

序批式生物反应器填埋场的脱氮特性

霍守亮¹, 席北斗^{2*}, 樊石磊³, 魏自民², 刘学建⁴, 刘鸿亮²

1. 北京师范大学 环境学院, 北京 100875
2. 中国环境科学研究院, 北京 100012
3. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022
4. 北京市阿苏卫垃圾卫生填埋场, 北京 102211

摘要: 采用 3 个填埋柱模拟序批式生物反应器填埋场: 1 号柱装填新鲜垃圾, 为对照柱, 渗滤液简单回灌; 2 号和 3 号柱分别装填新鲜垃圾和腐熟垃圾, 渗滤液交叉回灌. 探讨了序批式生物反应器填埋场的氨氮去除率、反硝化能力以及厌氧氨氧化能力. 结果表明: 1 号柱渗滤液的氨氮质量浓度在 40 d 内升高并趋于稳定; 3 号柱的氨氮去除率随时间的延续逐渐降低, 从垃圾装填开始的 100% 降到 90 d 后的 0. 2 号柱氨氮的累积去除率为 40% 左右. 试验进行 90 d 后, 分别将一定质量浓度的硝酸盐溶液添加到 3 个填埋柱内, 结果表明, 所使用的硝酸盐氮在 2 d 内几乎全部被去除, 证明 3 个填埋柱都具有很强的反硝化能力. 3 号柱在添加硝酸盐过程中硫酸根质量浓度升高, 表明发生了自养反硝化反应. 通过向填埋柱添加亚硝酸盐发现, 3 号柱有一定的厌氧氨氧化能力, 氨氮质量浓度下降 10% ~ 32%.

关键词: 生物反应器填埋场; 反硝化能力; 厌氧氨氧化

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 6929(2007)04 - 0106 - 05

Nitrogen Removal in Sequencing Batch Bioreactor Landfills

HUO Shou-liang¹, XI Bei-dou^{2*}, FAN Shi-lei³, WEI Zi-min², LIU Xue-jian⁴, LIU Hong-liang²

1. Environment School, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
2. China Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
3. The College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China
4. Asuwei Waste Sanitary Landfill Sites, Beijing 102211, China

Abstract: Three simulated landfill bioreactors were established. Column 1 was a comparison one filled with fresh wastes, and the leachate was simply recirculated; Column 2 and Column 3 were filled with fresh wastes and stabilized wastes, respectively, and the sequencing bioreactors between the stabilized waste and the fresh waste recirculated the leachate reciprocally. The removal rates of ammonia nitrogen, denitrification ability and anammox ability were investigated in three bioreactors. Results showed that the concentration of ammonia nitrogen in Column 1 increased gradually and approached invariableness after 40 days. The removal rate of ammonia nitrogen decreased gradually from 100% to nearly 0 after three months in Column 3, and cumulated removal rate of ammonia nitrogen was 40% for leachate of Column 2. Nitrate was added to three bioreactors after three months during solid waste biodegradation, and all of that were removed in two days, which indicated the strong denitrification ability in the three bioreactors. Sulfate concentration increased during nitrate adding process and suggesting a portion of nitrate removal attributed by autotrophic denitrification. During adding nitrite to bioreactor landfill column, anammox process was found in Column 3, and the concentration of ammonia nitrogen decreased 10% ~ 32%.

Key words: bioreactor landfills; denitrification ability; anammox process

越来越多的垃圾填埋场被作为生物反应器运行, 以加快垃圾的降解和稳定^[1-2]. 生物反应器填埋

场通过强化微生物过程加速可降解有机组分的转化和稳定, 可以增加填埋场的有效容量, 提高气体产率, 对渗滤液进行原位处理, 加速垃圾降解的稳定化处置进程, 减少填埋费用^[3]. 由于城市生活垃圾中含有大量的蛋白质, 其在降解过程中会产生大量的氨氮, 而氨氮在厌氧条件下会稳定地积累在渗滤液中. 如果渗滤液中的氨氮含量过高, 会使得碳氮比降低,

收稿日期: 2006 - 11 - 21 修订日期: 2007 - 02 - 28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2005CB724203)

作者简介: 霍守亮(1981 -), 男, 安徽霍邱人, 博士研究生,
huoshouliang@126.com.

