

原水添加比例对猪场废水厌氧消化液后处理的影响

邓良伟, 操卫平, 孙欣, 李淑兰, 陈子爱

(农业部沼气科学研究所, 成都 610041)

摘要:采用序批式反应器(SBR)处理猪场废水厌氧消化液,研究添加原水(配水)比例对处理性能的影响。连续动态试验表明,配水30%的处理,出水NH₃-N浓度低,一般在10 mg/L以下;配水10%、20%处理的出水NH₃-N浓度逐渐升高,至试验结束时,出水NH₃-N分别达300 mg/L和80 mg/L左右。主要是因为配水30%的反应系统,pH能稳定在7.7左右,而配水10%、20%的反应系统,pH逐渐下降直至降到5.5以下。1个运行周期的监测表明,配水10%、20%、30%的处理,NO₂⁻-N峰值、NH₃-N低值分别出现在曝气第4 h、第3 h、第2 h。配水比例越大,NH₃-N氧化速度越快,原因是配水比例越高,反硝化程度越高,系统pH也越高。批式反硝化试验表明,BOD₅/TN越高,反硝化速率越快。动态和批式试验都说明,消化液好氧后处理系统正常运行的配水比必须达到30%以上。

关键词:猪场废水; 厌氧消化液; 序批式反应器; 配原水; 硝化; 反硝化

中图分类号:X713 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)03-0588-06

Impact of Proportion of Adding Raw Wastewater on Post-Treatment of Digested Piggery Wastewater

DENG Liang-wei, CAO Wei-ping, SUN Xin, LI Shu-lan, CHEN Zi-ai

(Biogas Scientific Research Institute of the Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China)

Abstract: Sequencing batch reactor (SBR) was used to treat digested piggery wastewater, in order to investigate the impact of proportion of adding raw wastewater. In consecutive experiments, the reactor with adding 30% raw wastewater could get low ammonia nitrogen (NH₃-N), usually less than 10 mg/L in the effluent, while the reactors with adding 10% or 20% raw wastewater, concentration of NH₃-N increased by degrees until reached 300 mg/L or 80 mg/L respectively at end of experiment. These can be explained by the facts that the reactor with adding 30% raw wastewater could maintain stable pH (about 7.7), whereas pH in the reactors with adding 10% or 20% raw wastewater decreased gradually until to below 5.5. Performance monitoring of a cycle of SBR indicate that the peak value of nitrite nitrogen (NO₂⁻-N) and valley value of ammonia nitrogen (NH₃-N) occur in the fourth, third and second hour after aeration beginning for the reactors with adding 10%, 20% and 30% raw wastewater respectively, which imply that the more is the proportion of adding raw wastewater, the fast does the ammonia oxidized. These results can be attributed to the facts the higher proportion of adding raw wastewater brought better denitrification resulting in stable and high pH. The batch experiment shows that the rate of denitrification has positive correlation with ratio of BOD₅ to TN in influent. The consecutive and batch experiment all prove the proportion of adding raw wastewater must reach more than 30% for normal operation of post-treatment of digested piggery wastewater.

Key words: piggery wastewater; digested piggery wastewater; sequencing batch reactor (SBR); addition of raw wastewater; nitrification; denitrification

近年来,随着规模化畜禽养殖场的迅速发展,养殖废弃物,特别是猪场废水已经或正在成为部分地区的主要污染源,引起了有关部门及养殖场业主的高度重视。

猪场废水是一种高氨氮高浓度有机废水,其处理的方式方法很多,应用最广泛的是生物法。从采用的工艺技术来看,有厌氧处理、好氧处理、厌氧好氧组合处理、自然处理(氧化塘与人工湿地)以及还田作农肥等。就我国人多地少的现实情况来看,厌氧-好氧组合的达标处理方式将是大部分地区猪场废水处理的必然选择。

由于猪场废水浓度高,直接好氧处理水力停留

时间(HRT)长达16.6 d,投资大,运行费用高^[1,2]。合适的处理方式应该是先厌氧后好氧的组合处理方法。但是,大量的研究和工程实践表明:猪场废水经过厌氧前处理后,再进行好氧后处理,效果都比较差^[3,6]。针对这一问题,国内外采取的主要方法有:加碱^[5],处理每m³消化液需要加碱2~3 kg,费用昂贵,并且对总氮去除没有改进;另一种方法是加碳源,如添加葡萄糖、甲醇^[7]、乙酸^[8]。这些方法虽然取

