

硫自养反硝化处理地表水的 极限脱氮中试研究

张 旻, 王 慕, 谈振娇, 庄星宇, 熊 芬

(无锡市政公用环境检测研究院有限公司, 江苏 无锡 214000)

摘要:研究基于地表水,进行小试探索实验并搭建中试装置,研究了不同时间下的系统脱氮效果、除浊效果和副产物生产量,为该工艺在地表水方面的工程化应用提供理论依据。

关键词:硫自养反硝化;地表水;极限脱氮

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1007-7839(2021)06-0036-05

Pilot study on limit nitrogen removal from surface water by sulfur autotrophic denitrification

ZHANG Min, WANG Mu, TAN Zhenjiao, ZHUANG Xingyu, XIONG Fen

(Wuxi Municipal Public Environmental Testing and Research Institute Co., Ltd., Wuxi 214000, China)

Abstract: A pilot-scale experiment was carried out based on surface water, and nitrogen removal effect, turbidity removal effect and production of by-product at different times were studied, which could provide a theoretical basis for the engineering application in surface water.

Key words: sulfur autotrophic denitrification; surface water; limit denitrification

近年来,过量使用含氮肥料、洗涤剂,排放过量生活和工业废水等,会使地表水受到污染,特别是硝酸盐浓度会大大提升^[1]。随着对饮用水要求和品质的不断提升,致使自来水厂对水源地的水质要求也日益严格,因而水源地地表水的水质的进一步净化也成为研究热点。而地表水中含氮有机物本底浓度不高,进一步脱氮就涉及了极限脱氮研究的范畴。常见的极限脱氮工艺有目前传统的异养反硝化、缓释碳源技术、反硝化滤池技术和物理方法等,物理方法成本过高,生物方法基本均需要投加碳源,也会增加处理成本,极大地限制其在实际工程中的应用^[2-3]。而硫自养反硝化技术中的脱氮硫杆菌属于自养微生物,无需外加碳源,大大节约成本,逐步成为极限脱氮的研究热点。

王海燕等^[4]用电化学氢自养与硫自养集成去

除饮用水中硝酸盐后发现,在额定电流下,反应器的水力停留时间为1.9~5 h时,NO₃-N去除率达90%以上。任争鸣等^[5]构建中试硫填充床对城市污水厂二级出水进行深度脱氮,结果表明,硫填充床能够有效去除二级出水中的NO₃-N,水力停留时间高于0.24 h时,NO₃-N去除率可达90%以上。SAHINKAYA等^[6]利用结合膜生物反应器的新型硫基自养反硝化工艺,当进水NO₃-N为25~50 mg/L时,停留时间小于5 h,脱氮效率可达100%。

已报道的硫自养反硝化技术大部分是实验室小试或饮用水和污水处理方面的中试,在处理地表水方面的研究较少,因而,本研究基于地表水,进行小试探索实验并搭建中试装置,研究了不同停留时间下的系统脱氮效果、除浊效果和副产物生成量,为该工艺在地表水方面的工程化应用提供理论依据。

收稿日期:2020-12-08

作者简介:张旻(1991—),男,硕士,主要从事地表水的跟踪监测分析、污水处理厂的综合评价、黑臭水体检测分析等工作。E-mail:835081383@qq.com

1 材料与方法

1.1 试验装置

1.1.1 预实验小试装置

预实验小试装置如图1所示, 反应器材质为亚克力, 高80 cm, 内径为10 cm, 布水层采用鹅卵石填充, 填充高度7 cm, 脱氮除浊层填充硫磺, 单质硫填充高度35 cm, 反应器下进水上出水。

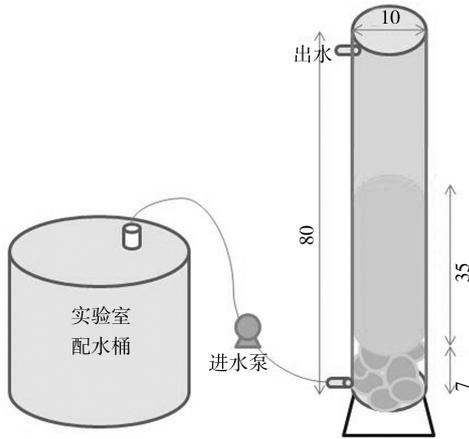


图1 预实验小试装置(单位:cm)

1.1.2 中试装置

中试装置为扩大的小试装置, 反应器材质为亚克力, 高200 cm, 内径为10 cm, 布水层采用鹅卵石填充, 填充高度15 cm, 脱氮除浊层填充硫磺, 单质硫填充高度85 cm, 反应器为下进水上出水。相同条件下反应器平行制作了一组, 以比较不同停留时间等效果。

