

亚硝酸盐对外碳源反硝化过程 N₂O 还原的影响

委 燕,王淑莹*,马 斌,李夕耀,何岳兰,彭永臻 (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: 本试验通过批次试验考察了亚硝酸盐对外碳源反硝化过程 N₂O 还原的影响.结果表明 NO₂⁻-N 初始浓度为 5.92~35.23mg/L 时,随着 NO₂⁻-N 浓度的增加,反硝化过程中 N₂O 的积累量逐渐增加;当 NO₂⁻-N 浓度为 35.23mg/L 时,NO₂⁻-N 还原量的 46.26%被转化为 N₂O.通过对比试验得出,N₂O 还原酶与亚硝酸盐还原酶对电子的竞争和游离亚硝酸(FNA)对 N₂O 还原酶的抑制会导致 N₂O 比还原速率下降,造成反硝化过程 N₂O 积累.基于上述试验结果提出,污水处理厂可通过调控运行条件控制 NO₂⁻-N 浓度,降低反硝化过程的 N₂O 的产生与释放;也可以通过短程硝化提高 NO₂⁻-N 浓度,促进反硝化过程 N₂O 的积累,再通过 N₂O 氧化甲烷减少 N₂O 排放,同时提高产能 37%.

关键词: 污水处理; 生物脱氮; 反硝化; 温室气体氧化亚氮(N₂O); 抑制; 亚硝酸盐

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2014)07-1722-06

The effect of nitrite on N₂O reduction during denitrification process using external carbon source. WEI Yan, WANG Shu-ying*, MA Bin, LI Xi-yao, HE Yue-lan, PENG Yong-zhen (Beijing Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). *China Environmental Science*, 2014,34(7): 1722~1727

Abstract: In this study, the effect of nitrite on N₂O reduction during denitrification using external carbon sources was investigated in batch tests. The results showed that N₂O accumulation grew with increase of the initial nitrite concentration at levels of 5.92~35.23mg/L. Specially, when NO₂⁻-N was 35.23mg/L, the N₂O produced accounted for 46.26% of the total reduced nitrite. By contrast, the N₂O accumulation during denitrification was attributed to the decrease of specific reduction rate due to the synergistic reaction of the free nitrous acid (FNA) inhibition and the electron competition between N₂O reductase and nitrite reductase. These findings suggest that the N₂O emission control could be achieved by decreasing nitrite concentration through the operation optimization. Moreover, N₂O could be used to oxidize methane for increasing energy production by 37% and reducing N₂O emission, which could be achieved by increasing nitrite concentration via nitrification.

Key words: wastewater treatment; biological nitrogen removal; denitrification; greenhouse gas nitrous oxide (N₂O); inhibition; nitrite

全球变暖引发极端天气的频繁出现,使得人们更加关注温室气体减排.N₂O 作为一种温室气体,其全球增温潜势是 CO₂ 的 190~270 倍.2003~2009 年间我国生活污水处理过程中排放的 N₂O 占主要污水处理部门温室气体总排放的 50%以上,是主要温室气体排放源^[1-2].因此研究污水处理过程中 N₂O 的释放控制具有重要的意义.

N₂O 是生物反硝化过程中间产物之一,N₂O 的还原速率小于 N₂O 的生成速率时就会造成反硝化过程 N₂O 的积累与释放.反硝化过程中 N₂O

的还原是由 N₂O 还原酶作用在接受电子的条件下将 N₂O 还原为 N₂,因此 N₂O 的还原速率与 N₂O 还原酶活性和有机物氧化提供电子的速率有关.现有研究表明,高亚硝酸盐浓度(或 FNA)会抑制 N₂O 还原酶活性,导致反硝化过程 N₂O 积累^[3-7].至于电子供应方面,内碳源(PHAs)作为反硝化碳源时会因内碳源氧化速率慢导致电子供应不足,从而造成 N₂O 的积累^[8-9].溶解性 COD 的降解速

收稿日期: 2013-10-26

基金项目: 国家“863”项目(2012AA063406)

