

引用格式:王亚宜,贺泰来,李佳,等.膜曝气生物膜反应器污水处理过程 N_2O 排放特性及减排策略[J].北京工业大学学报,2025,51(3):350-358.

WANG Y Y, HE T L, LI J, et al. N_2O emission characteristics and mitigation strategies in membrane aerated biofilm reactors for wastewater treatment[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2025, 51(3): 350-358. (in Chinese)

膜曝气生物膜反应器污水处理过程 N_2O 排放特性及减排策略

王亚宜¹, 贺泰来¹, 李佳¹, 吴巧玉¹, 汪涵¹, 赵立功²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海合源环境科技有限公司, 上海 200020)

摘要:膜曝气生物膜反应器(membrane aerated biofilm reactor, MABR)作为一种新型的污水处理技术,因其高效的氮去除能力和较低的 N_2O 排放水平而受到广泛关注。传统污水处理脱氮过程中,硝化反硝化阶段主要通过羟胺氧化、AOB反硝化、异养反硝化以及化学变化途径产生 N_2O 。MABR处理市政污水较传统曝气方式具有更低的 N_2O 排放潜力,主要得益于MABR特殊的底物异向扩散模式和无泡曝气方式,这会减少 N_2O 产生潜力及排放水平。该文总结了MABR在运行过程中 N_2O 产生与降低途径,讨论了 N_2O 产生和排放的影响因素及控制策略,并对今后研究MABR体系中 N_2O 排放进行了展望,以期说明MABR进一步工程应用在碳减排方面的优势。

关键词:膜曝气生物膜反应器(membrane aerated biofilm reactor, MABR); N_2O ; 污水处理; 温室气体; 碳减排; 生物脱氮

中图分类号: U 461; TP 308

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2025)03-0350-09

doi: 10.11936/bjtxb2024070004

N_2O Emission Characteristics and Mitigation Strategies in Membrane Aerated Biofilm Reactors for Wastewater Treatment

WANG Yayi¹, HE Tailai¹, LI Jia¹, WU Qiaoyu¹, WANG Han¹, ZHAO Ligong²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Heyuan Environmental Science and Technology Co., Ltd., Shanghai 200020, China)

Abstract: The membrane aerated biofilm reactor (MABR), as a novel wastewater treatment technology, has garnered extensive attention for its high nitrogen removal performance and reduced nitrous oxide (N_2O) emissions. In the context of conventional biological nitrogen removal process, N_2O is produced through four main pathways, including hydroxylamine oxidation, AOB denitrification, heterotrophic denitrification, and chemical reactions. Remarkably, the MABR exhibits a lower potential for N_2O emission compared to traditional aeration methods. This decrease is primarily due to its unique substrate counter-diffusion mechanism and bubbleless aeration, which mitigate N_2O production potential and emission level. This paper summarizes the pathways of N_2O generation and reduction in MABR systems, discusses the influencing factors and control strategies of N_2O generation and emission, and looks forward

收稿日期: 2024-07-04; 修回日期: 2024-08-28

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(52225001)

作者简介: 王亚宜(1971—), 女, 教授, 主要从事水污染控制和微生物技术方面的研究, E-mail: wyywater@126.com

to the future research directions for N_2O emission management in MABRs, thereby highlighting the advantages of MABR in further engineering application in carbon emission reduction.

Key words: membrane aerated biofilm reactor (MABR); N_2O ; wastewater treatment; greenhouse gas; carbon emission reduction; biological nitrogen removal

随着城镇化与工业化进程的不断推进,我国生活污水和工业废水产生量逐年增加。与此同时,为了提升水环境质量,缓解水体富营养化问题,污水排放标准日益严格,导致污水处理厂的能量消耗逐步上升。据预测,到2030年污水处理行业碳排放量将占全社会总碳排放量的2.95%^[1]。因此,污水处理行业的减污降碳协同增效势在必行,应力求提升能源利用效率,减少碳排放。

污水处理厂碳排放分为间接碳排和直接碳排。间接碳排包括曝气风机能耗、提升泵能耗等,其中主要用于硝化的曝气能耗占到总能耗的50%~70%;直接碳排有 CH_4 、 N_2O 和 CO_2 等温室气体排放^[2]。传统的生物脱氮包括好氧硝化和缺氧反硝化2个阶段, N_2O 作为脱氮过程的中间产物逐渐引起研究学者和各国政府的关注。 N_2O 是一种重要的温室气体,其增温潜势是 CO_2 的近300倍,并且会对臭氧层产生破坏^[3-9]。2010年,污水处理过程排放的 N_2O 总量达20万t,占到总排放量的3%^[10]。有学者曾推测2005—2020年,污水处理厂排放的 N_2O 总量增加约13%^[8],其影响占污水处理厂总 CO_2 足迹的78.4%^[11]。因此, N_2O 排放已成为评价污水处理厂碳足迹的重要指标^[12-13]。

