

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.15.008

磁分离—双泥龄脱氮工艺处理城市污水中试研究

李啸川^{1,2}, 苑泉³, 宋亚朋^{1,2}, 贺聪慧¹, 马金元¹, 梁瑞松^{1,2},
徐恒², 陈云⁴, 钱亮⁴, 王凯军¹, 刘杰⁵, 林甲⁵
(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 中国矿业大学<北京>化学与环境工程学院,
北京 100083; 3. 北京工商大学生态环境学院, 北京 100048; 4. 浦华环保有限公司,
北京 100084; 5. 北京首创生态环保集团股份有限公司, 北京 100044)

摘要: 开发了超磁分离耦合双泥龄复合脱氮工艺,以超磁分离技术进行碳源分离和浓缩,采用双泥龄复合脱氮工艺对碳源分离后的出水进行脱氮,并在中试规模上开展研究。结果表明,经过长达750余天的连续运行,该超磁分离工艺在极短的HRT(约10 min)下可实现碳源截留率大于50%;双泥龄复合脱氮工艺出水总氮可稳定低于10 mg/L,满足北京市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 11/890—2012)A级标准。缺氧池内生物膜厌氧氨氧化活性为45.75~71.03 mg/(L·d),向缺氧池投加亚硝态氮有利于恢复厌氧氨氧化活性,缺氧池采用间歇微曝气可提高短程硝化/厌氧氨氧化活性,促进自养脱氮,提高系统脱氮效率。这初步验证了超磁分离耦合双泥龄复合脱氮工艺的可行性,为该工艺的进一步研究奠定了基础。

关键词: 磁分离; 双泥龄; 复合脱氮; 低碳源污水; 主流厌氧氨氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)15-0058-06

Pilot Study on Magnetic Separation Combined with Dual Sludge Retention Time Nitrogen Removal Process for Municipal Wastewater Treatment

LI Xiao-chuan^{1,2}, YUAN Quan³, SONG Ya-peng^{1,2}, HE Cong-hui¹, MA Jin-yuan¹,
LIANG Rui-song^{1,2}, XU Heng², CHEN Yun⁴, QIAN Liang⁴, WANG Kai-jun¹,
LIU Jie⁵, LIN Jia⁵

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 3. School of Ecology and Environment, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 4. Thunip Co. Ltd., Beijing 100084, China; 5. Beijing Capital Eco-Environment Protection Group Co. Ltd., Beijing 100044, China)

Abstract: This paper developed a pilot scale super-magnetic separation coupled with dual sludge retention time (SRT) nitrogen removal process, of which the super-magnetic separation technology was used to separate and concentrate carbon sources, and the dual SRT nitrogen removal process was employed to remove nitrogen from the effluent after carbon source separation. After more than 750 days of continuous operation, the super-magnetic separation process achieved a carbon source retention rate of

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07102-003)

通信作者: 王凯军 E-mail: wkj@mail.tsinghua.edu.cn

more than 50% under a very short hydraulic retention time (HRT, approximately 10 min), and the total nitrogen in the effluent from the dual SRT combined nitrogen removal process remained below 10 mg/L, which met the level A limit specified in *Discharge Standard of Water Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plants* (DB 11/890-2012) of Beijing. The anammox activity of biofilm from the anoxic tank was 45.75–71.03 mg/(L·d). The addition of nitrite into the anoxic tank was conducive to recovering the anammox activity, and the intermittent micro-aeration in anoxic tank promoted the partial nitrification/anammox activity and autotrophic nitrogen removal, and improved the nitrogen removal efficiency of the system. This paper preliminarily verified the feasibility of the super-magnetic separation coupled with dual SRT combined nitrogen removal process, and laid a foundation for further study of the process.

