

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.24.019

低有机物浓度下的除磷脱氮工艺优化调控研究

周亚梁, 周赞民, 余志达, 李林, 郭俊希
(珠海市城市排水有限公司, 广东 珠海 519000)

摘要: 南方某污水处理厂提标改造后,总氮、总磷的排放限值由原来的20、1 mg/L分别降至15、0.5 mg/L,在雨季,由于进水有机物浓度较低(BOD_5 为50~60 mg/L), BOD_5/TN 值80%概率在4以下波动,导致生物脱氮过程碳源不足,出水TN面临较大的达标压力。该厂通过开展工艺全流程分析,结合研究结果和生产实际,改变工艺运行模式,将改良 A^2/O 氧化沟工艺灵活调整成AO工艺,同时通过及时监测进、出水正磷酸盐浓度变化,科学调整聚合氯化铝投加量,在雨季进水 BOD_5/TN 值为2~3的类似条件下,出水TN浓度降低约36%,总磷稳定控制在0.3 mg/L以下,在确保出水水质稳定达标的同时,节约碳源成本约270万元/a。

关键词: 低有机物浓度; 脱氮除磷; 工艺优化; 全流程分析

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)24-0102-06

Optimization of Phosphorus and Nitrogen Removal Process with Low Organic Pollutant Concentration

ZHOU Ya-liang, ZHOU Zan-min, YU Zhi-da, LI Lin, GUO Jun-xi
(Zhuhai Urban Drainage Co. Ltd., Zhuhai 519000, China)

Abstract: After upgrading, the discharge limits of total nitrogen and phosphorus were reduced from 20 mg/L and 1 mg/L to 15 mg/L and 0.5 mg/L, respectively, in a municipal wastewater treatment plant (WWTP) in South China. In the rainy season, the low influent organic concentration (BOD_5 is 50~60 mg/L) and the fluctuation of BOD_5/TN ratio below 4 in 80% cases result in the lack of carbon source in the process of biological nitrogen removal and the greater pressure of effluent total nitrogen to meet the standard. By whole process analysis according to the research result and practice, the process operation mode is changed from the improved A^2/O oxidation ditch to AO mode flexibly. At the same time, by monitoring influent and effluent orthophosphate concentration timely and adjusting the dosage of PAC reasonably, when the influent BOD_5/TN ratio is at 2~3 analogously, the total effluent nitrogen concentration decreased by about 36%, and the total phosphorus was stably controlled below 0.3 mg/L. The control effect is good and stable, thus the annual carbon source cost is saved by about 2.70 million yuan/a.

Key words: low organic pollutant concentration; nitrogen and phosphorus removal; process optimization; whole process analysis

1 污水厂概况

广东珠海某污水处理厂设计规模为 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,
主体工艺采用改良 A^2/O 氧化沟+转盘滤池,生物池

功能区设计依次为回流污泥反硝化区、厌氧区、缺氧区和好氧区,总水力停留时间(HRT)为17 h,各功能区HRT分别为0.5、1.5、3.5和11.5 h。该厂出水执

行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准和广东省《水污染物排放限值》(DB 44/26—2001)的第二时段一级标准的较严者, TN、TP排放标准分别为15、0.5 mg/L。

2 存在的问题

该厂属于典型的南方污水厂,以2019年为例,全年进水BOD₅可达101 mg/L左右,但存在旱季、雨季进水有机物浓度差别很大的情况。每年雨季,进水BOD₅月平均最低为50~60 mg/L,导致全年进水BOD₅/TN在2.5~5.5之间波动,影响生物脱氮的稳定性。以2019年5月为例,该月进、出水TN平均值分别为19.4、10.2 mg/L,去除率未超过50%,且日出水TN最高为11.6 mg/L,在线瞬时值最高可达13.9 mg/L,存在超标风险,同时出水硝态氮平均为6.97 mg/L,出水硝态氮/TN约为68.4%,说明反硝化效率不高是出水TN较高的主要原因。

