

高氮渗滤液短程深度脱氮及反硝化动力学

孙洪伟¹, 王淑莹^{1*}, 张树军¹, 杨庆¹, 侯红勋², 彭永臻¹

(1. 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; 2. 安徽国祯环保节能科技股份有限公司, 合肥 230088)

摘要 采用单级 UASB-SBR 生化系统处理实际高氮晚期渗滤液, 重点研究了系统的有机物和氮去除特性, 同时考察了 SBR 短程生物脱氮系统内微生物的反硝化动力学特性。试验结果表明, 该生化系统能够高效、深度去除渗滤液内高浓度有机物和氮。UASB 反应器的平均 COD 负荷为 $6.5 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 去除速率为 $5.3 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。在进水 COD 平均为 $6537 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 $2021 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 出水分别为 $354 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 去除率分别为 94.6% 和 99.8%, 尤其是该系统获得了 99.2% 的 TN 去除率, 出水 $\text{TN} < 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 实现了深度脱氮的目的。SBR 反应器实现并维持了稳定的短程硝化, 通过 90% 以上的亚硝化率实现高效的氨氮去除, 同时 SBR 系统内微生物的反硝化特性符合 Monod 动力学方程。

关键词 垃圾渗滤液; 单级 UASB-SBR; 深度脱氮; 短程硝化; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0129-05

Advanced Nitrogen Removal via Nitrite from Landfill Leachate with High Nitrogen Concentration and Kinetics of Denitrification

SUN Hong-wei¹, WANG Shu-ying¹, ZHANG Shu-jun¹, YANG Qing¹, HOU Hong-xun², PENG Yong-zhen¹

(1. Key Laboratory of Beijing Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Anhui Guozhen Environmental Protection Sci. & Tech. Co. Ltd., Hefei 230088, China)

Abstract The treatment of real leachate from municipal landfill with high ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) content was investigated by using lab-scale first-stage up-flow anaerobic sludge bed (UASB)-SBR biological system. The denitrification kinetics characteristics of microbial population in the SBR reactor was also studied. Experimental results clearly showed that the average organic loading rate of UASB reactor reached $6.5 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the average organic removal rate was $5.3 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. High concentrations of COD and nitrogen contained in landfill leachate were removed efficiently, average COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ of influent could be reduced from $6537 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2021 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $354 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, the removal efficiencies reached 94.6% and 99.8%, respectively. Especially, above 99.2% removal efficiency of TN was obtained, and effluent TN concentration below $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, so advanced nitrogen removal was achieved in the biological system. Ammonia nitrogen was removed by high effective partial nitrification with above 90% nitrite accumulation ratio, and the denitrification kinetics characteristics of the microbial population was fit well for Monod Equation.

Key words landfill leachate; first-stage UASB-SBR; advanced nitrogen removal; partial nitrification; kinetic

垃圾渗滤液是一种成分非常复杂的高浓度有机废水, 其中高氨氮、高有机物和营养元素比例失调等独特的水质特点使渗滤液难于处理^[1]。由于生物脱氮可实现真正意义的氮去除, 而非“污染转嫁”, 因此生物法是目前处理垃圾渗滤液经济、有效及应用最广泛的方法。然而, 渗滤液内高氨氮所形成的游离氨对硝化菌的活性产生强烈的抑制作用, 使硝化作用无法进行^[2~4], 因此, 目前尚未发现十分完善的渗滤液处理技术。

传统生物脱氮包括硝化($\text{NH}_4^+ - \text{N} \rightarrow \text{NO}_3^- - \text{N}$)和反硝化($\text{NO}_3^- - \text{N} \rightarrow \text{N}_2$) 2 个过程。硝化是以羟氨为中间产物, 氨氧化菌首先将氨氮氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 进而被亚硝酸氧化菌氧化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 反硝化则是在硝酸盐还原酶(NaR)、亚硝酸盐还原酶(NiR)、一氧化氮还原酶(NOR)和一氧化二氮还原酶(N_2OR)的作用下,

