

利用硫脲提高 SBR 保氮处理生活污水的效果

牛明芬¹, 姬鹏岐^{1,2}, 黄斌²

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168;

2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要 目的 研究硝化抑制剂对硝化、反硝化以及 COD 去除的影响, 为保氮处理我国北方缺水地区小城镇生活污水农用提供理论依据。方法 对碳氮质量比为 4.6, COD 质量浓度为 215.3 mg/L 的模拟好氧生活污水进行批式试验, 分析典型竞争性硝化抑制剂双氰胺(DCD)和典型非竞争性硝化抑制剂硫脲(TU)对间歇曝气培养而得的活性污泥的硝化作用和 pH 的变化。选择硝化抑制作用较强的硝化抑制剂进行静态烧杯试验, 通过该抑制剂对 SBR 间歇曝气动态试验保氮处理生活污水, 进一步确定抑制剂对硝化、反硝化以及 COD 去除的影响。结果 无论是否在 pH 缓冲环境的影响下, 质量浓度为 4 mg/L 的双氰胺对活性污泥的硝化抑制作用效率 < 15%, 质量浓度为 0.125 mg/L 的硫脲抑制作用效率 > 45%, 减缓 pH 下降。在 SBR 运行过程中, 质量浓度为 0.125 mg/L 的硫脲的添加并未对间歇曝气系统中降解 COD 的效果造成影响, 出水的氨态氮质量浓度升高即硝化作用受到抑制, 降低了硝态氮质量浓度且反硝化作用被减缓, 无机氮超过原来的 30%。结论 序批式活性污泥法中, 间歇曝气的运行条件下添加硫脲使污水中的氮素保留, 应用于污水处理可缓解北方城镇缺水地区生活用水压力, 避免产生处理费用, 同样水质能满足农用且安全的需求。

关键词 保氮; 硝化抑制剂; 硫脲; 活性污泥

中图分类号 TU99; X703

文献标志码 A

Improving Nitrogen-retention Domestic Sewage Treatment with SBR by Thiourea

NIU Mingfen¹, JI Pengqi^{1,2}, HUANG Bin²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;

2. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China, 110016)

Abstract: The impacts of nitrification inhibitors were studied on nitrification, denitrification and COD removal to supply theoretical basis on domestic wastewater with nitrogen-retention treatment

收稿日期: 2020-01-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD08004)

作者简介: 牛明芬(1967—), 女, 教授, 主要从事污染控制与治理技术、固体废弃物等方面研究。

as agricultural water in northern water shortage areas in China. Dicyandiamide (DCD) as typical competitive nitrification inhibitor and thiourea (TU) as typical non-competitive nitrification inhibitor on the nitrification activity of activated sludge which obtained under intermittent aeration during treatment of sewage were evaluated in Static beaker experiment. This experiment is aerobic treatment by batch mode, and sewage with COD concentrations of 215.3 mg/L and C/N concentrations ratio of 4.6 as simulated domestic waste water. Based on the results of static beaker test, stronger nitrification inhibitor was selected and used in dynamic experiment of SBR intermittent aeration and nitrogen retention for domestic sewage treatment to study its impacts on nitrification, denitrification and COD removal. Results showed that in the Static beaker experiment, the nitrification inhibition efficiency of dicyandiamide with a mass concentrations of 4 mg/L was less than 15% and that of thiourea with a mass concentrations of 0.125 mg/L more than 45% and slowed down pH drop. In the SBR experiment, the addition of thiourea with mass concentrations of 0.125 mg/L did not affect the COD removal, however, inhibited the nitrification. The concentration of nitrate nitrogen in the effluent is reduced and denitrification is slowed down, and the inorganic nitrogen exceeds 30% of the original concentration. Hence, in sequencing batch activated sludge process thiourea could be used to nitrogen retention under the intermittently aerated operation for sewage treatment in water-shortage northern China, which not only reducing the treatment cost, but also better meeting the requirements of effluent for safe agricultural irrigation.

