DO 对短程反硝化过程中 N₂O 产量的影响

巩有奎,王淑莹,王莎莎,王赛,彭永臻

(北京工业大学 环境与能源工程学院,北京,100022)

摘要:利用 SBR 反应器,考察不同溶解氧(DO)条件下 NO₂⁻反硝化过程中 N₂O 产生及释放过程。研究结果表明: 控制曝气量为 0.3 L/min,进水 NO₂⁻-N 质量浓度为 40 mg/L,体系 DO 质量浓度分别为 0,0.1,0.3,0.5 和 0.7 mg/L 时,反硝化过程 N₂O 释放量分别为 0.41,0.60,2.62,4.98,6.83 mg/L;随 DO 质量浓度的增加,反硝化速率明 显降低;当 DO 质量浓度由 0 mg/L 增至 0.7 mg/L 时,每克混合液悬浮固体(MLSS)的 NO₂⁻反硝化速率由 14.9 mg/(L·h) 降至 10.2 mg/(L·h),每克 MLSS 的 N₂O 产生速率由 0.2 mg/(L·h)增至 1.9 mg/(L·h)。其原因为:高 DO 质量浓度对 氧化亚氮还原酶具有较强的毒性,抑制了 N₂O 的进一步还原过程;高 NO₂⁻的存在导致抑制了氧化亚氮还原酶的 活性。降低 A/O 和 A²/O 等生物脱氮过程中缺氧反应器内部 DO 质量浓度,保证严格缺氧条件,是减少短程生物 反硝化过程中 N₂O 产量的关键因素。

关键词:溶解氧;氧化亚氮;亚硝态氮;抑制作用 中图分类号:X703 文献标志码:A

文章编号: 1672-7207(2012)01-0395-06

Effect of DO on N₂O emission during nitrite denitrification process

GONG You-kui, WANG Shu-ying, WANG Sha-sha, WANG Sai, PENG Yong-zhen

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The effect of DO (Dissolved oxygen) on the kinetics of nitrite denitrification, as well as the corresponding N₂O accumulation and emission were investigated using 2.4 L sequencing batch reactor. The results show that NaNO₂ is added at the initial of the test to the final NO₂⁻-N mass concentration of 40 mg/L. The aeration rate is controlled at 0.3 L/min and the ratio of N₂ to O₂ is adjusted so that the DO can be controlled at 0, 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 mg/L and the N₂O emission is 0.41, 0.60, 2.62, 4.98, 6.83 mg/L, respectively. The denitrification rate decreases with the increase of DO mass concentration. The nitrite reduction rate per gram of mixed liquor suspended solid (MLSS) decreases from 14.9 to 10.2 mg/(L·h), while the N₂O emission rate per gram of MLSS increases from 0.2 to 1.9 mg/(L·h). The reason may be that higher DO mass concentration inhibits the activity of N₂O reductase thus results in higher N₂O production as to higher N₂O emission. Besides, higher nitrite presence inhibits the activity of nitrous oxide reduction enzymes which is responsible for N₂O reduction. To reduce DO mass concentration in anoxic tanks during nitrogen removal process may be the efficient way to reduce N₂O emission during nitrite denitrification process.

Key words: dissolved oxygen; nitrous oxide; nitrite; inhibition

N₂O 是 3 种最重要的大气温室气体(CO₂, CH₄和 N₂O)之一,其增温潜势是 CO₂的 320 倍,在大气中存 留时间为 114 a,对全球温室效应的贡献占 5%~6%。 联合国环境规划署和世界气象组织共同设立的"政府 间气候变化委员会"(IPCC)已将其列为影响自然生态 系统、威胁人类生存基础的重大问题^[1-2]。初步估计污 水处理厂运行过程中每年排放的 N₂O 量为(0.13~ 3.00)×10¹² kg,占全球 N₂O 总排放量的 21.5%~

