

短程脱氮中不同分段进水模式下氧化亚氮产量

王莎莎^{1,2}, 汪传新¹, 巩有奎¹, 杨庆¹, 彭永臻¹

- (1. 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;
2. 镇江市水业总公司, 江苏 镇江, 212001)

摘要: 利用 SBR 反应器, 控制曝气量为 60 L/h, 考察实际生活污水在不同分段进水模式下短程脱氮过程中 N_2O 的产量。结果表明: N_2O 主要产生在硝化阶段; 随着分段进水段数的增加, NO_2^- 的积累减少。不同进水方式下 SBR 短程脱氮 N_2O 产量不同, 3 种进水方式 N_2O 产量由小到大顺序为: 3 次进水, 2 次进水, 1 次进水。其原因是由于氨氧化细菌(AOB)主要是以 NO_2^- 为电子受体, 以还原性氢或者氨为电子供体进行好氧反硝化。

关键词: 生活污水; NO_2^- ; 分段进水; N_2O

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2012)12-4944-05

Production of N_2O of shortcut biological nitrogen removal with different step-feeding modes

WANG Sha-sha^{1,2}, WANG Chuan-xin¹, GONG You-kui¹, YANG-qing¹, PENG Yong-zhen¹

- (1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. Zhenjiang Water Industry Company, Zhenjiang 212001, China)

Abstract: The production of N_2O of domestic sewage with different step-feeding modes was inspected during shortcut biological nitrogen removal. Sequencing batch reactor was used in the experiment and the aeration was controlled at 60 L/h. The results show that N_2O is mainly produced in the nitrification stage; the accumulation of NO_2^- decreases along with the increase of steps. The N_2O output increasing order with different feeding modes is as follows one-step influent, two-step influent, and three-step influent. The reason is that ammonia-oxidizing bacteria used nitrite as electron acceptors and reducing hydrogen or ammonia as electron donors for aerobic denitrification.

Key words: domestic sewage; nitrite; step-feeding; N_2O

N_2O 是一种重要的温室气体, 它的温室效应为 CO_2 的 310 倍^[1]。当 N_2O 进入平流层后, 可发生光化学反应破坏臭氧层, 在一定条件下, 又可产生光化学烟雾及酸雨, 破坏环境。而污水在脱氮过程中会有 N_2O 释放, 并被认为是是一个潜在的污染源。因此减少污水脱氮过程中 N_2O 的产生也越来越受到人们的重视。 N_2O 产生与很多因素有关。低溶解氧(DO), 短污泥停留时间(SRT), 低碳氮比, 亚硝酸盐的积累等均会造成

N_2O 的大量释放^[2-5]。并且很多报道认为在硝化反硝化过程中 NO_2^- 积累是 N_2O 产生的关键因素^[4, 6-7]。目前短程脱氮被认为在技术上和经济上是可行的, 特别是在处理高氨氮废水和低碳氮比的废水方面。短程硝化反硝化技术是将生物硝化过程控制在 NO_2^- 阶段, 而后直接进行反硝化。与传统的硝化反硝化技术相比, 短程反硝化技术主要有可降低曝气量和所需要的碳源较少等^[8]优点。传统 SBR 的 1 次进水中, 废水中的有机

收稿日期: 2012-02-05; 修回日期: 2012-05-16

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2009BAC57B01); 国家自然科学基金资助项目(51008005); 北京市属高等学校人才强教计划项目
通信作者: 彭永臻(1949-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 从事污水生物脱氮除磷及其过程控制方面的研究, 电话: 010-67392627, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