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 逐步还原为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、NO、 N_2O , 最终还原为 N_2 ^[5]。短程生物脱氮就是将硝化过程控制在亚硝化阶段, 然后通过反硝化作用将 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原成氮气^[6]。与全程硝化反硝化相比, 短程硝化反硝化具有节约 25% 左右的供氧量、40% 左右的反硝化有机碳源, 减少污泥产量、缩短反应时间等优点^[7]。短程生物脱氮技术适用于低碳氮比、高氨氮、高 pH 和高碱度废水的处理^[8]。

鉴于上述原因, 本研究针对实际垃圾填埋场晚

收稿日期: 2009-02-28; 修订日期: 2009-05-04

基金项目: “十一五”国家重大科技专项(2008ZX07317-007-1); 北京市自然科学基金重点项目(8091001); 国家自然科学基金项目(50808128)

作者简介: 孙洪伟(1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为高氨氮污水生物脱氮及过程控制, E-mail: shw@emails.bjtu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wsy@bjtu.edu.cn

期高氮渗滤液,采用单级 UASB-SBR 生化系统,力求实现高氮、高浓度有机物的同步、深度去除;同时考察了 SBR 短程生物脱氮系统内微生物的反硝化动力学特性.

1 材料与方法

1.1 垃圾渗滤液水质

本试验所用垃圾渗滤液取自北京六里屯垃圾填埋场,在 4℃ 条件下保存数月,其水质特征见表 1.

1.2 试验装置及运行方式

采用单级 UASB-SBR 生化系统处理垃圾渗滤液,该系统由 2 种类型、分建式的单级 UASB、SBR 反应器顺序连接组成.系统试验装置如图 1 所示.

原水箱由不锈钢制成,容积为 50 L.水箱中间为容积为 10 L 的水浴加热区,UASB 反应器的材质为有机玻璃,UASB 上部分的内径、外径和高度分别为

50、70、400 mm,下部分的内径、外径和高度分别为 40、60、600 mm,有效容积为 1.5 L. SBR 反应器由有机玻璃构成,有效容积为 12 L,采用鼓风曝气. UASB 通过水浴加热方式控制水温在 $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, SBR 在室温下运行.渗滤液从原水水箱通过蠕动泵与按一定比例回流的 SBR 硝化出水一起进入 UASB 反应器,进行缺氧、厌氧反应.经 UASB 处理的渗滤液进入 SBR,完成生物脱氮的硝化-反硝化反应及残余有机物的去除. SBR 反应器的运行模式:瞬间进水→曝气→静沉、出水回流→缺氧搅拌(投加碳源)→静沉、排水.采用 SBR 硝化出水回流至 UASB 反应器的方式,对原渗滤液既有一定的稀释作用,又可使富含 NO_x^- -N 的硝化液借助原水中丰富的有机碳源进行反硝化,实现生物脱氮及有机物降解的双重目的,因而减轻了后续处理构筑物的负担.

1.3 水样测定

表 1 渗滤液水质特性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristic of landfill leachate/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	pH	COD	TN	NH_4^+ -N	NO_3^- -N	NO_2^- -N
范围	7.8~8.9	1 038~8 091	1 005~2 444	890~2 360	0.8~10.5	0.2~16.3
平均值	8.3	5 631	2 140	1 863	5.6	2.0

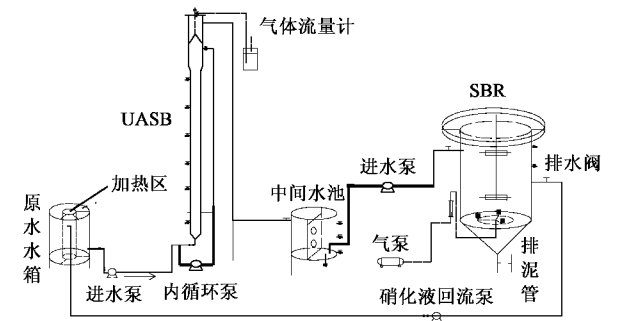


图 1 单级 UASB-SBR 生化系统示意

Fig.1 Schematic diagram of the first-stage UASB-SBR biological system

NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、COD、碱度等水质指标均采用国家规定的标准方法^[9]. TN、TON、TC、TOC、TIC 通过 TN/TOC 分析仪(Multi N/C3000,德国耶拿)测定.采用 WTW 测定仪及相应探针监测液相内 DO、ORP、pH 值.

