

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.02.020

## 水解酸化+两级 A/O+MBR 工艺处理电镀废水

杨萧帆<sup>1</sup>, 张宏宇<sup>2</sup>, 张宗劲<sup>3</sup>, 陈翠莹<sup>3</sup>, 邓积斌<sup>4</sup>, 张立秋<sup>1</sup>

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 3. 广东新展业环境科技有限公司, 广东 江门 529152; 4. 广东韶关港有限公司, 广东 韶关 512100)

**摘要:** 针对广东省某项目采用水解酸化+两级 A/O+MBR 工艺处理电镀废水时出现硝化效果波动的问题,分析了生物处理系统沿程各构筑物的氨氮、硝酸盐氮、总氮、COD 及脱氮效果的变化,将两级 A/O 优化调整为 O/O/A/A 工艺以强化生物硝化反硝化效率。其中一级 A/O 调整为 O/O 后氨氮平均去除率由 43% 提升至 82%;优化后整个生物处理系统一、二期的氨氮平均去除率分别为 97.56%、97.65%,调试完成后总氮的平均去除率由最初的 71.4%、71.7% 分别提升至 80.5%、77.3%。

**关键词:** 电镀废水; 生物脱氮; 两级 A/O

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)02-0113-07

## Electroplating Wastewater Treatment by Hydrolytic Acidification, Two-stage A/O and MBR Process

YANG Xiao-fan<sup>1</sup>, ZHANG Hong-yu<sup>2</sup>, ZHANG Zong-jin<sup>3</sup>, CHEN Cui-ying<sup>3</sup>,  
DENG Ji-bin<sup>4</sup>, ZHANG Li-qiu<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Xinzhan Environmental Technology Co. Ltd., Jiangmen 529152, China; 4. Guangdong Shaoguan Port Co. Ltd., Shaoguan 512100, China)

**Abstract:** Aiming at the problem of nitrification effect fluctuation for an electroplating wastewater treatment plant adopting hydrolytic acidification, two-stage A/O, and MBR process in Guangdong Province, the two-stage A/O process is adjusted to O/O/A/A process to strengthen biological nitrification and denitrification efficiency by analyzing the changes of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, COD and denitrification effect in various structures along the biological treatment system. The average removal rate of ammonia nitrogen improved from 43% to 82% after the primary A/O was adjusted to O/O. After optimization, the average removal rates of ammonia nitrogen in the first and second stages of the whole biological treatment system are 97.56% and 97.65% respectively. After commissioning, the average removal rates of total nitrogen are improved from the initial 71.4% and 71.7% to 80.5% and 77.3%, respectively.

**Key words:** electroplating wastewater; biological nitrogen removal; two-stage A/O system

基金项目: 广东省普通高校特色创新项目(2020KTSCX096); 广州市科技计划项目(202102010396)

通信作者: 张立秋 E-mail: zlqiu@gzhu.edu.cn

电镀是在各种基础材料上形成金属镀膜,由于电镀工艺复杂多样,所用化学药剂种类繁多且用水量大,故其产生的废水中不仅含有氰化物、多种重金属等有害物质,还含有大量有机污染物。废水污染物的特殊性质决定了其较高的处理成本,传统的处理方法是氧化破络合+化学沉淀法<sup>[1]</sup>,以此来去除废水中的重金属、氰化物和有机物等污染物。单纯的物化法难以全方位处理电镀废水达标,后续出水中还含有一定量的有机物、氨氮、总氮等污染物,增加了处理成本。废水处理成本高限制了电镀行业的发展,而生物法具有抗冲击负荷高、运营成本低等优点,因此目前大型集中式电镀产业园普遍采用物化法+生物法强化处理模式<sup>[2]</sup>,在保证出水水质达标的情况下尽量削减处理成本。值得注意的是,由于电镀废水成分的复杂性,实际工程运行中生物法

往往会出现各种问题。

电镀废水的COD较低且多为惰性有机物,进水可利用的碳源较少,A/O工艺优势丧失,而且还额外增加了回流的能耗,COD的存在也会降低硝化效率。以广东省某电镀废水处理项目为例,将其水解酸化+A/O/A/O+MBR工艺中的A/O/A/O优化为O/O/A/A工艺运行,并对优化前后的脱氮效果进行了研究,可为类似电镀废水项目改造、优化运行提供参考。

