

城市生活垃圾填埋场渗滤液生化处理试验研究

张树军¹, 彭永臻¹, 郑淑文¹, 曾薇¹, 周利²

(1. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京市水质科学与水环境恢复重点试验室, 北京 100022;

2. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033)

摘要: 采用“两级 UASB - A/O 生化系统”处理含有高质量浓度 COD 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的生活垃圾渗滤液。在 UASB1 中实现同时反硝化与产甲烷反应, 出水 COD 在 UASB2 中进一步去除。在 A/O 反应器中去除残余 COD 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的彻底硝化。在 UASB1 与 UASB2 中最大 COD 去除率分别为 $12.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 与 $8.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。两级 UASB 为后续硝化创造了良好的条件。UASB1 在 30°C 的气体产率为 $0.28 \text{ m}^3/\text{kg COD}$, 气体的组成相对恒定, $\text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}_2$ 所占的比例分别为 $63\% \sim 73\%, 25\% \sim 35\%, 2\%$ 。UASB2 在 35°C 的气体产率为 $0.40 \text{ m}^3/\text{kg COD}$, CH_4, CO_2 所占的比例分别为 $98\%, 2\%$ 。通过几乎 100% 的短程硝化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 几乎完全去除, 最大 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除负荷为 $0.68 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。该技术实现了渗滤液经济高效的生物脱氮。

关键词: 垃圾渗滤液; 同步反硝化与产甲烷; 短程硝化与反硝化; 生物脱氮

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2006)06-0937-04

Biological treatment of municipal landfill leachate

ZHANG Shu-jun¹, PENG Yong-zhen¹, ZHENG Shu-wen¹, ZENG Wei¹, Zhou-li²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. School of Municipal and Environmental, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

Abstract: A two-stage UASB - A/O system was introduced to treat a leachate containing high organics and ammonia from an immature landfill site. The simultaneous denitrification and methanogenesis were successfully carried out in UASB1 and the effluent COD was further removed in UASB2. The biodegradation of residual organic substance and nitrification took place in the A/O reactor. The maximum organic removal rates in UASB1 and UASB2 were 12.5 and $8.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, respectively. The subsequent nitrification was improved significantly due to the lower influent COD from the two-stage UASB. The gas production rate in UASB1 was $0.28 \text{ m}^3/\text{kg COD}$ at 30°C . The composition of biogas CH_4, N_2 and CO_2 was relatively constant, accounting for $63\% \sim 73\%, 25\% \sim 35\%$, and about 2% , respectively. The gas production rate in UASB2 was $0.40 \text{ m}^3/\text{kg}$ at 35°C and the composition of biogas CH_4 and CO_2 was also relatively constant at 98% and 2% , respectively. The maximum $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal rate was $0.68 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal efficiency was nearly 100% by complete short-cut nitrification in the aerobic reactor. Biological nitrogen removal for leachate with high-strength ammonia was realized economically and effectively.

Key words: landfill leachate; simultaneous methanogenesis and denitrification; short-cut nitrification and denitrification; biological nitrogen removal

城市生活垃圾填埋场渗滤液(简称“渗滤液”)

中的污染物组成及质量浓度与填埋场的环境条件、填埋年限等因素密切相关。“年轻”的渗滤液含有高质量浓度较易降解的有机物和氨氮。“成熟”的渗滤液中有机物质量浓度低而且可生化性差,但氨氮质量浓度有增无减,造成营养物比例失调。渗滤液的处理存在如下难题:物化预处理去除高质量浓

收稿日期: 2004-06-10.

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目(50521140075); 国家高新技术研究发展计划资助项目(2003AA601010); 北京市重点实验室开发基金资助项目.

作者简介: 张树军(1970—),男,博士研究生;
彭永臻(1949—),男,教授,博士生导师.