* 责任作者, 教授, wsy@bjut.edu.cn

率是内碳源(PHB)的 6~20 倍^[6],一般认为外碳源反硝化过程中不会出现电子供应不足的情况^[8],但是事实却很少研究过.污水处理厂脱氮为了降低曝气量与减少有机碳源消耗量,而实现短程硝化反硝化^[10],这就造成反硝化过程中可能存在较高浓度的亚硝酸盐,因此研究亚硝酸盐对 N_2O 积累的影响将有助于控制污水处理厂 N_2O 释放.本文通过设置不同浓度的亚硝酸盐,考察亚硝酸盐对外碳源反硝化过程中 N_2O 还原的影响,并从 N_2O 还原酶抑制和电子竞争的角度分析亚硝酸盐浓度对 N_2O 还原的影响机理,从而为控制反硝化过程中 N_2O 的产生与释放提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 污泥来源

表 1 模拟生活污水成分及水质指标

Table 1 Composition and quality of synthetic wastewater

配制药剂	投加量(mg/L)	水质参数	浓度(mg/L)
醋酸钠	384.4	COD _{Cr}	300
NH ₄ Cl	112.5	NH ₄ ⁺ -N	30
KH ₂ PO ₄	49.4	PO ₄ ³⁻ -P	11
NaHCO ₃	300	NO _x -N	<1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	90	碱度	200~450
CaCl ₂ ·2H ₂ O	14		
营养液	0.3mL/L		

试验污泥取自于实验室稳定运行的亚硝酸盐型反硝化除磷系统,该系统采用 SBR 作为反应器,有效容积 10L,排水比为 50%.进水为人工配制的模拟生活污水,其水质指标如表 1 和表 2 所示,使用恒温装置控制系统温度为(28±1)°C.反应器以厌氧-缺氧-好氧(AAO)方式运行时,每周运行时间为 8h,包括进水 10min,厌氧 110min,缺氧 180min,好氧 60min,沉淀 60min,排水 5min,闲置 55min.厌氧末用蠕动泵加入 50mL 亚硝酸盐贮备溶液,使得反应器中 NO₂⁻-N 初始浓度为 40mg/L.系统水力停留时间(HRT)=12h,污泥龄(SRT)为 12d,混合液悬浮固体浓度(MLVSS)与 MLSS 之比为 0.60~0.75,亚硝酸盐

去除率大于 99%.

表 2 营养液成分与组成^[11]

Table 2 Composition of nutrient solution

配制药剂	投加量(g/L)	配制药剂	投加量(g/L)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.50	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.06
H ₃ BO ₃	0.15	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.12
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.03	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.15
KI	0.18	EDTA	10
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.12		

1.2 间歇试验

采用密封性有机玻璃反应器,有效容积为 1L,见图 1.顶部连接 1L 的气袋便于平衡反应器内外压力,Unisense N_2O 微电极由密封盖顶部圆孔插入反应器,在线监测液相 N_2O 浓度.试验开始前,首先取反硝化除磷系统好氧结束的污泥混合液 1L,静沉后倒去上清液,并离心洗泥 3 次.然后将污泥加入间歇试验反应器,再加入上述人工配水定容至 1L,并曝氮气 10min,充气速率为 250mL/min,确保反硝化在缺氧环境下进行,反应器温度为 25~27°C.

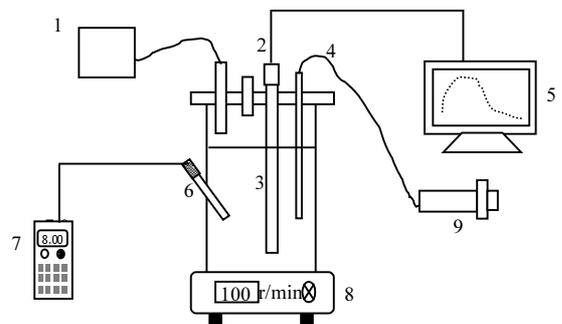


图 1 间歇试验装置

Fig.1 Schematic diagram of batch reactor

1.气袋 2.加药口 3. N_2O 微电极 4.取样口 5. N_2O 在线监测显示系统
6.pH 探头 7. pH 主机 8.磁力搅拌器 9.取样注射器

为了考察亚硝酸盐对 N_2O 还原的影响,设计如下:称取 62.1g NaNO₂ 加入 500mL 的 Milli-Q 水配置 1.8mol/L 的 NaNO₂ 贮备液.准备 N_2O 饱和液,在 100mL 的 Milli-Q 水中曝 N_2O 标准气体 5min, N_2O -N 饱和液浓度为 500~670mg/L.做 5 组不同 NO₂⁻-N 浓度(5、15、25、30 和 35mg/L)试

