

硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥处理 脱硫脱硝尾液试验研究

刘辉¹, 常赓², 孙宁¹

(1. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广州 510663;

2. 珠江水利委员会珠江水利科学研究院 资源与环境研究所, 广州 510611)

摘要: [目的] 以火电厂脱硫脱硝尾液模拟废水为底物, 观察研究硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥对废水处理效果及颗粒污泥变化规律。[方法] 通过改变反应器供氧条件, 在低氧条件下利用脱硫脱硝尾液中高浓度的盐度和硫酸根实现短程硝化过程, 厌氧条件下利用硫化物作为电子供体推动自养反硝化实现一体化脱氮。[结果] 反应器在适应阶段颗粒污泥出现部分轻微破裂, 颗粒化程度下降。随着实验进行, 处理效率逐步上升, 污泥颗粒化程度恢复, 在 HRT 为 10 h 条件下, 可稳定实现 90% 的总氮去除率。[结论] 颗粒污泥能够在较短时间内适应脱硫脱硝尾液, 能较好应对复杂进水环境并取得较好的处理效果。

关键词: 硫化物; 颗粒污泥; 短程硝化反硝化; 脱硫脱硝尾液

中图分类号: TM611; X703.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2020)01-0065-05

Study on Sulfide-driven Shortcut Nitrification and Denitrification Granulation Sludge Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant

LIU Hui¹, CHANG Ze², SUN Ning¹

(1. Guangdong Electric Power Design Institute of China Energy Engineering Group, Guangzhou 510663, China;

2. Institute of Resources and Environment, Pearl River Hydraulic Research Institute, Guangzhou 510611, China)

Abstract: [Introduction] Taking the simulated wastewater of desulfurization and denitrification tailings in thermal power plant as the substrate, the effect of sulfide on shortcut nitrification and denitrifying granular sludge on wastewater treatment and the variation of granular sludge are observed. [Method] By changing the oxygen supply conditions of the reactor, the shortcut nitrification process was achieved by using high concentration of salinity and sulfate in the desulfurization and denitrification tail liquid under low oxygen conditions, and the self-supporting denitrification was achieved by using sulfide as an electron donor under anaerobic conditions. [Result] During the adaptation stage, the granular sludge is broken, and the degree of granulation slightly decrease. As the experiment progressing, the removal efficiency increase, and granulation of the sludge recover. Under the condition of HRT of 10 h, the total nitrogen removal rate of 90% was stably achieved. [Conclusion] It shows that the granular sludge can adapt to the desulfurization and denitrification tail liquid in a short time, and can better cope with the complicated water inlet.

Key words: sulfide; granular sludge; short-cut nitrification and denitrification; FGD tail liquid

火电厂烟气通过前置脱硝后置碱法湿式脱硫后, 出厂尾液具有高盐度、高氨氮、低碳氮比(C/N)和存在硫酸根等特点^[1]。通过过滤、混凝、沉淀及调节 pH 值等常规物化处理方式后, 可较好除去尾液中的大部分悬浮物及重金属离子, 但剩余较高浓度的 NO_x 等污染物若未达到排放标准排放, 将引发严重的环境污染^[2-3]。香港某大型火电厂采取物

化与生化处理相结合的处理工艺, 物化处理部分采用 pH 值调节、混凝沉淀过滤等方式, 生化处理部分采用传统 A/A/O 工艺, 经过多年运行出水水质较为稳定, TSS 和 COD 的出水指标可以达到设计排放要求, 但 TN 和 NH₃-N 的去除率只有 70% 左右, 出厂水严重超标^[2]。我国有学者采用厌氧序批式反应器处理脱硫脱硝尾液, 接种氧化沟工艺兼氧段活性污泥, 成功启动厌氧氨氧化, TN 去除率和 NRR 平均高达 90% 和 0.3 kg·m⁻³·d⁻¹, 但该技术需要较长的启动时间(180 d)^[4]。现阶段在全国范围内逐

收稿日期: 2019-10-28 修回日期: 2019-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目“珠江河口硝态氮铵化-厌氧氨氧化-反硝化耦合过程驱动的氮素归趋机制研究”(51409287)