Key words: magnetic separation; dual sludge retention time; combined nitrogen removal; low carbon source wastewater; mainstream anammox

我国大部分污水处理厂采用延时曝气等高能耗工艺实现污染物减排,而厌氧消化设施数量少,难以开发利用污水潜能,与可持续发展的理念背道而驰。中国工程院曲久辉院士、清华大学王凯军教授等提出“建设面向未来的中国污水处理概念厂”的目标,追求“水质永续、能量自给、资源循环、环境友好”。在污水处理厂新理念的要求下,污水处理技术也面临着变革。其中,以厌氧氨氧化工艺为主体的低碳污水处理技术受到了广大学者的关注。

厌氧氨氧化工艺通常与短程硝化(PN)结合,形成短程硝化/厌氧氨氧化(PN/A)工艺,具有无需碳源、低需氧量、低污泥产量、高脱氮负荷等优点^[1],受到了国内外学者的广泛认可和研究^[2-4]。厌氧氨氧化工艺已成功应用于高氨氮污水处理工程^[5-6],而主流厌氧氨氧化的应用仍面临诸多挑战^[7-11]。针对城市污水氮浓度较高的问题,提出将厌氧氨氧化自养脱氮与反硝化异养脱氮相结合,通过传统A²/O工艺的缺氧池中投加填料,形成生物膜和悬浮污泥共存、长污泥龄和短污泥龄结合的双泥龄复合脱氮工艺。针对城市污水C/N较高的问题,可采用生物吸附、膜分离、磁分离等碳源浓缩技术进行预处理^[12-14],以此降低脱氮工艺的进水C/N。为进一步去除污水中的溶解性有机物,贺聪慧等^[14]提出了磁强化混凝技术和吸附技术耦合的方法,在磁混凝的基础上复配20 mg/L活性炭,使出水溶解性有机物平均浓度由86 mg/L降至40 mg/L。

基于以上分析,笔者开发了超磁分离耦合双泥龄复合脱氮工艺,以超磁分离技术进行碳源分离和浓缩,采用双泥龄复合脱氮工艺对碳源分离后的出

水进行脱氮,并在中试规模上开展研究。以北京某污水处理厂城市污水为进水,验证该耦合工艺的可行性,并通过活性试验和污染物沿程浓度变化等对该耦合工艺进行解析。

1 材料与方法

1.1 中试反应器及运行方法

该中试反应器由超磁分离设备和双泥龄复合脱氮工艺设备组合而成,由中间水箱连接。

超磁分离碳源浓缩设备处理量为300 m³/d,由混凝系统、磁分离系统、磁种回收系统、药剂投加系统和电气控制系统组成。城市污水首先进入混凝系统形成以“磁种”为核心的磁性絮团,随即进入磁分离系统,在磁力作用下实现磁性絮团与水的分离。出水经中间水箱进入双泥龄复合脱氮工艺,而磁性絮团在磁种回收系统中实现磁粉和浓缩污泥的分离。超磁分离设备的HRT为10 min,详细运行方案可参考文献[15]。

双泥龄复合脱氮工艺设备见图1。该装置主体部分由3个单体组成,每个单体尺寸均为1.2 m×1.2 m×2.0 m,有效容积为2.6 m³。单体内部设有隔板,将反应器分为5个单元,其中厌氧池、缺氧池、好氧池的体积比为1:2:3。该反应器参照A²/O工艺运行,采用连续式进水,进水和回流污泥按照S型流向依次通过厌氧池、缺氧池和好氧池,并在沉淀池中实现泥水分离。各单元均设有搅拌器以实现良好的混合效果,好氧池通过曝气风机保持好氧状态,厌氧池和缺氧池通过气泵进行间歇曝气以保证填料处于流化态。反应器HRT为13~19.5 h,进水流量为0.5~0.65 m³/h,内回流比为0~150%,外回流比

为100%,处理水量约为9.6~14.4 m³/d。好氧池1、好氧池2、缺氧池曝气以及不曝气时的溶解氧浓度范围分别为0.5~1.0、1.0~3.0、0.2~0.3和0.1~0.3 mg/L。布水、回流、搅拌、曝气等通过变频器实现精准控制,且通过PLC系统实现自动运行。

