

# SBR 工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮特性研究

孙艳波 ,周少奇\* ,李伙生 ,冯平 ,杨志泉

(华南理工大学环境科学与工程学院,广州 510006)

**摘要** :采用有效容积为  $1\,200\text{ m}^3$  的 SBR 反应器处理晚期垃圾渗滤液,进行生物脱氮特性研究。结果表明,通过投加粪水调节进水 C/N,能显著提高 SBR 反应器对晚期垃圾渗滤液中氮素污染物的去除效果,其中第 112 ~ 136 d 的 TN 平均去除率高达 82.62%,出水  $\text{TN} \leq 190\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{COD} \leq 400\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,能在反应器内达到各种生物脱氮反应的平衡状态, $\text{BOD}_5$  与 TN 去除量的比值稳定在 1.43 左右。在稳定平衡阶段,通过对反应器内氮素污染物和  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量变化进行周期跟踪监测,发现在搅拌回流阶段存在  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的同时等比例去除现象,去除率分别为 27.06% 和 76.17%,反应器内存在同步硝化反硝化和同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )过程,量化分析了反应器内各种生物脱氮反应,得到异养反硝化、同步硝化反硝化、同化作用、同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )和内源呼吸反硝化对 TN 去除量的贡献率分别为 62.6%、33.8%、7.0%、>26.1% 和 2.7%。

**关键词** :垃圾渗滤液;序批式反应器;生物脱氮;同步硝化反硝化;同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ );量化分析

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)02-0357-06

## Characteristics of Nitrogen Removal in SBR for the Mature Landfill Leachate Treatment

SUN Yan-bo , ZHOU Shao-qi , LI Huo-sheng , FENG Ping , YANG Zhi-quan

(College of Environmental Science and Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510006 , China)

**Abstract** :Characteristics of biological nitrogen removal for the treatment of a mature landfill leachate with a  $1\,200\text{ m}^3$  sequencing batch reactor (SBR) was investigated. The results indicate that obvious enhancement of nitrogen removal in the SBR treating landfill leachate was obtained by adding fecal supernatant to modulate the C/N ratio. The total nitrogen (TN) removal efficiency was found high up to 82.62% during day 112 to day 136, with an effluent of  $\text{TN} \leq 190\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{COD} \leq 400\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . An equilibrium state of various nitrogen compounds removal reactions was achieved, and subsequently the ratio of  $\text{BOD}_5$  to TN maintained approximately at 1.43. In the equilibrium phase, by monitoring the cyclic variations of the nitrogenous compounds and sulphate in the reactor, a simultaneous proportional  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal was observed in the agitation and recirculation stage, and up to 27.06% of  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  and 76.17% of  $\text{SO}_4^{2-}$  removal was found. Simultaneous nitrification and denitrification and simultaneous removal of nitrogen and sulphate were exsited. The quantification of nitrogenous compounds removal reactions in the reactor was also conducted, and the calculation shows that the heterotrophic denitrification, simultaneous nitrification and denitrification, assimilation, simultaneous removal of nitrogen and sulphate, and endogenous respiration denitrification which are responsible for the TN removal are 62.6%, 33.8%, 7.0%, >26.1%, and 2.7% respectively.

**Key words** :landfill leachate; sequencing batch reactor; biological nitrogen removal; simultaneous nitrification and denitrification; simultaneous removal of nitrogen and sulphate; quantification

传统生物脱氮理论认为:氨氮的去除需硝化、反硝化 2 个过程在不同的反应器中完成<sup>[1]</sup>,硝化反应在好氧条件下进行,反硝化反应在缺氧或厌氧条件下进行。近年来国内外生物脱氮技术已取得长足进步,对短程硝化反硝化<sup>[2]</sup>、同步硝化反硝化<sup>[3]</sup>、好氧反硝化<sup>[4]</sup>、自养反硝化<sup>[5]</sup>、厌氧氨氧化<sup>[6~8]</sup>等新型生物脱氮反应形式的报道也越来越多。

但针对高氨氮废水(如垃圾渗滤液)的生物脱氮技术仍是研究难点。垃圾渗滤液是高氨氮、低 C/N 的高浓度难降解有机废水,随着垃圾填埋场场龄的增加,渗滤液中可生化的 COD 日趋减少,同时氨氮浓度不断升高,渗滤液 C/N 不断降低<sup>[9]</sup>,目前对渗滤液的处理主要针对其有机污染物,对其中氮素污

