

低氨氮垃圾渗滤液中有机污染物厌氧氨氧化处理*

张鸿郭¹ 陈迪云¹ 阎佳² 周少奇^{2* 2}

(1 广州大学环境科学与工程学院, 广州, 510006 2 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510640)

摘 要 采用上流式厌氧污泥床处理某垃圾填埋场渗滤液. 实验结果表明, 在厌氧氨氧化活性稳定后, 反应器对氨氮、亚硝氮具有较好的处理效果, 氨氮和亚硝氮的平均去除率分别达到 98.42% 和 99.01%, 相应的平均容积去除负荷分别为 $93.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $127.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 的平均去除率为 23.51%, 平均容积去除负荷为 $84.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. 通过 GC-MS 总共检测出 48 种主要有机污染物, 其中 14 种有机物的去除率为 100%, 2 种有机物的去除率介于 90% 和 100% 之间, 7 种有机物的去除率介于 50% 和 90% 之间, 此外还有 13 种有机物去除率低于 50%. 反应中亚硝氮和氨氮的去除率比值为 1.37. 反应器中存在厌氧氨氧化和反硝化的协同作用.

关键词 渗滤液, 上流式厌氧污泥床, 厌氧氨氧化, 有机污染物.

垃圾渗滤液中有机污染物种类复杂繁多还具有越来越多的倾向, 很多成分是过去在自然界从未出现过的人工合成有机物, 其中含有相当数量的有毒有机污染物^[1-4]. 厌氧氨氧化生物脱氮具有大幅节省好氧氨氧化的动力消耗、无需外加有机物作为电子供体, 并能节省大量反硝化碳源、有效防止二次污染、节省药剂等优点, 国内外已应用其处理具有高氨氮, 低碳氮比特征的废水, 特别是污泥消化液、老龄垃圾填埋场渗滤液^[5-8], 但目前研究还主要集中在控制因素和氮素去除方面, 对采用厌氧氨氧化方法处理垃圾渗滤液过程中有机污染物的去除关注不足^[9-13]. 本文研究了广东某垃圾填埋场垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理的效果, 详细分析了渗滤液中氮素污染物的处理效果, 同时采用 GC-MS 联用仪测定分析垃圾渗滤液处理前后有机污染物的变化, 探讨了渗滤液中各种有机污染物的分布及去除效果.

1 材料与方 法

1.1 实验方法

实验采用一套 UASB (upflow anaerobic sludge blanket) 反应器作为厌氧氨氧化反应器, 反应器及反应器外的水浴夹套由有机玻璃柱制成, 有效容积 4.46L, 水力停留时间控制为 24h, 热水循环泵泵入热水至水浴夹套中, 使 UASB 反应器温度维持在 $32 \pm 1^\circ\text{C}$, 反应器避光放置.

接种污泥取自广东省某垃圾填埋场, MLSS 为 $25.37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, MLVSS/MLSS 为 66.83%. 实验废水取自垃圾填埋场投配池, 以自来水稀释至适宜氨氮浓度, 加亚硝酸钠以提供厌氧氨氧化所需电子受体.

1.2 分析方法

本研究包括常规水质指标测试分析和进出水 GC-MS 测试分析, 其中化学需氧量 (COD)、碱度、亚硝氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$)、硝氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 和氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) 分别根据标准方法测定^[14]. MLSS 通过在 105°C 下干燥样品至少 24h 测定, 之后在 550°C 灼烧 1h 称量灰渣.

有机物检测分析采用气相色谱-质谱联用仪 (HP5890II GC / 5972 MSD) 来分析垃圾渗滤液中的复杂有机污染物成分, 其分析测试条件如下: 色谱柱: DB-5 石英毛细管色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 载气: 氮气, 流速 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 线速度 $39.3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 柱头压 10.0 psi; 进样口温度: 250°C ; 升温程序: 柱温 60°C 保持 2 min , $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 250°C 保持 2 min ; 质谱离子源: 电子轰击源 (EI); 电子

2008 年 12 月 10 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20377013), 广东省地质调查-垃圾填埋场选址项目, 广州大学新苗项目、博士启动项目和广州市教育局项目资助. ** 通讯作者, Tel 02033541928, E-mail boris@126.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

倍增器电压: 1050 eV; 发射电子能量: 50 eV 扫描质量范围 (m/z): 40—500 amu 数据采集与处理系统: HP化学工作站; 根据质谱特征离子及其相对保留指数进行样品定性, 并与仪器所附谱库 WILEY 库的标样质谱图进行比较, 吻合度在 95% 以上, 水样预处理步骤如图 1 所示.

