

SNAD – MBBR处理垃圾渗滤液厌氧出水的脱氮研究

徐晓晨, 周亮, 王超, 王刚, 杨凤林

(大连理工大学环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用移动床生物膜反应器(MBBR)对亚硝化-厌氧氨氧化-反硝化(SNAD)工艺处理垃圾渗滤液厌氧出水的脱氮效果进行了研究。SNAD – MBBR反应器内投加K3填料,控制温度为33~35℃、DO为0.03~0.1 mg/L、pH值为7.5~8.0、HRT为12 h,试验一共进行了152 d,在进水总氮负荷逐渐增加过程中相应调节曝气量以获得最佳去除效果。结果表明,在该工艺条件下进水总氮负荷为0.9 kg/(m³·d)时,TN去除率仍可达88%。当进水总氮负荷继续提高至1 kg/(m³·d)时,由于进水中的有机物浓度较高以及多种异养好氧菌的繁殖,抑制了亚硝化及厌氧氨氧化过程,致使反应器脱氮效率明显降低,仅为20%左右。

关键词: 移动床生物膜反应器; SNAD; 垃圾渗滤液; 曝气量; 总氮负荷

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0021-05

Nitrogen Removal from Anaerobic Effluent of Landfill Leachate by SNAD – MBBR Process

XU Xiao-chen, ZHOU Liang, WANG Chao, WANG Gang, YANG Feng-lin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering <Ministry of Education>, School of Environmental Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Simultaneous partial nitrification, Anammox and denitrification (SNAD) process was operated to investigate its nitrogen removal performance in a moving bed biofilm reactor (MBBR). The influent of SNAD – MBBR process was anaerobic effluent of landfill leachate. The reactor was filled K3 carrier, and the temperature, DO, pH and HRT was controlled at 33 – 35 °C, 0.03 – 0.1 mg/L, 7.5 – 8.0 and 12 h respectively. The experiment lasted for 152 days, and the best removal effect was obtained by adjusting the aeration rate accordingly during the gradual increase of the influent total nitrogen load. Under the above conditions, when the total nitrogen load rate was 0.9 kg/(m³·d), the TN removal rate could still reach 88%. When the influent total nitrogen load rate was increased to 1 kg/(m³·d), the TN removal rate was significantly reduced to only 20% due to the high concentration of organics in the influent and the inhibition of nitrite and anaerobic ammonia oxidation processes by the reproduction of heterotrophic aerobic bacteria.

Key words: moving bed biofilm reactor; SNAD; landfill leachate; aeration rate; total nitrogen load rate

目前,国内城市生活垃圾的处置方法主要为填埋与焚烧,其中以垃圾填埋作为主导处理方式。在

填埋过程中,由于雨水冲刷、内部消化分解等原因会产生大量的垃圾渗滤液。垃圾渗滤液是一种含高氨氮、高有机物、成分复杂和营养比例失衡的废水,如果处置不当将会导致严重的土壤或地下水污染。垃圾渗滤液中的有机物大部分为易降解的挥发性脂肪酸,可用传统厌氧生物工艺如 UASB^[1] 等去除,但在厌氧消化过程中也会有部分有机氮释放出来,增加了废水中的总氮含量;垃圾渗滤液中的高浓度氨氮目前主要采用传统硝化反硝化如 SBR^[2,3] 等工艺来去除。近年来,国内外研究者也在寻求一些新型生物脱氮工艺来去除垃圾渗滤液中的氨氮,如 SHARON、CANON 工艺等。这些新型完全自养脱氮工艺都是亚硝化与厌氧氨氧化技术以不同的模式进行结合。亚硝化与厌氧氨氧化组合工艺处理垃圾渗滤液^[4]较传统方法虽可节省 40% 的碳源、25% 的曝气量,但是出水中仍然含有 11% 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,加上残留的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,导致出水中的总氮浓度仍较高,且废水中的有机物和残留的亚硝态氮会抑制厌氧氨氧化作用。为解决上述问题,杨凤林等人^[5]于 2009 年提出了亚硝化-厌氧氨氧化-反硝化(SNAD)工艺,以废水中的有机物作为碳源,通过反硝化去除剩余的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。

基于 SNAD 工艺研发出的反应器,目前常见的已有 UASB、SBR、CSTR 等形式,但是由于对厌氧氨氧化细菌的截留性能较差,且生长较为缓慢,导致上述反应器易出现污泥量流失。移动床生物膜反应器(MBBR)与活性污泥法相比具有 HRT 长、生物量大等优势^[6],且挂膜成功后较难脱落,对于解决菌种的流失问题有显著的作用。另外填料挂膜成功后,由内而外会形成厌氧、缺氧、好氧微环境,更加有利于 SNAD 工艺的启动。

