

垃圾渗滤液配水对 UASB-ANAMMOX 反应器进行二次启动的研究

钟红春, 周少奇*, 胡永春

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:通过温度和进水控制对 UASB-ANAMMOX 反应器内的 ANAMMOX 菌的反应活性进行充分抑制后,采用垃圾渗滤液配水来进行二次启动.结果表明,二次启动的时间相对较快,在第 21 d 的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的去除率就可以达到 96.17%, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的去除率达到 86.77%;由于反硝化的协同作用降低使得 COD 的去除率有下降的趋势,平均去除量只有 60 mg/L;反应启动过程中的平均三氮比即去除的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$:去除的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$:生成的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ = 1:0.75:0.26;反应成功进行二次启动后的平均三氮比即去除的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$:去除的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$:生成的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ = 1:0.95:0.26,三氮比中的亚硝氮去除比率较大幅度上升.

关键词:垃圾渗滤液;二次启动;厌氧氨氧化;厌氧氨氧化菌

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)11-2473-05

Research of the Second Start-up in USAB-ANAMMOX Reactor with Landfill Leachate

ZHONG Hong-chun, ZHOU Shao-qi, HU Yong-chun

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The second start-up of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process with landfill leachate was investigated. It works after the ANAMMOX bacteria in the UASB-ANAMMOX reactor have been fully restrained by temperature and influent. The results reveal that the second start-up was faster, and the removal of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ and $\text{NO}_2^- \text{-N}$ was up to 96.17% and 86.77% on the 21th day, respectively. The decrease of the synergetic mechanism of denitrification with ANAMMOX result in a declining trend of the removal of COD and the average quantity of removal was only 60 mg/L. The average ratio of removed ammonia, removed nitrite and produced nitrate was 1:0.75:0.26 in the second start-up process, and it was 1:0.95:0.26 at the stable stage of second start-up of ANAMMOX process. The removal of nitrite in the Three-Nitrogen-Compounds-Ratio has raised significantly.

Key words: landfill leachate; the second start-up; anaerobic ammonium oxidation; ANAMMOX bacteria

垃圾卫生填埋是我国处理城市固体废物垃圾的主要和有效的方法之一^[1].垃圾进行卫生填埋以后,由于垃圾的发酵、雨水的下渗以及地下水位的上升等导致垃圾填埋体内有相当数量的渗滤液.垃圾渗滤液在垃圾处理场是一种二次污染物,它对垃圾场周围的地下水以及地表水都会造成严重的污染,已经引起了世界各国的注意^[2~4].而垃圾渗滤液的处理又是一个世界性的难题,特别是中晚期的渗滤液.处理难度在于其高氨氮浓度及其所直接导致的低 C/N、处理过程中存在自由氨和亚硝酸盐的抑制、反硝化碳源严重不足等问题^[5].这些都需要寻找能对垃圾渗滤液进行有效的、可持续的处理方法.

文献[6~9]对垃圾渗滤液脱氮方面做了一系列探索.其中,厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)是近年来得到确认并且实验研究进展最快的一种生物化学反应^[10,11].它是以氨为电子供体,以硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体的生物

化学脱氮过程,具有大幅度节省好氧氨氧化的动力消耗、无须外加有机物作为电子供体,并能节省大量反硝化碳源、能有效防止二次污染、节省中和调节药剂费用等优点^[9],并基于其“电子计量学”理论在 ANAMMOX 反应中应用^[6,12,13].已经使用人工模拟配水在 UASB-ANAMMOX 反应器内成功地培养出能进行厌氧氨氧化的菌群,其中反应器中所接种污泥取自垃圾场渗滤液 SBR 池.在对反应器进行长期的模拟配水实验研究后,决定将该反应器应用到垃圾填埋场现场,将反应器在现场实际试验的运行情况与研究理论相结合,对厌氧氨氧化进一步研究.试验着手点是利用实际垃圾渗滤液进行二次启动研究,来初步应对厌氧氨氧化菌种世代时间较长、厌氧氨氧

收稿日期:2006-11-27;修订日期:2007-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(20377013);广东省自然科学基金重点项目(020959);教育部新世纪优秀人才项目

作者简介:钟红春(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

化反应器需要很长启动时间的问题^[12],使厌氧氨氧化工艺能早日应用到实际工程中.

