

罗景阳, 操家顺, 谢坤, 等. 分段进水两级 A/O 工艺对白酒废水的强化处理效果[J]. 环境科学研究, 2018, 31(9): 1612-1619.

LUO Jingyang, CAO Jiashun, XIE Kun, et al. Effects of step feed two-stage A/O process on the enhancement of liquor wastewater treatment[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(9): 1612-1619.

分段进水两级 A/O 工艺对白酒废水的强化处理效果

罗景阳^{1,2}, 操家顺^{1,2*}, 谢坤^{1,2,3}, 章钦^{1,2,4}, 虞筠霄^{1,2}

1. 河海大学, 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098

2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098

3. 江苏省规划设计研究院, 江苏 南京 210098

4. 皖江工学院, 安徽 马鞍山 243031

摘要: 为有效控制白酒废水中高质量浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 对 A/O 系统冲击引起的出水水质超标问题, 分析比较单级 A/O 工艺和分段进水两级 A/O 工艺[进水时间(以 min 计)分配比为 7:3]对白酒废水的处理效果. 结果表明: 与单级 A/O 工艺相比, 分段进水两级 A/O 工艺出水中 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 和 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 均显著降低, 其平均去除率分别提高了 16.9%、43.2%、49.7% 和 8%. 分段进水两级 A/O 工艺的二次进水能够为短程硝化反硝化的进行提供有效碳源和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等, 为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 等去除提供了有利条件; 同时, 它通过促进对系统内碳源的利用以及 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除, 进一步降低了出水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$. 此外, 分段进水两级 A/O 工艺通过降低 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等污染物质量浓度, 也能有效减弱其对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌等微生物的抑制作用, 为后续好氧阶段含氮污染物的去除奠定基础. 但是, 分段进水两级 A/O 工艺对白酒废水中 PO_4^{3-} 的去除效果有限, 这主要是因为第二阶段的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 存在使反应系统处于缺氧环境, 同时在碳源不充足的情况下, 导致聚磷微生物释磷不充分, 降低了第二好氧段的吸磷动力. 研究显示, 分段进水两级 A/O 工艺能够有效强化白酒废水中三态氮和 COD_{Cr} 的降解去除.

关键词: 白酒废水; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 单级 A/O; 分段进水两级 A/O

中图分类号: X506 文章编号: 1001-6929(2018)09-1612-08

文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2018.05.18

Effects of Step Feed Two-Stage A/O Process on the Enhancement of Liquor Wastewater Treatment

LUO Jingyang^{1,2}, CAO Jiashun^{1,2*}, XIE Kun^{1,2,3}, ZHANG Qin^{1,2,4}, YU Yunxiao^{1,2}

1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China

3. Jiangsu Institute of Urban Planning and Design, Nanjing 210098, China

4. Wanjiang University of Technology, Maanshan 243031, China

Abstract: In order to prevent the shock load of high concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on A/O system, the comparisons of single A/O process and step feed two-stage A/O process (the ratio of influent volume during the two feeds was 7:3) on the treatment of liquor wastewater with high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ were conducted. The concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and COD_{Cr} in the effluents was efficiently reduced by the step feed two-stage A/O process. The removal efficiencies were respectively enhanced by 16.9%, 43.2%, 49.7% and 8% comparing with that in single A/O process. The reasons could firstly attribute to the supplements of required carbon sources and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the short-cut nitrification and denitrification in the secondary feed, which was beneficial to the removal of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$. Meanwhile, the

收稿日期: 2017-12-30 修订日期: 2018-04-17

作者简介: 罗景阳(1989-), 男, 湖南湘潭人, 讲师, 博士, 主要从事污水生物处理及有机废弃物资源化研究, luojoy2016@hhu.edu.cn.

* 责任作者, 操家顺(1964-), 男, 浙江嵊州人, 教授, 博士, 博导, 主要从事水处理理论与技术研究, caojiashun@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.51708171); 中央高校基本业务费(No.2017B01514); 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室开放基金(No.2013/B1602020402)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51609225); Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (No.2017B01514); Open Funds of Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, China (No.2013/B1602020402)

efficient utilization of carbon sources and the removal of NO_2^- -N also contributed to the reduction of COD_{Cr} in the effluents. Moreover, the step feed two-stage A/O process could also relieve the inhibitory effects of NH_4^+ -N and NO_2^- -N on the microbial activities of ammonia oxidizing bacteria and nitrite-oxidizing bacteria, which was superior to the further removal of NH_4^+ -N in aerobic process of the second A/O stage. However, the step feed two-stage A/O process had little effects on the removal of PO_4^{3-} . The accumulation of NO_2^- -N in the secondary A/O stage made the reactor into anoxic state. It would result in the inadequate release of phosphorus and then reduce the potential of phosphorus uptake by phosphorus-accumulating bacteria in oxic condition. The results indicated that the step feed two-stage A/O process could remarkably enhance the removal efficiency of typical pollutants (NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N and COD_{Cr}) in liquor wastewater.

Keywords: liquor wastewater; NH_4^+ -N; single A/O process; step feed two-stage A/O process

白酒行业作为我国的一个特色产业,创造了巨大的经济效益,但同时它也是一个污染物产生量较高、环境污染较为严重的行业. 据统计,每生产 1 t 白酒将产生约 15 t 的综合废水,而 2016 年我国白酒年产量已经高达 $1.358.4 \times 10^4$ t^[1]. 因此,白酒的高产量将导致其废水量急剧增加. 白酒废水中高浓度的氨氮和有机物 [$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 为 10~20 g/L] 如果不能得到有效处理,将对环境造成巨大的潜在危害^[2-3].

