

# pH 值对短程反硝化及 $N_2O$ 释放特性影响

廖正伟<sup>1,2</sup>, 贺酰淑<sup>1,2</sup>, 陈 宣<sup>3</sup>, 吕永涛<sup>2,3</sup>, 王旭东<sup>2,3</sup>

(1. 陕西省水务集团水务科技有限公司, 陕西 西安 710000; 2. 陕西省膜分离技术研究院, 陕西 西安 710055;  
3. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院、陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055)

**摘要:**以普通活性污泥为种泥, 控制 COD/N 为 2, 通过逐步提升  $NO_2^- - N$  浓度(由 15 上升至 200 mg/L)的方式在小试 SBR 反应器中实现了短程反硝化的启动; 稳定运行期间,  $NO_2^- - N$  的平均去除率达 99.5%。在此基础上, 通过批式试验考察了不同进水 pH 值(7.1、8.2 和 9.3)对短程反硝化及  $N_2O$  释放特性的影响。结果表明, 随着进水 pH 值的升高, 平均反硝化速率由 0.087 9 上升至 0.094 1 和 0.107 2 mg/(min·gSS); 反硝化效率先降后升, 分别为 98.70、96.52 和 99.10%; 而  $N_2O$  的释放量随 pH 值升高呈降低的趋势, pH 值为 7.1 时的释放量分别是 8.2 和 9.3 时的 2.82 和 8.04 倍。因此, 适当提升进水 pH 值可大幅降低短程反硝化过程  $N_2O$  的释放量。

**关键词:** SBR; 短程反硝化; 反硝化速率;  $N_2O$ ; pH

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2019)04-0605-05

## Effect of pH values on shortcut denitrification and nitrous oxide emission

LIAO Zhengwei<sup>1,2</sup>, HE Xianshu<sup>1,2</sup>, CHEN Xuan<sup>3</sup>, LÜ Yongtao<sup>2,3</sup>, WANG Xudong<sup>2,3</sup>

(1. Shaanxi Provincial Water Group Water Technology Company, Xi'an, 710000, China;

2. Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi'an, 710055, China;

3. School of Environmental and Municipal Engineering, Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China.

**Abstract:** Shortcut denitrification was successfully started up in a sequencing batch reactor (SBR) by evaluating nitrite nitrogen concentration from 15 to 200 mg/L. Batch experiments were conducted to investigate the effect of pH values (7.1, 8.2 and 9.3) on the denitrification rate and nitrous oxide ( $N_2O$ ) emission. The results show that the nitrite removal rate increased from 0.087 9 to 0.094 1 and 0.107 2 mg/(min·gSS), and then decreased with the increase of pH. While the removal efficiency of nitrite firstly decrease from 98.70 to 96.52 and then increased to 99.10%. The amount of  $N_2O$  emission decreased with the increase of pH values, and the  $N_2O$  emission amount at pH 7.1 was 7.04 times more than that at pH 9.3. The results demonstrated that the  $N_2O$  emission can be decreased significantly by increasing the influent pH value during shortcut denitrification.

**Key words:** SBR; shortcut denitrification; denitrification rate; nitrous oxide; pH value

$N_2O$ , 其温室效应是  $CO_2$  的 265 倍<sup>[1]</sup>, 作为污水脱氮过程中的副产物, 转嫁到大气环境的影响备受人们关注<sup>[2,3]</sup>。Kampschreur 等<sup>[4]</sup>统计表明: 在小试反应器中, 约有 0 ~ 90% 的氮转化为  $N_2O$  并释放; 在实际污水厂调研表明, 这个比例也高达 14.6%。因此,  $N_2O$  的减排控制成为本领域的重要研究内容之一。短程反硝化是指以亚硝酸盐为电子受体的反硝化, 具有反应历程短、有机碳源省和污泥产量低等优点<sup>[5-6]</sup>, 但该过程  $N_2O$  的释放几乎不可避免, 且受  $NO_2^-$  浓度、C/N、pH 值及

