

短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 垃圾渗滤液的研究

李军^{*1}, 彭锋¹, 何建平², 刘红², 孟光辉², 王磊¹, 陈刚¹, 杜文³, 金永祥¹

(1. 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 100022; 2. 北京市城市节约用水管理中心, 北京 100036; 3. 北京市六里屯卫生填埋场, 北京 100094)

摘 要: 针对本试验垃圾渗滤液的水质特点和传统生物脱氮工艺存在的问题, 结合目前国内外在该方向的研究现状, 提出短程硝化反硝化处理垃圾渗滤液的新工艺。通过控制曝气池内溶解氧 (DO) 浓度平均在 2.0 mg/L, 温度 30℃, 实现了稳定的亚硝氮积累和较高的氨氮去除率, 亚硝化率 $[\text{NO}_2^- \cdot \text{N} / (\text{NO}_2^- \cdot \text{N} + \text{NO}_3^- \cdot \text{N})]$ 和氨氮去除率分别维持在 82% 和 85% 左右。试验结果表明, 该工艺与传统生物脱氮工艺相比, 污泥负荷明显增加, 耗氧量和反硝化所需碳源减少, 反硝化效率和速率明显提高, 从而总氮去除率也显著提高。

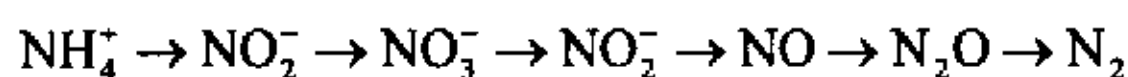
关键词: 生物脱氮; 垃圾渗滤液; 短程硝化反硝化

1 引言

原生垃圾渗滤液经厌氧处理后, 由于大部分易降解有机物被降解掉, 而且有机氮化合物经氨化作用转化为氨氮, 使氨氮浓度升高而导致 C/N 比偏低, 采用常规的生物脱氮工艺总氮去除率较低^[1]。

采用 A/O 工艺处理垃圾渗滤液时, 常常由于缺氧池内碳源不足, 反硝化不完全, 部分 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 仅转化为 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 而没有被进一步还原为 N_2 , 而这部分 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 在好氧池内又被氧化为 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$, 这样就无谓的增加了碳源和氧气的消耗量, 使得水力停留时间加长, 而总氮去除率并没有提高。

如果能控制硝化阶段 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 长久稳定地积累, 并在缺氧池内脱除 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$, 则既可减少好氧池内氧的消耗量, 又可减少缺氧池内反硝化所需碳源, 从而提高反硝化速率和总氮去除率^[2]。下式所示为传统硝化反硝化和有亚硝氮积累的短程硝化反硝化。



实现短程硝化的关键是使硝化过程终止于亚硝氮阶段, 这不仅需要抑制亚硝氮的氧化, 还要使氨氧化不受影响。影响亚硝氮积累的因素主要有温度、DO、pH、游离氨 (FA) 浓度、污泥龄和有害物质等。从实际可行性和经济合理性两方面考虑, 本文作者主要考查 DO 和温度对氨氮去除和亚硝氮积累的影响。

2 试验装置及试验条件

2.1 试验装置及工艺流程特点

如图 1, 本试验模型由缺氧 (A) — 好氧 (O) 生物反应器和竖流式沉淀池组成, 材质为有机玻璃。A/O 生物反应器分二个廊道, 每个廊道长 118 cm、宽 21 cm, 高 72 cm, 有效水深 51 cm, 有效容积 116 L。沿池长方向上每隔 19.6 cm 设置一对竖直向插槽, 并配以相应的隔板, 可以将整个反应器沿池长方向分成若干个小格, 在每个隔板上开一个直径为 25 mm 的圆孔, 安放时使相邻圆孔上下交错, 有助于整个反应器内形成推流。

本试验缺氧段与好氧段的容积比为 1:3, 且缺氧段与好氧段的容积比可由隔板调节。采用温控仪和若干电加热棒控制水温, 通过气泵向好氧池中曝气, 最大曝气量 230 L/min, 曝气量大小可以通

过流量计调节, 缺氧池中装有污泥搅拌设备用于保持泥水混合均匀。进水、污泥和硝化液回流分别用二台蠕动泵控制。

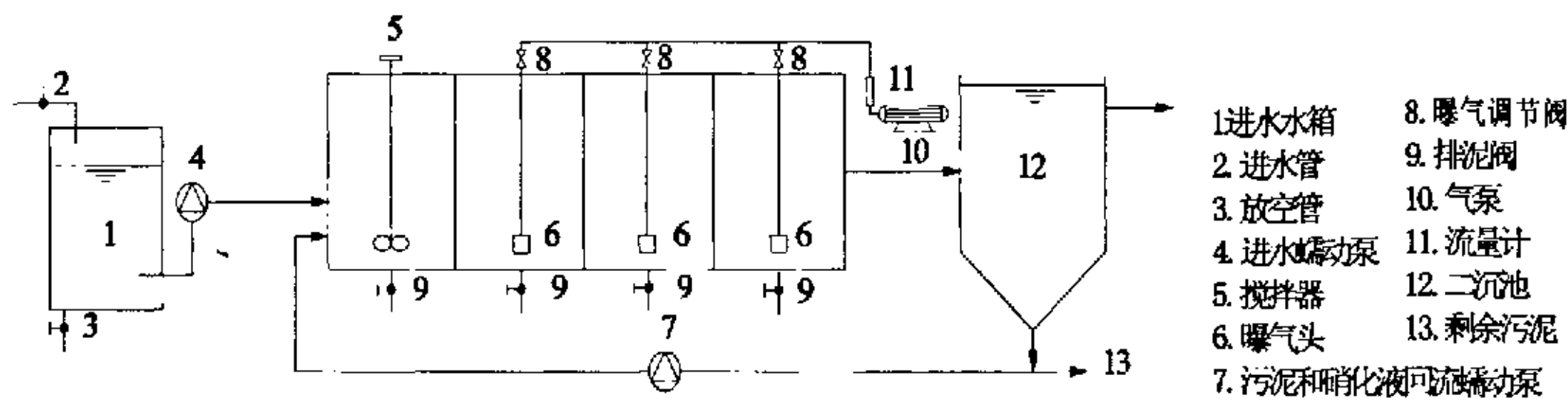


图 1 试验流程示意图

本工艺流程的特点: ① 采用前置反硝化, 优先保证了碳源的利用, 不但有利于反硝化, 不会因过高的有机物浓度对后续自养硝化菌产生影响, 而且由于反硝化产生碱度, 硝化需要碱度, 有利于硝化的顺利进行^[3]; ② 按短程硝化反硝化运行, 此工艺可节省 25% 的供氧量和 40% 的反硝化碳源需要量^[4]; ③ 改变传统的污泥和硝化液各自回流至缺氧段的做法, 采用污泥和硝化液一起回流至缺氧段, 这样降低了运行费用, 避免了内循环硝化液中的溶解氧对反硝化进程的影响。