## 1 项目概况

该电镀产业园区废水经前端分类收集进入物化处理,即通过常规二级化学沉淀法、化学氧化还原法去除重金属、氰化物、有机物等,该过程去除了大部分毒性物质使得微生物能够适应废水水质,物化处理出水进入生物处理系统进行处理。

生物处理系统进水水质及出水要求见表1。

表1 生物处理系统进水水质及出水要求

Tab.1 Influent quality and effluent requirements of biological treatment system

项目	pH	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	TN/(mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	TP/(mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )
进水水质	9~11	200~450	60~110	20~40	15~40	2~10	6 000~8 000
出水要求	6~9	80	20	15		1.0	

注: Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>经前端物化处理后浓度均小于0.1 mg/L,CN<sup>-</sup>未检出。

生物处理系统原采用水解酸化池+两级A/O+MBR工艺,处理水量约9 000 m<sup>3</sup>/d(一期6 000 m<sup>3</sup>/d,二期3 000 m<sup>3</sup>/d)。废水在经过一级A/O处理后分为一、二期并联的二级A/O+MBR系统(见图1)。其中水解酸化池装有固定式填料,一级A池和一级O池投加蜂窝状圆柱形聚乙烯填料作为MBBR运行,填料填充率分别为20%、30%,一级A、一级O出水口设有格栅防止填料流失,除一级A/O外其余按活性污泥法运行。MBR采用中空纤维膜组件。

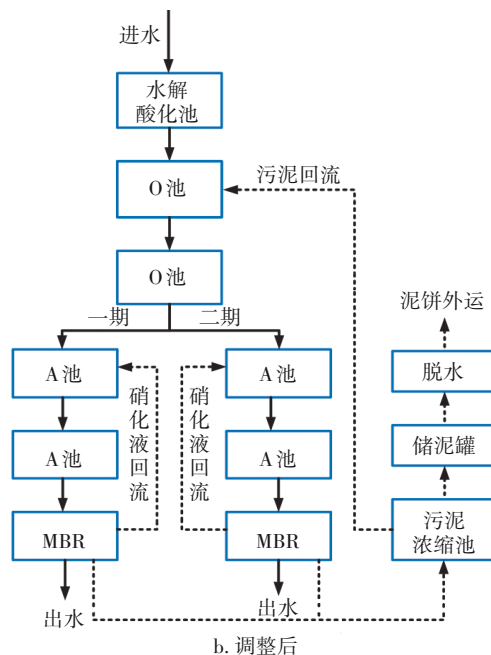
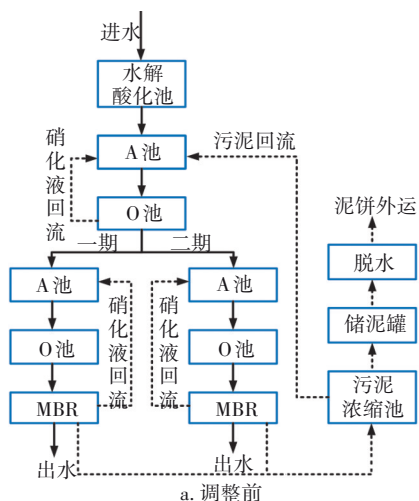


图1 电镀废水生物处理系统工艺调整前、后对比

Fig.1 Comparison of biological treatment system for electroplating wastewater before and after adjustment

系统工艺调整前后主要构筑物参数如表2所示。

表2 生物处理系统主要构筑物参数

Tab.2 Design parameters of main structures of biological treatment system

项 目	DO/(mg·L <sup>-1</sup> )	有效容 积/m <sup>3</sup>	设计产水量水力 停留时间/h
水解酸化池	<0.1	2 120	5.7
一级A→O	<0.5 → 2~3	1 558	4.2
一级O	3~4	2 025	5.4
二级A(一期)	<0.3	1 760	7.0
二级O(一期)→A	3~4 → <0.3	1 152	4.6
MBR(一期)	5~7	863	3.5
二级A(二期)	<0.3	710	5.7
二级O(二期)→A	3~4 → <0.3	360	2.9
MBR(二期)	5~7	478	3.8

