

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.07.012

低C/N值污水强化生物脱氮性能研究

李航^{1,2}, 董立春¹, 吕利平³

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 401331; 2. 重庆市三峡水务渝北排水有限责任公司, 重庆 401120; 3. 长江师范学院 化学化工学院, 重庆 408100)

摘要: 采用改良型A²/O工艺处理低C/N值城市污水,在具体工程实例中考察了内回流比与DO浓度对生物脱氮效果的影响。在此基础上,采取外加碳源的方式强化出水氮素指标的可控性。结果表明,适当增大内回流比有利于提高总氮去除率,但过高的内回流比会提升缺氧区DO浓度,不利于反硝化反应的进行;降低DO浓度有利于总氮的去除,但会对好氧区硝化反应产生抑制作用,导致氨氮的转化受到影响。基于所采用的5种内回流比与5种DO工况,选出的较为合适的内回流比为275%、DO为1.2~1.5 mg/L,在辅以外加碳源的情况下,出水总氮平均浓度能降至9.20 mg/L,氨氮平均浓度为0.38 mg/L,出水氮素指标显著优于一级A排放标准。投加碳源不会对出水COD产生明显影响,外加碳源对成本的贡献仅为0.11元/m³,且对出水水质指标可实现更加稳健的控制,有效促进了成本与水质的双赢。

关键词: 低C/N值污水; 生物脱氮; 内回流比; 溶解氧; 外加碳源; 氮素

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)07-0080-06

Enhanced Biological Nitrogen Removal Performance of Low Carbon to Nitrogen Ratio Wastewater

LI Hang^{1,2}, DONG Li-chun¹, LÜ Li-ping³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China; 2. Chongqing Three Gorges Water Yubei Drainage Co. Ltd., Chongqing 401120, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: A modified A²/O process was employed to treat municipal wastewater with low carbon to nitrogen ratio (C/N), and the effects of internal reflux ratio and dissolved oxygen (DO) on biological nitrogen removal in an engineering project were investigated. On this basis, addition of carbon source was adopted to enhance nitrogen removal. Appropriately increasing the internal reflux ratio was beneficial to improve the total nitrogen removal efficiency. However, too high internal reflux ratio would increase the DO in the anoxic zone, which was not conducive to denitrification. The decrease of DO was beneficial to the removal of total nitrogen. However, it would inhibit the nitrification reaction in the aerobic zone, which affected the transformation of ammonia nitrogen. Among the five internal reflux ratios and five DO operating conditions, the optimal internal reflux ratio and DO were 275% and 1.2-1.5 mg/L. With the aid

基金项目: 重庆市教委科学技术研究计划青年项目(KJQN20211417)

通信作者: 董立春 E-mail: lcdong72@cqu.edu.cn

of dosing carbon source, the average concentration of total nitrogen in the effluent was reduced to 9.20 mg/L, and the average concentration of ammonia nitrogen was 0.38 mg/L, indicating that the effluent nitrogen indexes were significantly better than the first level A criteria specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002). The addition of carbon source did not have a significant impact on the effluent COD, and the contribution of additional carbon source to the cost was only 0.11 yuan/m³. In addition, a more robust control of the effluent index was achieved, which effectively promoted a win-win between cost and water quality.

Key words: low C/N ratio wastewater; biological nitrogen removal; internal reflux ratio; dissolved oxygen(DO); external carbon source; nitrogen

大量氮素进入受纳水体是造成富营养化的主要原因之一^[1]。随着2007年太湖蓝藻事件的发生,污水处理厂扩建及提标改造在全国范围内拉开了帷幕。据统计数据显示,扩建及提标改造关注的指标主要包括SS、总磷、总氮。其中,可以通过增设砂滤池、滤布滤池等过滤单元达到深度去除SS的目的^[2-3],可以采取化学强化除磷手段确保出水总磷稳定达标^[4-5]。但截至目前,研究人员尚未发现适用于大规模工业运行需求的物化脱氮技术^[6],而传统低成本生物技术仍是当前污水脱氮的首选。

