

# 不同电子受体反硝化过程中 C/N 对 N<sub>2</sub>O 产量的影响

尚会来, 彭永臻\*, 张静蓉, 王淑莹

(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: 试验采用 SBR 反应器, 分别考察了不同 C/N 条件下, 以硝酸盐和亚硝酸盐为电子受体的反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 产生情况. 投加乙醇作为反硝化碳源, 以硝酸盐为电子受体时调节 C/N 分别为 0、1.2、2.4、3.5、5.0 和 20, 以亚硝酸盐为电子受体时调节 C/N 分别为 0、1.8、2.4、3.0、4.3、5.2、6.6 和 20.6. 结果发现, 以亚硝酸盐为电子受体时, 最佳 C/N 为 3.0, 此时 N<sub>2</sub>O 产生量为 0.044 mg·L<sup>-1</sup>; 以硝酸盐为电子受体时, 最佳 C/N 为 5.0, 此时 N<sub>2</sub>O 产生量为 0.135 mg·L<sup>-1</sup>, 是以亚硝酸盐为电子受体时的 3 倍. 电子受体类型不同时, N<sub>2</sub>O 产生量的变化趋势类似: 在碳源严重不足时, 反硝化率和 N<sub>2</sub>O 产生量均很低; 碳源相对不足时 N<sub>2</sub>O 产生量增加; C/N 过大时, 虽然反硝化速率很快, 但 N<sub>2</sub>O 产量也急剧增大. 可见, 与全程硝化反硝化工艺相比, 短程硝化反硝化工艺可节省 40% 碳源, 且控制 C/N = 3, 其反硝化过程产生的 N<sub>2</sub>O 远少于全程反硝化.

关键词: 反硝化; 硝酸盐; 亚硝酸盐; C/N; 氧化亚氮

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2007-06

## Effect of C/N Ratio on Nitrous Oxide Production During Denitrification with Different Electron Acceptors

SHANG Hui-lai, PENG Yong-zhen, ZHANG Jing-rong, WANG Shu-ying

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The experiment investigated the nitrous oxide production under different C/N ratios during denitrification, taking nitrate and nitrite as electron acceptor respectively. Ethanol was selected as carbon source. The C/N ratios were 0, 1.2, 2.4, 3.5, 5.0 and 20 when nitrate was taken as electron acceptor and C/N ratios 0, 1.8, 2.4, 3.0, 4.3, 5.2, 6.6, 20.6 when electron acceptor was nitrite. The results indicated that: the optimum C/N ratio was 3.0 taking nitrite as electron acceptor and the N<sub>2</sub>O production was 0.044 mg·L<sup>-1</sup>; the optimum C/N ratio was 5.0 taking nitrate as electron acceptor and the N<sub>2</sub>O production was 0.135 mg·L<sup>-1</sup> which was 3 times higher than that of nitrite as electron acceptor. Though the electron acceptor changed, the trend of N<sub>2</sub>O production was similar: when carbon source was badly insufficient, the production of N<sub>2</sub>O and denitrification rate were both quite small; the N<sub>2</sub>O production increased with the increasing of the quantity of carbon source; when the carbon source was excessive, the N<sub>2</sub>O production sharply raised. Consequently, compared to complete nitrification and denitrification, short-cut nitrification and denitrification could save 40% carbon source. Moreover, controlling C/N = 3 could reduce the production of N<sub>2</sub>O in short-cut nitrification.

**Key words:** denitrification; nitrate; nitrite; C/N ratio; nitrous oxide

N<sub>2</sub>O 是一种重要的温室气体, 可以在污水脱氮过程中释放到大气中<sup>[1]</sup>. 它的温室效应为 CO<sub>2</sub> 的 320 倍, 在大气中性质十分稳定, 寿命长达 120 a, 它可以与同温层的氧原子反应, 生成 NO, 这导致了同温层中臭氧的破坏. 污水脱氮过程是 N<sub>2</sub>O 的一个重要产生源<sup>[2]</sup>, 目前文献报道硝化及反硝化过程均可能产生 N<sub>2</sub>O<sup>[3,4]</sup>. 污水脱氮过程中 N<sub>2</sub>O 的产生也越来越受到人们的关注. 碳源量是反硝化反应的重要影响因素, 据报道它也是影响反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 产量的重要控制参数. 反硝化过程中 C/N 比过低, 严重影响反硝化效率, 而 C/N 比较低时反硝化又不充分, 还有可能导致 N<sub>2</sub>O 产量的大幅升高, 但 C/N 比过高又会造成碳源的浪费, 增加运营成本, 甚至影响

出水水质, 因此控制好反硝化过程中 C/N 比, 使其达到最佳的脱氮效果, 最大化减少 N<sub>2</sub>O 产量具有很重要的研究意义.