验,分别对应于 a、b、c、d 和 e, N_2O 初始浓度都固定在 11~15mg/L. 每组试验首先做只有 NO_2^- -N 还原的空白试验, 然后做同时投加 N_2O 和亚硝酸盐的对比试验. 试验过程中, 使用 0.5mol/L 的 HCL 和 NaOH 的调节反硝化过程 $pH=8.0\pm 0.05$ ^[12]. 通过在线传感器监测反应器中 N_2O 浓度, 当 N_2O -N 浓度接近 0mg/L 时停止试验. 每组试验开始前 30min 内, 间隔 5min 取混合液 20mL; 30min 至试验结束期间, 间隔 10min 取混合液 20mL.

为了探讨电子竞争对 N_2O 还原的影响, 还研究了投加 N_2O 对亚硝酸盐还原的影响. 本试验采用的 NO_2^- -N 浓度为 5、15、25、30 和 35mg/L, 首先做只有亚硝酸盐还原的空白试验, 然后同时投加亚硝酸盐和 N_2O (N_2O -N 浓度为 11~15mg/L) 的对比试验, 每组试验均持续 30min, 间隔 5min 取水样 20mL.

1.3 NO_2^- -N 和 N_2O -N 比还原速率的计算

本试验通过 NO_2^- -N 和 N_2O -N 浓度变化曲线进行线性拟合 ($R^2>0.95$), 计算亚硝酸盐和 N_2O 的最大消耗速率, 每组试验的计算时间是反硝化前 30min. 亚硝酸盐和 N_2O 的表观比消耗速率就是单位生物量 (以 MLVSS 计) 的最大消耗速率, 记为 $r_{NO_2,c}$ 和 $r_{N_2O,c}$, 单位为 mg N/(gVSS·min) (当亚硝酸盐还原过程中发生 N_2O 积累时, N_2O 积累速率看作是负消耗速率, 即 $r_{N_2O,c}$ 是负值). 亚硝酸盐和 N_2O 真正的比还原速率 (分别为 r_{NO_2} 和 r_{N_2O}) 通过以下公式计算:

$$r_{NO_2} = r_{NO_2,c} \quad (1)$$

$$r_{N_2O} = r_{N_2O,c} + r_{NO_2} \quad (2)$$

1.4 分析项目与方法

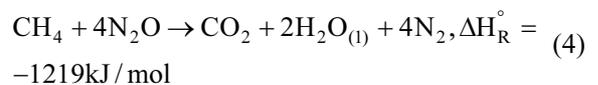
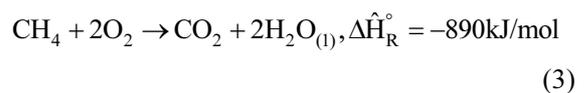
SCOD:D 快速测定仪; 水样经过 0.45 μ m 滤纸过滤后, 采用美国 LACHAT 公司 QuikChem8500Series2 流动注射分析仪测定 NO_2^- -N; pH 值采用德国 WTW pH/oxi340i 仪在线监测. MLSS 采用滤纸称重法; MLVSS 采用马弗炉灼烧重量法测定^[13].

2 结果与讨论

2.1 不同 NO_2^- -N 浓度条件下反硝化过程中

N_2O 的积累

不同 NO_2^- -N 浓度条件下反硝化过程中 N_2O -N 浓度与 NO_2^- -N 浓度变化如图 2 所示. 可以看出投加不同浓度亚硝酸盐的反硝化过程中都出现了不同程度的 N_2O 积累. 在 NO_2^- -N 初始浓度为 15mg/L 时, 反应前 5min 内反应器内 N_2O -N 浓度不断增加, 随后 5~20min 内开始缓慢下降, 当亚硝酸盐被完全还原结束时 (20min 时刻) N_2O 开始迅速下降 (图 2b). 在 NO_2^- -N 初始浓度为 35mg/L 时, 60min 时亚硝酸盐基本被消耗完, 还原量为 31.79mg/L, 此时反应器中 N_2O -N 浓度达到最大, N_2O -N 浓度增加了 14.71mg/L, 占 NO_2^- -N 还原量的 46.26% (图 2e). Miao 等^[14] 在恒定 pH 为 8.0 时仅以亚硝酸盐作为电子受体进行反硝化, 也发现亚硝酸盐还原基本完成时, N_2O 积累达到最大浓度. 目前污水处理厂污泥发酵产生的甲烷, 而后通过燃烧发电实现污水处理厂能量的回收. 上述燃烧过程中是利用空气中的氧气氧化甲烷产生能量, 若燃烧过程能用 N_2O 代替氧气氧化甲烷则可使产能提高 37% [式(3), 式(4)]^[15], 因此, 通过实现污水处理过程中 N_2O 的积累, 而后将其收集用于氧化甲烷, 则有望提高污水处理厂能量回收率; 同时由于 N_2O 氧化甲烷后变为 N_2 , 可实现温室气体 N_2O 的减排.



