

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.20.021

超高浓度总氮废水生物脱氮工艺运行实例

贺 阳, 袁玉亮, 王进峰, 康诗宇
(上海东振环保工程技术有限公司, 上海 201203)

摘 要: 某冷轧不锈钢企业的混酸废水处理工程采用的 IBR 反硝化工艺具有沉淀池前置、高比例污泥回流等特点,污泥浓度(MLVSS)能维持在 10 000 mg/L 以上,缺氧段的污泥负荷为 10 ~ 30 mgTN/(gMLVSS · d),能将废水总氮(硝态氮占比 $\geq 98\%$)从 400 ~ 1 200 mg/L 降至 15 mg/L 以下,一步实现达标排放,总氮去除率 $\geq 99.0\%$ 。实际处理超高浓度总氮废水时,诸如甲醇投加方式以及系统 ORP、DO 等情况,与处理低浓度总氮废水时有明显差异;在进行超高浓度废水工艺设计时,还应考虑生化放热对系统的影响。该工艺仍存在结垢、短流、翻泥等不足,可以通过加强运行管理来弥补,以确保稳定达标排放。

关键词: 高浓度总氮; 不锈钢混酸废水; IBR 工艺; 生物脱氮

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)20-0116-05

An Operation Case of Biological Denitrification Process for Ultra-high Total Nitrogen Wastewater

HE Yang, YUAN Yu-liang, WANG Jin-feng, KANG Shi-yu
(Shanghai Dongzhen Environment Protection Engineering Co. Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: The IBR denitrification process used in the mixed acid wastewater treatment project of a cold rolling stainless steel factory has the characteristics of pre-sedimentation tank and high sludge return rate. The MLVSS was maintained above 10 000 mg/L, and the total nitrogen load of sludge in the anoxic section was 10 ~ 30 mgTN/(gMLVSS · d). It could reduce the total nitrogen of wastewater (nitrate nitrogen ratio $\geq 98\%$) from 400 ~ 1 200 mg/L to less than 15 mg/L, which achieved discharge standard in one step, and the total nitrogen removal rate was $\geq 99.0\%$. There were obvious differences between the processing of ultra-high nitrogen wastewater and low concentration nitrogen wastewater, such as methanol dosing mode, ORP and DO in the system. The effect of biochemical exothermic should also be considered in the process design. There were still some shortcomings in the process, such as scaling, short flow, sludge turning, etc., which could be mitigated by operation management to guarantee that the standard discharge.

Key words: high concentration of total nitrogen; stainless steel mixed acid wastewater; integrative biological reactor (IBR); biological denitrification process

1 概况

某冷轧不锈钢企业不锈钢钢板的混酸酸洗药剂采用硝酸、氢氟酸,排放的混酸废水经中和、石灰除氟后,总氮浓度最高可达 2 000 mg/L(硝态氮占

比 $\geq 98\%$),属于超高浓度总氮废水,考虑采用反硝化工艺进行生物脱氮后达标排放。

该生物脱氮系统设计处理规模为 80 m³/h,已稳定运行 3 年,出水水质满足《钢铁工业水污染物

排放标准》(GB 13456—2012)的表 2 排放限值。生物脱氮系统设计进、出水水质见表 1。

表 1 生物脱氮系统设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality of biological denitrification system

项目	pH 值	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3 - \text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{F}^- /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
进水	6~10	1 500	50	70	25	0.5	10
出水	6~9	15	70	30	5	0.5	10

该生物脱氮系统采用新型 IBR 反硝化工艺^[1],沉淀池前置,工艺流程见图 1。好氧泥水混合液经气提回流至沉淀池,上清液外排,污泥重力沉降并下滑进入缺氧池,实现污泥回流。该工艺具有如下优点^[2]:①污泥回流输送机械破坏程度小,污泥浓度(MLVSS)可维持在较高水平;②回流比调节灵活,最大可达 15;③能耗低,机械设备少,占地面积小。

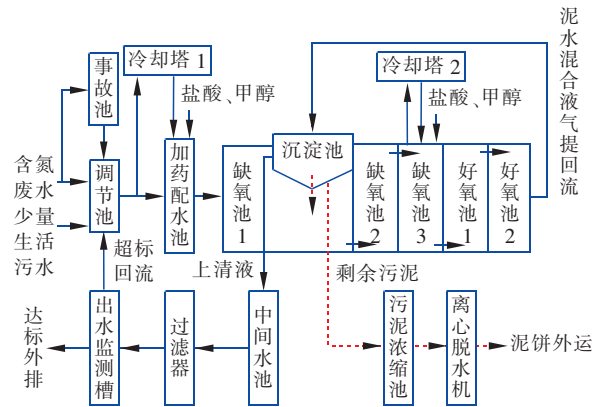


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

2 主要工艺单元设计

① 事故池

1 座,容积 1 200 m^3 ,有效水力停留时间(HRT)为 13 h,配提升泵 2 台(1 用 1 备,流量 20 m^3/h)。

② 调节池

1 座,容积 1 500 m^3 ,有效 HRT = 16.5 h,配设双曲面搅拌机 2 台(功率 7.5 kW),提升泵 2 台(1 用 1 备,流量 100 m^3/h),泵后设气动调节阀,可按需调节进水流量。