短程硝化反硝化作为污水处理新技术, 其特点就是实现 NO<sub>2</sub>-N 的积累, 实现亚硝酸型硝化反硝化. 具有如下优点<sup>[5]</sup>: ①对于活性污泥法, 可节省氧供应量约 25%, 降低能耗; ②节省反硝化所需碳源 40%,

收稿日期: 2008-07-28; 修订日期: 2008-09-16

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划重点项目 (2006BAC19B03); 北京市教委科技创新平台项目 (PXM2008\_014204\_050843); 北京工业大学研究生科技基金项目 (ykj-2007-1063)

作者简介: 尚会来 (1982-), 男, 硕士, 主要研究方向为污水处理过程中温室气体的产生和控制, E-mail: shanghuilai007@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: pyz@bjut.edu.cn

在 C/N 比一定的情况下提高 TN 去除率; ③减少污泥生成量可达 50%; ④减少投碱量; ⑤缩短反应时间, 相应反应器容积减少. 因此短程硝化反硝化成为废水生物脱氮的一个研究热点, 但 Zeng 等<sup>[6]</sup>在研究亚硝酸型同步脱氮除磷工艺过程中发现  $N_2O$  为脱氮过程中的主要气态终产物. Park 等<sup>[7]</sup>同样发现当处理系统中出现  $NO_2^-$ -N 累积时,  $N_2O$  产量较高. 本试验分别针对亚硝酸型反硝化与传统的硝酸型反硝化, 在不同 C/N 比条件下对  $N_2O$  的产量进行了研究.

根据文献报道, 满足完全反硝化的 COD/N 差别很大, 范围为 4~15<sup>[8]</sup>. 国外文献报道的 COD/N 最佳值较低, 范围在 3.4~4<sup>[9]</sup>, 这是因为国外城市污水的有机物含量 COD 在 600~800 mg/L 之间, 至少也有 300~400 mg/L, 污水的可生化性好. 而国内的报道中最佳 COD/N 值都偏高, 在 5~10 之间<sup>[10]</sup>, 主要原因是反硝化可利用的碳源不足. 不同碳源作为电子供体, 其最优的 C/N 比值也各不相同<sup>[11]</sup>. 这是因为反硝化过程中不同碳源类型, 可被微生物利用的碳源多少不尽相同. 本试验考察了采用乙醇作为反硝化外加碳源, 不同电子受体、不同 C/N 比条件下  $N_2O$  的产量情况.

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验用水水质及种泥

试验利用 SBR 反应器和经生活污水长期驯化的污泥, 通过投加  $NaNO_3$  调节反应器中  $NO_3^-$ -N 质量浓度约  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 投加不同量的乙醇作为反硝化碳源, 调节 C/N 比为 0、1.2、2.4、3.5、5.0 和 20. 通过投加  $NaNO_2$  调节反应器中  $NO_2^-$ -N 质量浓度约为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 投加不同量乙醇调节 C/N 比为 0、1.8、2.4、3.0、4.3、5.2、6.6 和 20.6. 试验分别研究不同电子受体, 不同 C/N 比条件下  $N_2O$  的产量情况, 确定硝酸盐和亚硝酸盐为电子受体反硝化时, 以乙醇作为外碳源的最佳 C/N 比及其与  $N_2O$  产量的关系.

