

DO 浓度对生活污水硝化过程中 N_2O 产生量的影响

刘秀红¹, 彭轶¹, 马涛³, 刘春慧¹, 彭永臻^{1,2*}

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 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; 3. 青岛理工大学环境与市政学院, 青岛 266033)

摘要: 为确定污水脱氮过程中最优的 DO 浓度和曝气方式, 以提高污水处理效率, 降低 N_2O 产生量, 采用实际生活污水应用小试 SBR 反应器, 重点考察了不同 DO 浓度条件下, 硝化效率和硝化过程中 N_2O 的产生量。结果表明, 当 DO 浓度恒定为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 虽然硝化过程所消耗的能量最低, 但其氨氮氧化的速率较低。提高 DO 浓度, 氨氮氧化速率可随之升高。低氨氮生活污水硝化过程中仍有 N_2O 产生。DO 浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 污水 N_2O 产生量(以 N 计)分别为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而 DO 浓度为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, N_2O 产生量则分别降低至 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当 DO 浓度高于 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 继续提高 DO 浓度, 氨氮氧化速率升高的速率变缓, 同时 N_2O 产生量大幅降低。因此, 从提高污水脱氮效率节能降耗和控制 N_2O 产生量 2 个角度考虑, 生活污水脱氮过程中控制 DO 浓度在 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 较为适宜。

关键词: N_2O 产生量; DO 浓度; 生活污水; 硝化作用

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0660-05

Effects of DO Concentration on N_2O Production During Nitrification for Treating Domestic Wastewater

LIU Xiu-hong¹, PENG Yi¹, MA Tao³, LIU Chun-hui¹, PENG Yong-zhen^{1,2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

Abstract: In order to reduce nitrous oxide (N_2O) production from real wastewater and optimize the DO concentration and the aeration mode, nitrification efficiency and N_2O production from nitrification treating domestic wastewater under difference DO concentrations were investigated using lab-scale SBR. The obtained results show energy consumption was saved at DO concentration of $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, whereas, ammonia oxidation rate was very low. Ammonia oxidation rate was increased with DO increasing. N_2O was produced during the nitrification for treating domestic wastewater with low ammonium concentration. N_2O production at the DO concentration of $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. While N_2O production at the DO concentration of $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. When DO concentration increased above $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the ammonia oxidation rate increased slightly with N_2O production sharply decreasing. Therefore, from the aspects of enhancing the efficiency of nitrogen removal with lower energy consumption and reducing N_2O production, the optimal controlled DO concentration was $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: N_2O production; DO concentration; domestic wastewater; nitrification

从世界范围来看, 水体富营养化问题日渐突现, 在解决水污染问题的同时, 人们发现污水生物脱氮过程中不但会产生氮气, 而且会产生气态氮氧化物——氧化亚氮(N_2O)。 N_2O 不但是一种强力的温室气体, 而且消耗臭氧破坏臭氧层, 为产生 NO 的前体物质, 其增温潜势高, 是 CO_2 的 150 ~ 300 倍, 在大气中存留的时间为 114 a。 N_2O 对全球环境及气候变化有重要的影响^[1]。 污水处理过程为 N_2O 的潜在产生源^[2]。 污水处理厂的设计与运行对温室气体的释放有很大影响。 氨氮浓度、DO 浓度、pH 和 C/N 等均可影响脱氮过程中 N_2O 的产生量^[3,4]。 DO 浓度是污水处理厂实际运行中的关键性可控因素, DO 浓度对硝

化过程中 N_2O 的产生量有显著影响, 多位学者采用人工配水的研究结果表明: 当 DO 浓度低于 $0.2 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硝化过程中有 N_2O 产生^[5,6], 而且目前许多新工艺的产生均以控制 DO 浓度为前提^[7,8]。 因此, 针对 DO 浓度对实际低氨氮生活污水脱氮过程中, N_2O 产生问题的研究有着极为重要的实际意义, 此方面的研究鲜见报道。

因此, 本试验采用实际生活污水对脱氮过程中

收稿日期: 2007-03-09; 修订日期: 2007-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(50478040); 北京市属市管高等学校人才强教“创新团队”项目

作者简介: 刘秀红(1979 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水脱氮过程中温室气体的产生与控制, E-mail: khfei@163.com

* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

N₂O 的产生问题进行了研究,其主要目的是确定出低 C/N 实际生活污水硝化过程中是否产生 N₂O,重点考察 DO 浓度对脱氮过程中 N₂O 产生量的影响,以期以降低污水脱氮过程中 N₂O 的产生及释放提供依据.