温度等众多因素的影响<sup>[7-8]</sup>。

pH 值是生物脱氮过程的重要环境因子, 不仅影响反硝化速率与效率, 还影响  $N_2O$  释放, 但 pH 值影响短程反硝化过程  $N_2O$  释放的机理尚不清楚。本研究采用人工合成废水, 在小试 SBR 系统中成功实现了高浓度亚硝酸盐的短程反硝化, 在此基础上, 研究了不同初始 pH 值对短程反硝化效率、速率及  $N_2O$  释放特性的影响, 探讨了  $N_2O$  释放与微生物活性间的关系, 旨在为短程反硝化脱氮的高效运行及  $N_2O$  的减量释放提供依据。

收稿日期: 2018-07-05

修改稿日期: 2019-06-10

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01); 陕西省科技创新引导专项(2018HJCG-18)

第一作者: 廖正伟(1972—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为饮用水膜处理技术, 智慧水务供水技术管理等。E-mail: 727386952@qq.com

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置与运行方案

试验采用高径比为 25:3 的小试 SBR 反应器,有效容积为 4 L;采用变频搅拌器进行搅拌,转速控制为 200 rpm. 该反应器每天运行 3 个周期,单周期时长为 8 h,其中进水、搅拌、沉淀和排水的时间分别为 9、420、50 和 1 min,排水比设定为 50%. 通过 PLC 自动控制器控制 SBR 反应器的连续运行.

### 1.2 接种污泥与试验用水

试验所用种泥取自西安市某 A<sup>2</sup>/O 污水厂回流污泥,反应器中污泥浓度约为 4 200 mg/L,SVI 为 98 mL/g,污泥沉降性能良好.

实验用水人工配制,其成分为 NaNO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COONa 及 MgSO<sub>4</sub> 0.1 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 g/L, 无水 CaCl<sub>2</sub> 0.3 g/L, NaHCO<sub>3</sub> 1 g/L, 实验阶段始终控制进水 COD/N 为 2:1. 另外,每升进水中加入 1 mL 微量元素 I 及 1 mL 微量元素 II. 其中微量元素 I 溶液成分为: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 0.02 g/L, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O 0.05 g/L, ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.1 g/L, CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.002 g/L, MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 0.100 g/L; 微量元素 II 溶液成分为: FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.05 mol/L, EDTA 0.026 mol/L.

### 1.3 批式试验方案

采用批式试验研究 pH 值对 SBR 短程反硝化及 N<sub>2</sub>O 释放特性的影响,试验装置为 3 个相同的圆柱形反应器,内径 6 cm,高 50 cm,有效容积 1.0 L;试验在室温 25~27 °C 进行.

从反应器中取污泥弃上清液后,用去离子水反复清洗,直至清洗液中亚硝酸盐氮的浓度低于 2 mg/L,污泥均分至 3 个批式反应器中,各加入 CH<sub>3</sub>COONa、NaNO<sub>2</sub> 和微量元素,使初始 COD 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度分别为 160 和 80 mg/L,用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 将 3 个反应器初始 pH 值分别调至为 7.1、8.2 和 9.3,通过气体(高纯氮气,流量为 0.4 L/min)搅拌的方式使泥水混合均匀,进行缺氧反应 120 min,反应器中污泥浓度为(7 349 ± 810)mg/L.

在 0、20、40、60、80、100、120 min 时采集水样测定 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度;在曝气第 0.5、1、2、3、4、5、8、14、20、30、40、50、60、90、120 min 时测定 N<sub>2</sub>O 释放速率和释放量;0~120 min 内每间隔 40 min 采集水样测定溶解性 N<sub>2</sub>O 浓度,水样测定前用 0.45 μm 滤膜过滤.

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 水质分析

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺比色法, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 采用盐酸-氨基磺酸比色法<sup>[9]</sup>; pH 值用精密酸度计(PHM210, HACH, USA)测定; DO 和温度用哈希便携式溶解氧仪(HQ25d, HACH, USA)测定.

游离亚硝酸(free nitrous acid, FNA)质量浓度通过下式进行计算.

$$\rho_{\text{FNA}} = \frac{47}{14} \times \frac{\rho_{\text{NO}_2^- - \text{N}}}{\exp[-2300/(273+t)] \times 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中:  $\rho_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$  为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的质量浓度, mg/L;  $\rho_{\text{FNA}}$  为 FNA 质量浓度, mg/L;  $t$  为温度, °C.

