

亚硝酸型硝化—厌氧氨氧化联合工艺处理“中老龄”垃圾渗滤液

何 岩 周恭明 赵由才 高廷耀

(同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要 亚硝酸型硝化和厌氧氨氧化有机结合构成的新型全程自养生物脱氮技术为处理高氨氮和低 C/N 的“中老龄”渗滤液提供了新的思路。主要针对系统内部能否实现稳定的亚硝酸氮自给和厌氧氨氧化反应器的启动这两个关键条件进行研究。结果表明,在氨氮负荷率(ALR)为 0.069~0.284 3 gNH₃-N/(gVSS·d)条件下,前置亚硝酸型硝化反应器(SBR)能实现稳定的亚硝酸氮积累,出水 NO₂⁻-N/NH₃-N 在 1.45 左右,NO₂⁻-N/NO_x⁻-N 大于 90%。而且,接种前置 SBR 中具有硝化活性的污泥用作厌氧氨氧化反应器(UASB)的接种污泥,可以加快反应器的成功启动。在进水氨氮和亚硝酸氮浓度不超过 250 mg/L 的条件下,厌氧氨氧化反应器稳定运行时 NH₃-N 和 NO₂⁻-N 的去除率分别可达到 80%和 90%左右。

关键词 “中老龄”垃圾渗滤液 亚硝酸型硝化 厌氧氨氧化

高氨氮、低 C/N 是“中老龄”垃圾渗滤液的重要水质特征,这使得传统的生物、物化工艺脱氮效果不佳。近年来,亚硝酸型硝化—厌氧氨氧化新型全程自养生物脱氮工艺,对解决有机碳源不足的“中老龄”渗滤液高氨氮去除难题具有理论上的可行性。目前将该工艺应用于“中老龄”垃圾渗滤液处理的研究尚未有报道,国外在这方面的研究主要是针对污泥消化液的处理^[1~3]。由于厌氧氨氧化的顺利进行需要亚硝酸氮作为电子受体,而亚硝酸氮必须通过合理的工艺设计或生物转化来实现处理系统的自给;同时,考虑到厌氧氨氧化菌的生长很慢(最大比生长率为 0.06 d⁻¹)^[4],厌氧氨氧化反应器的成功启动便成为联合工艺应用于工程实践的“瓶颈”因素。本文通过研究系统内部能否实现亚硝酸氮的自给和厌氧氨氧化反应器的成功启动这两个关键因素来分析论证该工艺用于“中老龄”垃圾渗滤液处理的可行性。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验采用 SBR 作为亚硝酸型硝化反应器,为后续厌氧氨氧化反应器(UASB)提供合适的进水水质。SBR 为长方体形有机玻璃容器,有效容积 150 L。

曝气装置采用旋涡式充气增氧泵,通过曝气头向反应器供氧;加热装置采用 500 W 的石英加热管,与温控装置相连接。SBR 的运行通过时间控制器控制。

UASB 为圆柱体形有机玻璃容器,内径 200 mm,高 1.8 m,有效容积 50 L。柱壁外层有水浴夹套通过循环热水进行温度控制,最外层覆盖一层遮光玻璃纸,产气通过气压计来衡量。试验所用的 UASB 反应器原以去除 COD 为主要目的,现已停止运行半年并改造为厌氧氨氧化反应器。

1.2 进水水质和接种污泥

SBR 的进水水质为上海老港填埋场 9 年龄垃圾渗滤液,其水质特点见表 1。接种污泥取自上海曲阳污水处理厂的二沉池回流污泥。UASB 的进水水质为 SBR 稳定运行时的出水与原水和自来水按一定比例稀释后的混合液,接种污泥为 SBR 中具有硝化活性的污泥和 UASB 反应器中剩余的厌氧颗粒污泥的混合物。

表 1 SBR 进水的的水质均值

COD _{Cr} / mg/L	BOD ₅ / mg/L	NH ₃ -N / mg/L	NO ₂ ⁻ -N / mg/L	NO ₃ ⁻ -N / mg/L	pH	碱度(以 CaCO ₃ 计)/ mg/L
2 200	250	2 900	0	50	8.15	12 000

