

文章编号: 1009-038X(2003)02-0053-06

啤酒废水脱氮工艺优化运行的工程研究

幸响付¹, 任洪强²

(无锡狮王太湖啤酒有限公司, 江苏无锡 214092; 2. 南京大学环境学院, 江苏南京 210093)

摘要: 采用上流式厌氧污泥床反应器(UASB) + A²O 的组合工艺, 处理啤酒废水工程表明, UASB 厌氧出水通过补加部分啤酒原废水作为脱氮碳源, 将 C/N 控制在 15.20 以上, 氮的去除率可达 70%~98%; 在控制合理的 C/N 条件下, 可以大幅度降低甚至停掉内回流, 脱氮效果仍然很明显, 其出水 TN 维持在 5 mg/L 以下; 反硝化段采用立式紊流搅拌的方式, 氮的去除率可达 68%~98%, 脱氮效果理想。

关键词: 啤酒废水; 脱氮; 总氮; C/N; 混合液回流

中图分类号: X 703

文献标识码: A

The Optimum Operation of Nitrogen Removal from Brewery Wastewater

XING Xiang-fu¹, REN Hong-qiang²

(1. Wuxi Lion Nathan Taihushui Brewery, Wuxi 214092, China; 2. School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The operation of nitrogen removal from brewery wastewater by the combined process of UASB + A²O was studied in this paper. It was shown that the nitrogen removal efficiency of 70%~98% could be achieved by keeping C/N above 15.20 Via introducing part of raw wastewater instead of using methanol as the carbon source. Under the condition of the C/N well controlled, the TN could be kept below 5 mg/L while reducing or even stopping recycling of the mixing liquor. A nitrogen removal efficiency of 68%~98% could be achieved, with the vertical turbulence agitation method to reduce DO to zero in the anoxic tank.

Key words: brewery wastewater; nitrogen removal; TN; C/N; recycling of mixing liquor

随着人们对环境意识和对水污染控制要求的不断提高, 如何有效地去除废水中的氮元素已经成为国内外水污染控制领域研究的重点内容之一。目前废水的脱氮方法主要分为生物脱氮法和物化脱氮法两大类, 物化法脱氮通常只能去除废水中的 NH₃-N, 而生物脱氮可以去除废水中各种形态的氮^[1]。常用的生物脱氮技术主要通过两条途径来实现: (1) 生物固体(剩余污泥)排放脱氮; (2) 最终气

体(N₂)逸出脱氮。生物固体脱氮主要是通过微生物的同化作用, 将废水中的部分氮素合成生物体, 再以剩余污泥排放的方式加以去除。由于受泥龄及污泥处理等因素的影响, 其去除效果比较有限。生物转化脱氮包括氨化、硝化、反硝化三大主要过程, 其脱氮效果与废水中的 C/N、混合液回流比、溶解氧、废水碱度等因素密切相关。工程上较高的脱氮效果常以外加甲醇(CH₃OH)作为脱氮碳源及较高的混

收稿日期: 2002-11-11; 修回日期: 2002-12-18.

作者简介: 幸响付(1969-), 男, 四川乐山人, 工程师.

合液回流比等措施来实现,这无疑增加了废水脱氮处理的运行成本.作者以现有啤酒废水处理工程为研究对象,经过较长时间的技术改造和工程运行实践,总结出—条运行效果理想的脱氮方法,以供同行参考.

1 研究方法

1.1 啤酒废水中氮的来源及其组成

啤酒生产以麦芽为主要原料,经糖化后,麦芽中高分子蛋白质部分转化为低分子氨基酸,大部分进入啤酒成为其营养成分,部分供啤酒酵母细胞生长繁殖,少部分随生产过程(糖化、过滤设备清洗,过滤、包装酒头、酒尾损失等)进入啤酒废水^[2].经测定,啤酒废水中的总氮(TN)质量浓度高达35 mg/L,以有机氮为主,其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量分数11.01%, $\text{NO}_x\text{-N}$ 0.57%;其余为有机氮,占88.42%(见表1).

1.2 工艺流程及技改说明

本公司原有一套采用厌氧和好氧联合工艺处

理啤酒废水的装置(工程始建于1996年),厌氧采用上流式厌氧污泥床反应器(UASB),好氧采用典型的活性污泥法(AS),设计废水处理能力为4300 m^3/d .运行结果表明,该工艺对COD具有较好的去除效果,且运行稳定,但对总氮的去除效果不太理想,其典型年均运行结果见表2.

从表2可以看出,当进水COD为551.1~2214.0 mg/L, TN为26.43~44.29 mg/L,其COD去除率(均值)维持在97%左右,而TN的去除率(均值)仅为34%左右.

