

盐度对污水硝化过程中 N_2O 产量的影响

尚会来, 彭永臻*, 张静蓉, 叶柳, 赵凯峰

(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: 采用调节盐度(7.5 g/L)和未调节盐度(0.1 g/L)实际生活污水驯化的活性污泥, 分别考察了其相应硝化过程中 N_2O 的产量和转化率。结果表明, 盐度 7.5 g/L 生活污水硝化过程中 N_2O 产量是未调节盐度 N_2O 产量的 2.85 倍。考察其他盐度下污水硝化过程中 N_2O 产量与转化率的结果表明, 盐度从 7.5 g/L 降低到 5.0、2.5 g/L 后, N_2O 产量变化不大, 但系统比氨氧化速率随着盐度的下降有所增加; 当盐度从 7.5 g/L 急剧增加到 10 g/L 后, 硝化过程中 N_2O 产量和转化率均有大幅提升, 产量达到 7.5 g/L 时的 2.2 倍, 比氨氧化速率大幅下降。因此处理含盐污水时, 应尽量避免盐度的过高波动, 防止污水硝化过程中 N_2O 产量和转化率大幅地升高。

关键词: 硝化; 盐度; N_2O

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1079-05

Effects of Salinity Concentration on N_2O Production During Nitrification

SHANG Hui-lai, PENG Yong-zhen, ZHANG Jing-rong, YE Liu, ZHAO Kai-feng

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

Abstract: The experiment investigated the production and conversion rate of N_2O during nitrification using saline sewage and municipal wastewater. Different kinds of sludge were used, domesticated by saline sewage influent (salinity 7.5 g/L) and municipal wastewater (salinity 0.1 g/L), respectively. The results showed that the production of N_2O using saline sewage was 2.85 times higher than that using municipal wastewater. The production and conversion rate of N_2O during nitrification under different salinities were also investigated. The results showed that the production of N_2O was almost the same when salinity decreased from 7.5 g/L to 5.0 g/L, even 2.5 g/L. However, specific ammonia oxidation rate was increased with the decrease of salinity. The sudden increase of salinity, from 7.5 g/L to 10 g/L, resulted in the increase of N_2O production and conversion rate but decrease of specific ammonia oxidation rate. Consequently, It is important to avoid the severe fluctuation of salinity resulted in the increase of N_2O production and conversion rate.

Key words: nitrification; salinity; N_2O

N_2O 是一种重要的温室气体, 它的温室效应为 CO_2 的 320 倍, 可以在污水脱氮过程中释放到大气中^[1]。 N_2O 在大气中性质十分稳定, 寿命长达 120 a, 它可以与同温层的氧原子反应, 生成 NO, 这导致了同温层中臭氧的破坏。污水脱氮过程是 N_2O 的一个重要产生源^[2], 目前据报道硝化及反硝化过程均可能产生 N_2O ^[3,4], 污水脱氮过程中 N_2O 的产生也越来越受到人们的关注。污水处理过程中影响 N_2O 产生的因素很多, 刘秀红等^[5]发现溶解氧(DO)为 2 mg/L 时 N_2O 产量最低; 黎秋华等^[6]发现 SBR 反应器中 pH 控制在 9.0 左右可以最大化地减少 N_2O 的产量; 日本学者 Hiroki 等^[7]发现 $COD/N < 3.5$ 时 N_2O 产量占总氮的 20% ~ 30%, 应该适当增加污水处理系统中的 COD/N 值。然而盐度对污水处理过程中 N_2O 产生的研究却不多见, 盐度同样对污水处理过程中 N_2O 的产生有很大的影响。随着淡水资源的紧缺, 沿海城