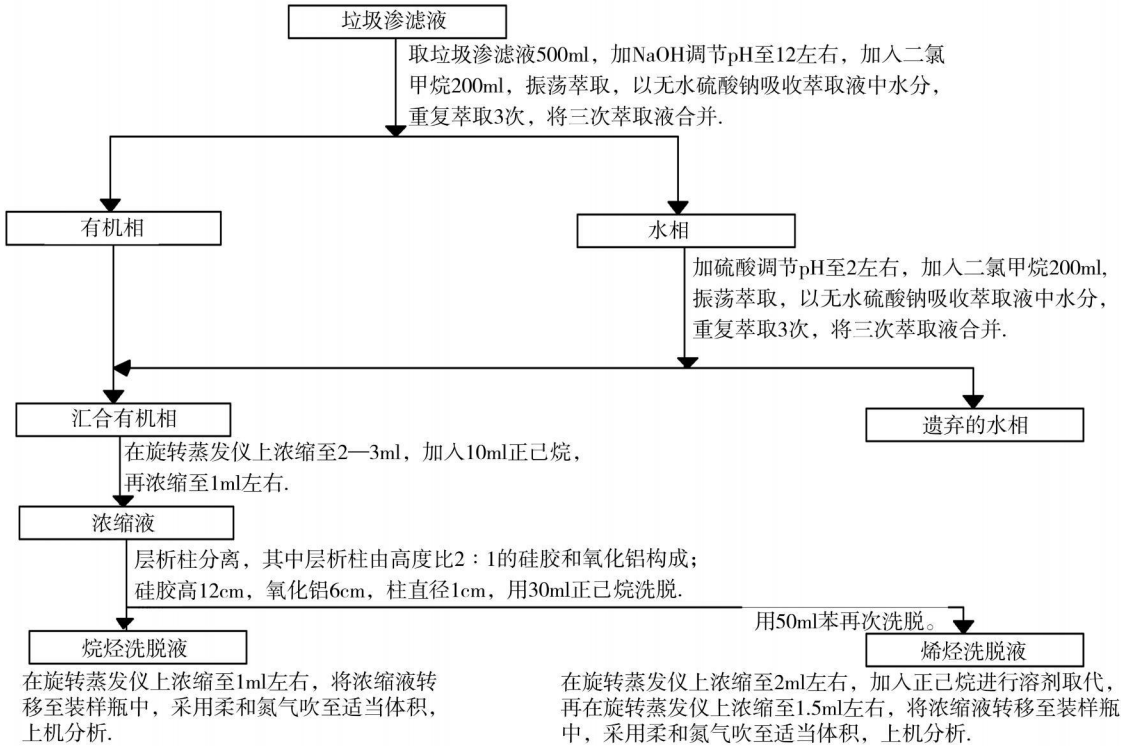


图 1 垃圾渗滤液中有有机污染物的分析流程

Fig 1 The analysis process of organic pollutants in leachate

2 结果与讨论

反应器经过适应阶段, 厌氧氨氧化活性停滞阶段, 厌氧氨氧化活性提高阶段并最终于第 126 日进入厌氧氨氧化活性稳定阶段, 维持稳定至第 202 日^[15].

2.1 氨氮和亚硝氮的去除

如图 2 所示, 进水氨氮浓度维持在 $85.76\text{--}103.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 出水氨氮浓度始终小于 $3.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 平均去除率为 98.42%, 最高达到 99.79%; 进水亚硝氮浓度维持在 $123.5\text{--}138.47\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 出水亚硝氮始终低于 $3.76\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 平均去除率为 99.01%, 最高达到 99.84%, 氨氮和亚硝氮相应的平均容积去除负荷分别为 $93.64\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $127.57\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.

