),在 pH 值为 8 曝气量为 60 L/h MLSS 为 2 500 mg/L 的条件下,通过投加亚硝酸钠来调节反应器中的 $NO_2^- - N$ 浓度分别为 81.45、65.29、40.18、16.82 和 1.64 mg/L,研究了 $NO_2^- - N$ 氧化过程中 N_2O 的产生情况;同时还考察了恒定 $NO_2^- - N$ 浓度为 30 mg/L 左右时, pH 对 N_2O 产生量的影响。

1 材料与方法

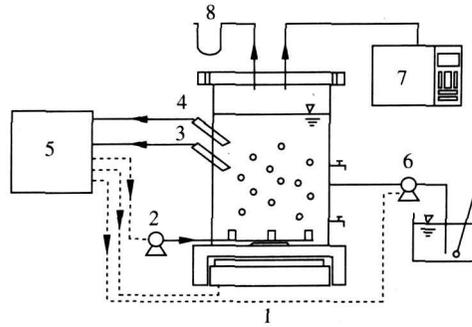
1.1 试验用水及种泥

试验用泥取自实验室长期以生活污水为处理对象的 SBR 反应器 (14 L),该反应器运行状态良好,硝化结束后投加乙醇作为外碳源进行反硝化,对总氮的去除率 > 98%。每次结束本试验将污泥用纯水洗涤若干遍后,注回原 SBR 反应器,运行 4 个周期后取种泥继续试验。通过向水中投加亚硝酸钠来调节 $NO_2^- - N$ 浓度,此配水中的 $NO_3^- - N$ 和 $NH_4^+ - N$ 浓度均为零,反应开始前仅有 $NO_2^- - N$ 。

1.2 试验装置

试验所用 SBR 反应器为圆柱形 (见图 1),有效容积为 6 L,每周期进水 3 L。通过 pH 和 DO 探头在线检测 pH 和 DO 的变化。试验中维持 pH 值为 8 曝气量为 60 L/h MLSS 为 2 500 mg/L 连续运行 120 min。在曝气的同时使用恒温磁力搅拌器进行适度的搅拌,反应器整体密闭,曝气阶段的混合气体经干燥除去水分后,间隔 0.5 h 收集于气体采样袋中,使用气相色谱仪测定其中的 N_2O 浓度,并用湿式气体流量计测定所收集气体的体积,同时在密闭

条件下,取污泥混合液测定溶解性 N_2O 的浓度。



1.磁力搅拌器 2.气泵 3.pH 计 4.DO 仪 5.PLC
6.进水泵 7.气相色谱 8.压力平衡系统

图 1 SBR 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of SBR experimental system

1.3 分析项目及方法

使用 multi340i 型便携式多功能分析仪测定 DO、pH 和 ORP, $NO_2^- - N$ 、 $NO_3^- - N$ 和 MLSS 采用国家标准方法测定, TN 使用 multi N/C 3100 型 TOC/TN 分析仪测定。

气态 N_2O 采用 6890N 型气相色谱仪测定,溶解性 N_2O 采用顶空法测定。在密闭条件下,将活性污泥混合液经泥水分离后,加入 0.5 mL、1 000 mg/L 的 $HgCl_2$ 溶液 (抑制残余微生物的活性),于水样上部加入 N_2 ,振荡 0.5 h 后测定上部气体中的 N_2O 浓度。根据亨利定律计算溶解性 N_2O 的浓度。本方法参考 Kinochi 等^[2]提出的顶空法并进行了适当改进。