物不能被有效地利用,并且反硝化时需要投加外碳源。等量分段进水 SBR 是对传统 SBR 的改进,废水分多次等量的加入 SBR 中,废水中的有机物在第 2 段或者以上阶段(最后一段除外)被作为电子受体进行反硝化^[9-10]。分段进水 SBR 可以利用废水中的有机物进行反硝化,并且可以减少每一段反应过程中 NO_2^- 的积累量,对减少 N_2O 产生也具有一定的作用。短程脱氮硝化过程中 NO_2^- 浓度的积累较大,产生的 N_2O 也比较多,因此对环境的影响也不容置疑。本文作者考察实际生活污水中不同的分段进水模式下 N_2O 的产生情况,为降低生活污水短程生物脱氮过程中 N_2O 释放量提供参考。

1 试验装置及方法

1.1 试验用水水质及种泥

试验用水取自北京某大学实际生活污水,该水水质为 NH_4^+-N 平均质量浓度为 72.6 mg/L, COD 平均质量浓度为 150 mg/L。实验用污泥取自北京某高校中试 SBR 系统。中试反应器总容积 6 m^3 ,采用进水—好氧—缺氧—静沉—排水运行工艺,通过在线实时控制,连续运行 180 d 后, NO_2^- 积累率达 90% 以上,成功实现了短程生物脱氮过程。

1.2 试验装置及运行

试验装置如图 1 所示,试验所用 SBR 反应器有效体积 11 L,反应器采用搅拌器搅拌,用黏砂块作为微孔曝气头,曝气量为 60 L/h。反应过程水温控制在 $(25.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 。实时监控 DO 浓度和 pH。污泥质量浓度为 3 200~3 500 mg/L。反应器采用密闭方式运行,

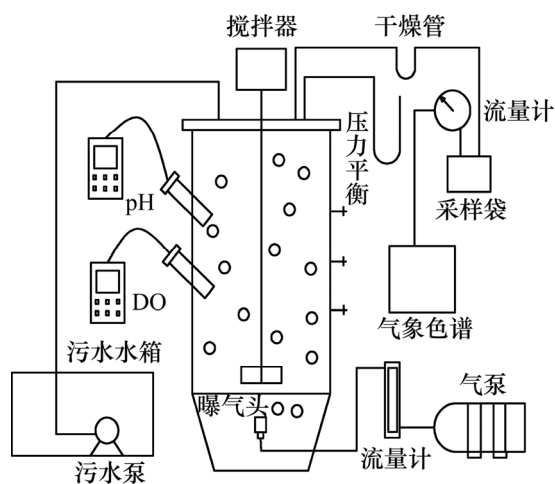


图 1 试验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental system

反应阶段产生的气体经干燥器干燥去除水分后,间隔 30 min 收集至气体采样袋,以气相色谱仪测定所收集气体中 N_2O 质量浓度,利用湿式流量计测气体体积。同时,取污泥混合液并测定溶解态 N_2O 质量浓度。

试验操作步骤分为以下 2 个过程:

(1) 1 次进水:每个周期包括进水,曝气,缺氧(乙醇作为反硝化碳源),沉淀,闲置 5 部分。进水量为 9 L,然后曝气,通过实时控制,进行反硝化,并投加乙醇,最后沉淀静置。

(2) 分次进水(2 次、3 次等量进水):2 次进水时,初始进水 4.5 L,短程硝化结束后,再投加 4.5 L 原水,再通过实时控制,进行短程硝化反硝化。3 次进水与 2 次进水过程相似。具体过程如图 2 所示。

