

集约化猪场废水 SBR 法脱氮除磷的研究

何连生¹,朱迎波²,席北斗^{3*},刘鸿亮³ (1.清华大学环境科学与工程系,北京 100084; 2.中国科学院地理科学与资源研究所,北京 100101; 3.中国环境科学研究院,北京 100012)

摘要: 探讨了集约化猪场废水厌氧消化后,SBR 法生物脱氮除磷效果及限制因子.SBR 法操作参数为 8h/周期,30℃ 恒温,SRT 10d, HRT 1d. 废水初始 NH_4^+-N 浓度 1682mg/L, PO_4^{3-} 浓度 185mg/L,氨氮和 PO_4^{3-} 去除率分别为 94.3%和 96.5%.温度系列 8,10,12,14,16,18,20,22,25,30℃ 批试验证实 18℃ 以上能获得较好的脱氮除磷效果,温度不再是限制因子.由活性污泥实验消耗曲线斜率取得氨氮利用率(AUR)、硝态氮利用率(NUR)、氧气利用率(OUR)3 个参数,可以有效评价 SBR 污泥生物活性.

关键词: 猪场废水; SBR 反应器; 硝化; 反硝化; 氨氮利用率; 硝态氮利用率; 氧气利用率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2004)02-0224-05

Studies on the nitrogen and phosphorus removal in centralized swine wastewater using SBR technique. HE Lian-sheng¹, ZHU Ying-bo², XI Bei-dou³, LIU Hong-liang³ (1.Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 2.Institute of Geographical Science and Natural Resource Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3.Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2004,24(2): 224~228

Abstract: The biological removal effect of nitrogen and phosphorus and limiting factor of SBR technique after anaerobic digestion of centralized swine wastewater were investigated and studied. The operation parameters of SBR technique were 8h/cycle, 30℃ constant temperature, SRT/10d, HRT/1d. The removal rates were 94.3% and 96.5% for ammonia nitrogen and PO_4^{3-} respectively with the initial concentration 1682mg/L for NH_4^+-N and 185mg/L for PO_4^{3-} . Experiments in batches with temperature from low to high series of 8,10,12,14,16,18,20,22,25,30℃ confirmed that SBR technique could achieve fairly good effect of nitrogen and phosphorus removal above 18℃, and temperature would no longer be the limiting factor. AUR (ammonia-nitrogen utilization rate), NUR (nitrate-nitrogen utilization rate) and OUR (oxygen utilization rate) parameters obtained from the consumption curve slope of activated sludge test could evaluate effectively the bioactivity of SBR sludge.

Key words: swine wastewater; sequencing batch reactor; nitrification; denitrification; ammonia-nitrogen utilization rate; nitrate-nitrogen utilization rate; oxygen utilization rate

集约化畜禽养殖对环境的负面影响体现在两方面,一是畜禽粪尿的直接流失,如上海市郊目前畜禽养殖业排放的氮、磷量已经超过农田径流,成为最主要的非点源污染^[1];二是大量畜禽粪尿作为有机肥料施用到农田中,使得相当数量畜禽粪尿从农田流失到水体中,引起水体富营养化.猪场废水处理工艺主要集中在厌氧接氧化塘去除高浓度有机物^[2].由于受到季节、温度变化、水生植物死亡等多因素影响,往往处理时间长且效果不佳.SBR 法应用在氮和磷最高浓度分别达到 8000,1000mg/L 的猪场废水原液处理尚不多见^[3].

本研究旨在探讨 SBR 系统处理高浓度氮磷猪场废水的可行性,并确定温度对系统脱氮除磷处理效果的影响.通过测定氨氮利用率(AUR),硝态氮利用率(NUR),氧气利用率(OUR)3 个参数,评价其作为污泥活性表征的有效性.

1 材料与方法

1.1 装置与材料

收稿日期: 2003-07-02

基金项目: 国家“973”项目资助(2002CB412302)

* 责任作者,副研究员, xibeidou@263.net

柱式反应器材料为有机玻璃,内径30cm,高50cm,有效体积35L;恒温水浴箱;鼓风机曝气机,转子流量计.在线DO、ORP、pH值探头装置,时间控制器.装置如图1.

