

游离氨抑制协同实时控制实现晚期渗滤液短程硝化

刘 牡 彭永臻 宋燕杰 吴莉娜

(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: 采用“单级 UASB + A/O + SBR 组合工艺”处理高氨氮晚期垃圾渗滤液。经过 110 天的稳定运行, 结果表明在 UASB 中 A/O 反应器出水回流液与回流污泥中的亚硝酸盐和硝酸盐利用渗滤液原液中的 COD 反硝化同时产甲烷, 随后在 A/O 反应器的缺氧段进行反硝化以及氨氮的硝化。最后剩余的氨氮, 亚硝酸盐和硝酸盐在 SBR 应用实时控制被去除。在 A/O 反应器中以游离氨抑制 (FA) 为主而 SBR 中采用实时控制策略使得两反应器中的亚硝酸积累率分别达到了 94% 和 93%。用 FISH 进行微生物种群结构分析表明, 在 A/O 反应器中 AOB 和 NOB 分别占到了总菌群量的 3.5% 和 0.2%, 而在 SBR 中, AOB 和 NOB 分别占到 4% 和 0.4%。进水总氮为 2080mg/L, 氨氮浓度为 1970mg/L 的条件下, 总氮去除率与氨氮去除率都接近 99%, 最终的总氮与氨氮分别为 12mg/L 和 6mg/L。在同一个系统中通过 FA 选择性抑制与实时控制实现长期稳定的短程脱氮是可行的。

关键词: 游离氨抑制; 实时控制; 短程硝化; 垃圾渗滤液; 组合工艺

中图分类号: X705 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-131X(2010)增-0435-05

FA inhibition cooperate with process control achieving partial nitrification to remove nitrogen from real mature landfill leachate

Liu Mu Peng Yongzhen Song Yanjie Wu Lina

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

Abstract: Mature landfill leachate with high ammonia concentration was treated by a combined system consisting of a up-flow anaerobic sludge blanket (UASB), an anoxic/aerobic (A/O) reactor and a sequencing batch reactor (SBR). Denitrification and methanogenesis were carried out simultaneously in the UASB and then the denitrification of nitrite and nitrate in the returned sludge were accomplished in the A/O reactor. The residual ammonia as well as nitrite and nitrate was removed in SBR. The partial biological nitrogen removal was achieved stably both in A/O reactor with FA control and in SBR with process control strategy with 94% and 93% nitrite accumulation, respectively, and microbial analysis data showed AOB and NOB, respectively, accounted for 3.5% and 0.2% of the total amount of bacteria in A/O reactor and accounted for 4% and 0.4% in SBR. when the total nitrogen (TN) concentration of influent leachate was about 2080 mg/L and the ammonia nitrogen concentration was about 1970 mg/L, Nitrification and nitrogen removal were usually both higher than 99% and the TN and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ of final effluent were about 12 mg/L and 6 mg/L, respectively. The key factor of achieving and stabilizing partial nitrification in combined system was the optimization of nitrifying communities in sludge owing to long-term application of FA inhibition and process control.

Keywords: FA inhibition; process control; partial nitrification; landfill leachate; combined system

E-mail: liumubeigongda@emails.bjut.edu.cn

引 言

填埋法是处理城市固体垃圾的主要方法之

一^[1-2], 而随之产生的渗滤液成为了重大污染问题^[3]。早期渗滤液含有高浓度的有机物与氨氮, 而晚期渗滤液含有相对较低的有机物和相对较高的氨氮^[4], 而随着新的渗滤液排放标准的出台, 氨氮与总氮的去除变得尤为关键。

由于渗滤液水质的特殊性, 当前有效的处理方法往往模块化、集成化并且具有多个处理步骤^[5], 例如

基金项目: 国家自然科学基金 (50778005)、北京市自然科学基金重点项目 (8091001)

作者简介: 刘牡, 硕士研究生

收稿日期: 2010-08-15

采用物理化学方法的吹脱/絮凝/膜生物反应器/反渗透组合工艺去除渗滤液中的有机物与氮^[6]。但是物理化学方法具有前期处理费用与运行费用高、能耗高,且往往总氮去除率较低的缺点。正因如此,生物处理方法成为处理垃圾渗滤液的主要方法,例如 UASB、厌氧氨氧化、膜生物反应器、序批式生物反应器、厌氧好氧组合工艺^[7-11]。其中,厌氧好氧组合工艺被认为是最经济有效的生物处理方案之一

