

固定化硝化菌强化处理精细化工废水的中试研究

张景志^{1,2}, 赵雪莲², 张文娟², 张艳艳², 刘金泉², 王 凯², 左剑恶¹

(1. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 2. 桑德集团有限公司, 北京 101102)

摘 要: 为了考察硝化菌包埋载体处理精细化工废水的技术可行性和可靠性并获得工程应用的参数,以 A/O 工艺中试系统为试验平台,重点研究了硝化菌包埋载体 A/O 系统在不同负荷下对精细化工废水的处理效果及其影响因素。在载体投加率为 8.5%、污泥浓度为 3 000 mg/L 左右、水温为 20 ℃ 左右、处理水量为 12 m³/d 的条件下,采用已活化的载体处理精细化工废水时出水氨氮在 5 mg/L 以下,远低于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 B 排放标准,且负荷提高 40% 后,出水氨氮平均浓度仍能达到一级 B 标准;与常规水解酸化 + A/O 工艺相比,中试在水力停留时间仅为常规工艺 30% ~ 40% 的条件下,对氨氮和 COD 的去除率均有提高,且出水氨氮浓度明显下降,硝化菌载体工艺表现出了良好的抗负荷冲击性能。

关键词: 硝化菌; 包埋载体; 启动; 精细化工废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0033-05

Treatment of Fine Chemistry Wastewater Using Gel-embedded Nitrobacteria

ZHANG Jing-zhi^{1,2}, ZHAO Xue-lian², ZHANG Wen-juan², ZHANG Yan-yan²,
LIU Jin-quan², WANG Kai², ZUO Jian-e¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Sound Group Co. Ltd., Beijing 101102, China)

Abstract: In order to verify the feasibility and reliability of gel-embedded nitrobacteria carriers and obtain parameters for engineering application, the A/O system combined with gel-embedded nitrobacteria was used to treat fine chemistry wastewater, and the treatment effect and influence factors were studied under different loads. The results showed that the effluent concentration of NH₃-N was below 5 mg/L under conditions of carrier adding ratio 8.5%, sludge concentration 3 000 mg/L, temperature about 20 ℃, and influent loading 12 m³/d, which was lower than the first grade B standards of GB 18918-2002. When the influent loading reached to 1.40 times of design value, the effluent concentration of NH₃-N still could meet the first grade B standards of GB 18918-2002. Compared with conventional hydrolysis acidification + A/O process, the removal rate of ammonia nitrogen and COD were increased, and the effluent concentration of ammonia nitrogen decreased significantly, when the hydraulic retention time of the pilot was only 30% - 40% of conventional process, which revealed gel-embedded nitrobacteria carriers had high resistance on impact loading.

Key words: nitrobacteria; gel-embedded carriers; start-up; fine chemistry wastewater

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07211-001)

责任作者: 左剑恶 E-mail: jiane.zuo@mail.tsinghua.edu.cn

近年来,国民经济的快速发展导致大量的氨氮被排放到环境水体中,严重影响我国居民的生活环境。相对于市政污水来说,工业企业排放的废水中含氮污染物种类较多、生物毒性更大,从而导致其处理难度和成本相应增加^[1]。在“十二五”期间,国家将氨氮作为重要的污染物控制指标,对工业废水中氨氮的排放要求更为严格^[2]。传统的生物脱氮工艺如A/O^[3,4]、A²O^[5,6]、SBR^[7~9]等应用普遍且成本低,但去除效率最高仅达90%左右,无法满足现阶段的排放标准要求;新型生物脱氮工艺如厌氧氨氧化、同步硝化反硝化、短程硝化反硝化等处理效率有所提高,但应用案例较少,部分仍处于实验室研究阶段,技术不够成熟。将固定化微生物技术与传统生物脱氮工艺相结合,不但处理成本低、应用性强且处理效果优。李辉军等^[10]以聚乙烯醇和海藻酸钠为载体包埋氨氧化菌,对合成氨废水取得了良好的处理效果,实现了包埋固定化微生物技术与短程硝化反硝化脱氮工艺的联合应用。李尧^[11]采用包埋颗粒处理工业园区综合废水和高氨氮化工废水时均取得了不错的效果,可以适应较低的温度条件,在大幅提高出水水质的同时还降低了水力停留时间。

某精细化工工业园区预处理后的综合废水处理规模为 $2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,生化部分采用水解酸化+A/O工艺,主要作用是除碳和脱氮,但在实际运行中发现原水中有有机物种类繁多,可生化性差,水质波动大,并且含有一定的难降解含氮有机物,导致出水水质差且不稳定,特别是出水氨氮浓度较高。笔者采用A/O+包埋硝化菌载体强化硝化系统处理该精细化工废水,以期取得相关参数,为该工程提供可靠的处理技术。