根据生物脱氮除磷的原理可知,除磷菌和反硝化菌之间存在着对快速易降解碳源的争夺,这是A²/O工艺本身存在的矛盾^[1]。由于TN的降解只能通过生物途径,所以进水有机物浓度较低时,生物脱氮效率会明显降低,宏观表现为系统出水的硝态氮逐步升高。此时,通过补充外部碳源(乙酸)到缺氧段可以迅速提高反硝化效率,降低硝态氮,进而降低TN,但会增加药剂投加成本。如何经济有效地提高工艺脱氮除磷效率,是该厂面临的一大问题。

3 工艺调控优化

对该厂工艺全流程进行分析,通过对主要污染物沿程浓度变化及功能微生物反应速率监测,在中微观层面对活性污泥处理效率和工艺问题进行精准把脉,可为生产问题的解决和工艺优化提供科学有效的指导。此次分析时间为2020年6月,已进入南方汛期,当月进水COD平均值为145 mg/L, BOD₅为55 mg/L,属于典型的低有机物浓度进水时段。

3.1 污染物浓度沿程变化

3.1.1 COD去除变化特征

COD的沿程变化曲线总体符合一般的A²/O工艺变化规律。在该厂设计中,生物池进水约85%直接进到厌氧池,另有15%平均分配到预反硝化池和缺氧池,属于多点进水设计。由于进水浓度较低,因此COD在生物池中的变化幅度很小,但预反硝化、厌氧、缺氧、好氧区还是有一个较小的递减变化

趋势,平均值分别为31、50、30、22 mg/L,说明随着进水有机污染物在生物池中逐渐混合并推流前进,有机污染物逐步发生降解。

3.1.2 TN去除变化特征

进水TN在预处理段及厌氧段的占比变化不大,而在生物池中,TN主要成分从厌氧池、缺氧池到好氧池,逐步从以氨氮为主变为硝酸盐氮为主,显示出生物系统沿程依次发生了硝化和反硝化作用。

由于进水COD较低,TN在生物降解过程中发生了明显的硝态氮积累,尤其是从缺氧池到好氧池,硝态氮和TN的平均浓度分别为6.99、9.61 mg/L,硝态氮/TN达到了81%。而此时该系统的内回流比为250%~300%,出水硝态氮和缺氧池硝态氮浓度差别也不大,各功能区的DO基本都在工艺控制范围内,缺氧池DO基本在0.3 mg/L以下,MLVSS为1.5~1.8 g/L,pH也基本在6.8~7.5的正常范围内。这初步证明,在当前进水条件下,生物系统的硝化能力基本满足要求,但反硝化能力受到碳源不足的影响。

3.1.3 TP去除变化特征

进水TP为6.32 mg/L,但可溶性总磷(STP)/TP达到10.4%,说明进水TP中接近90%为悬浮性磷。该厂进水TP成分与一般的生活污水不同,经初步分析,与该厂进水中约40%~60%为工业废水有关;同时正磷酸盐浓度在各不同功能区均没有明显变化。结合该厂长期投加传统的除磷药剂(聚合氯化铝,PAC)控制TP的实践可以推断,进水中的正磷酸盐进入生物系统后,与PAC发生化学反应生成沉淀吸附在污泥中,长期使用PAC(投加量100~150 mg/L),改变了聚磷菌的工作环境,厌氧段和好氧段已基本没有磷的生物释放和超量吸收发生,初步推测整个生物系统聚磷菌的数量可能较少。但通过及时分析进、出水中正磷酸盐的含量,Al/P的物质的量投加比按照3~6控制,科学灵活地调整除磷剂投加量,同时将生物池MLSS严格控制在设计浓度(3.5 g/L)左右,可将出水TP稳定控制在0.3 mg/L以下。

3.2 污泥性能分析

从以上主要污染物沿程变化可知,该厂工艺系统的生物脱氮效率一般,除磷效率较好,但主要除磷途径是化学除磷,未发现明显的生物除磷现象。为深入研究分析污泥的脱氮除磷效果,分别测定污泥的硝化、反硝化速率以及厌氧释磷速率,以期从