Key words: nitrification inhibitor; nitrogen retention; thiourea; activated sludge

早期的污灌实践中,除了污水重金属超标^[1-3],COD浓度也常常偏高,导致土壤通透性变差,作物产量下降,降低了土壤和地下水环境质量^[4]。部分城镇生活区域排放的污水氮素含量高^[5]、经过生物处理可达到预期效果^[6],高效去除COD后可以较好地满足农业灌溉用水要求,缓解我国北方地区农业用水短缺问题^[7]。污水中氮素为主的养分元素则可以保留^[8],用于农业灌溉,既降低处理成本,也减少化肥用量,降低面源污染。

污水保氮处理至少包括一个好氧消化环节用于高效去除生活污水COD^[9]。在好氧消化环节,需要弱化硝化以及反硝化作用方可保留氨氮为主的无机氮,更好地用于农业生产。污水处理过程中硝化作用受pH和温度影响较大^[9],但实际应用中不便有意改变pH和温度来弱化硝化作用。采取弱曝气或间歇曝气措施控制溶解氧浓度也可以弱化硝化作用^[10],但也利于强化反硝化作用,所以,一般用于强化硝化-反硝化作用协同脱氮^[11]。污水处理后农用的情况下,可以考虑

在好氧消化环节使用农用硝化抑制剂来弱化硝化甚至反硝化作用,提高保氮效果,出水中残留的农用硝化抑制剂进入土壤后对阻控土壤氮素流失也有帮助^[12]。鉴于此,笔者选择典型农用竞争性硝化抑制剂双氰胺(DCD)^[13]和非竞争性硝化抑制剂硫脲(TU)^[14],启动生活污水在好氧消化处理中活性污泥内两种抑制硝化能力的试验,研究硝化抑制较好的硫脲在序批式活性污泥法间歇曝气处理生活污水过程中的硝化以及反硝化调控作用,以期城镇农用生活污水保氮处理合理使用硝化抑制剂提供参考。

1 试验

1.1 试验设备及材料

SBR运行系统包括一个有效容积为19L的反应器、曝气泵、氧化电位在线分析仪、试剂添加装置、进出水系统、搅拌器等部件(见图1)。

以沈北新区蒲河污水处理厂剩余污泥为接种污泥,以模拟生活污水为进水。SBR系统按照4 min曝气,6 min暂停的间歇曝气模

式,7 h 往复持续工作、进水时间 10 min、静置时间 45 min、出水时间 5 min,系统维持 4 周在 44% 的换水率条件下工作,获得活性污泥,MLSS 质量浓度 1.83 g/L,并具有异养好氧呼吸作用和硝化及反硝化活性良好的特点,将活性污泥用于批式静态试验和序批式动态试验。制备模拟污水的原溶液由全马铃薯粉的酸性发酵滤液、碳酸氢铵、醋酸铵、乙醇和非常量元素^[12]混合组成,原溶液的质量比为 4.6, COD 的质量浓度为 10.33 ~ 10.77 g/L。取 pH=7.2 自来水稀释原溶液的 1/50 后,获模拟污水,水质 COD 质量浓度为 194.4 ~ 202.5 mg/L,总氮的质量浓度为 43.2 ~ 45 mg/L,进入 SBR 反应器。

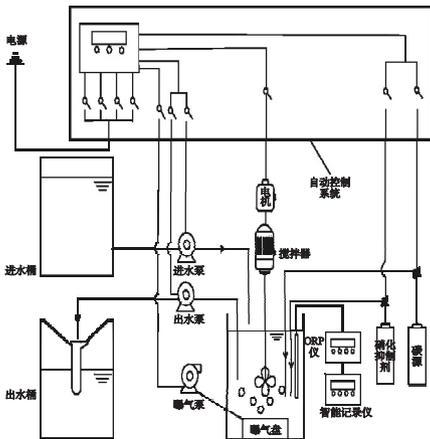


图 1 试验设备

Fig. 1 Experimental equipment

1.2 试验方案

1.2.1 静态烧杯试验

通过硝化抑制剂在好氧条件下调控活性污泥,硝化作用的效果选择可以抑制活性污泥硝化作用的抑制剂。将试验设备处于搅拌运行模式从曝气系统内取特定量活性污泥倒入烧杯中,室温下加入生理盐水,烧杯振荡 50 s,然后待杯内污泥沉降约 14 min,滤去上清液,往复 5 次至获得清洁的悬浮液,作为硝化抑制剂对硝化作用影响的好氧活性污泥,表 1 为硝化抑制剂对活性污泥好氧处理效果影响试验。