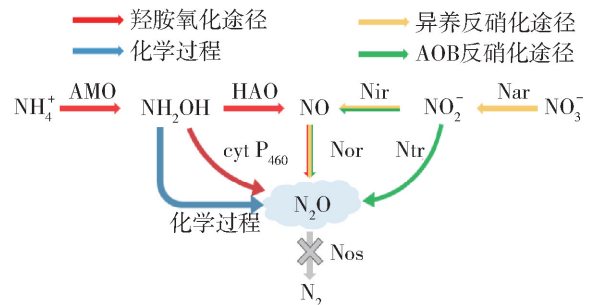
在膜曝气生物膜反应器(membrane aerated biofilm reactor, MABR)中,氧气透过曝气膜传递给微生物,由生物膜内层向外层扩散,污水中的氨氮和有机物从生物膜外层向内层扩散^[14-17]。氧气从膜侧向液相浓度递减,氨氮和有机物从液相向膜侧浓度递减,底物相反的扩散方向形成独特的氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)、亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)和异养菌(heterotrophic bacteria, HB)分层分布方式^[18-20]。MABR利用无泡曝气方式使得氧传质效率大幅提高,节省曝气产生的能耗,减少间接碳排;同时,其特殊的扩散模式将在生物膜内部形成电子供体与电子受体共存的生态位^[15, 21-25],实现污染物高效去除的同时有利于消耗膜内微生物代谢产生的 N_2O ,进而减少 N_2O 的释放^[16],实现直接碳排放降低。目前,已有许多研究发现MABR具有节能降耗、提质增效

的潜力,并在减少 N_2O 排放方面具有独特优势。丹麦某污水处理厂安装MABR组件作为升级改造方式,研究发现MABR在寒冷条件下也表现出优秀的硝化能力^[26],并且通过监测发现 N_2O 整体释放水平较低^[27]。然而,针对MABR运行过程中减少 N_2O 排放的原理和影响因素及控制策略的研究仍较少,也缺乏综述系统总结其排放特性。

本文介绍了传统生物脱氮及MABR系统中 N_2O 的产生途径,分析了不同影响因素下 N_2O 产量的差异与趋势,提出了可能的 N_2O 排放控制策略,展望了未来污水厂利用MABR作为升级改造方式在碳减排方面的优势,以期减少污水处理过程中 N_2O 的排放提供理论依据。

1 传统生物脱氮过程中 N_2O 产生途径

在传统生物脱氮过程中主要存在3种 N_2O 产生途径,分别为羟胺(NH_2OH)氧化途径、AOB反硝化途径和异养反硝化途径(见图1)。



AMO—氨单加氧酶; HAO—羟胺氧化还原酶; cyt P₄₆₀—c型血红素; Nir—亚硝酸盐还原酶; Nar—硝酸盐还原酶; Nor—NO还原酶; Ntr—异构亚硝酸盐还原酶; Nos— N_2O 还原酶。

图1 污水处理脱氮过程 N_2O 产生方式^[28]

Fig. 1 N_2O production pathways in the wastewater treatment process^[28]

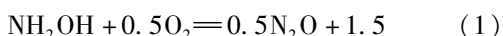
1) 羟胺氧化途径。AOB利用氨单加氧酶(AMO)将污水中的氨氮(NH_3)氧化为 NH_2OH ,并进一步利用羟胺氧化还原酶(HAO)将 NH_2OH 氧化为亚硝酸盐(NO_2^-)^[8]。 NH_2OH 在无氧条件下会被细胞色素C直接氧化为 N_2O ^[29];或先经HAO生成

NO, 后被异养菌还原为 N_2O [8]。这种主要由 NH_2OH 引发产生 N_2O 的途径称为 NH_2OH 氧化途径。

2) AOB 反硝化途径。一方面, 当系统中出现 NO_2^- 积累时, AOB 会分泌 NO_2^- 还原酶(Nir)和 NO 还原酶(Nor), 将 NO_2^- 还原为 NO , 进一步还原为 N_2O , 而AOB缺少编码 N_2O 还原酶(Nos)的基因, 因此无法还原 N_2O , 导致 N_2O 积累 [30]; 另一方面, AOB 会分泌异构 NO_2^- 还原酶(Ntr)将 NO_2^- 直接还原为 N_2O [31]。这2种生物转化途径在 $\rho(DO) < 1.5 \text{ mg/L}$ 时即可发生, $\rho(DO) < 0.2 \text{ mg/L}$ 时更为明显。这一 N_2O 产生途径称为 AOB 反硝化途径。该途径发生的前提在于系统 $\rho(DO)$ 较低, NOB 的活性受到抑制, 造成 NO_2^- 积累。

3) 异养反硝化途径。在缺氧环境下, 异养反硝化细菌利用有机物作为电子供体, 将 NO_3^- 逐步还原为 N_2 , 其中 Nos 有着更高的氮还原速率, 因此不会导致 N_2O 积累。然而当缺氧环境被破坏或有机物不足时, Nos 活性受到抑制, 产生的 N_2O 无法及时转化, 将导致 N_2O 积累 [32]。另外, 有部分细菌在反硝化至 N_2O 过程已获得生长所需能量, 如荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*), 因此不具备还原 N_2O 的能力, 也将造成 N_2O 积累 [33]。这一 N_2O 产生途径称为异养反硝化途径。

除此以外, 在氮素转化过程中, N_2O 还可以通过化学过程生成。 NH_2OH 与 O_2 反应会产生 N_2O , 该反应在微量金属元素(铜、铁、锰等)存在时更易发生 [34], 反应方程式为