#### 1.4.2 N<sub>2</sub>O 分析方法及计算

气态 N<sub>2</sub>O 样品的采集、测定及其释放浓度、释放速率与释放量计算参考 Ju 等<sup>[10]</sup>的方法,所有气态样品均测定 3 次计算平均值.

溶解态 N<sub>2</sub>O 的测定参考 Kimochi 等<sup>[11]</sup>提出的顶空法并进行了适当改进,计算见式(2).

$$c_{\text{N}_2\text{O}, \text{dis}} = (1 + \beta/22.4) \omega_{\text{N}_2\text{O}, \text{dis}} M_{\text{N}_2\text{O}} / (P/(R \cdot T)) \quad (2)$$

其中,  $c_{\text{N}_2\text{O}, \text{dis}}$  是单位体积水样中溶解的浓度;  $\omega_{\text{N}_2\text{O}, \text{dis}}$  是在上部空间的浓度;  $\beta$  是广口瓶上部空间体积与水样体积的比值.

## 2 实验结果

### 2.1 SBR 短程反硝化的启动与运行

接种污水厂普通好氧活性污泥,采用逐步提高 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度的策略(同步提高进水有机物浓度,并控制 COD/N 为 2),在小试 SBR 中成功实现了高浓度亚硝酸盐的短程反硝化并稳定运行. 启动与稳定运行阶段反应器进、出水 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化情况如图 1 所示.

由图 1 可见,控制进水 COD/N=2 的前提下,1~36 d 随着进水 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度由 15 mg/L 逐渐升至 200 mg/L,出水 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 一直稳定在 0.5 mg/L 以下,成功实现了高浓度短程反硝化的快速启动. 36 d 后,在进水 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度约为 200 mg/L 的条件下,分析可知 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 去除率为 99.5%(36~64 d 的平均值),呈现出稳定的短程脱氮性能. 典型周期 SBR 短程反硝化各特征参数变化情况如图 2 所示.

图 2 表示的是单周期氮素转化及沿程 DO 及 pH 的变化规律. 由图 2a 可见,随着反应的进行,

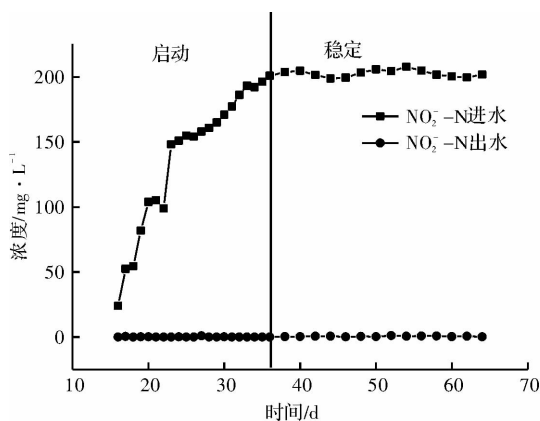


图1 SBR 反应器启动与稳定运行期间进出水水质变化特性

Fig. 1 The influent and effluent nitrogen compounds in SBR during the start-up and stabilization stage