和传统的硝化反硝化相比较,短程硝化能节约 25% 的能耗与 40% 的碳源^[12]。此外,短程硝化能够获得更高的反硝化效率,并且污泥产量较低。通过控制合适的 FA 浓度、pH 值、温度、DO 浓度^[13]、实时控制策略^[14],以及采用其他抑制剂都有可能实现短程硝化。而 AOB 的积累与 NOB 淘洗是这些方法实现短程硝化的关键点。

然而,在组合系统中同时应用 FA 抑制与实时控制策略分别在 A/O 与 SBR 中实现稳定的短程硝化,尤其是当进水氨氮浓度达到接近 2000mg/L 时,至今鲜有报道。本研究应用一个 UASB + A/O + SBR 组合系统处理实际晚期高氨氮城市垃圾渗滤液,通过调节合适的 FA 浓度在 A/O 中实现了稳定的短程硝化而在 SBR 中通过实时控制策略实现了稳定的短程硝化,探讨了影响短程硝化的其他相关因素,并通过 FISH 分析了微生物种群结构的变化。

1 材料与方法

1.1 试验装置与运行条件

如图 1 所示,系统由单级 UASB、A/O 以及 SBR 组成,其有效容积分别为 4.25L、15L 和 8L,其中 A/O

均分为 10 个格室,首格为缺氧区。渗滤液从 UASB 进入 A/O,最后到 SBR,其中 A/O 的出水回流到 UASB,对原渗滤液起到稀释作用,并且使回流液中的 NO_3^- -N 借助原水中的有机碳源进行厌氧反硝化同时产甲烷,以去除部分 COD 与 TN;在 A/O 中利用剩余 COD 继续反硝化并实现高氨氮的短程去除。系统进水流量为 5L/d。A/O 出水回流至 UASB 的回流比为 300%,二沉池污泥回流比为 100%。UASB 的温度控制在 32℃ 而 A/O 与 SBR 的温度控制在 25℃。A/O 与 SBR 的污泥龄在 30d 左右,污泥浓度维持在 3500 ~ 4500mg/L。SBR 的每个周期包括 3min 进水,前置反硝化、硝化、反硝化,60min 沉淀,3min 排水以及闲置。为系统设置取样点如下:原渗滤液(raw),UASB 进水即原渗滤液与回流处理水的混合液(mix),UASB 出水(U_e),A/O 工艺的缺氧区(A1),好氧区的不同格室(O2 ~ O10),SBR 各反应阶段末。

1.2 试验水质与分析方法

试验用水取自北京市六里屯垃圾填埋场调节池,其综合平均水质(mg/L)为:COD 7706; NH_4^+ -N 1970; SS 2500; TN 2080; 碱度 8500; TP9, pH 值范围为 8.2 ~ 8.9。COD 采用 COD 快速测定仪测定; NH_4^+ -N 采用纳氏试剂光度法测定; NO_2^- -N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定; NO_3^- -N 采用麝香草酚分光光度法测定; TN 通过 TN/TOC 分析仪(multi N/C3000,德国耶拿)测定;采用 WTW 测定仪及相应探针在线监测液相内 DO、ORP、温度和 pH 值。碱度采用电位滴定法测定。FISH 分析按照 Amann 的操作方法进行^[15]。杂交结束后,对每个污泥样品随机拍摄 25 张照片(OLYMPUSBX52 荧光显微镜)用于定量分析(Leica QWIN Software)。