Soler-Jofra 等 [35] 发现 HNO_2 与 NH_2OH 反应同样会产生 N_2O , 反应方程式为



完全氨氧化(Comammox)过程的功能细菌本身不含有产生 N_2O 的基因, 但 Kits 等 [36] 发现, Comammox 纯菌培养产生的 N_2O 产量为进水 TN 负荷的 0.05% ~ 0.50%, 与胞外仅通过 NH_2OH 进行化学反应产生的 N_2O 接近, 证明了化学过程产生 N_2O 在生物系统中也是存在的。大多数通过化学途径产生 N_2O 的过程中, 金属离子都起到了催化加速反应的作用, 而实际生活污水由化学过程生成的 N_2O 所占比例较低, 对整体 N_2O 产生的影响较小。

2 MABR 中 N_2O 减排机制

经试验验证和模型分析发现, 生物脱氮过程中

MABR 具有降低 N_2O 产生和释放潜力。

Kinh 等 [37] 通过研究 MABR 与传统生物膜反应器发现, MABR 的表面氮去除率 ($(4.51 \pm 0.52) \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 高于传统生物膜 ($(3.56 \pm 0.81) \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$), 但 N_2O 和 NO 释放量显著降低。MABR 生物膜-液界面处 NO 和 N_2O 质量浓度分别为 $(0.0066 \pm 0.0014) \text{ mg/L}$ 和 $(0.0100 \pm 0.0009) \text{ mg/L}$ (以 N 计, 下同), 分别为基于传统曝气法生物膜反应器的 50.0% 和 3.6%。He 等 [38] 通过模型预测得出, 在厌氧/缺氧/好氧(A/A/O)系统中嵌入 MABR 后, 系统排放的 N_2O 仅为传统曝气方式活性污泥法的 1/5。Peng 等 [39] 通过建模评估了同向扩散生物膜(传统生物膜)和异向扩散生物膜(MABR 生物膜)中 AOB 反硝化途径和 NH_2OH 氧化途径对 N_2O 产生的贡献。研究发现, 在高氨氮(500 mg/L)、较厚生物膜深度(300 μm) 和中等氨负荷(1 ~ 4 m^3/d) 条件下运行时, 同向扩散生物膜 N_2O 产生量(约为 45 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$) 显著高于异向扩散生物膜(约为 29 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$)。由此可知, MABR 在脱氮及 N_2O 排放控制方面有着独特的优势和潜力。

MABR 系统 N_2O 减排机制主要与其特殊的异向扩散生物膜结构相关。由上述 N_2O 产生途径可知, 低 DO 浓度或低有机物浓度均会促进 N_2O 的生成。而 MABR 生物膜中, 底物的异向扩散形成了独特的生物膜分层结构, 内层生物膜虽有机物浓度低不利于完全反硝化, 但高 DO 浓度利于 NH_3 或 NH_2OH 氧化完全; 同理外层生物膜 DO 浓度低, 但有机物浓度高, 利于完全反硝化。可见 MABR 生物膜中易于产生 N_2O 的不利区域范围较小, 进而减缓整体 N_2O 的产生及释放 [4]。MABR 生物膜的分层分布为靠近中空纤维膜侧 AOB 和 NOB 较多, 靠近液相异养菌较多; 底物分布为靠近膜侧氧气较多, 氧气浓度随着生物膜的深入而降低, 靠近液相 COD 和氨氮浓度较高, 由于 COD 受到生物膜的传质阻力较大, 而氨氮阻力较小, 因此 COD 在生物膜-液界面较高, 而氨氮可以渗透到膜内侧氧气浓度较高的区域, 供硝化细菌利用 [40]。基于上述反扩散模式, 靠近膜侧的 AOB 氧化 NH_3 时会产生中间产物 NH_2OH , NH_2OH 会通过前文所述方式, 经过生物或化学反应生成 N_2O , 即 NH_2OH 氧化途径。膜外侧异养菌分步进行反硝化反应, 当电子供应有限时, 不完全反硝化导致 N_2O 生成 [41], 即异养反硝化途径。而对于 AOB 反硝化途径, 由于 MABR 有着较高的氧传质效率, 靠近膜侧生长的 AOB 会更高效利用氧

气进行硝化,反硝化更多由外层异养菌进行。因此,在MABR工艺中AOB反硝化途径对 N_2O 生成的贡献较少, N_2O 主要由羟胺氧化和异养反硝化

途径生成^[42]。同时,生成的 N_2O 在向外层生物膜扩散过程中,会逐渐进一步被还原,最终 N_2O 产量降低,如图2所示。

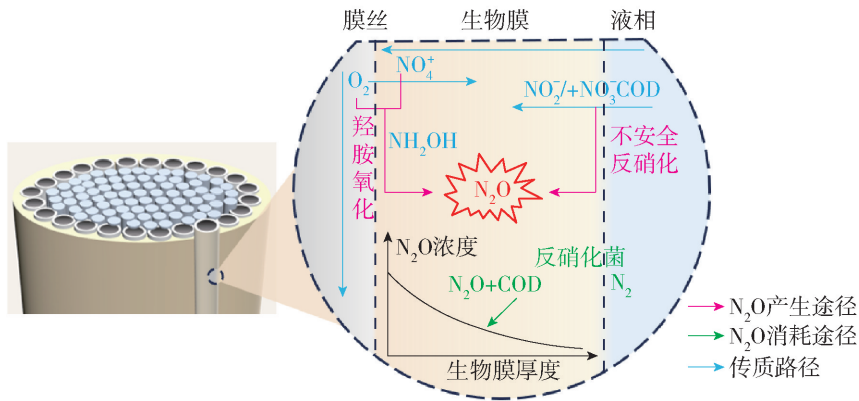


图2 MABR特殊的异相扩散传质^[43]