1 材料与方法

1.1 渗滤液原水水质

渗滤液原水水质如表 1 所示.

1.2 试验配水

除氨氮取自垃圾场调节池的垃圾渗滤液以外,其它进水物质均要进行人工配制,配水如下(单位均

为 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): KH_2PO_4 0.005, NaHCO_3 0.300, NaNO_2 按所需质量浓度配制.微量元素 I (单位均为 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): EDTA 5.000, FeSO_4 5.000 ;微量元素 II (单位均为 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.430, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.250, $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.990, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.190, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.24, H_3BO_4 0.014.微量元素 I、II 加入量均为 $0.5\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$.最后使用硫酸或氢氧化钠溶液将进水的 pH 值调节为 8.00~8.30.

表 1 广东某垃圾场渗滤液的水质情况
Table 1 Water quality of landfill leachate

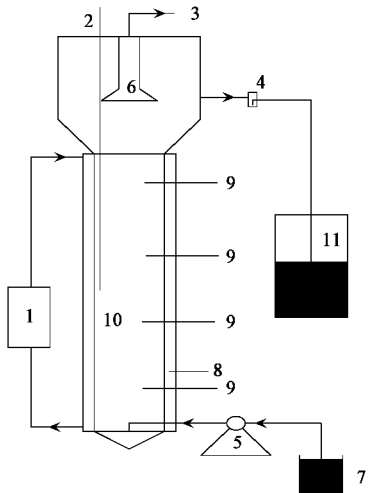
水质项目	颜色	pH 值	碱度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD ₅ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	氨氮/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	C/N	B/C
水质情况	黑~灰黑色	6.30~8.40	3 000~6 500	1 800~7 000	300~1 800	850~2 250	0.90~4.40	0.14~0.45

1.3 启动时试验用泥

反应器接种污泥来自广东省某垃圾场渗滤液处理工艺的 SBR 池.污泥的基本性状为:黄褐色,显微镜下发现有微型动物,且含有少量钟虫、盖虫等原生动物,丝状菌很少,MLSS 为 $25.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,在整个反应器中,接种污泥体积为 2.0 L,约占反应器有效容积的 60%.

1.4 试验装置

试验装置如图 1 所示,厌氧 UASB 反应器有效容积为 3.2 L,其中反应区 2.28 L,沉淀区 0.92 L,通过恒温循环水浴控制反应区温度为 $(33\pm 2)^\circ\text{C}$.



1. 循环恒温水浴锅; 2. 温度计; 3. 出气口; 4. 缓冲瓶;
5. 进水泵; 6. 三相分离器; 7. 进水; 8. 加热套环;
9. 取样口; 10. UASB 反应器; 11. 出水

图 1 UASB-ANAMMOX 反应器实验装置

Fig. 1 UASB-ANAMMOX reactor

1.5 分析方法

分析方法见参考文献[14]. NH_4^+-N : 纳氏试剂光度法; NO_2^--N : N -(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^--N : 紫外分光光度法; pH 值: pH S-9V 酸度计; MLSS: 重量法; 总氮: 碱性过硫酸钾消解分光光度法; COD: 重铬酸钾法.

2 结果与讨论

2.1 试验前反应器的运行情况

试验前该反应器已运行 1 a,处于厌氧氨氧化反应的稳定阶段. NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的去除率分别能够达到了 99%、97%,总氮的去除率超过 75%.氨氮与亚硝氮按一定比例同时消失,出水水质比较稳定.反应器内的污泥由接种时的黑褐色转化为黄棕色,局部呈微红色,能产生少量气泡.

2.2 二次启动前对反应器内 ANAMMOX 菌种的抑制

在二次快速启动前,通过降低反应器温度和降低进水中氨氮和亚硝氮浓度对 UASB-ANAMMOX 反应器内具有较好效果的 ANAMMOX 菌进行抑制.由于厌氧氨氧化反应的最佳温度为 34°C 左右,在 25°C 以下时 ANAMMOX 菌种就会受到抑制从而使其新陈代谢降低^[15].控制恒温水浴锅使反应器中温度保持在 18°C 左右,氨氮和亚硝酸氮的进水浓度保持在 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水量保持在 $0.6\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$,其它保持不变.在抑制 1 个星期后,出水水质中氨氮和亚硝酸氮的去除率大幅下降.2 个星期后出水中氨氮的去除率降低到 30% 左右,亚硝氮的去除率降低到 20% 以下,而出水中硝氮的含量升高到 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.抑制

