

亚硝酸型硝化反应器处理“中老龄”垃圾渗滤液研究

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: 在不控制体系 pH 值的条件下, 研究了温度、水力停留时间和溶解氧对亚硝酸型硝化反应器处理“中老龄”垃圾渗滤液的影响。试验结果表明, 在氨氮负荷率为 $0.0690 \sim 0.2843 \text{ gNH}_4^+ - \text{N} / (\text{gVSS} \cdot \text{d})$ 的条件下, 可获得令人满意的亚硝化性能, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N} / \text{NO}_x^- - \text{N}$ 值为 87% ~ 95%。亚硝酸氮稳定积累的主导因素是体系中游离氨 (FA) 和游离亚硝酸 (FNA) 对硝酸菌的交替抑制作用。

关键词: “中老龄”垃圾渗滤液; 亚硝酸型硝化; 温度; HRT; DO

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2007)03-0031-04

Study on Affecting Factors of Nitrification Reactor in Treating Mature Landfill Leachate

HE Yan, ZHOU Gongming, ZHAO You-cai, GAO Ting-yao

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Under the condition that the pH value was not adjusted, the influence of operating parameters including temperature, hydraulic retention time (HRT) and dissolved oxygen (DO) on the treatment of mature landfill leachates by nitrification reactor was investigated. The experimental results show that under the condition of ammonia nitrogen loading rate of 0.0690 to $0.2843 \text{ gNH}_4^+ - \text{N} / (\text{gVSS} \cdot \text{d})$, the satisfactory nitrification performance can be achieved and the effluent $\text{NO}_2^- - \text{N} / \text{NO}_x^- - \text{N}$ is 87% to 95%. It is concluded that the alternating inhibition effect of free ammonia (FA) and free nitrous acid (FNA) on nitrobacteria is responsible for the steady nitrite nitrogen accumulation.

Key words: mature landfill leachate; nitrification; temperature; HRT; DO

“中老龄”垃圾渗滤液具有碳源含量低、游离氨浓度高的水质特征, 采用传统生物脱氮工艺处理时效果不佳。氨氮吹脱法是当前垃圾渗滤液处理的常用脱氮工艺, 但由于“中老龄”垃圾填埋渗滤液中含有大量的弱酸、弱碱盐 (尤其是高重碳酸盐碱度), 缓冲能力强, 需要投加大量的碱才能使 pH 发生突变。为此, 探索“中老龄”垃圾渗滤液中高氨氮的去除新途径成为亟待解决的问题之一。近年来, 一些

新型生物脱氮工艺 (如厌氧氨氧化工艺) 的出现为低碳、高氨氮垃圾渗滤液的处理提供了可能, 其中稳定的亚硝酸氮积累是该工艺得以正常运行的关键。目前这方面的研究多采用人工配水, 运行条件以控制 pH 值和溶解氧来实现, 试验结果也不尽相同^[1~4]。笔者在不控制体系 pH 值的条件下, 研究了温度、HRT 和溶解氧对亚硝酸型硝化反应器性能的影响, 以期解决“中老龄”渗滤液高浓度氨氮的去除难题。

基金项目: 瑞典国际发展组织 (SDA) — 亚洲区合作项目 (0400239006)

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验所用 SBR 反应器由有机玻璃制成,有效容积为 150 L,采用旋涡式增氧泵曝气,通过曝气砂头向反应器供氧;采用 500 W 的石英加热管加热,以温控装置控制反应温度。SBR 反应器的运行通过时间控制器控制。

1.2 进水水质和接种污泥

以上海老港填埋场 9 年 龄 垃圾 渗 滤 液 为 原 水(水质见表 1),接种污泥取自上海曲阳污水处理厂的二沉池回流污泥。

表 1 原水的水质特征

Tab 1 Characteristics of the raw leachate

指标	COD / (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ - N / (mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ - N / (mg · L ⁻¹)	pH	碱度 / (mg · L ⁻¹)
均值	2 200	250	2 900	50	8.15	12 000

注: 碱度以 CaCO₃ 计。

1.3 运行参数

试验中先后在 (10 ± 5) 和 (25 ± 1) 下进行了反应器的启动研究;启动完成后,分别考察了温度、水力停留时间 (HRT) 和溶解氧 (DO) 对亚硝酸型硝化的影响。整个运行阶段没有对 pH 值和碱度进行调控。SBR 的运行周期为 24 h,其中进水为 0.5 h,曝气为 22 h,沉淀为 1.0 h,排水为 0.5 h。各工况下的运行参数见表 2。