步开展烟气脱硫脱硝设备改造,相配套的尾液处理技术也面临更新换代。因此,研发出一种高效、稳定且适用于脱硫脱硝尾液处理技术不仅具有极高的研究价值,而且具备较好的市场推广前景。

颗粒污泥沉降性能较好,有利于聚合作用微生物并提供有利生长繁殖条件,对各种不同状况复杂进水条件耐受性高^[5]。近年来有学者利用活性炭诱导培育出硫化物推动短程硝化颗粒污泥,可大幅度提升处理效率及复杂环境耐受性^[6]。硫化物推动短程硝化反硝化技术能够较好地应用于处理C/N较低的火电厂脱硫脱硝尾液,总氮去除率可稳定达到90%以上,出厂水满足工业废水排放标准要求^[7-8]。

本次试验运行流程为:在接种硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥序批式反应器中,投加硫化物后,通过溶解氧控制系统,分段改变缺氧/厌氧条件。在缺氧阶段利用硫化物对亚硝酸盐氧化菌的抑制作用实现短程硝化,在厌氧阶段以硫化物为电子供体实现反硝化。

本研究通过长期观察硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥在处理脱硫脱硝尾液过程中的反应器处理效果,分析研究颗粒污泥粒径、SVI、EPS、多糖及蛋白质等变化规律、研究颗粒污泥在处理脱硫脱硝尾液中耐受性及可靠性。

1 材料及方法

1.1 材料

1.1.1 实验装置

反应器在室温条件下运行,SBR容积为6L,配置有pH控制系统、定时装置、进水泵和出水泵,溶解氧控制系统,回流反冲系统以提供充足的水力上升流速,反应器置换率为50%。实验装置图如图1所示。

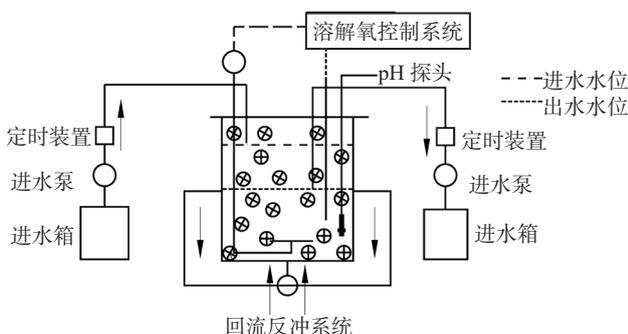


图1 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reactor

1.1.2 废水水质数据及接种污泥组分

实验采用人工配制废水模拟脱硫脱硝尾液,具体组成包括:由 NH_4Cl 提供 $\text{NH}_3\text{-N}$,浓度为 $(160\pm 10)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;由 Na_2SO_4 提供 SO_4^{2-} ,浓度为 $(3\ 000\pm 100)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;由 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 提供 S^{2-} ,浓度为 $50\pm 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;由葡萄糖提供COD,浓度为 $(200\pm 10)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;由 NaCl 提供 Cl^- , $(10\ 000\pm 100)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应器内葡萄糖作为唯一碳源。另外添加 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300 mg/L; KH_2PO_4 10 mg/L; $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.6 mg/L; KHCO_3 1 250 mg/L。为模拟实际尾液处理工况,运行过程分别加入1.25 mg/L微量元素浓缩液I、II,微量元素组成如表1所示。

表1 微量元素组成
Tab 1 Composition of trace element $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

类别	物质	质量浓度
I	EDTA	5.00
	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9.14
	EDTA	15.00
II	H_3BO_4	0.014
	$\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.99
	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.25
	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.43
	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.21
	$\text{NaMoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.22
	$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.24

接种污泥使用由活性炭诱导培育出的硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥,MLVSS约为3 200 mg/L,污泥平均粒径约为 $420\pm 10\ \mu\text{m}$ 。

1.2 反应装置运行方法

反应器在25℃运行,反应器内pH控制在8。低氧阶段DO控制在0.5~1.0 mg/L。在半个HRT内,出水的置换率为50%。

阶段一、适应阶段:水力停留时间(HRT)为12 h,将SBR设置为6 h一个循环。一个循环过程中包含有10 min供水,2.5 h低氧处理,2.5 h厌氧处理,沉淀15 min和10 min出水,其余时间为闲置。共运行10 d。