2 存在的问题及优化思路

2021年1、2月电镀废水生物处理系统COD和氨氮运行数据见图2。

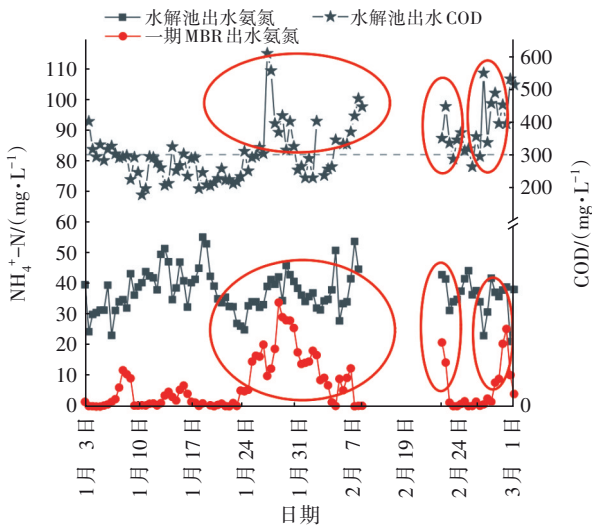


图2 电镀废水生物处理系统COD、氨氮运行数据

Fig.2 Operation data of COD and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N of biological treatment system for electroplating wastewater

从图2可以看出,当水解酸化池出水COD>350 mg/L时系统硝化效果受到明显抑制,造成MBR出水氨氮超标。生物处理系统出水氨氮超标需要在后续保障线进行化学处理以确保出水达标,这将导致处理成本增加。两级A/O工艺在处理水质稳定的电镀废水或模拟废水时有较好的处理效果,Yan等<sup>[3]</sup>在实验室规模的两级A/O法处理模拟电镀废水中获得97%的氨氮去除率,出水氨氮稳定在0.49 mg/L。然而实际电镀废水中污染物成分复杂,存在许多抑制硝化反应的有机污染物,从而造成系统硝化效果

波动甚至崩溃<sup>[4]</sup>。

该工程项目在两级A/O进水COD较高时会严重影响硝化效果,主要是经过物化处理和水解酸化后部分COD难以被反硝化利用,造成在水解酸化池和一级A池都未能有效去除的COD在进入一级O后还会对硝化菌活性造成抑制,主要表现在两个方面:①有机物氧化会与氨氮氧化形成竞争,活性污泥中硝化细菌的氧气摄取能力与异养菌相比不具有优势,即在一级O段氨氮还没有开始氧化或者没有氧化完全就转入二级缺氧段,这对氨氮的氧化过程极为不利。②废水中一些惰性有机物对硝化菌有一定的毒性,但此类有机物能被好氧异养菌逐渐氧化分解去除,如邻苯甲酰磺酰亚胺钠(光亮剂)、十二烷基苯磺酸钠(表面活性剂)、辛基酚聚氧乙烯醚(乳化剂)、石蜡(油脂)等<sup>[5]</sup>。因此原设计中一级A利用进水COD进行反硝化节省碳源的优势便不复存在,还会造成额外的回流能耗。

该工艺优化可分为三个阶段,如表3所示。

表3 生物处理系统工艺调试

Tab.3 Commissioning of biological treatment system

项 目	调整内容	HRT(缺氧/ 好氧)/h
第一阶段 (3月1日—4月1日)	原设计A/O/A/O硝化效果不稳定	11.2/13.5(一期) 9.9/12.1(二期)
第二阶段 (4月1日—5月5日)	4月1日前置A接入曝气,系统工艺由A/O/A/O变为O/O/A/O	7/17.7(一期) 5.7/16.3(二期)
第三阶段 (5月5日—5月30日)	5月5日一、二期二级O池停止曝气变为缺氧池,系统工艺变为O/O/A/A,调试完成	11.6/13.1(一期) 8.6/13.4(二期)

注: ①系统缺/好氧的时间计算扣除了水解酸化池的HRT, MBR的HRT计入好氧时间。②为方便说明,调整过程中各池体文字指代仍使用原设计中一级A/O、二级A/O的顺序,即“一级A”始终代指原设计中的一级A池,具体为缺氧还是好氧池要看调试阶段进程。

针对以上对硝化效果波动的原因分析,采用如下优化方法改善氨氮的氧化效率,即将一级A接入曝气,通过好氧菌快速将COD在一级A池消耗掉,使一级O池的硝化功能得以恢复。因一级A/O投加有聚乙烯圆柱形蜂窝填料,更适合硝化菌这种世代周期较长的菌种富集,因此生化处理工艺从A/O/A/O逐步调整为O/O/A/A后,虽然生化系统总的好氧停