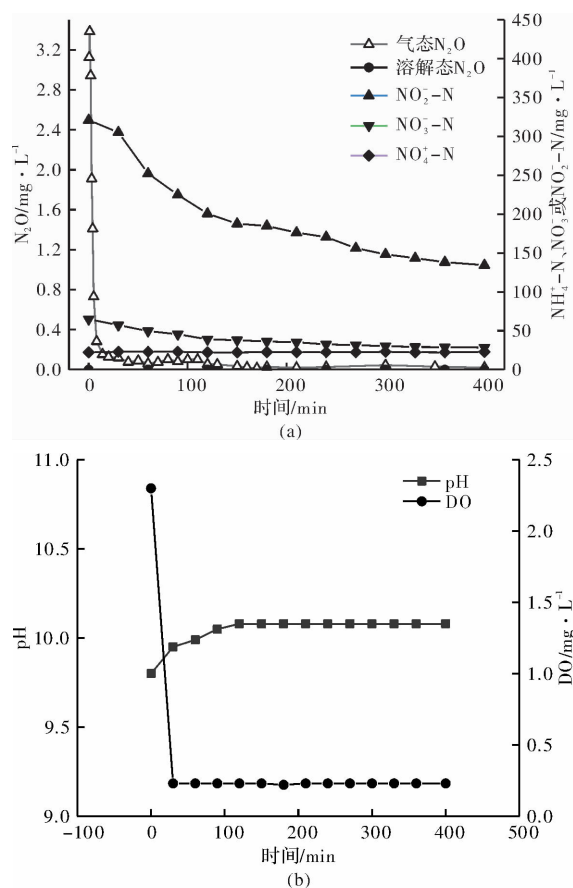
图2 小试 SBR 单周期短程反硝化过程氮素  
与环境因子变化情况

Fig. 2 The variation of the nitrogen compounds and parameters during shortcut denitrification in a single cycle

$NO_2^- - N$  浓度持续下降,同时,因进水发生氧化的原因导致产生少量  $NO_3^- - N$  (初始浓度约为 25 mg/L),其变化趋势和  $NO_2^- - N$  一致,最终去除的 TN 浓度为 210.20 mg/L,反硝化效率为 87.57%。气态  $N_2O$  和溶解态  $N_2O$  在整个反应过程均低于 0.1 mg/L;单周期  $N_2O$  释放量仅为 0.000 67 mg,  $N_2O - N$  转化率为 0.000 32%。由

图 2b 可见,反应初期(30 min 内)DO 浓度迅速降至 0.23 mg/L,随后基本保持不变,表明反应在缺氧环境条件下进行。pH 在整个过程呈缓慢上升趋势,由 9.80 上升至 10.08。

## 2.2 pH 值对短程反硝化及 $N_2O$ 释放特性影响

图 3 表示的是在不同初始 pH 条件下沿程 pH 的变化情况。由图可知,在反应过程中 pH 的变化趋势均呈增长态势。图 4 为表示的是在不同初始 pH 值条件下  $NO_2^- - N$ 、 $NO_3^- - N$ 、溶解态  $N_2O$ 、气态  $N_2O$  的变化情况。由图 4 可见,在不同 pH 值条件下,反应前 40 min 反硝化速率变化规律不同。当 pH 值分别 7.1 和 8.2 时,反硝化速率均随着反应时间的延长而呈增大的趋势,二者分别由 0.066 3 和 0.049 6(0~20 min 均值)增加至 0.214 7 和 0.292 2(20~40 min 均值)mg/(min·gSS)。可能的原因:反应初期高浓度的亚硝酸盐形成较高的 FNA 质量浓度,抑制了短程反硝化菌的活性;随着短程反硝化的进行,亚硝酸盐逐渐被还原,同时伴随着系统 pH 逐渐升高,导致 FNA 的质量浓度变小,对反硝化菌的抑制作用解除,致使反硝化速率增大。

当 pH 值为 9.3 时,反硝化速率变化趋势发生了改变,出现随着反应时间的延长而减小的现象。反应前 20 min FNA 质量浓度变化范围为 0.000 392 ~ 0.000 189 mg/L,较低的 FNA 浓度不影响反硝化菌的活性,因此,在反应前 20 min 呈现出较大的反硝化速率(0.272 7 mg/(min·gSS)),随着反应的进行,基质  $NO_2^-$  浓度的降低导致反硝化速率有所下降,为 0.166 8 mg/(min·gSS)。

当 pH 值分别 7.1、8.2 和 9.3 时,整个反应过程的平均反硝化速率分别为 0.087 9、0.094 1 和 0.107 2 mg/(min·gSS);平均反硝化效率分别为 98.70、96.52 和 99.10 %。以上试验结果显示,初始 pH 值维持在 7.1~9.3 时,平均反硝化速率和反硝化脱氮效率受 pH 值影响不大。

