

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.15.016

餐厨垃圾消化废水处理过程中氮的迁移转化规律

尹 疆¹, 蒋剑虹^{2,3}, 唐清畅^{2,3}, 彭 馨¹

(1. 湖南师范大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410081; 2. 中机国际工程设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410007; 3. 湖南省水处理过程与装备工程技术研究中心, 湖南 长沙 410007)

摘 要: 采用厌氧/好氧(A/O)—Fenton—曝气生物滤池(BAF)组合工艺处理高浓度餐厨垃圾消化废水,分析了各个工艺段中TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N和溶解性有机氮(DON)的降解转化过程,并研究了工艺沿程DON的分子质量、氨基酸及荧光光谱变化规律。结果表明,微生物会同时利用无机氮和有机氮进行新陈代谢,在A/O单元碳源充足的情况下利用碳源将无机氮转化成自身所需的营养物质,降低水中的无机氮浓度;在BAF单元碳源不足的情况下,微生物对无机氮的转化率降低,但不影响对有机氮的转化,有机氮的转化与微生物浓度有关,而与溶解氧(DO)和碳源关系不大。荧光光谱及分子质量分析表明,经Fenton处理后,大分子的含氮有机物会转化成小分子物质,从而在后续BAF单元中得以去除。组合工艺出水中的NO₃⁻-N和DON分别占出水TN的92.5%和6%。微生物代谢产物会增加大分子有机物在出水DON中的占比。废水中的氨基酸浓度随工艺沿程有显著变化,这与生物处理工艺中微生物代谢活动有关。

关键词: 餐厨垃圾消化废水; Fenton; 溶解性有机氮; 荧光特性; 生物处理工艺

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)15-0098-06

Nitrogen Migration and Transformation in Process of Restaurant Waste Digestion Wastewater Treatment

YIN Jiang¹, JIANG Jian-hong^{2,3}, TANG Qing-chang^{2,3}, PENG Xin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 2. China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Changsha 410007, China; 3. Hunan Engineering Research Center for Water Treatment Process & Equipment, Changsha 410007, China)

Abstract: A combined system of anaerobic/oxic activated sludge process (A/O), Fenton process and biological aerated filter (BAF) was employed to treat high concentration restaurant waste digestion wastewater. The degradation and transformation of TN, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N and dissolved organic nitrogen (DON) in each process unit were analyzed, and the changes of molecular weight of DON, amino acid and fluorescence spectrum of organic matter along the process were investigated. Microorganisms were capable of metabolizing both inorganic and organic nitrogen. When the carbon source was sufficient in A/O process, microorganisms transformed inorganic nitrogen into nutrients needed for life activities by using

基金项目: 湖南省自然科学基金资助面上项目(2021JJ30450); 湖南省高新技术产业科技创新引领计划项目(2020SK2042、2022GK4062); 湖南省重点研发计划项目(2022SK2067)

通信作者: 蒋剑虹 E-mail: jiangjianhong@cmie.cn

carbon source, so as to reduce the concentration of inorganic nitrogen in the water. When the carbon source was insufficient in BAF, the transformation efficiency of inorganic nitrogen decreased, whereas the transformation of organic nitrogen was not affected. The transformation of organic nitrogen was related to the concentration of microorganism. However, it had little relationship with dissolved oxygen (DO) and carbon source. Fluorescence spectra and molecular weight analysis showed that large molecular nitrogen-containing organic compounds were transformed into small molecular substances after Fenton reaction, and thus be removed by the subsequent BAF process. NO_3^- -N and DON in effluent from the combined process accounted for 92.5% and 6% of the effluent TN, respectively. Microbial metabolites increased the proportion of large molecular organic compounds in effluent DON. The amino acid concentration in wastewater changed significantly along the process, which was related to the metabolic activities of microorganisms in the biological treatment process.

