

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.09.006

# 生物活性炭对 SBR 生物脱氮过程中 $N_2O$ 产生的影响

吴 青<sup>1,2,3</sup>, 贾 炎<sup>1,2,3</sup>, 崔延瑞<sup>1,2,3</sup>, 鲍林林<sup>1,2,3</sup>, 马凯丽<sup>1,2,3</sup>,  
康 威<sup>1,2,3</sup>, 张恒涛<sup>4</sup>, 邹旭艳<sup>4</sup>

(1. 河南师范大学环境学院 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南 新乡 453007;  
2. 河南师范大学 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007; 3. 河南师范大学  
河南省水处理关键技术国际联合实验室, 河南 新乡 453007; 4. 中国石油天然气管道工程  
有限公司, 河北 廊坊 065000)

**摘 要:** 为考察生物活性炭(BAC)对不同 C/N 值废水脱氮过程中  $N_2O$  产生的影响,在序批式活性污泥反应器(SBR)中加入活性炭形成 SBR<sub>BAC</sub>,并与活性污泥 SBR(SBR<sub>AS</sub>)进行了比较。以甲醇为碳源配制人工废水,控制进水 C/N 值分别为 3、6 和 9,在室温(15~27℃)条件下同步运行两个反应器,并测定  $N_2O$ 、 $NH_4^+-N$ 、 $NO_3^--N$ 、 $NO_2^--N$  和 TN 浓度变化,分析 BAC 影响  $N_2O$  产生的机制。在控制混合液 DO 为 2.0~3.0 mg/L 条件下,C/N 值为 3 时 BAC 对  $N_2O$  的产生没有影响,C/N 值为 6 时 BAC 可以减少  $N_2O$  产生,C/N 值为 9 时 BAC 导致  $N_2O$  浓度增加;BAC 的存在促进了同步硝化反硝化(SND)的进行,进而影响  $N_2O$  的产生;C/N 值是影响脱氮效果和  $N_2O$  产生的重要因素,COD 下降拐点处复杂的反应环境为 SND 提供了必要条件,BAC 能够强化该拐点处的反应条件。

**关键词:** 生物活性炭; 序批式活性污泥反应器; 同步硝化反硝化;  $N_2O$ ; C/N 值

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)09-0033-08

## Effects of BAC on $N_2O$ Production during Biological Nitrogen Removal Process in SBR under Different C/N Ratios

WU Qing<sup>1,2,3</sup>, JIA Yan<sup>1,2,3</sup>, CUI Yan-rui<sup>1,2,3</sup>, BAO Lin-lin<sup>1,2,3</sup>, MA Kai-li<sup>1,2,3</sup>,  
KANG Wei<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Heng-tao<sup>4</sup>, ZOU Xu-yan<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control <Ministry of Education>, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 2. Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 3. Henan Province International Joint Laboratory on Key Techniques in Water Treatment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 4. China Petroleum Pipeline Engineering Corporation, Langfang 065000, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of biological activated carbon (BAC) on  $N_2O$  production in biological nitrogen removal process for different C/N ratio wastewater, activated carbon was

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51908199); 河南省自然科学基金资助项目(182300410154); 河南师范大学  
国家级项目培育基金资助项目(2017PL14); 中国博士后科学基金资助项目(2019M652547)  
通信作者: 崔延瑞 E-mail: yanruicui@yeah.net

added to sequencing batch reactor (SBR) to form BAC-SBR ( $\text{SBR}_{\text{BAC}}$ ), and compared with activated sludge SBR ( $\text{SBR}_{\text{AS}}$ ). At room temperature of 15–27 °C, methanol was used as the carbon source to prepare artificial wastewater, the influent C/N ratio was adjusted to be 3, 6 and 9 respectively, and the two reactors were operated simultaneously. The concentrations of  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  and TN were measured. And also the mechanism of BAC affecting  $\text{N}_2\text{O}$  production was analyzed. The experimental results showed that when DO in mixed liquid was controlled at 2.0–3.0 mg/L, and C/N ratio was 3, BAC had no effect on  $\text{N}_2\text{O}$  production; when the C/N ratio was 6, BAC could reduce  $\text{N}_2\text{O}$  production; and when the C/N ratio was 9, BAC led to an increase in  $\text{N}_2\text{O}$  concentration. The presence of BAC promoted simultaneous nitrification and denitrification (SND), which affected the production of  $\text{N}_2\text{O}$ ; C/N ratio of wastewater was an important factor that affected the effect of denitrification and  $\text{N}_2\text{O}$ . The complex reaction environment at the inflection point of COD decline provided the necessary conditions for SND, and BAC could strengthen the reaction conditions at this inflection point.

