

一段式短程反硝化-厌氧氨氧化工艺处理电厂循环冷却水与城市污水的可行性研究

吴金武

(上海漾沁环境科技有限公司,上海市 201712)

摘要: 厌氧氨氧化反应由于其自养脱氮的特性,自被发现之日起就备受关注。作为一种能稳定为厌氧氨氧化反应提供亚硝态氮的技术,短程反硝化技术将硝酸盐还原为亚硝态氮,已经被认为是目前最节能的硝酸盐废水脱氮技术。针对一段式短程反硝化-厌氧氨氧化工艺实现电厂循环冷却水浓水与城市污水同步脱氮的可行性进行探究。在 pH=9 的条件下,经过 26 d 的驯化,成功启动在低 pH 下能稳定实现高亚硝态氮积累的短程反硝化反应器。加入厌氧氨氧化污泥后,迅速启动一段式短程反硝化-厌氧氨氧化反应器。短程反硝化过程能利用的有机物主要来源于城市污水。因此,预计通过控制化学强化初沉的可以控制预处理过程有机物的去除量,从而控制进水的碳氮比实现稳定脱氮。采用短程反硝化-厌氧氨氧化技术可以在低物质输入,低能源消耗,低碳排放,低剩余污泥产生的前提下实现电厂循环冷却水浓水与城市污水的同步脱氮,是一种经济且环境友好的处理技术。

关键词: 电厂循环冷却水;短程反硝化-厌氧氨氧化;城市污水;化学强化初沉

中图分类号: X703;TU992.3

文献标志码: B

文章编号: 1009-7716(2024)03-0227-05

0 引言

在我国,城市污水经过处理达到一定的标准后,作为火力发电厂的循环冷却水已经被广泛应用^[1]。然而随着水分的蒸发,硝酸盐的浓度越来越高,形成高硝酸盐废水^[2]。为了防止硝酸盐排入自然环境后造成水体富营养化以及对人类和动物造成毒害作用,在排放前需要将电厂循环冷却水浓水进行脱氮处理^[3]。传统处理技术主要采用反硝化脱氮工艺,这一过程中需要投入大量的碳源,在增加处理成本的同时,产生了大量的碳排放和剩余污泥^[4]。另外,据统计我国的城市污水中碳氮比为 4~12,同样需要消耗大量的氧气和外加碳源^[5]。综上所述,电厂循环冷却水浓水与城市污水的处理技术存在着运行成本高、碳排放与剩余污泥产量高等问题。这些缺陷导致目前的处理工艺已经不能满足可持续发展的理念,亟需开发或者采用新型脱氮工艺^[6]。

通过短程反硝化技术,可以利用城市污水中的有机物将电厂废水中的硝态氮还原为亚硝态氮,从而为厌氧氨氧化过程提供底物^[4,7]。进一步地,城市污水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 作为另一种污染物,也作为厌氧氨

氧化反应的另一种底物可以与短程反硝化产生的亚硝态氮一起去除^[8-9]。因此,通过短程反硝化耦合厌氧氨氧化技术(PDA)有望实现电厂循环冷却水浓水与城市污水的低碳化处理。

高 pH 有利于短程反硝化过程中亚硝态氮的积累,因此初期高 pH 条件有利于短程反硝化污泥的驯化^[10]。不同的研究表明,随着 pH 值从 7.2 增加到 9.2, NIR(亚硝酸盐还原酶)活性显著下降导致亚硝态氮积累。NIR 是 pH 依赖型酶,最佳范围为 5.8~7^[11],因此通过高 pH 抑制 NIR 可以实现亚硝态氮的积累快速启动短程反硝化。然而实际进水中的 pH 值为 7~7.5,初期高 pH 转换为低 pH 进水之后亚硝态氮积累率的响应仍需探究^[12]。现有文献研究表明,有限的碳源供应和碳源的种类都会影响短程反硝化过程的效率^[13]。电厂循环冷却水和城市污水的来源不同,碳源种类也有一定差异,PDA 如何利用其中的碳源仍需探究。基于以上讨论,本文针对 pH 由高到低对短程反硝化的影响和 PDA 对实际废水中碳源的利用情况进行探究,为后期一段式 PDA 工艺实现对电厂循环冷却水和城市污水的同步脱氮提供可行性研究。