1 材料与方法

1.1 试验用水及种泥

试验用废水取自北京工业大学家属区生活污水,生活污水水温随季节波动较大,为便于试验研究,将原污水进行适当的预热.水质情况见表 1.试验用种泥为北京市某城市污水处理厂的回流污泥,经 1.5 个月的培养与驯化后,系统进入稳定状态,污泥浓度和 SRT 分别为 2 000 mg·L⁻¹ 和 16 d.

表 1 生活污水水质特性
Table 1 Characteristics of domestic wastewater

项目	范围	平均值
COD/ mg·L ⁻¹	84 ~ 266	176.4
TOC/mg·L ⁻¹	19.07 ~ 72.47	41.46
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	40.33 ~ 90.22	59.97
NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	0 ~ 1.39	0.46
NO ₂ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	0 ~ 0.82	0.14
TN/mg·L ⁻¹	55.60 ~ 100.62	69.32
C/N	2.80 ~ 3.60	3.20
pH	7.23 ~ 8.00	7.44

1.2 反应器设置与运行

试验装置共 4 套,平行运行.试验所用反应器为圆锥形,总有效容积 1.48 L,混合液总容积为 1.4 L,每周期进水 1.0 L.曝气同时使用恒温磁力搅拌器提供适度的搅拌,并控制试验温度为(28.0 ± 1.0)℃.初始曝气量为 60 L·h⁻¹,此后根据系统需氧量的变化不断降低曝气量,控制系统中 DO 浓度分别为 0.4、0.9、1.5 和 2.0 mg·L⁻¹.

反应器整体密闭,好氧阶段的残余气体经干燥除去水分后,间隔 1 h 或 0.5 h 收集于气体采样袋中,使用气相色谱仪测定所收集气体中的 N₂O,并用湿式气体流量计测定收集气体的体积(见图 1).

1.3 试验分析方法

(1)水质分析方法 应用 DO、pH 和 ORP 测定仪在线检测反应过程中 DO、pH 和 ORP 的变化情况.DO、pH 和 ORP 分别使用 WTW340i DO、pH 和 ORP 测定仪测定.试验中 COD、NH₄⁺ -N、NO₂⁻ -N、NO₃⁻ -N 和 MLSS 的分析方法均按照国家环境保护局发布的标准方法,TOC 及 TN 使用 multi N/C 3000 TOC/TN 分析仪测定.

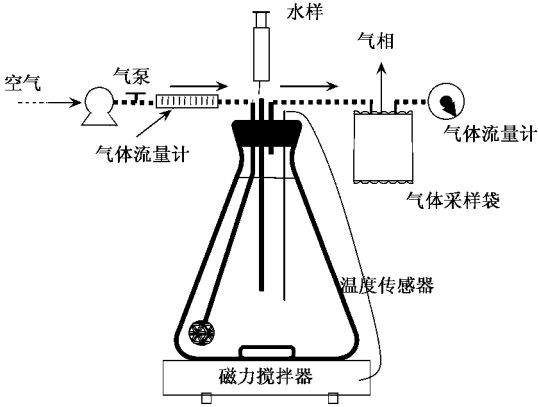


图 1 试验装置
Fig. 1 Experimental set-up

(2)气态 N₂O 测定 采用 Agilent 6890N 气相色谱仪测定 N₂O,所采用的色谱柱为 HP-Plot/分子筛(30 m × 0.53 mm 内径 × 25 μm 膜),所用的色谱条件为:进样口 110℃;炉温 180℃;ECD 检测器 300℃.所有的气体样品均测定 3 次,并取平均值.

(3)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,将污泥混合液经泥水分离后,加入 0.5 mL 浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的 HgCl₂ 溶液以抑制残余的微量微生物的活性;于水样上部加入 N₂,振荡 0.5 h 后,测定上部气体中 N₂O 的浓度.根据所测 N₂O 的浓度及亨利定律计算溶解于活性污泥中 N₂O 的含量.本方法对 Kimochi 提出的上部空间法进行了适当改进^[9].

