## 高氮渗滤液短程生物脱氮反硝化动力学研究

王 燕 王淑莹<sup>\*</sup> 孙洪伟 彭永臻 张晶宇 甘冠雄 (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 UA SB-SBR 组合工艺处理实际垃圾渗滤液,在获得稳定短程生物脱氮的前提下,通过批次实验,研究 SBR 系统内短程生物脱氮污泥的反硝化特性。本实验通过设定不同的 NO<sub>2</sub> 浓度和 <sub>I</sub>H 梯度获得不同 FNA 浓度考察其对 反硝化菌的抑制影响。实验结果表明,恒定 <sub>P</sub>H 下,以 NO<sub>2</sub> 作为电子受体时,比反硝化速率与初始 NO<sub>2</sub> 浓度符合 Andrews 抑制模型。 <sub>P</sub>H = 7, 7.5和 8的 Andrews模型抑制系数 $K_1$ 分别为 22.20, 22.71和 1 665.97 mg/I。 <sub>P</sub>H 在 7~8时,随着 <sub>P</sub>H 升 高,  $K_1$ 也在不断升高, FNA 对反硝化过程的抑制强度不断减弱。

关键词 垃圾渗滤液 NO5 反硝化 动力学 游离亚硝酸

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)05-1081-05

### Partial biological nitrogen removal of land fill leachate with high nitrogen concentration and kinetics of denitrification

W ang Y an W ang Shuying Sun H ongwei Peng Yongzhen Zhang Jingyu G an Guanxiong (K ey L aboratory of Beijing W ater Quality Science and W ater Environment Recovery Engineering Beijing University of Technology Beijing 100124, China)

**Abstract** On the basis of shortcut biological nitrogen removal from landfill bachate by using UASB-SBR system, kinetic of nitrite acting as electron acceptor on denitrification was investigated by batch tests. The inh bit to y effect of FNA on denitrification was studied with different concentrations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and pH. The result showed that specific denitrification rate correlated the original nitrite accord with Andrews's inhibition model under the constant pH.  $K_1$  of Andrews's inhibition model were 22.20 mg/L, 22.71 mg/L, 1 665.97 mg/L when pH was 7, 7.5, 8, respectively. When pH was in the range of 7 to 8,  $K_1$  was rising with the increase of pH, and the effect of FNA inhibition on denitrification bacame much weaker

Keywords landfill leach ate; nitrite; denitrification; kinetics; free nitrous acid

垃圾渗滤液是垃圾在填埋和堆放过程中由于垃 圾中有机物质分解产生的水和垃圾中的游离水、降 水以及入渗的地下水,通过淋溶作用形成的污 水<sup>[1]</sup>。垃圾渗滤液具有成分复杂、水质水量变化 大、有机物和氨氮浓度高、微生物营养元素比例失调 等特点,其处理技术一直是国内外研究的难点和热 点。研究发现<sup>[2-3]</sup>,采用生物法对其进行处理既经济 又可达到排放标准。

传统生物脱氮包括硝化和反硝化 2个过程。硝 化是通过氨氧化菌 (AOB)将氨氮氧化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N,进 而被亚硝酸盐氧化菌 (NOB)氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N,反硝化 则通过反硝化菌将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 逐步还原为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO 和 N<sub>2</sub>O,最终以 N<sub>2</sub>形式排放。短程生物脱氮就是将 硝化过程控制亚硝化阶段,然后通过反硝化作用将 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N还原成 N<sub>2</sub><sup>[4]</sup>。它具有节省碳源、降低污泥 © 1994-2011 China Academic Journal Electronic P 产量等特点。下式为以  $NO_2^{-}$  为电子受体, 甲醇为碳 源的反硝化方程式<sup>[5]</sup>:

 $0.67CH_3OH + NO_2 + 0.53H_2CO_3$ 

1.  $23H_2O + 0.04C_5H_7O_2N + 0.48N_2 + HCO^-$  (1)

目前,以 NO<sup>2</sup> 作为电子受体的反硝化过程抑制 理论有 2种: (1) NO<sup>2</sup> 为反硝化过程的抑制剂。 NO<sup>2</sup> 在充当反硝化过程电子受体的同时对反硝化 还存在抑制作用,且对反硝化的抑制性受 <sub>I</sub>H 影响, 造成了 NO<sup>2</sup> 对反硝化过程影响的复杂性。 (2)游 离亚硝酸 (FNA) 是反硝化过程的抑制剂<sup>[6]</sup>。 Zhou 基金项目: 北京市自然科学基金重点项目 (8091001); 北京高校人才 强教计划高层次人才资助项目 (HR 20090502)