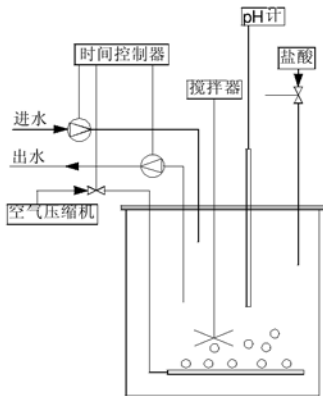


图1 实验装置示意
Fig.1 Schematic digram of experiment device

猪场废水取自太湖地区一集约化养殖场,废水经过了厌氧消化,离心分离(3000r/min,16min,25℃)去除了大部分悬浮物质.上清液作为实验用水.表1是上清液水质特征.

表 1 猪场废水离心分离上清液水质特征
Table 1 Characteristics of swine wastewater supernatant after centrifugation

指标	测定值	指标	测定值
BOD(mg/L)	1705	COD(mg/L)	4030
NH ⁺ ₄ -N(mg/L)	1680	NO ⁻ ₃ -N(mg/L)	1.2
NO ⁻ ₂ -N(mg/L)	0	TN(mg/L)	1682
TS(g/L)	12.36	VSS(g/L)	1.92
VS(g/L)	6.01	TSS(g/L)	2.50
TP(mg/L)	185	pH 值	8.3

COD、BOD、TSS、VSS、VS、碱度及TN按标准方法测定^[4].NO₃⁻、NO₂⁻、PO₄³⁻离子色谱法测定;氨氮:纳氏试剂光度法;乙酸:气相色谱法;TOC:TOC 分析仪;溶解氧:溶解氧电极法.

1.2 实验

1.2.1 氨和磷的去除 为了研究最大的氨氮去除率,做4种不同氨氮浓度的对比实验(N1,N2,N3,

N4),其中N4为原废水.N1,N2,N3加入之前各稀释3倍.稀释后成分数据如表2.

表 2 对比实验参数原始稀释数据
Table 2 Parameters values of contrast tests

指标	N1	N2	N3	N4
COD ₅ (mg/L)	780	1100	1290	1350
NH ⁺ ₄ -N(mg/L)	300	400	500	560
PO ³⁻ ₄ -P(mg/L)	30	40	50	63
TS(g/L)	3.18	6.09	11.20	12.12
VS(g/L)	2.80	3.56	2.59	3.96
TSS(g/L)	2.53	3.69	2.56	3.60
VSS(g/L)	1.82	2.63	1.90	3.02

实验控制条件为温度 30℃,HRT 1d,SRT 10d,每次循环 8h. SBR 的操作情况为进水 0.5h,厌氧 2h,好氧 4h,缺氧沉淀 0.8h,排水 0.1h,闲置 0.1h,其中厌氧和好氧段均有搅拌.好氧结束后,剩余的碳源数量少,难以降解,添加乙酸补充反硝化需要的碳源.添加量 N1 为 800mg/L; N2 为 1480mg/L;N3 为 2000mg/L;N4 为 2200mg/L.

1.2.2 污泥特性 处理效果达到稳定状态后,分别用 AUR、NUR、OUR 衡量污泥活性^[5].

AUR 确定:把 SBR 反应器的污泥和蒸馏水在 500mL 的批反应器中混合,保持混合液中悬浮固体的浓度 4±0.5g/L.通过曝气扩散器,液体始终保持流态,O₂ 的浓度保持在 8mg/L,加入的氨氮浓度 100mg/L,每隔 10min 取样 3mL,连续 3h,过滤后分析氨氮浓度.AUR 通过最终氨氮消耗曲线斜率计算出来.

NUR 的确定:在完全封闭的环境,其他操作如上.加入硝态氮浓度达到 50mg/L.取样方法同上.样品经过滤预处理,测定 NO₃⁻、NO₂⁻浓度.通过硝态氮消耗曲线斜率计算 NUR.

OUR 的确定:与上述操作步骤一致,悬浮固体浓度保持 2~3g/L,加入乙酸 250mg/L,通过加入 14mg/L 烯丙基硫脲阻止硝化过程进行,好氧曝气,O₂ 初始浓度 8mg/L.溶解氧探头自动记录溶解氧浓度,溶解氧消耗曲线斜率即为 OUR.

