

优化后反硝化系统在高 NO_2^- 及 NO_3^- 环境下 脱氮及 N_2O 释放特征

赵红梅^{1,2}, 仇潇洒^{1,2}, 薛晓燕^{2,3}, 张莉平^{1,2}

(1. 长安大学 建筑工程学院, 陕西 西安 710061; 2. 住房和城乡建设部 给水排水重点实验室, 陕西 西安 710061;
3. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054;)

摘要: 为揭示优化后的缺氧反硝化系统在处理高 NO_2^- 和 NO_3^- 废水时的脱氮效果和 N_2O 产生情况, 采用序批式活性污泥反应器(SBR), 研究优化后的污泥系统在初始 NO_2^- -N 浓度为 300 mg/L 和 400 mg/L 时, 不同进水 C/N 条件下反硝化过程脱氮和 N_2O 产生情况, 同时对比初始浓度为 500 mg/L、C/N 为 2 时, 不同电子受体情况下 N_2O 的产生情况。研究结果表明: 反硝化污泥系统优化后, 反硝化速率提升了 1.29 倍, 脱氮性能逐渐增强, N_2O 累计逸出量降低了 100 倍, 污泥系统中的脱氮优势菌群为陶厄氏菌属(*Thauera*), 所占比例从 23.5% 增加到 76.4%; 初始 NO_2^- -N 浓度为 300 mg/L 和 400 mg/L 时, 不同进水条件下, 系统均可表现出较强的反硝化能力, 反硝化过程中 N_2O 最大转化率仅为 0.104%; 初始浓度提高到 500 mg/L, C/N 为 2, 以 NO_3^- -N 为电子受体时, 反应过程 NO_2^- -N 最大积累量仅为 22.46 mg/L, 溶解态 N_2O 始终维持在 0.304 mg/L 左右, 而以 NO_2^- -N 为电子受体时, 溶解态 N_2O 峰值达到 0.765 mg/L, 但 N_2O 最大转化率仅为 0.066%; 反硝化污泥系统优化后, 对高硝氮废水可表现出较强的反硝化能力, 同时反硝化过程 N_2O 的产量较低。

关键词: 反硝化; 陶厄氏菌; C/N; 亚硝酸氮; 硝酸氮; N_2O

中图分类号: TU411

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2020)03-0455-08

Characteristics of denitrification and N_2O production under high NO_2^- and NO_3^- environments in an optimized denitrification system

ZHAO Hongmei^{1,2}, QIU Xiaosa^{1,2}, XUE Xiaoyan^{2,3}, ZHANG Liping^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China;

2. Department of housing and urban-rural development water supply and drainage key laboratory, Xi'an 710061, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: To reveal the denitrification effect and N_2O production of the optimized anoxic denitrification system in the treatment of high NO_2^- and NO_3^- wastewater, a sequencing batch activated sludge reactor was used to study the production of N_2O in the optimized denitrification process under different C/N ratio when the initial NO_2^- -N concentrations were 300 mg/L and 400 mg/L. Simultaneously, when the initial concentration was 500 mg/L and C/N was 2, the production of N_2O under different electron acceptors was compared. Results show that after the denitrification sludge system was optimized, the denitrification rate increased by 1.29 times and the denitrification performance was gradually enhanced. Meanwhile, the accumulated N_2O emission was reduced 100 times. The proportion of *Thauera* increased from 23.5% to 76.4%, becoming the major microbial community in the denitrifying system. When the initial concentration of NO_2^- -N was 300 mg/L and 400 mg/L, the system can show strong denitrification ability under different influent conditions. The maximum conversion rate of N_2O was only 0.104%. The C/N was 2 and initial concentration increased to 500 mg/L, the maximum accumulation of NO_2^- -N was only 22.4 mg/L and the dissolved N_2O was maintained at about 0.304 mg/L when the NO_3^- -N was an electron acceptor. When the NO_2^- -N was an electron acceptor, the dissolved N_2O peak value reaches 0.765 mg/L but the conversion rate of N_2O is only 0.066%. After the denitrification sludge system was optimized, it can show stronger denitrification ability for high nitrate nitrogen wastewater, and it can reduce the amount of N_2O produced in denitrification process.

Key words: denitrification; *Thauera*; C/N; nitrite nitrogen; nitrogen nitrate; N_2O

收稿日期: 2019-11-21

修改稿日期: 2020-05-12

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划(2020JM-264)

第一作者: 仇潇洒(1994—), 女, 硕士, 主要从事污水处理与资源化研究. E-mail: 1139535101@qq.com

N_2O 作为一种能引起温室效应、臭氧层空洞和酸雨等问题的气体物质^[1-2], 其产生和排放得到了众多关注. 在污水生物脱氮过程中有 0.05%~25% 的含氮化合物会转化为 N_2O 释放到大气中^[3], 且生物脱氮的硝化和反硝化过程均会产生 N_2O ^[4]. 现有对硝化和反硝化过程中 N_2O 产生机制的研究结果显示, 硝化过程 N_2O 的产生机制较反硝化过程复杂, 主要与不稳定中间物(NH_2OH 、 NOH)的化学氧化和分解以及自养菌的反硝化作用等有关^[8]. 而反硝化过程 N_2O 的生成量可占总生成量的 20%^[5], 也不容忽视.

