

FCR 多级接触氧化系统处理乳品工业废水的研究

李旭东¹, 汪群慧^{1,2*}, 李祎飞¹, 李黎杰¹, 谢维民², 菊池隆重³

(1. 北京科技大学环境工程系, 北京 100083; 2. 哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150090; 3. 日本菊池环保株式会社, 日本)

摘要:为提高乳品工业废水生物处理的去污脱氮能力, 以新型螺旋状纤维填料作为载体, 采用多级氧化槽内不同种类微生物形成的食物链系统(food chain reactor), 详细考察了不同水力停留时间 COD、TN、 NH_4^+ -N、TP 等的去除率及其去除机理, 并对污泥减量效果进行了初步探讨. 结果表明, 当进水 COD 为 842 ~ 1 843 mg/L、TN 为 36.3 ~ 92.2 mg/L、 NH_4^+ -N 为 30.1 ~ 52.1 mg/L、HRT = 6 h 时, 系统 COD 的平均去除率达到 93.3%; TN 和 NH_4^+ -N 的去除效果显著, 其平均去除率分别达到 73.3% 和 80.7%, 出水 COD、TN、 NH_4^+ -N 平均值分别为 79.4 mg/L、9.6 mg/L、6.1 mg/L, 均低于《污水综合排放标准》(GB 8978-2002) 的一级标准. 该系统不仅具有较高的去污脱氮效果, 而且产生的剩余污泥量极少, 其污泥产率的平均值为 7.7%. 该系统运行费用低, 操作管理方便, 长期运行稳定, 可应用于城市污水、中高浓度有机废水(如餐厅污水、食品工业废水)等的处理.

关键词:乳品工业废水; 食物链; 多级接触氧化; COD 去除率; 脱氮

中图分类号: X792 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2020-05

Study on Treatment of Simulant Dairy Processing Wastewater Using FCR Multilevel Contact Oxidation System

LI Xu-dong¹, WANG Qun-hui^{1,2}, LI Yi-fei¹, LI Li-jie¹, XIE Wei-min², Takashige Kikuchi³

(1. Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Department of Environmental Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. Kikuchi ECO-Earth CO. LTD, Japan)

Abstract: This study applied new helical-fibrous fillers as carrier to treat simulant dairy industrial wastewater in order to improve the ability of nitrogen removal and decontamination. Based on multilevel oxidation system where the food chain was formed by different kinds of microbe, removal ratio and removal mechanism of COD, TN, NH_4^+ -N, TP under different HRT and effect of sludge reduction were discussed. When COD of influent was 842 ~ 1 843 mg/L, TN concentration was 36.3 ~ 92.2 mg/L, NH_4^+ -N concentration was 30.1 ~ 52.1 mg/L, and HRT was 6h, the removal ratio of COD, TN and NH_4^+ -N was 93.3%, 73.3% and 80.7% respectively. COD, TN and NH_4^+ -N for effluent was 79.4 mg/L, 9.6 mg/L and 6.1 mg/L, both bellow the first degree of Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978-2002). This system not only could remove nitrogen effectively, but also discharged little excessive sludge, and the average sludge production was 7.7%. It shows that this system could be conveniently operated and be used in the long term with low cost, and could be used in treating municipal wastewater and high concentration organic wastewater such as restaurant wastewater and food industry wastewater.

Key words: dairy processing wastewater; food chain; multilevel contact oxidation; COD removal ratio; nitrogen removal

乳品工业包括乳场、乳品接收站和乳品加工厂. 乳场和乳品接收站废水主要来自于洗涤水和冲洗水, 乳品加工厂废水包括各种设备的洗涤水、地面冲洗水、洗涤与搅拌黄油的废水以及生产各种乳制品的废水^[1]. 这些废水直接排入水体会造成水体“黑臭”、“富营养化”等不良后果. 乳品工业废水的 BOD_5/COD 大于 0.5, 属于可生化性较好的废水, 目前国内外处理此类废水主要采用生物降解技术. 山东大学用气浮-生物接触氧化法处理乳品加工废水, 以气浮作为预处理可去除进水中 40% 的 COD 和 70% 以上的固形物, 生物接触氧化去除 COD 稳定在 80% 以上^[2]. 哈尔滨工业大学研究了牛奶废水厌氧水解酸化-制氢的可行性^[3].

