

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.10.022

循环流化自养反硝化塔用于养猪废水深度脱氮

杨雪¹, 王燕^{1,2}, 支尧², 周政¹, 李激^{1,3,4}

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214000; 2. 无锡普汇环保科技有限公司, 江苏 无锡 214122; 3. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 4. 江苏省高校水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

摘要: 某生猪养殖厂污水处理站采用两级AO工艺处理养殖废水,出水总氮较高,需进行深度脱氮,因此在二沉池后设计嵌入循环流化自养脱氮塔,考察其脱氮效能。结果表明,循环流化自养脱氮塔稳定运行后冬季出水 NO_3^- -N浓度稳定在5 mg/L以下,脱氮负荷达 240 mgNO_3^- -N/(L·d),较传统异养反硝化可节省运行成本20~40万元/a。

关键词: 猪场废水; 深度脱氮; 硫自养反硝化; 循环流化塔

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)10-0132-05

Advanced Nitrogen Removal from Swine Wastewater Using Circulating Fluidized Autotrophic Denitrification Tower

YANG Xue¹, WANG Yan^{1,2}, ZHI Yao², ZHOU Zheng¹, LI Ji^{1,3,4}

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214000, China; 2. Wuxi Puhui Environmental Protection Technology Co. Ltd., Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 4. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Materials, Suzhou 215009, China)

Abstract: The total effluent nitrogen concentration in a swine wastewater treatment station with two-stage AO process was high, which required deep nitrogen removal. Therefore, the circulating fluidized autotrophic denitrification tower was designed after the secondary sedimentation tank and its advanced nitrogen removal efficacy was then evaluated. The results showed that the effluent NO_3^- -N concentration remained below 5 mg/L and the nitrogen loading rate reached 240 mgNO_3^- -N/(L·d) in winter after the stable operation of the circulating fluidized autotrophic denitrification tower, which could save the operation cost of 200 to 400 thousand yuan/a compared to the conventional heterotrophic denitrification process.

Key words: swine wastewater; advanced nitrogen removal; sulfur-driven autotrophic denitrification; circulating fluidized tower

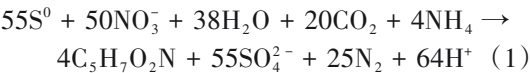
生猪养殖废水具有氨氮高、总氮高、有机物浓度高的特点,水量变化大且水质复杂,目前多采用厌氧/好氧法处理。由于可生物降解有机物在厌氧段

即被大量去除,造成异养反硝化碳源不足,而市政污水处理厂对纳管废水TN要求较高,导致猪场废水TN常难以达标^[1],即使采用两级AO工艺脱氮效率

通信作者: 李激 E-mail: lij@jiangnan.edu.cn

仍然不高,氮去除率仅为74.1%~83.5%,需要减少进水量、延长第二级AO的停留时间、增大内回流比来提高脱氮效果^[2],且仍需外加大量碳源,增加处理成本的同时存在二次污染风险。

自养脱氮技术具有无需外加有机碳源、剩余污泥产量少、脱氮效率高、运行稳定和耐低温等优点,可有效节省处理成本^[3],同时避免了因碳源难以精准投加,造成脱氮效率不高或出水COD升高的弊端^[4]。其中硫自养反硝化是以脱氮硫杆菌、脱氮副球菌等硫氧化细菌为功能菌,以无机碳源(CO₃²⁻、HCO₃⁻等)构建细胞体,还原态硫作为电子供体完成反硝化过程的新型脱氮工艺,具有运行简便、脱氮效果好等优势。目前实际工程多采用单质硫驱动的自养反硝化技术,具有底物来源广泛、运行安全系数高、出水水质好、无二次污染的优点,反硝化过程见下式:



然而,由于单质硫具有疏水性,以及较差的水溶性、颗粒分散性和固液传质性能^[5],硫氧化菌对单质硫的利用效率不足,限制了该工艺脱氮潜力的发挥。当前硫自养反硝化工艺多以固定床形式构建,为保证脱氮性能,需较高的硫填料填充率,初期建设投资成本高,且微生物和填料易在反冲洗等环节大量流失,制约了工艺的推广应用。减小硫颗粒的尺寸可增加比表面积,提高传质并为微生物提供更多的黏附位点,提升单质硫的生物利用效率^[6],因此研发和应用基于粉末单质硫的新型硫自养脱氮工艺对提升脱氮负荷,进一步推广工艺应用场景具有重要意义。已报道的基于粉末单质硫的硫自养反硝化工艺大多局限于实验室小试^[7],中试及工程实例较少。本研究将一种新型循环流化自养脱氮塔用于实际养猪废水深度脱氮,可为基于粉末单质硫的新型硫自养脱氮工艺的设计和应用提供新的思路和实践参考。