1.4 接种污泥

UASB 反应器接种的厌氧颗粒污泥,取自哈尔滨啤酒污水处理厂. SBR 反应器接种污泥取自本实验室处理生活污水氧化沟内有良好生物脱氮除磷性能

的活性污泥,经过一段时间的驯化,逐步培养降解垃圾渗滤液废水的“成熟”活性污泥.

2 结果与讨论

2.1 单级 UASB-SBR 系统有机物去除特性

UASB 反应器的运行条件:水力停留时间 1 d,平均有机负荷为 $6.5 \text{ kg}(\text{m}^3\cdot\text{d})$,系统回流比为 3:1. COD 在系统内的变化规律如图 2 所示.

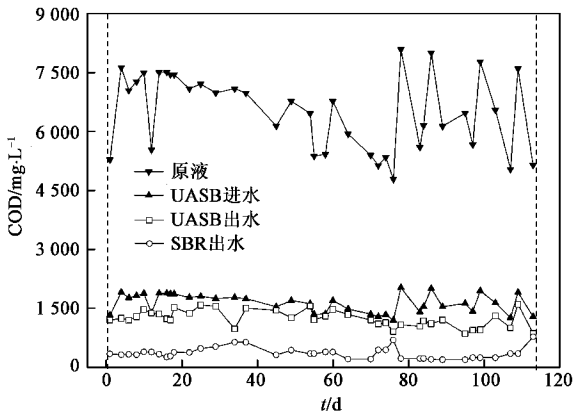


图 2 COD 在单级 UASB-SBR 系统内的变化规律

Fig.2 Variation of the COD concentration in first-stage UASB-SBR system

试验共进行 113 d ,由于采用富含 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 的 SBR 硝化液回流 (回流比为 3:1) 至 UASB 反应器 ,借助于原水中的有机物进行高效反硝化 ,所以 COD 在 UASB 反应器内去除由厌氧产甲烷和缺氧反硝化 2 种生化反应共同完成 .UASB 出水残留有机物在 SBR 中由于好氧生物降解作用实现进一步去除 ,出水平均 COD 浓度为 $354 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.出水中的有机物基本上难生物降解 .计算得出 ,UASB、SBR 和系统对有机物去除贡献大小分别为 81.1%、13.5% 和 94.6% .因此 ,在系统平均进水 COD 为 $6537 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内时 ,最终出水 COD 为 $354 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 94.6% ,实现了有机物的高效、深度去除 .

2.2 氮在单级 UASB-SBR 系统内的转化

SBR 的运行条件为 :温度 $15.2 \sim 31.4^\circ\text{C}$,DO $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,进水 pH 8.9 左右 ,进水 C/N = 5:1 ,瞬时进水 ,硝化、反硝化时间采用 DO、ORP、pH 仪实时控制^[10] ,静沉 30 min ,排水 30 min .氮在 UASB-SBR 生化系统内的转化规律如图 3 所示 .

