第37卷 第2期 2022年4月



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20210198

自养反硝化技术在工业污水处理厂的应用

黄义成¹,万强¹,徐立君¹,崔锦华¹,邬传军¹,刘勇² (1. 天津临港胜科水务有限公司,天津 300452; 2. 江苏瑞中建设工程有限公司,连云港 222061)

摘 要:针对污水处理厂废水深度脱氮的需求,采用自养反硝化技术进行深度脱氮处理,通过小试和中试研究了硫铁 复合填料在不同停留时间、不同温度下的脱氮效果以及进水 pH 的变化.针对该中试项目开发了一套 PLC 自控系统, 使之可以实现完全自动化控制.小试试验结果表明:低温对硫铁自养反硝化处理效率的影响较大,最低温度不宜低于 20℃:进水硝氮平均质量浓度 13 mg/L、停留时间控制在 0.6h 以上时,脱氮效率可达 85%以上.硫自养反硝化过程会 降低 pH,系统的 pH 会受脱氮负荷影响,实际应用时需注意控制进水的 pH,避免系统 pH 过低影响反硝化效率.中试 研究为自养反硝化技术在污水处理厂的应用提供了案例参考.

关键词: 自养反硝化; 深度脱氮; 污水处理 中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2022)02-0024-05

Application of Autotrophic Denitrification Technology in Industrial Sewage Treatment Plant

HUANG Yicheng¹, WAN Qiang¹, XU Lijun¹, CUI Jinhua¹, WU Chuanjun¹, LIU Yong² (1. Sembcorp Tianjin Lingang Water Co., Ltd., Tianjin 300452, China;

2. Jiangsu Swiss Construction Engineering Co., Ltd., Lianyungang 222061, China)

Abstract: In response to the demand for deep denitrification of wastewater from sewage treatment plants, autotrophic denitrification technology was used for deep denitrification treatment. The denitrification effects of the iron sulfide composite filler at different residence times and temperatures and the changes of pH of influent water were studied through small test and pilot test respectively. A set of PLC automatic control system was developed for this pilot project, which realized automatic control. The small-scale test results show that low temperature had a greater impact on the efficiency of iron sulfide autotrophic denitrification, and the minimum temperature should not be lower than 20 $^{\circ}$ C; when the average concentration of nitrate nitrogen in the influent was 13 mg/L and the residence time was controlled above 0.6 h, the nitrogen removal efficiency could reach more than 85%; the sulfur autotrophic denitrification process will lower the pH, and the pH of the system will be affected by the denitrification load. In actual application, attention should be paid to controlling the pH of the influent water to prevent the system from being too low pH to affect the denitrification efficiency. The pilot study provides a case reference for the application of autotrophic denitrification technology in sewage treatment plants.

Key words: autotrophic denitrification; deep denitrification; sewage treatment

随着国家对污水处理标准的不断提高,污水处理 厂对出水总氮、化学需氧量(COD)、总磷等排放指标 的要求必须更为严格^[1].目前城镇或工业污水处理厂 的污水经过二级生化处理后,仍含有较高浓度的总 氮,无法满足排放标准.生物反硝化技术因其高效和 低成本的特点被广泛应用于深度脱氮领域^[2]. 目前,污水的深度生物脱氮技术主要有异养反硝 化技术和自养反硝化技术.异养反硝化过程需要有 机物为反硝化细菌提供电子供体,反硝化滤池中的填 料自身并没有脱氮功能,通常需要额外投加碳源(常 用的碳源有乙酸钠、甲醇、乙醇、葡萄糖等)为反硝化 过程提供电子供体,这便导致运行成本过高且运行不

收稿日期: 2021-10-14; 修回日期: 2021-12-06

作者简介:黄义成(1984—),男,天津人,工程师;通信作者:万强,助理工程师,642451972@qq.com

稳定,容易造成出水的 COD 超标^[3]. 自养反硝化过 程是自养反硝化细菌利用无机碳作为碳源,以无机物 (S、S²⁻、S₂O₃²⁻、Fe、Fe²⁺、H₂等)作为硝酸盐氮(硝氮) 还原的电子供体,将水中的硝氮还原为氮气^[4-5]. 目 前研究的自养反硝化过程有硫自养反硝化、铁自养反 硝化和氢自养反硝化^[6]. 由于自养反硝化过程不需要 额外投加碳源,因此运行成本低并且可以避免由于碳 源投加过量造成的出水 COD 超标.