染物的去除效果不理想。同时在生物脱氮技术工程应用过程中,反应器内往往同时存在多种生物脱氮反应,但对反应器中各种生物脱氮反应的量化分析还鲜有报道。

本试验以广东某垃圾填埋场的有效容积为  $1\,200\text{ m}^3$  的 SBR 工艺为依托,通过外加高 COD 含量的市政化粪池的上清液(简称粪水)调节反应器进

收稿日期:2009-03-24;修订日期:2009-06-10

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAE64B05);广州市环境保护局污染防治新技术研究开发项目(2008-3);广州市重大科技项目(2008DLB2080500)

作者简介:孙艳波(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境生物技术及水污染控制技术,E-mail:syb19841209@163.com

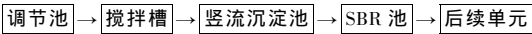
\* 通讯联系人,E-mail:fesqzhou@scut.edu.cn

水 C/N ,考察了不同试验阶段反应器的除污效果和脱氮特性 ,并在各种生物脱氮反应达到稳定平衡阶段的基础上 ,将反应器内部复杂的生物脱氮反应量化为占渗滤液 TN 去除量的百分比 ,以利于对垃圾渗滤液生物脱氮技术的研究开发.

1 材料与方法

1.1 试验工艺流程

试验采用广东某垃圾填埋场实际工程的 SBR 工艺 ,具体工艺流程如下.



1.2 试验水质

通过外加粪水来调节 SBR 进水 C/N ,渗滤液和粪水的混合液在搅拌槽中与生石灰充分混合流入竖流式沉淀池沉淀 ,经由投配池泵入 SBR 池.该填埋场渗滤液已呈明显“ 老龄化 ”. 试验期间渗滤液原水水质如表 1 所示.

表 1 垃圾渗滤液水质/mg · L<sup>-1</sup>

Table 1 Characteristics of the landfill leachate/mg · L<sup>-1</sup>

| 项目               | 监测值           | 项目                              | 监测值           |
|------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| pH               | 8. 01 ~ 9. 15 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | 495 ~ 1 321   |
| 色度               | 4 000         | TN                              | 550 ~ 1 524   |
| COD              | 1 151 ~ 2 717 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 152 ~ 710     |
| BOD <sub>5</sub> | 402 ~ 756     | 碱度                              | 3 100 ~ 6 500 |

1.3 分析方法

分析方法见文献[ 10 ]. COD :重铬酸钾法 ; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -N :纳氏试剂光度法 ;BOD<sub>5</sub> :稀释接种法 ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N :紫外分光光度法 ;NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -N :N( 1-萘基 )-乙二胺分光光度法 ;TN :过硫酸钾氧化-紫外分光光度法 ;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> :铬酸钡光度法 ;色度 :稀释倍数法 ;碱度 :酸碱滴定法.

1.4 SBR 运行参数及试验方法

SBR 的有效容积为1 200 m<sup>3</sup> ,池型为长方形 ,规格为 42 m × 8 m × 5 m ,按长度由挡板等分为 6 格 ,挡板为顶部连通和底部连通交替 ,每格均设有搅拌器.日平均处理量为 200 m<sup>3</sup> ,排水比为 1/6. 试验期间气温为 15 ~ 37℃ ,水温为 20 ~ 37℃ ,反应器内污泥为运行良好的絮状活性污泥 ,MLSS 控制在 5 000 mg · L<sup>-1</sup> 左右. SBR 一个运行周期为 24 h ,依次为进水 0.5 h ,搅拌回流 5 h ,曝气 6 h ,搅拌 2 h ,曝气 4 h ,静置 6 h ,排水 0.5 h.

本试验总时间共 250 d ,按对 SBR 工艺进水C/N 的调整 ,大体上分为 4 个阶段 ,分别为低 C/N 阶段 I、C/N 提升阶段、C/N 降低阶段和低 C/N 阶段 II .

各阶段控制参数如表 2 所示.