收稿日期: 2011-01-17; 修回日期: 2011-03-24

基金项目:城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(QAK201006);北京市属高等学校人才强教计划高层次人才资助项目 (PHR20090502);北京工业大学第9届研究生科技基金重点资助项目(ykj-2011-5374)

通信作者:王淑莹(1953-),女,黑龙江肇源人,教授,博士生导师,从事污水深度脱氮处理理论及应用;电话:010-67392627; E-mail: wsy@bjut.edu.en

25.0%^[3]。鉴于此, 2006 年 IPCC 将污水处理厂出水中 N₂O 的含量标准由 1.0%减至 0.5%^[4]。与传统脱氮过程 相比,短程硝化反硝化过程具有如下优点^[5]:(1)硝化 阶段能够减少 25%的曝气量; (2) 反硝化阶段能够减 少 40%的碳源投加量; (3) 具有较高的反硝化速率。 但是通过研究发现,短程生物脱氮过程中产生的 N₂O 产量是全程生物脱氮过程的 1.4 倍^[6]。Zeng^[7]研究亚硝 酸型同步脱氮除磷工艺过程中发现: N₂O 是该脱氮过 程中的主要气态终产物。在前置反硝化生物脱氮工艺 (A/O, A²/O)中, 好氧硝化液的内循环和沉淀池污泥回 流都有可能将 DO(Dissolved oxygen)携带进入缺氧区, 从而导致缺氧区内存在少量 DO。以往的研究多集中 在考察 DO 对反硝化过程动力学的研究,但是,对低 氧条件下短程反硝化过程中氧化亚氮的产生及释放尚 未见报道。在此,本文作者利用 SBR 反应器,考察低 氧条件下以 NO2⁻作为电子受体的反硝化过程及其 N₂O产量,以便为探索短程生物脱氮过程中N₂O释放 规律提供依据。

1 材料及方法

1.1 实验用水水质及种泥

试验用水取自北京某大学 SBR 中试反应器反硝

化结束后出水,出水 COD<50 mg/L, NO_x-N 质量 浓度小于 1 mg/L。试验用接种污泥取自中试反应器, 试验期间中试反应器脱氮效率达 96%以上。在试验过 程中,通过投加 NaNO₂控制初始 NO₂-N 质量浓度为 40 mg/L。试验过程中投加乙醇作为碳源,初始碳氮比 (即 COD 与总氮的质量浓度比)>5,同时,在曝气反 硝化过程中以蠕动泵连续加入乙醇稀释液,以保证系 统脱氮过程中充足的碳源。

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 容积 2.4 L。反应器底部利用机械搅拌器搅拌,采用黏 砂块作为微孔曝气头。在反应过程中,采用 N₂+O₂的 曝气方式,总曝气量利用转子流量计控制在 0.3 L/min,通过调节曝气中 N₂与 O₂的体积比控制系统内 部 DO 质量浓度。反应过程水温控制在(25.0±1.0)℃。

1.3 测试方法

反应器均采用密闭方式运行,反应阶段产生的气体经干燥器干燥去除水分后,间隔 10 min 收集至气体采样袋,利用湿式流量计测定气体体积,以气相色谱仪测定所收集气体中 N₂O 质量浓度。同时,在密闭条件下,取污泥混合液并测定溶解态 N₂O 浓度。

1.4 分析方法

1.4.1 DO, pH 和 ORP 测定

分别使用 Multi340i 型(WTW 公司)便携式多功能



© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

DO 和 pH 测定仪测定。COD 的含量采用 COD 快速测 定仪测定; NH₄⁺-N 的含量采用纳氏试剂分光光度法 测定; NO₃⁻-N 的含量采用麝香草酚分光光度法测定; NO₂⁻-N 的含量采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定; MLSS 的含量采用滤纸称重法测定; 水样经过 0.45 μ m 滤纸过滤后测定以上各参数。

1.4.2 N₂O 测定方法

(1) 气态 N₂O 测定。采用 6890N 型(Agilent 公司)
气相色谱仪, HP-Plot/分子筛(长度×内径×膜厚为 30 m×0.53 mm×25 µm)毛细管色谱柱测定。N₂O 色谱条
件为:进样口温度 110 ℃;炉温 180 ℃; ECD 检测器 300 ℃。