1.2.3 温度影响 以 N3 配比如例,分别在 8, 10, 12,14,16,18,20,22,25,30℃ 讨论系列温度对氨氮

去除的影响。

2 结果与讨论

2.1 最大 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷去除率

在绘制 1 个 SBR 反应周期为 N1、N2、N3 3 个样品的参数曲线过程中,发现 N1 与 N2 的曲线变化趋势较为一致.为便于与 N3,N4 比较,取 N2 曲线为代表,略去 N1 的图示。

图 2,图 3 是一个周期内实验 N2,N3 典型成分变化曲线.图 2(a),图 3(a),显示氮组分变化趋势相似,即在厌氧阶段,氮组分浓度几乎没有变化;在好氧阶段 NO_3^- 浓度显著增高,除了极少中间产物 NO_2^- ,几乎全部氨氮转变为 NO_3^- ;随后在缺氧反硝化阶段, NO_3^- 反硝化形成 N_2 .表 3 显示了实验 N1~N3 平均氨氮的去除率和 NO_3^- 的平均反硝化率.实验 N3(图 3)显示在本研究使用的 SBR 运行模式下初始氨氮浓度 $>500\text{mg/L}$ 时,氨氮不能被完全去除,实验 N4 也证实了这一点(图 4).实验 N4 氨氮初始浓度 560mg/L ,出水浓度 23mg/L ,虽然氨氮去除率达到 94.3%,但是氨氮没有被完全去除(图 4),需要另外提高碱度,才能实现完全硝化,而且高氨氮浓度和亚硝酸的出现会限制硝化细菌和亚硝化单胞菌的活性^[6]。

在反硝化阶段,外部 C 源的加入可以促使 NO_3^- 完全反硝化.在沉淀阶段,可利用的有机碳缺乏,见图 2(b)、图 3(b).可降解碳/氮(C/N)比例是控制反硝化的关键因素.实验 N1~N3 中,当(C/N)比例 >1.8 时, NO_3^- 完全反硝化.这个值跟 Bernet 实验结论相似^[10]。

2.2 P 的去除率

图 2(b),图 3(b)显示了一个周期内 P 浓度的变化.3 个实验在厌氧阶段磷酸盐释磷菌释磷的同时,充分利用低分子量的物质,尤其是乙酸作为能源进行能量储备.该阶段释放 P 的比例与可利用的挥发性有机酸(VFA)成正比.P/VFA 比例在周期初始阶段为 $0.048(\text{PO}_4^{3-}/\text{乙酸})$.在好氧阶段,可溶性的 P 被吸收成为聚合磷酸盐沉淀.在 3 组实验中 P 的去除率近似(表 3),平均为 97%左右。

可以认为,在类似 SBR 操作过程中,P 的去除不存在明显的限制。

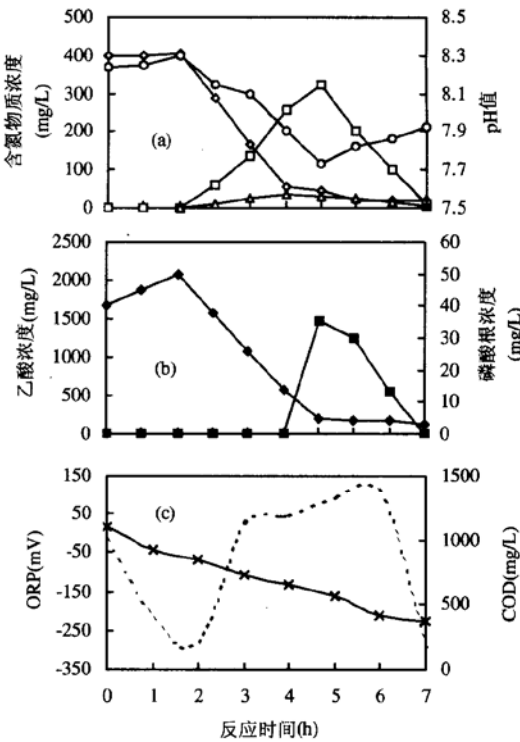


图 2 一个 SBR 反应周期内 N2 不同参数变化
Fig.2 Profiles of different parameters in a single cycle of the SBR operation in test N2

—◇— $\text{NH}_4^+\text{-N}$ —□— $\text{NO}_3^-\text{-N}$ —△— $\text{NO}_2^-\text{-N}$ —○— pH 值
—■— 乙酸 —◆— 磷酸根 ———— ORP —×— COD

表 3 营养物质去除率和 AUR,NUR,OUR 的值
Table 3 Nutrient removal rates and values of AUR, NUR and OUR

