晚期渗滤液脱氮过程中的抑制现象及其消除

赵宗升[1*],李炳伟[2],刘鸿亮[2],赵云霞[1],陈智均[1],许其功[2] (1.北京交通大学市政与环境工程系,北京 100044；2.中国环境科学研究院,北京 100012)

摘要：对于垃圾填埋过程中高氨氮浓度、低 C/N 的晚期渗滤液,反硝化碳源不足会造成 A/O 脱氮系统的亚硝酸积累,导致对氨氧化和亚硝酸氧化过程的抑制作用.A^2/O 流程中的厌氧处理对难降解有机物的水解酸化作用可为后续反硝化提供易降解有机碳源,可消除亚硝酸盐的积累及其对硝化过程的抑制.试验表明,厌氧处理可使氨氧化速率和反硝化速率提高约 1 倍和 1.3 倍,分别达 0.123mgN/(mgMLSS·d)和 0.0675mgN/(mgMLSS·d),TN 去除率由 8%提高到 15%.使浓度高达 1000mg/L 的氨氮,在 0.138mgN/(mgMLSS·d)的进水负荷下较为彻底地氧化为安全的硝酸盐.

关键词：渗滤液；脱氮；氨氮；亚硝态氮；抑制

中图分类号：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2004)04-0484-05

The inhibition phenomenon of denitrification process of later period leachate and its elimination. ZHAO Zong-sheng[1], LI Bing-wei[2], LIU Hong-liang[2], ZHAO Yun-xia[1], CHEN Zhi-jun[1], XU Qi-gong[2] (1.Department of Municipal and Environmental Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China；2.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2004,24(4)：484~488

Abstract：The lack of carbon sources for denitrification of later period leachate with high ammonia nitrogen concentration and low C/N could create the nitrous acid A/O denitrification system with concentration higher than 200mgN/L, while this accumulation inhibited obviously the ammonia and nitrous acid oxidation processes. The anaerobic treatment in A^2/O technological process provided readable biodegradable organic carbon source for the follow-up denitrification through hydrolysis acidification action of the refractory organics and eliminated the nitrite accumulation and its inhibition on nitrification process. The anaerobic treatment could enhanced the velocities of ammonia oxidation and denitrification, about 1 and 1.3 multiples, reaching 0.123mgN/(mgMLSS·d) and 0.0675mgN/(mgMLSS·d), respectively. The TN removal rate increased from 8% to 15%. The ammonia nitrogen with concentration high up to 1000mg/L might be oxidated to be safe nitrate rather basically, under the influent water load of 0.138mgN/(mgMLSS·d).

Key words：leachate；denitrification；ammonia nitrogen；nitrite nitrogen；inhibition

由于垃圾填埋场渗滤液早期与晚期水质的差别较大,在处理工艺上也有所不同.晚期渗滤液以较低浓度有机物和高浓度氨氮为特征,脱氮处理成为渗滤液处理的主要目标.厌氧异氧菌的自由氨抑制阈值较高,可达 1.1g/L[1].因此高氨氮渗滤液脱氮处理的主要技术困难在于,氨及氨氧化产物亚硝酸对硝化过程的抑制和反硝化碳源的缺乏.

Anthonisen[2]对氨和亚硝酸对硝化过程的抑制进行过系统研究.得出的主要结论包括,氨和亚硝酸对硝化过程的抑制表现为自由氨和自由亚硝酸的抑制,自由氨对硝酸菌的抑制浓度小于对亚硝酸菌的抑制浓度.这些基本结论被后来的研究人员认同[3,4].作者研究了晚期渗滤液处理过程中的抑制现象,及前置厌氧处理对消除抑制的作用.

1 材料与方法

试验用渗滤液取自北京某垃圾填埋场,该填埋场已有 5 年的填埋史.渗滤液的水质状况如下:

收稿日期：2003-12-01

基金项目：国家“九五”科技攻关项目(96-909-05-02);北京交通大学校基金资助项目(2002SM006)

* 责任作者, 研究员, zhaozongs@vip.sina.com

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

pH 值为 8.0~8.5,COD 为 773~1358mg/L,BOD_5 为 16~271mg/L,SS 为 300~400mg/L,氨氮为 476~1150mg/L,总氨为 726~1457mg/L,碱度为 5574~6721mg/L,总磷为 5~25mg/L.渗滤液为典型的晚期渗滤液水质:高氨氮浓度,低 C/N 比.