表 1 硝化抑制剂对活性污泥好氧处理效果影响试验

Table 1 Batch experiment on effect of nitrification inhibitor on aerobic treatment of activated sludge

试验编号	$\rho(\text{NaHCO}_3)$	$\rho(\text{DCD})$	$\rho(\text{TU})$
1	0	0	0
2	0	2	0
3	0	4	0
4	0	0	0.125
5	0	0	0.250
6	168	0	0
7	168	2	0
8	168	4	0
9	168	0	0.125
10	168	0	0.250

为了准确描述硝化抑制剂以及 pH 变化对活性污泥硝化作用的影响,静态烧杯试验所用的模拟生活污水的 COD 和无机氮分别来自于乙醇和硫酸铵,污水的碳氮质量比为 4.5。模拟生活污水添加非常量元素^[12]、特定用量的碳酸氢钠和硝化抑制剂,pH 缓冲能力通过采用 168 mg/L 的碳酸氢钠加入调节,50 mL 污水分别倒入 250 mL 锥形瓶内,10 mL 注射器注入活性污泥悬浮液,室温下锥形瓶固定在振荡器上最大功率 180 r/min 的运行 12 h,瓶内抽 20 mL 溶液过膜处理,然后测其硝态氮、氨态氮质量浓度和 pH 值。

1.2.2 动态试验

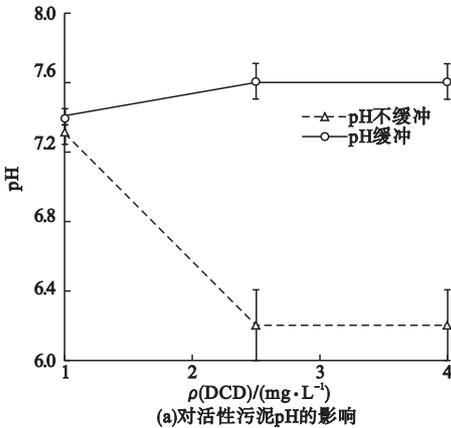
动态实验基于静态烧杯试验的结果,在于利用 SBR 反应器间歇曝气保氮处理生活污水,经过不同曝气条件下的前期预试验,选择曝气 3 min,暂停 7 min(编号 I)和曝气 4 min,暂停 6 min(编号 II)两个曝气条件运行,系统处于间歇曝气模式下,处于 1.86 ~ 2.04 g/L 波动,系统工作 8 h 为一个周期,且不为人为调控 pH 值,设定曝气单元内间歇曝气 7 h,进水时间 10 min、静置时间 45 min、出水时间 5 min,不同曝气模式系统工作 15 个周期,过膜循环工作 3 个周期水样,分析

COD、氨氮和硝氮的质量浓度。然后基于出水 COD、氨氮和硝氮质量浓度变化情况,发现 4 min 曝气,6 min 暂停(编号Ⅲ)的模式下更利于 COD 的降解和氮素保留,并加入硫脲 0.125 mg/L,该模式系统工作 15 个周期,过膜循环工作 3 个周期水样,分析 COD 和无机氮的质量浓度。

1.3 试验指标检测方法

(1)水样的 COD 的质量浓度采用《中华人民共和国国家标准水质化学需氧量的测定》(GB11914—1989)回流法测定。

(2)采用分光光度法通过 Proxima 流动分析仪,并根据测量数据绘制标准浓度曲线^[15],氨态氮的质量浓度、硝态氮的质量浓度可通过标准浓度曲线计算。



(3)活性污泥的质量浓度的测定采用《中华人民共和国国家标准水质悬浮物的测定》(GB/T11901)重量法。

(4)pH 测定采用《中华人民共和国国家标准水质 pH 值的测定》(GB/T6920)玻璃电极法测定。

2 结果与分析

2.1 静态烧杯试验结果

2.1.1 好氧条件下 DCD 对 pH 与活性污泥硝化作用影响

活性污泥好氧培养 12 h 后,pH 不缓冲情况下,不同 DCD 处理 pH 从起始的 7.3 下降至 6.2 左右,图 2 为好氧条件下 DCD 对活性污泥硝化作用的影响。

