吴莉娜 徐莹莹 史枭 將.短程硝化-厌氧氨氧化组合工艺深度处理垃圾渗滤液[J].环境科学研究 2016 29(4):587-593.

WU Lina XU Yingying SHI Xiao *et al.* Advanced treatment of landfill leachate by combined process of partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation [J]. Research of Environmental Sciences 2016 29(4):587–593.

# 短程硝化-厌氧氨氧化组合工艺深度处理垃圾渗滤液

## 吴莉娜<sup>12</sup>,徐莹莹<sup>2</sup>,史 $\mathfrak{P}^{2}$ ,杨天学<sup>3</sup>,彭永臻<sup>1,4\*</sup>,张 $\Lambda^{1}$

1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院,城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江哈尔滨 150090

- 2. 北京石油化工学院,北京 102617
- 3. 中国环境科学研究院水系统工程研究室,北京 100012

4. 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: 为解决垃圾渗滤液中高浓度污染物对微生物的毒性抑制、生物处理出水有机物或氮不达标及投加碳源成本高的问题,采用 UASB(上流式厌氧污泥床)-A/O(缺氧/好氧)反应器-ANAMMOXR(厌氧氨氧化反应器)工艺,通过短程硝化-ANAMMOX(厌氧 氨氧化)深度处理实际垃圾渗滤液与生活污水混和液(体积比为 1: 10),其 $\rho(COD_{Cr})_{\rho}(NH_4^+-N)$ 和 $\rho(TN)$ 分别为(750 ± 30) (290 ± 10)和(300 ± 10)mg/L,试验共进行 90 d. 结果表明:  $COD_{Cr}$ 、 $NH_4^+-N$ 和 TN 的去除率分别为 88% ± 1%、95% ± 1% 和 91% ± 1%,最终出水质量浓度分别为(67 ± 5)(15 ± 2)和(35 ± 5)mg/L,满足 GB 16889—2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》 的排放要求. A/O反应器中的 $\rho(FA)$ (FA 为游离氨)在 0. 21 ~ 1. 38 mg/L 之间,可抑制 NOB(硝酸细菌),使 AOB(氨氧化细菌)成 为优势菌种,从而实现并维持 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累率(70% ~ 96%)较高的短程硝化,继而在 ANAMMOXR 中通过 ANAMMOX 去除残余 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 实现系统对氮的深度去除.

关键词: 垃圾渗滤液; 短程硝化; 厌氧氨氧化; 上流式厌氧污泥床; 缺氧-好氧反应器 中图分类号: X703 文章编号: 1001-6929(2016)04-0587-07 文献标志码: A **DOI**: 10.13198/j.issn.1001-6929.2016.04.17

## Advanced Treatment of Landfill Leachate by Combined Process of Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation

WU Lina<sup>1,2</sup>, XU Yingying<sup>2</sup>, SHI Xiao<sup>2</sup>, YANG Tianxue<sup>3</sup>, PENG Yongzhen<sup>1,4\*</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>

- 1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China
- 2. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China
- 3. Laboratory of Water Systems Engineering , Chinese Research Academy of Environmental Sciences , Beijing 100012 , China
- 4. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100124 , China

Abstract: In this study, an in-line system with a combined upflow anaerobic sludge bed (UASB) -anaerobic/aerobic (A/O) -anaerobic ammonia oxidation reactor (ANAMMOXR) was used for the advanced treatment of a mixture of municipal landfill leachate and domestic wastewater. Partial nitrification-anaerobic ammonia oxidation was employed in the system to achieve advanced nitrogen removal. The system solves the problems associated with biological treatment of landfill leachate, such as high toxicity of leachate to microorganisms, unsatisfactory organic and nitrogen removal and high cost of additional carbon source supplemented. The experiment was operated for 90

- 收稿日期: 2015-02-05 修订日期: 2016-01-05
- 基金项目: 国家自然科学基金项目(51208040);中国博士后科学基金 面上项目(2013M541382);北京石油化工学院北京市级大 学生创新创业训练计划项目(2015J00050)
- 作者简介:吴莉娜(1978-) ,女 ,内蒙古呼和浩特人,讲师,博士,主要从 事污水处理研究 ,wlncyj@sina.com.
- \* 责任作者 彭永臻(1949-) , 男 ,黑龙江哈尔滨人 , 教授 ,博士 ,主要从 事污水生物处理理论与应用研究 ,pyz@ bjut. edu. cn

days , with an influent of a 1:10 mixture (volume ratio) of raw leachate and domestic sewage. The corresponding concentrations of  $\rho(\text{COD}_{Cr})$ ,  $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$  and  $\rho(\text{TN})$  were (750 ± 30) , (290 ± 10) and (300 ± 10) mg/L, respectively. The results showed that the final effluents of  $\rho(\text{COD}_{Cr})$ ,  $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ , and  $\rho(\text{TN})$  were (67 ± 5) , (15 ± 2) and (35 ± 5) mg/L, with removal rates of 88% ± 1%, 95% ± 1% and 91% ± 1%, respectively. The effluent quality complied with the discharge requirements of the