**Key words:** biological activated carbon (BAC); sequencing batch reactor (SBR); simultaneous nitrification and denitrification (SND);  $\text{N}_2\text{O}$ ; C/N ratio

污水脱氮处理对遏制环境水体富营养化起到了重要作用,但在此过程中会产生氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ )<sup>[1]</sup>。 $\text{N}_2\text{O}$ 是一种极强的温室气体,增温潜能是 $\text{CO}_2$ 的150~320倍<sup>[2]</sup>,是 $\text{CH}_4$ 的4~30倍<sup>[3]</sup>,被认为是21世纪对臭氧层最严重的威胁之一。近年来大气中的 $\text{N}_2\text{O}$ 浓度以每年0.3%的比例增加<sup>[4]</sup>。污水生物脱氮过程是造成 $\text{N}_2\text{O}$ 浓度增长的一个重要人为源,随着污水处理厂的扩建和污水处理量的增加,该过程的 $\text{N}_2\text{O}$ 释放量呈现日益增高的趋势<sup>[5-8]</sup>。为降低人为活动对生态平衡的破坏,保护自然环境的稳定,开展控制污水处理过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的研究具有重要意义。研究表明,硝化<sup>[9-10]</sup>、反硝化<sup>[11-12]</sup>、同步硝化反硝化(SND)<sup>[13]</sup>过程都有 $\text{N}_2\text{O}$ 产生。但新建和大规模改造脱氮工艺面临很多困难,在已有设施基础上,通过低成本改造提高脱氮效果,从而降低 $\text{N}_2\text{O}$ 产生量,无疑更具有应用前景。

生物活性炭(BAC)投放方便,容易与水分离。BAC利用活性炭多孔、比表面积大、吸附能力强等特点,能够有效截留有机物和微生物,并在其表面形成生物膜。活性炭对有机物的吸附/解吸能力<sup>[14-16]</sup>有利于提高基质的降解速度和效率,微孔结构和表面生物膜有利于形成不同浓度的溶解氧(DO)环境,具备促进污水SND脱氮的条件<sup>[17]</sup>。许多研究表明SND能有效削减 $\text{N}_2\text{O}$ 产生量<sup>[8]</sup>,但是有关BAC对硝化、反硝化过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的影响尚没有报道。

顺序式的硝化、反硝化(SQND)是传统的脱氮工艺,硝化和反硝化阶段区分清晰。C/N值是影响

硝化与反硝化反应的重要因素<sup>[18]</sup>。为此,拟探究不同C/N值条件下SBR反应器SQND过程中BAC对 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的影响,通过分析不同反应器的脱氮机制,深刻认识BAC在脱氮过程中的作用和影响 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的机制,从而为开发低 $\text{N}_2\text{O}$ 排放的污水脱氮处理新技术提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验采用人工配水,向自来水中投加 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 分别作为氮源和磷源,投量分别为 $(100 \pm 5)$ 、30 mg/L;加入 $\text{NaHCO}_3$ 调节pH值为 $8.2 \pm 0.1$ ;以甲醇作为碳源,控制进水C/N值分别为3、6和9。

实验所用污泥取自某城市污水处理厂二沉池,在实验前经过两周培养驯化,对COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率均达到90%以上。

实验采用柱状颗粒活性炭,直径为4 mm,堆积密度为600 g/L,使用前用蒸馏水反复清洗以去除其表面杂质。

### 1.2 实验装置及运行

自制长方槽形SBR反应器见图1,长为17.4 cm,宽为12.1 cm,高为21.8 cm,有效容积为3 L。对比实验采用形状、运行条件、运行方式均相同的两个反应器,其中加入活性污泥的反应器命名为 $\text{SBR}_{\text{AS}}$ ,加入“活性污泥+BAC”的反应器命名为 $\text{SBR}_{\text{BAC}}$ 。 $\text{SBR}_{\text{AS}}$ 中加入1 L活性污泥, $\text{SBR}_{\text{BAC}}$ 中加入1 L活性污泥和200 g活性炭,每周期进水均为1 L,在液面下固定回流泵实现搅拌功能,将曝气头置于

反应器底部进行曝气,曝气流量为9.0 L/h,混合液DO为2.0~3.0 mg/L,每天运行2个周期,每周期12 h(瞬时进水,曝气搅拌8 h,搅拌2 h,静置1.5 h,排水0.5 h)。实验装置封闭,只保留出气口。以甲醇作为外加碳源,曝气结束后,将2 mL浓度为1%的甲醇溶液混合于100 mL自来水中,采用高位水槽连续投加至搅拌结束。

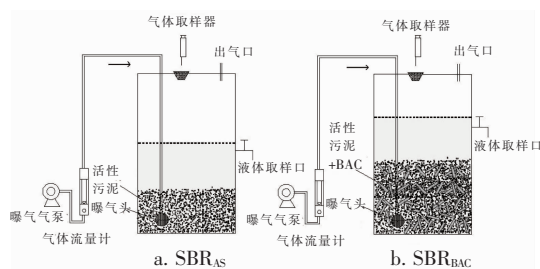


图1 SBR装置示意

Fig.1 Schematic diagram of SBR set-up

### 1.3 分析方法

COD采用快速消解分光光度法测定; $NH_4^+ - N$ 采用水杨酸分光光度法测定; $NO_3^- - N$ 采用紫外分光光度法测定; $NO_2^- - N$ 采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定。

