

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.10.028

# 反硝化厌氧颗粒污泥技术处理光伏废水

刘云洲<sup>1</sup>, 刘洁涛<sup>1</sup>, 宫 徽<sup>2</sup>

(1. 上海碧州环保能源科技有限公司, 上海 201112; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘 要:** 光伏废水具有 $\text{NO}_3^-$ -N、氟含量高的特点。江苏某光伏废水处理工程为改建项目,设计处理规模为 $6\,000\text{ m}^3/\text{d}$ ,出水水质要求达到《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)的间接排放标准。原有处理工艺无法满足排放要求,此次采用二级除氟+反硝化颗粒污泥+A/O工艺进行改建,总投资为2 150万元,运行费用( $25.2\text{ 元}/\text{m}^3$ )比改造前降低20%。该工程自调试运行以来,处理效果良好,出水水质稳定达到排放标准。

**关键词:** 光伏废水; 反硝化颗粒污泥; 高效生物脱氮反应器

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)10-0166-05

## Treatment of Photovoltaic Wastewater by Denitrification Anaerobic Granular Sludge

LIU Yun-zhou<sup>1</sup>, LIU Jie-tao<sup>1</sup>, GONG Hui<sup>2</sup>

(1. Shanghai Biozoom Environment & Energy Technology Co. Ltd., Shanghai 201112, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Photovoltaic wastewater has characteristics of high nitrates and fluorine content. A photovoltaic wastewater treatment project in Jiangsu Province in China is a reconstruction project with the design capacity of  $6\,000\text{ m}^3/\text{d}$ , and its effluent is required to meet the indirect discharge criteria in *Emission Standard of Pollutants for Battery Industry* (GB 30484-2013). The original process could not meet the discharge requirements, so the process of secondary defluorination, denitrifying granular sludge and A/O is adopted for reconstruction. The total investment is 21.5 million yuan and the operating cost is  $25.2\text{ yuan}/\text{m}^3$ , which is 20% lower than before. Since commissioning, the performance of reconstructed project is good and the effluent quality stably meets the discharge standard requirements.

**Key words:** photovoltaic wastewater; denitrification granular sludge; high efficient biological denitrification reactor

### 1 工程概况

光伏是基于半导体技术和新能源需求而兴起的朝阳产业。针对光伏、风电、水电、核电、生物质等细分可再生能源领域,光伏行业在我国“十三五”期间

发电量复合增速为55%,远高于其他种类可再生能源的增速(4%~22%)。截至2017年底,我国光伏装机已经达到 $1.3\times 10^8\text{ kW}$ ,提前3年完成“十三五”规划的 $1.05\times 10^8\text{ kW}$ 目标<sup>[1]</sup>。考虑到光伏行业高效电

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52000140)

通信作者: 宫徽 E-mail: gonghui001@tongji.edu.cn

池与单晶多晶大硅片生产对分布式太阳能发电、新能源汽车等行业的支撑作用,以及助力社会实现可持续发展及碳中和目标,预期光伏产业在未来一段时间内将继续保持快速增长。

快速发展的光伏产业面临大量废水产生及处理问题<sup>[2]</sup>。在单晶硅片或者多晶硅片生产过程的制绒、磷扩散、刻蚀、酸洗等环节,因大量使用氢氟酸、硝酸、三氯氧磷及异丙醇等化学物质,从而使得光伏废水往往具有高硝酸根、高含氟、pH波动大的特征,给光伏废水的处理尤其是总氮达标带来了挑战<sup>[3-4]</sup>。

江苏省某光伏废水处理工程为改建项目,设计处理规模为6 000 m<sup>3</sup>/d,出水水质要求达到《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)的间接排放标准。该项目原采用一级AO工艺,无法满足排放要求,拟采用二级除氟+反硝化颗粒污泥+A/O工艺进行改建,对现有脱氮系统进行升级改造。在现有一级A/O系统前增设二级除氟系统和反硝化颗粒污泥高效脱氮反应器,经处理后废水进入A/O池进一步对剩余氨氮、硝氮和COD进行处理,最终实现达标排放。

## 2 进、出水水质及工艺选择

该项目设计处理规模为6 000 m<sup>3</sup>/d,远期规模可达到2×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d。设计进、出水水质见表1,出水水质需满足《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)的间接排放标准。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项目	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	TN/ (mg·L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ (mg·L <sup>-1</sup> )	SS/ (mg·L <sup>-1</sup> )	F <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	pH
进水	200	1 800	80	100	1 500	1~7
出水	100	30	20	50	8	6~9