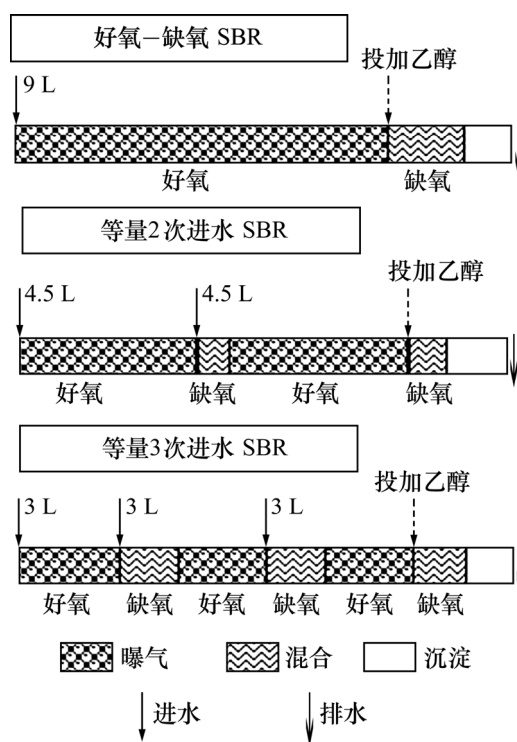


图 2 试验操作步骤

Fig.2 Operational patterns of SBR

1.3 分析方法

1.3.1 DO, pH 和 ORP 测定

分别使用 Multi340i 型(WTW 公司)便携式多功能 DO 和 pH 测定仪测定。试验中 NH_4^+-N , COD, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 均采用标准方法分析^[11]。

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/分子筛毛细管色谱柱测定。 N_2O 色谱条件:进样口温度为 110 $^\circ\text{C}$;炉温为 180 $^\circ\text{C}$;ECD 检测器为 300 $^\circ\text{C}$ 。

溶解性 N_2O 测定：溶解于活性污泥混合液中的 N_2O 采用上部空间法测定。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 质量浓度为 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 ，30 min 下利用恒温摇床振荡 0.5 h 后，测定上部气体中的 N_2O 质量浓度，根据亨利定律计算溶解性 N_2O 质量浓度^[12]。