1.2 试验用水

预实验小试用水为人工配水, 具体药剂见表1。中试用水为引流的地表水, 水质情况如表2所示。

1.3 反应器的启动

实验室预实验小试反应器和中试反应器的启动均采用污泥循环接种法, 此方法可分为接种期和

培养期。在接种期需向配水箱中加入浓缩池污泥、氮源、磷酸二氢钾和微量元素溶液, 以低流量循环进出水接种微生物, 接种期为3~5 d。而后进入培养期。小试反应器的培养期采用高氮配水(10~20 mg/L), 同时加入辅助药剂, 以特征培养硫自养反硝化菌, 培养至出水中NO₃-N质量浓度小于1 mg/L时, 认定为启动完成, 培养期一般为7~15 d(20~30℃)。中试反应器培养期采用加入氮源的地表水, 同时加入辅助药剂, 培养至出水NO₃-N小于1 mg/L时, 认定为启动完成, 培养期一般为5~10 d(20~30℃)。

1.4 检测项目及方法

NO₃-N: 紫外分光光度法; TN: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法; 硫酸盐: 离子色谱法; 浊度: 分光光度法。

2 结果与讨论

硫自养反硝化的反应原理主要是以脱除NO₃-N为主, 因而以下反应器的脱氮效果多以NO₃-N去除率来认定。

2.1 预实验极限脱氮效果

2.1.1 不同季节气温的影响

小试反应器在启动完成后, 稳定运行, 经历了冬季(5~10℃)、春季(15~20℃)、夏季(25~30℃), 在不同的气温季节变化下, 其运行状况也受到不同程度的影响, 本组实验进行时配水NO₃-N质量浓度均控制在10 mg/L左右, 停留时间为1 h。温度对硫自养反硝化脱氮效果影响较大, 保证合适的温度可有效提高反硝化效果。硫自养反硝化的适宜温度为18~30℃时, 此时系统脱氮效率高达95%, 温度低于18℃时, 脱氮效率逐步下降到69%, 温度可很大程度上影响菌落活性, 从而影响整个反应器的运行效率^[7]。从图2中可以看出, 11月~次

表1 配水加药情况

药剂种类	KNO ₃	NaHCO ₃	KH ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	微量元素溶液
作用	氮源	缓冲剂, 补充碱度	促进细胞膜生长	供应反应所需少量氮氮	挂膜启动和培养初期补充细胞生长微量元素

表2 地表水水质情况

指标	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TN})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	浊度(NTU)
波动范围	3~6	0~0.5	0.02~2.0	0.5~4	0.03~0.1	15~70

年1月冬季由于低温影响,反应器状况不佳,说明脱氮硫杆菌对于温度较为敏感,在低温时活性不佳,当气温慢慢回升,反应器去除率呈上升趋势,在4~6月,NO₃-N去除率可达99%以上,说明在其适宜的温度环境下,其运行效率十分可观。

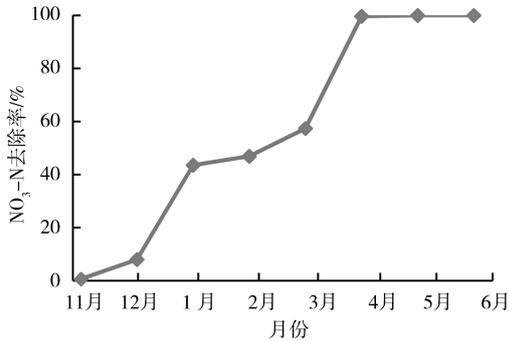


图2 不同季节气温对反应器运行状况影响趋势

2.1.2 不同配水浓度的影响

在启动初期,采用高氮进水诱导脱氮硫杆菌成为优势菌种,而后逐步降低NO₃-N质量浓度,以适应地表水较低的NO₃-N质量浓度,发掘极限脱氮效果。不同配水浓度对反应器运行状况的影响趋势图如图3所示。本组实验进行时处于夏季,停留时间为1 h。发现当进水中NO₃-N质量浓度低于10 mg/L后,反应器去除率呈现下降趋势。这就意味着实验室所启动培养的硫自养反应柱较难适应低进水中NO₃-N质量浓度,原因可能是停留时间短,菌种培养水质为实验室配水,原料单一,抗冲击负荷能力不佳,菌种生长情况较不稳定。