Fig. 2 Counter-diffusion mass transfer of MABR^[43]

综上,MABR相较于传统的生物脱氮系统减少 N_2O 排放的优势在于:

1) 氧渗透深度浅。MABR中氧气的渗透深度仅为 $200\ \mu\text{m}$ 左右^[44],即使氧气供应不足导致 N_2O 生成,产生的 N_2O 逐步向外层生物膜扩散过程中,液相高COD、低DO的条件也会促进 N_2O 的还原,从而降低 N_2O 产生及释放可能^[41]。

2) 碳源利用率高。MABR独特的微生物分层结构以及更高的氧气利用效率使得供给的氧气更多用来氧化 NH_3 ,更多碳源可供给异养菌用于反硝化。更高的碳源利用效率也可以减少异养反硝化途径产生的 N_2O 。

3) 无泡曝气。MABR工艺中, N_2O 产生于生物膜,一部分 N_2O 扩散进入膜丝内部后随尾气排出^[44];一部分 N_2O 进入液相,而MABR无泡曝气的特点使 N_2O 被曝气排出的气态释放量降低^[44]。

但MABR在运行过程中,为保证生物膜内微生物的活性,需要对生物膜进行曝气冲刷来控制厚度,这一过程可能会导致生物膜中的 N_2O 进入液相进而曝气排出^[41]

3 MABR中 N_2O 产生影响因素及控制策略

在污水脱氮过程中,水质波动及工艺参数变化都可能影响 N_2O 产生。当进水 NH_3 升高时,原有的曝气量不足以将 NH_3 完全氧化,DO浓度偏低将造成 NH_2OH 和 NO_2^- 的积累,并进一步增大 N_2O 转化可能;当进水碳源不足时,也会导致生成的 N_2O 无

法及时反硝化而产生更多 N_2O 。有效控制 N_2O 排放是充分发挥MABR污水处理节能降耗优势的重要方面^[41]。因此,研究MABR运行过程 N_2O 产生关键因素并进行有效控制至关重要。

在MABR系统中, N_2O 释放量主要与供氧量、生物膜厚度、处理工艺、系统中的微生物以及反应器构型与运行方式有关,主要关键因素如表1所示。

3.1 供氧量

在MABR系统中, N_2O 排放量整体较低且变化幅度不大,仅产生途径发生了改变。Liu等^[42]通过建模研究了氧表面负荷对MABR生物膜内 N_2O 产生的影响,随着氧表面负荷从 $1.821\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 增至 $3.641\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, N_2O 产生量先升高再降低,并在 $2.913\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 时达到峰值。低氧状态下,NOB活性受到抑制, NO_2^- 大量积累, N_2O 主要由AOB反硝化途径生成,但此时异养菌活性较高且碳源充足,生成的 N_2O 大部分被异养反硝化过程消耗,使得这一阶段 N_2O 产生量较低。随着氧表面负荷从 $3.095\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 增至 $3.641\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,过高的供氧量虽不利于外层异养细菌的完全反硝化,但整体上氨氮氧化较为彻底,AOB产生的 NO_2^- 被NOB及时消耗,此时 NH_2OH 氧化途径可能将生成少部分 N_2O 。Li等^[50]同样研究发现在高溶解氧条件下,进行同步硝化反硝化的MABR系统中羟胺氧化途径对 N_2O 的生成起着重要作用。当供氧量处于某一中间值时,既会影响异养反硝化又无法彻底氧化氨氮,就会产生较多的 N_2O 。

表1 MABR产生N₂O的影响因素Table 1 Influencing factors of N₂O production in MABR

序号	研究因素及参数	研究方式	参考文献
1	氧表面负荷(1.821 g/(m ² ·d) ~ 3.641 g/(m ² ·d))、水力停留时间(0.3 ~ 0.8 d)、进水 COD(120 ~ 520 mg/L)、生物膜厚度(100 ~ 600 μm)	数学建模	[42]
2	曝气方式(间歇曝气, Int ₄₊₄ , Int _{0.25+0.25})	实验室规模研究	[45]
3	曝气方式(间歇曝气, Int ₆₊₆ , Int ₁₁₊₁ , Int ₉₊₃ , Int ₆₊₂ , Int ₁₊₁)	实验室规模研究	[46]
4	生物膜厚度(0 ~ 1 000 μm)	数学建模	[47]
5	ρ(C)/ρ(N)(3.00 ± 0.14, 1.67 ± 0.07)	实验室规模研究	[48]
7	传质方向(纵向传质)	数学建模	[49]