2 结果与分析

试验采用生活污水对取于城市污水处理厂的活性污泥进行驯化,经过 1.5 个月的驯化后,处理系统出水稳定,曝气结束时,氨氮全部转化为硝酸盐,系统进入稳定状态.此后对脱氮系统中的各项水质指标、N₂O 的释放量(以 N 计,下同)及混合液中溶解性 N₂O 等进行了跟踪测定.同时,考察了不同 DO 浓度条件下 N₂O 的产生情况.脱氮过程中 N₂O 的总产生量包括 2 部份,一部分溢出处理系统,释放于大气;另一部分,溶解于活性污泥混合液中,即溶解性 N₂O.

诸多因素对实际污水处理过程中 N₂O 的产生有影响,其中 DO 浓度是较为重要的影响因素.而且合理的控制 DO 浓度不但有利于提高污水处理效率,而且有利于污水处理厂的节能降耗.因此,本试

验通过调节曝气量控制 DO 浓度分别恒定为 0.4、0.9、1.5 和 2.0 mg•L⁻¹,在考察 DO 浓度对生活污水硝化过程影响的同时,重点考察了 DO 浓度对生活污水硝化过程中 N₂O 产生量的影响.

2.1 DO 浓度对生活污水硝化过程的影响

与恒定曝气量的方式相比,恒定 DO 浓度的供氧方式根据微生物的需氧量调节曝气量,既能够保证硝化作用的进行,又可节约能源.DO 浓度为 0.4 mg•L⁻¹时,氨氮彻底氧化所需要的时间最长达 8 h,低 DO 浓度对硝化速率有明显的影响(见图 3).为进一步确定 DO 浓度对硝化过程的影响,分别应用公式(1)和(2)计算得出了不同 DO 浓度条件下的容积氨氧化速率 r_a [mg•(L•h)⁻¹] 和比氨氧化速率 k_a [mg•(g•h)⁻¹], X_v 为反应器内污泥浓度(mg•L⁻¹), Δt 为氨氮彻底氧化所需时间(h),结果如图 2 所示.容积氨氧化速率及比氨氧化速率均随着 DO 浓度的升高而有所增加,但 DO 浓度为 1.5 mg•L⁻¹ 和 2.0 mg•L⁻¹ 的比氨氧化速率的差别较小.应用比氨氧化速率的二次拟合曲线,预测 DO 浓度 > 2.0 mg•L⁻¹ 时的比氨氧化速率,发现继续增加 DO 浓度,比氨氮化速率将不会过多增加.

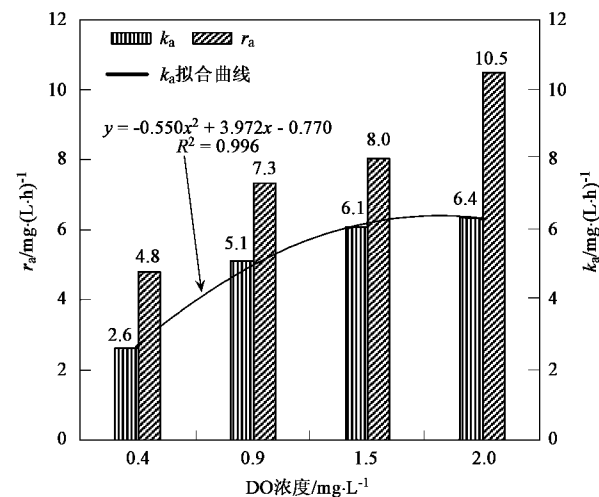


图 2 不同 DO 浓度条件下氨氧化速率及比氨氧化速率
Fig.2 Ammonia oxidation rate and the specific ammonia oxidation rate under different DO concentrations

实际污水处理厂运行费用的 60% 左右为曝气所需的电能.好氧过程中可通过恒定曝气量和渐减曝气恒定 DO 浓度的方式供氧.恒定 DO 浓度的供气方式可根据处理系统中活性污泥微生物需氧量的变化调节曝气量,有利于节约能耗.过低的 DO 浓度不但会导致硝化速率的降低,相应地增大好氧池的体

积,而且易引发污泥膨胀,使污水处理工艺难于正常运行.但控制过高的 DO 浓度并不会过多的提高硝化速率.将 DO 浓度控制在(1.5~2.0) mg•L⁻¹,即可得到较高的硝化速率.因此,从脱氮效率及节能降耗的角度考虑,控制 DO 浓度在 1.5 mg•L⁻¹ 即可.

