

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.22.015

硫自养反硝化技术用于市政污水深度处理

刘宝峰, 郭宇平

(苏伊士<上海>投资有限公司, 上海 200070)

摘要: 去除总氮是污水处理厂面临的一大难题。目前市政污水深度处理普遍采用的反硝化滤池需要额外投加碳源, 不仅运行成本高, 而且存在BOD₅超标风险, 而采用硫自养反硝化滤池不仅运行成本低, 而且避免了出水BOD₅超标的风险。某实际工程运行结果显示, 在冬季低温平均12.8℃、出水pH为6.5以上、HRT为1.6 h的情况下, 微生物驯化启动时间约为12 d, 驯化完成后出水NO₃⁻-N稳定在5 mg/L以下, 平均氮去除负荷为0.19 kgNO₃⁻-N/(m³·d), 平均氮去除率达到90%, 表现出较好的反硝化效果, 但反洗后恢复反硝化效果需约1.5 d。反洗周期为5~10 d, 运行成本约0.065元/m³。运行成本较投加碳源的异养反硝化滤池减少50%以上。该项目改造投资为400万元, 预计3年左右可收回投资成本。

关键词: 市政污水; 深度处理; 硫自养反硝化滤池; 固化技术

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)22-0091-05

Application of Sulfur Autotrophic Denitrification Technology in Advanced Treatment of Municipal Sewage

LIU Bao-feng, GUO Yu-ping

(SUEZ <Shanghai> Investment Co. Ltd., Shanghai 200070, China)

Abstract: Removal of total nitrogen is a major problem for sewage treatment plants. At present, the denitrification filter widely used in the advanced treatment of municipal sewage needs to add additional carbon sources, which result in two problems of high operation cost and the risk of BOD₅ exceeding the effluent standard. While the use of sulfur autotrophic denitrification filter not only has low operation cost, but also avoids the risk of BOD₅ exceeding the standard of effluent. A project operating results showed that under the low temperature of 12.8℃ in winter, effluent pH of above 6.5, and HRT of 1.6 h, the initiation time of microbial acclimation was about 12 days and showed good denitrification effect. The effluent NO₃⁻-N was stably below 5 mg/L, the average daily nitrogen removal load was 0.19 kgNO₃⁻-N/(m³·d), and the average nitrogen removal rate reached 90%. However, it took about 1.5 days to recover the denitrification effect after backwashing. The backwash cycle was 5~10 d and the operating cost was about 0.065 yuan/m³. The operating cost reduced by 50%, compared with that of denitrification filter with the carbon source. The project investment was 4 million yuan, which is expected to be taken back in about 3 years.

Key words: municipal sewage; advanced treatment; sulfur autotrophic denitrification filter; immobilization technology

通信作者: 刘宝峰 E-mail: baofeng.liu@suez.com

1 工程背景

近年来,反硝化生物滤池较多用于污水厂提标改造深度处理,传统的异养反硝化需要投加大量的有机碳源,这不仅增加了处理费用,同时碳源投加量难以控制,容易造成出水 BOD_5 超标风险。另外,传统异养反硝化生物滤池在运行过程中普遍存在需频繁反冲洗、跑滤料等缺点。而基于硫杆菌自养反硝化技术的深度处理工艺无需投加有机碳源^[1],避免了出水 BOD_5 超标的风险,同时能够降低运行成本。

目前关于硫自养反硝化技术的研究还主要集中在小试及中试^[2]阶段,尚无实际的工程化应用项目。该技术主要应用于垃圾渗滤液^[3]、地下水^[4]中硝酸盐的去除,真正用于市政污水深度处理的还比较少。

硫自养反硝化的影响因素主要包括水温、pH、停留时间等^[5],但这些仍是在小试或中试进行的研究。有研究^[6]表明,在低温环境下,单质硫型自养反硝化的脱氮效果会受到较大影响。欧阳丽华等^[7]发现,经PVA包埋微生物后,反应器中生物量变高,对温度的适应能力也变强,在低温(5~8℃)环境下,进水负荷为 $0.12\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,还能达到77%的脱氮率。Liu等^[8]研究发现,若要维持系统处于反硝化状态,pH需在6.0以上,当 $\text{pH}<6.7$ 时,比反硝化速率会急剧下降。黄立人等^[9]研究发现,硫自养固定床反应器的出水硝酸盐浓度和水力停留时间等因素有关,3种粒径(2.8~5.6、5.6~11.2和11.2~16 mm)硫磺颗粒的最小水力停留时间分别为1.2、2.3和4.2 h。

