

新型缓释碳源耦合海绵铁同步脱氮除磷的研究

钟丽燕, 郝瑞霞, 万京京, 朱晓霞

(北京工业大学建筑工程学院 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室,
北京 100124)

摘要: 为探讨低碳氮比污水厂尾水的深度脱氮除磷技术,以自制新型缓释碳源、海绵铁和活性炭作为反硝化生物滤池的复合填料,在不同 HRT 和进水硝态氮浓度条件下,探究反硝化系统的深度脱氮除磷效果。结果表明,复合填料反硝化系统具有较高的同步脱氮除磷效率。当 HRT 为 3.65 h 时,对 TN 和 TP 的平均去除率分别可达到 85.7% 和 93.37%,出水 COD 平均浓度为 29.2 mg/L;在 3 个月的连续运行期间未出现明显的填料层堵塞及亚硝态氮和氨氮积累的现象;系统具有稳定 pH 值的能力,出水 pH 值无显著升高且趋于中性。该新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料作为反硝化滤池的生物载体时,具有脱氮除磷效果好、无需连续投加碳源、出水 pH 值稳定等特点。

关键词: 缓释碳源; 海绵铁; 反硝化生物滤池; 深度脱氮除磷; 污水厂尾水

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)09-0069-05

New Slow-release Organic Carbon Source Coupling Sponge Iron for Denitrification and Phosphorus Removal

ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WAN Jing-jing, ZHU Xiao-xia

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: To investigate the advanced nitrogen and phosphorus removal techniques in the treatment of wastewater treatment plant (WWTP) secondary effluent with low C/N ratio, the denitrification biological filter with a new slow-release organic carbon source (SOC-F)/sponge iron/activated carbon media was tested. The system was operated under different HRT and influent nitrate nitrogen concentrations. The results indicated that the denitrification system with composite media achieved a high efficiency in simultaneous denitrification and phosphorus removal. Under the condition of HRT = 3.65 h, the average removal rate of TN and TP reached 85.7% and 93.37%, respectively, and the average COD in effluent was 29.2 mg/L. During the three-month continuous operation, the filter was seldom clogged; neither were there accumulation of nitrate nitrogen nor ammonia nitrogen. The system demonstrated the ability of stabilizing pH, since there was no significant pH increase in the effluent, which shifted to pH neutral. In conclusion, as the bio-film carrier of denitrification filter, the new slow-release organic carbon source coupling sponge iron as composite media exhibited the features such as high efficiencies in denitrification and phosphorus removal, needless of additional carbon source, and stabilization of effluent pH.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51378028)

通信作者: 郝瑞霞 E-mail: haorui-xia@bjut.edu.cn

Key words: new slow-release organic carbon source; sponge iron; denitrification biological filter; advanced nitrogen and phosphorus removal; WWTP secondary effluent

受污水处理技术的限制,生活污水经二级处理后仍含有较高浓度的氮、磷等植物营养物质,当回用于景观补水和地下水回灌时,会对水环境生态系统构成严重威胁,再生水深度脱氮除磷技术成为当前污水资源化研究的热点。反硝化生物滤池(DNBF)因具有较好的脱氮效果、较大的生物量以及良好的生物过滤性,被广泛用于城市污水深度脱氮处理中^[1~5],但有关其同步脱氮除磷的研究较少。

城市污水厂尾水的C/N值普遍偏低,生物脱氮存在碳源不足的问题,往往需要投加甲醇、乙酸钠、乙醇和葡萄糖等液体碳源^[6],而液体碳源的投加量难以控制^[7]。基于这种弊端,有研究者采用不溶性固体有机物同时作为反硝化微生物的碳源和生物膜载体,这种工艺称为“固相反硝化”^[8]。目前,该工艺已成功应用于地下水、低C/N值污水^[9]及水产养殖系统中硝酸盐的去除。王润众^[10]将自制的固相新型缓释碳源用作反硝化滤池的填料并用于再生水的深度脱氮研究,硝态氮去除率可达100%,出水COD平均为21.54 mg/L,但固相缓释碳源填料层容易出现堵塞现象,需定期进行反冲洗。

海绵铁具有比表面积大、表面能高、电化学富集能力强以及水解产物絮凝沉降性能优等特点^[11]。相关研究表明,海绵铁腐蚀产生的 Fe^{2+} 和进一步氧化生成的 Fe^{3+} 以及它们的水化物,在沉淀、絮凝、吸附和卷扫等作用下,可以大幅度降低污水中的氮和磷^[12,13]。鉴于此,笔者针对低C/N值的污水处理厂尾水,采用新型缓释碳源并复配海绵铁、活性炭作为反硝化生物滤池的复合填料,对其脱氮以及同步除磷性能进行了研究,并考察了网状包裹和球形填充方式对缓解填料层堵塞、海绵铁板结以及反洗分层现象的效果,以期为再生水的深度脱氮除磷提供参考。

