

产甲烷反硝化-短程硝化反硝化组合工艺处理屠宰废水的效能

刘玉浩, 彭绪亚*, 何清明, 李 蕾

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆大学, 重庆 400044)

摘要:采用 CSTR 作为产甲烷反硝化反应器和 MSBR 作为短程硝化反硝化反应器的串联工艺进行屠宰废水处理中试试验。通过控制溶解氧在 $0.7\sim 1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实现短程硝化反硝化; 将 MSBR 出水按一定比例回流至 CSTR, 实现产甲烷反硝化。在稳定运行的前提下考察了组合工艺对屠宰废水的处理效果, 并进一步分析了各反应器对 COD、TN、 NH_4^+-N 的去除贡献。结果表明: 工艺对屠宰废水 COD、 NH_4^+-N 、TN 的去除率分别达到 97.12%、95.13%、77.14%; CSTR 对系统 COD 去除贡献率为 68.35%, MSBR 对系统 TN 去除贡献率为 72.34%; CSTR 对系统 TN、 NH_4^+-N 去除的贡献率分别为 27.66%、-33.42%, MSBR 对系统 COD、 NH_4^+-N 去除的贡献率分别为 31.65%、133.42%; 组合工艺的适宜回流比为 75%; 温度对 COD、 NH_4^+-N 、TN 的去除效果及去除稳定性有重要的影响; 在最佳回流比 75% 的条件下, 沼气中甲烷含量为 66.70%; 在气温较高的夏秋季, 稳定期的亚硝酸盐积累率(NAR)可达 65% 以上。

关键词:屠宰废水; 产甲烷反硝化; 短程硝化反硝化; 组合工艺; 脱氮

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)09-1876-10 doi:10.11654/jaes.2013.09.025

Performance of a Combined Simultaneous Methanogenesis and Denitrification (SMD)-Shortcut Nitrification and Denitrification Process in Slaughterhouse Processing Wastewater Treatment

LIU Yu-hao, PENG Xu-ya*, HE Qing-ming, LI Lei

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing, 400044, China)

Abstract: In a pilot-scale trial, a continuous stirred tank reactor (CSTR) combined with a modified sequencing batch reactor (MSBR) was used for slaughterhouse wastewater treatment. The CSTR was used as a simultaneous methanogenesis and denitrification (SMD) reactor, as well as the MSBR was used as a shortcut nitrification and denitrification reactor. In the natural temperature condition, by controlling the dissolved oxygen at $0.7\sim 1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, shortcut nitrification was achieved. Partial MSBR effluent was refluxed to the CSTR in different stages to accomplish SMD. Under steady operation conditions, the effects of the combined process for slaughterhouse wastewater treatment were investigated. Furthermore, the contributions of CSTR and MSBR in the combined process for COD, NH_4^+-N , TN removal were analyzed. The COD, NH_4^+-N , TN removal efficiencies were 97.12%, 95.13%, 77.14% respectively. The contribution of CSTR on COD removal was 68.35% and the contribution of MSBR on TN removal was 72.34%. The contribution of CSTR in TN and NH_4^+-N removal were 27.66% and -33.42% respectively. The contribution of MSBR on COD and NH_4^+-N removal were 31.65% and 133.42% respectively. The suitable reflux ratio of the combined process was 75%; The COD, NH_4^+-N and TN removal efficiencies and reactor stability were significantly influenced by temperature. The percentage of methane achieved 66.70% in the composition of biogas under the 75% reflux ratio condition. The nitrite accumulation rate (NAR) was above 65%.

Keywords: slaughterhouse wastewater; simultaneous methanogenesis and denitrification; shortcut nitrification and denitrification; combined process; nitrogen removal

收稿日期: 2012-12-26

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07104-002-04); 重庆市科技重大专项(CSTC2008AB7135)

作者简介: 刘玉浩(1986—), 男, 河南漯河人, 硕士研究生, 主要从事固体废物污染控制与资源化技术研究。E-mail: huashuiliuyuhao@163.com

* 通信作者: 彭绪亚 E-mail: xypeng33@126.com

屠宰废水成分复杂,悬浮物、COD、有机氮含量较高。常规的“厌氧+好氧”处理模式对 COD、 NH_4^+-N 有较好的去除效果,但因 NH_4^+-N 被氧化为 NO_3^--N , 其污染性质并没有发生本质的改变。

短程硝化反硝化 (Shortcut nitrification and denitrification) 工艺通过控制溶解氧、温度、pH 值、污泥龄等因素而将硝化反应稳定在 NO_2^--N 阶段,以此为电子受体发生反硝化。Hellingsa C 等^[1]认为短程硝化反硝化工艺尤其是在处理高氨氮含量以及低碳氮比污水时表现出明显的技术和经济优势。同时产甲烷反硝化 (Simultaneous methanogenesis and denitrification) 工艺将含有 NO_3^--N 的硝化液通入厌氧产甲烷反应器中,通过环境选择作用,反硝化细菌和产甲烷菌协同完成反硝化和产甲烷反应。Denmark 等^[2]应用 UASB 反应器对合成废水进行反硝化产甲烷研究,试验结果表明产甲烷和反硝化可以在同一反应器中发生。李治阳^[3]用产甲烷反硝化与短程硝化反硝化耦合工艺处理畜禽养殖废水,效果显著。屠宰加工废水含有部分畜禽粪便,因此在生化性上与畜禽养殖废水有一定的相似性。产甲烷反硝化与短程硝化反硝化两种工艺的结合,可以实现回收沼气的同时脱碳除氮,将会产生良好的环境和经济效益。本研究将这种组合工艺应用于屠宰加工废水处理,探讨其处理效能。

近些年,针对同时产甲烷反硝化工艺中的应用已有一些学者做出研究,多是在升流式反应器中实现。Rustrian E 等^[4]UASB 反应器中研究了 COD/ NO_3^--N 比对产甲烷反硝化工艺中 NO_3^--N 去除的影响;Bernet N 等^[5]用产甲烷反硝化工艺与好氧 SBR 工艺联合处理猪场废水,取得较好的去除效果;张树军等^[6]采用两级 UASB 串联 A/O 工艺处理早期垃圾渗滤液,结果表明用 NO_2^--N 和有机物作为底物时也可实现同时反硝化产甲烷反应。但这些研究几乎均是在实验室规模上进行的。本文研究采用厌氧产甲烷反硝化与短程硝化反硝化组合工艺,在中试条件下探索处理屠宰加工废水过程中完全搅拌混合反应器 (CSTR)——改良型序批式反应器 (MSBR) 反应体系合理的运行参数。