2020年11月,在山东某污水处理厂开展了硫自养反硝化技术用于市政污水深度处理的工程化研究,考察了其实际脱氮效果,可为后续工业化推广提供参考。

2 设计进、出水水质

该污水处理厂设计处理水量为 $4\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,采用氧化沟工艺,经深度处理后出水水质执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。

为了考察硫自养反硝化技术的实际应用效果,该厂将原来两组并联的硝化滤池中的一组改造为硫自养反硝化滤池,改造滤池设计水量为 $1\times$

$10^4\text{ m}^3/\text{d}$ 。

改造滤池设计水质见表1。

表1 改造滤池设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality of modified filter

项目	COD/ (mg· L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg· L ⁻¹)	SS/ (mg· L ⁻¹)	TN / (mg· L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg· L ⁻¹)	TP/ (mg· L ⁻¹)	设计 水温/ ℃
设计 进水	50	10	10	15	5(8)	0.5	12
设计 出水	50	10		10	5(8)	0.5	
注： 括号外数值为水温>12℃时的控制指标,括号内数值为水温≤12℃时的控制指标。							

3 工艺流程

该污水厂工艺流程:粗格栅+进水泵房+中格栅+旋流沉砂池+氧化沟+二沉池+中间提升泵房+絮凝沉淀池+滤布滤池+硝化滤池+紫外消毒池,出水水质执行一级A标准。目前出水总氮虽满足排放标准,但接近限值,其他指标(COD、 BOD_5 、氨氮)低于排放标准较多。为了进一步降低出水总氮,并且优化运行成本,将其中一组硝化滤池改造为硫自养反硝化滤池。

硫自养反硝化滤池为矩形钢筋混凝土结构,共2座,单座尺寸 $7.5\text{ m}\times 7.5\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效水深6.0 m,设计空床停留时间为1.6 h,上升流速为 3.7 m/h ,上向流。

滤池内部滤料铺设方式:底部为卵石层,卵石直径为9~14 mm,卵石层厚为0.3 m,可以防止上部硫磺滤料消耗变小后进入滤头;卵石层上部为固定化的富集硫杆菌微生物填料,高度为0.2 m,富集的硫杆菌通过多孔填料表面释放,与上部硫磺进行反应;固化菌填料上部铺设硫单质,底部1 m空间内的硫磺颗粒直径为5~8 mm,中部及上部2 m空间硫磺直径为2~5 mm,硫磺铺设总高度3 m,滤床孔隙率约47%。

硫自养反硝化菌采用北京某环保厂家提供的固化型硫自养菌载体,具有缓释功能,解决了硫磺颗粒与微生物充分接触的问题。该项目投加固化型菌种载体为800 kg,其中微生物为硫杆菌,含量约为 $1\times 10^8\text{ CFU/g}$ 。

滤池底部装有静压力计,作为进行反洗的判定

依据,水头损失增加 0.2~0.3 m 时开始反洗。采用气水联合冲洗方式进行反洗。

4 结果与讨论

4.1 污泥驯化

该工程在硫自养反硝化滤池试运行(检查滤池渗漏性等)成功的前提下,于 2020 年 12 月 1 日开始污泥驯化,至 2021 年 1 月 12 日,分为驯化富集和稳定运行两个阶段。

第一阶段(2020 年 12 月 1 日—13 日)为硫自养反硝化菌种驯化富集阶段。本阶段进水量逐步提升,12 月 1 日—9 日为 50% 水量负荷,12 月 10 日—13 日为满水量负荷。

本阶段采用尾水+特制培养基进行菌种培育,由于冬季气温偏低,微生物活性下降,培育期为 12 d,12 月 1 日—13 日每天上午对硫自养反硝化滤池进、出水水质进行检测。

