

文章编号: 1009-038X(2004)04-0037-04

好氧颗粒污泥同步硝化反硝化 脱氮过程中 N_2O 的产生

阮文权, 陈坚

(江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 对同步脱氮过程中影响 N_2O 产生的条件进行了研究. 结果表明, 由于受反硝化反应影响, COD/NH_4^+-N 比值为 2.3 时产生较多的 N_2O , 分别为 15 mg/L 和 25 mg/L, 而比值为 4.5 时 N_2O 生成量较少. 同样, 较高的溶氧质量浓度 (3.4 mg/L) 减小了颗粒污泥内部的反硝化区域, 反应产生较多的 N_2O . 控制 DO 质量浓度在 1~2 mg/L, 有利于减少 N_2O 的排放. 脱氮过程中添加 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$, 反应产生大量的 N_2O , 最多可以达到 75 mg/L. 实验发现, $NO_2^- -N$ 较 $NO_3^- -N$ 更易形成 N_2O .

关键词: 硝化; 反硝化; 溶解氧; 颗粒污泥

中图分类号: X 703

文献标识码: A

The Generation of N_2O with SND Aerobic Granular Sludge

RUAN Wen-quan, CHEN Jian

(School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The effecting conditions in the production of N_2O were studied in this study. With low COD/NH_4^+-N (2 and 3), the reaction of denitrification was restricted. Amount of N_2O was generated during the nitrogen removal process, and the concentrations reached 15 and 25 mg/L respectively. However, there were small amounts of N_2O produced while COD/NH_4^+-N was 4 and 5. With high DO concentration (3.4 mg/L) in broth, the activity of denitrification microorganism was affected, and there was more N_2O produced in the reaction. It was benefit to minimize the production of N_2O with DO at 1~2 mg/L. Adding $NO_2^- -N$ and $NO_3^- -N$ during reaction, N_2O was produced largely, and the concentration reached a maximum of 75 mg/L. Using $NO_2^- -N$, N_2O was produced easier than using $NO_3^- -N$.

Key words: nitrification; denitrification; dissolved oxygen; granule-sludge

N_2O 属于痕量温室效应气体, 由于近年来它在大气中增加很快 (每年约以体积分数 0.25% 速度递增), 造成温室效应能力是 CO_2 的 200~300 倍. N_2O

的问题已引起各国环保工作者的高度重视^[1,2]. 1997 年 12 月在日本京都召开的联合国地球温暖化控制大会上, 已明确提出了控制大气中 N_2O 增加的

收稿日期: 2003-09-15; 修回日期: 2003-11-18.

作者简介: 阮文权 (1966-), 男, 上海人, 副教授, 工学硕士.

万方数据

议题.

废水处理过程是 N_2O 的重要排放源之一, N_2O 产生于硝化反应也能产生于反硝化反应^[3,4]. 目前, 大多脱氮工艺是分段的, 都设有好氧池与缺氧池, 分别为硝化菌及反硝化菌提供适宜的生长环境, 因而硝化过程与反硝化过程在不同反应器内完成^[3]. 各反应器内的微生物是联系不够紧密的互生关系, 因而运行稳定性相对较差. 最近几年, 国内外多位学者研究了同步硝化与反硝化脱氮(Simultaneous Nitrification and Denitrification, 简称 SND)现象^[4,5]. 在曝气状态下也可以出现某种程度的反硝化, 形成所谓的同步反硝化现象.

本实验研究了具有 SND 功能的好氧颗粒污泥生产 N_2O 的影响因素, 以便控制硝化反硝化过程.

1 材料与方法

1.1 实验装置

同步硝化反硝化好氧颗粒污泥驯化用的反应器用有机玻璃制成(见图1), 直径 10 cm, 总容积 1.5 L, 有效容积 1.0 L, 初始接种好氧颗粒污泥 300 mL. 反应器放置恒温室内(25 °C), 曝气周期 6 h, 进行溶解氧和 pH 值的检测和控制. 运行方式类似于间歇式活性污泥法(SBR), 由于颗粒污泥具有非常良好的沉降性能, 因此给水、排水时间很少, 运行中仅为 30 min 无兼氧过程.