1 材料与方法

1.1 试验装置与工艺流程

采用 CSTR—MSBR 组合工艺处理屠宰废水,该工艺系统由厌氧 CSTR、竖流沉淀池、改良型序批式反应器 (MSBR) 顺序连接而成。工艺流程如图 1 所示。

CSTR 由聚乙烯 (PE) 制成,有效容积为 3.3 m^3 ;

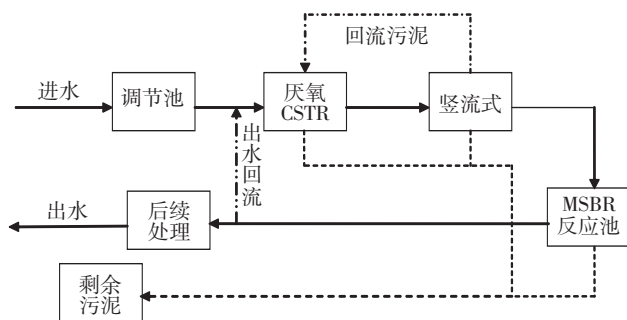
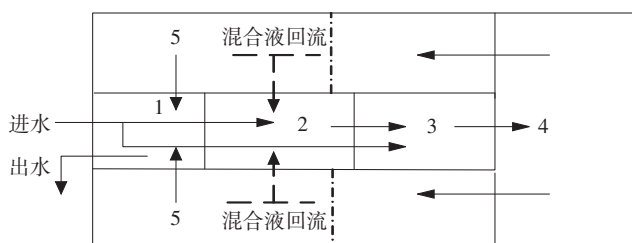


图 1 工艺流程图

Figure 1 The process flow diagram

MSBR、调节池、竖流式沉淀池,各池均由聚氯乙烯 (PVC) 制成,其中调节池的有效体积为 3.0 m^3 ,竖流式沉淀池有效体积为 0.6 m^3 。MSBR 由出水池、厌氧池、缺氧池、曝气池、两个 SBR 池组成,相应的各池有效体积分别为 0.25 、 0.3 、 0.3 、 1.3 、 1.2 、 1.2 m^3 。两个 SBR 池呈并联组合,MSBR 结构如图 2 所示。



1.出水池;2.缺氧池;3.厌氧池;4.曝气池;5.SBR 池

1.Outlet tank; 2.Anoxic tank; 3.Anaerobic tank; 4.Aeration tank;

5.Sequencing tank reactor

图 2 MSBR 结构图

Figure 2 Structural drawings of MSBR

原水与经过 MSBR 处理的部分回流液混合一起进入 CSTR,回流液中的 NO_3^--N 作为电子受体与原水中的有机物发生反硝化反应,实现同时脱氮和去除有机物的目的,CSTR 出水在竖流式沉淀池经泥水分离后进入 MSBR,在 MSBR 中完成短程硝化—反硝化反应和剩余有机物脱除反应;经沉淀后,SBR 池上清液经泵抽吸进入出水池,然后回流或排放。

CSTR 的水力停留时间为 1 d ,MSBR 池以 6 h 为一个运行周期,每个周期的运行特征如表 1 所示。MSBR 反应器中曝气池和 SBR 池的曝气量均为 $0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,使 DO 浓度在反应周期的大部分时间内控制在 $0.7 \sim 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。MSBR 曝气池中 $\rho(\text{MLSS}) = 2000 \sim 3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{SVI} = 90 \sim 120 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 MSBR 系统周期内工作特征

Table 1 Operation characteristic of the MSBR system in cycle

缺氧池	厌氧池	好氧池	SBR1		SBR2	
搅拌	搅拌	曝气	缺氧搅拌	2 h	沉淀	1 h
			好氧曝气	1 h	出水闲置	2 h
			沉淀	1 h	缺氧搅拌	2 h
			出水闲置	2 h	好氧曝气	1 h

1.2 处理水质与接种污泥

本试验所用污水是重庆市白市驿板鸭食品有限公司牲畜屠宰及肉类加工过程产生的废水,其各项污染指标如表 2 所示。CSTR 接种污泥来自于该公司污水处理站厌氧池污泥,SS 值为 $28.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,VSS/SS 值为 0.64;MSBR 池接种污泥来源于公司污水处理站曝气池,SS 值为 $3800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,VSS/SS 值为 0.78。运行过程中通过定期排放污泥,控制 CSTR 反应器污泥龄为 30~35 d,MSBR 反应器污泥龄为 10~12 d。

由于接种污泥均是从已有的正常运行的屠宰废水处理系统取得,其对屠宰废水已经很好地适应,在运行过程中,可直接定向驯化,以节省驯化时间。

1.3 装置运行环境与采样

该反应装置处于露天环境中,未采取增温措施。试验装置所在地夏季最高气温可达 $43\text{ }^{\circ}\text{C}$,冬季最低气温接近 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。试验过程中,隔天从调节池、真空脱气器、MSBR 出水池取样,检测指标。下一次的取样时间与上一次的取样时间间隔为装置的一个运行周期(即总的水力停留时间)。检测指标时均做平行样,以减小误差。试验过程中,2012 年 1 月 3 日,白市驿板鸭食品有限公司发生重大生产事故,因此本装置被迫停止运行。于 3 月 1 日重新启动,运行稳定后于 3 月 18 日开始取样检测。

1.4 分析指标与方法

COD 采用重铬酸钾法;BOD₅ 采用稀释接种法(HJ505—2009);NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法;NO₂⁻-N 采用 N-1-萘基-乙二胺分光光度法;NO₃⁻-N 采用紫外分光光度法;TN 采用碱性过硫酸钾紫外分光光度计法;MLSS 和 MLVSS 采用标准重量法;DO 采用 SX716 型溶氧仪测定;pH 值采用 pHS-3C 型 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 COD、TN、NH₄⁺-N 去除情况

组合工艺的运行时间为 2011 年 7 月 13 日—2012 年 7 月 31 日。在试验过程中,分 5 个运行阶段,各个阶段的运行状况如表 3 所示。

表 3 各阶段运行参数

Table 3 The operation parameters of different stages

阶段	时间/d	进水温度平均值/ $^{\circ}\text{C}$	处理量/ $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	出水回流比/%	SBR 污泥回流比/%
1	1~7	26.21	3.3(含一半稀释水)	25	50
	8~21	26.38	3.3	25	50
2	22~51	26.70	3.3	50	100
3	52~81	23.76	3.3	75	100
4	82~101	22.70	3.3	100	100
5	102~287	—	3.3	75	100/200

