

文章编号:1673-9469(2021)04-0081-05

DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2021.04.012

城镇污水处理厂硫自养反硝化深度脱氮研究

朱长军^{1,2}, 郭龙龙^{1,3}, 李崑峰³, 郝文龙¹

(1. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038;

2. 河海大学 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210009;

3. 邯郸市市政排水有限责任公司东污水处理厂, 河北 邯郸 056004)

摘要: 为了探究硫自养反硝化滤池用于城镇污水处理厂中水的深度脱氮效能, 通过中试实验模拟实际生产情况, 以邯郸市东污水处理厂为研究对象, 分析中试运行问题并核算运行成本。结果表明: 中试系统处理规模为 200 m³/d, 直接运行成本为 0.13 元/m³; 硝酸盐氮的去除率在 98% 以上, 去除效果显著; 能在不影响其他出水指标的情况下有效地降低出水总氮。

关键词: 城镇污水处理厂; 硫自养反硝化; 深度脱氮; 中试

中图分类号: X703

文献标识码: A

Study on Advanced Denitrification by Sulfur Autotrophic Denitrifying Technology in Municipal Sewage Treatment Plant

ZHU Changjun^{1,2}, GUO Longlong^{1,3}, LI Weifeng³, HAO Wenlong¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;

2. State Key Laboratory of Hydrology, Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing, Jiangsu

210009, China; 3. East Sewage Treatment Plant, Handan Municipal Drainage Co., Ltd. Handan, Hebei 056000, China)

Abstract: In order to explore the deep denitrification efficiency of sulfur autotrophic denitrifying filter for reclaimed water from municipal sewage treatment plant, this study takes Handan East Sewage Treatment Plant as the research object adopting a pilot experiment to simulate the actual production situation, meanwhile under the experiment to analyze the pilot operation problems and calculate the operating cost. The result shows: the treatment scale of test system is 200 m³/d; the direct operating cost is 0.13 yuan/m³; the nitrate nitrogen removal effect is significant as the removal rate is above 98%; This pilot-scale experiment can effectively reduce the total nitrogen in the effluent, without affecting other effluent indicators.

Key words: municipal sewage treatment plant; sulfur-based autotrophic denitrifying; advanced denitrification; pilot-scale experiment

随着水污染治理工作的不断深入, 城镇污水处理厂污染物排放标准的提高已势在必行^[1]。由于大部分已投运的城镇污水处理厂采用的是传统污水处理工艺, 对化学需氧量(COD)、氨氮(NH₃-N)的去除效率较高, 但对总氮(TN)的去除能力有限^[1-2]。为了对标新的地方排放标准, 也为了避免过多的 TN 排入环境水体造成污染, 污水处理厂需要通过增加深度脱氮单元来完成 TN 高标准排放

的提标改造任务。深度脱氮工艺主要分为物化法和生物法, 物化脱氮工艺由于运行成本高和操作过程复杂在实际城镇污水处理厂深度脱氮改造工程中并不常用^[3]; 而生物法深度脱氮如反硝化滤池工艺已广泛应用于污水处理厂深度脱氮, 且实际运行效果优异, 具有脱氮效率高、工艺过程简单和运行成本可控的优势^[4-5]。

生物深度脱氮工艺根据反硝化微生物利用碳

收稿日期: 2021-04-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0401701); 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室“一带一路”水与可持续发展基金资助项目(2019490911); 邯郸市科技专项计划项目(19422303008-73)

