

生活污水自养反硝化滤池深度脱氮研究

许健,尚琼琼,李振伟,张秀霞*,李恋云,孙天男
(中国石油大学(华东)化学工程学院,山东青岛266580)

摘要:针对污水处理厂二级生化出水硝酸盐氮浓度高的问题,选用高效硫自养反硝化菌,构建以生物陶粒为填料的自养反硝化滤池,模拟生活污水二级生化出水,调节运行参数,考察脱氮效果。结果表明,滤池经过10 d 200 mg/L NO_3^- -N 培养液间歇培养和15 d 100 mg/L NO_3^- -N 连续进水驯化后挂膜成功, NO_3^- -N 去除率稳定在90%以上;在HRT为12 h下,滤池对进水 NO_3^- -N 质量浓度为30 mg/L 去除效果最好, NO_3^- -N 和TN去除率分别达到96%、93%,出水 NO_2^- -N 含量1 mg/L 以下,但硫酸盐浓度为500~600 mg/L;进水 NO_3^- -N 质量浓度30 mg/L, HRT为2~12 h时,滤池对 NO_3^- -N 去除率均可达85%以上, HRT < 2 h 脱氮性能下降,最佳HRT为2 h;滤池反硝化脱氮率沿填料厚度的增加而逐渐增加, HRT为12 h时在填料高度5 cm处即可达到70%的 NO_3^- -N 去除率。

关键词:自养反硝化;生物滤池;陶粒;脱氮

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0138-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.033

Deep denitrification from sewage by autotrophic denitrification filter cell

XU Jian, SHANG Qiong-qiong, LI Zhen-wei, ZHANG Xiu-xia*, LI Lian-yun, SUN Tian-nan
(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The secondary effluent in sewage treatment plant has high concentration of nitrate nitrogen. To solve this problem, high sulfur autotrophic denitrification bacteria is used and autotrophic denitrification filter cell is designed with biological ceramics as filter material. The denitrification effect of the simulated sewage is investigated under different operating parameters of the bio-filter. The result shows that the filtration column hang membrane process is conducted by successively using 100 mg/L nitrate concentration of influent water to cultivate it intermittently for about 10 days and 200 mg/L nitrate concentration of influent water to domesticate it continuously for about 15 days. The NO_3^- -N removal efficiency can reach 90%. Under the HRT below 12 hours, the influent with NO_3^- -N concentration of 30 mg/L is better handled and the removal efficiency of NO_3^- -N and TN is 96% and 93%, respectively. The NO_2^- -N concentration in the effluent is 1 mg/L or less, but the sulfate concentration is 500-600 mg/L. When the NO_3^- -N concentration in the influent is 30 mg/L and the HRT is the range of 2-12 hours, the removal rate of NO_3^- -N keeps more than 85%. However, when the HRT is less 2 hours, the denitrification effect is reduced. It indicates that the best HRT is 2 hours. Denitrification rate is gradually increased along the filter height and NO_3^- -N removal rate can reach 70% in loading height of 5 cm when the HRT is 12 hours.

Key words: autotrophic denitrification; biological filtration column; ceramics; denitrification

近年来,水体富营养化日趋严重^[1-3],地表河流、水库以及地下水中硝酸盐含量日益上升,水中过多的硝酸盐氮已经成为影响环境、危害人体健康的一个危险因子^[4-8]。富营养水域中硝酸盐氮含量占无机氮的比重总体呈增大趋势,氨氮比重则呈减小趋势,可见硝酸盐氮的污染将成为未来水体富营养化的主要诱因^[9]。自然水体中的硝酸盐氮多数来源于生活污水处理厂大量的外排水,因此,对生活污水处理厂二级生化出水进行深度脱氮,降低硝酸盐氮外排浓度显得尤为重要。

在现有的脱氮技术中离子交换、反渗透、生物反硝化及异养反硝化菌脱氮等存在成本较高、处理能力低、易造成二次污染等问题^[10-14],而硫自养反硝

化脱氮技术在处理低C/N比废水时污泥产量少,无需外加碳源,且成本比较低廉。资料显示,采用生物陶粒作为反硝化菌的载体,可提高硫自养反硝化菌的菌密度,大幅提高处理效率^[15-16]。

因此本研究针对目前生活污水二级生化出水硝酸盐氮总氮含量较高,构建以生物陶粒为填料的自养反硝化滤池,模拟生活污水处理厂二级生化出水,接种高效硫自养反硝化菌,调节生物滤池的运行参数,考察脱氮效果。