2.2 试验条件与分析方法

试验用水由前段 UASB (上流式厌氧污泥床) 厌氧出水和原生渗滤液按一定比例混合得到, 试验用水水质如表 1 所示。

表 1 试验用水水质

指标	数值	指标	数值
COD (mg/L)	2500 ~ 6000	TN (mg/L)	1200 ~ 2400
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	1000 ~ 2000	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	0 ~ 5
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	0 ~ 5	碱度 (mg/L)	9000 ~ 15000
水温 (°C)	5 ~ 20	pH	7.5 ~ 8.4

水质分析方法按国家环保总局编《水和废水监测分析方法(第四版)》。COD 用重铬酸钾法; TN 采用 JENA 分析仪进行测定。NH₄⁺-N 采用纳氏试剂光度法; NO₃⁻-N 采用麝香草酚分光光度法; NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; 碱度采用电位滴定法; 水温采用水温计法; pH 值采用玻璃电极法; MLSS 采用重量法; DO 采用便携式溶解氧仪法^[5]。

3 试验运行效果与分析讨论

3.1 硝化污泥的培养

接种污泥取自北京市某垃圾填埋厂渗滤液处理系统的好氧池, 培养阶段每天都接种污泥, 采用逐步增大负荷的方法培养。在开始阶段, 控制反应器内水温 30℃, 好氧池内 DO 浓度平均 3.5 mg/L^[6]。通过提高进水氨氮浓度和减小水力停留时间 (HRT)。经过 24 天的培养, 氨氮的容积负荷从 0.18 kg NH₄⁺-N/m³·d 逐步增大到 1.58 kg NH₄⁺-N/m³·d, 当氨氮的容积负荷达到 1.58 kgNH₄⁺-N/m³·d 时, 同时测定氨氮的去除率, 此时氨氮的进水浓度达到 1473 mg/L, 而出水浓度 58 mg/L, 达到了 96% 的氨氮去除率, 污泥浓度 (MLSS) 达到 4.0 g/L, 认为污泥已经培养成熟。由于硝化污泥培养阶段 DO 浓度平均保持在 3.5 mg/L, 因此, 出水中亚硝氮浓度很低, 不超过 10 mg/L。如图 2 所示。

