

节能减排

污水生物脱氮过程中 N_2O 的产生和减量化控制

尚会来, 彭永臻, 王淑莹, 张静蓉

(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)

摘要: N_2O 是一种重要的温室气体, 研究表明污水处理的硝化和反硝化过程是 N_2O 的一个重要产生源。为此, 介绍了污水生物脱氮硝化反硝化过程中 N_2O 可能的产生机理和控制 N_2O 减量的运行工况条件。目前污水脱氮过程中可能产生 N_2O 的环节包括羟氨的氧化过程、硝酰基 (NOH) 的非生物反应、硝化菌反硝化过程、好氧反硝化菌作用和异养菌硝化过程。据研究, 硝化过程中的高溶解氧 ($>0.5 \text{ mg/L}$)、反硝化过程中尽量避免溶解氧的存在、高 COD/N 值 (>3.5)、较大的 SRT ($>10 \text{ d}$) 和适当的 pH 值 ($6.8 \sim 8$) 可以减少 N_2O 的产生。另外, 从污水处理运行工况和微生物种群优化两个角度提出了 N_2O 的减量化控制策略。

关键词: 污水处理; N_2O ; 减量化

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2008)16-0104-05

Production and Reduction Control of Nitrous Oxide during Biological Nitrogen Removal from Domestic Wastewater

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

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Nitrous oxide (N_2O) is an important greenhouse gas. The biological nitrification and denitrification are considered to be a major source of N_2O in wastewater treatment processes. The production mechanism and affecting factors of the N_2O production in biological nitrification and denitrification are introduced. The potential mechanism of the N_2O production in biological wastewater treatment processes includes hydroxylamine oxidation, non-biological reaction of NOH, denitrification by nitrifier, the effect of aerobic denitrifier and nitrification by heterotrophic bacteria. The study shows that high level of DO ($>0.5 \text{ mg/L}$) in nitrification, absence of DO in denitrification, high C/N ratio (>3.5), long SRT ($>10 \text{ d}$) and appropriate pH (6.8 to 8.0) can result in reduction of N_2O . The strategies for N_2O production control are suggested in terms of controlling operating conditions and optimizing microorganism communities.

Key words: wastewater treatment; nitrous oxide (N_2O); reduction

基金项目: 北京市属高等学校学术创新团队项目; 北京市教委科研基地—科技创新平台项目; 北京工业大学研究生科技基金资助项目 (yjk-20007-1063)

N_2O 是一种重要的温室气体,可以在污水处理过程中释放到大气中去。它的温室效应为二氧化碳的 320 倍,在大气中性质十分稳定,寿命长达 120 年,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被破坏,目前大气中的 N_2O 浓度比工业时代提高了 8%,并以每年 0.2%~0.3% 的速度递增^[1]。据文献报道,污水处理过程中排放的 N_2O 总量约为 $(0.3 \sim 3) \times 10^{12}$ kg/a,占全球 N_2O 排放总量的 2.5%~25%^[2]。大气中 N_2O 的体积分数每增加一倍就会导致全球气温升高 0.3℃,美国 EPA 统计数据表明,1999 年美国污水处理过程中 N_2O 的排放量达到了 1.78×10^9 kg,比 1990 年增加了 13%,日本东京大学 Hioki Itokawa 教授在对粪便污水处理的研究中,估计日本此类处理排放的 N_2O 总量为 $(0.13 \sim 13) \times 10^6$ kg/a,由此可见污水处理过程对于全球的 N_2O 排放有显著贡献。目前美国、日本、德国等发达国家已对污水处理中 N_2O 的产生和减量化开展了广泛研究,而我国此方面的研究几乎还是空白,因此深入了解 N_2O 的产生机理、减量化控制策略有积极意义。

1 污水处理过程中 N_2O 的产生机理

1.1 硝化过程

Beline 等的研究发现,在曝气充足的条件下,7.4% 的总氮以 N_2O 的形式排出,并通过示踪试验说明这些 N_2O 来源于硝化反应^[3]。经典理论认为硝化作用是由无机自养微生物完成的,包括两个过程:第一个过程是由氨氧化菌(AOB)将氨氮氧化为亚硝酸盐,此过程的催化酶包括氨单加氧酶(AMO)和羟氨氧化还原酶(HAO);第二个过程是由亚硝酸盐氧化菌(NOB)将亚硝酸盐氧化为硝酸盐,此过程的催化酶为亚硝酸氧化还原酶(NOR)。