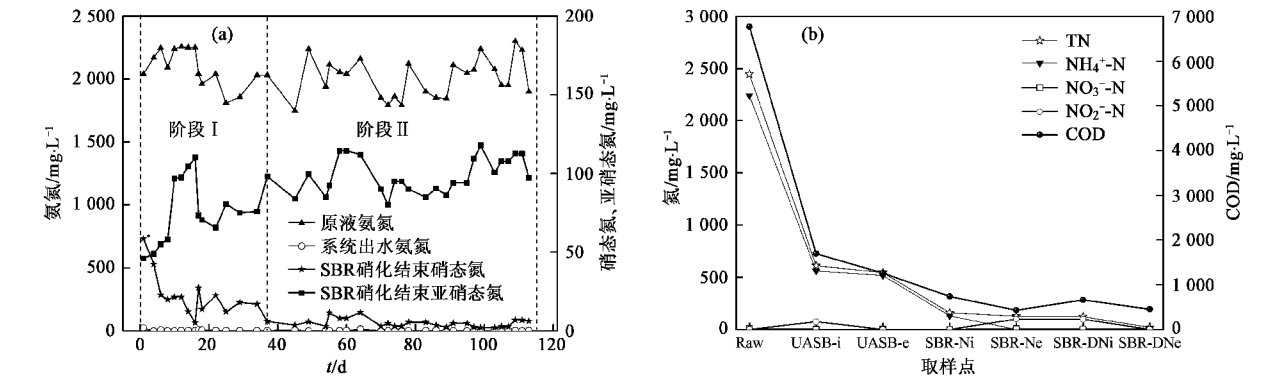
从图 3(a) 可看出 ,整个试验期间 ,生化系统维持了高效、稳定的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率 .在平均进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 $2021 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下 ,出水平均值为 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为 99.8% 以上 ,平均出水 C/N 为 2:1 ~ 3:1 .此外 ,氨氮在 SBR 反应器转化划分 2 个阶段 ,阶段 I 为短程硝化现阶段 ,随着运行天数的增加 ,SBR 硝化结束时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度逐渐降低 , $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐渐上升 .阶段 II 为稳定短程硝化阶段 ,出水以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为主 , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度低于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.图 3(b) 更加清楚地描述了稳定短程硝化阶段生化系统氮的转化规律 .首先由于回流水的稀释作用 ,UASB 的进水

TN、COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度低于原液浓度 ,借助于 SBR 的硝化作用实现氮形态的转化($\text{NH}_4^+ - \text{N} \rightarrow \text{NO}_2^- - \text{N} / \text{NO}_3^- - \text{N}$) ,然后通过 UASB 及 SBR 反应器的反硝化作用将 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 还原为氮气 ,实现氮的真正去除 .由于原液对回流水的稀释作用 ,UASB 进水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度低于 SBR 回流水中的浓度值 .UASB 的出水 $\text{NO}_x^- - \text{N} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,实现了几乎 100% 的反硝化 .SBR 反应器硝化开始时各种物质的浓度较 UASB 出水浓度有所降低 ,这是因为 SBR 剩余泥水混合液的稀释作用 .对于 SBR 反应器 ,当硝化结束时 ,加入甲醇作为反硝化碳源 ,这也是 SBR 反硝化开始时 COD 增加的原因 ,因此 SBR 获得了几乎 100% 反硝化率 .这一点从 TN 在 UASB-SBR 生化系统的深度去除得到证明 ,在进水 TN 为 $2444 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下 ,出水 TN 浓度为 $18.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率高达 99.2% .

2.3 碱度、IC 和 pH 在系统内的变化

碱度和 pH 值是影响系统硝化、反硝化的重要因素 .如果系统碱度不足或 pH 值过高或过低 ,会抑制硝化作用的进行 .硝化过程中 ,氧化 $1 \text{ g } \text{NH}_4^+ - \text{N}$ 需消耗 7.14 g 碱度(以 CaCO_3 计 ,下同) ,而反硝化过程每还原 $1 \text{ g } \text{NO}_3^- - \text{N}$ 产生 3.57 g 碱度 ,因此反硝化过程产生的碱度可补偿硝化过程所消耗的一半碱度 .碱度、IC 和 pH 沿系统流程的变化如图 4 所示 .在原液碱度为 $3113.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下 ,系统最终出水仍含有 $640.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,因此完全能够满足 SBR 硝化所需碱度 .根据回流比 (R) 可计算出 UASB 的进水碱度 ,即 :

$$\text{UASB 进水碱度} = \frac{\text{原液碱度} + R \times \text{回流水碱度}}{1 + R}$$



Raw :原液 ;UASB-i :UASB 进水 ;UASB-e :UASB 出水 ;SBR-Ni :SBR 硝化开始 ;SBR-Ne :SBR 硝化开始 ; SBR-DNi :SBR 反硝化开始 ;SBR-DNe :SBR 反硝化结束

图 3 氮在单级 UASB-SBR 生化系统内的转化规律

Fig.3 Variation of the nitrogen in the first-stage UASB-SBR system

因此,对于 UASB 反应器,由于回流水的稀释作用,使得其进水碱度低于原液碱度.而 UASB 的出水碱度、pH 较其进水相比均呈现增加的趋势,这是由于 UASB 内发生反硝化作用导致的.根据 UASB 进水、出水的 NO_x^- -N 浓度值($78.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),反硝化过程应产生 $275.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 碱度.