留时间变化不大,但好氧下的泥膜混合系统提高了硝化效率,实现了对电镀废水的稳定生物处理。

### 3 优化运行后的脱氮效果

#### 3.1 优化运行后污染物指标变化

##### 3.1.1 氨氮

优化运行后各阶段出水氨氮浓度及去除率如图3所示。

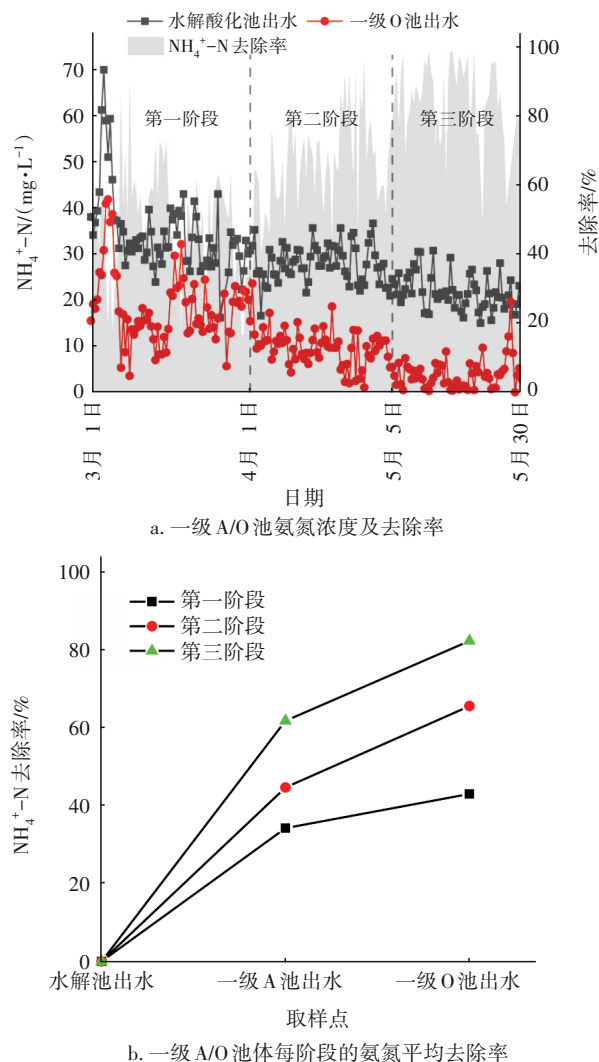


图3 优化运行后各阶段出水氨氮浓度及去除率

Fig.3 Effluent ammonia nitrogen concentration and removal rate in each stage after optimized operation

由图3可以看出,一级O出水氨氮浓度随着工艺优化而逐渐降低。因现场进水水质波动较大,故取每个阶段的平均氨氮去除率更能直观看出硝化效果的恢复。以水解酸化池出水为两级A/O进水,第一阶段一级A/O工艺对氨氮的去除率平均为43%,2021年4月1日后优化为O/O/A/O逐步恢复其

硝化功能,在第二、第三阶段氨氮去除率分别上升至65%和82%,第三阶段部分一级O出水氨氮甚至未检出,表明工艺优化取得了一定的效果。一级A/O池出现这种变化趋势的原因,一方面是一级A接入曝气后消除或减弱了一级O进水COD的波动,为硝化菌自养利用氧气创造了条件;另一方面一级A/O池中有20%~30%填充率的填料,硝化菌在经过第二阶段一个月左右的富集后,第三阶段的去除率进一步提高。

MBR作为泥水分离器取代沉淀池的作用,并且MBR需要大量的曝气来控制膜污染速度<sup>[6]</sup>,这也造成了MBR内污泥浓度和溶解氧较高。该项目一期和二期MBR池DO浓度维持在5~7 mg/L,MLSS维持在10 000~13 000 mg/L,故MBR既实现了泥水分离还去除了废水中剩余的氨氮,作为生物法去除氨氮的最后一条防线保障了出水氨氮达标(见图4)。

