

王东旭,张静妮,邓良伟,等.添加原水和厌氧氨氧化菌对沼液短程硝化反硝化工艺 N_2O 减排的影响[J].环境工程技术学报, 2025, 15(3): 965-973.
WANG D X,ZHANG J N,DENG L W,et al.Effect of adding raw swine wastewater and anammox bacteria on N_2O emission reduction in liquid digestate partial nitrification and denitrification process[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2025, 15(3): 965-973.

添加原水和厌氧氨氧化菌对沼液短程硝化反硝化工艺 N_2O 减排的影响

王东旭^{1,2},张静妮^{1,2},邓良伟^{1,2},王文国^{1,2*}

1.农业农村部成都沼气科学研究所

2.农业农村部农村可再生能源开发利用重点实验室

摘要 猪场沼液碳氮比(C/N)低,利用短程硝化反硝化工艺直接处理时,导致反硝化过程释放大量的温室气体氧化亚氮(N_2O)。为解决该问题,以序批式活性污泥法(SBR)和缺氧/好氧(A/O)反应器为基础构建了添加猪场原废水和厌氧氨氧化菌2种策略,并评估2种策略对 N_2O 的减排潜力。结果表明:添加猪场原废水策略下,相较C/N为2/1,添加原水至C/N为4.5/1时,SBR和A/O分别能减少55%和60%的 N_2O 排放量。厌氧氨氧化生物强化策略下,SBR和A/O分别能减少89%和7%的 N_2O 排放量。添加猪场原废水策略下,A/O的反硝化活性和电子传递系统活性高于SBR,其具有更高反硝化能力,因此适合采用添加原水来减排 N_2O ;厌氧氨氧化生物强化策略下,SBR污泥的厌氧氨氧化活性和电子系统活性高于A/O,厌氧氨氧化菌在SBR反应器中能够快速适应,因此适合改造为短程硝化厌氧氨氧化工艺来减排 N_2O 。研究结果对缓解沼液生物脱氮过程温室气体 N_2O 减排具有重要现实意义。

关键词 猪场原废水;厌氧氨氧化菌;短程硝化反硝化;氧化亚氮(N_2O);脱氮;沼液

中图分类号:X703 文章编号:1674-991X(2025)03-0965-09 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20240388

Effect of adding raw swine wastewater and anammox bacteria on N_2O emission reduction in liquid digestate partial nitrification and denitrification process

WANG Dongxu^{1,2}, ZHANG Jingni^{1,2}, DENG Liangwei^{1,2}, WANG Wenguo^{1,2*}

1.Biogas Institute of Ministry of Agriculture and Rural Affairs

2.Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture and Rural Affairs

Abstract Due to the low C/N ratio of liquid digestate of swine wastewater, a large amount of greenhouse gas nitrous oxide (N_2O) is released in the denitrification process when liquid digestate is treated by partial nitrification and denitrification process. In order to solve this problem, we constructed two strategies, i.e. adding raw swine wastewater and anammox bacteria, based on sequencing batch reactor (SBR) and aerobic/ anoxic (A/O) reactors. The N_2O emission reduction potential of the two strategies was evaluated. The results indicated that under the strategy of adding raw swine wastewater, compared with the C/N ratio of 2/1, when the raw swine wastewater was added to the C/N ratio of 4.5/1, the N_2O emission of SBR and A/O could be reduced by 55% and 60%, respectively. After the bioaugmentation of anammox bacteria, the SBR and A/O could reduce N_2O emission by 89% and 7%, respectively. Under the strategy of adding raw swine wastewater, the denitrification activity and electron transport system activity of the sludge from A/O were higher than those from SBR, and A/O had higher denitrification ability than SBR. Therefore, A/O was suitable for adding raw water to reduce N_2O emission. Under the strategy of adding anammox bacteria, the anammox activity and the electronic system activity of the sludge from SBR were higher than those from A/O, and the anammox bacteria could quickly adapt to SBR reactor, so SBR was suitable for transforming into a short-range nitrification anammox process to reduce N_2O . The research results have important

收稿日期:2024-06-12

基金项目:四川省科技计划项目(2023NSFSC1997, 2021ZDZX0012);国家现代农业产业技术体系项目(CARS-35);中国农业科学院农业科技创新项目(CAAS-ASTIP-2021-BIOMA);中央级公益性科研院所基本科研业务项目(1610012022014_03102)

作者简介:王东旭(1995—),男,硕士研究生,主要从事沼液氧化亚氮减排研究,1292886432@qq.com

*通信作者:王文国(1982—),男,研究员,主要从事污水资源化利用、沼气技术、微藻技术等基础与应用研究, wangwenguo@caas.cn

practical significance for mitigating the emission reduction of nitrous oxide during the biological denitrification treatment of liquid digestate.

Key words raw swine wastewater; anammox bacteria; partial nitrification and denitrification; nitrous oxide (N_2O); nitrogen removal; liquid digestate

氧化亚氮(N_2O)是造成臭氧层损耗和全球变暖的重要大气污染物^[1-2],其在大气中的寿命为107~125年^[3]。根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)第五次评估报告,污水处理厂排放的 N_2O 占全球 N_2O 排放总量的3%^[4]。畜禽废水厌氧消化会产生富含氮磷的沼液,如果直接排放沼液,将对水体和人类健康造成较大威胁,需经过达标处理后才能排放。沼液因其高氨氮、低C/N以及可生化性低等特点^[5],在生物处理时会发生不完全反硝化过程,造成亚硝酸盐(NO_2^- -N)积累,导致大量 N_2O 释放^[6]。因此,探索沼液生物处理过程 N_2O 减排方法具有重要意义。

有研究表明,与全程硝化反硝化工艺相比,短程硝化反硝化工艺可以节省25%的供氧量,节约大约40%的碳源,少产生约50%的剩余污泥^[7-8]。沼液具有低C/N的特点,因此短程硝化反硝化工艺较全程硝化反硝化工艺更具优势^[9]。厌氧氨氧化工艺被认为是能够减少 N_2O 排放的工艺^[10-11],有研究表明短程硝化厌氧氨氧化工艺的 N_2O 排放量明显低于传统同步硝化反硝化工艺^[12]。虽然目前的研究尚未发现厌氧氨氧化菌产生 N_2O 的直接证据^[13],但有研究认为厌氧氨氧化菌可能以副产物的形式产生 N_2O ^[14-15],有争议的原因是到目前为止还没有成功实现厌氧氨氧化菌分离纯化菌株。