$N_2O$ 利用注射器进行采集,取样前排空注射器,两次取样排空后,第三次取样进行测定,每次取气50 mL,取完后注入铝箔气样袋中保存,实验当天完成分析。 $N_2O$ 浓度使用Agilent 7890B气相色谱仪测定,色谱柱为HP-PLOTQ/分子筛。色谱条件:进样口温度为120℃,柱温箱为50℃, $N_2O$ 浓度用电子捕获检测器(ECD)测定,检测器温度为300℃,载气为高纯氮气,尾吹气为氩-甲烷。

每个条件的实验重复进行三次。

### 1.4 单周期 $N_2O$ 释放总量计算

利用 $N_2O$ 浓度与曝气量和反应器上部空间体积计算单周期 $N_2O$ 释放总量,方法见式(1)。

$$W_{N_2O} = C_{N_2O} \times Q \times \Delta t + V_{\text{空间}} \times C_{\text{平均}} \quad (1)$$

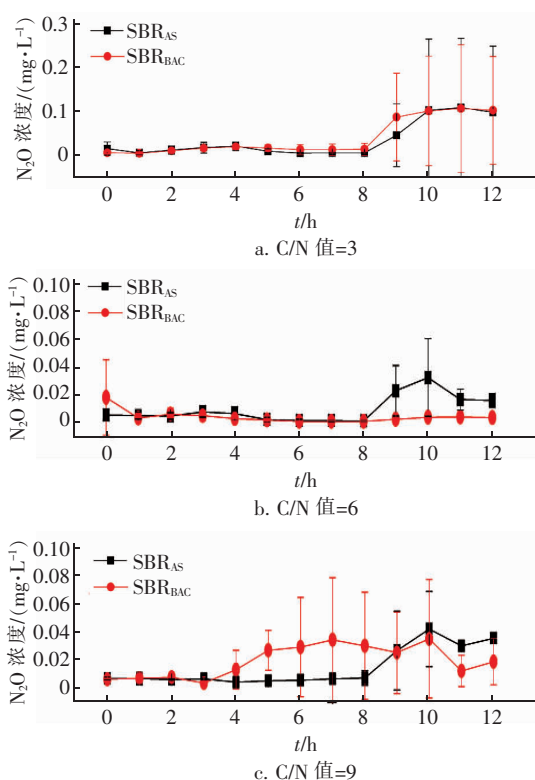
式中: $W_{N_2O}$ 为 $N_2O$ 释放总量,mg; $C_{N_2O}$ 为 $N_2O$ 浓度,mg/L; $Q$ 为曝气流量,L/h; $\Delta t$ 为取样时间间隔,h; $V_{\text{空间}}$ 为反应器上部空间体积,L; $C_{\text{平均}}$ 为搅拌和静置阶段 $N_2O$ 平均浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱氮过程中 $N_2O$ 浓度和释放总量变化

为探究BAC对SBR硝化、反硝化脱氮过程中 $N_2O$ 产生的影响,分别测定C/N值为3、6、9时

SBR<sub>AS</sub>和SBR<sub>BAC</sub>单周期 $N_2O$ 浓度随时间的变化,结果如图2所示。可知不同C/N值条件下,SBR<sub>AS</sub>中 $N_2O$ 浓度变化规律相似,硝化阶段(0~8 h)产生浓度都较低,反硝化阶段(8~10 h)产生浓度提高。其中,C/N值为3时,反应10 h后达到0.1 mg/L,产生浓度最高;C/N值为6和9时,反应10 h后分别为0.033、0.042 mg/L,产生浓度较低。SBR<sub>BAC</sub>反应器 $N_2O$ 浓度受C/N值变化的影响较大,C/N值为3时与SBR<sub>AS</sub>反应器相似,C/N值为6时 $N_2O$ 浓度比SBR<sub>AS</sub>有大幅下降,C/N值为9时,4 h后 $N_2O$ 浓度开始上升,比SBR<sub>AS</sub>有大幅提高。

图2 不同C/N值条件下SBR<sub>AS</sub>和SBR<sub>BAC</sub>中 $N_2O$ 浓度变化Fig.2 Changes of  $N_2O$  concentration in SBR<sub>AS</sub> and SBR<sub>BAC</sub> under different C/N ratios

