

研究论文

单一缺氧/厌氧 UASB 同步反硝化产甲烷与 A/O 组合工艺处理实际晚期渗滤液

孙洪伟, 王淑莹, 时晓宁, 张树军, 杨 庆, 彭永臻

(北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 以实际高氮晚期渗滤液为研究对象, 应用缺氧/厌氧 UASB-A/O 组合工艺重点研究有机物和氮的去除特性, 同时考察了 A/O 系统内短程硝化实现途径及稳定方法。试验结果表明, 该生化系统可实现有机物和氮的同步、深度去除。在原液 COD 平均为 $6537 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4^+-N 为 $2021 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 系统最终出水分别为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别为 95.4% 和 99.2%。UASB 反应器的平均 COD 负荷为 $6.5 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, 去除速率为 $5.3 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。在单一 UASB 反应器内, 发生了缺氧反硝化和厌氧产甲烷的双重生化反应, UASB 反应器内获得了几乎 100% 的反硝化率。通过高游离氨 (FA) 和游离亚硝酸 (FNA) 的协同作用, 使 A/O 反应器实现并维持了稳定的短程硝化, 通过 99% 以上的亚硝化率实现高效的氨氮去除。

关键词: 垃圾渗滤液; 同步反硝化产甲烷; 生物脱氮; 短程硝化; 游离氨; 游离亚硝酸

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2009)11-2891-06

Single anoxic/anaerobic UASB simultaneous denitrification and methanogenesis combined with A/O for treatment of real landfill leachate

SUN Hongwei, WANG Shuying, SHI Xiaoning, ZHANG Shujun, YANG Qing, PENG Yongzhen

(Key Laboratory of Beijing Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The treatment of real leachate from municipal landfill with high ammonia nitrogen (NH_4^+-N) content was studied by using a combined process of lab-scale anoxic/anaerobic up-flow anaerobic sludge bed (UASB)-A/O. The method for achieving and stabilizing partial nitrification in the A/O reactor was also investigated. Experimental results clearly showed that COD and nitrogen can be simultaneously deeply removed with this combined biological system, average COD and NH_4^+-N have been reduced from $6537 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2021 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the raw leachate to $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $15.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. For the anoxic UASB reactor, the average organic loading rate reaches to $6.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, and its average organic removal rate is $5.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. The denitrification and methanogenesis are simultaneously conducted in the UASB reactor, and almost 100% denitrification has been achieved. A stable and long term partial nitrification have been realized by the cooperative effect of FA and FNA, the ammonia nitrogen has been removed through the highly effective partial nitrification with above 99% nitrite accumulation rate.

Key words: landfill leachate; simultaneous denitrification and methanogenesis; biological nitrogen removal; partial nitrification; FA; FNA

2009-04-07 收到初稿, 2009-07-27 收到修改稿。

联系人: 王淑莹。第一作者: 孙洪伟 (1976—), 男, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目 (8091001); 国家自然科学基金项目 (50808004)。

Received date: 2009-04-07.

Corresponding author: WANG Shuying, wsy@bjut.edu.cn

Foundation item: supported by the Key Program of Natural Science Foundation of Beijing (8091001) and the National Natural Science Foundation of China (50808004).

引 言

垃圾渗滤液由于其高有机物、高氨氮和低 C/N 比等独特、复杂的水质给处理带来困难^[1]。研究表明^[2-3], 厌氧/好氧组合工艺能够同步去除渗滤液内有机物和氨氮, 是被推荐广泛应用的方法。该方法是将厌氧反应(产甲烷去除有机物)和好氧反应(硝化作用去除氨氮)分别在各自反应器内单独完成, 既能充分发挥厌氧法去除高浓度有机物和好氧脱氮的各自独特优势, 又可避免有机物对后续好氧硝化的抑制作用。对于厌氧-好氧系统, 代表性研究为以下两方面: ①Peng 等^[4]采用两级 UASB-A/O 系统实现渗滤液短程生物脱氮, 但其缺氧反应(NO_2^- -N 还原成 N_2)和降解有机物(厌氧产甲烷)是分别在两级 UASB 内单独完成, 如能在单一 UASB 内实现同步反硝化产甲烷, 将会较大幅度发挥 UASB 的功效; ②Im 等^[5]采用厌氧-好氧生化系统处理垃圾渗滤液, 在单一 UASB 反应器内实现了同步反硝化产甲烷, 但其好氧反应器通过全程生物硝化实现氨氮去除, 如能实现短程硝化, 将显著改善系统的特性。