表 2 亚硝酸型硝化系统的运行参数

Tab 2 Operational parameters of nitrification system

工况	运行时间 / d	HRT / d	温度 /	DO / (mg · L ⁻¹)	VSS / (mg · L ⁻¹)
1	25	20	10 ± 5	0.7 ~ 1.1	2 800 ± 200
2	62	20	25 ± 1	0.7 ~ 1.1	2 100 ± 500
3	40	15	25 ± 1	0.7 ~ 1.1	1 800 ± 200
4	28	10	25 ± 1	0.7 ~ 1.1	1 700 ± 200
5	28	10	30 ± 1	0.7 ~ 1.1	1 700 ± 200
6	28	10	35 ± 1	0.7 ~ 1.1	1 700 ± 200
7	25	6	30 ± 1	0.2 ~ 0.6	1 200 ± 200
8	40	6	30 ± 1	0.7 ~ 1.1	1 900 ± 200
9	25	6	30 ± 1	1.2 ~ 1.6	1 700 ± 200
10	25	6	30 ± 1	2.5 ~ 3.0	1 700 ± 200

1.4 分析方法

COD、BOD₅、NH₄⁺ - N、NO₂⁻ - N、NO₃⁻ - N 等指标采用国家标准分析方法测定,pH 和 DO 分别采用便携式 pH 计和溶氧仪测定。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

反应器启动后先在低温下运行了 25 d (工况 1),但没有明显的亚硝酸氮积累,于是通过加热棒和温控仪将温度调至 (25 ± 1) (工况 2),仅 3 d 即出现 (NO₂⁻ - N / NO₃⁻ - N) > 50%,之后其值越来越大,25 d 时达到了 93.5%,44 d 后进入稳定运行阶段,可认为亚硝酸型硝化反应器启动成功。以上结果说明温度是确保亚硝酸型硝化反应器有效运行的先决因素,提高温度 (> 15) 有利于其运行。由于亚硝酸氮的存在会干扰 COD 的测定,因而未对 COD 进行分析。

为进一步研究温度对亚硝酸型硝化反应器处理“中老龄”垃圾渗滤液的影响,在平均氨氮负荷率为 0.170 6 gNH₄⁺ - N / (gVSS · d) 的条件下让反应器依次在温度为 (25 ± 1)、(30 ± 1)、(35 ± 1) 下运行,试验结果见图 1 (图中数据均为稳定运行时的平均值,下同)。

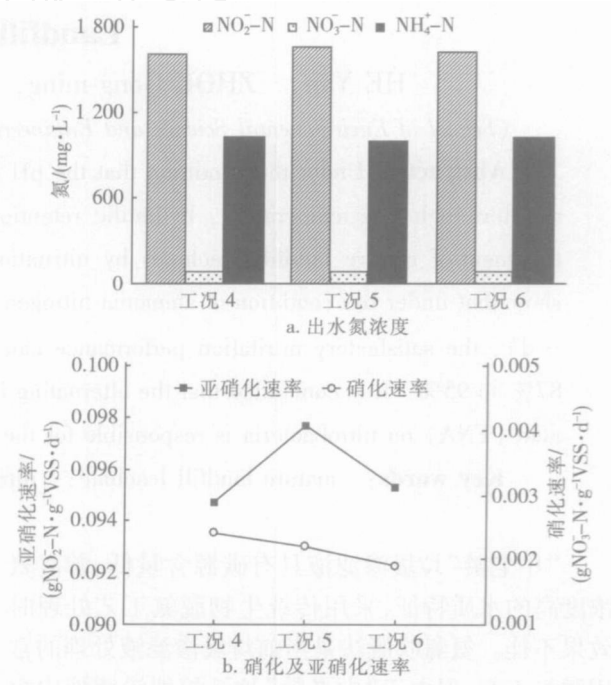


图 1 温度对反应器运行效果的影响

Fig 1 Influence of temperature on operational performance

从图 1 可以看出,工况 5 下体系的亚硝化速率高达 0.097 7 gNO₂⁻ - N / (gVSS · d),硝化速率为 0.002 2 gNO₃⁻ - N / (gVSS · d);当提高温度至 (35 ± 1) 时,亚硝化速率反而降至 0.095 3 gNO₂⁻ - N / (gVSS · d),硝化速率降到 0.001 9 gNO₃⁻ - N /