阶段二、常规处理阶段:水力停留时间(HRT)为10 h,将SBR设置为5 h一个循环。一个循环过程中包含有10 min供水,2 h低氧处理,2 h厌氧处理,沉淀2 min和10 min出水,其余时间为闲置。共运行60 d。

1.3 分析项目和方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 用纳氏试剂光度法测定, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$

用紫外分光光度法测定, TN 用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定。 S^{2-} 用对氨基二甲基苯胺光度法测定, SO_4^{2-} 用铬酸钡分光光度法测定。标准法测定污泥物理性质 MLSS、MLVSS、SVI₅、SVI₃₀ 等。定期对污泥中 EPS 进行测量, EPS 采用热提取法提取, 蛋白质采用考马斯亮蓝法测定, 多糖采用苯酚硫酸法测定^[9]。污泥颗粒大小由激光衍射粒度仪测定 (LSI3 320, Beckman Coulter)。

2 结果分析与讨论

2.1 反应器运行状况分析

2.1.1 处理效果分析

在反应器运行前 10 d, 为防止部分结构稳定性较差的颗粒在新环境中发生破裂, 避免造成颗粒污泥大量损失, 因此将沉淀时间设定为 15 min。反应器在启动及稳定运行过程中对 NH_4^+ -N 和 TN 的去除效果如图 2 所示。

进水 NH_4^+ -N 浓度平均为 161.2 mg/L。在适应阶段, 出水中 TN 的浓度在 1 d、3 d、5 d 分别为 89.1 mg/L、68.6 mg/L、47.4 mg/L, 直至 9 d 下降至 18.8 mg/L 左右。在常规处理阶段, 出水中 TN 的浓度从 31.5 mg/L 逐步下降至 6.3 mg/L, TN 去除率由 71.78% 逐步上升达到 93.55%。说明硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥能够在较短时间内适应脱硫脱硝尾液, 随着接种颗粒污泥在新环境中逐步适应, 总氮去除率逐步提高并趋于稳定。

反应器在适应阶段出现了亚硝酸盐的积累, 这是由于颗粒污泥中反硝化作用酶与可溶性硫化物反应存在适应过程, 亚硝酸盐浓度在 1 d、3 d、5 d 分别为 34.3 mg/L、24.2 mg/L、12.8 mg/L。进入常规处理阶段后, 持续维持在较低浓度。

从起始阶段开始, 出水中硝酸盐浓度始终保持在较低浓度, 说明颗粒物污泥中亚硝酸盐氧化菌含量极少, 反应器运行全过程短程硝化反硝化始终保持在稳定状态。通过溶解氧控制系统能够较好的保障在短程硝化阶段溶解氧浓度始终维持在最适宜状态 (0.5 mg/L~1.0 mg/L)。另一方面, 由于尾液中含有浓度较高的 Cl^- , 对亚硝酸盐氧化菌的繁殖直接产生抑制作用^[8], 进一步确保短程硝化过程不会被破坏。

如图 2、图 3 所示, 在前 10 d 反应器内 MLSS 由起始 3.12 g/L 逐步增加。在 10 d 后恢复至 2 min

沉淀后, MLSS 由 3.24 g/L 减少至 2.98 g/L, 反应器出水中观察到有部分新生成的絮状污泥以及少量破裂颗粒污泥随出水被洗出。这说明在适应新环境的过程中, 由于水力选择压较低, 因此在新环境中易生成了絮状污泥。颗粒污泥在适应脱硫脱硝尾液的过程中有部分成熟颗粒发生破裂, 这说明尾液中较低的 C/N 以及较高浓度的硫酸根会对颗粒结构稳定性的造成破坏^[10]。在 10 d 后, 将沉淀时间恢复至正常状态后, 出水絮状污泥明显减少。反应器内部 MLSS 逐渐稳步上升, 能观察到颗粒污泥的增长。