此外, 文献报道较多试验用水均为人工模拟废水, 与实际垃圾渗滤液较大的水质差异导致研究缺乏重要的应用价值。鉴于上述原因, 本文针对实际垃圾填埋场晚期渗滤液, 采用缺氧/厌氧 UASB-A/O 生化系统, 力求实现高氨氮、高浓度有机物的同步、深度去除; 同时考察 A/O 系统内短程硝化实现途径及稳定方法。

1 材料与方法

1.1 垃圾渗滤液水质

本试验所用垃圾渗滤液取自北京六里屯垃圾填

表 1 渗滤液的水质特性

Table 1 Characteristic of landfill leachate

Item	Range	Average
pH	7.8—8.9	8.3
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1038—8091	5631
TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1005—2444	2140
NH_4^+ -N/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	890—2360	1863
NO_3^- -N/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.8—10.5	5.6
NO_2^- -N/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.2—16.3	2.0

埋场, 其水质特征见表 1。

1.2 试验装置及运行程序

采用缺氧/厌氧 UASB-A/O 生化系统处理垃圾渗滤液, 该系统由缺氧/厌氧 UASB、A/O 反应器、二沉池顺序连接组成。系统试验装置如图 1 所示。

原水箱由不锈钢制成, 外裹敷保温材料, 容积为 50 L。水箱中间为内径 150 mm 的水浴加热区, 容积为 10 L。缺氧/厌氧 UASB 反应器为上流式厌氧污泥床, 材质为有机玻璃。UASB 上部分的内径、外径和高度分别为 70、80、400 mm, 下部分的内径、外径和高度分别为 40、50、1000 mm。上、下部分由 50 mm 高的圆台形有机玻璃管连接, 有效容积为 3 L。A/O 反应器由有机玻璃构成, 有效容积为 10 L, 均分为 5 格室, 第 1 格室为 A 池, 采用鼓风曝气。UASB 通过水浴加热方式控制水温在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$, A/O 反应器在室温下运行。渗滤液从原水箱通过蠕动泵与按一定比例回流的系统最终出水一起进入 UASB 反应器, 进行缺氧、厌氧反应。UASB 的出水与 A/O 内循环回流的硝化液进入 A/O 反应器, 在 A 池进行反硝化, 然后在好氧池完成硝化反应。采用系统出水回流至缺氧/厌氧 UASB 反应器的方式, 对原渗滤液既有一定

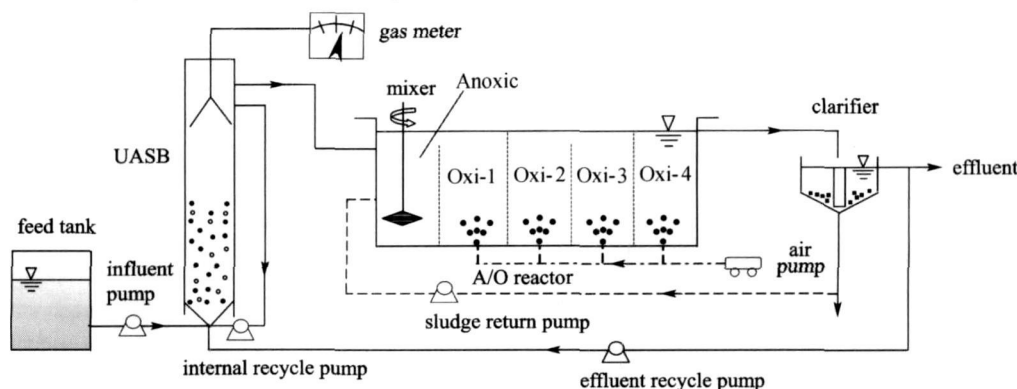


图 1 缺氧/厌氧 UASB-A/O 生化系统

Fig. 1 Schematic diagram of anoxic/anaerobic UASB-A/O biological system

的稀释作用, 又可使富含 NO_x^- -N 的硝化液借助原水中丰富的有机碳源进行反硝化, 实现生物脱氮及有机物降解的双重目的, 因而减轻了后续处理构筑物的负担。