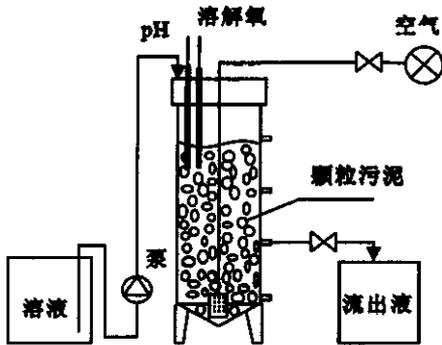


图1 SND好氧颗粒污泥实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of SND aerobic granular sludge

1.2 实验条件

1.2.1 接种颗粒污泥 本研究室保藏好氧颗粒污泥. 其特征为 $MLVSS/MLSS = 0.7$, 反应器中 $MLSS = 8 g/L$, $SV_{25} = 34 mL/g MLSS$.

1.2.2 实验用水 采用模拟废水, 废水组成: 葡萄糖 400 ~ 1 200 mg/L, $NH_4^+ - N = 50 \sim 200 mg/L$, $NaCl = 1 g/L$, $CaCl_2 = 0.1 g/L$, $MgSO_4 = 0.25 g/L$, $NaHCO_3 =$

$1.2 g/L$, $KH_2PO_4 = 1.3 g/L$ 和 1 mL 微量元素. 葡萄糖和 $NH_4^+ - N$ 根据实验情况调整用量.

微量元素组成(g/L): EDTA 1.5, $CoCl_2 \cdot 6H_2O = 0.24$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O = 0.25$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O = 0.19$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O = 0.43$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O = 0.99$, $NaMoO_4 \cdot 2H_2O = 0.22$, $H_3BO_3 = 0.014$, 酵母膏 1.

1.3 分析项目与方法

反应过程中, COD, $NH_4^+ - N$, $NO_2^- - N$, $NO_3^- - N$ 每小时取样分析反应数据, pH 值和 COD 运行过程中随时检测和控制.

分析方法: pH 值采用 pHS-3 精密数显酸度计(杭州亚美电子仪器厂生产)法, 溶解氧电极法(溶解氧电极: 托莱多-梅特勒公司生产); COD 重铬酸钾氧化法^[6], $NH_4^+ - N$ 纳氏试剂光度法^[6], $NO_2^- - N$ N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[6], $NO_3^- - N$ 酚二磺酸光度法^[6].

N_2O 每小时取一次. 气体取样方法: 用取样口的针头插入真空瓶, 等待 10 s, 待瓶中充满气体样, 测定 N_2O 的体积分数. N_2O 气相色谱检测(GC-8A Shimadzu, Japan), ECD 检测器, 填充柱(Porapak Q column 2.6 mm × 3.0 m), 纯 N_2 作载气.

2 结果与讨论

2.1 N_2O 的产生

2.1.1 COD/ $NH_4^+ - N$ 的影响 实验考察了 COD/ $NH_4^+ - N$ 比对颗粒污泥脱氮过程中 N_2O 产生的影响. 实验采用的 COD/ $NH_4^+ - N$ 比值分别为 2, 3, 4, 5, 保持进水氨态氮质量浓度 200 mg/L, 改变 COD 质量浓度, 控制反应过程中溶解氧质量浓度为 3 mg/L.

图2为不同 COD/ $NH_4^+ - N$ 比值下, 实验过程中 N_2O 变化情况. 可以看出, 随着 COD/ $NH_4^+ - N$ 比值变小, 过程中 N_2O 的产生量逐渐增大. 当 COD/ $NH_4^+ - N$ 比值在 4 ~ 5 时, 反应过程中产生较少的 N_2O , 在 5 mg/L 左右; 当 COD/ $NH_4^+ - N$ 比值为 2 和 3 时, N_2O 的产生量大幅度增加, 分别为 25 mg/L 和 15 mg/L.