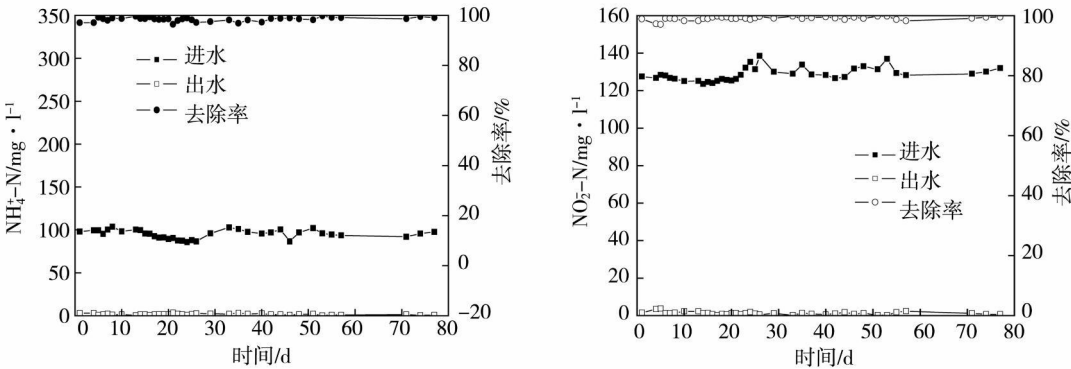


图 2 氨氮和亚硝氮的去除效果

Fig 2 Removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$

如图 3 所示, 亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值变化幅度较小, 在 1.22 到 1.64 之间波动, 平均值为 1.37。同位素标记试验表明, 厌氧氨氧化反应的直接电子受体是亚硝酸盐, 亚硝氮和氨氮应按 1.32:1 的去除比例进行反应, 实际值比理论值略高是因为反应器内存在厌氧氨氧化与反硝化的共同作用, 但反硝化反应强度并不高^[15-17]。

2.2 COD 去除效果

垃圾渗滤液中可生物降解的有机物较少, 同时反应器中反硝化能力也不强, 导致反应器对 COD 去除率不高(图 4), 实验期间, COD 平均去除率为 23.51%, 平均容积去除负荷为 84.53 mg·l⁻¹·d⁻¹。

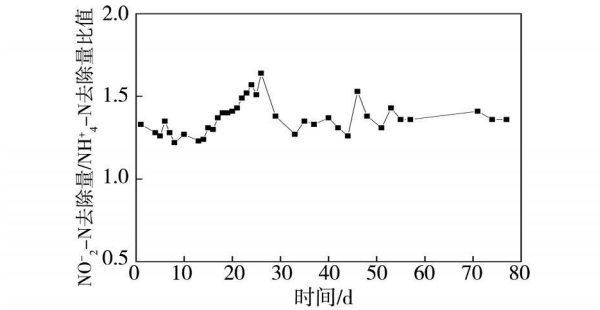


图 3 亚硝氮和氨氮去除量比值的变化
Fig 3 Removal ratio variation of NO₂⁻-N to NH₄⁺-N

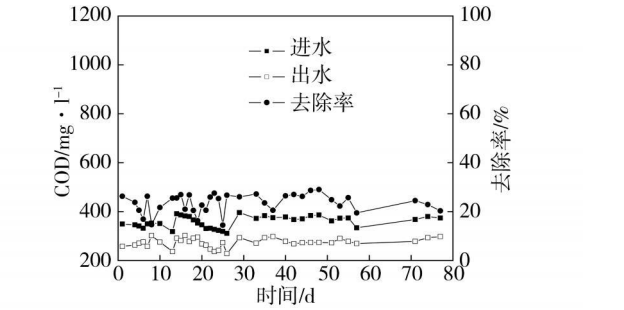


图 4 实验期间 COD 的去除效果
Fig 4 COD removal efficiency in the test

2.3 有机物的去除效果

反应器内存在丰富的微生物菌群, 包括好氧氨氧化菌、厌氧氨氧化菌、反硝化菌、产甲烷菌等, 由于反应器的水力停留时间较长, 在这些菌群的协同作用下, 反应器对渗滤液中有有机物具有一定的去除效果。

本研究采用 GC-MS 方法对垃圾渗滤液 Anammox 处理过程中进出水中有有机物含量的变化进行了研究, 反应器对有机污染物具有较好的处理效果, 测试结果分析如表 1 所示。进出水有机物污染物种类都较多, 但经反应器处理后, 出水中有机污染物的强度有很大程度的降低(表 1)。

表 1 渗滤液中有有机污染物的 RGC-MS 分析结果
Table 1 GC-MS analysis result about organic pollutant of the leachate