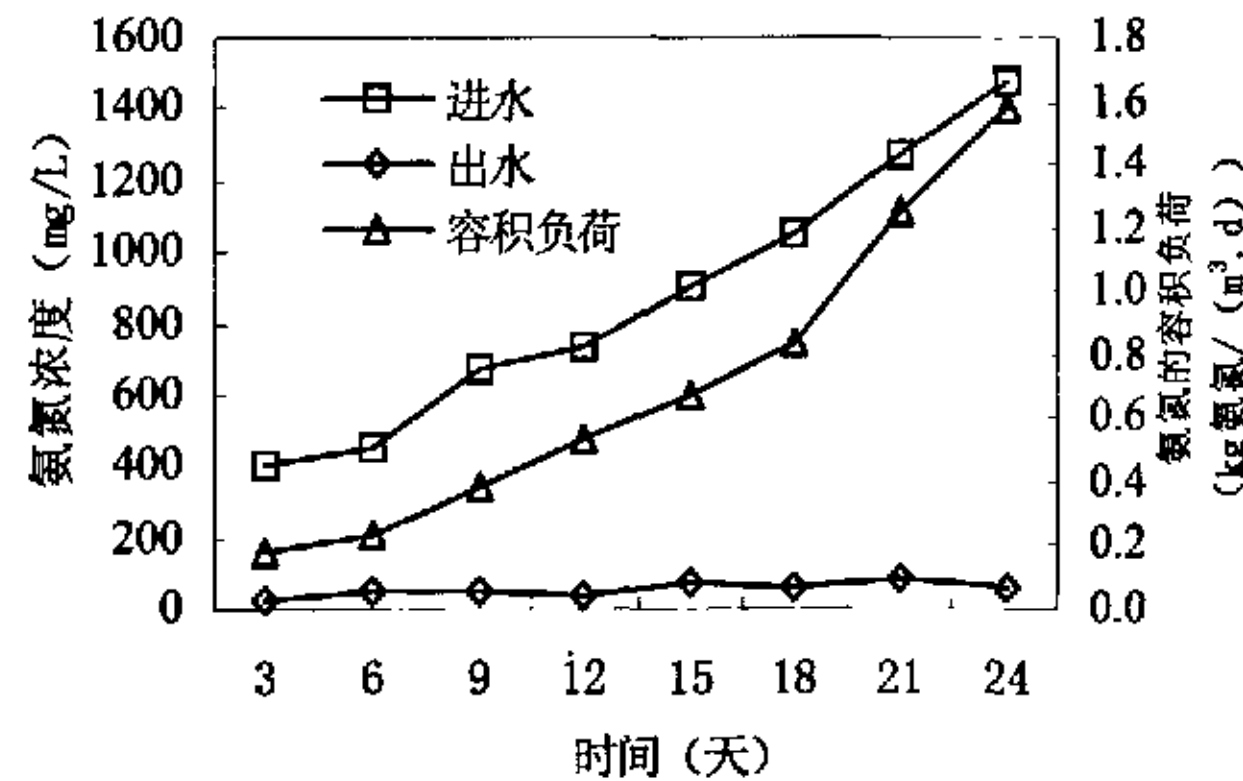


图 2 硝化污泥培养阶段进、出水氨氮浓度和氨氮的容积负荷变化情况

图 3 说明了硝化污泥培养阶段曝气池内 MLSS 和 SVI 的变化情况。一旦污泥浓度达到 4 gSS/L 时，为了保持污泥浓度稳定，进行定期排泥。

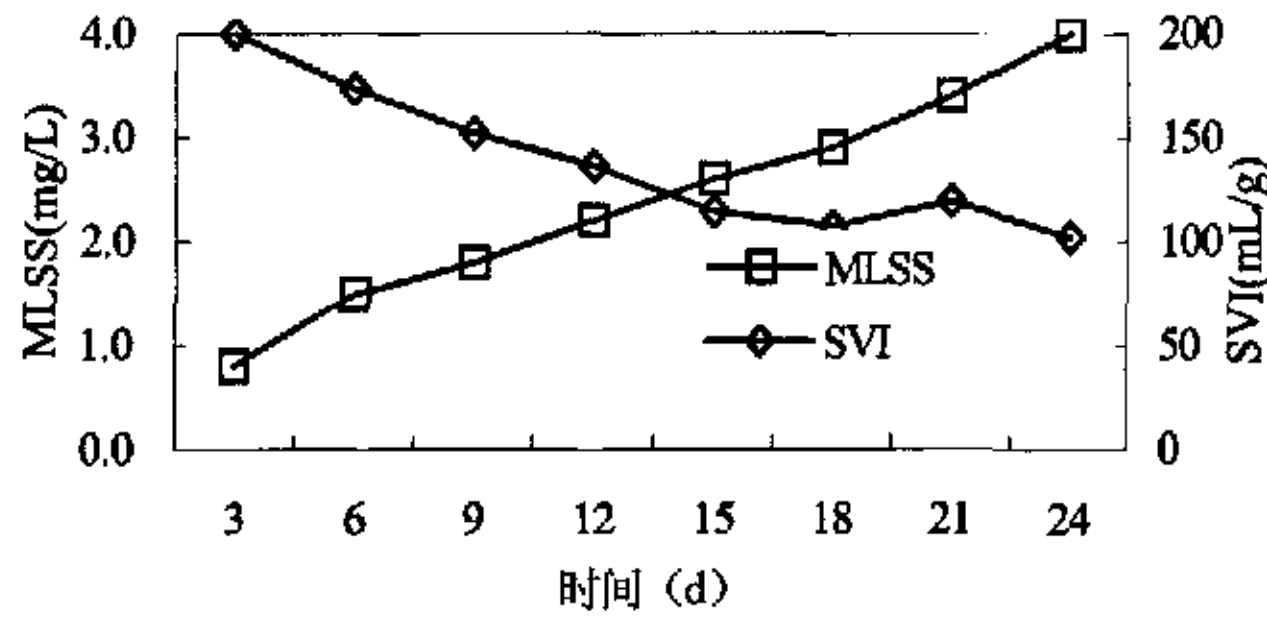


图 3 硝化污泥培养阶段曝气池内 MLSS 和 SVI 的变化

3.2 DO 对曝气池内氨氮去除率和亚硝化率的影响

当硝化污泥培养成熟后，在保持温度为 30℃，曝气池进水氨氮平均浓度 450 mg/L（由于污泥和硝化液回流的稀释作用），进水 COD 平均浓度 2000 mg/L 左右（由于稀释作用和缺氧段反硝化已消耗约 60% 的 COD），氨氮的容积负荷在 0.6~1.0 kgNH₄⁺-N/m³·d 条件下，改变 DO 浓度来考察 DO 对氨氮硝化和亚硝氮积累的影响，定义亚硝化率为 NO₂⁻/(NO₂⁻+NO₃⁻)，结果见图 4。当 DO 平均浓度在 1.0 mg/L 时，亚硝化率达到最大，但是在该浓度下，氨氮的去除受到影响。因此，选择曝气池内 DO 平均浓度 2.0 mg/L，这样既促进了亚硝氮的积累，又能保持较高的氨氮去除率，此时的亚硝化率和氨氮去除率分别为 82% 和 85%。