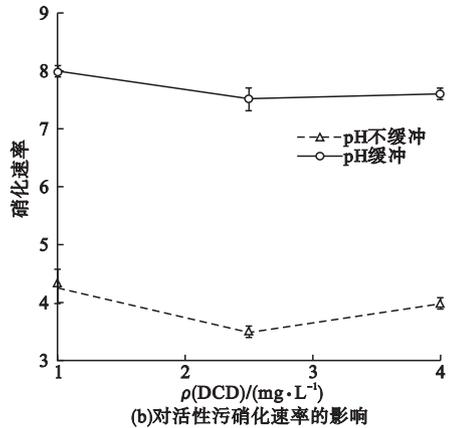


图 2 好氧条件下 DCD 对活性污泥硝化作用的影响

Fig. 2 Impacts of DCD on nitrification of aerobically incubated activated sludge slurry

从图 2(a)好氧条件下 DCD 对活性污泥 pH 的影响可知,pH 缓冲情况下,不同 DCD 处理 pH 从起始的 7.3 稍微上升至 7.5 左右。pH 对硝化作用影响显著。从图 2(b)好氧条件下 DCD 对活性污泥硝化速率的影响可以得出,活性污泥在 pH 未缓冲的硝化速率均明显低于 pH 缓冲处理,DCD 的加入并没影响其结果。相较空白组,pH 缓冲处理后,DCD 的质量浓度为 2 mg/L 和 4 mg/L 处理对活性污泥的硝化抑制作用效率 < 5% 可以忽略,未对 pH 进行缓冲处理条件下,活性污泥内投入 DCD 质量浓度为 2 mg/L 和

4 mg/L,结果显示抑制硝化作用的效率 < 15%,差异不显著。活性污泥在间歇曝气条件下培养,其活性随着水中溶解氧逐渐升高变强,因而竞争性硝化抑制剂 DCD 并未对污泥的硝化活性造成明显的抑制。

2.1.2 好氧条件下硫脲对 pH 与活性污泥硝化作用影响

活性污泥好氧培养 12 h 后,根据试验结果绘制好氧条件下硫脲对活性污泥硝化作用的影响如图 3 所示。pH 缓冲与否,与不添加硫脲的处理相比,不同质量浓度的硫脲处理的硝化作用下降幅度均超过 45%。从图 3

(a)好氧条件下硫脲对活性污泥 pH 的影响可以看出,pH 不缓冲情况下,对照处理的 pH 下降至 6.2 左右,而硫脲处理的 pH 在 6.6 左右。pH 值差异明显,所以,不仅是硫脲的硝化抑制作用,不添加硫脲的处理的 pH 变化

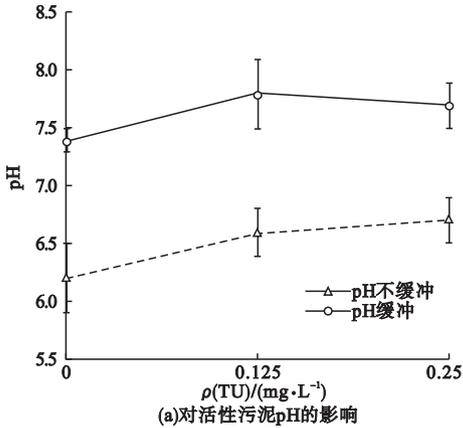


图3 好氧条件下硫脲对活性污泥硝化作用的影响

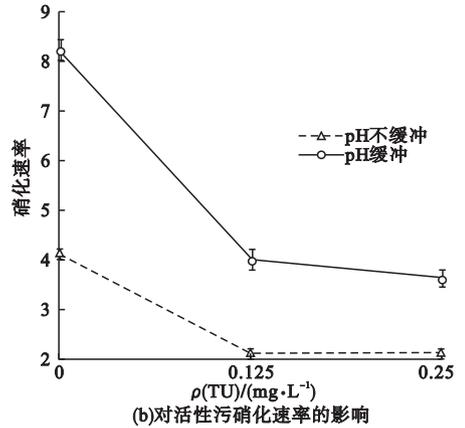
Fig. 3 Effect of thiourea on nitrification of aerobically incubated activated sludge slurry

