

移动床生物膜反应器对垃圾渗滤液短程硝化研究

杜月, 陈胜, 孙德智*

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:采用好氧移动床生物膜反应器(MBBR)对经过厌氧脱碳处理的垃圾渗滤液进行了深度短程硝化研究, 考察了在中温(25℃)条件下 DO 浓度、pH 值、C/N 等因素对氨氮去除效果和短程硝化效果的影响. 结果表明, 在进水氨氮浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT 为 24 h 情况下, 当控制 DO 为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值在 8 左右和 C/N 小于 3 时, 氨氮去除率能达到 70% 以上, 亚硝酸盐氮的积累率高达 90%. 间歇试验证明了该生物膜反应器中亚硝化菌的数量和活性要远高于硝化菌. 该移动床生物膜工艺可以选择性固定和积累氨氧化细菌, 从而实现较高的氨氮去除率和稳定的亚硝酸盐氮积累率.

关键词:短程硝化; 亚硝化; 垃圾渗滤液; 移动床生物膜反应器

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-1039-05

Short-Cut Nitrification of Landfill Leachate by Aerobic Moving-Bed Biofilm Reactor

DU Yue, CHEN Sheng, SUN De-zhi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Short-cut nitrification process was studied to remove the ammonium nitrogen from the anaerobically pretreated leachate using aerobic moving-bed biofilm reactor (MBBR) at ambient temperature. The effect of DO concentration, pH and C/N ratio on the ammonium removal efficiency and nitrite accumulation rate was investigated, respectively. Experimental results showed that, more than 70% of ammonium removal efficiency and about 90% of nitrite accumulation rate could be achieved when the reaction conditions were controlled as follows: HRT at 24 hours, DO concentration at $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH at 8 and C/N ratio less than 3. Batch experiments showed that the quantity and activity of ammonia oxidizing bacteria were much higher than those of nitrite oxidizing bacteria. MBBR could effectively remove ammonium nitrogen from leachate and easily obtain a stable nitrite accumulation rate due to the selective immobilization and accumulation of ammonia oxidizing bacteria on the bio-carrier.

Key words: short-cut nitrification; nitrosation; leachate; MBBR

城市垃圾渗滤液是一种水质复杂、污染物浓度高、难降解的有机废水, 尤其是氨氮浓度高且随垃圾填埋场龄的增长而明显提高, C/N 低, 造成垃圾渗滤液难以处理达到排放标准. 目前, 生物脱氮技术是垃圾渗滤液处理的主要工艺之一.

短程硝化反硝化 (short-cut nitrification-denitrification) 又称亚硝酸硝化反硝化. 该工艺的基本原理是利用亚硝化菌与硝化菌生理特性的差异, 创造有利于亚硝化菌生存的生境, 从而将硝化过程控制在亚硝酸盐氮阶段, 阻止亚硝酸盐进一步氧化, 然后直接进行反硝化^[1~3]. 其与传统硝化反硝化工艺相比具有如下优点: ①节约 25% 的硝化曝气量; ②反硝化阶段节省 40% 的碳源; ③减小 30% ~ 50% 反硝化反应器容积; ④具有较高的反硝化速率; ⑤污泥产量降低等. 短程硝化的标志是获得稳定且较高的亚硝酸盐积累 (> 50%). 影响亚硝酸盐积累的素很多, 主要有温度、溶解氧、pH 值、游离氨浓度、曝气时间、泥龄和有毒物质等^[4~7].