*责任作者, xibeidou@263.net

从而增加渗滤液生化处理的难度.关于富含氨氮渗滤液的生物处理技术有许多研究,但其处理费用昂贵,系统运行不稳定.关于填埋场内部的反硝化效率以及原位脱氮技术在国外已有部分研究^[47],但利用填埋场新老填埋单元的回灌实现脱氮的研究则鲜有报道.笔者利用腐熟垃圾和新鲜垃圾的填埋柱渗滤液的交叉回灌,分析渗滤液的理化性质和各种形态氮的动态变化规律,通过运行条件的改变,研究了序批式生物反应器填埋场脱氮特性及可能发生的与脱氮有关的反应过程.

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验所用的新鲜垃圾取自北京市阿苏卫垃圾卫生填埋场垃圾车刚卸下的垃圾,经过现场初步分拣,去除塑料袋和大块无机废物,运回试验室后进一步分拣混合,对样品进行垃圾组成分析(样本数(n) = 5)(见表 1).

腐熟垃圾取自北京市阿苏卫填埋场的 1 个废弃试验填埋柱,该填埋柱是用作模拟厌氧回灌型填埋场,填埋柱内生活垃圾始终处于厌氧分解状态,类似于填埋场中垃圾的降解过程,试验过程中没有添加任何试剂,因为柱内垃圾已处于腐熟状态,在去除大块无机废物和未降解的塑料后,混合均匀,取样测定其有效成分(样本数(n) = 5)(见表 2).

表 1 新鲜垃圾的组成

项目	w(厨余)	w(废纸)	w(塑料)	w(织物)	w(金属)	其他
数值	79.3 ±8.3	10.2 ±2.1	8.1 ±1.9	1.2 ±0.6	0.2 ±0.1	1.0 ±0.2

表 2 腐熟垃圾的有效成分

项目	w(有机质)	w(总氮)	w(凯式氮)	w(总磷)	含水率
数值	50.2 ±2.6	3 ±0.8	2.1 ±0.4	6.5 ±0.6	13.2 ±1.1

1.2 试验方法

采用 3 个有机玻璃柱作为填埋柱,柱高 1.2 m,内径 200 mm,填埋柱有效容积为 0.031 4 m³,外部包 1 cm 厚聚氨酯硬泡保温材料,填埋柱上下部设置回灌水箱,通过蠕动泵相连.3 个填埋柱下部均填入 10 cm 厚的砾石,防止出水口堵塞,1 号和 2 号柱装填新鲜垃圾,装填密度为 552 kg/m³,3 号柱装填腐熟垃圾,装填密度为 1 026 kg/m³.3 个填埋柱在垃圾装入后上部均填入 10 cm 厚的细砾石,柱顶安装布水器.1 号柱为对照柱,2 号和 3 号柱通过渗滤液交叉回灌

构成序批式生物反应器填埋柱,试验装置如图 1 所示.1 号柱只进行简单渗滤液回灌,每 2 d 打开填埋柱下部阀门,将填埋柱内渗滤液全部放空至下部水箱,取样分析,然后再将渗滤液全部回灌至柱内;2 号和 3 号柱每 2 d 将柱内渗滤液放空至下部水箱,取样分析后将 2 号柱产生的渗滤液回灌至 3 号柱,3 号柱产生的渗滤液回灌至 2 号柱.根据北京市的多年平均降雨量(595 mm),每 6 d 模拟降雨一次,模拟降雨量 300 mL.