2 实验材料与方法

2.1 接种污泥和水质

第一阶段的接种污泥来自某污水处理厂。接种厌

收稿日期: 2023-10-09

作者简介: 吴金武(1982—),男,工学学士,工程师,从事水污染治理及污泥处置。

氧氨氧化颗粒污泥源自长期稳定运行的 UASB 反应器,其氮负荷率为 1.25 kg N/m³/d^[14]。接种厌氧氨氧化颗粒污泥后,混合液总挥发性悬浮固体 MLVSS 为 11 090 ± 717 mg/L。短程反硝化污泥的 MLVSS 为 1 500 ± 233 mg/L,厌氧氨氧化污泥的 MLVSS 为 9 590 ± 484 mg/L。

合成废水含有 CH₃COONa、NaNO₃、NH₄Cl 和其他矿物质。实际废水电厂循环冷却水浓水来源于某发电厂,该发电厂主要采用城市污水处理厂经过一级处理、二级处理和深度处理的尾水作为电厂循环冷却水的来源。电厂循环冷却水中存在 59.51 ± 4.86 mg/L 的硝态氮。此外,其中还含有 71.24 ± 7.32 mg/L COD。但是,由于经过城市污水处理厂的二级生物处理,这部分有机物几乎不具备可生化性。实验过程采用的城市污水主要来源于某污水处理厂。其具体水质见表 1。具体为其中含有 283.73 ± 26.96 mg/L COD 与 29.10 ± 3.75 mg/L 的 NH₃-N。

表 1 电厂循环冷却水与城市污水的水质性质 单位:mg/L

实际 废水	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	TCOD	SCOD	TP
电厂 废水	59.51 ± 4.86	<0.2	<0.10	71.24 ± 7.32	70.25 ± 7.68	<0.20
城市 废水	<0.20	29.10 ± 3.75	<0.10	283.73 ± 26.96	117.73 ± 15.25	2.52 ± 0.37

2.2 实验操作和步骤

启动一段式短程反硝化-厌氧氨氧化反应器时,采用先驯化短程反硝化污泥,后添加厌氧氨氧化污泥的启动模式。具体启动过程如下。

培养短程反硝化污泥的种子污泥来源于上海竹园污水处理厂的剩余污泥。在第一阶段,采用已有研究中短程反硝化污泥培养采用的条件(高 pH=9,合适的 C/N=2.6)驯化、培养短程反硝化污泥^[15]。驯化好短程反硝化污泥后,将反应器 pH 值控制在实际污水情况(pH≈7.5),继续驯化短程反硝化污泥。第二阶段,在短程反硝化反应器内加入厌氧氨氧化污泥,启动一段式短程反硝化-厌氧氨氧化反应器。

2.3 分析方法

总 / 溶解性化学需氧量(TCOD/SCOD)的测定方法为快速消解分光光度法。硝态氮采用紫外分光光度法测定;亚硝态氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定;氨氮采用纳氏试剂光度法测定。总 / 挥发性悬浮固体的测定方法为重量法^[16]。

2.4 批次实验

亚硝态氮累积特性是衡量短程反硝化污泥性能

的重要指标。其测定方法为:取一定量(50~150 mL)污泥,对其进行批次实验。具体方法为,配制浓度为 50 mg/L 的硝态氮废水,调节 pH=7.5 ± 0.5,添加乙酸钠作为反硝化过程的碳源,使得废水碳氮比为 3,配制完成后与待测污泥一起放入血清瓶,向血清瓶中进行曝氮气处理,时间为 5 min,以达到去除水中溶解氧的目的,将血清瓶放置于气浴恒温振荡器中,温度设定为 35℃。开始实验记为第一次取样,每次取样量为 5~10 mL,每隔一定时间取一次水样,共计取样 7~10 次,总时长为 3~4 h。通过测定水样中的硝态氮、亚硝态氮以及 COD 浓度,来判定污泥的亚硝态氮累积特性。