注: Int_{on+off}表示间歇曝气过程中, on为曝气时间, off为停止曝气或曝入氮气时间, 单位为h。

3.2 生物膜厚度

目前关于MABR生物膜厚度对N₂O产生量的规律研究尚不明确,随着生物膜厚度的增加,N₂O产量增加和减少现象均有报道,可能主要与实际运行参数和水质情况有关。Chen等^[47]研究发现较厚的生物膜相比于较薄的生物膜产生的N₂O更多,主要是因为氧气和有机的扩散受到限制。然而,Liu等^[42]通过建模得到,较厚的生物膜会产生较少的N₂O,并发现160~280 μm的生物膜是MABR中降低N₂O产率的最佳厚度。随着生物膜厚度从100 μm增至600 μm,N₂O产量先上升后下降,N₂O生产因子的变化趋势与AOB反硝化途径相似,AOB反硝化途径成为主要的N₂O生成途径,并且发现羟胺氧化途径对N₂O生成没有贡献。Li等^[50]发现异养MABR系统中N₂O的产生途径主要是NH₂OH氧化途径和异养反硝化途径,可能与供氧、HRT和有机物浓度的最佳条件不同有关。此外,通过冲刷作用维持生物膜一定厚度是保证MABR脱氮性能的关键因素,而这会导致外部生物膜脱落,膜内的N₂O进入液相,进而后续进入好氧池中被曝气排出。可见,急需继续深入研究生物膜厚度与N₂O释放量之间的关系和作用机制,并结合实际运行操作过程,探索出合适的清洗强度和频率,在保持MABR良好的脱氮性能同时实现最大限度减少N₂O的排放。

3.3 MABR系统中的微生物

MABR生物膜系统有着独特的异向扩散结构,生物膜内生长着多种类型的功能微生物,即N₂O产生与消耗的微生物都生长在生物膜中。值得关注的是,一部分特定微生物具有还原N₂O的能力,会影响MABR系统整体N₂O的排放量。例如,*Thauera mechernichensis*可在高DO浓度条件下将N₂O还原为N₂^[51]; *Rhizobium*同样带有N₂O还原酶合成基

因^[52],并且在MABR外层分布较内层更为广泛^[43]; *Stenotrophomonas nitritireducens*和*Brevundimonas diminuta*也被检测出在市政污水处理系统中存在并具有N₂O还原能力^[53-57]。MABR特殊的生物膜分层结构为上述功能细菌提供了合适的生态位空间分布,形成了MABR特有的N₂O控制策略。

3.4 处理工艺与运行方式

将MABR工艺与Anammox工艺相结合,可进一步减少MABR系统N₂O的产生。Anammox是一种自养脱氮工艺,消耗NO₂⁻的同时且不产生N₂O。这一结合方式不仅可以减少由于NO₂⁻积累导致的AOB反硝化生成N₂O,同时节省更多的碳源用于反硝化完全脱氮,对控制N₂O的产生有着独特优势^[46]。Ni等^[58]通过建模研究了Anammox对MABR脱氮过程中N₂O生成的影响,发现提高厌氧氨氧化活性不仅有助于实现高水平的氮去除,还有助于减少NO和N₂O的产生。在短程硝化耦合厌氧氨氧化工艺(partial nitrification and Anammox, PN/A)中,MABR可以通过调控DO浓度、曝气压力^[26]以及接种亚硝化污泥^[59]等方式,实现亚硝化的稳定运行,进一步促进Anammox实现高效脱氮,减少N₂O的产生。因此将MABR进一步耦合Anammox等污水处理工艺,并针对不同水质采用不同操作条件,优化MABR系统的设计和运行,可更大程度缓解N₂O产生。

MABR运行时主要有2种曝气方式,分别为贯通式和死端式^[60]。贯通式是指MABR膜组件的进气端和出气端均不封闭,在进气口和排气口都有气体的流通,气体流经MABR膜丝后含氧量降低,氧气供给微生物使用,同时微生物代谢产生的废气随气体排出。死端式MABR膜组件的进气端敞开,而排气端封闭,气体从进气口进入MABR膜组件内,

全部透过膜丝被微生物所利用。死端式运行时,氧气浓度会沿平行于膜丝的方向逐渐降低,氧传质梯度也不断降低,同时由于反应器运行存在死区,底物浓度存在差异等原因,平行于 MABR 膜丝的方向会出现底物分布不均匀性,形成的生物膜厚度也不尽相同,最终导致生成不同浓度的 N_2O 。Chen 等^[49]通过数学建模手段,利用分区块、分隔段的方式,研究了平行于膜丝方向氧气浓度、底物浓度和生物膜厚度对 N_2O 产量的影响,最终得出将膜组件设计为贯通式运行,并且反应器设计为连续搅拌式反应器,可以在保持良好脱氮性能的同时,最大程度减少 N_2O 的产生。

死端式曝气方式的优点在于氧气的传递效率理论上可以达到 100%,为进一步提高氧气利用效率,减少能量损失,有学者提出利用间歇曝气提高氧传递性能^[61],即死端式与贯通式交替运行。同时,对 MABR 与 Anammox 耦合系统进行间歇曝气可进一步降低 N_2O 排放;间歇曝气可抑制 NOB 活性,增强了厌氧氨氧化细菌活性,同时建立了一个缺氧的 N_2O 还原区^[46];Ma 等^[46]对比发现,间隔 6 h 的间歇曝气相较于连续曝气可降低 N_2O 排放量;Ni 等^[58]研究发现将曝气频率设置为 8 次/d, N_2O 产量最低。

可见,对于不同水质水量条件来选择不同的处理工艺、不同类型的反应器以及曝气方式和曝气频率,对 N_2O 的减排也具有积极作用,但如何选择合适的污水工艺及相关运行参数急需更多的研究支撑。