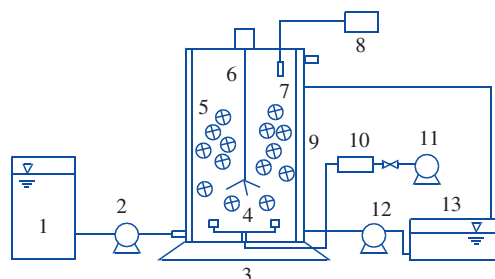
基于以上研究背景,以大连市某污水处理厂内待处置的垃圾渗滤液为研究对象,以 MBBR 反应器运行 SNAD 工艺,在未投加碳源的情况下,实现对氨氮和总氮的去除,以期 SNAD 工艺处理垃圾渗滤液的工程化应用提供工艺参数和技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置及水质

试验装置如图 1 所示。SNAD-MBBR 系统由移动床生物膜反应器、进水系统、曝气系统、温控系统等组成。反应器高为 240 mm,内径为 120 mm,有效容积为 2 L。反应器外层为水浴层,内有曝气和

搅拌装置,并投加 K3 悬浮填料。水浴层通过管道连接循环水泵,反应器内设温度探头,外接温度显示器,通过调节水浴温度来控制反应器内水温;曝气量通过气体流量计控制。K3 填料为 PE 材质,尺寸为 $\varnothing 25 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$,有效比表面积约 $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。



1.进水箱 2.提升泵 3.MBBR 反应器 4.曝气头 5.K3 填料
6.搅拌系统 7.温度探头 8.温度显示器 9.水浴层
10.气体流量计 11.空气泵 12.循环水泵 13.水浴箱

图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of SNAD-MBBR reactor

反应器进水是垃圾渗滤液经厌氧消化处理后的出水,反应器内同时发生亚硝化、厌氧氨氧化及反硝化(SNAD)。污泥在填料上挂膜后由内而外依次形成厌氧区、缺氧区和好氧区。垃圾渗滤液取自大连某污水处理厂内储水池,经实验室一级厌氧消化处理之后的 pH 值为 7.3~7.8,其他水质指标见表 1。

表 1 垃圾渗滤液一级厌氧出水水质

Tab. 1 Quality of landfill leachate treated by anaerobic process
 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	COD	BOD ₅	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	TN	碱度
数值	1 500 ~ 2 000	300 ~ 400	2 000 ~ 2 400	2 100 ~ 2 500	5 000 ~ 5 500

1.2 分析项目与方法

氨氮:纳氏试剂比色法;亚硝态氮:N-(1-萘基)-乙二胺光度法;COD:重铬酸钾法;硝态氮:紫外分光光度法;MLVSS、MLSS、SV、SVI:APHA 的标准方法^[7];pH 值:pH 计;DO:Multi 3430 多参数水质分析仪;生物膜形态:扫描电子显微镜(SEM)。

1.3 试验运行

1.3.1 模拟废水启动 SNAD-MBBR 工艺

SNAD-MBBR 工艺的启动分为两个阶段。第一阶段:取活性污泥通过人工配水驯化成为高效稳定的亚硝化污泥。其中,接种污泥取自大连某污水处理厂的好氧活性污泥,MLSS 约为 4 000 mg/L,SVI 约为 75 mL/g。配水主要成分为 NH_4Cl 、 KHCO_3 、 Na_2CO_3 及微量元素。控制反应器内 DO 为 0.2~0.5

mg/L、温度为 32 ~ 35 ℃、pH 值为 7.5 ~ 8.0。第二阶段:调节亚硝化使其出水近似满足 $\text{NH}_4^+ - \text{N} : \text{NO}_2^- - \text{N} = 1 : 1$ (根据厌氧氨氧化化学计量式,进水氨氮与亚硝态氮的比例应该为 1 : 1.32^[8]),但是过高浓度的亚硝态氮会抑制厌氧氨氧化,所以此处控制在 1 : 1) 时向反应器中加入厌氧氨氧化污泥,并向基质中投加乙酸钠作为反硝化菌生长的有机碳源,由于垃圾渗滤液一级厌氧出水的 C/N 值接近于 0.65,因此乙酸钠投加量依据进水氨氮浓度而定;向反应器中投加 K3 填料,由于 PE 材质的填料较难挂膜,因此在第一阶段进行的同时将填料投入到厌氧氨氧化菌富集培养反应器内浸泡,使部分厌氧氨氧化菌富集在填料表面。厌氧氨氧化富集培养反应器的 MLSS 约为 3 500 mg/L,SVI 约为 55 mL/g。控制 MBBR 内温度在 33 ~ 35 ℃,pH 值为 7.5 ~ 8.0,DO 在 0.03 ~ 0.1 mg/L。试验期间反应器无需格外排泥,污泥会有部分自然流失及取样流失。