$$r_a = \frac{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{氧化}}}{\Delta t} \tag{1}$$

$$k_a = \frac{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{氧化}}}{X_v \times \Delta t} \tag{2}$$

2.2 DO 浓度对硝化过程中 N₂O 产生量的影响

图 3 和 4 给出了不同 DO 浓度条件下,氨氮浓度和溶解性 N₂O 的变化情况.在 4 个不同 DO 浓度条件下,溶解性 N₂O 产生量不同,但总体变化趋势相同.溶解性 N₂O 的变化主要受 N₂O 的产生速率及由于曝气而强化的 N₂O 挥发速率的影响.溶解性 N₂O 逐渐升高达到最大后逐渐降低为 0.在氨氮氧化结束前,溶解性 N₂O 不断升高,但其产生速率逐渐降低,以 DO 为 0.4 mg•L⁻¹ 时的结果最为明显.当氨氧化结束时,溶解性 N₂O 浓度达到最大值,随后由于继续曝气而使 N₂O 逐渐释放.

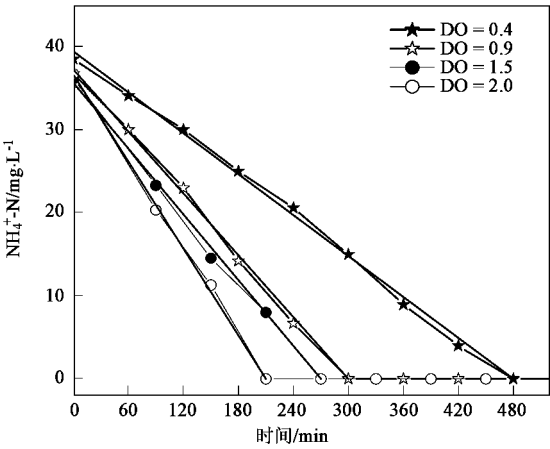


图 3 不同 DO 浓度条件下氨氮的变化
Fig.3 Changes of NH₄⁺-N under different DO concentrations

图 5 给出了不同 DO 浓度条件下,N₂O 释放量的变化情况.N₂O 释放量先逐渐升高而后趋于恒定.DO 为 0.4、0.9、1.5 和 2.0 mg•L⁻¹ 条件下,释放于大气的 N₂O 量分别为 1.029、1.046、0.313 和 0.198 mg•L⁻¹;随 DO 浓度的升高 N₂O 释放量降低,且 DO 浓度为 0.4 mg•L⁻¹ 和 0.9 mg•L⁻¹ 时,N₂O 释放量基本相同.实际污水的脱氮过程中,仍有 N₂O 产生,并且 N₂O 主要产生于氨氮氧化阶段.在氨氮彻底氧化时,活性污泥混合液中溶解有较高浓度的 N₂O,此后

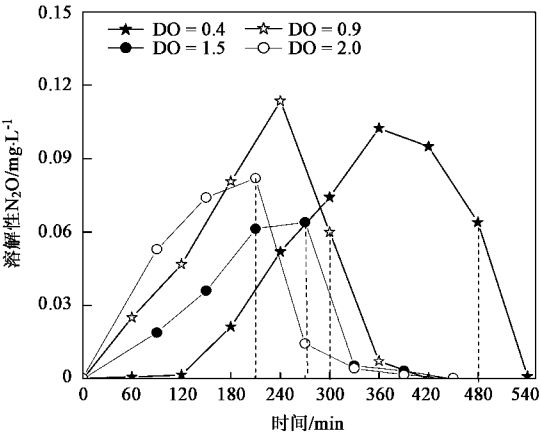


图 4 DO 浓度对溶解性 N₂O 的影响

Fig.4 Effect of DO concentration on dissolved N₂O

继续曝气将导致溶解于活性污泥混合液中的 N₂O 进一步挥发并释放于空气.因此,当氨氧化结束后, N₂O 释放量仍有所升高,并且最终 N₂O 释放量与 N₂O 产生量相等.若在氨氧化结束时,及时停止曝气,溶解于活性污泥混合液中的 N₂O 不会进一步释放于大气.应用在线检测的 DO 或者 pH 可准确地控制氨氧化作用的时间,在恒定 DO 浓度条件下,仍可应用 pH 作为控制参数控制氨氧化作用的时间^[10].因此,应用实时控制来控制氨氧化时间不但能够防止过度曝气,节省能源^[11],而且可进一步降低 N₂O 释放量.