由于垃圾渗滤液的成分复杂, 氨氮含量高, 对悬

浮生长的微生物毒性较大. 而生物膜法具有抗毒性、耐冲击、高负荷、污泥产量低、设备及操作简单等优点, 因而广泛用于各种废水处理中. 移动床生物膜反应器 (moving-bed biofilm reactor, MBBR) 是让微生物固定生长在 1 种密度略小于水的轻质漂浮填料上, 随水流气流而流化的生物膜工艺, 它解决了固定床反应器需要定期反冲洗、流化床需消耗较大动力使载体流化、淹没式生物滤池堵塞需清洗滤料和更换曝气器的复杂操作等问题^[8]. 研究表明, 生物膜法有利于世代时间短的亚硝化细菌的固定富集生长, 容易通过控制水力停留时间来达到富集亚硝化细菌而淘汰硝化细菌, 从而形成稳定的亚硝化型生物膜, 克服了活性污泥法污泥易流失、不易富集亚硝化菌、系统受冲击易崩溃的问题^[9~13]. 因此, 采用好氧移动床

收稿日期: 2006-06-12; 修订日期: 2006-08-01

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2004CB418505); 黑龙江省杰出青年基金项目

作者简介: 杜月 (1980 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理, E-mail: hitdy@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sdzlab@126.com

生物膜反应器来实现短程硝化对高氨氮浓度的垃圾渗滤液的脱氮处理具有非常重要的意义.

1 材料与方法

1.1 试验用水

表 1 垃圾渗滤液水质

Table 1 Characteristics of the landfill leachate

项目	COD/mg•L ⁻¹	BOD ₅ /mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg•L ⁻¹	TP/mg•L ⁻¹	SS/mg•L ⁻¹	pH
原液	5 000 ~ 10 000	1 500 ~ 3 000	200 ~ 600	10.2 ~ 15.3	200 ~ 600	6.5 ~ 8.5
厌氧出水	200 ~ 400	30 ~ 80	200 ~ 600	9 ~ 10	30 ~ 90	6.8 ~ 7.4

1.2 试验装置与方法

试验在有效体积为 2.1 L 的好氧移动床生物膜反应器中进行. 试验所用填料为自行开发混有纳米无机活性组分的聚乙烯空心圆柱体, 其直径为 7 mm, 高度为 9 mm, 壁厚为 0.5 mm, 比表面积为 900 m²•m⁻³, 密度为 0.95 ~ 0.99 g•cm⁻³. 填料的填充比为 60%, 用曝气泵供氧并实现填料流化.

好氧生物膜接种于实验室原有的厌氧好氧生物膜城市垃圾渗滤液处理系统中的好氧反应器. 经过厌氧处理的垃圾渗滤液收集后储存在冰箱里, 经蠕动泵打入好氧反应器中, 反应器启动期间 HRT 为 24 h 且恒温控制在 25℃, 进水氨氮约为 200 mg•L⁻¹, DO 浓度为 1 mg•L⁻¹ 左右, pH 控制在 7.5 ~ 8.0 之间. 反应器采用 CSTR 运行方式, 出口处有金属丝网阻止载体流出反应器, 而悬浮污泥则可与生物膜自然分离, 随水流直接排出反应器外, 无需污泥回流. 利用亚硝化菌与硝化菌生理特性的差异, 尽量创造有利于亚硝化菌生物膜的形成条件^[12]. 启动后, 反应器对氨氮去除率逐渐升高, 随着硝化菌的淘汰和亚硝化菌的积累, 硝氮先升高后下降, 亚硝氮一直稳步提高; 1 个月后氨氮去除率达到 60% 以上, 同时亚硝氮的累积率也达到 50% 以上, 则认为亚硝化型生物膜反应器启动成功.

反应器启动成功后进行各种影响因素实验. 整个试验期间反应器 HRT 为 24 h 且恒温控制在 25℃. 通过 pH 控制器和曝气流量来调节反应器内的 pH 和 DO 值; 通过人为添加少量的渗滤液原水或者缩短厌氧预处理时间来获得不同的 C/N 试验进水. 在考察某个因素对系统的影响时, 固定其它影响因素. 每改变一个参数, 反应器稳定 1 周左右时间.

1.3 检测分析项目及方法

氨氮浓度测试: 纳氏试剂光度法. 亚硝酸盐氮浓

度测试: N-(1-萘基)-乙二胺光度法. 硝酸盐氮浓度: 紫外光度法. 溶解氧(DO): WTW 公司便携式溶解氧仪. TOC、TN: TOC 总氮测定仪. COD: 重铬酸钾滴定法.

