

复合硫基质自养反应器处理实际二级出水的实验研究

朱治名^{1*}, 乔妍², 赵琳², 朱智平², 张传义^{2#}

¹江苏润中工程设计咨询有限公司, 江苏 徐州

²中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州

收稿日期: 2024年4月22日; 录用日期: 2024年5月20日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

为解决硫自养脱氮系统(SAD)的除磷效率低及硫酸盐过高的问题, 本文构建天然铁硫矿石(FeS、Fe_{1-x}S、FeS₂)与硫磺(S⁰)复合硫基质反应器, 考察其处理实际二级出水的运行效果。结果表明, 在较低NO₃⁻-N (16.58 ± 1.13)条件下, 三个反应器的NO₃⁻-N去除率分别达到99%~61.44%、78.09%~93.99%和98.40%~73.62%, 对于较高NO₃⁻-N (42.39 ± 2.19)时, 而NO₃⁻-N去除效果显著降低, 分别为26.59%、38.08%、47.23%左右。B2反应器除磷效果较好, 复合基质体系反应中释放的Fe²⁺不仅与OH⁻和PO₄³⁻结合形成沉淀, 且在微生物作用下被氧化为Fe³⁺, Fe³⁺也可与OH⁻和PO₄³⁻结合形成沉淀, 从而提高了系统的除磷效果。B1和B2复合系统的硫酸盐低于SAD体系, 表明硫磺/硫铁矿复合系统可降低硫酸盐含量。

关键词

复合硫基质反应器, 脱氮除磷, 硫酸盐, 二级出水

Study on Treatment of Actual Secondary Effluent with Composite Sulfur-Based Autotrophic Reactor

Zhiming Zhu^{1*}, Yan Qiao², Lin Zhao², Zhiping Zhu², Chuanyi Zhang^{2#}

¹Jiangsu Runzhong Engineering Design Consulting Co., Ltd., Xuzhou Jiangsu

²School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 朱治名, 乔妍, 赵琳, 朱智平, 张传义. 复合硫基质自养反应器处理实际二级出水的实验研究[J]. 世界生态学, 2024, 13(2): 282-289. DOI: 10.12677/ije.2024.132037

Abstract

In order to solve the problems of low phosphorus removal efficiency and high sulfate in sulfur autotrophic nitrogen removal system (SAD), a composite sulfur-based reactor with natural iron-sulfur ores (FeS, FeS_{1-x}, FeS₂) and sulfur (S₀) was constructed, the operation effect of treating actual secondary effluent was investigated. The results showed that the NO₃⁻-N removal efficiencies of the three reactors were 99%~61.44%, 78.09%~93.99% and 98.40%~73.62%, respectively, at low NO₃⁻-N (16.58 ± 1.13), the removal rate of NO₃⁻-N was 26.59%, 38.08% and 47.23% respectively. However, when NO₃⁻-N was (42.39 ± 2.19), the removal efficiency of NO₃⁻-N was significantly decreased (26.59%, 38.08%, 47.23% respectively). The phosphorus removal efficiency of B2 reactor is best. The Fe²⁺ released from the composite matrix system not only combines with OH⁻ and PO₄³⁻ to form precipitation, but also oxidizes to Fe³⁺ under the action of microorganism, and Fe³⁺ can also combine with OH⁻ and PO₄³⁻ to form precipitation, therefore, the phosphorus removal effect of the system is improved. The sulfate content of B1 and B2 composite system is lower than that of SAD system, which indicates that the sulfur/pyrite composite system can reduce the sulfate content.