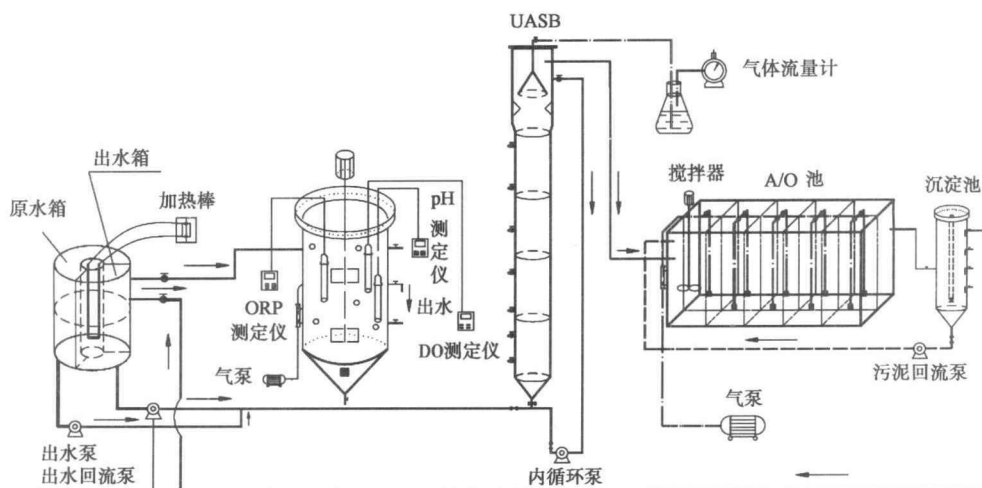


图 1 UASB + A/O + SBR 组合系统流程图

Fig. 1 Flowdiagram of the UASB + A/O + SBR system

2 结果与讨论

2.1 UASB + A/O + SBR 组合系统整体性能

原液与 A/O 出水以 1:3 的比例混合流入 UASB 中,如图 2 所示,原液 COD 为 2258mg/L,大部分有机物通过反硝化与产甲烷去除后 UASB 出水 COD 少于 739mg/L。由于流入 A/O 中的可降解 COD 含量极少,有效的促进了 A/O 中硝化作用的高效进行。系统的 COD 总去除率为 90%。

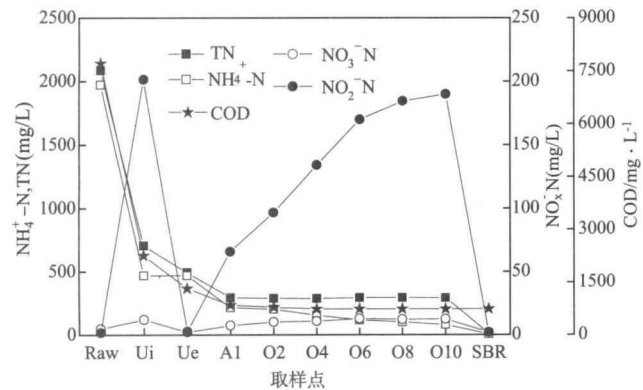


图 2 UASB + A/O + SBR 组合系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_x^-\text{-N}$, TN 与 COD 的转变规律

Fig. 2 Variations of the $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_x^-\text{-N}$, TN and COD in the UASB-A/O-SBR system

原液中 1974mg/L 的氨氮浓度如果直接流入 UASB 有可能抑制其中的厌氧反应。由于 A/O 出水回流的稀释作用流入 UASB 的氨氮降为 470mg/L,经回流污泥的进一步稀释,流入 A/O 中的氨氮浓度降为 216mg/L。经过 A/O 中的硝化作用,出水氨氮浓度少于 80mg/L,去除了约 63%的氨氮。出水硝态氮和亚硝态氮浓度分别为 13mg/L 和 190mg/L 且亚硝酸积累率高于 94%。从 A/O 流入 SBR 中的氨氮浓度由于 SBR 中原有液的稀释作用变为 40mg/L,经过 SBR 中的曝气阶段,SBR 中的氨氮降低为 6mg/L。最终,系统的氨氮去除率也几乎为 100%。原液总氮为 2080mg/L。在历经 UASB、A/O 缺氧区、SBR 缺氧段的三重反硝化之后,系统出水总氮少于 12mg/L,最终总氮去除率高达 99%。

2.2 FA 选择性抑制实现 A/O 中短程硝化

AOB 的真正底物为 FA 而非氨^[16-17],FA 也是 AOB 与 NOB 活性的真正抑制剂。较早的研究认为,FA 对 AOB 与 NOB 的抑制浓度范围分别为 10 ~ 150mg/L 和 0.1 ~ 1mg/L,而 Vadivelu 等研究表明 FA 浓度高达 16mg/L 对 AOB 仍然没有明显抑制作用,但研究者一致认为 NOB 对 FA 的抑制性更为敏感^[18],这