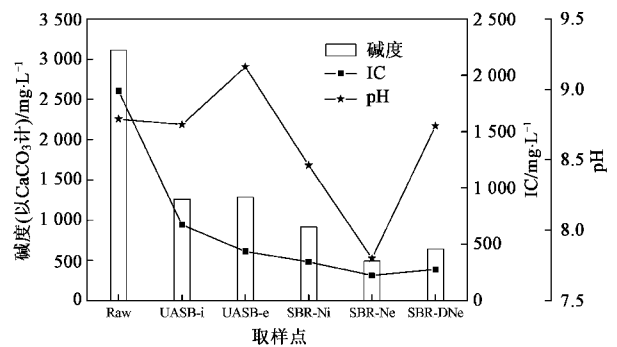


图 4 碱度、IC 和 pH 在系统内的变化

Fig.4 Variations of the alkalinity , IC and pH in the system

对于 SBR 系统,在硝化过程中,碱度和 pH 均下降,反硝化过程碱度和 pH 均上升.试验测得反硝化过程产生的碱度与硝化过程消耗碱度的比值为 0.34,低于理论比值 0.5. 还可看出,在 SBR 生物脱氮反应过程中,IC、碱度和 pH 变化规律相同,即硝化过程下降,反硝化过程上升,这是由于三者都与系统内 HCO_3^- 浓度有关.本试验系统混合液的碱度几乎全部为 HCO_3^- 碱度(占 98.3% 以上), CO_3^{2-} 碱度所占比例很小,混合液的 IC(几乎全部为 HCO_3^-)应是总 HCO_3^- 碱度的一部分.因此硝化过程消耗 HCO_3^- 和反硝化过程产生 HCO_3^- 导致了系统内 IC、碱度和 pH 的变化.

基于上述分析可知,UASB 彻底、高效地反硝化不仅是保证系统 TN 去除的基本前提,也是 SBR 反应器硝化顺利进行的必要条件. Peng 等^[11]认为,如果反硝化进行得不充分,碱度就会被全部消耗或因为不足而需要投加碱度.碱度被大量消耗后,导致 pH 降低,不利于产甲烷反应的进行.可见,碱度不仅为硝化菌提供充足的无机碳源,而且在系统中维持较高的 pH,确保产甲烷反应的顺利进行.所以在本系统中,短程硝化与反硝化是相互促进的.

2.4 SBR 短程生物脱氮反硝化动力学

为考察短程生物脱氮 SBR 系统内微生物的反硝化特性,进行反硝化动力学的研究,从而求解其动力学常数.对于 NO_2^- -N 基质比利用速率的求解,可采

用公式 (1) 进行定量计算^[31]:

$$r = \frac{c_i - c_e}{Xt}$$
 (1)

式中, r 为基质比降解速率 [$\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$]; c_i 和 c_e 分别为反硝化开始和结束时的 NO_2^- -N 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); t 为反应时间 (h); X 为污泥浓度,以 VSS 计 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

将本试验的数据进行整理后,以 NO_2^- -N 浓度为横坐标, r 为纵坐标,进行非线性拟合,结果如图 5 所示,可看出符合 Monod 动力学方程^[12] 拟合方程:

$$y = -0.043 \times \exp(-x/0.122) - 0.413 \times \exp(-x/25.494) + 0.4598$$
$$R^2 = 0.993$$

