研究简报

高氨氮垃圾渗滤液 SBR 法短程深度生物脱氮

孙洪伟，王淑莹，王希明，时晓宁，彭永臻
(北京工业大学环能学院北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室，北京 100124)

关键词：垃圾渗滤液；序批式活性污泥法；短程硝化反硝化；游离氨；游离亚硝酸；FISH
中图分类号：X 703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：0438 - 1157 (2009) 07 - 1806 - 06

Advanced nitrogen removal from landfill leachate with highly concentrated ammonia nitrogen via nitrite in SBR

SUN Hongwei, WANG Shuying, WANG Ximing, SHI Xiaoning, 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 landfill leachate obtained from municipal solid waste (MSW) by using a lab-scale sequencing batch reactor (SBR) was studied. The aim of achieving and stabilizing partial nitrification and denitrification and the characteristics of advanced nitrogen removal were investigated. The experimental results showed that for 95 days running, stable partial nitrification with nitrite accumulation rate above 92.5% was achieved and maintained successfully. The stable biological nitrogen removal *via* partial nitrification and denitrification was realized and the average removal efficiency of NH_4^+-N and TN were above 97.2% and 91.7%, respectively. The DO, ORP and pH could be used as the process control parameters for SBR reactor, because the characteristic points on the profiles indicated exactly the nitrification and denitrification end point. The nitrite oxidizing bacteria (NOB) was more sensitive than ammonia oxidizing bacteria (AOB) to the free ammonia (FA) and free nitrite acid (FNA), so the activity of NOB was inhibited by the synergetic effect of highly concentrated FA and FNA in the SBR nitrification. Furthermore, the key factor of achieving and stabilizing partial nitrification and denitrification for a long time was optimization of nitrifying microbial population by the assistance of process control, which was proved by FISH analysis.

Key words: landfill leachate; sequencing batch reactor; partial nitrification and denitrification; free ammonia; free nitrous acid; FISH

引 言

垃圾渗滤液是一种成分非常复杂的高浓度有机废水，高氨氮和高有机物是其重要的水质特征，它的高色度、强烈的刺激性以及大量的无机化合物均为渗滤液处理带来困难[1]。生物脱氮可实现真正意义的氮去除，而非“污染转嫁”，因此生物脱氮是处理垃圾渗滤液经济、有效及应用最广泛的方法。

2009 - 01 - 08 收到初稿，2009 - 02 - 24 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）。

Received date: 2009 - 01 - 08.
Corresponding author: WANG Shuying, wsy@bjut.edu.cn
Foundation item: supported by the Key Program of Natural Science Foundation of Beijing (8091001).

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

生物脱氮包括硝化和反硝化两个反应过程, 硝化反应是由 2 类独立细菌 [氨氧化菌 (*Nitrosomonas*) 和亚硝酸盐氧化菌 (*Nitrobacter*)] 催化完成的 2 个不同反应: 第一步是由氨氧化菌将氨氮氧化为亚硝态氮的亚硝化过程; 第二步是亚硝酸盐氧化菌将亚硝态氮氧化为硝态氮。反硝化反应就是将硝化反应产生的硝态氮经亚硝态氮、一氧化氮、氧化亚氮逐步还原成氮气的过程[2]。短程生物脱氮是一种新型污水处理技术, 其基本原理就是将硝化过程控制在亚硝化阶段, 然后通过反硝化作用将亚硝态氮经由一氧化氮、氧化亚氮逐步还原成氮气。根据化学计量学和生化反应动力学, 与全程硝化反硝化相比, 短程硝化反硝化具有以下优点[3]: ①硝化阶段可节约 25 %左右的需氧量, 降低了能耗; ②反硝化阶段减少了约 40 %的有机碳源, 降低了运行费用; ③亚硝态氮的反硝化速率通常比硝态氮的高 63 %左右; ④减少了 50 %的污泥产量; ⑤反应器容积可减少 30 %～40 %左右。实现短程生物脱氮的关键在于抑制亚硝酸盐氧化菌的生长, 从而实现亚硝酸盐在硝化过程得到稳定积累。短程生物脱氮技术尤其适用于低 C/ N、高氨氮、高 pH 值和高碱度废水的处理。