天津临港胜科水务有限公司污水处理厂设计规 模为 10000 m³/d,运行工艺流程为:均质调节→水解 酸化→A/O 工艺→沉淀池→高密度沉淀池→反硝化 →臭氧催化氧化→外排. 根据天津市地方标准 DB 12/599—2015《城镇污水处理厂污染物排放标准》, 该厂执行 A 类标准,其中出水总氮标准由 15 mg/L 降低到 10 mg/L, 出水 COD 标准由 60 mg/L 降低到 30 mg/L. 为使出水水质达标,该厂于 2017 年进行提 标改造工程,对处理的废水在到达排水口之前进行深 度脱氮处理,具体措施是在排水口前端新建1个异 养反硝化生物滤池和 1 个臭氧催化氧化池. 经过 3 年的连续运行后,由于脱氮负荷提高,滤池开始出现 频繁反洗的情况,严重影响了污水厂的处理效率与处 理水量.同时,受污水厂进水总氮负荷波动的影响, 异养反硝化生物滤池的加药量无法实现精确控制,投 加碳源药剂既耗费了运行人员大量的精力,又容易投 加过量,造成出水 COD 超标.

为突破运行瓶颈,减少改造投资,通过多种技术 咨询与比选,最终采用自养反硝化技术进行深度脱氮 处理.为此,在实验室小试试验的基础上进行生产性 中试试验,试验规模 2000 m³/d,并且为该中试试验 项目开发了一套与之匹配的 PLC 自控系统,使之实 现自动化控制,可以更及时有效地控制系统,降低运 行风险,提高运行效率.

1 试验装置及方法

1.1 试验装置及进水水质

1.1.1 小试反应器装置

小试反应器装置示意图如图 1 所示. 该反应器 为亚克力材质,底座高 0.30m,反应器高 0.80m,内 径为 0.10m,承托层为鹅卵石和石英砂,填充高度均 为 0.05m,填料高度为 0.30m,进出水方式为上进下 出. 试验所用填料是一种以硫和铁为主要成分的复 合活性生物载体. 该填料质地均匀,粒径约为 4mm, 密度为 1.24 g/cm³,具有高生物持有量、长程电子传 递等特征.



图 1 小试反应器示意图 Fig. 1 Schematic diagram of small test reactor

1.1.2 中试装置

中试装置(图 2)利用现有的闲置池体进行设计 改造,池体容积为 480 m³,有效高度 6.00 m. 将该闲 置池体改造成一套处理量为 2000 m³/d 的自养反硝 化滤池系统,该系统包括高密度沉淀池、反硝化滤池 和反洗清水池. 滤池分为 3 个,相互平行,每个滤池 底面尺寸为 3.90 m×2.90 m,有效高度 6.00 m. 承托 层填料依次为滤砖、鹅卵石、石英砂,填充高度分别 为 0.20、0.40、0.20 m,承托层上面的填料滤层高度为 1.95 m. 进出水方式为上进下出. 高密度沉淀池分为 2 格,其中快慢混搅拌区尺寸为 3.90 m×2.00 m,刮 泥沉淀区尺寸为 3.90 m×3.90 m. 反洗清水池为 1 格,尺寸为 3.90 m×4.35 m.





中试装置的进水引自沉淀池的出水,由2个变频 卧式离心泵调节总进水,废水经高密度沉淀池混凝沉 淀后,排入3个相互平行的自养反硝化滤池,经脱氮 硫杆菌脱氮后排入反洗清水池,反洗清水池的水质经 检测符合处理标准后排入后端污水处理系统. 反洗 清水池的液位由 1 个变频潜水泵调节,在常规模式 运行时维持 1 个恒液位,随时满足系统反洗水量的 要求.