也是通过 FA 抑制实现短程硝化的理论基础。

随着硝化作用的进行与碱度的消耗,氨氮与 pH 值逐渐降低,因此导致 FA 也不断降低。如图 3 所示,随着氨氮的降解与 pH 值的降低,FA 从 A/O 缺氧区的 57mg/L 逐渐降低到末格式的 10mg/L。调节出水回流比、污泥回流比和进水氨氮负荷,控制合适的 FA 浓度,有效抑制了 NOB 的活性,而对 AOB 活性没有明显影响。整个实验过程表明,当 A/O 中的 FA 浓度大于 30mg/L 时,即使 DO 浓度大于 2mg/L,亚硝酸积累率依然能够保持 94% 以上。

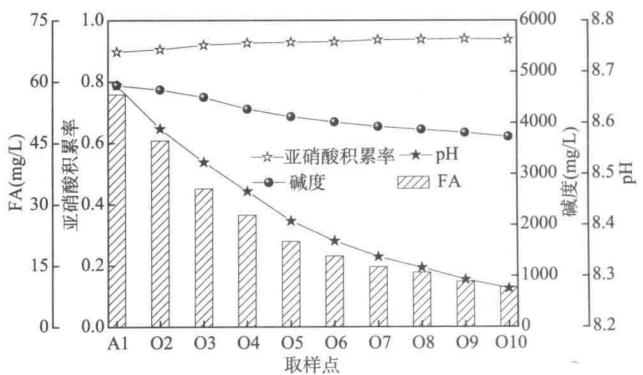


图 3 A/O 中 FA,亚硝酸积累率,碱度与 pH 值的转变规律

Fig. 3 Variations of FA, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ accumulation ratio, alkalinity and pH in the A/O reactor

2.3 实时控制策略实现 SBR 中稳定短程硝化

如图 4、图 5 显示了在硝化与反硝化过程中典型的 DO, pH, ORP 变化情况,而图 6 表明了典型全过程中氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐的转变规律。在缺氧阶段,添加乙醇为碳源以用于反硝化,硝酸盐与亚硝酸盐逐渐降低,而 pH 值随着碱度的增加而渐增,同时 ORP 也逐渐降低。反硝化结束时,ORP 开始急剧下降,而 pH 值开始缓慢降低。pH 曲线上的硝酸盐峰和 ORP 曲线上的硝酸盐膝指示了反硝化的结束。

随着硝化过程酸的产生, pH 值逐渐降低,当氨氮被消耗完,亚硝酸盐浓度达到了最大值,随后 pH 值由于吹脱作用而逐渐增加。同时, DO 浓度迅速增加,氨谷和 DO 突跃点各自出现在 pH 和 DO 曲线上。此外, ORP 值也随硝化作用的进行而增加直到氨氮被消耗完,亚硝酸盐浓度达到最大值后 ORP 并不随曝气的继续进行而改变。ORP 平台的出现 表明硝酸盐和亚硝酸盐不再增加,硝化结束。因此,氨谷、DO 突跃点和 ORP 平台不仅精确表明了硝化的终点而节约能耗,同时也避免了过度曝气而维持了 94% 的亚硝酸积累率。

2.4 A/O 和 SBR 微生物种群特性分析

当实现稳定的短程硝化 110d 后(如图 7 所示), FISH 分析显示在 A/O 中 AOB 和 NOB 分别占到了总

菌群量的 3.5% 和 0.2%, 这表明 AOB 成为了占支配地位的硝化菌, 而 NOB 逐渐从活性污泥中被淘洗出去。与此类似, 在 SBR 中, AOB 占到了 4% 而成为主要硝化菌, 而 NOB 仅占到 0.4%。微生物中种群分析的数据表明, 通过在 A/O 应用 FA 抑制而在 SBR 采用实时控制策略能够优化 AOB 与 NOB 的竞争从而实现长期稳定的短程硝化。

