

活性污泥法处理工业废水外加碳源的研究

童新松, 胡长江, 汪师园, 杨静, 项艳

合肥市浩悦环境工程有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年7月16日; 录用日期: 2023年8月7日; 发布日期: 2023年8月25日

摘要

本文论述了某企业工业废水A²O深度处理工艺, 由于废水含有高浓度氨氮和有机物, 但碳氮比<0.3, 采用A²O工艺同步脱氮除磷时, 运行工况不稳定, 脱氮效果不佳, 需提高可生化性后再补充碳源, 确保合适的碳氮比。实践表明, 同工业葡萄糖作为碳源进行对比, 采用废乙醇、废乙二醇作为外加碳源时, 运行工况良好, 出水水质稳定, 满足《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的一级标准。

关键词

碳氮比, 脱氮除磷, A²O工艺

Study on Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater with Added Carbon Source

Xinsong Tong, Changjiang Hu, Shiyuan Wang, Jing Yang, Yan Xiang

Hefei Haoyue Environmental Engineering Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Jul. 16th, 2023; accepted: Aug. 17th, 2023; published: Aug. 25th, 2023

Abstract

This article discusses the A²O advanced treatment process for industrial wastewater from a certain enterprise. Due to the high concentration of ammonia nitrogen and organic matter in the wastewater, but the carbon nitrogen ratio<0.3, when using the A²O process for simultaneous denitrification and phosphorus removal, the operating conditions are unstable and the denitrification effect is poor. It is necessary to improve the biodegradability before supplementing the carbon source to ensure a suitable carbon nitrogen ratio. Practice has shown that compared with industrial glucose, using waste ethanol and waste ethylene glycol as external carbon sources has

good operating conditions, stable effluent quality, and meets the first level standard in the “Comprehensive Wastewater Discharge Standard” (GB8978-1996).

Keywords

C/N Ratio, Nitrogen and Phosphorus Removal, Anaerobic-Anoxic-Oxic Process

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳源作为反硝化反应中的电子供体，在传统生物脱氮过程中扮演着极其重要的角色，当进水中碳氮质量比过低时，往往需要投加外加碳源，以保证反硝化反应的顺利进行[1]。有研究表明，在 SBR 工艺中用甲醇、乙醇等醇类和工业葡萄糖等糖类作为外加碳源时，系统运行稳定，脱氮效果良好，尤其是以醇类为外加碳源时，系统脱氮效果最好，COD 的降解率也最高[2] [3]。因此，大家普遍认为，甲醇、乙醇等低分子有机物是理想的外加碳源。然而，甲醇本身的毒性以及对环境的潜在危险性都更大[4] [5]。

某化工企业生产废水经酸碱中和处理后，废水中有害成分主要为无机盐及部分有机物，其中有机物含量可达 1000 mg/L，碳氮比不足，若采用化学法继续处理，综合考虑药剂成本、建设成本、次生危废处理成本等，企业难以正常运营。最经济、有效的方法是采用生物法进行深度处理[6]，且在日常运行过程中，微生物种群及特征保持相对稳定的生长趋势[7]。

目前，国内的废水处理工艺多采用物化预处理 - 高级氧化 - 水解酸化 - 好氧工艺处理清洗废水[8]，存在着项目占地多、投资大、二次污染物多、运行费用高等缺点[9]。针对这种废水，若能利用其特性用于以废治废，达到节能降耗的目的。所以，本文重点研究废乙醇、废乙二醇等作为外加碳源，对废水中 COD、氨氮、总磷等降解效率的影响，并通过观察微生物菌落情况，进一步研判生化系统运行稳定性。

2. 概述

2.1. 废水水质情况及 A²O 工艺进水控制要求

化工企业生产废水经预处理后，同生活污水混合后进入 A²O 工艺深度处理。生产废水水质情况及 A²O 工艺进水限值如下表 1 所示：

Table 1. Production wastewater quality and influent limits

表 1. 生产废水水质情况及进水限值

	pH	COD _{Cr} /mg/L	BOD ₅ /mg/L	氨氮/mg/L	SS/mg/L	总盐/mg/L
生产废水	8~10	800~1000	≤200	≤70	≤100	≤1500
生活污水	5~9	≤300	≤100	≤50	≤300	≤500
进水限值	6~9	≤300	/	≤70	≤100	≤1500