后的 1 个月,ANAMMOX 菌已基本失去活性,氨氮和亚硝氮去除量接近 0,而出水中硝氮的含量比进水高 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上.分析认为,由于没有进行消氧措施,进水中依然存在少量溶解氧,而反应器中的硝化菌利用进水中的溶解氧以及氨氮和亚硝氮,进行硝化反应,因此出水中硝氮的一部分是进水中的氨氮直接经过硝化作用所为,另一部分是在进水桶中,垃圾渗滤液中的有机氮转化分解为氨氮后,再经过硝化作用所为.抑制后反应器中污泥的颜色由抑制前的黄棕色变为黑色.抑制后反应器内不再产生气泡.

2.3 启动后进出水的三氮数据及分析

ANAMMOX 菌失去活性后,开始二次启动试验研究,先将进水的氨氮以及亚硝酸的进水浓度提升到 $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,然后将温度提升到 35°C . 试验 90 d 内所获得的三氮数据如图 2~4 所示.

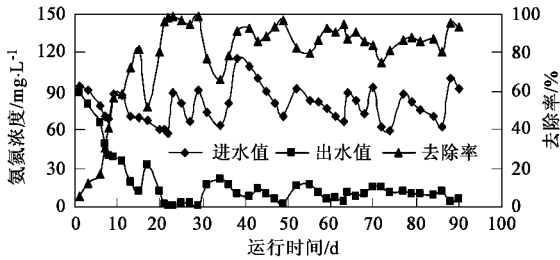


图 2 进、出水氨氮浓度及其去除率变化

Fig.2 Variation of ammoniac concentration in influent and effluent

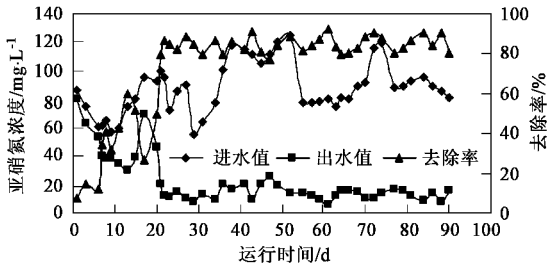


图 3 进、出水亚硝氮浓度及其去除率变化

Fig.3 Variation of nitrite concentration in influent and effluent

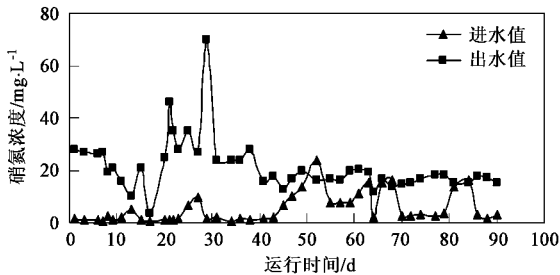


图 4 进、出水硝氮浓度及其去除率变化

Fig.4 Variation of nitrate concentration in influent and effluent

由图 2 可以看出,被抑制的 ANAMMOX 菌在进行二次启动后,氨氮在第 1 d 基本没有去除,随后几天去除率平稳上升,到第 6 d 时去除率为 16.8%.随后去除率则上升很快,到第 21 d 已经发展成反应器中的优势菌群,氨氮的去除率达到了 96.17%.但厌氧氨氧化菌的倍增时间为 $11\text{ d}^{[12,15]}$,该菌体发生大量增殖的可能性很小,因此该现象出现的最主要原因为第二次启动时的适宜条件使得大量本已完全受抑制的 ANAMMOX 菌的活性得到恢复,证明了二次启动在实际工程应用中的可行性.