1 工程概况

某生猪养殖基地污水处理站设计处理能力为150 m³/d,原主体处理工艺采用两级AO工艺,工艺流程如图1所示。

由于使用年限长、设备老化,出现厌氧塔无法持续产沼维持水温、反硝化碳源不足等问题,导致污水处理站运行不稳定、出水TN易超标,现场抽检

结果见表1。此外,下游污水处理厂对接管废水水质要求提高,严于行业标准,加大了污水处理站TN处理达标的难度,亟需开展工艺改造升级。

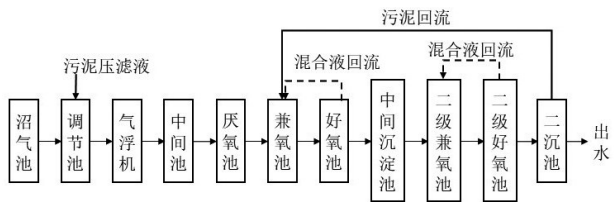


图1 生猪养殖基地污水处理站工艺流程
Fig.1 Process flow of wastewater treatment station for pig breeding base

表1 污水处理站水样检测数据
Tab.1 Water sample test data of wastewater treatment station

项目	COD/ (mg·L ⁻¹)	总磷/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	pH
原水	3 051± 5.31	44.0± 0.27	675± 1.37	963± 3.54	7.90
气浮出水	2 500± 3.98	28.5± 1.38	323± 2.38	589± 2.30	7.95
二沉池出水	186± 1.76	25.4± 1.37	3.11± 1.06	305± 5.89	7.42
下游污水处理厂接管标准	400	3	30	50	6~9

针对TN超标问题,对原有AO池检修碳源投加管路和硝化液回流系统,增加DO检测设备,挖掘原生化系统的反硝化潜能。同时在现有二沉池出水后串联高效硫自养脱氮塔深度脱氮。硫自养反硝化高效脱氮系统具有施工周期短、占地面积小、脱氮效率高且稳定的优点。任争鸣等^[8]构建中试硫填充床系统对城市污水处理厂二级出水进行深度脱氮,结果表明对NO₃⁻-N去除率达90%,最大脱氮负荷可达1 158 mg/(L·d),且系统运行成本较传统反硝化低,仅为0.11元/m³。该技术对现有构筑物、设备、场地等干扰小,尤其适用于已建废水处理系统的升级与提标改造。

2 检测方法和设计水质

2.1 检测项目及方法

TN: 碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法; NO₃⁻-N: 紫外分光光度法; NH₃-N: 纳氏试剂分光光度法; DO: WTW Oxi/PH-3310 溶氧仪; pH: 在线监测。

脱氮负荷核算公式如下:

$$v = \frac{(C_i - C_e) \cdot Q}{V} \quad (2)$$

式中: v 为脱氮负荷, $\text{mgNO}_3^- \text{-N}/(\text{L} \cdot \text{d})$; C_i 、 C_e 分别为进、出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度, mg/L ; Q 为进水流量, m^3/d ; V 为有效容积, m^3 。

2.2 设计进、出水水质

由于下游污水处理厂纳管标准严于行业排放标准,设计出水水质以纳管限值为准,设计进、出水水质见表2。

表2 设计进、出水水质

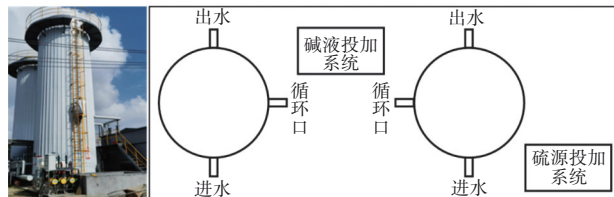
Tab.2 Design influent and effluent quality