厌氧处理采用内循环式厌氧流化床,容积 40L,内装 2L 煤质活性炭.缺氧池容积 16L;曝气池容积 40L;沉淀池为直径 200mm 的竖流式沉淀池.实验流程见图 1.试验运行条件:厌氧流化床温度为 35℃,曝气池及缺氧池温度为 20℃,污泥回流比为 2,混合液回流比为 5,曝气池溶解氧浓度 2~4mg/L.反应器以加热棒加温,由温度控制器控制温度.缺氧池及曝气池的 pH 值采取在线监测.

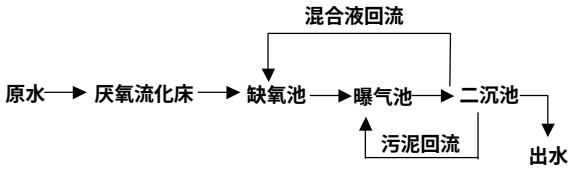

图 1　试验 A^2/O 流程

Fig.1　Diagram of A^2/O process

2　结果与讨论

2.1　亚硝酸盐积累及其消除

试验过程主要水质指标的变化历时曲线见图 2~图 9.其中自由氨浓度及自由亚硝酸浓度根据氨氮、亚硝态氮的检测浓度和 pH 值,由式(1)、式(2)分别计算得出[2-4].

$$[NH_3\text{-}N]=\frac{[NH_4^+-N]10^{pH}}{K_b/K_w+10^{pH}} \quad (1)$$

式中:$[NH_3\text{-}N]$为自由氨浓度,mg/L;$[NH_4^+\text{-}N]$为总氨氨浓度,mg/L; K_b为NH_4^+的电离常数,K_b=10~9.24(20℃); K_w为水的电离常数,K_b/K_w=exp[6344/(273+t)].

$$[HNO_2]=\frac{47}{14}\frac{[NO_2^- - N]}{K_a\times10^{pH}} \quad (2)$$

式中:$[HNO_2]$为自由亚硝酸浓度,mg/L;$[NO_2^-\text{-}N]$为亚硝态氮浓度,mg/L; K_a为亚硝酸电离常数,K_a= exp[-2300/(273+t)].

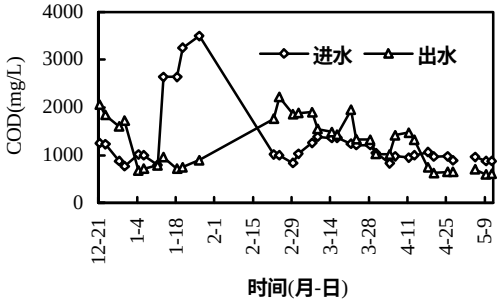

图 2　系统进水与出水COD浓度变化曲线

Fig.2　COD concentrations in influent and effluent

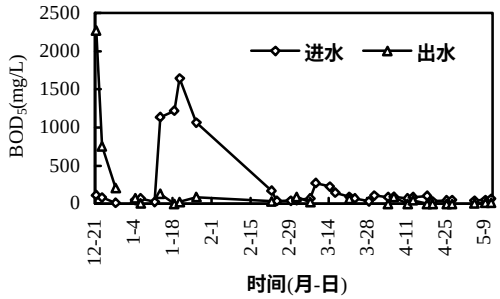

图 3　系统进水与出水 BOD 浓度变化曲线

Fig.3　BOD concentrations in influent and effluent

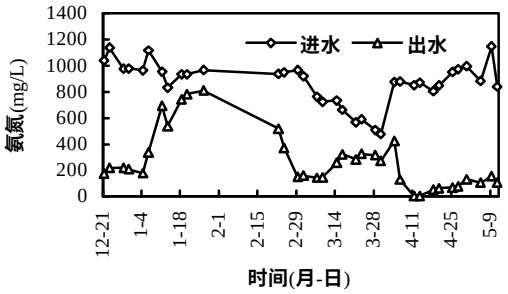

图 4　系统进水与出水氨氮浓度变化曲线

Fig.4　NH_4^+-N concentrations in influent and effluent

试验分3个阶段,试验阶段Ⅰ从12月17日开始,为无厌氧处理的A/O流程试验.此阶段进水流量较大,为40L/d.结果表明,从12月21日到1月4日的14d(Ⅰ′)内,好氧出水COD和BOD浓度均大于进水浓度,这是由较高的好氧出水亚硝态氮浓度(292~416mg/L)引起的,因为亚硝态氮要消耗

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

COD或BOD试验中的重铬酸钾或氧.需要注意的是,亚硝酸的积累伴随有较高的好氧出水氨氮浓度(176~222mg/L).形成亚硝酸积累的主要因素包括低溶解氧浓度、较高的pH值、高自由氨浓度或高自由亚硝酸浓度[5].试验中溶解氧浓度较高,为2~4mg/L, pH值在6.2~6.7之间,相应的曝气池自由氨浓度在1mg/L以下,达不到对驯化微生物的抑制浓度5~10mgN/L[6].此期间0.6~0.8mg HNO_2/L的自由亚硝酸似应为亚硝酸积累的主要原因.