注:1. 出水回流指硝化液回流至 CSTR;SBR 污泥回流指 SBR 池污泥回流至缺氧池;2. 第 102~287 d 从 2011 年 11 月至 2012 年 7 月,其间气温较低的 11、12 月份进水平均温度为 $17.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

由图 3 可以看出,屠宰废水的 COD 变化比较大,变化范围在 $800\sim5000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。COD 明显呈现出春夏低、秋冬高的特点,且秋冬季 COD 变化幅度较大。相邻两天变化不大,但季节性变化显著,这与屠宰量的季节性变化有关。为了使进水能较好地反映实际水质,调节池每天分 6 次等量进水,每次进水为调节池容量的 1/6。大约在第 60 d 后,系统对 COD 去除保持在较高水平,去除率在 95%以上,出水 COD 保持在 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,并长期稳定。除冬季气温偏低的数天外,BOD₅ 的去除率均在 98%以上,出水 BOD₅ 在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,说明组合工艺对屠宰废水水质 COD 变化有较好的适应性,并能保持良好的去除效果。由图 3 可以看出,在气温较低的 11、12 月份,系统出水 COD 略微偏高,在温度较高的 5、6、7 月份,系统出水 COD 较低,表明温度对于 COD 的去除有重要影响。

MSBR 出水回流至 CSTR,回流液中 NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 在 CSTR 反应器中发生反硝化。反应共分为 5 个阶段,每个阶段采用不同的回流比,如表 3 所示。由图 4 可知,每次回流比增加时系统总氮去除效率均有所下

表 2 屠宰废水污染物含量指标

Table 2 The indicators of pollutant content in the slaughterhouse wastewater

指标	COD _C / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD ₅ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH ₄ ⁺ -N/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
范围	800~5000	540~1790	390~2490	80~290	50~400	18~45	6.5~7.9

降,需经历一段恢复期才能达到正常的去除水平,且回流比越高需要的恢复期越长。回流比低于 75%时,出水总氮保持在较低水平,但当回流比达到 100%时,系统的总氮去除率下降明显。这一阶段的回流液中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 浓度($\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度之和)出现异常,在 $78.92\sim 160.78\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变动。说明在 MSBR 中 $\text{NO}_x\text{-N}$

大量积累,主要是由于加大回流比,使得 CSTR 中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 负荷提高,用于反硝化的 COD 增多,致使 CSTR 出水 COD/TN 下降,在后续的反硝化反硝化过程中表现出碳源不足的状态,使多数 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被氧化为 $\text{NO}_x\text{-N}$ 而不能被还原,导致出水总氮上升,去除率下降。在第 5 阶段(回流比为 75%)经过较长时间的

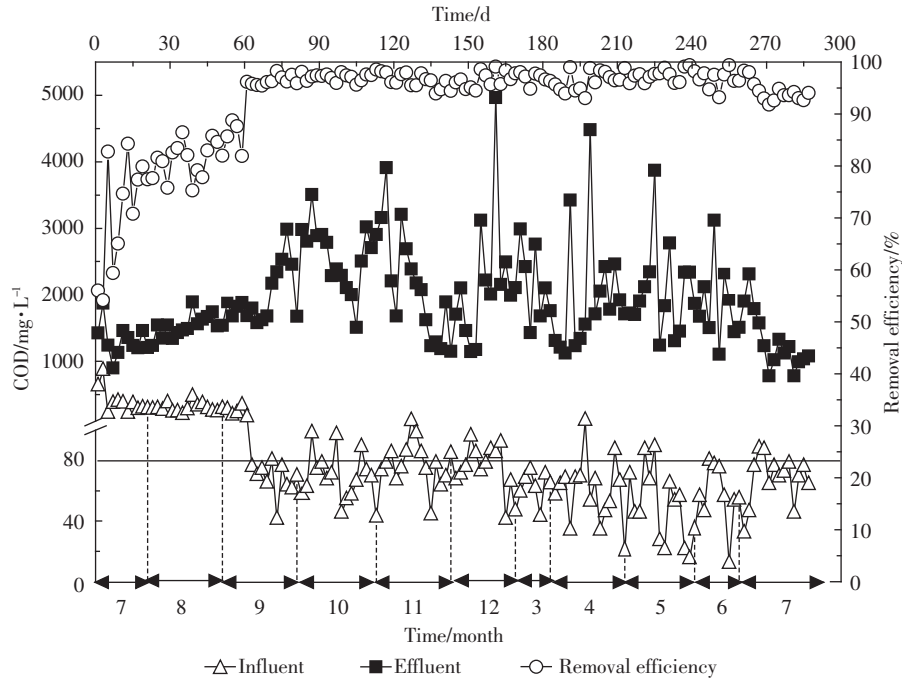


图3 组合工艺对 COD 去除效果

Figure 3 The COD removal efficiency of the combined process

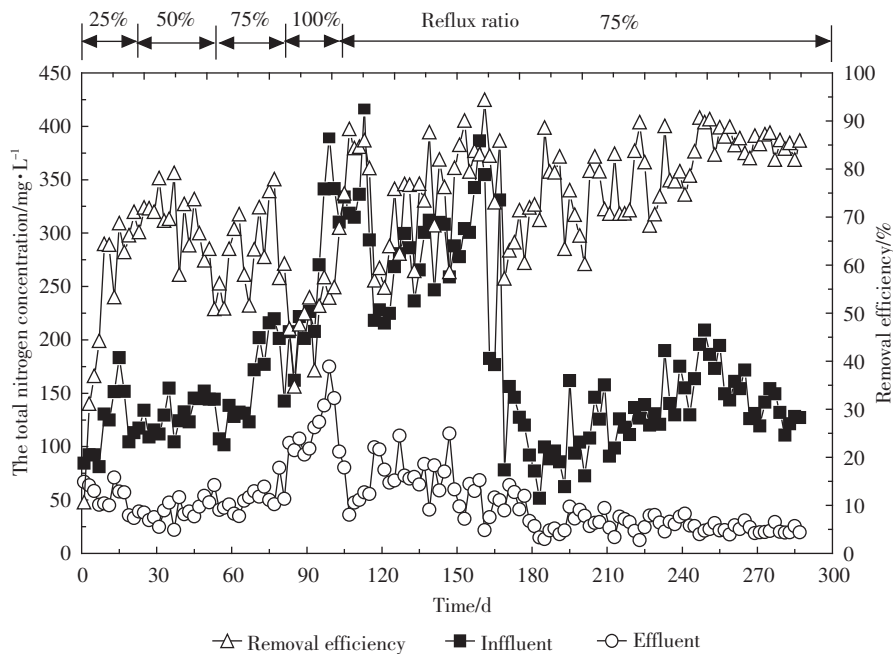


图4 组合工艺对 TN 去除效果

Figure 4 The TN removal efficiency of the combined process

适应阶段,系统的总氮去除效率达到 70%以上。系统出水总氮保持在 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。从总氮去除的角度考虑,组合工艺的最佳回流比为 75%。

