

复合型碳源在污水处理厂脱氮提质增效方面的优化研究

周继柱^{1*}, 张术宝², 王国瑞¹, 冯春辉¹, 孙松厚¹, 石伟杰¹

¹神美科技有限公司, 北京

²国投信开水环境投资有限公司, 北京

Email: zhoujizhu@126.com

收稿日期: 2021年5月1日; 录用日期: 2021年6月2日; 发布日期: 2021年6月9日

摘要

针对我国城镇污水处理进水浓度低、需要外部投加大量碳源进行脱氮处理的问题, 本文对碳源的反硝化速率、类型选择、投加方案优化、生物促进功能等方面进行了简要的研究分析和整理。研究表明: 常用的乙酸钠、甲醇、葡萄糖这三种通用类碳源, 其硝氮反应去除速率分别为60 min、90 min、120 min即可实现90%以上的去除率。碳源投加量C/N对反硝化去除总氮速率影响不大, 与硝氮去除量有直接的对应关系。当投加/消耗碳氮比C/N在4~5之间时, 碳源去除硝氮的效率和经济核算较为理想。通过不同反应速率和不同类型的碳源组分进行复合, 添加具备生物促进功能组分等方式, 有利于碳源与工艺停留时间进行匹配, 提高菌种生物多样性和微生物活性, 能够更高效地提高反硝化速率和效果, 提高全流程总氮处理负荷和去除效率。

关键词

污水处理, 脱氮, 碳源, 反应速率, 投加量, C/N, 生物促进, 复合碳源

Study on Optimization and Efficiency Improvement of Compound Carbon Source in Wastewater Treatment Plant Denitrification

Jizhu Zhou^{1*}, Shubao Zhang², Guorui Wang¹, Chunhui Feng¹, Songhou Sun¹, Weijie Shi¹

¹Smedic Technology Co., Ltd., Beijing

²SDIC XINKAI Water Environment Investment Co., Ltd., Beijing

Email: zhoujizhu@126.com

Received: May 1st, 2021; accepted: Jun. 2nd, 2021; published: Jun. 9th, 2021

*第一作者。

文章引用: 周继柱, 张术宝, 王国瑞, 冯春辉, 孙松厚, 石伟杰. 复合型碳源在污水处理厂脱氮提质增效方面的优化研究[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(3): 519-527. DOI: 10.12677/aep.2021.113058

Abstract

In view of the low influent concentration of urban sewage treatment in China and the need to add a large number of external carbon sources for nitrogen removal, this paper studies and analyzes the denitrification rate, type selection, dosing scheme optimization and biological promotion function of carbon sources. The research results show that the commonly used sodium acetate, methanol, and glucose are three general-purpose carbon sources, and the removal rate of nitrate-nitrogen reaction is 60 min, 90 min, and 120 min, respectively, to achieve a removal rate of more than 90%. The dosage of carbon source C/N has little effect on the rate of total nitrogen removal by denitrification, but has a direct relationship with the removal of nitrate-nitrogen. When the dosing/consumption carbon-nitrogen ratio C/N is between 4 and 5, the efficiency of carbon source to remove nitrate-nitrogen and economic accounting are more ideal. By compounding different reaction rates and different types of carbon source components, adding components with biological promotion functions, etc., it is conducive to matching the carbon source and the process residence time, improving the biodiversity and microbial activity of the bacteria, and can improve the denitrification rate and effect, and increase the total nitrogen treatment load and removal efficiency of the whole process.

Keywords

Wastewater Treatment, Nitrogen Removal, Carbon Source, Reaction Rate, Dosage, C/N, Biological Promotion, Composite Carbon Source

Copyright © 2021 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

生物硝化反硝化工艺被广泛应用于城市污水处理厂脱氮处理，反硝化过程是指在缺氧条件下以有机碳源作为电子供体、硝态氮作为电子受体[1]，将亚硝氮或硝氮还原为气态氮，实现氮去除的过程。目前，我国现行污水处理厂普遍存在进水脱氮碳源不足、C/N 低的问题，成为制约脱氮处理的重要因素[2]。为了满足反硝化脱氮的需求，污水处理厂通常采用向缺氧区投加外碳源，以补充碳源的方式提高反硝化速率和脱氮效率[3] [4]。