Standard for Pollution Control on the Landfill Sites of Municipal Solid Waste (GB 16889-2008). In addition, when the free ammonia (FA) concentration was 0. 21-1. 38 mg/L, FA could inhibit nitrite-oxidizing bacteria (NOB) but not ammonia-oxidizing bacteria (AOB); AOB was the dominant bacteria in the A/O reactor. Moreover, partial nitrification, with 70% -96% nitrite nitrogen accumulation rate, was achieved in the A/O reactor, which was followed by ANAMMOXR to completely remove residual ammonia and nitrite. Keywords: landfill leachate; partial nitrification; anammox; UASB; A/O reactor

**Reywords**. fanding feachate, partial intrincation, ananimox, UASD, A/O react

垃圾渗滤液含高浓度有机物、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 等,是一 类对环境危害严重的特种污水. 垃圾渗滤液中的有 机物浓度虽高,但大部分是易降解的挥发性脂肪酸, 通常通过厌氧工艺大部分可以被去除<sup>[1-3]</sup>;而过高的  $\rho(NH_4^+-N)$ 则会抑制微生物的正常生长和生化处理 的效果<sup>[4]</sup>. GB 16889—2008《生活垃圾填埋场污染控 制标准》中增加了对 TN 的排放要求<sup>[5]</sup>,这无疑给垃 圾渗滤液的脱氮技术又带来了新的挑战. 因此,目前 对垃圾渗滤液处理的研究主要集中在脱氮<sup>[6-10]</sup>.

目前垃圾渗滤液处理以生物处理工艺为主,常用 的厌 氧 工 艺〔如 UASB(up-flow anaerobic sludge blanket,上流式厌氧污泥床)〕主要是去除有机物,脱 氮效 果 不 佳<sup>[11]</sup>;而常用的脱氮 工 艺〔如 SBR (sequencing batch reactor)、间歇式活性污泥法、生物 转盘、生物滤池等<sup>[12-15]</sup>)更多的是实现氮的转移,即 将渗滤液中绝大多数的  $NH_4^+ -N$  转化为  $NO_x^- -N($  亚 硝态氮或者硝态氮),并不是将氮根本去除,因此对 TN 的去除效果不佳<sup>[16-17]</sup>.而如果额外投加碳源去除 产生的  $NO_x^- -N$ ,则会增加垃圾渗滤液的处理成本, 很难实现工程化.

短程硝化反硝化生物脱氮工艺与传统的全程生 物脱氮相比,可以节省40%碳源、25%曝气量和30% 反应时间<sup>[18-20]</sup>. ANAMMOX ( anaerobic ammonium oxidation 厌氧氨氧化) 作为近年新兴的脱氮技术,越 来越受研究者的关注. ANAMMOX 是完全自养的生 物氮素转化过程,在缺氧条件下,ANAMMOX 菌以  $NO_2^{-}$ -N 为最终的电子受体 将  $NH_4^{+}$ -N 氧化为  $N_2^{[21]}$ . 相比于传统脱氮 ,ANAMMOX 无需外加碳源、大幅节 约曝气量 通过自养脱氮 实现最大程度的节能降耗. 实现 ANAMMOX 的前提是必须通过短程硝化产生 NO, --N. 研究<sup>[22,23]</sup>发现,垃圾渗滤液在控制 FA(游 离氨)、 ${
m pH}$ 和 $ho({
m DO})$ 等条件下较容易实现短程硝化, 因此非常适合采用短程硝化-ANAMMOX 联用技术处 理垃圾渗滤液特别是  $C/N \left(\rho(COD_{cr}) / \rho(TN)\right)$ 极低的 晚期垃圾渗滤液. 目前国内已有的关于厌氧氨氧化 的研究大多采用模拟污水 用实际垃圾渗滤液研究的 很少;并且基本上都是用单一反应器,反应条件控制 严格 不利于该工艺的工程应用<sup>[24]</sup>.

基于以上研究背景,该研究以北京某垃圾填埋场 产生的晚期垃圾渗滤液为研究对象,以 UASB-A/O (缺氧/好氧)反应器-ANAMMOXR(厌氧氨氧化反应 器)工艺实现短程硝化-ANAMMOX 耦合过程,在未投 加碳源的情况下,实现 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TN 的同步、深度 去除,以期为垃圾渗漏液脱氮工艺提供技术支持.