1.3.2 厌氧出水启动 SNAD-MBBR 工艺

将垃圾渗滤液一级厌氧出水用自来水按照 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度稀释至一定浓度梯度,起始 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 150 mg/L,以 50 mg/L 的梯度差逐渐减小自来水稀释量,即逐渐提高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷,且当总氮去除率稳定超过 80% 时换下一个梯度进水。已有文献报道 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度超过 100 mg/L 时将会对厌氧氨氧化过程产生抑制作用^[9],因此起始采取低曝气量驯化方式,即将亚硝化率控制在较低水平,在亚硝化产生的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 能够被厌氧氨氧化去除之后再逐步提高曝气量。MBBR 内温度、DO、pH 值与 1.3.1 节中的第二阶段相同。

2 结果与讨论

2.1 SNAD-MBBR 工艺的启动

第一阶段的亚硝化启动过程如图 2 所示。经过 60 d 的运行,亚硝化启动成功。在驯化初期,伴随着微生物的淘汰筛选而出现的菌体自溶会导致部分有机氮向无机氮转化,所以出现了出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度高于进水的情况。为了加速亚硝化的驯化进程,实现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的稳定积累,采取提高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的驯化方式,在第 20、35 和 45 天将进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度逐渐提升至 300、400、500 mg/L,在保证足够碱度和溶解氧的情况下,增大了反应器内的游离氨浓度,从而抑制硝化细菌的活性。从 57 d 开始,系统

出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 分别稳定在 230、210 mg/L 左右, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率及 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 生成率分别达到 54% 和 42%。经过 60 d 的驯化培养后,亚硝化启动成功,出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N} : \text{NO}_2^- - \text{N}$ 基本稳定在 1 : 1,达到厌氧氨氧化进水要求。

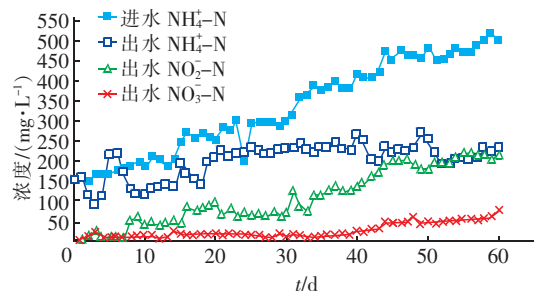


图 2 亚硝化驯化过程中氮浓度的变化

Fig. 2 Variation of nitrogen concentration during acclimation of partial nitrification

在亚硝化启动成功后,开始投加厌氧氨氧化菌与 K3 填料,启动 SNAD-MBBR 工艺,结果见图 3。经过 30 d 的运行,SNAD-MBBR 工艺成功启动。初期加入厌氧氨氧化菌时,通过调节曝气量控制 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 产生率在 18% 左右, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度约为 90 mg/L,在较低 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度下恢复厌氧氨氧化菌活性。因为在基质中加入了碳源(乙酸钠), $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度由于反硝化作用逐步加强而降低至 12 mg/L 左右,COD 平均消耗量在 45 mg/L 左右。

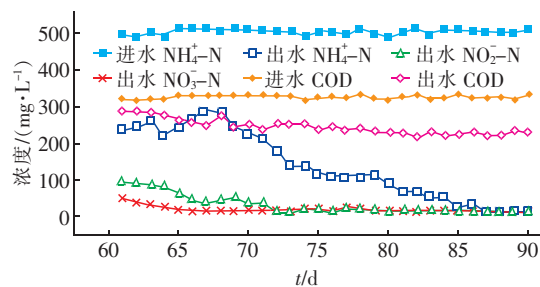


图 3 SNAD-MBBR 驯化过程中氮素和 COD 浓度的变化

Fig. 3 Variation of nitrogen and COD concentration during acclimation of SNAD-MBBR

反应器运行至第 64 天时,由于曝气泵出现故障,导致曝气量下降,亚硝化过程受到影响, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度由 224 mg/L 升高到 283 mg/L, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度则由 78 mg/L 逐步下降至 33 mg/L。修复曝气泵故障以后,厌氧氨氧化菌活性逐步恢复,开始利用反应器内的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,导致其浓度开始下降。随后逐步