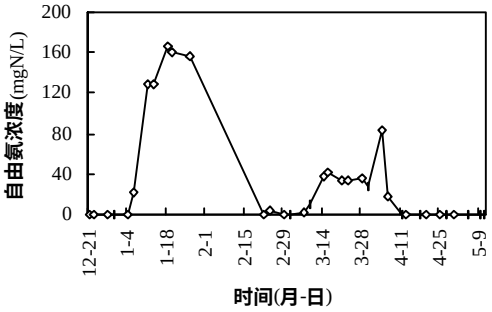

图 5 计算好氧自由氨浓度

Fig.5 Calculated free ammonia concentrations in aerobic effluent

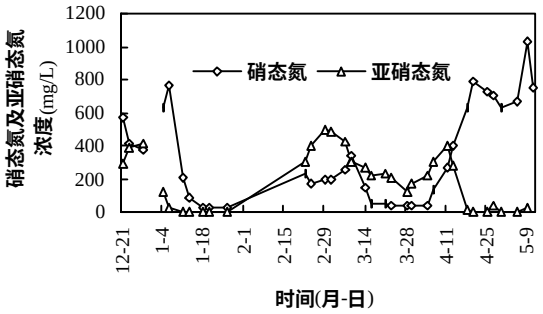

图 6 好氧出水硝态氮及亚硝态氮浓度变化曲线

Fig.6 NO_3^--N and NO_2^--N concentrations in aerobic effluent

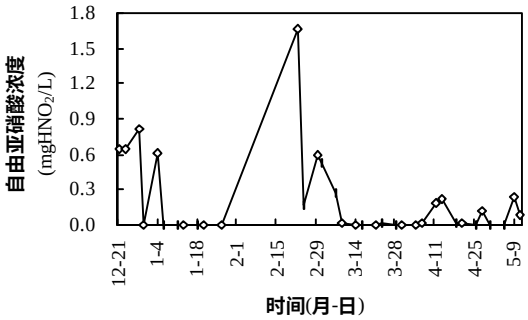

图 7 计算好氧自由亚硝酸浓度

Fig7 Calculated free nitrous acid concentrations in aerobic effluent

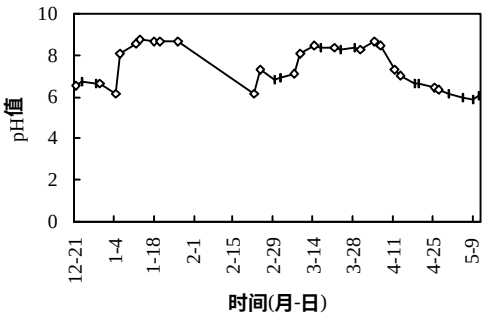

图 8 曝气池pH值变化曲线

Fig.8 pH value in aerobic tank

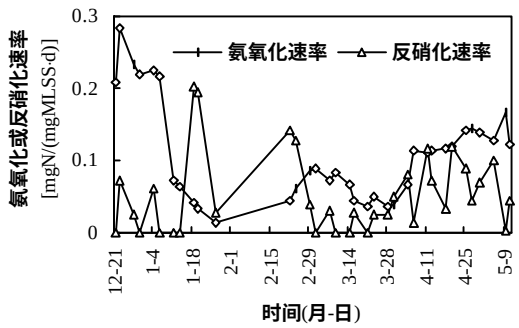

图 9 氨氧化及反硝化速率变化曲线

Fig.9 Nitrification and denitrification rates

为探明亚硝酸积累的原因,从1月13日到31日在进水中加入少许甲醇,以期通过提高系统的反硝化率,消除亚硝酸积累.由图6可见,好氧沉淀池出水亚硝态氮浓度一直保持在接近于零的较低水平,亚硝酸盐积累消失.好氧出水 COD 和 BOD 保持在未加甲醇时的水平.出水甲醇 BOD 负荷的增加使自养硝化菌在与异养菌的竞争中处于劣势,出水氨氮浓度大幅度增加,从而导致好氧自由氨浓度增加到 150mg/L 左右,自由氨浓度的增加反而抑制了氨氧化过程的进行.所以初步

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

认定 0.6~0.8mg HNO_2/L 的自由亚硝酸对亚硝酸氧化菌有抑制作用,引起了上述的亚硝酸积累,而外加反硝化碳源可消除亚硝酸积累.但外加碳源的加入要适当,否则会影响氨氧化过程进行. Shiskowskid 等[7]在研究中也发现,外加碳源促进反硝化的进行,可促进氨氧化的进行.