- 1 材料与方法
- 1.1 试验装置及水质

UASB + A/O 反应器 + ANAMMOXR 工艺流程如 图 1 所示. 通过采用以渗滤液与生活污水混合处理, 降低污染物浓度减少其生物毒性的同时又处理了一 部分生活污水,从工艺上实现短程硝化-ANAMMOX 耦 合 不外加碳源,仅采用生物处理方法,实现 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TN 的同步深度去除.

原水和一部分二沉池出水(回流硝化液)混合进 入到 UASB,回流硝化液中的 NO, --N 利用原水中丰 富的有机碳源进行反硝化,有机物通过产甲烷反应进 一步被降解. 二沉池的污泥回流到 A/O 反应器缺氧 段. UASB 出水进入 A/O 反应器 在 A/O 反应器中同 时发生短程硝化和 ANAMMOX 反应,去除部分  $NH_4^+$ -N 和短程硝化产生的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N. A/O 反应器出 水经二沉池出水进入 ANAMMOXR ,在 ANAMMOXR 中通过 ANAMMOX 反应去除残余的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO,<sup>-</sup>-N; ANAMMOXR 中同时伴随反硝化现象发生, 通过一定程度的反硝化达到深度脱氮的目的,减少 ANAMMOX 反应产生的 NO3<sup>-</sup>-N,继而提高了 TN 去 除率. UASB 和 ANAMMOXR 的有效容积分别为 8.25 和 4.25 L. A/O 反应器有效容积为 15.00 L ,材质为 有机玻璃,平均分成10个格室,第1格室为缺氧区, 其余为好氧区.

试验用垃圾渗滤液取自北京某垃圾填埋场调节 池,生活污水来自学校附近家属区渗滤液与生活污水 按1:10(体积比)进行混合作为系统进水,各污水水 质见表1.

#### 1.2 试验运行

试验共进行 90 d ,进水流量为 4. 50 L/d ,UASB 和 ANAMMOXR 的 HRT(水力停留时间)分别为 1. 83 和 0. 94 d ,A/O 反应器的 HRT 为 3. 33 d. 试验用厌氧污



图 1 UASB-A/O 反应器-ANAMMOXR 工艺流程

Fig. 1 Flow diagram of the UASB-A/O-ANAMMOXR system

	表1	污水水		
Tabla 1	Chara	otoristics	of	loachato

污水类型 -	ρ/( mg/L)					C/N	11
	COD <sub>Cr</sub>	$\rm NH_4$ + -N	TP	$NO_x$ – –N	TN	C/N	рп
垃圾渗滤液	$5\ 500\ \pm\ 500$	$2\ 900\ \pm\ 100$	$12.00 \pm 3.00$	10 ± 5	$3\ 000\ \pm\ 100$	1.8 ~2.0	8.00 ± 0.50
生活污水	$340 \pm 40$	$35 \pm 5$	$5.00 \pm 0.90$		$43 \pm 3$		
混合污水	$750 \pm 30$	$290 \pm 10$	$5.63 \pm 1.01$	5 ± 1	$300 \pm 10$	2.5 ~2.6	$7.09 \pm 0.20$

泥取自北京市排水集团研发中心厌氧反应器 好氧污 泥取自某垃圾填埋场氧化沟,在 UASB-A/O 反应器-ANAMMOXR 装置中进行了 1 a 的培养驯化后,进行 了该批次试验.工艺设有双回流系统,二沉池出水回 流至 UASB,回流比为 100%;二沉池污泥回流至 A/O 反应器缺氧区.UASB 与 ANAMMOXR 的温度采用预 热加保温的方式控制在 35 ℃,A/O 反应器温度控制 在 20~22 ℃  $\rho$ (DO)通过空气流量计控制为 0.30~ 1.00 mg/L,试验期间各反应器只以自然流失和取样 形式排泥  $\rho$ (MLSS)维持在 3 000~4 500 mg/L.根据 取样点位置的不同,水样包括 raw(系统进水)、u1e (UASB 出水)、A1(A/O 反应器的缺氧区)、O2~010 (A/O 反应器好氧区各格室)、s1(二沉池)、u2i (ANAMMOXR 进水)和 u2e(ANAMMOXR 出水).

#### 1.3 分析项目与测定方法

 $\rho(\text{COD}_{cr}) \rho(\text{NH}_{4}^{+}-\text{N}) \rho(\text{NO}_{2}^{-}-\text{N}) 和 \rho(\text{NO}_{3}^{-}-\text{N})$ 等常规水质指标采用国家标准方法<sup>[25]</sup>测定;  $\rho(\text{TN})$ 采用 TN/TOC 分析仪(Multi N/C3000,德国耶拿)测 定;  $\rho(\text{DO})$ 采用溶氧仪(WTW DO 330i,德国 WTW) 测定; pH、温度采用 pH 仪测量(WTW pH 340i,德国 WTW).