针对高浓度有机废水的处理,一般采用厌氧消化与好氧生物处理相结合的工艺^[4-5]. 由于白酒废水的可生化性好 ($\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 约为 0.5), 经厌氧消化处理后其出水 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 一般低于 1 000 mg/L. 但厌氧反应器对 NH_4^+ -N 及 TP 的去除作用有限,甚至因厌氧反应器的厌氧氨化作用,导致 $\rho(\text{NH}_4^+$ -N)、 $\rho(\text{TP})$ 在出水中较进水更高,对后续生化系统造成强大的冲击负荷^[6-7]. 此外,白酒废水经厌氧生物处理后,其出水 pH 一般呈碱性(7.5~8.0),高质量浓度的 NH_4^+ -N 将形成大量的 FA(游离氨). FA 将对后续生化池的 NH_4^+ -N、TP、 COD_{Cr} 的去除产生较大影响. 大量研究^[8-10]表明,FA 将抑制硝化系统内 NH_4^+ -N 的去除,并造成 NO_2^- -N 的大量积累,其中 NOB(亚硝酸盐菌)比 AOB(氨氧化菌)更易受 FA 和 NO_2^- -N 等的抑制. NO_2^- -N 的积累将进一步影响聚磷菌厌氧释磷和好氧吸磷的过程,特别是对好氧吸磷,导致 TP 去除率下降^[11-12]. 已有研究^[13-14]表明,当 $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 达到 10 mg/L 时,其好氧吸磷的效率仅有 20%;即使 $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 处于较低情况下,也将强烈抑制聚磷菌在好氧条件下的活性. 此外,高质量浓度 NH_4^+ -N 对生化系统 COD_{Cr} 的去除也将产生较大影响^[15-16]. LI 等^[17]研究了不同 $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) (50~800 mg/L) 条件下,SBR 处理工艺对 COD_{Cr} 、 NH_4^+ -N 等污染物的降解效果,发现随着 $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 的增加, COD_{Cr} 的去除率由 97.7% 降至 78.1%. WANG 等^[18]研究也发现, $\rho(\text{NH}_4^+$ -N) 的高低将对 COD_{Cr} 的去除产生重要影响,

在低质量浓度(60 mg/L)条件下, COD_{Cr} 去除率为 83.81%,而在高质量浓度(500 mg/L)条件下, COD_{Cr} 的去除率仅为 54.16%. CAO 等^[19]研究也表明,白酒废水中高质量浓度的 NH_4^+ -N 将对 A/O 系统微生物活性的影响显著抑制系统内硝化反硝化过程以及磷的去除效率. 因此,为缓解和降低高质量浓度 NH_4^+ -N 废水对生化系统的不利影响,必须对其进行有效处理.

多级 A/O 工艺主要基于非稳态理论,利用系统内菌种繁多(好氧菌、兼氧菌及厌氧菌等多种菌种)的特点,通过对缺氧和好氧周期性控制,菌种交替处于“富营养-贫营养”的状态,使得各类菌种在不同阶段发挥各自作用,超量去除污染物,最终使得污水处理达标^[20-21]. 多级 A/O 工艺在污染物的去除领域得到广泛应用,特别是对氮、磷等^[22-23]. 目前,国内外针对多级 A/O 工艺的研究主要是利用分段进水非稳态理论强化对污染物的去除. 它将进水负荷分成若干(≥ 2)等份,分别进入各级缺氧区,形成分段进水 A/O 工艺. 其中分段进水两级 A/O 工艺可在污水处理厂传统的 A/O 工艺基础上进行改良,因此其适用性更强. 与单级 A/O 工艺相比,分段进水两级 A/O 工艺一方面可通过稀释作用降低第一级 A/O 积累的代谢产物对后续生化处理的影响;另一方面能够为第二级 A/O 段反应提供碳源,弥补因第一级 A/O 大量有机物的消耗,导致后续生化系统碳源不足的缺陷,提高污染物的去除能力.

因此,该研究拟采用分段进水两级 A/O 工艺实现对高质量浓度 NH_4^+ -N 白酒废水的有效处理. 通过对污水厂污泥驯化培养,模拟实际废水,在高质量浓度 NH_4^+ -N 条件下,比较相同 HRT 条件下单级 A/O 系统与分段进水两级 A/O 系统处理高氮废水的效果,并揭示分段进水两级 A/O 工艺实现对废水中污染物去除的转化规律及原理,为实现白酒废水的有效处理处置和工程应用提供科学指导和理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行参数

试验装置采用2组相同的柱状SBR反应器(R1和R2),其有效容积为2.5 L,采用厌(缺)氧/好氧方式运行,如图1所示.两反应器运行周期均为24 h, HRT为48 h,污泥龄为10 d. $\rho(\text{DO})$ 控制在约3 mg/L,试验温度设定为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.进水 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 设置为200 mg/L时.其中R1反应器采用单级A/O工艺,具体运行周期参数为进水10 min,厌(缺)氧4 h,好氧16 h,沉淀1 h,排水10 min(排水体积为1.25 L),剩余时间闲置. R2反应器采用分段进水两级A/O工艺,分段进水的分配比例通过参考相关文献确定为7:3^[24-25],具体运行周期参数为进水7 min,厌(缺)氧2.5 h,好氧12 h,进水3 min,厌(缺)氧1.5 h,好氧4 h,沉淀1 h,排水10 min(排水体积为1.25 L),剩余时间闲置.