表 2 阶段控制参数

Table 2 Parameters controlling in different phases

| 项目          | 运行时间/d    | C/N           |
|-------------|-----------|---------------|
| 低 C/N 阶段 I  | 1 ~ 66    | 1. 56 ~ 2. 99 |
| C/N 提升阶段    | 67 ~ 111  | 2. 25→6. 63   |
| C/N 降低阶段    | 112 ~ 206 | 6. 63→2. 66   |
| 低 C/N 阶段 II | 207 ~ 250 | 1. 96 ~ 3. 17 |

2 结果与分析

2.1 试验期间 SBR 运行效果

由不同的生物脱氮途径去除氮素污染物所需的碳源量不同<sup>[ 11 ]</sup> ,因此废水中作为反硝化电子供体的有机碳源的含量对生物脱氮的实现途径及效果起着至关重要的作用. 由表 1 可知 ,该填埋场渗滤液已明显呈现“ 老龄化 ”特点. 为使 SBR 工艺在处理晚期垃圾渗滤液时能有效去除氮素污染物 ,并考察 SBR 内的生物脱氮途径及特性 ,对反应器进水 C/N 进行阶段性调整试验.

试验期间反应器对 COD、BOD<sub>5</sub>、TN 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -N 在每个阶段的平均去除效果如表 3 所示. 其中 BOD<sub>5</sub> 每周监测 1 次 ,其余均为每天监测.

反应器对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -N 和 BOD<sub>5</sub> 的去除率一直较好 ,对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -N 的平均去除率维持在 99. 6% 以上 ,出水平均值仅为 1. 81 mg · L<sup>-1</sup> ,表明用 SBR 工艺处理晚期垃圾渗滤液时可有效去除 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -N ;SBR 工艺对 BOD<sub>5</sub> 的平均去除率维持在 95. 6% 以上 ,出水 BOD<sub>5</sub> ≤ 30 mg · L<sup>-1</sup> ,可满足我国生活垃圾渗滤液排放标准的要求.

反应器对 COD 和 TN 的去除率均呈现一定程度的变化 ,COD 去除率在 C/N 提升和降低阶段均大幅高于低 C/N 阶段 I ,这主要是由进水 COD 含量增加引起的. 由表 3 可知 ,该填埋场渗滤液中的难降解 COD 含量约为 400 mg · L<sup>-1</sup> ,占总量的 15% ~ 20% ,这些难降解的 COD 可采用物化方法进一步去除<sup>[ 12 ]</sup> . 反应器在低 C/N 阶段 I 对 TN 的去除率仅为 16. 86% ;当向其中投加粪水后 ,SBR 工艺对 TN 的去除率大幅上升至第 3 阶段的 68. 77% ,其中第 112 ~ 136 d 反应器对 TN 的平均去除率高达 82. 62% ,最高去除率为 85. 67% ,出水 TN ≤ 190 mg · L<sup>-1</sup> , COD ≤ 400 mg · L<sup>-1</sup> ,反应器表现出良好的脱氮性能 ;停止投加粪水后反应器对 TN 的去除率有所下降 ,但仍能高效脱氮 ,平均去除率高达 58. 15% .

表 3 SBR 运行效果  
Table 3 Experimental results in the SBR

| 项目          | 进水/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |                  |        |                                 | 出水/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |                  |        |                                 | 去除率/% |                  |       |                                 |
|-------------|-------------------------------------|------------------|--------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------|--------|---------------------------------|-------|------------------|-------|---------------------------------|
|             | COD                                 | BOD <sub>5</sub> | TN     | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | COD                                 | BOD <sub>5</sub> | TN     | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | COD   | BOD <sub>5</sub> | TN    | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N |
| 低 C/N 阶段 I  | 2 158                               | 522.40           | 998.80 | 834.12                          | 442                                 | 22.51            | 830.40 | 1.42                            | 79.52 | 95.69            | 16.86 | 99.83                           |
| C/N 提升阶段    | 4 001                               | 987.20           | 978.31 | 814.63                          | 425                                 | 23.03            | 510.98 | 2.56                            | 89.38 | 97.69            | 47.77 | 99.69                           |
| C/N 降低阶段    | 3 049                               | 834.07           | 742.67 | 613.66                          | 390                                 | 22.57            | 231.90 | 2.02                            | 87.21 | 97.30            | 68.77 | 99.67                           |
| 低 C/N 阶段 II | 2 127                               | 589.43           | 819.70 | 700.64                          | 478                                 | 22.29            | 361.02 | 1.41                            | 81.35 | 96.22            | 58.15 | 99.80                           |

试验期间,SBR 进水 TN 在 450 ~ 1 230  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间变化,出水最低值可达 128  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,进水 COD 在 1 100 ~ 7 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间大幅变化,出水 COD 维持在 400  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,说明 SBR 工艺有很强的耐有机和氮素污染物的负荷冲击能力,通过向渗滤液中投加粪水能有效脱除有机和氮素污染物,值得推广.