乳品工业废水的总氮值平均达到 60 ~ 100 mg/L

左右, 氮素主要来源于废水中的蛋白质(牛奶中蛋白质含量占 2.7% ~ 2.8%, 蛋白质的组分中氮素占 16% 左右). 但刚从车间排出的废水, 蛋白质尚未分解, 废水中的氨氮浓度显示的数据很低(甚至低于国家一级排放标准), 因此, 处理此类废水时往往忽视除氮措施, 使不少已建污水站其处理后水中氨氮的指标经常超标. 实际当蛋白质(水的总氮或凯氏氮)在生化处理装置被生物降解时, 由于氨化反应的发生, 使蛋白质经多肽、二肽、氨基酸等过程而被降解, 从而使氨氮释放入水中, 废水的氨氮值就会升

收稿日期: 2006-09-22; 修订日期: 2006-11-28

基金项目: 中日国际合作项目

作者简介: 李旭东(1980 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为污水处理,

E-mail: lxdhm1012@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wangqh59@163.com

高^[4].为提高乳品工业废水生物处理时的去污脱氮效果,以新型螺旋状纤维填料作为载体,依靠多级氧化槽内不同种类微生物形成的食物链系统(food chain reactor, FCR)来达到净化废水的目的,系统地考察了不同水力停留时间(HRT)下,COD、总氮、氨氮和总磷等的去除率及其去除机理,并对污泥减量效果进行了初步探讨.

1 材料与方法

1.1 试验装置与流程

试验中采用的食物链型生物反应器由上海百事德环保有限公司提供,其工艺流程如图 1 所示.FCR 池沿工艺流程方向共分为 4 级(即第 1~4 槽),有效容积分别为 0.12、0.06、0.09 和 0.09 m³(水深 0.97 m).来自离心风机的空气通过穿孔曝气管扩散至充填了生物螺旋载体(由日本菊池环保株式会社提供)的系统中.人工模拟乳品工业废水由贮水槽进入调节池,再由水泵送入高位水箱,在重力作用下进入多级氧化槽,废水顺次经过反应器的各级,然后进入沉淀池进行泥水分离.

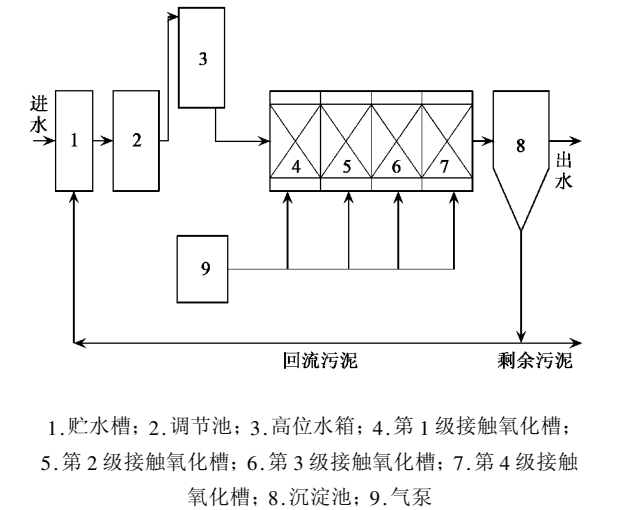


图 1 试验流程

Fig.1 Schematic flow chart of the experiment process

1.2 试验用水与分析方法

本试验用水为人工模拟的乳品工业废水:取奶粉(红星牌速溶奶粉)作为营养物溶解到水中,再根据水量添加少量的硫酸铵、硫酸镁、硫酸铁等无机营养元素.污水的可生化性指数 BOD₅/COD 一般约在 0.4~0.5 左右.原水水质详见表 1.水质指标的测定均参照文献[5],其中 COD、总氮、氨氮和总磷分别采用重铬酸钾氧化-加热回流法、过硫酸钾消解分光光度法、钠氏试剂分光光度法和钼酸铵分光光度法.

