

SBR 和 HBR 两种反应器中 N_2O 产生量的研究

彭永臻^{1,2}, 尚会来¹, 张静蓉¹, 王淑莹¹, 刘秀红²

(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 100022;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 为考察不同反应器类型对 N_2O 产生量的影响. 试验采用好氧-缺氧 SBR 生物反应器和间歇式复合生物反应器 HBR(填料填充率:30%, 运行方式:瞬间进水—曝气 360 min—沉淀 40 min—排水 20 min), 研究实际生活污水脱氮过程中 N_2O 的产生与释放情况, 重点考察不同生物反应器类型对脱氮过程中 N_2O 产生量的影响. 结果表明, SBR 系统处理实际生活污水脱氮过程中 N_2O 主要产生于硝化阶段, 不同生物反应器类型对脱氮过程中 N_2O 产生量有显著影响. SBR 生物反应器和 HBR 生物反应器硝化过程 N_2O 产生量分别为 0.76 和 1.48 mg/L, SBR 生物反应器硝化过程中 N_2O 产生量远低于 HBR 生物反应器 N_2O 产生量.

关键词: HBR 生物反应器; SBR 生物反应器; N_2O 产量

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2008)12-1339-06

N_2O 是一种重要温室气体, 可以在污水脱氮过程中释放到大气中去^[1]. 它的温室效应为 CO_2 的 320 倍, 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, 目前大气中 N_2O 的体积浓度估计达到 310×10^{-9} , 这比工业时代以前高了 8%, 并以每年 0.2% ~ 0.3% 的速度递增^[2]. 目前文献报道, 污水脱氮过程中排放的 N_2O 的总量约为 $(0.3 \sim 3) \times 10^9$ t/a, 占全球 N_2O 排放总量的 2.5% ~ 25%^[3]. 大气中 N_2O 的体积分数每增加 1 倍就会导致全球气温升高 0.3 °C, 由此可见污水脱氮过程对于全球的 N_2O 的排放有显著的贡献.

污水脱氮过程是 N_2O 的一个重要产生源^[2], 目前文献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, 近年来发展起来许多新的污水脱氮工艺, 如短程硝化反硝化、同步硝化反硝化等, 它们都有一定的优点, 但是其在脱氮过程产生的 N_2O 的量更值得关注, 对于复合生物反应器(HBR), 由于填料的内外存在一定的溶解氧(DO)梯度, 容易形成同步硝化反硝化(SND)现象, 吕锡武^[5]在研究同步硝化反硝化过程中发现, SND 脱氮工艺可以产生较少的 N_2O , 特别是在较高的 C/N 和适当溶解氧浓度条件下, 对于传统的 SBR 硝化反硝化过程中 N_2O 的产生的研究多集中在较高氨氮浓度的配水, 目前大都认为:低溶解氧(DO)的质量浓度(< 0.5 mg/L)和较低的 SRT 可促使 N_2O 产生, 刘秀红^[6]认为:在处理生活污水过程中为减少 N_2O 的排放溶解氧浓度应该控制在 1.5 mg/L 左右. 本试验对实际生活污水脱氮过程中 N_2O 的产生与释放进行研究, 考察生活污水脱氮过程中产生 N_2O 的主要阶段, 对好氧-缺氧 SBR 生物反应器脱氮与间歇式复合生物反应器 HBR 脱氮过程中 N_2O 的产生量进行比较, 以确定反应器类型对生活污水脱氮过程中 N_2O 产生量的影响.

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. 水质如表 1 所示, 其中 $\rho(COD)/\rho(NH_4^+-N) = 2.9$.

收稿日期: 2008-03-19.

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAC19B03); 北京市教委科技创新平台项目(PXM2008_014204_050843); 北京工业大学研究生科技基金资助课题(YKJ-2007-1063).

作者简介: 彭永臻(1949-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 博士生导师.