1.1.1 羟氨的氧化过程

在好氧条件下,当系统中的 pH 值较高或者氨氮值较高时,系统中会有羟氨(NH_2OH)的积累,而在羟氨氧化酶(HAO)的催化氧化作用下生成了副产物 N_2O 。有研究表明^[4],羟氨能够被欧洲亚硝化单胞菌(*Nitrosomonas europaea*)氧化为 N_2O 。

1.1.2 硝酰基(NOH)的非生物反应

欧洲亚硝化单胞菌(*Nitrosomonas europaea*)生成的 N_2O 直接来自中间体硝酰基(NOH)的非生物反应。在好氧条件下,硝酰基进一步通过双分子聚

合反应生成次亚硝酸盐,进而水解生成 N_2O 。

1.1.3 硝化菌反硝化过程

早在 35 年以前,就有人提出一些硝化菌不仅可以发生硝化作用,也可以发生反硝化作用。1985 年 Poth 等首次证实了在硝化过程中,硝化菌可以利用亚硝酸盐作为电子受体生成 N_2O ,低溶解氧、低碳源、低 pH 有利于其产生,当溶解氧受限制时,硝化反应无法进行彻底,导致了亚硝酸盐的积累,此时好氧反硝化菌利用氨氮氧化过程中提供的电子经异化还原反应将其转化为 N_2O 而释放。目前利用硝化菌反硝化原理已开发了新的脱氮技术(例如 OLAND 和 ANAMMOX)^[5],因此对于新技术、新工艺中 N_2O 的产生,值得关注。

1.1.4 好氧反硝化菌的作用

在硝化系统中,除了存在硝化菌反硝化现象,好氧反硝化菌的存在也可能是造成好氧条件下还原亚硝酸盐产生 N_2O 的另一个原因。Lone Frette 等^[6]从间歇式活性污泥系统中成功利用 REP-PCR 技术分离出 16 种好氧反硝化菌,发现部分好氧反硝化菌种的终产物仅有 N_2O 。Inamori 等^[7]认为粪产碱杆菌(*A. faecalis*)能进行好氧反硝化。反硝化菌在好氧条件下还原硝酸盐生成的 N_2O 比在缺氧条件下多得多,这可能是由于氧气对 N_2O 还原酶的抑制造成的,目前好氧反硝化菌对 N_2O 的贡献还不十分清楚。

1.1.5 异养菌的硝化作用

目前人们研究较多的异养硝化菌是粪产碱杆菌(*A. faecalis*),在某些条件下异养硝化菌产生的 N_2O 量要比自养硝化菌高出 2 个数量级。在硝化系统中溶解氧的波动是导致 *A. faecalis* 通过反硝化释放 N_2O 的主要原因,在系统由好氧转为缺氧时, N_2O 还原酶的合成滞后于 $NO_2^- - N$ 还原酶,致使生成的 N_2O 不能被及时还原成 N_2 而扩散到大气中。

1.2 反硝化过程

N_2O 是反硝化的中间产物,催化反硝化反应的共有四种酶,分别是硝酸盐还原酶(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(Nos)。这些酶的活性受外界许多因素的影响,其活性直接决定了反硝化的终产物,因此反硝化过程中产生 N_2O 有两种可能的原因^[8]:一是 Nos 受抑制,能够抑制 Nos 活性的因素有很多,例如溶解氧、pH、碳源、有毒物质等,从而造成 N_2O 的积累;二

是某些反硝化系统中没有 Nos, 常见的为荧光假单胞菌 (*Fluorescent Pseudomonads*) 等, 这些反硝化菌的反应终产物就是 N_2O 。

1.3 同时硝化反硝化过程

吕锡武等^[9]研究发现同时硝化反硝化产生的 N_2O 的量较顺序硝化反硝化产生的量要少, 并且 N_2O 的量同样要受溶解氧浓度、碳源量等因素的影响。Zeng Raymond J 等在实验室规模的 SBR 反应器中实现了同步硝化反硝化, 分析得出最后的反硝化产物主要是 N_2O 而不是 N_2 , 最终的试验结果证明脱氮途径是 $NO_2^- - N$ 而不是 $NO_3^- - N$, 其运行过程中好氧阶段的 DO 较低 (0.5 mg/L), 由此也说明了低 DO 对 N_2O 产生的影响。