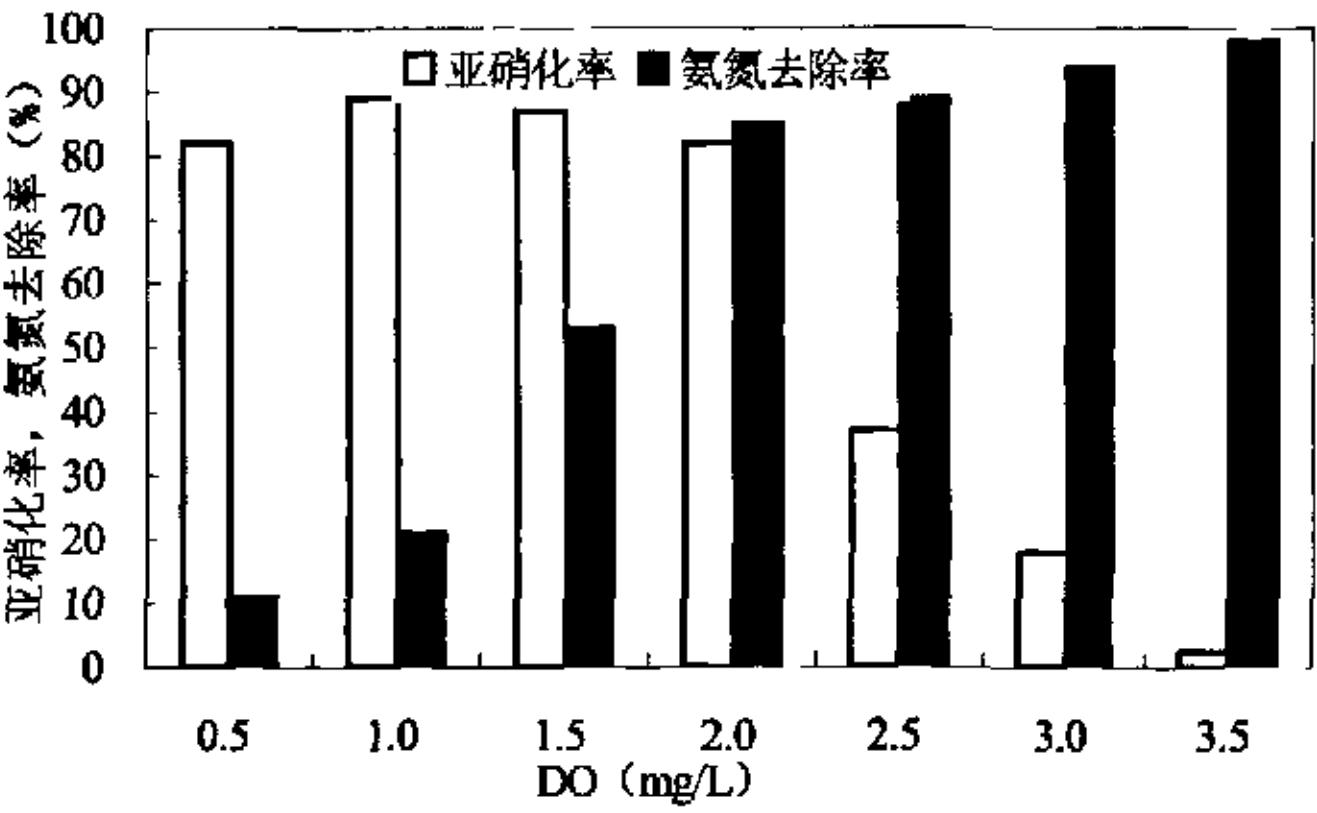


图 4 不同 DO 浓度下曝气池内氨氮去除率和亚硝化率情况

3.3 不同温度对硝氮、亚硝氮平均生成速率的影响

为了考察不同温度对硝氮、亚硝氮平均生成速率的影响, 此时关闭进水泵和回流泵, 在不同温度条件下, 都采用 SBR 式的运行工况, 每次先将曝气池的上清液排空, 然后一次性将曝气池加水至有效水深, 此时氨氮浓度 1200 mg/L, COD 浓度 3000 mg/L, 控制曝气池内平均 $DO=2.0$ mg/L, 污泥浓度 4.0 g/L, 分别在 10、15、20、25、30、35、40、45℃ 的条件下, 且工况运行稳定后计算硝氮、亚硝氮平均生成速率, 如图 5 所示。

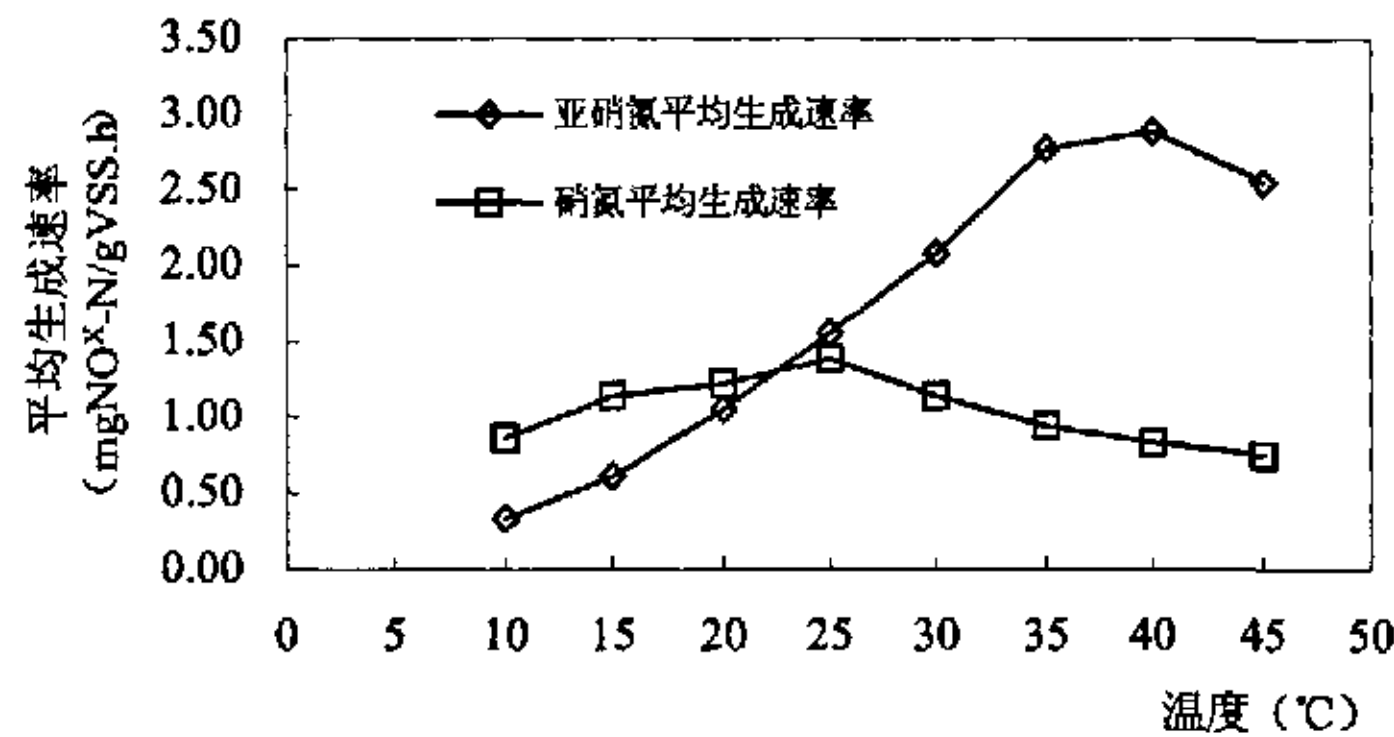


图 5 温度与硝氮、亚硝氮平均生成速率关系曲线

由图 6 可见, 在 10~22℃ 时, 亚硝氮平均生成速率小于硝氮, 说明硝酸菌没有得到抑制, 不能形成较高的亚硝氮积累; 当温度继续升高到 35℃, 亚硝氮平均生成速率明显大于硝氮, 说明在该温度范围内, 硝酸菌得到了抑制, 有利于亚硝氮的积累。SBR 工艺处理垃圾渗滤液的试验中^[7], 短程硝化的温度控制在 30~35℃ 时, 取得了较好的亚硝氮的积累, 这与本试验结论相近。由图 6 知, 当温度超过 40℃ 时, 亚硝氮和硝氮的平均生成速率都降低。所以温度并非越高越好, 温度超过 40℃ 时会导致硝化菌反应速率下降; 另外, 废水升温需要能量, 温度越高, 能耗越大, 综合考虑各种因素, 本工艺短程硝化的温度控制在 30~35℃ 为宜。

3.4 曝气池内稳定运行的情况

图 6 说明了反应器在温度 30℃、进水 COD 4000~6000 mg/L、氨氮 1100~1800 mg/L、水力停留时间 72~96 h、污泥和硝化液回流比为 3、曝气池内 DO 1.5~2.5 mg/L、氨氮的容积负荷 0.6~1.0 $kgNH_4^+-N/m^3 \cdot d$ 的条件下, 进水氨氮浓度和曝气池末端氨氮、硝氮和亚硝氮浓度的情况。在整个阶段中, 出水中氨氮浓度相对较低, 基本上不超过 200 mg/L, 在第 81 天时, 由于此前一段时间曝气管漏气, 出水中氨氮浓度达到了 287 mg/L。整个阶段中, 不仅氨氮得到较高的去除, 而且保持了稳定的亚硝氮积累, 且积累率高达 83% 左右。这说明了硝酸菌的活性得到了成功的抑制, 因此, 控制 DO 浓度和温度是实现稳定短程硝化的有效方法。