由图 5 可以看出,系统经历很短的适应期(约 10 d)就表现出良好的 NH_4^+-N 去除效果,去除率最高可达 99.29%。纵观整个运行周期,大部分时间系统出水 NH_4^+-N 值都保持在 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。但是在冬季(月份可以参照图 3),气温比较低,在低温条件下硝化和反硝化速率变慢^[7],水力停留时间相对不足,一部分 NH_4^+-N 尚未经历硝化反硝化过程即被排出;同时由于屠宰量剧增,屠宰废水中氨氮浓度增加显著,导致 MSBR 氨氮负荷增加,最高负荷可达 $1.03 \text{ kgNH}_4^+-\text{N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,过高的氨氮负荷(相对于平时的负荷率而言)导致氨氮硝化率下降而以 NH_4^+-N 的形式存在,无法通过硝化反硝化途径去除。Zhang 等^[8]在使用短程硝化反硝化工艺处理成熟的垃圾填埋场渗滤液时得出了相同的结论。以上两种因素导致出水中氨氮浓度增大,同时也是导致系统冬天总氮去除效率降低的主要原因。

综合以上分析,可以看出低温对 COD、TN、 NH_4^+-N 的去除均会产生不利影响,使系统对各污染物去除效果下降,而且使出水中 TN、 NH_4^+-N 含量波动性增大,系统运行稳定性受到一定影响。

2.2 COD、TN、 NH_4^+-N 去除贡献分析

以下各图中所示的贡献率指 CSTR 和 MSBR 对

各污染物的去除量与系统总去除量的比值。

$$M_i = (C_{in} - C_{out}) * Q / 1000 \quad (1)$$

其中: M_i 为各污染物去除总量, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$; C_{in} 为各污染物系统进水浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{out} 为各污染物系统出水浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q 为废水流量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。

由图 6 可知,CSTR 担负着去除大部分 COD 的责任,其 COD 去除量是 MSBR 的 2.4 倍。在系统稳定运行后(第 60 d 后),CSTR 的 COD 去除率为 $1.02 \sim 13.30 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,平均值为 $4.70 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,其 COD 去除负荷均值为 $1.42 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$;MSBR 的 COD 去除率为 $0.77 \sim 4.46 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,平均值为 $1.90 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,其 COD 去除负荷均值为 $0.44 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。在每个运行周期中约有 68.35% 的 COD 由 CSTR 去除,约有 31.65% 的 COD 由 MSBR 去除。在自然环境条件下,产甲烷菌以嗜中温菌为主,且产甲烷菌对温度变化比较敏感^[9],因此在气温最低的一段时间内 CSTR 去除的 COD 量有所下降,其负荷转移给 MSBR,使 MSBR 的 COD 去除量有所上升。

由图 7 可以看出 CSTR 去除的 TN 量变化幅度较小。因为 CSTR 的 TN 去除量是由回流液中 NO_3^--N 含量决定,在回流比确定的情况下,系统稳定运行时回流液中 NO_3^--N 含量变化幅度较小,所以 CSTR 保持较为稳定的 TN 去除率。CSTR 的 TN 去除率为 $0.01 \sim 0.64 \text{ kgN} \cdot \text{d}^{-1}$,均值为 $0.12 \text{ kgN} \cdot \text{d}^{-1}$,其 TN 去除负荷均值为 $0.037 \text{ kgN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。MSBR 的 TN 去除量变化较大,在 $0.02 \sim 1.07 \text{ kgN} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间变化,均值为 $0.52 \text{ kgN} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