由图 3 可见,不同 pH 值条件下,曝气开始后,随着反应的进行  $NO_2^- - N$  和  $NO_3^- - N$  浓度均迅速下降。pH 分别为 7.1 和 8.2 时,  $N_2O$  释放主要发生在曝气初期,在 1 min 时达到最大值,分别为 0.23 和 0.05 mg/L,随后快速下降,10 min 后低于 0.1 mg/L;溶解态  $N_2O$  浓度在整个曝气过程几乎不变,在 0.005 mg/L 左右(图 4a 和 4b)。当 pH 值升至 9.3 时,在整个反应过程中气态和溶解态  $N_2O$  均低于 0.1 mg/L 左右,系统几乎没有  $N_2O$  的释放。

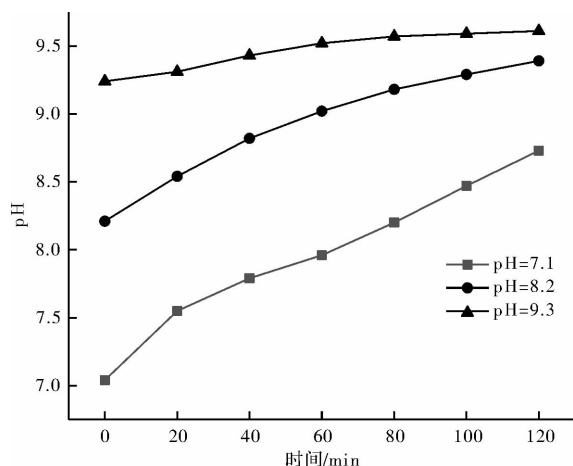


图3 不同初始 pH 条件下单周期 SBR 系统 pH 变化情况

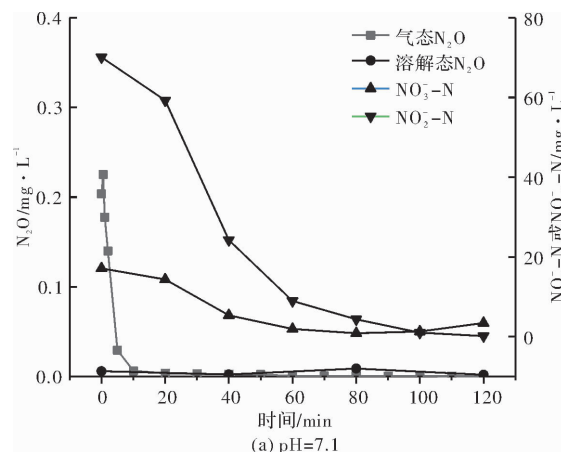
Fig. 3 pH change of single-cycle SBR system under different initial pH conditions

以上试验结果显示,在以亚硝酸盐为电子受体的短程反硝化 SBR 系统中维持适当的碱性条件,可在系统维持较高反硝化脱氮效率的前提下有效控制  $N_2O$  的释放。

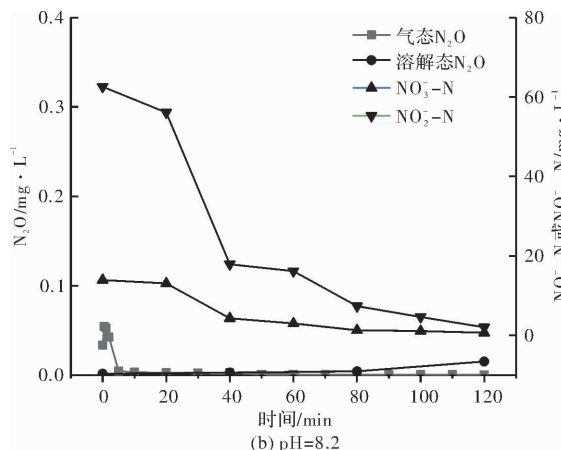
### 3 讨论

研究表明,在反硝化过程中,  $N_2O$  的释放主要有以下原因<sup>[12]</sup>: (1)受外界因素的影响,氧化亚氮还原酶(nitrous oxide reductase, Nos)受到抑制或失活,  $N_2O$  无法被还原为  $N_2$ , 造成  $N_2O$  的累积; (2)Nos 竞争电子能力较弱,当电子供体不足时, Nos 无法竞争到电子,从而使得  $N_2O$  无法被还原; (3)存在一类反硝化菌,其还原产物为  $N_2O$ 。