2.2 SBR 内的脱氮特性分析

渗滤液中的 COD 为所含还原性物质的总量(以氧计),其中只有可生化降解的有机物能被反硝化作为电子受体,应以 BOD<sub>5</sub>/TN 计算碳氮比. 试验期间 BOD<sub>5</sub> 去除量与 TN 去除量比值的变化情况如图 1 所示.

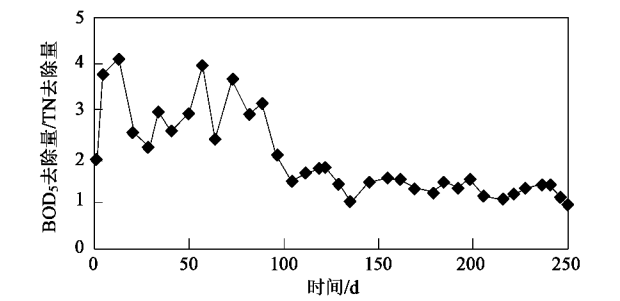


图 1 BOD<sub>5</sub> 去除量与 TN 去除量比值变化情况  
Fig. 1 Conversion ratio of BOD<sub>5</sub>/TN

由图 1 可知,试验期间 BOD<sub>5</sub> 去除量与 TN 去除量的比值( $\eta$ )在 0.96 ~ 4.13 范围内波动,并随着进水 C/N 的调整呈明显的下降趋势,试验前期  $\eta$  值大幅变化,而试验后期  $\eta$  值趋于稳定,由于不同的生物脱氮反应所需  $\eta$  值不同,表明反应器内各种脱氮反应经历了剧烈的竞争之后逐步达到了稳定的平衡状态.

低 C/N 阶段 I 的  $\eta$  值变化剧烈,最高值为 4.13,最低值仅有 1.90,这是由渗滤液的水质变化剧烈这一特点引起的,此阶段  $\eta$  的平均值为 2.94,略高于 2.85<sup>[11]</sup>,表明此阶段内氮素的脱除应存在

全程反硝化,但此时 TN 平均去除率较低,仅为 16.86%.

在 C/N 提升阶段  $\eta$  值由高位逐渐降低,并在投加粪水后的 38 d(即试验第 104 d)  $\eta$  值降至其后 2 个阶段的平均水平 1.43 附近,表明随着进水 C/N 的增加,  $\eta$  值降低并趋于稳定,反应器内各种脱氮反应可达到稳定平衡状态, TN 去除率也逐渐从 17% 升至 80% 以上. TN 去除率的增加,表明通过外加粪水控制 C/N 在一定范围内可有效去除晚期渗滤液中的氮素污染物.

在试验的第 104 d 后  $\eta$  值相对稳定,其平均值 1.43 远远低于通过亚硝酸盐途径反硝化所需的最低碳氮比 1.714<sup>[11]</sup>,反应器内可生化碳源的去除量不足以支持通过短程反硝化途径去除如此多的氮素污染物,表明在该稳定平衡阶段可能存在比短程硝化反硝化消耗更少碳源的生物脱氮反应形式.

需要对各污染物在 SBR 运行周期内的变化情况进行跟踪研究,以确定是否实现了同步硝化反硝化以及反应器内具体存在哪些比短程硝化反硝化消耗更少碳源的生物脱氮反应形式,并对它们进行量化分析.

2.3 同步硝化反硝化验证

研究发现,当反应器内硝化反应和反硝化反应达到平衡状态时,反应器内可以出现同步硝化反硝化完全去除废水中氮元素的现象<sup>[13,14]</sup>.