4 结论

已有许多研究表明 MABR 具有良好的脱氮性能和节能效果,在污水处理提质增效方面有着独特的优势。同时, N_2O 作为污水处理厂温室气体排放的重要组分,MABR 具有缓解 N_2O 产生的特点。本文对污水处理脱氮过程及 MABR 生物膜中 N_2O 的产生及排放特性机制原理进行了分析,并综述了已有科研文献,对 MABR 运行过程中影响 N_2O 排放的关键因素进行了总结,提出不同操作运行条件下不同的 N_2O 释放规律。尽管目前对于 MABR 中 N_2O 的研究取得了一定进展,但仍存在一些方向供未来研究展望:

1) 目前针对于 MABR 运行过程中产生的 N_2O 问题,更多还是以建立数学模型的方式进行模拟预测,也有实验室规模的研究,而基于中试和实际应用的探索较为短缺。在我国碳达峰、碳中和的政策下,

应开展更多针对实际污水处理厂的数据追踪,并研究 N_2O 的减排机制。

2) 我国在 N_2O 采样和监测方面还未制定统一的标准,使得不同的采样和监测策略可能会导致即使在同一个污水处理设施中测得的结果也会出现差异^[11, 62-64];同时,由于污水厂进水负荷和 MABR 曝气方式的影响, N_2O 的排放在时间和空间维度出现分布差异^[65-67]。因此在进行 N_2O 的采样与监测时,最好能形成统一标准,通过长期连续监测,提升数据精准度,减小采样和监测方法不同带来的系统误差。

3) 已有研究发现 MABR 系统中 CH_4 的排放相较于传统生物脱氮系统明显增多^[38],可能是由于 MABR 生物膜氧气浓度较低的区域会促进厌氧产甲烷菌的生长, CH_4 会随着 MABR 的废气排出或在好氧区曝气排出。因此,MABR 系统中温室气体总体排放量或许是未来研究需重点考虑的方向。

参考文献:

- [1] ZHANG X Y, ZHANG M, LIU H, et al. Environmental sustainability: a pressing challenge to biological sewage treatment processes[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019, 12: 1-5.
- [2] 谢淘,汪诚文. 污水处理厂温室气体排放评估[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2012, 52(4): 473-477.
XIE T, WANG C W. Assessment of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants[J]. *Journal of Tsinghua University (Natural Science Edition)*, 2012, 52(4): 473-477. (in Chinese)
- [3] 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.
- [4] GRUBER W, VILLEZ K, KIPF M, et al. N_2O emission in full-scale wastewater treatment: proposing a refined monitoring strategy[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134157.
- [5] OKABE S, OSHIKI M, TAKAHASHI Y, et al. N_2O emission from a partial nitrification-anammox process and identification of a key biological process of N_2O emission from anammox granules [J]. *Water Research*, 2011, 45(19): 6461-6470.
- [6] POCQUET M, WU Z, QUEINNEC I, et al. A two pathway model for N_2O emissions by ammonium oxidizing bacteria supported by the NO/N_2O variation [J]. *Water Research*, 2016, 88: 948-959.
- [7] KAMPSCHEUR M J, TEMMINK H, KLEEREBEZEM R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment [J].

- Water Research, 2009, 43(17): 4093-4103.
- [8] LAW Y Y, YE L, PAN Y T, et al. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences, 2012, 367(1593): 1265-1277.
- [9] DOMINGO-FÉLEZ C, MUTLU A G, JENSEN M M, et al. Aeration strategies to mitigate nitrous oxide emissions from single-stage nitrification/anammox reactors [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15): 8679-8687.
- [10] DAVIDSON E A, KANTER D. Inventories and scenarios of nitrous oxide emissions [J]. Environmental Research Letters, 2014, 9(10): 105012.
- [11] DAELMAN M R J, VAN VOORTHUIZEN E M, VAN DONGEN L G, 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.
- [12] ZABOROWSKA E, LU X, MAKINIA J. Strategies for mitigating nitrous oxide production and decreasing the carbon footprint of a full-scale combined nitrogen and phosphorus removal activated sludge system [J]. Water Research, 2019, 162: 53-63.
- [13] YAN X, ZHENG S K, QIU D Z, et al. Characteristics of N₂O generation within the internal micro-environment of activated sludge flocs under different dissolved oxygen concentrations [J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121867.
- [14] GILMORE K R, TERADA A, SMETS B F, et al. Autotrophic nitrogen removal in a membrane-aerated biofilm reactor under continuous aeration: a demonstration [J]. Environmental Engineering Science, 2013, 30(1): 38-45.
- [15] LAPARA T M, COLE A C, SHANAHAHAN J W, et al. The effects of organic carbon, ammoniacal-nitrogen, and oxygen partial pressure on the stratification of membrane-aerated biofilms [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2006, 33(4): 315-323.
- [16] PELLICER-NÁCHER C, SUN S P, LACKNER S, et al. Sequential aeration of membrane-aerated biofilm reactors for high-rate autotrophic nitrogen removal: experimental demonstration [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7628-7634.
- [17] ZENG M, YANG J F, WU Z M, et al. Achieving single-stage autotrophic nitrogen removal by composite membrane aerated biofilm with gel under two microbial entrapping patterns: experimental and modeling aspects [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(28): 35381-35391.
- [18] HIBIYA K, TERADA A, TSUNEDA S, et al. Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane-aerated biofilm reactor [J]. Journal of Biotechnology, 2003, 100(1): 23-32.
- [19] MATSUMOTO S, TERADA A, TSUNEDA S. Modeling of membrane-aerated biofilm: effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 37(1): 98-107.
- [20] BANTA S, CHANDRAN K, WEST A. Producing biofuel, preferably isobutanol using genetically modified ammonia-oxidizing bacteria (AOB), involves feeding first source of ammonia to AOB, feeding carbon dioxide to AOB, and producing biofuel, nitrite, and AOB biomass: 2013052689-A1 [P]. 2012-10-12[2024-08-28].
- [21] COLE A C, SHANAHAHAN J W, SEMMENS M J, et al. Preliminary studies on the microbial community structure of membrane-aerated biofilms treating municipal wastewater [J]. Desalination, 2002, 146(1/2/3): 421-426.
- [22] DOWNING L S, NERENBERG R. Performance and microbial ecology of the hybrid membrane biofilm process for concurrent nitrification and denitrification of wastewater [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(8/9): 355-362.
- [23] DOWNING L S, NERENBERG R. Total nitrogen removal in a hybrid, membrane-aerated activated sludge process [J]. Water Research, 2008, 42(14): 3697-3708.
- [24] SEMMENS M J, DAHM K, SHANAHAHAN J, et al. COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes [J]. Water Research, 2003, 37(18): 4343-4350.
- [25] TERADA A, HIBIYA K, NAGAI J, et al. Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003, 95(2): 170-178.
- [26] URI-CARREÑO N, NIELSEN P H, GERNAEY K V, et al. Long-term operation assessment of a full-scale membrane-aerated biofilm reactor under Nordic conditions [J]. Science of the Total Environment, 2021, 779: 146366.
- [27] URI-CARREÑO N, NIELSEN P H, GERNAEY K V, et al. Nitrous oxide emissions from two full-scale membrane-aerated biofilm reactors [J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168030.
- [28] 郝晓地, 杨振理, 于文波, 等. 污水处理过程 N₂O 排放: 过程机制与控制策略 [J]. 环境科学, 2023,