2 结果与讨论

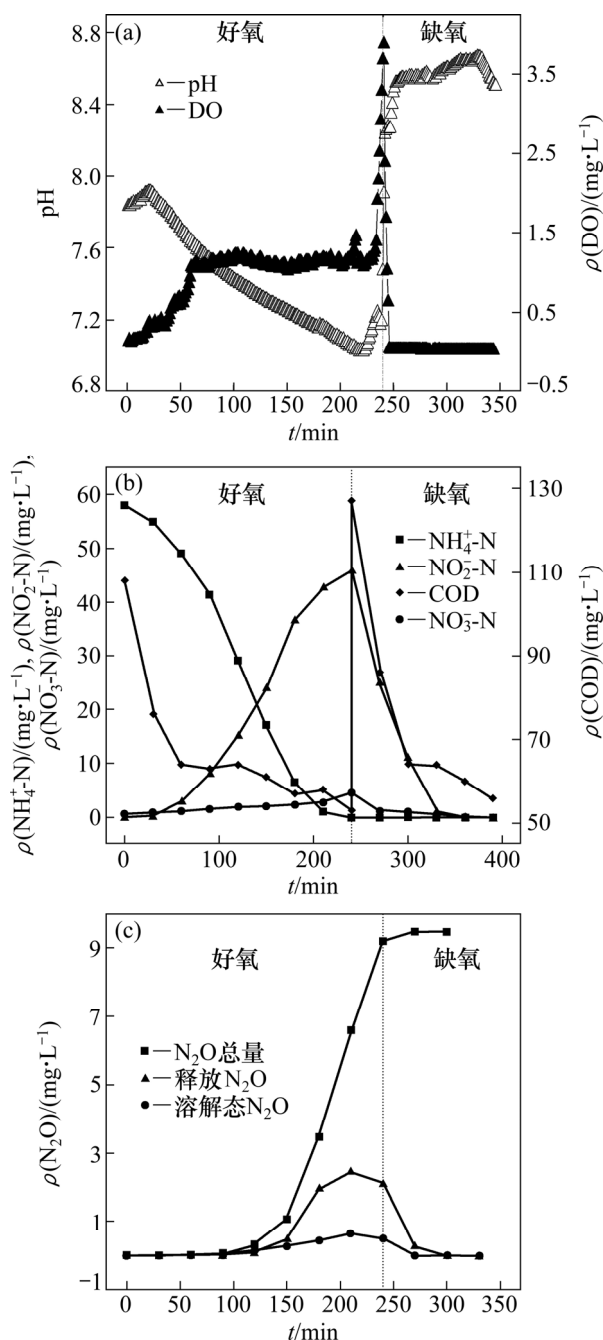
2.1 1 次进水中 SBR 短程脱氮过程 N_2O 质量浓度

图 3 所示为短程硝化反硝化 1 周期中好氧段与缺氧段中 pH，溶解氧， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 COD 质量浓度以及相应过程中 N_2O 质量浓度的变化曲线。由图 3(b)可以看出：污水进入反应器以后，有机物被污泥迅速地吸附，然后开始大量降解，在有机物被降解的同时，氨氮被少量的吸附和降解。当 $t=60$ min 时，有机物已经降解到 64 mg/L，此刻以后有机物降解速率大大降低，氨氮开始迅速地降解，并且 NO_2^- 也开始迅速积累。由图 3(a)可以看出：DO 质量浓度初始不断上升，主要是有机物不断被氧化，所需的 DO 越来越少。 $t=60$ min 以后，DO 曲线比较平缓，此时的有机物降解得较少，主要是氨氧化菌进行氨氮氧化；而 pH 呈现出先上升后下降的趋势。通过实时控制看出， $t=240$ min 时，pH 以及 DO 质量浓度也上升，并且 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})=0$ mg/L， $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})=46$ mg/L， $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})=4.7$ mg/L，此时，短程硝化结束。在 240 min 时，以乙醇作为碳源，开始反硝化。由图 3(c)可见：在 60 min 以前，几乎没有 N_2O 产生，并且 NO_2^- 积累很少，随着氨氮被氧化，在 $t=120$ min 时， N_2O 开始产生，随着 NO_2^- 质量浓度的积累，溶解态及释放的 N_2O 总量逐渐增加。当 $t=240$ min 时，硝化结束， N_2O 质量浓度为 9.2 mg/L。反硝化过程中，由于碳源充足， NO_2^- 被迅速还原， N_2O 产量较少，几乎均被还原为氮气。硝化阶段产生的 N_2O 量占总量的 96.84%。该过程中 N_2O 转化率为 13.35%。其中， N_2O 转化率为 N_2O -N 产生量与系统中 N 去除量的比值。

2.2 等量进水中 SBR 短程脱氮过程 N_2O 质量浓度

2.2.1 等量 2 次进水 SBR 短程脱氮 N_2O 质量浓度

图 4 所示为等量 2 次进水短程脱氮中好氧段与缺氧段中 pH，溶解氧， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 COD 质量浓度以及 N_2O 质量浓度的变化曲线。由图 4(a)和(b)可以看出：第 1 段中好氧段曲线与图 3 好氧段曲线类似，