在平衡阶段(第 104 ~ 250 d)对氮素污染物和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 变化情况按运行周期进行跟踪监测,监测频率为每周 1 次. 将 SBR 池按长度等分为 6 格,对每格均按表 4 的时间设置取样,然后等比例混合成综合水样,对此阶段内的各综合水样中污染物的测定结果按时间设置求平均值,结果如表 4 所示.

本试验以开始进水为 SBR 运行周期的时间零点,假设进水时反应器内不发生任何反应,反应器进水结束后将其混合均匀的污染物浓度理论值即为表 4 中的初始浓度.

表 4 SBR 工艺的周期监测/mg · L<sup>-1</sup>  
Table 4 Monitoring of cyclic changes in the SBR/mg · L<sup>-1</sup>

| 项目                              | 进水    | 初始浓度  | 进水     |        | 搅拌回流   |        | 曝气     |        | 搅拌     | 曝气     |        | 静置     |        |
|---------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                 |       |       | 0 h    | 0.5 h  | 1.0 h  | 3.0 h  | 5.5 h  | 8.0 h  | 11.5 h | 13.5 h | 17.5 h | 20.0 h | 23.5 h |
| TN                              | 825.9 | 380.4 | 290.67 | 373.66 | 340.22 | 329.42 | 323.07 | 312.72 | 309.15 | 297.08 | 292.55 | 291.85 | 290.15 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | 655.7 | 110.1 | 0.92   | 110.56 | 90.24  | 83.66  | 80.64  | 76.63  | 51.54  | 46.55  | 2.90   | 0.96   | 0.89   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N | <4    | 232   | 277.36 | 182.31 | 170.86 | 162.73 | 159.38 | 181.25 | 224.84 | 235.57 | 277.19 | 278.58 | 277.14 |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N | <2    | <2    | 1.88   | 45.52  | 43.94  | 47.89  | 48.64  | 36.04  | 18.23  | 4.55   | 2.18   | 1.68   | 1.79   |
| 有机氮 <sup>1)</sup>               | >164  | 36.3  | 10.51  | 35.27  | 35.18  | 35.14  | 34.41  | 18.80  | 14.54  | 10.41  | 10.28  | 10.63  | 10.33  |
| TN 去除量 <sup>2)</sup>            |       |       |        | 8.09   | 48.22  | 61.18  | 68.80  | 81.22  | 85.50  | 99.98  | 105.42 | 106.26 | 108.30 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 565.9 | 115.2 | 25.05  | 126.46 | 59.87  | 35.38  | 30.14  | 33.76  | 35.43  | 33.71  | 33.89  | 30.52  | 25.86  |
| 碱度                              | 6 108 | 2 172 | 1 375  | 2 160  | 2 160  | 2 149  | 2 098  | 2 009  | 1 796  | 1 760  | 1 380  | 1 379  | 1 381  |
| pH                              | 8.45  |       | 7.91   | 8.25   | 8.41   | 8.43   | 8.46   | 8.26   | 8.11   | 8.08   | 7.96   | 7.95   | 7.94   |

1)由 TN 减去无机氮计算得到 ;2)单位为 kg

由表 4 可知 ,单个周期反应器对 TN 的平均去除量为 108.30 kg ,TN 在厌氧的第 0 ~ 5.5 h 内被去除了 68.80 kg ,占总去除量的 63.5% .曝气开始后的第 5.5 ~ 8.0 h 内 ,综合水样的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度降低不多 ,而有机氮则降低了 15.61 mg · L<sup>-1</sup> ,分析是因为此阶段氨化速率与硝化速率相当 ,由有机氮氧化成的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 弥补了因硝化作用而被去除的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N ;第 8.0 ~ 11.5 h 内有机氮降低了 4.26 mg · L<sup>-1</sup> ,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 降低了 25.09 mg · L<sup>-1</sup> ,表明此时反应器内的硝化速率大于氨化速率 .SBR 运行周期的第 1 个曝气阶段(第 5.5 ~ 11.5 h)内氨氮和有机氮共降低了 48.97 mg · L<sup>-1</sup> ,TN 降低了 13.92 mg · L<sup>-1</sup> ,第 2 个曝气阶段(第 13.5 ~ 17.5 h)氨氮和有机氮降低了 43.78 mg · L<sup>-1</sup> ,TN 降低了 4.53 mg · L<sup>-1</sup> ,表明在 SBR 运行周期的曝气阶段存在明显的同步硝化反硝化反应 ,由于反应器的曝气比较均匀 ,因此曝气阶段的同步硝化反硝化主要是由好氧反硝化引起的 .SBR 运行周期的第 2 个搅拌阶段(第 11.5 ~ 13.5 h)氨氮和有机氮降低了 9.12 mg · L<sup>-1</sup> ,TN 降低了 12.07 mg · L<sup>-1</sup> ,表明在运行周期的第 2 个搅拌阶段也发生了同步硝化反硝化反应 ,可能是由反应器内同时存在缺氧和有氧环境引起的 .综上表明在 SBR 反应器运行周期的第 5.5 ~ 17.5 h 发生了明显的同步硝化反硝化反应 .