2.2 亚硝酸盐对反硝化过程中 N_2O 还原的影响机理分析

反硝化过程中 N_2O 积累的原因是 N_2O 的还原速率小于 N_2O 的生成速率. N_2O 还原活性 (即存在亚硝酸盐时, N_2O -比还原速率占仅含 N_2O 时的 N_2O 比还原速率的百分比) 如图 3 所示. 可以看出在 NO_2^- -N 由 5.92mg/L 增加至 26.86mg/L 时, N_2O 的还原活性随着 NO_2^- -N 浓度的增加而降低; NO_2^- -N 由 26.86mg/L 增加至 35.23mg/L 的过程中, N_2O 还原活性降低的幅度更大.

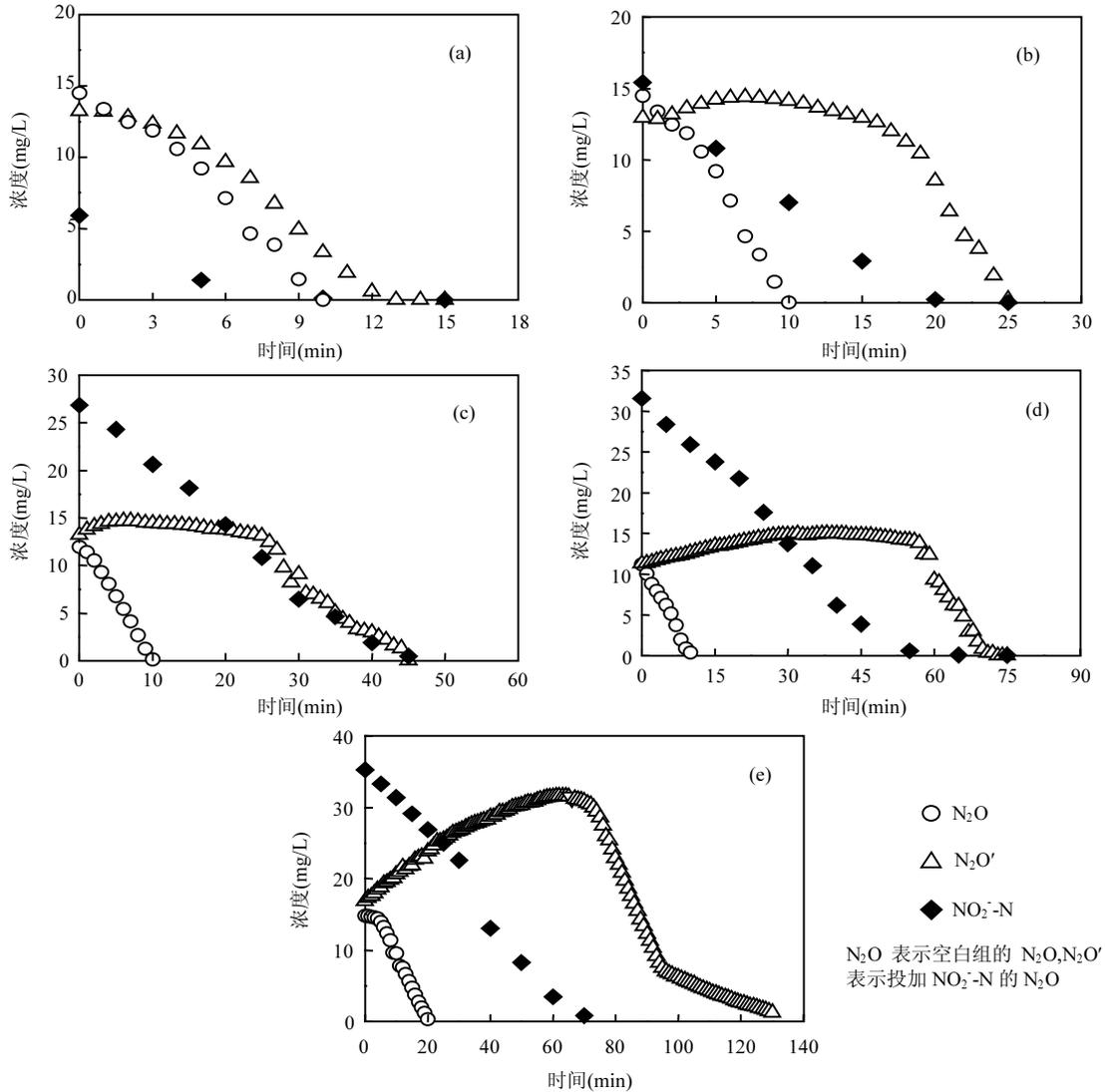


图 2 不同 NO₂⁻-N 浓度条件下反硝化过程中 N₂O-N 和 NO₂⁻-N 的变化情况

Fig.2 Variations of N₂O-N and NO₂⁻-N under different NO₂⁻-N concentration conditions during denitrification

Zhou 等^[3]研究表明 FNA 可抑制 N₂O 还原酶活性,当 FNA 浓度为 0.0007~0.001mg NHO₂⁻-N/L 时,N₂O 还原酶活性降低 50%.本研究中 NO₂⁻-N 浓度为 26.85mg/L,pH=8.0±0.05 时,FNA 浓度为 0.0006mg NHO₂⁻-N/L,N₂O 还原活性为 67.5%,与 Zhou 等^[3]研究结果相一致.但当 NO₂⁻-N 浓度增加至 35.23mg/L 时,FNA 浓度为 0.0008mg NHO₂⁻-N/L,N₂O 还原活性却只有 11.25%,远低于 Zhou 等^[3]报道的 50%(图 4).在 Zhou 等^[3]试验中 FNA 为 0.0007mg NHO₂⁻-N/L 时,pH 值为 7.5,NO₂⁻-N 浓度为 10mg/L,低于本实验中 35.23mg/L,