采用荧光定量 PCR 方法对系统内 ANAMMOX 菌

进行定量分析<sup>[26]</sup>,使用 ABI 7300 Real-Time PCR System 扩增仪(Applied Biosystems, CA, USA) 进行定 量扩增,定量 PCR 采用 SYBR GREEN 法. 采用 HSBeta396F/HSBeta742R 引物对厌氧氨氧化细菌 hzsB 基因(编码联胺合成酶的关键功能基因)进行特 异性定量扩增<sup>[27-28]</sup>,引物序列分别为 ARGGHTGGG GHAGYTGGAAG 和 GTYCCHACRTCATGVGTCTG; 扩 增程序: ①95 ℃ 3 min; ②95 ℃、30 s 59 ℃、30 s 72 ℃、30 s ,40 个循环<sup>[28-29]</sup>. 扩增体系为 20 μL ,其中 SYBR Premix Ex Taq 酶(Takara ,大连) 10 µL ,ROX 50 (Tak ara ,大连) 0.4 μL ,正反向引物(生工生物工程 (上海)股份有限公司,上海)的浓度为10 mmol/L,各 取1 μL 稀释 10 倍的污泥总 DNA 模板 2 μL 用无核 酸酶纯水补足至 20 µL. 采用 GeneJet Plasmid Miniprep Kit 试剂盒(Fermentas MBI, Lithuania) 对 ANAMMOX 菌 hzsB 功能基因的阳性克隆质粒纯化, 其纯化产物作为定量标样的母液.标样的母液浓度 使用 NanoDrop 2000 紫外可见分光光度计(Thermo Fisher Scientific ,Wilmington ,DE ,USA) 测量 ,继而可 计算污泥样品 DNA 的 hzsB 基因的拷贝数 ,之后用 10 倍梯度稀释法稀释得到标样. 设置阴性对照组 将得 到的7个梯度标样按同样方法进行定量扩增 从而得

到标准曲线. 所有样品均做 3 次平行试验. 定量 PCR 的结果采用 7300 SDS System 配套软件分析,从而得 出 ANAMMOX 菌 丰度值. 要求结果扩增效率为 90%~110% 相关系数大于 0.98 ,污泥 DNA 样品扩 增溶解曲线为单一峰.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 系统中有机物的降解

系统进水 C/N 虽比渗滤液有所提升,但也只有 2.5~2.6. 这与完成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 反硝化需要的 C/N 理 论值(4.0) 相差很远,仅满足 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 反硝化要求 (C/N > 2.5) <sup>[30]</sup>. 通常认为缺乏有机碳源很难进行有 效的反硝化<sup>[31]</sup>,因此如若能实现短程硝化继而实现 ANAMMOX 就可以解决垃圾渗滤液脱氮碳源不足, 解决垃圾渗滤液处理出水  $\rho$ (TN)不达标的问题. 因 此垃圾渗滤液脱氮的关键所在就是开发少加或不加 外碳源的工艺<sup>[32]</sup>.

由图 2 可见,水样 raw 的 $\rho$ (COD<sub>Cr</sub>) 平均值为 740 mg/L µ1e 为 200 mg/L 左右,在 UASB 中作为反硝化 碳源,厌氧产甲烷和出水回流稀释后,其出水 $\rho$ (COD<sub>Cr</sub>)为 200 mg/L;在 A/O 反应器中 $\rho$ (COD<sub>Cr</sub>)基本维持在(90±10) mg/L 左右.通常认为有机物对 ANAMMOX 菌具有抑制作用,而 $\rho$ (COD<sub>Cr</sub>)在 120 mg/L以下 将不会对 ANAMMOX 菌产生抑制<sup>[33]</sup>.因此,在前端的 UASB 中平均进水 $\rho$ (COD<sub>Cr</sub>)为 740 mg/L ,厌氧氨氧化反应受抑制,正如图 3 所示 3 个反应器中,UASB 中 ANAMMOX 菌的基因拷贝数是最少的,为1.35×10<sup>8</sup> g<sup>-1</sup>. A/O 反应器和 ANAMMOXR 中 $\rho$ (COD<sub>Cr</sub>)不高,不会对 A/O 反应器和后续的 ANAMMOX反应产生抑制,使得 ANAMMOX 菌生长较好,在这 2 个系统中 ANAMMOX 菌的基因拷贝数 平均都在 10<sup>9</sup> g<sup>-1</sup>以上.