2.4 生物脱氮反应量化分析

2.4.1 异养反硝化

稳定平衡阶段 ,反应器单周期进水 BOD<sub>5</sub> 的平均含量为 185.72 kg ,平均去除量为 153.30 kg ,TN 的平均去除量为 108.30 kg ,平均 η 值为 1.43 .但由于异养反硝化中全程和短程反硝化所占的比例及其

各自的反应 C/N 无法确定 ,因此无法从 BOD<sub>5</sub> 的消耗量来整体量化异养反硝化对渗滤液 TN 去除量的贡献 .

由表 4 可见 ,在进水及搅拌回流阶段(第 0 ~ 5.5 h)反应器内存在高浓度的硝氮 ,由于进水带进了大量有机碳源 ,此阶段硝态氮(硝氮和亚硝氮之和)的去除途径应以异养反硝化为主 ,由表 4 可计算得此阶段硝态氮的去除量为 31.18 kg ,约占渗滤液 TN 去除量的 28.8% .

由表 4 可知 ,SBR 运行周期的第 5.5 ~ 17.5 h 内发生了明显的同步硝化反硝化脱氮反应 ,此阶段 TN 的去除量为 36.62 kg ,可得同步硝化反硝化对渗滤液 TN 去除量的贡献率约为 33.8% .

本试验中异养反硝化应主要由第 0 ~ 5.5 h 的异养反硝化和第 5.5 ~ 17.5 h 的同步硝化反硝化组成 ,因此异养反硝化对渗滤液 TN 去除量的贡献约为 62.6% .

2.4.2 同化作用

同化作用所去除的氮元素量与微生物所需营养物中碳源与氮源的比例有关 .平衡阶段反应器对 BOD<sub>5</sub> 的平均去除量为 153.30 kg ,若以 BOD:N = 100:5(即每消耗 100 mg · L<sup>-1</sup> 的 BOD ,约有 5 mg · L<sup>-1</sup> 氮元素以被微生物同化进入体内的方式从水体中去除)计算 ,有约 7.66 kg 的氮元素进入微生物体内 ,约占渗滤液 TN 去除量的 7.0% ,但一般认为同化作用对废水中氮元素的去除比例 ≤ 3% ,因此垃圾渗滤液生化处理系统中的微生物菌群所需营养物中碳源与氮源的具体比例需要进一步研究 .

2.4.3 同步脱氮除硫(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

由表 4 可知 ,综合水样的氨氮在第 0.5 ~ 1 h 内

降低了  $20.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 第  $0.5 \sim 5.0 \text{ h}$  内降低了  $29.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与此同时  $\text{SO}_4^{2-}$  在第  $0.5 \sim 1.0 \text{ h}$  内降低了  $66.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 第  $0.5 \sim 5.0 \text{ h}$  内降低了  $96.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 二者去除量的 mol 比分别为 2.09 和 2.13, 出现了  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的同时等比例去除现象, 分析认为在 SBR 运行周期的  $0.5 \sim 5.5 \text{ h}$  内发生了以  $\text{SO}_4^{2-}$  为电子受体,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  为电子供体的同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )反应, 原因如下。

(1) SBR 反应器的溶解氧在第  $0.5 \sim 5.5 \text{ h}$ (搅拌回流阶段)内  $< 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 属于严格缺氧阶段, 同时微量的溶解氧使得反应器中的硝化菌进行些许硝化反应, 一方面能为同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )反应消除溶解氧, 另一方面能为同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )菌固定碳源提供电子, 从而有利于同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )菌的驯化。同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )反应虽是自养反应却多发生于有机条件下<sup>[15,19]</sup>, 一定浓度的有机物对同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )无抑制作用。

