

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.09.014

# 养鸭废水处理全流程及资源回收小试研究

张芳芳<sup>1</sup>, 李红岩<sup>2</sup>, 谢红伟<sup>1</sup>, 刘改革<sup>1</sup>, 李相昆<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401; 2. 中交煤气热力研究设计院有限公司, 辽宁 沈阳 110026)

**摘要:** 以山东省某养鸭场生产废水为研究对象,该废水SCOD浓度平均值约为60 000 mg/L,氨氮浓度平均值约为4 000 mg/L,总磷浓度平均值约为1 300 mg/L,原水B/C值为0.134,废水可生化性比较差,难以采用常规生物工艺进行处理。针对废水特征,采用混凝沉淀—Fenton氧化—吹脱—CSTR—两级SBR组合工艺对其进行处理,同时对处理过程中产生的氨氮和沼气进行资源回收。结果表明,在最佳运行条件下,该组合工艺出水SCOD、氨氮、总磷、BOD<sub>5</sub>的平均浓度分别为353、28、6和83 mg/L,均达到了《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596—2001)的要求。氨氮回收率可达95.8%,并能够回收厌氧过程中产生的沼气,其中CH<sub>4</sub>含量为58.9%。

**关键词:** 养鸭废水; 全流程; Fenton氧化; 可生化性; 资源回收

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)09-0091-06

## Whole Process of Duck Breeding Wastewater Treatment and Resource Recovery in Bench-scale Test

ZHANG Fang-fang<sup>1</sup>, LI Hong-yan<sup>2</sup>, XIE Hong-wei<sup>1</sup>, LIU Gai-ge<sup>1</sup>, LI Xiang-kun<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. CCCC Gas Thermal Power Research and Design Institute Co. Ltd., Shenyang 110026, China)

**Abstract:** The average concentrations of SCOD, ammonia nitrogen and total phosphorus in the wastewater from a duck farm in Shandong Province were about 60 000 mg/L, 4 000 mg/L and 1 300 mg/L. The bio-degradability of the wastewater was poor because of low B/C ratio (0.134), and it was difficult to be treated with conventional biological processes. According to the characteristics of the wastewater, the combined process of coagulation-precipitation, Fenton oxidation, stripping, CSTR and two-stage SBR was employed to treat the wastewater. In addition, the ammonia nitrogen and biogas generated in the treatment process were recovered. Under the optimal operating conditions, the average SCOD, ammonia nitrogen, total phosphorus and BOD<sub>5</sub> in the effluent from the combined process were 353 mg/L, 28 mg/L, 6 mg/L and 83 mg/L, respectively, which all met the limits specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Livestock and Poultry Breeding* (GB 18596-2001). The recovery rate of ammonia nitrogen reached 95.8%, and the biogas produced in the anaerobic process could be recovered, in which the content of CH<sub>4</sub> was 58.9%.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978233); 中国博士后基金资助项目(2020M680844)