表 1 模拟乳品工业废水的水质/mg·L⁻¹

Table 1 Raw water quality/mg·L⁻¹

项目	COD	BOD ₅	MLSS	TN	NH ₄ ⁺ -N	TP	pH
最大值	1 843	759	685	92.15	52.14	1.8	7.87
最小值	842	397	431	36.32	30.13	2.5	7.22
平均值	1 178	509	527	58.49	42.6	1.94	7.69

1.3 反应器的启动

以北京清河污水处理厂剩余活性污泥离心脱水后的泥饼作为接种污泥,采用活性污泥与填料混合的方式进行挂膜启动^[6].由于填料的吸附性能好,在接种 2 d 后可看见各级处理槽的填料都已经吸附上部分污泥.逐渐增加系统的 COD 负荷,随着时间的推移,各槽填料上的生物膜均有明显增长,第 1 槽填料上的生物膜量最大,覆盖了整个填料表面并且呈絮状向水中延伸;2~4 槽生物膜量相对较少,但质地越来越紧密,也都覆盖了整个填料表面,在正常曝气的条件下不易脱落.7 d 后槽内污泥的 SV 从 16% 上升到 25%,COD 的去除率由 43% 提高到 92%,此时出水水质好,表明挂膜启动成功^[7].

2 结果与分析

2.1 不同 HRT 条件下去除 COD 的效果

FCR 多级接触氧化系统在不同 HRT 条件下对 COD 的去除效果见图 2.当进水 COD 值在 842~1 843 mg/L 变化时,HRT 为 25、20、15、10 和 6 h 的条件下,COD 的平均去除率分别为 94.8%、94.3%、93.6%、93.8% 和 93.3%,出水 COD 值均在 45~95 mg/L 范围内.当 HRT 继续缩短至 5h 时,FCR 系统的出水水质均大于 100 mg/L,超过国家 GB 8978-2002《污水综合排放标准》中的一级排放标准,故该 FCR 系统较适宜的 HRT 为 6 h^[8].

FCR 系统由 4 级反应槽组成,第 1 级为分散培养区,用以降解有机物,对细菌分散培养,利于其在后续过程被原生动动物所捕食.第 2 级为原生动物生长区,其主要功能是利用大量原生动物对细菌的捕食减少生物污泥量,并进一步降解有机物.第 3 级为后生动物生长区,其主要功能是利用后生动物对细菌和原生动动物的捕食减少生物污泥量,并去除大的悬浮有机颗粒.第 4 级为大型微生物生长区,其主要功能是利用高等后生动物及其它生物对原生动动物的捕食继续减少污泥量^[9,10].