Key words: restaurant waste digestion wastewater; Fenton process; dissolved organic nitrogen; fluorescence characteristics; biological treatment process

餐厨垃圾废水指餐厨垃圾经过固液分离并去除大部分油脂的高 COD、高盐分、高氨氮、高油脂废水^[1-2]。目前对餐厨垃圾废水多采用厌氧消化法处理,然而餐厨垃圾厌氧消化后的消化液中仍含有高浓度的 COD、 NH_4^+ -N 及 TN,尤其是废水中含有较高含量的难降解食物蛋白质厌氧水解消化后产生的有机氮(DON),目前其去除效率成为制约餐厨垃圾废水处理技术的瓶颈之一。

已知的 DON 化学组分主要是由一些单分子和小聚合化合物组成,包括氨基酸、氨基糖类、蛋白质等,除此之外还有大分子组分如多聚糖、富里酸等。多数研究表明污水生物处理过程中 DON 小部分来源于进水中的不可氨化有机氮,而大部分来源于微生物代谢产物,如氨基酸与核酸等^[3]。乔芳婷等^[4]基于 $\delta^{15}\text{N}$ 探索了不同形态氮元素在城市排水管网中的沿程变化,发现管网中微生物在利用无机氮源时会向污水中释放类腐殖酸等难降解物质,增加水中难降解 DON 的含量。因此污水生物处理系统一方面可以实现污水中无机氮高效稳定的去除,另一方面,也会增加出水中难降解 DON 的含量。而污水生物处理过程中无机氮和有机氮的分布和转化特性研究则是提高工艺总氮去除率的关键,也是目前研究的热点之一^[5-6]。

笔者采用厌氧/好氧(A/O)—Fenton—曝气生物滤池(BAF)组合工艺中试系统处理高浓度餐厨垃圾消化废水,解析废水处理过程中氮组分赋存形态的迁移转化规律,明确各工艺单元对不同赋存形态氮

元素的去除特性和机理,以期为餐厨垃圾废水中氮类污染物的合理控制提供依据,便于强化去除技术的开发与应用。

1 材料与方法

1.1 试验材料

中试进水为湖南某餐厨垃圾处理厂中厌氧消化罐排出的混合液经离心脱水后的废水,其 COD 为 1 500~8 000 mg/L、 NH_4^+ -N 为 600~1 500 mg/L、TN 为 1 200~2 000 mg/L、pH 为 7~8.2。接种污泥取自该餐厨垃圾处理厂废水处理站曝气池。

1.2 试验装置

中试系统由原水储罐、A/O 装置、BAF 装置、Fenton 反应器和出水罐等工艺单元以及配套的管道、电气控制装置组成,工艺流程如图 1 所示。

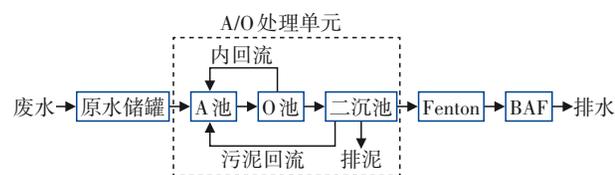


图 1 中试工艺流程

Fig.1 Pilot test process

A/O 与 BAF 装置均由防腐钢板加工制成,有效容积分别为 8.9 m³ 和 0.5 m³ (陶粒滤料的体积为 0.24 m³)。A/O 装置的进水流量为 40 L/h,水力停留时间(HRT)为 9 d,A 池 DO 浓度为 0.3~0.5 mg/L,O 池 DO 浓度为 1.5~2.5 mg/L;BAF 装置的 HRT 为 10 h,DO 浓度为 3~5 mg/L。A/O 与 BAF 装置接种活性污泥后均先闷曝 1 周,然后再进水,系统经 30 d 后启

动完成。稳定后取进水和各单元出水进行检测分析。

1.3 分析项目与方法

COD采用重铬酸钾法测定;TN采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用盐酸乙二胺分光光度法测定; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用酚二磺酸分光光度法测定; $\text{DON}=\text{TN}-(\text{NH}_4^+\text{-N}+\text{NO}_3^-\text{-N}+\text{NO}_2^-\text{-N})$ 。