Keywords

Composite Sulfur-Based Autotrophic Reactor, Nitrogen and Phosphorus Removal, Sulfate, Secondary Effluent

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

为控制水体富营养化, 污水处理厂出水 N、P 的排放标准日益严格。北京市、天津市等相继出台更为严格的地方标准, 规定出水 TN 和 TP 排放值分别不得超出 10 和 0.3 mg/L。然而, 现有大多数城镇污水处理厂二级生化出水中的 TN 和 TP 难以达到以上标准[1]。因此, 需要进一步处理二级出水中的 N 和 P。硫自养反硝化(SAD)是以还原态硫作为电子供体、硝酸盐为电子受体, 进行反硝化脱氮的一种新型脱氮技术, 因不需要外加有机碳源、污泥产量低、成本低而受到广泛关注[2] [3]。然而 SAD 脱氮过程中存在硫酸盐产生量较大和除磷效率较低的不足[4]。

研究发现, 天然磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)、天然黄铁矿(FeS₂)、化学合成硫化亚铁(FeS)均能够作为电子供体进行反硝化脱氮, 可以弥补碱度消耗和副产物 SO₄²⁻ 产量较大的问题, 且反应释放的铁离子可沉淀除 PO₄³⁻, 具有较好的同步除 P 效果[5] [6]。但铁硫化物由于溶解速率限制使得其反硝化速率普遍低于 SAD [7]。周娅等[8]将单质硫和铁硫化物组合构建复合硫基质体系同步去除 N 和 P, 以缓解传统单质硫和铁硫化物自养反硝化体系存在的问题。Xu [9]和葛四杰等[10]采取复合硫基质填充床反应器提高了微生物群落丰度和物种多样性, 从而表现出良好的脱氮除磷效果。

目前针对复合基质处理实际污水的鲜见报道。本文采取三种不同硫铁矿基质/硫复合构建三种复合硫基质体系，考察其处理实际城市二级污水的运行特性，以期为实际工程应用提供技术支持。

2. 试验材料与方法

2.1. 试验装置

采用实验室已启动成功并稳定运行的升流式复合硫基质填料床反应器，如图 1 所示。反应器尺寸为 $\Phi 6.6 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ ，有效容积 1.26 L。3 个反应器的硫磺和铁硫矿石按照体积比 1:3 装填，为防治堵塞，复合基质分层装填，层间放置多孔塑料填料，微生物可以负载其上进行生长，同时起到均匀布水的作用，以提高脱氮效果。颗粒粒径为 $1.7 \pm 0.3 \text{ mm}$ ，分别是 B1 ($\text{S}^0 + \text{FeS}$)、B2 ($\text{S}^0 + \text{Fe}_{1-x}\text{S}$) 和 B3 ($\text{S}^0 + \text{FeS}_2$)。反应器在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水槽中运行。运行过程中 HRT 为 12 h，保持三个反应器同步运行。

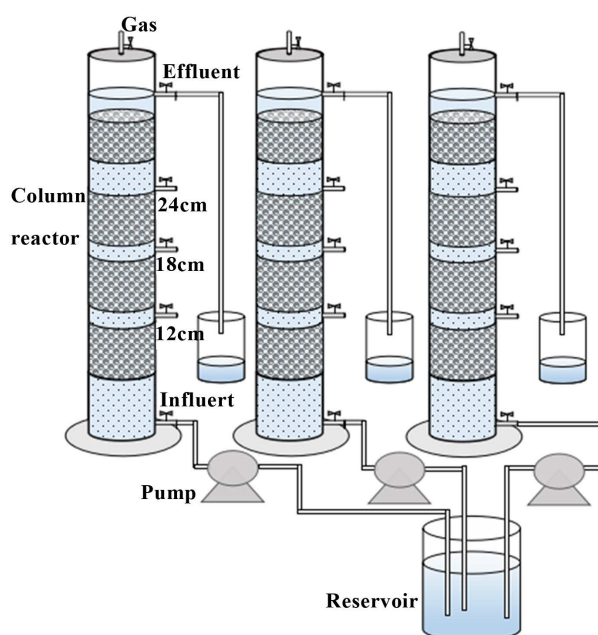


Figure 1. Experimental device flow chart
图 1. 实验装置流程图

2.2. 试验水质

进水为徐州市某校园污水站和某城市生活污水厂二沉池出水，主要水质特征如表 1 所示。其中 1~30 d 为厂 1 高浓度 NO_3^- -N 二级出水试验阶段，30~74 d 为厂 2 低浓度 NO_3^- -N 二级出水试验阶段。