作者简介: 王燕 (1986~), 女, 硕士研究生, 主要从事高氨氮垃圾渗 滤液的生物处理技术研究与应用工作。

E-mail wangyan\_2008@ emails bjut edu cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publi遍訊联系以空mailwis@htsur@arwed. http://www.cnki.net

等<sup>[6]</sup>提出了是 FNA 而不是  $NO_2^-$  为反硝化过程的抑制剂。 Prak asam 等<sup>[7]</sup>认为, NOB 活性受 FNA 抑制的临界浓度是 0.07 mg/L。Vad ive h 等<sup>[8]</sup>研究表明, 当 FNA 浓度分别高于 0.011 mg HNO<sub>2</sub>-N /L 和 0.023 mg HNO<sub>2</sub>-N /L, NOB 活性被部分抑制和完全 抑制, 而当 FNA 浓度为 0.4 mg HNO<sub>2</sub>-N /L 时 AOB 生长才受到完全抑制。FNA 可按下式计算<sup>[9]</sup>:

$$[FNA] = \frac{[NO_2^2 - N]}{\exp(-\frac{2300}{273 + T}) \times 10^{H}}$$
(2)

从式中可以看出,当温度一定时,NO<sub>2</sub>和<sub>P</sub>H之 一改变就会使 FNA 发生改变。本实验通过 NO<sub>2</sub>和 pH 联合控制来研究 FNA 对反硝化过程的抑制影 响。目前,关于垃圾渗滤液动力学方面的研究报道 较少,具体详见文献 [10-13]。

基于上述研究背景,本实验以实际垃圾渗滤液为研究对象,在 UASB-SBR 组合工艺中实现短程硝化反硝化,并在此基础上,通过大量小试研究不同 H下 NO2 作为反硝化过程电子受体的反硝化特征,进而得出 FNA 浓度与抑制系数的关系。

### 1 材料与方法

### 1.1 渗滤液水质

本实验所用垃圾渗滤液取自北京六里屯垃圾填 埋场,呈深黑色、粘稠、有恶臭,其水质为<sub>I</sub>H 7.1~ 8.5, COD 3 000~ 5 000 mg/L, TN 1 500~ 2 600 mg/ L, NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 1 000~ 2 400 mg/L, NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N 2.6~ 9.6 mg/L, NO<sup>2</sup><sub>2</sub>-N 1~ 2.6 mg/L, TS 15 800 mg/L, 色度 500~ 750,深褐色, 臭味 4级。

1.2 实验装置

采用 UASB-SBR 组合工艺处理垃圾渗滤液,该 系统由原水箱、UASR 中间水箱和 SBR 顺序连接组 成,实验装置如图 1所示。

原水箱由不锈钢制成,外裹敷保温材料,容积为 50 L。水浴加热区直径为 150 mm,容积为 10 L。主 体反应器 UASB 和 SBR 由有机玻璃制成,其中 UASB有效容积为 3 L, SBR 有效容积为 9 L。由于 UASB采用连续进水方式,而 SBR 为间歇进水,因此 在两者之间设容积为 25 L的中间水箱。UASB反应 器内温度由温控装置控制 30 ±2 ℃, SBR 在室温下 运行。

1.3 接种污泥



图 1 UASB-SBR 生化系统流程图 Fig 1 Flow digram of UASB-SBR biological system

污水处理厂, SBR 接种的活性污泥取自本实验室其 他课题组处理生活污水的活性污泥反应器。

### 1.4 分析方法

样品中 NH<sup>4</sup><sub>4</sub> -N、NO<sup>3</sup><sub>3</sub> -N、NO<sup>2</sup><sub>2</sub> -N 和 COD 的测定 采用标准方法<sup>[14]</sup>。 TN 通过 TN /TOC 分析仪 (Mu hi N /C3000)测定。采用 WTW 测定仪 (pH /Oxi 340 i) 及相应探针监测 pH,通过滴加 0.05 mol/L NaOH 或 HC l使 pH 控制在精确的范围内。

1.5 实验方案

以 N aNO<sub>2</sub> 浓度是 60 mg/L为例:在 SBR反应器 实现稳定短程硝化反硝化的前提下,取 3 L具有良 好短程脱氮特性的污泥,分别装入 3个小试瓶中进 行反硝化批次实验。依次在每个瓶中加入 3 mL N aNO<sub>2</sub> 溶液和足量的甲醇,保证每个反应器内 NO<sub>2</sub> 浓度均为 60 mg/L且碳源充足 (为不使碳源成为反 硝化过程限制因素, C/N 控制在 5~6), $T = 22 \degree$ 采用 3个  $_{\rm PH}$ 梯度进行反硝化实验即控制  $_{\rm PH}$ 分别 在 7 ±0.02, 7.5 ±0.02和 8 ±0.02。调节不同 NO<sub>2</sub> 浓度进行反硝化批次实验,实验参数如表 1所示。