通信作者: 李相昆 E-mail: xkli312@163.com

**Key words:** duck breeding wastewater; whole process; Fenton oxidation; bio-degradability; resource recovery

畜禽养殖废水主要含有畜禽尿液、残余的粪便、饲料残渣等污染物质,常被称作第三严重污染源。针对畜禽养殖废水高COD、高SS、高氨氮的“三高”特点,生物法因其处理效果好、无二次污染等优点,得到了科研人员的广泛认可<sup>[1]</sup>。厌氧生物处理工艺能够承受较高的有机负荷,好氧工艺能够实现对有机物、氮、磷等的同步去除,通常将好氧处理工艺置于厌氧反应器后处理畜禽养殖废水,使出水达标排放<sup>[2-3]</sup>。其中,完全混合式厌氧反应器(CSTR)因其设备简单、物料分布均匀而增加了物料与微生物接触的机会,被广泛应用于养殖废弃物厌氧消化过程中<sup>[4]</sup>;序批式活性污泥法(SBR)处理工艺因其耐负荷能力强,常被用于厌氧出水的后续处理<sup>[5]</sup>。但由于畜禽养殖废水高有机负荷和高氨氮的特点,直接采用生物工艺处理极易造成酸化和氨氮抑制等问题,针对上述问题,多采用物化方法进行预处理,以减轻废水对后续生物单元的冲击和提高废水的可生化性<sup>[6-7]</sup>。研究表明<sup>[7-8]</sup>,混凝法被广泛应用于畜禽养殖废水的处理,其能够对该类废水起到很好的预处理效果。Fenton氧化法既可有效去除畜禽养殖废水中的宏观污染物,如COD和色度等,也可有效去除微观污染物,如抗生素和重金属等,降低废水毒性,并提高可生化性<sup>[9]</sup>。吹脱法对于高氨氮废水中氨氮的去除表现出很大的优势,并且可回收氨氮,实现废水的资源回收利用<sup>[10-11]</sup>。

养鸭废水作为典型的畜禽养殖废水,处理难度较大。笔者通过分析养鸭废水的特性,提出了混凝沉淀—Fenton氧化—吹脱—CSTR—两级SBR组合工艺对其进行处理,并对运行条件进行了优化。长期运行结果表明,经该组合工艺处理后,出水水质达到了《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596—2001)的要求,这为高浓度畜禽养殖废水处理提供了参考和依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 养鸭废水的来源和水质

实验所用养鸭废水取自山东省某养鸭场,该养鸭场的废水规模约为100 m<sup>3</sup>/d,鸭子粪尿和冲洗水一起排放,鸭饲料和鸭粪中含有大量的有机物、氮、

磷等,饲料中仅有不足50%的有机物和氮磷营养盐可以被鸭子利用,而未被利用的将随着鸭粪冲洗过程进入废水中。养鸭废水呈黄褐色,具有刺鼻的臭味,其水质情况和排放标准见表1,检测方法参照《水和废水监测分析方法》(第4版)中的相关方法。

表1 养鸭废水水质情况和排放标准

Tab.1 Quality of duck breeding wastewater and discharge standards

项 目	养鸭废水浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	排放标准/ (mg·L <sup>-1</sup> )	检测方法
SCOD	60 000±2 000	400	重铬酸钾法
氨氮	4 000±200	80	纳氏试剂比色法
总磷	1 300±50	8.0	钼蓝比色法
BOD <sub>5</sub>	8 000±100	150	稀释与接种法
SS	6 000±1 000	200	重量法
VSS	2 300±200	—	重量法

### 1.2 工艺流程及实验装置

养鸭废水经过混凝沉淀—Fenton氧化—吹脱预处理后,进入CSTR反应器,累积的厌氧出水进入SBR反应器。工艺流程如图1所示。

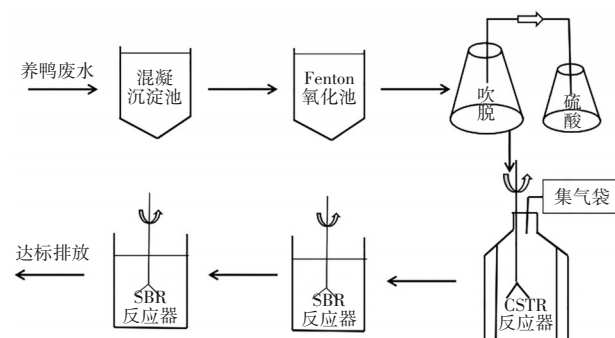


图1 养鸭废水处理流程

Fig.1 Flow chart of duck breeding wastewater treatment process

CSTR反应器和SBR反应器主体均为有机玻璃材质。CSTR反应器总体积为2.5 L,有效体积为1.5 L,采用恒温摇床保持温度为(35±2)℃,pH控制在7.5~8.5。SBR反应器总体积为1 L,有效体积为0.5 L,每天运行3个周期,每个周期8 h,其中进水0.5 h、缺氧2 h(包括进水0.5 h)、曝气5 h、沉淀0.5 h、排水0.5 h。吹脱出的氨氮采用装有稀硫酸的锥形瓶进行回收,厌氧产生的沼气采用集气袋进行回