(2) 溶解性 N₂O 测定。溶解于活性污泥混合液中 的 N₂O 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 HgCl₂ 溶液抑制残余微生物的活性。于 水样上部加入 N₂, 30 ℃下利用恒温摇床振荡 0.5 h 后,测定上部气体中的 N₂O 浓度,根据亨利定律计算 溶解性 N₂O 质量浓度^[8]。

2 试验结果

2.1 不同 DO 质量浓度下 NO_2^--N 质量浓度变化

图 2 所示为不同 DO 条件下反硝化过程中 NO₂⁻-N 质量浓度的变化过程。在初始 NO₂⁻-N 质量浓度为 40 mg/L、DO 质量浓度为 0 mg/L 时,亚硝态氮在 40 min 内降至 0; DO 增加,反硝化速率显著降低,当 DO 质量浓度增至 0.7 mg/L 时,反硝化时间延长至 80 min。反硝化初始通过投加乙醇作为反硝化碳源,初始碳氮

比大于 5,同时,为保证整个反硝化过程中有足够的 碳源,在整个反应过程中,利用蠕动泵不断泵入稀释 后乙醇,碳氮比始终大于 3,保证充足碳源。因此, 碳源不是导致 NO₂⁻-N 还原速率下降的原因。

反硝化细菌能够分别以 O₂和 NO₃⁻-N/NO₂⁻-N 作 为电子受体进行有氧和无氧呼吸。当反应体系内共存 上述电子受体时,反硝化菌优先利用 O₂进行好氧呼 吸,从而阻碍 NO₃⁻-N/NO₂⁻-N 的还原。反硝化过程是 包含硝酸盐还原酶(NaR)、亚硝酸盐还原酶(NiR)、一 氧化氮还原酶(NOR)和氧化亚氮还原酶(N₂OR)在内的 生化还原过程。与 NO₃⁻/NO₂⁻(+0.42 mV)相比, O₂具 有更高的氧化还原电动势(+0.82 mV),其捕获电子的 能力更强^[9];因此,DO 的存在导致了系统 NO₂⁻反硝 化速率的下降。

2.2 不同 DO 含量下短程反硝化过程中 N₂O 的产量

整个反硝化过程中利用鼓风曝气,控制曝气量为 0.3 L/min,通过调节 N₂和 O₂的体积比调节整个反硝 化过程中的 DO 质量浓度。反硝化过程中产生的 N₂O 包括两部分。(1)一部分逸出处理系统,释放于大气, 此部分为 N₂O-N 释放量;(2)剩余部分溶解于活性污 泥混合液中,即溶解性 N₂O-N。

图 3 所示为不同 DO 条件下反硝化过程中氧化亚 氮的释放情况。从图 3 可见:当DO 质量浓度为 0 mg/L, 反硝化过程 N₂O 产量为 0.41 mg/L; 随 DO 质量浓度 增加,系统 N₂O 产量迅速增加;当 DO 质量浓度增加 至 0.7 mg/L 时,系统 N₂O 产量达 6.83 mg/L。无论采 取何种溶解氧质量浓度,N₂O 释放过程均表现为同样 的特点。N₂O 释放量在初始 10 min 内迅速增加,随后 N₂O 释放速率逐渐降低,直至趋于稳定。这是由于反 硝化初始阶段,NO₂⁻大量加入,反硝化速率较大,与



氧化亚氮还原酶相比,氧化亚氮还原酶的合成速率较低,因此,作为反硝化过程的中间产物,部分 N₂O 积 累并被吹脱出。除此之外,大量 NO₂⁻的加入也抑制了 氧化亚氮还原酶的活性,从而导致 N₂O 大量释放。