1.3 水样测定

从反应器内取 100 ml 水样, 用 0.45 μm Millipore filter 过滤, 滤纸残余物在 105 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内烘至恒重, 冷却后测量 MLSS 浓度。然后在 600 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉内烘至恒重, 冷却后测量 VSS 浓度。过滤的水样中 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、COD、碱度等水质指标均采用国家规定的标准方法^[6]。TN、TON、TC、TOC、TIC 通过 TN/TOC 分析仪 (Multi N/C3000, 德国耶拿) 测定。采用 WTW 测定仪监测液相内 DO、ORP、pH 值。

1.4 接种污泥

UASB 反应器接种的厌氧颗粒污泥取自哈尔滨啤酒污水处理厂。A/O 反应器接种污泥取自本实验室处理生活污水氧化沟内有良好生物脱氮除磷性能的活性污泥, 经过一段时间的驯化, 逐步培养适宜于降解垃圾渗滤液废水的“成熟”活性污泥。

2 结果与讨论

2.1 缺氧/厌氧 UASB A/O 系统的有机物去除特性

COD 在系统内的变化规律如图 2 所示。试验共进行 113 d, UASB 反应器的平均有机负荷为 6.5 $\text{kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, 平均去除速率为 5.3 $\text{kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

COD 在 UASB 反应器内去除由厌氧产甲烷和缺氧反硝化两种生化反应共同完成, 两者的平均贡

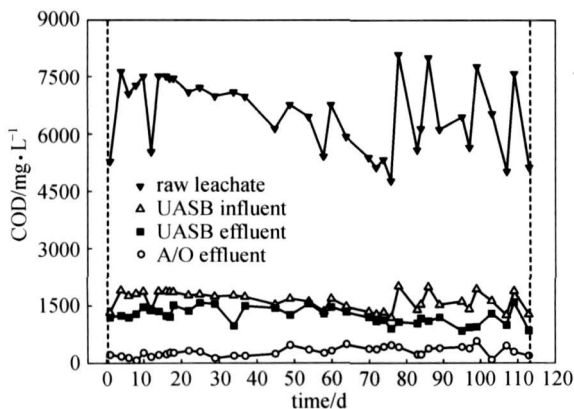


图 2 COD 在缺氧/厌氧 UASB A/O 系统内的变化规律

Fig. 2 Evolution of COD concentration in anoxic/anaerobic UASB A/O system

献大小分别为 35.4% 和 64.6%。UASB 出水有机物在 A/O 中实现进一步去除, 出水 COD 浓度为 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 在 A/O 反应器内的去除也是由两部分完成, 一是作为 A/O 反应器回流污泥中 NO_x^- -N 反硝化所需碳源 (在 A 池进行), 另一部分为好氧生物降解作用 (在 O 池进行)。可以看出, A/O 出水中的有机物基本上难生物降解。计算得出, UASB、A/O 和系统对有机物去除贡献大小分别为 81.1%、14.3% 和 95.4%。因此, 在系统原液 COD 为 4785~8091 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 最终出水 COD 在 72~582 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 波动, 平均去除率为 95.4%, 实现了有机物的高效、深度去除。