市普遍把利用海水资源、开展海水代用作为节约淡水资源、缓解沿海城市水资源供求矛盾的有效途径^[8], 随之而来含盐污水的处理也越来越受到人们的重视。盐度是造成处理系统处理效率低下和干扰正常的生物新陈代谢功能的主要原因, 也是影响污水处理过程中 N_2O 产量的重要因素。以往研究多集中在对含盐污水有机物的去除上^[9,10], 较少有 N、P 等营养污染物去除的研究^[11], 而目前国内外对含盐污水处理过程中产生 N_2O 的研究更少。许多工业污水本身就含有大量的盐度, 因此含盐污水处理过程中 N_2O 的释放量具有广泛的研究意义。

试验采用调节盐度(7.5 g/L)实际生活污水长期

收稿日期: 2008-05-12; 修订日期: 2008-09-08

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“高层次人才资助计划”项目

作者简介: 尚会来(1982~), 男, 硕士, 主要研究方向为污水处理过程中温室气体产生和控制, E-mail: shanghuilai007@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

驯化的活性污泥和未调节盐度(0.1 g/L)实际生活污水驯化的活性污泥,分别考察了调节盐度(10、7.5、5、2.5 g/L)和未调节盐度(0.1 g/L)的实际生活污水硝化过程中 N_2O 的产量和转化率.

1 材料与方法

1.1 试验用水水质及种泥

试验用废水取自北京工业大学家属区生活污水,投加NaCl满足试验所需盐度,水质见表1所示.接种污泥为本试验室长期在7.5 g/L盐度下驯化过的活性污泥,脱氮除磷效果达到90%以上,实验初期以含盐7.5 g/L的生活污水连续培养1个月.

表 1 试验用水水质/ $mg \cdot L^{-1}$

Table 1 Influent characteristics/ $mg \cdot L^{-1}$

COD/ NH_4^+-N	COD	TOC	NH_4^+-N	TN
2.90	169.94	53.92	58.65	71.22

1.2 试验装置与运行

试验所用反应器为圆锥形,总有效容积1.48 L,混合液总容积为1.4 L,每周期进水1.0 L.曝气同时使用恒温磁力搅拌器提供适度的搅拌,并控制试验温度为 $(28 \pm 1)^\circ C$,曝气量为 $60 L \cdot h^{-1}$.反应器整体密闭,好氧阶段的残余气体经干燥除去水分后,间隔0.5 h集于气体采样袋中,使用气相色谱仪测定所收气体中的 N_2O ,并用湿式气体流量计测定收集气的体积,同时在密闭条件下,取污泥混合液测定溶解性 N_2O (见图1).

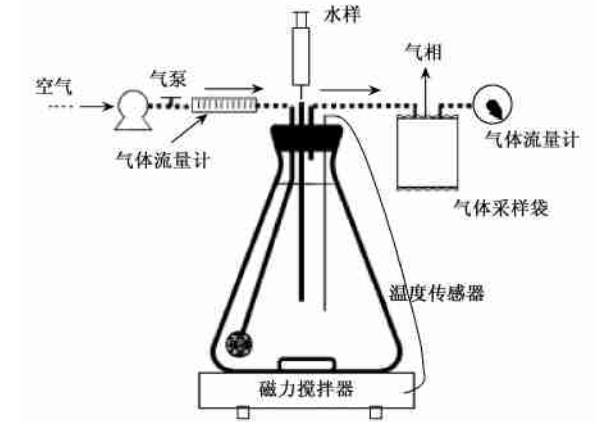


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

试验以pH作为控制参数,利用实时控制策略,采用硝化结束后过度曝气30 min的运行方式,充分考察了硝化过程中 N_2O 的产生情况.

1.3 分析方法

1.3.1 DO 、 pH 值和 ORP 测定

分别使用Multi340i型(WTW公司)便携式多功能 DO 、 pH 值、 ORP 和盐度测定仪测定反应器中 DO 、 pH 值、 ORP 和盐度值.试验中 COD 、 NH_4^+-N 、 $NO_2^- - N$ 、 $NO_3^- - N$ 和 $MLSS$ 的分析方法均采用标准方法^[2]. TOC 及 TN 使用multi N/C 3100型(Analytik Jena AG公司) TOC/TN 分析仪测定.