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度/ 倍	pH
进水水质	<8 000	<5 000	<1 200	<1 200	<80	<300	<300	6~9
出水水质	<400	<200	<30	<50	<3	<50	<80	6~9

3 工艺设计及运行

3.1 工艺设计

循环流化自养反硝化塔规格为 $\varnothing 3.2 \text{ m} \times 12.0 \text{ m}$,有效容积 125 m^3 ,包括进出水系统、布水系统、固液分离系统、循环系统、药剂投加系统、pH在线监测系统。自养反硝化塔接二沉池出水,现场及平面示意如图2所示。



a. 现场实景

b. 平面示意

图2 高效硫自养脱氮系统现场及平面示意

Fig.2 Site and plan view of high-efficiency sulfur-driven autotrophic nitrogen removal system

3.2 运行方式

该项目总体分为启动、调试运行和稳定运行三个阶段。循环流化自养反硝化设备搭建安装完成后,试运行确认管路畅通无渗漏。启动阶段为期一周,主要目的是使高效自养脱氮硫自养反硝化系统进入工作状态,使接入的菌种由休眠状态恢复活性并逐步适应废水水质。启动阶段投加污水处理厂活性污泥和经驯化保存的硫自养功能菌种进行接

种驯化。硫粉和外加碱度性质如表3所示。

表3 硫粉/碳酸氢钠相关参数

Tab.3 Sulfur powder/sodium bicarbonate related parameters

项目	粒径/ μm	有效含量/%	设计投加速率/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1})$
硫粉	200~500	≥ 99	0.75
碳酸氢钠		≥ 90	0.75

活性污泥和硫自养功能菌种接种量分别约为100、20 t。投入系统后,以二沉池出水($\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为150~250 mg/L)输入高效硫自养反硝化塔至有效容积的65%,同时补充足量的单质硫粉和碱度,使活性污泥与功能菌种在废水中逐渐适应,运行过程中无外加有机碳源。通过一段时间的驯化,塔内硫自养功能菌群得以富集。优化运行阶段逐渐增加进水硝态氮负荷,调整运行参数,提升工艺脱氮负荷。单质硫和碳酸氢钠投加量均为 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除当量的2.5倍(见表3),在平均进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为250 mg/L 情况下,硫粉和碳酸氢钠设计投加速率为0.75 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除量稳定在200 mg/L 以上为稳定运行标志。

4 结果与讨论

4.1 污泥驯化

污泥驯化期接入二沉池出水100 m^3 ,进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度为157 mg/L ,初始投加硫粉400 kg ,后续补充投加25 kg/d ,补充碱度25 kg/d ,反应器自循环运行,DO控制在0.3~0.9 mg/L 。驯化阶段出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度变化如图3所示。

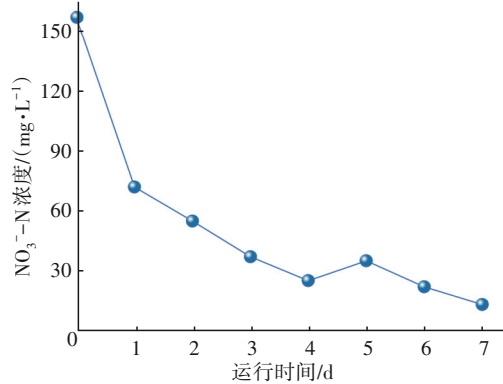


图3 驯化阶段 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度变化

Fig.3 Change of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ concentration during acclimation stage

驯化1 d后出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度显著降低至72 mg/L ,之后6 d无进水,系统自循环运行,至第7天系统内 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度降至13 mg/L ,表明所构建硫自养反硝

化系统逐渐适应进水,功能菌群富集并成为优势菌群。

4.2 优化运行

硫自养反硝化功能菌群驯化完成后连续进水运行,碱度、硫粉投加量如图4所示。优化运行期间逐步提升进水负荷并增加硫粉和碱度投加量,进一步富集硫氧化菌群并维持pH在6~9之间,在此pH范围内硫自养反硝化效率最高,反应完全。