1 材料与方法

1.1 实验装置

滤池参照反硝化滤池设计的基本要求^[17-18],采

用上流式进水运行,反硝化过程产生的气体易被水流带走,同时也对滤料内部有一定的扰动作用^[19]。设计如图1所示。

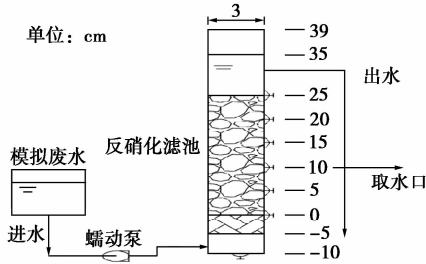


图1 自养反硝化滤池装置图

柱体由下至上依次为配水区5 cm、承托层5 cm、填料层25 cm、集水区10 cm、超高4 cm。图1中填料层底端为零点,零点以上填料层、集水区为正,则配水区、承托层为负。

1.2 实验材料

实验所用生物陶粒采购于河南巩义市一恒水处理材料有限公司,滤料的相关性能参数见表1。

表1 滤料性能参数

性能参数	粒径/ mm	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙率/ %	容重/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
生物陶粒	2~5	15.1~30.8	65~78	0.92

实验进水采用人工配水的方式,选用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为电子供体, KNO_3 作为电子受体,另需加入其他营养元素如P、Mg、Fe等,按照基础选择培养基的配比进行等比例调整。

基础选择培养基: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g, KNO_3 2 g, KH_2PO_4 2 g, NaHCO_3 1 g, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g, NH_4Cl 0.05 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.001 g, 微量元素 1 mL, pH 7.00 ± 0.05 , 去离子水 1 L。

模拟二级生化出水的主要指标见表2。

表2 模拟生活污水二级生化出水配水水质 mg/L

项目	COD	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	TN	NaHCO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
数值	30~60	5~10	15~50	20~60	100~200	370~1240

1.3 实验方法

1.3.1 自养反硝化滤池的挂膜启动

第一阶段间歇培养10 d;装填高度250 mm的滤料置于200 mg/L $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 基础选择培养基中,接种10%经2次活化的高效硫自养反硝化菌菌液,27.6℃下在120 r/min 摇床内培养,每隔2 d更换培养液;第二阶段连续进水15 d,将滤料装填到滤池

中,调整HRT为12 h,温度25℃左右,S/N为1,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 100 mg/L。

1.3.2 运行参数对自养反硝化滤池脱氮性能的影响

调节 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KNO_3 和 NaHCO_3 加入量,控制S/N为1.0~1.5,pH为7.0~7.2。

(1) 进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量

控制HRT为12 h,调节进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为50、40、30、20、15 mg/L,每一浓度条件下连续运行10 d,每日测定出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度。

(2) 水力停留时间(HRT)

在(1)中最佳的进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度下,调节进水流量逐渐减小滤池HRT,分别考察HRT为10、8、6、4、2、1、0.5 h时滤池自养反硝化脱氮效果及出水硫酸盐浓度变化,确定自养反硝化滤池最为合适的HRT。

(3) 填料层高度

分别在(1)、(2)运行条件下对不同高度采样口进行取样,考察自养反硝化过程各指标沿程变化情况。

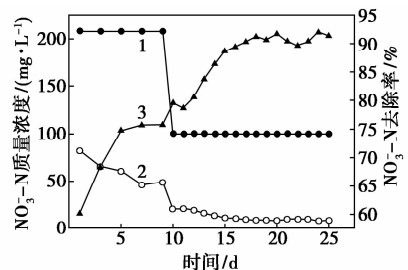
1.4 分析方法

采用紫外分光光度法(HJ/T 346—2007)测定 $\text{NO}_3^- - \text{N}$;分光光度法(GB 7493—87)测定 $\text{NO}_2^- - \text{N}$;碱性过硫酸钾消解紫外分光光度(HJ 636—2012)测定TN;铬酸钡分光光度法(HJ/T 342—2007)测定 SO_4^{2-} 。

2 结果与讨论

2.1 自养反硝化滤池的挂膜启动

挂膜启动阶段进出水的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度和其去除率变化情况如图2所示。



1—进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度;2—出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度;
3— $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率

图2 自养反硝化滤池启动时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除情况

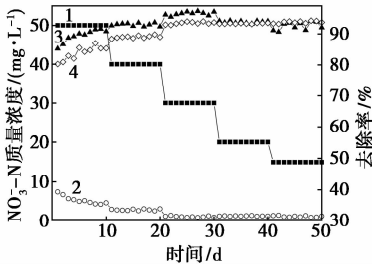
接菌生物陶粒的初始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率约为

57%，间歇培养 4 d 后 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率明显上升，接近 75%。经过 5 d 连续进水驯化，出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度稳定，去除率接近 90%。滤池内有明显的产气现象，继续驯化 10 d $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率稳定保持在 90% 以上，滤料上生物膜呈棕色，即挂膜成功^[20]。