在反硝化过程中, N_2O 产生受多方面因素影响, 如低 C/N 值、DO、pH、高浓度 NO_2^- 等^[6], 且多数研究证实, 在反硝化过程影响 N_2O 释放的所有因素中, NO_2^- -N 对 N_2O 的产生影响最大^[12-14], NO_2^- -N 作为电子受体时微生物活性降低, 反硝化过程也会受到影响^[9]. 此外, 碳源浓度对 N_2O 的释放也有显著影响, Itokawa 等^[15] 研究认为 C/N 低于 3.5 时污水处理系统中有机氮化物 20%~30% 会以 N_2O 形式释放. 目前, 研究表明反硝化过程中高 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 废水会造成 N_2O 的大量产生. 在高浓度 NO_3^- -N 条件下, 反硝

化过程中 NO_2^- -N 的积累量会明显增加^[10], Alin-safi 等^[13] 认为反硝化阶段高浓度的 NO_2^- -N 不仅会降低反硝化速率而且会抑制 Nos 酶活性, 从而导致 N_2O 大量释放. 因此本研究采用 SBR 反应器, 对反硝化污泥系统进行优化, 在优化系统稳定后研究其在处理高 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 废水过程中的脱氮效果和 N_2O 产生情况, 以期对生物反硝化脱氮过程 N_2O 的产生及脱氮性能研究提供有价值的参考.

1 材料与方法

1.1 试验装置

缺氧反硝化污泥的培养采用 SBR 反应器, 试验装置图见图 1(a). 反应器有效容积为 6 L, 高 35 cm, 内径 20 cm, 采用水浴加热, 温度维持在 $26 \pm 2^\circ\text{C}$. 每周期进水 2 L, 进出水量和进出水时间由液位继电器和时控装置控制, 反应阶段采用 JJ-1 型电动搅拌器进行搅拌, 转速为 110 rpm. SBR 反应器每周期 3 h, 其中进水 2 min, 搅拌反应 140 min, 沉淀 30 min 时间, 排水 3 min, 静置 5 min. 批式试验采用容积为 3 L 的圆柱形反应器, 搅拌转速为 110 rpm, 试验温度为 $26 \pm 2^\circ\text{C}$. 试验装置图见图 1(b).

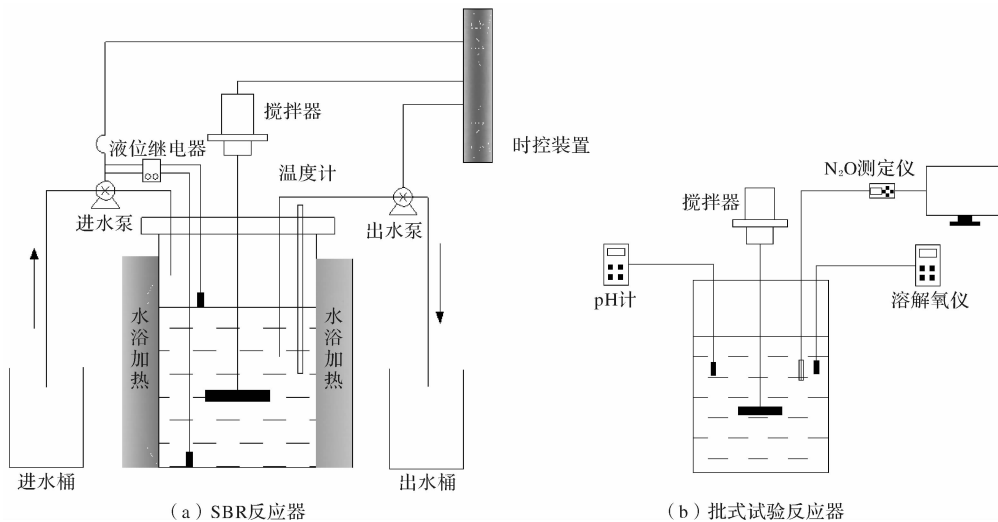


图 1 试验装置图

Fig. 1 Schematic diagrams of experimental systems

1.2 试验污泥

SBR 反应器运行过程中, 试验废水采用人工配制, 组分及浓度见表 1. 培养条件为每周期 3 h, 其中进水 1 min, 缺氧搅拌 141 min, 沉淀 30 min, 排水 3 min, 静置 5 min, 循环运行. 第 1~第 4 天进水 NO_3^- -N 浓度为 60 mg/L, 5~6 d 升至 80 mg/L, 此后一直维持在 90 mg/L, 运行 22 d 后发

现污泥沉降性能差、流失严重, SV_{30} 可达 78%, 系统难以稳定运行, 这与 Ng 等^[35] 研究结果相似, 絮状污泥系统长期在缺氧条件下运行后, 污泥浓度极低, 难以维持正常运行. 因此在重新启动过程中, 对反应器运行条件进行优化, 保持试验废水浓度不变, 通过控制沉淀时间来筛选沉淀性能较好的絮状污泥, 在第 1~10 d 控制沉降时间为

15 min来对污泥进行筛选, 将沉降性能差的污泥筛选出去, 10 d 后恢复沉降时间为 30 min. 在长期运行的 110 d 内, 缺氧反硝化系统始终运行稳定, 污泥浓度维持在正常水平. 此外, 在运行过程中, 保持进水 C/N 为 5, 为中和反应器内反硝化产生的碱度, 需调整进水 pH 值为 6.