随着基质浓度的增加,去除速率也增大.本试验一级反应部分较长,导致半饱和常数较大.在此基础上,采用微分方法求解动力学系数,可得最大反应速率 $k = 0.435 \text{ g}(\text{g}\cdot\text{d})$,半饱和常数 $K_s = 15.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

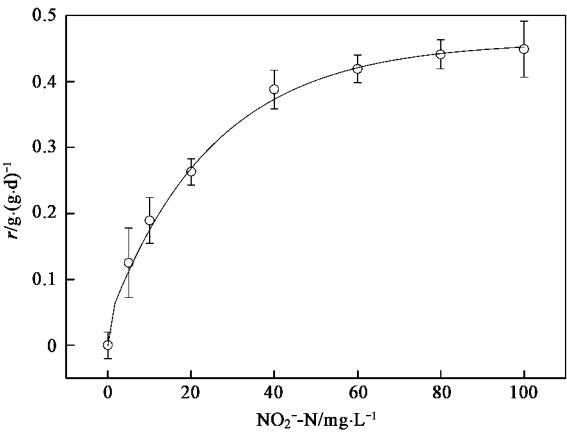


图 5 以 NO_2^- -N 为电子受体反硝化 Monod 方程

Fig.5 Monod Equation using nitrite as electron acceptor

3 结论

(1) 采用单级 UASB-SBR 生化系统处理高氨氮渗滤液是可行的,在平均进水 COD 和氨氮分别为 $6537 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,出水可降至 $354 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,去除率高达 94.6% 和 99.8% 以上.

(2) 借助于 UASB 和 SBR 缺氧段的几乎 100% 的反硝化作用,使系统获得了 99.2% 的 TN 去除率,出水 $\text{TN} < 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实现了深度脱氮的目的.

(3) 碱度对于单级 UASB-SBR 系统 TN 去除率、

SBR 硝化反应的顺利进行具有重要影响,因此在本系统中,UASB 彻底、高效地反硝化与 SBR 的完全硝化是相互制约、相互促进的。

(4) SBR 短程生物脱氮系统内微生物的反硝化特性符合 Monod 方程,动力学常数 $k = 0.435 \text{ g}(\text{g} \cdot \text{d})$, $K_s = 15.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 王宝贞,王琳.城市固体废弃物渗滤液处理与处置[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. J Water Pollut Control Fed, 1976, **48**(5): 835-852.
- [3] Kim D J, Lee D I, Keller J. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH[J]. Bioresource Tech, 2006, **97**(3): 459-468.
- [4] Vadivelu V M, Yuan Z G, Fux C, *et al.* The inhibitory effects of Free nitric acid on the energy generation and growth process of an enriched *Nitrobacter* culture[J]. Biotechnol and Bioeng, 2006, **40**(14): 4442-4448.
- [5] chobanoglous G, Burton F B, Stensel H D. Wastewater engineering treatment and reuse[M]. (Fourth Edition). USA: McGraw-Hill Companies, 2003.
- [6] 刘秀红,王淑莹,高大文,等.短程硝化的实现、维持与过程控制的研究现状[J].环境污染治理技术与设备,2004, **12**(5): 7-10.
- [7] Turk O, Mavinci D S. Selective inhibition: a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes[J]. Environ Tech Lett, 1987, **8**: 419-426.
- [8] Fux C, Lange K, Faessler A, *et al.* Nitrogen removal from digester supernatant via nitrites in SBR or SHARON[J]. Wat Sci Tech, 2003, **48**(8): 9-18.
- [9] APHA. Standard method for the examination of water and wastewater[M]. (19th edition). Washington, DC: American Public Health Association, 1995.
- [10] Yang Q, Peng Y Z, Liu X H, *et al.* Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities[J]. Environ Sci Tech, 2007, **41**(23): 8159-8164.
- [11] Peng Y Z, Zhang S J, Zeng W, *et al.* Organic removal by denitrification and methanogenesis and nitrogen removal by nitrification from landfill leachate[J]. Watet Res, 2008, **42**(7/8): 883-892.
- [12] Monod. The growth of Bacteria Cultures[J]. Annual Review of Microbiology, 1949, **3**: 371-394.