1.3.2 N_2O 测定方法

气态 N_2O 测定:采用6890N型(Agilent公司)气相色谱仪,HP Plot/分子筛($30 m \times 0.53 mm \times 25 \mu m$)毛细管色谱柱测定 N_2O .色谱条件:进样口温度 $110^\circ C$;炉温 $180^\circ C$;ECD检测器 $300^\circ C$.溶解性 N_2O 测定:溶解于活性污泥混合液中的 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浓度为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 浓度.本方法参考Kimochi等^[13]提出的顶空法并进行了适当改进.

2 结果与分析

试验采用含盐7.5 g/L长期驯化的活性污泥,其处理系统出水稳定,曝气结束时,由于高盐度的抑制作用,系统氨氮全部转化为亚硝酸盐氮,亚硝化率达到99%以上,属于典型的短程硝化反硝化类型.试验中对脱氮系统中的各项水质指标、 N_2O 的释放量及混合液中溶解性 N_2O 等进行了跟踪测定.同时,考察不同盐度条件下 N_2O 的产生情况.硝化过程中 N_2O 的产量包括两部分,一部分溢出处理系统,释放于大气;另一部分,溶解于活性污泥混合液中,即溶解态 N_2O .诸多因素对实际污水处理过程中 N_2O 的产生有影响,而盐度的影响有着其独特的研究意义.

2.1 盐度0.1 g/L生活污水与盐度7.5 g/L生活污水硝化过程中 N_2O 的产生情况

图2为盐度0.1 g/L生活污水硝化过程中 N_2O 的产量随时间变化规律.在硝化过程中,随着硝化的不断进行,硝化过程中 N_2O 释放量不断增加,硝化结束后达到最高值0.81 mg/L ,而溶解态 N_2O 的量,随着硝化进行曲线上升,但其绝对值较低,硝化结束后溶解态 N_2O 的量为0.13 $\mu g/L$,硝化过程中 N_2O 的转化率为2.06% [N_2O 转化率指系统硝化过程中产生 N_2O (以N计)的量占 NH_4^+-N 去除量的百分比].图

3 为 7.5 g/L 盐度生活污水硝化过程中 N_2O 的释放量和溶解态 N_2O 量的变化规律, 随着硝化进行, N_2O 的释放量逐渐升高, 并在硝化结束后达到最大值 2.31 mg/L, 而溶解态的 N_2O 在硝化过程中先升高到最高值, 随后在曝气吹脱作用下逐渐降低, 在硝化结束时降到最低值 0.008 3 $\mu\text{g/L}$. 此系统的 N_2O 转化率为 7.77%, 是盐度 0.1 g/L 生活污水处理系统转化率的 3.78 倍.