在二沉池中  $\rho$ ( COD<sub>cr</sub>) 有所降低  $\rho$ ( NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N) 有 所减少 而 $\rho$ ( NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 无太大变化( 见图 2、4),说明部 分 NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N 在处于缺氧的二沉池中发生了反硝化. 二 沉 池 出 水 进 入 ANAMMOXR 中. 由 图 2 可 见, ANAMMOXR 的进、出水 $\rho$ ( COD<sub>cr</sub>) 基本没有变化,说明 有机物在 ANAMMOXR 中基本无降解,几乎没有可被 反硝化菌作为碳源利用的有机物. 所以在 ANAMMOXR 中主要以 ANAMMOX 为主,即系统中残余的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和短程硝化产生的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 通过 ANAMMOX 得到深 度去除. 黄京等<sup>[34]</sup> 在一体化自养脱氮的工艺—— CANON( completely autotrophic ammonium removal over nitrite) 研究中发现,ANAMMOX 菌的基因拷贝数在 10<sup>8</sup> g<sup>-1</sup>以上即表征发生了明显的 ANAMMOX. 由图 3 可见, ANAMMOX 菌的基因拷贝数为 5. 43 × 10<sup>9</sup> g<sup>-1</sup>, 发生了明显的 ANAMMOX. 这与朱建平等<sup>[35]</sup>的研究 结果吻合,即当 $\rho$ (COD<sub>cr</sub>)小于 120 mg/L 时,有机物 对 ANAMMOX 反应不产生抑制作用,反而产生促进 作用. 最终,实现了两段式 ANAMMOX,不需外加碳 源, ANAMMOXR 出水 $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、 $\rho$ (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N)和  $\rho$ (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)分别在 15、15 和 5 mg/L 左右,从而使出 水 $\rho$ (TN)大大降低,仅有 34 mg/L 左右.





5—ANAMMOXR 底部.

图 3 系统中 ANAMMOX 基因拷贝数变化



#### 2.2 系统中氮的降解

系统进水  $\rho$ ( NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 在 290 mg/L 时,原渗滤液 经过 UASB 时,在二沉池出水硝化液回流的稀释作用 下,其出水的  $\rho$ ( NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 在 106 mg/L 左右. 在 UASB 中主要 是进行 有机物的降解及回流硝化液中的 NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N 在此进行反硝化. 在 A/O 反应器中主要进 行脱氮. 在该反应器中为了得到短程硝化,通过空气 流量计控制各格反应器  $\rho$ ( DO) 都不高于 1 mg/L. 由

图 4 可见 由于二沉池污泥的回流稀释 ,A/O 反应器 缺氧区(01格)中ρ(NH4<sup>+</sup>-N)为58 mg/L,之后在好 氧区(02 ~ 010) 发生硝化反应 ρ(NH<sub>4</sub> <sup>+</sup> -N) 不断降 低. A/O 反应器出水(010) ρ(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 为 30 mg/L 左 右 ρ(NO, <sup>-</sup>-N) 和 ρ(NO, <sup>-</sup>-N) 分别为 35 和 1 mg/L, NO, -N 积累率为 96%, 因此, 在 A/O 反应器中  $NH_4^+$ -N 是通过明显的短程硝化降解的. 在 A/O 反 应器的缺氧段、好氧段 ANAMMOX 菌的基因拷贝数 都不低(见图3). 其中以 A/O 反应器的缺氧段最高. 这主要是因为相比干好氧段、缺氧段 p(DO) 更低,更 适合 ANAMMOX 菌生长. 因此,在 A/O 反应器中发 生短程硝化的同时还发生了 ANAMMOX 进一步加大 了该工艺的脱氮能力和节约了碳源. 但 A/O 反应器 出水的 $\rho(NH_4^+-N)$ 和 $\rho(TN)$ 均未达到 GB 16889— 2008 的要求. 为进一步降低  $\rho(NH_4^+-N)$  和 $\rho(TN)$ , 在 A/O 反应器后串联 ANAMMOXR. 在 ANAMMOXR 中  $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 由 31 mg/L 降至 15 mg/L  $\rho$ (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) 由 35 mg/L 降至 15 mg/L  $\rho$ (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N): $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 为 1.22,与目前通常认为的发生 ANAMMOX 的比例 (1.32) 差别不大<sup>[36]</sup>. 在 ANAMMOXR 中,通过 ANAMMOX 反应 出水  $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 和  $\rho$ (TN) 分别只 有 13 和 28 mg/L,低于 GB 16889-2008 的要求(40 mg/L) 在国内仅采用生物处理使 $\rho$ (TN) 达标的报道 很鲜见. 在 A/O 反应器和 ANAMMOXR 这 2 个系统 中 ANAMMOX 菌的基因拷贝数平均值均在  $10^9 g^{-1}$ 以 上,因此,该工艺经短程硝化--ANAMMOX,实现了  $NH_4^+ - N$  和 TN 的同步、深度去除.



Fig. 4 Variation of nitrogen in the UASB-A/O-ANAMMOXR system

由图 5 可见,在进水 $\rho$ (TN)为(300 ± 10) mg/L,  $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)为(290 ± 10) mg/L 时,通过短程硝化– ANAMMOX,出水的 $\rho$ (TN)和 $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)平均分别 在 28 mg/L 和 13 mg/L 左右,实现了较高的 TN 和  $NH_4^+ - N$  去除率(分别为 91% 和 95%),即实现了  $NH_4^+ - N$  和 TN 的同步、深度去除.