(2) 同时等比例去除现象出现在 SBR 运行周期的搅拌回流阶段, 由表 4 可知有机氮的氨化作用极微, 因溶解氧过低也无需考虑硝化作用对氨氮浓度的影响。此阶段由同化作用去除的氨氮量应低于整个运行周期的  $7.66 \text{ kg}$ , 即  $6.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此搅拌回流阶段氨氮浓度的降低必然与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的变化有着某种联系。

(3) 研究表明<sup>[16]</sup>, 硝酸盐对硫酸盐还原过程有很强的抑制作用, 当废水中硝酸盐的质量浓度  $> 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时已足以将硫酸盐还原过程完全抑制。由表 4 可知, 此阶段渗滤液中的硝氮浓度维持在  $159 \sim 183 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 因此由硫酸盐还原去除的硫酸盐量可以忽略。

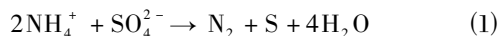
(4) 本工艺中 SBR 进水已经过调节池静置数周, 并在搅拌槽混合生石灰后经竖流沉淀池沉淀等预处理步骤, 金属离子(包括能与硫酸根反应生成沉淀物的金属离子)绝大部分已被去除, 在搅拌回流阶段由金属离子对硫酸盐的沉淀作用去除的量也很少。

(5) 系统中去除的硫酸盐 = 硫酸盐还原去除的量 + 同步脱氮除硫的量 + 金属离子沉淀的量 + 生物同化吸收的量。由前 2 节分析可得, 上式中硫酸盐还原去除的量几乎为 0, 金属离子的沉淀量是少量的, 微生物对硫酸盐的同化吸收更是微量的。因此系统中  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要去除途径应是同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )过程。

同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )现象最早见于 2001 年 Fdz-Polance 等<sup>[7]</sup>的报道, 自 2006 年开始国内对这

一现象也有部分报道<sup>[15~19]</sup>, 但都是实验室研究, 在工程应用领域中此现象鲜见报道。

其化学计量式<sup>[7]</sup>如下:



该反应的  $\Delta G^0$  为  $-47.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 是放热反应, 表明同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )过程在条件适宜时是可以实现的。

由表 4 可知, SBR 运行周期的搅拌回流阶段, 氨氮和  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率分别为 27.06% 和 76.17%。搅拌回流阶段氨氮的去除量为  $35.91 \text{ kg}$ , 扣除可能被同化作用去除的氮元素量, 同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )过程去除的 TN 在  $28.25 \sim 35.91 \text{ kg}$  之间, 其对渗滤液 TN 去除量的贡献率在 26.1% ~ 33.2% 之间。

#### 2.4.4 内源呼吸反硝化

分析认为 SBR 内必存在内源呼吸反硝化作用, 这是因为: ①微生物进行正常的世代生长繁殖, 反应器内必有部分死亡的微生物; ②SBR 运行周期的后半段反应器内有大量的硝态氮存在的同时却没有可供微生物利用的外部碳源, 微生物只能利用自身的含碳化合物。而符合此特点的静置阶段的 TN 去除可认为是由内源呼吸反硝化引起的, 此阶段 TN 的去除量为  $2.88 \text{ kg}$ , 约占 TN 去除量的 2.7%。

### 3 结论

(1) 通过向低 C/N 的晚期垃圾渗滤液中投加高 COD 含量的粪水, 调节 SBR 工艺的进水 C/N, 在 SBR 反应器中实现了各种生物脱氮反应的稳定平衡状态, 实现了氮素污染物的高效去除, 其中 TN 在第 112 ~ 136d 的平均去除率高达 82.62%, 出水 TN  $\leq 190 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD  $\leq 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 稳定平衡阶段 BOD<sub>5</sub> 去除量和 TN 去除量的比值  $\eta$  稳定在 1.43 左右, 反应器内存在比短程硝化反硝化消耗更少碳源的生物脱氮反应形式。

(2) 在稳定平衡阶段, 通过对反应器内氮素污染物和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化的跟踪监测, 发现反应器内应存在同步硝化反硝化和同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )过程, 在搅拌回流阶段存在  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的同时等比例去除现象, 去除率分别为 27.06% 和 76.17%, 这一现象在工程应用领域鲜见报道。