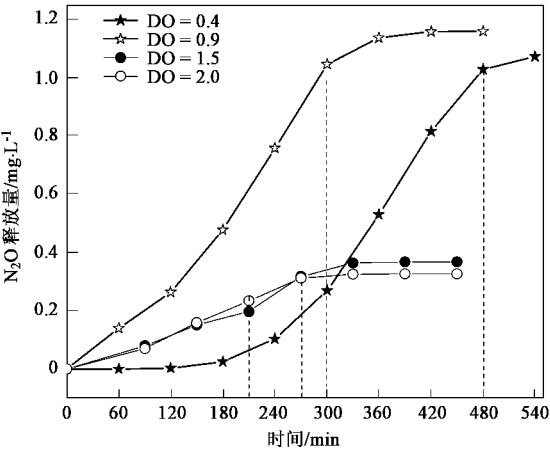


图 5 不同 DO 浓度条件下 N₂O 的释放情况

Fig.5 Effect of DO concentration on N₂O emission

DO 浓度为 1.5 mg·L⁻¹和 2.0 mg·L⁻¹时,N₂O 总产生量分别为 0.368 mg·L⁻¹和 0.327 mg·L⁻¹,N₂O 总产生量基本相同;但当 DO 浓度为 0.9 mg·L⁻¹和 0.4 mg·L⁻¹时,N₂O 总产生量分别升高至 1.160

mg·L⁻¹和 1.074 mg·L⁻¹,约为 DO 浓度为 1.5 mg·L⁻¹和 2.0 mg·L⁻¹时,N₂O 总产生量的 3 倍.为进一步消除由于初始氨氮浓度的不同而导致的 N₂O 产生量的差异,通过计算分别得出了不同 DO 浓度条件下,N₂O 转化率及处理单位生活污水 N₂O 的产生量(图 6).由图 6 可见,DO 浓度为 0.9 mg·L⁻¹时,N₂O 产生量及转化率最高,分别达到了 1.62 mg·L⁻¹和 3.16%.

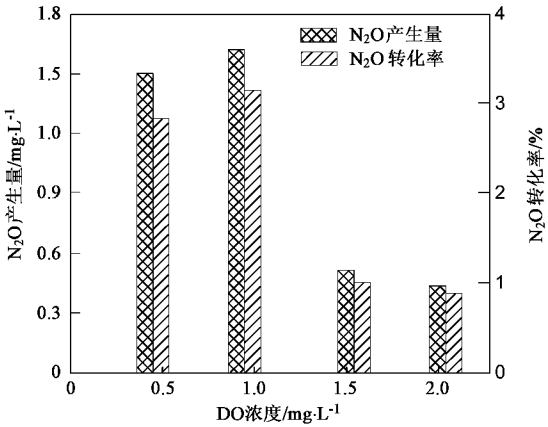


图 6 DO 浓度对 N₂O 总产生量及转化率的影响

Fig.6 Effects of DO concentration on N₂O production and N₂O conversion ratio

DO 浓度对 N₂O 的产生与释放有重要的影响,高 DO 浓度有利于降低 N₂O 产生量,当 DO 浓度低于 0.9 mg·L⁻¹时,将导致 N₂O 产生量的迅速升高.氨及羟氨氧化过程为硝化反应过程中 N₂O 产生的主要阶段,氨氧化菌将 NH₄⁺-N 氧化为 NO₂⁻-N 的同时,为避免 NO₂⁻-N 在细胞内的积累,产生异构亚硝酸盐还原酶,利用 NO₂⁻-N 作为电子受体产生 N₂O.完成硝化作用的氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的氧饱和常数分别为 0.2~0.4 mg·L⁻¹和 1.2~1.5 mg·L⁻¹.当 DO 浓度低于 0.9 mg·L⁻¹时,亚硝酸盐氧化菌的活性受到抑制,易导致系统中 NO₂⁻-N 的累积,这可能是低 DO 浓度 N₂O 产生量较高的一个重要原因.