图 3 反映了在系统总水力停留时间为 6 h,1~4 级中的溶解氧浓度分别为 0.5~0.8、0.6~0.9、1.2

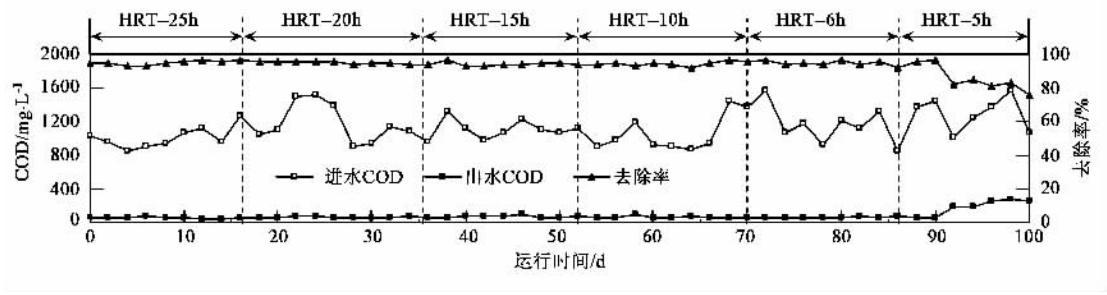


图2 FCR系统的COD浓度及其去除率的变化

Fig.2 Changes in concentration and removal ratio of COD for FCR system

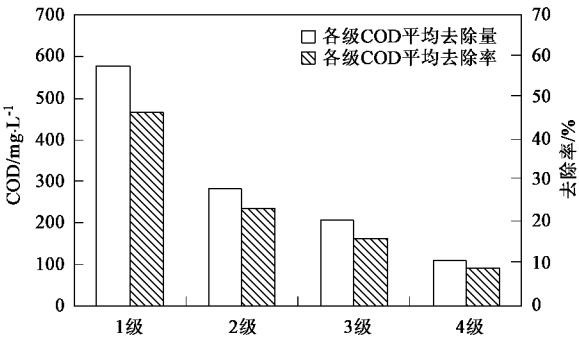


图3 FCR系统各级COD的平均去除量和平均去除率

Fig.3 Average removal quantity and removal ratio of COD for different part of FCR system

~1.9和1.8~2.5 mg/L时FCR系统各级对COD的去除效果。结果表明,1~4级的COD平均去除率分别为46.39%、23.28%、16.48%和8.89%,其中,第1级中的微生物对有机物的去除起了主要作用,这是因为:①第1级的容积占整个系统容积的1/3,其

MLSS值(6 000 mg/L)是4级中最大的一级,大部分的氨化细菌和硝化细菌都集中在这级,并且第1级的有机物浓度高,在溶解氧、水温等生存条件适宜的情况下,细菌基本处于对数增长期,对底物的利用速度较快;②1~4级反应槽的设置,可使生物相相对分离,减弱了种间竞争,使处于食物链中不同营养能级的微生物在各级中不致被高级的微生物大量捕食,使种群数量可以相对保持在一个较高的水平,这对直接以有机物为食的细菌来说尤为重要。

2.2 不同HRT条件下脱氮的效果

FCR系统对总氮的去除效果见图4。当进水中的总氮值在36.3~92.2 mg/L变化时,在HRT为25、20、15、10和6 h的条件下,总氮平均去除率分别为80.9%、77.4%、77.9%、76.4%和73.3%,系统出水中的总氮值均在5~10 mg/L范围内。当HRT继续缩短至5 h时,总氮平均去除率降至61.2%,出水的总氮值均大于15 mg/L。

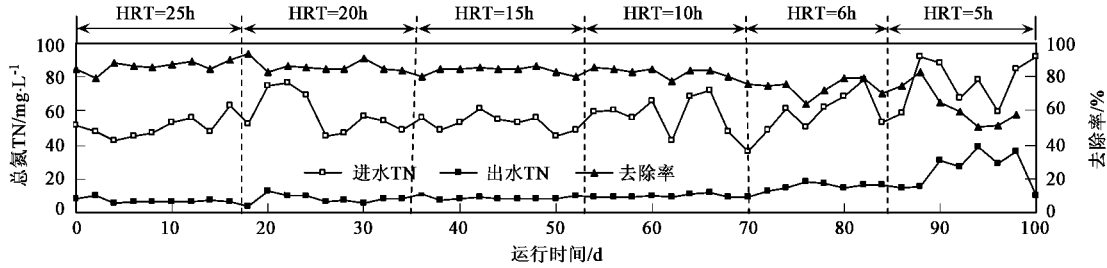


图4 FCR系统的总氮浓度及其去除率的变化

Fig.4 Changes in concentration and removal ratio of TN for FCR system

由图4可知,本FCR系统的脱氮效果显著,这是由于本系统是一个生物膜和活性污泥的复合体,其中所用螺旋生物载体的独特结构可以在填料聚集束的内环及生物膜内部形成厌氧或是兼氧空间,从而使好氧的硝化菌和厌氧的反硝化菌可以共存于同一个系统中,两者分别完成硝化作用和反硝化作用,完成生物除氮过程,即发生同步硝化反硝化作

用^[11~14]。大量关于同步硝化反硝化反应的研究也证明了这一点^[15,16]。

图5表示不同HRT条件下氨氮和总氮的平均去除率情况。当系统的进水氨氮浓度在30.1~52.1 mg/L变化时,水力停留时间为6~25 h,氨氮平均去除率为80.7%~82.4%,此时出水中氨氮值均小于8 mg/L,当HRT=5 h时,氨氮平均去除率下降至63.6%。