度测试: N-(1-萘基)-乙二胺光度法. 硝酸盐氮浓度: 紫外光度法. 溶解氧(DO): WTW 公司便携式溶解氧仪. TOC、TN: TOC 总氮测定仪. COD: 重铬酸钾滴定法.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对短程硝化的影响

pH 值是短程硝化的重要影响因素. pH 值对亚硝化的影响有 2 方面: 一方面亚硝化菌的生长需要适宜的 pH 环境, 硝化菌生长最适 pH 值为 7.4 ~ 8.3, 亚硝化菌的最适 pH 值高于 8^[13, 14]; 另一方面 pH 值对水体中游离氨(FA)的浓度有很大影响, 游离氨对硝化菌的抑制作用显著比亚硝化菌强. Anthonisen 等^[15]认为游离氨会对亚硝化菌和硝化菌的活性产生抑制作用, 但硝化菌比亚硝化菌更敏感. 游离氨对亚硝化菌的抑制浓度为 10 ~ 50 mg•L⁻¹, 对硝化菌的抑制浓度为 0.1 ~ 1.0 mg•L⁻¹, 进而可以影响到系统中亚硝化菌和硝化菌的比例和活性^[16, 17]. 同时, 硝化过程会消耗大量的碳酸盐碱度, 使体系的 pH 值降低. 每氧化 1 mg NH₄⁺-N 需要消耗 8.64 mg HCO₃⁻, 其中只有很小一部分结合到细胞物质内, 大多数用于中和 NH₄⁺-N 氧化时释放出来的 H⁺, 如果废水中碱度不足, 由于得不到需要的反应物和 pH 值降低引起的有害作用将抑制硝化反应的进行.

在进水氨氮浓度为 400 mg•L⁻¹, DO 浓度为 2 mg•L⁻¹, C/N 为 1 ~ 2, 使用在线 pH 控制器在 6 ~ 9 范围内改变反应器进水的 pH 值, 考察 pH 值对氨氮去除效果和亚硝氮积累效果的影响, 试验结果见图 1 和图 2. 由图 1 可知, 随着 pH 值的升高, 氨氮去除率呈现先升高后降低的趋势, pH 值为 6 时, 氨氮的平均去除率只有 21.8%; pH 值为 7 和 8 时, 氨氮平均去除率上升为 54.1% 和 69.3%; pH 值为 9 时, 氨氮

去除率下降到 48.2% 左右.同时由图 2 可知,当 pH 值为 6 时,系统中亚硝化率最低,只有 43.5%.随着 pH 值的上升,亚硝化率明显提高,当 pH 值为 7 时,平均亚硝化率上升为 67.1%.pH 值为 8 时,亚硝化率最高,达到 82.7%,当 pH 值为 9 时,亚硝化率略有下降,但是仍在 75% 左右.在低 pH 值下,氨氮去除效果低是由于系统中没有足够的碱度维持硝化反应的进行,更主要的原因是亚硝化细菌在低 pH 值下的活性较低,限制了氨氮的去除,这与此时体系中亚硝化率较低的结果一致.在高 pH 值下,体系中的游离氨浓度上升,游离氨对硝化细菌产生了很强的抑制作用,而对氨氧化细菌的抑制作用较弱,表现为氨氮去除效果有所下降,但是亚硝化率仍然维持较高水平.因此,系统维持较高的 pH 值有利于形成稳定的亚硝酸盐氮积累.