收。CSTR反应器每天处理养鸭废水50 mL,出水在4℃环境下保存待用。厌氧实验稳定运行后期,启动SBR反应器,每天处理养鸭废水600 mL,其中一部分进水来自于保存的CSTR反应器出水,一部分采用原水进行配制。

### 1.3 污泥接种

接种污泥均取自天津市北仓污水处理厂。CSTR反应器接种污泥采用厌氧段污泥,占反应器有效体积的1/3;SBR反应器接种污泥采用二沉池污泥,MLSS为 $(20\,000\pm100)$  mg/L,MLVSS为 $(11\,500\pm100)$  mg/L,MLVSS/MLSS为0.575,占反应器有效体积的1/2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝沉淀—Fenton氧化—吹脱预处理分析

混凝沉淀单元:采用NaOH调节pH,以三氯化铁作为混凝剂,聚丙烯酰胺作为助凝剂。控制pH=8、三氯化铁投加量为80 mg/L、聚丙烯酰胺投加量为6 mg/L。实验结果表明,混凝阶段对SCOD、氨氮、总磷的去除率分别为10%、7.7%和87.9%。

Fenton氧化单元:采用HCl调节pH。控制pH=3、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量为30 mmol/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的投加比为2:1。实验结果表明,Fenton氧化阶段对SCOD、氨氮、总磷的去除率分别为15.5%、14.2%和18.5%,并且能够去除47.9%的色度。

吹脱预处理单元:有研究表明<sup>[12]</sup>,当氨氮浓度低于550 mg/L时将不会对厌氧消化反应产生抑制作用。吹脱反应为吸热可逆反应,提高pH和温度均可有效提高氨氮去除率。控制pH=11、反应温度为45℃、吹脱时间为120 min、气液比为1 600,可去除87%的氨氮。采用1.84 mol/L的稀硫酸对吹脱出的氨气进行回收,氨氮回收率可以达到95.8%。

### 2.2 厌氧CSTR单元分析

#### 2.2.1 SRT对SCOD去除效果的影响

控制反应器内pH为7.5~8.5,厌氧容积负荷(SCOD)为 $0.33\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ,污泥停留时间(SRT)分别为45、30、20 d,考察SRT对SCOD去除效果的影响,结果如图2所示。可以看出,随着反应器的运行,对SCOD的去除效果最终趋于稳定。分析原因,为了保证固定的SRT,厌氧系统每天都要排出一定体积的生物量,当排出量大于微生物增长量时,对SCOD的去除效果就会随着时间的延长而下降;当排出量与微生物增长量持平时,去除效果趋于稳

定。稳定运行期间,当SRT为30 d时,CSTR反应器对SCOD的去除率较高,可稳定在59%左右,且与SRT为45 d相比,既提高了去除速率又改善了去除效果。当SRT由30 d变为20 d时,SCOD去除率明显下降。实验结果表明,过短的SRT由于导致生物量减少,造成了出水水质下降。后期反应器均在SRT为30 d的条件下连续运行。

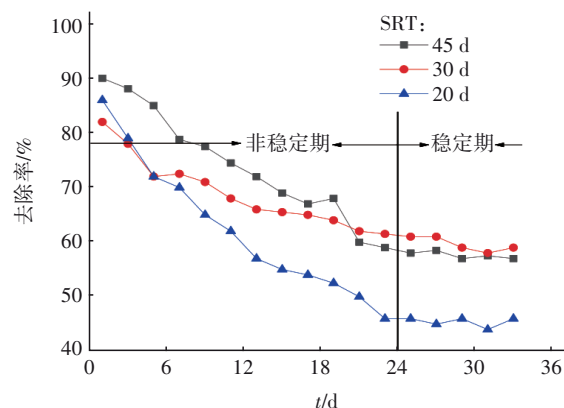


图2 SRT对SCOD去除效果的影响

Fig.2 Influence of SRT on SCOD removal

#### 2.2.2 厌氧容积负荷对SCOD去除效果的影响

改变厌氧容积负荷(SCOD)分别为0.33、0.66、1.32  $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ,考察容积负荷对SCOD去除效果的影响,结果如图3所示。