收稿日期:2006-03-09; 修订日期:2006-04-05

基金项目:国家“十五”科技攻关计划项目(2002BA514A-6-04);中国农业科学院院长基金项目

作者简介:邓良伟(1966~),男,博士研究生,副研究员,主要研究方向为废水处理与工程设计,E-mail:dlwbrtc@263.net

得了较好的处理效果,但是这些碳源的价格也比较贵,并且需要增加投加装置,工作强度和运行费用也大幅度增加。邓良伟等^[2,9~11]采用向厌氧消化液中添加未消化的猪场废水,取得了比较好的处理效果^[10]。但是,对于原水添加的合适比例还没有研究报导。因此,有必要对此进行进一步研究,以期为工

艺设计提供参数。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用猪场废水原水取自四川某养猪场,厌氧消化液取自养猪场沼气池出水,水质特征见表1。

表1 猪场废水与厌氧消化液的水质特征

Table 1 Characteristic of raw piggy wastewater and digested effluent

水样	pH	COD/mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	NH ₃ -N/mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	BOD ₅ /TN
猪场废水	6.8~8.3	1.0×10 ⁴ ~1.3×10 ⁴	6×10 ³ ~7×10 ³	700~800	850~1 000	>4
厌氧消化液	7.2~8.6	700~800	200~300	700~800	800~950	<0.5

1.2 实验装置

本实验研究采用SBR工艺,SBR反应器为塑料制成的圆台体,顶部内径28 cm,底部内径21 cm,高27 cm,总容积12 L,工作容积10 L。曝气采用空压机,型号ACO-001,空气流量30 L/min。布气采用石英砂头。进水、排水采用人工瞬时抽排、添加的方式,用时间控制器对曝气、沉淀、进水、排水、闲置周期进行自动控制。

1.3 实验方法

1.3.1 不同配水比例对污染物去除影响的连续动态实验

实验分为3个处理:原水与消化液的比例分别为:1:9、2:8、3:7,即配原水的比例为:10%、20%、30%。保持3个反应器中的曝气量基本相同,在曝气结束时溶解氧(DO)达1~2 mg/L左右。每天运行3个周期:曝气4 h,沉淀1 h,进水、排水、闲置3 h。SBR反应器处理废水量2.0 L/d,水力停留时间(HRT)5 d,污泥BOD₅有机负荷0.05~0.10 kg/(kg·d),NH₃-N负荷约0.03 kg/(kg·d)。实验在常温(20~25℃)下进行。

1.3.2 BOD₅/TN对反硝化影响的批式实验

取SBR曝气(6 h)结束后的泥水混合液各900 mL于5个1 000 mL的烧杯中,各加入100 mL配水比为5%、10%、20%、30%和40%的原水与厌氧出水的混合液,测SV%和MLSS以及初始pH、NO₂⁻-N和NO₃⁻-N。然后每隔1 h测量pH、NO₂⁻-N和NO₃⁻-N,直至第6 h。

1.4 分析方法

分析测试参照文献[13],NH₄⁺-N:纳氏试剂比色法;NO₂⁻-N:N-(1-萘基)-乙二胺光度法;NO₃⁻-N:酚二磺酸比色法;COD:重铬酸钾法;BOD₅:稀释接种法。

2 结果与讨论

2.1 不同配水比例对处理系统运行的影响

从图1可知,运行的前25 d,所有处理的出水NH₃-N都比较高(40 mg/L左右),系统pH均较低,一般都在5.0~7.0之间(图2),没有多大差异。主要是因为原水存放太久,可生化性物质已被降解,配水