Table 1. Actual sewage water quality
表 1. 实际污水水质

水质指标	某污水处理厂(厂 1)	某污水处理厂(厂 2)
TN	43.51 ± 4.82	17.10 ± 1.12
NO_3^- -N	42.39 ± 2.19	16.58 ± 1.13
PO_4^{3-} -P	0.40 ± 0.06	0.53 ± 0.16
pH	6.77 ± 0.19	7.57 ± 0.10
COD	26.09 ± 8.99	22.95 ± 8.64

2.3. 水质指标分析

各项指标测定方法均按照国标方法。水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定各参数。NO₃⁻-N: 紫外分光光度法; NO₂⁻-N: N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; TN: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法; TP: 钼酸铵分光光度法; SO₄²⁻: 铬酸钡分光光度法(热法)。

3. 结果与讨论

3.1. N 去除特性

三个反应器的氮去除特性如图 2 所示。可以看出, 在厂 1 出水的试验阶段(1~30 d), 即反应器进水 NO₃⁻-N 为 42.39 mg/L 左右时, NO₃⁻-N 去除率均逐渐降低并趋于稳定, 稳定后 B1、B2 和 B3 对 NO₃⁻-N 的去除率分别为 26.59%、38.08%和 47.23%左右, 即 NO₃⁻-N 去除量分别达到 11.98、17.15 和 21.27 mg/L。由此可见, 高浓度 NO₃⁻-N 实际污水进水条件下, 三个反应器的 N 去除性能仍表现出 B3 > B2 > B1, 但 NO₃⁻-N 去除率均明显偏低, 出水难以达到 10 mg/L 以下, 即进水 NO₃⁻-N 浓度分别为 40、45 mg/L 时的 NO₃⁻-N 去除率, 主要是实际污水组分更复杂, 影响微生物活性, 而模拟废水组分单一, 更易于处理。