生物脱氮技术主要包括氨化反应、硝化反应和反硝化反应。其中,氨化反应机理为氨化菌在有氧或无氧条件下将有机氮转化为NH₄⁺-N;硝化反应机理是利用亚硝化菌与硝化菌在有氧和无机碳源参与下将氨氮氧化为NO₃⁻-N;反硝化反应机理为反硝化菌利用有机碳源在缺氧环境下将NO₃⁻-N逐级还原为N₂,从而完成脱氮过程。但据统计,我国城市污水C/N值普遍介于3.8~8.5之间,属于典型低C/N值污水^[7],采用传统生物脱氮技术往往会因为有机碳源不足而使得反硝化阶段缺乏能量及电子供体,导致反硝化反应进行不彻底,造成总氮去除率较低^[8-10]。

此外,从上述反应机理还可以看出,NO₃⁻-N也是实现生物脱氮的重要基质,该基质浓度水平与内回流比直接相关。而反硝化反应阶段的DO浓度水平对氮素的去除有显著影响,高浓度DO会与硝酸盐竞争电子供体,同时也会抑制硝酸盐还原酶的合成及其活性^[11],对总氮的去除产生抑制作用,从而严重影响水环境质量的改善。高效生物脱氮已成为水处理领域的难点,因此备受研究人员和工程技术人员的广泛关注。

鉴于此,笔者在改良型A²/O工艺基础上,针对低C/N值城市污水,在具体工程实例中探讨了内回流比与DO浓度对生物脱氮效果的影响,并采取辅助外加碳源的方式进一步强化出水氮素指标的可控性,从而为低C/N值污水在实际生产运行中的优化控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 工程概况

重庆市某污水处理厂设计规模为6×10⁴ m³/d,采用改良型A²/O+V型砂滤池工艺,工程占地7 hm²(含扩建用地),总投资约3.5亿元,出水水质执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准,具体工艺流程如图1所示。

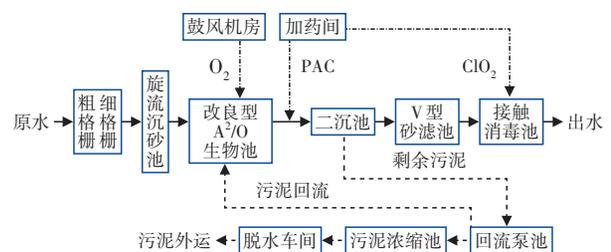


图1 工艺流程示意

Fig.1 Flow chart of process

该污水处理厂尾水的受纳水体为长江,为切实改善长江上游水环境质量,该污水处理厂于2019年6月完成了扩建及提标改造,但由于受内回流基质不足、DO控制不合理、进水C/N值长期偏低、反硝化不彻底的影响,导致经改造后的污水处理厂出水总氮可控性仍然较差,长期维持在11.9~14.4 mg/L之间,已接近一级A标准限值,存在严重的水质超标风险。

1.2 试验方法

对改良型A²/O工艺进行强化生物脱氮性能研

究。首先稳定每种工况下的好氧区尾端DO浓度均一致,调整内回流比,探讨内回流比对生物脱氮效果的影响;其次稳定每种工况下内回流比均一致,调整好氧区尾端DO浓度,探讨DO浓度对生物脱氮效果的影响。具体工艺运行条件见如表1所示,其中各工况的污泥回流比均为60%~70%,污泥浓度为4 000~5 000 mg/L。在上述最优内回流比与DO浓度基础上,辅以外加碳源的方式进一步强化氮素指标的可控性。

表1 工艺运行条件

Tab.1 Operation conditions of process

项目	内回流比/%	DO浓度/(mg·L ⁻¹)	污泥龄/d
工况 I	200	2.0~2.5	15.1
工况 II	225	2.0~2.5	15.4
工况 III	250	2.0~2.5	15.0
工况 IV	275	2.0~2.5	14.8
工况 V	300	2.0~2.5	15.5
工况 A	275	0.8~1.2	15.2
工况 B	275	1.2~1.5	15.4
工况 C	275	1.5~2.0	14.9
工况 D	275	2.0~2.5	15.1
工况 E	275	2.5~3.0	15.3

试验期间进水BOD₅为91~197 mg/L,总氮为32.2~39.7 mg/L,氨氮为22.1~31.4 mg/L,C/N值为2.61~5.37。试验所用有机碳源为食品级葡萄糖,葡萄糖含量(以干物质计)≥99.5%,干燥失重≤10%,比旋光度为+52.0°~+53.5°,pH值为4.0~6.5,氯化物含量≤0.01%,硫酸灰分≤0.25%。