1.1.3 试验进水水质

小试与中试滤池的进水均取自高密度沉淀池出 水,其水质特征见表 1.

表 1 进水水质特征 Tab. 1 Water quality characteristics of the influent

项目	数值
pH	6.7 ~ 7.5
氨氮质量浓度/(mg·L⁻¹)	0.1 ~ 0.8
总氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)	8.2 ~ 19.5
硝氮质量浓度/(mg·L⁻¹)	6.1 ~ 16.3
$COD/(mg \cdot L^{-1})$	25 ~ 45

1.2 滤池的启动

1.2.1 小试反应器的启动

关闭小试反应器的出水阀与反冲洗进气阀,向反应器中加入缺氧池的泥水混合物 0.50 L,污泥质量浓度约为 16 g/L. 取高密度沉淀池出水作为小试反应器的进水,打开进出水阀门,经过 1 个空床停留时间(HRT),将阀门同时关闭,静置 12 h 后开启进出水.反应器启动进水后 HRT 由 6 h 不断降低,同时保证硝氮去除率在 85% 以上,驯化期持续 7 d 左右.

1.2.2 中试滤池的启动

滤池启动运行之前要进行系统联动调试,包括气水分配调试以及风机、水泵、阀门等单体调试,保证 系统出水满足设计要求.调试完成之后进行滤池污 泥接种,将缺氧池的泥水混合物均匀地喷洒至滤池 内,每个滤池接种污泥量约 8 m³,同时打开进出水阀 门,经过1个 HRT 后,将阀门同时关闭,静置 24 h 后 开启中试滤池进水.

1.3 PLC 自控系统

PLC 自控系统利用 SIEMENS 公司的 S7-1200 型可编程控制器进行编程,所有现场信号均引至中控 室,在上位机制作工艺流程图组态^[7]. 此套 PLC 自控 系统控制逻辑主要包含恒液位控制系统、氮气释放控 制系统、气水联合反洗控制系统、加药控制系统 4 个 部分.

通过控制出水阀门的开度控制反硝化滤池的液 位恒定,设定超高液位、高液位、恒液位、低液位、超 低液位.高液位和超高液位会触发氮气释放控制系 统和气水联合反洗控制系统.气水联合反洗流程包 括降液位、气洗、气水混合洗、水洗和排水,并设置反 洗一键启动. 调整滤池的恒液位,尽量降低溢流堰到 滤池的水位落差,避免由于水位落差过大增加进水溶 解氧(DO),从而造成填料不必要的损耗. 实时检测 反硝化系统进水水质的硝氮、pH、DO等指标,通过 加药控制系统及时调控进水水质,使系统的脱氮效率 稳定在一个较高水平. 低液位和超低液位会触发反 硝化滤池排水阀门和清水池排水泵的关停.

2 结果与讨论

2.1 小试结果

2.1.1 不同 HRT 的脱氮效果

小试反应器在完成启动后,HRT 已经达到 1 h 左 右,为探究不同 HRT 下硫铁自养反硝化对废水脱氮 效果的影响,在同样进水水质的条件下,继续降低 HRT,试验结果如图 3 所示.该试验在冬季进行,使 用加热棒控制进水温度稳定在 30 ℃.由图 3 结果可 以看出,在 HRT 大于 0.6 h 时,硝氮的去除率可以稳 定达到 85%以上,随着 HRT 缩短,反应器的脱氮效 果会逐渐降低,因此在应用时考虑 HRT 应不低于 0.6 h.