废水具有高NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、高F<sup>-</sup>的典型特征,其中碳氮比严重失调、pH偏酸性,导致传统脱氮工艺效果难以满足需求。

由表1可以看出,该工程污染物去除重点是TN和F<sup>-</sup>。原处理工艺主要流程:废水进入调节池后经泵提升至沉淀池,在沉淀池调理槽中加入消石灰进行中和反应,调节酸性废水的pH,同时形成CaF<sub>2</sub>沉淀,去除废水中的F<sup>-</sup><sup>[5]</sup>;含有沉淀物的混合液,进入平流沉淀池进行沉淀;沉淀池设置刮泥机,将底部沉淀刮至污泥斗后再排出沉淀池。经一次沉淀后

的废水进入混凝反应段,在混凝反应段先后加入PAC、PAM后进入沉淀区,出水进入生化池A段,底部沉淀被刮至污泥斗后再排出沉淀池。生化系统采用传统的二级A/O工艺,A段将废水中的复杂有机物水解成简单的有机小分子,O段活性污泥将废水中的有机污染物降解,部分混合液回流至A段进行脱氮,二级A/O系统的泥水混合物自流进入二沉池。二沉池采用竖流式斜管沉淀池,底部设置污泥斗收集剩余污泥,并通过泵排出二沉池,进入A池前段。二沉池出水自流进入中间水池,然后提升至过滤系统进行过滤,废水中的悬浮物被截留在填料层,清水达标排放。

沉淀池、混凝沉淀池和二沉池底部污泥收集至污泥池,经泵输送至压滤机进行污泥脱水,脱水后的泥饼外运。滤液收集后回到原系统重新处理,避免二次污染。

在实际运行过程中,原处理系统出水水质难以达到排放标准,主要原因如下:

① 废水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度太高,原缺氧池容积较小,造成反硝化氮负荷过高,常规反硝化池的氮负荷约0.5 kg/(m<sup>3</sup>·d),而该项目若全部6 000 m<sup>3</sup>/d水进入系统,则氮负荷将达到1.2 kg/(m<sup>3</sup>·d);

② 传统A/O池的污泥浓度受限,造成A池无法承担更高的负荷;

③ 原系统碳源投加难于实现自动控制,经常有投加量不足的情况出现。

可见,原系统不能满足6 000 m<sup>3</sup>/d的废水处理要求,需进行扩容或改造,但由于现场可利用空间有限,如果采用原工艺流程则需增加1.5倍的池容,现场不具备条件。为此,需选用高负荷脱氮技术,以节省占地。

提高系统脱氮负荷可通过提升反硝化微生物量来实现,具体包括直接投加反硝化菌或者颗粒污泥等。孙征超<sup>[6]</sup>直接投加反硝化菌19.4 g/(m<sup>3</sup>·d),以强化一级脱氮池反硝化效果,出水总氮从70 mg/L降到10 mg/L,然而长期投加外源菌种经济成本较高。反硝化颗粒污泥技术利用颗粒污泥优良的沉降性能,可提升反应器污泥浓度,同时启动后无需外加菌剂。综上考虑,该项目选择高效脱氮反应器(DNR),利用反硝化颗粒污泥技术,氮负荷可以达到6 kg/(m<sup>3</sup>·d)以上,且脱氮效果好、运行稳定、占地节约。

改造后的工艺流程见图1。





现泥水分离。一部分污泥通过回流泵回流至缺氧池,另一部分作为剩余污泥,排出系统进行后续处理。原沉淀池表面水力负荷 $>0.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,在进水水量冲击时易出现跑泥风险,需在原有系统上进行改建。设计参数:将现有二级好氧池改建为2座平流沉淀池,单座 $L \times W \times H=36 \text{ m} \times 9 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$ ,改造后表面水力负荷为 $0.42 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

### 3.5 污泥处理单元

污泥分为化学污泥和生物污泥两部分。化学污泥主要为含氟污泥。通过板框压滤机进行脱水处理(过滤面积为 $200 \text{ m}^2$ ),脱水后经皮带输送机输送至污泥堆场。生物污泥来自A/O生物处理系统的剩余污泥,通过叠螺供料泵送至叠螺机脱水后外运。设计参数:化学污泥池1座,半地下式,有效容积为 $600 \text{ m}^3$ 。板框压滤机及叠螺脱水机利旧。