增大曝气量, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度逐步降低, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度较平稳。反应器运行至第 87 天, 氨氮浓度降至 11 mg/L, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度分别为 9、12 mg/L。TN 去除率可以达到 94%, 因此可以认为 SNAD-MBBR 工艺成功启动。

2.2 SNAD-MBBR 处理厌氧出水的效果

利用 SNAD-MBBR 工艺处理垃圾渗滤液一级厌氧出水, 结果如图 4 所示。在加入垃圾渗滤液初期, 系统对垃圾渗滤液水质处于适应期, 总氮去除量较少。在渡过适应期后, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度开始降低, 而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量并没有上升, 这表明厌氧氨氧化在同时消耗 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 随即提高曝气量, 以提升系统对总氮的去除效果。由图 4 可知, 每次提升负荷时, 系统都有一个适应期, 且随着负荷越来越高, 系统对总氮的去除率达到 80% 以上所需时间也越来越长, 分析原因可能是随着稀释倍数越来越小, 进水中的有毒有害物质及重金属含量越来越高, 对微生物酶活性的抑制作用越来越大。

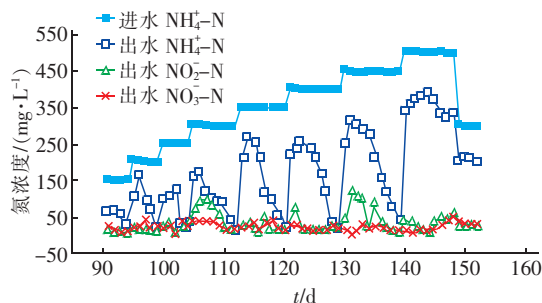


图 4 SNAD-MBBR 处理垃圾渗滤液厌氧出水的氮浓度变化

Fig. 4 Change of effluent nitrogen in SNAD-MBBR

当反应器运行到第 130 天时, 进水总氮负荷为 $0.9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 经过 10 d 运行, 总氮去除率达到 88%, 反应器运行到第 140 天, 进水总氮负荷升至 $1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度逐渐升高, 在提高曝气量的同时, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度也在逐步提升, 但系统对总氮的去除率仍只保持在 20% 左右。分析可能是以下两个原因导致系统脱氮性能下降: 在此阶段 COD 消耗量有所提升 (见图 5), 不同于人工配水添加的单一有机物, 垃圾渗滤液中有有机物种类多且复杂, 使得好氧异养菌大量繁殖, 与 AOB 竞争溶解氧, 导致亚硝化过程受到抑制, 进而影响到厌氧氨氧化过程; 垃圾渗滤液中含有多种重金属离子和其他有毒有害物质, 在逐渐减小稀释比

例时, 重金属离子和有毒有害物浓度逐渐升高, 达到了微生物酶失活抑制浓度, 使微生物代谢活性下降。为避免继续抑制, 在第 149 天降低进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度至 300 mg/L, 然而总氮去除率依然低于 20%, 且无恢复迹象, 因此推断该抑制作用较难恢复。

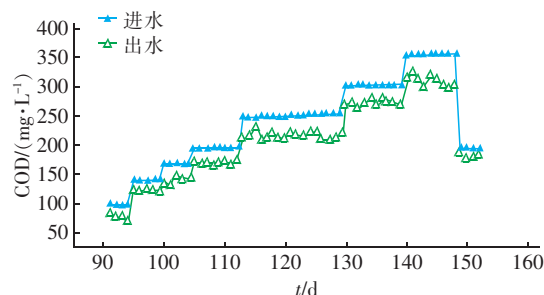


图 5 SNAD-MBBR 处理垃圾渗滤液一级厌氧出水的 COD 变化

Fig. 5 Change of effluent COD in SNAD-MBBR

2.3 SNAD-MBBR 工艺生物膜表征

当 SNAD-MBBR 工艺处理垃圾渗滤液一级厌氧出水处于最佳运行条件时, 取出反应器内挂膜填料, 与原填料, 在厌氧氨氧化富集反应器中浸泡后的填料以及处理模拟废水的填料进行了对比, 结果如图 6 所示。