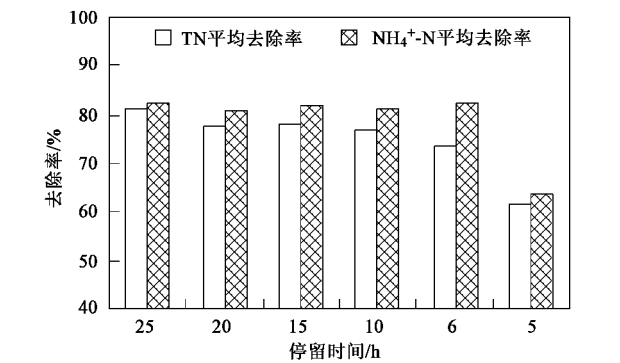


图5 水力停留时间对总氮和氨氮平均去除率的影响

Fig.5 Effect of HRT on average removal ratios of TN and NH₄⁺-N

本系统不同 HRT 条件下的氨氮平均去除率均高于总氮,其原因可解释为:系统脱氮主要是靠有机氮的氨化作用、氨氮的硝化作用、硝酸氮(亚硝酸氮)的反硝化作用等依次完成反应的,硝化细菌属于自养型好氧菌,世代时间较长.在普通活性污泥法中,需要合理地控制污泥龄才能使硝化细菌大量存在于系统之中.而在本 FCR 系统中的螺旋体生物填料,为世代时间较长的硝化菌提供了栖息场所,硝化菌的实际停留时间大于世代时间,使硝化菌的数量增加,在溶解氧充足的条件下硝化作用比较充分.另一方面,本系统的填料内部形成的兼氧空间不是绝对的厌氧,反硝化反应不能进行完全,从而使一部分在硝化阶段生成的硝酸氮不能最终转化为氮气排放出去,从而导致总氮的去除率低于氨氮的去除率.此外,氨化细菌的活性没有得到充分发挥,从而使有机氮向氨氮的转化受到限制,不能充分去除有机氮,也是导致总氮去除率低于氨氮的原因之一^[17].

图 6 是在 HRT = 6h 时各形态氮的变化.从图 6 可以看出,氨氮的浓度经历了略有增加阶段→缓慢降低阶段→快速降低阶段→平缓下降阶段,这是因为在起始的 1 h 内,氨化以及硝化作用的动态反应中,有机氮的氨化速率大于氨氮的硝化速率,氨氮浓度略有上升;以后随着有机氮的减少,氨化速率逐渐降低,低于了硝化速率,氨氮的浓度开始缓慢下降;在氨化反应减弱后,硝化反应占主体作用,氮的形态逐渐由氨形态向硝态氮转化,氨氮的浓度迅速降低,在反应 4 h 后趋于平缓.硝酸氮的反应形态与氨氮类似,只是硝态氮的浓度开始阶段没有增加,它只经历了缓慢降低阶段→快速降低阶段→平缓下降阶段.氮从体系中最终脱出,是由于厌氧反硝化作用将硝态氮转化成氮气的结果.本 FCR 系统的螺旋体生物填料,为硝化和反硝化反应的交替进行提供了合

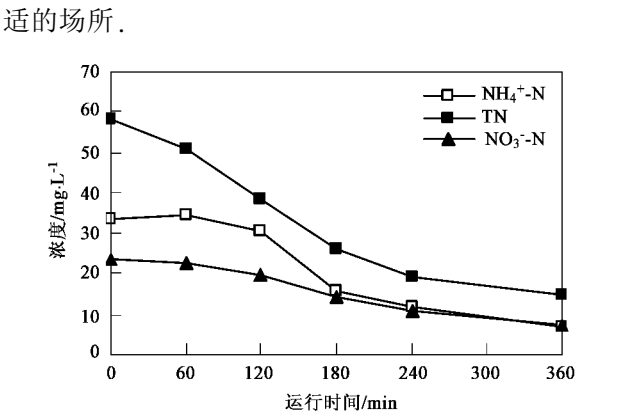


图6 HRT = 6 时各形态氮的变化

Fig.6 Changes in different forms of nitrogen (HRT = 6)