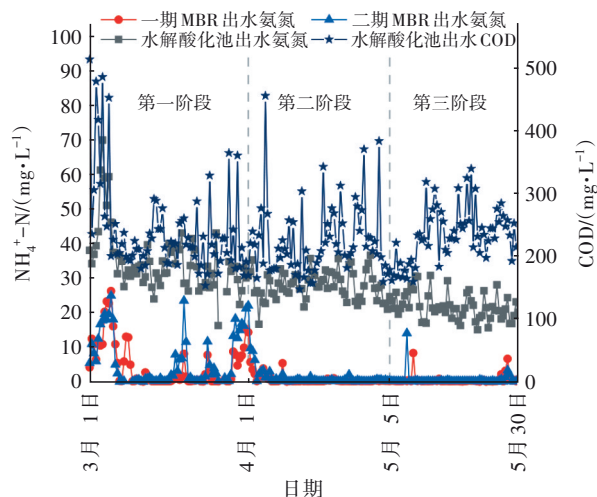


图4 水解酸化池出水氨氮、COD及一、二期MBR出水氨氮

Fig.4 Ammonia nitrogen and COD of effluent from hydrolytic acidification tank and effluent ammonia nitrogen from MBR in first and second stage project

一、二期氨氮去除率基本同步。第二阶段在4月1日将一级A池变为曝气池后减轻了MBR的氨氮负荷,且此阶段二级O还未停止曝气,好氧水力停留时间高达17 h左右,所以MBR出水氨氮很快稳定在1 mg/L以下,可以看出系统此时硝化能力出现富余。第三阶段5月5日前后将二级O池停止曝气后,系统好氧水力停留时间降为13 h左右,但此阶段一、二期MBR出水氨氮依然较为稳定,也侧面印证了第二阶段硝化能力出现富余的结论。第三阶段一、二期的平均出水氨氮为0.53、0.51 mg/L,平均去



除率分别达到97.56%和97.65%。从图4可以看出,第二、三阶段多次较高COD冲击皆未对系统氨氮去除率产生明显影响。

### 3.1.2 硝酸盐氮

当系统出水氨氮达标后,硝酸盐氮是总氮超标的主要原因。与氨氮不同的是硝酸盐氮在碳源充足的情况下可以短时间内通过反硝化去除,且反硝化菌世代周期较短,在水中较易富集。

一期、二期 MBR 出水的硝酸盐氮变化如图5所示。

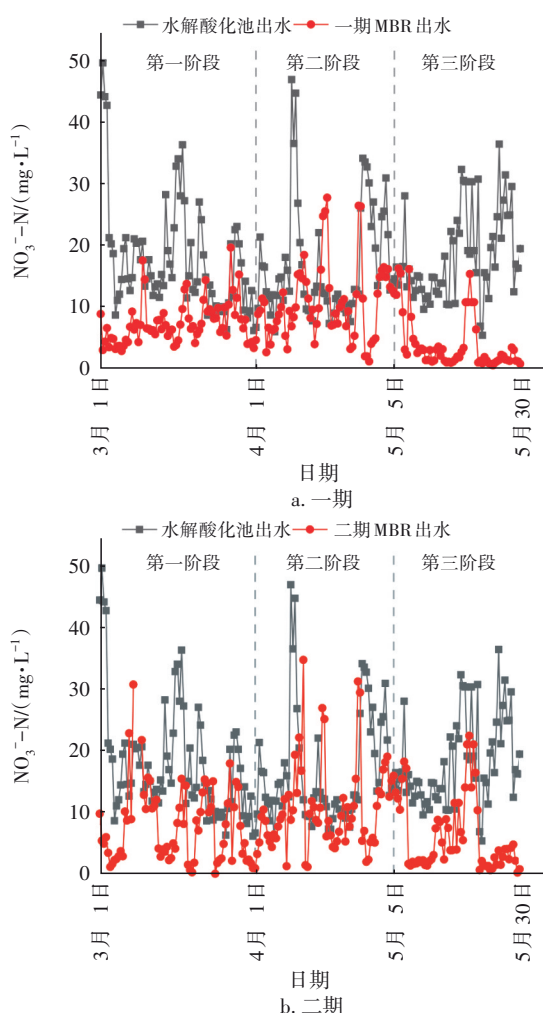


图5 一期、二期 MBR 出水的硝酸盐氮变化

Fig.5 Change of nitrate nitrogen in effluent of MBR in first and second stage project