这就说明本试验中 N₂O 还原过程中添加亚硝酸盐会增加反硝化过程的电子需求速率.则本试验中的 N₂O 还原酶活性低可能除了来自于 FNA 的抑制,同时还来自于亚硝酸盐还原酶和 N₂O 还原酶之间的电子竞争.为了进一步验证上述分析,考察了单独投加 N₂O 和同时投加 N₂O 与亚硝酸盐时,N₂O 比还原速率的变化情况.结果表明在 N₂O⁻-N 初始浓度一致的情况下,投加不同浓度的亚硝酸盐后,N₂O 比还原速率都明显下降(图 4a),但这仍不能将 N₂O 比还原速率的下降归因于投加亚硝酸盐与 N₂O 竞争电子,因为投加的电子

受体亚硝酸盐会对 N_2O 还原酶产生抑制.为此又考察了单独投加亚硝酸盐和同时投加亚硝酸盐与 N_2O 时,亚硝酸盐比还原速率的变化情况(图4b).虽然 N_2O 并不会对亚硝酸盐的还原产生抑制,但 N_2O 的投加同样也导致了亚硝酸盐比还原速率下降.上述试验结果说明单独以 N_2O 或亚硝酸盐作为电子受体的反硝化系统,若引入另外一种电子受体,则会造成 N_2O 还原酶和亚硝酸盐还原酶竞争电子,从而导致 N_2O 或亚硝酸盐比还原速率的下降;同时也说明在引入第二种电子受体导致电子需求速率增大,反硝化菌并不能通过调整有机物氧化速率满足各种还原酶对电子的需求,才导致亚硝酸盐还原酶和 N_2O 还原酶竞争电子.本研究说明除了FNA抑制 N_2O 还原酶活性外,亚硝酸盐还原酶和 N_2O 还原酶对电子的竞争也是导致 N_2O 还原不完全的重要因素.