### 1.2 试验装置与运行

试验所用反应器为圆柱形 SBR 反应器, 混合液总容积为 6 L, 每周期进水 3 L. 反硝化过程中向反应器中鼓吹高纯氮气, 作用是增强反硝化混合程度和帮助将  $N_2O$  吹脱出混合液. 曝气量为  $60 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , 曝气的同时使用恒温磁力搅拌器提供适度搅拌, 反应器整体密闭, 缺氧阶段的混合气体经干燥除去水分后, 间隔 0.5 h 集于气体采样袋中, 使用气相色谱仪

测定所收气体中的  $N_2O$ , 并用湿式气体流量计测定收集气的体积, 同时在密闭条件下, 取污泥混合液测定溶解性  $N_2O$  (见图 1).

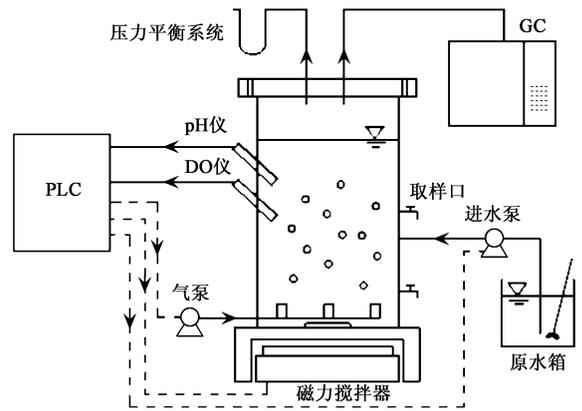


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 DO、pH 值和 ORP 测定

分别使用 Multi340i 型 (WTW 公司) 便携式多功能 DO、pH 值和 ORP 测定反应器中 DO、pH 值和 ORP. 试验中 COD、 $NH_4^+$ -N、 $NO_2^-$ -N、 $NO_3^-$ -N 和 MLSS 的分析方法均采用标准方法<sup>[12]</sup>. TOC 及 TN 使用 multi N/C 3100 型 (Analytik Jena AG 公司) TOC/TN 分析仪测定.

### 1.3.2 $N_2O$ 测定方法

气态  $N_2O$  测定: 采用 6890N 型 (Agilent 公司) 气相色谱仪, HP Plot/分子筛 ( $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 25 \text{ } \mu\text{m}$ ) 毛细管色谱柱测定  $N_2O$ . 色谱条件: 进样口温度  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 炉温  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ECD 检测器  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . 溶解性  $N_2O$  测定: 溶解于活性污泥混合液中的  $N_2O$  采用顶空法测定. 在密闭条件下, 将活性污泥混合液经泥水分离后, 加入 0.5 mL 质量浓度为  $1000 \text{ mg/L}$  的  $HgCl_2$  溶液抑制残余微生物的活性; 于水样上部加入  $N_2$ , 振荡 0.5 h 后, 测定上部气体中的  $N_2O$  浓度. 根据亨利定律计算溶解性  $N_2O$  浓度. 本方法参考 Kimochi 等<sup>[13]</sup>提出的顶空法并进行了适当改进.

## 2 结果与分析

试验通过投加  $NaNO_3$ 、 $NaNO_2$  调节反应器中  $NO_3^-$ -N 和  $NO_2^-$ -N 质量浓度约  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 试验中对反硝化系统的各项水质指标、 $N_2O$  的释放量及混合液中溶解性  $N_2O$  等进行了跟踪测定, 同时, 考察不同

C/N 条件下 N<sub>2</sub>O 的产量情况. 反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 的产量包括两部分, 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 N<sub>2</sub>O. 诸多因素对实际污水处理反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 的产生有影响, 而 C/N 比的影响有着其独特的研究意义.

### 2.1 硝酸盐为电子受体反硝化过程中的 N<sub>2</sub>O 产量

由于控制参数条件相同, 试验首先考察了不外加碳源 (C/N 为 0), 利用内源碳源反硝化和投加较少碳源, 维持 C/N 比为 1.2 和 2.4 时 N<sub>2</sub>O 的产量情况, 图 2 为 C/N 比 1.2 时一周期内释放的和溶解态 N<sub>2</sub>O 的变化规律. 由图 2 可知, 在 120 min 的反硝化中, 释放的 N<sub>2</sub>O 量不断升高, 最终达到了  $2.45 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而溶解态 N<sub>2</sub>O 量先上升后下降, 上升可能是由于反硝化的进行, NO<sub>3</sub>-N 不断地被还原为 NO 和 N<sub>2</sub>O, 导致溶解在混合液中的 N<sub>2</sub>O 量不断上升, 而下降可能是由于反应后期, 氮气吹脱和 N<sub>2</sub>O 还原酶将其还原为氮气的还原作用.