基于上述研究背景, 本文以当前污水处理厂广泛应用的序批式活性污泥法 (SBR) 生物脱氮工艺作为研究对象, 处理实际垃圾填埋场渗滤液, 探索 SBR 工艺短程生物脱氮处理该类废水的可行性, 详细研究了如何实现高氨氮渗滤液 SBR 工艺生物脱氮及其主要影响因素。在此基础上, 对 SBR 工艺的过程控制参数进行研究, 并建立在线过程控制系统, 从而实现 SBR 工艺高效生物脱氮、低运行费用的目的。

1　试验材料和方法

1. 1　试验装置及运行方式

本试验所采用的 SBR 反应器由聚乙烯塑料制成, 直径 210 mm, 高 500 mm, 底部泥斗为圆锥形, 总有效容积为 9 L, 在器壁上设置 4 个取样口, 间距为 100 mm。采用鼓风曝气, 空气压缩机产生的气体首先经过气体流量计 (控制气体流量, 进而调节反应器内的溶解氧浓度), 然后通过安装在反应器内部的多孔扩散器进行溶解氧的供给。机械搅拌由转速可调的机械搅拌器完成, 以保证反应过程泥水混合液的均质性。为实现 SBR 法生物脱氮, SBR 工艺每周期的运行方式为: 瞬间进水, 曝气去除有机物、硝化, 投加碳源搅拌进行缺氧反硝化, 静沉、排水。当 SBR 工艺运行若干周期进入生化反应稳定状态后, 跟踪检测整个硝化反硝化过程的氨氮、亚硝态氮、硝态氮和 COD 等水质指标以及 DO、ORP 和 pH 等过程控制参数。

1. 2　试验用水来源及水质

试验用水取自北京六里屯垃圾填埋场, 渗滤液水质指标如表 1 所示, 为便于研究, 本试验采用自来水对渗滤液进行稀释 (由于原始渗滤液氨氮浓度高达 738～1287 mg ·L^{-1}左右), 并根据试验投加一定量氯化铵来维持反应器内较高氨氮浓度 (SBR 初始氨氮浓度控制在 150～200 mg ·L^{-1}左右), 使硝化反应顺利进行 (不被抑制) 而又维持相对较高的游离氨浓度。

表 1　渗滤液的物化特性

Table 1　Characteristic of landfill leachate

Parameter	Range	Average
pH	7. 1—8. 5	7. 8
COD/ mg ·L^{-1}	7856—22500	15178
TC/ mg ·L^{-1}	3450—4010	3730
TN/ mg ·L^{-1}	838—1390	1114
NH_4^+-N/ mg ·L^{-1}	738—1287	1012
NO_3^--N/ mg ·L^{-1}	2. 6—9. 6	6. 1
NO_2^--N/ mg ·L^{-1}	1. 0—2. 6	1. 8

1. 3　分析项目及测定方法

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[4]。TN、TON、TC、TOC、TIC 通过 TN/ TOC 分析仪 (Multi N/ C3000, 德国耶拿) 测定。采用 WTW 测定仪及相应探针监测液相内 DO、ORP、pH 值。游离氨 (FA)、游离亚硝酸 (FNA) 按以下公式计算[5]

$$FA = \frac{17}{14}\cdot\frac{[NH_4^+\text{-}N]\times 10^{pH}}{\exp\left(\frac{6334}{273+T}\right)+10^{pH}}$$

$$FNA = \frac{[NO_2^-\text{-}N]}{\exp\left(-\frac{2300}{273+T}\right)\times 10^{pH}}$$

式中　FA 为游离氨浓度, mg ·L^{-1}; $[NH_4^+\text{-}N]$ 为氨氮浓度, mg ·L^{-1}; T 为温度, ℃; FNA 为游离亚硝酸浓度, mg ·L^{-1}; $[NO_2^-\text{-}N]$ 为亚硝态氮浓度, mg ·L^{-1}。

2　试验结果与讨论

2. 1　短程生物脱氮的实现及稳定

反应器内活性污泥体积为 4 L, 每一运行周期

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

向反应器内加入 4 L 废水，排水比 1∶2。硝化过程控制反应器溶解氧浓度小于 1.0 mg·L^{-1}，污泥龄为 20 d，经 24 d 的运行，硝化结束时出水中以 NO_2^--N 为主，亚硝酸盐积累率[以 NAR 表示，

$$NAR = \frac{\rho(NO_2^-\text{-}N)_{\text{硝化结束}}}{\rho(NO_2^-\text{-}N)_{\text{硝化结束}} + \rho(NO_3^-\text{-}N)_{\text{硝化结束}}} \times 100\%$$