为了提高整个处理系统的脱氮效果,于1999年对UASB-AS工艺的运行方式进行了调整,将常规运行方式改为连续流间歇曝气方式.该运行方式的脱氮效果有一定的提高,但效果不太明显,而且运行也不稳定.为进一步提高系统的脱氮效果,于2000年对原有工艺进行了技术改造,同时考虑了除磷的要求.经技改后形成UASB+ A_2O 的组合工艺,其流程见图1.

表1 啤酒废水中TN及其构成

Tab.1 TN, $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$ in brewery wastewater

氮的组成	批 次												平均
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
TN 质量浓度/ (mg/L)	38.58	37.58	30.08	29.28	36.60	31.25	29.62	33.45	36.92	30.91	53.93	34.48	35.22
$\text{NH}_3\text{-N}$ 质量 浓度/(mg/L)	4.70	2.60	2.26	6.21	4.70	3.50	5.02	4.00	2.77	4.20	3.64	2.92	3.88
$\text{NO}_3\text{-N}$ 质量 浓度/(mg/L)*	0.078	0.289	0.166	0.102	0.412	0.012	0.117	0.328	<0.005	0.094	0.126	0.203	0.18
$\text{NO}_2\text{-N}$ 质量 浓度/(mg/L)*	<0.005	0.008	0.024	0.006	0.009	0.010	0.013	<0.005	0.011	<0.005	<0.005	0.112	0.02
($\text{NH}_3\text{-N}/\text{TN}$) 质量分数/%	12.18	6.92	7.51	21.21	12.84	11.20	16.95	11.96	7.50	13.59	6.75	8.47	11.01
($\text{NO}_x\text{-N}/\text{TN}$) 质量分数/%	0.20	0.79	0.63	0.37	1.15	0.07	0.44	0.98	0.03	0.30	0.23	0.91	0.57

注: * $\text{NO}_3\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的检出下限为0.005 mg/L.

表2 UASB-AS工艺运行效果

Tab.2 Operation result for UASB-AS system

项 目	月 均 值												平均	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
COD 质量 浓度/ (mg/L)	进水	551.1	1326.7	1836.4	1913.2	1896.8	2037.6	2214.0	1748.8	1797.3	1746.9	1065.7	1186.6	1802.2
	出水	55.6	72.8	71.5	68.0	55.3	41.7	40.8	39.0	39.4	59.4	58.2	42.9	50.9
	去除率/ %	90	95	96	96	97	98	98	98	98	97	95	96	97
TN 质量 浓度/ (mg/L)	进水	35.09	36.23	28.05	33.88	26.43	33.15	33.21	34.90	37.12	39.48	36.83	44.29	34.89
	出水	19.66	24.67	16.51	19.28	14.58	23.63	27.11	26.73	26.92	28.26	23.02	27.78	23.18
	去除率/ %	44	32	41	43	45	29	18	23	27	28	37	37	34

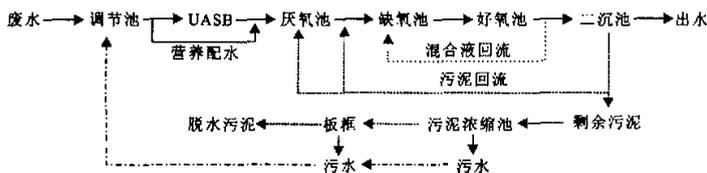


图 1 工艺流程图

Fig.1 Process flow chart

1.3 分析项目与方法

试验研究的主要分析项目及方法见表 3。

表 3 试验主要分析项目与方法

Tab.3 The essential analyzed items and methods

序号	项目	方法 ^[3]
1	COD _{Cr}	重铬酸钾法
2	TN	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
3	NH ₃ -N	蒸馏滴定法
4	NO ₃ -N	酚二磺酸分光光度法
5	NO ₂ -N	分光光度法

2 结果与讨论

最大程度地发挥技改后的“UASB + A²O”工艺的处理效率,降低运行费用是啤酒废水处理工程能否正常稳定运行的关键,因此研究中重点考察了 UASB 反应器中 TN 及氮的形态变化、C/N 及控制方法、DO、混合液回流比、剩余污泥处理等重要工程因素,以期确定最优化工程控制方法。