原水中不加甲醇的试验阶段Ⅱ从2月22日开始,进水流量调至20L/d.至3月30日试验阶段Ⅱ结束,出水亚硝态氮浓度一直保持在较高水平,在123~496mg/L之间波动;同时出水硝态氮浓度较低,在33~252mg/L之间;氨氮浓度较高,在145~371mg/L之间;对应的自由亚硝酸和自由氨浓度分别在0.01~1.6mg/L和0.5~40mg/L之间,而且其峰值交替出现.自由氨和自由亚硝酸可交替对氨氧化菌和亚硝酸氧化菌形成抑制,由于亚硝酸氧化菌对抑制更为敏感,从而形成了亚硝酸盐积累,试验系统又回到加甲醇前的情况.

以接入厌氧流化床为标志,试验阶段Ⅲ从 4 月 3 日开始到 5 月 11 日结束.在此阶段好氧亚硝态氮浓度逐渐从 402mg/L 降为 5~20mg/L 的低浓度水平.但氨氧化反应未象阶段Ⅰ加入甲醇那样受到抑制,好氧出水氨氮浓度也降至 10mg/L 左右.亚硝酸氧化过程进行得比较完全,试验后期的稳定阶段好氧出水硝态氮浓度在 630~780mg/L 之间,即厌氧反应器的引入消除了好氧反应器中氨的积累,且未再出现亚硝酸的积累,原因是厌氧反应器的酸化水解作用提供了缺氧反硝化碳源.

综上分析可知,缺乏反硝化碳源会造成亚硝酸积累,前置厌氧流化床对渗滤液中难降解有机物的水解作用,使之成为易降解有机物而使反硝化得以顺利进行,可消除亚硝酸积累.

2.2　平均值与反应速率

阶段Ⅰ在 12 月 21 日~1 月 4 日、Ⅱ阶段在 2 月 29 日~3 月 30 日、阶段Ⅲ在 4 月 18 日~5 月 11 日,系统基本处于稳定状态,这 3 个阶段分别称为Ⅰ′、Ⅱ′和Ⅲ′.这 3 个阶段系统的平均值见表 3.阶段Ⅱ的前半期(2 月 29 日~3 月 9 日)和后半期(3 月 14 日~3 月 30 日)的出水自由氨浓度有显著差异,将其分别划分为Ⅱ-1 和Ⅱ-2.各子阶段的平均氨氧化及反硝化速率见表 4.由表 3 可见,由于Ⅰ′的进水流量是其它两个阶段的 2 倍,进水氨氮负荷、硝化反应速率为最高,而氨氮去除率最低.接入前置厌氧处理后的Ⅲ′较Ⅱ′的氨氧化和反硝化速率均有明显提高,硝化速率提高近 1 倍,反硝化速率约提高 1.3 倍.相应地,总氮去除率从 8%提高到 15%. COD、BOD、NH_4^+-N、TN 的去除率均有较大幅度的提高.好氧出水亚硝酸盐平均浓度下降为 9.6mg/L,平均硝酸盐浓度上升到 562mg/L.这也意味着反硝化的进行,降低了亚硝酸盐浓度,从而消除了其对亚硝酸氧化菌 *Nitrobacter* 的抑制.

表 3　稳定状态下系统运行平均指标

Table 3　Average parameters of test systems at the stable

水质指标	Ⅰ′			Ⅱ′			Ⅲ′			
	系统进水	好氧出水	A/O 系统去除率(%)	系统进水	好氧出水	A/O 系统去除率(%)	系统进水	厌氧出水	好氧出水	A/O 部分去除率(%)
COD(mg/L)	1031	1583	-51	1164	1574	-35	944	970	654	32
BOD_5(mg/L)	65	826	-11	110	60	45	67	63	10	84
NH_4^+-N(mg/L)	1020	201	80	734	273	63	931	827	94	99
TN(mg/L)	1212	1141	6	994	913	8	1144	1100	923	15
NO_3^--N(mg/L)	-	496	#	-	135	#	-	-	562	#
NO_2^--N(mg/L)	-	304	#	-	293	#	-	-	9.6	#