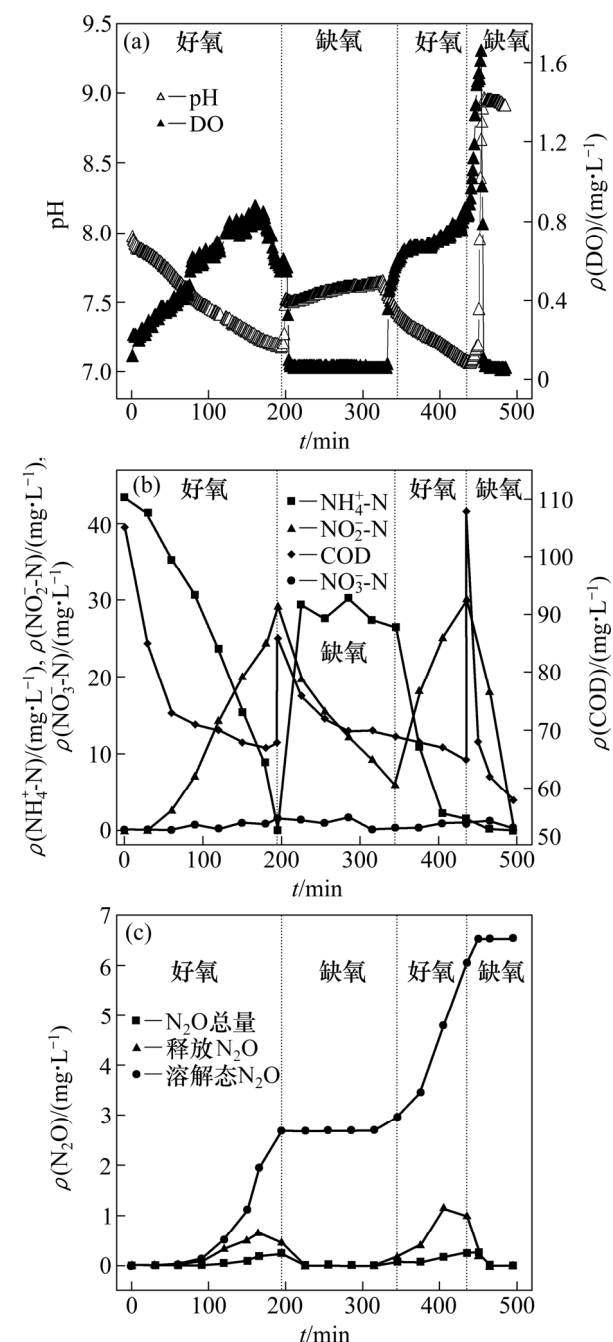


(a) pH 与 DO 质量浓度的变化；(b) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 COD 质量浓度的变化；(c) N_2O 质量浓度的变化

图 3 一次进水短程脱氮过程中参数的变化

Fig.3 Variations of parameters of one-step influent during shortcut nitrification and denitrification process

有机物以及氨氮被降解， NO_2^- 积累到最大值，当 $t=195$ min 时，硝化结束。此时，停止曝气，投加等量实际生活污水 4.5 L 进行反硝化。第 1 段好氧段中的 NO_2^- 与进水中有机物进行反硝化，这样不仅降低 COD 质量浓度，还可以降低 NO_2^- 的积累量，使 NO_2^- 质量浓度由 29.18 mg/L 降解到 6.09 mg/L，大大降低 NO_2^- 对



(a) pH 与 DO 质量浓度的变化 ;(b) $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 COD 质量浓度的变化 ;(c) N_2O 质量浓度的变化