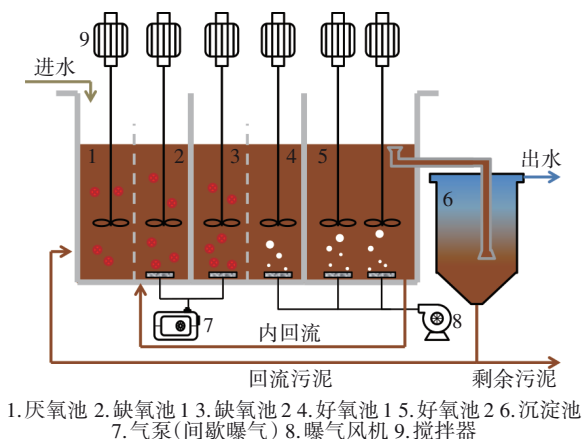


图1 双泥龄中试装置示意

Fig.1 Schematics of dual SRT system

1.2 接种污泥和进水水质

1.2.1 接种污泥

双泥龄复合脱氮中试反应器的接种污泥分为悬浮污泥以及悬浮填料生物膜,其中悬浮污泥取自北京市某污水处理厂剩余污泥,含水率约为80%,经稀释后污泥浓度约为3~4 g/L。污泥接种后启动A²/O工艺,随后在厌氧池和缺氧池投加可供微生物附着的填料,填料取自西安某污水处理厂缺氧池,填充率为20%。

1.2.2 进水水质

进水取自北京市某污水处理厂细格栅工艺后,该污水处理厂进水以生活污水为主,试验期间其基本水质如下:COD为180~300 mg/L,氨氮为40~60 mg/L,TP为3~6 mg/L,TN为50~70 mg/L,浊度为80~100 NTU。

1.3 分析方法

氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO_B)活性试验:取1 L混合均匀的悬浮污泥,并加入60颗填料于1 L烧杯中,采用磁力搅拌使泥水与填料充分混合并进行曝气,采用转子流量计调节气体流量,并补充适量NH₄Cl和NaNO₂。每隔15 min取样,测定氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度,根据斜率变化计算AOB和NO_B活性。

反硝化活性试验:取1 L混合均匀的悬浮污泥,

并加入60颗填料于1 L烧杯中,采用磁力搅拌使泥水与填料充分混合,并补充适量NaNO₂、NaNO₃和乙酸钠。每隔15 min取样,测定亚硝态氮和硝态氮浓度,根据斜率变化计算反硝化活性。

厌氧氨氧化活性试验:随机取60颗挂膜填料,用去离子水淘洗3次,放入1.25 L血清瓶中,加去离子水至1 L,采用氮气曝气20 min脱氧,用橡胶塞密封。注入适量NH₄Cl和NaNO₂储备液使初始氨氮和亚硝态氮浓度为10~60 mg/L。将其置于摇床上,转速设置为120 r/min。每隔1~4 h取样,共取5个,测定氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度,根据氨氮斜率变化计算厌氧氨氧化活性。温度保持在20℃左右。

常规指标如COD、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、TN、MLSS等均采用国家标准方法测定。

2 结果与分析

2.1 超磁分离工艺运行效果

磁分离工艺的进水浓度随着季节变化表现出较大波动,进水COD在180~300 mg/L之间。经过长期运行调试,在只投加PAC的情况下,常规磁分离工艺的COD截留率达到了60%,出水COD为(116.31±23.94) mg/L。为强化COD截留率,额外投加粉末活性炭,此时磁分离工艺的COD截留率达到了70%,出水COD为(74.06±25.81) mg/L。可见磁分离工艺可以应对进水水质的冲击,具有良好的稳定性。由于磁分离工艺的出水COD浓度稳定,而且该工艺没有明显的氨氮和总氮去除效果,所以磁分离工艺出水具有C/N低且稳定的特点,为后续双泥龄复合脱氮工艺的应用创造了良好的基质条件。