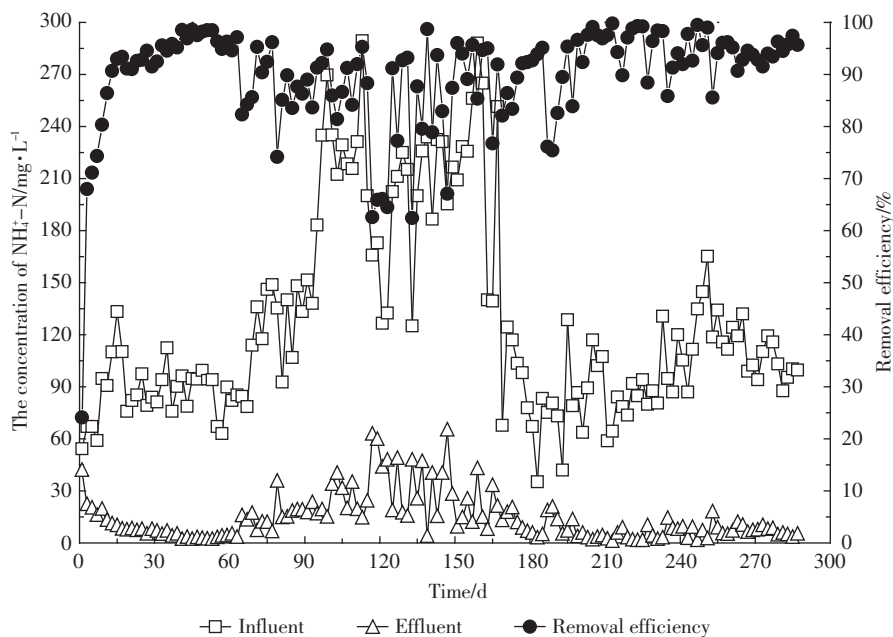


图 5 组合工艺对 NH_4^+-N 去除效果

Figure 5 The NH_4^+-N removal efficiency of the combined process

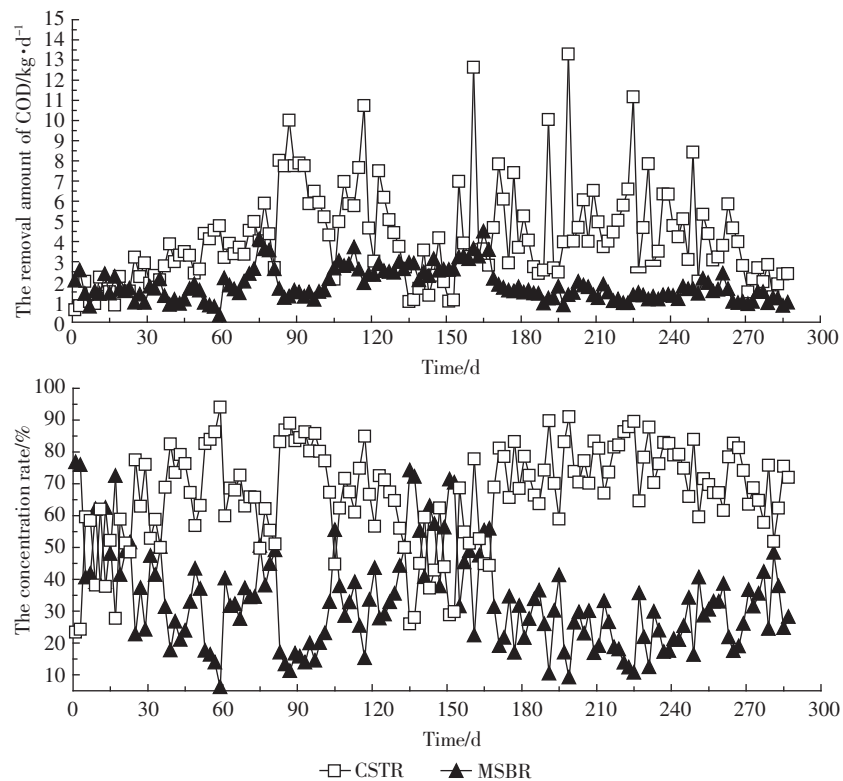


图 6 CSTR 和 MSBR 对 COD 去除的贡献率

Figure 6 The contribution of CSTR and MSBR on COD removal

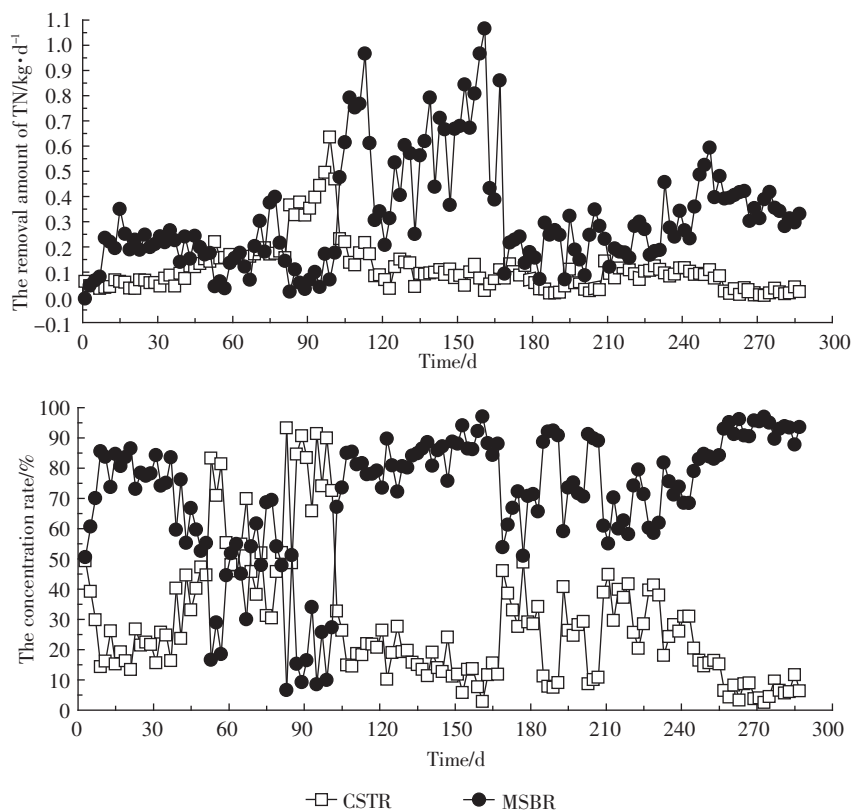


图 7 CSTR 和 MSBR 对 TN 去除的贡献率

Figure 7 The contribution of CSTR and MSBR on TN removal

d^{-1} , 其 TN 去除负荷均值为 $0.08 \text{ kgN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。稳定运行期间(第 60 d 后), CSTR、MSBR 对系统 TN 去除的贡献率分别为 27.66%、72.34%。

经过产甲烷反硝化处理后的屠宰废水 COD/TN 值较低, 废水中含有的有机物的量不足以完成反硝化反应, 会造成出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 积累, 导致出水总氮上升, MSBR 总氮去除效率下降; 此外, 在运行周期的第四阶段: 第 81~101 d 出现的 CSTR 总氮去除效率超过 MSBR 总氮去除效率即是由于过高的回流比引起 CSTR 出水 COD/TN 失调, 此时 COD/TN 平均值为 2.44, 最低值为 1.44。理论上每克 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 反硝化需 COD 1.71 g, 每克 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 反硝化需 COD 2.86 g, 考虑到微生物代谢消耗, 实际反硝化过程中消耗的 COD 的量将更大^[10], Fu^[11]指出完成传统短程硝化反硝化所需 COD/TN 最低为 COD/TN > 5。因此, 在 100% 回流条件下, CSTR 出水中所含 COD 已不能满足反硝化所需碳源, 造成系统出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量升高, TN 去除率下降。

在回流比为 75% 的条件下, COD/TN 平均值为 5.89, 碳源比较充足, 满足反硝化所需碳源, 可以保持较好的 TN 去除效率。

经过厌氧处理, 屠宰废水中氨氮含量有一定的提高。付永胜^[12]指出在工程应用中, 经过水解酸化作用, 屠宰废水的氨氮含量增幅为 70%~150%。但本研究发现其增幅较稳定地保持在 29.76%~47.57%, 平均增幅为 33.42%, 则 CSTR、MSBR 对氨氮去除的平均贡献率分别为: -33.42%、133.42%, 并且增幅与废水中有