分子质量(MW)分级:在0.3~0.45 MPa的氮气压力下,将400 mL水样通过不同截留分子质量(30、10、5、3、1 ku)的超滤膜进行逐层过滤,采用Lee提出的方法计算各分子质量范围内DON的占比^[7]。

采用安捷伦公司的自动在线衍生化方法检测游离态氨基酸含量,一级氨基酸与邻苯二甲醛(OPA)衍生、二级氨基酸与茚甲氧羰酰氯(FMOC)衍生后过柱检测。仪器:Agilent 1100液相色谱仪(配DAD+FLD检测器),ZORBAX Eclipse AAA型色谱柱(4.6 mm×150 mm, 3.5 μm);检测信号:紫外338 nm,荧光激发波长 $E_x=266$ nm、发射波长 $E_m=305$ nm;流动相A:40 mmol/L磷酸二氢钠(pH=7.8);流动相B:乙腈/甲醇/水=45/45/10。

三维荧光光谱的测定:采用日立F-4600型荧光光谱仪,设定扫描的 E_m 范围为220~500 nm、 E_x 范围为200~500 nm,步长为10 nm,光谱的扫描速度为12 000 nm/min,发射和激发的频带宽为5 nm。

2 结果与讨论

2.1 工艺运行情况分析

2.1.1 对COD的去除效果

中试系统运行稳定后,对餐厨垃圾消化废水中COD的去除效果见图2。

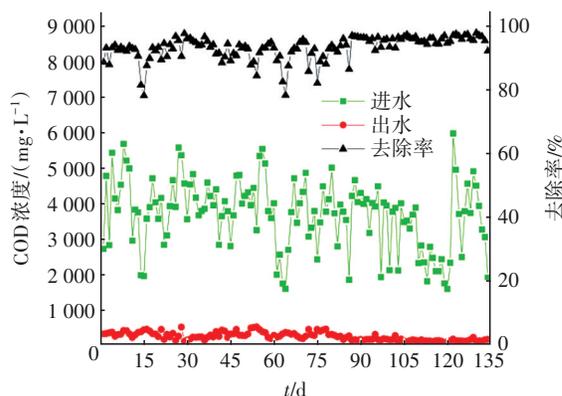


图2 组合工艺对COD的去除效果

Fig.2 COD removal efficiency of combined process

中试装置的进水COD在1 570~6 000 mg/L之间波动,平均浓度为3 788 mg/L,出水COD平均值为185 mg/L,平均去除率达到97%。其中,第80~134天出水COD平均值为121 mg/L,满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准,部分时段的COD<100 mg/L。

2.1.2 对氨氮的去除效果

运行稳定后中试装置对氨氮的去除效果见图3。进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在660~1 280 mg/L之间波动,平均浓度为943 mg/L,经处理后,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度为12.6 mg/L,仅在第100~125天期间出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度高于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准限值(15 mg/L),其余时段均小于15 mg/L。因中试装置曝气池内未设置降温设施,第100~125天为夏季平均气温最高的时段,A/O装置内的水温达到35~37 $^{\circ}\text{C}$,高温使硝化菌的活性和增殖速率降低, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率下降,经调整后系统的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率很快回升至稳定状态。

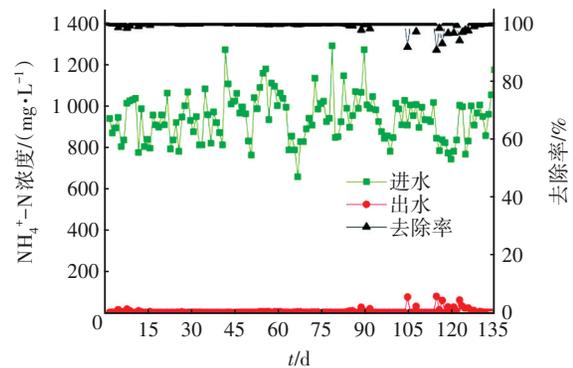


图3 组合工艺对氨氮的去除效果

Fig.3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency of combined process