] 达到 89.4 %以上，表明 SBR 内发生了明显的短程硝化反应，试验结果如图 1 所示。

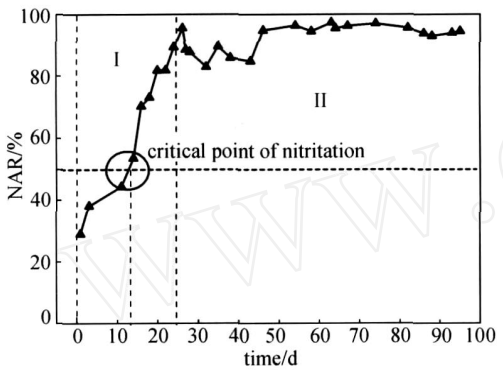


图 1 不同试验阶段 SBR 系统亚硝态氮积累情况

Fig. 1 Nitrite accumulation in SBR at different phases

SBR 系统短程硝化过程可分为 2 个阶段。阶段 Ⅰ——短程硝化实现阶段，反应初期系统内亚硝酸盐氧化菌占有很大比例，硝化结束时出水以 NO_3^--N 为主。随着运行天数的增加，曝气结束时出水 NO_3^--N 浓度逐渐减小，NO_2^--N 浓度逐渐增加，因此亚硝酸盐积累率逐渐上升，从第 1 d 的 29 %上升到第 24 d 的 89.4 %，认为实现短程硝化。本试验过程中，经过 14 d 的运行，亚硝酸盐积累率为 54 %，此后，亚硝酸盐积累率迅速上升。阶段 Ⅱ——短程硝化稳定阶段，第 24～43 d，亚硝酸盐积累率出现一定的波动，平均值为 86.6 %，此后时间内一直稳定在 95.2 %以上，并稳定运行 52 d。因此，可认为 SBR 系统经过 95 d 的运行，获得了稳定的垃圾渗滤液短程生物脱氮性能。

2.2 SBR 一个典型周期内氮转化规律

为了更加准确地描述 SBR 系统内短程生物脱氮过程，进行了 SBR 系统稳定阶段一个典型周期内氮转化规律试验，试验中温度为 17.1 ℃左右，对硝化反硝化过程逐时取样，分析测定 NH_4^+-N、NO_3^--N、NO_2^--N 和 COD 浓度（图 2）。由图 2 可知，初始 NH_4^+-N 浓度为 165.6 mg·L^{-1}，硝化结束时，NO_3^--N 浓度为 5.1 mg·L^{-1}，NO_2^--N 浓度达到了 135.5 mg·L^{-1}，亚硝酸盐积累率为 96.4 %。这说明亚硝酸盐氧化菌的活性在整个氨氮氧化过程中受到了充分的抑止，而氨氧化菌的活性并没有受到明显影响。此外，初始 TN 为 188.3 mg·L^{-1}，反硝化结束时，TN 浓度为 15.6 mg·L^{-1}，去除率达到 91.7 %，实现了深度脱氮目的。从整个试验过程 TN 变化来看，硝化过程 TN 减少 33.1 mg·L^{-1}，反硝化过程 TN 减少了 139.6 mg·L^{-1}，因此硝化、反硝化对 TN 去除贡献分别为 19.2 %和 80.8 %。