如图5所示,由于在第二阶段一级A/O池膜填料上的硝化菌逐渐富集,随着硝化效果的逐渐增强,后续一、二期二级A/O的硝酸盐氮负荷也逐渐增加,造成出水硝酸盐氮浓度有逐渐升高的趋势。另

外,第二阶段 MBR 出水氨氮浓度基本稳定在1 mg/L以下,故二级O池的硝化功能溢出。于是在5月5日将一、二期的二级O池变为缺氧A池后,出水硝酸盐氮明显降低,一期的第一、二、三阶段硝酸盐氮平均去除率分别为59.1%、37.9%、77.1%,二期的第一、二、三阶段硝酸盐氮平均去除率分别为56.3%、38.0%、64.2%。

可以看出,4月1日的调整在提升硝化效果的同时,因系统反硝化能力的降低而造成硝酸盐氮去除率降低,随着5月5日将一、二期的二级O池停止曝气改为A池,对硝酸盐氮的去除率明显提升,且出水硝酸盐氮于5月下旬趋于稳定。

### 3.1.3 TN

出水TN较高的原因主要有2个:一方面是出水硝酸盐氮过高,另一方面是出水中含有难降解含氮有机物,如芳香类化合物等在生物处理系统较短的水力停留时间内难以完全去除<sup>[7]</sup>。MBR出水硝酸盐氮和总氮趋势保持一致(见图5、6),说明反硝化不够彻底,原因有以下3点:①碳源投加量不够,因为一级A/O硝化效果加强,产生了更多的硝酸盐氮,而由于采用人工投加,投加量增加不及时造成反硝化碳源不充足。②碳源投加点单一,造成碳源反硝化利用率不高,一期二级A/O共8个池体,调整为A/A后碳源投加点仍为前3个池体,从而容易造成来水硝酸盐氮、亚硝酸盐氮过高时后续池体反硝化碳源不足。③池体存在部分短流。

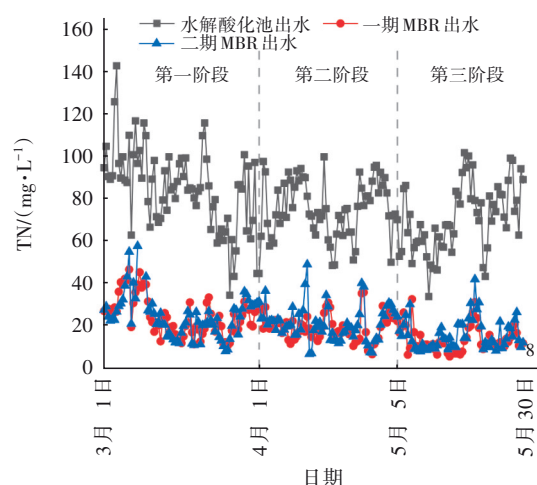


图6 水解酸化池出水及一、二期 MBR 出水 TN

Fig.6 TN concentration of effluent from hydrolytic acidification tank and MBR in first and second stage project

如图6所示,一期第一、二、三阶段TN的平均去除率分别为71.4%、73.7%、80.5%,二期第一、二、三阶段TN的平均去除率分别为71.7%、71.3%、77.3%,一、二期处理效果基本同步。一、二期第一、二阶段TN去除率没有明显提升的原因是第二阶段虽然氨氮的去除率提高了,但氨氮转化为硝酸盐氮并没有完成脱氮。5月下旬在出水氨氮、硝酸盐氮均在1 mg/L以下时,仍有8 mg/L左右的TN,推测是电镀废水中难降解的含氮有机物,主要是此类含氮有机化合物在较短的好氧时间内难以完全去除,类似水质的研究表明需较长好氧时间(12.6 h以上)才能有效去除<sup>[7]</sup>,而本工程中好氧时间为13 h左右,没有超出类似经验值太多,所以去除不完全。

对于此类TN过高的情况,采用在MBR出水后接保障处理线开启芬顿法来降低TN,保证出水达标<sup>[8]</sup>。

### 3.2 调试后各污染物沿程变化

一般工业园区由于前端企业数量多,工艺复杂而造成日常废水水质波动大。该电镀废水处理工程实例也存在同样问题,故调试完成后通过全流程测样来评估系统的处理能力是否具备一定的抗冲击负荷能力。