微观层面掌握污泥的活性情况。

3.2.1 硝化速率

从该厂生产数据看,2019年—2020年月平均进水氨氮为8.5 mg/L左右,出水氨氮基本在0.5 mg/L以下,可以稳定达标。但进水TN或氨氮一旦有异常升高波动情况,出水氨氮很快就会上升,甚至有超标风险,证明该厂生物系统的硝化效率其实并不高。由于生物池MLSS为4.0 g/L左右,在前期硝化速率测试中,试验数据跳动较大,进行线性拟合后的 R^2 值较低,为保证试验中硝态氮浓度变化的稳定性和规律性,提高试验数据线性拟合度,在硝化速率测定前,对好氧段污泥进行适当浓缩;同时为准确掌握系统污泥的硝化性能,对硝化速率进行了两次测试。

具体试验结果分别见图1、表1。

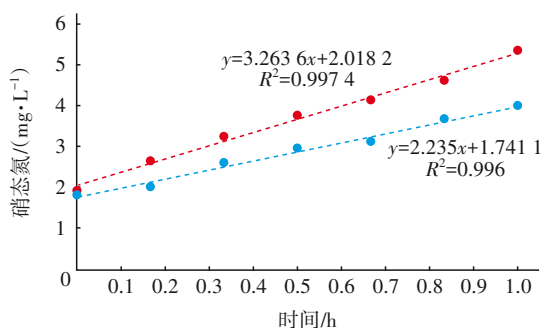


图1 两次污泥硝化速率测试结果对比

Fig.1 Comparison of two test results of sludge nitrification ratio

表1 两次污泥硝化速率测试的参数

Tab.1 Parameters of two sludge nitrification rate test

项目	斜率	硝化速率/ ($\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{h}^{-1}$)	反应时 间/min	MLVSS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	MLSS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	MLVSS/ MLSS
第一次	2.235	0.424	60	5 275	10 785	0.49
第二次	3.263	0.428	60	7 622	13 868	0.55

由试验结果可知,两次测定污泥的硝化速率分别为0.424、0.428 $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$,而在20~30℃的常温条件下,正常污水厂的污泥硝化速率为4~6 $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ ^[2],相比之下,该厂的污泥硝化速率明显偏低。根据测定的实际硝化速率,结合生物池平均MLVSS(1.952 g/L)以及好氧段的水力停留时间(11.5 h),经核算后,该厂好氧段实际可去除9.56 mg/L左右的氨氮。

根据硝化反应原理可知,影响污泥硝化速率的主要因素有溶解氧、pH、营养物质、水温、SRT、有毒物质等。结合生产实际可知,该厂进水pH长期在6.4~7.2之间波动,因硝化菌对pH变化较敏感,最适宜的pH为8.0~8.4。有研究表明^[3-4],当pH<6.6时,短程硝化反应受到明显抑制。故初步推测,该厂的污泥硝化速率不高可能是进水pH长期偏低所致。

3.2.2 反硝化速率

反硝化速率测试结果见图2、表2。

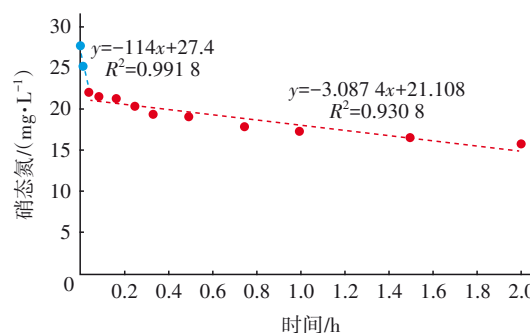


图2 污泥反硝化速率测试结果

Fig.2 Test results of sludge denitrification rate

表2 反硝化速率测试参数

Tab.2 Parameters of denitrification rate test

阶段	斜率	反硝化速率/ ($\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{h}^{-1}$)	反应时 间/min	MLVSS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	MLSS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	MLVSS/ MLSS
一	114	3.640	120	31 320	68 780	0.46
二	3.087	0.099	120	31 320	68 780	0.46