由图 3 可以看出,刚开始时亚硝氮的去除率是不稳定的.可能是由于开始阶段进水中的氨氮取自垃圾渗滤液,而渗滤液中存在的物质比较复杂,反应器在刚启动阶段由于 ANAMMOX 反应完全处于劣势地位,去除率很低.之后由于各种条件都比较适宜,ANAMMOX 菌增值很快,进入对数生长期.该反应以氨氮作为电子供体,甚至能将渗滤液中存在的能接受电子的一些非亚硝氮物质作为电子受体以适应该菌的快速生长,导致了亚硝氮去除率不稳定,使去除的亚硝氮/去除的氨氮下降.不过亚硝氮的总去除趋势较好,到了第 21 d,亚硝氮的去除率上升到 86.77%.可见,此时的 ANAMMOX 反应已经占主导地位并能承受较高的冲击负荷,随后阶段亚硝氮的去除率稳定中有所上升,在第 63 d 时去除率最高,达到了 95.63%.

由图 4 可以看出,硝氮的产生量在第 21~38 d 最大,其中在第 29 d 有 1 个峰值,产生量达到 $70.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.可能是在 ANAMMOX 反应启动后,由于没有在进水中采取消氧措施,进水中存在少量的溶解氧,使得反应器中本来就在的硝化菌进行了好氧硝化反应,一方面能为 ANAMMOX 反应消除氧,另一方面能为不稳定的 ANAMMOX 菌种固定碳提供电子,有利于 ANAMMOX 菌的驯化.随着 ANAMMOX 菌的逐步驯化,成为了反应器中的优势菌群,而硝化菌的数量下降,硝化反应也就处于劣势地位,二次启动 40 d 后,出水中的硝氮值比较稳定,保持在 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.

2.4 ANAMMOX 反应过程中进出水 COD 的变化

通过“化学计量学”分析^[16],证明 UASB-ANAMMOX 反应器中存在厌氧氨氧化与反硝化协同作用,反硝化反应消耗 COD,产生 CO_2 ,可以为 ANAMMOX 菌的新陈代谢提供无机碳源.本试验数据表明,COD 的去除量比较低,平均为去除 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (如图 5).

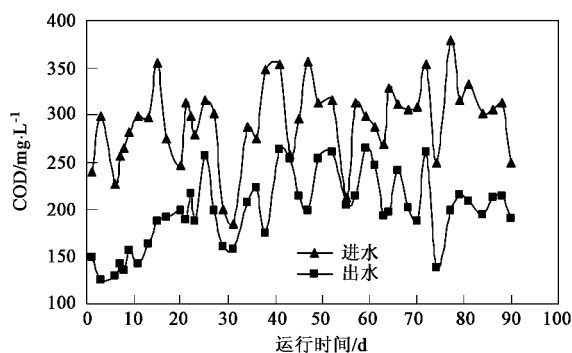


图 5 进、出水 COD 变化

Fig. 5 Variation of COD value in influent and effluent

康晶等^[17]研究认为, COD 浓度越高, COD 的去除率越低, 而且 COD 对于整个反应器性能的影响比较明显. 在人工配水中, 进水能够产生 COD 的物质少、COD 稳定, 随着反应的进行 COD 的去除率也会比较稳定^[12]. 但是使用垃圾渗滤液进行配水时, 其所含物质既不确定也不稳定, 且 COD 较高, 导致进水的 COD 出现很大的波动, 其去除率在二次成功启动后有所下降. 分析认为, 垃圾渗滤液中存在能为 ANAMMOX 反应提供电子的一些物质如碳酸盐等, 同时这些物质能够提供部分无机碳源, 因此不需要发生较大量的反硝化反应来进行协同作用, 另外反应器中的少量硝化作用能够使 NO_2^- -N 转化为 NO_3^- -N 的反应中产生电子, 这就能够为尚不十分稳定的 ANAMMOX 菌体固定碳提供电子, 同样导致反硝化的协同作用降低, 同时 COD 的去除量降低.

2.5 ANAMMOX 反应过程中的三氮变化

据文献[18]的结论, 在利用人工配水培养厌氧氨氧化菌的过程中, 氨氮、亚硝态氮的去除量与硝态氮的生成量之间关系为 1:1.32:0.26. 利用垃圾渗滤液进行二次启动中, 以第 21 d 为启动是否成功的分界点, 在 21 d 之前的平均三氮比约为 1.00:0.75:0.26. 表明在二次启动过程中, 出现变化的是 NO_2^- -N 的消耗量, 且其变化量为第一次启动时去除量的一半左右, 这一重要变化可能是因为利用实际废水配水中存在很多模拟废水中不会存在的含氮(如有机氮)物质, 在配水桶中分解成为硝酸盐和中间产物, 接受氨氮所提供的电子, 进行厌氧氨氧化反应, 从而使亚硝态氮的去除量相对有大幅度的下降, 在 21 d 之后的平均三氮比约为 1.00:0.95:0.26. 表明二次成功启动后, 作为电子受体的亚硝态氮去除量已经有所上升, 但还是比文献报道值低很多, 这同样是实