2.3 不同 HRT 条件下除磷的效果

本系统也考察了对磷的去除效果(以正磷酸盐计).当进水中磷的浓度为 1.8 ~ 2.5 mg/L 时,在 HRT 为 25、20、15 和 10 h 的条件下,总磷平均去除率分别为 10.38%、9.41%、9.26% 和 10.51%.FCR 系统的除磷效果不理想,且除磷效率受水力停留时间的影响不大.这是由于系统对磷的去除基本是通过生物同化作用实现的,要取得较好地除磷效果,需保证聚磷菌摄磷时溶解氧充足,释磷时绝对厌氧及氮氧化物含量接近为 0.本系统释磷时的厌氧条件不能保证,并且硝酸盐和亚硝酸盐的存在会抑制厌氧菌释磷^[18,19],从而影响后续的聚磷菌对磷的吸收.此外,由于系统的剩余污泥产量较低(详见 2.4 所述),而磷只能随剩余污泥的排放而排出系统,所以磷的总去除率较低^[20].

2.4 剩余污泥产率的考察

普通活性污泥法的污泥产量一般为系统去除 COD 总量的 60% 左右,产量很大,普通生物膜法的污泥产率也为系统去除 COD 总量的 30% 左右.因此污泥处置费用成为污水处理厂沉重的经济负担,并且产生的污泥对环境也容易造成二次污染.因此,以减少污泥产量为目标的水处理工艺成为目前污水处理领域的研究热点之一^[21].

本系统除了去污脱氮能力强以外,产生的污泥量极少.在不考虑 HRT 的影响情况下,持续考察了系统的污泥累计产量、去除 COD 累计量、污泥产率与运行时间的关系,其结果如图 7 所示.

由图 7 可知,在连续运行期间,系统污泥产率基本在 6% ~ 9% 之间,平均污泥产率为 7.7% (即每去除 100 g COD 产生 MLSS 7.7 g),为普通活性污泥法的 15% 左右,为普通生物膜法(生物滤池、接触氧化

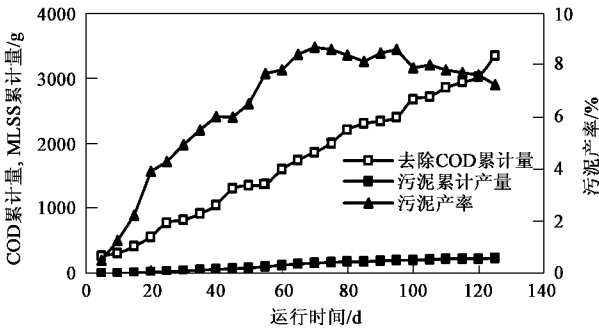


图7 FCR系统去除COD累计量和出水MLSS累计量

Fig.7 Accumulative total of COD removal and MLSS in effluent for FCR system

法)的 25% 左右. 这表明该工艺的污泥产量是很低的.

结合多级接触氧化工艺的特点可知,在连续运行条件下,系统中有种类繁多的微生物,能够保持微生物种群的平衡,形成合理的生态结构,构成较完整的细菌-原生动物-后生动物的食物链. 原生动物中附着型的种类如缘毛类纤毛虫,以及后生动物中的附着型轮虫均有较强的摄食悬浮性固体的能力^[22]. 而某些昆虫的幼虫和一些软体动物更能够直接吞食较大的絮状活性污泥或生物膜. 此外,食物链中捕食者的营养级别越高,则消耗的能量越多,细胞合成的几率就越小. 因此,延长食物链或强化食物链中微型动物的捕食作用均能达到减少剩余污泥产生量的目的.

3 结论

(1)在不同 HRT 的条件下,FCR 多级接触氧化系统连续运行的结果表明,HRT≥6 h 时,系统 COD 去除率稳定在 90% 以上. 从去除效果和经济角度考虑,其最适宜的 HRT = 6 h,此时 COD 的平均去除率为 93.3% .

(2)本 FCR 多级氧化系统的脱氮效果很好,在 HRT = 6 h 时,总氮、氨氮的平均去除率分别为 73.3%、80.7% .氨氮的去除率高于总氮,这可能是由于系统中的螺旋体生物填料,为世代时间较长的硝化菌提供了栖息场所,使硝化菌的数量增加,有机氮在氨化、硝化和反硝化等连串反应中,硝化反应速度相对较快所致.