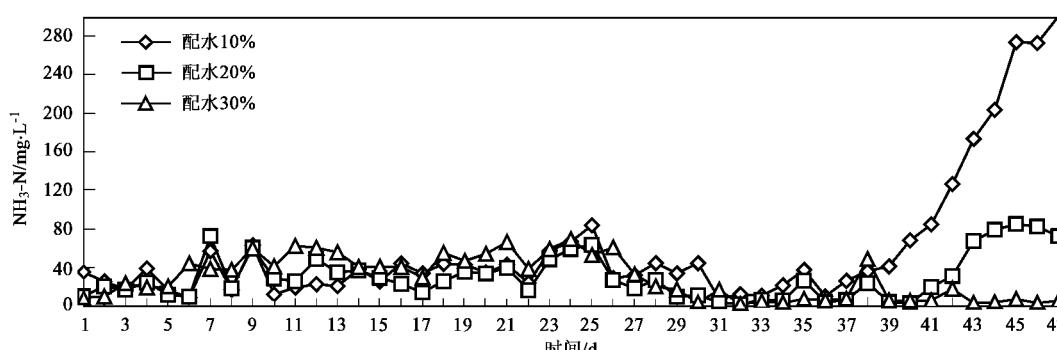


图1 配水比例对处理出水NH₃-N浓度的影响

Fig. 1 Impact of proportion of adding raw wastewater on NH₃-N concentration of SBR effluent