2.2 工艺沿程氮浓度的变化

工艺沿程氮浓度的变化如图4所示。经测定,该餐厨垃圾处理厂厌氧罐进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为(412±20) mg/L,而出水浓度显著升高,这可能是因为,在厌氧环境下废水中的蛋白质分子在微生物分泌的蛋白质水解酶作用下,在肽键处裂解生成多肽,再生成二肽,多肽和二肽在肽酶作用下水解生成各种氨基酸^[8],一部分氨基酸通过脱氨基和脱羧基作用生成了大量的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,其平均浓度达到943 mg/L;同时DON浓度也很高,平均浓度为777 mg/L;而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度很低,只有10 mg/L,此时TN基本上由 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和DON构成。废水经A/O单元处理后,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度降为44.5 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均

去除率达到 95.3%。图 4 显示:在 A/O 单元中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低,而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度升高,以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主的无机氮在好氧和厌氧的交替作用下,通过微生物的硝化和反硝化作用大部分以氮气的形式释放到大气中,部分未完成反硝化的则以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的形式留在水中,A/O 出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度达到了 315.6 mg/L,占 TN 的 38.9% 左右。另外由于微生物的自身代谢作用,少部分无机氮转化成腐殖质、类蛋白质等有机氮。

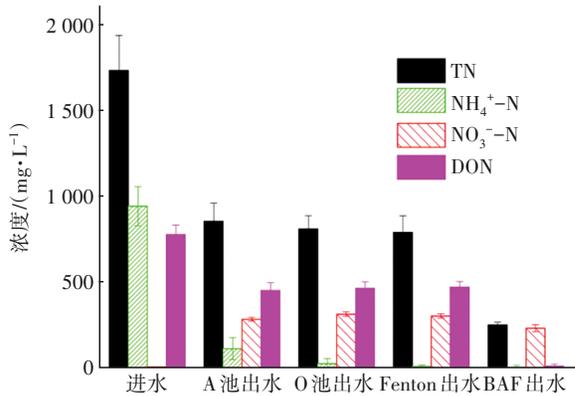


图 4 氮浓度的沿程变化

Fig.4 Variation of nitrogen concentration along treatment process

DON 在 A/O 工艺中的迁移转化途径较为复杂,一方面工艺中微生物利用可降解的蛋白质和氨基酸作为自身营养物质生长繁殖,分解产生有机物,微生物在分解酶的作用下对有机物进一步分解产生氨氮,但同时也会产生微生物代谢产物。有文献资料表明,生化出水中的 DON 主要来自于微生物的自身生化代谢而不是来源于基质底物^[9]。由图 4 可知,DON 在 A 池和 O 池中的含量基本相同,这可能是因为 A/O 工艺中 A 池和 O 池相通,两个池中的微生物浓度相同,微生物细胞代谢水平一致,导致 A 池和 O 池出水 DON 没有较大改变。由于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 已基本通过硝化和反硝化作用转化,A/O 出水中的 TN 主要由 DON 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 组成。经 Fenton 工艺处理后,DON、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 浓度变化不大,Fenton 对无机氮和有机氮无明显去除效果,无机氮和有机氮也未在其作用下互相转化。但后续的荧光光谱分析表明,经 Fenton 处理后,含氮有机物的结构发生了改变,蛋白质和腐殖质等大分子有机物部分消失。

BAF 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较低,图 4 中显示出水 TN 基本由 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 构成。由于 BAF 进水中未投加碳

源,因此微生物反硝化功能受限,无机氮大部分以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的形式存在于出水中,BAF 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度达到了 234 mg/L。与无机氮转化受限不同的是,BAF 中 DON 的转化非常活跃,DON 去除率很高,达到组合工艺的 24.3%,这可能是由于 Fenton 的强氧化作用改变了含氮有机物结构,使之转化成适合微生物利用的水溶性有机物,从而在 BAF 中去除。