接种污泥为北京某城市污水处理厂的回流污泥,实验初期以生活污水连续培养2个月。

表1 试验用水水质

Table 1 Main parameters of wastewater

项目	$\rho(\text{COD})/\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TOC})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TN})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
平均值	2.9	169.94	53.92	58.65	71.22

1.2 试验装置与运行

试验装置如图1、图2所示。试验所用反应器为圆柱形,总有效容积为14 L。反应器以黏砂块作为微孔曝气头,采用鼓风曝气,转子流量计调节曝气量,试验采用2个反应器(SBR和HBR)进行对比试验。SBR采用传统时间控制模式,运行方式:好氧时间固定为300 min,缺氧时间固定为100 min,沉淀120 min,排水20 min;HBR为复合式生物反应器(填充生物立方体填料,填料填充率:30%,运行方式:瞬间进水,曝气360 min,沉淀40 min,排水20 min)。SBR每个运行周期包括进水、曝气、搅拌、沉淀、排水和闲置6个阶段。HBR每个运行周期包括进水、曝气、沉淀、排水和闲置5个阶段。

2个反应器都整体密闭,好氧阶段的残余气体及缺氧阶段产生的气体经干燥去除水分后,间隔1 h或0.5 h收集于气体采样袋中,用湿式气体流量计和气相色谱仪分别测定所收集气体的体积和 N_2O 浓度。同时在密闭条件下,取污泥混合液测定溶解性 N_2O 。

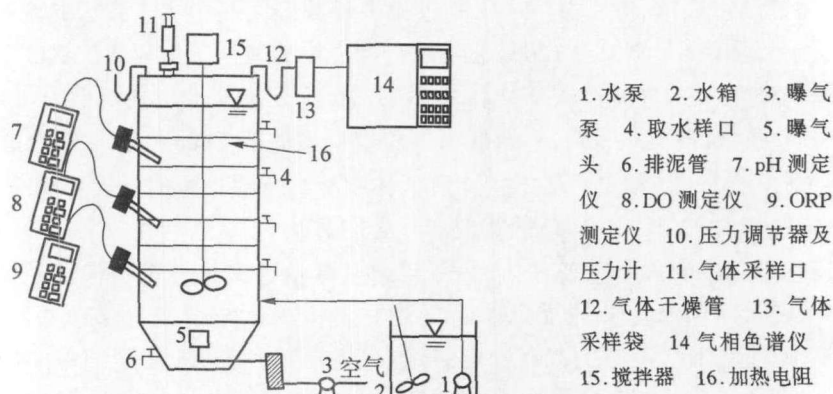


图1 SBR试验装置图

Fig.1 The schematic diagram of SBR experimental system

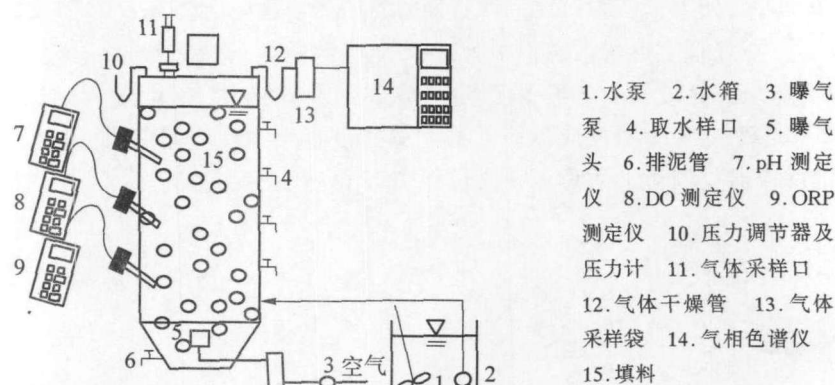


图2 HBR试验装置图

Fig.2 The schematic diagram of HBR experimental system

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 值和 ORP 测定仪测定。试验中 COD、 NH_4^+-N 、 $NO_2^- -N$ 、 $NO_3^- -N$ 和 MLSS 的分析方法均采用国家环境保护总局发布的标准方法^[7]。TOC 及 TN 使用 multi N/C3100 型 (Analytik Jena AG 公司) TOC/TN 分析仪测定。

1.3.2 N_2O 的测定方法

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 μ 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 质量浓度为 1 g/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 的质量浓度。本方法参考 Kimochi 提出的顶空法并进行了适当改进^[8]。

2 结果与讨论

脱氮过程中 N_2O 产生量包括 2 部分, 一部分溢出处理系统, 释放于大气, 此部分为 N_2O 释放量; 另一部分溶解于活性污泥混合液中, 即溶解性 N_2O 的量。