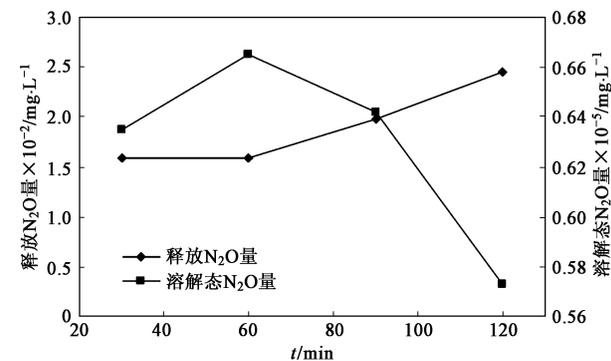


图 2 C/N 比为 1.2 时污水反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 产生情况

Fig. 2 Production of N<sub>2</sub>O with C/N 1.2

图 3 显示了 C/N 比为 0、1.2 和 2.4 条件下, N<sub>2</sub>O 的产量情况、转化率 (转化率指反硝化过程中 N<sub>2</sub>O 产量占去除的 NO<sub>x</sub>-N 量的质量分数) 和比反硝化速率值. 从中可知, 随着 C/N 比的升高, N<sub>2</sub>O 的产量也在升高, 但其绝对数值较小, 这是因为在这 3 种 C/N 条件下, 碳源严重不足, 反硝化进展很慢, 甚至停滞. 从图 3 的比反硝化速率  $[(\text{NO}_x) / (\text{MLSS} \cdot t)]$  可以看出, 随着 C/N 比的升高, 比反硝化速率有明显的升高, 这也说明了反硝化过程中, 碳源的多少是影响反硝化进行的一个重要因素. 从 N<sub>2</sub>O 的转化率来看, C/N 比为 1.2 时最高, 此时系统的 N<sub>2</sub>O 转化率达到 0.4%. 总体来说, 当反硝化碳源严重不足时, 虽

然系统产生的 N<sub>2</sub>O 量和转化率均不高, 但也严重影响了反硝化效果, 3 种 C/N 比条件下的反硝化率分别为 10%、18.44% 和 33.55%.

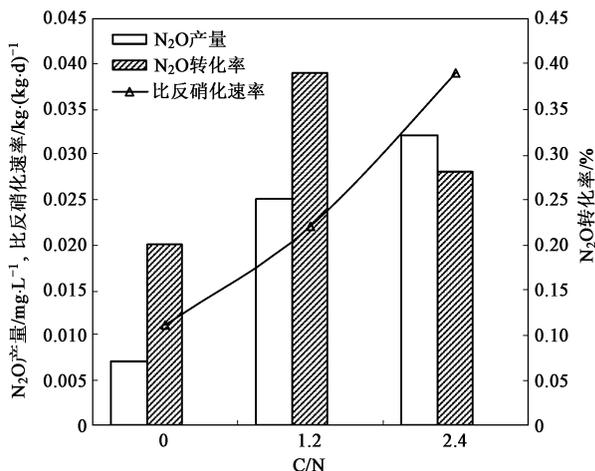


图 3 不同 C/N 比 N<sub>2</sub>O 产生量、转化率和比反硝化速率

Fig. 3 N<sub>2</sub>O output, conversion rate and specific denitrification rate under different C/N