2.2. 废乙醇生产工艺及物化性质

制药企业工业生产中，常常使用乙醇清洗车间管道，所产生的清洗废水含有高浓度的可生物降解有

有机物。这些有机物主要为碳水化合物及其降解产物， COD_{Cr} 和 BOD_5 均较高，可生化性良好。其产生的废乙醇理化性质如表 2 所示：

Table 2. Physicochemical properties of waste ethanol
表 2. 废乙醇的理化性质

	pH	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg/L}$	氨氮/ mg/L	SS/ mg/L	总盐/ mg/L
废乙醇	6~7	600,000~800,000	≤ 10	≤ 20	≤ 500

2.3. 废乙二醇生产工艺及物化性质

工业生产过程中产生的环氧乙烷废气，由于环氧乙烷极易溶于水，常采用水吸收工艺进行处理，环氧乙烷溶于水后生成乙二醇，乙二醇需进一步处理或进行资源化利用，其中产生的废乙二醇理化性质如表 3 所示：

Table 3. Physicochemical properties of waste ethylene glycol
表 3. 废乙二醇的理化性质

	pH	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg/L}$	氨氮/ mg/L	SS/ mg/L	总盐/ mg/L
废乙醇	6~7	500,000~800,000	≤ 10	≤ 20	≤ 500

2.4. 工艺流程

如图 1， A^2O 工艺不仅具有 COD 去除效率高，工艺简单、运行稳定等优势，还能同时做到脱氮除磷。对此化工企业产生的这种工业废水特点，选择 A^2O 处理技术切实可行，且经研究，采用废乙醇、废乙二醇作为外加碳源时，同工业葡萄糖作为对比，运行工况良好，出水稳定，微生物菌落表征明显，生长态势良好。

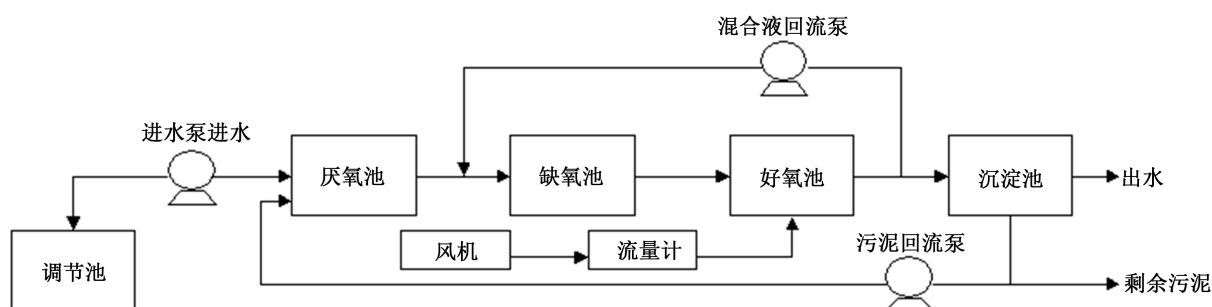


Figure 1. A^2O process flow chart
图 1. A^2O 工艺流程图

3. 实验部分

3.1. 实验仪器

主要设备和仪器详见表 4。

3.2. 实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 5 所示：

Table 4. Main equipment and instruments**表 4.** 主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
双目生物显微镜	BS 系列	重庆光电仪器有限公司
A ² O 实验装置	DYC001	苏州育有科教仪器有限公司
便携式溶氧仪	LDO101	哈希水质分析仪器上海有限公司
pH 计	PHS-3C	厂家上海精密科学仪器有限公司
双光束紫外可见分光光度计	TU-1901	北京普析通用仪器有限责任公司

Table 5. Principal experimental reagent**表 5.** 主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
废酒精	C ₂ H ₅ OH	50 L	自取
废乙二醇	(CH ₂ OH) ₂	50 L	自取
葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	25 kg	天磊化工
氢氧化钠	NaOH	500 g	国药集团
硫酸	H ₂ SO ₄	500 mL	国药集团

3.3. 实验步骤

① 以生产废水作为研究对象,进水频率为 10 HZ,硝化液回流频率为 30 HZ,硝化液回流比 300%。厌氧池、缺氧池的溶解氧含量分别控制在 0.3 mg/L 和 0.5 mg/L 以下,好氧池溶解氧 1.5~2 mg/L。