Fig. 5 Variation of nitrogen in the system

### 2.3 A/O 反应器中短程硝化与厌氧氨氧化的实现和 维持

如图 6 所示,在 A/O 反应器的硝化段即好氧段, 由于发生硝化  $\rho(NH_4^+-N)$  不断降低,碱度不断被消 耗  $\rho$ H 不断下降,由 O1 的 7.76 降至 O10 的 7.21,并 且没有出现通常所说的"氨谷",意味着硝化反应没 有结束<sup>[37]</sup>.由图 4 可见 A/O 反应器中还残存  $NH_4^+-N$ 及短 程 硝 化 产 生 的  $NO_2^--N$ ,为 A/O 反 应 器 和 ANAMMOXR 发生 ANAMMOX 提供了保证,使得 A/O 反 应 器 和 ANAMMOXR 发 生 了 比 较 明 显 的 ANAMMOX( 见图 3).



图 6 A/O 反应器中 pH 和 ρ(FA) 的变化

Fig. 6 Variation of pH and FA in A/O reactor

研究<sup>[38]</sup>表明,适当的 $\rho$ (FA) 是实现和维持城市 生活垃圾渗滤液短程硝化的重要影响因素. Anthonisen等<sup>[39]</sup>认为,当 $\rho$ (FA)在0.1~1.0 mg/L 时 即可以抑制 NOB(亚硝酸氧化菌);与 NOB 相比, AOB(氨氧化菌)承受 $\rho$ (FA)的抑制能力更强,约为 10~150 mg/L.因此,可以通过 $\rho$ (FA)对 NOB 和 AOB 的选择性抑制,实现短程硝化.

#### ρ(FA) 计算公式:

$$\rho(\text{FA}) = \frac{\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \times 10^{\text{pH}}}{\exp \left[6\ 334/(\ 273\ +\ 7)\ \right] + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中 *,T* 为温度 ,C.

由图 6 可知,在 A/O 反应器中  $\rho$ (FA)在 A1格 室中为 1.38 mg/L 左右; 由式(1)可知,随着 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的不断降解  $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)不断降低  $\rho$ (FA)不断降低, A/O反应器末端出水(O10格室)还有 0.21 mg/L 左 右,说明在 A/O 反应器中全程都存在 FA 对 NOB 的 抑制,使 AOB 成为 A/O 反应器中的优势菌种,实现并 维持了稳定的短程硝化.由图 7 可见,通过长时间运 行,NOB 被逐渐淘洗,A/O 反应器内从 A1 ~ O10都获 得了大于 70% 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累率,发生了稳定的短 程硝化,并且在 A/O 反应器中各格室的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累 率不断攀升,从 70% 左右升至 90% 以上,最大可以达 到 96%,故在 A/O 反应器中发生了比较明显的短程 硝化反应.而短程硝化产生的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 也是后续工 艺实现稳定的 ANAMMOX 的前提和保证.

综上所述 通过 ρ(FA) 对 NOB 和 AOB 的选择性 抑制 ,在 A/O 反应器中实现短程硝化 ,为后续的 ANAMMOXR 中的 ANAMMOX 提供基质 通过短程硝 化-ANAMMOX ,实现了垃圾渗滤液的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TN 的 高效去除.





Fig. 7 Variation of NO2 - N accumulation ratio in A/O reactor

#### 3 结论

a) 采用 UASB-A/O-ANAMMOXR 系统,实现短程 硝化-ANAMMOX 耦合 不外加碳源,仅采用生物处理 方法,得到了垃圾渗滤液有机物、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TN 分别 为 88%、95% 和 91% 的去除率,出水  $\rho$ (COD<sub>cr</sub>)、  $\rho$ (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 和 $\rho$ (TN)分别为 67、15 和 35 mg/L,实现 了有机物、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TN 的同步、深度去除.

b) 在 A/O 反应器中,通过 FA 对 NOB 的选择性 抑制,使 AOB 成为优势菌种,实现了稳定的短程硝 化,得到  $NO_2^--N$ ,为 ANAMMOX 创造了条件. 在 A/O 反应器内得到了接近 96% 的  $NO_2^--N$  积累率,实现 了反硝化、短程硝化和 ANAMMOX 在同一反应器内 共存,最大程度增大了 A/O 反应器的脱氮能力.

c) 通过前端 UASB 对有机物的去除,减少了有机 物对后续反应器中的 ANAMMOX 的抑制,使得残余  $NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N$  在后续反应器中通过 ANAMMOX 得以深度去除而不需外加碳源,ANAMMOX 菌基因 拷贝数达到  $10^9 g^{-1}$ 以上,实现真正意义上的自养深 度脱氮.