有机污染物	去除率 %	有机污染物	去除率 %
4 羟基-4 甲基-2 戊酮	26	2, 4, 4 三甲基己烷	17
1, 3, 5 环庚三烯	58	3 乙基-5 甲基庚烷	27
苯乙醇	35	2, 4 二甲基-3 己酮	100
辛烷	100	3, 5 二甲基-4 辛酮	100
2, 4 二甲基庚烷	100	3, 4 二叔丁基-2, 2, 5, 5 四甲基己烷	—
2, 2, 5 三甲基-3, 4 己二酮	100	6 乙基-2 甲基癸烷	—
2, 4 二甲基癸烷	20	6, 6 二甲基十一烷	100
5 甲基十二烷	58	6 乙基-十一烷	72
胍	6	正二十七烷	27
异丙基苯	90	螺[2, 4]-4, 6 庚二烯	17
1 乙基-4 甲基苯	—	四环[3, 2, 0, 0 (2, 7, 0 (4, 6))]庚烷	97
2 羟基-2 甲基丙酸甲酯	—	5-(1 甲基亚乙基)-1, 3-环戊二烯	100
1, 1, 3, 3 四氯-2 丙酮	—	3 亚甲基-1 乙烯基-1 环戊烯	54
1, 2, 2 三氧-1, 1 二氟乙烷	24	乙基苯	100
2, 7, 10 三甲基十二烷	65	二甲苯	100
3, 7 二甲基壬烷	44	邻苯二甲酸二异辛酯	69
3, 8 二甲基十一烷	18	2, 3, 5 三甲基癸烷	—
甲苯	67	邻苯二甲酸二辛酯	34

续表 1

有机污染物	去除率 /%	有机污染物	去除率 /%
2, 6, 11-三甲基十二烷	100	邻苯二甲酸单 (2-乙基己基) 酯	21
2-甲基-5-丙基壬烷	100	柯蒲碱醇	100
2, 5-二甲基-3-己酮	100	2, 4-二甲基十一烷	—
正十六烷	100	2, 3, 4-三甲基己烷	—
2, 5, 9-三甲基癸烷	—	1, 1, 3, 3-四甲氧基丙烷	—
2, 2, 5, 5-四甲基己烷	—	1, 1-二甲氧基-2-苯基丙烷	—

总共检测出主要有机污染物 48 种, 进水中含有我国和美国 EPA 优先控制的污染物, 检测结果中没有发现卤代物, 也没有发现对微生物具有剧毒作用的有机物, 其中 14 种物质的去除率为 100%, 2 种物质的去除率在 90% 以上, 7 种物质的去除率介于 50% 和 90% 之间, 13 种物质的去除率低于 50%, 还有 12 种物质在进水中未检出, 而在出水中检出, 但强度不大, 表明进水中存在难以检测到的高沸点物质, 经微生物分解后会在出水中产生一些可被检测的物质. 分析检测结果表明, 垃圾渗滤液中不可避免地存在一些难生物降解的有机污染物, 厌氧氨氧化对其中一些难生物降解的有机污染物具有一定的去除效果, 这在反应器 COD 的去除效果也有所反映, 反应器内存在厌氧氨氧化与反硝化作用的协调作用.

3 结论

上流式厌氧污泥床内发生的厌氧氨氧化反应对稀释后的渗滤液中氨氮和亚硝氮的处理效果良好, 氨氮和亚硝氮去除率最高为 99.79% 和 99.84%, 出水氨氮始终小于 $3.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚硝氮出水浓度始终小于 $3.76\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 相应的平均容积去除负荷为 $93.64\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $127.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. COD 平均去除率为 23.51%, 相应的平均容积去除负荷为 $84.53\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.

由于垃圾渗滤液中含有有机物, 反应器内存在厌氧氨氧化与反硝化的协调作用, 但反硝化反应强度不大, 亚硝氮和氨氮去除量的平均比值为 1.37, 大于理论值 1.32.

实验中共检测出 48 种主要有机污染物, 反应器对稀释后的渗滤液中有机污染物具有一定的去除效果.