1 材料及方法

1.1 试验装置与工艺流程

缺氧/好氧强化硝化系统由缺氧池、好氧池、沉淀池组成(如图1所示)。采用鼓风机对好氧池进行曝气;曝气池内投加载体共计 0.75 m^3 ,投加率为8.9%;将沉淀池中污泥用泵回流到缺氧池以保证生化所需污泥量,好氧池混合液回流至缺氧池以实现反硝化;沉淀池根据运行情况排泥。反应器主体的尺寸为 $5.2 \text{ m} \times 1.6 \text{ m} \times 3.3 \text{ m}$,缺氧池和好氧池有效容积分别为 4.4 、 8.45 m^3 ,二者体积比约为1:2;沉淀池有效容积为 4.27 m^3 。系统自2014年9月底启动,连续运行至2014年12月结束。

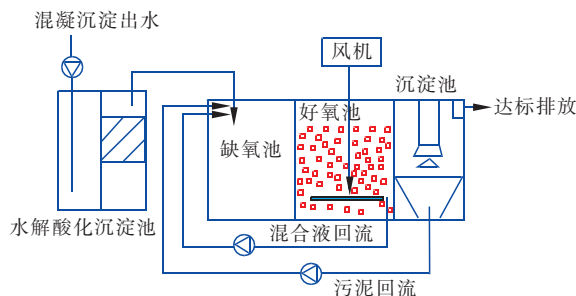


图1 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of enhanced A/O system

1.2 试验用污泥和废水

接种污泥为某市政污水处理厂剩余污泥,接种完成后池内污泥浓度为 1.5 g/L 左右;试验所用废水为某综合工业废水处理厂混凝沉淀池出水。

1.3 分析方法

氨氮:纳氏试剂分光光度法,COD:重铬酸钾氧化快速测定法,温度、pH值和DO:便携式多参数水质分析仪,MLSS:重量法。

2 结果与讨论

2.1 启动与运行

2.1.1 启动方法与运行条件

① 启动方法

此次试验使用的载体是经过活化处理的载体,但在运输过程中长期处于无氧状态,故接种某污水厂剩余污泥于中试系统,注满水后开启风机闷曝一段时间,待载体外观颜色略有恢复后改为连续进水,流量控制在 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

② 运行条件

试验过程中氯离子浓度波动较大,最低为 455 mg/L ,最高为 $1\,049 \text{ mg/L}$,平均为 740 mg/L ;TDS同样存在波动,在 $2\,200 \sim 3\,100 \text{ mg/L}$ 之间,但对生化系统的冲击不大;pH值比较稳定,平均为7.44。

由于系统中污泥的无机成分含量较高,污泥比重较大,同时设备内有载体,为保证载体流化效果以及泥水混合均匀采取大曝气量,因此DO值相对较高,平均为 8.4 mg/L ;而试验时间为9月底—10月初,水温在 $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,比较适宜快速启动生化系统。

系统运行初期污泥浓度较低,随着运行周期的增加,污泥浓度逐渐升高至 $3\,000 \text{ mg/L}$ 左右。

2.1.2 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除

在系统运行初期进水氨氮浓度较低,大部分在 10 mg/L 以下,10月1日以后进水氨氮浓度大部分

在 10 mg/L 以上,且总体上波动较大,平均为 11.59 mg/L (见图 2)。但在整个运行周期内,出水氨氮浓度均达标排放,远低于一级 B 排放标准。除 9 月 26 日外,氨氮去除率均在 75% 以上,最高达到了 99.8%,平均为 82.1%。虽然此阶段污泥浓度不高,且进水中的氯离子浓度超出了标准的要求,但出水氨氮浓度仍在标准范围之内,这表明固定化硝化菌抗氯离子冲击的能力较强。通过显微镜对好氧污泥进行观察,发现微生物种类较多,出现了轮虫,表明系统内的微生物已培养成熟,污泥性能良好。

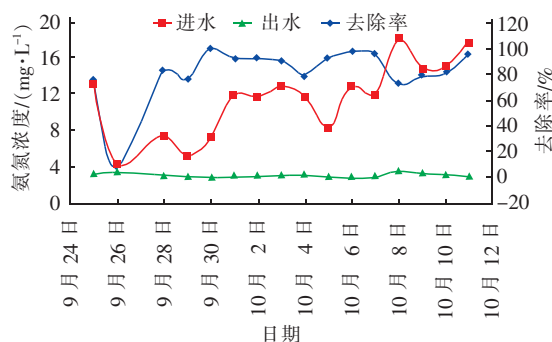


图 2 低负荷运行阶段对氨氮的去除效果

Fig. 2 Performance of ammonia removal at lower loading rate

2.1.3 对 COD 的去除

系统的进水 COD 维持在 280 ~ 480 mg/L 之间,出水 COD 浓度总体相对稳定,平均为 203.8 mg/L,平均去除率为 48.9%,最高只有 58.1% (见图 3)。究其原因主要是由于系统进水中难生化降解的成分较多,且水质多变,造成对 COD 的去除效果不理想。