虽然短程硝化反硝化需要的碳源更少,但是在生物法处理沼液过程中,碳源仍不足,依然会因不完全反硝化过程产生大量 N_2O ,因此需要额外补充碳源^[16]。未经消化的猪场原废水(简称猪场原水)因含有高浓度的有机物可以作为污水处理的外源碳源。原水相较于其他外源碳源具有价格低廉、取料方便等特点,其作为理想的外源碳源已经被广泛应用于低C/N废水生物处理工艺中^[17]。但目前有关应用原水作为外源碳源来降低反硝化过程 N_2O 排放的研究较少。

与传统的硝化反硝化工艺相比,短程硝化-厌氧氨氧化工艺需要较少的氧气和有机碳,产生较少的污泥^[18],并且能够大幅减少温室气体的排放量, N_2O 排放因子仅为0.2%~5.0%^[19-20]。但是研究发现单依靠反应器富集培养厌氧氨氧化菌较困难,主要原因是厌氧氨氧化菌生长缓慢,硝化细菌、反硝化细菌以及好氧的环境会抑制厌氧氨氧化菌的生长^[21]。

在短程硝化反硝化工艺基础上进行厌氧氨氧化生物强化,即将其改造为短程硝化-厌氧氨氧化工艺来实现低成本、低 N_2O 排放,其相对于富集培养厌氧氨氧化菌可能更容易实现。但是目前的研究多针对培养厌氧氨氧化菌,对于厌氧氨氧化生物强化方面的研究较少,缺少相关改造工艺的经验。

为探究短程硝化反硝化工艺处理沼液的 N_2O 减量策略可行性,本研究以普遍应用的缺氧/好氧(A/O)工艺和序批式活性污泥法(SBR)2种反应器为基础,验证2种 N_2O 减排策略(猪场原废水作为外源碳源策略、添加厌氧氨氧化菌将短程硝化反硝化改造为短程硝化-厌氧氨氧化工艺策略)对 N_2O 减排的可行性,并评估2种 N_2O 减排策略对A/O工艺和SBR工艺的适用性,以期对沼液生物处理过程温室气体 N_2O 减排提供参考。

1 材料与方法

1.1 接种污泥与进水水质

接种的污泥来源于四川省成都市双流区某养猪场污水处理工程,将污泥浓度稀释为6 000 mg/L后加入反应器中,厌氧氨氧化菌(主要组成菌为*Candidatus Brocadia anammoxidans*、*Candidatus Brocadia fulgid*和*Candidatus Kuenenia stuttgartiensis*)从某环保公司购买。沼液和猪粪取自四川省邛崃某猪场,其中沼液的COD为700~900 mg/L、 NH_4^+ -N浓度为600~800 mg/L。猪场原废水利用猪粪配制,首先将猪粪浸泡在沼液中,经100目筛过滤掉粪渣得到滤液,再利用沼液稀释滤液成COD为1 500 mg/L、 NH_4^+ -N浓度为1 000 mg/L左右的猪场原废水。

试验共分为3个阶段:阶段Ⅰ(0~28 d),添加猪场原废水至进水C/N为2/1;阶段Ⅱ(29~56 d),添加猪场原废水至进水C/N为4.5/1;阶段Ⅲ(57~82 d),添加厌氧氨氧化菌进行生物强化,此时进水为沼液。其中,阶段Ⅰ、阶段Ⅱ为添加猪场原水作为碳源策略,阶段Ⅲ为添加氧氨氧化菌生物强化策略。2种策略下3个阶段进水水质见表1。

1.2 试验装置与试验方法

1.2.1 试验装置

采用封闭式SBR和A/O反应器(图1),反应器

表 1 SBR 和 A/O 反应器不同阶段的进水水质

Table 1 Influent characteristics of SBR and A/O reactors at different stages

策略	阶段	运行时间/d	COD/(mg/L)	NH ₄ ⁺ -N浓度/(mg/L)	NO ₂ ⁻ -N浓度/(mg/L)	NO ₃ ⁻ -N浓度/(mg/L)
添加猪场原废水	I	1~28	1 996.90±64.15	993.40±32.07	0	0
	II	29~56	4 421.20±73.78	983.30±16.39	0	0
添加厌氧氨氧化菌	III	57~82	758.90±23.46	1 014.60±26.00	0	3.4±2.18

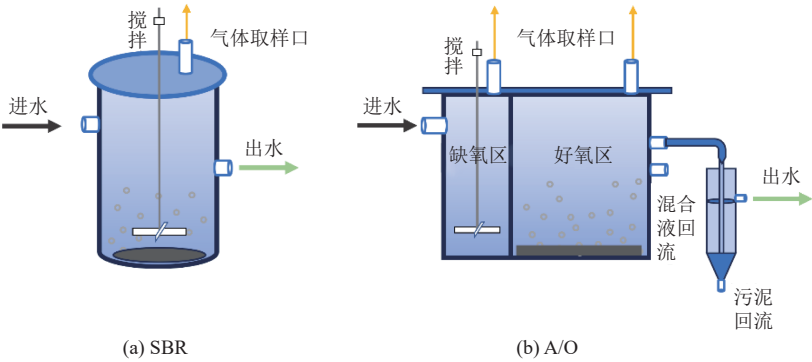


图 1 SBR 和 A/O 反应器试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of SBR and A/O reactors

材质均为有机玻璃,反应器的工作容积均为 6 L,水力停留时间均为 5 d,均利用蠕动泵进出水。SBR 反应器采用间歇进水方式。A/O 反应器分为缺氧和好氧 2 个区,体积比为 1:3,采用连续进水方式,混合液回流比设为 300%,污泥回流比保持为 100%。