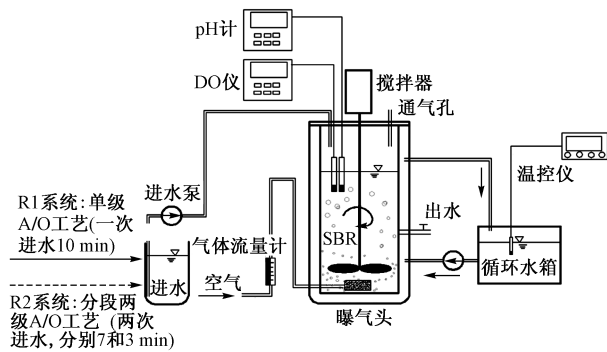


图1 SBR试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of SBR

1.2 接种污泥及废水来源

接种污泥取自南京市某污水处理厂二沉池.试验前将接种污泥用蒸馏水反复冲洗并曝气12 h,排除污泥中原有基质对试验的影响.反应器中初始悬浮固体质量浓度设置为4 000 mg/L.

试验采用模拟的生活污水进行污泥培养和驯化,进水中营养物质的组成及质量浓度: CH_3COONa , 1 149 mg/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 mg/L; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30 mg/L; 微量元素, 0.5 mL. 其中,微量元素的组成及质量浓度: H_3BO_3 , 0.1 g/L; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 6 g/L; EDTA, 0.1 g/L; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.08 g/L; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.08 g/L; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.06 g/L; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.12 g/L; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L. 进水前向模拟废水中通入高纯氩气,时间为20 min,保证反应器中初始的厌氧条件.进水pH控制在7.5~8.0,根据上一周期出水 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 及 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$,确

定下一周期配水质量浓度.控制进水后,系统内 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 分别约为15、200、900 mg/L.分段进水两级A/O工艺2次进水的模拟废水都是反应初期根据上一周期出水污染物质量浓度,以及SBR的反应容积以及进水量计算所得后统一配置,分2次进入反应器,即保证R1和R2反应器处理的污染物总量一致.

1.3 试验过程

首先通过模拟废水对R1及R2两反应器中的污泥进行驯化(均按单级A/O工艺运行),监测R1及R2反应器的出水水质.待两反应器出水水质基本相同且稳定后,将反应器R2调整为分段进水两级A/O工艺,进一步监测各反应器的出水水质并进行比较.同时,通过对系统单个运行周期内不同阶段的水质指标进行监测,分析污染物在不同系统内的降解转化规律.

1.4 分析方法

试验主要测定 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 等,具体测定方法可参考文献[26-27].

2 结果与讨论

2.1 单级A/O工艺与分段进水两级A/O工艺对污染物去除的影响

2.1.1 不同处理系统对出水中三态氮质量浓度变化的影响

经厌氧生化处理后的白酒废水仍含有高质量浓度 NH_4^+-N ,影响后续A/O系统的处理功能,导致出水中大量 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的积累, $\rho(\text{TN})$ 过高.因此,研究首先考察了单级A/O工艺(R1系统)和分段进水两级A/O工艺(R2系统)对废水中三态氮(NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N)处理效果的影响,结果如图2所示.

经培养驯化20 d左右,R1和R2反应器运行基本达到稳定,反应器出水中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 稳定在55~65 mg/L之间,平均去除率为69.1%[见图2(a)].随后,R2反应器调整为分段进水两级A/O工艺,其 NH_4^+-N 去除率明显提高,反应器出水 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 稳定在20~35 mg/L,平均去除率达到86.0%.与R1相比,R2中 NH_4^+-N 去除率提高了16.9%,说明分段进水两级A/O工艺能够强化对废水中 NH_4^+-N 的转化去除.同时,研究发现 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 在不同反应系统中的变化趋势与 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 相同[见图2(b)(c)].在R1和R2反应器的培养驯化阶段,

出水中的 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 基本相同,但当 R2 系统调整为分段进水两级 A/O 工艺时,出水中 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 平均值相比 R1 分别降低了 43.2% 和 49.7%.