根据分析结果可知,该厂反硝化速率分两个阶段,第一阶段利用进水中的易降解碳源,反硝化速率为3.640 $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$,第二阶段利用剩余碳源,反硝化速率下降明显。一般性能良好的活性污泥的反硝化速率为5~10 $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 。据此可知,该厂污泥反硝化性能不算差,经核算后生物池可降解21.3 mg/L左右的硝态氮,完全满足20~25 mg/L的进水TN去除要求。需注意的是,在反硝化速率测试中碳源为瞬时进水中碳源,在潜力试验中,加入1 g 醋酸钠作为碳源,试验结果见表3和图3。另外,该厂污泥的MLVSS占比较低,可能与进水SS长期较高(200~300 mg/L),但进水VSS/SS在5%~15%之间波动,有机成分占比较低有关。

根据反硝化潜力试验结果可知,污泥的反硝化性能在提供快速易降解碳源(乙酸钠等)后明显提

高,第一阶段的反硝化速率达到 16.231 mgNO₃⁻-N/(gVSS·h),与上述反硝化速率第一阶段相比,升幅很大,证明制约该厂反硝化效率的主要因素为碳源。

表 3 反硝化潜力试验参数

Tab.3 Parameters of sludge denitrification potential test						
阶段	斜率	反硝化速率/(mgNO ₃ ⁻ -N·g ⁻¹ VSS·h ⁻¹)	反应时间/min	MLVSS/(mg·L ⁻¹)	MLSS/(mg·L ⁻¹)	MLVSS/MLSS
一	76.286	16.231	120	4 700	10 356	0.45
二	3.610 6	0.768	120	4 700	10 356	0.45

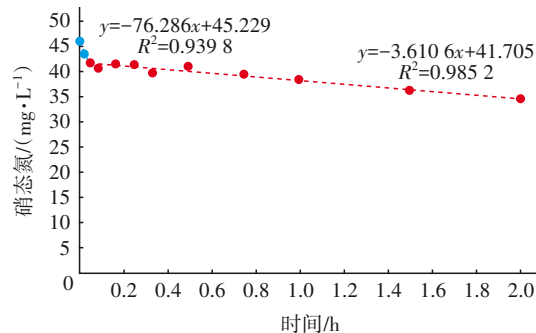


图 3 污泥反硝化潜力测试结果

Fig.3 Results of sludge denitrification potential test

3.2.3 厌氧释磷速率

厌氧释磷速率和释磷潜力测试结果分别见图 4、表 4。

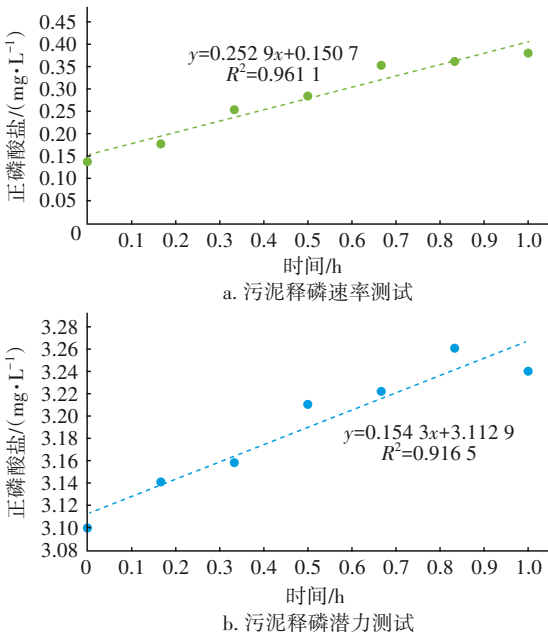


图 4 污泥释磷速率和释磷潜力测试结果

Fig.4 Test results of phosphorus release rate and phosphorus release potential of sludge