项 目	N1	N2	N3	N4
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率(%)	98.1	98.4	98.9	94.3
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率(%)	99.4	99.4	99.5	99.5
COD 去除率(%)	63.2	69.8	71.4	68.5
污泥活性参数				
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ [mg/(gVSSh)]	100.2	130.3	150.2	143.1
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ [mg/(gVSSh)]	28.6	33.5	41.2	43.3
AUR[mg/(gVSSh)]	27.3	29.6	31.6	31.0
NUR[mg/(gVSSh)]	36.2	39.6	40.2	41.2
OUR[mg/(gVSSmin)]	56.3	65.8	71.2	70.1

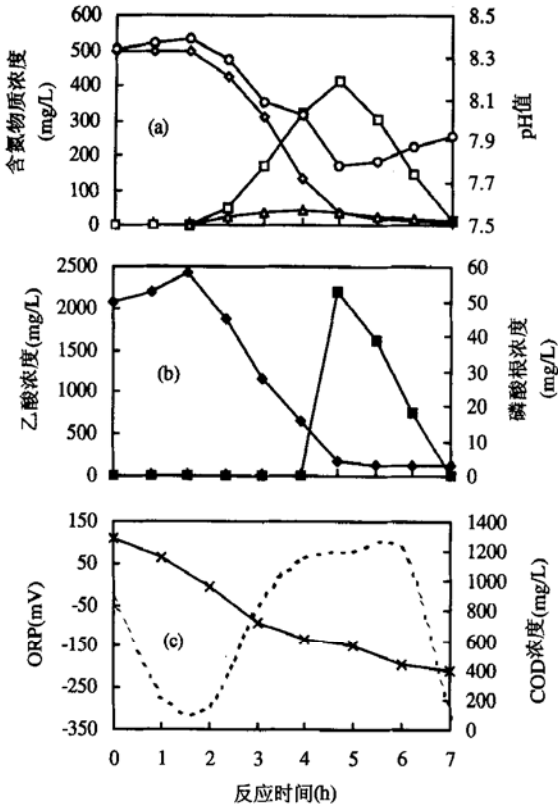


图3 一个 SBR 反应周期内 N3 不同参数变化
Fig.3 Profiles of different parameters in a single cycle of the SBR operation in test N3
注同图 2

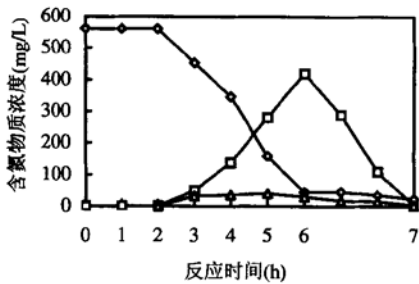


图4 一个 SBR 反应周期内 N4 不同参数变化
Fig.4 Profiles of different parameters in a single cycle of the SBR operation during test N4
—◇— $\text{NH}_4^+\text{-N}$ —□— $\text{NO}_3^-\text{-N}$ —△— $\text{NO}_2^-\text{-N}$

营养物的去除可以用氧化还原电位 ORP 来衡量,见图 2(c),图 3(c).ORP 与反应过程结合非常紧密.厌氧初始时刻,ORP 曲线急速下降;在好氧阶段,随着溶解氧的加入,曲线急速上升;当氨氮

下降到低水平,亚硝酸出现的时候,曲线平缓增长.最后的急剧变形意味着硝化过程的结束.通过 ORP 曲线的变化可以清楚地分清 SBR 的厌氧、好氧、缺氧阶段.

2.3 污泥活性参数表征批实验

在每个试验中,污泥活性都是以 AUR,NUR,OUR 来衡量.实验证明这些批实验参数可以估计硝化细菌、反硝化细菌、异养微生物的活性. AUR,NUR,OUR 的值见表 3.