2.2 运行参数对自养反硝化滤池脱氮性能的影响

2.2.1 进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量

自养反硝化滤池中进出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的去除率变化如图 3 所示。

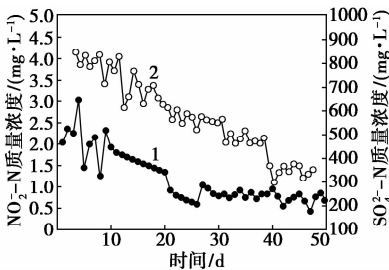


1—进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度；2—出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度；
3— $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率；4—TN 去除率

图 3 自养反硝化滤池在不同 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 去除情况

由图 3 可知，自养反硝化滤池处理 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度 15 ~ 50 mg/L 的水样时， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的去除率均可达到 80%。当进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度 ≤ 30 mg/L 时，其出水含量为 1 mg/L 左右；HRT 为 12 h，进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 30 mg/L 时去除效果最好， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 去除率分别达到 96%、93%。

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 15 ~ 50 mg/L 进水条件下出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 SO_4^{2-} 浓度变化如图 4 所示。



1—出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度；2—出水 SO_4^{2-} 质量浓度

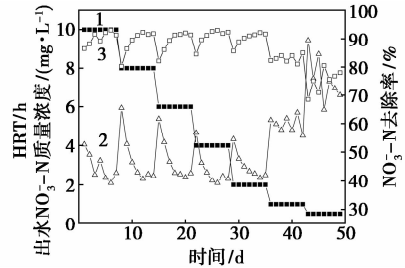
图 4 进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度对反硝化出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 SO_4^{2-} 浓度影响

由图 4 可知，进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度 ≤ 30 mg/L 时，出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量保持在 1 mg/L 以下。在初始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 50 mg/L 时出现最高值 3 mg/L；而出水 SO_4^{2-} 浓度与进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度呈正相关，当进

水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 50 mg/L 时，出水 SO_4^{2-} 为 700 ~ 900 mg/L；当进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 30 mg/L 时，出水 SO_4^{2-} 为 500 ~ 600 mg/L；当进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 15 mg/L 时，出水 SO_4^{2-} 为 300 ~ 400 mg/L。

2.2.2 HRT

进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 30 mg/L，在不同 HRT 条件下出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度及其去除率的变化情况如图 5 所示。



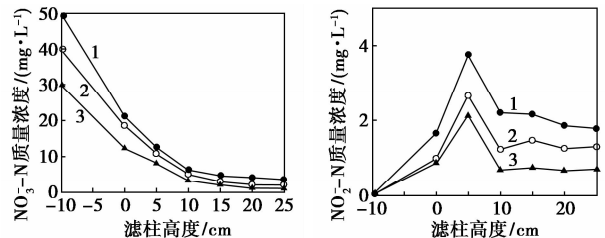
1—HRT；2—出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度；3— $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率

图 5 不同 HRT 条件下 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度及其去除率随时间变化

由图 5 看出，在 HRT 为 2 ~ 12 h， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率可达 85% 以上。当 HRT 降低至 1 h 和 0.5 h 时，生物陶粒滤池反硝化效率开始下降， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率分别降至 75% ~ 80%、65% ~ 75%，可能是因为 HRT 的降低导致反硝化过程不彻底。因此，进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 30 mg/L，反硝化滤池最适 HRT 应为 2 h。

2.2.3 填料层高度

控制 HRT 为 12 h，进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度分别为 50、40、30 mg/L，在图 1 中各取样口分别采样，测定其 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量，滤池内 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度沿滤柱高度变化见图 6。



(a) $\text{NO}_3^- - \text{N}$

(b) $\text{NO}_2^- - \text{N}$

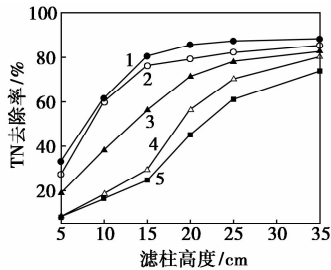
1—50 mg/L；2—40 mg/L；3—30 mg/L

图 6 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度沿滤柱高度的变化

由图 6 可知，在滤料装填高度 5 cm 处 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度便从进水的 30 mg/L 降到 10 mg/L 以下，40、50 mg/L 也降至 12 mg/L 左右， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率达

到了70%左右。但是此时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度较高(2~4 mg/L),随着高度的增加, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐渐降低,超过10 cm的采样点后,浓度基本不再变化。

进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为30 mg/L时,在不同HRT条件下TN去除率随滤柱高度变化情况如图7所示。