图 4 等量二次进水短程脱氮过程中参数的变化

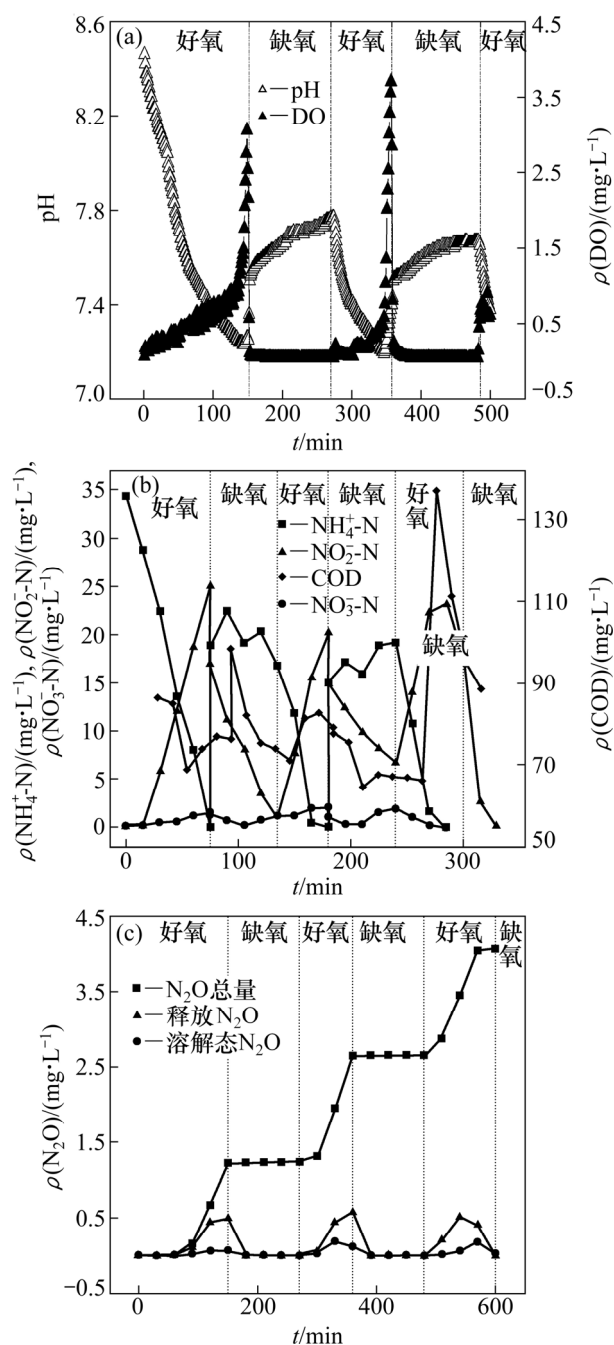
Fig.4 Variations of parameters of two-step equivalent influent during shortcut nitrification and denitrification process

微生物的毒害。当 $t=345$ min 时,反硝化结束,开始曝气,进入硝化阶段,此时由于有机物被大量降解,所以该段反应时间与第 1 段相比要缩短约 100 min。当 $t=435$ min 时硝化结束。停止曝气,投加乙醇进行反硝化。由图 4(c)可以看出: N_2O 的产生主要还是在硝化阶段,而反硝化阶段的产生量很小。硝化阶段产

生的 N_2O 量大约占总量的 95.36%。在反硝化中,由于碳源较充足,大量 NO_2^- 被还原,从而减少 NO_2^- 对 N_2O 还原酶的抑制,使 N_2O 还原速率增加, N_2O 的积累减少。第 2 段的硝化过程 N_2O 的产生与第 1 段相类似。该过程中 N_2O 转化率为 9.21%。

2.2.2 等量 3 次进水 SBR 短程脱氮 N_2O 质量浓度

图 5 所示为等量三次进水短程脱氮过程中参数的



(a) pH 与 DO 质量浓度的变化 ;(b) $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 COD 质量浓度的变化 ;(c) N_2O 质量浓度的变化

图 5 等量三次进水短程脱氮过程中参数的变化

Fig.5 Variations of parameters of three-step equivalent influent during shortcut nitrification and denitrification process

变化。等量 3 次进水与 2 段等量进水硝化反硝化过程相似,好氧段有机物以及氨氮被降解, NO_2^- 积累到最大值。硝化结束时,停止曝气,投加等量实际生活污水 3 L 进行反硝化。反硝化结束,继续好氧缺氧过程。第 3 段硝化结束后,停止曝气加入乙醇进行反硝化。溶解态及释放的 N_2O 的产生也呈现出先增加后减少的趋势。该过程中 N_2O 转化率为 5.73%。硝化过程中 N_2O 的释放量占总过程的 91.83%。由图 3~5 可以看出:随着分段进水的段数的增多, N_2O 的产量减少, N_2O 转化率也随之降低。Yang 等^[13]在研究生物脱氮过程中发现,硝化过程中随着 NO_2^- 的积累,系统中 N_2O 产量增加。缺氧反硝化过程中无 N_2O 的产生。本试验与上述结论基本一致, N_2O 主要产生在硝化阶段,反硝化阶段较少。硝化阶段产生的 N_2O 可能主要是由于 AOB 的好氧反硝化造成的。因为 AOB 主要是以 NO_2^- 为电子受体,以还原氢或者氨为电子供体进行反硝化^[14-15]。所以硝化阶段中, NO_2^- 浓度积累的减少,AOB 好氧反硝化的电子受体减少, N_2O 产量也会减少。随着段数的增加,硝化过程中 NO_2^- 质量浓度的积累减少, N_2O 的产量也减少,在紧接着的反硝化过程中,由于实际生活污水中含有一定浓度的有机物,所以 NO_2^- 质量浓度进一步降低,即使有未反应完的 NO_2^- 进入下一阶段的硝化中,但是 NO_2^- 的积累随着段数的增加是减少的,所以不同进水方式 N_2O 产量由小到大的顺序为:3 次进水,2 次进水,1 次进水。