2.1 SBR 反应器中 N_2O 的产生情况

图 3 给出了 SBR 反应器硝化反硝化过程中 1 个周期内三氮污染物质量浓度和 COD 质量浓度的典型变化图。曝气前 30 min 有机物迅速氧化为 CO_2 , 同时 $\rho(NH_4^+ -N)$ 略有下降。此阶段主要完成有机物的氧化。此后, $\rho(COD)$ 降低速率变缓, 而 $NH_4^+ -N$ 的氧化速率加快。因此, 此时处理系统主要进行硝化作用, $NH_4^+ -N$ 被氧化为 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 。 $NH_4^+ -N$ 氧化过程中, $\rho(NO_3^- -N)$ 逐渐累积并达到最大值。此过程中 N_2O 产生量和 N_2O 释放量均逐渐升高。在第 6 h, 当 $NH_4^+ -N$ 被全部氧化后, 继续曝气, $NO_2^- -N$ 全部转化为 $NO_3^- -N$, 之后停止曝气加入乙醇作为反硝化作用外碳源, 进行反硝化。

图 4 给出了 SBR 反应器硝化反硝化过程中 1 个周期内释放的和溶解性 N_2O 的典型变化规律, 曝气前 30 min 主要进行有机物的氧化, 基本没有 N_2O 产生, 此后进入硝化阶段, 随着硝化的进行, 释放的和溶解性的 N_2O 量均逐步升高, N_2O 释放量不断升高在硝化结束的 6.5 h 达到最大值。硝化过程中溶解性 N_2O 先升高, 而后由于硝化即将结束和曝气的吹脱作用而逐渐降低。与氨氧化阶段相比, 在亚硝酸盐氧化阶

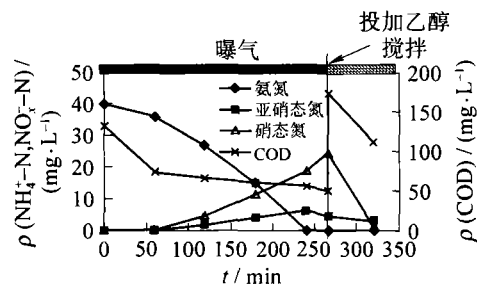


图 3 SBR 反应器 1 个周期内 $NH_4^+ -N$ 、 $NO_2^- -N$ 和 COD 质量浓度的典型变化规律

Fig. 3 Variations of nitrogen and COD during one cycle in SBR reactor

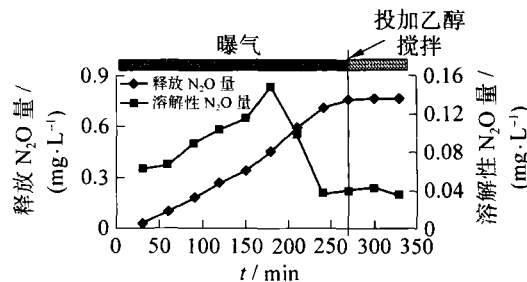


图 4 SBR 反应器 1 个周期内释放的和溶解性 N_2O 的典型变化规律

Fig. 4 The production of N_2O during one cycle in SBR reactor

段, N_2O 产生速率迅速降低, 待硝化完成后, 即 TN 全部转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 后, 停止曝气并加入乙醇作为反硝化作用的外碳源, 进行反硝化. 反硝化过程中 N_2O 释放量基本保持不变, 溶解性 N_2O 的值也降到了极低的水平.

N_2O 转化率指 N_2O 产生量与系统 TN 去除量的百分比. SBR 系统稳定运行期间, 硝化过程中 N_2O 产生量为 $(0.56 \sim 0.88) \text{ mg/L}$, 平均值为 0.76 mg/L ; N_2O 转化率为 $1.16\% \sim 1.83\%$, 平均值为 1.56% . 由于 N_2O 为反硝化过程的中间产物, 反硝化菌可以利用 N_2O 作为电子受体, 将硝化结束时残余的溶解性 N_2O 进一步转化为 N_2 . 因此, 反硝化过程中 N_2O 产生量和转化率均为负值. 反硝化过程中 N_2O 的产生与多种因素有关, 如: 人工配水而导致的活性污泥中菌群单一, 碳源不足等^[8-9]. 本试验处理的生活污水成分复杂, 处理系统中微生物种群多样, 并且所投加碳源足量, 完全可满足反硝化的需求, 因此, 反硝化过程中产生 N_2O 气体极少. SBR 反应器的试验结果表明, N_2O 的产生和释放主要发生于硝化阶段; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 被氧化结束之前由于吹脱作用, 溶解性 N_2O 气体逐渐下降. 硝化结束后释放的 N_2O 量达到最大值. 反硝化过程基本没有 N_2O 产生, 而且可将硝化过程中所产生的部分溶解态 N_2O 还原为 N_2 . 在本试验条件下, 反硝化过程有利于降低 N_2O 产量.