实际生活污水硝化过程中 N₂O 产生量同样受水质的影响.日本学者 Hanaki 等^[12]应用人工配水,在 DO 浓度为 0.1、0.2、0.5、1.7 和 6.8 mg·L⁻¹条件下,所测定的 N₂O 产生量均高于本试验各 DO 浓度条件下 N₂O 产生量,且当 DO 浓度为 0.2 mg/L 时,N₂O 产生量最高,但本实验发现当 DO 浓度为 0.4 mg·L⁻¹和 0.9 mg·L⁻¹时 N₂O 产生量基本相同,均明

显高于 DO 为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 这主要是由于 Hanaki 等所处理污水的氨氮浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 为本试验的 4.4 ~ 9.9 倍. 与人工配水水质相比, 生活污水成分复杂, 应用生活污水所培养的硝化菌菌群多样. 本试验系统中可能存在较多的 N_2O 产生能力低的硝化菌.

基于以上试验结果, 从提高污水脱氮效率节能降耗和降低 N_2O 产生量 2 个角度考虑, 生活污水脱氮过程中控制 DO 浓度在 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 较为适宜. 与恒定曝气量的供气方式相比, 恒定 DO 浓度的供气方式逐渐降低曝气量, 曝气对溶解态 N_2O 的吹脱作用逐渐减弱. 若恒定适宜的 DO 浓度并与实时控制运行方式相结合, N_2O 产生量将进一步降低.

3 结论

(1) 实际低氨氮生活污水硝化过程中仍然有较高的 N_2O 产生, 不断降低曝气量有利于减缓 N_2O 的释放. 合理的控制曝气量及曝气时间, 不但能够节约能源, 而且能够防止溶解性 N_2O 进一步释放于大气.

(2) DO 浓度过低导致氨氧化速率的降低, 且易引发污泥膨胀; 提高 DO 浓度虽然可提高氨氧化速率, 如果 DO 浓度控制过高对氨氧化速率的影响较小, 同样导致能源的浪费.

(3) DO 浓度对 N_2O 的产生与释放有重要的影响, 高 DO 浓度有利于降低 N_2O 产生量, 当 DO 浓度低于 $0.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 将导致 N_2O 产生量的迅速升高. 因此, 从提高污水脱氮效率节能降耗和控制 N_2O 产生量 2 个角度考虑, 生活污水脱氮过程中控制 DO 浓度在 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 较为适宜.

参考文献:

[1] IPCC. Climate change [M]. UK: Cambridge University Press,

2001. 21-24.
[2] Peter C, Patrick C, Robert H. Nitrous oxide emission from municipal wastewater treatment [J]. Environmental Science Technology, 1995, **29**: 2352-2356.
[3] Hanaki K, Hong Z, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater [J]. Water Science and Technology, 1992, **26**(5-6): 1027-1036.
[4] Schulthess R V, Kühni M, Gujer W. Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge [J]. Waster Research, 1995, **29**(1): 215-226.
[5] Chuang H P, Akiyoshi O, Hiroyuki I, *et al.* Effective partial nitrification to nitrite by down-flow hanging sponge reactor under limited oxygen condition [J]. Water Research, 2007, **41**: 295-302.
[6] Park K Y, Inamori Y, Mizuochi M, *et al.* Emission and control of nitrous oxide from a biological wastewater treatment system with intermittent aeration [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2000, **90**(3): 247-252.
[7] Holman J B, Wareham D G. COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, **22**: 125-133.
[8] Thirda K A, Gibbs B, Newlandb M, *et al.* Long-term aeration management for improved N-removal via SND in a sequencing batch reactor [J]. Water Research, 2005, **39**: 3523-3530.
[9] 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]. J Ferment Bioeng, 1998, **86**: 202-206.
[10] Wang S Y, Gao D W, Peng Y Z, *et al.* Alternating Shortcut Nitrification-Denitrification for Nitrogen Removal from Soybean Wastewater by SBR with Real-Time Control [J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2004, **16**(3): 380-383.
[11] Peng Y Z, Zeng W, Wang S Y, *et al.* Using a two-stage SBR process for high efficiency removal of organic substrate and nitrogen [A]. In: IWA 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia: 2002. 7-12.
[12] Hanaki K, Hong Z, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater [J]. Water Science and Technology, 1992, **26**(5-6): 1027-1036.