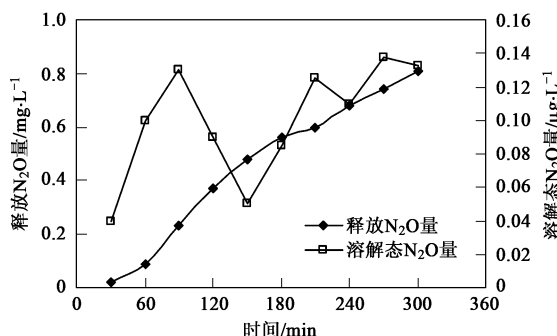


图2 盐度 0.1 g/L 污水硝化过程中 N_2O 产生情况

Fig. 2 Production of N_2O with 0.1 g/L saline sewage

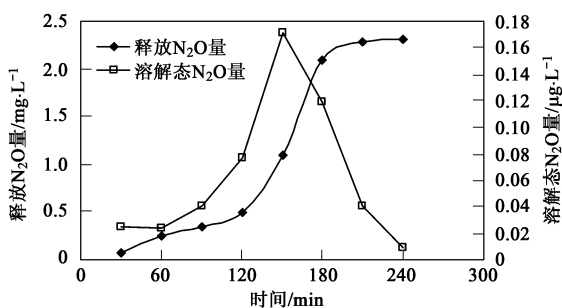


图3 盐度 7.5 g/L 污水硝化过程中 N_2O 产量

Fig. 3 Production of N_2O with 7.5 g/L saline sewage

比较这 2 种盐度下 N_2O 的产生情况发现, 无论是含盐 7.5 g/L 生活污水还是含盐 0.1 g/L 生活污水, 其溶解态 N_2O 的量均较低, 但盐度 7.5 g/L 生活污水硝化过程中释放的 N_2O 量却是盐度 0.1 g/L 生活污水的 2.85 倍, 其 N_2O 转化率也是盐度 0.1 g/L 生活污水的 3.78 倍. 可见, 盐度是污水硝化过程中 N_2O 产量的一个重要的影响因素.

2.2 不同盐度对于污水硝化过程 N_2O 产生量的影响

试验利用长期驯化的适盐 (7.5 g/L) 活性污泥, 通过改变盐度来考察不同盐度生活污水硝化过程中 N_2O 的产量, 调节生活污水盐度分别为 7.5、5.0、2.5 g/L. 研究降低盐度后 N_2O 的产生情况. 试验还

考察了盐度从 7.5 g/L 急剧增加到 10 g/L 后 N_2O 产生情况.

图 4 为不同盐度下 N_2O 的产生情况. 可以看到, 当盐度从 7.5 g/L 降低到 5 g/L 时, 系统 N_2O 产量略有降低, 从 2.31 mg/L 降低到 2.20 mg/L; 而当盐度继续降低到 2.5 g/L 后, 系统 N_2O 产量反而有小幅升高, 由 2.20 mg/L 增加到了 2.24 mg/L, 这可能是由于进水氨氮负荷增加导致了 N_2O 产量的增加. 总体来看, 试验发现利用适盐 7.5 g/L 活性污泥, 分别处理盐度 7.5、5.0 和 2.5 g/L 的生活污水, 随着盐度降低产生 N_2O 的量变化不大, 但系统的比氨氧化速率有所升高, 盐度对系统硝化的抑制作用逐渐减弱. 盐度为 2.5、5.0 和 7.5 g/L 条件下的比氨氧化速率分别为 4.217、3.583 和 1.617 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$.

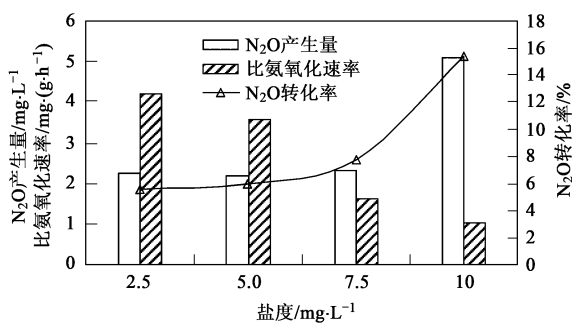


图4 不同盐度下 N_2O 的产量、转化率和比氨氧化速率

Fig. 4 N_2O output, conversion rate and specific ammonia oxidation rate under different salinity concentrations

对已适应盐度 7.5 g/L 的硝化系统, 盐度急剧增加到 10 g/L 后, 系统的 N_2O 产量有大幅增加, 从 2.31 mg/L 增加到了 5.12 mg/L, 增加了 2.22 倍; N_2O 转化率也有大幅升高, 由 7.77% 升高到了 15.41%, 而此时系统的比氨氧化速率也降到了最低值 1.033 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$. 这说明急剧增加的盐度抑制了系统的硝化菌, 虽然系统仍然可以完成硝化作用, 但延长了系统的硝化时间. 通过考察不同盐度下的 N_2O 产量和转化率, 发现经过长期驯化适盐 7.5 g/L 的活性污泥, 处理盐度降低到 5.0 g/L 和 2.5 g/L 的生活污水时, 系统 N_2O 的产量和转化率均变化不大, 系统比氨氧化速率有所升高; 处理盐度急剧增加到 10 g/L 的生活污水时, 由于系统对过高盐度不适应, 过高盐度抑制了系统的硝化作用, 导致系统中 N_2O 产量和转化率都有大幅增加, 这是在处理含盐污水时需要特别注意的. 系统对长期驯化后的盐度有一定的适应性, 但对急剧增加的盐度并不能马上适应, 因此处理含盐污水时, 应尽量避免盐度的过高波动, 防止污

水硝化过程 N_2O 的产量和转化率的大幅升高.