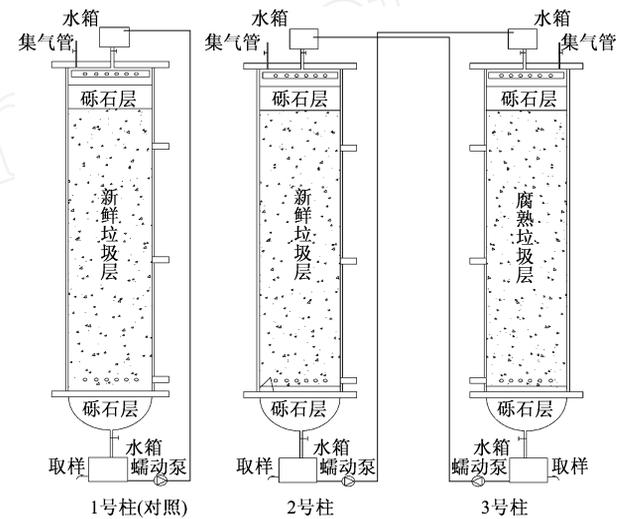


图 1 生物反应器填埋柱示意图

Fig. 1 Schematic of simulated bioreactor column

试验稳定运行 90 d 后,分别在 92 ~ 102, 103 ~ 113 和 114 ~ 124 d 向回灌液中加入 KNO₃,使得 3 个填埋柱回灌渗滤液中硝酸盐氮质量浓度分别为 200, 400 和 600 mg/L,以研究填埋柱的反硝化能力.

在 126 ~ 136 d,停止 2 号与 3 号柱的渗滤液交叉回灌,向 3 号柱加入去离子水,冲洗去除填埋柱内部的基质,然后每天向 3 号柱加入 500 mL 质量浓度均为 200 mg/L 的氨氮和亚硝酸盐溶液;在 136 d 恢复 2 号和 3 号柱的渗滤液交叉回灌,分别在 138 ~ 148 和 150 ~ 162 d 向回灌液中加入 NaNO₂,使得回灌液中亚硝氮质量浓度为 200 和 400 mg/L,以考察 3 号柱的厌氧氨氧化能力.同时考察填埋柱在运行过程中是否发生自氧反硝化反应,探讨填埋场内可能会发生的与脱氮有关的反应过程.

1.3 分析方法

渗滤液每 2 d 取样 1 次,每次取样量约 100 mL.氨氮采用纳氏试剂光度法测定,硝氮采用酚二磺酸光度法测定,亚硝氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定,凯式氮采用蒸馏滴定法测定,硫酸根采用

重量法测定.

2 结果与讨论

2.1 氨氮和凯式氮变化

由图2可知,在填埋初期1号柱渗滤液的氨氮质量浓度迅速升高,40 d后基本趋于稳定,2号柱渗滤液氨氮质量浓度先上升后逐渐下降,之后趋于稳定.3号柱渗滤液氨氮质量浓度逐渐升高后保持稳定,3号柱对2号柱渗滤液中氨氮的去除率从100%逐渐减低到0,累计去除率为40%左右.由图2,3可知,凯式氮质量浓度的变化趋势与氨氮相同,这主要是由于渗滤液中凯式氮和氨氮均来自于垃圾中含氮物质的水解过程,是同一过程的2种不同表达^[8].