机物含量大致呈正比关系。由图 3 和图 8 可知, 秋冬季节屠宰量增大, 废水中有机物含量明显增加, 经过厌氧处理, 有机物中所含有机氮经脱氨基作用转换为氨氮, 有机物含量越高, 氨氮浓度增幅越明显。增加的氨氮负荷在后续的 MSBR 中均得到较好的去除, MSBR 的氨氮去除效率保持在 95% 以上。寒冷季节, 氨氮去除效率略微下降, 这与低温和过高的氨氮负荷有关, 前已述及。

2.3 CSTR 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除与产气效果

由图 9 可以看出, 除了回流比为 100% 时 CSTR 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除效率下降, 其他时段, CSTR 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效率接近 100%。但即便是在 100% 回流比条件下, CSTR 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 负荷也并不高, 最高负荷仅达到 $0.161 \text{ kgN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。这与 CSTR 自身特性有关。从宏观环境上讲, 在同一个反应器中, 反硝化细菌集中在硝化液进水周围, 而产甲烷菌集中在反应器上层, 因为这些地方分别形成了适宜反硝化细菌和产甲烷菌生长的局部环境。而在完全搅拌条件下, 反应器各个部分基质浓度均匀, 不利于形成适宜产甲烷菌和反硝化菌生长的局部环境。从微观环境上讲, 在污泥絮体或污泥颗粒外部通常聚集反硝化细菌, 以去除 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 在颗粒或絮体径向上随着深度的增加, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 消耗殆尽, 形成适宜产甲烷菌的生境, 所以通常在污泥颗粒或絮体的内部常聚集产甲烷菌, 两种微生物协同共生。而在完全搅拌条件下, 不能够形成有足够粒径的污泥颗粒或絮体, 这样 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 能到达污泥内部, 毒害

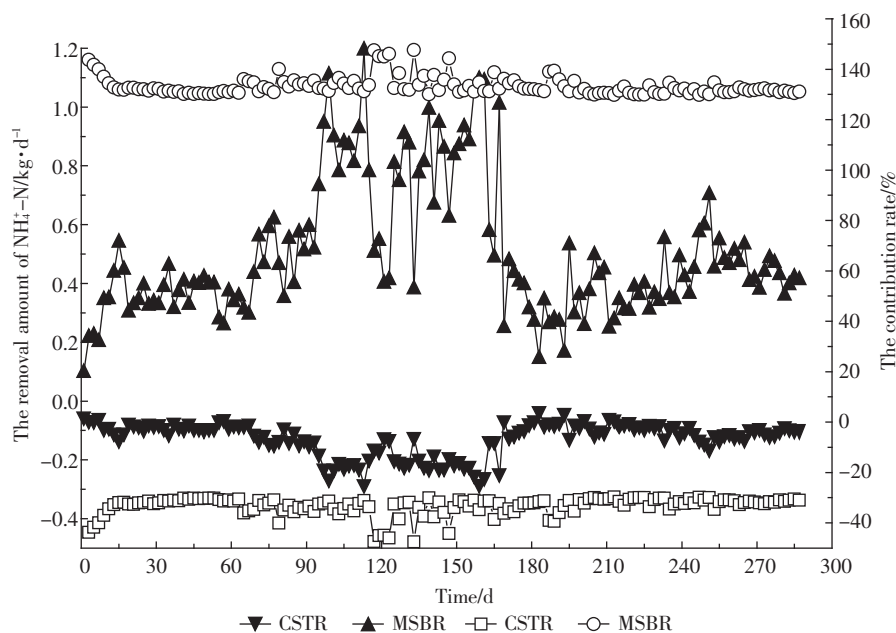
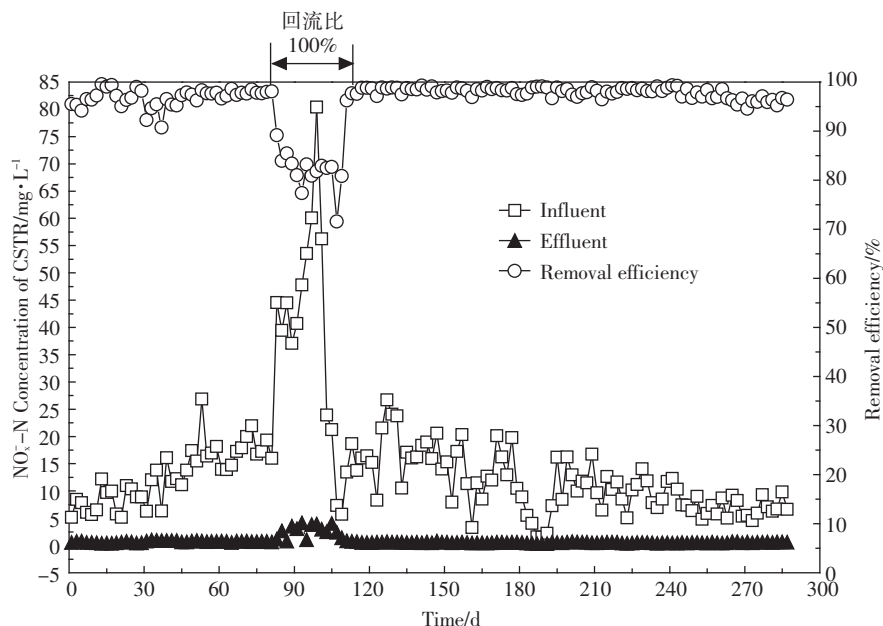


图 8 CSTR 和 MSBR 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除的贡献率

Figure 8 The contribution of CSTR and MSBR on $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal

图 9 CSTR 对 NO_3^- -N 去除效果Figure 9 The NO_3^- -N removal efficiency of CSTR

厌氧产甲烷菌。

因此,CSTR 不适宜在高 NO_3^- -N 浓度条件下运行。已经报道的厌氧产甲烷反硝化工艺在膜生物反应器或是在多级的厌氧折流板反应器(ABR)以及固定化系统中运行效果更佳^[13],这与反应体系内部环境和运行条件不无关联。

如图 10 所示,在运行周期的前三个阶段,随着回流比的增加,产气量逐渐增加。气体成分中 CO_2 含量变化幅度较小,变化范围为 25.45%~21.67%, N_2 含量逐渐增加,从 3.42%增加至 11.83%, CH_4 含量略微下降,从 71.13%降至 66.70%,虽然甲烷含量有所减少,但仍然保持在较高水平,沼气品质较高。当回流比提高至 100%时产气量由 $881 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 变为 $664 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$;比产

气量由 $0.22 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$ 下降到 $0.16 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ COD}$;甲烷含量下降至 51.24%; CO_2 含量减少至 18.07%, N_2 含量增至 30.69%,这与回流液中较高含量的 NO_3^- -N 有关。