pH 缓冲情况下,即便不添加硫脲的处理与添加硫脲处理的 pH 有一定的差异,但均处于比较利于硝化作用的范围,不添加硫脲的处理与添加硫脲处理的硝化作用差异应主要来自于硫脲的硝化抑制作用。pH 不缓冲情况下,活性污泥硝化产酸作用导致 pH 下降,弱化硝化作用强度,间接降低硫脲的硝化抑制作用。在下面的生活污水保氮处理研究中,硫脲使用与间歇曝气相结合,以期在不影响 COD 去除的前提下弱化硝化作用以及反硝化作用,提高保氮效果。

2.2 动态试验结果

SBR 系统在不同间歇曝气模式下的出水情况如表 2 所示。其中试验编号Ⅲ为处理过程中添加质量浓度为 0.125 mg/L 的硫脲。从表 2 可知,试验 I 条件下运行,出水水质中 COD 质量浓度略高,只有 38.8% 的氮素截留。试验 II 条件下运行,出水水质中 COD 偏低,氮素截留达 51.3%,氮素大多为硝态氮的形式存在。试验 III 条件下运行,与试验 I、II 水质相比出水水质的 COD 并没有太大差异,但氮素截留已达 71.4%。因此

也增加对照和硫脲处理之间的硝化作用差异。从图 3(b)好氧条件下硫脲对活性污泥硝化速率的影响可以得出,pH 缓冲情况下的硝化作用下降幅度更为明显。



向 SBR 系统投入低浓度的硫脲不仅不会影响其间歇曝气条件下 COD 降解能力,而且会通过抑制硝化作用、反硝化完成脱氮效率的减缓,实现提高氮素的保留。

表 2 SBR 系统不同间歇曝气模式下出水情况

Table 2 Effluent water quality of SBR under different intermittent aeration cycle modes

试验编号	曝气时间/ min	暂停时间/ min	出水		
			$\rho(\text{氨氮}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{硝氮}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{COD})$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
I	3	7	5.1 ± 0.30	13.05 ± 0.45	62.3 ± 1.12
II	4	6	0.74 ± 0.42	23.26 ± 0.74	54.15 ± 1.35
III	4	6	18.80 ± 0.70	14.6 ± 0.32	57.6 ± 0.71

3 结论

(1)对于生活污水好氧硝化过程中的活性污泥,竞争性硝化抑制剂 DCD 质量浓度为 2 mg/L 和 4 mg/L 的条件下硝化抑制作用也不大,硫脲作为非竞争性硝化抑制剂,其抑制能力在小于 0.2 mg/L 的质量浓度下就非常显著,且能延缓由硝化反应引起的 pH 下降。

(2) SBR 法处理生活污水,期间采用间歇曝气模式下运行并投入硫脲,当质量浓度 $< 0.2 \text{ mg/L}$ 对 COD 的降解不造成影响,且利于氮素的保留,因此更适于农用实践中。