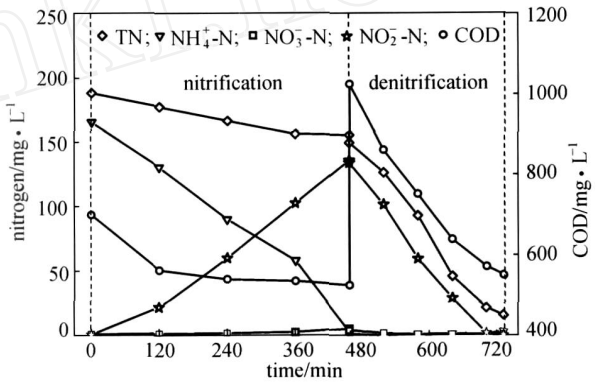


图 2 SBR 典型周期内短程生物脱氮过程

Fig. 2 Partial nitrogen removal during typical recycle in SBR reactor

2.3 DO、ORP 和 pH 值作为 SBR 生物脱氮过程控制参数可行性研究

在 SBR 系统实现短程生物脱氮的基础上，研究了短程硝化反硝化过程中 DO、ORP、pH 值的变化与 COD 降解以及与 NH_4^+-N、NO_3^--N、NO_2^--N 转化的相关性，以考察 DO、ORP、pH 值作为 SBR 处理高氨氮渗滤液短程生物脱氮过程控制参数的可行性，为建立 SBR 法垃圾渗滤液处理的过程控制策略奠定基础。上述 SBR 典型周期内 DO、ORP 和 pH 值的变化规律如图 3 所示，可清楚看出，在生物脱氮过程中，DO、ORP 和 pH 曲线上共出现 4 个特征点，分别是硝化结束时 DO 曲线上的“DO 突跃点（DO break point）”，pH 曲线上的“氨谷（ammonia valley）”，反硝化结束时 ORP 曲线上的“亚硝酸盐膝（nitrite knee）”，pH 曲线上的“亚硝酸盐肘（nitrite apex）”。这些特征点与反应过程中“三氮”的转化有非常好的相关性。具体说明如下[6-7]。在硝化过程中，由于氨氮的降解消耗碱度，产生 H^+，因此 pH 值一直下降。当硝化

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

结束时，异养微生物对有机物的合成代谢和分解代谢均产生 CO_2，随着曝气吹脱，使得体系内 CO_2 的量减少而引起 pH 值升高。DO 突跃点的出现是由于氨氮降解已基本结束，其呼吸速率也接近零，在曝气量恒定的条件下，供氧速率远远大于耗氧速率，使 DO 迅速大幅上升。与之相对应，在硝化反应过程中 ORP 不断上升并且上升的速度越来越小直至反应结束。在反硝化过程中，系统进入缺氧状态，ORP 迅速下降是由于 DO 的迅速耗尽，氧化态的硝态氮不断被还原成氮气，导致整个反应器中的氧化还原电位不断降低。当反硝化结束时，ORP 迅速下降，亚硝酸盐膝特征点指示系统缺氧呼吸过程的结束，系统进入厌氧状态，可用来判断反硝化是否结束。反硝化过程 pH 先是持续大幅度上升，这是由于反硝化过程中不断地产生碱度。在反硝化结束时，pH 会突然下降，出现一个“亚硝酸盐肘”拐点，指示反硝化的结束，此后 pH 下降的原因是系统进入厌氧发酵产酸状态。

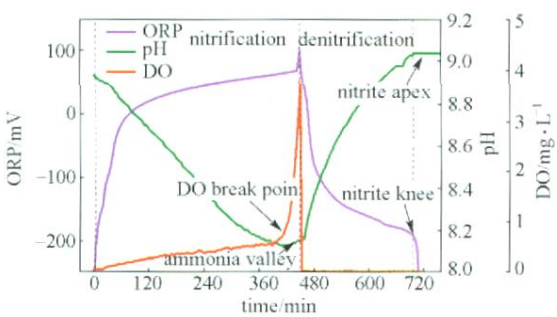


图 3　SBR 典型周期内短程脱氮过程 DO、pH、ORP 的变化规律

Fig. 3　Typical variations of DO, pH and ORP during SBR partial nitrogen removal process

2.4　FA、FNA 对微生物的抑制机理

游离氨（FA）和游离亚硝酸（FNA）对硝化菌的活性有抑制作用[5]。相对于氨氧化菌（AOB），亚硝酸盐氧化菌（NOB）对 FA、FNA 更加敏感[8-10]。FA 是 pH 值、温度和氨氮浓度的函数，与三者均呈正相关。FNA 则是 pH 值、温度和亚硝态氮浓度的函数，与 pH 值、温度呈负相关，与亚硝态氮浓度正相关。图 4 为 SBR 硝化反硝化过程 FA、FNA 的变化规律。

由图 4 可知，在初始氨氮为 165.6 mg·L^{-1}，pH 值为 8.94，整个反应过程温度在 17～17.9 ℃范围内的条件下，初始 FA 浓度高达 46.9 mg·L^{-1}，SBR 硝化过程中，NH_4^+-N 浓度和 pH 值不