2 结果与分析

2.1 $NO_2^- - N$ 浓度对 N_2O 产生量的影响

由于所采用的污泥是利用实际生活污水驯化的污泥,而实际生活污水中的氨氮浓度一般在 40~50 mg/L 之间,考虑到系统可能对于 40 mg/L 以下的 $NO_2^- - N$ 浓度能够适应,首先考察了 $NO_2^- - N$ 浓度为 40.18 mg/L 时 N_2O 的产生情况。结果表明,随着曝气的进行, $NO_2^- - N$ 不断被氧化为 $NO_3^- - N$, 120 min 后 $NO_3^- - N$ 达到了最大值 (34.91 mg/L), 而 $NO_2^- - N$ 减少了 38.89 mg/L, 存在 3.98 mg/L 的氮损失,这部分氮除了极少数被微生物用于自身生长外,剩下的大部分以气态氮氧化物的形式释放到大气中,而通过检测发现 120 min 的反应过程共产生 N_2O 量为 0.555 7 mg/L, 占总损失的 8.89%。图 2 为该过程中释放的 N_2O 和溶解态 N_2O 的变化情况,可以看到,随着曝气的进行,释放的 N_2O 量也不

断升高, 在最后 0.5 h 升高速率有所降低, 最后达到 0.555 7 mg/L。溶解态的 N_2O 量在最开始的 0.5 h 达到最高, 随后由于曝气的吹脱作用逐渐下降, 在反应结束后达到了最低值 (0.006 $\mu\text{g/L}$)。按照传统的理论, 1 mol 的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 0.5 mol 的 O_2 反应可生成 1 mol 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 而不应产生 N_2O , 但此过程中有一定量的 N_2O 产生, 说明系统中可能存在硝化菌反硝化作用或好氧反硝化菌的作用等非传统的硝化反硝化过程。

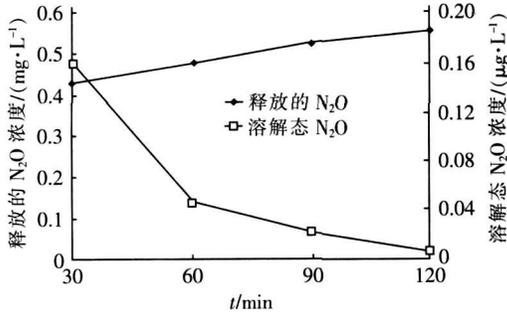


图 2 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 氧化过程中释放及溶解态 N_2O 浓度的变化

Fig 2 Change of released and dissolved N_2O during nitrite nitrogen oxidation

利用投加亚硝酸钠的方法调节 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度分别为 81.45、65.29、40.18、16.82 和 1.64 mg/L, 在其他控制参数相同的条件下, 考察了不同初始浓度的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在氧化过程中其 N_2O 的产生情况。结果表明, 当 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度为 81.45 mg/L 时, 反应生成的 N_2O 最多, 且速率较快, 前 30 min 的产量就超过了其他浓度下所产生的 N_2O 总量, 其产生速率在 30~60 min 时达到最快, 之后逐渐降低, 但也远远高于其他浓度下 N_2O 的生成速率。120 min 后 N_2O 产生量达到了 7.37 mg/L, 是初始 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度为 65.29 mg/L 的 4.4 倍。随着初始 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度的下降, N_2O 的产生量也迅速减少。初始浓度为 65.29 mg/L 时, 前 30 min 的 N_2O 产生量既达到了总产生量的 50% 以上, 并且产生速率在前 30 min 达到最大值, 之后随着反应的进行, N_2O 的产生量和产生速率均大幅下降, 60 min 后其产生量基本稳定, 最后达到 1.68 mg/L。与 65.29 mg/L 时的 N_2O 产量相比, 初始浓度为 40.18 mg/L 和 16.82 mg/L 时的产量也有大幅下降, 最后分别达到 0.555 7 mg/L 和 0.216 6 mg/L。但将初始 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度调节到 1.64 mg/L 时, 尽管系统生成 N_2O 的规律与前面的相同, 但产

量较大 (为 0.402 5 mg/L)。分析原因可能是由于系统长期处理生活污水, 40 mg/L 以下的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对其基本没有抑制作用, 但当初始 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度达到 60 mg/L 以上时, 过高的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度对系统的微生物菌群产生了抑制作用, 导致 N_2O 的产量过高; 当 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度 < 40 mg/L 时, 随其浓度的降低则对微生物的毒性减小, 从而导致 N_2O 的产量减少; 但当 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度过低时, 其对系统基本不存在抑制作用, 化学反应占主导作用, 反应物浓度较低时其生化反应推动力小, 导致了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 转化率的降低和 N_2O 产量的增高, 此外微生物没有可利用的氮源时也会导致其内部发生某种复杂的生化反应, 从而导致 N_2O 产量的增高。