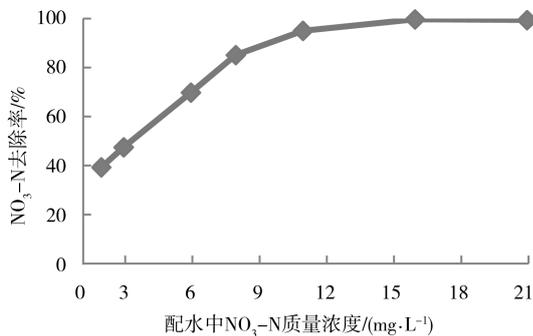


图3 不同配水质量浓度对反应器运行状况的影响趋势

2.1.3 不同停留时间的影响

在反应器稳定启动后,将停留时间慢慢缩短,由原本的4h渐渐缩短至0.5 h,观察反应器运行状况。本组实验进行时处于夏季,配水质量浓度为10 mg/L。不同停留时间对反应器运行状况影响如下图4所示。发现缩短停留时间,反应器仍能保持良好的运行状况。当停留时间缩短至1h时,NO₃-N去除率仍能保持99%以上,缩短至0.5 h时,去除率

略有下降。说明反应器在较短的停留时间内也能呈现良好的效果。

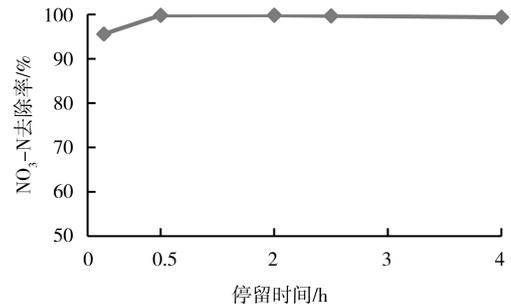


图4 不同停留时间对反应器运行状况影响趋势

2.1.4 不同季节暂停后的恢复时间比较

启动完成后,暂停反应器,再次启动时,受外界等诸多因素的影响,反应器需要一定的缓冲期。选取前后两次启动数据,跟踪反应器随启动时间的推移,硝酸盐氮去除的变化情况,见下图5。第一次启动是在春季,第二次启动在夏季。发现当气温较低时启动较慢,需9~10 d时间才能完全恢复,而在夏季温度较为适宜时,则只需6~7 d。

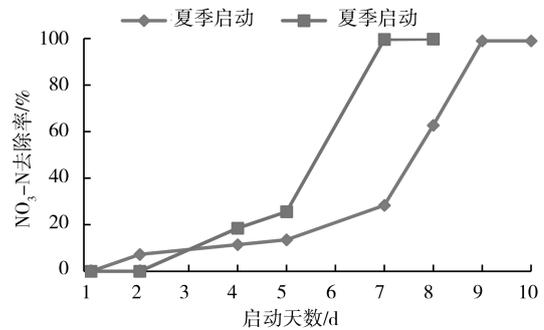


图5 春夏季暂停后的恢复时间比较趋势

2.1.5 小试实验小结

实验室小试试验总体运行情况良好。温度对于反应器运行情况影响较大,特别是冬季低温对脱氮硫杆菌的活性有抑制作用,因而反应器若在冬季启动或运行,需配套良好的保温措施。反应器暂停再启动之时,在气温较低时需要有9~10 d的适应期,温度适宜时为7~8 d的适应期。但当进水浓度偏低时,其效果不佳,原因是实验室配水浓度单一,停留时间不够,小试反应器抗冲击负荷能力不佳等。但由于地表水成分远比配水复杂,再加之中试规模较大,因而实际效果也无法预期。在小试的基础上研究者继续进行中试放大试验。

2.2 中试脱氮效果

中试装置启动成功后,运行共分为3个阶段,以停留时间的不同为区分,第一阶段停留时间为

5~6 h, 第二阶段为 3 h, 第三阶段为 1 h, 每个阶段均运行 7 d 左右, 并连续监测其进出水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 TN。3 个阶段的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 脱除效果趋势图如下图 6~8。由图发现, 试验过程中所测得地表水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在 0.1~1.2 mg/L, TN 在 1~3.5 mg/L 范围内波动。在 3 个阶段中, 发现在第一阶段, 即较长停留时间 5~6 h 时, 中试反应器出水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率可稳定达 99% 以上, 出水 TN 可稳定达到地表 III 类水标准。随着停留时间的缩短, 反应器在第二阶段, 即停留时间 3 h 时, 出水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在第五日趋于稳定, 达 99% 以上, 但 TN 去除率始终小于 50%, 继续缩短停留时间至 1 h, 此时脱氮效果不佳。