国内外对外碳源的投加种类和投量进行了一系列的研究，发现不同外碳源对系统的反硝化过程影响不同，即使外碳源投加量相同，处理效果也不同[5] [6]。国外对碳源的研究主要是固体碳源、气体碳源和工业废水。国内目前常用的碳源一般为糖类、甲醇、乙酸、乙酸钠等[7]。但是对最佳的碳源投加种类和投加量，以及提高碳源利用效率、碳源的工艺适用性等方面研究和介绍较少[8]。

本文针对污水处理厂碳源的选择、生物促进性和脱氮提质增效等方面进行了简要的研究分析和整理。

2. 实验

2.1. 实验材料与仪器

试剂材料：甲醇、葡萄糖、乙酸钠、硝酸钾等均为分析纯，市售；系列化的神美靶向多核碳源、生物促进功能组分复合物，均为神美科技有限公司自制；测试仪器所需试剂均为仪器厂家市售提供。

评价实验中使用的活性污泥/泥水样均来自与北京某污水处理厂生化段缺氧池取样,污泥浓度 MLSS: 4500 mg/L。

试验仪器: LH-3BN 型总氮测定仪, 联化科技; 5B-1 (V8)智能多功能参数消解仪, 联化科技; 5B-3B (V8)多参数水质测定仪, 联化科技; 752-紫外可见分光光度计, 上海菁华科技; HJ-6A 同步磁力六连搅拌器, 常州峥嵘仪器。

2.2. 评价及试验方法

碳源药剂级反硝化评价方法: 考核单位时间内、碳源药剂对硝态氮的去除量作为碳源药剂或反硝化去除效率对比的标准。碳源评价试验装置示意图如图 1。

步骤:

① 取样并检测原水上清液中的总氮、硝氮数值; 硝氮浓度大于 15 mg/L 以上即可作为碳源筛选试验的基础泥水样;

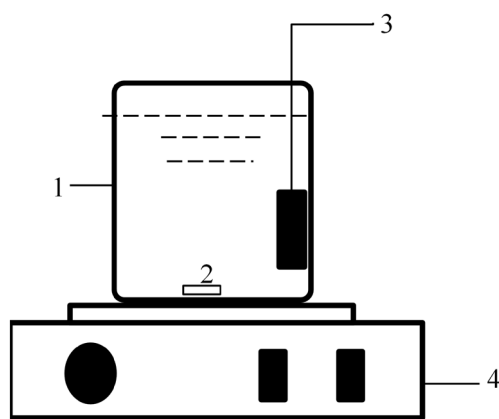
② 单个容器取 2 L 以上的泥水样, 摇匀分别将泥水样倒入 6 个烧杯中, 并标注序号, 反硝化总氮去除试验备用;

③ 在 200 转/分左右缓慢搅拌条件下, 投加定量的碳源(水样中硝态氮过低, 可以适量补充 TN, KNO_3), 根据检测出 COD 的数值和需投加 COD 的量计算碳源投加量; 消耗碳氮比一般在 3~5 间; 按照去除 10 mg/L 左右的硝氮, 碳源投加浓度一般需要在 150 mg/L 左右;

④ 反硝化反应, 药剂投加后, 缓慢搅拌水体做厌氧反应 2~4 h (注: 搅拌时不要出现大漩涡), 溶解氧控制在 0.5 以下;

⑤ 反应结束后静置 30 min 后, 取上清液检测 TN 和硝态氮, 观察数据并分析;

⑥ 为保证数据的准确性, 进行重复平行样试验。



1-烧杯; 2-搅拌转子; 3-溶解氧测定仪; 4-恒温磁力搅拌器

Figure 1. Carbon source evaluation test device schematic diagram

图 1. 碳源评价试验装置示意图

2.3. 研究内容

2.3.1. 不同类型碳源反硝化速率的研究

分别以甲醇、乙酸钠和葡萄糖为唯一碳源, 通过向活性污泥中添加硝酸钾调整泥水样中硝氮浓度在 20 mg/L 左右, 投加一定量的碳源进行反硝化试验, 分别测试不同时间段的硝氮去除速率和去除量情况, 对比分析反硝化速率。