3.5 碳源分析

反硝化反应是在缺氧池内进行, 为了保证反硝化反应的顺利进行, 需要足够的有机物作为反硝化菌还原硝态氮的碳源, 一般认为, 当缺氧池内污水中 $COD/NO_x^- - N > 5 \sim 7$ 时, 即可认为碳源充足, 勿需外加碳源^[8]。本试验用水的 C/N 偏低, 采用亚硝酸盐进行反硝化, 可以发现无论是碳源的消耗量, 还是反硝化的速率, 都比以硝酸盐进行反硝化占有优势。

为了分别考察以亚硝氮为主和以硝氮为主的反硝化的反应速率和碳源消耗量的差别, 本工况采用 SBR 式的工艺实现, 关闭进水泵和回流泵, 并堵塞缺氧段和好氧段交界处隔板上的圆孔, 以阻止

缺氧段和好氧段溶液相互混合。将曝气池末端的硝化液一次性加入缺氧池内，同时将高浓度有机废水一次性加入缺氧池内作为反硝化的外加碳源，混匀缺氧池内的污泥和硝化液，如图 7，在缺氧段温度 30℃、缺氧段内亚硝氮浓度平均为 1045 mg/L，硝氮浓度平均为 95 mg/L，COD 浓度平均为 4376 mg/L 的条件下（此时 $COD/NO_x=3.84$ ），经过 12 小时，缺氧段内的亚硝氮、硝氮和 COD 浓度依次为 108、37、1479 mg/L，COD 去除率为 66.2%，亚硝氮去除率 89.7%，取得了较好的反硝化效果。