3 讨论

盐度 0.1 g/L 生活污水硝化过程中 N_2O 产量明显少于盐度 7.5 g/L 生活污水硝化过程中 N_2O 产量, 其主要原因在于盐度对硝化作用存在抑制作用, 导致系统硝化不完全, 并且亚硝酸盐的积累也导致 N_2O 产量的增加; 另一方面由于 N_2O 还原酶对环境极为敏感, 系统盐度较高时, 亚硝酸盐的毒性会抑制 N_2O 还原酶(Nos) 的活性, 从而导致 N_2O 产量和转化率的升高.

Prendeza 等^[14] 在研究污水硝化过程中, 使盐度(质量分数) 从 1.0% 增加到 2.0% 时, 也发现 N_2O 转化率比以前增加了 2.2 倍, 从 0.22% 增加到 0.48%, 这说明盐度的增加会在很大程度上直接或间接影响 N_2O 还原酶的活性. 对不同盐度下 N_2O 产生量和转化率的不同, 可以从两方面解释: 一方面为系统可能存在硝化菌反硝化或者好氧反硝化菌的反硝化作用. 系统长期经过 7.5 g/L 盐度驯化, 适应了盐度为 7.5 g/L 的环境, 随着系统盐度降低, 盐度对硝化菌的抑制作用也随之有所降低, 这表现在系统比氨氧化速率的升高上. 系统的比氨氧化速率大于系统的亚硝酸盐生成速率, 说明系统中存在硝化菌的反硝化作用, 或是好氧反硝化菌的反硝化作用, 消耗掉了部分亚硝酸盐. 由表 2 可知, 随着盐度的降低, 系统的比氨氧化速率与比亚硝酸盐生成速率的差别增大, 二者的差值越大说明反硝化作用越大, 也就是系统氨氧化菌(AOB) 的反硝化作用或者好氧反硝化菌的反硝化作用更加明显. 硝酸盐和亚硝酸盐都可以作为反硝化的电子受体, 而本系统中主要以亚硝酸盐积累为主, 亚硝化率达到 99% 以上, 硝化结束后产生的硝酸盐低于 0.3 mg/L, 因此硝酸盐反硝化的作用可以忽略, 进一步证明系统为亚硝酸型反硝化. N_2O 是反硝化的中间产物, 所以好氧反硝化作用对硝化过程中 N_2O 的产生具有一定的贡献作用. 早在 1985 年 Poth 等^[15] 就证实硝化过程中硝化菌可以利用亚硝酸盐作为电子受体生成 N_2O . 这说明降低盐度后 N_2O 产量并没有减少, 可能是硝化系统中存在反硝化作用又产生了一部分 N_2O 的缘故, 并且随着盐度的降低这部分 N_2O 的产量越大, 所以随着盐度的降低, 虽然硝化菌抑制作用减弱, 却没有明显的 N_2O 产量和释放率上的大幅降低; 另一方面, 亚硝酸盐积累也是影响 N_2O 产量的一个重要因素. 系统中

于盐度的抑制作用, 已经形成了稳定的短程硝化反硝化类型, 盐度降低后系统的亚硝酸盐并没有随着盐度的降低而降低, 亚硝化率始终维持在 99% 左右, 而亚硝酸盐的多少只取决于进水氨氮波动, 试验期间进水氨氮波动并不剧烈, 导致在试验盐度下系统中亚硝酸盐始终保持着较高的浓度, 所以会导致低盐度下 N_2O 仍有较高的产量和转化率.