度氨氮操作复杂、费用高;直接生化时高质量浓度的氨氮可能会抑制微生物的活性;高质量浓度的有机体会抑制硝化反应的进行;渗滤液水质随填埋时间发生很大变化,造成后期渗滤液营养比例失调,提高生化脱氮效率难度很大。

本试验主要研究渗滤液的生化处理规律.研究表明厌氧与好氧组合系统可以同时去除渗滤液中有机物与氨氮^[1].“两级 UASB - A/O 系统”直接采用生化法去除氨氮,通过在 UASB1 中实现同步反硝化与产甲烷反应,在好氧池中实现短程硝化,使本工艺能够适应水质变化,充分利用原渗滤液中的有机物进行生物脱氮.该技术简化了处理流程,降低了运行费用,具有很好的应用前景。

1 材料与方 法

试验系统见图 1,由两级 UASB 与 A/O 反应器组成.原渗滤液和最终出水按照不同的混合比例,依次流经 UASB1、UASB2、A/O 反应器,其有效容积分别为 4.25、8.25、15 L.好氧反应器被平均分成 10 个格室,第一个格室安装搅拌器作为缺氧区.两级 UASB 反应器采用预热加保温的方式控制反应温度,UASB1 与 UASB2 的温度分别控制在 30、35 °C,好氧反应器在室温下运行.厌氧反应器接种的颗粒污泥取自某啤酒厂的 UASB 反应器.A/O 反应器接种的活性污泥取自处理生活污水的活性污泥反应器.试验用渗滤液取自北京六里屯垃圾填埋场,每月取 1 次,在室温下保存.该渗滤液水质:COD 7 000 ~ 25 000 mg/L;BOD₅ 3 500 ~ 14 000 mg/L;NH₄⁺ - N 1 250 ~ 2 450 mg/L;SS 3 000 ~ 4 000 mg/L;碱度 8 000

~ 11 000 mg/L; TP 9 ~ 15 mg/L; pH 7.2 ~ 7.9. 每 2 d 取样分析 1 次,分析方法见文献[2].

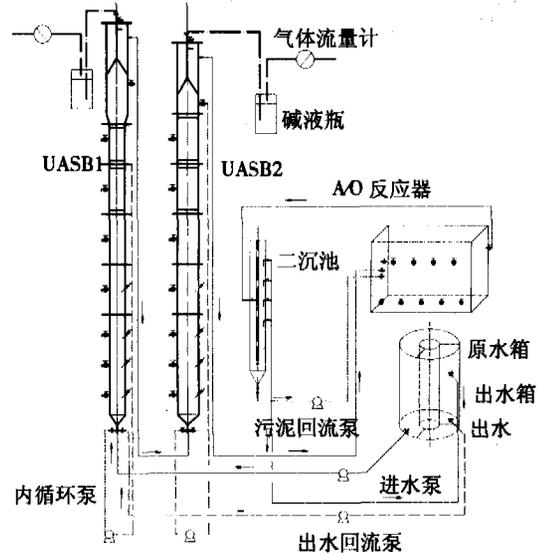


图 1 两级 UASB - A/O 系统流程

2 结果与讨论

2.1 运行结果

在试验期间,处理水量、进水 COD、出水回流比、有机负荷率与 COD 去除率见表 1. UASB1 进水是原渗滤液与系统出水按照 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 等比例的混合液.由于回流水中的 COD 基本不可生化,反应器有机负荷计算未计这部分 COD.好氧反应器进水 COD,首先在缺氧段作为回流污泥中的 NO_x⁻ - N 反硝化碳源被利用,进入好氧区的 COD 基本上难于生物降解,这为高氨氮迅速高效地硝化创造了有利条件,结果表明在好氧区的首端就已迅速进行硝化。

表 1 系统运行条件和相关参数

水量 (L · d ⁻¹)	ρ(COD) (mg · L ⁻¹)	U1 OLR kg · (m ³ · d) ⁻¹	U2 OLR kg · (m ³ · d) ⁻¹	A/O OLR kg · (m ³ · d) ⁻¹	去除率/%			
					U1	U2	A/O	系统
10.0	3 000	7.1	2.3	0.6	36	74	41	92
10.0	4 000	9.4	2.6	0.6	43	58	41	90
5.5	10 000	13.0	3.7	0.4	48	65	25	93
5.5	12 000	15.3	3.7	0.4	40	67	19	93
5.5	12 000	15.3	5.8	0.8	31	64	29	93
5.5	12 000	15.3	6.6	1.1	32	63	29	93
5.5	12 500	16.2	6.1	1.1	25	38	20	87
5.5	12 500	16.2	6.3	2.7	20	22	39	87