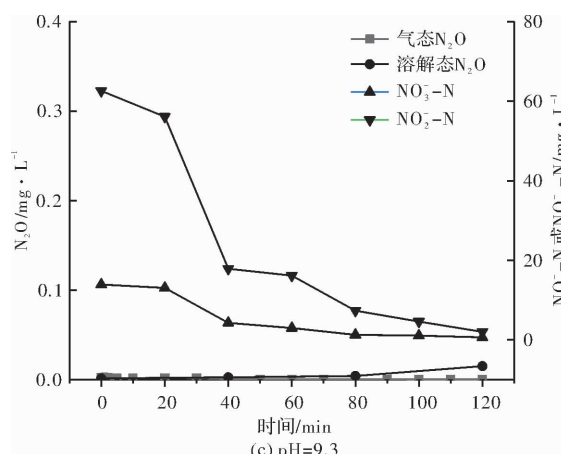
当 pH 分别为 7.1、8.2 及 9.3 时,根据公式计算可得,单周期  $N_2O$  释放量依次为 0.564、0.200 和 0.070 mg,  $N_2O-N$  转化率分别为 0.66、0.27 和 0.074%, pH 值为 7.1 时的释放量分别是 8.2 为 9.3 时的 2.82 和 8.04 倍,表明适当提高 pH 值可大幅降低  $N_2O$  的释放。同时,在本试验研究的 pH 范围内,  $N_2O$  主要释放在反应初始 20 min, 分别占各自总释放量的 86.54、68.58 和 37.42%(见表 1)。该结果与 Bo 等<sup>[13]</sup> 研究结果一致,可能是由于低 pH 值下形成的 FNA 对 Nos 的抑制作用造成的。Zhou 等<sup>[14]</sup> 揭示了 FNA 对  $N_2O$  还原的抑制浓度为 0.000 7 ~ 0.001 mg/L。经计算,当 pH 分别为 7.1、8.2 及 9.3 时,系统中 FNA 的质量浓度变化范围分别为 0.054 9 ~ 0.026 5  $\times 10^{-4}$ 、0.003 9 ~ 0.081 2  $\times 10^{-4}$  和 0.000 4 ~ 0.010 5  $\times 10^{-4}$  mg/L,可见 pH 为 9.3 时已经超出了 FNA 的抑制浓度范围。



(a) pH=7.1



(b) pH=8.2



(c) pH=9.3

图4 不同初始 pH 条件下单周期 SBR 系统氮素转化及  $N_2O$  释放浓度变化情况Fig. 4 The concentration curves of  $NO_2^- - N$ ,  $NO_3^- - N$  and  $N_2O$  at different pH values

此外,  $N_2O$  的释放主要发生在反应初期,其释放量受其产生速率和还原速率两方面因素共同影响。从试验结果看,反应初期, pH 值为 7.1 时的短程反硝化速率低于 pH 为 8.2 时,意味着前者  $N_2O$  的产生速率低于后者,然而释放量却高于后者。由此可见,短程反硝化速率虽然也是影响  $N_2O$  产生与释放的因素,但 FNA 是更重要的因素。

表 1 不同 pH 条件下, 初始 20 min 内短程反硝化速率、FNA 浓度及 N<sub>2</sub>O 释放特性

Tab. 1 The shortcut denitrification rate, FNA concentration and N<sub>2</sub>O emission in initial 20min at different pH values

项目		pH		
		7.1	8.2	9.3
短程反硝化速率/(mg · (min · gSS) <sup>-1</sup> )		0.066 3	0.049 6	0.272 7
初始反应	FNA 浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	0.054 9 ~ 0.016 5	0.003 90 ~ 0.001 60	0.000 392 ~ 0.000 189
20 min	初始 N <sub>2</sub> O 释放量/总释放量/%	86.54	68.58	37.42
	N <sub>2</sub> O 释放量/去除的 NO <sub>x</sub> -N 量/%	0.66	0.27	0.074

4 结论

(1)随着 pH 值由 7.1 升至 8.2 和 9.3, 平均反硝化速率由 0.087 9 升至 0.094 1 和 0.107 2 mg/(min · gSS), 反硝化效率先降后升, 分别为 98.70、96.52 和 99.10 %.