参考文献

- [1] 方玉东. 我国农田污水灌溉现状、危害及防治对策研究[J]. 农业环境与发展, 2011, 28(5): 1-6.
(FANG Yudong. Research on the current situation, harm and control countermeasures of farmland sewage irrigation in China [J]. Agro-environmental and development, 2011, 28(5): 1-6.)
- [2] 辛术贞, 李花粉, 苏德纯. 我国污灌污水中重金属含量特征及年代变化规律[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 141-148.
(XIN Shuzhen, LI Huafen, SU Dechun. Concentration characteristics and historical changes of heavy metals in irrigation sewage in China [J]. Journal of agro-environment science, 2011, 30(11): 141-148.)
- [3] 王世斌, 姜勇, 梁文举. 沈阳西郊污灌区农田土壤镉污染特征研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006, 22(3): 450-453.
(WANG Shibin, JIANG Yong, LIANG Wenju. Characteristics of cadmium contamination in farmland soils irrigated with wastewater in western Shenyang suburb [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2006, 22(3): 450-453.)
- [4] 李志萍, 冯翠红, 沈照理, 等. 长期排污河中的 COD 对其相邻浅层地下水的影响研究[J]. 灌溉排水学报, 2004, 23(1): 47-51.
(LI Zhiping, FENG Cuihong, SHEN Zhaoli, et al. Research on the influence of adjacent shallow groundwater by COD in long-term polluted river [J]. Journal of irrigation and drainage, 2004, 23(1): 47-51.)
- [5] 杨国钰. 有关城镇生活污水再生利用于农田灌溉的探讨[J]. 治淮, 2006(3): 11-12.
(YANG Guoyu. Discussion on the reuse of urban domestic sewage for farmland irrigation [J]. Harnessing the Huaiheriver, 2006(3): 11-12)
- [6] 温天红, 刘剑, 李杨. 小城镇一体化污水处理站工程设计实例[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(1): 78-81.
(WEN Tianhong, LIU Jian, LI Yang. Design example of integrated sewage treatment station in a small town [J]. Industrial water & wastewater, 2017, 48(1): 78-81.)
- [7] 陈卫平, 吕斯丹, 张炜铃, 等. 再生(污)水灌溉生态风险与可持续利用[J]. 生态学报, 2014, 34(1): 163-172.
(CHEN Weiping, Lv Sidan, ZHANG Weiling, et al. Ecological risks and sustainable utilization of reclaimed water and wastewater irrigation [J]. Acta ecologica sinica, 2014, 34(1): 163-172.)
- [8] 周超群, 吴磊, 李先宁, 等. 用于农村污水安全灌溉的新型氮磷无机化反应器的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(7): 1443-1450.
(ZHOU Chaoqun, WU Lei, LI Xianning, et al. A novel nitrogen and phosphorus inorganic reactor to process rural sewage for safe irrigation [J]. Journal of agro-environment science, 2017, 36(7): 1443-1450.)
- [9] SHANA H J W, SEMMENS M J. Alkalinity and pH effects on nitrification in a membrane aerated bioreactor: An experimental and model analysis [J]. Water research, 2015, 74: 10-22.
- [10] 李亚峰, 马晨曦, 张驰. 不同曝气方式下 SBR 亚硝化的实现及 $\text{NO}_2^- \text{N}$ 积累效果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 4561-4567.
(LI Yafeng, MA Chenxi, ZHANG Chi. SBR nitrosation realization of different aeration modes and $\text{NO}_2^- \text{N}$ accumulation [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2014, 8(11): 4561-4567.)
- [11] 郑蓓, 张小平, 李露, 等. 交替式间歇曝气移动床生物膜反应器同步脱氮除磷[J]. 水处理技术, 2018, 44(11): 107-111.
(ZHENG Bei, ZHANG Xiaoping, LI Lu, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal in an alternating intermittent aeration sequencing moving bed biofilm reactor [J]. Technology of water treatment, 2018, 44(11): 107-111.)
- [12] AMBERGER A. Research on dicyandiamides a nitrification inhibitor and future outlook [J]. Communications in soil science and plant analysis, 1989, 20(19/20): 1933-1955.
- [13] 杨春霞, 李永梅. 双氰胺对不同质地红壤中碳酸氢铵的硝化抑制作用研究[J]. 植物营养与肥科学报, 2007, 13(6): 1035-1039.
(YANG Chunxia, LI Yongmei. Nitrification inhibition effect of dicyandiamide on ammonium bicarbonate in red soils with different textures [J]. Journal of plant nutrition and fertilizers, 2007, 13(6): 1035-1039.)
- [14] 侯震东, 岳秀萍, 白志远, 等. 硫脲对硝化反应的抑制[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2718-2722.
(HOU Zhendong, YUE Xiuping, BAI Zhiyuan, et al. Inhibition of nitrification inhibitor thiourea on ammonia nitrification [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2017, 11(5): 2718-2722.)
- [15] 国家环境环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
(National environmental protection agency. Water and waste water monitoring and analysis method [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.)
(责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)