试验利用外加乙醇作为反硝化碳源调节 C/N 比分别为 3.5、5.0 和 20, 考察在这 3 个 C/N 比条件下 N<sub>2</sub>O 产量和转化率等变化规律. 图 4 为这些 C/N 比条件下 N<sub>2</sub>O 产量的变化曲线. 当 C/N 比为 3.5 时, 系统 N<sub>2</sub>O 产量为  $0.227 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 这约是 C/N 比为 1.2 时产量的 10 倍, 而此时系统的碳源并不充足, 反硝化率仅达到了 71%, 反硝化结束的混合液中仍有部分 NO<sub>2</sub>-N. 试验证实利用乙醇作为碳源, C/N 为 5 左右时, 反硝化进行比较充分, 系统碳源基本可以满足反硝化所需, 此时系统的反硝化率达到了 91.41%, 而从图 4 中可以看到, 产生的 N<sub>2</sub>O 量为  $0.135 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 较 C/N 比为 3.5 的要少很多, 证明在反硝化过程中, 如果碳源投加不足, 系统不但反硝化率不高, 还会引起 N<sub>2</sub>O 量的增高, 这可能是由于碳源不足导致系统反硝化进行不彻底. 而当 C/N 比为 5 时, 系统不但有较高的反硝化率, 产生的 N<sub>2</sub>O 量相对也要减少很多. 所以控制适当的 C/N 比对于污水反硝化系统提高反硝化率和减少 N<sub>2</sub>O 产量都是十分必要的. 从图 4 还可以看到 C/N 为 20 时, 系统 N<sub>2</sub>O 产量又有了大幅升高, 达到了  $0.316 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 该变化曲线与 C/N 为 5 的趋势差不多, 基本上都为一条直线. 这说明系统中的碳源充足, 碳源量不再是反硝化的限制因素, 在反硝化的前 30 min 基本上反应已经结束, 此过程的反硝化率达到了 99.29%, N<sub>2</sub>O

也主要产生于前 30 min, 后面变化不大, 所以反应在变化曲线上基本是一条直线。这也说明在反硝化系统中, 碳源充足可以提高反硝化效率, 但碳源过高就会造成碳源的浪费和  $N_2O$  产量的增加, 更进一步说明了控制适当的  $C/N$  比是提高反硝化效率和减少反硝化过程中  $N_2O$  产生的重要措施。

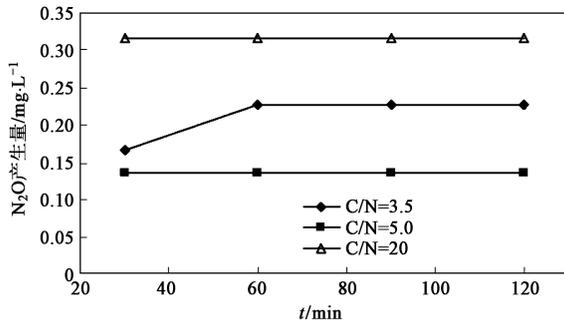


图4  $C/N$  比为 3.5、5.0 和 20 时  $N_2O$  的产量

Fig. 4 Production of  $N_2O$  with  $C/N$  3.5, 5.0 and 20

## 2.2 亚硝酸盐为电子受体反硝化过程中的 $N_2O$ 产量

试验通过投加  $NaNO_2$  调节反应器中  $NO_2^- - N$  质量浓度约为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 投加不同量乙醇调节  $C/N$  比为 0、1.8、2.4、3.0、4.3、5.2、6.6 和 20.6。图 5 为不同  $C/N$  比条件下的  $N_2O$  产量、转化率和比反硝化速率。从中可见, 在  $C/N$  比为 0、1.8 时  $N_2O$  产量均较低, 分别为  $0.0732$  和  $0.0573 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但  $C/N$  比为 0 时  $N_2O$  转化率较高为 2.72%,  $C/N$  比增到 1.8 时转化率迅速下降到了 0.27%。而当  $C/N$  增加到 2.4 时,  $N_2O$  产量和转化率均有所上升, 达到了  $0.120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 0.33%。继续增加  $C/N$  至 3.0 时,  $N_2O$  产量和转化率均达到了最低值, 分别为  $0.0439 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 0.12%。而之后随着  $C/N$  的增加,  $N_2O$  产量和转化率先上升后下降, 在  $C/N$  为 5.2 时达到最高点, 此刻  $N_2O$  产量和转化率达到  $0.659 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 1.93%。当  $C/N$  继续再增加到 20.6 时,  $N_2O$  产量和转化率达到  $0.297 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 0.80%。分析原因可能与  $NO_3^- - N$  为电子受体反硝化过程中  $N_2O$  的产量规律类似, 首先在碳源量极少的时候, 系统的  $N_2O$  产量和转化率均很低, 而随着碳源量的增加, 系统中反硝化碳源出现不足情况 (图 5 中  $C/N$  为 2.4 时), 此刻导致系统的  $N_2O$  产量和转化率有所升高, 而随着碳源继续增加, 最佳的  $C/N$  条件既可以满足系统反硝化需求又可以实现最少的  $N_2O$  产量 (图 5 中  $C/N$  为 3.0 时)。从图 5 中还可以看到,  $C/N > 3.0$  后系统的