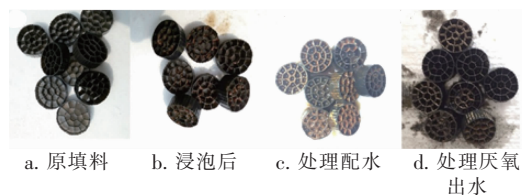


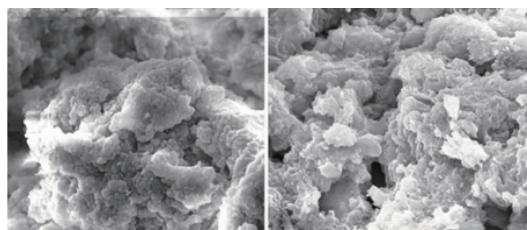
图 6 填料挂膜情况比较

Fig. 6 Comparison of biofilm formation at different stages

填料经过浸泡后, 明显能看到其表面附着了一层薄薄的、疏松的厌氧氨氧化菌生物膜, 但并没有形成红色的厌氧氨氧化细菌团。将该填料投加至以模拟废水启动的 SNAD-MBBR 反应器中, 经过 30 d 的稳定运行, 填料表面生物膜主要由红色和土黄色的细菌团聚而成, 红色为厌氧氨氧化菌的特征色, 基本可以推断为厌氧氨氧化菌, 土黄色细菌应该为亚硝化菌, 因为其主要分布在生物膜表面, 以便于利用水中的溶解氧。生物膜的内部呈红橙色, 应该是由反硝化菌和厌氧氨氧化菌混合形成的颜色。利用 SNAD-MBBR 工艺处理垃圾渗滤液厌氧出水, 运行 50 d 后, 生物膜表面为灰褐色, 内部为红褐色, 由于垃圾渗滤液为灰黑色, 在处理垃圾渗滤液时生物膜

表面因沾染了垃圾渗滤液的颜色而变成灰褐色。

加入垃圾渗滤液一级厌氧出水前后填料上生物膜的SEM分析结果见图7。可知加入垃圾渗滤液一级厌氧出水后,微生物形态更加多样化,可能是由于实际废水中的有机物种类较多,促进了多种异养菌繁殖,但以花椰菜形状的Anammox菌以及球状和杆状的AOB为主。



a. 加入厌氧出水前

b. 加入厌氧出水后

图7 填料生物膜扫描电镜分析

Fig. 7 SEM of biofilm before and after landfill leachate inflow

3 结论

① 采用两阶段分步式启动方法,在MBBR中成功启动SNAD。人工配水启动共90 d,进水总氮负荷最高为 $1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,TN去除率稳定在94%左右。

② 控制反应器温度在 $33 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间、DO在 $0.03 \sim 0.1 \text{ mg/L}$ 之间、pH值为 $7.5 \sim 8.0$ 、HRT为12 h,SNAD-MBBR工艺对垃圾渗滤液一级厌氧出水的脱氮效果良好,TN负荷为 $0.9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,TN去除率稳定在88%以上。

③ 当反应器TN负荷提升至 $1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,TN去除率降至20%以下,降低负荷后仍较难恢复,可能是由于垃圾渗滤液成分复杂且浓度达到了微生物活性抑制阈值。

参考文献:

- [1] Bohdziewicz J, Kwarciak A. The application of hybrid system UASB reactor-RO in landfill leachate treatment[J]. Desalination, 2008, 222(1/3): 128-134.
- [2] Dapena M A, Campos J L, Mosquera C A, *et al.* Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR[J]. J Biotechnol, 2004, 110(3): 159-170.
- [3] Guo J, Peng Y, Yang Q, *et al.* Theoretical analysis and enhanced nitrogen removal performance of step-feed SBR[J]. Water Sci Technol, 2008, 58(4): 792-802.
- [4] Wu L, Xu Y, Shi X, *et al.* Advanced treatment of landfill leachate by combined process of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation[J]. Res Environ Sci, 2016, 29(4): 587-593.
- [5] Chen H H, Liu S T, Yang F L, *et al.* The development of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal[J]. Bioresour Technol, 2009, 100(4): 1548-1554.
- [6] 王亚举, 黄胜, 杨慧敏, 等. 不同填充率对MBBR污水处理效果影响研究[J]. 广东化工, 2017, 44(8): 149-150.
Wang Yaju, Huang Sheng, Yang Huimin, *et al.* Study on the effect of different filling rate on MBBR wastewater treatment[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(8): 149-150 (in Chinese).
- [7] Walter W G. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M]. Washington: American Public Health Association, 1998.
- [8] 唐崇俭. 厌氧氨氧化工艺特性与控制技术的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
Tang Chongjian. Characteristics and Control Strategies of ANAMMOX Process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese).
- [9] Ni S Q, Ni J Y, Hu D L, *et al.* Effect of organic matter on the performance of granular anammox process[J]. Bioresour Technol, 2012, 110: 701-705.



作者简介:徐晓晨(1973-),男,辽宁大连人,博士,副教授,主要研究方向包括ANAMMOX脱氮技术、难降解有机废水处理技术、污染物高效去除技术等。

E-mail: xxcep@dlut.edu.cn

收稿日期:2018-04-05