表 4 释磷速率试验参数

Tab.4 Parameters of sludge phosphorus release rate test						
项目	斜率	释磷速率(潜力)/(mgPO ₄ ³⁻ -P·g ⁻¹ VSS·h ⁻¹)	反应时间/min	MLVSS/(mg·L ⁻¹)	MLSS/(mg·L ⁻¹)	MLVSS/MLSS
释磷速率	0.252 9	0.023	60	10 894	22 580	0.48
释磷潜力	0.154 3	0.029	60	5 307	10 753	0.49

上述两次试验过程中污泥均进行了适当浓缩,释磷速率测试的碳源仍为瞬时进水,释磷潜力测试碳源为乙酸钠。两次试验的释磷速率分别为 0.023、0.029 mgPO₄³⁻-P/(gVSS·h),一般正常情况下的释磷速率为 5~10 mgPO₄³⁻-P/(gVSS·h)。由此可知,该厂释磷速率处于极低的水平,同时碳源也不是影响释磷的主要因素。

3.3 脱氮除磷工艺优化

根据以上试验结果,该厂目前生物系统虽然基本满足当前进水条件下的 TN、氨氮去除要求,但污泥硝化速率较低,反硝化速率基本接近正常,由于碳源不足的影响,总体生物脱氮效率并不高,同时生物除磷效率较低,对 TP 的去除贡献小,主要依靠投加化学除磷药剂进行控制。

经过监测分析,该厂进水的正磷酸盐/TP 长期在 7%~16% 之间波动,平均为 12% 左右,进水正磷酸盐年平均值为 1.2~2 mg/L,按照 Al/P 的物质的量之比约 4.5 控制 PAC 投加量,即可将出水正磷酸盐基本控制在 0.13 mg/L 以下,进而保证出水 TP 长期稳定在 0.3 mg/L 以下。由于该系统几乎没有生物除磷,而目前主流的除磷药剂市场价格平稳,化学除磷在工艺调节和成本管理上完全可控。但在碳源相对不足时,如果投加外部碳源(乙酸和乙酸钠等),由于外部碳源市场价格长期普遍很高,势必显著提高处理成本。因此如何科学高效地分配利用进水中的本体碳源以提高系统的反硝化效率将是工艺调控的重点,尤其是在当前的设计进水分配下,如何改善厌氧池的反硝化作用,将是进一步提高生物脱氮效率的关键。

为此,从生物池中任选一组,对缺氧池和二沉池出水的硝态氮以及 TN 进行分析,结果见图 5。在正常工艺控制下,二沉池和缺氧池出水的硝态氮非常接近,且硝态氮在出水 TN 中的占比约 70%,此时碳源不足应是影响反硝化效率的唯一因素。

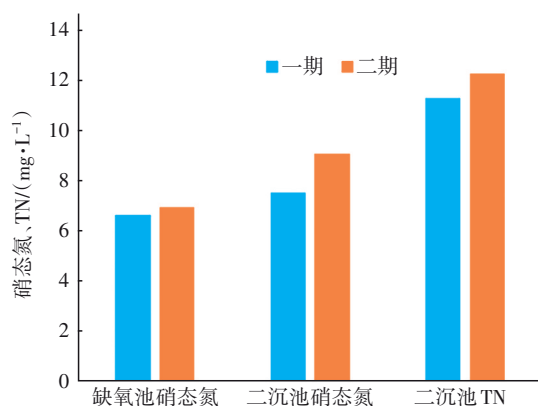


图5 缺氧池和二沉池硝态氮浓度对比

Fig.5 Comparison of nitrate in anoxic and secondary sedimentation tanks

为验证这一推论,分别取该厂一、二期缺氧池末端混合液进行小试,在完全模拟缺氧池环境下,继续运行 90 min,观察硝态氮变化,同时在 90 min 时添加约 15% 厌氧池上清液,再运行 60 min 后,观察硝态氮变化,结果见图 6。由图 6 可知,90 min 时硝态氮基本无变化,证明设计反硝化池容是足够的,而 150 min 后硝态氮分别降低了 32% 和 25%,证明此时外部碳源的加入显著促进了反硝化。