2.1 UASB 在脱氮中的作用

为了了解 UASB 反应器对氮的形态及其组成的变化情况,研究过程中重点考察了 UASB 反应器进、出水 TN 和形态的组成变化,其结果见表 4。

表 4 UASB 对 TN 及其组成的变化

Tab.4 TN, NH₃-N, NO_x-N in UASB influent & effluent

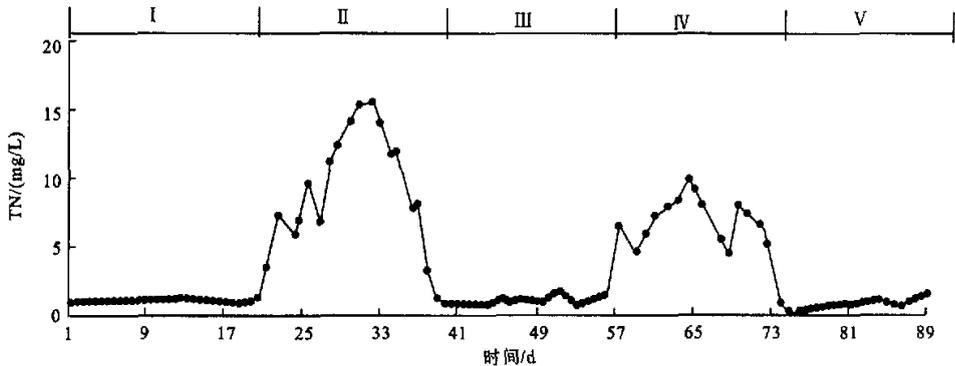
氮的组成	批 次										平均	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
进 水												
TN 质量浓度/(mg/L)	40.01	39.15	33.99	29.39	36.85	33.43	35.06	34.52	42.25	34.63	35.93	
NH ₃ -N 质量浓度/(mg/L)	2.98	2.24	4.34	5.14	2.10	4.90	2.80	3.64	4.20	2.80	3.51	
NO ₃ -N 质量浓度/(mg/L)*	0.179	0.174	0.036	0.019	<0.005	0.379	0.437	0.114	0.211	0.386	0.19	
NO ₂ -N 质量浓度/(mg/L)*	0.009	<0.005	0.007	0.010	0.011	0.006	<0.005	0.010	0.008	<0.005	0.01	
(NH ₃ -N/TN) 质量分数/%	7.45	5.72	12.77	17.49	5.70	14.66	7.99	10.54	9.94	8.09	10.04	
(NO _x -N/TN) 质量分数/%	0.47	0.44	0.13	0.10	0.03	1.15	1.25	0.36	0.52	1.11	0.56	
出 水												
TN 质量浓度/(mg/L)	39.04	36.89	33.06	29.03	35.83	32.51	34.61	33.78	40.23	33.27	34.83	
NH ₃ -N 质量浓度/(mg/L)	22.08	30.10	25.20	20.34	27.44	24.56	29.26	22.40	30.24	21.64	25.33	
NO ₃ -N 质量浓度/(mg/L)*	0.079	0.74	0.055	0.051	<0.005	<0.005	0.062	0.112	<0.005	0.172	0.13	
NO ₂ -N 质量浓度/(mg/L)*	<0.005	0.076	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.043	<0.005	<0.005	<0.005	0.01	
(NH ₃ -N/TN) 质量分数/%	56.56	81.59	76.23	70.07	76.58	75.55	84.54	66.31	75.17	65.04	72.76	
(NO _x -N/TN) 质量分数/%	0.20	2.21	0.17	0.18	0.00	0.00	0.30	0.33	0.00	0.52	0.39	
TN 去除率/%	2.4	5.8	2.7	1.2	2.8	2.8	1.3	2.1	4.8	3.9	3.0	

注: * NO₃-N 及 NO₂-N 的检出下限为 0.005 mg/L。

从表4可以看出,UASB单元对氮的去除效果不太理想,其原因在于UASB对氮的去除主要是通过厌氧微生物的同化作用得以实现的,而厌氧微生物世代时间长,增殖缓慢,对总氮的去除率仅为3%左右,UASB对整个系统的脱氮贡献主要在于完成对有机氮的氨化作用,使得污水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量分数由10.04%上升为72.76%;而有机氮质量分数由89.40%下降为26.85%。

2.2 C/N的控制

C/N是影响脱氮过程的重要因素,在实际运行过程中由于废水中的TN以及UASB单元对有机物的去除效果均存在一定的差异,后续生物脱氮工艺碳源不足的问题经常出现.为了提高其工艺的脱氮效果,作者在运行中尝试直接引入部分啤酒废水来解决生物脱氮碳源不足的问题,取得了令人满意的运行效果(见图2)。



说明: I阶段.正常配水,C/N>15.20; II阶段.停止配水,C/N在1.56~9.84之间; III阶段.正常配水,C/N>15.20; IV阶段.减少配水量,C/N在10.26~13.94之间; V阶段.正常配水,C/N>15.20。