图 4 所示为不同 DO 质量浓度下短程反硝化过程 中溶解态 N₂O 的变化。为考察系统内部溶解性 N₂O, NO₂⁻投加后 1 min 后即取样并检测水体中溶解态 N₂O。实验结果如图 4 所示。作为反硝化过程的中间 产物,溶解态 N₂O 迅速增加。从图 4 可见: DO 质量 浓度为 0 mg/L 时,其溶解态 N₂O 质量浓度最大为 0.03 mg/L; DO 质量浓度增加,反硝化过程中积累的溶解 态 N₂O 迅速增加,DO 质量浓度增加至 0.7 mg/L,其 溶解态 N₂O 可达 0.24 mg/L。对比图 2 反硝化过程 NO₂⁻⁻ 的变化可见:系统溶解态 N₂O 与 NO₂⁻⁻的质量浓度变 化具有明显的正相关性。



p(DO)/(IIIg·L). 1-0, 2-0.1, 3-0.3, 4-0.3, 5-0.. 图 4 不同 DO 浓度下溶解态 N₂O 的变化 Fig.4 Variation of dissolved N₂O at different DO concentrations

3 讨论

在缺氧条件下, N₂OR 的合成滞后于 NaR 的合成。 在反硝化过程的初期, N₂OR 缺乏,反硝化过程中产 生的 N₂O 不能及时被还原为 N₂,从而导致系统 N₂O 积累并逸出^[10]。本研究中,NO₂⁻加入后均伴随有溶解 态 N₂O 的迅速积累,该部分积累的 N₂O 在曝气过程 中被吹脱出来,从而导致反硝化初期 N₂O 释放量迅速 增加。因此,反硝化初期氧化亚氮还原酶的缺失可能 是导致反硝化初始阶段 N₂O 大量释放的主要原因。 Otte 等^[11]研究表明: 在反硝化阶段,各种还原酶 对电子的竞争能力不同,其中以氧化亚氮还原酶的电 子竞争力最弱;当 NO₂⁻存在并积累时,多种 NO_x⁻还 原酶之间存在电子竞争,氧化亚氮还原酶对电子的亲 和力较弱,从而引起系统 N₂O 积累。本试验中利用蠕 动泵连续投加乙醇作为反硝化碳源,但是,DO 和 NO₂⁻⁻ 的存在仍然导致 N₂O 还原酶在竞争电子过程中处于劣 势,从而导致 N₂O 积累及释放。

Alinsafi 等^[12]研究不同碳氮比下反硝化过程 N₂O 的产生过程中也发现,反硝化过程中脉冲投加 NO₂⁻⁻均伴随有 N₂O 大量增加,说明 N₂O 的释放和系统 NO₂⁻⁻质量浓度具有明显的正相关性,反硝化过程中 NO₂⁻⁻积累,导致氧化亚氮还原酶的活性降低,从而引起 N₂O 的释放。研究表明^[7]:即使 1 mg/L NO₂⁻⁻也会对 N₂O 的释放。研究表明^[7]:即使 1 mg/L NO₂⁻⁻也会对 N₂O 的还原具有明显的抑制作用。NO₂⁻⁻对 N₂OR 还原酶活性的抑制作用导致溶解态 N₂O 积累并在接下来的曝气过程中被吹脱出。

作为反硝化过程的中间产物, NO₂⁻N 反硝化速率 能够表征 N₂O 的产生过程。NO₂⁻还原速率增加,系统 内部 N₂O 产生速率增加。NO₂⁻和 N₂O 还原速率之间 的不平衡可能导致系统 N₂O 的积累并逸出。图 5 所示 为不同 DO 条件下系统 NO₂⁻还原速率及 N₂O 释放速 率。由图 5 可见: 当 DO 质量浓度由 0 mg/L 增加至 0.7 mg/L,每克混合液悬浮固体(MLSS)还原 NO₂⁻的还 原速率由 14.9 mg/h 降至 10.2 mg/h,表明 N₂O 产生速 率降低; 与此相悖,每克 MLSS 的 N₂O 释放速率由 0.2 mg/h 增加至 1.9 mg/h。其原因为: (1) 高 DO 质量