1.3 分析方法

所有分析指标均采用国家标准分析方法,pH

瑞典 SIDA(瑞典国际发展组织)资助的亚洲区合作项目(0400239006)。

和 DO 分别采用便携式 pH 计和溶解氧仪测定。

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸型硝化反应器(SBR)处理“中老龄”垃圾渗滤液的研究

考虑到水力停留时间(HRT)与氨氮负荷率(ALR)之间的相关性,在SBR启动完成后,先后对其进行了HRT为20 d(工况1)、15 d(工况2)、10 d(工况3)和6 d(工况4)4种工况下的研究,具体运行参数见表2。

表2 亚硝酸型硝化系统(SBR)运行参数

运行工况	运行时间/d	HRT/d	温度/℃	DO/mg/L	VSS/mg/L
1	62	20	25 ± 1	0.7~1.1	2 100 ± 500
2	40	15	24 ± 1	0.7~1.1	1 800 ± 200
3	28	10	25 ± 1	0.7~1.1	1 700 ± 200
4	40	6	30 ± 1	0.7~1.1	1 900 ± 200

整个运行阶段没有对 pH 和碱度进行调节。SBR 运行周期为 24 h,进水 0.5 h,沉淀 1 h,排水 0.5 h,其余时间处于曝气状态。需要说明的是在对温度的研究中,发现工况 4 与其他工况之间的温度差异对亚硝酸型硝化的影响可以忽略。试验结果见图 1,图 1 中数据均为每个工况稳定运行时的平均值,4 种工况下对应的 ALR 分别为 0.069 gNH₃-N/(gVSS·d)、0.107 4 gNH₃-N/(gVSS·d)、0.170 6 gNH₃-N/(gVSS·d)和 0.284 3 gNH₃-N/(gVSS·d)。

由图 1 可见,随着 HRT 的减少,体系内亚硝酸型硝化速率不断增加,但硝酸型硝化速率变化不大,基本维持在 0.002 3 gNO₃⁻-N/(gVSS·d)左右。这说明在 HRT 相对亚硝酸菌的增殖富足的条件下,体系内的碱度是影响亚硝酸积累的主要因素,由于反应器体系内的碱度随着 HRT 的减少而增加,在相对短 HRT 条件下,体系可以为亚硝酸氮的积累提供更好的缓冲环境。同时硝酸型硝化速率变化不大,说明体系中硝酸菌的活性受到严重抑制。4 种工况下出水 NO₂⁻-N/NO₃⁻-N 均大于 90%;出水 NO₂⁻-N/NH₃-N 在 1.45 左右。

2.2 厌氧氨氧化反应器(UASB)的启动运行研究

在温度为(35 ± 1)℃,HRT 为 2 d 的条件下,将 SBR 在上述工况 4 稳定运行时的出水和原水以体

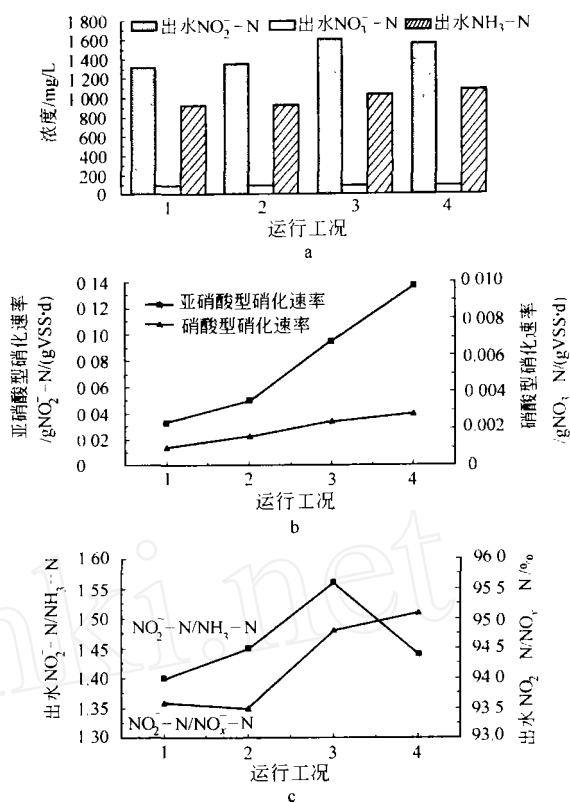


图1 4种工况下SBR反应器运行效果对比

积比为 5 : 1 进行混合,然后与自来水按 1 : 26、1 : 12、1 : 8、1 : 6 和 1 : 4 逐级稀释,基本上保持 NO₂⁻-N / NH₃-N = 1,分 5 个阶段逐级提高负荷(50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L),进行厌氧氨氧化反应器的启动运行研究。由于 SBR 出水中 NO₃⁻-N 相对 NO₂⁻-N 来说量很少,因此没有对 NO₃⁻-N 进行定值配水。