硝酸盐氮去除率见图 1。

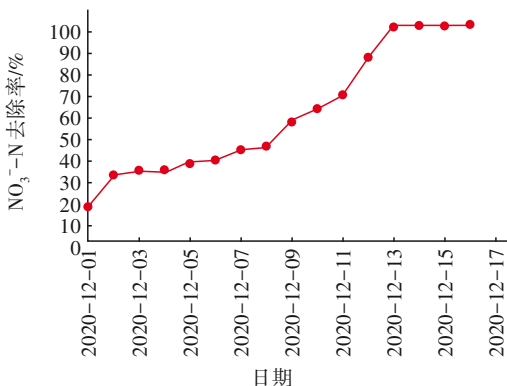


图1 驯化阶段硫自养反硝化滤池的 NO₃⁻-N 去除率

Fig.1 NO₃⁻-N removal efficiency of sulfur autotrophic denitrification filter in acclimation stage

由于没有确切的关于反应器启动成功的标准,该工程菌种驯化 12 d 后,硝酸盐氮去除率逐渐趋于稳定,设计水量条件下去除率连续 3 d 达到 80% 以上,可判定污泥培养驯化完成。

4.2 反硝化去除效果

连续进水阶段的进、出水硝酸盐氮变化如图 2 所示。

在稳定运行阶段,平均进水量为 $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,日平均水温为 12.8℃,深度处理进水 NO₃⁻-N 随污水厂原水水质变化而波动,进水 NO₃⁻-N 为 5~11 mg/L,出水 NO₃⁻-N 稳定在 5 mg/L 以下,平均去除率为 90%,平均氮去除负荷为 0.19 kgNO₃⁻-N/(m³·d)。

出水硝酸盐氮出现波峰的情况为该日进行了反冲洗,造成反硝化效果变差。

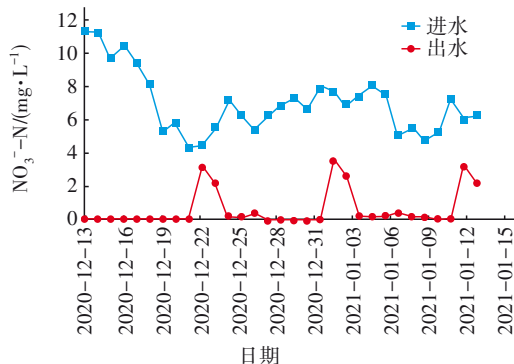


图2 硫自养反硝化滤池进、出水硝酸盐氮

Fig.2 Influent and effluent NO₃⁻-N of sulfur autotrophic denitrification filter

4.3 反冲洗

在实际运行中发现,随着运行时间的延长,填料层的孔隙率降低,填料层的内部压力上升,当压力突破临界值时会冲散填料层,出现短流,压力下降,流速增加,水力停留时间缩短,造成脱氮效率严重下降。因此,压力变化是进行反冲洗的主要依据,接近临界值的压力数值可以作为判断反冲洗进行的必要条件。

由于硫自养反硝化产泥率较低,稳定运行阶段每 5~10 d 进行一次反冲洗,反冲洗采用气+水联合冲洗方式,通过现场调试确定的反洗步骤及推荐强度如表 2 所示。

表2 反洗步骤及参数

Tab.2 Steps and parameters of backwashing

反洗步骤	时间/min	强度/(L·m ⁻² ·s ⁻¹)
降液位	1	
气洗	2~10	10~20
气水联合洗	3~5	气: 10~15; 水: 4~8
单独水洗	3~10	8~16

反洗后需要 1~2 d 才能恢复至反洗前的反硝化效果。为进一步验证反洗后系统恢复反硝化效果的具体耗时,在反洗后每隔 4 h 监测滤池进、出水硝酸盐氮浓度,图 3 为反洗后不同时间滤池硝酸盐氮去除效果曲线。

从图 3 可以发现,反洗后需要 36 h,硝酸盐氮去除率才能提升到 80% 以上,在之后需要进一步克服此缺陷。主要考虑从以下两个方面进行:通过技术手段使反洗后流出的菌种循环回流至滤池或使硫