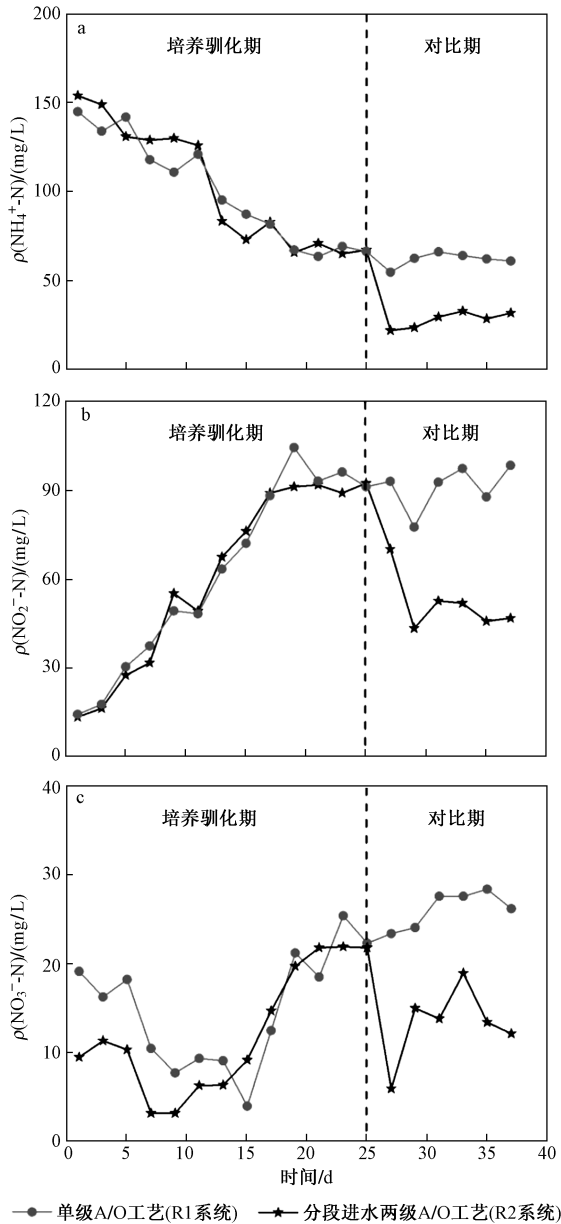


图2 不同处理系统出水中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 比较

Fig.2 Comparison of NH_4^+-N , NO_2^--N and NO_3^--N concentrations in effluents of different treatment systems

由此可见,分段进水两级 A/O 工艺对白酒废水中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 等的强化去除效果显著,R2 系统中三态氮质量浓度下降明显.在相同 HRT、曝气时间及 NH_4^+-N 负荷条件下,R2 系统对 NH_4^+-N 等污染物去除效果显著提高的主要原因可能是由于经过第二阶段厌/缺氧的反硝化过程,污水中

NO_2^--N 将被部分消耗,同时污染物对微生物 AOB 和 NOB 的抑制作用减弱,也有利于第二阶段好氧硝化过程对 NH_4^+-N 等的降解,提高其去除速率.此外,由于第二阶段厌/缺氧的反硝化过程等进行, COD_{Cr} 消耗量增多,降低进入好氧段的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$,减弱其与 NH_4^+-N 对电子受体的竞争,也可能是导致 NH_4^+-N 等降解提高的原因之一.

2.1.2 不同处理系统对出水 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 变化的影响

COD_{Cr} 的有效去除对白酒废水的污染防控具有重要意义.因此,该研究进一步分别考察了单级 A/O 和分段进水两级 A/O 工艺对白酒废水中 COD_{Cr} 去除的影响,结果如图 3 所示.

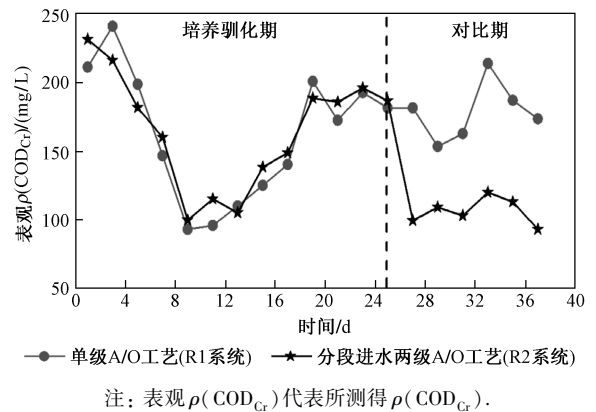


图3 不同处理系统出水中表观 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 的比较

Fig.3 Comparison of the apparent COD_{Cr} concentration in effluents of different treatment systems

从图 3 可以看出,在培养驯化过程中,R1 和 R2 反应器运行条件相同,其表观 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ [所测得 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$] 变化情况基本相同,说明单级 A/O 工艺运行稳定,重复性良好.研究也发现,表观 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 呈先降后升的趋势,这主要是由于高质量浓度的 FA 将对 NOB 的活性产生抑制,导致 NO_2^--N 的积累. NO_2^--N 作为一种还原性物质,其存在将对 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 的检测产生一定影响,使表观 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 高于实际值^[19].反应器经培养驯化 20 d 后,出水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 约为 160~200 mg/L,平均去除率为 80.2%;但当 R2 系统调整为分段进水两级 A/O 工艺后,反应器出水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 降至 75~90 mg/L,平均去除率为 88.2%, COD_{Cr} 去除率显著提高.这主要是由于一方面分段进水两级 A/O 工艺在第二段反硝化过程中有效降低了 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$,减弱了其对 COD_{Cr} 的贡献率(测定干扰);另一方面,微生物对有机物消耗利用量的提高也是促使出水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 降低的原因之一.

在剔除 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 对 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 的贡献影响后,R2

反应器出水中的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 仍低于R1(见图4). R1和R2反应器出水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 的平均值分别为74.44、47.42 mg/L. 由此可见,分段进水两级A/O工艺中的第二阶段反硝化过程不仅能有效降低 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$,同时系统中存在的异养微生物也将大量代谢消耗有机物,从而有效控制白酒废水出水的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$.