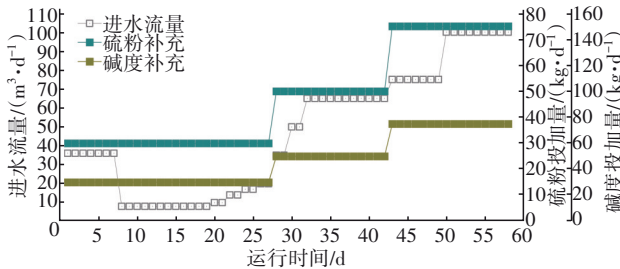


图4 优化运行期间的碱度、硫粉投加量

Fig.4 Alkalinity and sulfur powder dosage at optimum operation

连续进水阶段的进、出水NO₃⁻-N浓度变化及反应器脱氮负荷如图5所示。初始进水流量为36 m³/d,进水NO₃⁻-N浓度由100 mg/L逐步增至250 mg/L,此时出水NO₃⁻-N浓度也由15 mg/L逐步增至75 mg/L,尽管脱氮负荷提升但出水水质快速恶化,这主要是由于进水NO₃⁻-N浓度提升较快,微生物量富集程度相对不足,群落亦受到一定胁迫^[9],脱氮效果变差。

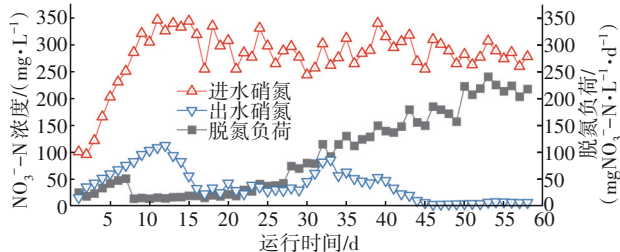


图5 优化运行期间脱氮性能

Fig.5 Performance of the nitrogen removal at optimum operation

在进水NO₃⁻-N浓度达到250 mg/L后,为了改善脱氮效果,将进水流量降至8 m³/d,尽管进水氮负荷降低,但出水NO₃⁻-N浓度仍随进水NO₃⁻-N浓度升高而升高,表明高浓度硝态氮对硫自养功能菌群存在一定的抑制作用。进水NO₃⁻-N浓度稳定后,硫自养功能菌群逐渐适应来水,出水NO₃⁻-N浓度下降,脱氮负荷提升,第23天出水NO₃⁻-N浓度降至25 mg/L以内。将进水流量逐步增至50 m³/d,随进水氮负荷

增加,出水NO₃⁻-N浓度由22 mg/L逐步增至45 mg/L,但系统脱氮负荷保持稳定,表明此时主要受硫自养功能菌生物量的限制。随后在进水流量65 m³/d、进水NO₃⁻-N浓度平均为250 mg/L的情况下稳定运行11 d,出水NO₃⁻-N浓度逐步降至19 mg/L;最后在进水NO₃⁻-N平均浓度为250 mg/L的情况下,将进水流量逐步增至100 m³/d,出水NO₃⁻-N浓度最终稳定在5 mg/L以下,稳定达标,此时系统进水碱度充足,HRT较长,可确保硫自养反硝化反应进行完全,无中间产物积累^[10]。

经优化运行后,该高效循环流化自养脱氮塔脱氮负荷达到240 mgNO₃⁻-N/(L·d),脱氮效果显著。稳定运行期间,主要工艺运行控制参数见表4。

表4 主要工艺运行参数

Tab.4 Operating parameters of main process

项目	处理量/(m ³ ·d ⁻¹)	循环水量/(m ³ ·h ⁻¹)	脱氮负荷/(mgNO ₃ ⁻ -N·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	空床水力停留时间/h	pH	DO/(mg·L ⁻¹)
数值	≤150	50~80	240	24	6~9	≤0.5

4.3 成本核算

高效硫自养脱氮装置稳定运行后,成本主要包含两部分:药剂投加费用及设备运行电费。稳定运行9 d,废水处理总量约900 m³,总脱氮量为245.79 kg,硫粉总投加量675 kg,单质硫原料市场价约883元/t,单位脱氮量硫粉投加费用为2.42元/kgN,远低于异养反硝化碳源投加成本(见表5)。

表5 不同反硝化电子供体脱氮成本对比

Tab.5 Cost comparison of different denitrification electron donors

种类	有效含量/%	售价/(元·t ⁻¹)	折算单价/(元·t ⁻¹)	单位脱氮量碳源消耗量/(kg·kg ⁻¹ N)	单位脱氮量处理成本/(元·kg ⁻¹ N)
甲醇	99	2 746	2 774	3.33	9.24
乙酸	99	4 740	4 788	4.69	22.46
乙酸钠	60	2 300	3 833	6.41	24.57
单质硫		883	883	2.74	2.42