2.2 双泥龄复合脱氮工艺长期运行效果

双泥龄复合脱氮工艺中试反应器自2019年5月开始运行,至今已运行750余天。根据运行条件可分为3个阶段:启动阶段(0~119 d),此时尚未投加填料,反应器按传统的A²/O工艺运行,以驯化悬浮污泥;活性恢复阶段(120~171 d),向缺氧区投加填料,由于缺少厌氧氨氧化菌所必需的亚硝态氮,填料上的厌氧氨氧化活性持续降低,通过向缺氧区投加约10 mg/L亚硝态氮(以进水流量计)恢复厌氧氨氧化菌的活性,称为活性恢复阶段;曝气优化阶段(331~756 d),填料上厌氧氨氧化活性恢复后,停止外加亚硝态氮,同时对缺氧池进行间歇微曝气,为厌氧氨氧化菌提供亚硝态氮,实现自养脱氮和异

养脱氮的耦合。由于疫情影响,172~330 d反应器间歇运行以维持活性,未进行试验,整个试验过程反应器进出水中的氮浓度变化如图2所示。

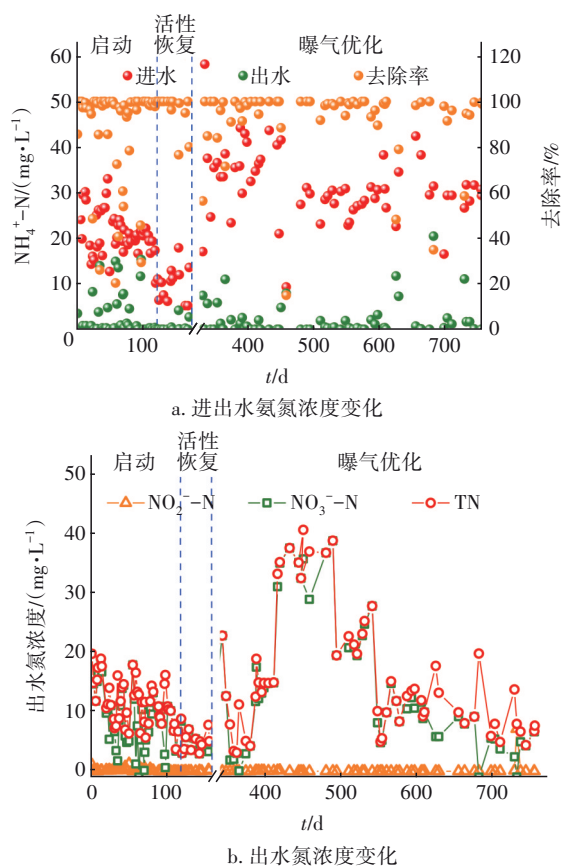


图2 反应器进出水氮浓度变化

Fig.2 Variation of nitrogen in influent and effluent of the reactor

在启动阶段,反应器进出水氨氮分别为 (21.49 ± 4.37) 和 (2.51 ± 4.41) mg/L,氨氮去除率为88%;出水硝态氮、总氮分别为 (9.54 ± 4.69) 、 (12.25 ± 3.76) mg/L,总氮去除率为45%。出水总氮浓度较高,说明超磁分离出水碳源不足,采用传统的A²/O工艺处理脱氮效果较差。

在活性恢复阶段,反应器进出水氨氮分别为 (10.01 ± 3.62) 和 (0.55 ± 1.27) mg/L,氨氮去除率达到了96%;出水总氮为 (5.94 ± 1.80) mg/L,总氮去除率为71%。与启动阶段相比,氨氮去除率提升了8%,总氮去除率提升了26%。可见该阶段的脱氮效果较启动阶段有了明显提升,出水氨氮和总氮均低于北京市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 11/890—2012)的A标准限值。与此同时,此阶段缺氧区填料上的生物膜恢复暗红色,由此推测,