($\text{gVSS} \cdot \text{d}$)。总的来说,当温度为 $25 \sim 35$ 时其对亚硝酸盐型硝化反应器的运行没有明显的影响。

温度对亚硝酸盐型硝化反应器的影响主要是通过影响两类硝化菌的生理活性和体系中底物(氨氮和亚硝酸盐)在水溶液中的形态分布来实现,目前关于温度对亚硝酸盐型硝化的影响仍存在着分歧。本研究表明,在温度为 (10 ± 5) 时,两类硝化菌的生理活性都受到了抑制;当温度提高到 $25 \sim 35$ 时,温度对亚硝酸盐氮积累的影响并不明显,该现象可以解释为:亚硝酸盐菌随温度增加而提高的活性被体系中增强的底物抑制水平所抵消。工况 4、5、6 的初始游离氨(FA)浓度分别为 38.9 、 50.7 和 75.2 mg/L ,相应的出水游离亚硝酸盐(FNA)浓度分别为 0.39 、 0.51 和 0.44 mg/L ,据此可认为体系中亚硝酸盐氮的积累主要是由于 FA 和 FNA 对硝酸菌的交替抑制作用所引起。因而有关温度对亚硝酸盐型硝化影响的分歧,本质上归因于抑制性底物(FA 和 FNA)对两类硝化菌抑制浓度范围的不同。FA 和 FNA 对两类硝化菌的抑制浓度范围取决于反应器的运行条件,如污泥浓度和驯化方式等。在本试验条件下,建议将温度设定在 $25 \sim 30$ 为宜。

2.2 HRT的影响

考虑到 HRT 与氨氮负荷率之间的相关性,考察了 HRT 对亚硝酸盐型硝化的影响,结果见图 2。4 种工况的氨氮负荷率分别为 0.069 、 0.107 、 0.170 和 $0.284 \text{ gNH}_4^+ - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$ 。根据上述研究结果,工况 8 与其他工况之间的温度差异对亚硝酸盐型硝化的影响可以忽略。由图 2 可见,随着 HRT 的减少,体系的亚硝化速率从 0.033 到 $0.136 \text{ gNO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$ 增加到 $0.136 \text{ gNO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,而硝化速率则变化不大,基本维持在 0.002 到 $0.003 \text{ gNO}_3^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$ 左右,说明硝酸菌的活性受到了严重抑制。

碱度在硝化过程中起着缓冲酸化和维持硝化菌生长的作用。随着 HRT 的减少(即氨氮负荷率的增加),亚硝化速率不断增加。这表明,在 HRT 相对亚硝酸盐菌增殖时间富足的条件下,体系内的碱度是亚硝酸盐氮积累的限制因素。文献中也有相似的报道,如 Fux 等认为系统出水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值取决于进水碱度/ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值^[5],Wett 和 Rauch 则强调系统内碱度是影响高氨氮废水硝化的关键因素^[6]。目前关于 FNA 对两类硝化菌的影响还存在

分歧,G Ruiz 等认为两类硝化菌的活性都受到 FNA 的抑制^[4]。笔者的研究结果表明,当 $\text{pH} < 6.5$ 时,亚硝酸盐氮的积累量迅速下降,硝酸盐氮的积累量几乎为零,说明 FNA 对两类硝化菌均存在抑制作用,但对硝酸菌的抑制作用更强烈。由于反应器内的碱度随着 HRT 的减少而增加,因而在 HRT 相对较低的条件下,体系可以为亚硝酸盐氮的积累提供更好的缓冲环境。

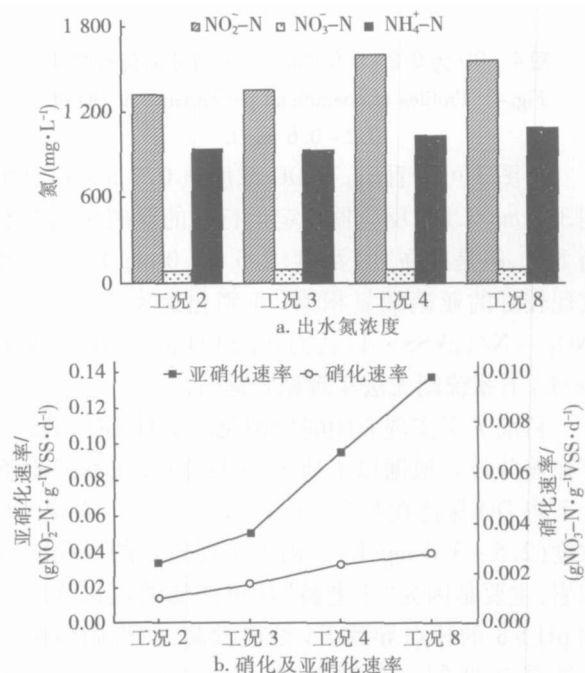


图 2 不同 HRT 下的反应器运行效果对比

Fig 2 Comparison of operational performance at different HRTs

2.3 DO 的影响

在平均氨氮负荷率为 $0.284 \text{ gNH}_4^+ - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$ 的条件下考察了 DO 浓度对反应器运行的影响(工况 7~10),结果见图 3、4。