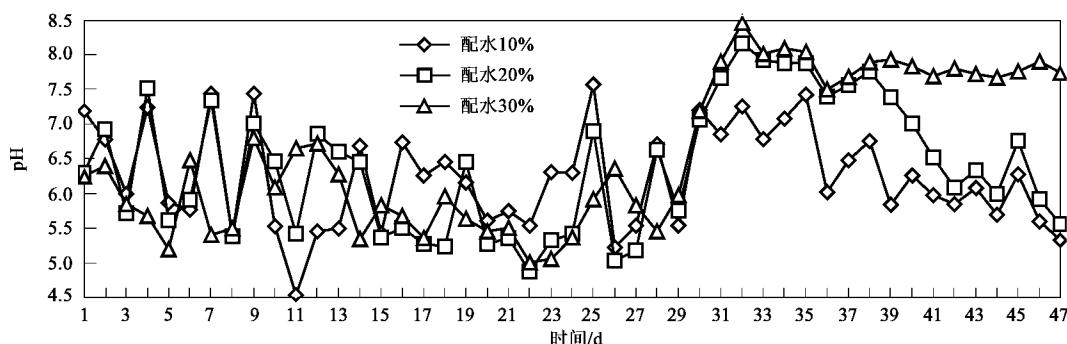


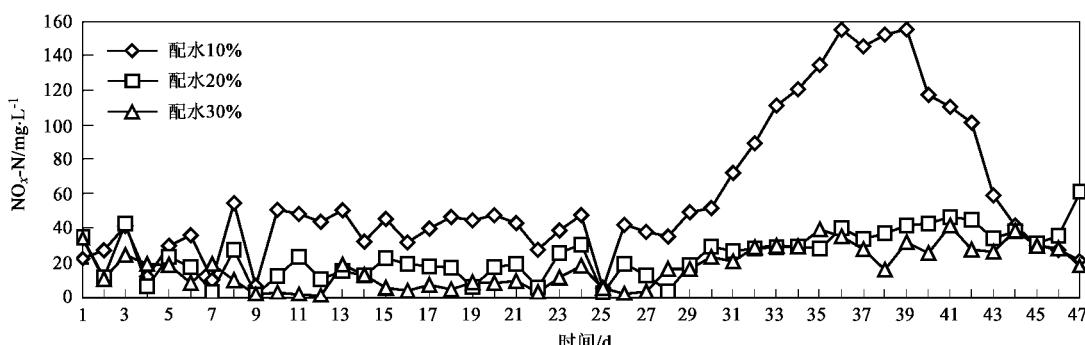
图2 配水比例对处理出水pH的影响

Fig.2 Impact of proportion of adding raw wastewater on pH of SBR effluent

的作用没有发挥。第 26 d, 重新取回新鲜的猪场废水作为原水进行配水后, 配水 30% 的处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 逐步降低, 到后期(第 30 d 后), 一般在 10 mg/L 以下; 配水 20% 的处理出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有短暂下降后逐步上升, 至实验结束时, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达 80 mg/L 左右; 而配水 10% 的处理, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 升高的时间比配水 20% 升高更早, 幅度更大, 至实验结束时, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 达 300 mg/L 左右。传统观点认为, BOD_5/TKN 越高, 硝化细菌比率越低, 只有 BOD_5 低于 20 mg/L, 硝化反应才能完成^[14]。而本研究正好相反, 配水比例越高, 也就是有机物越多, 硝化效果越好, 这主要与处理系统 pH 有很大关系。从图 2 可知, 实验前期, 反应系统的硝化过程均偏离了最适 pH 范围, 效率受到抑制。更换原水后, 起初 3 个处理出水 pH 都有所升高, 其后只有配水 30% 处理的出水 pH 稳定在 7.7 左右, 配水 10%、20% 处理的出水 pH 都在降低, 配水比例越低, pH 下降越早, 到实验结束时, 2 个处理的 pH 都下降到 5.5 以下。亚硝化细菌和硝化细菌的最适

pH 值分别为 8.0~8.40 与 7.7~8.1, 说明配水 10% 和配水 20% 反应系统的硝化过程均偏离了最适 pH 范围, 效率受到抑制。

一般情况下, 废水处理系统 pH 主要受硝化过程和反硝化过程的影响。理论上, 每氧化 1 g $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 NO_3^- 要消耗碱度 7.14 g(以 CaCO_3 计), 而将 1 g NO_3^- -N 转化为 N_2 可产生 3.57 g 碱度(以 CaCO_3 计)^[14], 从图 3 可知, 出水中 $\text{NO}_x\text{-N}$ (NO_2^- -N 与 NO_3^- -N 之和) 累计情况可以反映处理系统的反硝化情况, 总的趋势是配水比例越高, 出水中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 越低, 说明反硝化作用越强, 这也反映在 pH 变化上。在第 40 d 前, 配水 10% 处理的出水 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 均高于其余 2 个处理。而在第 40 d 后, 配水 10% 处理的出水 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 逐步降低, 到第 44 d 甚至低于配水 20% 的处理, 这主要是因为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 向 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 转化减少。以上分析说明, 猪场废水厌氧消化液后处理过程中, 不仅需要添加未厌氧消化过的原水, 而且需要足够的配水比例(大约 30%)。

图3 配水比例对处理出水 $\text{NO}_x\text{-N}$ 浓度的影响Fig.3 Impact of proportion of adding raw wastewater on $\text{NO}_x\text{-N}$ concentration of SBR effluent

2.2 配水比例对反应周期内污染物转化的影响

在配水比例为 10% 的条件下, 曝气 4 h, 尽管溶

解氧(DO)较高[图4(e)], $\text{NH}_3\text{-N}$ 还是降解慢,仅降低了29 mg/L,同时 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 升高了13.94 mg/L;整个曝气过程中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 几乎没有变化,说明硝化主要停留在亚硝化阶段。进水后,由于进水带入有机物发生反硝化/反亚硝化使 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 降低,但是到闲置阶段

结束,反应器内仍有13.79 mg/L的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 以及1.80 mg/L的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ [图4(a)], $\text{NO}_x\text{-N}$ 反硝化率仅36.2%[图4(f)],说明易降解有机物严重不足。曝气结束时,pH降到5.5以下,闲置阶段后,pH仍在6.2,未能回到初始pH[图4(d)]。