从 A/O 单元和 BAF 单元中无机氮和有机氮的转化规律可以看出,微生物在碳源充足的情况下利用碳源将无机氮转化成为自身生命活动所需要的营养物质,当碳源不足时,微生物对无机氮的转化作用减弱,但不影响其对有机氮的转化,有机氮的转化与微生物浓度有关,而与溶解氧和碳源关系不大。此外,系统各单元出水中几乎没有 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,因为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 极其不稳定,在系统中易转化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。

2.3 工艺沿程 DON 的分子质量分布

工艺沿程 DON 的分子质量分布如图 5 所示。

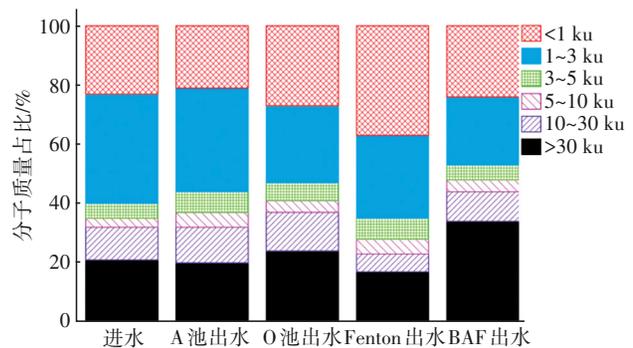


图 5 工艺沿程 DON 的分子质量分布

Fig.5 Molecular weight distribution of DON along treatment process

进水、A 池、O 池、Fenton 反应器、BAF 出水中 $\text{MW} < 3 \text{ ku}$ 的 DON 组分平均占比分别高达 60%、56%、53%、65% 和 47%,说明工艺沿程中的大部分 DON 分子质量低于 3 ku,而在 Fenton 工艺段, $\text{MW} > 30 \text{ ku}$ 的 DON 下降比较明显,从 24% 降至 17%,与此同时, $\text{MW} < 3 \text{ ku}$ 的组分从 53% 提高到 65%,证明 Fenton 对于大分子有机物的降解是非常有效的。有研究发现,低分子质量 ($< 3 \text{ ku}$) DON 以尿素、氨基酸、DNA、多肽以及多种合成化合物等组分为主,高分子质量 DON 则以富里酸和腐殖酸等组分为主,这些含氮有机物一部分来源于进水,另外一部分来源于污水生物处理工艺中的微生物代谢活动。一些研究表明,普通污水厂生物处理工艺能够有效去除低

分子质量DON,而无法实现高分子质量DON的彻底去除^[9]。在本试验中,由于工艺中增加了Fenton单元,使部分高分子质量的DON转化成低分子质量的DON,后续BAF单元又是生物处理工艺,因此在去除低分子质量DON的同时微生物代谢过程中释放的多糖、类蛋白质和类腐殖酸等代谢产物^[10],导致出水中高分子质量DON占比较高。

2.4 工艺沿程氨基酸的变化

污水中溶解性有机氮的种类繁多,分子质量的测定结果表明大多数为小分子有机物,而小分子溶解性含氮有机物中的典型代表是游离态氨基酸,对工艺沿程的游离氨基酸进行了检测,结果见图6。