系统对 COD 的去除见图 2. UASB1 的出水 COD 与原渗滤液比较有大幅度的降低,是出水回流稀释和生物降解共同作用的结果.尽管进水有机负荷逐渐提高,出水 COD 质量浓度只是略有提高,保持在 800 ~ 1 400 mg/L,残余的 COD 基本上难于生物降解。

A/O 反应器的运行条件如下: NH₄⁺ - N 负荷率、二沉池污泥回流比、出水回流比分别为 0.20 ~ 0.69 kg/(m³ · d), 100% ~ 125% 和 125% ~

350%.原渗滤液的 NH₄⁺ - N 质量浓度为 1 250 ~ 2 450 mg/L,这样的质量浓度在高 pH 下可能会抑制微生物的活性^[3].但 UASB1 出水的 NH₄⁺ - N 质量浓度降低到了 300 ~ 600 mg/L,这是由于出水回流的稀释作用造成的,不是生物的降解作用.由于回流污泥的进一步稀释作用,A/O 反应器的进水 NH₄⁺ - N 质量浓度只有 150 ~ 400 mg/L.如图 3 所示,在 NH₄⁺ - N 负荷率为 0.20 ~ 0.69 kg/(m³ · d), NH₄⁺ - N 的去除率在 99.5% 左右,系

统出水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度 $< 15 \text{ mg/L}$. 通过控制 DO、FA、pH 等操作条件,在 3 个月的试验期间实现了几乎 100% 的短程硝化与反硝化,出水的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度低于 10 mg/L , 但 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度为 $90 \sim 400 \text{ mg/L}$. 通过改变操作条件,几乎完全的全程硝化与反硝化也得以实现. 这说明在本试验中,对硝化的进程得到了实质性的控制.

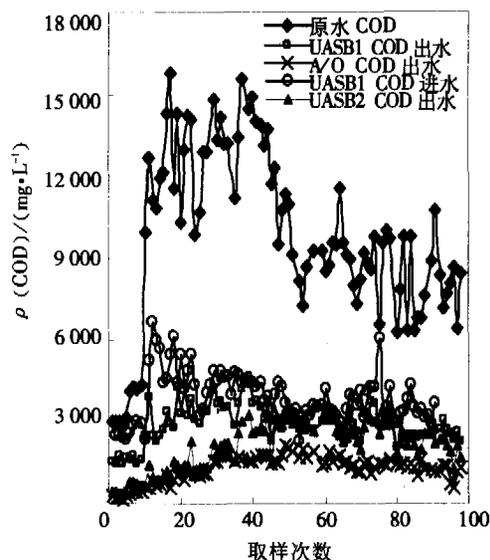


图2 试验期间 COD 的变化

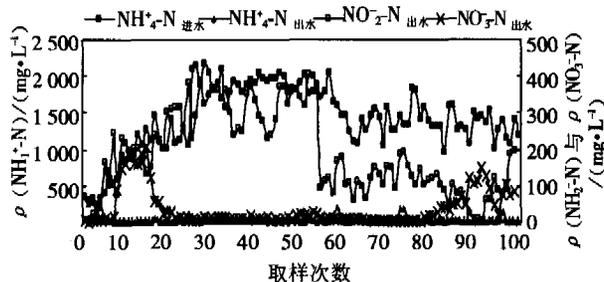


图3 试验期间氮的变化

原渗滤液中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度均低于 20 mg/L , 所以,其中的总无机氮 TIN 主要为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$. 图 4 表明,在出水回流比、污泥回流比分别 > 2 和 1 时,系统的总无机氮 TIN 的去除率为 $80\% \sim 92\%$. TIN 的去除率可以通过式(1)进行计算. 这样的 TIN 去除率得益于好氧池完全的硝化与 UASB1 以及 A/O 反应器的缺氧区中完全的反硝化. 在 UASB1 中快速彻底进行的反硝化是因为原渗滤液中含有较多的诸如乙酸和丙酸等容易利用的有机物作为反硝化的碳源^[4].

$$\text{TIN 去除率}/\% = \left[\frac{R_c}{R_c + 1} + \left(1 - \frac{R_c}{R_c + 1} \right) \times \frac{R_s}{R_s + 1} \right], \quad (1)$$

式中: R_c 为出水回流比; R_s 为二沉池污泥回流比.