2 影响 N_2O 产生的因素

2.1 DO

硝化过程中低 DO 导致 N_2O 的释放量增多, Galle Tallec 等^[10]研究发现溶解氧为 1 mg/L 时, 存在最高的氧化亚氮产生率 [$7.1 \mu g / (gSS \cdot h)$]。低溶解氧下产生 N_2O 包括两个过程: 自养硝化菌反硝化和异养硝化菌反硝化, 前者占主导, 产生 58% ~ 83% 的 N_2O , 当 DO 增加和减少时都有 N_2O 的减少, 异养反硝化菌产生不到 50% 的 N_2O , 当溶解氧从 0.1 mg/L 增加到 2 mg/L 时, N_2O 的产生量更从 42% 减少到了 17%。低溶解氧条件下产生较高 N_2O 的原因是, 在溶解氧消耗殆尽的环境中氨氧化菌 AOB 可以发生硝化菌反硝化现象, NO_2^- 取代氧作为最终的电子受体。Peak K Y 等^[11]在 SBR 系统中追踪 N_2O 的释放特性, 研究发现 N_2O 主要产生在好氧阶段, 缺氧段基本可以忽略, 特别是在好氧的最初阶段即 DO 有限的条件下 N_2O 产生速率很高, 这可能是硝化不完全所致。

虽然较低的 DO 有利于 N_2O 的产生, 但是在某污水处理厂中还观察到 N_2O 的产量随 DO 的增大而增多, Fuerhacker 等认为更长时间的曝气也会导致 N_2O 的产生量增多, 这与常见的在贫氧环境中 N_2O 产量达到最高相矛盾^[12]。研究发现, 溶解氧水平对于反硝化过程中 N_2O 的释放也有很大的影响, 在传统的反硝化过程中较低的 DO 就会对反硝化有抑制作用^[13], Schulthess 等^[14]在试验中发现, 当 DO 浓度为零时, 反硝化中没有 N_2O 产生, DO 为 0.5 mg/L 时反硝化生成的气体产物中 N_2O 占 1%, 而当 DO

为 4 mg/L 时 N_2O 占 6%。这可能是因为反硝化菌是兼性菌, 既可以进行有氧呼吸, 也可以进行无氧呼吸, 在反硝化过程中如果存在溶解氧, 它将首先利用溶解氧呼吸, 抑制了反硝化的进行, 而且 Nos 对氧十分敏感, 在溶解氧存在的条件下, Nos 的合成会受到抑制, 也导致了 N_2O 的积累。

因此为减少硝化过程中 N_2O 的产生, 应该维持系统内一定的溶液氧浓度 ($DO > 0.5 \text{ mg/L}$), 特别是在硝化反应刚开始时。而反硝化过程中, 为保证反硝化的进行, 减少溶解氧对 Nos 的抑制作用, 应该尽量避免溶解氧的存在。

2.2 COD/N

COD/N 对于反硝化过程的脱氮效果有很大的影响, 它决定反硝化过程进行的程度, 当 COD/N 较高时反硝化彻底, 产物主要为 N_2 , 当 COD/N 低时, 产物中 N_2O 的量明显增多, 这是因为当外碳源不足时, 反硝化菌就会利用自身内源碳源进行反硝化, 反硝化不彻底导致了 $NO_2^- - N$ 的积累, 从而导致了 N_2O 释放量的增多, 同时 Otte 等^[15]认为由于 Nos 对电子的竞争能力最弱, 低 COD/N 使得 Nos 的合成受到抑制, 也是导致 N_2O 释放的一个原因。Itokawa 等发现, $COD/N < 3.5$ 时进水中 20% ~ 30% 的氮会以 N_2O 的形式释放。一旦可利用的碳源耗尽, 细菌处于饥饿状态, 则 N_2O 的产生量就会增多, 最多可达到总氮的 32% ~ 64%。还有研究发现, 碳源过多 (例如甲醇过量) 或波动也会导致 N_2O 产生量的增多。

目前我国大部分城市生活污水的 COD/N 不高, 因此研究 COD/N 对于 N_2O 的产生具有实际指导意义。为避免 Nos 的抑制和 $NO_2^- - N$ 的积累, 减少 N_2O 的产生, 在反硝化过程中至少应该控制 $COD/N > 3.5$, 以保证反硝化彻底进行所需要的碳源。

2.3 SRT

污水处理系统中活性污泥的 SRT 决定了微生物菌群组成, 因此 SRT 对于 N_2O 的产生也有很大的影响, Zheng 等^[16]发现较短的 SRT 可以促进硝化污泥产生 N_2O , Hanaki 也发现较短的 SRT 无论在硝化还是在反硝化过程中均可以产生较多的 N_2O , 低 SRT 引起 N_2O 大量产生的原因可能是由于硝化菌世代时间较长, 在系统中被淘汰从而导致系统的硝化不完全, 引起 N_2O 的大量产生。为此硝化系统中

应保持较长的 SRT,吕锡武等也认为硝化系统中 SRT 至少应该大于 10 d.