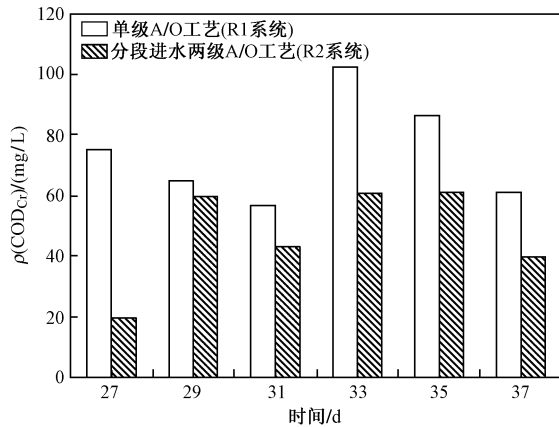


图4 不同处理系统出水中实际 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ [剔除 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$]的比较

Fig.4 Comparison of the actual COD_{Cr} (excluding NO_2^--N value) concentration in effluents of different treatment systems

2.1.3 不同处理系统对出水 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 变化的影响

污水处理过程中 PO_4^{3-} 的有效去除与控制极其重要. 利用不同处理系统(R1和R2)处理后的白酒废水出水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 的变化如图5所示. 在培养驯化期,两系统出水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 持续上升,这与进水中TP负荷过高及系统中 NO_2^--N 的过量积累等有关. Meinhold等研究^[11]发现,当 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 大于8 mg/L时,其对缺氧反硝化除磷及聚磷菌好氧吸磷有重大影响;当 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 大于15 mg/L时,好氧段 $\rho(\text{TP})$ 不仅不降低,反而呈上升趋势.系统出水中的 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 平均值在50 mg/L以上,高质量浓度 NO_2^--N 的存在将极大限制 PO_4^{3-} 的去除[见图2(b)].

进一步研究发现, R1和R2系统出水中, $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 在对比期与培养驯化期并未出现十分显著变化. R1和R2反应器出水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 平均值分别为12.75和13.58 mg/L,分段进水两级A/O工艺中出水 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 平均值甚至略高于单级A/O工艺,这说明分段进水两级A/O工艺对白酒废水中 PO_4^{3-} 的去除作用有限.

2.2 分段进水两级A/O工艺强化白酒废水中污染物去除的作用原理

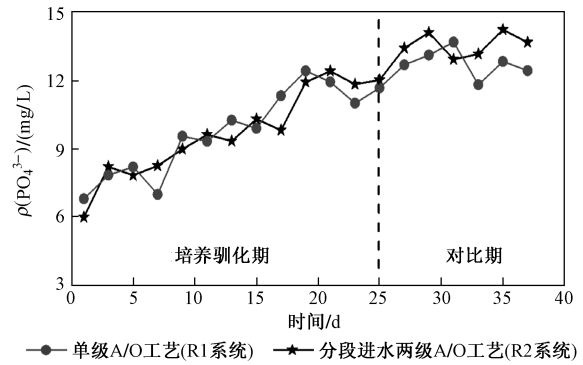


图5 不同处理系统出水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 的比较

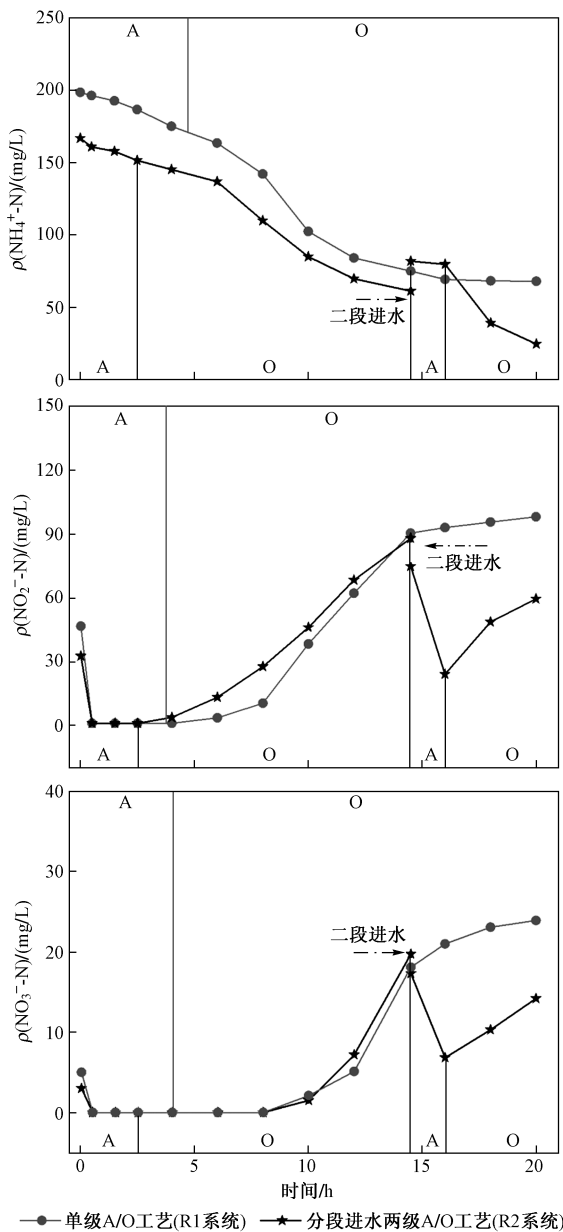
Fig. 5 Comparison of the PO_4^{3-} concentration in effluents of different treatment systems

为深入了解单级A/O工艺与分段进水两级A/O工艺对白酒废水中污染物的去除规律,研究通过进一步考察污染物在单个运行周期内不同阶段[厌(缺氧/好氧)]的变化,揭示分段进水两级A/O工艺强化白酒废水中污染物去除的作用机制.