2.2 pH 对 N_2O 产生量的影响

pH 是污水处理厂实际运行中的关键控制因素, 而且对 N_2O 的产生也有显著影响。瑞典学者 Maria T 等^[3] 发现当 pH 值为 5~6 时 N_2O 的产生量最大, 而当 pH > 6.8 时无 N_2O 生成。pH 不但可以改变微生物的代谢途径, 而且会对某些物质 (如游离氨、碱度、 HNO_2 等) 的存在形态及浓度产生影响。Hanaki 等发现在反硝化过程中, 当 pH < 6.5 时 N_2O 的释放量明显升高, 而在高 pH 条件下 N_2O 的释放量较低。目前针对 pH 的研究主要集中在硝化或反硝化的整体过程, 而对于亚硝态氮氧化过程受 pH 影响的研究还未见报道。为此, 维持系统中的亚硝态氮浓度为 30 mg/L 左右, 通过 PLC 和在线检测的 pH 值自动控制蠕动泵阀的开关, 适时向反应器中加酸或加碱, 维持反应器内的 pH 值分别为 6、7、8 和 9, 考察 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 氧化阶段 N_2O 的产生情况。结果见图 3。

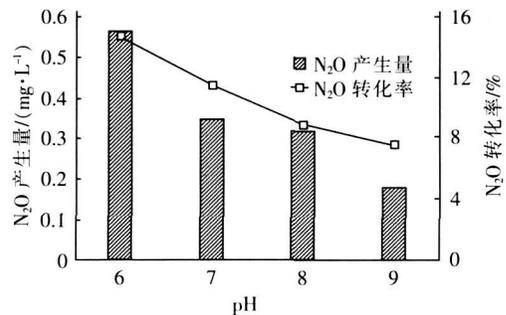


图 3 不同 pH 下 N_2O 的产生量和转化率

Fig 3 Production and conversion rate of N_2O under different pH levels

由图 3 可见, 随着 pH 的升高, N_2O 的产生量和

转化率(产生的 N_2O 量占亚硝态氮氧化过程中总氮损失的百分比)均逐渐降低。当 pH 值为 6 时, N_2O 的产生量最大(0.5627 mg/L), 转化率达到 14.60%; 当 pH 值增加到 7 后, N_2O 的产生量明显减少(0.3447 mg/L), 转化率也下降到了 11.50%; 当 pH 值进一步增大到 8 后, N_2O 的产量变化不大(0.3160 mg/L), 转化率则有所下降; 当 pH 值达到 9 后, N_2O 的产量和转化率均大幅度下降, 分别为 0.1730 mg/L 和 7.5%。因此, 从节约运行成本和减少 N_2O 两方面考虑, 污水脱氮过程中亚硝态氮氧化阶段的 pH 值应控制在 7 以上。

3 讨论

N_2O 的产生量和转化率随 $NO_2^- - N$ 浓度的变化见图 4。

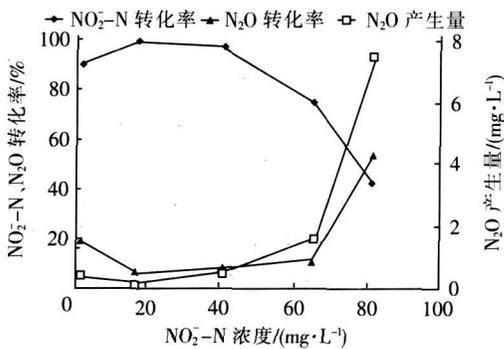


图 4 亚硝态氮转化率和 N_2O 产量及转化率随亚硝态氮初始浓度的变化

Fig 4 Variation of $NO_2^- - N$ conversion rate and N_2O production and conversion rate under different $NO_2^- - N$ concentrations