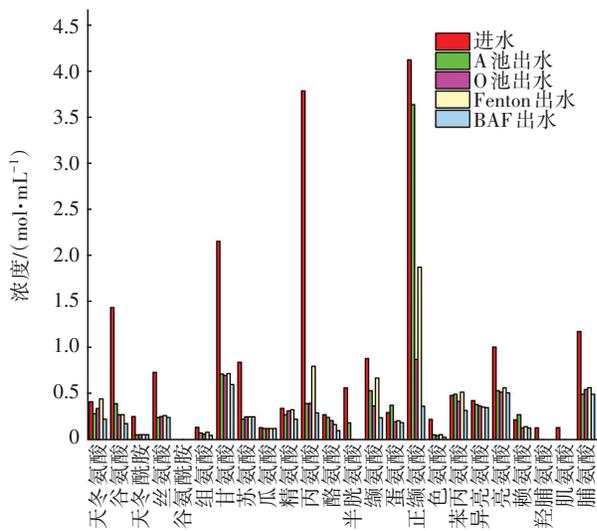


图6 工艺沿程氨基酸的变化

Fig.6 Variation of amino acids components along treatment process

工艺沿程共检测到23种氨基酸,高于王小东等人^[11]在城镇污水处理厂检出的氨基酸种类。检测结果显示,进水中的氨基酸浓度均高于后续工艺出水中的浓度。氨基酸是水溶性物质,容易被微生物吸收利用。甘氨酸、正缬氨酸、亮氨酸和脯氨酸在本试验中的检出浓度较高。有研究表明,谷氨酸和丙氨酸适用于好氧微生物氮源^[9],本试验中也发现了谷氨酸和丙氨酸在好氧阶段浓度变化比较明显。Fenton出水中部分氨基酸浓度有些许升高,证明在Fenton作用下,大分子含氮有机物会转化成小分子的氨基酸类物质,组合工艺出水中仍含有一定浓度的游离氨基酸^[12]。

2.5 工艺沿程有机物的荧光光谱分析

工艺沿程有机物的荧光光谱见图7。由图7(a)

可知,进水中存在2个主要的荧光峰:A峰位于 $E_x/E_m=220\sim 240\text{ nm}/320\sim 360\text{ nm}$ 处,B峰位于 $E_x/E_m=270\sim 285\text{ nm}/320\sim 350\text{ nm}$ 处;另外,在 $E_x/E_m=250\sim 300\text{ nm}/425\sim 450\text{ nm}$ 范围(C区域),虽然没有明显的荧光峰出现,但此区域内荧光强度也较高。荧光光谱可划分为5个区域,本试验中A峰为低激发波长类色氨酸物质产生的荧光峰,如酪氨酸、色氨酸、芳香族类蛋白质等,B峰为高激发波长类色氨酸物质产生的荧光峰,如色氨酸及其类似物、酪氨酸及其类似物等,整体来说,A峰和B峰均为类蛋白质物质所产生的荧光峰。C区域则为腐殖酸和富里酸及其类似物激发所产生的荧光区域。从图7(b)可以看出,经过A/O生化处理后,代表蛋白质类物质的A峰和B峰消失,在C区域出现荧光强度较弱的D峰,表明经A/O生化处理后,水中有机物种类发生了改变。从图7(c)和(d)可以看出,经过Fenton处理后,D区荧光强度减弱,表明腐殖酸类和富里酸类物质结构有所改变。

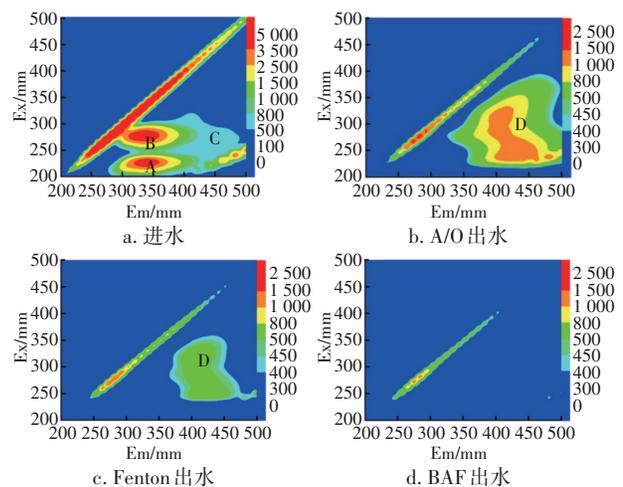


图7 工艺沿程有机物的荧光光谱

Fig.7 EEM of organic matter along treatment process

3 结论

① 采用A/O—Fenton—BAF组合工艺处理餐厨垃圾消化废水,在进水COD为1 570~6 000 mg/L、 NH_4^+-N 为660~1 280 mg/L的条件下,工艺处理效果稳定,出水COD平均为185 mg/L、 NH_4^+-N <15 mg/L。