1.2.2 添加猪场原废水策略下反应器运行方式

添加猪场原废水策略在短程硝化反硝化模式下运行,2 个反应器在此策略下的运行条件如下: A/O 好氧池和 SBR 曝气阶段的 DO 浓度调节为约 1 mg/L,运行环境温度保持在(22±2)℃。SBR 反应器运行分为进料缺氧反应(3 h)、好氧反应(7.5 h)、沉降(1 h)、出水(0.5 h)4 个过程。2 个反应器每天进水量均为 1 L。

1.2.3 添加厌氧氨氧化菌策略下反应器运行方式

为确保厌氧氨氧化接种成功率,需在接种厌氧氨氧化菌前对短程硝化反硝化模式进行调整,具体如下: 2 个反应器温度保持在(35±2)℃,曝气阶段的 DO 浓度约 0.8 mg/L。SBR 反应器调整运行行为进水(0.5 h)、曝气(10 h)、沉降(1 h)、出水(0.5 h)4 个过程。A/O 反应器混合液回流比设为 500%。完成以上调整后 2 个反应器均接种沉淀后的厌氧氨氧化菌 300 mL,每天供给 1 L 的沼液(不添加外源碳源)。

1.3 分析方法

每 2 d 取反应器出水,按照《水和废水检测分析方法》(2002 年版)^[22]中规定的方法测定水样中 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 浓度。分光光度计采用紫外可见近红外分光光度计(UV-3600i Plus 岛津,日本)。

pH 测量使用 pH 计(PHSJ-3F 雷磁,中国上海)。COD 分析采用 COD 快速分析仪(LH-3C 连华,中国上海)。DO 浓度测定采用便捷式溶解氧仪(HQ40D 哈希,美国)。

每个阶段结束时测定进水、A/O 工艺和 SBR 工艺反应器内的游离氨(FA)和游离亚硝酸(FNA),具体测定方法采用计算法^[23],同时采用重量法^[22]测定混合液悬浮固体(MLSS)和混合液挥发性悬浮固体(MLVSS)浓度。

在每个阶段临近结束时,对 2 个反应器中的 N₂O 水平进行监测。每小时收集气体样本测量 N₂O 浓度。利用配备 ECD 检测器的气相色谱仪(GC-2030 岛津,日本)进行 N₂O 浓度测定,N₂O 排放量计算方法参考文献[24],公式如下:

$$EF_{N_2O} = \frac{N_2O_{em}}{TIN_{re}} \quad (1)$$

式中: EF_{N₂O} 为 N₂O 排放因子,%; N₂O_{em} 为在整个反应器循环中以 N₂O 形式排放的氮的质量,mg; TIN_{re} 为去除的总无机氮质量,mg。

在每个阶段结束时测量 A/O 和 SBR 反应器中污泥的功能活性,包括氨氧化活性、亚硝酸盐氧化活性、反硝化活性和氨氧化活性,测定方法采用特定的生物培养法^[25]。在每个阶段结束时通过还原 2-(对碘苯基)-3-(对硝基苯基)-5-苯基氯化四氮唑(INT)为甲瓚(INF),测定 A/O 和 SBR 反应器活性污泥中微生物的电子传递系统活性(ETSA),具体测定方法参考文献[26]。

2 结果与讨论

2.1 2 种策略下反应器脱氮性能变化

2.1.1 氮去除性能

2 种策略下 A/O 和 SBR 反应器氨氮去除性能如图 2 所示。由图 2(a)可知,在添加原水策略下,添加原水提高 C/N 至 4.5/1 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率有所下降,但是在 2 种 C/N 条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率均高于 85%,阶段 I 结束时, A/O 工艺 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率为 94%, SBR 工艺为 99%。阶段 II 结束时, A/O 工艺 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率为 88%, SBR 工艺为 94%, 意味着 C/N 提高导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率降低。有研究表明高浓度 FA 和 FNA 对氨氧化菌有抑制作用^[25], 本研究中阶段 II 结束时 FA 浓度较阶段 I 高, 但 FNA 浓度一直较低(表 2), 因此阶段 II 可能是高浓度 FA 对氨氧化菌的抑制, 影响了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除。在厌氧氨氧化生物强化策略下, A/O 工艺 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率持续下降至 45% 左右, 虽然后期有所上升, 但结束时也仅为 56% 左右。与 A/O 工艺呈明显对比, SBR 工艺对厌氧氨氧化生物强化适应能力更强, 虽然开始阶段也有所下降, 但是很快恢复了对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除能力, 在结束时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率达到 98%。可见, 在添加原水策略下, 以及厌氧氨氧化生物强化策略下, SBR 工艺相比于 A/O 工艺均表现出更好的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除性能。

图 2(b)为 2 个反应器出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度和总无机氮(TIN)去除率。在添加猪场原废水策略下, 2 个反应器出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度在运行初期有所上升, 之后均呈下降趋势, 在阶段 II 后期, 2 个反应器 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 出水浓度几乎接近于 0。在厌氧氨氧化生物强化模式下, 2 个反应器 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 出水浓度初期有所上升, 后期基本稳定在 50~60 mg/L。在阶段 I, SBR 工艺对 TIN 去除率逐渐上升到 67% 左右; A/O 工艺一直保持比较稳定状态, 在阶段 I 结束时 TIN 去除率在 73% 左右。在阶段 II, 继续补加猪场原废水到 C/N 为 4.5/1, 2 个反应器 TIN 去除率均有所上升, 阶段结束时, A/O 工艺和 SBR 工艺对 TIN 去除率分别