从图 4 可知, N_2O 的产生量和转化率随 $NO_2^- - N$ 浓度的变化规律基本一致。当初始 $NO_2^- - N$ 浓度较低或过高时 N_2O 的产生量和转化率均较高, 在初始 $NO_2^- - N$ 浓度为 16.82 mg/L 左右时达到最低值。此外, $NO_2^- - N$ 的转化率随初始 $NO_2^- - N$ 浓度的增加呈先升高后降低的规律, 这说明初始 $NO_2^- - N$ 浓度过高或过低均会对污水处理系统中的微生物产生较强抑制作用, 不仅不利于 $NO_2^- - N$ 的氧化, 还导致了 N_2O 的大量排放。除了 $NO_2^- - N$ 的抑制作用导致 N_2O 产生外, N_2O 可能的产生机理还包括硝化菌的反硝化作用以及好氧反硝化菌的作用等^[4]。硝化菌反硝化中亚硝态氮可被转化为 N_2O 和 N_2 , 这一系列的反应仅在一类被称为自养性氮氮氧化剂的微生物作用下完成。用 *Nitrosomonas europaea* 进行

试验, 并以 ^{15}N 对亚硝态氮进行示踪, 试验发现在低溶解氧条件下, *Nitrosomonas europaea* 能将 $NO_2^- - N$ 转化为 N_2O 。目前硝化菌的反硝化作用受到了越来越多的关注。

除了硝化菌的反硝化现象外, 好氧反硝化菌的存在可能也是造成好氧条件下亚硝态氮还原成 N_2O 的原因之一。Anderson 和 Gupta 等人^[5] 的研究表明, 至少有 4 种菌能在好氧条件下将硝态氮或者亚硝态氮还原成 N_2O 和 N_2 。Lloyd 等人发现反硝化菌在好氧条件下还原硝态氮生成的 N_2O 量要比缺氧条件下的多得多, 这可能是由于溶解氧对 N_2O 还原酶的抑制造成的。但好氧反硝化菌对脱氮的贡献程度还不是十分清楚。

对于较低 pH 下 N_2O 产生量较高的解释为: ① pH 对菌种产生了选择性, 即低 pH 有利于以 N_2O 作为主要反硝化产物的菌种生长; ② pH 的变化直接改变了菌种的代谢途径, 从而导致了 N_2O 的积累。Wicht^[6] 认为 pH 和 N_2O 的这种相关性可能是由于低 pH 下形成的游离 HNO_2 对 N_2O 还原酶的抑制作用引起的 (HNO_2 和 NO_2^- 在溶液中的平衡与 pH 有关)。笔者认为这可能是 $NO_2^- - N$ 氧化阶段 N_2O 产生量受 pH 影响的主要原因。吕锡武^[7] 指出 N_2O 还原酶是一种极易受到外界环境影响的酶, 最适的 pH 值为 8, pH < 7 时将严重抑制其活性。较低 pH 下 N_2O 产生量较高的另一重要原因就是 pH 既影响 N_2O 在气液两相间的相平衡 (降低 pH 有利于 N_2O 从水中逸出), 又影响 N_2O 的氧化或还原反应, 从而导致低 pH 条件下 N_2O 的产量大幅增加。Zeng 等人^[8] 在实验室规模的 SBR 反应器中实现了 SND, 且反硝化产物主要是 N_2O 而不是 N_2 。最终的试验结果证实脱氮途径是 $NO_2^- - N$, 而不是 $NO_3^- - N$, 由此也说明了 $NO_2^- - N$ 的脱氮途径确实有利于 N_2O 的产生。

4 结论

① $NO_2^- - N$ 是影响污水处理过程中 N_2O 产生的重要因素, 在生活污水的硝化过程中 $NO_2^- - N$ 氧化阶段有 N_2O 产生, 其产生量与 $NO_2^- - N$ 浓度密切相关。