1.3 分析项目及检测方法

COD采用重铬酸钾法测定,BOD₅采用生化需氧量分析仪测定,NH₃-N采用纳氏试剂比色法测定,TN采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,DO采用荧光法测定,NO₃⁻-N采用离子选择电极法测定。

2 结果与讨论

2.1 内回流比对氮素去除效果的影响

不同内回流比下对氮素的去除效果如图2所示。可以看出,5种工况下出水总氮平均浓度分别为14.2、13.6、12.9、12.1、13.7 mg/L。工况I~IV的出水总氮浓度随着内回流比的增大呈现缓慢下降的趋势。工况IV中总氮浓度最低降至11.7 mg/L,总氮平均去除率为65.6%,相比工况I提高了7.2%。但在工况V中,随着内回流比的进一步增加,出水

总氮却呈现急剧反弹的趋势,浓度最高达到14.4 mg/L,总氮平均去除率降至61.7%。

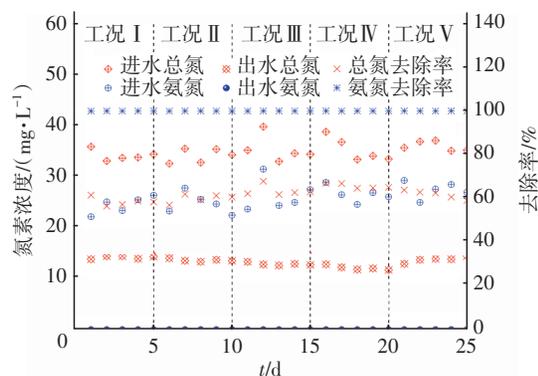


图2 内回流比对氮素去除效果的影响

Fig.2 Effect of internal reflux ratio on nitrogen removal

分析原因,随着内回流比的增大,进入缺氧区的NO₃⁻-N逐渐增加,参与反硝化反应的基质浓度呈上升趋势,大量NO₃⁻-N转化为N₂,达到了脱氮目的,使得出水总氮浓度下降。当内回流比为300%时,大量硝化液携带DO进入缺氧区,提升了缺氧区DO浓度,破坏了反硝化所需的缺氧环境,导致硝酸盐还原酶的合成及其活性受到抑制,反硝化反应受到严重影响。

图3为缺氧区DO浓度随内回流比的变化。可以看出,工况I~IV中缺氧区DO浓度约为0.1 mg/L,满足反硝化脱氮所需的缺氧条件,但工况V的缺氧区DO浓度最高升至0.65 mg/L,对反硝化脱氮产生了抑制作用。

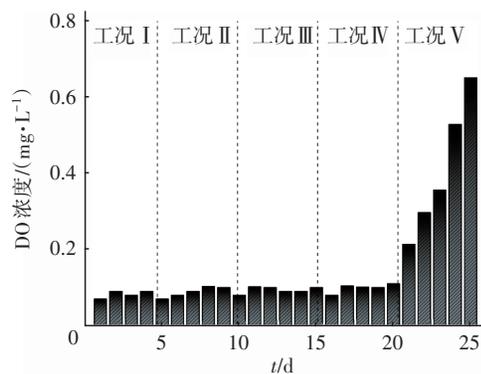


图3 缺氧区DO浓度随内回流比的变化

Fig.3 Change of DO concentration with internal reflux ratio in anoxic zone

5种工况条件下,出水氨氮浓度较稳定,数值均低于国标检出限(0.05 mg/L),说明内回流比对出水氨氮影响较小。究其原因,主要是因为氨氮的转化

场所主要集中在好氧区域,而内回流比仅对缺氧区DO产生影响,只要好氧区DO充足,出水氨氮将不会受到影响。试验期间,出水氨氮平均去除率均维持在99%以上。综上所述,当内回流比为275%时,出水总氮平均浓度能维持在12.1 mg/L左右,平均去除率为65.6%,氨氮浓度低于国标检出限。为此,从兼顾总氮与氨氮的角度出发,需要对DO进行优化。