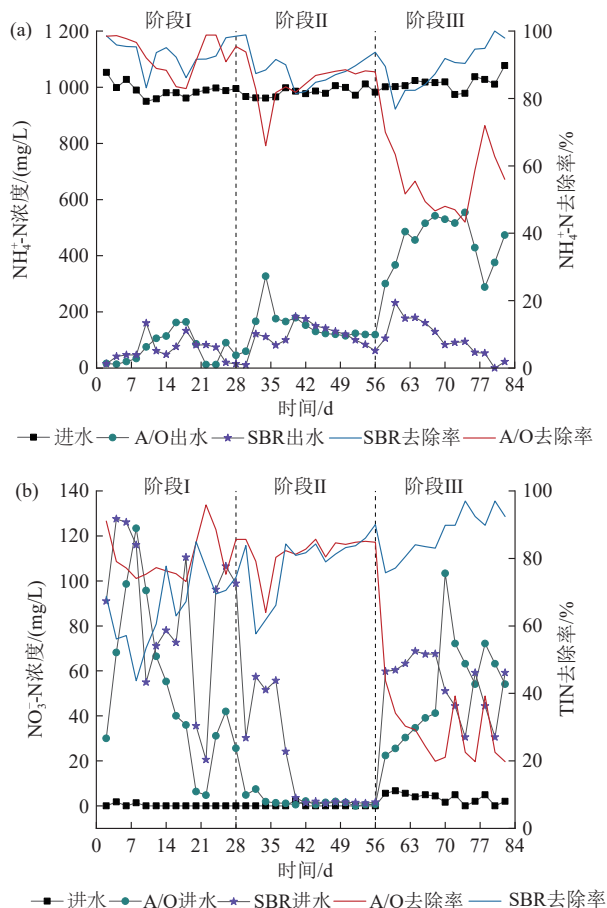


图 2 不同运行阶段 A/O 和 SBR 反应器 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TIN 的去除性能

Fig.2 Ammonia nitrogen, nitrate and total inorganic nitrogen removal performance of A/O and SBR reactors at different operating stages

为 85%、84%。可见提高 C/N 有助于 TIN 去除。在厌氧氨氧化生物强化模式下, A/O 工艺 TIN 去除率一直呈下降趋势, 在阶段 III 结束时 TIN 去除率只有 20% 左右, 可见 A/O 工艺厌氧氨氧化生物强化后的氮去除效果越来越差, 意味着厌氧氨氧化菌未适应 A/O 反应器环境。SBR 工艺在厌氧氨氧化生物强化后, TIN 去除率呈上升趋势, 在阶段 III 结束时, TIN 去除率达到 92% 左右, 可见 SBR 工艺接种厌氧氨氧化菌, 成功将短程硝化反硝化工艺改造为短程硝化-厌氧氨氧化工艺。

表 2 SBR 和 A/O 反应器不同运行阶段的 FA 浓度和 FNA 浓度

Table 2 Concentration of FA and FNA in A/O and SBR reactors at different operating stages

阶段	FA 浓度/(mg/L)			FNA 浓度/(mg/L)		
	进水	A/O	SBR	进水	A/O	SBR
I	149.34±4.36	3.00±0.33	0.29±0.01	0.000	<0.002	<0.007
II	205.70±34.91	20.45±1.86	8.03±3.29	0.000	<0.001	<0.001
III	394.80±55.62	3.85±0.43	1.43±0.25	0.000	0.08±0.007	<0.001

图3为2个反应器出水 NO_2^- -N浓度。在添加原水策略下,阶段I中A/O工艺出水 NO_2^- -N浓度始终低于SBR工艺。阶段II通过提高原水添加量后,C/N增加,前期SBR工艺出水 NO_2^- -N浓度依旧高于A/O工艺,在阶段II结束时SBR工艺出水 NO_2^- -N出水浓度才与A/O工艺持平,且出水 NO_2^- -N浓度均低于35 mg/L,此现象与已有研究^[27]类似。在厌氧氨氧化生物强化策略下,A/O工艺出水 NO_2^- -N浓度呈逐渐上升趋势,在试验结束时高达338 mg/L,主要原因是此时未补充碳源,反硝化细菌没有充足的碳源还原 NO_2^- -N,出水 NO_2^- -N浓度持续上升也意味着厌氧氨氧化菌未能适应A/O反应器环境,其活性受到抑制,不能及时还原 NO_2^- -N。有研究表明, NO_2^- -N浓度过高会抑制厌氧氨氧化菌活性^[28],因此造成恶性循环,这也是导致厌氧氨氧化强化效果差的原因之一。另外,与A/O工艺相比,SBR工艺出水 NO_2^- -N浓度始终保持较低的状态,表明厌氧氨氧化菌活性较高,能够适应SBR反应器环境。

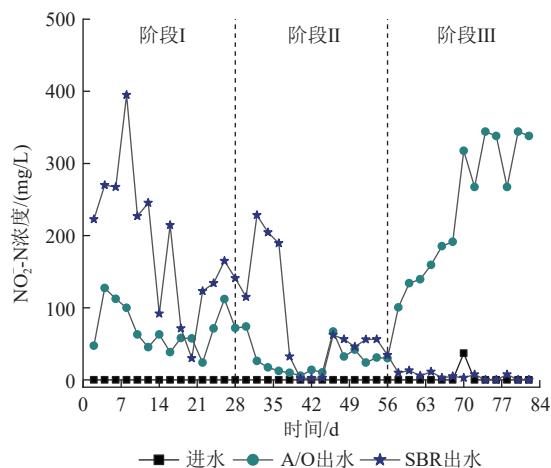


图3 不同运行阶段A/O和SBR反应器亚硝酸盐氮去除性能

Fig.3 Nitrite removal performance of A/O and SBR reactors at different operating stages

2.1.2 氮去除性能影响因素

图4为2个反应器出水pH变化趋势。在添加猪场原废水策略下,A/O工艺出水pH略高于SBR工艺,且2个反应器在C/N提高后pH均有所上升,原因在于猪场原废水能够促进反硝化以及补充部分碱度^[29],所以添加猪场原废水后2个反应器进水和出水pH均有所上升。在厌氧氨氧化生物强化模式下,SBR工艺出水pH略有上升,A/O工艺在初期比较稳定,后期开始下降。pH变化情况验证了SBR工艺厌氧氨氧化生物强化成功,A/O工艺则生物强化效果不佳。值得注意的是,pH变化趋势与 NO_2^- -N浓