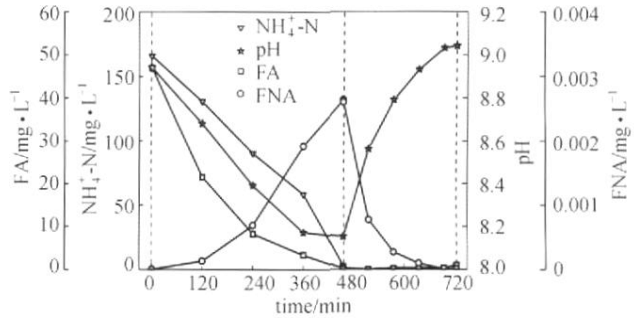


图 4　SBR 典型周期短程生物脱氮过程 FA、FNA 的变化规律

Fig. 4　Variations of FA, FNA during SBR partial nitrogen removal process

断下降（温度变化不大），FA 的变化趋势与二者相似，在 0～455 min 的硝化时间内，FA 浓度从 46.9 mg·L^{-1} 下降至 0.15 mg·L^{-1}。FNA 浓度从 1.9×10^{-6} mg·L^{-1} 增加到 2.63×10^{-3} mg·L^{-1}。由此可见，随着硝化反应的不断进行，FA 对 NOB 的抑制作用逐渐减弱，FNA 的抑制作用逐渐增强。由此可见，采用 SBR 法处理高氨氮废水的整个硝化过程，当反应临近硝化终点时，较低的 FA 浓度尚不能完全抑制 NOB 的活性，但较低浓度的 FA 和较高浓度的 FNA 可减缓亚硝酸盐氧化的速率，因此 FA、FNA 的协同作用应是抑制 NOB 活性的关键因素。但是，对于 SBR 反应器，硝化终点如果不能及时停止曝气，随着 pH 值的升高（由于曝气吹脱），FNA 浓度逐渐降低，其抑制作用也逐渐减弱，这将有助于 NOB 的生长，破坏短程生物硝化过程。应用 DO、ORP、pH 值可准确判断 SBR 系统的硝化终点，当硝化反应结束时，及时停止曝气，从而避免过度曝气为 NOB 生长创造有利条件的情况发生，以此实现系统硝化菌群中 NOB 的淘洗以及 AOB 优势菌属的筛选，也就是 SBR 系统实现长期稳定短程硝化的决定因素。

2.5　微生物种群特性分析

在短程生物脱氮生化系统内，采用 FISH 荧光原位杂交技术实现 AOB 和 NOB 的种群鉴定及数量分析[11]。以荧光染料标记的 16S rDNA 和 16S rRNA寡核苷酸序列作为探针，按照两个核酸的碱基序列互补原则，将标记的探针直接原位杂交到染色体或 DNA 纤维切片上，由于与荧光素分子偶联的单克隆抗体和探针分子特异性结合，能激发杂交

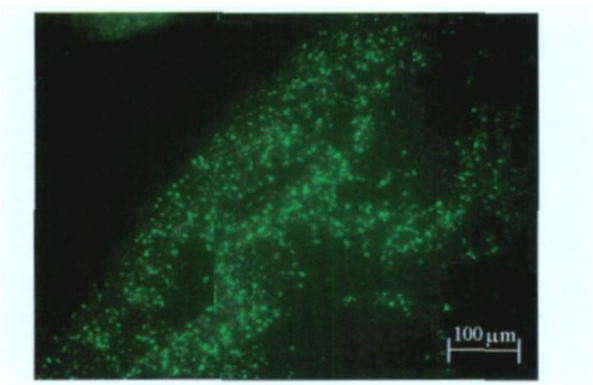
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 FISH分析中采用的寡核苷酸探针

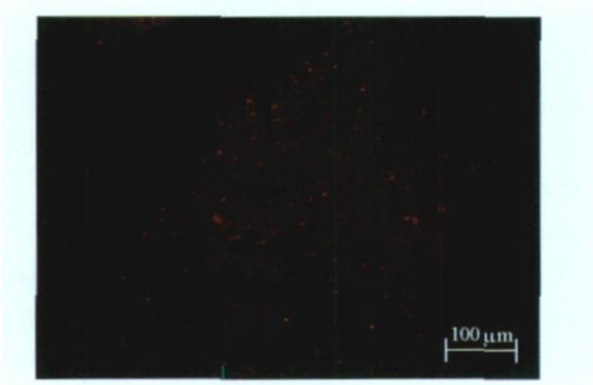
Table 2 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes used