反应器接种污泥取自西安市第四污水处理厂 A^2/O 工艺系统, 初始污泥浓度为 5 200 mg/L, SV_{30} 为 33%, SVI 为 63.81, 反应器稳定后污泥浓度为 5 300 mg/L, SV_{30} 为 40%, SVI 为 78.4.

表 1 人工配制废水组分及浓度
Tab. 1 Manual preparation of wastewater components and concentrations

组分	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
NaAC(以 COD 计)	300~450
NaNO_3 (以 N 计)	60~90
NH_4Cl (以 N 计)	15
KH_2PO_4 (以 P 计)	3
微量元素 ^[16]	1 mL/20L(废水)

1.3 批式试验及方法

试验用污泥取自经优化后的反硝化 SBR 反应器, 污泥浓度为 4 500 mg/L, 批式试验废水采用人工配制, 以 NaAC 为碳源, NaNO_2 和 NaNO_3 为氮源进行反硝化试验. 在 NO_2^- -N 初始浓度分别为 300 mg/L 和 400 mg/L 时, 改变 C/N 为 2、3、4, 检测反硝化过程 NO_2^- -N 的降解及 N_2O 的代谢特征, 且当初始浓度为 500 mg/L, C/N 为 2 时, 对比以 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 分别为电子受体时系统 N_2O 产生情况.

1.4 分析项目与测定方法

NO_2^- -N、 NO_3^- -N、COD、MLSS 等采用国标

表 2 反硝化系统优化过程脱氮效率变化

Tab. 2 Nitrogen removal efficiency change during denitrification system optimization

运行 天数	NO_x^- -N 去除率/%	COD 去除率 /%	比反硝化速率 $/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	NO_2^- -N 峰值 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	NO_2^- -N 达到峰值 时间/min	N_2O 周期内累计释 放量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
6	94.63	87.9	32.42	12.80	10	0.015 0
15	100	88.2	39.72	10.41	5	0.004 3
35	100	92.3	41.83	7.62	3	0.000 15

表 2 显示, 反硝化 SBR 反应器优化过程中 NO_x^- -N 和 COD 去除率最终分别达到 100% 和 92.3%, 且反硝化速率逐渐升高, NO_2^- -N 峰值浓度及达到峰值所需时间逐渐越少, 反应器运行至第 35 天的比反硝化速率分别是第 6 天和第 15 天的 1.29 倍和 1.05 倍, 说明反硝化系统脱氮能力增强, 同时反硝化脱氮过程中 N_2O 逸出量下降至

进行测定; 微生物群落采用 16S rRNA 高通量基因测序进行测定.

溶解态 N_2O 采用丹麦 Unisence 微电极系统测定, 微电极系统矫正完毕后, 将电极探头插入待测溶液中, 连接微电极电脑显示同时刻水中溶解态 N_2O 电压数值. 溶解态 N_2O 浓度和 N_2O 释放速率的关系可通过线性方程式表示:

$$r_e = -KC_{\text{N}_2\text{O}}$$

式中: r_e 为 N_2O 释放速率 [$\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$]; K 为 N_2O 传质系数, $1/\text{min}$; $C_{\text{N}_2\text{O}}$ 为溶解态 N_2O 浓度, mg/L .

因污泥混合液中微生物活性高, 会发生 N_2O 的产生和消耗反应, 故污泥混合液中 N_2O 传质系数不易测算, 可用蒸馏水中传质系数近似代替^[17]. 本试验测得传质系数 K 为 $0.001/\text{min}$. 单位体积任意时段内 N_2O 释放量等于相同时段内 N_2O 释放速率积分, N_2O 释放量可用下式计算:

$$Q = -V \int_{t_1}^{t_2} r_e dt$$

式中: Q 为 $t_1 \sim t_2$ 时间段反应器内的 N_2O 释放量, mg/L ; V 为反应器有效容积, L ; r_e 为 N_2O 释放速率.

2 结果与分析

2.1 SBR 反硝化污泥系统的优化

反硝化污泥系统共运行 110 d, 运行 30 d 后污泥系统达到稳定. 优化过程中脱氮性能变化如表 2 所示, 活性污泥微生物菌群分布变化情况如图 2 所示.

0.000 15 mg/L , 系统得到优化.

从图 2 可以看出, 活性污泥优化过程中变形菌门(Proteobacteria)均占微生物总量的 70% 及以上, 运行到第 35 d 增加了 22.4%, 达到 92.5%. 而开始占比达 12.8% 的绿弯菌门(Chloroflexi)在运行过程中逐渐被淘汰, 拟杆菌门(Bacteroidetes)也由 5.7% 降至 3.2%. 研究显示 Proteobacteria 普遍存

在于污水处理系统中，对污水脱氮除磷具有重要作用^[29]。肖慧慧等^[30]研究了 14 个污水处理厂活性污泥细菌种群结构组成同样发现，活性污泥系统中占比最多的为变形菌门和拟杆菌门，比例分别