2.2.1 R1和R2系统不同运行阶段三态氮质量浓度的变化

稳定运行过程中, R1与R2在单个循环周期内三态氮质量浓度的变化趋势如图6所示. 图6(a)反应了不同反应系统中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的周期性变化规律. 由于分段进水两级A/O工艺的第一级A/O阶段仅承担70%的 NH_4^+-N 负荷,与R1反应器第一级A/O阶段的 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 相比,R2反应器的较低. 但是在R2系统中的第二级A/O厌(缺氧)段,由于可利用二段进水引入的碳源及系统内存在的大量 NO_2^--N 和 NO_3^--N ,为短程硝化反硝化的实现创造了良好条件^[28]. 因此,R2系统内 NH_4^+-N 的去除率大幅提高,其质量浓度相比R1系统显著降低. $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的降低又能进一步降低系统内FA等有毒物质对AOB和NOB等微生物的抑制作用. 在R2系统的第二级A/O好氧段, NH_4^+-N 降解速率为6.83 mg/(g·h)(以 NH_4^+ 计,下同),而同区间内R1反应器中 NH_4^+-N 的降解速率仅为0.19 mg/(g·h).

图6(b)(c)分别反映了R1和R2系统中 NO_2^--N 及 NO_3^--N 的周期性变化情况. NO_2^--N 及 NO_3^--N 在R1和R2系统的第一级厌(缺氧)段通过反硝化作用全部降至零,而当进入到好氧阶段时由于 NH_4^+-N 的氧化又逐渐出现 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的积累. 但与R1系统内 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的持续增加不同, $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 在R2反应器的第二级A/O的厌(缺氧)



注: A 为反应的厌(缺)氧阶段;O 为反应的好氧阶段。下同。

图6 单循环周期内不同系统出水中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的变化

Fig. 6 Variations of the NH_4^+-N , NO_2^--N and NO_3^--N concentrations in effluents of different reactors in single cycle

段由 87.95 mg/L 降至 24.1 mg/L, $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 由 19.72 mg/L 降至 6.82 mg/L. $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 及 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的显著降低与二段进水引入的碳源及 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 等有关,因为它能为实现短程硝化反硝化提供良好条件. 与第一级 A/O 厌(缺)氧段不同的是, $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 虽然也出现了明显下降,但是并未消除. 这可能是因为,一方面,第一级 A/O 厌(缺)氧段拥有

足够的反硝化碳源,第二级 A/O 厌(缺)氧段虽然也有碳源的二次引入,但质量浓度较少(总量的 30%),导致反硝化碳源不足;另一方面,其反硝化时间比第一级 A/O 厌(缺)氧段短,反硝化可能进行不充分. 在 R2 反应器的第二级好氧段, $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 又出现上升的现象,但是相比 R1 系统,其出水质量浓度显著降低. 同时,该研究发现,在 R2 系统的第二级好氧段, $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 增幅远大于 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$,表明分段进水两级 A/O 工艺能够显著降低 FA 等有毒污染物对 AOB 的抑制,但对 NOB 的抑制仍比较强烈,导致 NO_2^--N 不断积累的现象. 该结果进一步证实了 NOB 比 AOB 更易受到 FA 抑制,与文献报道结果^[14-15]一致.

2.2.2 R1 和 R2 系统不同运行阶段 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 的变化

在稳定运行周期内, R1 和 R2 系统在单个循环周期内 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 变化趋势如图 7 所示. 由图 7 可知, R2 反应器在二次进水之前,其 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 均低于 R1,这主要是因为 R2 在第一级 A/O 过程中仅承担了 70% 的 COD_{Cr} 负荷. 两系统 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 均在第 8 小时达到最低点,随后 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 呈上升趋势,这与该时段系统内 NO_2^--N 逐渐积累有关[见图 6(b)]. R1 反应器出水 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 在 14.5 h 后趋于平缓,稳定在 200~210 mg/L 之间. R2 反应器在第 14.5 小时后进入第二级 A/O 阶段,另外 30% COD_{Cr} 负荷进入系统, $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 陡升,由 169.4 mg/L 升至 273.2 mg/L. 而在第二级 A/O 的厌(缺)氧段结束后, $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 大幅下降,由 273.2 mg/L 降至 78 mg/L,这是因为反硝化细菌在厌(缺)氧条件下,利用二段进水引入的有机物作为碳源,通过进行短程硝化反硝化降低 R2 反应器系统内 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$;同时,有机底物在这一过程中也将被异

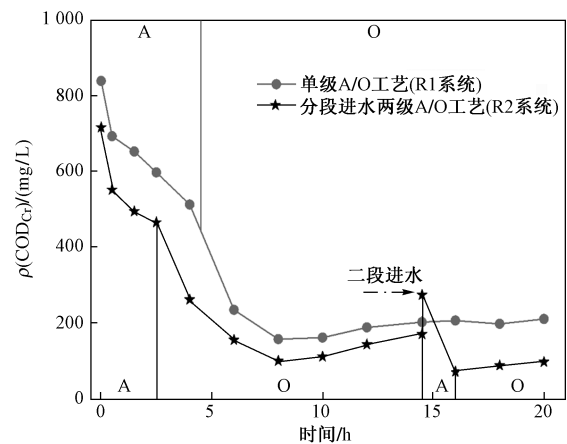


图7 单循环周期内不同系统出水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 变化

Fig. 7 Variations of the COD_{Cr} concentration in in effluents of different reactors in single cycle

养微生物大量消耗. 这两类物质均对 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 有较大贡献,因此,它们的消耗减少将大幅降低系统出水的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$.