Probe	Sequence	Specificity	Fluorescent label
EUB338	GCTGCCTCCCGTSGGAGT	*Eubacteria*	FITC
NSO1225	CGCCATTGTATTACGTGTGA	ammonia-oxidizing β *Proteobacteria*	Cyt3
NIT23	CCTGTGCTCCATGCTCCG	*Nitrobacteria*	Cyt3

探针的荧光信号，通过荧光检测系统和图形分析技术对染色体或 DNA 纤维上的 DNA 序列进行定位、定性和相对定量分析，就能实现原位样品中目标细菌的定量分析。采用的寡核苷酸探针列于表 2。杂交结束后，采用洗脱缓冲液在 48 ℃下洗脱 20 min。在干燥后的样品上滴加抗荧光衰减液，对每个污泥样品随机拍摄 20～25 张照片（OLYMPUS BX52 荧光显微镜）用于定量分析（Leica QW IN Software）。第 85 d 取样进行 FISH 检测分析，结果如图 5 所示，AOB 约占系统所有活性细菌的 9.6 %，未检测出 NOB，通过定量分析充分说明系统处于稳定的短程生物脱氮过程，AOB 成为优势菌种。



(a) EUB, mix



(b) NSO1225, AOB

图 5 第 85 d SBR 系统内硝化菌的 FISH 检测结果

Fig. 5 FISH analysis of nitrifying bacteria in SBR on the 85th day

3 结 论

(1) 应用 SBR 试验装置处理实际垃圾填埋场渗滤液，经过 95 d 的运行，成功实现并维持了稳定短程生物脱氮，平均亚硝酸盐积累率在 92.5 % 以上。在此基础上，获得了 91.7 %的 TN 去除率，出水 TN 小于 20 mg·L^{-1}，实现了氮的深度去除。

(2) DO、ORP 和 pH 曲线的特征点可准确地判断 SBR 系统硝化、反硝化终点，因此可作为 SBR 处理垃圾渗滤液短程生物脱氮过程的控制参数，进而实现对该过程的在线模糊控制。此外，可准确把握曝气和搅拌时间，节省曝气和运行费用。

(3) 相对于氨氧化菌，亚硝酸盐氧化菌对 FA、FNA 更敏感，在 SBR 硝化过程中，FA 对亚硝酸盐氧化菌的抑制作用逐渐减弱，FNA 对亚硝酸盐氧化菌的抑制作用逐渐增强，两者协同作用是实现渗滤液 SBR 短程生物脱氮的关键因素。

(4) 在 SBR 处理垃圾渗滤液过程中，利用 FA 和 FNA 的协同作用能够有效抑制亚硝酸盐氧化菌的活性，再辅以过程控制，能够准确判断硝化终点，抑制 NOB 的生长，使其逐渐被“淘洗”，为 AOB 的生长创造有利条件，成为系统硝化菌群中的优势菌种，这也是系统长期维持稳定短程的关键因素，FISH 检测结果证明了这一点。

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] Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. 4th ed. USA: McGraw-Hill Companies, 2003

[3] Turk O, Mavinci D S. Selective inhibition: a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes. *Environ. Technol. Lett.*, 1987, 8: 419-426

[4] National Environmental Protection Agency (国家环保局). 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

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[5] 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

[6] Gao Dawen (高大文), Peng Yongzhen (彭永臻), Zheng Qingzhu (郑庆柱). Process control of shortcut nitrification-denitrification in sequencing batch reactor process. *China Water & Wastewater* (中国给水排水), 2002, 18 (11): 13-18

[7] Gao Jingfeng (高景峰), Peng Yongzhen (彭永臻), Wang Shuying (王淑莹), *et al*. Using dissolved oxygen, oxidation reduction potential and pH value for control nitrogen removal in SBR process. *China Water & Wastewater* (中国给水排水), 2001, 17 (4): 6-11

[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. *Biotech. and Bioen.*, 2006, 95 (5): 830-839

[9] Hellinga C, Schellen A, Mulder J W, van L M, Heijnen J J. 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] Amann R I. *In situ* identification of microorganisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic acid probes/ / Kowalohuk G A. Molecular Microbial Ecology Manual. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995: 1-15

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net