図 5 HKT バ加茂後日9家の何 Fig. 3 Influence of HRT on nitrogen removal

2.1.2 不同温度的脱氮效果

温度是反应过程中的重要控制指标,它会影响硫 铁自养反硝化菌群体内的功能酶活性.为验证该工 艺能适应不同季节气温下的运行需求,本试验探究了 小试反应器在 10℃(代表冬季温度)、20℃(代表春、 秋季温度)、30℃(代表夏季温度)等不同温度下的脱 氮效果,HRT 控制在 1h 左右.该小试试验是在冬季 进行的,室温在 10℃左右,通过控制加热棒使得水 温达到试验所需温度条件,实验结果如图 4 所示.图 4 结果表明:当温度高于 20℃时,硝氮的去除率可达 到 75%以上;在 35℃时,该反应器仍有较高脱氮效 果;当温度低于 20℃时,反应器的脱氮效果急剧降 低,这是由于低温对脱氮硫杆菌的活性产生了抑制作 用^[8]. 张晨晓等^[9]对硫自养反硝化反应器的研究表 明,在温度为 30~35℃时,硝酸盐的去除率最高,可 达 90%. 查阅往年冬季的污水处理系统水温数据可 知,全年最低温度为 18~19℃,约 2~4d,此时运行 人员会降低系统负荷来保障出水水质. 高密度沉淀 池出水的硝氮质量浓度在 10 mg/L 左右,70%的脱氮 效率可以满足出水要求,因此该工艺可以用于污水处 理厂的深度脱氮处理.



图 4 温度对脱氮的影响 Fig. 4 Influence of temperature on nitrogen removal

2.1.3 填料消耗

填料消耗从小试反应器驯化完成后开始统计,试 验阶段处理水量共计 7.52 m³,处理硝氮共计 0.07 kg,填料消耗高度 3.52 cm,折合质量约 0.33 kg, 平均处理 1 kg 硝氮消耗填料为 4.71 kg. 经过 45 d 连 续进水,硝氮去除率仍稳定在 85% 以上. Torrentó 等 的研究^[10]表明,在系统温度为(28±2)℃,进水硝氮 浓度为 2.5 mmol/L 时,黄铁矿粒径变小会提高脱氮 效率. 这是由于填料粒径越小,颗粒与废水的接触面 积越大,传质速率越高.

2.2 中试脱氮效果

中试期间系统水温在(30±2)℃,中试设备调试 完成后,进入污泥连续驯化培养阶段,历时 20d, HRT 由 6h 不断调整降低至 0.6h,随后进入稳定运 行阶段,持续 30d.不同阶段的脱氮效果如图 5 所 示.由图 5 可知:在连续驯化培养阶段,硝氮的平均 去除率高达 87.7%,硝氮去除率最高可达 96.9%;随 着 HRT 的逐渐缩短,硝氮去除率并没有出现明显降 低,这是由于反硝化污泥逐渐增多并适应系统环 境.经过 20d 的污泥驯化培养,HRT 在 0.6h 时,3 个 滤池对废水中硝氮的平均去除率超过 85%,对总氮 的去除率在 75% 以上.

中试试验持续 50d,3 个滤池中填料平均下降高 度 0.086m,填料消耗共计 3618.29kg,去除硝氮

873.22 kg, 平均处理 1 kg 硝氮消耗填料为 4.14 kg. 中试阶段填料平均消耗量低于小试阶段, 是由于试验 时间跨度短,填料消耗量低, 并且受滤池中反硝化污 泥积累的影响所致.



2.3 中试出水 pH 变化

中试试验第 20 天至第 50 天的进出水 pH 及硝 氮质量浓度变化如图 6 所示.





结果可见,在投加烧碱之前,滤池出水的 pH 除 了受进水 pH 影响外,还与进水硝氮浓度有关,进水 硝氮浓度越高,出水 pH 越低,试验期间滤池出水最 低 pH 达到了 5.8,低于排水标准 6. 这是因为硫自养 反硝化的过程为产酸反应,随着反应进行,系统脱氮 负荷越高,积累的 H⁺越多,pH 也会越低^[11],而脱氮 硫杆菌的最适生长 pH 为 6.5~7.0^[12].因此,第 38 天 时利用加药系统在反硝化滤池的进水端投加烧碱,调 节进水的 pH 在 8 左右.投加烧碱后,出水 pH 的波 动变小,平均值由 6.2 提高到 6.6. 在实际运行过程 中,通过 PLC 自控系统时刻监控调节进水水质,使进 水水质稳定以保障系统的脱氮效率.