2.2.3 R1和R2系统不同运行阶段 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 的变化

$\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 在R1和R2系统内的变化趋势见图8.由图8可见, $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 均在R1和R2的厌(缺)氧段结束后达到最高点. R1反应器在第4小时, $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 为34.4 mg/L, R2反应器在第2.5小时, $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 为31.3 mg/L, R2反应器小于R1反应器的原因可能与释磷时间有关. R2反应器第二级A/O厌(缺)氧段中, $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 升幅很小,表明释磷量较少,这可能与二段进水引入的碳源主要参与反硝化过程,聚磷菌未获得相应充足的碳源,释磷量较小;但是在R2系统的第二级A/O的好氧段中, $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 并未明显下降,表明聚磷菌好氧吸磷功能仍受到明显影响. 部分文献报道,系统内 NO_2^- -N的积累将导致游离亚硝酸的形成,其对聚磷菌的好氧吸磷有强烈的抑制作用,并且其抑制阈值较小^[29-30]. ZENG等^[31-32]研究发现,游离亚硝酸质量浓度在0.002~0.003 mg/L之间将对聚磷菌好氧吸磷产生明显的抑制作用. 但是,R1系统内同样存在 NO_2^- -N的累积,并且其质量浓度更高,但除磷效果相比R2更好,因此, NO_2^- -N对聚磷菌好氧吸磷的抑制作用不是导致R2系统除磷效果不理想的主要原因. 但是由于分段进水两级A/O工艺第二阶段中 NO_2^- -N的存在,反应系统并非处于严格的厌氧环境;同时在碳源不充足的情况下,导致聚磷微生物释磷不充分,降低了第二好氧段的吸磷动力,这可能是导致R2系统出水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 升高的主要原因.

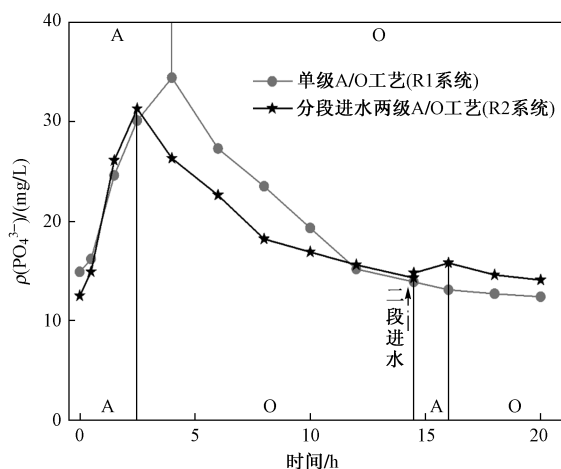


图8 单循环周期内不同系统出水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 的变化

Fig.8 Variations of the PO_4^{3-} concentration in effluents of different reactors in single cycle

3 结论

a) 分段进水两级A/O工艺能够显著降低白酒废水中三态氮质量浓度. NH_4^+ -N平均去除率由单级A/O工艺的69.1%升至86.0%,去除率提高了16.9%; NO_2^- -N和 NO_3^- -N质量浓度平均值分别降低43.2%和49.7%.这主要是因为两级A/O工艺的分段进水能够提供有效碳源,促进反硝化的进行,同时降低FA和 NO_2^- -N对AOB和NOB等微生物的抑制作用,提高氮氧化物的降解速率.

b) NO_2^- -N的积累对废水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 有一定的贡献.分段进水两级A/O工艺通过二次进水为第二级A/O厌(缺)氧段提供反硝化碳源,促进 NO_2^- -N的降解去除,同时废水中本身的有机物被微生物大量降解代谢.因此,分段进水两级A/O工艺在第二级A/O结束后, $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 大幅下降,由273.2 mg/L降至78.0 mg/L.与单级A/O工艺相比,分段进水两级A/O工艺 COD_{Cr} 平均去除率提高了8%.

c) 分段进水两级A/O工艺对白酒废水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 的影响较小,其出水中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 平均值甚至还略高于单级A/O系统.

参考文献 (References):

- [1] 江源.2016年全国各省市白酒产量排行榜[J].酿酒科技,2017(4):118.
JIANG Yuan.Rank of liquor output in different provinces of China in 2016[J].Liquor-Making Science & Technology,2017(4):118.
- [2] DONG Yue,QU Yongpeng,HE Weihua, et al.A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode[J].Bioresource Technology,2015,195:66-72.
- [3] 张超,赵翠,施岩.酿酒废水处理技术的研究进展[J].当代化工,2014,43(3):447-449.
ZHANG Chao,ZHAO Cui,SHI Yan.Research progress in the treatment technology of brewing wastewater[J].Contemporary Chemical Industry,2014,43(3):447-449.
- [4] LI Jin,WANG Jun,LUAN Zhaokun, et al.Biological sulfate removal from acrylic fiber manufacturing wastewater using a two-stage UASB reactor[J].Journal of Environmental Sciences,2012,24(2):343-350.
- [5] PIRSAHEB M,ROSTAMIFAR M,MANSOURI A M, et al.Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) treating high strength baker's yeast manufacturing wastewater[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2015,47:137-148.
- [6] GONZALEZ-FERNANDEZ C,GARCIA-ENCINA P A.Impact of substrate to inoculum ratio in anaerobic digestion of swine slurry[J].Biomass & Bioenergy,2009,33(8):1065-1069.
- [7] 刘永丰,许振成,吴根义,等.清粪方式对养猪废水中污染物迁