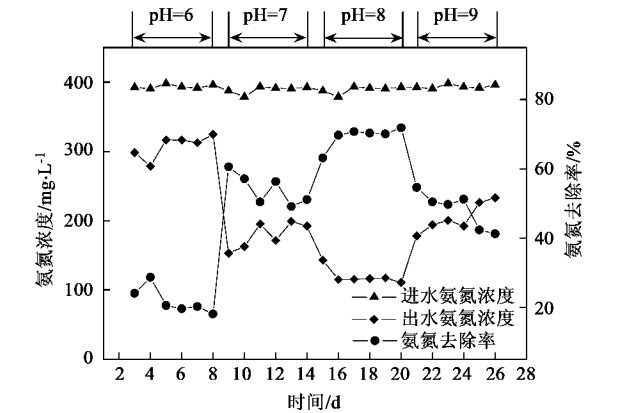


图 1 pH 值对氨氮去除效果的影响
Fig.1 Effect of pH on ammonium removal

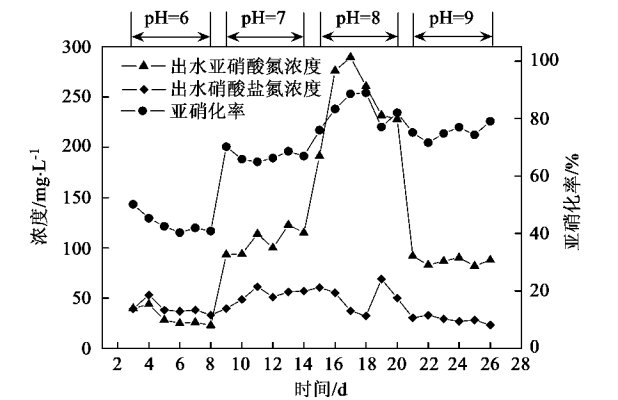


图 2 pH 值对亚硝酸盐积累的影响
Fig.2 Effect of pH on nitrite accumulation

2.2 C/N 对短程硝化的影响

异养菌的营养物质主要是有机物,而硝化菌主

要是利用各种无机物合成自身所需的有机物质.当 COD 负荷高时,异养菌大量繁殖,而硝化细菌则由于硝化反应及细胞合成引起混合液 pH 值的下降,生长繁殖受到抑制.

该部分是将 pH 值控制在 8.0, DO 为 1.89 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水 NH_4^+-N 约 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,研究 C/N(C 以 COD 计,N 以氨氮计)对氨氮去除效果和亚硝酸盐氮积累的影响,试验结果见图 3 和图 4.当 C/N 由 1 上升到 3 时,氨氮去除率没有明显变化,保持在 95% 左右;亚硝酸盐氮积累率有所下降,由 80% 左右下降为 60%.当 C/N 升高到 5 时,氨氮去除率降低至 60%,出水中亚硝酸盐氮只有 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.实验表明,短程硝化适宜处理低 C/N 的污水.