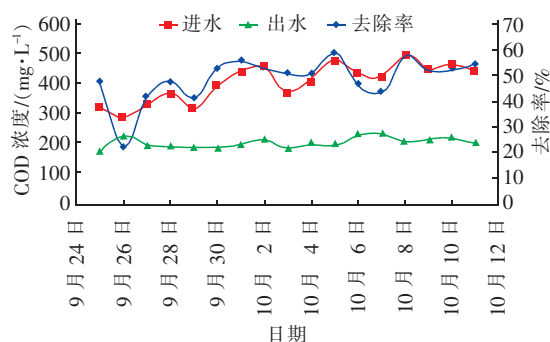


图 3 低负荷运行阶段对 COD 的去除效果

Fig. 3 Performance of COD removal at lower loading rate

2.2 提高负荷对去除氨氮的影响

2.2.1 运行条件

相比低负荷运行阶段,在该阶段污泥浓度提升幅度较大,是低负荷启动阶段的 2 ~ 3 倍,最高达到了 4 000 mg/L 以上,MLVSS 值也相应提高,表明系

统中的微生物量有所增加,且 f 值也略有提高,部分达到了 0.5 以上。对系统内的污泥进行生物镜检,发现除了轮虫外还出现了钟虫、累枝虫。

在该阶段的前期,进水 pH 值相对比较稳定,部分超过了 8.0,但仍在水质要求范围内,对微生物活性影响较小;而 TDS 波动较大,整体看来,运行后期 TDS 上升,部分接近 4 000 mg/L,相对来说仍可接受。而氯离子的变化趋势则截然不同,主要表现为前期和后期高,在 700 mg/L 以上,部分甚至达到了 1 000 mg/L 以上,从理论上来说会对硝化菌造成一定的冲击;而在运行中期氯离子浓度则相对较低,在 600 mg/L 以下,最低为 250 mg/L。

10 月 12 日—24 日控制进水流量为 0.60 m³/h, 10 月 25 日—11 月 6 日控制进水流量为 0.65 m³/h, 11 月 7 日—24 日控制进水流量为 0.70 m³/h,最后负荷提高了 40%。

2.2.2 对氨氮的去除

在经过一段时间的低负荷稳定运行后,系统采取提高负荷的运行方法。在提高负荷阶段,系统进水氨氮浓度在 3.0 ~ 19.1 mg/L 之间变化,平均浓度为 9.6 mg/L;出水氨氮浓度波动也很大,最高可达 12.3 mg/L,但平均出水氨氮浓度 (4.46 mg/L) 可以达到排放标准 (见图 4)。10 月 16 日—11 月 5 日进水氨氮浓度低,90% 以上不到 10 mg/L,50% 左右不到 5 mg/L。

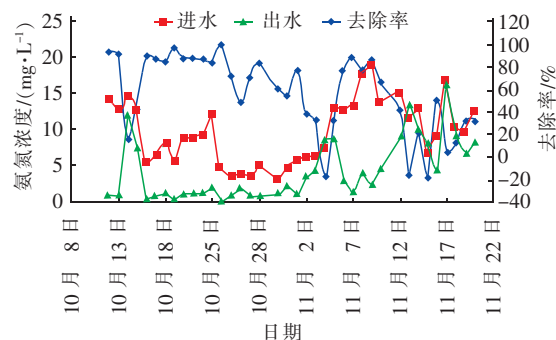


图 4 提高负荷阶段对氨氮的去除效果

Fig. 4 Removal effect of ammonia nitrogen at increasing load

在系统进水氨氮浓度较低的情况下,为了保证载体内硝化细菌的活性,每天人工投加碳酸氢铵,提高进水氨氮至 16 mg/L 左右,但出水氨氮浓度基本稳定在 5 mg/L 以下,符合排放标准要求。自 11 月 12 日起,进水氨氮浓度略有升高,出水氨氮浓度开始出现不稳,且后期的部分出水氨氮浓度已超出 8

mg/L,这主要与进水水质发生变化和后期温度骤降有关。

2.3 与常规水解酸化 + A/O 工艺的比较

2.3.1 运行条件

将本试验运行稳定阶段的结果与某工业废水处理厂内系统处理情况进行比较,二者进水水质相同。厂内 A/O 生化系统的污泥浓度较高,是中试系统的 1.5 倍左右;但 MLVSS 值与中试系统提高负荷阶段的接近,导致 f 值平均只有 0.33,远低于中试系统。这表明载体的存在有利于提高污泥的生化活性,提高系统的处理能力和处理效果。