2.3.2. 碳源投加量 C/N 比对反硝化过程的影响

分别以甲醇、乙酸钠和葡萄糖为唯一碳源，通过向活性污泥中添加硝酸钾调整泥水样中硝氮浓度在 20 mg/L 左右，按照不同的 C/N 比设置、投加不同量的碳源进行反硝化试验，分别测试不同时间段的硝氮去除情况，对比分析反硝化速率。

2.3.3. 碳源组分及类型复合对反硝化效率的优化

通过对不同反硝化速率、不同类型的组分复合、以及脱氮工艺条件和运行参数的匹配等因素，对反硝化效率的影响及复合碳源的优化研究。

2.3.4. 生物促进功能组分对微生物增殖、菌群活性、反硝化效率的优化

在不同碳源反硝化去除总氮连续试验条件下，向体系中添加微生物培养基、微生物营养盐等具备生物促进功能的组分，进行驯化 3~7 天后，对比驯化前后/有无添加生物促进功能组分的碳源去除总氮的反硝化速率、总氮去除效率、以及菌种世代周期等。

3. 结果与讨论

3.1. 不同类型碳源反硝化速率的研究

不同外碳源对系统的反硝化过程影响不同，即使外碳源投加量相同，处理效果也不同。当前常用的外加商业碳源甲醇、乙酸钠、葡萄糖，这三类(醇类、脂肪酸类、糖类)碳源在反硝化速率上具备明显的差异性。针对不同类型碳源反硝化速率的研究，对碳源在污水厂生化段根据工艺停留时间的碳源选择、工艺段总氮去除负荷的分布、各工艺段总氮去除效率计算都具备非常重要的意义。

3.1.1. 乙酸钠反硝化速率的研究

以乙酸钠为唯一碳源，投加一定量的碳源进行反硝化试验，测试不同时间段的硝氮去除情况，对比分析反硝化速率。

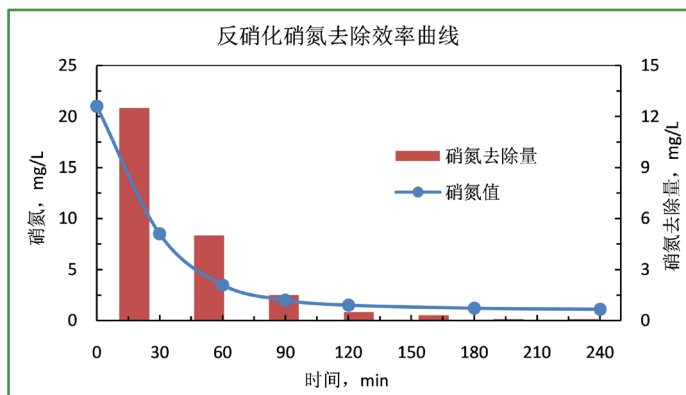


Figure 2. Sodium acetate denitrification carbon source rate curve
图 2. 乙酸钠反硝化碳源速率曲线

从图 2 试验结果可以看出：乙酸钠属于快速反硝化碳源，在碳源较充足情况下，乙酸钠作为碳源去除硝氮 60 min 即可实现 90% 以上的去除率，30 min 左右反硝化反应速率、硝氮去除效率最高。