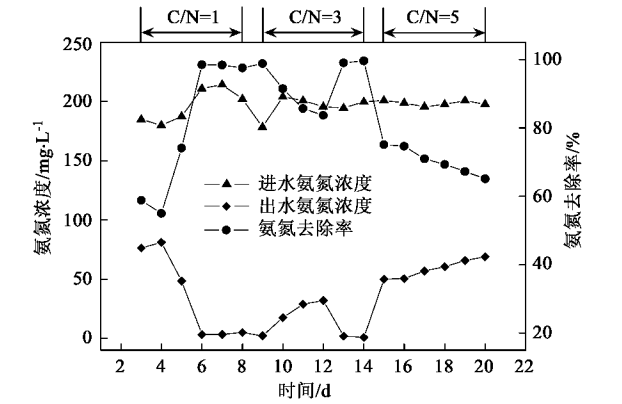


图 3 C/N 对氨氮去除的影响
Fig.3 Effect of C/N ratio on ammonium removal

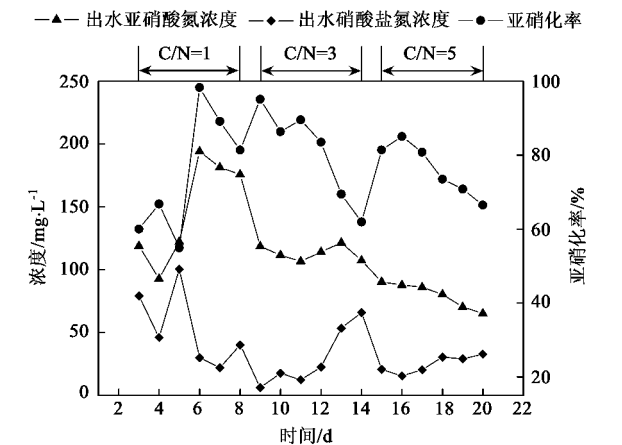


图 4 C/N 对亚硝酸盐积累的影响
Fig.4 Effect of C/N ratio on nitrite accumulation

2.3 DO 对短程硝化的影响

DO 对亚硝化过程具有重要影响.一般认为,只有将 DO 控制在较低水平才能保持稳定的 NO_2^- 的

积累.当溶解氧降低时,氨氧化细菌的代谢活性会下降,但其增殖速率却会加快,因而可以起到补偿的作用,使得从 NH_3 氧化到 NO_2^- 的过程不会受到明显影响;而硝化细菌的代谢活性也会下降,而其增值速率却不会有明显提高^[14,18].因此,从 NO_2^- 到 NO_3^- 的氧化过程的速率下降,最终导致 NO_2^- 的积累.有学者认为氨氧化细菌与硝化细菌相比对水中 DO 具有更高的亲和力,亚硝化菌的氧饱和常数一般为 $0.2 \sim 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝化菌的氧饱和常数为 $1.2 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[19],所以在 DO 较低时,氨氧化细菌更具有竞争优势.因此,在许多亚硝化过程中都采用了较低的 DO 浓度.

试验控制进水氨氮浓度约为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 值为 8.0,C/N 为 1~2,改变反应器内的 DO 浓度,研究 DO 浓度对氨氮去除效果和短程硝化效果的影响.图 5 和图 6 是在不同 DO 下,氨氮去除效果曲线和亚硝酸氮积累曲线.可以看出,当 DO 为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除效果最差,平均去除率只有 30.5%,而亚硝化率高达 90.0%,亚硝酸氮平均浓度为 $87.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,原因是低 DO 浓度下,亚硝化菌和硝化菌活性都有所下降,但是硝化菌的活性受到的抑制作用更强.在 DO 为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除率达到 70% 左右,亚硝化率在 80% 以上,实现了较好的短程硝化效果.在 DO 为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,系统氨氮去除率最高,达到 90.5%,此时亚硝酸盐氮浓度为 $137.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而硝酸盐氮平均浓度高达 $168.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,亚硝化率只有 45.0%,此时的硝化类型转变为全程硝化.所以,在进水氨氮浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下,控制反应器内 DO 为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 能取得较好的氨氮处理效果和短程硝化效果.