投加亚硝态氮使得厌氧氨氧化菌的活性得以恢复,从而促进了其参与的脱氮过程,在碳源不足的情况下,提高了系统的脱氮效率,保障出水氮浓度达标。

在曝气优化阶段,反应器进出水氨氮分别为 (32.00 ± 7.14) 和 (0.75 ± 0.88) mg/L,氨氮去除率为97%;出水总氮为 (7.19 ± 1.47) mg/L,总氮去除率为74%。与启动阶段相比,氨氮、总氮去除率分别提升了9%和29%。可见该阶段反应器的脱氮效果较启动阶段有了明显提升,与活性恢复阶段相差不大,并且能够长期稳定运行。

2.3 填料生物膜厌氧氨氧化活性变化

为确定中试反应器内不同阶段的厌氧氨氧化活性,取填料进行厌氧氨氧化活性测试。启动阶段、活性恢复阶段和曝气优化阶段的厌氧氨氧化活性分别为31.09、71.03和45.75 mg/(L·d)。可知,后两个阶段的厌氧氨氧化活性较启动阶段均有明显提升。3个阶段的 $\text{NO}_2^--\text{N}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 分别为1.43、1.05和1.39,接近于厌氧氨氧化反应的化学计量比(1.32)。向缺氧池投加亚硝态氮可以有效促进厌氧氨氧化活性的恢复,对缺氧池进行间歇微曝气也能够保持厌氧氨氧化的活性。

2.4 沿程氮浓度变化

为进一步分析反应器的脱氮效果,对其沿程各无机氮浓度变化进行分析,结果见图3。其中厌氧池进口和缺氧池进口处各氮浓度是根据回流液流量和浓度计算而得,用虚线表示,其他均通过直接测定而得。由图3(a)可知,在启动阶段,缺氧池中氨氮浓度不仅没有降低,反而由7.24 mg/L增至10.16 mg/L,缺氧池中氨氮浓度的升高可能是由于悬浮污泥中微生物在厌氧或缺氧条件下细胞解体,释放部分氨氮,也可能发生了硝酸盐异化还原为铵反应(DNRA)。DNRA是由微生物介导,将硝态氮和亚硝态氮直接还原为氨氮的酶促氧化还原反应。研究表明,DNRA细菌的活性通常随温度的升高而上升,并且其最高活性通常出现在夏季,而其竞争者反硝化细菌的最高活性通常出现在冬季^[16]。由于该运行阶段正处于夏季,所以较高的温度可能是导致活性污泥发生DNRA的原因。厌氧池和缺氧池内硝态氮浓度均有所降低,说明这两个池中都出现了反硝化过程,但由于双泥龄进水COD浓度较低,碳源不足导致厌氧池和缺氧池的脱氮效率较低。