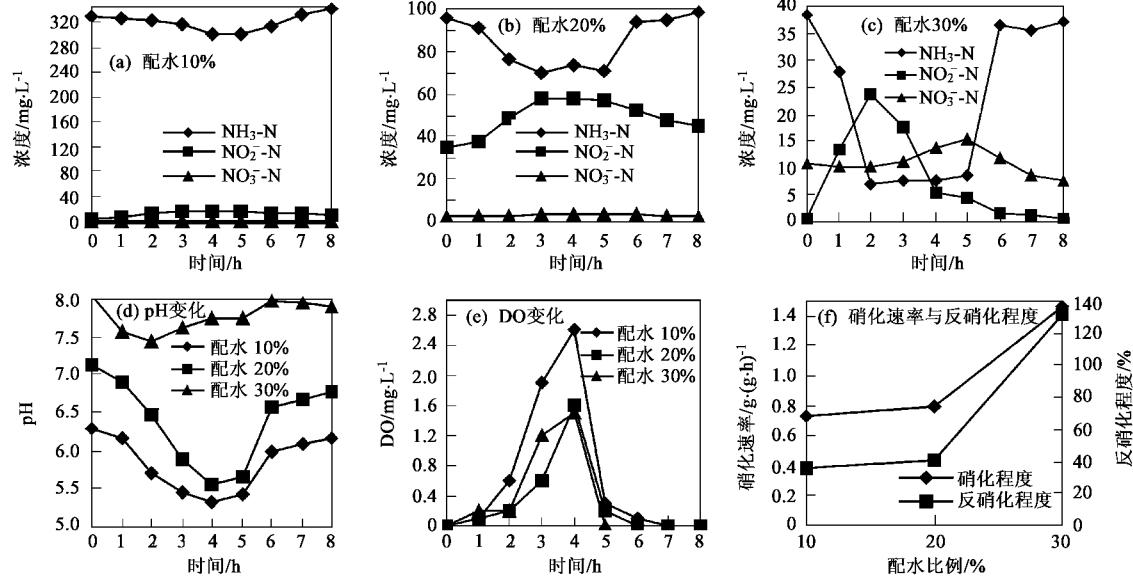


图4 配水比例对SBR运行周期中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 转化的影响

Fig.4 Impact of proportion of adding raw wastewater on conversion of $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in a cycle of SBR

在配水比例为20%的条件下,曝气第3 h, $\text{NH}_3\text{-N}$ 降低了26.4 mg/L,同时 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 升高了22.88 mg/L,其后3 h $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 均没有多少变化。整个曝气过程中, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 也没多大变化,仅升高了1 mg/L,硝化也主要停留在亚硝化阶段。但是到闲置阶段结束,反应器内仍有44.93 mg/L的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和2.6 mg/L的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ [图4(b)], $\text{NO}_x\text{-N}$ 反硝化率仅41.2%,比配水10%处理稍高[图4(f)]。其pH变化曲线也一直在配水10%处理之上。但是,曝气结束时pH仍低于6.0,闲置阶段结束后,也仍未能回到初始pH[图4(d)],说明易降解有机物仍然不足。

对于配水30%的处理,在曝气的第2 h,尽管溶解氧(DO)很低[图4(e)], $\text{NH}_3\text{-N}$ 却降解快,2 h基本上完成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解,从38.4 mg/L降低到6.9 mg/L,同时 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 从0.71 mg/L上升到23.66 mg/L;曝气第2 h后,尽管DO急剧升高, $\text{NH}_3\text{-N}$ 基本保持稳定, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 却降低,从23.66 mg/L降低到曝气结束时的5.5 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 也在这时开始升高[图4(c)]。到闲置阶段结束,反应器内只有0.56 mg/L的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和

7.55 mg/L的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$ 反硝化率达131.3%[图4(f)],说明不仅本周期生成的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 全部反硝化,而且还反硝化了前1周期遗留的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 。在整个周期中,pH一直维持7.5以上,说明反应体系有足够的碱度供硝化过程利用。在闲置阶段结束时,pH又回到8.0左右[图4(d)],为下一周期的运行提供了良好的pH条件。这一切都归功于有足够的配水,也就是足够的易降解有机物。

从图4(a)~(c)可知,配水10%、20%、30%的处理, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 峰值、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 低值分别出现在曝气第4 h、第3 h、第2 h,说明配水比例越大, $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解速度越大,据此计算出的硝化速率也反映了这种趋势[图4(f)]。最终还是与系统的pH有关,后者又主要受反硝化程度支配。图4(d)、4(f)显示:配水比例越高,反硝化程度越高,系统pH也越高,但不是呈直线增加。说明这之间存在1个阈值,只有超过这个阈值,pH才能维持稳定,从而处理系统才能正常运行。