COD/ $NH_4^+ - N$ 比值小, 在 $NH_4^+ - N$ 质量浓度一定的条件下, 反应过程中加入的有机物 COD 量少, 颗粒污泥在较短的时间内消耗掉水中的有机物, 自养型微生物完成对 $NH_4^+ - N$ 的硝化反应后, 反应器中没有足够的有机物被异氧微生物用于对 $NO_3^- - N$, $NO_2^- - N$ 进行彻底的反硝化, 反硝化反应的不彻底造成了反应过程中较多 N_2O 的产生. 反硝

化需要一定的碳源,颗粒污泥利用其网状结构存储一定的有机碳源,进水 COD 的减少影响有机碳源的储存,直接影响到厌氧异养型反硝化微生物的生长代谢。反之,COD/ NH_4^+-N 比值大,即反应过程中废水的有机物含量高,有益于颗粒污泥的反硝化反应彻底进行,减少 N_2O 的生成量。

实际处理的废水中,生活污水的 COD/ NH_4^+-N 比值往往较大(一般在 15~30),产生的 N_2O 量较少。工业废水,如糖化酶生产,废水中的氨态氮质量浓度高达 200~400 mg/L。COD/ NH_4^+-N 比值小,处理过程中要采取相应的措施,防止 N_2O 的过量产生。

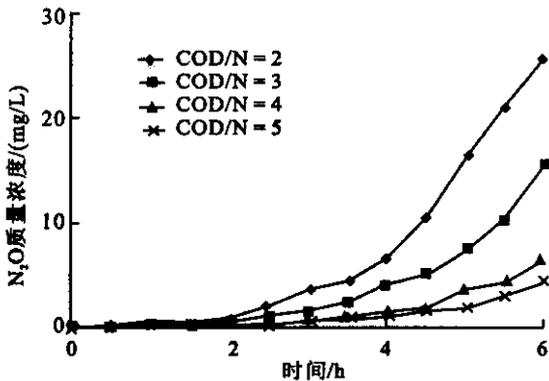


图2 COD/ NH_4^+-N 对 N_2O 产生的影响

Fig. 2 The effect of different COD/ NH_4^+-N on N_2O production

2.1.2 DO 对 N_2O 产生的影响 实验研究了反应过程中 DO 对 N_2O 产生的影响。设计了进水 COD 为 600 mg/L,氨态氮为 200 mg/L,DO 值分别为 1, 2, 3, 4 时, N_2O 的产生见图 3。

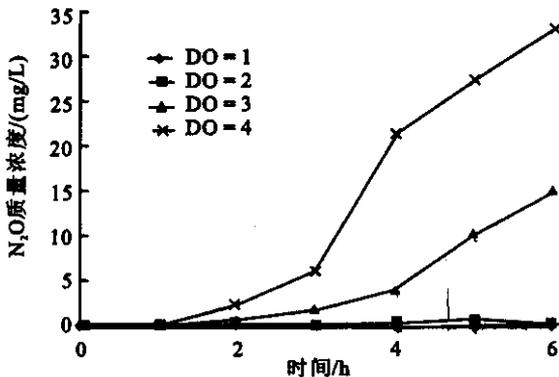


图3 DO 对 N_2O 产生的影响

Fig. 3 The effect of different DO on N_2O production

从图 3 可以看出,随着 DO 值的增加 N_2O 的产生量增多。在 DO 值小于 2 的情况下,反应过程中 N_2O 产生量较小,仅 2 mg/L 左右。但随着反应液中