维持系统所需的 pH,除了调节进水 pH 外,也可 在系统中加入碱性缓冲物质,如碳酸氢钠、石灰石、 鸡蛋壳等^[13].

2.4 PLC 自控系统的调试

经过调整优化,上位机的流程图画面如图 7 所 示.画面包含整个自养反硝化系统的管道流程示意 图、进出水水质在线检测结果的显示,滤池状态动画 显示及文字说明、阀门和水泵等设备状态动画显示.



图 7 中控室上位机流程图画面 Fig. 7 Flowchart screen of the upper computer in the control room

3 个滤池的排水量由出水调节阀控制, 使滤池内 的液位保持恒定. 经过调试, 3 个滤池的恒液位高度 (距池底)均控制为 5.65 m, 液面距溢流堰 0.10 m, 高 液位设置为 5.95 m, 超高液位设置为 6.00 m. 反洗清 水池的排水量由 1 个变频泵调节控制, 清水池的恒 液位维持在 4.50 m, 可以满足滤池氮气释放及反洗时 的所需水量.

常规运行模式下,氮气释放频率每天 2 次,每次 4 min,高液位时延长释放时间 2 min. 气水联合反洗 频率每周 1 次,共 8 min,包括气洗 2 min、气水混合 洗 3 min、水洗 3 min.反洗时间和反洗水泵的频率均 可根据滤池的状态进行调整.加药系统可根据滤池 进水在线仪器检测的水质情况进行实时调节.通过 PLC 自控系统,该套自养反硝化滤池实现了自动化 运行控制.与传统的异养反硝化系统相比,该套自养 反硝化滤池系统避免了人工加药的不稳定性,降低了 出水 COD 超标的风险.

3 结 语

基于污水处理厂对废水深度脱氮的需求,采用硫 铁自养反硝化技术进行废水深度脱氮处理.小试结 果表明硫铁自养反硝化的脱氮效率受运行温度与 HRT 的影响较大,反硝化的系统温度不宜低于 20℃, HRT 不宜低于 0.6 h. 通过 2000 m³/d 的中试 试验考察了自养反硝化技术在工业污水处理厂实际 应用时的脱氮性能及运行效果, 为工业污水处理厂尾 水的深度脱氮提供一定的理论基础及实用经验. 开 发了针对硫铁自养反硝化的 PLC 自控系统, 基本实 现全自动化控制, 可以更及时有效地控制系统负荷, 降低运行风险, 提高运行效率. 与传统的异养反硝化 相比, 该技术脱氮效果稳定, 无需额外投加碳源, 无 出水 COD 超标的风险; 但自养反硝化受低温影响较 大, 因此冬季时需要注意控制反硝化系统的运行温度 与脱氮负荷.

参考文献:

- [1] 乔茜茜,王博文.我国城镇污水处理厂现状与发展趋势[J].科技视界,2018(29):277-278.
- [2] 翟思媛,赵迎新,季民. 自养--异养反硝化协同作用强 化污水深度脱氮研究进展[J]. 水处理技术,2018, 44(6):1-5.
- [3] 何巧冲. 基于不同电子供体反硝化技术处理硝酸盐污 染水研究[D]. 北京:中国地质大学,2019.
- [4] 班亚飞. 污水处理厂尾水自养反硝化深度脱氮工艺研究[D]. 郑州:郑州大学,2020.
- [5] 姚鹏程,袁怡,龙震宇,等. 单质硫自养反硝化研究现 (下转第 70 页)