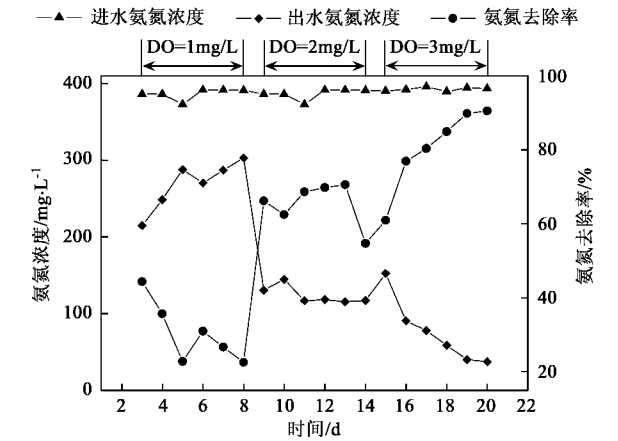


图 5 DO 浓度对氨氮去除效果的影响

Fig.5 Effect of DO concentration on ammonium removal

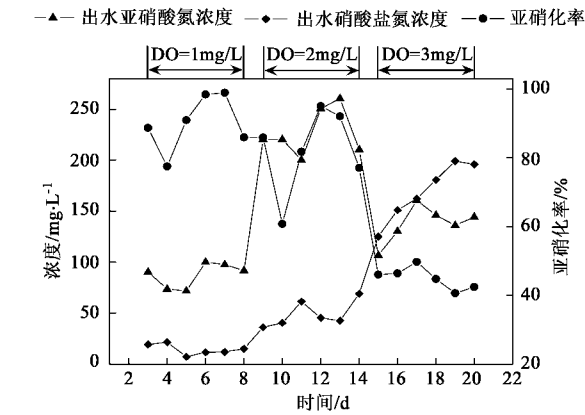


图 6 DO 浓度对亚硝酸盐氮积累的影响

Fig.6 Effect of DO concentration on nitrite accumulation

2.4 间歇硝化动力学研究

为考察该试验生物膜的类型和活性,采用模拟废水进行了 2 组平行间歇试验.其中 1 组模拟废水中只含浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮,而另 1 组只含浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸盐氮.用 HCl 和 NaHCO_3 溶液控制反应的 pH 值为 8.0,DO 约为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应开始后每隔 1 h 取水样,检测其中氨氮、亚硝酸氮和硝酸盐氮浓度,考察氨氧化速率和硝酸盐氮生成速率,用以比较生物膜中硝化细菌和亚硝化细菌的菌群优势及反应活性.试验结果如图 7 和图 8 所示.从图 7、8 中可以看出,在氨氮初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨氮氧化速率为 $7.2667 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,亚硝酸盐氮的生成速率为 $5.2293 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,硝酸盐氮生成速率为 $0.9366 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$.显然,氨氧化速率远大于硝酸盐氮的生成速率,这表明该硝化生物膜以亚硝化为主.而在初始亚硝酸氮浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的试验中,硝酸盐氮生成速率为 $1.4444 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,这

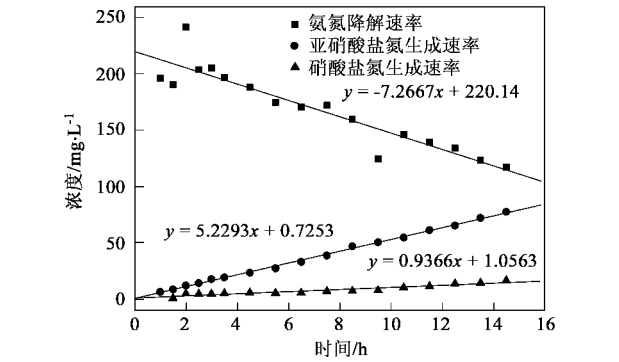


图 7 氨氮浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时三氮转化速率

Fig.7 Conversion rates of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ with initial $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration of $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

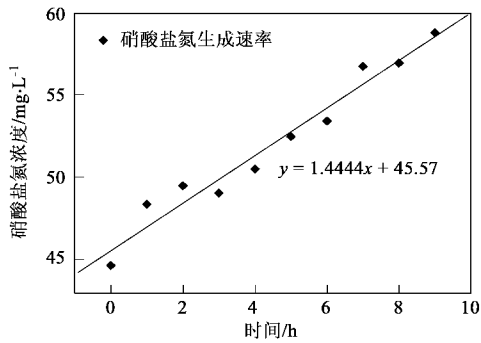


图 8 亚硝酸氮浓度为 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时硝酸盐氮生成速率

Fig.8 Nitrite conversion rate with initial NO_2^- -N concentration of 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

进一步说明生物膜中以亚硝化菌为优势菌群,也就是亚硝化菌的数量和活性均高于硝化菌这一本质特征,并不是由于偶然的影响因素的抑制效应所致.

3 结论

(1) pH 值为 8.0 时,移动床生物膜反应器对中氮氮去除率达到 69.3%,亚硝酸盐氮积累率达到 82.7%.pH 值为 6 时,亚硝酸盐氮积累率明显降低,只有 43.5%.在 pH 值为 9 时,亚硝酸盐氮积累率为 75.3%,氨氮去除率较低,只有 48.2%.