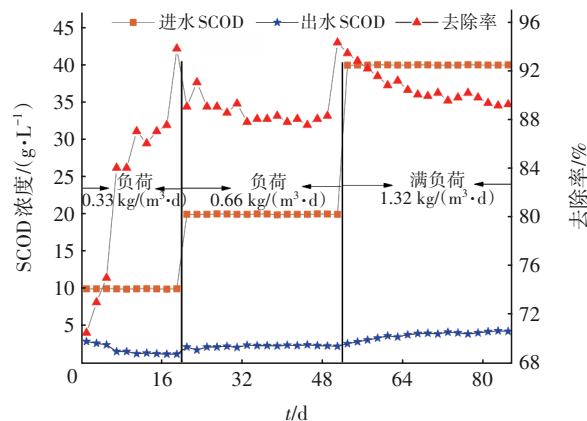


图3 容积负荷对SCOD去除效果的影响

Fig.3 Influence of volume load on SCOD removal

由图3可知,随着容积负荷的不断升高,SCOD去除率先上升后下降,最终趋于平缓。总体而言,当容积负荷为 $1.32\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,SCOD去除率最高,平均值在89.7%左右。这可能是因为低容积负荷条件下,进入反应器的有机物较少,无法满足反应器中微生物的生长需要;当负荷升高后,进入反

反应器的有机物增多,为微生物的生长提供了较为充足的营养物质,促进了微生物的生长繁殖,同时也实现了微生物对废水中有机物质的去除,提高了出水水质。结合预处理后水质情况,实验后期CSTR反应器容积负荷基本维持在 $1.32 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右运行。对厌氧过程中收集的沼气进行成分分析发现,主要为 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ ,其中 $\text{CH}_4$ 含量最高,占58.9%, $\text{CO}_2$ 含量占13.5%, $\text{H}_2$ 含量占5.3%, $\text{N}_2$ 含量占7.8%。

## 2.3 好氧SBR单元分析

### 2.3.1 一级SBR去除SCOD的效果

CSTR厌氧处理单元虽对养鸭废水达到了良好的处理效果,但出水水质达不到排放标准,所以将厌氧出水采用SBR好氧工艺进行处理。一级SBR对废水SCOD的去除效果如图4所示。可以看出,第一阶段(0~6 d)为反应器适应期,此时好氧微生物不断繁殖增长,去除率不断上升,然后进入稳定期,去除率在81.5%左右波动。随后各阶段,随着负荷的不断升高,进水SCOD浓度也不断升高,由于进入水中的有机物增多,微生物不能及时将其分解,造成出水SCOD浓度也随之有所上升,去除率下降,最终趋于稳定。第三~五阶段中SCOD去除率最后分别达到78.2%、75.9%、80.6%。最后,进入稳定运行阶段,SCOD去除率约为80.6%,出水SCOD浓度为778 mg/L。