(3)本系统的污泥产率很低,其平均值为 7.7% .由于排泥少及聚磷菌释磷时的厌氧条件不能充分保证,导致总磷的去除效果不太理想.

(4)FCR 多级接触氧化系统去除 COD 和脱氮的效率、运行费用低,操作管理方便,可长期稳定运

行,可应用于城市污水、中高浓度有机废水(如餐厅污水、乳品工业废水、食品类加工废水)等的处理.

致谢:感谢上海百事德环保工程有限公司及日本菊池环保株式会社的大力协作.

参考文献:

[1] 马效民. 乳品工业废水处理[J]. 林业科技情报, 2002, 34(3): 53 ~ 54.

[2] 张敏, 刘和义, 包南. 气浮-生物接触氧化法处理乳品加工废水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(9): 65 ~ 66.

[3] 刘敏, 任南琪, 李鹏. 牛奶废水厌氧水解酸化试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(3): 331 ~ 337.

[4] 蔡晶, 张昊喆. 乳品工业废水处理[J]. 世界环境, 2002, (5): 37 ~ 38.

[5] 严熙世. 水和废水技术研究[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992. 751 ~ 763.

[6] 朱成辉, 李秀芬, 陈坚. 好氧移动床生物膜反应器挂膜启动过程[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(4): 92 ~ 96.

[7] 王长生, 傅金祥, 张萍. 抚顺污水处理厂活性污泥培养驯化与启动调试[J]. 给水排水, 2003, 29(4): 6 ~ 12.

[8] 邱立平, 马军, 张立昕. 水力停留时间对曝气生物滤池处理效能及运行特性的影响[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(6): 433 ~ 436.

[9] Ghyyot W, Verstraete W. Reduced sludge production in a two-stage membrane-assisted bioreactor[J]. Wat Res, 1999, 34(1): 205 ~ 215.

[10] Rensink J H, Rulkens W H. Using metazoa to reduce sludge production[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(11): 171 ~ 179.

[11] Hano T, Matsumoto M, Kuribayashi K, et al. Biological Nitrogen Removal in a Bubble Column with a Draught Tube[J]. Chemical Eng Sci, 1992, 47: 3737 ~ 3744.

[12] Watanabe S, Okabe Y, Hirata K, et al. Simultaneous Removal of Organic Materials and Nitrogen in Micro-aerobic biofilms[J]. Wat Sci Technol, 1995, 31(1): 195 ~ 203.

[13] Fdez-Polanco F, Real F J, Garcia P A. Behavior of an Anaerobic/aerobic Pilot scale Fluidized Bed for Simultaneous Removal of Carbon and Nitrogen[J]. Wat Sci Technol, 1994, 29(10 ~ 11): 339 ~ 346.

[14] 王春荣, 王宝贞, 王琳. 两段曝气生物滤池的同步硝化反硝化特性[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 70 ~ 74.

[15] 王景峰, 王暄, 季民, 等. 聚糖菌颗粒污泥基于胞内储存物质的同步硝化反硝化[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 473 ~ 477.

[16] 杨麒, 李小明, 曾光明, 等. SBR 系统中同步硝化反硝化好氧颗粒污泥的培养[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 94 ~ 98.

[17] 王文斌, 丁忠浩, 董有. 同步硝化反硝化的研究与机理分析[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2): 38 ~ 39.

[18] 李捷, 熊必永, 张树德, 等. 亚硝酸盐对聚磷菌吸磷效果的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 701 ~ 703.

[19] 李勇智, 彭永臻, 张艳萍. 硝酸盐浓度及投加方式对反硝化除磷的影响[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(6): 323 ~ 325.

[20] 袁林江, 张小玲, 韩玮, 等. 同步反硝化聚磷的试验研究[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 92 ~ 96.

[21] 魏源送, 樊耀波. 污泥减量技术的研究及其应用[J]. 中国给水排水, 2001, 17(7): 23 ~ 26.

[22] 魏源送, 樊耀波. 蠕虫污泥减量效果及其影响因素分析[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 76 ~ 83.