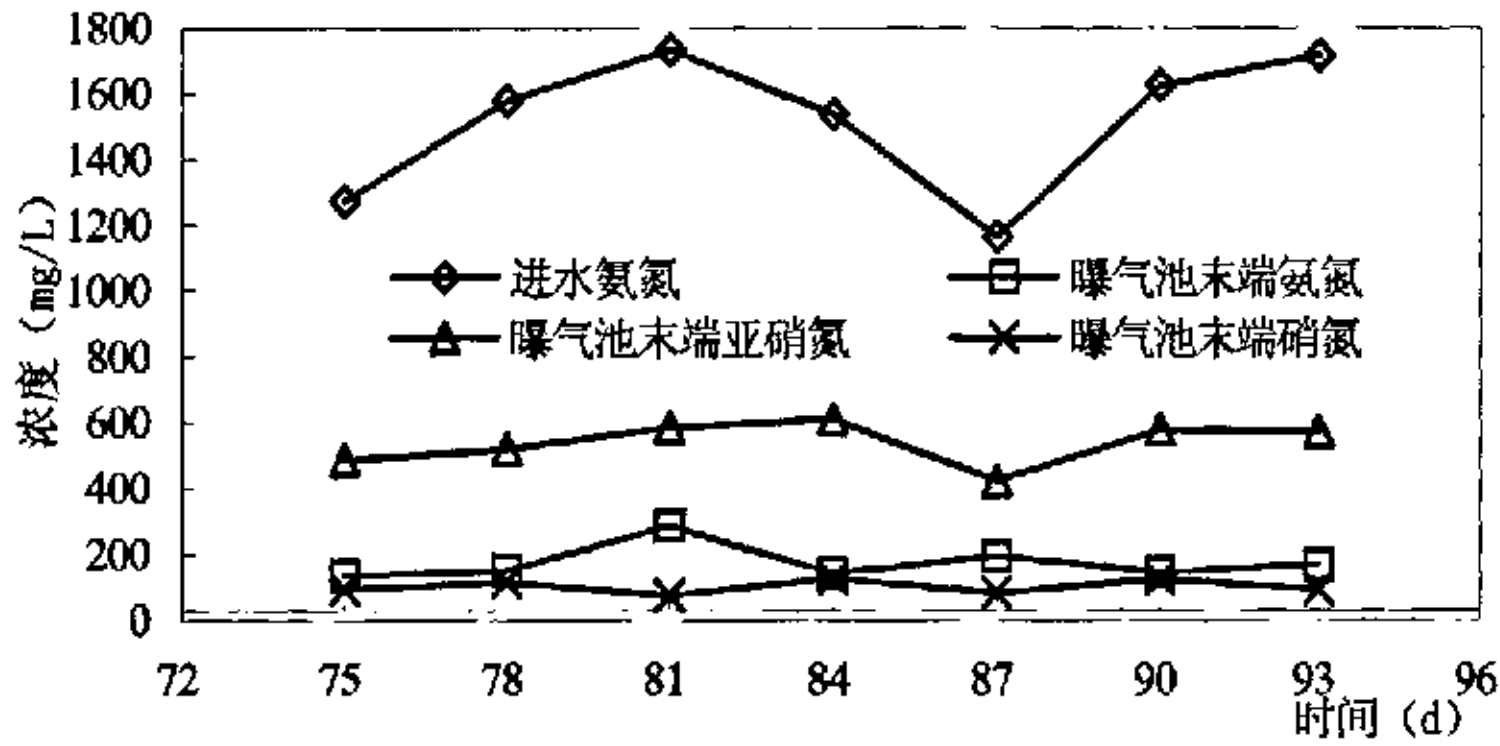


图 6 在 DO 为 2.0 mg/L 的条件下进、出水氨氮浓度和出水中硝氮和亚硝氮浓度

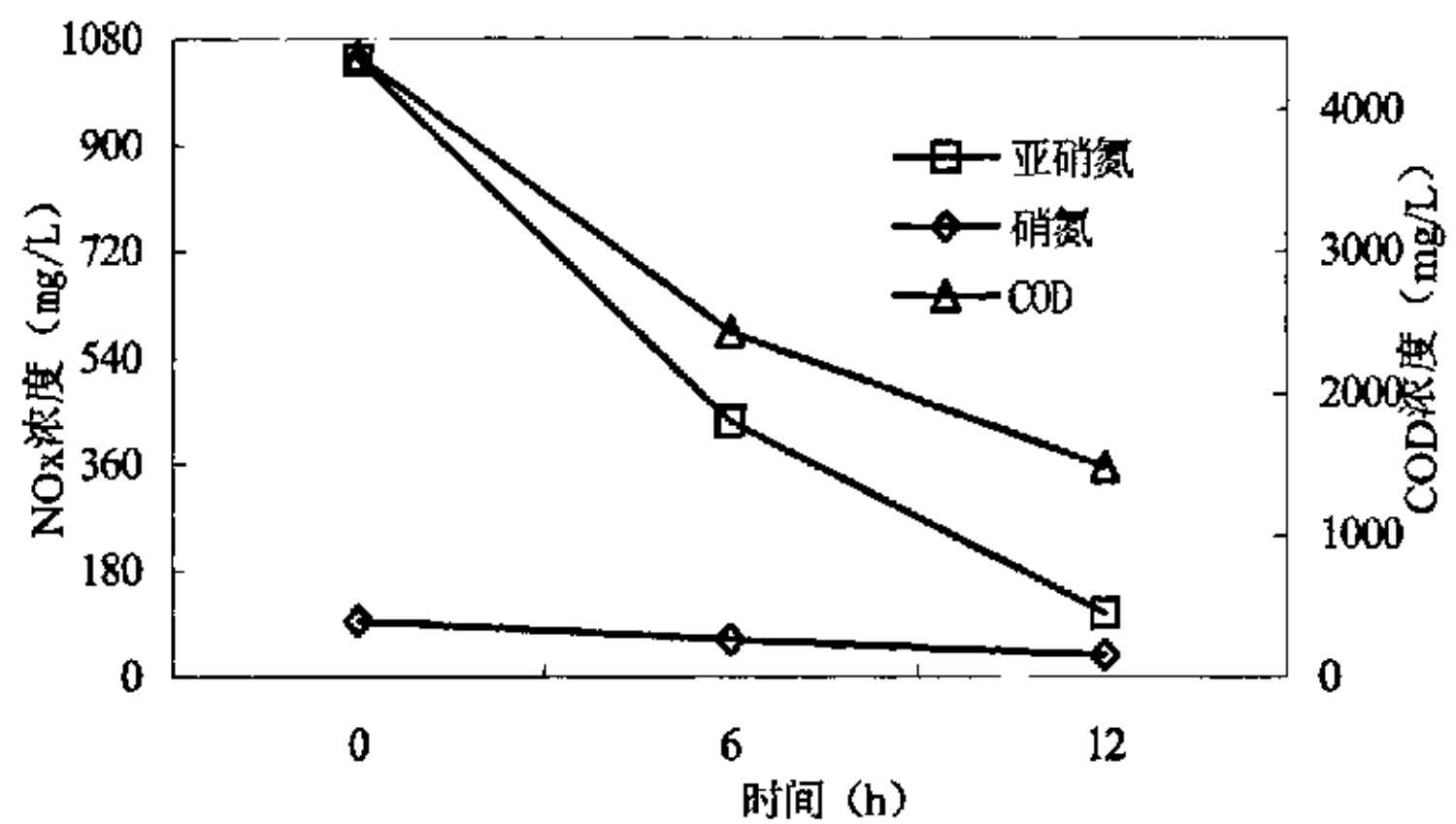


图 7 以亚硝氮为主的反硝化效果图

而在同样条件下，采用以硝氮为主的反硝化时，此时的以硝氮为主的硝化液由曝气池延时过量曝气得到，如图 8 所示，在温度 30℃ 的条件下，缺氧段内亚硝氮平均浓度为 78 mg/L，硝氮平均浓度为 1073 mg/L，COD 平均浓度为 4439 mg/L（此时 $COD/NO_x=3.86$ ），经过长达 30 小时后，缺氧段内的亚硝氮、硝氮和 COD 浓度依次为 126、339、1438 mg/L，其中亚硝氮浓度升高是由于硝氮反硝化不完全造成的，此时 COD 去除率 67.6%，但硝氮去除率只有 68.4%，可见反硝化非常不完全，而且反应时间还很长。由以上可以看出，在 COD/NO_x 和污泥浓度 ($MLSS=6.0$ g/L) 几乎相同的情况下，以亚硝氮为主的反硝化时，每利用 1 g 亚硝氮反硝化，消耗 2.91 gCOD；而以硝氮为主的反硝化时，每利用 1 g 硝氮反硝化，消耗 4.37 gCOD，因此以亚硝氮为主的反硝化比以硝氮为主的反硝化节省约 33.4% 的碳源，而且反应速率更快。

3.6 回流比的确定

回流比是缺氧—好氧生物脱氮工艺的重要运行参数之一。通过回流，将硝态氮返回到缺氧池中进行反硝化，以达到脱氮的目的。因此，总氮去除率与回流比的大小有关。理论上，总氮 (TN) 去除率与回流比的关系为： $\eta_{TN}=R/(1+R)$ ，式中 R 为回流比， η_{TN} 为总氮去除率，显然 R 越大，总氮去

除率越高, 但实际上由于受缺氧段反硝化菌数量的限制以及过大的回流比将导致亚硝氮在缺氧段内的有效停留时间缩短, 所以一味的增加回流比并不一定能提高脱氮率, 应根据具体情况确定最佳回流比 $R^{[9]}$ 。