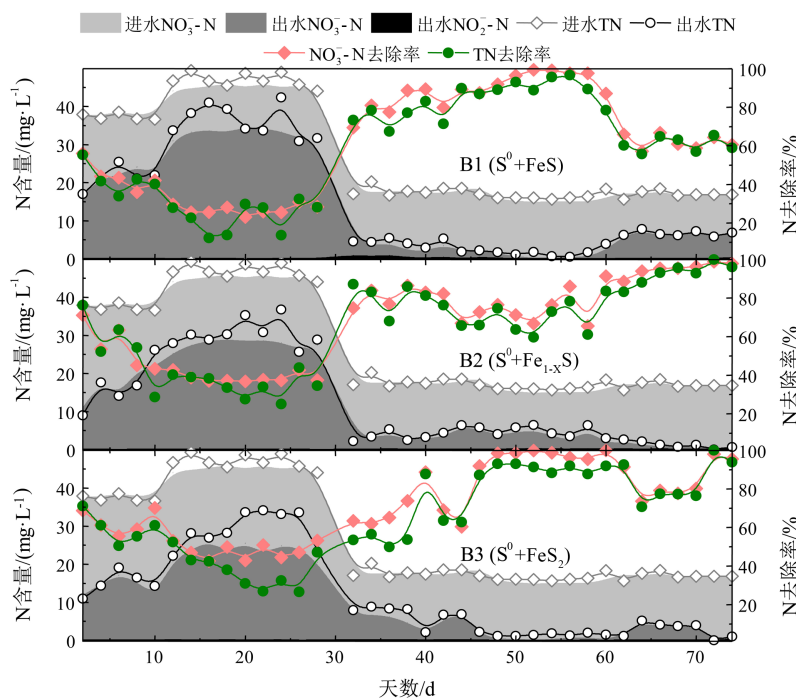


Figure 2. Changes in NO₃⁻-N, NO₂⁻-N and TN in actual sewage treatment

图 2. 实际污水处理中 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 TN 的变化

在低浓度进水 NO₃⁻-N (16.58 mg/L 左右) (30~74 d)阶段, 三个反应器的 N 去除性能均表现出一定的波动。其中 B1 的 NO₃⁻-N 去除率在第 48 d 逐渐上升至 99%左右并在 10 d 内保持稳定, 随后 NO₃⁻-N 去除率下降至 61.44%左右并不再明显变化, 出水 NO₃⁻-N 为 6.46 mg/L 左右; 在 32~62 d 期间, B2 的 NO₃⁻-N 去除率在 78.09%左右, 随后 B2 的 NO₃⁻-N 去除率升至 93.99%, 出水 NO₃⁻-N 均值为 0.61 mg/L; B3 在第 48 d 时, NO₃⁻-N 去除率升至 98.40%并不再变化, 第 64 d 时, NO₃⁻-N 去除率突然降至 73.62%, 随后恢复正常出水, 出水 NO₃⁻-N 为 0.54 mg/L。整体运行期间, B1、B2、B3 的出水 NO₂⁻-N 没有明显积累。

可见, 稳定后 B2 和 B3 对 NO_3^- -N 去除效率较高, 出水水质达到污水厂“提标改造”排放要求, B2 的 N 脱除性能最为稳定, 即 B2 对于低浓度 NO_3^- -N 污水处理更稳定。分析认为, 本试验中 S^0 作为“第一基质”有利于硫自养反硝化菌的生长及生物活性提高, 同时促进天然铁硫矿石的生物氧化。而天然 Fe_{1-x}S 晶体结构对称性低, 相比其他铁硫矿石反应性活性和氧化性更强[7]。因此 B2 在启动阶段便显出更高的脱 N 性能和更快的稳定性。随着富集的生物膜和产生的铁质沉淀逐渐附着在复合硫基质表面, 三个反应器脱 N 性能均下降。

Li 等[11]和 Zhang 等[5]在 HRT 分别为 24 和 12 h 时, PADB 实现 NO_3^- -N 完全去除。而李芳芳等[6]和袁玉玲等[12]进行单独硫铁矿自养脱氮(PAD)的试验发现, 在 HRT 分别为 4 d 和 6 d 时, 进水 30 mg NO_3^- -N/L 仅分别去除了 19.69 和 26.00 mg/L。可见, 本研究系统中 S^0 基质的添加促进了天然铁硫矿石基质的生物利用, 可显著缩短传统铁硫矿石自养反硝化的 HRT, 同时提高了脱氮除磷的效果。

3.2. P 去除特性

图 3 为三个反应器进出水 PO_4^{3-} -P 浓度的变化。当进水 PO_4^{3-} -P 为 $0.39 \text{ mg/L} \sim 0.80 \text{ mg/L}$ 之间时, B1 和 B2 不受进水 PO_4^{3-} -P 变化的影响, B2 出水 PO_4^{3-} -P 含量始终低于 0.02 mg/L , B1 出水 PO_4^{3-} -P 含量为 0.06 mg/L 左右。而 B3 反应器 PO_4^{3-} -P 出水不够稳定, 28 d 时出水 PO_4^{3-} -P 突然增至 0.58 mg/L 并超出进水; 之后进水 PO_4^{3-} -P 增至 0.61 mg/L 左右, B3 释放吸附的 PO_4^{3-} 以重新达到动态吸附平衡, 出水 PO_4^{3-} -P 开始增加, 在第 52 d 时出水 PO_4^{3-} -P 最大值为 1.36 mg/L , 远高于进水, 第 62 d 时出水开始恢复正常, 降为 0.15 mg/L 。因此, 三个反应器在处理实际污水时的协同除 P 能力为 $\text{B2} > \text{B1} > \text{B3}$, 其中 B2 始终具有稳定高效的除磷性能。