3.1.2. 葡萄糖反硝化速率的研究

以葡萄糖为唯一碳源，投加一定量的碳源进行反硝化试验，测试不同时间段的硝氮去除情况，对比分析反硝化速率。

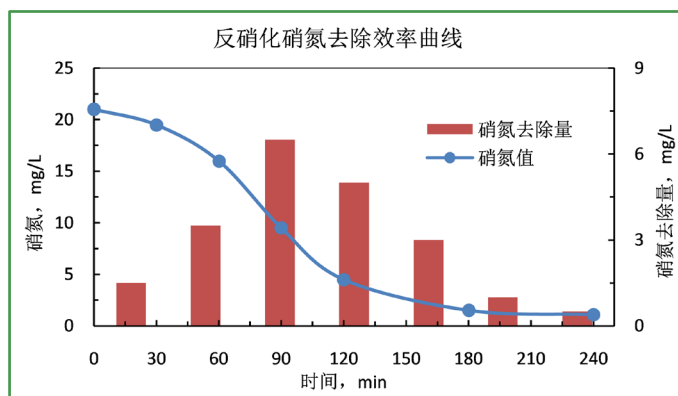


Figure 3. Glucose denitrification carbon source rate curve
图 3. 葡萄糖反硝化碳源速率曲线

从图 3 试验结果可以看出：葡萄糖较乙酸钠，属于慢速反硝化碳源，在碳源较充足情况下，葡萄糖作为碳源去除硝氮 150 min 可实现 90% 以上的去除率，60~120 min 左右反硝化反应速率、硝氮去除效率最高。

3.1.3. 甲醇反硝化速率的研究

以葡甲醇为唯一碳源，水样经甲醇碳源驯化后，投加一定量的碳源进行反硝化试验，测试不同时间段的硝氮去除情况，对比分析反硝化速率。

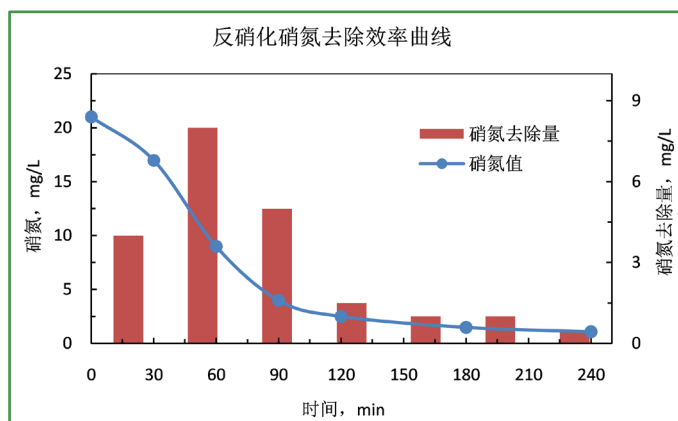


Figure 4. Methanol denitrification carbon source rate curve
图 4. 甲醇反硝化碳源速率曲线

从图 4 试验结果可以看出：甲醇作为碳源较乙酸钠，属于中速反硝化碳源[9]，在碳源较充足情况下，甲醇作为碳源去除硝氮 90 min 可实现 90% 以上的去除率，30~90 min 左右反硝化反应速率、硝氮去除效率最高。

3.2. 碳源投加量 C/N 比对反硝化过程的影响

分别以甲醇、乙酸钠和葡萄糖为唯一碳源，通过向活性污泥中添加硝酸钾调整泥水样中硝氮浓度在 20 mg/L 左右。通过不同的碳源投加量以及原水中 COD、BOD 计算，通过不同碳源投加量评价不同的 C/N 比时，碳源进行反硝化试验，分别测试不同时间段的硝氮去除情况，对比分析反硝化速率。

通过试验(图 5~7)可知，针对乙酸钠、葡萄糖、甲醇不同碳氮比 C/N 反硝化去除硝氮试验验证，碳源投加量对反硝化去除总氮速率有一定影响，但总体速率影响不大，碳源投加量与硝氮去除量有直接的对

应关系。碳源投加量导致的水样中 C/N 的不同，直接对应相对的总氮去除值；投加/消耗碳氮比 C/N 在 4~5 之间，碳源去除硝氮效率和速率较为理想；同时继续增大碳氮比和碳源投加量对硝氮/总氮去除影响不大，效率和经济性较差。