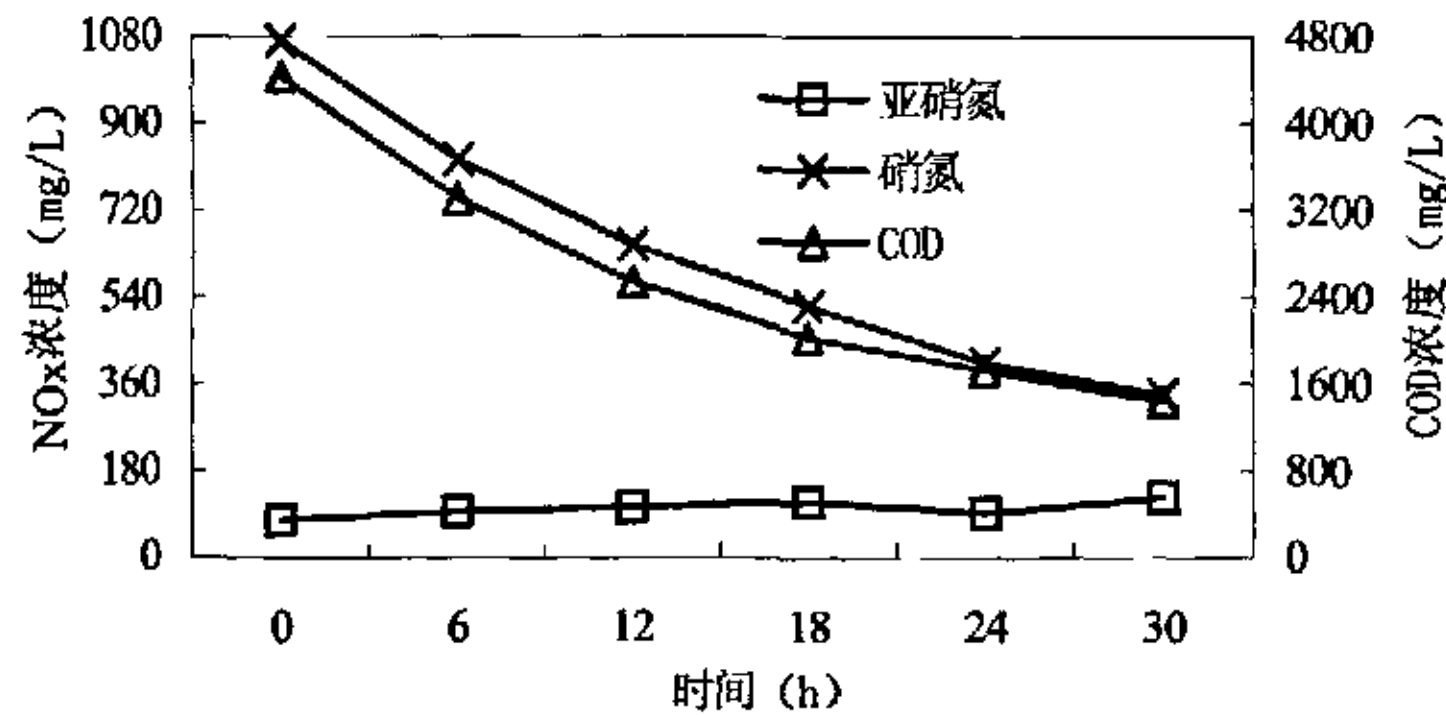


图 8 以硝酸盐为主的反硝化效果图

根据前期试验的结果, 通过控制进水的 COD/TN 为 5 左右, 在水温 30°C 的条件下, 考察不同的回流比对总氮去除率的影响, 结果见图 9, 当回流比在 1~4 时, 总氮去除率随回流比的增大而增大, 但回流比到 4 以后, 总氮去除率随回流比的增大而无明显变化, 基本稳定在 60% 左右, 因此确定本试验的回流比为 4。

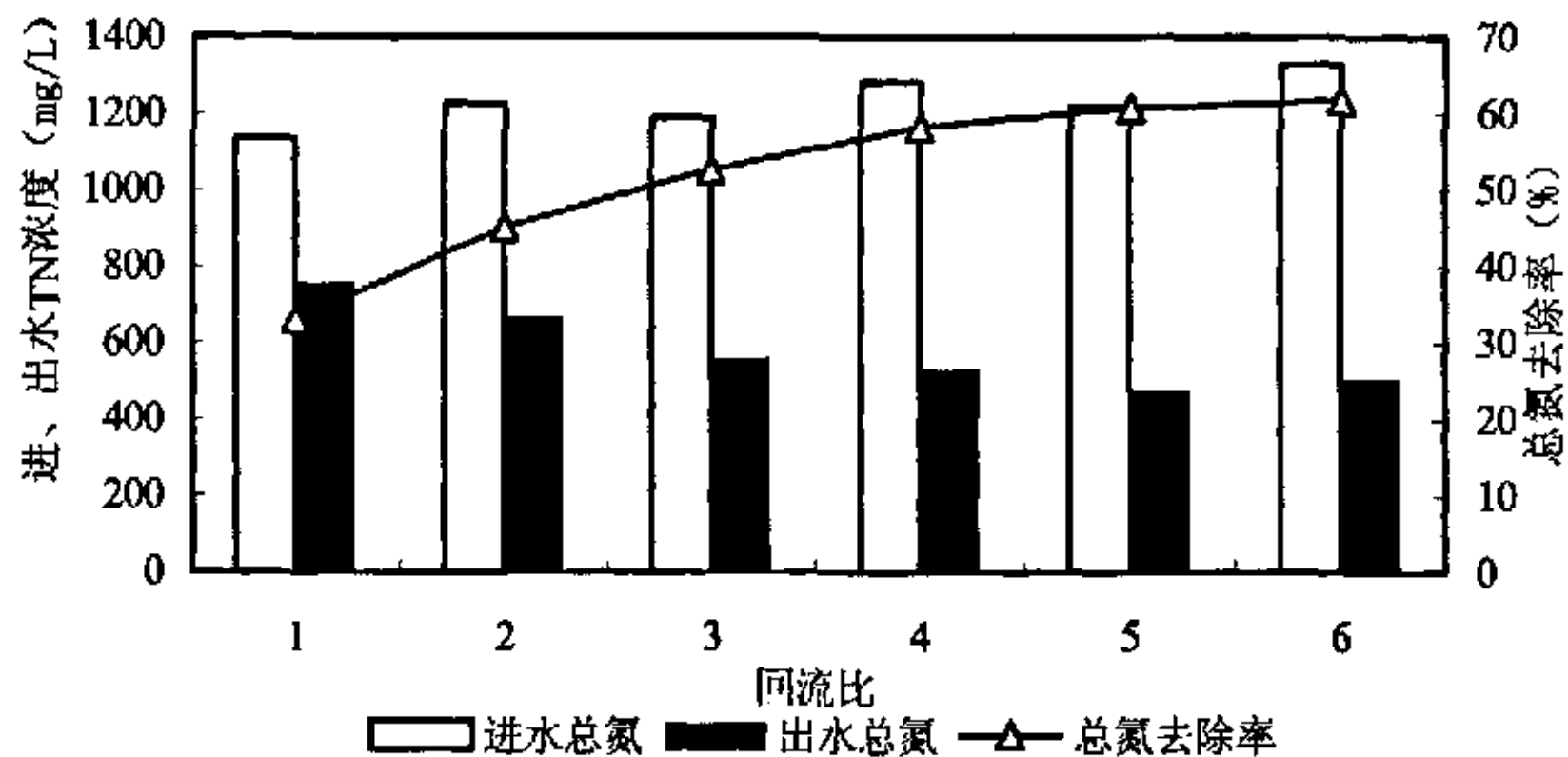


图 9 总氮去除率与回流比变化曲线

3.7 系统运行稳定后氨氮、亚硝氮和硝氮沿程变化情况

在进水 COD/TN 为 5, 曝气池内温度为 30°C , 氨氮的容积负荷 $1.0 \text{ kgNH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3\cdot\text{d}$, DO 为 2.0 mg/L 左右, 污泥和硝化液的回流比为 4 的条件下, 系统内氨氮、亚硝氮和硝氮沿程变化情况如图 11。