碱度总投加量675 kg,碳酸氢钠(有效含量≥99%)市场价约1 600元/t,单位脱氮量碳酸氢钠投加费用为4.39元/kgN,药剂费总计6.81元/kgN。2台提升泵24 h运行,电耗为34.2 kW·h/d,按照大工业电价0.596 8元/(kW·h)计,则电耗成本为20.41元/d,单位脱氮量电费为0.75元/kgN。综上所述,高效硫自养脱氮装置单位脱氮成本为7.56元/kgN,相

较传统异养反硝化脱氮方式节约运行成本20~40万元/a。

5 结论

将新型循环流化自养脱氮塔用于养猪废水深度处理,应用简便,施工周期短,启动时间短,脱氮效果显著,在进水 NO_3^- -N浓度为250 mg/L情况下,出水 NO_3^- -N浓度为5 mg/L以下,平均脱氮效率为98%以上,脱氮负荷为240 mgNO_3^- -N/(L·d)。经过成本核算,采用高效硫自养脱氮装置运行成本为7.56元/kgN,较传统异养反硝化可节约运行成本20~40万元/a。

参考文献:

- [1] DENG L, ZHENG D, ZHANG J, *et al.* Treatment and utilization of swine wastewater: a review on technologies in full-scale application [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 880: 163223.
- [2] 李辰,陈洪斌,刘富强,等. 两级AO工艺处理黑水研究[J]. *水处理技术*, 2013, 39(3):94-98.
LI Chen, CHEN Hongbin, LIU Fuqiang, *et al.* Study on treatment of blackwater using two-stage AO process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(3):94-98(in Chinese).
- [3] 刘宝峰,郭宇平. 硫自养反硝化技术用于市政污水深度处理[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(22): 91-95.
LIU Baofeng, GUO Yuping. Application of sulfur autotrophic denitrification technology in advanced treatment of municipal sewage [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(22): 91-95(in Chinese).
- [4] 王端浩,李爱民,李俊,等. 硫自养反硝化技术研究进展与展望[J]. *环境保护科学*, 2023(2):38-43.
WANG Duanhao, LI Aimin, LI Jun, *et al.* Research status and prospect of sulfur-autotrophic denitrification technology [J]. *Environmental Protection Science*, 2023 (2):38-43(in Chinese).
- [5] LI W, ZHU L, PAN C, *et al.* Insights into the superior bioavailability of biogenic sulfur from the view of its unique properties: the key role of trace organic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(3): 1487-1498.
- [6] MOON H S, CHANG S W, NAM K, *et al.* Effect of reactive media composition and co-contaminants on sulfur-based autotrophic denitrification chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 802-809.
- [7] LIANG Z, LIN X J, ZHANG Z F, *et al.* Elemental sulfur as an electron acceptor for organic matter removal in a new high-rate anaerobic biological wastewater treatment process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331:16-22.
- [8] 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).
- [9] 赵记楠,刘思韵,单瑛琦,等. 硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮系统快速启动及微生物群落分析[J/OL]. *环境工程*: 1-12. <https://link.cnki.net/urlid/11.2097.X.20230815.1133.002>.
ZHAO Jinan, LIU Siyun, SHAN Yingqi, *et al.* Rapid start-up and microbial community analysis of sulfur autotrophic denitrification coupled with anaerobic ammonia oxidation and nitrogen removal system [J/OL]. *Environmental Engineering*: 1-12. <https://link.cnki.net/urlid/11.2097.X.20230815.1133.002>(in Chinese).
- [10] 袁玉玲,李睿华. 硫磺/石灰石自养反硝化系统脱氮除磷性能研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(7):2041-2046.
YUAN Yuling, LI Ruihua. Performance of nitrogen and phosphorus removal of sulfur, limestone autotrophic denitrification system [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7):2041-2046(in Chinese).

作者简介:杨雪(1997-),女,江苏连云港人,硕士研究生,主要研究方向为污水处理。

E-mail:312352630@qq.com

收稿日期:2023-07-21

修回日期:2023-11-20

(编辑:衣春敏)