2.2.1 氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮的去除

厌氧氨氧化反应器的启动试验结果见图 2。

从图 2 可以看出,启动初期,厌氧氨氧化反应器的运行性能不佳,11 d 时氨氮和亚硝酸氮(进水浓度均为 50 mg/L)的去除率分别为 49 % 和 73.5 %。当进水氨氮和亚硝酸氮浓度逐级提高时,后 4 个阶段运行稳定时氨氮去除率可达 80 % 左右,亚硝酸氮去除率可达 90 % 左右。前 3 个阶段运行稳定时硝酸氮的去除率约为 60 %;后 2 个阶段下降至 40 %。

据文献报道^[5],在取自厌氧氨氧化反应器的厌氧氨氧化菌混培物中含有相当数量的好氧氨氧化菌,据此推测厌氧氨氧化反应具有由好氧氨氧化菌

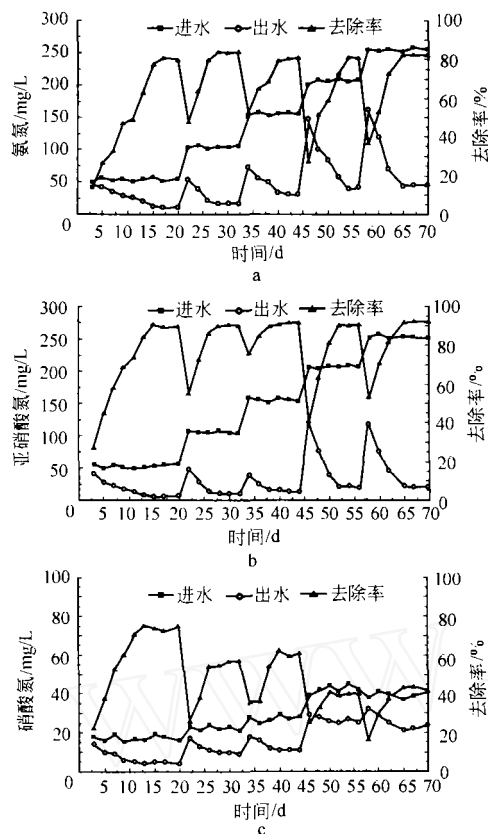


图2 厌氧氨氧化反应器启动过程中“三氮”的去除性能
所致的可能性。此外,也有研究证明^[6],一些好氧氨氧化细菌是兼性厌氧菌,在好氧时进行硝化作用,将 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 转化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,厌氧时则进行厌氧氨氧化作用,将 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 转化成 N_2 。由上述试验结果可知,将 SBR 中具有硝化活性的污泥用作厌氧氨氧化反应器的接种污泥,可以大大加快厌氧氨氧化反应器的启动进程。但是该启动方法是否适用于高浓度氨氮和亚硝酸氮 ($> 500 \text{ mg/L}$) 的进水仍需进一步研究。

2.2.2 体系中氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮的变化分析

取上述前 5 个阶段稳定运行时“三氮”试验结果的平均值进行分析,结果见表 3。

从表 3 所反映的体系中“三氮”的变化规律可知,体系中存在明显的厌氧氨氧化脱氮途径。由于工况 1 进水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度相对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度较高,极大地影响了 $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N} / \Delta\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $(\Delta\text{NO}_2^- - \text{N} + \Delta\text{NO}_3^- - \text{N}) / \Delta\text{NH}_3 - \text{N}$ 。由于在 COD_{Cr} 的测试过程中存在亚硝酸氮的干扰,无法从理论上判断

体系中是否存在反硝化脱氮途径以及其对应的亚硝酸氮和硝酸氮的去除量,因此仍需通过对产气成分的分析 and 运用分子生物学手段进一步研究体系的运行机制。

表 3 体系中氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮的利用情况

运行阶段	$\Delta\text{NH}_3 - \text{N}$ / mg/L	$\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}$ / mg/L	$\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ / mg/L	$\Delta\text{NO}_2^- - \text{N} / \Delta\text{NH}_3 - \text{N}$	$(\Delta\text{NO}_2^- - \text{N} + \Delta\text{NO}_3^- - \text{N}) / \Delta\text{NH}_3 - \text{N}$
1	42	49	13	1.17	1.48
2	87	95	13	1.09	1.24
3	125	140	17	1.12	1.26
4	167	187	18	1.12	1.23
5	208	233	16	1.12	1.20