式(1)是在如下的假设条件下推导的:好氧池中的硝化率为 100%; UASB1 及 A/O 反应器缺

氧区的反硝化率均为 100%; 在两级 UASB 中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度不变.

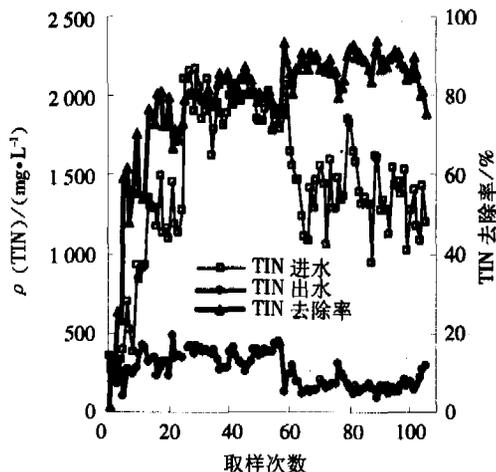


图4 试验期间总无机氮(TIN)的变化

2.2 UASB1 中有机物与氮的同步去除和 UASB2 中有机物的深度去除

在试验期间 UASB1 的操作条件及 COD 的去除情况分别见表 1 和图 2. UASB1 的进水为原渗滤液和回流出水的混合液. 回流出水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度为 $100 \sim 400 \text{ mg/L}$, 但其出水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度低于 3 mg/L . 结果表明, UASB1 的最大 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 负荷率为 $1.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 在 UASB1 中发生了同步反硝化与产甲烷反应.

图 5 给出了 UASB1 厌氧产气情况. UASB1 产生的生物气主要由甲烷与氮气组成. 由于回流出水的 pH 为 $8.3 \sim 9.0$, 并且在 UASB1 中发生了高质量浓度 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的反硝化, 使得 UASB1 中的 pH 变化范围为 $8.2 \sim 8.7$. 这样的 pH 值导致 UASB1 中游离 CO_2 的质量浓度很低, 只占 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 总质量浓度的 1% 左右. 回流出水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的量越大, 生物气中氮气所占的比例就越高. 在 UASB1 产生的氮气体积、回流液中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的质量以及 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 反硝化所需要的 COD 三者的定量关系推导如下.

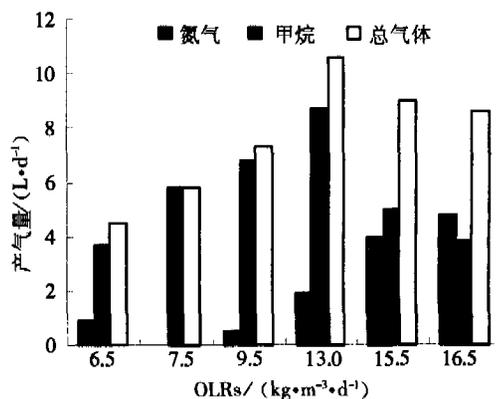


图5 UASB1 中有机负荷(OLRs)与产气量的关系
由理想气体的状态方程 $V = nRT/P$ 可以得

到,在 30 ℃ 时 1 mol 氮气的体积为 24.86 L. 在 30 ℃ 当 $1\text{gNO}_2^- - \text{N}$ 被完全反硝化为氮气时,所产生的氮气体积为 $0.88\text{ L/g NO}_2^- - \text{N}$. $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 反硝化所需要的 COD 为^[5]