### 3.6 主要处理单元的设计去除效果

主要处理单元的污染物设计去除效果见表2。

表2 主要处理单元的设计去除效果

Tab.2 Design removal effect of main treatment units

项目	TN/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^- - \text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+ - \text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	F/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH
调节池						
进水	1 800	1 720	80	1 500	100	1
出水	1 800	1 720	80	1 500	100	7
一级除氟池						
出水	1 800	1 720	80	15	100	8
二级除氟池						
出水	1 800	1 720	80	$<7.5$	100	8
高效脱氮反应器						
出水	$<110$	$<30$	80	$<7.5$	200	8
A/O+二沉池						
出水	19	14	5	$<7.5$	50	7
排放指标	30		20	8	50	6~9

## 4 运行效果及技术经济分析

### 4.1 运行效果

高效生物脱氮反应器启动前需进行污泥接种。接种颗粒污泥来自同类废水的反硝化颗粒污泥,接种比例为60%。接种完成后缓慢进水、逐步提升负荷,直至满负荷运行。整个调试期大致可以分为3个阶段:第一阶段进水负荷为30%,此时可以观察到进、出水pH上升,这是反硝化过程产生碱度所致,说明反硝化过程逐步成为主要生化反应,同时

伴随进、出水硝态氮和COD去除,最终历时约1周,待稳定后进入下一阶段;第二阶段进水负荷为60%,历时约2周,待稳定后进入下一阶段;第三阶段进水负荷为100%,历时约2周。系统启动后,污泥颜色逐渐转变为褐色。

该工程改造后已经稳定运行超过一年,二级除氟+反硝化颗粒污泥+A/O工艺出水水质满足《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)的间接排放标准。其中,反硝化颗粒污泥反应器作为最主要的脱氮环节,其进、出水水质见表3。

表3 反硝化颗粒污泥反应器进、出水水质及工艺最终出水水质

Tab.3 Influent and effluent quality of denitrification granular sludge reactor and final effluent quality

项目	TN/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )		COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )		温度/ $^{\circ}\text{C}$		pH	
	启动	稳定	启动	稳定	启动	稳定	启动	稳定
反应器进水	542±159	1 800±300	1 644±450	5 600±700	28±2	27±2	6.5±0.3	5.0±0.3
反应器出水	89±73	85±30	252±267	222±120	31±1	32±1	8.0±0.1	8.0±0.1
最终出水	18±2	13±5	81±21	60±13	29±1	30±1	8.0±0.1	8.0±0.1

### 4.2 技术经济分析

该项目总投资为2 150万元,其中设备投资1 900万元,土建工程大部分为利旧改造,投资较少(250万元)。

运行费用主要包括药剂(脱氮、除氟)、电、污泥处理费用等。除氟药剂包括石灰、PAC、PAM等。脱氮药剂包括碳源(甲醇、葡萄糖)、微量元素等。总运行费用为 $25.2 \text{ 元}/\text{m}^3$ ,比改造前降低20%。

## 5 技术特色

① 反硝化颗粒污泥高效脱氮反应器可有效实现颗粒污泥的培育和持留。内置三相分离器模块在有效分离产生的氮气的同时可将颗粒污泥保留在反应器中,具有良好的气液分离效果,可有效促进反硝化颗粒污泥的形成,进而大大提高反应器的污泥浓度<sup>[7]</sup>。外循环系统提高了传质效果,特别是在启动初期进水量不足的情况下,可以通过外循环提供需要的传质动能。

② 反硝化颗粒污泥技术脱氮负荷高、占地少,适合于建设用地不足的项目改造。反硝化负荷取决于反硝化细菌脱氮活性和微生物量。颗粒污

泥脱氮比活性高达  $1.6 \text{ gNO}_3^-/\text{N}/(\text{gVSS}\cdot\text{d})$ , 同时反应器内污泥含量高, 污泥浓度可达  $17 \text{ g/L}$ , 是传统反硝化工艺的 5~10 倍, 从而大大提高了系统脱氮负荷, 减少了反应器容积。反应器采用较大的高径比, 进一步节约了占地面积。