分析原因,C/N值为3时碳源浓度较低,并且反硝化阶段供给的外加碳源量低于理论需求量,因此,反应器内可利用的碳源不足,电子供体缺失是 $N_2O$ 产生量增多的主要原因。Itokawa等<sup>[19]</sup>曾报道间歇曝气反应器的C/N值<3.5时,进水中氮转化为 $N_2O$ 的比例会提高。SBR<sub>AS</sub>和SBR<sub>BAC</sub>中 $N_2O$ 浓度变化基本一致,表明两个反应器运行情况相似,都受到碳源不足的影响。

C/N 值为 6 时,  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  中  $\text{N}_2\text{O}$  浓度比 C/N 值为 3 时明显下降, 表明碳源增加起到了抑制  $\text{N}_2\text{O}$  产生的效果, 碳源是反硝化阶段  $\text{N}_2\text{O}$  产生量的重要影响因素<sup>[20]</sup>。  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中  $\text{N}_2\text{O}$  浓度低于  $\text{SBR}_{\text{AS}}$ , 表明除了受到碳源增加的影响外, 还存在其他原因。

C/N 值为 9 时,  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  中  $\text{N}_2\text{O}$  浓度变化与 C/N 值为 6 时大致相当。表明 C/N 值  $>6$  以后, 碳源不再是影响反硝化阶段  $\text{N}_2\text{O}$  产生的主要因素。  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中  $\text{N}_2\text{O}$  浓度产生规律发生较大变化, 4 h 后开始升高, 且持续高于  $\text{SBR}_{\text{AS}}$ , 而反硝化阶段则略低于  $\text{SBR}_{\text{AS}}$ , 再次表明  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中存在其他机理。

对两个反应器单周期  $\text{N}_2\text{O}$  释放总量进行计算, 当 C/N 值为 3、6 和 9 时,  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  的  $\text{N}_2\text{O}$  释放总量分别为 0.81、0.52 和 0.52 mg, C/N 值为 3 时的  $\text{N}_2\text{O}$  释放总量高于 C/N 值为 6 和 9 的, 表明低 C/N 值下产生了更多的  $\text{N}_2\text{O}$ ; C/N 值为 6 和 9 的  $\text{N}_2\text{O}$  释放总量相当, 表明 C/N 值  $>6$  以后, 碳源不再是影响  $\text{N}_2\text{O}$  产生的主要因素。对于  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$ , C/N 值为 3 时  $\text{N}_2\text{O}$  释放总量为 0.76 mg, 与  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  相当, 表明 BAC 对  $\text{N}_2\text{O}$  产生没有影响; C/N 值为 6 时  $\text{N}_2\text{O}$  释放总量为 0.34 mg, 与  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  相比有明显下降, 表明除受到碳源增加的影响外, 还存在其他原因; C/N 值为 9 时  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中  $\text{N}_2\text{O}$  释放总量为 1.43 mg, 有明显升高, 再次表明  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中存在其他机理。

综上所述, 碳源是影响  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  硝化、反硝化脱氮  $\text{N}_2\text{O}$  产生的主要因素, C/N 值为 3 时会产生较多的  $\text{N}_2\text{O}$ , BAC 对  $\text{N}_2\text{O}$  的产生没有影响; C/N 值为 6 时, BAC 可以减少  $\text{N}_2\text{O}$  产生; C/N 值为 9 时, BAC 导致  $\text{N}_2\text{O}$  浓度增加。由此可见, BAC 存在其他脱氮机理, 进而影响  $\text{N}_2\text{O}$  的产生。

## 2.2 $\text{SBR}_{\text{AS}}$ 和 $\text{SBR}_{\text{BAC}}$ 氮素转化分析

为分析 BAC 对硝化、反硝化脱氮过程  $\text{N}_2\text{O}$  产生的影响, 跟踪测定不同 C/N 值条件下两个反应器中氮浓度的变化, 结果如图 3 所示。