3 结论

(1) SBR 短程脱氮过程中 N_2O 主要产生在硝化阶段,反硝化阶段产生少量的 N_2O 。

(2) SBR 短程脱氮过程中随着段数的增加 N_2O 量减少。因为 AOB 主要是以 NO_2^- 为电子受体,以还原氢或者氨为电子供体进行好氧反硝化的。随着段数的增加,硝化阶段中, NO_2^- 浓度积累的减少,AOB 好氧反硝化的电子受体 NO_2^- 减少, N_2O 产量也会减少。

参考文献:

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Special report on emissions scenarios[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2000: 599.
- [2] WU Juan, ZHANG Jian, JIA Wen-lin, et al. Impact of COD/N ratio on nitrous oxide emission from microcosm wetlands and their performance in removing nitrogen from wastewater[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(12): 2910-2917.
- [3] Tallec G, Josette G, Gilles B, et al. Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: Effect of oxygenation level[J]. Water Research, 2006, 40: 2972-2980.
- [4] Alinsafi A, Adouani N, Beeline F, et al. Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrifying activated sludge[J]. Process Biochemistry, 2008, 43: 683-689.
- [5] YANG Qing, PENG Yong-zhen, LIU Xiu-hong, et al. Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperature using real-time control to optimize nitrifying communities[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41: 8159-8164.
- [6] Ahn J H, Kim S, Park H, et al. N_2O emissions from activated sludge processes, 2008-2009: results of a national monitoring survey in the United States[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(12): 4505-4511.
- [7] Kim S W, Miyahara M, Fushinobu S, et al. Nitrous oxide emission from nitrifying activated sludge dependent on denitrification by ammonia-oxidizing bacteria[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(11): 3958-3963.
- [8] ZHU Gui-bing, PENG Yong-zhen, LI Bai-kun, et al. Biological removal of nitrogen from wastewater[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 192: 159-195.
- [9] GUO Jian-hua, YANG Qing, PENG Yong-zhen, et al. Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(6): 1564-1569.
- [10] GUO Jian-hua, PENG Yong-zhen, YANG Qing, et al. Theoretical analysis and enhanced nitrogen removal performance of step-feed SBR[J]. Water Science and Technology, 2008, 58(4): 795-802.
- [11] Clesceri L S, Greenberg A E, Eaton A D. Standard methods for examination of water and wastewater[M]. Washington, DC: American Public Health Association, 1999: 1-1325.
- [12] Noda N, Kaneko N, Milkami M, et al. Effects of SRT and DO on N_2O reductase activity in an anoxic-oxic activated sludge system[J]. Water Science and Technology, 2003, 48(11/12): 363-370.
- [13] YANG Qing, LIU Xiu-hong, PENG Cheng-yao, et al. N_2O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater: Main sources and control method[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(24): 9400-9406.
- [14] Bock E, Schmidt I, Stuvén R, et al. Nitrogen loss caused by denitrifying Nitrosomonas cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor[J]. Archives of Microbiology, 1995, 163(1): 16-20.
- [15] Jetten S M M, Strous M, van de Pas-Schoonen T K, et al. The anaerobic oxidation of ammonium[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22: 421-437.

(编辑 陈爱华)