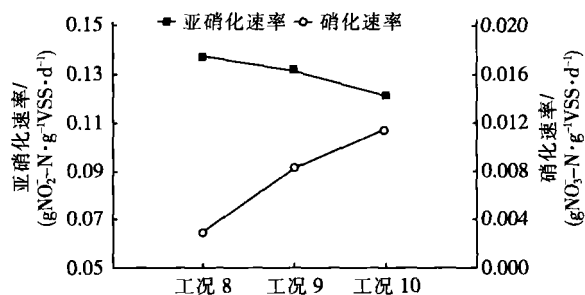


图 3 不同 DO 浓度下反应器的运行效果对比

Fig 3 Comparison of operational performance at different DO levels

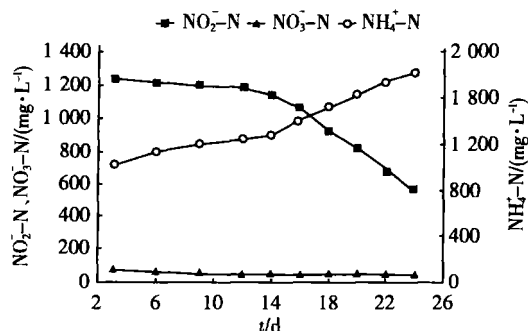


图 4 DO 为 0.2~0.6 mg/L 时反应器的运行性能

Fig 4 Profiles of operational performance at DO of 0.2 - 0.6 mg/L

由图 3 可以看出,当 DO 浓度从 0.7 mg/L 增加到 3.0 mg/L 时,反应器稳定运行时的亚硝化速率不断下降,但是在高 DO 浓度 (2.5~3.0 mg/L) 下仍可实现较好的亚硝酸氮积累 [亚硝化速率为 0.121 5 gNO₂⁻-N/(gVSS·d)];而在低 DO 浓度 (0.2~0.6 mg/L) 下系统则无法实现稳定运行。

目前关于实现亚硝酸盐型硝化的最佳 DO 浓度也存在着分歧。根据以上研究结果可知,在本试验条件下将 DO 保持在 0.7~1.1 mg/L 为宜。在高 DO 浓度 (2.5~3.0 mg/L) 下仍可实现较好的亚硝酸氮积累,主要是因为“中老龄”垃圾渗滤液氨氮浓度高和 pH>8 的特点导致 FA 浓度较高,使得硝酸菌的活性受到抑制。在过低的 DO 浓度 (0.2~0.6 mg/L) 下,由于高 FA 和低 DO 的双重抑制作用,使得两类硝化菌的活性都受到严重的抑制,从而导致亚硝酸盐型硝化反应器运行的恶化。由此可见,虽然 DO 是影响亚硝酸氮积累的重要因素,但在实现这一特定水质的亚硝酸氮积累过程中其并不是主导因素。亚硝酸氮积累的最佳 DO 浓度往往因所处理水质、处理工艺和运行条件等的不同而不同。

3 结论

在不控制体系 pH 值的条件下, SBR 反应器能实现稳定的亚硝酸氮积累,这是因为“中老龄”垃圾渗滤液中游离氨氮浓度高和 C/N 值低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亚硝酸氮的自给。

温度是亚硝酸盐型硝化反应器有效运行的先决因素,提高温度 (>15℃) 有利于亚硝酸盐型硝化反应器的运行,但是当温度达到 25~35℃ 时其对亚硝酸氮积累无明显影响。

在 HRT 相对亚硝酸菌增殖时间富足的条件下,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 值的变化引起 FA 和 FNA 浓度的变化来实现。

DO 是影响亚硝酸氮积累的重要因素,但实现这一特定水质的亚硝酸氮积累的主导因素是体系中 FA 和 FNA 对硝酸菌的交替抑制作用。控制因素的确定不仅要从亚硝酸菌和硝酸菌不同的动力学特性出发,而且要结合水质特点、处理工艺和运行条件来考虑。

参考文献:

- [1] Ciudad G, Rubilar O, Munoz P, *et al* Partial nitrification of high ammonium concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process[J]. *Process Biochem*, 2005, 40 (5): 1715 - 1719.
- [2] Wang J L, Yang Ning Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions[J]. *Process Biochem*, 2004, 39 (10): 1223 - 1229.
- [3] Yoo H, Ahn K, Lee H, *et al* Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently aerated reactor[J]. *Water Res*, 1999, 33 (1): 146 - 154.
- [4] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of waste water with high ammonia concentration [J]. *Water Res*, 2003, 37 (6): 1371 - 1377.
- [5] 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[J]. *J Biotechnol*, 2002, 99 (3): 295 - 306.
- [6] Wett B, Rauch W. The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater[J]. *Water Res*, 2003, 37 (5): 1100 - 1110.

作者简介: 何岩 (1978 -), 女, 河南漯河人, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制。

电话: (021) 65988162

E-mail: heyuan1996@citiz.net

收稿日期: 2006 - 10 - 19