作者简介: 朱长军(1976-), 男, 山东高唐人, 博士, 教授, 从事水环境模拟与规划和环境系统模拟与信息技术方向研究。

源种类的不同,可分为异养反硝化和自养反硝化两种类型^[6]。由于大部分污水处理厂二级出水所含的有机碳源较低,较难满足异养反硝化条件,故需要额外添加有机碳源来保证异养反硝化的充分性。相比于异养反硝化,自养反硝化微生物利用无机碳源(CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等),以还原态无机物质(H_2 、 S 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Fe 、 Fe^{2+} 等)提供电子,将水体中的硝酸盐氮(NO_3^- -N)还原为氮气(N_2)。自养反硝化反应不需要额外添加碳源,不会增加污水厂运行成本和出水二次污染的风险^[7-8]。自养反硝化按照电子供体的不同可分为氢自养反硝化、铁自养反硝化和硫自养反硝化^[9]。其中硫自养反硝化是指某些化能自养型硫氧化细菌,利用还原态硫(S^{2-} 、 S 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等)作为电子供体,在缺氧或厌氧条件下通过氧化还原态硫来获取能量,以 NO_3^- -N为电子受体并将其还原为 N_2 ,实现自养反硝化的过程^[10]。由于硫自养反硝化工艺具有无需额外投加碳源,产泥量少,无二次污染的优点^[11],近年来许多学者在其反应机理^[12]、反应器设计^[13]、运行条件^[14]以及最佳运行控制方式^[15]等方面进行了深入研究。其中,欧阳丽华等^[16]在实验室以固定化包埋技术在升流式颗粒污泥反应器内培养硫自养反硝化菌,外加硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)作为反硝化电子供体,连续运行 220 d 后结果表明:实验脱氮效果受温度制约最大,春秋季室温下水力停留时间(Hydraulic Retention Time,简称 HRT) 1 h, NO_3^- -N 和 TN 的去除率均可达到 90%~100%,最高脱氮速率达到 39.8 mg/(L·h),而冬季最低 HRT 则达 2 h 以上才能取得较好脱氮效果。

实验室的成果若要在实际生产中应用,需要通过现场中试来获取工艺设计参数,并进一步改进优化运行过程。为了探究硫自养反硝化滤池用于城镇污水处理厂中水的实际脱氮效能及运行成本,本研究以邯郸市东污水处理厂为研究对象,通过模拟实际生产情况设置中试实验,分析中试运行问题并核算运行成本,以期对硫自养反硝化滤池在城镇污水厂中的实际应用提供参考。

1 中试过程与方法

1.1 中试情况概述

邯郸市东污水处理厂始建于 1990 年,主体采用三沟式氧化沟处理工艺,厂内建有中水回用工程,采用高效沉淀池+V 型滤池+消毒接触池处理工艺,现实际运行规模 $6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,出水达到《城

镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准。为了进一步验证硫自养反硝化滤池在城镇污水处理厂中水深度脱氮的实际应用效果,2020 年 3 月—4 月,邯郸市东污水处理厂开展了基于硫自养反硝化滤池 $200 \text{ m}^3/\text{d}$ 的深度脱氮中试。本次以中水为实验对象,采用固定化载体技术培育反硝化脱硫细菌(以脱氮硫杆菌为主),在厌氧或缺氧环境下依靠单质硫作为电子供体进行自养反硝化。为了更贴近实际生产,保证实验连续、稳定运行(正常进出水 > 30 d),中试实验装置进行了充分的设计与装配,同时做好了突发状况应对预案,中试目标为处理后出水 NO_3^- -N $\leq 1 \text{ mg/L}$ 。

1.2 中试装置

硫自养反硝化滤池中试工艺流程及实验装置如图 1—图 3 所示,其中砂滤罐高 2 m,直径 1.6 m,内装石英砂滤料 1.8 m^3 ;硫自养反硝化滤罐体高为 4.5 m,内径为 1.6 m,有效体积 8.5 m^3 ,罐内距罐底 1 m 处设置滤板及 350 mm 厚度卵石承托层,上覆固定化载体包埋硫自养反硝化菌的滤料 2.15 m ,滤料体积 3.5 m^3 ;两罐共配一套反冲洗水泵系统,硫自养反硝化罐另设一套罗茨风机协助反冲洗。

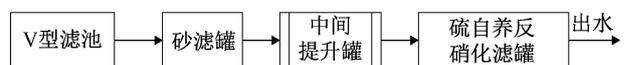


图 1 中试工艺流程图

Fig. 1 Pilot-scale process flow diagram

1.3 中试进水与启动

中试进水为邯郸市东污水处理厂 V 型滤池出水,水质如表 1 所示。硫自养反硝化中试启动阶段用 V 型滤池出水加培养基进行硫自养反硝化滤罐内菌种培育,启动期间每天早上 9:00 和下午 16:00 检测硫自养反硝化滤罐 NO_3^- -N 浓度。当反硝化罐内 NO_3^- -N 的日降解绝对值达到 15 mg/L ,且自养反硝化菌群菌落数较大时完成中试培养启动。随后加大进水量同时调节 HRT,使罐内微生物逐渐适应稳定期间的工况,并维持最佳 HRT(1 h)。此外根据罐体压力表及 NO_3^- -N 去除率判断反冲洗周期。