HRT:1—10 h;2—6 h;3—2 h;4—1 h;5—0.5 h

图7 不同HRT各填料高度出水的总氮去除率

由图7可知,当HRT < 2 h时TN去除率在等滤料高度条件下有较明显的下降,表明在该HRT条件下滤池高度不足以提供足够的时间来完成自养反硝化过程;在同一HRT条件下,随着填料高度的增加即反硝化时间越长,则总氮的去除率越高;HRT越短达到相同 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率所需填料高度越高。

3 结论

(1)构建以生物陶粒为滤料的自养反硝化滤池,接种高效硫自养反硝化菌,经过10 d 200 mg/L $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 培养液间歇培养和15 d 100 mg/L $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 进水连续驯化后滤料挂膜成功, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率稳定在90%以上。

(2)自养反硝化滤池对模拟二级生化出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度15~50 mg/L有较好的脱氮效果, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN去除率均可达80%;进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为30 mg/L时去除效果最好, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和TN去除率分别达到96%、93%,且出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度在1 mg/L以下,硫酸盐浓度为500~600 mg/L。

(3)在HRT为2~12 h,自养反硝化滤池处理30 mg/L $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 模拟二级生化出水时,其去除率可达85%以上,但HRT < 2 h时脱氮性能下降,故最佳HRT为2 h。

(4)滤池反硝化脱氮率沿滤料高度增加而逐渐上升,HRT为12 h时在填料高度的5 cm处即可达到70%的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率,但随HRT缩短,达到相同 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率时所需填料高度需要增加。

参考文献

[1] 张光平,姜黎明.富营养化水体处理技术[J].现代冶金,2014,

(6):72-75.

- [2] 贾铭洋.辽阳市水库富营养化程度分析及防治[J].黑龙江水利科技,2014,(9):11-13.
- [3] 罗概,马茵茵,蓝于倩,等.东莞市25座水库的营养现状与水质管理对策[J].水生学杂志,2014,(5):34-42.
- [4] Bange H W. New directions;The importance of oceanic nitrous oxide emissions[J]. Atmospheric Environment,2006,40(1):198-199.
- [5] Punshon S,Moore R M. Nitrous oxide production and consumption in a eutrophic coastal embayment[J]. Marine Chemistry,2004,91(1):37-51.
- [6] 茹淑华,张国印,孙世友,等.河北省地下水硝酸盐污染总体状况及时空变异规律[J].农业资源与环境学报,2013,30(5):48-52.
- [7] 徐志伟,张心昱,任玉芬,等.北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究[J].环境科学,2012,33(8):2569-2573.
- [8] 刘相超,祖波,宋献方,等.三峡库区梁滩河流域水化学与硝酸盐污染[J].地理研究,2010,29(4):629-639.
- [9] 张万磊,张永丰,张建乐,等.北戴河赤潮监控区营养盐变化及富营养化状况分析[J].海洋湖沼通报,2014,50(1):143-147.
- [10] McAdam E J,Judd S J. Immersed membrane bioreactors for nitrate removal from drinking water:Cost and feasibility[J]. Desalination,2008,231(1):52-60.
- [11] Shrimali M,Singh K P. New methods of nitrate removal from water[J]. Environmental Pollution,2001,112(3):351-359.
- [12] Kapoor A,Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water—review[J]. Journal of Environmental Engineering,2014,123(4):371-380.
- [13] Osaka T,Shirofani K,Yoshie S,*et al.* Effects of carbon source on denitrification efficiency and microbial community structure in a saline wastewater treatment process[J]. Water Research,2008,42(14):3709-3718.
- [14] Isaka K,Suwa Y,Kimura Y,*et al.* Anaerobic ammonium oxidation (anammox) irreversibly inhibited by methanol[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2008,81(2):379-385.
- [15] 张敏,高建文,何圣兵,等.生物滤池处理硝酸盐微污染地表水的效能研究[J].水处理技术,2013,39(2):98-101.
- [16] 刘秀红,李健伟,甘一萍,等.反硝化生物滤池在再生水生产中的应用研究[J].昆明:中国环境科学学会学术年会浦华环保优秀论文集,2013:303-310.
- [17] 尹士君,李亚峰.水处理构筑物设计与计算[M].2版.北京:化学工业出版社,2007:246-266.
- [18] 沈耀良,王宝贞.废水生物处理新技术:理论与应用[M].2版.北京:中国环境科学出版社,2006:107-130.
- [19] Koenig A,Liu L H. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification;Continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors[J]. Journal of Biotechnology,2002,99(2):161-171.
- [20] 谢传波.硫自养反硝化处理模拟废水研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011. ■