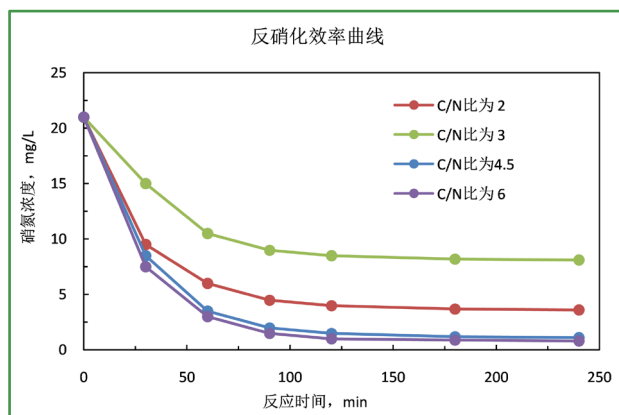


Figure 5. Sodium acetate denitrification rate curve with different C/N ratio

图 5. 乙酸钠不同 C/N 比反硝化速率曲线

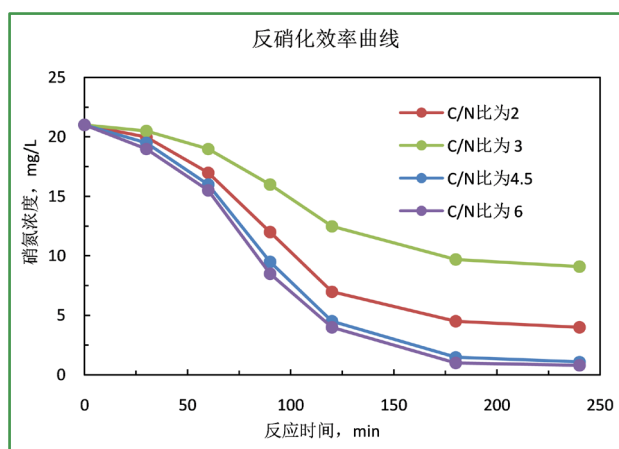


Figure 6. Glucose denitrification rate curve with different C/N ratio

图 6. 葡萄糖不同 C/N 比反硝化速率曲线

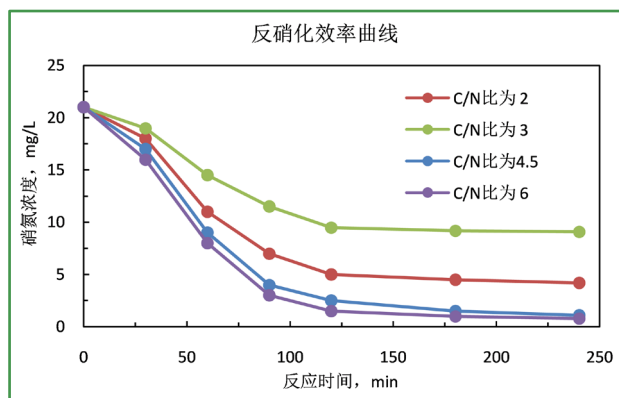


Figure 7. Methanol denitrification rate curve with different C/N ratio

图 7. 甲醇不同 C/N 比反硝化速率曲线

3.3. 复合碳源组分选择对反硝化效率的优化研究

3.3.1. 工艺停留时间与反硝化碳源的选择

污水处理厂根据进水水质、处理水量、负荷、工艺选择、工艺设计等因素[10]，其生化段尤其是反硝化可利用的厌氧段的工艺停留时间均存在差异，大部分水厂其可作为厌氧反硝化去除硝氮利用的工艺停留时间为 1~5 小时，处理水量较小的水厂厌氧段停留时间基本都在 3 个小时以内。

通过以上试验发现：反硝化碳源例如乙酸钠、甲醇、葡萄糖通用类碳源，由于分子量大小等原因其反硝化速率和反应时间均存在一定差异。针对一些厌氧停留时间较短的污水处理工艺，葡萄糖、二糖、多糖等大分子这类慢速反硝化碳源会由于其反硝化反应时间较长、速率较慢的因素，造成总氮去除效率较低、或出水残余 COD 较高的风险[11] [12]。针对厌氧停留时间较短的污水处理工艺，应该选择例如乙酸钠，这类快速中速反硝化碳源，保证对总氮硝氮的快速去除。其碳源的反应速率应该与工艺停留时间具备良好的匹配实用性。