② 每 2 天检测好氧池污泥浓度(MLSS),每周检测一次挥发性污泥浓度(MLVSS),每天进行一次镜检,根据镜检微生物结果判断污泥状态。

③ 取进出水检测 COD、氨氮、总磷指标。根据出水结果与排放限值差值计算需要外加碳源的量。

首先外加碳源使用葡萄糖,检测出水水质指标,验证葡萄糖作为外加碳源的效果,待运行稳定后外加碳源逐步更换为废乙醇、废乙二醇(按葡萄糖投加量的 10%、20%、30%、50%、80%、100% 逐步替代),根据废乙醇、废乙二醇的检测结果计算废乙醇、废乙二醇的投加量,根据出水水质指标验证废乙醇、废乙二醇是否可作为外加碳源,并将废乙醇、废乙二醇与葡萄糖进行比对,验证废乙醇、废乙二醇作为外加碳源的效率。

4. 结果与讨论

4.1. A²O 模拟实验结果与讨论

4.1.1. 工业葡萄糖作为外加碳源对生化出水的影响及微生物镜检情况

每日取生产废水 200 L 作为模拟装置进水,以葡萄糖溶液作为外加碳源,调整进水碳氮比在 10:1 左右。好氧池溶解氧 1.8~2.1 mg/L,MLSS 保持 2600~3500 mg/L,进水量 95 mL/min,混合液回流 320%,厌氧池和缺氧池溶解氧分别为 0.1~0.2 mg/L 和 0.2~0.4 mg/L。连续运行 5 天,分别取每日进出水检测 COD、氨氮、总氮、总磷指标,并每天进行一次镜检,根据镜检微生物结果判断污泥状态。

进出水结果如下表 6 所示:污染因子(单位:mg/L, pH 无量纲)。

Table 6. Effect of industrial glucose as additional carbon source on biochemical effluent
表 6. 工业葡萄糖作为外加碳源对生化出水的影响

序号	项目	COD	氨氮	总磷	pH
1	进水	1319	94.7	0.84	7.1
	出水	69	10.1	0.4	7.2
	去除率/%	94.7%	89.3%	52%	
2	进水	1022	88.2	1.23	7.1
	出水	57	9.3	0.2	7.3
	去除率/%	94.4%	89.5%	83.7%	
3	进水	1116	91	1.1	7.1
	出水	31	13	0.3	7.3
	去除率/%	97.2%	85.7%	72.7%	
4	进水	1125	84.3	1.3	7.1
	出水	49	6.7	0.4	7.5
	去除率/%	95.6%	92.1%	69%	
5	进水	1003	87.2	1.15	7.1
	出水	51	13.8	0.3	7.0
	去除率/%	94.9%	84.2%	73.9%	

取好氧池泥水混合物，采用双目生物显微镜观察微生物情况，镜检观察到腔轮虫、等枝虫等(图 2)，表明污泥净化能力良好。



Figure 2. Microscopic examination of sludge
图 2. 污泥镜检响

由图 3 及污泥镜检状况可以得出，采用工业葡萄糖作为外加碳源时，系统 COD 降解率保持稳定状态，达到 94% 以上，出水指标稳定。氨氮降解率达到 84% 以上，系统运行稳定，可达到脱氮除磷的效果。

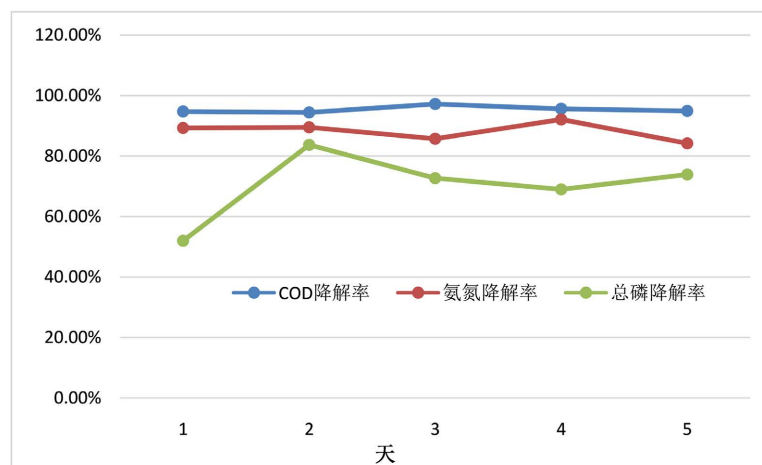


Figure 3. Effect of industrial glucose as additional carbon source on biochemical effluent
图 3. 工业葡萄糖作为外加碳源对生化出水的影响