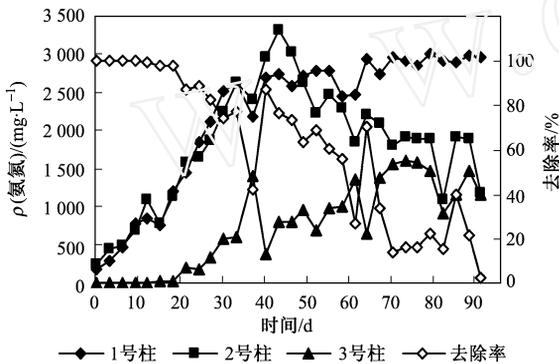


图2 各柱渗滤液(氨氮)的变化

Fig. 2 Changes of ammonia nitrogen concentration in leachate

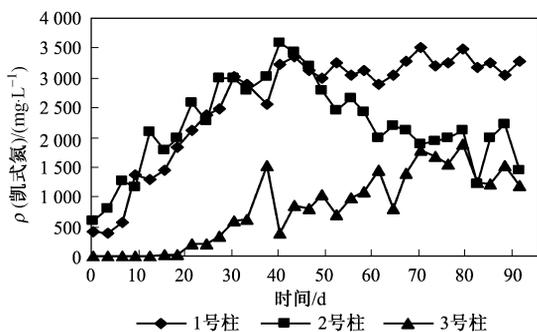


图3 各柱渗滤液(凯式氮)随时间变化

Fig. 3 Changes of Kjeldahl nitrogen concentration in leachate

1号和2号柱在最初填入垃圾后,因为原垃圾自身存在大量的微生物,同时由于垃圾自身夹带氧气以及装填过程中带入的氧气,使得填埋柱处于好氧环境,好氧微生物在初始阶段迅速增长,垃圾中易降解的有机物发生好氧分解,这些好氧微生物主要有好氧性淀粉分解菌、果胶分解菌、脂肪分解菌和蛋白质氨化细菌,其中氨化细菌和淀粉分解菌最多^[9].

而渗滤液中氨氮和凯式氮主要来自于垃圾中的蛋白质水解过程,当渗滤液中氨氮达到一定浓度时对氨化细菌的氨化作用产生抑制,由于厌氧条件下氨氮是稳定的,因此造成回灌过程中的氨氮积累^[4].而腐熟垃圾由于其多孔结构和大的表面积,在装填过程中夹带大量氧气,有利于硝化细菌的生长,同时内部存在厌氧环境,有利于反硝化^[10],在刚开始的交叉回灌过程中,对2号柱渗滤液的氨氮去除率达到100%,随着氧气的消耗,60 d后3号柱密封,氨氮去除率逐渐降低,3号柱内好氧过程结束,氨氮去除率在90 d后降低到0.2号柱在和3号柱交叉回灌过程中,低浓度的氨氮渗滤液的回灌促进了2号柱垃圾中有机氮的水解过程,当3号柱的氨氮去除量大于2号柱的氨氮产生量时,2号柱渗滤液氨氮含量逐渐降低,直到2个填埋柱渗滤液氨氮含量平衡.

2.2 反硝化能力测试

在序批式反应器填埋场中新、老填埋区通过渗滤液循环联为一体,有利于新填埋区垃圾降解微生物种群的平衡,加速垃圾的稳定化进程^[10],但由于交替回灌过程中没有带入氧气,造成序批式生物反应器填埋场脱氮效果不好.因此,在试验过程研究了填埋柱内的反硝化能力,同时探讨了填埋场内可能会发生的与脱氮有关的反应过程.

在填埋柱运行90 d后,3个填埋柱渗滤液氨氮含量趋于稳定,在渗滤液回灌过程中加入硝酸钾,由图4可知,在回灌周期内(2 d)加入的硝酸盐氮几乎全部去除,表明3个填埋柱都具有很高的反硝化能力,在加入硝酸盐氮后,渗滤液中的可降解有机碳提供了足够的碳源作为电子供体,进行异氧反硝化作用^[11].因此,在生产规模的填埋场中,新、老填埋单元的交叉回灌流程中,可以增加好氧硝化单元,将新填埋单元产生的渗滤液中氨氮转化为硝酸盐氮,同时新填埋单元产生的渗滤液可以为老填埋单元提供碳源进行反硝化.

在试验过程中(SO_4^{2-})有比较明显的变化,3号柱渗滤液中(SO_4^{2-})在常规分析中均未检出,在加入硝酸盐后期(SO_4^{2-})有一个缓慢上升的趋势,当硝酸盐添加结束后降低.分析原因可能是当碳源消耗殆尽时,微生物用 S^{2-} 作为无机电子供体, SO_4^{2-} 被硝酸盐氧化,发生了自养反硝化的结果,这与其他研究结果类似^[4,6,12-13].