1.4 检测项目与方法

中试持续运行期间检测项目及方法有, NO_3^- -N:紫外分光光度法(HJ/T 346—2007); NH_3 -N:纳



图 2 中试主要装置图

Fig. 2 Main equipment of pilot-scale

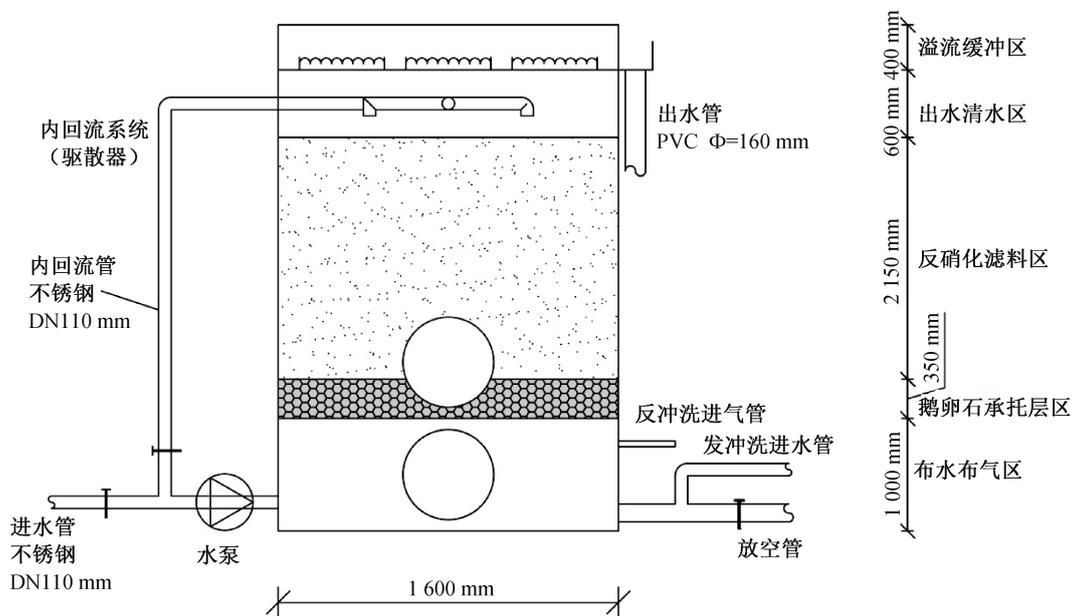


图 3 硫自养反硝化滤罐结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of sulfur autotrophic denitrifying filter tank

表 1 中试进水水质统计表

Tab. 1 Table of influent water quality

COD/(mg · L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N/(mg · L ⁻¹)	TN/(mg · L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg · L ⁻¹)	pH
10~25	0~3	5~12	7~14	90~125	6.9~7.3

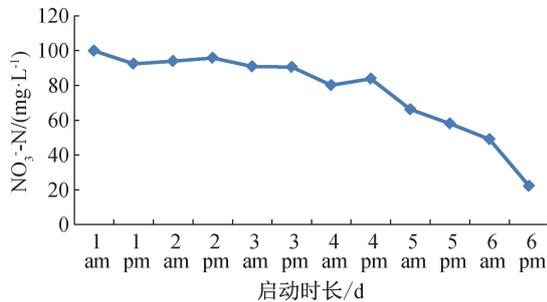
氏试剂比色法 (HJ 535—2009); TN: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ 636—2012); COD: 重铬酸盐法 (HJ 828—2017); SO₄²⁻: 铬酸钡分光光度法 (HJ/T 342—2007); 总磷 (TP): 钼酸铵分光光度法 (GB/T 11893—1989); pH、溶解氧 (DO)、温度等由 SX800 型便携式电化学仪表测量。

2 结果与分析

2.1 启动阶段 NO₃⁻-N 浓度变化情况

如图 4 所示,在中试启动初期,1~3 d 内硫自养反硝化滤罐内水体中 NO₃⁻-N 降解速率较低,但总体培养速率呈逐渐上升的趋势,3~5 d 内 NO₃⁻-N 的变化曲线表明 NO₃⁻-N 降解明显增快,硫自养反硝化微生物培育成功。整体来看,包埋菌种通过

5 d 的培养,硫自养反硝化滤罐内 NO_3^- -N 的降解绝对值达到 15 mg/L ,经厂方检测此时罐内自养反硝化菌菌落数达到 $1.56 \times 10^8 \text{ cfu/ml}$,已上升至预期,达到了培养启动目标。