3 结果与讨论

3.1 短程反硝化污泥的驯化-亚硝积累率对 pH 变化的响应

驯化剩余污泥 25 d 后,从反应器内取部分污泥进行批次试验,探究经过高 pH 驯化后反应器内污泥在较低 pH 条件下的亚硝积累性能。批次试验过程,各物质浓度变化情况如图 1 所示。在反应初期,微生物利用有机物迅速将硝态氮还原为亚硝态氮,造成了反应初期的亚硝积累率达到了 90%以上。随着反应的不进行,血清瓶中亚硝态氮积累量不断升高,表明反应器内的短程反硝化已经驯化成功。然而,随着亚硝态氮的不断积累,亚硝积累率从 90%以上下降到了 75%左右。造成这一现象的主要原因是亚硝态氮积累与硝态氮竞争电子供体。

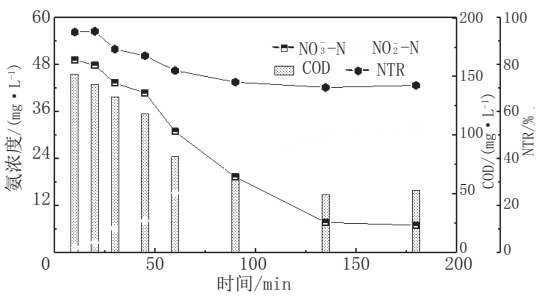


图 1 高 pH 驯化后污泥的短程反硝化性能

经过前期的驯化后,反应器内的微生物已经被驯化为具有短程反硝化性能的微生物,然而在电厂循环冷却水浓水与城市污水的同步深度脱氮处理时,两种污水的 pH 仅为 7~8。因此,要利用短程反硝化-厌氧氨氧化技术实现电厂循环冷却水浓水与城市污水的同步脱氮,必须要驯化出能在较低 pH 下稳定提供亚硝态氮的短程反硝化菌。因此,在第 27 d 将进水中的 pH 下调至 7.5 左右,与实际污水的 pH

值接近。经过 14 d 的适应之后将反应器内污泥取出,通过批次试验探究反应器内污泥的亚硝态氮积累性能,结果如图 2 所示。在反应初期,与高 pH 驯化得到的污泥一样,硝态氮被迅速转化为亚硝态氮,此时亚硝态氮的积累率很高(大于 90%)。随着反应时间的增长,亚硝态氮的不断积累导致其与硝态氮竞争电子,致使亚硝积累率有所下降,从 90% 以上下降到了 80% 左右,对比已有的关于短程反硝化反应的研究,反应内的污泥已经具备了较好的亚硝积累性能^[17]。将经过 68 d 的驯化, pH=9 驯化后的反应器进水 pH 控制在 7.5 左右后,一个能在低 pH 下稳定实现高亚硝态氮积累的短程反硝化反应器被成功启动。