为 40%~70% 和 36%~65%。而本研究中拟杆菌门占比较少，微生物群落主要以 Proteobacteria 为主。

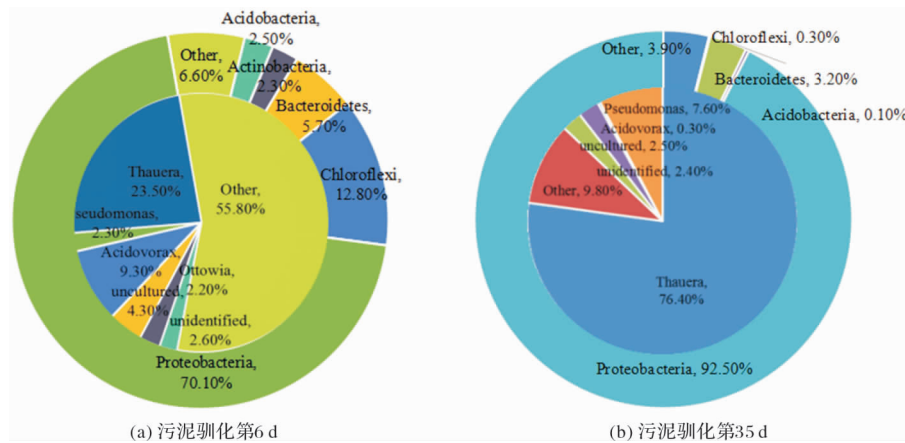


图 2 反硝化污泥系统优化过程中微生物群落结构：分布图的里、外圈分别表示门和属组成结构

Fig. 2 Community structure of sludge microorganisms during denitrification system optimization:

The inner and outer circles of the distribution map representing the structure of the gate and the genus

在微生物属水平上，*Thauera* 的变化最为显著，所占比例由 23.5% 升至 76.4%，成为反硝化系统的优势菌群。Liang 等^[31]研究显示，*Thauera* 属于 β -变形菌纲，而 β -变形菌纲是变形菌门中的主要菌群，可直接影响生物脱氮效率。大量研究表明，陶厄氏菌属中多种菌株具有卓越的反硝化能力，对系统反硝化脱氮能力有较大贡献^[7]。杨华等^[11]对 *Thauera* 中某种细菌的脱氮功能基因进行检测，发现其含有 *nirS*、*nosZ* 基因序列。Pishgar 等^[32]培养的好氧颗粒污泥中陶厄氏菌占到了 34~42% 的比例。Kinh 等^[33]培养的生物膜系统和 Yang 等^[34]研究的空气单室生物原电池 (AC-SCMFC) 脱氮系统中，陶厄氏菌比例分别最高可达 42.2% 和 74%。本研究中 *Thauera* 占比可达 76.4%，使反硝化脱氮系统被优化。

2.2 优化后污泥在高 NO_2^- -N 初始浓度下脱氮及 N_2O 产生情况

利用优化后的反硝化污泥，在 NO_2^- -N 初始浓

度为 300 mg/L 和 400 mg/L，C/N 分别为 2、3、4 时，检测反硝化过程 COD、 NO_2^- -N 和 N_2O 的浓度变化。试验数据分析结果见表 3。初始浓度为 300 mg/L 时的各物质浓度变化情况见图 3。

由图 3 可知，当 NO_2^- -N 初始浓度为 300 mg/L 时，系统对 NO_2^- -N 降解速率较快，30 min 内平均降解速率分别为 388.48、700.97、551.19 $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ，当 NO_2^- -N 初始浓度提高到 400 mg/L 时，与 300 mg/L 时相比，反硝化速率整体下降 18.79%~30.98%，但均在 C/N 为 3 时反硝化速率最快，且均在 C/N 为 2 时对 COD 去除率较高，提高 C/N 后 COD 去除率下降。理论上，反硝化单位质量 NO_2^- -N 需消耗 1.72 单位质量 COD^[18]。因此，在本研究培养的污泥系统中，C/N 提高 1.74 倍有助于 NO_2^- -N 降解速率的上升，但达到 2.33 倍会产生 15.60~25.08% 的负效应。

表 3 不同 NO_2^- -N 初始浓度对比试验数据

Tab. 3 Comparison of experimental data of different NO_2^- -N initial concentrations

NO_2^- -N 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	C/N	比反硝化速率 / $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$	COD 利用率 /%	溶解态 N_2O 峰值 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	溶解态 N_2O 均值 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	N_2O 逸出量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	N_2O 转化率 /%
300	2	41.78	88.59	0.331	0.302	0.000 84	0.101
	3	62.48	79.20	0.390	0.312	0.000 90	0.104
	4	52.73	65.91	0.339	0.303	0.000 9	0.101
400	2	33.93	97.21	0.326	0.312	0.001 2	0.078
	3	48.57	73.26	0.358	0.353	0.003 2	0.089
	4	36.39	66.31	0.310	0.320	0.001 8	0.080