2.2 HBR 反应器中 N_2O 的产生情况

HBR 反应器中 1 个周期内 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_x^- - \text{N})$ 和 $\rho(\text{COD})$ 的变化规律见图 5. 曝气前 60 min 内 $\rho(\text{COD})$ 下降, 一方面是 HBR 反应器中的填料系统对有机物有很大的吸附作用, 提供给填料内部微生物反硝化作为碳源, 另一方面随着曝气的进行完成有机物的氧化. 此后, 处理系统主要完成硝化作用, $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 逐渐降低, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 不断升高. 硝化结束时, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 达到最大值 13.32 mg/L , $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 仅为 1.63 mg/L , 在此过程中存在一定的同步硝化反硝化现象, 从第 60 min 到第 6 h, $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 浓度从 40.24 mg/L 降到了 27.45 mg/L , 下降了 12.79 mg/L , 而 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 仅从 1.5 mg/L 升高到了 8.22 mg/L , 同时, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 基本上没有变化, 反应器为 14 L , 即有 84.98 mg 的 N 被微生物同化和以气体形式释放了.

HBR 反应器 1 个周期内释放的和溶解性 N_2O 量的典型变化规律见图 6. 曝气前 1 h 内有少量的 N_2O 产生, 这是因为上一周期硝化结束后由于没有专门设立反硝化阶段, 反应器中遗留了大量 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 虽然进水起到了一部分稀释作用, 但由于刚开始系统中溶解氧很低, 又有可供反硝化的碳源, 系统发生了反硝化作用. 之后, 随着硝化反应的进行释放的 N_2O 量逐渐增大, 并且其上升速率远大于 SBR 系统. 6 h 反应结束后 N_2O 释放量逐渐升到最大值 1.48 mg/L , 而溶解性 N_2O 的量先是波动上升达到最大值后逐渐降低至 $0.7 \mu\text{g/L}$.

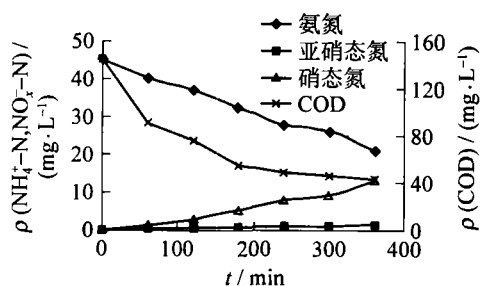


图 5 HBR 反应器中 1 个周期内 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 和 COD 质量浓度的变化规律

Fig. 5 Variations of nitrogen and COD during one cycle in HBR reactor

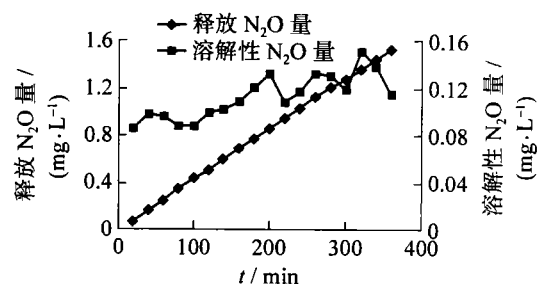


图 6 HBR 反应器 1 个周期内释放的和溶解性 N_2O 量的典型变化规律

Fig. 6 The production of N_2O during one cycle in HBR reactor

2.3 污水脱氮系统类型对脱氮过程中 N_2O 产生与转化的影响

表 2 为 SBR 污水处理系统和 HBR 污水处理系统中 N_2O 的产生情况。

反应器类型对脱氮过程中 N_2O 产生量有显著影响, HBR 污水处理系统中 N_2O 产生量约为 SBR 污水处理系统中 N_2O 产生量的 2 倍。Beline F 等^[10]利用 N15 示踪实验发现, 对于硝化反硝化分开的系统, N_2O 主要产生于硝化阶