度的变化趋势呈相反状况。在添加猪场原废水策略下,反硝化作用得到改善,因为反硝化作用还原了 NO_2^- -N,回补了部分碱度,所以pH上升。在厌氧氨氧化生物强化阶段,A/O工艺厌氧氨氧化菌活性不佳,导致大量 NO_2^- -N积累,从而导致大量FNA存在(表2),体系发生酸化,系统pH降低^[30-31]。与A/O反应器形成对比,SBR反应器厌氧氨氧化菌活性较高,去除了 NO_2^- -N,因此pH比较稳定且高于A/O反应器。

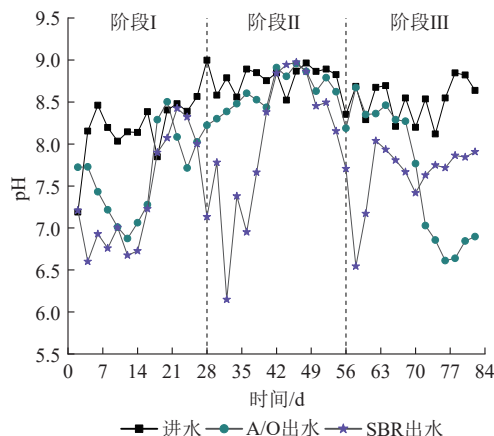


图4 不同运行阶段A/O和SBR反应器pH变化情况

Fig.4 The pH of mixed liquid of A/O and SBR reactors at different operating stages

图5为2种策略下2个反应器中MLSS和MLVSS变化情况。在添加原水策略下,A/O工艺MLSS和MLVSS随C/N增加而增加。此外,在阶段II,C/N为4.5/1时MLSS和MLVSS明显高于SBR工艺,意味着SBR工艺较A/O工艺产生更少的剩余污泥。在厌氧氨氧化生物强化策略下,A/O工艺和SBR工艺的MLSS和MLVSS均呈现较低水平,原因在于厌氧氨氧化菌生长缓慢,且低C/N条件会抑制异养菌的生长,所以MLSS和MLVSS相对较低,此外,A/O工艺的MLSS和MLVSS明显低于SBR工艺,表明A/O反应器微生物量低于SBR工艺,A/O工艺中的厌氧氨氧化菌存活率低于SBR工艺,这也是导致A/O工艺氮去除率低的原因。

2.2 2种策略对 N_2O 排放特性的影响

图6为2个反应器在2种策略下的 N_2O 排放因子。在添加原水策略下,阶段I添加原水至C/N为2/1时,A/O工艺、SBR工艺 N_2O 排放因子分别为15%、18%。阶段II添加原水至C/N比为4.5/1时,A/O、SBR工艺 N_2O 排放因子分别为6%、8%,与C/N比为2/1时相比,A/O反应器和SBR反应器的 N_2O 排放分别降低了60%和55%。可见,随原水添加量增加到4.5/1,A/O以及SBR工艺的 N_2O 排放

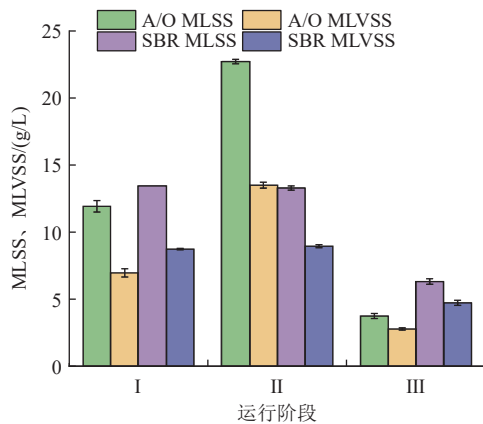


图 5 不同运行阶段 A/O 和 SBR 反应器 MLSS 和 MLVSS
Fig.5 MLSS and MLVSS of A/O and SBR reactors at different operating stages

量都较 C/N 比为 2/1 时明显下降,其中 A/O 工艺 N_2O 排放量均低于 SBR 工艺。虽然阶段 I 补充了部分原水作为外源碳源,但是 C/N 比 2/1 对于反硝化过程依然处于碳源不足的情况,导致反硝化不完全^[32],因此排放了大量 N_2O 。在阶段 II,添加原水到 C/N 比为 4.5/1 时,补足了反硝化所需碳源, N_2O 排放因子明显降低。此外观察到 SBR 工艺 N_2O 排放因子高于 A/O 工艺,原因是: 1)SBR 工艺 NO_2^- -N 积累量高于 A/O 工艺(图 3),有研究表明 NO_2^- -N 积累量高对微生物有毒害作用^[33],因此导致 N_2O 排放量增加; 2)SBR 工艺的 pH 低于 A/O 工艺(图 4),低 pH 会影响反硝化还原酶的电子传递活性以及底物代谢活性,导致 N_2O 排放量增加^[34-36]。在阶段 III 厌氧氨氧化生物强化策略下, SBR 工艺表现了良好的 NO_2^- -N 还原效果,具有高效的氮去除能力和极低的 N_2O 排放($EF_{N_2O}=2\%$)。与添加猪场原废水策略下 C/N 为 2/1 时相比,添加厌氧氨氧化策略下 SBR 工艺减少了 90% 的 N_2O 排放。反观 A/O 工艺,由于生物强化效果较差,导致较差的氮去除效果以及较高的 N_2O 排放($EF_{N_2O}=14\%$),与 C/N 比为 2/1 相比, A/O 反应器 N_2O 排放仅降低了 7%。综上所述,直接投加厌氧氨氧化菌策略更适合 SBR 工艺,且厌氧氨氧化过程排放的 N_2O 更少。A/O 工艺更适合采用添加猪场原废水的策略来减少 N_2O 排放。

2.3 2 种策略下污泥活性变化

在整个试验操作下均未测得亚硝酸盐氧化活性,表明短程硝化运行正常,并没有受原水添加的影响。A/O 和 SBR 反应器中不同菌群活性如图 7 所示。由图 7(a)可知,添加猪场原废水策略下,提高 C/N 使氨氧化活性降低,印证了氨氮去除率在提高 C/N 后有所下降[图 2(a)]。