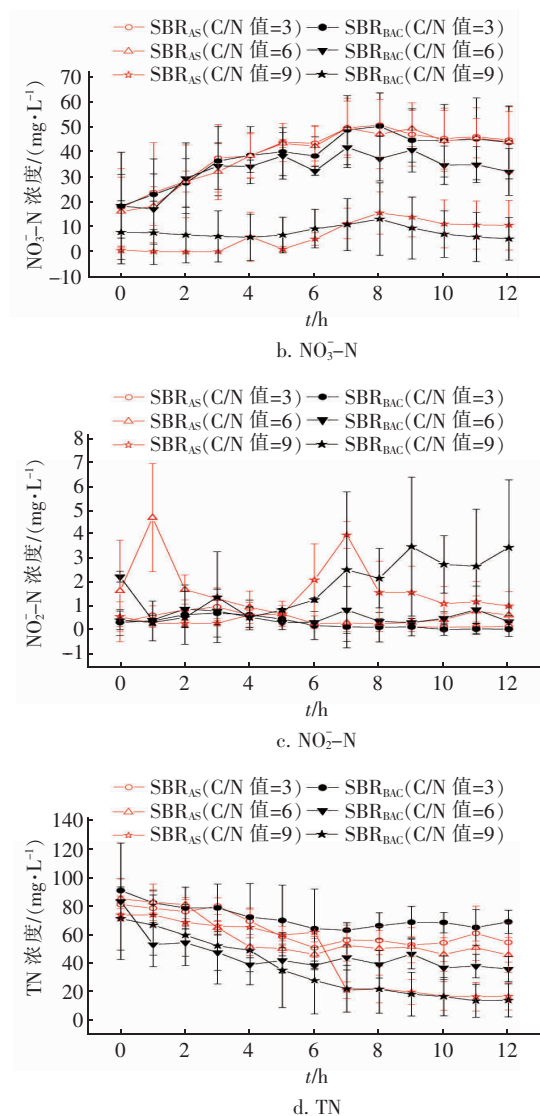
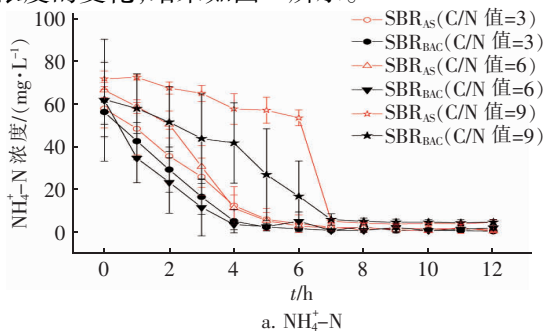


图3 不同 C/N 值条件下  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  和  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中氮浓度变化

Fig. 3 Changes of nitrogen concentration in  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  and  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  under different C/N ratios

由图 3 可知, C/N 值为 3 时,  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  和  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度变化曲线基本重合, 表明低浓度碳源条件下两个反应器的硝化反应过程基本一致, 也验证了 2.1 节 C/N 值为 3 时 BAC 对  $\text{N}_2\text{O}$  产生没有影响的实验结果。C/N 值为 6 时, 反应初期  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度下降比 C/N 值为 3 时变缓, 是由于在碳源浓度增高条件下硝化菌受到好氧异养菌竞争 DO 的影响<sup>[19]</sup>, 硝化反应速度下降。反应初期  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度比  $\text{SBR}_{\text{AS}}$  明显下降, 显示 BAC 削弱了碳源的影响, 观察图 3 中  $\text{NO}_3^--\text{N}$  浓度变化, 4 h 后  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  开始低于  $\text{SBR}_{\text{AS}}$ , 表明  $\text{SBR}_{\text{BAC}}$  中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  消失原因不是经硝化过程转化为  $\text{NO}_3^--\text{N}$ ,

进一步比较相同时间点 TN 浓度变化,显示存在氮损失,表明存在 SND 现象。BAC 具有微孔结构,形成的好氧/厌氧/缺氧微环境和表面附着的有机物为 SND 的顺利进行提供了有利条件<sup>[17]</sup>。因此,C/N 值为 6 条件下  $SBR_{BAC}$  中  $N_2O$  产生浓度下降的原因是 BAC 促进了 SND。C/N 值为 9 时, $SBR_{AS}$  和  $SBR_{BAC}$  中  $NH_4^+ - N$  浓度变化都表现出与 C/N 值为 6 时相似的现象,但下降趋势更缓慢,验证了碳源对硝化反应的影响,同时再次证明  $SBR_{BAC}$  中存在 SND 现象。

由图 3 中  $NO_3^- - N$  浓度的变化可知,C/N 值为 3 时  $SBR_{AS}$  和  $SBR_{BAC}$  中  $NO_3^- - N$  曲线基本重合,并且缓慢上升,表明低碳源条件下两个反应器的硝化过程基本一致,硝化反应进行顺利。C/N 值为 6 时  $SBR_{BAC}$  中  $NO_3^- - N$  曲线从 4 h 开始至反应结束一直低于  $SBR_{AS}$ ,TN 浓度变化也表现出同样的规律,表明  $SBR_{BAC}$  中发生了 SND。C/N 值为 9 时  $SBR_{AS}$  和  $SBR_{BAC}$  中  $NO_3^- - N$  浓度都较低,经分析,导致  $NO_3^- - N$  浓度降低的原因有两个:①硝化反应效果差;②SND 进展顺利未发生  $NO_3^- - N$  积累。分析 C/N 值为 9 时 TN 浓度曲线,可知 6 h 前  $SBR_{AS}$  中硝化阶段的 TN 较高,未发生脱氮,表明  $SBR_{AS}$  中是由原因①导致  $NO_3^- - N$  浓度低。高浓度碳源条件下,好氧异养菌对 DO 的竞争是硝化反应效果差的主要原因。C/N 值为 9 时  $SBR_{BAC}$  中 TN 浓度持续下降,表明发生了 SND, $SBR_{BAC}$  中  $NO_3^- - N$  浓度低是由原因②导致。故 C/N 值为 9 时,虽然  $SBR_{AS}$  和  $SBR_{BAC}$  中  $NO_3^- - N$  曲线接近,但是由于不同反应器中氮的转化机制不同, $NO_3^- - N$  曲线下降的原因也不同。