致谢:感谢中国科学院生态环境研究中心祝贵兵课题组对样品 进行的部分测试和分析.

#### 参考文献(References):

- PENG Yongzhen , ZHANG Shujun , ZENG Wei , et al. Organic removal by denitrification and methanogenesis and nitrogen removal by nitrification from landfill leachate [J]. Water Research 2008 42 (8):883–892.
- [2] CHEMLAL R, AZZOUZ L, KEMANI R, et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment [J]. Ecological Engineering 2014 73(1):281–289.
- [3] 吴莉娜. 厌氧-好氧处理垃圾渗滤液与短程深度脱氮[D]. 北 京: 北京工业大学 2011.
- [4] 张树军.两级 UASB + A/O 系统处理城市垃圾渗滤液及短程脱氮[D].北京:北京工业大学 2006.
- [5] 环境保护部. GB 16889—2008 生活垃圾填埋场污染控制标准
   [S]. 北京: 中国环境科学出版社 2008.
- [6] VILAR A ,EIROA M ,KENNES C ,et al. The SHARON process in the treatment of landfill leachate [J]. Water Science and Technology 2010 61(1):47-52.
- [7] SUN Hongwei, YANG Qing, PENG Yongzhen, et al. Nitrite accumulation during the denitrification process in SBR for the treatment of pretreated landfill leachate [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering 2009, 17(6):1027-1031.
- [8] 崔荣 李金玲,李凤德,等.利用垃圾渗滤液富集培养氨氧化菌
   [J].环境科学研究 2011 24(4):452-455.
   CUI Rong,LI Jingling,LI Fengde, et al. Landfill leachate as enrichment culture for ammonia-oxidizing bacteria[J]. Research of Environmental Sciences 2011 24(4):452-455.
- [9] SUN Hongwei, YANG Qing, PENG Yongzhen, et al. Advanced landfill leachate treatment using a two-stage UASB-SBR system at low temperature [J]. Environmental Science, 2010, 22 (4): 481– 485.
- [10] CORTEZA S ,TEIXEIRAA P ,OLIVERIRA R ,et al. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials 2010 ,182(1/2/3):730-734.
- [11] BOHDZIEWICZ J, KWARCIAK A. The application of hybrid system UASB reactor-RO in landfill leachate treatment [J]. Desalination 2008 222(1/2/3):128-134.
- [12] 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]. Journal of

593

Biotechnol 2004 ,110(3):159-170.

- [13] GUO Jianhua , YANG Qing , PENG Yongzhen , et al. Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology [J]. Enzyme and Microbial Technology ,2007 ,40 ( 6): 1564-1569.
- [14] GUO Jianhua, PENG Yongzhen, YANG Qing, et al. Theoretical analysis and enhanced nitrogen removal performance of step-feed SBR[J]. Water Science and Technology 2008 58(4): 792-802.
- [15] BEYENAL H, LEWADOWSI Z. Combined effect of substrate concentration and flow velocity on effective diffusivity in biofllms
   [J]. Water Science and Technology 2000 34(2): 528–538.
- [16] YU Jianheng ZHOU Shaoqi ,WANG Weifeng. Combined treatment of domestic wastewater with landfill leachate by using A<sup>2</sup>/O process
   [J]. Journal of Hazardous Materials 2010 ,178(1/2/3):81-88.
- [17] LAITINEN N, LUONSI A, VILEN J. Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor [J]. Desalination 2006, 191(1/2/3): 86–91.
- [18] CHUNG J W ,BAE W. Nitrite reduction by a mixed culture under conditions relevant to shortcut biological nitrogen removal [J]. Biodegradation 2002,13(3):163-170.
- [19] RUIZ G , JEISON D , CHAMY R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration [J]. Water Research 2003 37(6):1371–1377.
- [20] VAN D U, JETTEN M S M, VAN LOOSDRECHT M C M. The SHARON-Anammox<sup>®</sup> process for treatment of ammonium rich wastewater [J]. Water Science and Technology ,2001 ,44 (1): 153– 160.
- [21] MULDER A. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized-bed reactor [J]. Fems Microbiology Ecology, 1995, 16(3): 177–183.
- [22] WU Lina PENG Chengyao ZHANG Shujun *et al.* Nitrogen removal via nitrite from municipal landfill leachate [J]. Journal of Environmental Sciences 2009 21(1):1480–1485.
- [23] 吴莉娜 史枭 涨杰 等. UASB1-A/O-UASB2 深度处理垃圾渗滤液[J]. 环境科学研究 2015 28(8):1331-1336.
  WU Lina ,SHI Xiao ,ZHANG Jie ,et al. Advanced treatment of landfill leachate using the UASB1-A/O-UASB2 [J]. Research of Environmental Sciences 2015 28(8):1331-1336.
- [24] 付丽霞,吴立波,宫玥. 垃圾渗滤液对厌氧氨氧化混培菌活性的 影响研究[J]. 水科学与工程技术 2010 3(2):45-48.
   FU Lixia,WU Libo,GONG Yue. Influence of landfill leachate on mixed ANAMMOX bacteria [J]. Water Science and Engineering Technology 2010 3(2):45-48.
- [25] APHA. Standard method for the examination of water and wastewater [M]. 19th ed. Washington DC: American Public Health Association American Water Works Association , Water Environment Federation , 1995.
- [26] 周磊榴 祝贵兵,王衫允,等.洞庭湖岸边带沉积物氨氧化古菌的丰度、多样性及对氨氧化的贡献[J].环境科学学报,2013, 33(6):1741-1747.