② 在组合工艺系统中,有机氮和无机氮相互转化,蛋白质、腐殖质和氨基酸等产物的出现及活跃程度可以证明。从A/O和BAF单元中无机氮和有机氮的转化规律可以看出,在碳源充足时,微生物

利用碳源将无机氮转化成为自身生命活动所需要的营养物质;当碳源不足时,微生物对无机氮的转化率降低,但不影响对有机氮的转化,有机氮的转化与微生物浓度有关,而与溶解氧和碳源关系不大。

③ 组合工艺出水中低分子质量 DON 的占比较大,氨基酸浓度的沿程变化与生物处理工艺中的微生物代谢活动有关。甘氨酸、正缬氨酸、亮氨酸和脯氨酸在本组合工艺中的检出浓度较高。

参考文献:

- [1] PHAM T P T, KAUSHIK R, PARSHETTI G K, *et al.* Food waste-to-energy conversion technologies: current status and future directions [J]. *Waste Management*, 2015, 38: 399-408.
- [2] 耿震,王罕. 餐厨废弃物厌氧消化沼液处理工艺设计 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(22): 62-65.
GENG Zhen, WANG Han. Process design of anaerobic digestion biogas slurry treatment for kitchen waste [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(22): 62-65 (in Chinese).
- [3] PEHLIYANOGLU-MANTAS E, SEDLAK D L. Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: concentrations, size distribution and NDMA formation potential [J]. *Water Research*, 2008, 42(14): 3890-3898.
- [4] 乔芳婷,邢贝米,张炜杰,等. 污水中不同形态氮稳定同位素预处理方法探究 [J]. *环境化学*, 2017, 36(6): 1244-1254.
QIAO Fangting, XING Beimi, ZHANG Weijie, *et al.* A stable nitrogen isotope pretreatment method for different forms of nitrogen in sewage [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(6): 1244-1254 (in Chinese).
- [5] 刘冰,郑煜铭,古励,等. 强化混凝和改性活性炭对二级出水 DON 的作用机制 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1): 136-149.
LIU Bing, ZHENG Yuming, GU Li, *et al.* Mechanism of enhanced coagulation and modified activated carbon on DON in the secondary effluent [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(1): 136-149 (in Chinese).
- [6] REN W, JIN P K, LINAG C G, *et al.* A study on the migration and transformation law of nitrogen in urine in municipal wastewater transportation and treatment [J]. *Water Science & Technology*, 2013, 68(5): 1072-1078.
- [7] LEE W, WESTERHOFF P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation [J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3767-3774.
- [8] 刘和. 城市污泥厌氧发酵产挥发性脂肪酸:原理与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2015.
LIU He. Production of Volatile Fatty Acids from Municipal Sludge by Anaerobic Fermentation: Principle and Application [M]. Beijing: Science Press, 2015 (in Chinese).
- [9] HE S, DING L, XU K, *et al.* Effect of low temperature on highly unsaturated fatty acid biosynthesis in activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 494-501.
- [10] YU H R, QU F S, SUN L P, *et al.* Relationship between soluble microbial products (SMP) and effluent organic matter (EfOM): characterized by fluorescence excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis [J]. *Chemosphere*, 2015, 121: 101-109.
- [11] 王小东,陈明飞,王子文,等. 污水生物处理过程中溶解性有机氮分布和转化特征 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2020, 52(2): 162-167.
WANG Xiaodong, CHEN Mingfei, WANG Ziwen, *et al.* Distribution and transformation characteristics of dissolved organic nitrogen in wastewater biological treatment process [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 52(2): 162-167 (in Chinese).
- [12] LI T, ZHAO Z W, WANG Q, *et al.* Strongly enhanced Fenton degradation of organic pollutants by cysteine: an aliphatic amino acid accelerator outweighs hydroquinone analogues [J]. *Water Research*, 2016, 105: 479-486.

作者简介:尹疆(1980-),女,新疆乌鲁木齐人,博士,讲师,主要研究方向为污水生物处理技术与资源化利用。

E-mail:yinjiang33@126.com

收稿日期:2021-03-16

修回日期:2021-07-22

(编辑:刘贵春)