由  $NO_2^- - N$  浓度变化可知, $NO_2^- - N$  产生浓度较低,但是  $SBR_{AS}$  和  $SBR_{BAC}$  中  $NO_2^- - N$  浓度变化区别明显。C/N 值为 3 时其曲线基本重合,与前面的分析相同,不再赘述。C/N 值为 6 时,由于碳源浓度提高,好氧异养菌活性增强,在与硝化菌争夺 DO 的竞争占据优势, $SBR_{AS}$  中硝化速度降低,在 1 h 处  $NO_2^- - N$  发生积累,有一个小的波动,随后消失,图 3 中显示 2 h 后  $NO_3^- - N$  浓度上升,表明这个波动是由硝化过程变缓引起的。 $SBR_{BAC}$  中  $NO_2^- - N$  浓度持续较低,结合  $NO_3^- - N$  和 TN 浓度都较低的结果,表明  $SBR_{BAC}$  中存在 SND,未出现  $NO_2^- - N$  积累。C/N 值为 9 时,碳源浓度较高, $SBR_{AS}$  中由于好氧异养菌的竞争,硝化菌活性受到抑制, $NO_2^- - N$

浓度在 6 h 后才开始上升,对应的  $NH_4^+ - N$  浓度在 6 h 以后出现明显下降,表明较高浓度的碳源延缓了硝化过程的进行。进一步分析发现, $SBR_{AS}$  中的  $NO_3^- - N$  浓度在 6 h 后并未显著上升,表明  $NO_2^- - N$  未转化为  $NO_3^- - N$ ,结合 TN 浓度在 6 h 后下降的现象,认为 C/N 值为 9 时  $SBR_{AS}$  中也发生了 SND。6 h 以后  $SBR_{BAC}$  中  $NO_2^- - N$  浓度开始升高,表明氨氮的转化在  $NO_2^- - N$  环节有积累, $NO_2^- - N$  可以进一步转化为  $N_2O$ 、 $NO_3^- - N$  或  $N_2$ 。一般认为,硝化作用由两类不同的细菌完成:在好氧条件下,先由氨氧化细菌(AOB)将氨氮氧化为亚硝酸盐氮,即亚硝化作用,然后再由亚硝酸盐氧化菌(NO)将亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐氮。当系统 DO 浓度不足时,AOB 可以  $NO_2^- - N$  为电子受体而还原为  $N_2O$ 。C/N 值为 9 条件下, $SBR_{BAC}$  中 BAC 吸附较多有机物,BAC 微环境中好氧异养菌占据竞争优势,造成 DO 较低的微环境,从而促进了反硝化作用,增加了  $N_2O$  的释放潜能,这与报道一致<sup>[13,20]</sup>。图 2 中 C/N 值为 9 时  $SBR_{BAC}$  的  $N_2O$  产生浓度上升出现更早、持续时间更长的实验结果证明了以上分析,也表明此时两个反应器中的氮去除机制有较大差别。

观察图 3 中的 TN 曲线,C/N 值为 3 时基本重合,表明低碳源条件下 BAC 影响不大,两个反应器的硝化、反硝化脱氮过程基本一致。C/N 值为 6 时, $SBR_{AS}$  反应器在 2 h 后出现 TN 下降, $SBR_{BAC}$  反应器 1 h 后就出现了下降,表明 SND 现象在两个反应器中都存在,整个周期  $SBR_{AS}$  的 TN 浓度比  $SBR_{BAC}$  高,表明  $SBR_{AS}$  中的 SND 效果比  $SBR_{BAC}$  差。C/N 值为 9 时  $SBR_{AS}$  中 TN 浓度在 6 h 后开始下降,比 C/N 值为 6 时滞后, $SBR_{BAC}$  中 TN 浓度的下降也比 C/N 值为 6 时缓慢,显示碳源浓度过高不利于 SND。有研究表明 SND 能够减少  $N_2O$  产生<sup>[8]</sup>,也有研究表明在缺氧条件下 SND 会产生更多的  $N_2O$ <sup>[13]</sup>,表明在不同 DO 条件下 SND 过程的  $N_2O$  产生趋势是不同的。结合图 2 可知,本实验条件下, $SBR_{BAC}$  反应器在 C/N 值为 9 时以转化为  $N_2O$  为主。因此可以得出结论,碳源浓度对 SND 反应具有重要影响,C/N 值为 6 条件下,活性污泥也可以发生 SND,并减少  $N_2O$  的排放;BAC 由于具有吸附作用,能够产生好氧/厌氧/缺氧微环境,可在较宽的 C/N 值范围内实现 SND,但是 C/N 值过高会导致 BAC