注:am 指第 n 天的上午,pm 指第 n 天的下午。

图 4 启动阶段 NO_3^- -N 浓度变化情况

Fig. 4 The concentration change of NO_3^- -N during the start-up phase

2.2 中试阶段 NO_3^- -N、pH 变化情况

如图 5 所示,在中试前期(1~3 d),进水 NO_3^- -N 浓度超过 11.0 mg/L ,出水稳定后到达 0.10 mg/L 。中试中后期,进水 NO_3^- -N 浓度降低,基本上在 $3.5 \sim 8.0 \text{ mg/L}$ 之间。随着进水负荷的下降,中试出水 NO_3^- -N 大部分未检出(检出限为 0.08 mg/L),稳定达到了实验预期目的。中试系统运行期间, NO_3^- -N 日平均去除量为 1435 g ,最高去除量可达 2234 g ;中试通过去除水中的 NO_3^- -N,达到了降低出水 TN 的效果,全程出水 NO_3^- -N 的浓度稳定在 0.20 mg/L 以下,对 NO_3^- -N 的去除率平均可达 98% 以上,去除效果显著。

中试全程进水的 pH 在 $6.59 \sim 7.69$,出水的 pH 在 $6.29 \sim 7.40$,出水的 pH 值明显低于进水。根据中试反应机理,自养反硝化是一个产生 H^+ 的过程,这样会造成系统的 pH 值下降,而硫自养反硝化微生物最适 pH 值为 $6 \sim 8$,故中试 pH 值虽然下降,但也能维持在 6.20 以上,并不会抑制硫自养反硝化微生物的活性。同时也能满足出水 pH 指

标达到 $6 \sim 9$ 的要求。

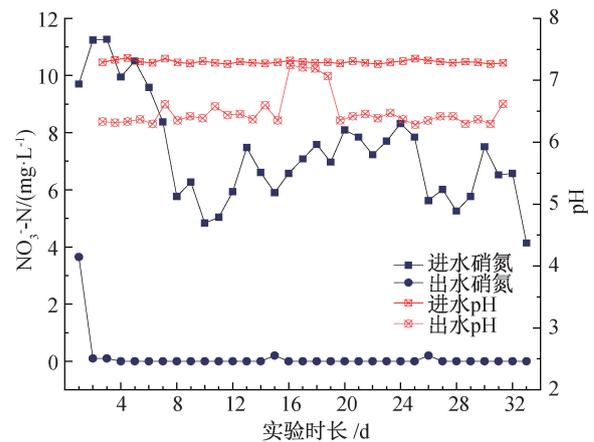


图 5 中试阶段 NO_3^- -N、pH 变化情况

Fig. 5 The change of NO_3^- -N and pH in pilot phase

2.3 出水水质对比

为了验证中试对其他水质指标的影响,将同期(每周一次)污水处理厂出水与中试出水水质进行对比(表 2)。对比发现,在中试中前期 NH_3 -N、TP、COD 均呈现下降趋势,即自养反硝化菌群通过同化作用,能够降解水体中的可溶性有机碳(TOC)、 NH_3 -N、TP 等,对其起到了一定的削减作用;在中试后期(第四周),呈现出出水 COD、 NH_3 -N、TP 浓度比污水处理厂出水浓度略高的现象,初步分析原因为反洗不足,导致进水中部分未被完全降解的有机物留置于反硝化滤罐中,在无氧条件下发生水解酸化反应,造成 COD、 NH_3 -N、TP 等比例析出。中试全程 TN 小于同期污水处理厂出水,这表明装置通过去除 NO_3^- -N 脱氮效果明显;同时由于硫自养反硝化反应机理,出水 SO_4^{2-} 浓度会高于污水厂出水。

2.4 其他效益分析

中试过程中根据罐体压力表及 NO_3^- -N 去除率判断反冲洗需求,故实验前期无需反冲洗;后期由

表 2 污水厂出水—中试出水对比表(周检)

Tab. 2 Table of effluent compare from WWTP and pilot test (weekly inspection)

周次	COD/(mg·L ⁻¹)		NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)		TN/(mg·L ⁻¹)		TP/(mg·L ⁻¹)		SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	
	水厂	中试	水厂	中试	水厂	中试	水厂	中试	水厂	中试
1 周	9	8	1.62	1.50	10.3	2.20	0.46	0.30	118	155
2 周	16	14	1.98	0.87	8.90	2.72	0.37	0.35	108	140
3 周	19	16	1.48	0.61	8.78	1.67	0.28	0.23	123	140
4 周	19	21	0.26	2.37	6.19	3.33	0.37	0.20	113	125
5 周	14	20	1.64	1.77	6.68	2.16	0.26	0.34	115	133