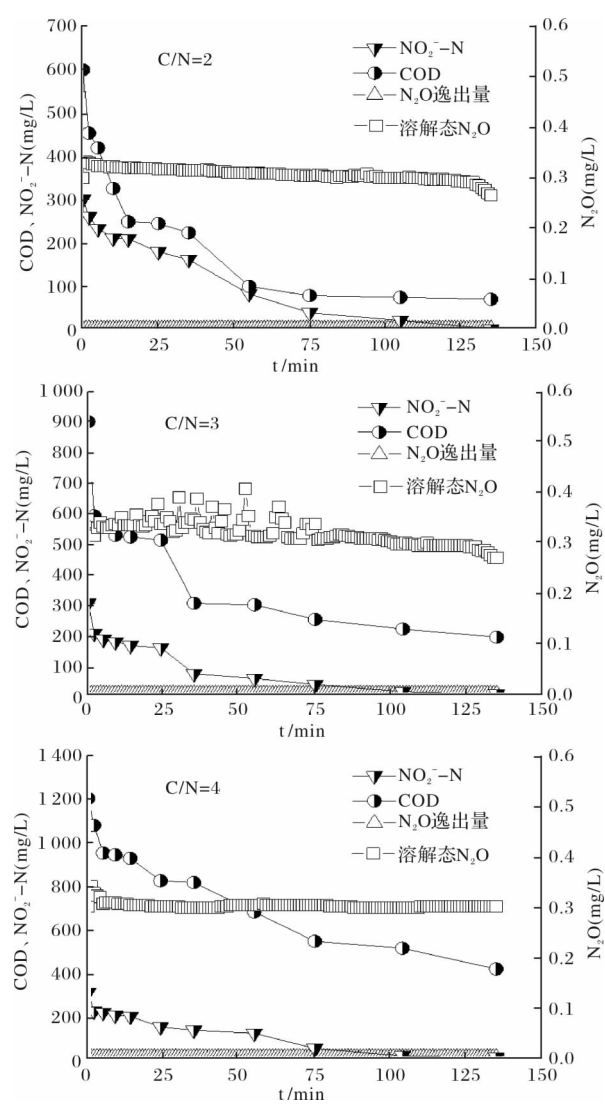


图 3 NO_2^- -N 为 300 mg/L 时 COD、 NO_2^- -N 和 N_2O 的变化
Fig. 3 Variations of COD、 NO_2^- -N and N_2O
when NO_2^- -N is 300 mg/L

对于反硝化过程 N_2O 的代谢, NO_2^- -N 初始浓度为 300 mg/L 时, 溶解态 N_2O 历时变化显示, 其浓度变化不大, 自反应初始至反应结束均始终保持在 0.3 mg/L 左右, 未见明显峰值, 且溶解态 N_2O 及 N_2O 逸出量随 NO_2^- -N 降解速率的增加而上升, N_2O 转化率均值仅为 0.102%。C/N 为 3 时溶解态 N_2O 在 NO_2^- -N 降解过程中有 0.01~0.1 mg/L 的

微量波动, 这主要与 NO_2^- -N 的高降解速率相关, 此时其最大降解速率可达 $599.65 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 但溶解态 N_2O 产生量和消耗量均较高, 因此未对 N_2O 转化率产生大的影响。当 NO_2^- -N 初始浓度为 400 mg/L 时, 由表 3 可见, 反硝化过程中溶解态 N_2O 产生情况与初始浓度为 300 mg/L 时相似, 始终维持在其对应条件下的均值水平附近, 均值与峰值更加接近, 更为平稳, 虽溶解态 N_2O 均值浓度及逸出量均有所递增, 但 N_2O 转化率仍较低, 均值为 0.083%, 低于 C/N 为 3 时对应值。总之, 应用优化后污泥, NO_2^- -N 初始浓度即使高达 300~400 mg/L, 在 C/N 为 2、3 和 4 情况下, 溶解态 N_2O 产生量仍较为平稳, 始终维持在其对应条件下的均值水平附近, 历时变化曲线无明显峰型, N_2O 逸出量总体保持在较低水平。

Schulthess 等^[19] 研究发现, 通常污泥系统对 NO_2^- 非常敏感, 在反硝化过程中, 高浓度的 NO_2^- 不仅会降低反硝化速率, 而且会引起 N_2O 的积累。ItokawaH 等^[20] 认为, 在高浓度的 NO_2^- 系统中, 不论污泥系统的碳源是否充足, 都会产生大量 N_2O 。Alinsafi 等^[21] 发现, 反硝化系统中加入高浓度 NO_2^- 后 N_2O 排放量会迅速增加。且有大量研究表明, 较高的 NO_2^- 浓度对 N_2O 还原酶(Nos)的活性有抑制作用^[22]。Dong 等^[23] 研究指出, 以 NO_2^- -N 为电子受体的反硝化过程 N_2O 转化率为 7%~13%, 尚会来^[24] 等研究以 NO_2^- -N 为氮源的反硝化过程 N_2O 转化率为 0.12%~2.72%, 分别是本研究中 N_2O 最大转化率的 125 倍和 26 倍。可以看出, 优化后反硝化系统可有效提升反硝化速率, 同时对温室气体 N_2O 的代谢能力也有较大提升。

2.3 优化后污泥在高 NO_2^- -N 及 NO_3^- -N 初始浓度下脱氮及 N_2O 产生情况对比

分别以 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 为反硝化氮源, 在初始浓度均为 500 mg/L, C/N 为 2 时进行反硝化试验, 试验进行 3 次取平均值。各指标历时变化见图 4, 数据分析结果见表 4。

表 4 不同电子受体情况下反硝化系统中各参数变化

Tab. 4 Changes of various parameters in denitrification system under different electron acceptor conditions

电子受体	比反硝化速率 ($\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$)	溶解态 N_2O 峰值 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	溶解态 N_2O 均值 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	N_2O 逸出量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	N_2O 转化率/%
NO_3^- -N	29.79	0.323	0.304	0.001 1	0.061
NO_2^- -N	36.85	0.765	0.328	0.002 1	0.066