比反硝化速率变化不大, 系统可以实现反硝化率 99% 以上。但当  $C/N$  比过高时系统  $N_2O$  产量和转化率先上升后下降, 即  $NO_2^- - N$  为电子受体反硝化过程中  $C/N$  从 3.0 上升到 5.2 后,  $N_2O$  产量转化率大幅升高, 而当  $C/N$  过高  $> 5.2$  后,  $N_2O$  产量转化率又逐渐降低, 但相对产量仍然较高。

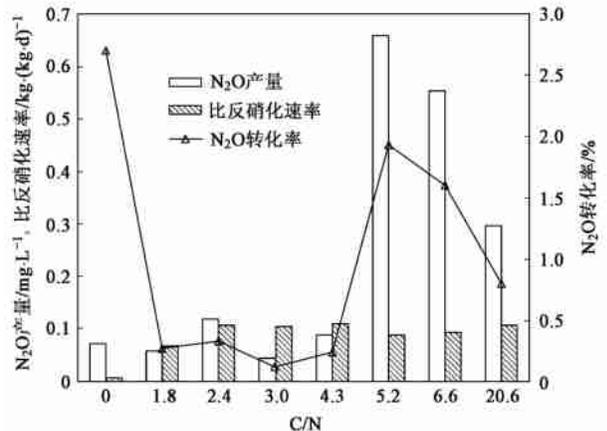


图5 亚硝酸盐为电子受体不同  $C/N$  比下  $N_2O$  产量、转化率和比反硝化速率

Fig. 5  $N_2O$  production,  $N_2O$  conversion rate and the specific denitrification rate under different  $C/N$  ratios taking nitrite as electron acceptor

## 3 讨论

由图 6 得知, 以硝酸盐和亚硝酸盐为不同电子受体, 在不同  $C/N$  比下, 反硝化过程中  $N_2O$  产量和转化率有共同的特点, 即  $N_2O$  的产量随  $C/N$  比的增加出现了 2 个峰 A 和 B, 而且在他们之间会有一个最低点 C, 这个 C 点就是此过程中控制  $N_2O$  产量的最佳  $C/N$  比。以硝酸盐作为电子受体时, A 点以前由于系统碳源量过低, 反硝化率很低, 同时产生的  $N_2O$  量也很低, 这与 Itokawa 等<sup>[16]</sup> 的研究结果相反, 他认为在很低  $C/N$  比条件下, 较高的  $N_2O$  主要产生于内源反硝化, 但是本试验发现通过内源反硝化  $N_2O$  产量很少, 并认为这主要是可利用的有机碳源太少, 反硝化反应无法正常进行, 从而影响了  $NO_3^- - N$  的还原, 进而使得产生的  $N_2O$  量很少。而以亚硝酸盐作为电子受体, 内源反硝化时  $N_2O$  的产量较高, 转化率很高, 这可能是由于  $NO_2^- - N$  具有的毒性作用造成的。Itokawa 等<sup>[16]</sup> 认为硝酸盐作为电子受体且  $C/N < 3.5$  时, 有 20% ~ 30% 的进水总氮以  $N_2O$  的形式释放了, 而本试验发现  $N_2O$  的转化率均不高, 这也说