以上说明地表水的硫自养反硝化极限脱氮可行, 但需较长的停留时间。在较长的停留时间, 折合滤速 0.3~1.4 m/h 时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率可达 99% 以上, TN 去除率可高达 87.5%。

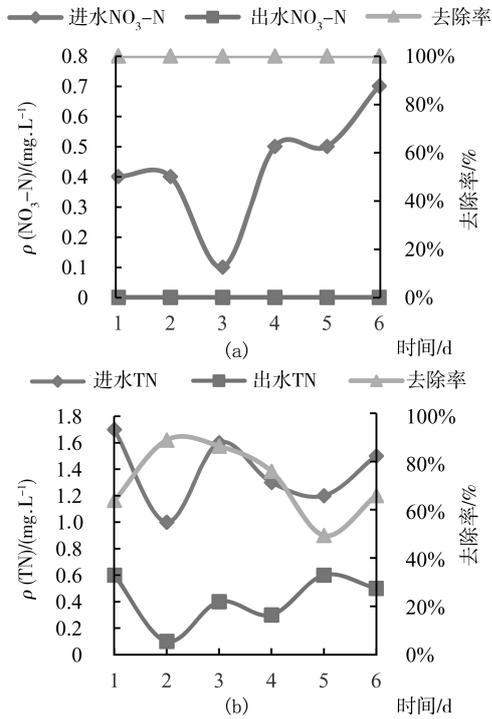


图6 一阶段(5~6 h)脱氮趋势

2.3 中试除浊效果

为探索中试装置除浊的效果, 研究者在夏季连续监测了 9 d 进出水浊度变化情况, 见图 9 所示。此时中试装置的停留时间为 5~6 h。从图中发现, 除第三日受到冲击之外, 中试装置作为滤柱对浊度的去除有十分明显的效果, 浊度去除率均在 85% 以上, 出水浊度能保持在 10 NTU 以下。第三日进水浊度为 112 NTU, 滤柱受到冲击, 致使其浊度去除率降为 34.7%, 说明中试装置在进水浊度有冲击时表现

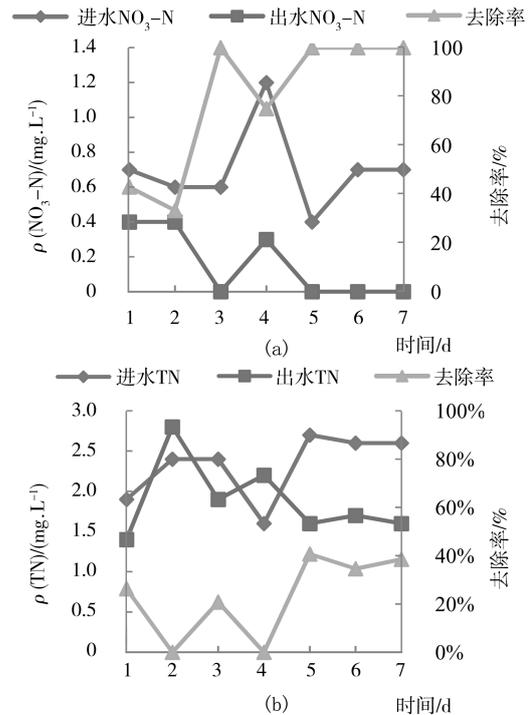


图7 二阶段(3 h)脱氮趋势

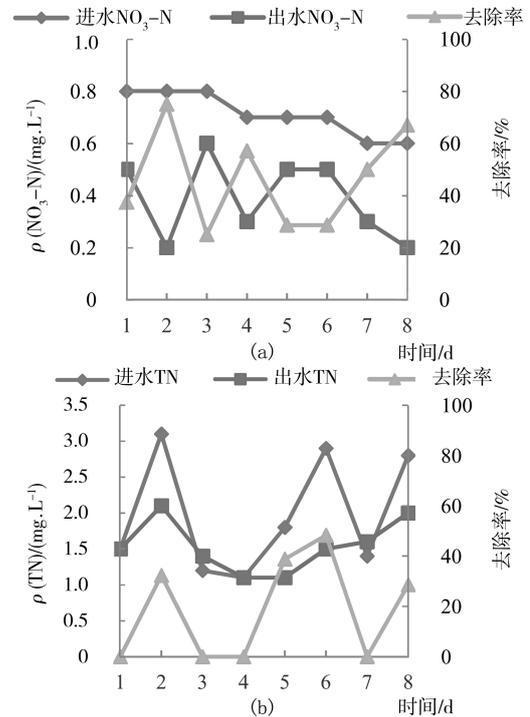


图8 三阶段(1 h)硝酸盐氮去除率趋势图

出的抗冲击负荷能力不佳。
2.4 中试出水硫酸盐影响

由硫自养反硝化反应式发现, 脱氮硫杆菌在脱氮的同时会产生硫酸盐, 且 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的转化量与硫酸盐的生成量理论上成正比^[8]。中试装置的停留时间为 5~6 h 时, 经过前后 6 次进出水硫酸盐数据的观察, 发现中试装置出水硫酸盐与其脱氮效果基本