ZHOU Leiliu ,ZHU Gubing ,WANG Shanyun ,*et al.* Abundance , biodiversity and contribution to ammonia oxidization of ammoniaoxidizing archaea in littoral sediments of Dongting Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 2013 33(6):1741–1747.

- [27] KARTAL B ,MAALCKE W J ,DE ALMEIDA N M et al. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation [J]. Nature ,2011 , 479(7371):127–130.
- [28] WANG Yu ZHU Guibing ,HARHANGI H R ,et al. Co-occurrence and distribution of nitrite-dependent anaerobic ammonium and methane-oxidizing bacteria in a paddy soil [J]. FEMS Microbiology Letters 2012 336(2):79-88.
- [29] ZHU Gubing , WANG Shuying , WANG Yu , et al. Anaerobic ammonia oxidation in a fertilized paddy soil [J]. The ISME Journal 2011 5(12):1905–1912.
- [30] 史一欣,倪晋仁. 晚期垃圾渗滤液短程硝化影响因素研究[J]. 环境工程学报 2007,1(7):110-114. SHI Yixin, NI Jinren. Study on factors affecting shortcut nitrification of mature landfill leachate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2007,1(7):110-114.
- [31] WANG Kai, WANG Shuying, ZHU Rulong, et al. Advanced nitrogen removal from landfill leachate without addition of external carbon using a novel system coupling ASBR and modified SBR [J]. Bioresource Technology 2013 ,134(1): 212–218.
- [32] 张树军 彭永臻, 王淑莹, 等. 城市生活垃圾晚期渗滤液中氨氮的常温短程去除[J]. 化工学报 2007 58(4):1042-1047. ZHANG Shujun, PENG Yongzhen, WANG Shuying *et al.* Short-cut removal of nitrogen from mature municipal landfill leachate at ambient temperature [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China) 2007 58(4):1042-1047.
- [33] 王凯.利用贮存碳源与厌氧氨氧化实现垃圾渗滤液深度脱氮[D].北京:北京工业大学 2013:86-88.
- [34] 黄京 徐亚慧 张亮 等. CANON 工艺快速启动和运行过程中 anammox 群落变化研究[J]. 环境工程 2014,12(7):36-41. HUANG Jing XU Yahui ZHANG Liang *et al.* Research on change in anommox community during rapid start-up and running of canon system by CSTR reactor[J]. Environmental Engineering 2014,12 (7):36-41.
- [35] 朱建平 胡勇有 闫佳. 有机碳源条件下厌氧氨氧化 ASBR 反应 器中的主要反应[J]. 环境科学 2006 27(7):1353-1357.
   ZHU Jianping HU Yongyou ,YAN Jia. Main reactions in anaerobic ammonium oxidation reactor under organic carbon condition [J].
   Environmental Science 2006 27(7):1353-1357.
- [36] MULDER J W ,VAN LOOSDRECHT M C M ,HELLINGA C *et al.* Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering [J]. Water Science and Technology 2001 43(11):127–134.
- [37] GU Shengbo ,WANG Shuying ,YANG Qing ,et al. Start up partial nitrification at low temperature with a real-time control strategy based on blower frequency and pH [J]. Bioresource Technology , 2012 ,112(5):34-41.
- [38] 吴莉娜 彭永臻,王淑莹,等. 游离氨对城市生活垃圾渗滤液短程硝化的影响[J]. 环境科学 2008 29(12): 3428-3432.
  WU Lina ,PENG Yongzhen ,WANG Shuying ,et al. Effect of free ammonia on the short-cut nitrification of the municipal landfill leachate [J]. Environmental Science 2008 29(12): 3428-3432.
- [39] ANTHONISEN A C ,LOEHR R C ,PRAKASAM T B S ,et al. Inhibition of nitrification by ammonia an dnitrous acid [J]. Water Pollution Control Federation ,1976 48(5):835-852.

(责任编辑:郑朔方)