明在污水脱氮过程中较高的 N<sub>2</sub>O 主要来源于硝化过程. 从试验数据中还可以看到, 随着 C/N 比的增加比反硝化速率也在增加, C/N 在 3.5 左右时 N<sub>2</sub>O 转化率最高, 分别为 0.227 mg·L<sup>-1</sup> 和 0.83%. 在 5.0 左右时最低, 产生量和转化率分别为 0.135 mg·L<sup>-1</sup> 和 0.41%. 这是因为 C/N 为 3.5 碳源不充分, 造成反硝化不彻底, N<sub>2</sub>O 产量增高, C/N 为 5.0 左右时碳源充足, N<sub>2</sub>O 产量最少. 但当 C/N 比为 20 时比反硝化速率反而有小幅的下降, 此刻 N<sub>2</sub>O 的产量也有较大的跃升, 说明碳源的过高波动也会导致 N<sub>2</sub>O 产量增加. 在以亚硝酸盐作为电子受体时得到了同样的结论, 最佳 C/N 出现在 3.0 左右, 产量为 0.044 mg·L<sup>-1</sup>. 可以看出控制在最佳 C/N 时, 亚硝酸盐作为电子受体确实节约了 40% 左右的碳源量, 且 N<sub>2</sub>O 产量远小于硝酸盐型反硝化过程. 但当 C/N 不充足时 (C/N=2.4), 其 N<sub>2</sub>O 产量最高值却是硝酸盐作为电子受体 C/N 不充足 (C/N=3.5) 时的 1.89 倍.

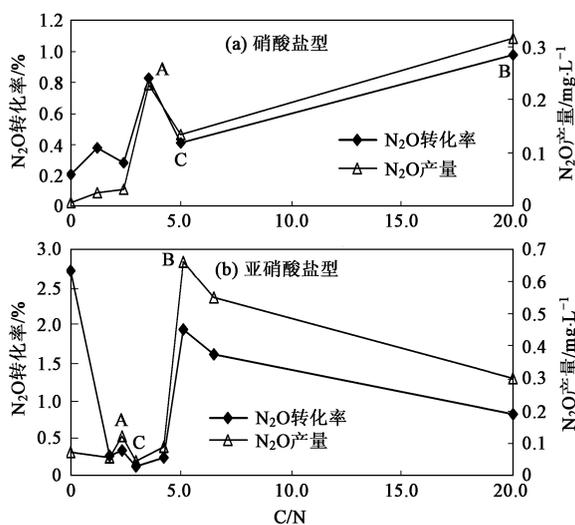


图6 不同电子受体不同 C/N 比条件下 N<sub>2</sub>O 的产生量和转化率的变化规律

Fig.6 Variation of N<sub>2</sub>O production and conversion rate under different C/N ratio and different electron acceptor

对由于碳源不足引起 N<sub>2</sub>O 产量增高, 不同学者有不同的解释, Otte 等<sup>[14]</sup> 认为由于 N<sub>2</sub>O 还原酶竞争电子的能力最弱, 在电子供体匮乏时, 其活性就受到了抑制, 从而导致了 N<sub>2</sub>O 的积累和释放. Greenberg 等<sup>[15]</sup> 认为反硝化过程中会有些特殊的菌种, 他们没有 N<sub>2</sub>O 还原酶系统, 其代谢终产物就是 N<sub>2</sub>O, 从而也导致了低 C/N 比条件下 N<sub>2</sub>O 的增多. Itokawa 等<sup>[16]</sup> 认为硝酸盐作为电子受体时, 低 C/N 一方面使得反硝

化进行不彻底, 另一方面电子供体缺乏导致了亚硝酸盐的积累, 亚硝酸盐对反硝化的酶系统产生毒害效应, 抑制了 N<sub>2</sub>O 还原酶. 由图 7 可知, 在硝酸盐作为电子受体的试验过程中确实也发现, 在碳源不足时容易产生亚硝酸盐积累的结论. 反硝化 60 min 后, 系统的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 基本都小于 1 mg/L, 而此时系统主要以亚硝酸盐积累为主, 投加的外碳源大部分也被消耗, COD 降至 69 mg/L, 随后由于碳源不足, COD 变化不大, 这导致了系统中亚硝酸盐的积累, 从而抑制了 N<sub>2</sub>O 还原酶, 导致了 N<sub>2</sub>O 产量的提高. 加之以亚硝酸盐作为电子受体时不同 C/N 比下反硝化过程 N<sub>2</sub>O 产生情况的研究, 笔者也认为亚硝酸盐的抑制作用是碳源不足情况下导致 N<sub>2</sub>O 产量增加的主要原因, 但具体机制还需要学者们进一步的研究.