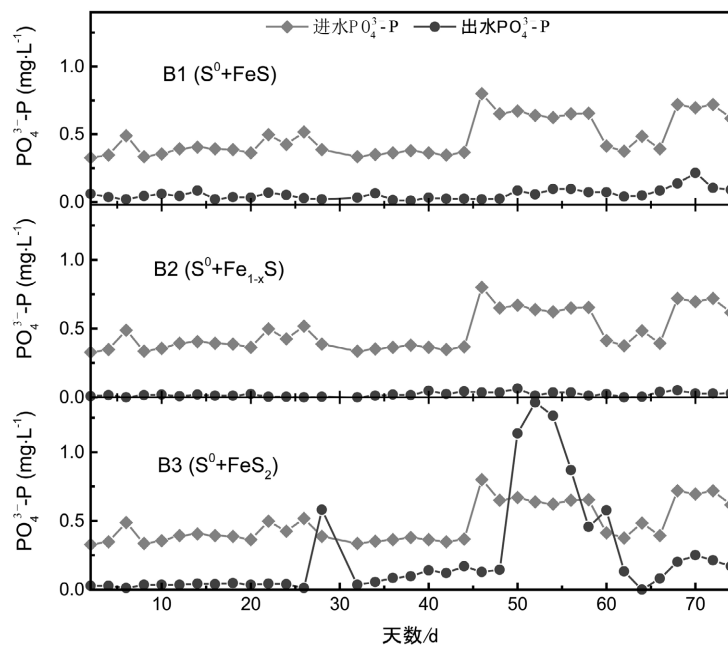


Figure 3. Changes in PO_4^{3-} -P in actual sewage treatment

图 3. 实际污水处理中 PO_4^{3-} -P 的变化

Li 等[13]研究也发现 Fe_{1-x}S 比研究 FeS 和 FeS_2 吸附除 PO_4^{3-} 能力高。同时, 在 pH 大于 4.5 时, 有限释放的 Fe^{3+} 会迅速水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 其对 PO_4^{3-} -P 的吸附非常缓慢。而同 B1 和 B3 相比, B2 除 PADB

作用产生的 Fe^{3+} 用于沉淀 PO_4^{3-} 外, Fe_{1-x}S 自身较 FeS 和 FeS_2 相比还含有更多的 Fe 元素(41.38%), 且主要以菱铁矿(FeCO_3)形式存在, 经微生物氧化形成的 Fe^{3+} 更利于 PO_4^{3-} 沉淀, 因此 B2 几乎可完全去除进水中的 PO_4^{3-} -P。Li 等[14]进行 PADB 试验结果表明, 在 HRT 为 12 h 时可实现 6 mg PO_4^{3-} -P/L 的完全去除, 说明天然 Fe_{1-x}S 具有较高的协同除 P 能力。

3.3. SO_4^{2-} 变化

图 4 为三个反应器出水 SO_4^{2-} 的变化。可以看出 SO_4^{2-} 产生量随着 NO_3^- -N 去除量变化而变化, 厂 1 高浓度 NO_3^- -N 进水试验稳定期间, B1、B2、B3 出水 SO_4^{2-} 均值分别为 64.03、66.74、150.70 mg/L, $\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta\text{NO}_3^-$ -N 均值分别为 5.35、3.90、7.09; 在完全去除厂 2 的低浓度 NO_3^- -N 二级出水时, B1、B2、B3 出水 SO_4^{2-} 均值分别为 91.67、95.55、114.78 mg/L, $\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta\text{NO}_3^-$ -N 均值分别为 6.27、5.92、7.56。可见高浓度进水 NO_3^- -N 确实会抑制 SO_4^{2-} 的过度产生, 反应体系的 $\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta\text{NO}_3^-$ -N 更低。此外, 在相同运行条件下, B3 所测得的 $\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta\text{NO}_3^-$ -N 值更接近于 SAD 体系的理论值(7.54), 这与 B3 系统内部含有较多利用硫磺和硫化物氧化菌有关, 其代谢产物为 SO_4^{2-} 。