氧的体积分数增加, N_2O 的生成量也增多。在 DO 为 3, 4 时, N_2O 的产生量分别达到了 16 mg/L 和 33 mg/L。与上述实验一样,分析认为, N_2O 产生量随反应液中 DO 值升高而增大,是由于反应过程中反硝化反应作用的不彻底。颗粒污泥中的反硝化微生物多存在于颗粒污泥内部的反硝化区域,而该区域大小受反应液中 DO 值的影响。颗粒污泥内部由于存在传质阻力,形成了溶解氧梯度,颗粒污泥外部与反应液主体中的溶氧有良好的接触,适合于好氧微生物的生长代谢,而颗粒内部容易形成兼氧区或厌氧区。反应液中 DO 值不同,所形成的缺氧区范围不同,从而影响到反硝化微生物的反应,影响脱氮效果和 N_2O 的产生。当反应液中 DO 值增大,颗粒污泥内部的反硝化区域变小,反硝化作用下降。颗粒污泥反硝化能力下降就会导致反硝化反应不完全或不彻底,容易产生较多的 N_2O 。为了避免实际废水处理中 N_2O 过多的产生,宜选用较小的溶氧值来处理有机废水。一般实际的废水好氧处理过程中,好氧反应池中的溶氧质量浓度控制在 1~2 mg/L,有利于减少 N_2O 的排放。

2.2 硝酸盐、亚硝酸盐对 N_2O 产生的影响

2.2.1 N_2O 的生成 研究认为^[7,8],在脱氮过程中 N_2O 既产生于硝化反应也产生于反硝化反应。硝化与反硝化反应过程的中间产物 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 对 N_2O 的产生有重要影响。因此,实验在反应器中加入 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 来考察其对 N_2O 产生的影响。

实验对不加 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 及分别单独加入 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 的情况进行了研究。 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 在反应 2 h 后加入(质量浓度均为 100 mg/L)。实验过程中控制进水 COD 质量浓度 500 mg/L,氨态氮为 150 mg/L,并保持溶解氧 2 mg/L,反应 6 h,观察 N_2O 的产生量。

图 4 为反应过程中分别加入 $NO_2^- -N$, $NO_3^- -N$ 和不加 $NO_2^- -N$, $NO_3^- -N$ 对 N_2O 产生的影响。可以看出,在反应 2 h 后加入 $NO_2^- -N$ 或 $NO_3^- -N$,均会使反应产生大量的 N_2O ,且其产量远远大于不加 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 的反应。正常条件下 N_2O 的产生量为 5 mg/L,而加入 $NO_2^- -N$ 和 $NO_3^- -N$ 后 N_2O 在反应 3 h 时质量浓度达到了 75 mg/L 左右,并到达最大。随着反应进行, N 源的消耗, N_2O 产生量逐渐减少。从图 4 还可以看出,同样的氮的加入量,加入 $NO_2^- -N$ 生成的 N_2O 量要多于加入 $NO_3^- -N$ 的反应。 $NO_2^- -N$ 可直接被还原生成 N_2O ,而 $NO_3^- -N$ 部分需要先转化为 $NO_2^- -N$,再被还原成 N_2O ,所以直接添加亚硝酸盐更有利于促进 N_2O 的产生。

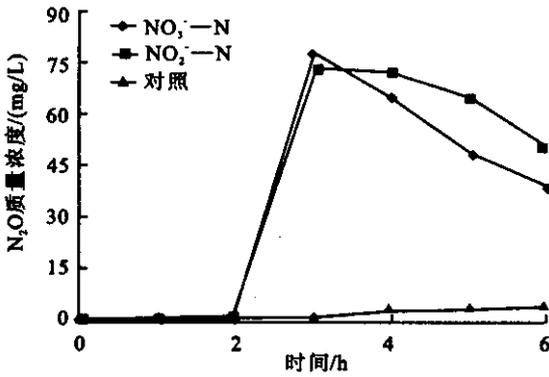


图4 NO₂⁻-N、NO₃⁻-N对N₂O产生的影响

Fig. 4 The effect of NO₂⁻-N and NO₃⁻-N on N₂O production

2.2.2 硝酸盐和亚硝酸盐在N₂O产生过程中的变化 图5为2个反应过程中加入的NO₂⁻-N、NO₃⁻-N在反应过程中各自的变化情况。从图5可以看出,NO₂⁻-N和NO₃⁻-N在反应过程中各自变化情况与其对N₂O产生的影响总体上一致,说明NO₂⁻-N、NO₃⁻-N直接影响到N₂O的生成。比较图5中NO₂⁻-N和NO₃⁻-N质量浓度在反应液中与图4中N₂O的变化情况,发现趋势相同,进一步说明N₂O的产生与NO₂⁻-N和NO₃⁻-N直接有关。从图5发现,反应过程中NO₂⁻-N的减少速度没有NO₃⁻-N快,但加入NO₂⁻-N的反应,N₂O的生成速率却比加入NO₃⁻-N的反应快,说明NO₂⁻-N的存在更易使反应生成N₂O。