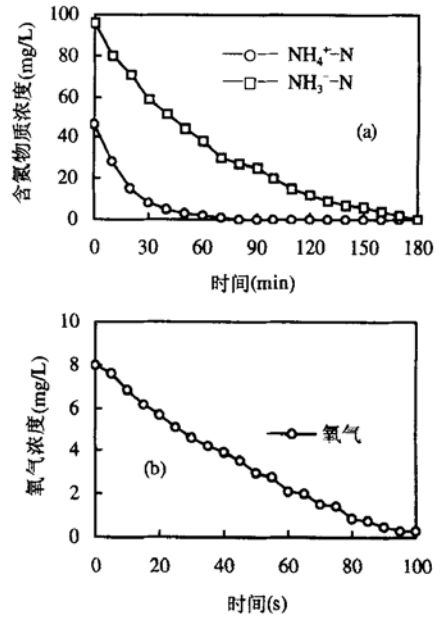


图5 AUR、NUR、OUR 计算曲线
Fig.5 Calculation values of AUR, NUR, OUR

图 5(a)显示实验 N3 中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 NO_x^- 的浓度变化曲线,图 5(b)是 N3 氧气消耗曲线.N1 和 N2 也有类似的曲线,这里没有列出.在表 3 中对比 N1、N2、N3 的实验结果,N3 有更高 AUR、NUR、OUR 值.这是因为 N3 中可以利用的基质浓度更高,微生物通过对基质环境的适应和自身的调整,引起生物量的增加,导致污泥活性升高. AUR,NUR,OUR 的值随基质浓度升高的趋势对应了污泥活性的升高趋势.同时表 3 清晰地表明了含氮物质平均去除率与 AUR,NUR 之间的关系.因此可以用 AUR,NUR 评价硝化反硝化污泥

的活性,代替长时间运行判断污泥活性的方法.在限制硝化的前提下,厌氧消化出水 OUR 值长期保持较高值,与 COD 的去除率变化趋势一致(表 3),表明 OUR 值可以表征污泥去除有机物的能力.

2.4 温度的影响

温度经常是硝化反硝化反应的限制因素^[7].为了确定温度对 SBR 硝化反硝化的限制,进行了温度系列批实验.除温度以外,其他条件同 N3 (30℃).以实验 N3(30℃)测得的 AUR,NUR 为基数(100%),绘制批实验的 AUR 和 NUR 与相应 N3 的 AUR 和 NUR 的对比曲线,如图 6 所示.

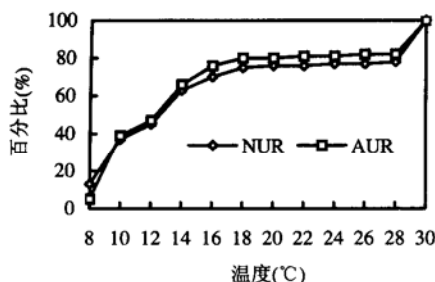


图 6 30℃为基准 AUR、NUR 增长比例

Fig.6 Increase percent of AUR,NUR on the basis of 30℃

污泥生物活性在 18℃以前随温度的升高增长趋势明显;18℃以后,随温度的升高 AUR 和 NUR 的对比增长减缓,趋于稳定.因此可以认为,条件如 N3 的 SBR 操作在温度不低于 18℃时,温度可以不作为限制因素加以考虑.

3 结论

3.1 利用 SBR 法来去除集约化猪场废水高浓度的氨氮和磷时,废水初始氨氮 1680mg/L, PO_4^{3-} 185mg/L,氨氮的去除率达到了 94.3%,P 的去除率达到 96.5%.在 8h/周期中, NH_4^+-N 浓度对于总 N 的去除是限制因子,限制浓度为 500mg/L.

3.2 在不低于 18℃时,温度可以不作为 SBR 法处理的限制因素加以考虑.

3.3 AUR 和 NUR 可以用来预测 SBR 工艺硝化反硝化效率.

3.4 ORP 可以明显地区别 SBR 法一个周期的各个阶段,还可以方便控制 SBR 系统氮的去除.

参考文献:

- [1] 张大弟,张晓红,戴育民.上海市郊 4 种地表径流污染负荷调查与评价 [J]. 上海环境科学,1997,16(9):7-10.
- [2] Bernet N, Delgenes N, Akuna C J. Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater [J]. Water Science and Technology, 2000,34(3):611-619.
- [3] Ra C S, Lo K V. Biological nutrient removal with and internal organic carbon source in piggery wastewater treatment [J]. Water Research, 2000,34(2):967-973.
- [4] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法 [M]. 第 3 版. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [5] Kristensen H G. Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR, and OUR [J]. Water Science and Technology, 1992,28(4): 43-54.
- [6] Brond S, Sund C. Biological removal of nitrogen in toxic industrial effluents, high in ammonia [J]. Water Science and Technology, 1994,29(5):231-240.
- [7] Daniel I, Lucie Masse, Francis Croteau. The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing reactors treating swine manure [J]. Bioresource Technology, 2003,89(3): 57-62.

作者简介:何连生(1976-),男,江苏丹阳人,清华大学环境科学与工程系在读博士生,研究方向为固体废物资源化与面源污染控制.发表论文 8 篇.

致谢:本实验在中国环境科学研究院公害部水污染控制实验室完成,在此表示感谢.