缺氧微环境较严重, SND 也会有较多  $N_2O$  产生。

综上所述, C/N 值是影响脱氮效果和  $N_2O$  产生的重要因素, BAC 能够促进 SND 反应, 进而影响  $N_2O$  的产生。

### 2.3 SBR<sub>AS</sub>和SBR<sub>BAC</sub>去除有机物比较

为进一步认识碳源浓度对反应的影响和 BAC 的作用, 分析了不同 C/N 值条件下两个反应器中 COD 浓度的周期变化, 结果如图 4 所示。

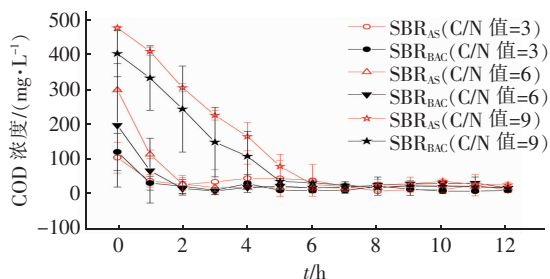
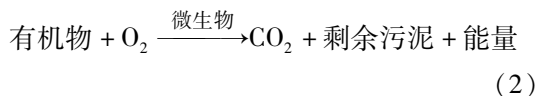


图4 不同 C/N 值条件下 SBR<sub>AS</sub> 和 SBR<sub>BAC</sub> 中 COD 浓度的变化

Fig.4 COD concentration in SBR<sub>AS</sub> and SBR<sub>BAC</sub> under different C/N ratios

C/N 值为 3 时, SBR<sub>AS</sub> 和 SBR<sub>BAC</sub> 中混合液 COD 下降拐点出现在 1 h 处, 分别由 103、119 mg/L 降至 37、30 mg/L, 随后基本稳定。由图 3 可知, SBR<sub>AS</sub> 和 SBR<sub>BAC</sub> 中  $NO_3^- - N$  浓度在 1 h 后持续上升, 表明 COD 下降拐点后硝化反应进行良好, 分析原因, C/N 值为 3 时碳源浓度较低, 1 h 后有机物降解反应基本完成, 随后的反应中好氧异养菌对 DO 的竞争作用较小, 所以硝化反应进展顺利。表明 COD 下降拐点与硝化反应具有密切关系。

C/N 值为 6 时, SBR<sub>AS</sub> 中 COD 下降拐点出现在 2 h 处, 混合液 COD 降为 26 mg/L 后基本稳定。对比图 3 可知 2 h 后 TN 浓度开始下降, 出现 SND 脱氮, 表明 COD 下降拐点对 SND 进程有重要影响。有机物降解的生化反应可用式(2)表示<sup>[21-22]</sup>。



根据式(2)可知,  $O_2$  的消耗量和有机物的消耗量成正比。虽然微环境下的 DO 无法准确测定, 但是整个硝化阶段曝气量不变, 在反应初期, 由于有机物浓度较高, DO 消耗较多, 会导致活性污泥附近 DO 较低。随着 COD 下降拐点的到来, 混合液中有有机物浓度降低, DO 消耗量减少, DO 由低向高过渡。王淑莹<sup>[23]</sup>、Belchior<sup>[24]</sup> 等也报道了有机物降解过程

中 DO 由低向高过渡的现象。正是这个过渡过程为 SND 提供了条件。观察图 3 中 SBR<sub>BAC</sub> 反应器 TN 浓度变化曲线, 1 h 处明显下降, 比相同运行条件下的 SBR<sub>AS</sub> 中 TN 下降提前, 表明 BAC 的存在能够扩大这个过渡区间。分析原因, BAC 具有吸附作用, 能够较快降低高浓度有机物的影响, 在局部创造了适合 SND 的微环境, 扩大了 DO 过渡区间的范围。

C/N 值为 9 时, 由于初始 COD 浓度较高, SBR<sub>AS</sub> 中混合液 COD 在 6 h 后才出现下降拐点, 降为 35 mg/L 后基本稳定, TN 恰好也在 6 h 后才开始下降, 表明 SND 发生时间后移, 高 C/N 值推迟了活性污泥硝化过程 SND 的发生。SBR<sub>BAC</sub> 中 COD 从反应开始就缓慢下降, TN 也表现为缓慢下降, 表明 BAC 的存在能够扩大 DO 过渡区间, 同时, 根据图 2 中  $N_2O$  产生浓度增加的现象, 认为 BAC 强化了 COD 下降拐点处的反应条件, 促使 SND 脱氮过程中反应类型更加复杂, 导致脱氮的主导产物发生变化。