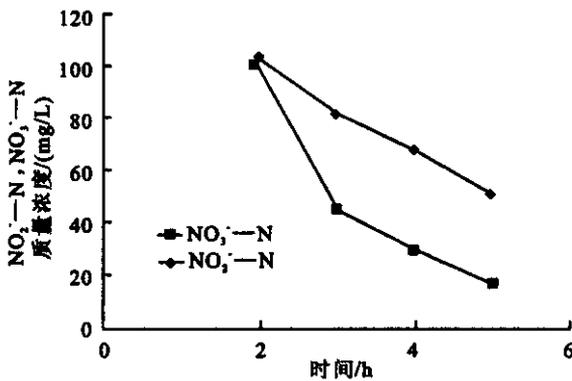


图5 分别加入NO₂⁻-N和NO₃⁻-N后NO₂⁻-N和NO₃⁻-N各自的变化

Fig. 5 The changing curve of NO₂⁻-N and NO₃⁻-N when adding NO₂⁻-N and NO₃⁻-N during reaction

图6为分别加入NO₂⁻-N和NO₃⁻-N后反应过程中NO₂⁻-N的变化情况。从图6可以看出,在

加入NO₂⁻-N的反应中,NO₂⁻-N质量浓度随反应过程逐渐下降,而在加入NO₃⁻-N的反应中,反应液中NO₂⁻-N量逐渐升高。这是由于NO₃⁻-N在反应中部分转化为NO₂⁻-N,再由NO₂⁻-N转化为N₂O,从而影响了最后N₂O的产生量。

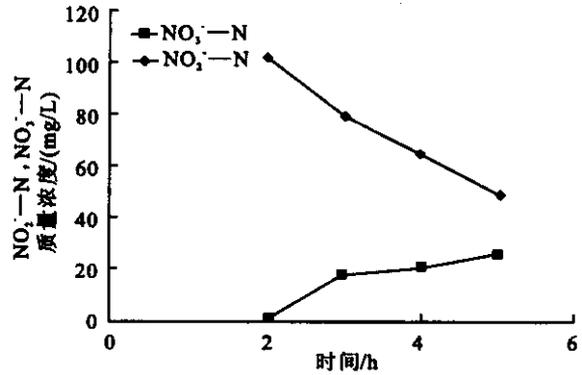


图6 分别加入NO₂⁻-N和NO₃⁻-N后NO₂⁻-N的变化

Fig. 6 The changing curve of NO₂⁻-N when adding NO₂⁻-N and NO₃⁻-N respectively during reaction

3 结论

利用好氧颗粒污泥良好的脱氮功能,对影响N₂O产生的条件进行研究。COD/NH₄⁺-N比值越大,反应产生的N₂O越少,反之,COD/NH₄⁺-N值越小,产生的N₂O量越多。分析认为,COD质量浓度的减少不利于反硝化反应的顺利进行,COD/NH₄⁺-N值在4.5时,可以减少N₂O的生成;同样,溶氧值较高时,颗粒污泥内部的反硝化区域减小,影响厌氧的反硝化微生物活性和反硝化能力,使得在DO较高的情况下,反应产生较多的N₂O。控制DO值在1~2 mg/L范围时,可以减少N₂O的排放。

NO₂⁻-N和NO₃⁻-N是硝化与反硝化反应的中间产物,对N₂O的产生有重要的影响。在反应中分别加入NO₂⁻-N和NO₃⁻-N,可以造成N₂O大量生成,说明N₂O的产生直接与NO₂⁻-N和NO₃⁻-N的变化有关。硝化反硝化反应过程中部分NO₂⁻-N可直接还原成为N₂O,而NO₃⁻-N需先部分转化为NO₂⁻-N,再还原成N₂O,所以NO₂⁻-N在反应过程中可以形成更多的N₂O。