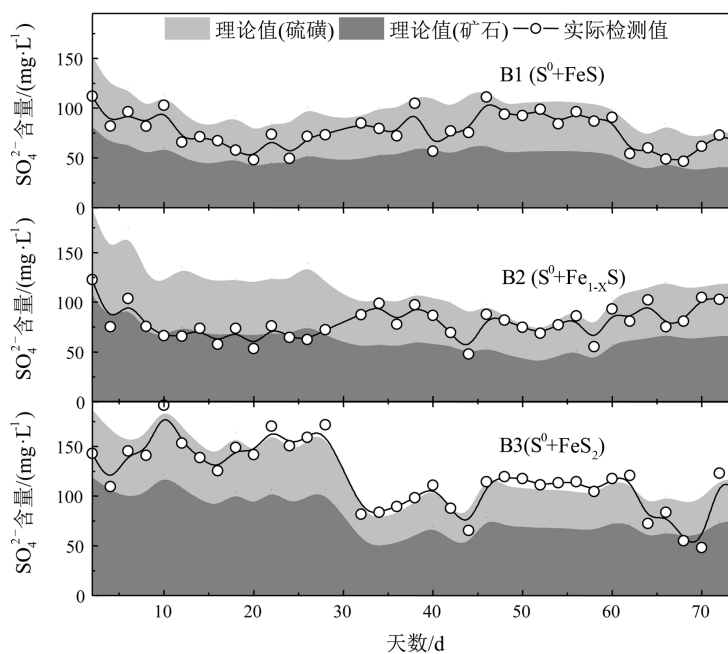


Figure 4. Changes in SO_4^{2-} in actual sewage treatment

图 4. 实际污水处理中 SO_4^{2-} 的变化

3.4. 污染物去除过程及电子转移

复合硫基质体系的污染物去除和电子转移过程, 如图 5 所示。其中硫自养反硝化过程是在硫氧化菌(SOB)作用下, 复合硫基质失去电子被氧化为 SO_4^{2-} , NO_3^- 得到电子被还原为 N_2 , 当还原不完全时, 会产生 NO_2^- 。 SO_4^{2-} 还原过程是在异养硫还原菌(SRB)作用下, 部分 SO_4^{2-} 可以逐步还原为低价态硫, 可再被 SOB 氧化, 从而出现硫基质循环。反应体系均存在与 N 转化相关的 DNRA、生物固氮过程, 产生的少量 NH_4^+ -N 会进一步氧化成 NO_2^- -N 或 NO_3^- -N。硫磺自养脱氮过程产生的 H^+ 促进硫铁矿的 Fe^{2+} 释放, Fe^{2+} 不仅与 OH^- 和 PO_4^{3-} 结合形成沉淀, 且在 *Ferritrophicum* 作用下被氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 也可与 OH^- 和 PO_4^{3-} 结合形成沉淀, 从而强化了磷的去除性能。

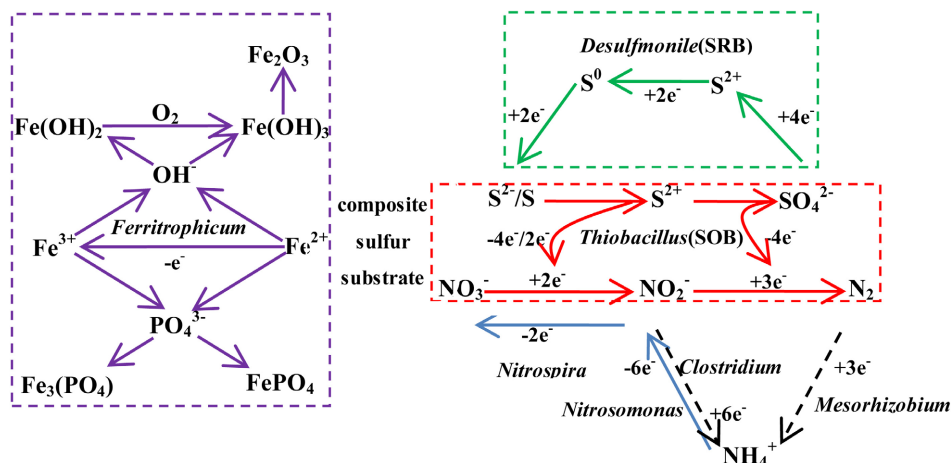


Figure 5. Composite sulfur matrix autotrophic denitrification synergistic phosphorus removal process
图 5. 复合硫基质自养反硝化协同除磷过程

4. 结论

本文主要研究了(FeS 、 Fe_{1-x}S 、 FeS_2)与硫磺(S^0)三种复合硫基质反应器对污水处理厂实际二级生化出水 N、P 去除的效果, 主要得出以下结论:

1) 当进水硝酸盐浓度较低时(16.58 ± 1.13), 三个反应器的 NO_3^- -N 去除率分别为 99%~61.44%, 78.09%~93.99%, 98.40%~73.62%; 当进水硝酸盐浓度(42.39 ± 2.19)较高时, 三个反应器的去除效果显著降低, 分别为 26.59%、38.08%、47.23%左右。