4.1.2. 废乙醇作为外加碳源对生化出水的影响及微生物镜检情况

每日取生产废水 200 L 作为模拟装置进水，以废乙醇作为外加碳源，调整进水碳氮比在 10:1 左右。好氧池溶解氧 1.7~2.2 mg/L，MLSS 保持 2300~3200 mg/L，溶解氧 1.7~2.2 mg/L，进水量 95 mL/min，混合液回流 320%，厌氧池和缺氧池溶解氧分别为 0.1~0.2 mg/L 和 0.2~0.4 mg/L。连续运行 5 天，分别取每日进出水检测 COD、氨氮、总氮、总磷指标，并每天进行一次镜检，根据镜检微生物结果判断污泥状态。

进出水结果如下表 7 所示：污染因子(单位：mg/L，pH 无量纲)。

Table 7. Effect of waste ethanol as additional carbon source on biochemical effluent

表 7. 废乙醇作为外加碳源对生化出水的影响

序号	项目	COD	氨氮	总磷	pH
1	进水	1203	133	1.22	7.0
	出水	152	25	0.3	7.3
	去除率/%	87.4%	81.2%	75.4%	
2	进水	1132	110	1.2	7.0
	出水	70	10.5	0.3	7.1
	去除率/%	93.8%	90.4%	75%	
3	进水	1106	134	1.25	7.2
	出水	64	14	0.2	7.2
	去除率/%	94.2%	89.5%	84%	
4	进水	1105	121	1.1	7.1
	出水	59	11	0.1	7.3
	去除率/%	94.6%	90.9%	90.9%	
5	进水	1093	108	0.99	7.1
	出水	60	9.3	0.3	7.0
	去除率/%	94.5%	91.3%	69.7%	

取好氧池泥水混合物，采用双目生物显微镜观察微生物情况，镜检观察到腔轮虫、等枝虫等，表明污泥净化能力良好。部分镜检图片如下图 4 所示：

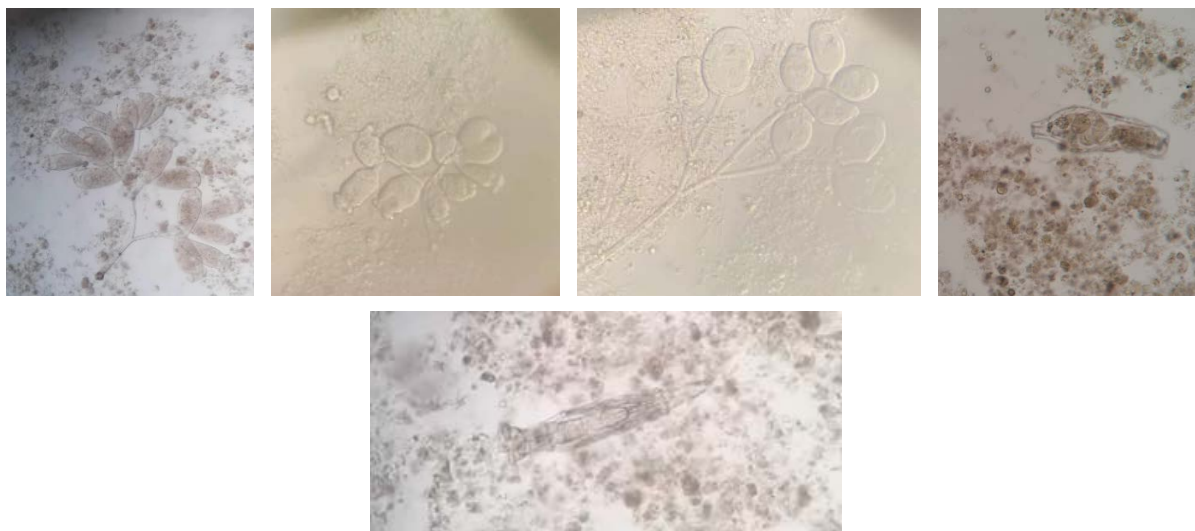


Figure 4. Microscopic examination of part of the sludge
图 4. 部分污泥镜检图

由图 5 及污泥镜检状况可以得出，采用废乙醇作为外加碳源时，系统 COD 降解率保持稳定状态，平均效率达到 92.9%，出水指标稳定。氨氮降解率平均达到 88.6%，系统运行稳定，可达到脱氮除磷的效果。表明废乙醇可用于生化系统外加碳源。