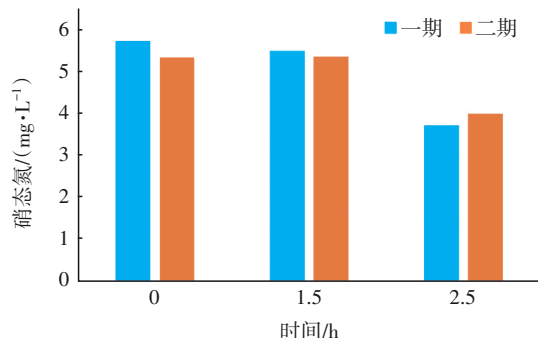


图6 一、二期缺氧池增加进水后的硝态氮变化

Fig.6 Change of nitrate in anoxic tank by adding influent

由于生物池来水主要进入厌氧池,根据以上试验结果,如果将富含硝态氮的外回流混合液尽可能多地调至厌氧池,理论上可以提高该厂进水碳源利用率和脱氮效率。为此,将外回流至缺氧池的阀门关闭,同时提高外回流比至 150%,由于预反硝化池的水力停留时间很短(0.5 h),此时大量含有硝态氮的混合液会很快进入厌氧池(水力停留时间为 1.5 h)。

图 7 截取了工艺优化调整前、后出水 TN 在线仪表数值,红线对应工艺调整时间点,此时正值 7 月底 8 月初,属于典型的南方雨季时节,进水 BOD₅/TN 值

在 80% 概率以上时段为 4 以下,调整期间进水 TN 稳定保持在 20~24 mg/L。但从图 7 可以明显发现从工艺调整点开始,在进水条件基本一致而未增加外部碳源的情况下,出水瞬时 TN 很快从 11~13 mg/L 稳步降到 10 mg/L 以下,出水 TN 平均值从调整前的 11.8 mg/L 降至 7.55 mg/L,降低约 36%,削减绝对值为 4.25 mg/L,按处理水量为 8×10⁴ m³/d 计算,每年需投加碳源(按乙酸计)7 个月,乙酸 BOD₅ 转化率为 60%,乙酸单价按照当年市价 8 000 元/t 计,则节约碳源费用约 273 万元/a。

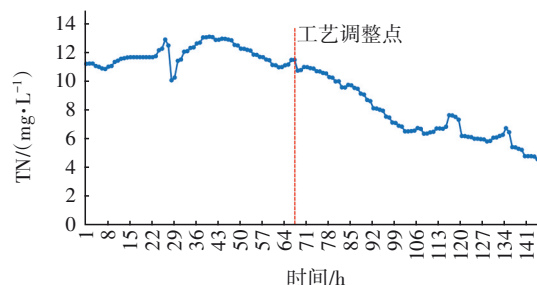


图7 工艺优化调控前、后的 TN 实时变化曲线

Fig.7 Change curve of total nitrogen in effluent before and after process optimization

截至当前,在保持该工艺运行模式下,该厂出水在线 TN 实时监测值从未超过 10 mg/L,基本维持在 8 mg/L 以下,证明这种运行模式下的脱氮效果比较好。从工艺控制角度可以认为已由原来的改良 A²/O 调整为缺氧好氧(AO)工艺模式。