3.3.2. 复合碳源对于反硝化总氮去除负荷的优化

从流程角度综合考虑碳源在各流程段的消耗和利用，并以此数据作为依据制定方案，从产品选择、各工艺段条件控制、碳源消耗和利用效率的优化提升、投加点位、药剂波及体积等方面综合去实现。

多核碳源通过不同反硝化速率碳源的选择与水厂生化段工艺匹配的定制化产品主组分，通过反应速率的组合实现全流程整体反硝化效率的提升，和总氮负荷的全流程均匀分配[13]。

3.4. 生物促进组分对反硝化过程的优化研究

本文中所指生物促进组分主要是指对微生物增殖及活性有益的培养基类物质、营养类物质、催化酶等组分的复合物。其组分有利于菌种的繁殖生产及增强活性，本身大部分组分也属于碳源类别[14] [15]。

Table 1. Data sheet for improving the removal of total nitrogen from denitrification by biological promotion components
表 1. 生物促进组分改善对反硝化总氮去除的数据

碳源	组分	原硝氮 mg/L	碳源投加 COD	碳氮比	硝氮值, mg/L				
					30 min	1 h	1.5 h	2 h	4 h
乙酸钠	-				8.5	3.5	2.0	1.5	1.2
神美 TCS-01	乙酸钠 + 生物促进剂	21	80 mg/L	1:4	7.5	2.5	1.5	1.2	1.1
葡萄糖	-				19.5	16	9.5	4	3.5
神美 TCS-02	葡萄糖 + 生物促进剂				17	12.5	7.5	2.5	2.3

Table 2. Data sheet for improving proliferation and activity enhancement of microbial flora by biological promotion components
表 2. 生物促进组分改善对微生物菌群增殖及活性提升的数据

碳源	组分	反硝化速率 $\text{mgNO}_3\text{-N (mgMLVSSd)}^{-1}$	反硝化菌最大比增殖速率 d^{-1}
乙酸钠	-	0.20~0.36	0.3 d^{-1}
神美 TCS-01	乙酸钠 + 生物促进剂	0.3~0.6	0.3~0.6 d^{-1}
葡萄糖	-	0.10~0.20	0.4 d^{-1}
神美 TCS-02	葡萄糖 + 生物促进剂	0.3~0.6	0.3~0.6 d^{-1}

由表 1，通用类碳源(葡萄糖、乙酸钠等)的性能是固定的，对微生物的增殖以及生物活性无明显的差异和强化[16] [17]。

但碳源在污水脱氮处理过程是属于间接脱氮, 是利用反硝化菌以碳源、氮源为反应基物进行的生物反应过程, 其去除总氮的过程和微生物的数量、活性以及菌群结构有直接的效率对应关系[18] [19]。

通过试验验证(表 2)可知, 向碳源体系中添加生物促进组分, 经简单的驯化即可实现能够有效提升微生物活性及菌种的增殖[20], 提高反硝化速率和最终去除效果, 神美科技有限公司复合碳源在很多案例中得到应用及证实。

4. 结论

本文通过对常规碳源的反硝化速率、类型选择、投加方案优化、生物促进功能等方面进行了简要的研究分析和整理。

研究结果表明:

常规通用碳源乙酸钠、甲醇、葡萄糖在既定 C/N 和不同 C/N 比投加下的反硝化速率与碳源本身的物性及投加量有直接的关系[21]。不同的物性, 乙酸钠、甲醇等小分子的反硝化速率要大于葡萄糖等大分子反硝化速率; 同一种物性, 通过提高投加量即投加 C/N 对反硝化速率的提升具有一定积极的意义, 对总氮去除效率具有明显的提升作用。一般而言, 碳源投加/消耗碳氮比 C/N 在 4~5 之间, 碳源去除硝氮效率和经济核算较为理想。

复合碳源区别常规碳源单一性能固有属性, 通过不同反应速率组分和碳源类型的复合, 有利于与工艺停留时间匹配适用性、以及菌种生物多样性, 能够更加高效地提高反硝化速率和效果, 提高处理负荷能力; 同时碳源中添加的培养基类物质、营养类物质、催化酶等生物促进组分, 能够有效提升微生物活性及菌种的增殖, 提高反硝化速率和最终去除效果。相比传统常规碳源的研究, 复合促性型碳源对微生物的增殖以及生物活性具有明显的差异和强化。