调试完成后6月8日各主要指标沿工艺流程变化情况如图7所示。

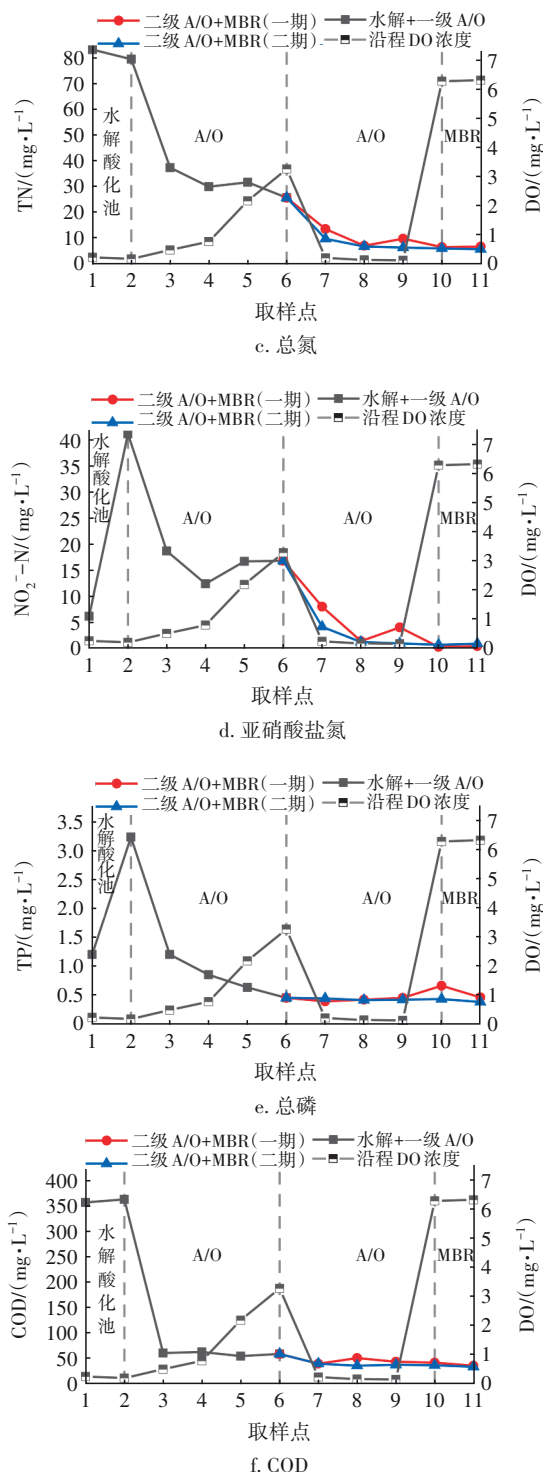
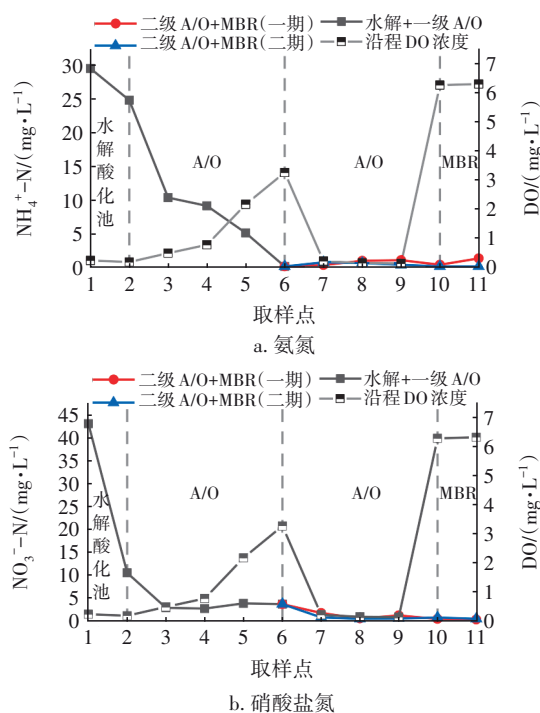