2.2 氮在缺氧/厌氧 UASB A/O 系统内的转化

氮在 UASB A/O 生化系统内的转化规律如图 3 所示。

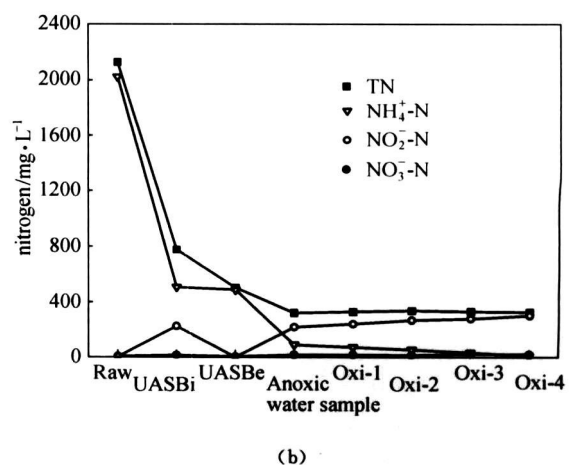
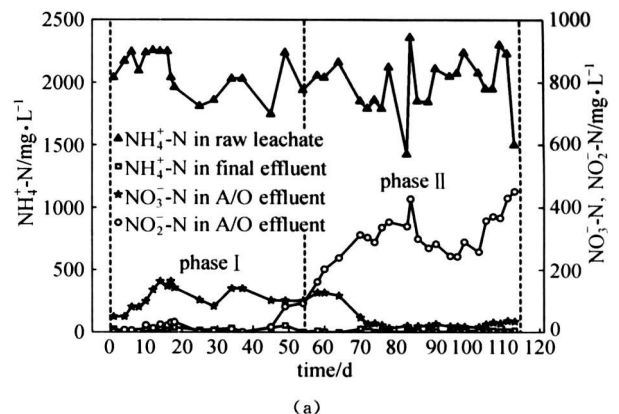


图 3 氮在 UASB A/O 生化系统内的转化规律

Fig. 3 Evolution of nitrogen in anoxic/anaerobic UASB A/O system

Raw—raw leachate; UASBi—UASB influent; UASBe—UASB effluent; Anoxic—anoxic zone of A/O; Oxi 1~Oxi 4—four aerobic zone of A/O

从图 3 (a) 可看出, 整个试验期间, 生化系统维持了稳定的 NH_4^+-N 去除率。在平均原液 NH_4^+-N 为 $2021 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 最终出水平均值为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 99.2%。此外, 还可以看出, 氨氮在 A/O 反应器的去除分为两个阶段: 阶段 I 为全程硝化, 出水以 NO_3^--N 为主; 阶段 II 为短程硝化, 出水主要为 NO_2^--N 。图 3 (b) 更加清楚地描述了稳定短程硝化阶段生化系统内氮的转化规律。首先由于回流水的稀释作用 (回流比为 3:1), UASB 的进水浓度低于原液浓度, 借助于 A/O 反应器好氧段的硝化作用实现氮形态的转化 ($\text{NH}_4^+-\text{N} \rightarrow \text{NO}_3^--\text{N}/\text{NO}_2^--\text{N}$), 最后通过 UASB 及 A/O 反应器缺氧段的反硝化作用实现氮的真正去除。由于原液的稀释作用, UASB 进水 NO_2^--N 浓度低于 A/O 回流水中的浓度值。UASB 的出水 NO_2^--N 小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 实现了几乎 100% 的反硝化。A/O 反应器缺氧段反硝化率仅为 27.7%, 这是因为进入 A/O 反应器可利用的有机物较少, 故反硝化所需的有机碳源不足。

采用缺氧/厌氧 UASB-A/O 生化系统, 在原渗滤液 TN 为 $2128 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 最终出水 TN 浓度为 $325.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率达到 84.6%。由此可见, 该生化系统在没有外加碳源的情况下, 能够充分利用原渗滤液中有有机物进行反硝化, 获得相对较高的 TN 去除率。

2.3 FA 与 FNA 对 A/O 反应器短程硝化的影响

游离氨 (FA)、游离亚硝酸 (FNA) 浓度按下式计算^[7]

$$[\text{FA}] = \frac{17}{14} \frac{[\text{NH}_4^+-\text{N}] \times 10^{\text{pH}}}{\exp\left(\frac{6334}{273+T}\right) + 10^{\text{pH}}}$$

$$[\text{FNA}] = \frac{[\text{NO}_2^--\text{N}]}{\exp\left(-\frac{2300}{273+T}\right) \times 10^{\text{pH}}}$$

式中 $[\text{FA}]$ 为游离氨浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 为氨氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$; $[\text{FNA}]$ 为游离亚硝酸浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NO}_2^--\text{N}]$ 为亚硝态氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

FA 和 FNA 对硝化菌的活性有抑制作用, 相对于氨氧化菌 (AOB), 亚硝酸盐氧化菌 (NOB) 对 FA 和 FNA 更加敏感^[8-10]。图 4 为 A/O 反应器各格室 FA、FNA 的变化规律。

由图 4 可知, 对于 A/O 反应器缺氧池 A 格室, 氨氮浓度为 $89.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值 8.98, 温