### 3 结论

① 在配水  $NH_4^+ - N$  浓度为  $(100 \pm 5)$  mg/L、混合液 DO 为 2.0 ~ 3.0 mg/L 条件下, C/N 值为 3 时, 单周期 SBR<sub>AS</sub> 和 SBR<sub>BAC</sub> 的  $N_2O$  释放总量分别为 0.81、0.76 mg, BAC 对  $N_2O$  产生没有影响; C/N 值为 6 时, SBR<sub>AS</sub> 和 SBR<sub>BAC</sub> 中  $N_2O$  释放总量分别为 0.52、0.34 mg, BAC 减少了  $N_2O$  的产生量; C/N 值为 9 时, SBR<sub>AS</sub> 和 SBR<sub>BAC</sub> 中  $N_2O$  释放总量分别为 0.52、1.43 mg, BAC 导致  $N_2O$  浓度增加。

② BAC 的存在促进了硝化过程中 SND 发生, 进而影响  $N_2O$  的产生。

③ C/N 值是影响脱氮效果和  $N_2O$  产生的重要因素, COD 下降拐点处复杂的反应环境为 SND 提供了必要条件, 且 BAC 能强化该拐点的反应条件。

### 参考文献:

- [1] DAELMAN M R J, VAN VOORTHUIZEN E M, VAN DONGEN L G J M, et al. Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment—results from a long-term study [J]. Water Science and Technology, 2013, 67 (10): 2350–2355.
  - [2] 付昆明, 付巢, 王会芳, 等. CANON 工艺中  $N_2O$  的释放途径及影响因素 [J]. 中国给水排水, 2018, 34 (2): 37–41.
- FU Kunming, FU Chao, WANG Huifang, et al.  $N_2O$  release pathways and influencing factors in CANON

- process[J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(2): 37–41 (in Chinese).
- [3] IPCC. *Climate Change: The Science of Climate Change* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [4] IPCC. *Climate Change 2007 Synthesis Report: Intergovernmental Panel on Climate Change* [R]. Valencia: IPCC, 2007.
- [5] 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.
- [6] FOLEY J, HAAS D D, YUAN Z, *et al.* Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2010, 44(3): 831–844.
- [7] 耿军军, 王亚宜, 张兆祥, 等. 污水生物脱氮革新工艺中温室气体 $N_2O$ 的产生及微观机理[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(9): 1729–1738.  
GENG Junjun, WANG Yayi, ZHANG Zhaoxiang, *et al.*  $N_2O$  production and mechanism in recently developed biological nitrogen removal processes[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1729–1738 (in Chinese).
- [8] 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 $N_2O$ 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.*  $N_2O$  emission and control in shortcut nitrification and denitrification and simultaneous nitrification and denitrification biological nitrogen removal system[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(12): 3624–3629 (in Chinese).
- [9] HU Z, ZHANG J, XIE H, *et al.* Effect of anoxic/aerobic phase fraction on  $N_2O$  emission in a sequencing batch reactor under low temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(9): 5486–5491.
- [10] KIM S W, MIYAHARA M, FUSHINOBU S, *et al.* Nitrous oxide emission from nitrifying activated sludge dependent on denitrification by ammonia-oxidizing bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 3958–3963.
- [11] WANG Y, GENG J, GUO G, *et al.*  $N_2O$  production in anaerobic/anoxic denitrifying phosphorus removal process: the effects of carbon sources shock[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(2/3): 999–1007.
- [12] LI Q, LI P, ZHU P, *et al.* Effects of exogenous organic carbon substrates on nitrous oxide emissions during the denitrification process of sequence batch reactors[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(8): 1221–1228.
- [13] JIA W, ZHANG J, XIE H, *et al.* Effect of PHB and oxygen uptake rate on nitrous oxide emission during simultaneous nitrification denitrification process [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 113: 232–238.
- [14] CHEN C, DESMET T, BORCHT J V D, *et al.* Adsorption–desorption of trehalose analogues from a bioconversion mixture using activated carbon [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 96(1): 161–167.
- [15] 崔延瑞, 苏现伐, 蔡稳稳, 等. 生物活性炭去除垃圾渗滤液中难降解有机物[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(3): 85–89.  
CUI Yanrui, SU Xianfa, CAI Wenwen, *et al.* Remove refractory organics from landfill leachate using biological activated carbon [J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2014, 42(3): 85–89 (in Chinese).
- [16] YOON I H, MENG X, WANG C, *et al.* Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 87–94.
- [17] 崔延瑞, 邱鑫, 张庆荣, 等. 生物活性炭对不同C/N比废水同步硝化反硝化脱氮效果的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(11): 4296–4301.  
CUI Yanrui, QIU Xin, ZHANG Qingrong, *et al.* Influence of biological activated carbon on simultaneous nitrification and denitrification in inflow with different C/N ratios[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(11): 4296–4301 (in Chinese).
- [18] KISHIDA N, KIM J H, KIMOCHI Y, *et al.* Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process [J]. *Water Science and Technology*, 2004, 49(5/6): 359–365.
- [19] 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.
- [20] JIA W, LIANG S, ZHANG J, *et al.* Nitrous oxide

(下转第45页)