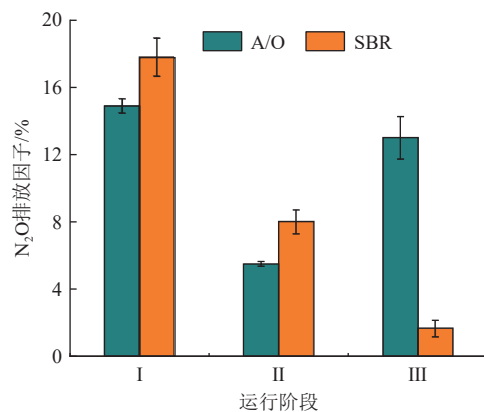


图 6 不同运行阶段 A/O 和 SBR 反应器的 N_2O 排放因子
Fig.6 N_2O emission factors of A/O and SBR reactors at different operating stages

图 7(b)为 2 个反应器的反硝化活性,试验中发现只有在阶段 II C/N 为 4.5/1 时检测到了反硝化活性,表明低 C/N 会抑制反硝化活性,导致较低的氮去除率。此外 A/O 工艺的反硝化活性高于 SBR 工艺,以及观察到 A/O 工艺 pH 高于 SBR 工艺,有研究表明 pH 在 6~8 时, pH 越高 N_2O 还原能力越强^[37],因此 A/O 工艺能够将更多的 N_2O 还原为 N_2 ,这是 A/O 工艺 N_2O 排放更少的主要原因之一。厌氧氨氧化生物强化策略下未检测到反硝化活性,原因是 SBR 反应器成功启动短程硝化-厌氧氨氧化后,厌氧氨氧化和低 C/N 环境会对反硝化有抑制^[38],而 A/O 工艺低 C/N、高 NO_2^- -N 浓度及低 pH 的环境对反硝化极其不利,因此在 2 个反应器中均没有检测到反硝化细菌活性。

图 7(c)为 2 个反应器中厌氧氨氧化活性。厌氧氨氧化活性仅在厌氧氨氧化生物强化策略下检测到,其中 SBR 工艺活性远高于 A/O 工艺。阶段 I 和阶段 II 未检测到厌氧氨氧化活性的主要原因是这 2 个阶段的反应器环境不适合厌氧氨氧化菌生存,导致厌氧氨氧化菌数量较少甚至难以存活,即使存在厌氧氨氧化菌,由于其活性低也检测不到。虽然 A/O 工艺检测到了厌氧氨氧化活性,但是并不代表其生物强化有效果,原因在于部分厌氧氨氧化菌未完全死亡,氮去除效果一直没有恢复,且 A/O 工艺厌氧氨氧化活性很低,意味着厌氧氨氧化菌在逐渐失活。SBR 工艺厌氧氨氧化活性较高,意味着厌氧氨氧化生物强化是成功的,也印证了短程硝化-厌氧氨氧化工艺能够减少 N_2O 排放,且能够实现高效的氮去除。

图 7(d)为 2 个反应器电子传递系统活性(ETSA),可见通过提高原水添加比例的方式增加 C/N 能够提高微生物 ETSA^[39],也就意味着提高了微生物代谢活

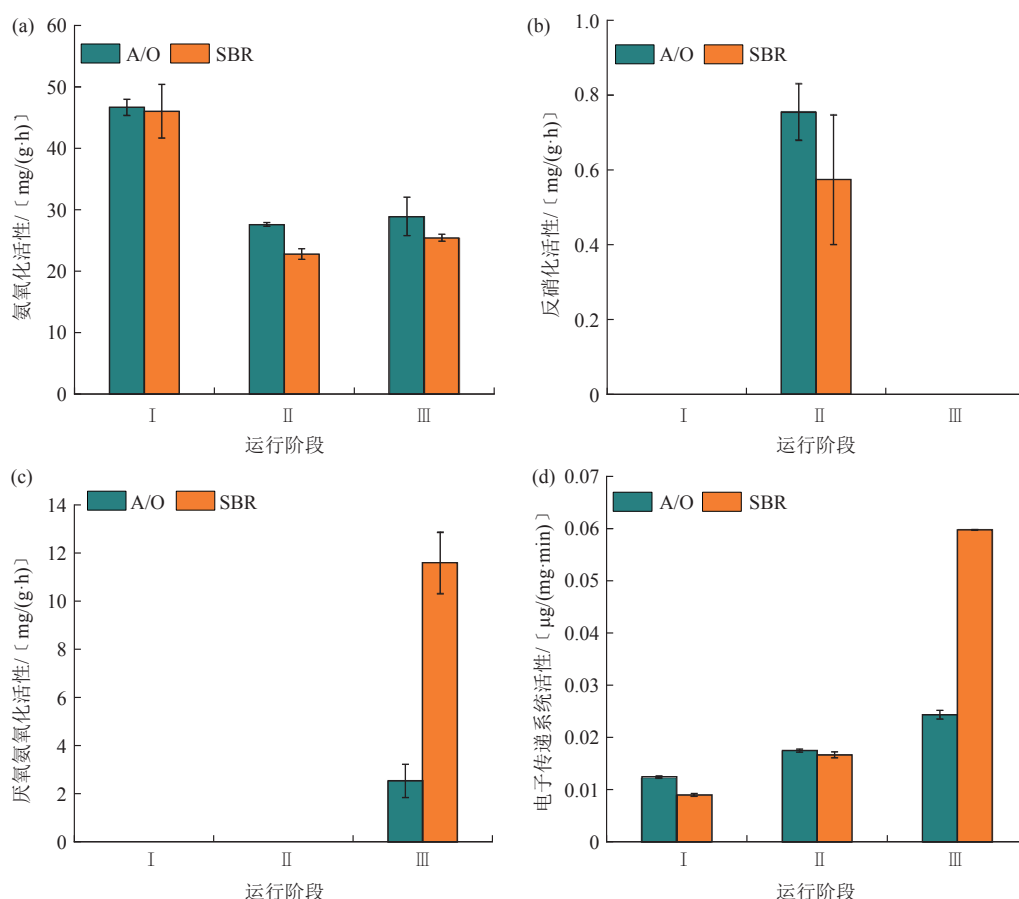


图7 不同阶段 A/O 和 SBR 反应器中不同菌群活性及电子传递活性(ETSA)