式(1)是以 S^{2-} 作为无机电子供体的自养反硝化,可能的反应方程:

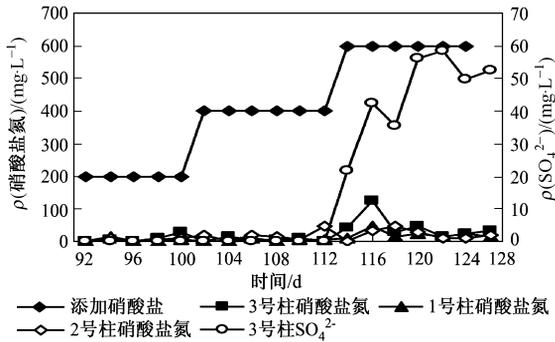
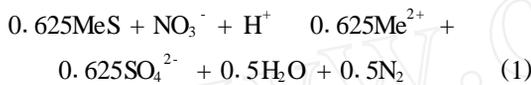


图 4 填埋柱渗滤液 (硝酸盐氮) 和 (SO₄²⁻) 的变化

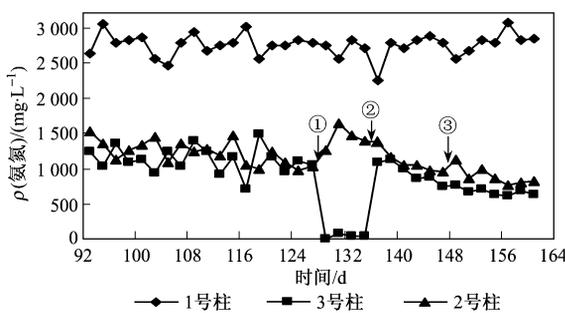
Fig. 4 Changes of nitrate and sulfate concentration in leachate



自养反硝化过程可能释放金属离子,Price 等^[4]研究表明,金属离子含量没有增加,是因为在填埋场如此复杂的系统中,金属的活动性受其氢氧化物和碳酸盐形式的沉淀所限制,或者发生了离子交换和吸附。

2.3 3 号柱的厌氧氨氧化

在添加硝酸盐后期,3 号柱渗滤液中 (氨氮) 有下降趋势,分析原因可能是 3 号柱内发生了厌氧氨氧化反应.通过停止渗滤液交叉回灌,向 3 号柱加入氨氮和亚硝酸盐混合液,验证了 3 号柱内存在厌氧氨氧化反应,由图 5 可知,3 号柱在 126 ~ 136 d 内出水的 (氨氮) 非常低,表明添加的氨氮基本被去除。



向 3 号柱加入 200 mg/L 的氨氮和硝酸盐溶液; 向 3 号柱加入 NaNO₂ 使 (亚硝酸盐氮) 为 200 mg/L; 向 3 号柱加入 NaNO₂ 使 (亚硝酸盐氮) 为 400 mg/L

图 5 (氨氮) 的变化

Fig. 5 The changes of ammonia nitrogen mass concentration

为了进一步验证 3 号柱的厌氧氨氧化特性,将 3 号柱与 2 号柱渗滤液交叉回灌后,在渗滤液回灌过程中分别向填埋柱内加亚硝酸钠,由图 5 可以看出,1 号柱渗滤液中 (氨氮) 没有变化,2 号柱渗滤