杆菌从菌种多孔表面快速释放。

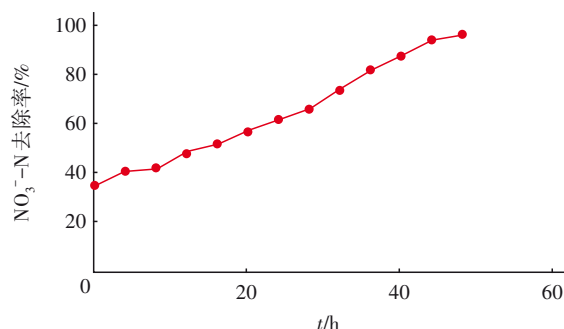


图3 反洗后不同时间段硝酸盐氮去除率

Fig.3 NO₃⁻-N removal efficiency at different time after backwashing

4.4 硫磺滤料表观状态

从理论上讲,硫自养反硝化在进行过程中会消耗硫单质及硝酸盐氮。为此,在运行一个月后,在气水联合反洗阶段取滤池上部的硫磺滤料,其表观状态见图4。



图4 运行一个月后滤床上部硫磺颗粒表观状态

Fig.4 Apparent state of sulfur particles in the upper part of the filter bed after a month of operation

项目启动前硫磺滤料的颗粒均匀性较好,上部滤料直径为2~5 mm,反应一个月后上部滤料直径变小至约1 mm,验证了硫自养反硝化工艺消耗硫单质的过程。

出水口反洗冲出的硫磺颗粒如图5所示。



图5 出水口反洗冲出的硫磺颗粒

Fig.5 Rushed out sulfur particles at the outlet during backwashing

上部滤料直径较小的原因是在反洗过程中,直径较小的滤料被冲至滤料层表面,少量滤料随着紊流栅进入出水渠,需要定期清理。另外,滤料层高度随着时间延长而下降,单个周期内硫磺的消耗是有限的,反洗时又会将小颗粒硫磺冲至填料层表面,因此不会影响滤池底部的均匀布水,通过测量非填料层的高度,滤料层总高度下降约0.1 m,建议滤料层高度下降0.3 m左右后二次投加硫磺。

4.5 pH

硫自养反硝化反应会产生H⁺,反应后pH会降低,有研究表明氢离子会抑制细胞的合成,导致脱氮反硝化反应速率降低。稳定阶段滤池进、出水pH及硝酸盐氮去除负荷如图6所示。

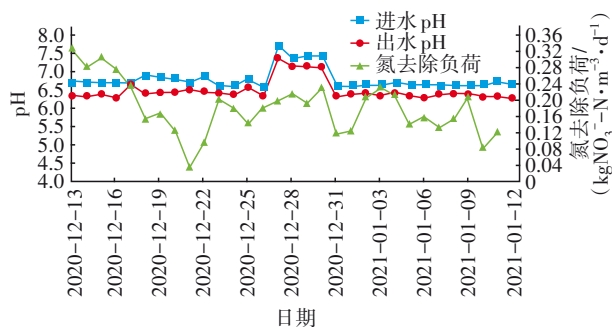


图6 进、出水pH及对对应氮去除负荷

Fig.6 Influent and effluent pH and corresponding nitrogen removal load

从图6可知,硫自养反硝化滤池进水pH为6.6~7.7,出水pH为6.3~7.4,出水pH明显小于进水,平均下降0.3,验证了硫自养反硝化是一个产H⁺过程,造成系统的pH下降。从图6还可以看出,日平均去除氮体积负荷波动较大,主要是由于进水氮负荷的波动。该系统出水平均pH为6.5时,平均氮去除负荷为0.19 kgNO₃⁻-N/(m³·d)。

4.6 水温

考察了脱氮硫自养菌在冬季低水温情况下的脱氮效果,水温基本为12.0~13.5℃,硫自养反硝化菌种在该温度下满足深度处理脱除总氮需求,日平均氮去除负荷为0.19 kgNO₃⁻-N/(m³·d)。