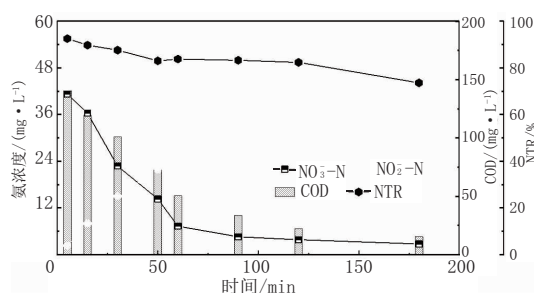


图2 低 pH 运行下污泥的短程反硝化性能

3.2 一段式短程反硝化-厌氧氨氧化反应器的启动

第 69 d 引入厌氧氨氧化污泥,短程反硝化过程产生的亚硝态氮被及时消耗,反应器内几乎没有亚硝态氮的积累。如图 3 所示,通过理论计算发现短程反硝化过程的亚硝积累率从 60% 迅速上升到了 90%,表明厌氧氨氧化的引入促进了短程反硝化性能,一段式短程反硝化-厌氧氨氧化反应器成功启动。从反应动力学而言,浓度较高的亚硝态氮更容易竞争电子,导致了反应器运行时亚硝态氮积累率较低。因此反应器内引入厌氧氨氧化反应将生成的亚硝态氮及时反应掉,极大的促进短程反硝化的性能。除此之外,出水中亚硝态氮始终保持在较低浓度(< 0.5 mg/L),这也说明厌氧氨氧化活性较高,能将短程反硝化过程产生的亚硝态氮全部利用。

通过批次试验探究反应器内的物质的变化路径,结果如图 4 所示。反应初期,血清瓶中没有亚硝态氮的积累,因此作为异养过程的短程反硝化过程具有比厌氧氨氧化过程更高的活性。血清瓶中的硝态氮在 30 min 内迅速从 47.15 mg/L 下降到了 15.79 mg/L。但是, $\text{NH}_3\text{-N}$ 却只从 39.05 mg/L 下降到了 33.54 mg/L。由于短程反硝化与厌氧氨氧化速率的差异,造成了亚硝态氮的短暂积累。随着反应的

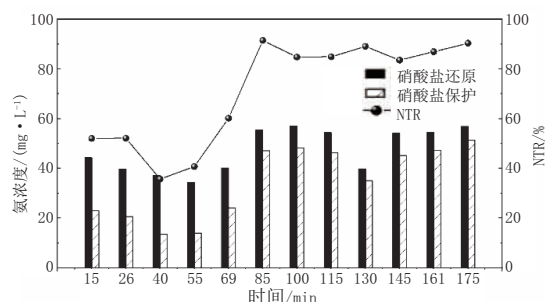


图3 反应器内短程反硝化性能

不断进行,血清瓶中的有机碳源的消耗,短程反硝化速率逐渐下降,亚硝态氮的积累给厌氧氨氧化反应提供了充足的底物,所以在反应进程的 30 min 至 120 min 过程中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度从 33.54 mg/L 下降到了 17.37 mg/L,亚硝态氮的浓度从 24.90 mg/L 下降到了 13.00 mg/L。而硝态氮的浓度仅从 15.79 mg/L 下降到了 13.16 mg/L,表明在此期间由厌氧氨氧化过程生成的硝态氮与短程反硝化过程还原的硝态氮接近。在反应末期,有机碳源进一步被消耗成为了限制氮去除的决定因素。通过批次试验,证明了反应器内短程反硝化-厌氧氨氧化的脱氮路径,同时也表明了有机碳源是限制反应器脱氮性能的关键因素。因此,利用一段式短程反硝化-厌氧氨氧化脱氮时,进水中碳氮比的控制尤其重要。

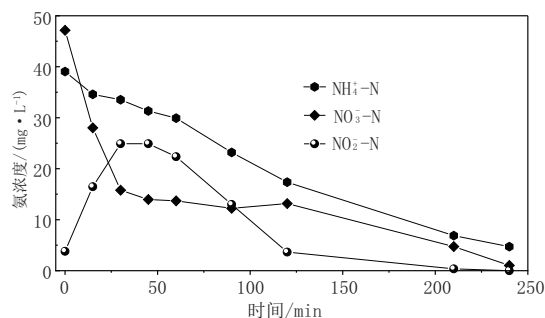


图4 短程反硝化-厌氧氨氧化污泥批次实验性能

3.3 实际进水中有机物的利用情况

利用一段式短程反硝化-厌氧氨氧化进行电厂循环冷却水浓水与城市污水的同步深度脱氮时,控制进水中有机碳源保证脱氮性能的同时不影响厌氧氨氧化菌的活性至关重要。

图 5 中(a)、(b)为采用城市污水与硝酸盐合成废水作为进水时,反应器的进出水有机物的三维荧光光谱。可以发现进水中主要有两个荧光峰,一个荧光峰为 $E_x/E_m=250\text{ nm}/350\text{ nm}$,这类物质被识别为色氨酸类蛋白质,可能是细胞代谢的产物。另一个荧光峰为 $E_x/E_m=220\text{ nm}/360\text{ nm}$,这部分有机物被认为是易于生化降解的。这两个峰在经过反应器运用后丰度都减弱了很多,主要是被用于短程反硝化过