2.3 BOD_5/TN 对反硝化的影响

如前所述,配水比例对处理系统效能的影响,最终取决于对反硝化的影响。图5(a)显示, BOD_5/TN 越

高, 反硝化越快。在初始 $\text{NO}_x\text{-N}$ 浓度 57.6 mg/L (NO_2^- -N 占 93%) 的条件下, BOD_5/TN 为 2.40 的处理(相当于配水 40%)在反硝化 5 h 时基本完成(97.1%), BOD_5/TN 为 2.09 的处理(相当于配水 30%)需要 6 h 才能基本完成(95.9%), 而此时, BOD_5/TN 为 0.64 的处理(相当于配水 5%)、 BOD_5/TN 为 1.01 的处理(相当于配水 10%)以及 BOD_5/TN 为 1.74 的处理

(相当于配水 20%)分别只有 53.3%、69.9% 和 85.7% 的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 被反硝化(图 5)。

由图 5(a)的近似直线段可计算出不同 BOD_5/TN 、 $\text{BOD}_5/\text{NH}_3\text{-N}$ 和不同 $\text{BOD}_5/\text{NO}_x\text{-N}$ 的反硝化速率(表 2), 可以定量反映出不同配水比例与反硝化速率的关系。随着配水比例增加, BOD_5/TN 增加, 而反硝化速率成正比增加。

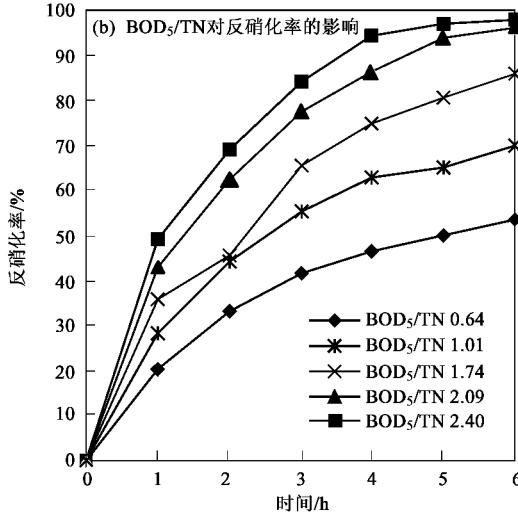
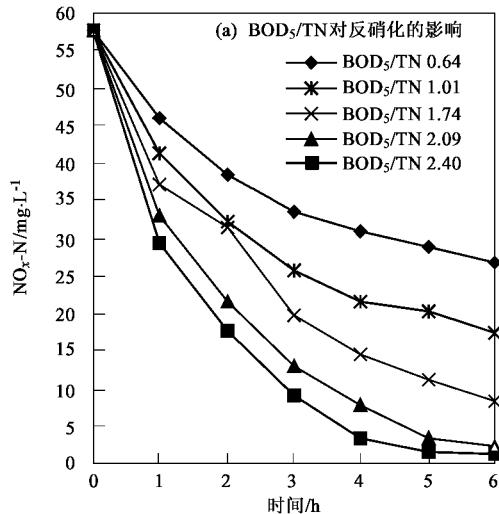


图 5 反硝化过程中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 浓度及百分比变化曲线

Fig. 5 Change of $\text{NO}_x\text{-N}$ in process of denitrification

表 2 不同 BOD_5/TN 条件下的反硝化速率

Table 2 Denitrifications rate under different ratio of BOD_5/TN

配水比例 /%	进水 BOD_5/TN	进水 $\text{BOD}_5/\text{NH}_3\text{-N}$	混合液 $\text{BOD}_5/\text{NO}_x\text{-N}$	反硝化速率 / $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$
5	0.64	0.67	0.70	0.747
10	1.01	1.06	1.10	0.989
20	1.74	1.83	1.91	1.17
30	2.09	2.20	2.28	1.38
40	2.40	2.52	2.62	1.50

反硝化程度(反硝化率)反映了曝气阶段生成的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 在闲置反硝化阶段被反硝化的百分比, 是计算反硝化产生碱度的重要指标, 反硝化率越高, 意味着可产生的碱度也越多, 从图 5(b)可以看出, 反硝化率是时间变量的函数。在 SBR 处理废水过程中, 闲置阶段的时间变量不是无限的, 而是有区间的。对于 SBR 每天 2 周期的运行模式来说, 闲置阶段的反硝化时间(含进水)约为 4.5 h。碱度衡算表明, 当反硝化率达到 90% 以上时, 系统的碱度能达到平衡^[10]。从图 5(b)可以查得, 在 4.5 h, 反硝化率达到 90% 以上只有 BOD_5/TN 为 2.40 的处理和 BOD_5/TN