由图 4 可知, C/N 为 2, 以 NO_3^- -N 为电子受体, 初始浓度为 500 mg/L 时, 污泥系统在 0~

25min 内 COD、 NO_3^- -N 均快速降解, 同时有少量 NO_2^- -N 生成, 峰值为 22.46 mg/L, 溶解态 N_2O 变

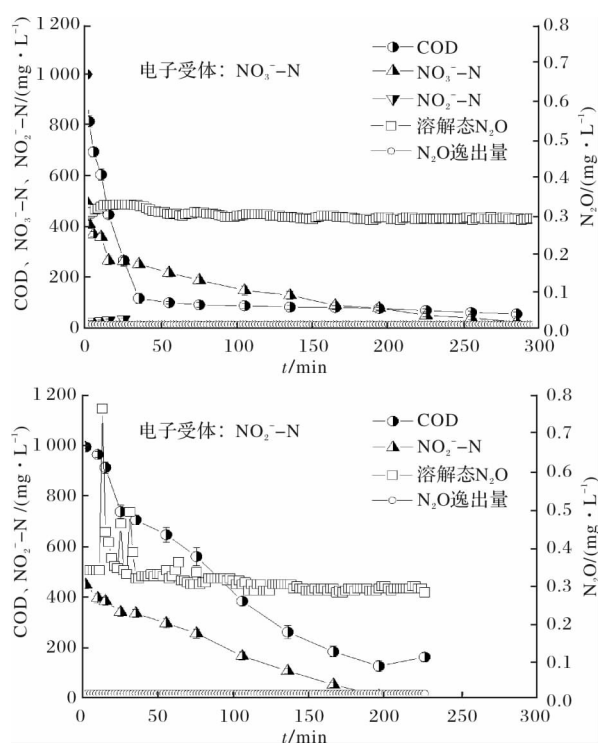


图4 不同电子受体时 COD、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 N_2O 的变化情况

Fig. 4 Changes of COD, NO_3^- -N, NO_2^- -N and N_2O in different electron acceptors

化无明显峰型,其峰值与均值相比仅相差 0.019 mg/L,反应 25 min 之后由于外碳源消耗已达 75.50%,而 NO_3^- -N 去除率为 51.00%,之后反硝化进入外碳源与内碳源同时利用阶段^[25],COD 与 NO_3^- -N 进入缓速降解段, NO_2^- -N 不再积累,溶解态 N_2O 浓度也缓慢降低,50 min 后基本稳定在 0.29 ± 0.02 mg/L. 相比较初始浓度相同以 NO_2^- -N 为氮源时,0~25 min 内 COD、 NO_2^- -N 均快速下降,由于 NO_2^- -N 初始浓度过高,对 N_2O 的降解产生影响,溶解态 N_2O 出现剧烈波动,波动幅度达 133.2%,80 min 后稳定在 0.32 ± 0.04 mg/L,与 NO_3^- -N 降解过程相比虽然情况稍差,但总体水平并不高;此外,以 NO_2^- -N 为氮源的反硝化速率高于以 NO_3^- -N 为氮源的情况,这主要与碳源的供应相关.可以看出,优化后的反硝化系统,即使在 C/N 为 2 且 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 初始浓度高达 500 mg/L 时仍可进行反硝化, N_2O 的转化率和逸出量均不高,两种情况下, N_2O 的产生与降解情况差别较小.此外,在 NO_3^- -N 降解过程中, NO_2^- -N 的累积浓度也并不高.

Schalk-Otte 等^[26]通过研究发现,C/N 值下降会有更多的 N_2O 产生,进水中的氮有 32%~64% 转化为 N_2O ,其中反硝化占 15%.吴永涛^[27]等研

究亚硝酸型反硝化过程表明, N_2O 释放量随总碳源的增加呈略微减少的趋势,转化率在 0.2%~1.61%,是本研究 N_2O 释放量的 2~16 倍.李鹏章等^[28]研究认为较高的 NO_2^- -N 浓度会使 N_2O 还原酶的活性降低, N_2O 无法及时还原造成积累.而本研究利用优化后的反硝化系统,在不同反硝化氮源条件下,即使初始浓度达到 500 mg/L,并未显示出 NO_2^- 对 N_2O 还原过程的强烈抑制作用,两种氮源反硝化条件下,其 N_2O 产生量均保持在较低水平,当然以 NO_3^- -N 为氮源时, N_2O 的逸出量和转化率相比要略低一些.

3 结论

(1)反硝化 SBR 反应器优化后 NO_x^- -N 去除率可达到 100%,比反硝化速率提高了 1.29 倍,脱氮效率有较大提升.活性污泥微生物群落结构主要由变形菌门(Proteobacteria)组成,所占比例从 70.1%增加到 92.5%,*Thauera* 占微生物总量比例从 23.5%增加到 76.4%,使反硝化系统被优化.

(2) NO_2^- -N 初始浓度为 300 mg/L 和 400 mg/L, C/N 为 2、3、4 时,系统均表现出较强的反硝化能力,C/N 为 3 时反硝化速率较快.系统中 N_2O 产生量和逸出量均较低, N_2O 最大转化率仅为 0.104%,说明系统优化后反硝化脱氮能力增强,在处理高 NO_2^- -N 废水时其 N_2O 产生量也较低.