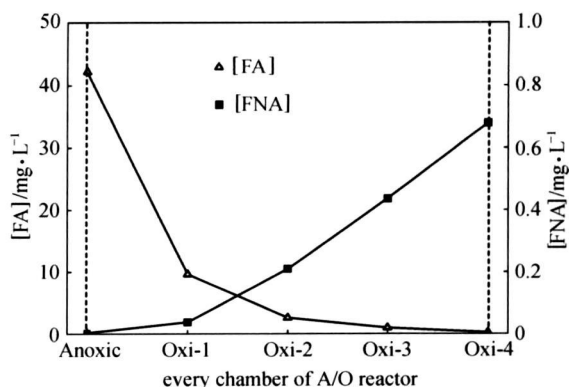


图 4 FA 与 FNA 在 A/O 反应器内的变化规律

Fig. 4 Variations of FA and FNA concentration in A/O reactor

度 26.8°C , FA 浓度高达 $42.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着硝化反应的进行, 沿着 A/O 反应器各格室, $[\text{NH}_4^+-\text{N}]$ 和 pH 值不断下降, 导致 FA 浓度不断降低, 在第 4 个格室 (Oxi-4) FA 浓度仅为 $0.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可见, 随着硝化反应不断进行, FA 对 NOB 的抑制作用逐渐减弱, 如果系统长期在此条件下运行, 可能失去对 NOB 的抑制作用, 因此仅依靠 FA 对 NOB 的抑制作用, 并且不能准确控制硝化终点时, 难于维持长期稳定短程硝化。与 FA 的变化趋势相反, 随着反应的进行, $[\text{FNA}]$ 从 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (A 格室) 增加到 $0.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Oxi-4 格室)。Vadivelu 等^[11] 研究表明, 当 FNA 浓度分别高于 $0.011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.023 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NOB 的分解代谢与合成代谢被抑制。Anthonisen 等^[7] 报道, FNA 浓度为 $0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 可抑制 NOB 的活性。Prakasam 等^[12] 认为, $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FNA 浓度是 NOB 活性受抑制的临界浓度。在试验过程中, 在好氧第 2 个格室 (Oxi-2), FNA 浓度达到了 $0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着反应的进行, FNA 浓度不断增加, 导致对 NOB 的抑制作用逐渐增强。由此可知, FA、FNA 的协同作用应是抑制 NOB 活性的关键因素。避免过度曝气为 NOB 生长创造有利条件, 以此实现硝化菌群中 NOB 的淘洗以及 AOB 优势菌属的筛选, 这是 A/O 系统仅利用渗滤液的水质特性实现长期稳定短程硝化的决定因素。

2.4 碱度、pH 值在系统内的变化

由于 A/O 硝化液回流的稀释作用, UASB 的进水碱度和 pH 值与原渗滤液相比均降低 (如图 5 所示)。UASB 反应器出水碱度和 pH 值升高是由

于在 UASB 反应器内发生了反硝化作用。碱度从 $3037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4127 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。pH 值从 7.86 升高到 8.79。由于还原 $1 \text{ g NO}_2^- \cdot \text{N}$ 可产生 3.57 g 碱度, UASB 反应器平均进水 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 浓度为 $224 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此理论上可产生 $799 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱度。在 A/O 反应器的缺氧 A 池, pH 值从 UASB 出水 8.79 提高到 8.98, 但碱度从 $4127 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $1667 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着硝化反应的进行, 碱度和 pH 值均降低。到硝化结束时, pH 值降低至 $7.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 碱度降至 $1194 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于在硝化过程, 每氧化 $1 \text{ g NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 需 7.14 g 碱度, A/O 反应器平均氧化 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 的量为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 大约需要 $560 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱度。因此 UASB 反硝化产生的碱度对于补充 A/O 硝化所需的碱度是充足的。

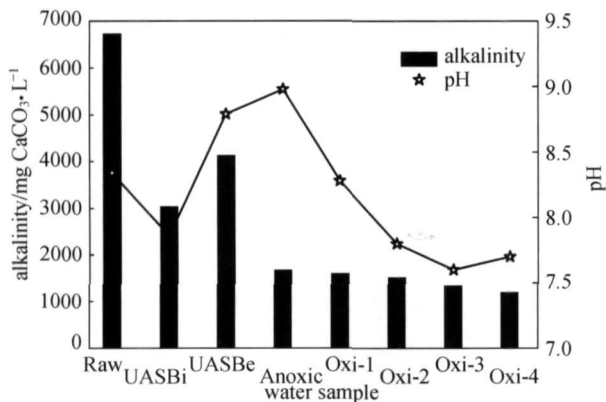


图 5 碱度、pH 值在缺氧/厌氧 UASB A/O 系统内的变化

Fig. 5 Typical variations of alkalinity and pH in anoxic/anaerobic UASB A/O system