2.4 pH

据报道^[17], N_2O 还原酶是一种极易受外界影响的最敏感的酶,最适 pH 值为 8, $pH < 7$ 将会严重抑制其活性。整体而言, pH 对 N_2O 的影响很大且呈负相关。Thöm 等^[18] 在研究城市污水处理厂缺氧活性污泥中 N_2O 的产生因素时发现,温度、碳源等都无重要影响,而 pH 有影响,当 pH 值处于 5 ~ 6 时 N_2O 产生量最大,高于 6.8 时基本无 N_2O 产生, Wragg 认为,低 pH 之下 N_2O 的大量产生是因为 N_2O 还原酶受到了抑制。

pH 的改变同时影响了 N_2O 在气液两相中的动态平衡,低 pH 有利于 N_2O 从水相中逸出,而过高的 pH 会导致 NO_2^- 的积累,进而导致 N_2O 的大量产生,所以应将 pH 值控制在一定范围内,投加一定的缓冲剂调节 pH 值为 6.8 ~ 8,可以有利于减少 N_2O 的产生。

2.5 其他因素

Gejlsbjerg 等^[19] 的试验结果表明,温度对硝化过程中 N_2O 生成量的影响显著,这主要是因为亚硝化速率受温度的影响程度大于硝化速率,温度的升高破坏了亚硝化和硝化之间的平衡,造成 NO_2^- - N 的累积,从而增加了 N_2O 的逸出。研究表明 N_2O 的大量产生与 NO_2^- - N 浓度有很大的关系,而许多新工艺(短程硝化反硝化、ANAMMOX 等)均利用了较高的 NO_2^- - N 浓度,因此其气态产物也值得关注。

Margarita 等^[20] 的研究表明,在硝化过程中将盐度从 1.0% 增至 2.0% 时 N_2O 释放的转化率比以前增加了 2.2 倍(从 0.22% 增至 0.48%),这说明盐度的增加会直接或间接影响 N_2O 还原酶的活性,对反硝化的影响则不明显。笔者认为在一个交替式好氧缺氧反应器中,盐度应该维持在 3.0% 以下。

Spector 发现多段缺氧反应器可使 N_2O 还原为 N_2 从而减少 N_2O 的排放。Han NK 报道通过鼓风机曝气维持好氧 ORP > 200 mV,可以使 N_2O 产量比不鼓风机时减少 50%。Wicht 认为 NO 、 H_2S 等有毒物质的存在会抑制 N_2O 还原酶的活性,导致 N_2O 的大量产生,还有学者发现当反硝化速率高时 N_2O 的释放能力较差,说明反硝化反应进行得越快越可以避免 N_2O 的释放。Wragg 等认为,在反硝化中 NO_3^- - N 浓度越高,产生的 N_2O 量也越大。还有学者发现附

着生长系统的 N_2O 产生量少。

3 结语

从控制 N_2O 减量的策略出发,应保证硝化系统有较高的溶解氧 (> 0.5 mg/L)、反硝化系统尽量避免溶解氧的存在、高 COD/N (> 3.5)、较大的 SRT (> 10 d) 和适当的 pH 值 (6.8 ~ 8),尽量避免系统中 NO_2^- - N 等物质的积累,减少对 N_2O 还原酶 Nos 的抑制。

污水处理系统中的活性污泥是由复杂的微生物菌群构成的,不同的微生物对硝化系统有不同的作用,目前应用分子生物学手段可以确定出硝化菌和反硝化菌的主要种群以及催化其反应的关键酶,人们可以通过基因工程手段,得到既可以满足污水硝化脱氮要求又可以最大化减少 N_2O 产生的种群,目前这方面的研究还很少,需要进一步研究。

参考文献:

- [1] IPCC: Climate Change The Science of Climate Change [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996
- [2] Khalil M A K, Rasmussen R A. The global sources of nitrous oxide [J]. J Geophys Res, 1992, 97 (D13): 651 - 660
- [3] Beline F, Martinez J, Guiraud C. 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 Res, 2001, 35 (11): 2774 - 2778
- [4] He Yaowu, Mizuochi Mizuochi, Kong Hainan, et al. NO emission from waste management systems [J]. Jpn J Water Treat Biol, 1996, 35 (2): 67 - 78
- [5] Verstraete, philips. Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts [J]. Environ Pollut N_2O , 1998, (S1): 717 - 726
- [6] Lone Frette, Bo Gejlsbjerg, Peter Weatemann. Aerobic denitrifiers isolated from an alternating activated sludge system [J]. FEMS Microbiol Ecol, 1997, (24): 363 - 370
- [7] Inamori Yuhei, Wu Xiao-Lei, Mizuochi Motoyuki. N_2O producing capability of nitrosomonas europaea, nitrobacter winogradsky and alcaligenes faecalis [J]. Water Sci Technol, 1997, 36 (10): 65 - 72
- [8] 刘秀红, 杨庆, 吴昌永, 等. 不同污水生物脱氮工艺中 N_2O 释放量及影响因素 [J]. 环境科学学报, 2006, 26