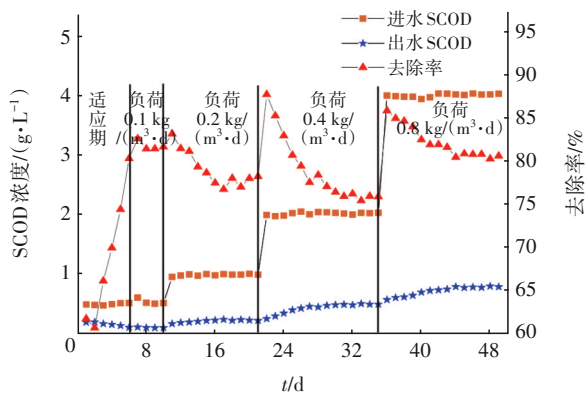


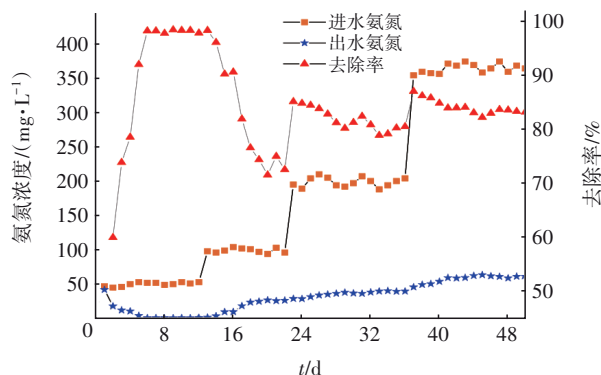
图4 一级SBR对SCOD的去除效果

Fig.4 Removal effect of SCOD by the first-stage SBR process

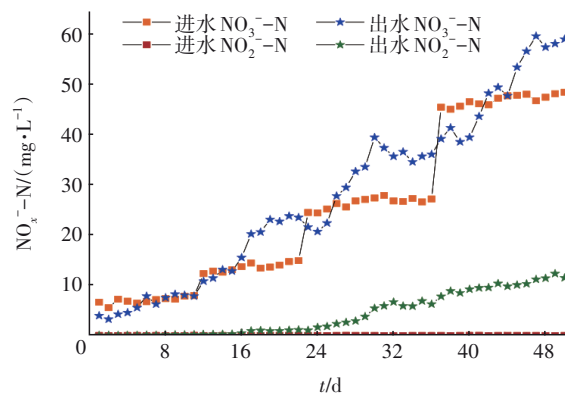
### 2.3.2 一级SBR脱氮除磷的效果

一级SBR脱氮除磷效果如图5所示。由图5(a)可以看出,适应期进水氨氮浓度平均为45 mg/L,氨氮去除率不断上升,并最终趋于稳定,在98.4%左

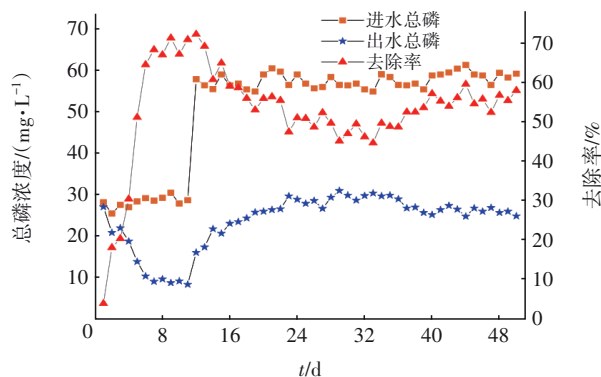
右波动。而后,随着进水氨氮浓度的不断升高,第12~36天氨氮去除率呈先下降后上升并最终趋于稳定的变化趋势。当进水氨氮浓度平均为364 mg/L时,去除率最终稳定在83.2%左右。



a. 氨氮的变化



b.  $\text{NO}_x\text{-N}$ 的变化



c. 总磷的变化

图5 一级SBR脱氮除磷效果

Fig.5 Removal effect of nitrogen and phosphorus by the first-stage SBR process

图5(b)显示,进水硝态氮浓度不断升高,由于硝化细菌的硝化作用,进水稳定后出水中硝态氮和亚硝态氮浓度明显高于进水。由图5(c)可以看出,适应期进水总磷浓度平均为28.3 mg/L,总磷去除率不断升高,并最终稳定在67.1%左右。12 d之后随