图7 主要污染物指标的工艺沿程浓度变化

Fig.7 Concentration variation of main pollutant indexes along the process

① 氨氮:一级A/O工艺的氨氮去除率为99.5%(以水解酸化池出水作为进水计算),硝化能力溢出,在水量较少时可以减少曝气量以节省能耗。

② 亚硝酸盐氮、硝酸盐氮:硝酸盐氮在水解酸化池因部分缺氧环境转化为亚硝酸盐氮,又因为一级A/O池为MBBR,此段也发生了部分同步硝化反硝化,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮有少量去除<sup>[9]</sup>。之后在二级A池中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮已经完成大部分去除,后半段反硝化能力溢出,故在水量较少时可以减少碳源投加,节约成本。

③ 总氮、COD、总磷:出水达标且具备一定处理能力的富余,可有效应对进水水质波动。

总之,工艺优化运行后生物处理系统可以抵抗一定范围内的进水水质波动,满足日常处理达标需求。

#### 4 结论

① 采用两级A/O工艺处理电镀废水,在生化池投加填料,有利于硝化菌的生物量生长富集,提升系统硝化能力。

② 在COD波动较大且较难降解的进水条件下,可调整生化处理两级A/O工艺为O/O/A/A运行模式来提升处理效果。

③ 运行优化后整个生物处理系统一、二期的氨氮平均去除率分别达到97.56%、97.65%;一、二期总氮的平均去除率由最初的71.4%、71.7%分别提升至调试完成后的80.5%、77.3%。

#### 参考文献:

- [1] 崔洪升,李大利. 综合电镀废水处理技术的试验研究[J]. 中国给水排水,2015,31(9): 100-103.  
CUI Hongsheng, LI Dali. Experimental study on comprehensive electroplating wastewater treatment technology [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(9): 100-103(in Chinese).
- [2] 许入义,李孟,谭斌,等. 电镀工业园区废水处理工艺改造[J]. 中国给水排水,2019,35(14): 101-104.  
XU Ruyi, LI Meng, TAN Bin, *et al.* Process reconstruction and optimization design of electroplating wastewater containing complex heavy metals [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(14): 101-104 (in Chinese).
- [3] YAN X M, ZHU C Y, HUANG B, *et al.* Enhanced nitrogen removal from electroplating tail wastewater through two-staged anoxic-oxic (A/O) process [J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 157-164.

- [4] 邓敬轩,黄振兴,单晓红,等. 电路板生产废水硝化系统波动解析及生物增效应用[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1488-1494.  
DENG Jingxuan, HUANG Zhenxing, SHAN Xiaohong, *et al.* Wastewater treatment and the corresponding biological synergism application [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1488-1494 (in Chinese).
- [5] 王琼. 电镀废水中重金属对H/A/O-MBR污染去除效能影响及生物强化研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.  
WANG Qiong. Effects of Heavy Metals in Electroplating Wastewater on the Performance of H/A/O-MBR and Its Bioaugmentation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020(in Chinese).
- [6] 陈鹏,张绍青,张立秋,等. MBR中膜污染表征手段的研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 25-33.  
CHEN Peng, ZHANG Shaoqing, ZHANG Liqiu, *et al.* Research progress on characterization of membrane fouling in membrane bioreactors [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 25-33(in Chinese).
- [7] GAO J S, DUAN C S, HUANG X, *et al.* The tolerance of anoxic-oxic (A/O) process for the changing of refractory organics in electroplating wastewater: performance, optimization and microbial characteristics [J]. Processes, 2021, 9(6): 2-14.
- [8] PANI N, TEJANI V, ANANTHA-SINGH T S, *et al.* Simultaneous removal of COD and ammoniacal nitrogen from dye intermediate manufacturing industrial wastewater using Fenton oxidation method [J]. Applied Water Science, 2020. DOI:10.1007/s13201-020-1151-1.
- [9] 侯韦竹,丁晶,赵庆良,等. 水解/MBR组合工艺处理电镀废水的效能[J]. 中国给水排水, 2016, 32(11): 11-15.  
HOU Weizhu, DING Jing, ZHAO Qingliang, *et al.* Efficiency of combined process of anaerobic hydrolysis and MBR for electroplating wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(11): 11-15 (in Chinese).

作者简介:杨萧帆(1997-),男,河南周口人,硕士研究生,主要研究方向为污水生物处理技术。

E-mail: yxfanjiayou@163.com

收稿日期:2022-04-12

修回日期:2022-04-28

(编辑:衣春敏)