4.7 技术经济分析

该工程将原硝化滤池改造为硫自养反硝化滤池,采用滤料原位替代,利用原有反冲洗装置,无需增加设备,改造成本主要为菌种及硫单质费用。改造前期投资为400万元,硫单质的市场单价按1500元/t计,单质硫的消耗量根据硫单质的下降高度来

计算,运行成本约为0.065元/m³。碳源反硝化滤池用于深度处理,按去除10 mg/L的硝酸盐氮、20%浓度的液体乙酸钠市场单价为1500元/t计,运行成本约为0.41元/m³。预计3年左右可收回投资成本。

5 结论

① 应用固化型硫自养菌载体并以硫磺为基质,在冬季低温条件下微生物驯化启动时间约为12 d。

② 在冬季水温平均为12.8℃、出水pH为6.5以上、HRT为1.6 h的情况下,硫自养反硝化脱氮效果满足污水处理厂深度处理提标需求,出水NO₃⁻-N稳定在5 mg/L以下,日平均氮去除负荷为0.19 kgNO₃⁻-N/(m³·d),平均氮去除率达到90%。

③ 去除10 mg/L硝酸盐氮所需要的药剂费用,硫单质自养反硝化需要0.065元/m³,投加乙酸钠碳源需要0.41元/m³,预计3年左右可收回投资成本。

④ 运行中发现,硫自养反硝化滤池反洗周期长,平均5~10 d反洗一次,但是反洗后反硝化效果恢复时间较长。目前需约1.5 d才能恢复至较好的反硝化效果,在之后的工程化中需要进一步克服此缺陷。

参考文献:

- [1] SAHINKAYA E, DURSUN N. Use of elemental sulfur and thiosulfate as electron sources for water denitrification [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, 38(3): 531-541.
- [2] 任争鸣,刘雪洁,苏晓磊,等. 硫自养反硝化深度脱氮中试研究 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(19): 31-35.
REN Zhengming, LIU Xuejie, SU Xiaolei, *et al.* Sulfur-based autotrophic denitrification process for advanced nitrogen removal [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(19): 31-35 (in Chinese).
- [3] 彭荷衢,刁兴兴,张伟军,等. 两级自养反硝化实现垃圾渗滤液的深度脱氮 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2113-2120.
PENG Hequ, DIAO Xingxing, ZHANG Weijun, *et al.* Deep denitrification of landfill leachate by two-stage autotrophic denitrification process [J]. *Chinese Journal*

of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2113-2120 (in Chinese).

- [4] SIERRA-ALVAREZ R, BERISTAIN-CARDOSO R, SALAZAR M, *et al.* Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. *Water Research*, 2007, 41(6): 1253-1262.
- [5] 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): 1-5.
ZHANG Litai, YANG Changjun, YU Dan, *et al.* Research and progress of sulfur autotrophic denitrification for advanced treatment of nitrogen removal [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2020, 47(3): 1-5 (in Chinese).
- [6] 缪博,蒋永,刘攀攀,等. 低温对硫自养反硝化脱氮系统的影响及调控措施 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(5): 105-109.
MIAO Bo, JIANG Yong, LIU Panpan, *et al.* Effect of low temperature on sulfur autotrophic denitrification and its improvement [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(5): 105-109 (in Chinese).
- [7] 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.
OUYANG Lihua, ZHOU Weili, ZHANG Zhenjia, *et al.* Study on sulfur-based autotrophic denitrification by immobilized pellets [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1644-1652 (in Chinese).
- [8] LIU L H, KOENIG A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments [J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37(8): 885-893.
- [9] 黄立人,刘玲花. 脱氮硫杆菌处理垃圾填埋场渗滤污水的研究 [J]. *环境科学*, 1997, 18(5): 51-54.
KOENIG Albert, LIU Linghua. Denitrification of landfill leachate by *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Environmental Science*, 1997, 18(5): 51-54 (in Chinese).

作者简介:刘宝峰(1970—),男,河南漯河人,硕士,水务运营经理,主要从事给排水设计校核及污水厂运营优化研究工作。

E-mail:baofeng.liu@suez.com

收稿日期:2021-03-17

修回日期:2022-01-07

(编辑:衣春敏)