为 2.09 的处理, 由此说明, 配水比例达到 30% (BOD_5/TN 比 2.09) 以上时, 系统碱度才能平衡, pH 才能维持稳定正常运行。这更进一步证实了前面的连续动态实验结果。

3 结论

(1) 向厌氧消化液添加不同比例的原水, SBR 系统的运行性能不同。配水 30% 的反应系统 pH 能稳定在 7.7 左右, 而配水 10%、20% 反应系统 pH 不稳定, 后期降至 5.5 以下。配水 30% 的处理, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 逐步降低, 到后期一般在 10 mg/L 以下, 并且稳定; 配水 10% 和 20% 的处理, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 逐步上升, 配水比例越低, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度上升越早, 上升幅度越大。

(2) 在 1 个 SBR 运行周期中, 配水 10%、20%、30% 的处理, NO_2^- -N 峰值、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 低值分别出现在曝气第 4 h、第 3 h、第 2 h, 配水比例越大, $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解速度越大。最终还是与系统的 pH 有关, 后者又主要受反硝化程度支配。运行周期跟踪监测表明, 配水比

例越高,反硝化程度越高,系统 pH 也越高,但不是呈线性增加。

(3) BOD_5/TN 、 BOD_5/NH_3-N 或 BOD_5/NO_x-N 是影响废水反硝化脱氮的 1 个重要因素, BOD_5/TN 越高, 反硝化速率越快。反硝化实验进一步说明, 消化液好氧后处理系统正常运行的配水比必须达到 30%。

参考文献:

- [1] Piccinini S, Verzellesi F, Mantovi P. Biological nutrient removal in a full sequencing batch reactor treating pig slurry [A]. In: Proceedings of the 10th international conference of the RAMIRAN network. Strbske Pleso, High Tatras: Slovak Republic, 2002. 391 ~ 395.
- [2] 邓良伟, 郑平, 陈子爱. Anarwia 工艺处理猪场废水的技术经济性研究 [J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2004, **30**(6): 628 ~ 634.
- [3] Su J J, Lian W C, Wu J F. Studies on Piggery wastewater treatment by a full-scale Sequencing Batch Reactor after anaerobic fermentation [J]. Chung-hua Nungxue Huibao, 1999, **188**: 47 ~ 58.
- [4] Ng W G. Aerobic treatment of piggery wastewater with the sequencing batch reactor [J]. Bio. Waste, 1987, **22**: 285 ~ 294.
- [5] 杨虹, 李道棠, 朱章玉, 等. 集约化养猪场冲栏水的达标处理 [J]. 上海交通大学学报, 2000, **34**(4): 558 ~ 560.
- [6] Bernet N, Delgenes N, Akunma C, et al. Anerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater [J]. Wat. Res., 1999, **34**(2): 611 ~ 619.
- [7] Bortone G, Gemelli S, Rambaldi A. Nitrification, denitrification and biological phosphate removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater [J]. Wat. Sci. Tech., 1992, **26** (5-6): 977 ~ 985.
- [8] Obaja D, Mace S, Costa J, et al. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor [J]. Bioresource Technology, 2003, **87**: 103 ~ 111.
- [9] 邓良伟, 蔡昌达, 陈铭铭, 等. 猪场废水厌氧消化液后处理技术研究及工程应用 [J]. 农业工程学报, 2002, **18**(3): 92 ~ 94.
- [10] 邓良伟, 郑平, 李淑兰, 等. 添加原水改善 SBR 工艺处理猪场废水厌氧消化液性能 [J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 105 ~ 109.
- [11] Kim D H, Choi E Z, Kim S W. Nitrogen removal from piggery waste with anaerobic pretreatment [J]. Wat. Sci. Tech., 2004, **49** (5-6): 165 ~ 171.
- [12] Obaja D, Mace S, Mata-Alvarez J. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater [J]. Bioresource Technology, 2005, **96**: 7 ~ 14.
- [13] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 238 ~ 366.
- [14] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998. 48 ~ 51.