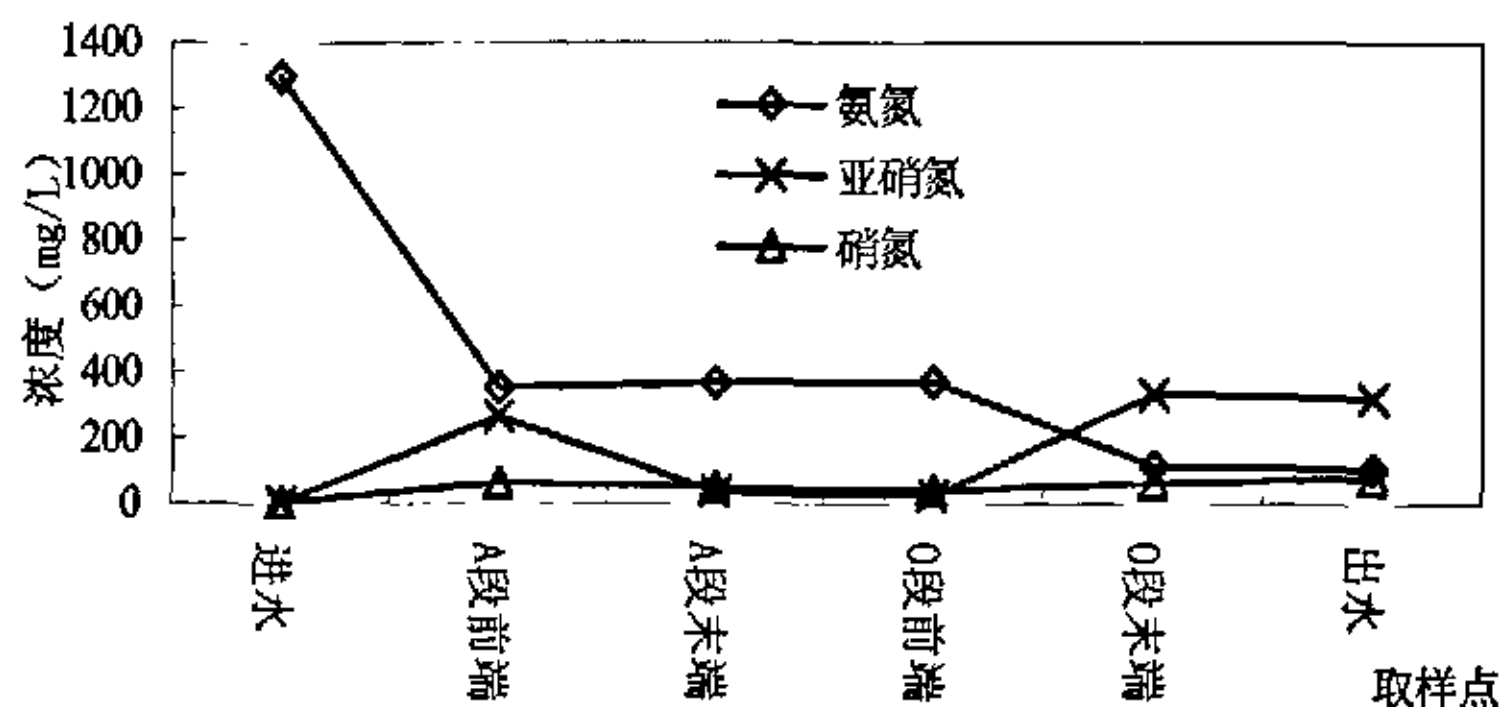


图 11 系统内氨氮、亚硝氮和硝氮沿程变化。

此时进水 COD、氨氮和总氮浓度分别为 6327、1295 和 1380 mg/L, 而出水 COD、氨氮、总氮、亚硝氮和硝氮浓度分别为 1209、104、537、320 和 78 mg/L, COD 和总氮去除率分别为 80.8%和 61%, 实现了同时脱氮和除 COD 的目的。

4 结论

① 采用 A/O 工艺处理高氨氮、低 C/N 的垃圾渗滤液时, 在温度 30 ~ 35℃, 曝气池内 DO 保持在 2.0 mg/L 左右, 氨氮的容积负荷 $0.6 \sim 1.0 \text{ kgNH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 的条件下, 实现了稳定且较高的亚硝化率和氨氮去除率, 亚硝化率和氨氮去除率分别为 82%和 85%。

② 此工艺连续运行时, 在进水 COD/TN 为 5, 污泥和硝化液的回流比为 4 的条件下, 此时 COD 和总氮去除率分别为 80.8%和 61%, 实现了同时脱氮和除 COD 的目的。

③ 缺氧段采用 SBR 的运行方式时, 分别以亚硝氮和硝氮为主硝化液进行反硝化, 在 $\text{COD}/\text{NO}_x=3.84$ 的情况下, 以亚硝氮为主的反硝化比以硝氮为主的反硝化节省约 33.4%的碳源, 而且反硝化更加彻底、反应速率更快。

参考文献

- [1] 王宝贞. 水污染治理新技术: 新工艺、新概念、新理论[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 11-20
- [2] G.Ciudad. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 1715-1719
- [3] 张自杰. 排水工程一下册—第四版[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000. 308-315
- [4] Ivan Mahne. Nitrification/denitrification in nitrogen high-strength liquid wastes [J]. Wat. Res, 1996, 30(9): 2107-2111
- [5] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989, 362-368.
- [6] U. WELANDER. Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier biofilm technology [J]. Wat. Res, 1997, 31(9): 2351-2355
- [7] Dong-Jin Kim. 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: 459-468
- [8] D.M.SHISKOWSKI. Biological treatment of a high ammonia leachate: Influence of external carbon during initial startup [J]. Wat.Res, 1998, 32(8): 2533-2541
- [9] M.MARTIENSSEN. Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites—alterations in the bacterial community during the denitrification process [J]. Wat. Res, 1997, 31(5): 1164-1170

电话: 010-67391726

Email: jglijun@bjut.edu.cn.