2.2 DO对氮素去除效果的影响

不同DO下对氮素的去除效果如图4所示。可以看出,5种工况下出水总氮平均浓度分别为11.9、11.2、11.8、12.9、14.4 mg/L。工况A~E中,出水总氮浓度随着DO的增大呈现先下降后上升的趋势,尤其是工况E,其出水总氮最高为14.6 mg/L,接近一级A标准限值。从水质标准与工艺管控要求出发,立即终止工况E的试验,并将DO浓度重新优化为1.2~1.5 mg/L,经过一个周期的运行后发现,出水总氮浓度重新降至11.0 mg/L左右,平均去除率维持在67%左右。5种工况下,出水氨氮的平均浓度分别为3.01、0.48、0.05、0.05、0.05 mg/L。工况A~E中,随着DO的增大,出水氨氮浓度呈现急剧下降的变化趋势,到工况B后期,逐渐趋于稳定,浓度维持在0.05 mg/L以下,去除率稳步升至99.8%以上。

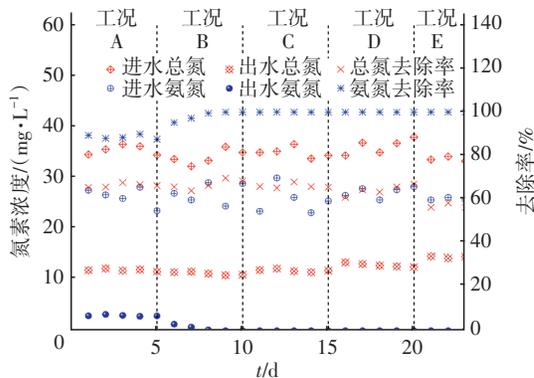


图4 DO对氮素去除效果的影响

Fig.4 Effect of DO concentration on nitrogen removal

分析原因,工况A条件下,由于DO过低,导致好氧区硝化反应受到抑制,氨氮转化受到影响,使得出水氨氮浓度较高,最高升至3.23 mg/L,接近一级A标准限值的2/3;工况B条件下,随着DO浓度的升高,硝化反应进展顺畅,好氧区 NO_3^- -N浓度呈现稳步上升的趋势,出水氨氮下降趋势明显;从工况C

开始,由于进一步提升了DO浓度,虽然出水氨氮浓度能维持在较低水平,且显著优于一级A排放标准,但过高的DO浓度会随内回流硝化液进入缺氧区,从而打破缺氧区低DO状态,对反硝化反应造成严重影响,导致出水总氮恶化^[12]。

2.3 碳源的使用情况

碳源是微生物进行反硝化脱氮的必备要素,可为反硝化提供源源不断的电子供体^[13-14],对净化污水具有重要影响。我国城市污水的C/N值普遍偏低,碳源不足,导致氮素去除率较低。根据污水处理厂多年的实际运行经验,当C/N值大于8时,才能满足反硝化所需碳源要求。但本工程中C/N值长期介于2.5~5.5之间,属于典型低C/N值污水^[15],仅仅依靠原水碳源无法稳定实现生物脱氮,需要辅以外加碳源的方式来强化对氮素的深度去除^[16-17]。

在内回流比为275%、好氧区尾端DO浓度为1.2~1.5 mg/L条件下,通过辅以外加碳源的方式进一步强化氮素指标的可控性,结果如图5所示。

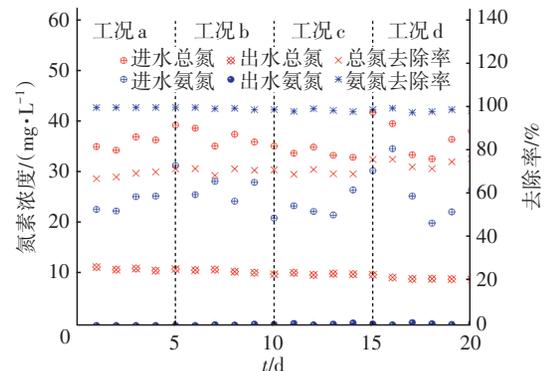


图5 碳源投量对氮素去除效果的影响

Fig.5 Effect of carbon source dosage on nitrogen removal

从图5可以看出,工况a(碳源投加量为400 kg/d)条件下,出水总氮仅能勉强控制在一级A标准范围内,若出现水质、水量冲击,存在出水水质超标风险。工况b(碳源投加量为600 kg/d)和工况c(碳源投加量为800 kg/d)条件下,出水总氮呈现轻微下降的趋势,但浓度仍接近一级A标准限值的2/3,指标可控性仍然不理想。工况d(碳源投加量为1000 kg/d)条件下,出水总氮平均浓度降至9.20 mg/L,出水氨氮的平均浓度为0.38 mg/L,出水氮素指标显著优于一级A排放标准。分析可知,试验所用葡萄糖的COD当量为932 mg/L,以前述工况b下经稳定运行后的出水总氮平均浓度作为背景值,将总氮降至