参 考 文 献

[1] Christensen T H , Kjekhusen P , Bjerg P L et al , Biogeochemistry of Landfill Leachate Plumes *Applied Geiogenustry* , 2001, **16**: 659—718

[2] 陈少华, 刘俊新, 垃圾渗滤液中有机物分子量的分布及在 MBR 系统中的变化 [J]. 环境化学, 2005 **24** (2) : 153—157

[3] 徐新燕, 贾金平, 吕洲等, 垃圾渗滤液中有机组分在混凝前后的变化 [J]. 环境化学, 2007 **26**(1): 114—115

[4] Cecilia B O , Christian J . Chemical Characterization of Landfill Leachates——400 Parameters and Compounds [J] . *Waste Management* , 2008 **28**(10): 1876—1891

[5] Jetten M S M , Wagner M , Fuenst J et al , Microbiology and Application of Anaerobic Ammonium Oxidation Process [J] . *Current Opinion in Biotechnology* , 2001 (12): 283—288

[6] 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] . *Journal of Biotechnology* , 2002 **99**: 295—306

[7] 赵宗升, 李炳伟, 刘鸿亮等, 晚期渗滤液脱氮过程中的抑制现象以及消除 [J] . 中国环境科学, 2004 **24**(4): 484—488

[8] Zhu L , Junxin L iu , Landfill Leachate Treatment with a Novel Process: Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) Combined with Soil Infiltration System [J] . *Journal of Hazardous Materials* , 2008 **151**(1): 202—212

[9] 彭永臻, 吴学蕾, 马勇, A/O 中试工艺中亚硝酸氮积累现象的消失与重现 [J] . 环境化学, 2007 **26**(1): 17—20

[10] Ganigu R , Lopez H , Balaguer M D et al , Partial Ammonium Oxidation to Nitrite of High Ammonium Content Urban Landfill Leachates [J]. *Water Research* , 2007 **41**(15): 3317—3326

[11] 朱杰, 付永胜, 生物脱氮处理过程中氮素转化规律的研究 [J] . 环境化学, 2006 **25**(5): 624—628

[12] 周少奇, 张鸿郭, 垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化的协同作用 [J] . 华南理工大学学报 (自然科学版), 2008 **36**(3): 73—

[13] 何岩, 周恭明, 赵由才等, 亚硝酸型硝化-厌氧氨氧化联合工艺处理“中老龄”垃圾渗滤液 [J] . 给水排水, 2006, 32(10): 43— 46

[14] 国家环保局 《水和废水监测分析方法》编委会编, 水和废水监测分析方法(第四版) [M] . 北京: 中国环境科学出版社, 2002年

[15] 张鸿郭, 垃圾废水同时硝化反硝化及厌氧氨氧化研究 [D] . 华南理工大学博士学位论文, 2006

[16] 周少奇, 厌氧氨氧化与反硝化协同作用计量学分析 [J] . 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(5): 1— 4

[17] Van deGraaf A A A, de Bruijn P, Robertron L A et al, Metabolic Pathway of Anaerobic Ammonium Oxidation on the Basis of ¹⁵N Studies in a Fluidized Bed Reactor [J] . *Microbiology*, 1997, 143: 2415— 2421

REMOVAL EFFECT OF ORGANIC POLLUTANTS IN LANDFILL LEACHATE OF LOW AMMONIUM NITROGEN BY ANAMMOX

ZHANG Hong-guo¹ CHEN Di-yun¹ YAN Jia² ZHOU Shao-q²

(1 College of Environmental Science and Engineering Guangzhou University, Guangzhou, 510006, China

2 College of Environmental Science and Engineering South China University of Technology Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT

Effect of anaerobic ammonium oxidation on landfill leachate had been researched in the paper. It had been demonstrated that well removal effect of NH₃-N and NO₂-N could be reached in the upflow anaerobic sludge blanket corresponding to the average removal efficiencies of NH₃-N and NO₂-N being 98.42% and 99.01%, together with their average volume removal loads being 93.64 mg• l⁻¹• d⁻¹ and 127.57 mg• l⁻¹• d⁻¹, respectively. The mean removal efficiency of COD was only 23.51% during the experimental period. 48 kinds of organic matters had been detected by gas chromatograph-mass spectrometry method. Among of them, removal efficiencies of 14 kinds organic compounds were achieved 100%, removal efficiencies of 2 kinds organic compounds were 90%—100% and the removal efficiencies of 7 kinds organic compounds were 50%—90%. Moreover, there still had 14 kinds organic compounds which removal efficiencies were below 50%. It had been indicated that there had synergistic effect of anaerobic ammonium oxidation and denitrification in the reactor for the ratio of NO₂-N removal to NH₃-N removal being 1.37.

Keywords leachate upflow anaerobic sludge blanket anaerobic ammonium oxidation organic pollutant