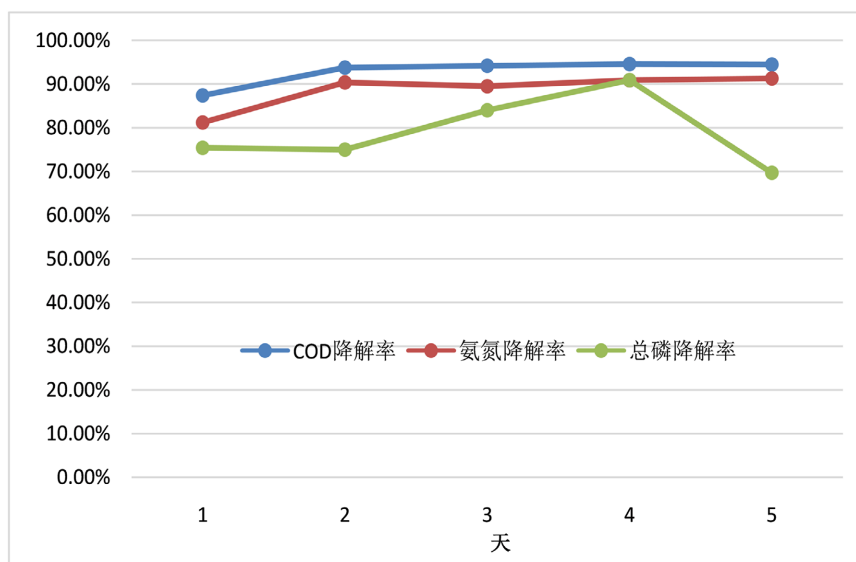


Figure 5. Effect of waste ethanol as additional carbon source on biochemical effluent
图 5. 废乙醇作为外加碳源对生化出水的影响

4.1.3. 废乙醇作为外加碳源对生化出水的影响及微生物镜检情况

每日取生产废水 200 L 作为模拟装置进水，以废乙醇作为外加碳源，调整进水碳氮比在 10:1 左右。好氧池溶解氧 1.5~2.0 mg/L，MLSS 保持 2300~3300 mg/L，进水量 95 mL/min，混合液回流 320%，厌氧池

和缺氧池溶解氧分别为 0.1~0.2 mg/L 和 0.2~0.4 mg/L。连续运行 5 天, 分别取每日进出水检测 COD、氨氮、总氮、总磷指标, 并每天进行一次镜检, 根据镜检微生物结果判断污泥状态。进出水结果如下表 8 所示: 污染因子(单位: mg/L, pH 无量纲)。

Table 8. Effect of waste ethylene glycol as additional carbon source on biochemical effluent

表 8. 废乙二醇作为外加碳源对生化出水的影响

序号	项目	COD	氨氮	总磷	pH
1	进水	1058	96	1.11	7.0
	出水	32	22	0.3	7.2
	去除率/%	97%	77%	72.9%	
2	进水	1031	89	1.04	7.1
	出水	23	17	0.2	7.2
	去除率/%	97.7%	80.9%	80.7%	
3	进水	1046	92	0.92	7.4
	出水	29	9	0.21	7.3
	去除率/%	97.2%	90.2%	77.1%	
4	进水	987	102	1.1	7.3
	出水	26	7	0.28	7.1
	去除率/%	97.3%	93.1%	74.5%	
5	进水	1013	99	1.05	7.2
	出水	31	6.2	0.32	7.1
	去除率/%	96.9%	93.7%	69.5%	

取好氧池泥水混合物, 采用双目生物显微镜观察微生物情况, 镜检观察到腔轮虫、等枝虫等, 表明污泥净化能力良好, 镜检情况如下图 6 所示:



Figure 6. Microscopic examination situation

图 6. 镜检情况

由图 7 及污泥镜检状况可以得出, 采用废乙二醇作为外加碳源时, 系统 COD 降解率保持稳定状态, 平均效率达到 97.2%, 出水指标稳定。氨氮降解率平均达到 87% 左右, 系统运行稳定, 可达到脱氮除磷的效果。表明废乙二醇可用于生化系统外加碳源。

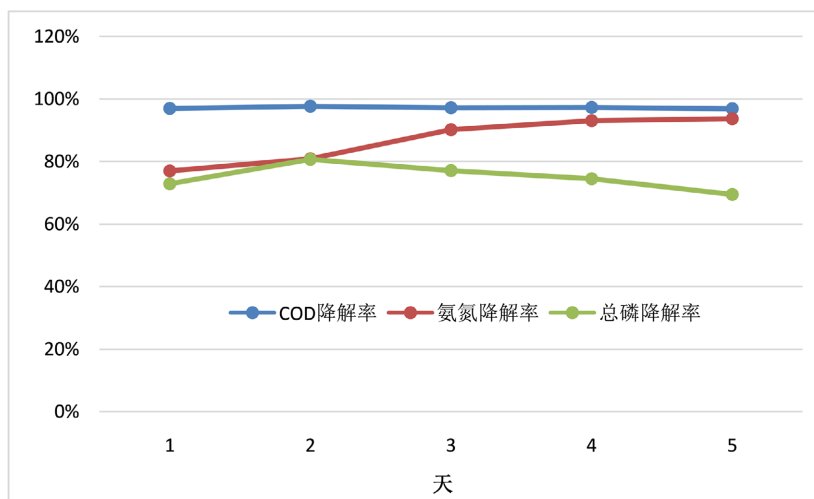


Figure 7. Effect of waste ethylene glycol as additional carbon source on biochemical effluent
图 7. 工业葡萄糖作为外加碳源对生化出水的影响

5. 结论

1) 针对工业废水低碳氮比条件下, A²O 工艺同步脱氮除磷时, 采用工业废乙醇、废乙二醇作为外加碳源, 同工业葡萄糖相比, 各项指标降解率较高, 运行工况良好, 出水水质稳定, 满足《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的一级标准。

2) 采用工业废乙醇、废乙二醇作为外加碳源, 微生物菌种生态态势良好, 观察到腔轮虫、大量等枝虫属, 表明污泥净化能力良好。且开启添加阶段对微生物无明显冲击。污泥活性稳定, 污泥未出现明显老化、解体等现象。

3) 经自主设计模拟生化系统运行方案及运行参数控制, 为实际运行提供依据, 本研究将持续开展, 并将研究结果拓展应用于各种生产废水的处理工艺中。

参考文献

- [1] 熊子康, 郑怀礼, 尚娟芳, 等. 污水反硝化脱氮工艺中外加碳源研究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(2): 168-181.
- [2] 邵留, 徐祖信, 尹海龙. 污染水体脱氮工艺中外加碳源的研究进展[J]. 工业水处理, 2007, 7(12): 5. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-829X.2007.12.003>
- [3] 蔡英英, 韩志刚, 邓良伟, 等. A/O 与 SBR 工艺处理猪场废水厌氧消化液对比研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 648-657.
- [4] Shrimali, M. and Singh, K.P. (2001) New Methods of Nitrate Removal from Water. *Environmental Pollution*, **112**, 351-359. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00147-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00147-0)
- [5] 魏春飞. 新型污水生物脱氮除磷工艺研究进展[J]. 辽宁化工, 2021, 50(8):1183-1185. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-0935.2021.08.022>
- [6] 郝建军, 王薪惠, 丁佳琪, 等. 低 C/N 比污水脱氮除磷技术应用研究进展[J]. 辽宁化工, 2023, 52(1): 94-97.
- [7] 白婷婷. 低碳源污水硝化及固体碳源反硝化系统的微生物特性[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [8] 项继聪, 张朝阳, 朱超. 制药废水处理技术分析与研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(6): 44-46.
- [9] 郑伟波, 叶岳宇, 陈成, 等. AAO 工艺污水处理厂扩建工程实例及碳源选择[J]. 水处理技术, 2023, 49(1): 6.