③ 反硝化颗粒污泥技术碳源利用率高、外加碳源消耗量低、无需外源菌剂投加、剩余污泥产量低, 具有良好的技术经济性。高效脱氮反应器利用颗粒污泥完成反硝化反应, 碳源利用率高, 消耗碳氮比可达到 3:1, 非常接近于反硝化理论用量(2.86:1), 低于传统 A/O 工艺的碳源消耗(约 5:1), 同时考虑到光伏废水中有机物含量低的特性, 节省了碳源外部投加的成本, 同时也相应避免了产生大量剩余污泥。此外, 反应器启动后无需外源菌剂的持续投加, 节省了菌剂费用。

## 6 结论

① 江苏某光伏废水处理工程设计规模为  $6\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ , 原有工艺无法满足排放要求, 通过反硝化颗粒污泥技术改造, 提升了系统整体脱氮能力。采用二级除氟+反硝化颗粒污泥+ A/O 工艺可以实现高硝氮、高氟光伏废水的稳定达标处理。

② 高效生物脱氮反应器可以有效实现颗粒污泥的培育和持留, 具有良好的脱氮负荷和稳定性, 脱氮比活性高达  $1.6 \text{ gNO}_3^-/\text{N}/(\text{gVSS}\cdot\text{d})$ , 污泥浓度可达  $17 \text{ g/L}$ 。

③ 该工程改造调试运行以来, 处理效果良好, 出水水质稳定达到《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)的间接排放标准, 总运行费用比原来降低 20%。

## 参考文献:

- [1] 林伯强. “十三五”时期中国电力发展成就及“十四五”展望[J]. 中国电业, 2020(12):22-23.  
LIN Boqiang. 13<sup>th</sup> Five achievements and 14<sup>th</sup> Five perspectives of China electric industry [J]. China Electric Power, 2020(12):22-23(in Chinese).
- [2] 瞿露, 付宏祥, 汪诚文, 等. 我国太阳能电池板生产中的环境污染问题[J]. 环境工程, 2013, 31(增刊):398-400, 628.  
QU Lu, FU Hongxiang, WANG Chengwen, et al. Environmental pollution of solar panel production in our country[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(S1):398-400, 628(in Chinese).
- [3] 程刚, 黄翔峰, 刘佳, 等. 钙盐沉淀法处理集成电路工业含氟废水影响因素研究[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(4):35-38.  
CHENG Gang, HUANG Xiangfeng, LIU Jia, et al. Fluoride removal from integrated circuits wastewater with calcium precipitation [J]. Environmental Science Survey, 2007, 26(4):35-38(in Chinese).
- [4] 刘增军, 李永勤. MBR+臭氧催化氧化工艺处理光伏电池废水工程实例[J]. 中国给水排水, 2020, 36(6):88-90, 96.  
LIU Zengjun, LI Yongqin. Project case of MBR and ozone catalytic oxidation process for treating photovoltaic cell wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(6):88-90, 96(in Chinese).
- [5] 徐蓓, 孙成. 江苏省光伏企业氟化钙污泥危险特性研究[J]. 绿色科技, 2015(7):196-198.  
XU Bei, SUN Cheng. Analysis of hazardous characteristics of calcium fluoride sludge from photovoltaic industry in Jiangsu Province [J]. Journal of Green Science and Technology, 2015(7):196-198(in Chinese).
- [6] 孙征超. 光伏行业高氮废水使用反硝化菌工程实例[J]. 生物化工, 2020, 6(2):106-107.  
SUN Zhengchao. Denitrifying bacteria application in high nitrogen wastewater of photovoltaic industry [J]. Biological Chemical Engineering, 2020, 6(2):106-107(in Chinese).
- [7] 刘晓宇, 郭延凯, 马志远, 等. 硝酸盐反硝化颗粒污泥的快速培养与理化特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3):1300-1304.  
LIU Xiaoyu, GUO Yankai, MA Zhiyuan, et al. Rapid cultivation and physicochemical characteristic of nitrate denitrification granular sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3):1300-1304(in Chinese).

作者简介:刘云洲(1979—),男,江西兴国人,硕士,高级工程师,主要从事废水厌氧处理领域的设计及技术推广工作。

E-mail:gongh14@tsinghua.org.cn

收稿日期:2021-06-09

修回日期:2021-07-12

(编辑:衣春敏)