表 2 不同盐度下的比氨氧化速率和比亚硝酸盐生成速率及差值

Table 2 Specific ammonia oxidation rate, nitrite produce rate and dispersion with different salinity

盐度	比氨氧化速率	比亚硝酸盐生成速率	差值
/g·L ⁻¹	/mg·(g·h) ⁻¹	/mg·(g·h) ⁻¹	/mg·(g·h) ⁻¹
7.5	1.617	1.432	0.185
5.0	3.583	3.081	0.502
2.5	4.317	3.036	1.281

盐度从 7.5 g/L 急剧增加到 10 g/L, N_2O 的产量和转化率均有大幅升高可以解释为: 过高的盐度使硝化菌不适应新的环境变化, 抑制了硝化的进行, 导致了硝化过程中 N_2O 产量的增高. 过高盐度对硝化的抑制作用可以通过图 4 中比氨氧化速率的降低证实. 过高的盐度对 Nos 也存在抑制作用, 进而最终导致了 N_2O 产量的大幅升高.

4 结论

(1) 适盐 7.5 g/L 的活性污泥硝化过程中 N_2O 产量时为调节盐度(0.1 g/L) 污泥 N_2O 产量的 2.85 倍, 盐度是污水硝化过程中 N_2O 产量的一个重要影响因素.

(2) 利用适盐 7.5 g/L 的活性污泥处理盐度为 7.5、5.0 和 2.5 g/L 生活污水, 硝化过程中 N_2O 产量和转化率变化不大, 但随着盐度的降低, 系统的比氨氧化速率有所升高.

(3) 利用适盐 7.5 g/L 的活性污泥处理盐度由 7.5 g/L 急剧增加到 10 g/L 生活污水时, N_2O 产量和转化率均有大幅升高, 系统的比氨氧速率大幅降低.

参考文献:

[1] IPCC. Climate change: the science of climate change [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

[2] Czepiel P, Crill P, Harris R. Nitrous oxide emission from municipal wastewater treatment [J]. Environmental Science Technology, 1995, 29: 2352-2356.

[3] Hanaki K, Zheng H, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater [J]. Water Science and Technology, 1992 26(5-6): 1027-1036.

- [4] Zheng H, Hanaki K, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater [J]. Water Science and Technology, 1994, **30**(6): 133-141.
- [5] 刘秀红, 彭轶, 马涛, 等. DO 浓度对生活污水硝化过程中 N_2O 产生量的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 660-664.
- [6] 黎秋华, 李平, 朱萍萍, 等. SBR 工艺中 pH 值与 DO 对硝化过程中 N_2O 释放的影响[J]. 水处理技术, 2008, **34**(4): 52-55.
- [7] Hiroki I, Kesuke H. Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition [J]. Water Research, 2001, **35** (3): 657-664.
- [8] 武周虎, 张国辉, 武桂芝. 香港利用海水冲厕的实践[J]. 中国给水排水, 2000, **16** (11): 49-50.
- [9] Kargi F, Dincer A R. Saline wastewater treatment by halophile-supplemented activated sludge culture in an aerated rotating biodisc contactor[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1998, **22** (6): 427-433.
- [10] Dincer A R, Kargi F. Performance of rotating biological disc system treating saline wastewater [J]. Process Biochemistry, 2001, **36** (8-9): 901-906.
- [11] Kargi F, Dincer A R. Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1996, **19** (7): 529-537.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [13] Kimochi Y, Inamori Y, Mizuochi M, *et al.* Nitrogen removal and N_2O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration [J]. J Ferment Bioeng, 1998, **86**: 202-206.
- [14] Prendeza M, Lara-Gonzalez S. Application of strategies for sanitation management in wastewater treatment plants in order to control/reduce greenhouse gas emissions[J]. Environmental Management, 2008, **88** (4): 658-664.
- [15] 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.