(2) C/N 为 1~3 时,COD 对亚硝酸盐氮的积累率没有明显影响,达到 80% 左右,且氨氮去除效果较好,最高去除率达到 95% 以上;在当 C/N 增大时,氨氮去除率和亚硝酸氮积累率都下降.

(3) DO 浓度的控制对垃圾渗滤液中氨氮的生物硝化程度有重要影响.DO 浓度为 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,最高氨氮去除率达到 90.6%,但是亚硝酸盐氮积累率在 40%~50%.DO 浓度为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,亚硝酸氮积累较高,但是氨氮去除效果不好,氨氮去除率只有 30.6%.DO 浓度为 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除率和亚硝酸氮积累分别达到 70% 和 80%,综合考虑氨氮去除效果和短程硝化效果,DO 浓度为 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最佳的工艺条件.

(4) 间歇试验间接证明了该生物膜中亚硝化菌的数量和活性要远高于硝化菌.

参考文献:

[1] Van Loosdrecht M C M, Brandse F A, de Vries A C. Upgrading of wastewater treatment processes for integrated nutrient removal - the BCFs process[J]. Water Science and Technology, 1997, 37(9): 209~217.

[2] Van Loosdrecht M C M, Jetten M S M. Microbiological conversions in nitrogen removal[J]. Water Science and Technology, 1998, 38(1): 1~7.

[3] Helmer C. Nitrogen loss in a nitrifying biofilm system[J]. Water Science and Technology, 1999, 39(7): 13~21.

[4] Balmelle B. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes of water nitrification[J]. Water Science and Technology, 1992, 26(5~6): 1017~1025.

[5] 于德爽,彭永臻,张相忠,等. 中温短程硝化反硝化的影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2003, 9(1): 40~42.

[6] 马军,邱立平. 曝气生物滤池中的亚硝酸盐积累及其影响因素[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 84~90.

[7] 支霞辉,丁峰,彭永臻,等. 常温条件下短程硝化反硝化生物脱氮影响因素的研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 84(2): 254~256.

[8] 王学江. 用移动床生物膜反应器处理石化废水[J]. 化工环保, 2001, 21(6): 333~336.

[9] Ruiza G, Jeisonb D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Water Research, 2003, 37: 1371~1377.

[10] Yun Ho-Joon, Kim Dong-Jin. Nitrite accumulation characteristics of high strength ammonia wastewater in an autotrophic nitrifying biofilm reactor[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78: 377~383.

[11] 郭劲松,方芳,罗本福,等. 生物膜 SBR 反应器中低氨氮浓度废水亚硝化启动试验研究[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 686~690.

[12] 孙英杰,张隽超,胡跃成. 亚硝酸型硝化的控制途径[J]. 中国给水排水, 2002, 18(6): 29~31.

[13] Van Benthum W A J. Nitrogen removal using nitrifying biofilm growth and denitrifying suspended growth in a biofilm airlift suspension reactor coupled with a chemostat[J]. Water Research, 1998, 32: 2009~2018.

[14] 郭海娟,马放,沈耀良. DO 和 pH 值在短程硝化中的作用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 37~40.

[15] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1976, 48(5): 835~850.

[16] Hellings C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The Sharon process: An innovative method form nitrogen removal from ammonium-rich wastewater[J]. Water Science and Technology, 1999, 37(9): 135~142.

[17] Ruiz G, Jeison D, Rubilar O, et al. Nitrification denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(4): 330~335.

[18] Laanbroek H J, Gerards S. Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomanas europaea* and *Nitrobacteria winogradskyi* grown in mixed continuous cultures[J]. Microbiology, 1993, 159(6): 453~459.

[19] Hanaki K, Wantawin C, Ohgaki S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without loading in a suspended growth reactor[J]. Water Research, 1990, 24(3): 297~302.