图2 营养配水对脱氮效果的影响

Fig.2 The nitrogen removal result under different C/N

试验结果表明,对于啤酒废水将其C/N(COD/TN)控制在15.20以上,出水TN在0.51~1.86 mg/L之间,氮的去除率在86%~96%,脱氮效果较好.而UASB出水COD/TN一般在1.56~9.84之间,若不进行配水,出水TN在5.25~16.31 mg/L之间,且波动性较大.试验表明,该方法在工程运行过程中是一种行之有效的方法。

2.3 DO的控制

2.3.1 好氧硝化 将好氧段溶解氧控制在2.0~4.3 mg/L之间,既能满足有机物的氧化分解作用,又能满足氮的硝化作用,好氧段混合液中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 仅在0.3~0.9 mg/L之间(见图3)。

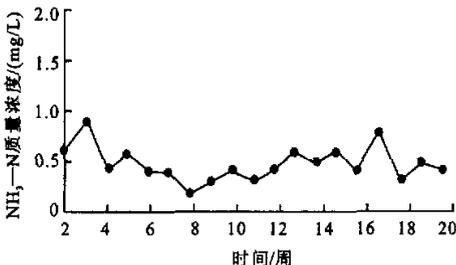


图3 混合液 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度的检测结果

Fig.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ for mixing liquor

2.3.2 厌氧反硝化 在实际运行中为了弄清楚DO对反硝化反应的影响,通过营养配水将C/N(COD/TN)控制在15.20以上,再通过风机变频控制溶解氧体积分数,对缺氧段的溶解氧进行分段控制对比试验,结果见图4.试验结果表明,控制好反硝化混合液C/N(COD/TN>15.20),反硝化脱氮效果与DO水平有较密切的关系,即:(1)DO控制在1.0~1.5 mg/L时,系统反硝化几乎不能进行,脱氮效果很差,去除率仅为3%~8%,这部分去除主要是靠微生物的同化作用来完成的;(2)将DO控制在0.5~0.9 mg/L之间,去除率为21%~58%,具有一定的脱氮效果,但结果不十分理想;(3)将DO控制在0.1~0.4 mg/L之间,去除率可达70%~98%,脱氮效果良好;(4)将DO控制为零,采用立式紊流搅拌的反应方式,可防止氧的带入而使反硝化段不存在分子态氧,其去除率达68%~98%,脱氮效果良好.同时还发现,将DO控制在0.5 mg/L以内,其脱氮效果稳定性也较好。

2.4 混合液回流比(R)的控制

混合液回流比(R)是影响脱氮效果的又一重要因素,在众多研究或工程过程中为了提高脱氮效果,通常采用较大的混合液回流比,一般将混合液

回流比控制在 200%~300%,或在 300%~400%,甚至高达 600%~800%^[1,4-5],这样高的回流比无疑大大增加了脱氮处理的动力消耗.在实际运行中,为了降低运行能耗,作者对系统混合液回流比的控制进行了尝试,结果发现在控制好 C/N 及 DO 后,将回流比从 100%~150% 逐渐下降到 40%~70%,直到最后完全停止混合液回流,系统出水 TN 在 5 mg/L 以下,同样具有良好的脱氮效果(见图 5).

2.5 污泥分离液的处理

由于系统中所排放的剩余污泥在污泥浓缩池

内停留时间较长,污泥处于内源呼吸阶段,使得部分微生物解体,导致已经进入微生物体的部分氮素再次返回液相中,即进入污泥浓缩池上清液及板框出水.经测定发现,这部分废水总氮质量浓度较高,达 70~270 mg/L(见图 6).因此这部分污水不宜直接排放,而应进入调节池经处理达标后才能排放.

2.6 工程整体运行效果

对技改后的“UASB + A²O”工艺进行优化运行控制,其整体运行结果见表 5.