一方面,由于反硝化反应较产甲烷反应释放更多的能量,反硝化细菌的生长速率更高;同时,每摩尔 NO_3^- -N 反硝化需要 5 mol 电子,每摩尔 NO_2^- -N 反硝化需要 3 mol 电子,系统中存在 NO_3^- -N 时,将会促使电子通道由产甲烷反应向反硝化反应转移^[14]。另一方面, NO_3^- -N 及其反硝化过程中间产物 NO 、 N_2O 、 NO_2 等对产甲烷菌产生毒害作用^[15]。因此,在同一个体系中同时实现产甲烷和反硝化时,产甲烷反应处于不利地位。要同时实现脱氮、产能的效果,就需要合理地控制 NO_3^- -N 负荷,防止其过高。在整个运行过程中,CSTR 的 NO_3^- -N 负荷范围为 $0.011 \sim 0.161 \text{ kgN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

适当的回流比既可以使 CSTR 出水保持适度的较低的 COD/TN,有利于亚硝化菌成为优势菌种,实现短程硝化,又可以很好地分配碳源,既能满足产甲烷需要,又不会因碳源不足对后续反硝化产生抑制。即控制适当的回流比可以使得除碳、脱氮、产能的目标得以实现。因此,控制适当的回流比具有全局意义。从以上总氮去除、硝态氮和亚硝态氮去除、产气效果分析可以看出,组合工艺适宜采用的回流比为 75%。

2.4 MSBR 短程硝化反硝化实施效果

短程硝化反硝化的实现有多重影响因素,有多位研究者已经通过控制温度、溶解氧、pH 值、污泥龄等

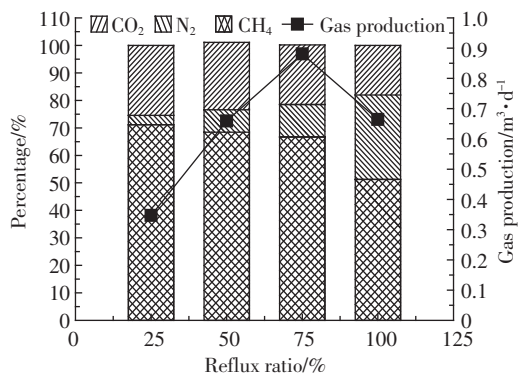


图 10 不同回流比下的产气量和产气组成

Figure 10 The gas production and composition in the system at different reflux ratio

因素来实现短程硝化反硝化,但 G. Ruiz 等^[16]认为控制 pH 值并不能长期地维持短程硝化反硝化;Alfieri Pollice 等^[17]认为在低溶解氧条件下,控制污泥龄对实现短程硝化反硝化没有任何意义。在不同的温度条件下,氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO₂-N)生长速率表现出差异性;Brouwer^[18]的研究表明,只有温度保持在 25 ℃以上才有利于 AOB 相对于 NOB 保持生长优势。SHARON 工艺正是通过控制温度在 35 ℃实现短程硝化反硝化。控制温度以实现短程硝化反硝化的工程应用目前仅限于污泥厌氧消化处理,在其他方面的工程应用中并不多见,因为采用人工控制温度的方法将会大幅增加成本费用。AOB 和 NOB 作为两种不同的微生物种群,其溶解氧半饱和常数差异较大:AOB 为 0.2~0.4 mg·L⁻¹;NOB 为 1.2~1.5 mg·L⁻¹。这意味着在低溶解氧条件下,NOB 的生长将受到更大的限制,有利于 AOB 成为优势菌种,以实现短程硝化反硝化^[19]。同时,在低溶解氧条件下,AOB 繁殖速率加快,补偿了由于低溶解氧造成的代谢活动下降,使得氨氧化过程没有受到明显影响。

研究过程控制溶解氧为 0.7~1.2 mg·L⁻¹,污泥龄为 10~12 d,pH 值、温度未做调控。同时,屠宰废水中高氨氮浓度和 CSTR 出水低 COD/TN 值是促成短程硝化反硝化的有利的天然因素。

由图 11 可以看出,在气温较低的冬季(第 113~175 d)NAR 处于较低水平,并且波动幅度较大,在气

温较高的夏季(第 241~287 d),NAR 保持在 65%以上并且比较稳定。关于这一现象 Tonkovic Z^[20]的研究中有类似的结果。在运行周期的前四个阶段,即回流比为 25%、50%、75%、100%四个阶段,随着回流比的提高,NAR 逐渐增加,主要是因为回流比增加,使得更多的 NO₂-N 进入 CSTR 发生厌氧反硝化,消耗更多的碳源,因而 CSTR 出水 COD/TN 值显著降低,后续 MSBR 中反硝化碳源不足,造成出水中 NO₂-N 积累,回流液中 NO₂-N 含量增高,如此往复循环,使 CSTR 中 NO₂-N 浓度达到厌氧污泥的耐受上限。安莹玉^[21]的研究指出:高于 10 mg·L⁻¹的 NO₂-N 即对产甲烷菌产生抑制作用;高于 60 mg·L⁻¹的 NO₂-N 对产甲烷菌抑制作用显著。由图 9 可以明显看出,回流比为 100%时,CSTR 中 NO₂-N 高达 80.39 mg·L⁻¹(其中 NO₂-N 浓度为 64.82 mg·L⁻¹;NO₃-N 浓度为 15.57 mg·L⁻¹),出水含有 3.61 mg·L⁻¹的 NO₂-N,表明反硝化进行的不彻底。由图 10 可以看出此阶段产气量有明显下降,同时这一阶段竖流式沉淀池污泥表现出沉降性能下降、污泥上浮等现象,说明 NO₂-N 对产甲烷菌产生了明显的抑制作用。