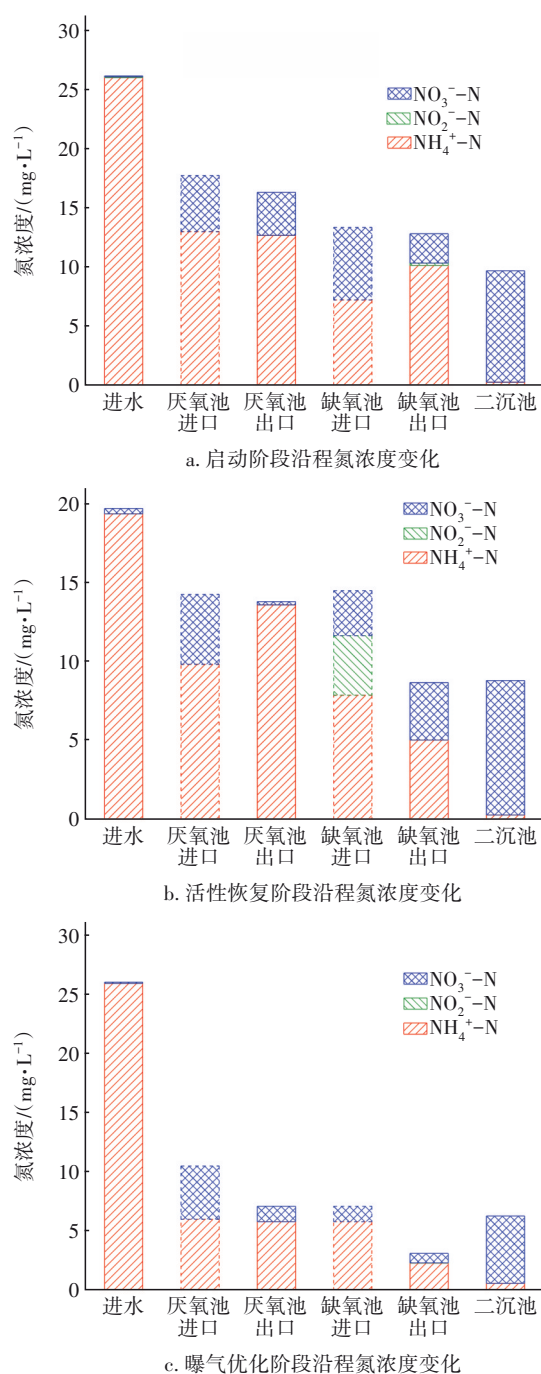


图3 不同运行阶段沿程氮浓度变化

Fig.3 Variation of nitrogen along the way at different operating stages

在活性恢复阶段,缺氧池中投加了负载厌氧氨氧化生物膜的填料,同时为提高生物膜厌氧氨氧化活性,在缺氧池中投加10 mg/L亚硝态氮,考虑进水流量、外回流量和内回流量,理论上缺氧池中亚硝态氮约为2.85 mg/L。此时缺氧池出现氨氮和亚硝态氮的同步损失,分别为2.84和2.85 mg/L,比值约

为1,结合2.3节中厌氧氨氧化活性测试结果,可以认为缺氧池中发生了厌氧氨氧化反应。缺氧池中总无机氮降低了7.97 mg/L,出水总无机氮浓度约为8.80 mg/L。额外投加10 mg/L亚硝态氮可以提高缺氧池内生物膜厌氧氨氧化活性,促进自养脱氮,使出水氮浓度达标,从而保证出水水质。

缺氧池生物膜厌氧氨氧化活性恢复后,通过调控缺氧池间歇微曝气方式,使缺氧池内少量氨氮转化为亚硝态氮,为厌氧氨氧化菌提供基质。由于产生的亚硝态氮量较少,且其迅速被厌氧氨氧化菌或反硝化菌利用,因此缺氧池中并未测到明显的亚硝态氮积累。由于间歇微曝气过程,缺氧池内出现氨氮和总无机氮的同步损失,分别降低了3.50和3.99 mg/L,出水总无机氮浓度为6.31 mg/L。结合2.3节曝气优化阶段悬浮填料生物膜表现出的厌氧氨氧化活性,可以判断缺氧池内氨氮和总氮的同步损失是由于厌氧氨氧化和同步硝化反硝化的共同作用所致,使系统在无外加碳源情况下,提高脱氮效率,保证出水水质,实现部分主流厌氧氨氧化。

3 结论

开发了超磁分离耦合双泥龄复合脱氮工艺,以超磁分离技术进行碳源分离和浓缩,采用双泥龄复合脱氮工艺对碳源分离后的出水进行脱氮,并在中试规模上开展研究。经过长达750余天的长期连续运行,该超磁分离工艺的碳源截留率大于50%,双泥龄复合脱氮工艺的脱氮效果稳定,氨氮和总氮去除率分别为97%和74%,出水总氮可稳定低于10 mg/L,满足北京市《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB 11/890—2012)A级标准。通过在缺氧池中投加填料以及调控间歇微曝气,有效维持和提高了厌氧氨氧化活性[45.75~71.03 mg/(L·d)]。向缺氧池投加亚硝态氮有利于恢复厌氧氨氧化活性,对缺氧池进行间歇微曝气可促进短程硝化/厌氧氨氧化活性,促进自养脱氮,提高系统脱氮效率,初步验证了超磁分离耦合双泥龄复合脱氮工艺的可行性。

参考文献:

- [1] TANG C J, ZHENG P, WANG C H, *et al.* Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge [J]. *Water Research*, 2011, 45 (1): 135-144.
- [2] LIU C C, YU D S, WANG Y Y, *et al.* A novel control

- strategy for the partial nitrification and anammox process (PN/A) of immobilized particles: using salinity as a factor [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122864–122872.
- [3] CHEN Y Z, ZHAO Z C, LIU H, *et al.* Achieving stable two-stage mainstream partial-nitrification/anammox (PN/A) operation via intermittent aeration [J]. *Chemosphere*, 245, 2020: 125650.
- [4] XIE Y Q, ZHANG C Y, YUAN L M, *et al.* Fast start-up of PN/A process in a single-stage packed bed and mechanism of nitrogen removal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(32): 40483–40494.
- [5] ZHANG X J, ZHANG H Z, YE C M, *et al.* Effect of COD/N ratio on nitrogen removal and microbial communities of CANON process in membrane bioreactors [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 189: 302–308.
- [6] 郝晓地, 程慧芹, 胡沅胜. 碳中和运行的国际先驱奥地利 Strass 污水厂案例剖析 [J]. *中国给水排水*, 2014, 30(22): 1–5.
- HAO Xiaodi, CHENG Huiqin, HU Yuansheng. International pioneer of carbon-neutral operation of wastewater treatment: a case study at Strass in Austria [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(22): 1–5 (in Chinese).
- [7] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with anammox [J]. *Science*, 2010, 328(5979): 702–703.
- [8] LI X J, KLAU S, BOTT C, *et al.* Status, challenges, and perspectives of mainstream nitrification–anammox for wastewater treatment [J]. *Water Environment Research*, 2018, 90(7): 634–649.
- [9] PEETERS S H, VAN NIFTRIK L. Trending topics and open questions in anaerobic ammonium oxidation [J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2019, 49: 45–52.
- [10] LACKNER S, WELKER S, GILBERT E M, *et al.* Influence of seasonal temperature fluctuations on two different partial nitrification–anammox reactors treating mainstream municipal wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2015, 72(8): 1358–1363.
- [11] HAN M, DE CLIPPELEIR H, AL-OMARI A, *et al.* Impact of carbon to nitrogen ratio and aeration regime on mainstream deammonification [J]. *Water Science and Technology*, 2016, 74(2): 375–384.
- [12] LIU H B, ZHAO F, MAO B Y, *et al.* Enhanced nitrogen removal in a wastewater treatment process characterized by carbon source manipulation with biological adsorption and sludge hydrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 62–68.
- [13] 宫徽. 以资源化为目标的新型生活污水处理工艺预处理研究 [D]. 北京: 清华大学, 2012.
- GONG Hui. Research on Pretreatment of Novel Sewage Treatment for Multi-resource Reuse [D]. Beijing: Tsinghua University, 2012 (in Chinese).
- [14] 贺聪慧, 王祺, 梁瑞松, 等. 磁强化处理技术在城市污水处理中的研究与应用进展 [J]. *环境科学学报*, 2021, 41(1): 54–69.
- HE Conghui, WANG Qi, LIANG Ruisong, *et al.* Analysis of magnetic enhanced treatment in municipal sewage system [J]. *Journal of Environmental Science*, 2021, 41(1): 54–69 (in Chinese).
- [15] 何秋杭. 强化磁分离污水碳源浓缩资源化技术研究 [D]. 北京: 清华大学, 2018.
- HE Qiuhan. Enhanced Magnetic Separation for Sustainable Sewage Organic Matter Pre-concentration [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018 (in Chinese).
- [16] RAHMAN M, GRACE M R, ROBERTS K L, *et al.* Effect of temperature and drying–rewetting of sediments on the partitioning between denitrification and DNRA in constructed urban stormwater wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2019, 140: 105586.

作者简介: 李啸川(1998–), 男, 山东德州人, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。

E-mail: ZQT2000302061@student.cumtb.edu.cn

收稿日期: 2021-07-28

修回日期: 2021-10-07

(编辑: 沈靖怡)