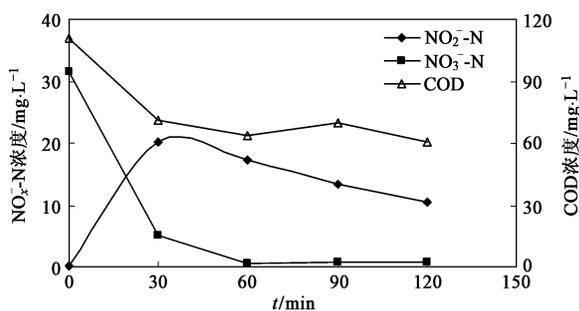


图7 C/N 比为 3.5 时一周期内 NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N 和 COD 的变化曲线

Fig.7 Variations of NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N and COD during C/N 3.5 one cycle

## 4 结论

(1) C/N 是影响反硝化 N<sub>2</sub>O 产量的重要因素, 利用内源碳源反硝化时, 以硝酸盐作为电子受体产生的 N<sub>2</sub>O 量较少, 以亚硝酸盐作为电子受体时产生量较高.

(2) 无论以硝酸盐还是亚硝酸盐作为电子受体在不同 C/N 比条件下反硝化, 随 C/N 的增加 N<sub>2</sub>O 的产量和转化率都会出现 2 个峰, 一个是碳源不充足时, 另一个是碳源过高时, 控制 N<sub>2</sub>O 产量最少的最佳 C/N 就在两峰间. 试验发现以乙醇作为外加碳源, 分别以硝酸盐和亚硝酸盐作为电子受体反硝化的最佳 C/N 分别为 5.0 和 3.0.

(3) 控制在最佳 C/N 条件下, 与硝酸盐型反硝化相比, 亚硝酸盐型反硝化可节省 40% 碳源, 并且 N<sub>2</sub>O 产量远少于硝酸盐型反硝化, 但当碳源不充足 (C/N=2.4) 时, 其 N<sub>2</sub>O 产量最高值却是硝酸盐型 (C/N=

### 3.5) 的 1.89 倍。

(4) 硝酸盐作为电子受体时,在 C/N 较低条件下,由于碳源缺乏容易导致亚硝酸盐的积累,这可能是 C/N 比较低时  $N_2O$  产量较高的一个原因,这也说明此时  $NO_2^- - N$  的还原成为反硝化的限速步骤。

#### 参考文献:

- [ 1 ] IPCC. Climate change: the science of climate change [ M ]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [ 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, Zheng H, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater [ J ]. Water Science and Technology, 1992, **26**(5-6): 1027-1036.
- [ 4 ] Zheng H, Hanaki K, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater [ J ]. Water Science and Technology, 1994, **30**(6): 133-141.
- [ 5 ] 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): 9-31.
- [ 6 ] Zeng R J, Lemaire R, Yuan Z, *et al.* Simultaneous nitrification, denitrification and P removal in a lab-scale sequencing batch reactor [ J ]. Journal of Biotechnology and Bioengineering, 2003, **84**(2): 170-178.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] 李晓晨, 杨敏, 袁丽梅. 城市污水高效低耗生物脱氮工艺研究 [ J ]. 江苏环境科技, 2003, **16**(3): 1-3.
- [ 9 ] Her J J, Huang J S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough [ J ]. Bioresource Technology, 1995, **54**(1): 45-51.
- [ 10 ] 侯红娟, 王洪洋, 周琪. 进水 COD 浓度及 C/N 值对脱氮效果的影响 [ J ]. 中国给水排水, 2005, **12**(21-12): 19-23.
- [ 11 ] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术 [ M ]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998.
- [ 12 ] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [ M ]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [ 13 ] 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 Bieng, 1998, **86**: 202-206.
- [ 14 ] Otte S, Grobber N G, Robertson L A, *et al.* Nitrous oxide production by *Alcaligenes faecalis* under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions [ J ]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, **62**(7): 2421-2426.
- [ 15 ] Greenberg E P, Becker G E. Nitrous oxide as end product of denitrification by strains of fluorescent pseudomonads [ J ]. Can J Microbiol, 1977, (23): 903-907.
- [ 16 ] Itokawa H, Hanaki K. Nitrous oxide production in high loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition [ J ]. Water Research, 2001, **35**(3): 657-664.