9.20 mg/L, 下降浓度约为 2 mg/L, 按照目前污水处理厂水量负荷约 67% 计算, 每去除 1 mg/L 总氮需投加的葡萄糖为 11.6 mg/L。按照葡萄糖市场价格约 4 400 元/t 计算, 每处理 1 m³ 污水对成本的贡献仅为 0.11 元, 且对出水指标能实现更加稳健的控制。

外加碳源对 COD 去除效果的影响如图 6 所示。可以看出, 受各工况下碳源投加量的影响, 试验期间进水 COD 波动较大, 但出水 COD 均能稳定维持在 15 mg/L 以下, 去除率高达 94.9%~98.0%, 未受明显影响。说明外加碳源均能被微生物充分利用, 不会对出水水质造成负面影响。

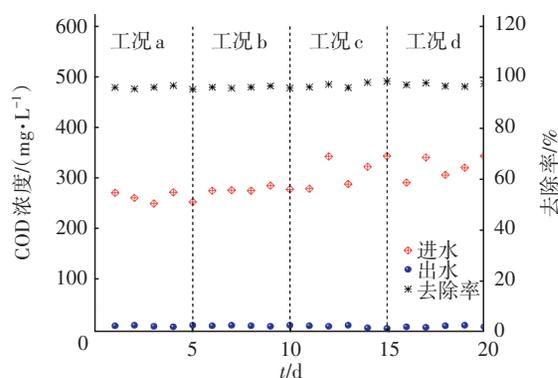


图6 碳源投量对COD去除效果的影响

Fig.6 Effect of carbon source dosage on COD removal

3 结论

① 适当增大内回流比有利于提高总氮去除率, 但内回流比过高会使硝化液携带大量 DO 进入缺氧区, 不利于反硝化反应的进行。降低 DO 浓度有利于去除总氮, 但会抑制好氧区的硝化反应, 氨氮转化受到影响。

② 本试验确定的适宜内回流比为 275%、适宜 DO 为 1.2~1.5 mg/L。在辅以外加碳源的情况下, 出水总氮的平均浓度可降至 9.20 mg/L, 氨氮平均浓度为 0.38 mg/L, 出水氮素指标显著优于一级 A 排放标准。

③ 外加碳源不会对出水 COD 产生明显影响, 说明碳源均能被微生物充分利用。外加碳源对成本的贡献仅为 0.11 元/m³, 且能够更加稳健地控制出水指标, 有效促进了成本与水质的双赢。

参考文献:

[1] SIPLER R E, BAER S E, CONNELLY T L, *et al.* Chemical and photophysiological impact of

terrestrially-derived dissolved organic matter on nitrate uptake in the coastal western Arctic[J]. *Limnology and Oceanography*, 2017, 62(5):1881-1894.

[2] 陈金荣, 王洪云. V型滤池反冲洗跑砂原因分析及解决方法[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(10):42-44.

CHEN Jinrong, WANG Hongyun. Cause analysis and solution for sand loss during V-type filter backwashing[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(10):42-44 (in Chinese).

[3] 何翔. 深度处理技术用于北京某污水处理厂升级改造[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(8):80-84.

HE Xiang. Application of advanced treatment technology in the upgrading project of an existing wastewater treatment plant in Beijing[J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(8):80-84 (in Chinese).

[4] 李子富, 云玉攀, 曾灏, 等. 城市污水处理厂化学强化生物除磷的试验研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(12):3070-3077.

LI Zifu, YUN Yupan, ZENG Hao, *et al.* Experimental study on chemically enhanced biological phosphorus removal for municipal wastewater treatment plant [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(12):3070-3077 (in Chinese).