参考文献

- [1] 杨敏, 孙永利, 郑兴灿. 不同外加碳源的反硝化效能与技术经济性分析[J]. 给水排水, 2010, 36(11): 125-128.
- [2] 徐亚同. 不同碳源对生物反硝化的影响[J]. 环境科学, 1993, 15(2): 40-45.
- [3] 李金诗, 赵坤强. 不同碳源及含量对反硝化脱氮效果的影响研究现状[J]. 能源与环境, 2011(3): 6-7, 10.
- [4] 王淑莹, 侯红勋, 许春生, 等. 以甲醇作为外碳源的生物反硝化[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(11): 1521-1526.
- [5] 王洪贞, 李毅. 不同外碳源对生物反硝化影响的研究[J]. 科学与技术工程, 2013, 13(19): 5728-5731.
- [6] 孙永利, 许光明, 等. 城镇污水处理厂外加商业碳源的选择[J]. 中国给水排水, 2010, 26(19): 84-86.
- [7] Nyberg, U., Andersson, B. and Aspegren, H. (1996) Long-Term Experiences with External Carbon Sources for Nitrogen Removal. *Water Science & Technology*, **33**, 109-116. <https://doi.org/10.2166/wst.1996.0314>
- [8] 冯延申, 黄天寅, 刘锋, 裴海防. 反硝化脱氮新型外加碳源研究进展[J]. 现代化工, 2013, 33(10): 52-57.
- [9] 马勇, 彭永臻, 王淑莹. 不同外碳源对污泥反硝化特性的影响[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(6): 820-824.
- [10] 殷芳芳, 王淑莹, 昂雪野, 等. 碳源类型对低温条件下生物反硝化的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 108-113.
- [11] Christensson, M., Lie, E. and Welander, T. (1994) A Comparison between Ethanol and Methanol as Carbon Sources for Denitrification. *Water Science & Technology*, **30**, 83-90. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0255>
- [12] 周晨, 潘玉婷, 刘敏, 等. 反硝化过程中氧化亚氮释放机理研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 3074-3084.
- [13] 王莎. 亚硝酸盐反硝化过程中 NO 和 N₂O 积累特征及其机理研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 长安大学, 2019.
- [14] Scherson, Y.D., Woo, S.-G. and Criddle, C.S. (2014) Production of Nitrous Oxide from Anaerobic Digester Centrate and its Use as a Co-Oxidant of Biogas to Enhance Energy Recovery. *Environmental Science & Technology*, **48**, 5612-5619. <https://doi.org/10.1021/es501009j>
- [15] 冯鑫, 赵剑强, 代伟, 等. 亚硝酸盐反硝化聚磷过程中 NO 和 N₂O 的累积特征[J]. 环境工程, 2019, 37(12): 1-5, 54.
- [16] 胡国山, 张建美, 蔡惠军. 碳源 C/N 和温度对生物反硝化脱氮过程的影响[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(14): 74-77, 106.

-
- [17] 胡广宁. 反硝化脱氮过程中亚硝酸盐积累影响因素的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东建筑大学, 2020.
- [18] 吴光学, 李波, 王火青. 碳源对反硝化过程中一氧化二氮释放的影响[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(9): 36-41, 156.
- [19] Ding, X., Zhao, J., Hu, B., *et al.* (2017) Mathematical Modeling of Nitrous Oxide (N₂O) Production in Anaerobic/Anoxic/Oxic Processes: Improvements to Published N₂O Models. *Chemical Engineering Journal*, **325**, 386-395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.082>
- [20] 张兴兴, 赵日祥, 赵剑强. 碳氮比对亚硝酸盐反硝化过程 NO 与 N₂O 积累的影响研究[J]. 给水排水, 2020, 46(4): 86-91.
- [21] 马娟, 王丽, 彭永臻, 等. FNA 的抑制作用及反硝化过程的交叉影响[J]. 环境科学, 2010, 31(4): 1030-1035.