- 44(2): 1163-1173.
- HAO X D, YANG Z L, YU W B, et al. N₂O emission from wastewater treatment process: process mechanism and control strategy[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(2): 1163-1173. (in Chinese)
- [29] CARANTO J D, VILBERT A C, LANCASTER K M. *Nitrosomonas europaea* cytochrome P460 is a direct link between nitrification and nitrous oxide emission [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113 (51): 14704-14709.
- [30] CASCIOTTI K L, WARD B B. Dissimilatory nitrite reductase genes from autotrophic ammonia-oxidizing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(5): 2213-2221.
- [31] POTH M, FOCHT D D. ¹⁵N kinetic-analysis of N₂O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1985, 49(5): 1134-1141.
- [32] NI B J, YUAN Z G, CHANDRAN K, et al. Evaluating four mathematical models for nitrous oxide production by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2013, 110(1): 153-163.
- [33] GREENBERG E P, BECKER G E. Nitrous-oxide as end product of denitrification by strains of fluorescent pseudomonads [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1977, 23(7): 903-907.
- [34] SCHREIBER F, WUNDERLIN P, UDERT K M, et al. Nitric oxide and nitrous oxide turnover in natural and engineered microbial communities: biological pathways, chemical reactions, and novel technologies[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 372.
- [35] SOLER-JOFRA A, STEVENS B, HOEKSTRA M, et al. Importance of abiotic hydroxylamine conversion on nitrous oxide emissions during nitrification of reject water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 720-726.
- [36] KITS K D, JUNG M Y, VIERHEILIG J, et al. Low yield and abiotic origin of N₂O formed by the complete nitrifier *Nitrospira inopinata*[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1836.
- [37] KINH C T, SUENAGA T, HORI T, et al. Counter-diffusion biofilms have lower N₂O emissions than co-diffusion biofilms during simultaneous nitrification and denitrification: insights from depth-profile analysis [J]. *Water Research*, 2017, 124: 363-371.
- [38] HE H Q, DAIGGER G T. The hybrid MABR process achieves intensified nitrogen removal while N₂O emissions remain low[J]. *Water Research*, 2023, 244: 120458.
- [39] PENG L, SUN J, LIU Y W, et al. Nitrous oxide production in co-versus counter-diffusion nitrifying biofilms [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 28880.
- [40] 李佳, 汪涵, 王亚宜. 城市污水生物脱氮提质增效技术现状与展望 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 48-61.
- L J, W H, WANG Y Y. Current situation and prospect of biological nitrogen removal, quality improvement and efficiency improvement of municipal wastewater [J]. *Energy and Environmental Protection*, 2023, 37(2): 48-61. (in Chinese)
- [41] LI J G, FENG M B, ZHENG S K, et al. The membrane aerated biofilm reactor for nitrogen removal of wastewater treatment: principles, performances, and nitrous oxide emissions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141693.
- [42] LIU Y R, ZHU T T, REN S Q, et al. Contribution of nitrification and denitrification to nitrous oxide turnovers in membrane-aerated biofilm reactors (MABR): a model-based evaluation [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 151321.
- [43] PEETERS J, KICSI G, SINGAPORE S. Full scale MABR experience: intensification of nutrient removal and energy reduction [EB/OL]. [2024-08-28]. https://www.waternz.org.nz/Attachment?Action=Download&Attachment_id=4134.
- [44] KINH C T, RIYA S, HOSOMI M, et al. Identification of hotspots for NO and N₂O production and consumption in counter-and co-diffusion biofilms for simultaneous nitrification and denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 318-324.
- [45] ELAD T, HALLY M P, DOMINGO-FÉLEZ C, et al. Exploring the effects of intermittent aeration on the performance of nitrifying membrane-aerated biofilm reactors [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 891: 164329.
- [46] MA Y J, PISCEDDA A, DE LA C VERAS A, et al. Intermittent aeration to regulate microbial activities in membrane-aerated biofilm reactors: energy-efficient nitrogen removal and low nitrous oxide emission [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133630.
- [47] CHEN X M, HUO P F, LIU J Z, et al. Model predicted N₂O production from membrane-aerated biofilm reactor is greatly affected by biofilm property settings [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130861.
- [48] 宋舒兴, 杨一铭, 张焯铠, 等. 膜曝气生物膜反应器处理生活污水 N₂O 等温室气体的排放特性 [J]. *环境工程学报*, 2023, 17(9): 2872-2878.
- SONG S X, YANG Y M, ZHANG Y K, et al. Emission characteristics of greenhouse gases such as N₂O in domestic wastewater treated by membrane aerated biofilm