### 2 结果与分析

 SBR 中有机物及氮去除特性 亚硝态氮积累率 (NAR)的计算公式为:

 $NAR = \frac{\rho(NO_2^- - N)_{\vec{u} \mid t \leq R}}{\rho(NO_2^- - N)_{\vec{u} \mid t \leq R}} \times 100\% (3)$ 

本实验 SBR 中短程生物脱氮的实现和维持共 经历了 110个周期。图 2为短程硝化稳定阶段 SBR

UASB反应器接种的厌氧颗粒污泥取自某啤酒。内一个周期三氯和COD的变化规律图。如图2所 ◎ 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

表 1 实验参数 Table 1 experimental parameters \_\_\_\_\_\_ 甲醇量 (mL) 反应器编号 рН C: N T(°C)  $NaNO_2 \equiv (mL)$ NaNO,浓度(mg/L) 7.0 5:1 22 0. 25/1/3/4/5/7 5/20/60/80/100/140 01~1 ₩ 5:1 2# 7.5 22 0 1~1 0. 25/0 5/1/3/5/7 5/10/20/60/100/140 ¥ 8 0 5:1 22 2 /3 /5 / 6 / 8 / 13 / 25 / 50 40 /60 / 100 / 120 / 160 / 260 / 500 / 1000 0 3~6

示, SBR系统初始 COD 浓度为 722 mg/L并随着反应的进行逐渐降低, 硝化结束时 COD为 428 mg/L, 这部分 COD 难于生物降解, 不适合作反硝化碳源, 因此投加一定量的甲醇, 这也是反硝化初始时 COD 增加的原因。在降解有机物的同时, NH<sup>4</sup>-N 不断地 被转化为亚硝态氮和硝态氮, 浓度由初始 127.96 mg/L降为 3.17 mg/L, 此时硝酸盐浓度为 3.62 mg/ I, 而亚硝酸盐浓度高达 121.03 mg/L, 由公式(3)可 知, NO<sup>2</sup>-N 的积累率为 97.09%, 而本周期 FA 的变 化范围为 0.118~17.79 mg/L。由此可见, 反应器 中 NOB的活性受到 FA 抑制, SBR 已稳定维持短程 生物脱氮。



Fig 2 Variations of COD,  $NH_4^+$  -N,  $NO_2^-$  -N,  $NO_3^-$  -N in SBR

22 不同 pH 下初始 NO<sub>2</sub> 浓度对反硝化过程的 影响

 $_{\rm H}$  = 7时,初始 NO<sup>2</sup> 浓度为 5 mg/L,通过线性 关系得出其比反硝化速率为 3.37 mg/(g•h)。采 用上述方法可求出  $_{\rm H}$  在 7.7 5和 8下的比反硝化 速率与初始 NO<sup>2</sup> 浓度的变化关系,如图 3所示。由 图 3可知, pH = 8 时的比反硝化速率近似符合 M onod方程<sup>[15]</sup>。即随着 NO<sup>2</sup> 浓度的增加,比反硝 化速率也在升高,当 NO<sup>2</sup> 浓度增加到一定程度时, 比反硝化速率趋于不变。M onod方程公式为:

$$v = v_{\rm max} \frac{S}{K_{\rm s} + S} \tag{4}$$

式中, v为比速率 (mg/(g• h)); v<sub>max</sub>为最大比速率 (mg/(g• h)); S为基质浓度 (mg/L); K<sub>s</sub>为半饱和 常数 (mg/L)。

v



图 3 不同 pH 下比反硝化速率与初始  $NO_2^-$  的关系

Fig 3 Relation between specific denitrification rate and in itial n itrite under different pH

 $_{\rm PH} < 8时, 比反硝化速率在 NO<sub>2</sub> 浓度较低时近$ 似符合 M onod方程, 在浓度较高的环境下, 比反硝化速率随 NO<sub>2</sub> 浓度的升高而降低, 这一特征说明在 $较低 <math>_{\rm PH}$  下 M onod 方程已不足以描述这种情形, 可 采用 And rev s<sup>16</sup> 方程拟合。其公式如下:

$$v = v_{\max} \frac{S}{K_s + S + S^2 K_1}$$
(5)