于进水中悬浮物在滤池积累等影响,判断反冲洗周期约为15~20 d。反冲洗过程为:气洗(3 min)→气水同时反洗(5 min)→水漂洗(10 min)。由于进水为V型滤池出水,水中悬浮物含量较少,本次硫自养反硝化滤罐反洗频率较低,对滤料流失影响较小。

中试运行成本主要包含滤料消耗成本及运行电费成本。经过40余天(1/9 a)的持续流进水,系统总处理水量为9 000 m³,硫自养反硝化罐内滤料厚度无明显下降,根据厂方滤料报价,参考其他项目计算滤料消耗成本为0.07元/m³;运行电费成本主要来自进水泵和反冲装置,由于反冲洗运行次数少且每次运行时间短,电耗费用可以忽略不计,因此主要考虑进水泵电耗情况,进水泵为2.2 kW变频泵,电价按照0.55元/kW·h(大工业用电)计,直接运行电费为0.06元/m³;故本次中试直接运行成本为0.13元/m³。考虑本次中试所选用水泵的功率偏大,在运行期间通过外排来控制流量,因此一定程度上增加了处理费用。

3 结论

1)中试硫自养反硝化滤池TN(以NO₃⁻-N为主)去除效果显著,出水NO₃⁻-N的浓度稳定在0.20 mg/L以下,去除率平均在98%以上,出水TN的浓度稳定在4 mg/L以下。同时其他出水水质指标稳定,满足高标准排放要求,可为同类污水厂深度脱氮升级改造提供参考。

2)中试硫自养反硝化滤池会造成出水SO₄²⁻积累和pH降低,但不会抑制硫自养反硝化微生物的生长,实验证明出水指标在可控范围内。

3)本次中试直接运行成本为0.13元/m³,主要为中试运行电费成本较高,大规模应用后的直接处理费用应低于该值。

参考文献:

[1]张鹤清,朱帅,吴振军,等.城镇污水处理厂“准IV类”标准提标改造技术简析[J].环境工程,2019,37(6):26-30+36.

- [2]杨晨宵,盛铭军,黄继会,等.“准IV类”标准下城镇污水厂提标改造的难点与举措[J].工业水处理,2020,40(11):15-21.
- [3]延利军.水中硝酸盐污染现状、危害及脱除技术[J].能源环境保护,2013,27(3):39-42.
- [4]崔宁,杨磊,刘世虎,等.反硝化深床滤池脱氮运行的应用探讨[C]//《环境工程》2019年全国学术年会论文集(中册):《工业建筑》杂志社有限公司,2019:129-131.
- [5]蒋悦,花春文.反硝化深床滤池工艺在污水深度处理中的脱氮研究[J].云南化工,2020,47(12):58-60.
- [6]张彦浩,杨宁,谢康,等.自养反硝化技术研究进展[J].化工环保,2010,30(3):225-229.
- [7]班亚飞.污水处理厂尾水自养反硝化深度脱氮工艺研究[D].郑州:郑州大学,2020.
- [8]翟思媛,赵迎新,季民.自养-异养反硝化协同作用强化污水深度脱氮研究进展[J].水处理技术,2018,44(6):1-5+14.
- [9]杨军,张翰澍,李彭,等.无机硫源自养反硝化电子供体选择及研究现状[J].工业水处理,2020,41(6):134-140.
- [10]邓旭亮,王爱杰,荣丽丽,等.硫自养反硝化技术研究现状与发展趋势[J].工业水处理,2008,205(3):13-16.
- [11]张理泰,杨长军,余丹,等.硫自养反硝化用于深度处理脱氮的研究与进展[J].云南化工,2020,47(3):1-4+6.
- [12]马潇然,郑照明,卞伟,等.硫自养反硝化系统运行效能和微生物群落结构研究[J].中国环境科学,2020,40(10):4335-4341.
- [13]胡智丰,邓时海,张超,等.集成式铁基质生物膜反应器自养反硝化深度脱氮[J].化工学报,2020,71(7):3304-3312.
- [14]XING W, HE Z, WANG Y, et al. Using Cold-adapted River-bottom Sediment as Seed Sludge for Sulfur-based Autotrophic Denitrification Operated at Mesophilic and Psychrophilic Temperatures[J]. Science of the Total Environment, 2020, 735:13945.
- [15]郭启臣,边喜龙,王宇清.市政污水人工湿地硫自养反硝化性能研究[J].水处理技术,2020,46(9):104-107.
- [16]欧阳丽华,周伟丽,张振家,等.包埋固定化微生物的硫自养反硝化实验研究[J].环境科学,2011,32(6):1644-1652.

(责任编辑 周雪梅)