- reactor[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(9): 2872-2878. (in Chinese)
- [49] CHEN X M, YANG L Y, SUN J, et al. Influences of longitudinal heterogeneity on nitrous oxide production from membrane-aerated biofilm reactor: a modeling perspective [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(17): 10964-10973.
- [50] LI M, DU C Y, LAN M C, et al. Nitrogen removal and nitrogenous intermediate production of the heterotrophic membrane-aerated biofilm: a mathematical modeling investigation [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(3): 525-535.
- [51] SCHOLTEN E, LUKOW T, AULING G, et al. *Thauera mechernichensis* sp. nov., an aerobic denitrifier from a leachate treatment plant [J]. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 1999, 49: 1045-1051.
- [52] ROCHETTE P, JANZEN H H. Towards a revised coefficient for estimating N₂O emissions from legumes [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2005, 73(2/3): 171-179.
- [53] FINKMANN W, ALTENDORF K, STACKEBRANDT E, et al. Characterization of N₂O-producing *Xanthomonas*-like isolates from biofilters as *Stenotrophomonas nitritireducens* sp. nov., *Luteimonas mephitis* gen. nov., sp. nov. and *Pseudoxanthomonas broegbernensis* gen. nov., sp. nov. [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2000, 50: 273-282.
- [54] CHÉNEBY D, HARTMANN A, HÉNAULT C, et al. Diversity of denitrifying microflora and ability to reduce N₂O in two soils [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1998, 28(1): 19-26.
- [55] SCHWEITZER B, HUBER I, AMANN R, et al. α - and β -*Proteobacteria* control the consumption and release of amino acids on lake snow aggregates [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(2): 632-645.
- [56] SRINANDAN C S, SHAH M, PATEL B, et al. Assessment of denitrifying bacterial composition in activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(20): 9481-9489.
- [57] YU I S, YEOM S J, KIM H J, et al. Substrate specificity of *Stenotrophomonas nitritireducens* in the hydroxylation of unsaturated fatty acid [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 78(1): 157-163.
- [58] NI B J, SMETS B F, YUAN Z G, et al. Model-based evaluation of the role of Anammox on nitric oxide and nitrous oxide productions in membrane aerated biofilm reactor [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 446: 332-340.
- [59] LIU Y W, NGO H H, GUO W S, et al. Autotrophic nitrogen removal in membrane-aerated biofilms: archaeal ammonia oxidation versus bacterial ammonia oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 535-544.
- [60] 任乐辉, 陈妹, 王志伟. 无泡曝气膜生物反应器污水处理研究及应用进展 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(11): 18-25.
REN L H, CHEN M, WANG Z W. Research and application progress of bubble-free membrane aerated bioreactors for wastewater treatment [J]. *Water Treatment Technology*, 2021, 47(11): 18-25. (in Chinese)
- [61] PEREZ-CALLEJA P, AYBAR M, PICIOREANU C, et al. Periodic venting of MABR lumen allows high removal rates and high gas-transfer efficiencies [J]. *Water Research*, 2017, 121: 349-360.
- [62] WANG Y Y, FANG H Y, ZHOU D, et al. Characterization of nitrous oxide and nitric oxide emissions from a full-scale biological aerated filter for secondary nitrification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 304-313.
- [63] KOSONEN H, HEINONEN M, MIKOLA A, et al. Nitrous oxide production at a fully covered wastewater treatment plant: results of a long-term online monitoring campaign [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5547-5554.
- [64] ABOOBAKAR A, CARTMELL E, STEPHENSON T, et al. Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full-scale nitrifying activated sludge treatment plant [J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 524-534.
- [65] RIBEIRO R P, FERREIRA H B P, UBERTI A E, et al. Evaluation of the spatial and temporal variability of nitrous oxide (N₂O) emissions at two different full-scale aerobic treatment systems used in the post-treatment of UASB effluents in Brazil [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104676.
- [66] GRUBER W, MAGYAR P M, MITROVIC I, et al. Tracing N₂O formation in full-scale wastewater treatment with natural abundance isotopes indicates control by organic substrate and process settings [J]. *Water Research X*, 2022, 15: 100130.
- [67] TUMENDELGER A, ALSHBOUL Z, LORKE A. Methane and nitrous oxide emission from different treatment units of municipal wastewater treatment plants in Southwest Germany [J]. *PLoS One*, 2019, 14(1): e0209763.

(责任编辑 张蕾)