2) B2 反应器除磷效果较好, 复合基质体系反应中释放的 Fe^{2+} 不仅与 OH^- 和 PO_4^{3-} 结合形成沉淀, 且在微生物作用下被氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 也可与 OH^- 和 PO_4^{3-} 结合形成沉淀, 从而提高了传统 SAD 系统的除磷效果。

3) 在较高和较低的 NO_3^- -N 进水条件下, B1 和 B2 反应器 $\Delta\text{SO}_4^{2-} / \Delta\text{NO}_3^-$ -N 的产量最低传统 SAD 系统, 表明复合系统具有减少硫酸盐副产物的潜力。

基金项目

中央高校基本科研业务费专项资金(2019XKQYMS79)。

参考文献

- [1] Wang, S., Liang, P., Wu, Z., *et al.* (2014) Mixed Sulfur-Iron Particles Packed Reactor for Simultaneous Advanced Removal of Nitrogen and Phosphorus from Secondary Effluent. *Environmental Science & Pollution Research*, **22**, 415-424. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3370-1>
- [2] Shao, M.F., Zhang, T. and Fang, H.P. (2010) Sulfur-Driven Autotrophic Denitrification: Diversity, Biochemistry, and Engineering Applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **88**, 1027-1042. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2847-1>
- [3] 周浩. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 型硫自养反硝化中盐度的影响及其对高校中水的深度脱氮效果[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东建筑大学, 2022.
- [4] 李杨. 不同电子供体的硫自养反硝化脱氮效能比较与脱氮机制研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [5] Zhang, Y., Wei, D., Morrison, L., *et al.* (2019) Nutrient Removal through Pyrrhotite Autotrophic Denitrification: Implications for Eutrophication Control. *Science & Total Environment*, **662**, 287-296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.230>
- [6] 李芳芳, 施春红, 周北海, 等. 硫磺和黄铁矿为填料的生物滤池自养反硝化强化处理二沉尾水[J]. 环境科学研

- 究, 2016, 29(11): 1693-1700.
- [7] Tong, S., Rodriguez-Gonzalez, L.C., Feng, C., *et al.* (2017) Comparison of Particulate Pyrite Autotrophic Denitrification (PADB) and Sulfur Oxidizing Denitrification (SOD) for Treatment of Nitrified Wastewater. *Water Science & Technology*, **75**, 239-246. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.502>
- [8] 周娅, 买文宁, 梁家伟, 等. 硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱 N 性能[J]. 环境科学, 2019(40): 367-373.
- [9] Xu, J.M., Sun, Y.L., Yao, X.D., *et al.* (2023) Highly Efficient Core-mono of Nitrate and Phosphate Driven by a Sulfur-Siderite Composite Reactive Filler toward Secondary Effluent Polishing. *Environmental Science & Technology*, **57**, 16522-16531. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c03665>
- [10] 葛四杰, 杨大鑫, 吕君, 等. 复合硫基质驱动自养反硝化脱氮除磷效能与微生物群落结构[J]. 化工进展, 2024, 43(4): 2135-2143. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0629>
- [11] Li, R., Yuan, Y., Zhan, X., *et al.* (2014) Phosphorus Removal in a Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification (SLAD) Biofilter. *Environmental Science & Pollution Research*, **21**, 972-978. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1966-5>
- [12] 袁玉玲. 以天然黄铁矿和硫磺为硫源的自养反硝化特性研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2011.
- [13] Li, R., Kelly, C., Keegan, R., *et al.* (2013) Phosphorus Removal from Wastewater Using Natural Pyrrhotite. *Colloids & Surfaces a Physicochemical & Engineering Aspects*, **427**, 13-18. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.066>
- [14] Li, R., Niu, J., Zhan, X., *et al.* (2013) Simultaneous Removal of Nitrogen and Phosphorus from Wastewater by Means of FeS Based Autotrophic Denitrification. *Water Science & Technology*, **12**, 2761-2767. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.200>