际的废水与人工配水的不同所导致的. 同时也说明了 ANAMMOX 反应的电子受体可以是亚硝态氮的其他物质, 具有研究和现实意义. 之前的厌氧氨氧化试验中^[13, 15, 18]作为 ANAMMOX 反应电子受体的亚硝酸盐投加量为氨氮投加量的 1~1.32 倍, 但据本试验结果, 以后实际废水试验中降低亚硝酸盐的投加量可以进行二次启动后的运行, 节约运行成本, 降低二次污染.

3 结论

(1) 将温度控制在 18℃, 保持低浓度的进水能够充分抑制厌氧氨氧化菌的反应活性. 该菌体具有很好的二次启动能力, 利用垃圾渗滤液配水进行的二次启动试验在第 21 d 就将厌氧氨氧化菌培养成优势菌群. 可以初步应对 ANAMMOX 反应进行第一次启动时间过长的问题.

(2) 由于垃圾渗滤液中本身存在或者具有能转化为 ANAMMOX 反应提供电子的物质, 反应器中的硝化作用也能提供电子, 使得反硝化对 ANAMMOX 反应的协同作用降低, COD 去除量也就降低.

(3) 利用垃圾渗滤液代替氨氮来配水能够二次启动 ANAMMOX 反应, 但由于垃圾渗滤液成分的复杂性使得反应过程中的平均三氮比中亚硝态氮的去除比率较模拟废水配水试验大幅度下降.

参考文献:

- [1] 周少奇. 垃圾渗滤水同时好氧厌氧生物处理的生化反应机理[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2005, 23(3): 276~279.
- [2] Mikae N, Djikiya A N. Assessment of groundwater contamination in the vicinity of a municipal waste landfill[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(8): 37~44.
- [3] Jokelaa J P Y, Kettunen R H, Somunen K M, et al. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification[J]. Water Research, 2002, 36(16): 4079~4087.
- [4] 周少奇, 杨志泉. 广州垃圾填埋渗滤液中有机污染物的去除效果[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 186~191.
- [5] 赵宗升, 李炳伟, 刘鸿亮, 等. 晚期渗滤液脱氮过程中的抑制现象以及消除[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 484~488.
- [6] 周少奇, 方汉平. 低 COD/NH_4^+ -N 比废水的同时硝化反硝化生物处理策略[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(1): 18~21.
- [7] 周少奇. 环境生物技术[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [8] 周少奇. 氨氮厌氧氨氧化的微生物反应机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2000, 28(11): 16~19.
- [9] 周少奇, 周吉林. 生物脱氮新技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(6): 11~19.
- [10] Van de Graaf A A, Mulder A, De Bruijn P, et al. Anaerobic

oxidation of ammonium is a biologically mediated process [J]. Appl Environ Microbiol, 1995, **61** (4): 1246 ~ 1251.

[11] Van de Graaf A A, De Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor [J]. Microbiology, 1996, **142** (8): 12187 ~ 12196.

[12] 周少奇,姚俊芹. UASB 厌氧氨氧化反应器启动研究[J]. 食品与生物技术学报, 2005, **24**(6): 1 ~ 5.

[13] 姚俊芹,周少奇. UASB 厌氧氨氧化生物脱氮研究进展[J]. 化工学报, 2005, **56**(10): 1826 ~ 1831.

[14] 国家环保局. 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, 2000.

[15] 杨洋,左剑恶,沈平,等. 温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(4): 691 ~ 695.

[16] 周少奇. 厌氧氨氧化与反硝化协同作用化学计量学分析[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, **34** (5): 1 ~ 4.

[17] 康晶,王建龙. COD 对颗粒污泥厌氧氨氧化反应性能的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2005, **11** (5): 604 ~ 607.

[18] Van de Graaf A A, de Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of 15N studies in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1997, **143**(7): 2415 ~ 2421.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjcx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjcx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjcx.ac.cn

《环境科学》编辑部