程,为硝态氮提供电子供体。如图 5(c)和(d)所示,为进水中的城市污水与电厂循环冷却水浓水中有有机物情况。可以发现城市污水中主要有两个荧光峰,这两个荧光峰所代表的有机物都是可以被微生物利用的有机物。相较于城市污水的荧光峰,电厂循环冷却水浓水的荧光峰主要代表类富里酸与类腐殖酸类有机物,这两类有机物都被视为难以被微生物利用的有机物,可以推测反应器内能用于生物利用的是城市污水中的有机物。如图 5(e)和(f)所示,为实际废水进出水有机物三维荧光光谱图。通过对进出水三维荧光光谱对比,可以发现反应器内主要利用城市污水中的有机物作为电子供体。

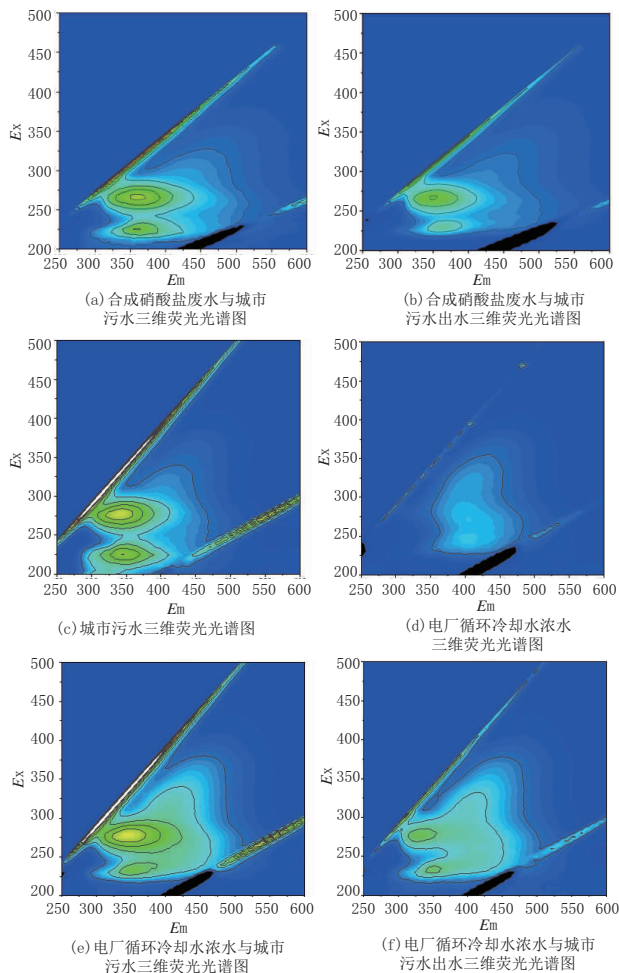


图5 反应器进出水有机物三维荧光分析

电厂循环冷却水浓水由于采用的是经过处理后的城市污水,即使其含有一定量的有机物,但是这部分有机物由于经过生化处理,造成其不具备可生化性。因此,短程反硝化过程能利用的有机物主要来源于城市污水。化学强化初沉作为一种利用化学药剂水解形成絮凝物将水中的悬浮性和胶体性物质进行捕集,将其转化为沉淀物质,从而将城市污水中的部分有机物转化为沉淀除去^[18,19]。因此,通过控制化学