浓度对氧化亚氮还原酶具有较强的毒性,抑制了 N₂O 的进一步还原过程; (2) 高 NO₂⁻的存在抑制了氧化亚 氮还原酶的活性, N₂O 产量明显增加。表明在本实验 中, N₂O 释放速率的增加并不是由于较高 NO₂⁻还原速 率所导致的,而是由于亚硝态氮的积累导致了 N₂O 还 原酶在电子竞争过程中处于劣势,同时, NO₂⁻的大量 存在也抑制了氧化亚氮还原酶的活性,导致了系统 N₂O 释放量增加。

N₂O 还原至 N₂,从而减少脱氮过程中 N₂O 的逸 出^[6,13]。与文献[6,13]中的研究结果不同,本试验反硝 化阶段始终采用曝气手段以改变系统 DO 质量浓度, 这在一定程度上降低了溶解态 N₂O 的缺氧停留时间, 曝气吹脱作用导致系统缺氧反硝化过程中有少量 N2O 溢出。尽管如此,在保证同样的曝气量下,DO 质量 浓度的变化仍然导致系统溶解态 N2O 及 N2O 释放量 的变化。DO质量浓度为0mg/L,其N2O产量仅占进 水氮负荷的 1%;当 DO 质量浓度增加至 0.7 mg/L 时, 反硝化气态产物中 N₂O 占 17%。其原因可能是当 O₂ 存在时,反硝化菌优先利用 O2 作为电子受体,造成反 硝化作用不彻底;另一方面,可能是O2对N2OR的活 性具有抑制和毒害作用,从而导致反硝化过程中 N₂O 积累。Otte等[14]在对 A. faecalis 研究过程中发现,氧 气对 N₂OR 的抑制要远大于其对亚硝态氮还原酶的抑 制,因此,微氧环境的存在将导致 N₂O 产量增加。利 用 A. Faecalis 作为模型微生物的研究表明, DO 对反 硝化酶尤其是 N₂O 的产生具有较大的影响。Hwang 等^[15]研究也发现: DO 对反硝化过程及过程中 N₂O 产 量具有明显的影响。在 DO 含量在 10%~15% 范围内, NO₃⁻还原速率明显降低,同时反硝化过程中有大量 NO2⁻积累。研究还发现: DO 的存在降低了反硝化速 率,而 N₂O 产量有所增加。

在 A/O 和 A²/O 等生物脱氮过程中, 好氧-缺氧条件的交替变化使得缺氧反硝化过程中的微生物长期处于低氧条件下运行, 导致系统反硝化过程中 N₂OR 的活性受到抑制, 系统反硝化过程中产生 N₂O 积累。 Kampschreur 等^[16]研究发现: N₂O 不仅产生于硝化过程中, 缺氧反应器中产生的 N₂O 在接下来的曝气过程中也会被吹脱出来。除此之外, N₂O 的溶解度较高(N₂O 的亨利常数为 2.47×10⁻⁷ mol/(L·Pa), O₂ 的亨利 常数为 1.28×10⁻⁸ mol/(L·Pa)), 其吹脱过程较慢。 Sommer 等^[17]指出: 污水处理厂在冬季, 溶解在水体 中的 N₂O 质量浓度是曝气出脱出的 5 倍。因此,溶解态 N₂O 排至水体,将会导致接纳水体 N₂O 质量浓度 增加。因此,降低缺氧池中 DO 质量浓度,防止低氧 条件下亚硝酸盐的积累及 O₂ 对 N₂OR 的抑制作用,以 保证缺氧反硝化阶段的顺利进行,能够有效降低生物 脱氮过程中 N₂O 释放量。