中试系统生化反应停留时间最大为 36 h,最小为 28 h,而厂内系统生化段的总停留时间平均为 89 h,是中试系统的 2.5 倍以上。由于中试系统反应池内污泥密度较大,再加上载体流化的需求,其 DO 浓度略高于厂内系统,但整体水平差异不大,85% 以上在 5~9 mg/L 之间。

2.3.2 对氨氮的去除

在近一个月的运行过程中,中试和厂内生化系统的进水相同,均为混凝沉淀池出水,只是取水时间和化验人员不同造成水质数据略有差别,见图 5。

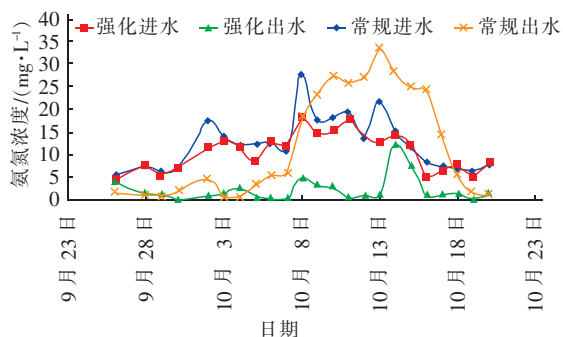


图5 固定化工艺与常规工艺去除氨氮效果的对比

Fig. 5 Comparison of ammonia nitrogen removal between embedded carrier technology and conventional activated sludge process

从图 5 可以看出,两个系统的进水氨氮浓度总体差异不是很大,但出水氨氮浓度却表现出较大的差异:中试系统尽管水力停留时间较短,但出水氨氮浓度明显低于厂内系统出水的,即使在负荷提高阶段中试系统同样表现出良好的去除效果。厂内系统出水氨氮浓度有几天高于进水,主要是由于工业废水中存在有机氮,在反应过程中分解释放出了一部

分氨氮所致,而固定硝化菌系统未出现此种现象,这再次证明固定硝化菌的高效脱氨氮能力。

2.3.3 对 COD 的去除

两系统对 COD 的去除特点与氨氮的类似,其进水 COD 浓度接近,但中试系统的出水 COD 浓度略低于厂内系统出水 COD 浓度,但差别不大,这主要是由于载体表面可附着少量微生物,从而提高了生化池内的微生物量,进而改善了对 COD 的去除效果(见图 6)。

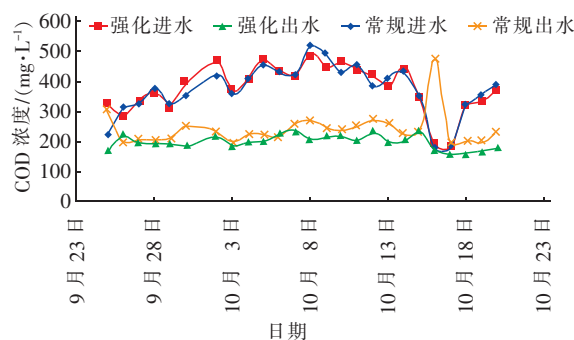


图6 固定化工艺与常规工艺去除 COD 的效果对比

Fig. 6 Comparison of COD removal between embedded carrier technology and conventional activated sludge process

3 结论

① 当水温 $> 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、污泥浓度 $> 2\ 500\text{ mg/L}$ 且 DO 保持在 5 mg/L 以上时,采用固定硝化菌在高负荷条件下处理精细化工废水,出水氨氮浓度低于 5 mg/L ,达到了一级 B 排放标准的要求。

② 在系统稳定运行的条件下逐步提高进水流量即氨氮负荷,在温度不低于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氯离子不高于 600 mg/L 的情况下系统出水氨氮浓度稳定,表明载体的抗冲击负荷能力较强。

③ 在原有生化处理系统内投加一定比例的固定化硝化菌,对氨氮和 COD 的去除效果均优于传统活性污泥法,适用于现有污水厂的提标改造。

参考文献:

- [1] 王俊杰,宁艳春,侯德刚. 含生物毒性的化工污水对硝化作用的影响[J]. 工业用水与废水,2004,35(4): 31-34.
- [2] 金源,吴燕红,夏建新. 工业废水中的生物脱氮工艺及其应用效果比较[J]. 中央民族大学学报:自然科学版,2014,23(2):81-87.

(下转第 41 页)