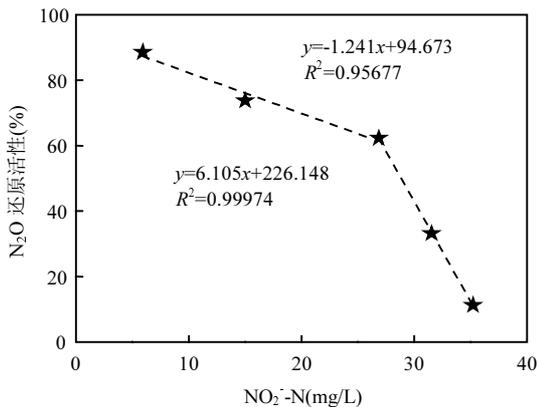


图3 不同 NO_2^- -N 浓度下的 N_2O 还原活性

Fig.3 The N_2O reduction activity under different NO_2^- -N concentrations

2.3 亚硝酸盐对 N_2O 还原的影响在污水处理厂中应用

本研究表明高 NO_2^- -N 浓度会导致反硝化过程 N_2O 的积累,但 N_2O 是一种重要的温室气体,因此要严格控制 N_2O 的释放.可从两个方面来控制污水处理厂反硝化过程中 N_2O 的释放:第一个方面就是通过全程硝化反硝化脱氮,控制好氧区 NO_2^- -N 浓度,从而降低缺氧反硝化区的 NO_2^- -N 浓度,从而控制反硝化阶段 N_2O 的产生与释放.低 DO 或高氨氮容易造成亚硝酸盐的积累,可通

过确保曝气量充足、增大反应器的容积和均衡进水流量等措施缓解氨氮或者有机物负荷变化,也可通过提高内回流比降低系统中氨氮和 NO_2^- -N 浓度^[16],来降低好氧区出水 NO_2^- -N 浓度.此外,分段进水也可以降低反应器中的氨氮浓度和 NO_2^- -N 浓度,使得 N_2O 的产生量降低 50%^[10].第二个方面是通过调控运行条件实现短程硝化^[17-19],提高缺氧段 NO_2^- -N 浓度,促进反硝化阶段 N_2O 积累,而后通过曝气吹脱收集 N_2O ,用作甲烷燃烧过程的氧化剂,提高甲烷燃烧过程中的能量产量,同时将 N_2O 转化为 N_2 达到温室气体减排的目的^[15].

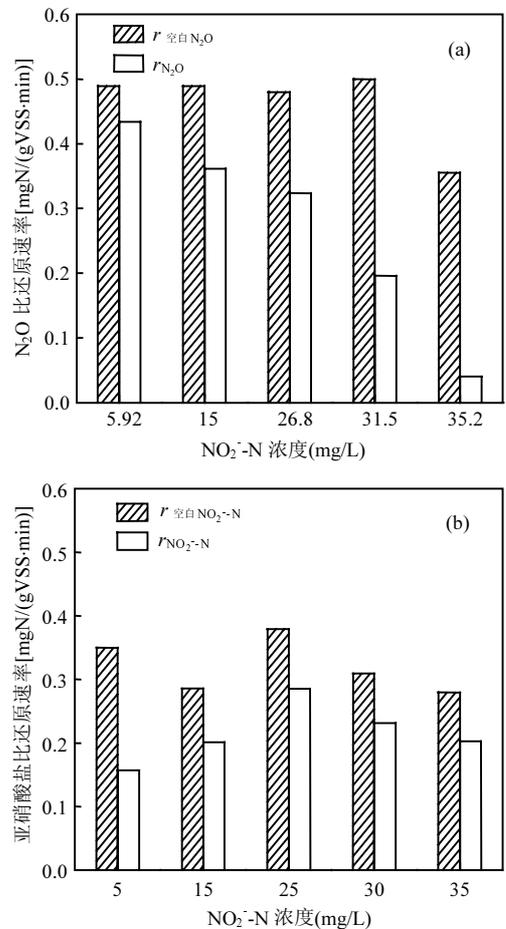


图4 亚硝酸盐对 N_2O 比还原速率的影响以及 N_2O 对亚硝酸盐比还原速率的影响

Fig.4 The effect of nitrite on the N_2O specific reduction rate and the effect of N_2O on the nitrite specific reduction rate