液 (氨氮) 略有下降,3 号柱渗滤液的 (氨氮) 下降幅度较大,达到 10% ~ 32%,表明 1 号和 2 号柱有很强的反硝化能力,加入亚硝酸钠后,填埋柱内存在大量的有机物可以作为反硝化的碳源进行反硝化,反硝化菌占优势,这与 Cervantes 等的报道相一致^[14].而 3 号柱主要为腐熟垃圾,有机质含量低,添加亚硝酸钠后,在填埋柱上部由于渗滤液中存在有机物,这些有机物可以作为反硝化的碳源,进行反硝化^[11],部分亚硝酸盐进入填埋柱下部以氨氮为基质进行厌氧氨氧化,去除部分氨氮.3 号柱的厌氧氨氧化特性在下一步工作中将深入研究。

3 结论

a. 将新鲜垃圾柱和腐熟垃圾柱的渗滤液进行交叉回灌,构成序批式填埋生物反应器,该工艺对氨氮有一定的去除能力,在刚开始的 90 d 内,氨氮的去除率由 100% 降低到 0,氨氮累计去除率为 40% 左右。

b. 通过添加不同质量浓度硝酸钾考察填埋柱的反硝化能力,结果表明新鲜垃圾填埋柱有充足的碳源供反硝化菌利用,具有很强的反硝化能力,在生产规模的填埋场可以将渗滤液在外部进行硝化处理回灌到填埋场进行反硝化,既可加速垃圾的稳定化又可同时去除氨氮。

c. 3 号柱在硝酸盐添加后期,发生了以 S²⁻ 为电子供体的自养反硝化反应,渗滤液的硫酸盐含量呈升高趋势。

d. 通过添加亚硝酸钠验证了 3 号柱存在厌氧氨氧化能力,对氨氮的去除率达到 10% ~ 32%。

参考文献:

[1] Mehta R, Barlaz M A, Yazdani R, et al. Refuse decomposition in the presence and absence of leachate recirculation[J]. J Env Eng, 2002, 128 (3) : 228-236.

[2] Pohland F G, Kim J C. Microbially mediated attenuation potential of landfill bioreactor systems[J]. Water Sci Technol, 2000, 41 (3) : 247-254.

[3] Reinhart D R, McCreanor P T, Townsend T. The bioreactor landfill: its status and future[J]. Waste Manag and Res, 2002, 20 (2) : 172-186.

[4] Price G A, Barlaza M A, Haterb G R. Nitrogen management in bioreactor landfills[J]. Waste Manag, 2003, 23 : 675-688.

[5] Onay T T, Pohland F G. In-situ nitrogen management in controlled bioreactor landfills[J]. Water Res, 1998, 32 (5) : 1383-1392.

[6] Berge N D, Reinhart D R, John D, et al. In situ ammonia removal in bioreactor landfill leachate[J]. Waste Manag, 2006, 26 : 334-343.

- [7] Onay T T, Pohlnd F G. Nitrogen and sulfate attenuation in simulated landfill bioreactors [J]. *Water Sci Technol*, 2001, 44 (2/3): 367-372.
- [8] 郭辉东,何品晶,邵立明,等. 渗滤液回灌的氨氮和凯氏氮变化规律[J]. *中国给水排水*, 2004, 20(1): 18-21.
- [9] 沈东升. 生活垃圾填埋生物处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [10] Chugh S, Chynoweth D P, Clarke W, *et al.* Degradation of unsorted municipal solid waste by a leach-bed process [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 69: 103-115.
- [11] Jokela J P Y, Kettunen R H, Sormunen K M, *et al.* Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification [J]. *Water Res*, 2002, 36 (16): 4079-4087.
- [12] Vigneron V, Ponthieu M, Barina G, *et al.* Nitrate and nitrite injection during municipal solid waste anaerobic biodegradation [J]. *Waste Manag*, 2006, 27(6): 778-791.
- [13] Koenig A, Lui H. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur [J]. *Water Sci Technol*, 1996, 34: 5-6.
- [14] Cervantes F J, Rosa D A, Gomez J. Nitrogen removal from wastewaters at low C/N ratios with ammonium and acetate as electron donors [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 79: 165-170.

(编辑: 孔 欣)

www.cnki.net