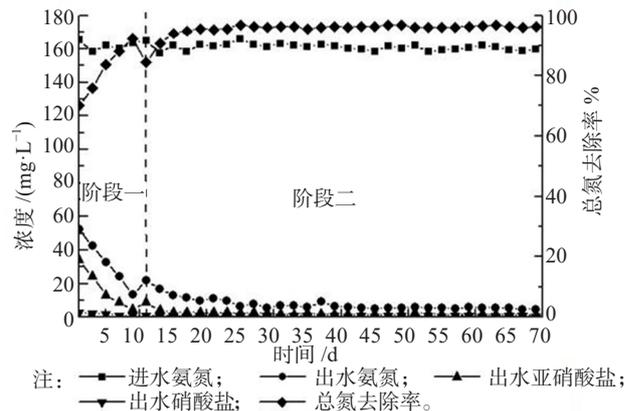


图 2 氨氮处理效果与总氮去除率

Tab. 2 Ammonia nitrogen removal performance and total nitrogen removal rate

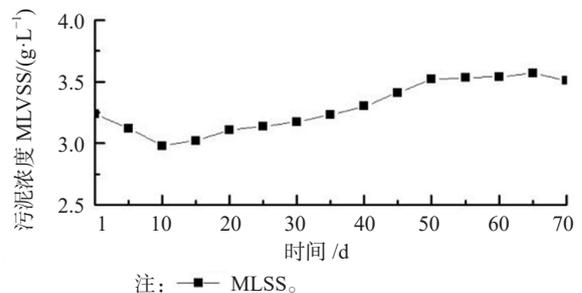


图 3 反应器内污泥浓度变化

Tab. 3 Variation of sludge concentration in reactor

2.2 反应器中污泥颗粒沉降性能变化分析

污泥容积指数 (SVI) 的变化趋势如图 4 所示。由于反应器内接种污泥为在市政污水条件下已培养成熟的颗粒污泥, 已经具备较好的沉降性能。为保障颗粒污泥中微生物能较好的适应新环境, 起始阶段在启动阶段循环过程中的沉淀时间设置为 15 min。1 d 时, SVI₅ 和 SVI₃₀ 分别为 56.8 mL/g 和

51.6 mL/g。10 d 时, SVI_5 和 SVI_{30} 分别为 69.7 mL/g 和 62.6 mL/g, 相较于起始状态, 污泥沉降性能明显下降。之后, 将 HRT 调整至 10 h, 循环过程中的沉淀时间由 15 min 缩减至 2 min, 使在适应环境过程中解体或新生成的松散、沉降性能差的絮状污泥排出, 污泥在反应器中继续生长。之后, 反应器内 SVI_5 和 SVI_{30} 开始持续下降趋于稳定在为 (57 ± 1) mL/g 和 (52 ± 1) mL/g, 接近起始接种的活性炭诱导培育成熟的短程硝化反硝化颗粒污泥。这说明在脱硫脱硝尾液中, 高浓度 SO_4^{2-} 对颗粒污泥微生物凝聚能力和沉降性增强有着促进作用^[11]。

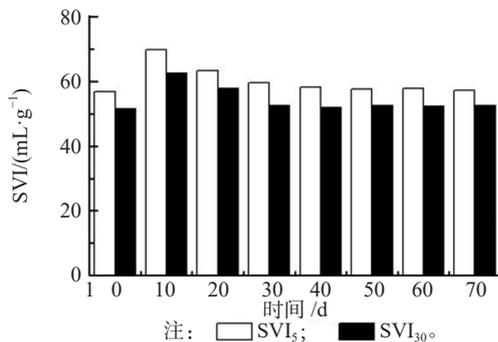


图4 反应器内 SVI_5 和 SVI_{30} 变化

Tab. 4 Variation of SVI_5 and SVI_{30} in reactor

2.3 颗粒污泥性质变化及趋势分析

反应器刚接种时颗粒平均粒径为 $412.335 \mu\text{m}$ 。由于初始阶段污泥需要适应全新环境, 且反应器设置沉淀时间较长, 颗粒的平均粒径以约 $9.514 \mu\text{m}/\text{d}$ 下降, 反应器内平均粒径在 9 d 时下降至 $386.718 \mu\text{m}$, 其中粒径 $> 400 \mu\text{m}$ 的颗粒占比从 65% 下降至 51%。这是由于在尾液中颗粒污泥骨架结构被破坏而形成了沉降性能较差的分散性絮状污泥。11 d 起, 颗粒平均粒径开始逐步增长, 粒径增长至约 $400 \mu\text{m}$ 后趋于稳定, 其中粒径 $> 400 \mu\text{m}$ 的颗粒占比于 30 d 上升至 61% 后基本保持稳定。在缩短 HRT 及大幅度降低出水效率后, 表面水力负荷持续提升, 因此前阶段生成的分散性絮状污泥被淘洗出反应器, 由此可得, 相比于处理传统市政污水, 颗粒污泥在适应脱硫脱硝尾液过程中出现颗粒平均粒径变小的情况, 粒径大小占比也趋于变小。但随着反应器的持续运行, 颗粒大小及粒径大小占比小幅度上升并趋于稳定。