② 对于以生活污水长期驯化的污泥, 当初始 $NO_2^- - N > 40$ mg/L 时, 由于严重的抑制作用, 导致 N_2O 的产生量很高; 而当初始 $NO_2^- - N < 40$ mg/L

时, N_2O 的产生量随 $NO_2^- - N$ 浓度的下降而减少,但当 $NO_2^- - N$ 浓度过低时,也会有较多的 N_2O 生成。

③ N_2O 的产量与其转化率成正比,而与亚硝态氮的转化率成反比。

④ 维持初始 $NO_2^- - N$ 浓度为30 mg/L左右,随着pH的升高, N_2O 的产量和转化率均逐渐下降。维持 $NO_2^- - N$ 氧化阶段的pH > 7既可以节约运行成本又可减少 N_2O 的产生量。

参考文献:

- [1] 刘秀红,彭永臻,马涛,等. 硝化类型对污水脱氮过程中 N_2O 产生量的影响[J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 633-637.
- [2] Kimochi Y, Inanori Y, Mizochi M, et al. Nitrogen removal and N_2O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration[J]. J Ferment Bioproc Eng 1998, 86(2): 202-206.
- [3] Thom M, Sorensson E. Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal[J]. Water Res 1996, 30(6): 1543-1547.
- [4] 尚会来,彭永臻,张静蓉,等. 污水生物处理过程中

N_2O 的产生和减量化控制[J]. 中国给水排水, 2008, 24(14): 1-5

- [5] Gupta A B. *Thiosphaera pantotropha* a sulphur bacterium capable of simultaneous heterotrophic nitrification and aerobic denitrification[J]. Enzyme Microb Technol 1997, 21(8): 589-595
- [6] Wicht H. A model for predicting nitrous oxide production during denitrification in activated sludge[J]. Water Sci Technol 1996, 34(5-6): 99-106
- [7] 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[J]. 给水排水, 2000, 26(4): 17-20
- [8] Zeng R, J Lemaire R, Yuan Z G, et al. Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor[J]. Biotechnol Bioeng 2003, 84(2): 170-178

作者简介:张静蓉(1983-),女,四川雅安人,硕士研究生,研究方向为污水脱氮除磷技术。

电话:13811994513

E-mail:jingrongzhang07@yahoo.com.cn

责任作者:王淑莹

收稿日期:2009-07-24

(上接第24页)

原水浊度的继续升高,单独铁盐的除磷效果略优于FHD,因为浊度越大则形成的絮体越密实,对磷酸根有很强的卷扫捕集能力,促进了对磷酸根的去除。

3 结论

在高铁酸钾与氯化亚铁反应生成FHD的过程中,由于水解程度低,形成的新生态无定形氧化铁粒径小、吸附能力强,对水中的磷酸根有很好的去除效果,且pH、浊度、温度对其除磷效果的影响均不大,强于单独铁盐混凝的除磷效果。

参考文献:

- [1] Makris K C, Harris W G, O'Connor G A, et al. Phosphorus immobilization in micropores of drinking-water treatment residuals: Implications for long-term stability[J]. Environ Sci Technol 2004, 38(24): 6590-6596
- [2] Wang Y Q, Han T W, Xu Z, et al. Optimization of phosphorus removal from secondary effluent using simplex

method in Tianjin, China[J]. J Hazard Mater B, 2005, 121(1-3): 183-186

- [3] 张昱,杨敏,高迎新,等. 利用新型稀土铈铁复合吸附剂去除水体腐殖质的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 83-86
- [4] DeMarco M J, SenGupta A K, Greenleaf J E. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent[J]. Water Res 2003, 37(1): 164-176
- [5] Shama V K. Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment[J]. Water Sci Technol 2004, 49(4): 69-74

作者简介:马维超(1981-),男,回族,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,研究方向为给水深度处理与污水回用技术。

电话:(0451)86283010 13704509628

E-mail:majunh@mail.com

收稿日期:2009-09-21