[5] 谢小明. 污水厂化学强化除磷技术的研究与实践[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(7):92-95.

XIE Xiaoming. Research and practice of chemical phosphorus removal technology in WWTP [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(7):92-95 (in Chinese).

[6] 王逸飞, 吉芳英, 许晓毅, 等. 重庆城镇污水处理厂生物脱氮优化调控措施[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(15):1-6.

WANG Yifei, JI Fangying, XU Xiaoyi, *et al.* Optimization and control measures for biological nitrogen removal in Chongqing urban wastewater treatment plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(15):1-6 (in Chinese).

[7] 刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 等. 微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程[J]. *环境科学*, 2019, 40(2):754-760.

LIU Chun, WANG Congcong, CHEN Xiaoxuan, *et al.* Biological nitrogen removal process in a microbubble-aerated biofilm reactor treating low C/N wastewater[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2):754-760 (in Chinese).

[8] ZENG W, WANG X D, LI B X, *et al.* Nitritation and

- denitrifying phosphorus removal via nitrite pathway from domestic wastewater in a continuous MUCT process [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143:187-195.
- [9] CHEN Y Z, LI B K, YE L, *et al.* The combined effects of COD/N ratio and nitrate recycling ratio on nitrogen and phosphorus removal in anaerobic/anoxic/aerobic (A²O)-biological aerated filter (BAF) systems [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 93 (10) : 235-242.
- [10] PELAZ L, GOMEZ A, LETONA A, *et al.* Nitrogen removal in domestic wastewater: effect of nitrate recycling and COD/N ratio [J]. *Chemosphere*, 2018, 212:8-14.
- [11] 刘晓伟, 谢丹平, 李开明, 等. 溶解氧变化对底泥酶活性及微生物多样性的影响[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(6):6-11.
LIU Xiaowei, XIE Danping, LI Kaiming, *et al.* Effects of variation of DO on the enzyme activity and microbial diversity in sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(6):6-11 (in Chinese).
- [12] 郭耀, 李志华, 李黔花, 等. 消除内回流液中溶解氧对反硝化过程影响的对策[J]. *中国给水排水*, 2020, 36 (1):1-6.
GUO Yao, LI Zhihua, LI Qianhua, *et al.* Countermeasures for eliminating influence of dissolved oxygen in internal reflux liquid on denitrification process [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36 (1) : 1-6 (in Chinese).
- [13] 肖蕾. 人工湿地反硝化外加碳源研究进展[J]. *水生生态学杂志*, 2012, 33(1):139-143.
XIAO Lei. Research advances of adding extra carbon sources to denitrification for constructed wetlands [J]. *Journal of Hydroecology*, 2012, 33 (1) : 139-143 (in Chinese).
- [14] 翟晓峰, 蒋成爱, 吴光学, 等. 以甲醇为碳源生物反硝化过程释放一氧化二氮的试验研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(4):1421-1427.
ZHAI Xiaofeng, JIANG Cheng' ai, WU Guangxue, *et al.* Nitrous oxide emission during denitrification for activated sludge acclimated with methanol as the organic carbon [J]. *Environmental Science*, 2013, 34 (4) : 1421-1427 (in Chinese).
- [15] MA Y, PENG Y Z, WANG X L. Improving nutrient removal of the AAO process by an influent bypass flow by denitrifying phosphorus removal [J]. *Desalination*, 2009, 246(1/3):534-544.
- [16] 杨巧林, 奚小英, 陈娜, 等. 外加碳源对污水厂异常进水时的强化脱氮效果[J]. *中国给水排水*, 2011, 27 (3):106-108.
YANG Qiaolin, XI Xiaoying, CHEN Na, *et al.* Enhanced nitrogen removal efficiency of external carbon source during abnormal influent in municipal wastewater treatment plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(3):106-108 (in Chinese).
- [17] DAI H L, CHEN W L, LU X W. The application of multi-objective optimization method for activated sludge process: a review [J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(2):223-235.

作者简介:李航(1986-),男,重庆綦江人,博士,工程师,主要研究方向为水污染治理技术。

E-mail:lihang0213@163.com

收稿日期:2020-04-05

修回日期:2020-06-13

(编辑:任莹莹)

环境就是民生,青山就是美丽,蓝天也是幸福