3 结论

3.1 随着 NO_2^- -N浓度的增加,反硝化过程中 N_2O 的积累量不断增加,当 NO_2^- -N初始浓度为35.23mg/L时, NO_2^- -N还原量的46.26%被转化为 N_2O 。

3.2 高 NO_2^- -N浓度导致反硝化过程 N_2O 产生与积累的原因,一方面来自于FNA对 N_2O 还原酶活性的抑制,另一方面来自于 N_2O 还原酶与亚硝酸盐还原酶对电子的竞争。

3.3 对于城市污水处理厂可通过调控运行条件控制 NO_2^- -N浓度来控制反硝化过程 N_2O 的产生与释放,也可以通过提高反硝化区的 NO_2^- -N浓度,提高 N_2O 的积累量,而后通过收集 N_2O 氧化甲烷提高产能和控制 N_2O 释放。

参考文献:

- [1] 周兴,郑有飞,吴荣军,等.2003—2009年中国污水处理部门温室气体排放研究[J].气候变化研究进展,2012,8(02):131-136.
- [2] 刘秀红,彭永臻,马涛,等.硝化类型对污水脱氮过程中 N_2O 产生量的影响[J].中国环境科学,2007,27(5):633-637.
- [3] 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.
- [4] Zhou Y, Pijuan M, Zeng R J, et al. Free Nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by a denitrifying-enhanced biological phosphorus removal sludge [J]. Environmental Science and Technology, 2008,42(22):8260-8265.
- [5] Ye L, Pijuan M, Yuan Z G. The effect of free nitrous acid on key anaerobic processes in enhanced biological phosphorus removal systems [J]. Bioresource Technology, 2013,130(0):382-389.
- [6] 张静蓉,王淑莹,尚会来,等.硝化过程亚硝态氮氧化阶段的 N_2O 产生情况[J].中国给水排水,2010,26(03):25-29.
- [7] Kampschreur M J, Temmink H, Kleerebezem R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment [J]. Water Research, 2009,43(17):4093-4103.
- [8] Li C, Zhang J, Liang S, et al. Nitrous oxide generation in denitrifying phosphorus removal process: main causes and control measures [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013,20(8):5353-60.
- [9] Wang Y Y, Geng J J, Ren Z J, et al. Effect of anaerobic reaction time on denitrifying phosphorus removal and N_2O production [J]. Bioresource Technology, 2011,102(10):5674-5684.
- [10] Yang Q, Peng Y, Liu X, et al. Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(23):8159-8164.
- [11] Rodriguez-Caballero A, Pijuan M. N_2O and NO emissions from a partial nitrification sequencing batch reactor: Exploring dynamics, sources and minimization mechanisms [J]. Water Research, 2013,47(9):3131-3140.
- [12] Wunderlin P, Lehmann M F, Siegrist H, et al. Isotope Signatures of N_2O in a Mixed Microbial Population System: Constraints on N_2O Producing Pathways in Wastewater Treatment [J]. Environmental Science and Technology, 2013,47(3):1339-1348.
- [13] 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,2002:252-354.
- [14] Miao Z J, Peng Y Z, Wang S Y, et al. Effect of pH on denitrifying phosphorus removal and N_2O metabolism by Polyphosphate Accumulating Organisms [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, Submitted.
- [15] Scherson Y D, Wells G F, Woo S G, et al. Nitrogen removal with energy recovery through N_2O decomposition [J]. Energy and Environmental Science, 2013,6(1):241-248.
- [16] Kampschreur M J, Temmink H, Kleerebezem R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment [J]. Water Research, 2009,43(17):4093-103.
- [17] 高大文,彭永臻,王淑莹.不同方式实现短程硝化反硝化生物脱氮工艺的比较[J].中国环境科学,2004,24(5):618-622.
- [18] 董怡君,王淑莹,汪传新,等.亚硝酸盐氧化菌(NO_B)的富集培养与其污泥特性分析[J].中国环境科学,2013,33(11):1978-1983.
- [19] 马娟,彭永臻,王丽,等.温度对反硝化过程的影响以及pH值变化规律[J].中国环境科学,2008,28(11):1004-1008.

作者简介: 委燕(1989-),女,甘肃民勤人,北京工业大学硕士研究生,主要从事污水生物脱氮除磷 N_2O 的释放与控制研究.发表论文1篇。