Fig.7 Colony activity of different bacteria and sludge electron transport system activity(ETSA) in A/O and SBR reactors at different operating stages

性。厌氧氨氧化生物强化后 SBR 工艺的 ETSA 显著高于添加猪场水策略, 表明厌氧氨氧化活性显著高于反硝化活性。在厌氧氨氧化生物强化策略下, SBR 工艺的 ETSA 显著高于 A/O 工艺, 表明 SBR 系统微生物代谢活性高, 因此 SBR 工艺具有更高的 TIN 去除率。

在阶段 I 观察到氨氧化活性高于阶段 II, 未检测到阶段 I 反硝化活性, 表明此时氨氧化细菌(AOB)在反应器中为主要氮去除微生物。氨氧化过程以及反硝化过程是造成污水处理 N_2O 排放的主要原因之一^[33], 有研究表明短程硝化反硝化的 N_2O 排放量高于同步硝化反硝化^[40], 原因在于短程硝化反硝化会造成 NO_2^- -N 积累, 且反硝化会成为短程硝化反硝化的主要 N_2O 排放源^[41]。所以在阶段 I 由于碳源不足以及短程硝化反硝化工艺会积累 NO_2^- -N 的特性导致 2 个反应器排放了更多的 N_2O 。阶段 II 氨氧化活性低于阶段 I, 且能够检测到极高的反硝化活性, 表明提高 C/N 能促进反硝化细菌大量生长, 反硝化细菌占据了 AOB 生存空间, 导致氨氧化活性降低。反硝化作用被认为是污水处理唯一的 N_2O 的

汇, 原因在于目前只发现了反硝化细菌能够将 N_2O 还原为 N_2 ^[42]。在阶段 II 提高 C/N, 反硝化细菌有足够的碳源进行反硝化作用, 既能够消耗反硝化产生的 N_2O , 又能够消耗氨氧化菌对羟胺不完全氧化产生的 N_2O , 这就是阶段 II 2 个反应器 N_2O 排放量明显降低的原因。此外 A/O 工艺反硝化活性高于 SBR 工艺, pH 高更有利于促进反硝化酶活性, 因此 A/O 工艺反硝化作用能够消耗更多的 N_2O , 从而 N_2O 排放更少。

本研究发现 SBR 反应器改良成功的短程硝化-厌氧氨氧化工艺 N_2O 排放量更小, 相较于添加原水后的短程硝化反硝化工艺 N_2O 排放量减少 78%, 总无机氮去除率提高 10% 左右。以上结果表明, 在 SBR 反应器中利用厌氧氨氧化菌生物强化来实现短程硝化-厌氧氨氧化工艺具有可行性。

3 结论

(1) 添加原水提高 C/N, 能够有效改进短程硝化反硝化工艺脱氮效率, 且能够显著降低 N_2O 排放量。相较 C/N 为 2/1 时, 添加原水到 C/N 为 4.5/1

后, A/O 反应器和 SBR 反应器的 N_2O 排放分别降低了 60% 和 55%。

(2) A/O 反应器厌氧氨氧化生物强化效果差, 较添加猪场原废水策略下 C/N 为 2/1 时, N_2O 排放仅降低了 7%。SBR 反应器的厌氧氨氧化生物强化效果好, 能够实现高效的氮去除, 且排放了更少的 N_2O , N_2O 排放因子低至 2%。

(3) 在 A/O 反应器中, 通过添加猪场原废水提高 C/N 的策略较厌氧氨氧化生物强化策略实现了更高效的氮去除和更低的 N_2O 排放, 因此 A/O 反应器更适合添加猪场原废水策略来缓解 N_2O 排放。

(4) 通过向 SBR 反应器中投加厌氧氨氧化菌的策略实现了短程硝化反硝化工艺转化为短程硝化-厌氧氨氧化工艺, 因此消耗更少氧气、无需添加外源碳源和产生更少的 N_2O , 意味着 SBR 反应器更适合短程硝化厌氧氨氧化工艺减排 N_2O 。

参考文献

- [1] RAVISHANKARA A R, DANIEL J S, PORTMANN R W. Nitrous oxide (N_2O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123-125.
- [2] TIAN H Q, XU R T, CANADELL J G, et al. A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks[J]. *Nature*, 2020, 586(7828): 248-256.
- [3] STOCKER T. Climate change 2013: the physical science basis working group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [4] Change Intergovernmental Panel on Climate. Climate change 2014: mitigation of climate change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.
- [5] PENG L, CARVAJAL-ARROYO J M, SEUNTJENS D, et al. Smart operation of nitrification/denitrification virtually abolishes nitrous oxide emission during treatment of co-digested pig slurry centrate[J]. *Water Research*, 2017, 127: 1-10.
- [6] YAN P, LI K, GUO J S, et al. Toward N_2O emission reduction in a single-stage CANON coupled with denitrification: investigation on nitrite simultaneous production and consumption and nitrogen transformation[J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 485-494.
- [7] SOLIMAN M, ELDYASTI A. Ammonia-oxidizing bacteria (AOB): opportunities and applications: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2018, 17(2): 285-321.
- [8] KOSGEY K, ZUNGU P V, BUX F, et al. Biological nitrogen removal from low carbon wastewater[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13: 968812.
- [9] 陈子健, 周忠波, 孟凡刚. 基于碳减排的厌氧氨氧化脱氮工艺应用及强化调控进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(2): 389-397.
- [10] CHEN Z J, ZHOU Z B, MENG F G. Advances in application and reinforced control of Anammox nitrogen removal process based on carbon emission reduction[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(2): 389-397.
- [11] AL-HAZMI H E, LU X, GRUBBA D, et al. Sustainable nitrogen removal in anammox-mediated systems: microbial metabolic pathways, operational conditions and mathematical modelling[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 868: 161633.
- [12] AL-HAZMI H E, MAKTABIFARD M, GRUBBA D, et al. An advanced synergy of partial denitrification-anammox for optimizing nitrogen removal from wastewater: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 381: 129168.
- [13] LIN Z M, MA K Y, YANG Y C. Nitrous oxide emission from full-scale anammox-driven wastewater treatment systems[J]. *Life*, 2022, 12(7): 971.
- [14] ALI M, RATHNAYAKE R M L D, ZHANG L, et al. Source identification of nitrous oxide emission pathways from a single-stage nitrification-anammox granular reactor[J]. *Water Research*, 2016, 102: 147-157.
- [15] HARRIS E, JOSS A, EMMENEGGER L, et al. Isotopic evidence for nitrous oxide production pathways in a partial nitrification-anammox reactor[J]. *Water Research*, 2015, 83: 258-270.
- [16] LI L, LING Y, WANG H Y, et al. N_2O emission in partial nitrification-anammox process[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(1): 28-38.
- [17] MASSARA T M, MALAMIS S, GUIASOLA A, et al. A review on nitrous oxide (N_2O) emissions during biological nutrient removal from municipal wastewater and sludge reject water[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 596: 106-123.
- [18] DENG L W, ZHENG P, CHEN Z A. Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(4): 965-969.
- [19] 王茜, 陈琴, 曾涛涛, 等. 基于短程硝化工艺的垃圾渗滤液脱氮处理研究进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(2): 127-132.
- [20] WANG X, CHEN Q, ZENG T T, et al. Review of nitrogen removal for landfill leachate based on partial nitrification technology[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, 6(2): 127-132.
- [21] AN Z M, ZHANG Q, GAO X J, et al. Nitrous oxide emissions in novel wastewater treatment processes: a comprehensive review[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 391: 129950.
- [22] ZHANG L, JIANG L, ZHANG J T, et al. Enhancing nitrogen removal through directly integrating anammox into mainstream wastewater treatment: advantageous, issues and future study[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127827.
- [23] CHEN X Y, LIU L J, BI Y M, et al. Preservation and reactivation of anammox biomass: a mini review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112064.
- [24] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