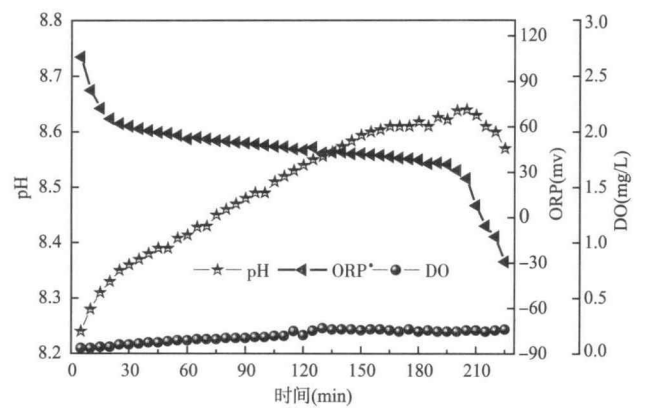


图 4 SBR 反硝化过程中典型 DO, pH 与 ORP 的转变规律
Fig. 4 The typical variations of DO, pH and ORP for denitrification process in SBR

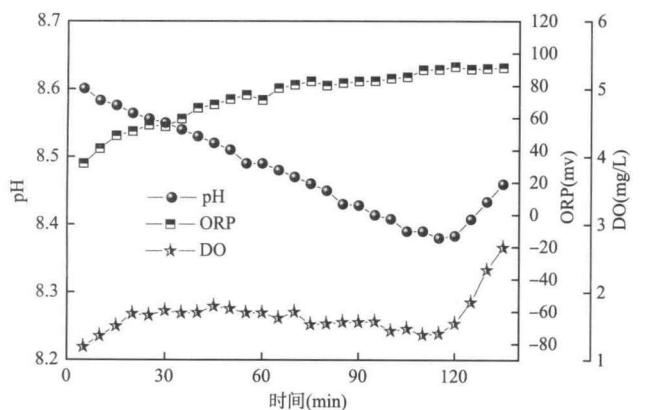


图 5 SBR 硝化过程中典型 DO, pH 与 ORP 的转变规律
Fig. 5 The typical variations of DO, pH and ORP for nitrification process in SBR

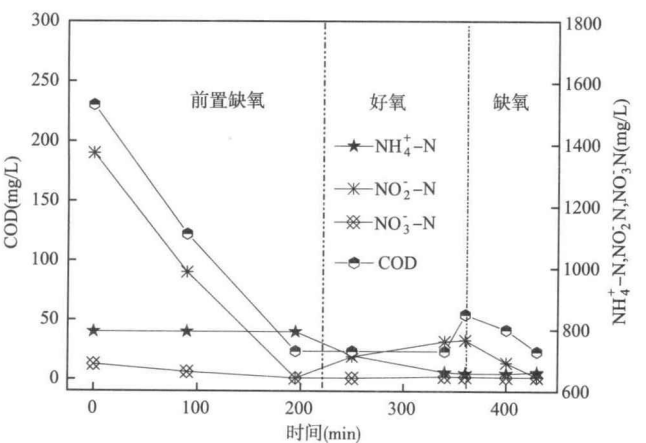


图 6 SBR 硝化过程中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 与 COD 的转变规律
Fig. 6 Profiles of COD, $\text{NO}_x^-\text{-N}$ and COD in SBR

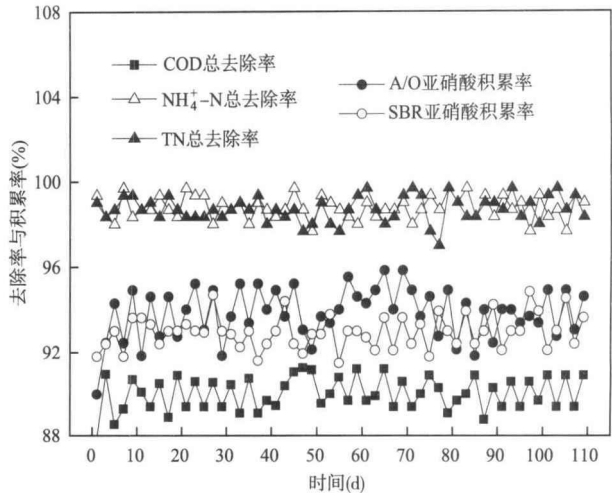


图 7 UASB + A/O + SBR 组合系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN 与 COD 的去除率以及亚硝酸积累率
Fig. 7 The removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN and COD and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ accumulation ratio in the UASB-A/O-SBR system