(3) 对稳定平衡阶段各生物脱氮反应进行了量化分析。异养反硝化、同步硝化反硝化、同化作用、同步脱氮除硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )和内源呼吸反硝化对 TN 去除量的贡献率约为 62.6%、33.8%、7.0%、> 26.1% 和 2.7%。

## 参考文献：

- [ 1 ] 顾夏声. 废水生物处理数学模式[ M ]. ( 第二版 ). 北京 : 清华大学出版社 ,1997.
- [ 2 ] 高大文 ,彭永臻 ,郑庆柱. SBR 工艺中短程硝化反硝化的过程控制[ J ]. 中国给水排水 ,2002 ,18( 11 ) :13-18.
- [ 3 ] Holman J B , Wareham D G. COD , ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/ denitrification process[ J ]. Biochemical Engineering Journal , 2005 , 22 :125-133.
- [ 4 ] 王弘宇 ,马放 ,苏俊峰 ,等. 含硝氮废水的好氧反硝化处理及其系统微生物群落动态分析[ J ]. 环境科学 ,2007 ,28( 12 ) : 2856-2860.
- [ 5 ] Krishnakumar B , Manilal V B. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions[ J ]. Biotechnology Letters , 1999 , 21( 5 ) :437-440.
- [ 6 ] Third K A , Paxman J , Schmid M. Enrichment of anammox from activated sludge and its application in the CANON process[ J ]. Microbial Ecology , 2005 , 49 :236-244.
- [ 7 ] Fdz-Polanco F , Fdz-Polanco M , Fernandez N , *et al.* New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions[ J ]. Water Research , 2001 , 35( 4 ) : 259-262.
- [ 8 ] Fdz-Polanco F , Fdz-Polanco M , Fernandez N , *et al.* Combining the biological nitrogen and sulfur cycles in anaerobic conditions [ J ]. Water Sci Technol , 2001 , 44( 8 ) :77-84.
- [ 9 ] 董春松 ,樊耀波 ,李刚 ,等. 我国垃圾渗滤液的特点和处理技术探讨[ J ]. 中国给水排水 ,2005 ,21( 12 ) :27-31.
- [ 10 ] 国家环境保护总局. 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 ,2002.
- [ 11 ] 周少奇. 生物脱氮的生化反应计量学关系式[ J ]. 华南理工大学学报( 自然科学版 ) ,1998 ,26( 3 ) :124-126.
- [ 12 ] Deng Y , Englehardt J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process[ J ]. Water Research , 2006 , 40 :3683-3694.
- [ 13 ] 周少奇 ,方汉平. 低 COD/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -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.
- [ 14 ] 周少奇 ,张鸿邦 ,杨志泉. 溶解氧对垃圾压缩站废水同时硝化反硝化脱氮的影响[ J ]. 华南理工大学学报( 自然科学版 ) , 2005 , 33( 11 ) :1-5.
- [ 15 ] 张蕾 ,郑平 ,何玉辉 ,等. 硫酸盐型厌氧氨氧化性能的研究 [ J ]. 中国科学 B 辑 :化学 ,2008 ,38( 12 ) :1113-1119.
- [ 16 ] 董凌霄 ,吕永涛 ,韩勤有 ,等. 硫酸盐还原对氨氧化的影响及其抑制特性研究[ J ]. 西安建筑科技大学学报( 自然科学版 ) ,2006 ,38( 3 ) :425-428.
- [ 17 ] 郑焕海. 废水厌氧同步脱氮除硫性能及高效功能菌的特性研究[ D ]. 哈尔滨 :哈尔滨工业大学 ,2006.
- [ 18 ] 赵庆良 ,李巍 ,许永波 ,等. 厌氧附着生长反应器处理氨氮和硫酸盐废水的研究[ J ]. 黑龙江大学自然科学学报 ,2007 ,24( 4 ) :421-426.
- [ 19 ] Yang Z Q , Zhou S Q , Sun Y B. Start-up of simultaneous removal of ammonium and sulfate from an anaerobic ammonium oxidation ( anammox ) process in an anaerobic up-flow bioreactor[ J ]. Journal of Hazardous Materials , 2009 , 169 :113-118.