(3)在高 NO_3^- 和 NO_2^- 环境下,前者溶解态 N_2O 始终维持在 0.304 mg/L 左右,且反应过程 NO_2^- -N 产量较低,而后者虽然波动值达到 0.765 mg/L,但进水中的氮最大仅有 0.066% 转化为 N_2O ,说明反硝化系统富集 *Thauera* 优化后可大幅提升系统还原 N_2O 的能力,同时降低对 NO_2^- 的敏感度, NO_2^- 对 N_2O 的还原能力影响很小.

参考文献 References

- [1] LU H J, CHANDRAN K. Factors promoting emissions of nitrous oxide and nitric oxide from denitrifying sequencing batch reactors operated with methanol and ethanol as electron donors. [J]. Biotechnology & Bioengineering, 2010, 106(3): 390.
- [2] CRUTZEN P J. The role of NO and N_2O in the chemistry of the troposphere and stratosphere[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1979, 7(1): 443-472.
- [3] WUNDERLIN P P, MOHN J, JOSS A, et al. Mechanisms of N_2O Production in Biological Wastewater

- Treatment Under Nitrifying and Denitrifying Conditions [J]. *Water Research*, 2012, 46(4): 1027.
- [4] 刘国华, 庞淑敏, 范强, 等. 不同碳源条件下污水生物脱氮过程中 N_2O 的释放规律[J]. *环境保护科学*, 2016(1): 90-94.
LIU Guohua, PANG Shumin, FAN Qiang, et al. The release of N_2O in the process of biological denitrification of sewage under different carbon sources [J]. *Environmental Protection Science*, 2016(1): 90-94.
- [5] BLUM Jan-Michael, MARLENE MarkJensen, BARTH F Smets. Nitrous oxide production in intermittently aerated Partial Nitritation-Anammox reactor: oxie N_2O production dominates and relates with ammonia removal rate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018 (335): 458-466.
- [6] MARLIES J. Kampschreur, HARDY Temmink, ROBERT Kleerebezem, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment[J]. *Water Res.* 2009, 43, 4093-4103.
- [7] WANG Xixi, FANG Fang, CHEN Youpeng, et al. N_2O micro-profiles in biofilm from a one-stage autotrophic nitrogen removal system by microelectrode [J]. *Chemosphere*, 2017(175): 482-489.
- [8] COLLIVER B B, STEPHENSON T. Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers[J]. *Biotechnology Advances*, 2000, 18(3): 219-232.
- [9] YANG Q, LIU X, PENG C, et al. N_2O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater: main sources and control method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9400-9406.
- [10] 巩有奎, 贾文振, 彭永臻. 不同碳源反硝化过程 NO_2^- 及 N_2O 积累特性[J]. *工业水处理*, 2019, 39(9): 28-32.
GONG Youkui, JIA Wenzhen, PENG Yongzhen. Accumulation characteristics of NO_2^- and N_2O in denitrification processes with different carbon sources [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(9): 28-32.
- [11] 杨华, 黄钧, 赵永贵, 等. 陶厄氏菌 *Thauera* sp. strain TN9 的鉴定及特性[J]. *应用与环境生物学报*, 2013, 19(2): 318-323.
YANG Hua, HUANG Jun, ZHAO Yonggui, et al. Identification and characteristics of *Thauera* sp. strain TN9 [J]. *Journal of Applied and Environmental Biology*, 2013, 19(2): 318-323.
- [12] 尚会来, 彭永臻, 张静蓉, 等. 不同电子受体反硝化过程 C/N 对 N_2O 产量的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(7): 2007-2012.
SHANG Huilai, PENG Yongzhen, ZHANG Jingrong, et al. Effect of C/N on N_2O production in denitrification process with different electron acceptors [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(7): 2007-2012.
- [13] ALINSAFI A, ADOUANI N, BELINE F, et al. Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrifying activated sludge [J]. *Process Biochemistry* 2008, 43(6): 683-689.
- [14] DU R, PENG Y, CAO S, et al. Characteristic of nitrous oxide production in partial denitrification process with high nitrite accumulation [J]. *Bioresour Technol.* 2016, 203: 341-347.
- [15] 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.
- [16] 薛晓燕. 反硝化 SBR 脱氮系统中 N_2O 产生的特性研究[D]. 西安: 长安大学, 2018: 18-19.
XUE Xiaoyan. Characteristics of N_2O production in denitrification SBR denitrification system [D]. Xi'an: Chang'an University, 2018: 18-19.
- [17] HO C M, TSENG S K, CHANG Y J. Simultaneous nitrification and denitrification using an autotrophic membrane-immobilized biofilm reactor [J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2002, 35(6): 481-485.
- [18] 胡博, 何珊, 赵剑强, 等. 搅拌速率对异养反硝化过程 N_2O 产生过程的影响[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(10): 145-148.
HU Bo, HE Shan, ZHAO Jianqiang, et al. Effect of agitation rate on N_2O production in heterotrophic denitrification [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 39(10): 145-148.
- [19] SCHULTHEISS R V, KUEHNI M, GUJER W. Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge [J]. *Water Research*. 1995. 29(1): 215-226.
- [20] 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.
- [21] ALINSAFI A, ADOUANI N, BELINE F, et al. Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrifying activated sludge [J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43(6): 683-689.
- [22] 梁雪, 赵剑强, 高坤, 等. SBBR 工艺反硝化过程中 N_2O 和 NO 的产生情况[J]. *化工环保*, 2017, 37(6): 648-653.
LIANG Xue, ZHAO Jianqiang, GAO Kun, et al. N_2O and NO production in denitrification process of SBBR process [J]. *Chemical Environmental Protection*, 2017, 37(6): 648-653.