3 结 论

(1) 根据晚期垃圾渗滤液的水质特征, 采用 UASB + A/O + SBR 组合系统处理, 具有独特而高效的优势。在原液 COD 与氨氮浓度分别为 7706mg/L 和 2080mg/L 的条件下, 系统 COD 与氨氮出水浓度分别为 739mg/L 和 12mg/L, 从而分别实现了约 90% 与 99% 的去除率。

(2) 由于在 UASB 中, A/O 缺氧区和 SBR 缺氧段的三重反硝化, 有效的补充了碱度的消耗从而维持了适合硝化的 pH 值, 并且使得系统的总氮去除率约为 99%, 而出水总氮少于 12mg/L。

(3) 在 A/O 中以 FA 抑制为主而 SBR 中采用实时控制策略使得两反应器中的亚硝酸积累率分别达到了 94% 和 93%, 微生物种群结构分析显示在 A/O 反应器中 AOB 和 NOB 分别占到了总菌群量的 3.5% 和 0.2%, 而在 SBR 中, AOB 和 NOB 分别占到 4% 和 0.4%, 表明在两个反应器中 AOB 均为占支配地位的硝化菌, 而 NOB 逐渐从活性污泥中被淘洗出去, 同时验证了通过上述两种方法控制 AOB 与 NOB 竞争的可行性。

参 考 文 献

[1] Kurniawan T A, Lo W H, Chan G Y. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate[J]. Hazard Mater, 2006, 129(1/2/3): 80-100

[2] Renou S, Givaudan J G, Dirassouyan F, et al. Landfill leachate treatment: review and opportunity [J]. Hazard Mater, 2008, 150(3): 468-493

- [3] Palma D L, Ferrantelli P, Merli C, et al. Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis[J]. Waste Management, 2002, 22(8): 951-955
- [4] Zhang S J, Peng Y Z, Wang S Y, et al. Organic matter and concentrated nitrogen removal by shortcut nitrification and denitrification from mature municipal landfill leachate [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(6): 647-651
- [5] Wiszniowski J, Rober D t, Surmacz-Gorska J, et al. Landfill leachate treatment methods: a review[J]. Environ. Chem. Lett., 2006, 4(1): 51-61
- [6] Hasar H, Unsal SA, Ipek U, et al. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 309-317
- [7] Calli B, Mertoglu B, Inanc B. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(3): 1285-1292
- [8] Liang Z, Liu J X. Landfill leachate treatment with a novel process: anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 202-212
- [9] Vassel J L, Jupsin H. Nitrogen removal during leachate treatment: comparison of simple and sophisticated systems [J]. Water Science and Technology, 2004, 50(6): 45-52
- [10] Kim D J, Lee D I, Keller J. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(3): 459-468
- [11] Im J H, Woo H J, Cho M i W, et al. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system [J]. Water Research, 2001, 35(10): 2403-2410
- [12] Yamamoto T, Takaki K, Koyama T, et al. Long-term stability of partial nitritation of swine wastewater digester liquor and its subsequent treatment by Anammox [J]. Bioresour. Technol., 2008, 99: 6419-6425
- [13] Münch E V, Lant P, Kelle J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors [J]. Water Res., 1996, 30(2): 277-284
- [14] Pollice A, Tandoi V, Lestingi C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate [J]. Water Res., 2002, 36: 2541-2546
- [15] Amann R L. In situ identification of micro-organisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic acid probes [M]. Akkermans A D L, van Elsas J D, de Bruijn F J. Molecular Microbial Ecology Manual. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1978, section 3 · 3 · 6: 1-15
- [16] Suzuki I, Dular U, Kwok S C. Ammonia or ammonium ion as substrate for oxidation by Nitrosomonas europaea cells and extracts [J]. Bacteriol., 1974, 120(1): 556-558
- [17] Wiesmann U. Advances in biochemical engineering / biotechnology [J]. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994, 51: 113-154
- [18] Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z. Free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic processes of Nitrosomonas and Nitrobacter [J]. Water Sci. Technol., 2007, 56(7): 89-97

刘 牡(1986-),男,硕士研究生。主要从事高氨氮废水生物处理及其过程控制研究。

彭永臻(1949-),男,博士,教授。主要从事污水生物处理的理论与应用研究。

宋燕杰(1986-),男,硕士研究生。主要从事高氨氮废水生物处理及其过程控制研究。

吴莉娜(1978-),男,博士研究生。主要从事水污染控制研究。