1 试验装置与方法

1.1 新型缓释碳源材料的制备

采用王润众^[10]提出的方法制备了新型缓释碳源滤料(SOC-F),其规格尺寸为 $1.3\text{ cm} \times 1.3\text{ cm} \times 1.3\text{ cm}$,各成分及其含量如下:醋酸酯淀粉,45.23%;普通淀粉,10.05%;聚乙烯醇(PVA),35.17%;硫磺粉,5.03%;SPAN80,4.52%。

1.2 试验装置

反硝化生物滤池反应器如图1所示,有效容积为6.4 L,采用上向流。反应器为圆柱形有机玻璃材质,内径为10 cm,高度为1.5 m,分为上下两段:下段高为1 m,分为承托层和填料层,高度分别为0.1、0.9 m,填充由SOC-F、活性炭与海绵铁组成的复合填料,并用尼龙网进行球形包裹,下段的主要作用是释碳和反硝化脱氮除磷;上段高为0.5 m,填充了0.35 m的火山岩填料,目的是延长反硝化进程和去除水中残留碳源。反应器共设置9个取水样口和3个取生物膜口。在反应器外壁包裹保温棉,以维持反应器内部温度恒定。

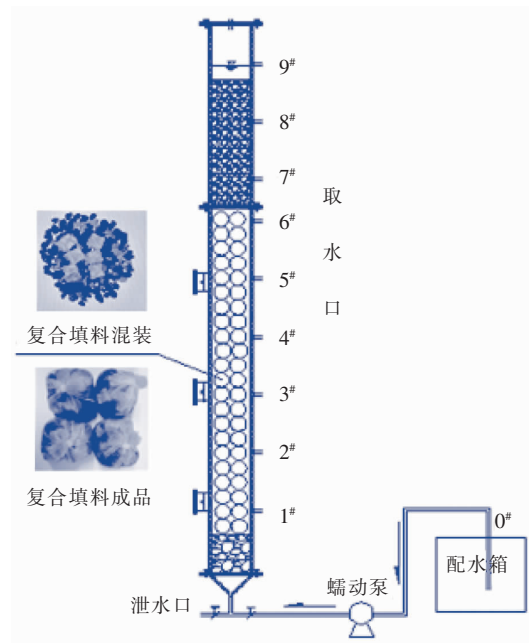


图1 反硝化生物滤池装置

Fig.1 Schematic diagram of denitrification biological filter

1.3 试验水质及检测项目

试验采用在自来水中加入一定量的 KNO_3 和 KH_2PO_4 模拟污水厂尾水,其TP浓度维持在1.5 mg/L,前期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度控制在35 mg/L、后期控制在45和30 mg/L,pH值为7.0~7.5,温度控制在20~25℃。

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 SO_4^{2-} : Metrohm861离子色谱仪; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 岛津UVmini-1240紫外可见分光光度计;TN: Jena multi N/C 3100(德国耶拿)总有机

碳/总氮分析仪; TP、TFe: 722 可见分光光度计; COD: COD 快速测定仪; pH 值: PHS-3C 型 pH 计。

1.4 试验方法

按照接种、挂膜顺序启动反应器。接种污泥取自于北京市某污水处理厂的回流污泥,污泥浓度约为 5.50 g/L,采用 $\text{COD}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值 = 3 的配水驯化培养两周后接种到反应器。待各污染物指标达到稳定后,即认为挂膜启动成功。

启动成功后,分别在不同 HRT 和进水硝态氮浓度条件下进行梯度试验,监测运行期间反应器进出水的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN、TP、TFe、COD 浓度和 pH 值。保证各梯度试验至少有 15 d 以上的稳定运行数据。