(2)N<sub>2</sub>O 释放量随 pH 值的升高呈降低趋势, pH 值为 7.1 时的释放量分别是 8.2 和 9.3 时的 2.82 和 8.04 倍, 适当升高进水 pH 值可大幅降低 N<sub>2</sub>O 的释放.

参考文献 References

[1] RAVISHANKARA A R, DANIEL J S, PORT-MANN R W. Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The dominant Ozone depleting substance emitted in the 21st century [J]. Science, 326.

[2] 张静蓉, 王淑莹, 尚会来, 等. 污水短程硝化反硝化和同步硝化反硝化生物脱氮中 N<sub>2</sub>O 释放量及控制策略[J]. 环境科学, 2009, 30(12): 3624-3629.

ZHANG Jingrong, WANG Shuying, SHANG Huilai, et al. N<sub>2</sub>O emission and control in shortcut nitrification and denitrification and simultaneous nitrification and denitrification biological nitrogen removal systems[J]. Environmental Science, 2009, 30(12): 3624-3629.

[3] LÜ Yongtao, JU Kai, WANG Lei, et al. Effect of pH on nitrous oxide production and emissions from a partial nitrification reactor under oxygen-limited conditions [J]. Process Biochemistry, 2016, 51: 765-771.

[4] KAMPSCHREUR M J, TEMMINK H, KLEEREBEZEM R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment[J]. Water Research, 2009, 43(17): 4093-4103.

[5] 李鹏章, 王淑莹, 彭永臻, 等. COD/N 与 pH 值对短程硝化反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 产生的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(8): 2003-2009.

LI Pengzhang, WANG Shuying, PENG Yongzhen, et al. Effect of COD/N ratios and pH on N<sub>2</sub>O production during nitrite denitrification process[J]. China Environmental Science, 2014, 34(8): 2003-2009.

[6] 袁林江, 彭党聪, 王志盈. 短程硝化-反硝化生物脱氮[J]. 中国给水排水, 2000, 16(2): 29-31.

YUAN Linjiang, PENG Dangcong, WANG Zhiying. Short-range nitrification-denitrification of nitrifying organisms[J]. China Water & Wastewater, 2000, 16(2): 29-31.

[7] ADOUANI N, LENDORMI T, LIMOUSY L, et al. Effect of the carbon source on N<sub>2</sub>O emissions during biological denitrification[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54(5): 299-302.

[8] ADOUANI N, LIMOUSY L, LENDORMI T, et al. N<sub>2</sub>O and NO emissions during wastewater denitrification step: Influence of temperature on the biological process [J]. Comptes Rendus Chimie, 2015, 18(1): 15-22.

[9] 王心芳. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 258-284.

WANG Xinfang. Determination methods for examination of water and wastewater[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 258-284.

[10] JU Kai, WANG Lei, LÜ Yongtao, et al. Nitrous oxide emission in autotrophic partial nitrification system: Macro- and microanalyses[J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2015, 120(4): 419-425.

[11] KIMOCHY Y. Nitrogen removal and N<sub>2</sub>O emission in a full scale domestic waste water treatment plant with intermittent aeration[J]. J. Ferment. Bioeng, 1998, 86: 202-206.

[12] NI S Q, LEE P H, SUNG S. The kinetics of nitrogen removal and biogas production in an anammox nonwoven membrane reactor [J]. Bioresour Technol, 2010, 101: 5767-5773.

[13] BO G, FRETTE L, Westermann P. Dynamics of N<sub>2</sub>O production from activated sludge[J]. Water Research, 1998, 32(7): 2113-2121.

[14] ZHOU Yan, PI J M, RAYMOND J, et al. Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide Reduction by a denitrifying-enhanced biological phosphor removal sludge [J]. Environmental Science Technology, 2008, 42(22): 8260-8265.

(编辑 桂智刚)