注: -为未检测; # 为缺乏数据无法计算项

2.3　氨及亚硝酸盐的抑制

对硝化菌的驯化、温度、硝化菌的数量等均

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

会影响自由氨和自由亚硝酸的抑制浓度阀值. Turk 和 Mavinic[6]发现经过驯化的硝酸菌的自由氨抑制起始浓度为 5~10mg/L.在Ⅱ-1 试验中, 好氧自由氨浓度低于 10mg/L,加之试验的污泥系统已经过长达 8 个月的驯化,这样浓度的自由氨不应对硝化过程有较强的抑制.由表 4 可知,平均氨氧化反应速率为 0~0.915mg N/(mg·d),此时的亚硝酸氮浓度为 300~496mg/L,自由亚硝酸浓度约为 0.3~0.6mg/L,其抑制作用不应该很严重.在Ⅱ-2 试验阶段,好氧自由氨浓度为 28~40mg/L,此时的亚硝态氮浓度为 123~276mg/L,自由亚硝酸浓度仅为 0.05~0.08mg/L,硝态氮浓度很低,仅为 30~40mg/L.根据前人的研究结果,可以认为氨氧化和亚硝酸氧化过程均受到了自由氨的抑制,平均氨氧化反应速率下降至 0.044mg N/(mgMLSS·d).

表 4 平均硝化速率和反硝化速率[mgN/(mgMLSS·d)]

Table 4 Average nitrification rates and denitrification rates [mgN/(mgMLSS·d)]

项目	试验阶段				
	Ⅰ′	Ⅱ′	Ⅱ-1	Ⅱ-2	Ⅲ′
好氧氨氮负荷	0.282	0.102	0.128	0.0884	0.138
好氧硝化速率	0.226	0.0645	0.0915	0.0439	0.123
缺氧反硝化速率	0.0486	0.0286	0.0290	0.0111	0.0675

在阶段Ⅲ,由于反硝化的进行,亚硝态氮浓度迅速从 200~300mg/L 下降到 31mg/L 以下;自由氨浓度从 84mg/L 的峰值迅速下降到 1mg/L 以下,而自由亚硝酸的变化较小.自由氨及亚硝酸抑制消失,氨氧化速率和亚硝酸氧化速率大幅度增加,出水氨氮浓度约在 2~100mg/L,硝态氮浓度约在 600~800mg/L.合理的解释是,反硝化消耗了亚硝态氮,消除了其对亚硝酸氧化、氨氧化的抑制,使氨氧化和亚硝酸氧化加速进行,从而导致 pH 值和自由氨浓度的下降.也就是说,即使自由亚硝酸只有 0.1~0.2mg/L,200mg/L 以上的亚硝态氮对亚硝酸氧化、氨氧化也会构成抑制.

综上可得,亚硝态氮应是硝化过程的一个关键的抑制因子.这是以前的研究中很少出现的结论,应进一步开展这方面的研究.

3 结论

3.1 亚硝态氮浓度可能是氨氧化过程的一个关键抑制因子.反硝化碳源不足可以造成,200mg/L 以上的亚硝态氮积累会对氨氧化和亚硝酸氧化过程有明显的抑制作用.

3.2 前置厌氧处理可提供后续脱氮处理的反硝化碳源,消除亚硝酸盐的积累及其抑制作用,使氨氧化速率提高近1倍,反硝化速率提高约1.3倍.总氮去除率从8%提高到15%.

参考文献:

[1] Hansen K H, Angelidaki, Ahring B K. Anaerobic digestion of swine manure inhibition [J]. Wat. Res., 1998,32(1):5-12.

[2] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, *et al*. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 1976,48(5):835-852.

[3] Weon S Y, Lee C W, Lee S, *et al*. Nitrite inhibition of aerobic growth of *Acinetobacter* sp [J]. Wat. Res., 2002,36(18):4471-4476.

[4] Fdz-Polanco F, Villaverde S, Garcia P A. Nitrite accumulation in submerged biofilters-combined effects [J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(3/4):371-378.

[5] Alleman J E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems [J]. Wat. Sci. Tech., 1985,17(2/3):409-419.

[6] Turk O, Mavinic D S. Maintaining nitrite build-up in a system acclimatized to free ammonia [J]. Wat. Res., 1989,23(11):1383-1388.

[7] Shiskowski D M, Mavinic D S. Biological treatment of a high ammonia leachate:influence of external carbon during initial startup [J]. Wat. Res., 1998,32(8):2533-2541.

作者简介:赵宗升(1959-),男,北京顺义人,研究员,博士,主要从事水及固体废物污染控制的教学与研究工作.发表论文 15 篇.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net