2 结果与分析

2.1 脱氮性能

系统对 TN 的去除效果和出水 COD 浓度的变化如图 2 所示。

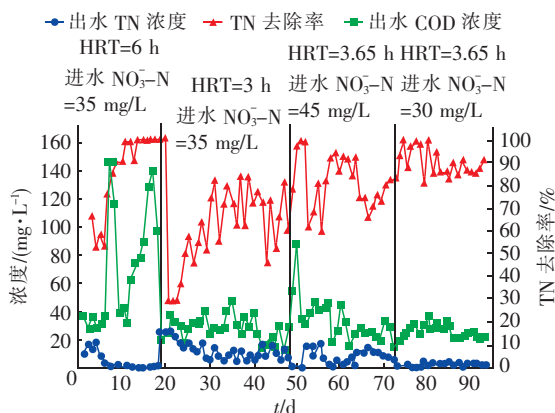


图 2 系统的反硝化脱氮效果

Fig. 2 Denitrification performance of DNBF

反应器以 $\text{HRT} = 6 \text{ h}$ 启动运行,进水硝态氮浓度在 35 mg/L 左右,到第 9 天时,总氮去除率已上升至 100%,反应器迅速启动成功。稳定运行阶段,总氮去除率一直很高,但出水 COD 浓度偏高。缩短 HRT 为 3 h 运行,初期总氮去除率下降,10 d 之后总氮去除率上升至 70%,此后 20 d 总氮去除率在 70%~80% 之间波动,出水 COD 平均为 29.1 mg/L。逐渐增加 HRT 至 3.65 h,稳定运行后出水 COD 浓度平均为 29.2 mg/L,总氮去除率保持在 90% 左右。

进水硝态氮浓度及硝态氮去除负荷的变化如图 3 所示。当 $\text{HRT} = 3.65 \text{ h}$ 时,进水硝态氮浓度从 35 mg/L 升至 45 mg/L、再降到 30 mg/L 时,系统在维

持稳定的 TN 去除率的前提下,硝态氮去除负荷发生了对应变化,最高硝态氮去除负荷达到 12.31 mg/(L·h),表明系统具有很强的抗冲击负荷能力。

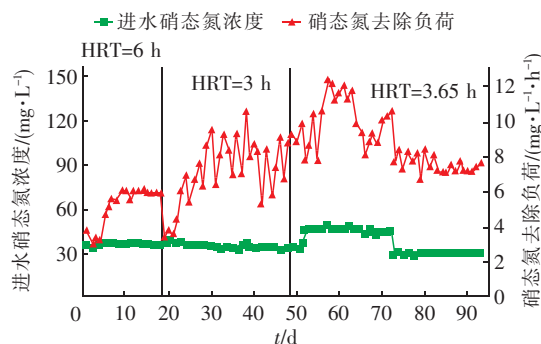


图 3 硝态氮去除负荷的变化

Fig. 3 Variation of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ removal loading with time

在反应器连续运行的 3 个月中,未出现明显的填料层堵塞及亚硝态氮、氨氮积累的现象。由此可见,采用网状包裹、球形填充方式的新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料进行反硝化脱氮时,在避免填料层堵塞及亚硝态氮、氨氮积累的同时,有效地提高了反硝化效率,降低了出水 COD 浓度。

2.2 除磷性能

系统对 TP 的去除率及进出水 TFe 增量、pH 值的变化情况如图 4 所示。

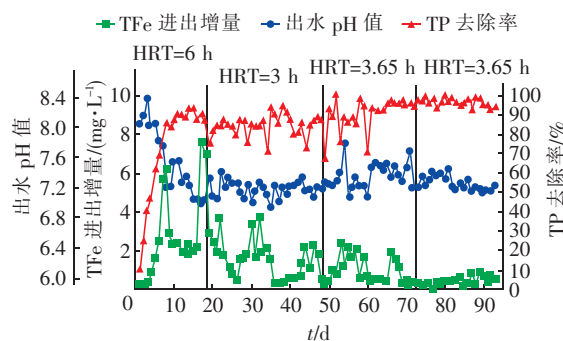


图 4 系统的除磷效果

Fig. 4 TP removal by DNBF

由图 4 可知,反硝化系统一直保持较高的除磷效率。当 $\text{HRT} = 3 \text{ h}$ 时,TP 去除率已达 84.44% 左右;当 HRT 增至 3.65 h 时,TP 去除率达到 93.37% 左右。

复合填料反硝化系统的除磷途径主要为生物除磷和化学沉淀除磷两种。生物法除磷主要是反硝化聚磷菌的作用^[14];化学法除磷主要是海绵铁在一定条件下腐蚀产生的 Fe^{2+} 及进一步氧化生成的 Fe^{3+} ,与磷酸根结合生成沉淀而被去除,且海绵铁腐蚀过