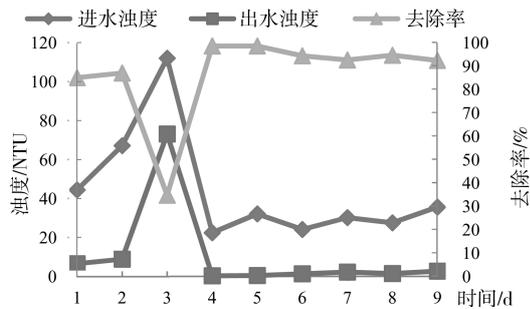


图9 中试装置浊度去除效果趋势

吻合,随着 TN 去除率的增加,出水硫酸盐也随之增加。集中式生活饮用水水源地标准和生活饮用水标准对硫酸盐的限值 250 mg/L,因而若进行地表水的极限脱氮,则其处理后出水硫酸盐不会超标。

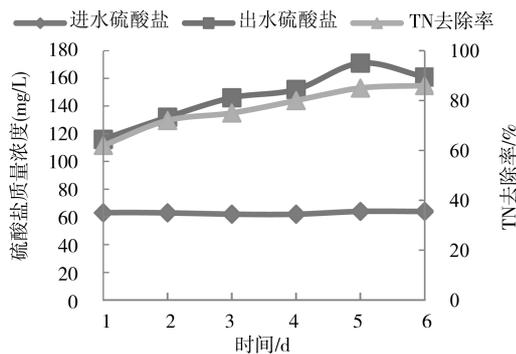


图10 中试装置硫酸盐生成趋势

3 结论

硫自养反硝化技术的实验室小试帮助摸清基础规律。此工艺受温度影响较大,在冬季气温偏低的情况下,培菌和脱氮的效率偏低,其适应温度为 18~30℃,此时缩短停留时间至 1 h,仍能保持 99% 以上的脱氮效率。但发现当进水浓度低于 10 mg/L 后,反应器去除率呈现下降趋势,原因是实验室所启动培养的硫自养反应柱菌种培养水质原料单一,抗冲击负荷能力不佳,菌种生长情况较不稳定。

用硫自养反硝化技术处理地表水取得了显著的成果。地表水的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在 0.1~1.2 mg/L, TN 在 1~3.5 mg/L 范围内波动。当硫自养滤柱停留时间为 5~6 h,折合滤速 0.3~1.4 m/h 时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除

率可达 99% 以上, TN 去除率可高达 87.5%, 其出水 TN 将稳定达到地表 III 类水标准。且除浊效果显著,浊度去除率均在 85% 以上,出水浊度能保持在 10 NTU 以下。出水副产物硫酸盐远低于出水标准限值,无超标风险。

硫自养反硝化技术作为前瞻性的极限脱氮技术,在处理地表水时表现出显著的优势,为太湖流域低氮地表水的处理树立了典型,为地表水的脱氮、除藻等基础工程和地表水环境突发应急事件的处理奠定基础。

参考文献:

- [1] LIU H, JIANG W, WAN D, et al. Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3):23-28.
- [2] 曲久辉, 范彬, 刘锁祥, 等. 电解产氢自养反硝化去除地下水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境科学, 2001(6):49-52.
- [3] 任争鸣, 王东, 王燕, 等. 硫自养反硝化处理高硝态氮废水的运行特性研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(15):66-70.
- [4] 王海燕, 曲久辉, 雷鹏举. 电化学氢自养与硫自养集成去除饮用水中的硝酸盐[J]. 环境科学学报, 2002(6):711-715.
- [5] 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.
- [6] A E S, B A Y, ZGÜR AKTA A, et al. Sulfur ~ based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2015(268):180-186.
- [7] 王振兴, 李向全, 侯新伟, 等. 地下水硝酸盐污染的生物修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(增刊1):163-166.
- [8] 赵晴, 杨伟明, 王瑶, 等. 硫化物自养反硝化细菌颗粒污泥及其物化特征[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6):3884-3890.