- [23] SHI S H, HE L, ZHOU Y, et al. Response of nitrogen removal performance and microbial community to a wide range of pH in thermophilic denitrification system[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 352: 127061.
- [24] HU Z, ZHANG J, XIE H J, 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.
- [25] 蔡英英. A/O 与 SBR 工艺处理猪场废水厌氧消化液性能差异及其机制 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2022.
- [26] 尹军, 谭学军, 任南琪. 用 TTC 与 INT-电子传递体系活性表征重金属对污泥活性的影响 [J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 56-62.
- [27] 张彬, 邓佳, 陈杨武, 等. 游离氨对硝化过程的影响与定量表征 [J]. *应用与环境生物学报*, 2020, 26(5): 1260-1267.
- [28] ZHANG B, DENG J, CHEN Y W, et al. Effect and quantitative characterization of free ammonia on nitrification process[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2020, 26(5): 1260-1267.
- [29] CAI Y Y, YANG H N, LIU J X, et al. Sequencing batch reactor (SBR) and anoxic and oxic process (A/O) display opposite performance for pollutant removal in treating digested effluent of swine wastewater with low and high COD/N ratios[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 372: 133643.
- [30] WEN R, WEI Y, ZHANG W. Recovery of nitrogen removal by N_2H_4 after nitrite inhibited anammox reaction[J]. *Global NEST: the International Journal*, 2021, 372: 133643.
- [31] LV Y T, ZHANG X Y, ZHU C S, et al. Micro-analysis of nitrous oxide accumulation in denitrification under acidic conditions: The role of pH and free nitrous acid[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102767.
- [32] ZHAO Y F, DUAN H R, ERLER D, et al. Decoupling the simultaneous effects of NO_2^- , pH and free nitrous acid on N_2O and NO production from enriched nitrifying activated sludge[J]. *Water Research*, 2023, 245: 120609.
- [33] 巩有奎, 王淑莹, 王莎莎, 等. 碳氮比对短程反硝化过程中 N_2O 产生的影响 [J]. *化工学报*, 2011, 62(7): 2049-2054.
- [34] GONG Y K, WANG S Y, WANG S S, et al. Effect of C/N ratio on N_2O accumulation and reduction during nitrite denitrification process[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(7): 2049-2054.
- [35] CHEN H B, ZENG L, WANG D B, et al. Recent advances in nitrous oxide production and mitigation in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116168.
- [36] PAN Y T, YE L, NI B J, et al. Effect of pH on N_2O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers[J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4832-4840.
- [37] KANDERS L, YANG J J, BARESEL C, et al. Full-scale comparison of N_2O emissions from SBR N/DN operation versus one-stage deammonification MBBR treating reject water - and optimization with pH set-point[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(8): 1616-1625.
- [38] LU X, WANG Z Y, DUAN H R, et al. Significant production of nitric oxide by aerobic nitrite reduction at acidic pH[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119542.
- [39] GUO J B, CONG Q W, ZHANG J, et al. Nitrous oxide emission in a laboratory anoxic-oxic process at different influent pHs: Generation pathways and the composition and function of bacterial community[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 328: 124844.
- [40] GUO H L, HE T Y, CHANG J S, et al. Nitrogen removal from low C/N wastewater in a novel Sharon&DSR (denitrifying sulfide removal) reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127789.
- [41] PAN D D, SHAO S C, ZHONG J F, et al. Performance and mechanism of simultaneous nitrification-denitrification and denitrifying phosphorus removal in long-term moving bed biofilm reactor (MBBR)[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 348: 126726.
- [42] YAN Y Y, LI P, WU J H, et al. N_2O emission in short-cut simultaneous nitrification and denitrification process: dynamic emission characteristics and succession of ammonia-oxidizing bacteria[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(12): 2541-2547.
- [43] YANG Y B, YANG Q, LI Y, et al. N_2O production pathways in partial nitrification based on isotope technology[J]. *Huan Jing Ke Xue*, 2018, 39(11): 5051-5057.
- [44] CONTHE M, LYCUS P, ARNTZEN M Ø, et al. Denitrification as an N_2O sink[J]. *Water Research*, 2019, 151: 381-387. ⊕