着进水总磷浓度的升高,去除率呈先下降后上升并最终趋于稳定的变化趋势,当进水总磷浓度平均为59.1 mg/L时,去除率最终稳定在58%左右。

### 2.3.3 二级SBR的运行效果

虽然一级SBR的处理效果较好,但是出水水质仍不能达标排放,所以继续采用二级SBR进行处理。经过二级SBR处理后,SCOD去除率为54.6%,氨氮去除率为75%,总磷去除率为68.7%,BOD<sub>5</sub>去除率为68.7%,出水水质得到了进一步提升。

### 2.4 各工艺单元进出水水质

各工艺单元进出水水质情况见表2。可以看出,经过前期预处理,对SCOD、氨氮、总磷的去除率分别为25.3%、89.7%和98.8%,废水可生化性得到了明显提高。预处理后的废水经过CSTR厌氧处理后,SCOD去除率达到了91.2%。经过两级SBR处理后,对SCOD、氨氮、总磷、BOD<sub>5</sub>的去除率分别为91.1%、92.3%、91.3%、94.6%,出水水质得到了明显改善。

表2 各工艺单元水质情况

Tab.2 Water quality of each treatment unit

项 目	SCOD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氨氮/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总磷/ (mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	B/C 值
原水	60 000	4 000	1 300	8 000	0.134
混凝沉淀	53 995	3 694	157	8 918	0.165
Fenton 氧化	45 625	3 168	128	19 846	0.435
吹脱	44 830	412	15	22 354	0.498
CSTR	3 949	363	69	1 528	0.387
一级SBR	778	61	24	265	0.340
二级SBR	353	28	6	83	0.235

长期实验结果表明,养鸭废水经过混凝沉淀—Fenton氧化—吹脱—CSTR—两级SBR处理后,出水SCOD平均浓度为353 mg/L,出水氨氮平均浓度为28 mg/L,出水总磷平均浓度为6 mg/L,出水BOD<sub>5</sub>平均浓度为83 mg/L,达到了《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596—2001)要求,并已接近《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)中旱作对水质指标的要求。事实上,在此工艺基础上,进行相应参数调整,或者进行相应深度处理,出水水质可以达到更高标准。

### 2.5 药剂费分析

实验室阶段运行成本主要包括电费和药剂费,但小试装置无法准确估算用电量,因此只分析处理

过程中的药剂费。工业用三氯化铁为2.75元/kg,投加量为0.08 kg/m<sup>3</sup>;聚丙烯酰胺为6.50元/kg,投加量为0.006 kg/m<sup>3</sup>;30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为0.60元/L,投加量为3 L/m<sup>3</sup>;硫酸亚铁为0.08元/kg,投加量为2.28 kg/m<sup>3</sup>;氢氧化钠为2.28元/kg,投加量为0.4 kg/m<sup>3</sup>;盐酸为0.30元/L,投加量为0.5 L/m<sup>3</sup>;组合工艺药剂费用估算为3.30元/m<sup>3</sup>。

## 3 结论

① 养鸭废水经过混凝沉淀—Fenton氧化—吹脱预处理后,废水中SCOD、氨氮和总磷的浓度分别降低了25.3%、89.7%和98.8%。同时,BOD<sub>5</sub>浓度升高到了22 354 mg/L, B/C值由0.134提高到0.498,废水可生化性得到了明显改善,并对吹脱阶段吹脱出的氨氮达到了90%以上的回收率。

② CSTR工艺中,厌氧温度为37℃、SRT为30 d、容积负荷为1.32 kg/(m<sup>3</sup>·d),对SCOD的去除率为89.7%,并可回收厌氧过程中产生的沼气,CSTR单元对养鸭废水具有良好的处理效果。

③ 两级SBR工艺中,缺氧搅拌2 h、曝气运行5 h、静置30 min,出水SCOD平均浓度为353 mg/L,出水氨氮平均浓度为28 mg/L,出水总磷平均浓度为6 mg/L,出水BOD<sub>5</sub>平均浓度为83 mg/L,满足《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596—2001)要求,并已接近《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)中旱作对水质指标的要求。