由于颗粒物理粒径变化与微生物增长速率有直接关系, 考虑到硫化物推动短程硝化反硝化主要作用细菌 AOB 以及 SOB 生长速度和细胞产率较低。因此, 在常规处理过程中, 反应器内总体粒径持续增长但较为缓慢。AOB 以及 SOB 在反应器内由于带同种电荷, 容易造成静电斥力, 因此对形成颗粒聚集存在一定困难。接种的颗粒污泥利用诱导核假说原理引入颗粒活性炭帮助形成颗粒^[5]。由于在脱硫脱硝废水中存在高浓度的 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 可有效减弱静电斥力, 帮助作用细菌更好凝聚, 增大颗粒粒径^[12]。

为探明颗粒污泥在长期处理脱硫脱硝尾液过程中的变化规律, 定期监测分析微生物分泌胞外聚合物 EPS 中蛋白质 (PN) 与多糖 (PS)。PN 和 PS 的含量与比值如图 5 所示, PN/PS 与颗粒表面的带电性和疏水性具有直接关系。PN/PS 值在适应阶段相比刚接种的颗粒污泥出现降低, 反应器中 PN/PS 的比值由起始 2.09 降低至 1.74, 蛋白质含量出现明显下降, 多糖出现小幅度下降, 这表明在适应新环境过程中, 颗粒污泥稳定性变差, 亲水性变强。在常规运行阶段, PN/PS 比值缓慢增至 1.92 并趋于稳定。PN/PS 的比值的增加说明污泥表面负电荷减少, 细胞间静电斥力降低, 常规运行阶段蛋白质含量逐步增长, 进一步刺激了颗粒分泌蛋白质, 有效恢复了疏水性亲和力, 增强凝聚作用^[13]。PN 的含量始终大于 PS, 说明反应器运行全过程颗粒污泥中 PN 是 EPS 的主要组成部分。

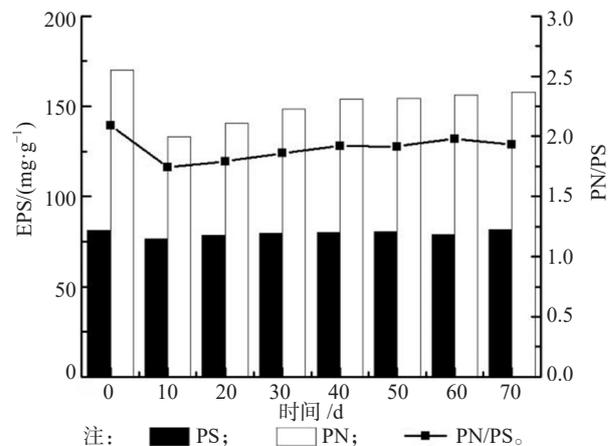


图5 反应器中 EPS 的变化

Tab. 5 Variations of EPS in reactor

2.4 应用前景技术经济分析

本次试验采取直接投加硫化物的方式推动短程硝化反硝化,在实际工程运用中,由于废水中含有较高浓度的硫酸根,可增加前置上流式厌氧污泥床(UASB)。在UASB中接种硫酸盐还原菌(SRB),既能够从含硫酸盐废水中制得硫化物,也可同时去除废水中的大量COD^[14],因此相较于传统的A/A/O工艺,可减少一个缺氧池,大大减少占地面积及工程建设投资。

根据试验结果可得,在处理尾液的过程中,反应器内污泥浓度变化幅度较小,始终保持稳定,污泥增量少。同时,本工艺在尾液处理全过程不需额外投加碳源。在实际工程运用中,这将节省大量的营运费用,大大降低污泥处理频次和污泥处置费用。