4 结论

(1) 短程反硝化过程中, DO 质量浓度的增加会导 致系统N₂O产量大量增加。当DO 质量浓度为0.7 mg/L 时,短程反硝化过程中 N₂O 释放比例占总进水氮负荷 的 17.1%,远大于缺氧条件。其原因是: 高 DO 质量 浓度的存在导致氧化亚氮还原酶在电子竞争过程中处 于劣势; 另一方面, DO 对 N₂OR 具有明显的毒性, 高 DO 质量浓度下, N₂OR 活性受到较大抑制。

(2) 短程反硝化过程中,大量NO₂⁻的存在对N₂OR 活性的抑制也是导致系统 N₂O 释放量增加的重要 原因。

(3) 短程反硝化脱氮过程中较高 NO₂⁻积累量和 DO 的存在导致反硝化过程中溶解态 N₂O 大量积累, 从而在后续好氧曝气过程中被吹脱出,导致脱氮过程 中 N₂O 释放量迅速增加。保证严格低氧甚至缺氧条件 是降低短程脱氮过程中 N₂O 释放量的重要途径。

参考文献:

- IPCC. Climate change 1995: The science of climate change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996: 21–24.
- [2] Peter C, Patrick C, Robert H. Nitrous oxide emission from municipal wastewater treatment[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 2352–2356.
- [3] Khalil M A K, Rasmussen R A. The global sources of nitrous oxide[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(D13): 14651–14660.
- [4] Intergovermental Panel on Climate Change. 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories[EB/OL].
 [2006]. http://www.IPCC-nggip.iges.or.jp/.
- [5] Peng Y Z, Zhu G B. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2006, 73(1): 15–26.
- [6] 巩有奎,王赛,彭永臻,等. 生活污水不同生物脱氮过程中 N₂O产量及控制[J]. 化工学报, 2010, 61(5): 1286-1292.
 GONG You-kui, WANG Sai, PENG Yong-zhen, et al. Formation

of N₂O in various biological nitrogen removal processes for treatment of domestic sewage[J]. Chemical Industry and Engineering (China), 2010, 61(5): 1286–1292.

- [7] Zeng R J. A novel wastewater treatment process: Simultaneous nitrification-denitrification and phosphorus removal[J]. Wat Sci Technol, 2004, 50(10): 163–170.
- [8] Noda N, Kaneko N, Mikami M, et al. Effects of SRT and DO on N₂O reductase activity in an anoxic-oxic activated sludge system[J]. Wat Sci Technol, 2003, 48(11/12): 363–370.
- [9] Lansing M P, John P H, Donald A K. Microbiology[M]. 5th ed. Columbus, USA: McGraw-Hill Companies Inc, 2001: 486–492.
- [10] Letey J, Valoras N, Focht D, et al. Nitrous oxide production and reduction during denitrification as affected by redox potential[J]. Soil Sci Soc Am J, 1981, 45: 727–730.
- [11] Otte S, Seviour R J, Kuenen J G, et al. Nitrous oxide production by Alcaligenes faecalis during feast and famine regimes[J]. War Res, 2000, 34(7): 2080–2088.
- [12] Alinsafi A, Adouani N, Beline F, et al. Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrification activated sludge[J]. Process Biochemistry, 2008, 43: 683–689.

- [13] Yang Q, Liu X H, Peng C Y, et al. N₂O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater: Main sources and control method[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(24): 9400–9406.
- [14] Otte S, Grobben N G, Robertson L A, et al. Nitrous oxide production by Alcaligenes faecalis under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions[J]. Appl Environ Microbiol, 1996, 62(7): 2421–2426.
- [15] Hwang S, Hanaki K. Effect of oxygen concentration and moisture content of refuse on nitrification, denitrification and nitrous oxide production[J]. Bioresouce Technology, 2000, 71: 159–165.
- [16] Kampschreur M J, Tan N C G, Picioreanu C, et al. Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(2): 429–435.
- [17] Sommer J, Ciplak A, Sümer E, et al. Quantification of emitted and retained N₂O in a municipal wastewater treatment plant with activated sludge and nitrification-denitrification units[J]. Agrobiological Research, 1998, 51(1): 59–73.

(编辑 杨幼平)