3 结论

(1) 亚硝酸型硝化反应器出水能满足后续厌氧氨氧化反应器对亚硝酸氮的需求。这说明由于“中老龄”垃圾渗滤液具有高氨氮浓度和 $\text{pH} > 8$ 的水质特点,使其天然具有抑制硝酸菌活性的优势,完全可以通过生物转化来实现处理系统中亚硝酸氮的自给。

(2) 在 HRT 相对亚硝酸菌的增殖富足的条件下,体系内的碱度是亚硝酸氮积累的限制因素,这种限制作用主要通过体系 pH 的变化影响体系中抑制性底物(游离氨和游离亚硝酸)的浓度来实现。

(3) 具有硝化活性的污泥可以用作厌氧氨氧化反应器的接种污泥,而且可以大大加快反应器的启动进程。但其是否适合于高浓度氨氮和亚硝酸氮 ($> 500 \text{ mg/L}$) 的进水以及体系内部的运行机制有待于进一步研究。

参考文献

- 1 Strous M, Van G E, Zheng P, et al. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations. Water Research, 1997, 31(8): 1955~1962
- 2 Jetten M S M, Wagner M, Fuerst J, et al. Microbiology and application of anaerobic ammonium oxidation process. Current Opinion in Biotechnology, 2001, (12): 283~288
- 3 Fux C, Boehler M, Huber P, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation(anammox) in a pilot plant. Journal of Biotechnology, 2002, 99: 295~306
- 4 Bock EI, Stueven R, Zart D. Nitrogen loss caused by denitrifying nitrosomonas cells using ammonium or hydrogen as electron donors

石墨炉原子吸收法测定饮用水中痕量锗

张洪利 魏建军

(国家城市供水水质监测网石家庄监测站, 石家庄 050071)

摘要 探讨了以硝酸钯为基体改进剂,用石墨炉原子吸收法直接测定饮用水中痕量锗的最佳仪器测量条件、方法原理、基体改进剂的用量、准确度、精密度、曲线线性系数、测定下限、线性范围等。结果表明该方法灵敏、准确、稳定性好,加标回收率为 96 %~105 %。

关键词 硝酸钯 石墨炉原子吸收法 锗

Graphic oven atomic adsorption spectrophotometry for trace Ge examination in drinking water

Zhang Hong-li, Wei Jian-jun

(Shijiazhuang Monitoring Station of National Urban
Water Quality Network, Shijiazhuang 050071, China)

Abstract :Graphic oven atomic adsorption (GOAA) spectrophotometry might be the best way for trace germanium examination in drinking water. The palladium nitrate was applied as substrate improvement agent in this experiment and in this paper the mechanism and best operating conditions of GOAA such as the dose of substrate improver, accuracy, precision, the curve linear coefficient, the examination low limit and the linear range of the method are presented in detail. The results showed that the work of GOAA is sensitive, accurate and very stable, the labeled recovery yields are around 96 % to 105 %.

Keywords :Palladium nitrate; Graphic oven atomic adsorption (GOAA); Germanium (Ge)

水体中金属物质的检测多采用原子吸收法,其中石墨炉法具有很高的检测灵敏度。饮用水中含有丰富的基体成分,对测定有很大的干扰,会给痕量分析带来较大误差。解决该问题的主要方法是加入具有针对性的基体改进剂,提高灰化温度,以确保在灰化阶段既能够去除干扰物质,又不损失被测物质。

本文以硝酸钯作为基体改进剂,有效消除了饮用水中复杂的基体干扰,达到了用石墨炉法直接测定饮用水中痕量锗的目的。

1 试验部分

1.1 仪器

PEAA-600 型原子吸收分光光度计; PEAS-800

and nitrite as electron acceptor. Arch Microbial, 1995, 163: 16~20

5 胡宝兰,郑平,管丽莉. Anammox 反应器中氨氧化菌的分离鉴定及特性研究. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001, 27(3): 314~316

6 Jetten M S M, Strous M, Katinka T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22

(5): 421~437

& 通讯处: 200092 上海市四平路 1239 号

电话: (021) 65988162

E-mail: heyuan1996@citiz.net

收稿日期: 2006-03-17

修回日期: 2006-05-22