基于上述分析可知, UASB 彻底、高效的反硝化不仅是保证系统 TN 去除的基本前提, 也是 A/O 反应器硝化顺利进行的必要条件。Peng 等^[4]认为, 如果反硝化进行不充分, 碱度就会被全部消耗或因为不足而需要投加碱度。碱度被大量消耗后, 导致 pH 值降低。一方面降低了 FA 浓度, 破坏短程硝化, 另一方面不利于产甲烷反应的进行。可见, 碱度不仅为硝化菌提供充足的无机碳源, 而且在系统中维持较高的 pH 值和 FA, 进而得到稳定的短程硝化, 确保产甲烷反应的顺利进行。所以在本系统中, 短程硝化与反硝化是相互促进的。

3 结 论

(1) 缺氧/厌氧 UASB A/O 系统可同步、深

度去除渗滤液内高浓度有机物和氨氮, COD、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 的去除率分别为 95.4% 和 99.2%。

(2) 单一 UASB 反应器通过同步反硝化和厌氧产甲烷实现了渗滤液内有机物及氮的高效去除, A/O 反应器基于稳定的短程硝化获得了高效的氨氮去除。整个生化系统能够充分利用原水中有有机物作为反硝化碳源, 获得了 84.6% 的 TN 去除率。

(3) 基于 FA 与 FNA 的协同作用, A/O 系统获得了 90% 的亚硝积累率, 实现了长期稳定短程硝化。

(4) 碱度对于缺氧/厌氧 UASB A/O 系统 TN 去除率、A/O 硝化反应的顺利进行具有重要影响, 因此在本系统中, UASB 彻底、高效的反硝化与 A/O 的完全短程硝化是相互制约、相互促进的。

References

- [1] Wang Baozhen (王宝贞), Wang Lin (王琳). Treatment and Disposal of Landfill Leachate from Municipal Solids Waste (城市固体废物渗滤液处理与处置). Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- [2] Agdag O N, Sponza D T. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two stage upflow sludge blanket reactor (UASB) / completely stirred tank reactor (CSTR) system. *Process Biochem*, 2005, 40 (2): 895-902
- [3] Yamamoto T, Takaki K, Koyama T, et al. Long term stability of partial nitrification of swine wastewater digester liquor and its subsequent treatment by Anammox. *Bioresour. Technol*, 2008, 99 (14): 6419-6425
- [4] Peng Y Z, Zhang S J, Zeng W, et al. Organic removal by denitrification and methanogenesis and nitrogen removal by nitrification from landfill leachate. *Water Res*, 2008, 42 (4/5): 883-892
- [5] 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. *Water Res*, 2001, 35 (10): 2403-2410
- [6] National Environmental Protection Agency (国家环境保护总局). Standard Method for the Examination of Water and Wastewater (水和废水监测分析方法). 3rd ed. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1998
- [7] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1976, 48 (5): 835-852
- [8] Vadivelu V M, Kellur J, Yuan Z G. Effect of free

- ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture. *Biotechnol. Bioeng.*, 2006, **95** (5): 830-839
- [9] Hellinga C, Schellen A, Mulder J W, *et al.* The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.*, 1998, **37** (9): 135-142
- [10] Fux C, Lange K, Faessler A, Huber P, Grueniger B, Siegrist H. Nitrogen removal from digester supernatant via nitrites SBR or SHARON. *Water Sci. Technol.*, 2003, **48** (8): 9-18
- [11] Vadivelu V M, Yuan Z G, Fux C, *et al.* The inhibitory effects of free nitric acid on the energy generation and growth process of an enriched *Nitrobacter* culture. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40** (14): 4442-4448
- [12] Prakasam T B, Loehr R C. Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes. *Water Res.*, 1972, **6**: 859-869