3 结论

1) 硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥在适应火电厂脱硫脱硝尾液后,共运行90 d,在HRT为10 h条件下,总氮去除率可稳定达到90%以上。

2) 颗粒污泥在适应阶段出现了颗粒破裂,处理效果及颗粒化程度下降等情况。但随着逐步适应环境,反应器内污泥浓度及颗粒粒径逐步上升,沉降性能逐步恢复。

3) 脱硫脱硝尾液中存在高浓度的Cl⁻和SO₄²⁻,能够有效减弱静电斥力,帮助颗粒污泥内作用细菌更好凝聚,进一步刺激颗粒污泥分泌蛋白质,提高颗粒疏水性亲和力,增大颗粒粒径,为颗粒污泥长期运行提供了有效支撑。

4) 相较于传统A/A/O工艺,本工艺实际工程运用可大幅降低工程投资和营运费用,减少工程占地面积。下一阶段将进一步提高硫化物推动短程硝化反硝化颗粒污泥产量,细化污泥颗粒化成型机理,为工艺市场化推广做好基础铺垫。

参考文献:

- [1] 丁红蕾. 氨基湿法烟气脱硫的机理及工业试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [2] 于德爽, 李津, 韩长民, 等. 火电厂烟气脱硫脱硝尾液生物处理技术浅析[J]. 青岛理工大学学报, 2014, 35(5): 1-6.
- [3] 郜瑞莹, 林建中. 燃煤电厂脱硫废水零排放工艺路线研究[J]. 南方能源建设, 2018, 5(1): 107-112.

- [4] 张军, 于德爽, 王晓霞, 等. 中试ANAMMOX-ASBR处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 5090-5100.
- [5] 常笑丽, 何士龙, 刘浩. 好氧颗粒污泥快速培养的方法研究[J]. 环境工程, 2015, 33(8): 27-31.
- [6] 常贻, 孙宁, 蒋然. 活性炭促进硫化物推动短程硝化反硝化污泥颗粒化研究[J]. 环境工程, 2019, 37(8): 12-15+26.
- [7] 常贻, 孙宁, 李召旭, 等. 硫化物抑制亚硝酸氧化菌推动短程硝化反硝化生物脱氮技术[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5): 1416-1423.
- [8] 常贻, 孙宁, 蒋然. 生物膜-活性污泥工艺强化硫化物自养反硝化技术[J]. 水处理技术, 2019, 45(2): 120-123+128.
- [9] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. Washington DC: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 2005.
- [10] 徐寒莉. 盐分对自养与异养条件下短程硝化工艺和生物膜特性的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [11] VERAWATY M, TAIT S, PIJUAN M, et al. Breakage and growth towards a stable aerobic granule size during the treatment of wastewater [J]. Water Research, 2013, 47(14): 5338-5349.
- [12] 阮君, 周兴求, 伍健东. SO₄²⁻对厌氧颗粒污泥活性的影响[J]. 中国沼气, 2008, 26(1): 8-11.
- [13] SONG Y, ISHII S, RATHNAYAKE L, et al. Development and characterization of the partial nitrification aerobic granules in a sequencing batch airlift reactor [J]. Bioresource Technology, 2013, 139: 285-291.
- [14] SHAYEGAN J, GHAVIPANJEH F, MIRJAFARI P. The effect of influent COD and upward flow velocity on the behaviour of sulphate-reducing bacteria [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(7): 2305-2310.

作者简介:



刘辉

刘辉

1967-, 女, 陕西渭南人, 广东省电力设计研究院有限公司高级设计总工程师, 教授级高级工程师, 工程学士, 主要从事电力规划及清洁能源研究的工作 (e-mail) liuhui@gedi.com.cn。

常贻 (通信作者)

1993-, 男, 河北石家庄人, 珠江水利委员会珠江水利科学研究院工程师, 香港科技大学环境工程硕士, 主要从事水利规划及水处理技术研发 (e-mail) changze@126.com。

孙宁

1992-, 女, 吉林长春人, 广东省电力设计研究院有限公司三级工程师, 工程师, 香港科技大学环境工程硕士, 主要从事给排水设计 (e-mail) sunning@gedi.com.cn。

(责任编辑 郑文棠)