程中产生的铁离子以及它们的水化物,在沉淀、絮凝、吸附和卷扫等作用下,也可以大幅度降低 TP 浓度^[12]。

由图4可知,系统稳定运行后进出水 TFe 增量稳定在 0.2~2.5 mg/L 范围内,表明系统中海绵铁能持续腐蚀产生铁离子。有研究表明,生物海绵铁处理生活污水时,依靠海绵铁自身溶出的铁离子对磷的絮凝沉淀作用,可以达到持续稳定的除磷效果^[15]。由此可见,新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料反硝化系统以化学法除磷为主。

2.3 pH 值的沿程变化

为探讨反应器上下段的脱氮除磷作用,在 HRT = 3 h 时,对反应器沿程 9 个取样口的 pH 值进行了连续测定,结果如图5所示。

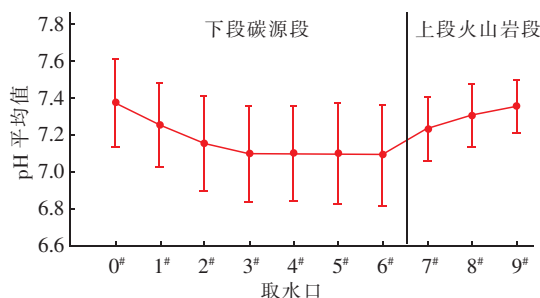
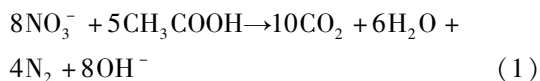


图5 pH 值的沿程变化

Fig. 5 Variation of pH along process

由于新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料反硝化脱氮功能的实现主要是微生物的异养反硝化作用,如式(1)所示,该过程是一个产碱过程。异养反硝化所需碳源来自固体缓释碳源水解酸化释放的小分子有机物 VFAs(主要为乙酸)。



由图5可知,系统下段沿程 pH 值呈下降趋势,各出水 pH 值均低于进水 pH 值,表明下段的水解酸化产酸速率大于反硝化产碱速率;而缓释碳源水解酸化产生的酸有利于海绵铁的腐蚀,促使铁离子持续溶出,铁离子与磷酸根结合生成沉淀而被去除。系统上段沿程 pH 值呈上升趋势,表明该段主要发生反硝化脱氮作用。系统最终出水 pH 值平均为 7.35,基本维持在中性。因此,新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料作为反硝化滤池生物载体时,具有稳定体系 pH 值的能力。

3 结论

① 采用网状包裹、球形填充方式的新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料进行反硝化深度脱氮除磷时,能获得较高的 TN、TP 去除率;当 HRT = 3.65 h 时, TN 和 TP 的平均去除率分别可达到 85.7% 和 93.37%, 稳定运行后出水 COD 平均为 29.2 mg/L。连续运行的 3 个月中,未见明显的填料层堵塞及亚硝态氮和氨氮积累的现象。

② 新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料的碳源释放比较充足,反应体系脱氮以生物异养反硝化作用为主。系统稳定运行后进出水 TFe 增量稳定在 0.2~2.5 mg/L 范围内,海绵铁持续腐蚀产生的铁离子与磷酸根结合生成沉淀而被去除,复合填料反硝化系统以化学法除磷为主。

③ 新型缓释碳源耦合海绵铁复合填料作为反硝化滤池的生物载体时,具有无需连续投加碳源、出水 pH 值稳定且趋于中性的特点。

参考文献:

- [1] 刘金瀚,白宇,林海,等. 反硝化生物滤池用于污水深度脱氮研究[J]. 中国给水排水,2008,24(21):26-29.
- [2] 鲍立新. 深床滤池在无锡市芦村污水处理厂的运行效果[J]. 中国给水排水,2012,28(6):49-51.
- [3] Ryu H D, Kim D, Lim H E, et al. Nitrogen removal from low carbon-to-nitrogen wastewater in four-stage biological aerated filter system [J]. Process Biochem, 2008, 43(7):729-735.
- [4] 尚玉,吴顺勇,马天添,等. 反硝化生物滤池在污水深度处理中的应用[J]. 中国给水排水,2016,32(8):84-87.
- [5] 陈小燕. 呼和浩特市某污水处理厂扩建提标改造工程设计[J]. 中国给水排水,2016,32(16):42-45.
- [6] Srinandan C S, D'souza G, Srivastava N, et al. Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture [J]. Bioresour Technol, 2012, 117(10):292-299.
- [7] 葛士建,王淑莹,杨岸明,等. 反硝化过程中亚硝酸盐积累特性分析[J]. 土木建筑与环境工程,2011,33(1):140-146.
- [8] 王旭明,王建龙. 利用固相反硝化工艺去除饮用水原水中的硝酸盐[J]. 中国给水排水,2008,24(6):6-10.

(下转第76页)