强化初沉的预处理条件就可以控制预处理过程有机物的去除量,从而控制进水的碳氮比^[9]。

3.4 物料衡算

当前污水处理厂在处理电厂循环冷却水浓水时主要采用传统反硝化工艺。采用该工艺时需要添加大量的额外碳源,也会产生大量的剩余污泥和碳排放。同时城市污水处理厂目前也主要采用传统硝化/反硝化技术实现城市污水的处理,该技术需要大量的曝气,对低碳比污水还需要投入额外碳源以保证出水水质。试验结果表明:与传统硝化/反硝化技术相比,短程反硝化-厌氧氨氧化技术具有显著的优势。为了清晰的说明短程反硝化-厌氧氨氧化技术的优势,通过物料衡算的方式对比两种技术在处理电厂循环冷却水浓水与城市污水时需要的物料投入情况,如图 6 所示。

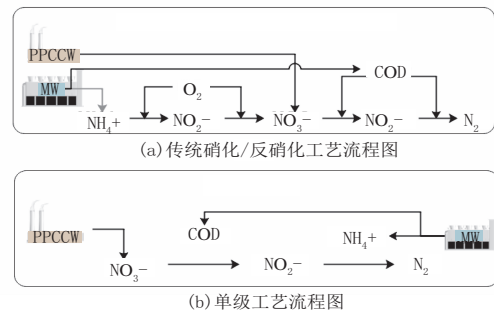


图6 传统硝化/反硝化工艺和单级 PDA 工艺的物料流程图

当采用传统硝化反硝化技术氧化 $1 \text{ gNH}_3\text{-N}$ 需要 4.86 gO_2 并且会产生 0.19 gVSS ; 还原 1 g 硝态氮大约需要 6 gCOD 当量的有机物,造成 4.86 g 的 CO_2 排放,产生 0.67 gVSS 。因此,采用传统硝化/反硝化去除 1 g 氨氮与 0.5 g 硝态氮时,需要 4.86 gO_2 与 9.00 gCOD 当量的有机物,产生 0.99 gVSS ,伴随 5.09 gCO_2 的排放。然而,根据本次试验的探究情况显示,采用短程反硝化-厌氧氨氧化技术处理 $1 \text{ gNH}_3\text{-N}$ 与 0.5 g 硝态氮时,需要 1.96 gCOD 当量的有机物,产生 0.42 gVSS ,伴随 1.18 gCO_2 的排放^[16]。如表 2 所列数据,与传统硝化/反硝化技术相比,利用短程反硝化-厌氧氨氧化技术实现电厂循环冷却水浓水与城市污水的同步脱氮时可以减少 100%的 O_2 消耗、78%当量的 COD 需求、76.8%的 CO_2 排放和 57.6%的剩余污泥的产生。综上,采用短程反硝化-厌氧氨氧化技术可以在低物质输入,低能源消耗,低碳排放,低剩余污泥产生的前提下实现电厂循环冷却水浓水与城市污水的同步脱氮,是一种经济且环境友好的处理技术。

表 2 传统硝化反硝化和一段式 PDA 耗能情况对比

项目	传统硝化反硝化	一段式 PDA	节能百分比
碳源 /(g COD)	9.00	1.96	78%
耗氧量(O ₂)	4.86	0	100%
剩余污泥产量 /(gVSS)	0.99	0.42	57.6%
CO ₂ 排放量 /g	5.09	1.18	76.8%

4 结 语

在高 pH 条件下(pH=9),成功驯化出了能在低 pH 条件下稳定实现高亚硝态氮积累的短程反硝化污泥。批次试验发现,将厌氧氨氧化反应引入有望促进短程反硝化性能。同时,初步探究了电厂循环冷却水浓水与城市污水中有机物的利用情况,预计通过化学强化初沉调节城市污水碳氮比可以实现工艺的长期稳定运行。基于以上针对工艺关键参数的初步探究进行物料衡算发现与传统硝化 / 反硝化技术相比,利用短程反硝化-厌氧氨氧化技术实现电厂循环冷却水浓水与城市污水的同步脱氮时可以减少氧气消耗以及有机碳源的需求,减少 CO₂ 和剩余污泥的产生。

参考文献:

- [1] Stillwell A S, M.E. Webber, Geographic, Technologic, and Economic Analysis of Using Reclaimed Water for Thermoelectric Power Plant Cooling[J].Environmental Science & Technology, 2014, 48(8): 4588-4595.
- [2] 王璟,余耀宏,王正江,等.电厂废水深度处理回用于循环水系统[J].工业水处理, 2006, 26(9): 78-80.
- [3] Cheng H, Qin H, Liang L, et al. Towards advanced simultaneous nitrogen removal and phosphorus recovery from digestion effluent based on anammox-hydroxyapatite (HAP) process: Focusing on a solution perspective[J].Bioresource Technology, 2023: 381.
- [4] 陈俊江,张星星,王超超,等.新型短程反硝化耦合厌氧氨氧化工艺研究进展[J].环境科学与技术, 2021, 44(4): 54-63.
- [5] 尤俊豪,单洪涛,宗永臣.低碳氮比城市污水的高效脱氮工艺与新型外加碳源研究现状[J].工业用水与废水, 2022, 53(3): 1-6.
- [6] 杜睿,彭永臻.城市污水生物脱氮技术变革:厌氧氨氧化的研究与实践新进展[J].中国科学, 2022, 53(3): 1-6.
- [7] Duan H, Zheng M, Li J, et al. High Hydraulic Loading Rates Favored Mainstream Partial Nitrification: Experimental Demonstration and

Model-Based Analysis[J]. ACS EST Water, 2023, 3(2): 556-564.

- [8] Lin C, Xiao X, Li Y, et al. Evaluation of the economic and environmental benefits of partial nitrification anammox and partial denitrification anammox coupling preliminary treatment in mainstream wastewater treatment [J].Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023 (188): 113800.
- [9] Du R, Peng Y, Ji J, et al. Partial denitrification providing nitrite: Opportunities of extending application for anammox[J]. Environment International, 2019(131): 105001.
- [10] Li W, Shan X Y, Wang Z Y, et al. Effect of self-alkalization on nitrite accumulation in a high-rate denitrification system: Performance, microflora and enzymatic activities[J].Water Research, 2016 (88): 758-765.
- [11] Zhang X, Xia Y, Wang C, et al. Enhancement of nitrite production via addition of hydroxylamine to partial denitrification (PD) biomass: Functional genes dynamics and enzymatic activities[J]. Bioresource Technology, 2020(318): 124274.
- [12] 工程建设标准化.中国工程建设标准在“一带一路”相关国家工程应用案例 12 新加坡樟宜 II 再生水厂项目(市政工程领域)[J].工程建设标准化, 2022(5):40-41.
- [13] Deng J, Xiao X, Li Y, et al. Low-carbon nitrogen removal from power plants circulating cooling water and municipal wastewater by partial denitrification-anammox[J].Bioresource Technology, 2023 (380): 129071.
- [14] Liu Y, Liu W, Li Y Y, et al. Layered inoculation of anaerobic digestion and anammox granular sludges for fast start-up of an anammox reactor[J].Bioresource Technology, 2021(339): 125573-125581.
- [15] Qian W, Ma B, Li X, et al. Long-term effect of pH on denitrification: High pH benefits achieving partial-denitrification[J].Bioresource Technology, 2019(278): 444-449.
- [16] Deng J, Wu Z, Li Y, et al. Energy-neutral municipal wastewater treatment based on partial denitrification-anammox driven by side-stream sulphide[J]. Science of The Total Environment, 2023 (884): 163790.
- [17] Zhang T, Cao J, Zhu Q. Revealing the characteristics and formation mechanisms of partial denitrification granular sludge for efficient nitrite accumulation driven by glycerol[J]. Chemical Engineering Journal, 2022(428): 131195.
- [18] Yu Z, Jiang Z, Xu X, et al. Efficient treatment of leather wastewater using a combination of CEPT and SBR with a novel flocculant[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024(57): 104575.
- [19] Yu B, Luo J, Xie H, et al. Species, fractions, and characterization of phosphorus in sewage sludge: A critical review from the perspective of recovery[J].Science of The Total Environment, 2021(786): 147437.