段; 而对于同步硝化反硝化的系统, N_2O 主要产生于反硝化过程, N_2O 是反硝化过程的中间产物, 当外界条件如溶氧过高或碳源不足时会导致 N_2O 还原酶的合成受抑制, 从而引起 N_2O 的大量积累, 最终释放到大气环境中来。在本实验中, 对于 SBR 系统, 硝化反硝化分别位于反应的不同阶段, 彼此之间分开, N_2O 主要产生于硝化过程, 反硝化过程投加足够的碳源, 使得反硝化彻底, 则 N_2O 产生量非常少, 甚至可以忽略。而对于 HBR 系统, 硝化和反硝化存在于同一个阶段中, 碳源和溶解氧(DO)的多少是影响反硝化的重要因素, 硝化开始前很大一部分 COD 会被氧化, 造成硝化过程中填料内部微生物反硝化碳源不足, 反硝化不彻底, 导致 N_2O 的大量积累和释放。吕锡武等^[5]发现 SND 系统较传统的 SBR 工艺产生 N_2O 的量少, 原因在于其 SND 系统中存在较高的 $\rho(C)$ 与 $\rho(N)$ 之比, 比值为 5.3, 能为反硝化提供充足的碳源, 而本试验采用学校小区实际生活污水作为研究对象, 其 $\rho(C)$ 与 $\rho(N)$ 比如表 1 所述平均值仅为 2.9, 使得反硝化进行的不彻底, 导致 N_2O 释放量的升高。同时本试验基本没有控制很低的溶解氧水平, 一般试验中平均溶解氧大于 2 mg/L。这也不利于反硝化的彻底进行, 从而导致了 HBR 系统的 N_2O 释放量高于 SBR 系统。

表 2 反应器类型对 N_2O 产生和转化率的影响

反应器类型	N_2O 产生量/($mg \cdot L^{-1}$)	N_2O 转化率/%
SBR	0.76	1.53
HBR	1.48	4.91

3 结论

1) HBR 生物脱氮系统 N_2O 产生量约为 SBR 生物脱氮系统 N_2O 产生量的 2 倍。反应器类型对实际生活污水脱氮过程中 N_2O 产生量有较大影响;

2) SBR 生物脱氮系统 N_2O 主要产生于硝化阶段, 碳源充足条件下, 反硝化阶段基本无 N_2O 产生;

3) HBR 生物脱氮系统由于反硝化不彻底, 导致了 N_2O 的大量释放。

参考文献:

- [1] IPCC. Climate change: the science of climate change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996: 10-13.
- [2] PETER C, PATRICK C, RPBERT H. 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] 吕锡武, 稻森悠平, 水落元之. 水处理的同步硝化反硝化过程与 N_2O 控制研究[J]. 东南大学学报, 2001, 31(1): 25-30.
- LÜ Xi-wu, Yuhei Inamori, Motoyuki Mizuochi. The study of simultaneous nitrification and denitrification and N_2O control in wastewater treatment[J]. Journal of Southeast University, 2001, 31(1): 25-30. (in Chinese)
- [6] 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.
- LIU Xiu-hong, PENG Yi, MA Tao, et al. Effects of DO concentration on N_2O production during nitrification for treating domestic wastewater[J]. Journal of Environmental Science, 2008, 29(3): 660-664. (in Chinese)

- [7] 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.
- [8] 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]. *Journal of Ferment Bioengineering*, 1998, 86: 202-206.
- [9] ROMAIN L, RIKKE M, ANNELIES T, et al. Identifying causes for N_2O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal[J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, 122: 62-72.
- [10] ITOKAWA H, HANAKI K, MATSUO T. Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition[J]. *Water Research*, 2001, 35(3): 657-664.
- [11] BELINE F, MARTINEZ J, MAROL C, et al. Application of the ^{15}N technique to determine the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from aerated pig slurry[J]. *Water Research*, 2001, 35(11): 2774-2778.

Research on N_2O Production in SBR and HBR Bioreactor

PENG Yong-zhen^{1,2}, SHANG Hui-lai¹, ZHANG Jing-rong¹, WANG Shu-ying¹, LIU Xiu-hong²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To investigate the effect of different types of bioreactors on N_2O production. N_2O production and emission in nitrogen removal process treating real domestic wastewater was studied utilizing oxic-anoxic SBR system and intermittent hybrid biological reactor (HBR), filling rate of 30% and operation mode of instantaneous water inflow, aeration (360 min), sedimentation (40 min) and drainage (20 min). The influence of different bioreactors on N_2O production in nitrogen removal was investigated mainly. In the SBR system, N_2O was mainly produced in nitrification. N_2O production in HBR and SBR nitrification was 0.76 mg/L and 1.48 mg/L, respectively. Under the condition of the SBR bioreactor, N_2O production was obviously lower than that in the HBR bioreactor.

Key words: hybrid biological reactor (HBR); SBR; nitrous oxide production

(责任编辑 苗艳玲)