同时,为进一步分析工艺优化前后的硝态氮沿程变化,对调整前后二期生物池各段硝态氮变化依次采样分析,硝态氮的具体变化见图 8。

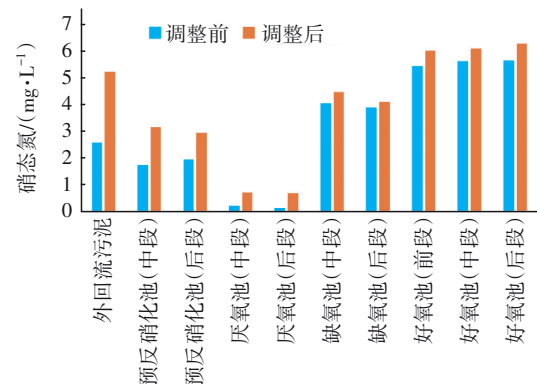


图8 工艺优化后的生物池硝态氮沿程变化

Fig.8 Nitrate variation curve in biological tank after process optimization

根据图 8 可知,从预反硝化池到厌氧池,系统确

实发生了明显的反硝化脱氮反应,且在工艺调整后,厌氧池硝态氮比调整前明显升高,证明此时的厌氧池发生了较充分的反硝化反应,而缺氧池和外回流以及好氧末端的污泥硝态氮浓度基本接近,说明此时的缺氧池反硝化效能基本达到极限,也再次证明碳源对反硝化的重要性。

4 结论

该南方污水处理厂通过开展全流程分析,对工艺系统脱氮除磷效率问题进行精准把脉,并借此指导工艺优化调控,在实际运行中进一步提高外回流比,充分挖掘提升厌氧池的反硝化功能和效率,在保持较高内外回流比的同时,灵活调整工艺运行模式,将缺氧反硝化的停留时间从设计的4 h提高至5.5 h,在不增加外部碳源的情况下,充分高效地利用进水中的内部碳源进行反硝化脱氮,取得了较好的处理效果。传统的生物脱氮是污水厂目前最主要的除氮途径,而碳源是制约生物脱氮效率的主要因素,所以优先将进水中的碳源用于脱氮是一种比较科学务实的工艺选择。

由于目前市场上的外部碳源(乙酸和乙酸钠等)的单价普遍是除磷药剂单价的10倍以上,所以投加外部碳源是当前污水厂处理成本居高不下的主要原因之一。目前改良A²/O工艺在污水厂使用普遍,而南方地区污水厂又大多面临雨季系统碳源相对不足的问题,根据该厂的研究,通过灵活调控工艺,在生产运行中优先选择化学除磷,充分挖掘和提高内部碳源在当前工艺生物脱氮上的利用效率,在工艺管理和成本控制上具有明显的优势,可为其他类似污水厂的工艺优化提供参考。

参考文献:

[1] 杨敏,孙永利,郑兴灿,等. 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.

YANG Min, SUN Yongli, ZHENG Xingcan, *et al.* Denitrification efficiency and techno-economic analysis of different exotic additional carbon source [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2010, 36 (11) : 125-128 (in Chinese).

[2] 游佳,吴金香,郑兴灿. A²/O型氧化沟工艺中硝化速率的变化特征研究[J]. 中国给水排水,2011,27(19):75-77.

YOU Jia, WU Jinxiang, ZHENG Xingcan. Study on variation characteristic of nitrification rate of activated sludge in A²/O type oxidation ditch process [J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27 (19) : 75-77 (in Chinese).

[3] 谢新立,王欣. 短程硝化反硝化生物脱氮的影响因素分析[J]. 工业用水与废水,2011,42(2):11-13, 50.

XIE Xinli, WANG Xin. Analysis of influencing factors of shortcut nitrification-denitrification biological nitrogen removal technique [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2011, 42(2): 11-13, 50(in Chinese).

[4] 彭永臻,李璐凯,李夕耀,等. 不同pH值及碱性物质对短程硝化的影响[J]. 北京工业大学学报,2017,43(10):1554-1562.

PENG Yongzhen, LI Lukai, LI Xiyao, *et al.* Influence of pH and alkaline substances on shortcut nitrification [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2017, 43 (10) :1554-1562(in Chinese).

作者简介:周亚梁(1986-),男,河南南阳人,硕士,环保工程师,主要研究方向为污水处理运行管理和工艺优化。

E-mail:272490896@qq.com

收稿日期:2021-12-15

修回日期:2022-06-24

(编辑:衣春敏)