3 结 论

用 VCX400 型超声波处理黑曲霉细胞提取果糖转移酶, 提取率可达到 49.27%。选择 D201 大孔阴离子交换树脂作为载体, 通过先吸附后交联的方

法固定果糖转移酶。优化的固定化条件: 每克树脂加酶量为 400 U, 吸附 pH 值为 5.0 ~ 5.5, 温度 30 °C, 时间 8 h, 交联剂戊二醛(终)质量浓度 0.01 ~ 0.05 g/dL, 交联时间 8 h, 交联温度 1 ~ 4 °C。固定化酶活的回收率最高为 30.2%。

参考文献:

- [1] JONG Won Yun. Fructooligosaccharides —Occurrence, preparation and application[J]. **Enzyme and Microbial Technol**, 1996, 19: 107-117.
- [2] 江波, 王璋, 丁霄霖. 共固定化生产高含量低聚果糖的研究[J]. 食品与发酵工业, 1996(1): 1-6.
- [3] 史锋, 江波, 王璋. 连续生产低聚果糖的最佳操作参数[J]. 无锡轻工大学学报, 2000, 1(1): 1-4.
- [4] 张树政. 酶制剂工业(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 陈陶声, 居乃琥, 陈石根. 固定化酶理论与应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- [6] 钱庭宝. 离子交换剂应用技术[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1984.
- [7] 江波. 固定化黑曲霉生产低聚果糖的研究[D]. 无锡: 无锡轻工业学院, 1992.
- [8] Hidemasa Hidaka, Masao Hirayama, Naomi Sumi. A Fructooligosaccharide-producing enzyme from *aspergillus niger* ATCC 20611 [J]. **Agric Biol Chem**, 1988, 52(5): 1181-1187.
- [9] 邢晓慧, 吕晓玲. 胰蛋白酶的固定化及其性质的研究[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(1): 17-19.
- [10] Chung-Jen Chiang, Wen-Chien Lee. Immobilization of β -fructofuranosidases from *aspergillus* on methacrylamide-based polymeric beads for production of fructooligosaccharides[J]. **Biotechnol Prog**, 1997, 13: 577-582.

(责任编辑 杨 萌)

(上接第 40 页)

参考文献:

- [1] Stuvén R, Bock E. Nitrification and denitrification as a source for NO and NO₂ production in high-strength wastewater[J]. **Wat Res**, 2001, 35(8): 1905-1914.
- [2] Garrido J M, Campos J L, Lema J M. Nitrous oxide production by nitrifying biofilms in a biofilm airlift suspension reactor[J]. **Wat Sci Tech**, 1997, 36(1): 157-163.
- [3] Moriyama K, Sato K, Harada Y, et al. Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus using oxic-anaerobic-oxic process[J]. **Wat Sci Tech**, 1990, 22(7-8): 61-66.
- [4] Masuda S, Watanabe Y, Ishiguro M. Biofilm properties and simultaneous nitrification and denitrification in aerobic rotating biological contactors[J]. **Wat Sci Tech**, 1991, 23: 1355-1363.
- [5] Kokufuta E, Shimohashi M, Nakamura I. Simultaneously occurring nitrification and denitrification under oxygen gradient by poly-electrolyte complex-co-immobilised *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans* cell[J]. **Biotech Bioeng**, 1988, 31: 382-384.
- [6] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [7] Itokawa H, Hanaki K, Matsuo T. Nitrous oxide emission during nitrification and denitrification in a fullscale night soil treatment plant[J]. **Wat Sci Tech**, 1996, 34(1-2): 277-284.
- [8] Czepiel P, Crill P, Harriss R. Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment[J]. **Environ Sci Tech**, 1995, 29: 2352-2356.

(责任编辑 杨 勇)