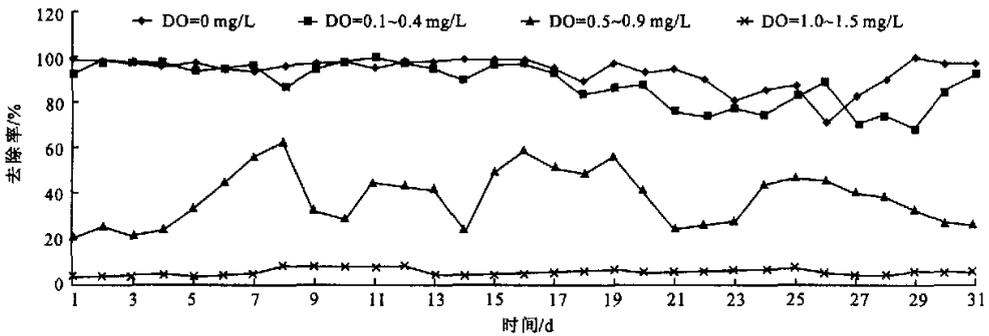


图 4 不同溶解氧情况下的脱氮效率

Fig.4 The nitrogen removal efficiency under different DO concentrations

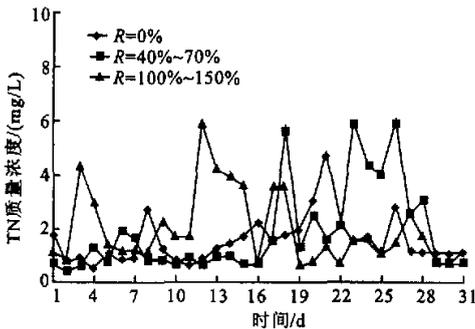


图 5 不同回流比(R)下出水中 TN 质量浓度的变化

Fig.5 The TN in effluent under different recycling ratio of mixing liquor

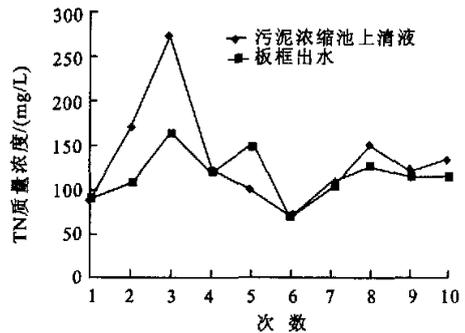


图 6 污泥分离液 TN 测定结果

Fig.6 TN in wastewater from sludge dewatering system

表 5 UASB + A²O 工艺运行结果
Tab.5 Operation Result for UASB + A²O

项 目	月 均 值												一级标准
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
COD 质量浓度/ (mg/L)	55.6	41.7	40.8	39.0	39.4	59.4	58.2	43.0	48.4	54.1	51.7	56.8	100
TN 质量浓度/ (mg/L)	3.01	1.99	2.63	2.17	1.45	2.04	3.32	2.34	2.77	2.41	2.06	3.76	25
NH ₃ -N 质量浓度/ (mg/L)	1.00	0.42	0.76	0.70	0.76	0.62	0.46	0.58	0.31	0.36	0.51	1.01	15
TP 质量浓度/ (mg/L)	0.30	0.23	0.16	0.17	0.21	0.23	0.17	0.27	0.35	0.22	0.24	0.27	0.5

由表5可见,采用UASB+A²O工艺处理啤酒废水,出水COD月均值为39.0~56.8 mg/L, TN为1.45~3.76 mg/L, TP为0.16~0.35 mg/L, NH₃-N为0.31~1.01 mg/L,各项指标均能满足国家污水一级排放标准。

3 结 论

1) 工程稳定运行结果表明,啤酒废水脱氮碳源可直接采用加入部分啤酒废水的方式将C/N控制

在15.20以上,其总氮去除率可达70%~98%;在控制合理的C/N后,可以大幅度降低甚至停掉内回流,脱氮效果仍然很明显,其出水TN维持在5 mg/L以下。

2) 采用立式紊流搅拌方式,可以取消对反硝化段的直接供氧,氮的去除率可达68%~98%,脱氮效果良好。

3) 剩余污泥处理的滞后性导致污泥处理液中总氮质量浓度高达70~270 mg/L,该部分污水应进入系统处理后再排放。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].北京:中国轻工出版社,1996.
- [3] 国家环保局.水和废水监测分析方法.第三版[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
- [4] 娄金生.水污染治理新工艺与设计[M].北京:海洋出版社,1999.
- [5] 娄金生,谢水波.提高A²/O工艺总体处理效果的措施[J].中国给水排水,1998,14(3):27-30.

(责任编辑:杨勇)

征 稿 征 订 启 事

江南大学是教育部直属的“211工程”重点建设大学。《江南大学学报(自然科学版)》为自然科学与工程技术融合的学术刊物(季刊),旨在反映自然科学与工程技术领域中最新研究成果及其应用,刊载机械工程、通信与控制工程、信息工程、化学与材料工程、纺织工程、工业设计、土木工程、数理科学以及医疗卫生等学科的科技论文。

刊物为全国公开发行,邮发代号:28—189。热忱欢迎本校及全国各地高等院校相关专业的师生及有关科研院所和企业的人员、工程技术人员不吝赐稿,积极订阅(订购处:全国各地邮局)。

《江南大学学报(自然科学版)》编辑部