3 结论

(1)产甲烷反硝化—短程硝化反硝化组合工艺能有效地处理屠宰废水。在进水负荷变化较大的条件下,可稳定高效地去除污染物:稳定运行时,COD、NH₄⁺-N、

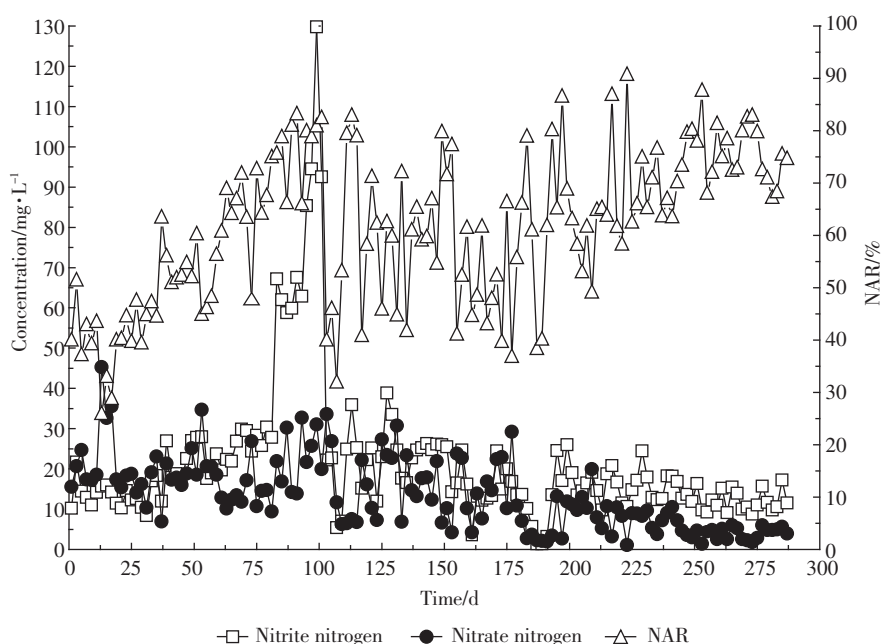


图 11 亚硝酸态氮积累率

Figure 11 The accumulation rate of nitrite nitrogen

TN 平均去除率分别达 97.12%、95.13%、77.14%;系统出水 COD 保持在 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 保持在 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, TN 保持在 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

(2) CSTR 主要作用是去除 COD, 也兼有反硝化去除 $\text{NO}_3^- - \text{N}$; CSTR 对系统 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除的贡献率分别为 68.35%、27.66%、-33.42%。

(3) MSBR 主要作用是去除 TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和进一步去除 COD; MSBR 对系统 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除的贡献率分别为 31.65%、72.34%、133.42%。

(4) 回流比对整体工艺的正常运行起着至关重要的作用, 组合工艺宜在低回流比(75%)下运行; 在自然条件下, 温度对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN 的去除率及去除稳定性有重要的影响。

(5) 在最佳回流比 75% 条件下, 沼气中甲烷平均含量为 66.70%; CSTR 产甲烷反硝化工艺适宜在低氮负荷条件下运行。

(6) 气温较低的冬季, NAR 不稳定, 在 50% 上下波动; 气温较高的夏秋季, NAR 较稳定, 保持在 65% 以上。

参考文献:

- [1] Hellenga C, Schellen A A J C, Mulder J W, et al. The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater[J]. *Water Sci Technol*, 1998, 37(9): 135-142.
- [2] Hendriksen V H, Ahring B K. Integrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Operating performance[J]. *Water Research*, 1996, 30(6): 1451-1458.
- [3] 李治阳. 畜禽废水生物除碳脱氮耦合新工艺及机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012: 135-137.
LI Zhi-yang. Study on new coupling technology in biological removal of nitrogen and carbon from livestock wastewater and its mechanism[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012: 135-137.
- [4] Rustrian E, Delgenes J P, Bernert N, et al. Nitrate reduction in acidogenic reactor: Influence of wastewater COD/ $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ratio on denitrification and acidogenic activity[J]. *Environmental Technology*, 1997, 18: 309-315.
- [5] Bernet N, Delgenes N, Akunna J C, et al. Combined anaerobic aerobic SBR for the treatment of pigerry wastewater[J]. *Water Research*, 2000, 34(2): 611-619.
- [6] 张树军, 彭永臻, 郑淑文. 城市生活垃圾填埋场渗滤液生化处理试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(5): 937-940.
ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen, ZHENG Shu-wen. Biological treatment of municipal landfill leachate[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2006, 38(5): 937-940.
- [7] Sun Hong-wei, Yang Qing, Peng Yong-zhen, et al. Advanced landfill leachate treatment using a two-stage UASB-SBR system at low temperature[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 481-485.
- [8] Zhang Shu-jun, Peng Yong-zhen, et al. Organic matter and concentrated nitrogen removal by shortcut nitrification and denitrification from mature municipal landfill leachate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19: 647-651.
- [9] 李东伟, 尹光志. 废水厌氧生物处理技术原理与应用[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2006: 172-175.
LI Dong-wei, YI Guang-zhi. Principles and applications of anaerobic biological treatment technology[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2006: 172-175.
- [10] Kuba T, Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system[J]. *Water Research*, 1996, 30(7): 1702-1710.
- [11] Fu Z M, Yang F L, Zhou F F, et al. Control of COD/N ratio for nutrient removal in a modified membrane bioreactor (MBR) treating high strength wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 136-141.
- [12] 付永胜. 屠宰加工废水生物脱氮工艺过程及动力学研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2005: 25-26.
FU Yong-sheng. Study on technological process and kinetics in the biological nitrogen removal of slaughter-process wastewater[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2005: 25-26.
- [13] Andalib M, Nakhla G, McIntee E, et al. Simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM): Review of two decades of research[J]. *Desalination*, 2011, 279: 1-14.
- [14] Batstone D J, Keller K, Angelidaki I, et al. Anaerobic digestion model No. 1. IWA publishing, 2002.
- [15] Tugtas A E, Pavlostathis S G. Inhibitory effects of nitrogen oxides on a mixed methanogenic culture[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 96(3): 444-455.
- [16] 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: 1371-1377.
- [17] Pollice A, Tandoi V, Lestingi C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate[J]. *Water Research*, 2002, 36: 2541-2546.
- [18] STOWA (Dutch Acronym for the Foundation for Applied Water Research). One reactor system for ammonium removal via nitrite [R]. Utrecht: STOWA, 1996.
- [19] Peng Y Z, Chen Y, Peng C Y, et al. Nitrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater[J]. *Water Sci Technol*, 2004, 50(10): 35-43.
- [20] Tonkovic Z. Nitrite accumulation at the Mornington sewage treatment plant—causes and significance[C]. 19th Biennial International Conference, 1998. Vancouver: IAWQ, 1998: 165-172.
- [21] 安莹玉. UASB-MBR 工艺短程硝化—同时甲烷化反硝化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 78-79.
AN Ying-yu. Combined UASB-MBR for shortcut nitrification coupled with simultaneous methanogenesis and denitrification [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008: 78-79.