式中, v为比速率 (mg/(g•h)); v<sub>max</sub>为最大比速率 (mg/(g•h)); S为基质浓度 (mg/L); K<sub>s</sub>为半饱和 常数 (mg/L); K<sub>1</sub>为 Andrews模型抑制系数 (mg/L)。

对比公式 (4)和 (5)可知, 两者的主要差别在于 抑制系数  $K_{1}$ , 当  $K_{1}$ 无限大时, Andrews方程就近似 为 Monod方程。因此 2个方程中参数的意义是一 样的<sup>[17]</sup>。

3 讨 论

# 3.1 pH为 7时反硝化反应动力学 反硝化过程的 Andrews方程公式为:

$$v_{\rm N} = v_{\rm Nmax} \frac{S_{\rm N}}{K + S + S^2 - K} \tag{6}$$

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rightsnetselved. Matth://www.cnki.net

式中, v<sub>N</sub> 为比反硝化速率 (mg/(g• h)); v<sub>Nmax</sub>为 最大比反硝化速率 (mg/(g• h)); S<sub>N</sub> 为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度 (mg/L); K<sub>SN</sub>为反硝化半饱和常数 (mg/L); K<sub>N</sub>为反 硝化抑制系数 (mg/L)。

采用 m atlab 对  $_{\rm H}$  = 7的比反硝化速率按照 Andrew s模型拟合,实验结果发现,在  $_{\rm P}$  H = 7时,反硝 化过程比反硝化速率与初始 NO<sub>2</sub> 的浓度符合 Andrew s模型,如图 4所示。  $_{\rm P}$  H = 7时 Andrew s模型的 参数,反硝化半饱和常数  $K_{\rm SN}$  = 12.44 mg/L,最大比 反硝化速率  $v_{\rm Mmax}$  = 12.67 mg/(g• h),抑制系数  $K_{\rm N}$ = 20.20 mg/L。则  $_{\rm P}$  H = 7时的 Andrew s方程为:





### 3 2 pH 为 7.5 时反硝化反应动力学

实验结果发现,在 pH = 7.5时,反硝化过程比 反硝化速率与初始  $NO_2$  的浓度符合 Andrew s模型, 如图 5所示。 pH = 7.5时 Andrew s模型的参数,反 硝化半饱和常数  $K_{SN} = 2.77 mg/L$ 最大比反硝化速



率  $v_{Nmax} = 20.24 \text{ mg/(g \cdot h)}, 抑制系数 K_{\mathbb{N}} = 22.71 \text{ mg/L}, 则 pH = 7.5时 Andrews方程为:}$ 

$$v_{\rm N} = 20.\ 24 \frac{S_{\rm N}}{2\ 77 + S_{\rm N} + S_{\rm N}^2 / 22\ 71}$$
 (8)

**3 3 pH**为 8时反硝化反应动力学 反硝化过程的 M oned方程公式为:

$$v_{\rm N} = v_{\rm Nmax} \frac{S_{\rm N}}{K_{\rm SN} + S_{\rm N}} \tag{9}$$

采用双倒数作图法 (lineweaver-burk pbt)将公式 (9) 变形为:

$$\frac{1}{v_{\rm N}} = \frac{K_{\rm SN}}{v_{\rm Nmax}} \times \frac{1}{S_{\rm N}} + \frac{1}{v_{\rm Nmax}}$$
(10)

由公式 (10)可知,  $v_{Nmax}$ ,  $K_{SN}$ 为常数,  $1/v_N$ 、  $1/S_N$ 呈线性关系, 直线的截距为  $1/v_{Nmax}$ , 斜率为  $K_{SN}$  /  $v_{Nmax}$ , 由此可求出  $v_{Nmax}$ ,  $K_{SN}$ 。除此之外, 还可采用 matlab对 pH = 8实验数据进行 Monod方程拟合, 如 图 6所示。 pH = 8时 Monod方程的近似参数、反硝 化半饱和常数  $K_{SN}$  = 232.56 mg/L, 最大比反硝化速 率  $v_{Nmax}$  = 79.97 mg/(g\* h)。 pH = 8时的 Monod方 程为:

$$v_{\rm N} = 79 \ 97 \frac{S_{\rm N}}{232 \ 56+ S_{\rm N}} \tag{11}$$

### 3.4 FNA 浓度与抑制系数 K<sub>I</sub>的关系

初始 NO<sub>2</sub> 浓度一定,不同 <sub>H</sub> 条件下, FNA 对 反硝化过程的抑制作用也不同,且抑制强度随 <sub>pH</sub> 的变化有较大差异。由公式(2)可知, <sub>H</sub>H 在 7~ 8 且 NO<sub>2</sub> 浓度一定时, FNA 的含量随着 <sub>pH</sub> 升高而降 低,以加入的 N aNO<sub>2</sub> 浓度为 100 mg/L 为例, FNA 浓 度由 <sub>pH</sub> = 7时的 0.025 mg HNO<sub>2</sub>-N /L 降为 <sub>pH</sub> = 8 时的 0.0025 mg HNO<sub>2</sub>-N /L,即 FNA 对反硝化过程 的抑制强度逐渐减弱,而  $K_1$  值却在不断升高,由 22.20 mg/L 上升到 1 665.97 mg/L。Andrews模型 中的抑制系数  $K_1$ 反映了不同条件下抑制剂的抑制 强度,  $K_1$ 越低抑制强度越高。进一步说明,随着 pH 值升高, FNA 对反硝化过程的抑制强度不断减弱。

### 4 结 论

(1) 恒定 pH下, 以  $NO_2^-$  作为反硝化电子受体时, 比反硝化速率与初始  $NO_2^-$  浓度符合 And rew s抑 制模型。

(2) Andrews模型参数, pH = 7, 7. 5和 8时的反 硝化半饱和常数 K<sub>SN</sub>为 12. 44, 2. 77和 232. 56 mg/

**L.最大比反硝化速率** 视max分别为 12.67 mg/(g• © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图 6 pH = 8比反硝化速率与初始 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的关系 Fig 6 Relation between specific denitrification rate and initial nitrite under pH = 8

h), 20.  $24 \text{ mg}/(g \cdot h)$  79. 97 mg/(g \cdot h).

(3) pH = 7, 7.5和 8的 Andrew s模型抑制系数 K<sub>1</sub>分别为 22 20, 22, 71和 1 665.97 mg/L。不难发现, pH 在 7~8且 NO<sub>2</sub> 浓度一定时,随着 pH 值升高, K<sub>1</sub>值也在不断升高, FNA 对反硝化过程的抑制强度不断减弱。

#### 参 考 文 献

- [1] 王宝贞, 王琳. 城市固体废弃物渗滤液处理与处置. 北 京: 化学工业出版社, 2005. 1-47
- [2] Shiskowski D. M., Mavinic D. S. Biological treatment of a high ammonia leachate Influence of external carbon during initial startup Water Res, 1998, 32(8): 2533-2541
- [3] Martienssen M., Schöps R. Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites-alterations in the bacterial community during the denitrification process. Water Res, 1997, 31(5): 1164-1170
- [4] 孙洪伟,彭永臻,时晓宁,等. 高氮渗滤液缺氧 厌氧 UASB-SBR工艺低温深度脱氮.中国环境科学,2009,29(2):207-212
- [5] 王建龙, 文湘华. 现代环境生物技术. 北京: 清华大学 出版社, **2000** 237

- [6] Zhou Y., Pijuan M., Yuan Z. G. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrfication by poly-phosphate accumulating organisms Biotechnology and Bioengineering 2007, 98(4): 903-912
- [7] Prakasam T. B S., Loehr R. C. M icrobial nitrification and denitrification in concentrated wastes Water Res, 1972, 6(7): 859-869
- [8] Vadivelu V. M., Yuan Z. G., Fux C., et al. The inhibitory effects of free n itrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched nitrobactor culture. Envinon Sci Technol, 2006, 40(14): 4442-4448
- [9] Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid Journal of Water Pollution Control Federation, 1976, 48 (5): 835-852
- [10] Katarzyna K., Ledakow icz S. Kinetics of nitrogen removal from sanitary landfill leachate Bioprocess Biosyst Eng, 2006, 29(5-6): 291-304
- [11] Zum ftW. G. Cellbibbgy and molecular basis of denitrification Microbiol Mol Biol Rev., 1997, 61(4): 533– 616
- [12] GujerW., HenzeM., Mino T., et al. Activated shdge modelno 3. Water Sci Technol, 1999, 39(1): 183– 193
- [13] Coeho M. A. Z, Russo C, Arau jo O. Q. F. Optim ization of a sequencing batch reactor for biological nitrogen removal Water Res, 2000, 34(10): 2809–2817
- [14] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第4版).北京:中国环境科学出版社, 2002 200-281
- [15] Monod J. The growth of bacterial cultures. Annual Review of Microbio bgy, 1949, 3: 371-394
- [16] Andrews J E A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates Biotechnology and Bioengineering 1968, 10(6): 707– 723
- [17]候红勋,彭永臻,殷芳芳,等.NO<sup>-2</sup> 作为电子受体对 反硝化吸磷影响动力学研究.环境科学,2008,29 (7):1874-1879