- [23] DONG L F, NEDWELLD B, UNDERWOOD G J C, et al. Nitrousoxide formation in the Colneestuary England; the centralrole of nitrite [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(3): 1240-249.
- [24] NG W J, ONG S L, HU J Y. Denitrifying phosphorus removal by anaerobic/anoxic sequencing batch reactor[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(3): 139-146
- [25] SBR 中缺氧颗粒污泥反硝化过程中 PHB 的存储于利用[J]. 环境科学学报, 2011, 31(2): 260-267
Storage and utilization of PHB in denitrification of anoxic granular sludge in SBR[J]. Journal of environmental science, 2011, 31 (2): 260-267
- [26] SCHALK-OTTE S, SEVIOUR R J, KUENEN J G, et al. Nitrous Oxide (N_2O) production by alcaligenes faecalis during feast and famine regimes water[J]. Water Research, 2000, 34(7): 2080-2088.
- [27] 吴永涛, 闫建平, 张瑶, 等. 外碳源投量对亚硝酸盐反硝化过程 N_2O 释放影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(8): 40-44
WU Yongtao, YAN Jianping, ZHANG Yao, et al. Effect of external carbon source input on N_2O release in nitrite denitrification process [J]. Journal of Harbin University of Technology, 2018, 50 (8): 40-44
- [28] 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_2O 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 and pH value on N_2O production in shortcut nitrification and denitrification [J]. China Environmental Science, 2014, 34 (8): 2003-2009
- [29] WANG X, HU M, XIA Y, et al. Pyrosequencing a-nalysis of bacterial diversity in 14 wastewater treatment systems in China[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2012, 78(19): 7042-7047.
- [30] 肖慧慧, 倪晋仁. 城镇污水处理厂活性污泥细菌群落结构特征分析[J]. 应用基础与工程科学学报, 2013, 21(3): 522-531.
XIAO Huihui, NI Jinren. Analysis of bacterial community structure of activated sludge in urban sewage treatment plant [J]. Journal of Applied Foundation and Engineering Science, 2013, 21 (3): 522-531
- [31] LIANG W, YU C, REN H, et al. Minimization of nitrous oxide emission from CASS process treating low carbon source domestic wastewater: Effect of feeding strategy and aeration rate[J]. Bioresource Technology, 2015, 198: 172-180.
- [32] PISHGAR R, DOMINIC A J, SHENG Z Y, et al. Denitrification performance and microbial versatility in response to different selection pressures[J]. Bioresource Technology, 2019(281): 72-83.
- [33] COTHI Kinh, TOSHIKAZU Suenaga, TOMOYUKI Hori, et al. Counter-diffusion biofilms have lower N_2O emissions than co-diffusion biofilms during simultaneous nitrification and denitrification: Insights from depth-profile analysis [J]. Water Research, 2017 (124): 363-371.
- [34] YANG Nuan, ZHAN Guoqiang, LI Daping et al. Complete nitrogen removal and electricity production in *Thauera*-dominated air-cathode single chambered microbial fuel cell[J]. Chemical Engineering Journal, 2019 (356): 506-515.

(编辑 吴海西 沈 波)

(上接第 446 页)

- [15] 王姘, 王泽坚, 朱荣远, 等. 深圳市大剧院—蔡屋围中心区城市更新研究——探讨城市中心地区更新的价值[J]. 城市规划, 2012, 36(1): 39-45.
WANG Hua, WANG Zejian, ZHU Rongyuan, et al. Value of urban renewal in downtown area: A case study of planning and design in Caiwuwei, Shenzhen City[J]. City Planning Review, 2012, 36(1): 39-45.
- [16] 杨晓春, 潘星婷, 余磊. 深圳城市更新中空间控制的实效性—岗厦启示[J]. 城市建筑, 2016(16): 60-64.
YANG Xiaochun, PAN Xingting, YU Lei. The effectiveness of space controlling in urban renewal of Shenzhen: The revelation of Gangxia[J]. Urbanism and Architecture, 2016(16): 60-64.
- [17] 赵亚博, 臧鹏, 朱雪梅. 国内外城市更新研究的最新进展[J]. 城市发展研究, 2019, 26(10): 42-48.
ZHAO Yabo, ZANG Peng, ZHU Xuemei. Latest developments in urban renewal research at domestic and abroad[J]. Urban Development Studies, 2019, 26 (10): 42-48.
- [18] 张京祥, 易千枫, 项志远. 对经营型城市更新的反思[J]. 现代城市研究, 2011, 26(1): 7-11.
ZHANG Jingxiang, YI Qianfeng, XIANG Zhiyuan. Reflection of marketing-oriented urban renewal[J]. Modern Urban Research, 2011, 26(1): 7-11.
- [19] 陶希东. 中国城市旧区改造模式转型策略研究——从“经济型旧区改造”走向“社会型城市更新”[J]. 城市发展研究, 2015, 22(4): 111-116, 124.
TAO Xidong. Model of transformation on urban renewal in China: from “economy old city reconstruction” to “social urban renewal”[J]. Urban Development Studies, 2015, 22(4): 111-116, 124.

(编辑 吴海西 沈 波)