- [109] FENG Y, WARNER M E, ZHANG Y, et al. Interactive effects of increased pCO₂, temperature and irradiance on the marine coccolithophore *Emiliania huxleyi* (Prymnesi-ophyceae) [J]. European journal of phycology, 2008, 43 (1): 87–98.
- [110] LISTMANN L, LEROCH M, SCHLÜTER L, et al. Swift thermal reaction norm evolution in a key marine phytoplankton species[J]. Evolutionary applications, 2016, 9(9):1156-1164.
- [111] SETT S, BACH L T, KAI G S, et al. Temperature modulates coccolithophorid sensitivity of growth, photosynthesis and calcification to increasing seawater pCO₂[J].
 PLOS ONE, 2014, 9 (2) : e88308.
- [112] BONGGIL H, KEUNHYUNG C, PUNGGUK J, et al. Effects of increased CO₂ and temperature on the growth of four diatom species (*Chaetoceros debilis*, *Chaetoceros*)

(上接第17页)

- [21] MARCHESSAULT R H. Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides[J]. Pure and applied chemistry, 1962, 5 (1/2) : 107–130.
- [22] ZHENG T, ZHENG X, ZHAN S, et al. Study on the ozone aging mechanism of Natural Rubber[J]. Polymer degradation and stability, 2021, 186: 109514.
- [23] 毛少华. 废家电塑料再利用过程中重金属含量分析与 迁移特征[D]. 上海:上海第二工业大学,2019.
- [24] GHAFFAR A, GHOSH S, LI F, et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior

didymus, *Skeletonema costatum* and *Thalassiosira nordenskioeldii*) in laboratory experiments [J]. International journal of environmental science, 2014, 23(6): 1003– 1012.

- [113] KREMP A, GODHE A, EGARDT J, et al. Intraspecific variability in the response of bloom-forming marine microalgae to changed climate conditions[J]. Ecology and evolution, 2012, 2(6):1195–1207.
- [114] RIVERO-CALLE S, GNANADESIKAN A, DEL CAS-TILLO C E, et al. Multidecadal increase in North Atlantic coccolithophores and the potential role of rising CO₂[J]. Science, 2015, 350 (6267) : 1533–1537.
- [115] BOYD P W, LENNARTZ S T, GLOVER D M, et al. Biological ramifications of climate-change-mediated oceanic multi-stressors[J]. Nature climate change, 2015, 5: 71–79.

责任编辑:周建军

of dialkyl phthalates[J]. Environmental pollution, 2015, 206: 502–509.

- [25] JIMENEZ-CORDERO D, HERAS F, ALONSO-MORALES N, et al. Ozone as oxidation agent in cyclic activation of biochar[J]. Fuel processing technology, 2015, 139:42-48.
- [26] 魏俊峰,吴大清,彭金莲,等. 铅在高岭石表面的解吸 动力学[J]. 矿物岩石,2002,22(2):5-8.
- [27] 魏俊峰,吴大清,彭金莲,等. 污染沉积物中重金属的 释放及其动力学[J]. 生态环境,2003,12(2):127-130. 责任编辑:周建军

(上接第28页)

状及展望[J]. 现代化工,2018,38(6):28-32.

- [6] 杜海峰. 硫自养反硝化处理模拟地下水硝酸盐研究 [D]. 石家庄:河北科技大学,2014.
- [7] 苏炜,岑明,臧宾帮,等. 污水处理厂自控系统设计实施中应注意的问题[J]. 科学技术创新,2020(24):83-84.
- [8] 马娟,宋相蕊,李璐. 碳源对反硝化过程 NO₂ 积累及出 水 pH 值的影响[J]. 中国环境科学,2014,34(10): 2556-2561.
- [9] 张晨晓,郭延凯,杜海峰,等. 硫自养反硝化反应器脱 氮特性研究[J]. 河北科技大学学报,2016,37(1):96-101.
- [10] TORRENTÓ C, CAMA J, URMENETA J, et al. Denitrification of groundwater with pyrite and *Thiobacillus denitrificans*[J]. Chemical geology, 2010, 278 (1/2): 80–91.
- [11] 刘波文,刘济忠,石井裕之. QCL-SODP 硫自养脱氮技 术在废水脱氮中的应用[J]. 环境生态学,2020,2(1): 85-88.
- [12] 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):1-4.
- [13] ZHOU W, LIU X, DONG X, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification from the micro-polluted water[J]. Journal of environmental sciences, 2016, 44: 180–188.

责任编辑:周建军