- 移转化的影响[J].江苏农业科学,2012,40(6):318-320.
- LIU Yongfeng, XU Zhencheng, WU Genyi, *et al.* Effects of cleaning method on the transfer of pollutants in pig wastewater[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2012, 40(6): 318-320.
- [8] GROENEWEG J, SELNER B, TAPPE W. Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH_3 concentrations near k_m : effects of pH and temperature[J]. Water Research, 1994, 28(12): 2561-2566.
- [9] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. Water Pollution Control Federation, 1976, 48(5): 835-852.
- [10] VADIVELU V M, KELLER J, YUAN Zhiguo. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched Nitrobacter culture[J]. Water Research, 2007, 41(4): 826-834.
- [11] MEINHOLD J, ARNOLD E, ISAACS A. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge[J]. Water Research, 1999, 33(8): 1871-1883.
- [12] YOSHIDA Y, KIM Y, SAITO T, *et al.* Development of the modified activated sludge model describing nitrite inhibition of aerobic phosphate uptake[J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2009, 59(4): 621-630.
- [13] ZHOU Yan, PIJUAN M, YUAN Zhiguo. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms[J]. Biotechnology & Bioengineering, 2007, 98(4): 903-912.
- [14] SAITO T, BRDJANOVIC D, LOOSDRECHT M C M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. Water Research, 2004, 38: 3760-3768.
- [15] OZTURK I, ALTINBAS M, KOYUNCU I, *et al.* Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates[J]. Waste Management, 2003, 23(5): 441-446.
- [16] 王庆, 丁原红, 任洪强, 等. 高浓度氨氮对活性污泥性能的影响[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(2): 13-16.
- WANG Qing, DING Yuanhong, REN Hongqiang, *et al.* Influence of high concentration ammonia nitrogen on property of activated sludge [J]. Industrial Water & Wastewater, 2012, 43(2): 13-16.
- [17] LI X Z, ZHAO Q L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment [J]. Chemosphere, 2001, 44(1): 37-43.
- [18] WANG Feifei, DING Yuanhong, GE Lei, *et al.* Effect of high-strength ammonia nitrogen acclimation on sludge activity in sequencing batch reactor[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1683-1688.
- [19] CAO Jiashun, YU Yuanxiao, XIE Kun, *et al.* Characterizing the free ammonia exposure to the nutrients removal in activated sludge systems[J]. RSC Advance, 2017, 7: 55088-55097.
- [20] LOOSDRECHT M C M, POT M A, HEIJNEN J J. Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses [J]. Water Science & Technology, 1997, 35(1): 41-47.
- [21] CHANG H Y, OUYANG C F. Improvement of nitrogen and phosphorus removal in the anaerobic-oxic-anoxic-oxic (AOAO) process by stepwise feeding [J]. Water Science & Technology, 2000, 42: 89-94.
- [22] 郭晓辉. 分段进水多级 A/O 脱氮除磷工艺研究及其工程应用 [D]. 天津: 河北工业大学, 2014.
- [23] 严福平. 两段 A/O 工艺处理高氮化工废水研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [24] 李乃实. 分段进水多级 A/O 强化脱氮工艺试验研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2009.
- [25] 余薇薇, 张智, 毕胜兰, 等. 改良型两级 A/O 工艺处理畜禽养殖场的沼液研究 [J]. 中国给水排水, 2011, 27(1): 8-11.
- YU Weiwei, ZHANG Zhi, BI Shenglan, *et al.* Improved two-stage A/O process for treatment of biogas slurry from livestock and poultry breeding farm [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(1): 8-11.
- [26] 王心芳, 魏复盛, 齐文启. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [27] FEDERATION W E, ASSOCIATION A P H. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. Washington DC: American Public Health Association (APHA), 2005.
- [28] 孙洪伟, 尤永军, 赵华南, 等. 游离氨对硝化菌活性的抑制及可逆性影响 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(1): 95-100.
- SUN Hongwei, YOU Yongjun, ZHAO Huanan, *et al.* Inhibitory effect of free ammonia on the activity of nitrifying bacteria and recoverability [J]. China Environmental Science, 2015, 35(1): 95-100.
- [29] WEON S Y, LEE C W, LEE, *et al.* Nitrite inhibition of aerobic growth of *Acinetobacter* sp. [J]. Water Research, 2002, 36(18): 4471-4476.
- [30] SIJBESMA W F H, ALMEIDA J S, REIS M A M, *et al.* Uncoupling effect of nitrite during denitrification by *Pseudomonas fluorescens*: an in vivo P-NMR study [J]. Biotechnology & Bioengineering, 1996, 52(1): 176-182.
- [31] ZENG Wei, YANG Yingying, LI Lei, *et al.* Effect of nitrite from nitrification on biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(12): 6657-6664.
- [32] ZENG Wei, YANG Yingying, WANG Xiangdong, *et al.* Denitrifying phosphorus removal and impact of nitrite accumulation on phosphorus removal in a continuous anaerobic-anoxic-aerobic (A^2O) process treating domestic wastewater [J]. Enzyme & Microbial Technology, 2011, 48(2): 134-142.