$$1.71/(1 - 1.42Y_n) = 5.14\text{ g/g NO}_2^- - \text{N},$$

$$Y_n (\text{反硝化菌净产率}) = 0.47\text{ g VSS/g COD}^{[6]}.$$

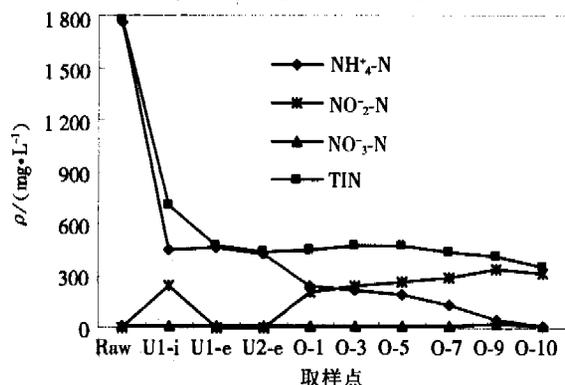
根据上式推导可得,在 30 ℃ 消耗 1 gCOD 还原 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 所产生的氮气体积为 173 mL,在产甲烷反应中,甲烷的 COD 当量为 64 g/mol CH_4 ^[8],在 30 ℃ 甲烷的产率为 388 ml/g COD . 可以得出,降解 1 gCOD 产生的甲烷体积与 1 gCOD 用作 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 反硝化碳源所产生的氮气体积之差为 $388 - 173 = 215\text{ ml 气体/g COD}$.

如图 5 所示:当有机负荷率 OLR 低于 $13\text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,UASB1 的总产气量和甲烷量随着 OLR 的提高而提高. 当 OLR 在 $13 \sim 16.5\text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,随着氮气体积的增加,总产气量与甲烷的产生量降低. 根据上面推导的结果,在产甲烷与反硝化中同样消耗 1 gCOD,甲烷与氮气的产生量的差值为 215 ml,这一结论可以解释上述结果,同时证明在 UASB1 中反硝化优先进行.

UASB1 出水中残余的 COD 在 UASB2 中通过产甲烷去除. 由于 UASB2 中的 pH 高于 8.2,游离 CO_2 只占 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 总和的 1% 左右,在 UASB2 的产气中甲烷所占比例高于 97%. 研究表明,UASB2 的甲烷产量随着有机负荷的提高而线性增加. 在本研究中 35 ℃ 时甲烷的 COD 当量为 $400\text{ ml CH}_4/\text{g COD}$.

2.3 A/O 反应器中的硝化与反硝化反应

A/O 反应器被平均分为 10 个格室,第一个格室安装搅拌器作为缺氧区. 回流污泥中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在缺氧区进行反硝化. 图 6 说明了当发生几乎 100% 的短程硝化与反硝化时, TIN 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在系统



raw, U1-i, U1-e, U2-e 分别表示原水、UASB1 进水、UASB1 出水、UASB2 出水; O-n 表示好氧池的不同格室

图 6 短程硝化时氮的变化

中的变化规律. 在本试验中,几乎 100% 的短程硝化与反硝化维持了 3 个月. 在试验后期通过改变反应条件,完成了短程硝化向全程硝化的过渡. 在这 3 个月内, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 累积率、在 UASB1 中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率均维持在 100% 左右. $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度在流程中一直低于 10 mg/L . 短程硝化可以减少好氧池的容积和曝气量,同时可以节省反硝化所需的碳源,这对“成熟”的垃圾渗滤液处理尤其重要.

3 结 论

1) “两级 UASB - A/O 系统”是一个经济可行的城市生活垃圾渗滤液处理工艺. UASB1 中较高的温度和更佳的还原环境使得反硝化迅速彻底地完成,并且实现了氮和有机物的同步去除.

2) 这种双污泥系统的脱氮效率优于单污泥系统的脱氮效率,因为进水中易降解的有机物首先作为反硝化的碳源被利用. 而回流出水还兼有稀释进水,提高反应器中的传质效率,大大降低游离氨 FA 对微生物可能的抑制作用.

3) A/O 反应器的缺氧段在回流污泥的同时进一步提高了系统的脱氮效率,为硝化创造良好的反应条件. 接近 100% 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率通过几乎 100% 的短程硝化完成.

参 考 文 献:

- [1] IM J H, WOO H J, CHOI M W, *et al.* Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic - aerobic system [J]. *Wat Res*, 2001, 35:2403 - 2410.
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [3] BARIS C, BULENT M, BULENT I. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 1285 - 1292.
- [4] HARMSSEN V H, BIRGITTE K A. Intergraded removal of nitrite and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor; Operating performance [J]. *Wat Res*, 1996, 30: 1451 - 1458.
- [5] FRANKIN G T, STENSEL B H D. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse (fourth Edition)* [M]. [s.l.]: Metcalf and Eddy, Inc, 2003.
- [6] MOGENS H, POUL H, JES L C J. *Wastewater Treatment Biological and Chemical Processes* [M]. New York: Springer Verlag Berlin Haidelberg, 1997.

(编辑 刘彤)