- (12): 1940 - 1947.
- [9] 吕锡武, 稻森悠平, 水落元之. 同步硝化反硝化脱氮及处理过程中 N_2O 的控制研究 [J]. 东南大学学报, 2001, 31 (1): 95 - 99.
- [10] Galle Tallec, Josette Gamier, Gilles Billen, *et al* Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level [J]. Water Res, 2006, 40: 2972 - 2980.
- [11] Park K Y, Lee J W. Effects of fill modes on N_2O emission from the SBR treating domestic wastewater [J]. Water Sci Technol, 2001, 43 (3): 147 - 150.
- [12] Fuerhacker M, Bauer H, Ellinger R, *et al* Relationship between release of nitric oxide and CO_2 and their dependence on oxidation reduction potential in wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2001, 44: 1213 - 1221.
- [13] Jeill oh, Joann Silverstein Oxygen in inhibition of acitivated sludge denitrification [J]. Water Res, 1999, 33 (8): 1925 - 1937.
- [14] Schulthess R, Wild D, Guje W. Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration [J]. Water Sci Technol, 1994, 30 (6): 123 - 132.
- [15] Otte Schalk S, Seviour R J, Kuenen J G, *et al* Nitrous oxide (N_2O) production by *A. lcaligenes faecalis* during feast and famine regimes [J]. Water Res, 2000, 34 (7): 2080 - 2088.
- [16] Zheng H, Hanaki K, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater [J]. Water Sci Technol, 1994, 30 (1): 133 - 141.
- [17] 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.
- [18] Thöm M, Sörensson 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.
- [19] Gejlsbjerg B, Frette L, Westermann P. Dynamics of N_2O production from activated sludge [J]. Water Res, 1998, 32 (7): 2113 - 2121.
- [20] Margarita Prendeza, Scarlett Lara-Gonzalez. Application of strategies for sanitation management in wastewater treatment plants in order to control/reduce greenhouse gas emissions [J]. Environ Manage, 2007, (1): 1 - 7.
- 电话: (010) 67392627
E-mail: shanghuilai007@yahoo. com. cn
收稿日期: 2008 - 03 - 05

· 企业动态 ·

GE Fanuc智能设备在上海召开新闻发布会

2008年5月23日, GE Fanuc智能设备在上海召开新闻发布会,来自GE集团高层的官员们汇聚一堂,介绍了GE Fanuc智能设备能为中国用户提供的解决方案和新兴技术以及在中国采取的市场战略。

GE Fanuc智能设备是美国通用电气公司(GE)和日本Fanuc公司合资的、提供新技术的企业。它为世界各地的用户提供用于自动化控制的硬、软件和技术服务以及嵌入式计算机,其产品可用于包括自动化、通讯、水处理等各种工业领域。GE Fanuc智能设备是一家总部设在美国的全球性企业,是GE企业解决方案旗下的一个业务部门。

全球基础设施市场总监 Marcel Van Helten先生探讨了GE Fanuc在中国的污水处理行业中所做出的努力。“GE Fanuc智能设备将会在未来的几年里为水处理厂、海水淡化厂以及输水系统提供所需的专业技术,致力于减少非消费性用水,即处理过但不能被消费者使用的水的数量。”GE Fanuc目前正在开发使用Proficy过程控制系统的专业水处理库,为水处理厂提供操作简便的系统以帮助他们减少水处理的执行时间。同时,GE Fanuc还宣布开始重点为海水淡化厂提供卓越的自动化解决方案。Van Helten先生还表示,GE Fanuc的设备现正应用于潮汐能、风能和生物能源等领域,公司提供的解决方案可以用于远程管理和优化能源资产,其控制系统还可以直接应用在利用能源发电的设备中。“GE Fanuc具有控制能源资产的合适设备,可以通过我们的HM产品来监控这些资产并使用生产管理产品对其进行优化”。

(本刊编辑部)