### 参考文献:

- [1] AZIZ A, BASHEER F, SENGAR A, *et al.* Biological wastewater treatment (anaerobic-aerobic) technologies for safe discharge of treated slaughterhouse and meat processing wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 681-708.
  - [2] GONZALEZ-TINEO P A, DURAN-HINOJASN U, DELGADILLO-MIRQUEZ L R, *et al.* Performance improvement of an integrated anaerobic-aerobic hybrid reactor for the treatment of swine wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 34: 101164.
  - [3] 王刚,海热提,王晓慧,等. UASB/SBBR处理禽畜养殖废水的启动和稳定运行[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(9): 21-26.
- WANG Gang, HAI Reti, WANG Xiaohui, *et al.* Start-up and steady operation of UASB/SBBR for treating high strength livestock wastewater [J]. *China Water &*

- Wastewater, 2014, 30(9): 21-26(in Chinese).
- [4] 于凯. 规模养殖场CSTR发酵系统的优化及菌群分析[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- YU Kai. Optimization and Microbial Analysis of CSTR Fermentation System in Scale Farms [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019(in Chinese).
- [5] ZHANG D M, TENG Q, ZHANG D Q, *et al.* Performance and microbial community dynamics in anaerobic continuously stirred tank reactor and sequencing batch reactor (CSTR-SBR) coupled with magnesium-ammonium-phosphate (MAP) -precipitation for treating swine wastewater [J]. Bioresource Technology, 2021, 32(12): 36-43.
- [6] 于雷, 彭剑峰, 宋永会, 等. 厌氧反应器的酸化及其恢复研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(8): 1-4, 34.
- YU Lei, PENG Jianfeng, SONG Yonghui, *et al.* Research progress in the acidification of highly efficient anaerobic reactor and its recovery [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(8): 1-4, 34(in Chinese).
- [7] 张玉秀, 孟晓山, 王亚伟, 等. 畜禽废弃物厌氧消化过程的氨氮抑制及其应对措施研究进展[J]. 环境工程学报, 2018, 12(4): 985-997.
- ZHANG Yuxiu, MENG Xiaoshan, WANG Yawei, *et al.* Research progress of ammonia inhibition and counter measures during anaerobic digestion of livestock wastes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(4): 985-997(in Chinese).
- [8] ZHANG X H. The study on flocculation treating wastewater from domestic animals and poultry breeding [J]. IERI Procedia, 2014, 9: 2-7.
- [9] BEN W W, QIANG Z M, PAN X. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent [J]. Water Research, 2009, 43(17): 4392-4402.
- [10] 龚川南, 陈玉成, 黄磊. 曝气吹脱法用于牛场沼液污染物的去除[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2291-2296.
- GONG Chuannan, CHEN Yucheng, HUANG Lei. Pollutants removal characteristics by air stripping with aeration treating biogas slurry of cattle manure [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(5): 2291-2296 (in Chinese).
- [11] 张琳, 李子富, 张扬, 等. 吹脱法回收源分离尿液中氨氮的试验研究[J]. 环境工程, 2014, 32(3): 38-42.
- ZHANG Lin, LI Zifu, ZHANG Yang, *et al.* Nitrogen recovery from source-separated urine by air stripping [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(3): 38-42 (in Chinese).
- [12] 黄琳琳, 李珊珊, 刘峻峰, 等. 电催化氧化/EGSB/SBR处理养牛场废水的效能研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(23): 105-109.
- HUANG Linlin, LI Shanshan, LIU Junfeng, *et al.* Treatment of dairy cattle wastewater by combined process of electrocatalytic oxidation/EGSB/SBR [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(23): 105-109 (in Chinese).
- 
- 作者简介: 张芳芳(1995-), 女, 河北沧州人, 硕士研究生, 主要研究方向为养鸭废水处理与资源回收。
- E-mail: 2789790457@qq.com
- 收稿日期: 2021-01-04
- 修回日期: 2021-04-19

(编辑: 任莹莹)

保护生态环境就是保护生产力

改善生态环境就是发展生产力