③ 加药配水池

1 座,容积 18 m^3 ,有效 HRT = 10 min,配设立式搅拌机 1 台,冷却塔 1 座($\Delta T = 10\text{ }^\circ\text{C}$),进水水温 $\geq 30\text{ }^\circ\text{C}$ 时开启冷却塔,投加盐酸调节 pH 值为 3~4,根据进水总氮投加甲醇。

④ IBR 池

1 座,容积 7 000 m^3 ,有效 HRT = 75 h,分为 A/B

两个系列;各池有效 HRT 见表 2。

表 2 IBR 池内部各分区有效 HRT

Tab. 2 Effective HRT for internal partition of IBR h

项目	缺氧 1	缺氧 2	缺氧 3	好氧 1	好氧 2	沉淀
HRT	15	15	15	15	5	10

沉淀池表面负荷为 0.6 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;每格缺氧池配设双曲面搅拌机 1 台(功率 7.5 kW),共 8 台,好氧池设穿孔曝气管;另配置冷却塔 2 座($\Delta T = 10\text{ }^\circ\text{C}$),鼓风机 3 台(风量 15 m^3/min ,风压 78.4 kPa,功率 37 kW),污泥气提装置 2 套,剩余污泥泵 2 台(1 用 1 备,流量 20 m^3/h)。

缺氧池 3 设甲醇、盐酸投加点,按需投加。

⑤ 中间水池

1 座,容积 108 m^3 ,有效 HRT = 1.0 h,配备提升泵 2 台(1 用 1 备,流量 100 m^3/h)。

⑥ 过滤器

2 套,单套处理能力 55 m^3/h ,滤速 10 m/h 。采用连续洗砂方式,洗砂回流水送至加药配水池。

⑦ 出水监测槽

1 座,容积 10 m^3 。

⑧ 污泥浓缩池

1 座,容积 300 m^3 ,设污泥浓缩机 1 台($\varnothing 7.0\text{ m}$)。

⑨ 离心脱水机

1 台,湿泥处理量 10 m^3/h ,设进泥螺杆泵 2 台(1 用 1 备,流量 10 m^3/h),泥斗 1 套(容积 20 m^3)。

3 运行控制及运行参数

3.1 进水总氮变化规律

虽然设置了调节池、事故池,实际运行中系统进水(即调节池出水)的总氮浓度波动仍然较大,并呈现超高、一般两种明显的浓度区间。超高浓度为 800~1 200 mg/L ,一般浓度为 400~800 mg/L 。这与生产线废酸排往废水站或酸再生站相对应。

3.2 精细化控制

为了精准控制甲醇的投加量,保证出水总氮稳

定达标,对调节池出水4 h化验一次(6次/d)。根据化验数据,严格控制进水总氮,调整各项运行参数,具体见表3。

表3 运行操作控制

Tab.3 Operation control

工况	系统进水 TN/ (mg·L ⁻¹)	进水流量/(m ³ ·h ⁻¹)	加药配水池 pH 值	回流比	排泥量/(t·d ⁻¹)
1	275~450	80	3.4~4.4	3.5	10
2	451~650	80	3.2~4.2	3.5	13.5
3	651~800	80	3~4	3.5	20
4	801~925	70	2.9~3.9	4.3	20
5	926~1 100	60	2.8~3.8	5	20
6	1 101~1 300	50	2.7~3.7	6	20
7	1 301~1 500	40	2.5~3.5	7.5	20
8	801~925	80	2.9~3.9	4.3	23
9	926~1 100	80	2.8~3.8	5	27
10	1 101~1 300	80	2.7~3.7	6	33
11	1 301~1 500	80	2.5~3.5	7.5	40

注: 日常操作中优先采用工况1~7,当调节池超高液位时才考虑采用工况8~11。

其中甲醇投加量按下式计算:

$$N_1 = X_n \cdot Q_n / 1\ 000 \quad (1)$$

$$N_2 = \frac{X_n - X_{n-1}}{2} \cdot \frac{Q_{n-1}}{1\ 000} \quad (2)$$

$$Z = a(N_1 + N_2) / 240B\rho \quad (3)$$

式中: N_1 为4 h进水总氮量,kg; N_2 为进水总氮浓度波动补偿量,kg; n 为4 h时间段序列数; X 为进水总氮浓度,mg/L; Q 为4 h进水量,m³; Z 为甲醇投加量,L/min; a 为甲醇投加系数,一般取2.47 kg/kgTN; B 为甲醇质量分数,%; ρ 为甲醇密度,kg/L。

运行中发现,甲醇投加系数宜取2.5~3.0,高于3.0时出水COD易超标;低于2.5时对出水总氮去除效果暂无影响,但是污泥容易老化,出水氨氮上升;低于2.2时出水各项水质迅速恶化。当缺氧池3总氮超过阈值(12 mg/L)时,可按加药配水池投加甲醇量的5%~20%适量补充甲醇,8 h内总氮可迅速降至5 mg/L以下。当缺氧池3内pH值 ≥ 7.8 时,需适量投加盐酸,防止碱度过高抑制反硝化效果。

3.3 主要指标检测数据变化

① 氧化还原电位(ORP)

本系统在缺氧池1、缺氧池2设置了ORP在线仪,缺氧池1的ORP一般为-420~-150 mV,缺氧

池2的ORP一般为-200~0 mV。ORP能反映反硝化的剧烈程度,在水量一定的情况下,进水总氮浓度越高,缺氧池内ORP越低。但是当进水总氮过高,硝态氮在缺氧池内不能充分降解时,ORP亦会上升,这时并不能说明系统恶化,稳定运行一段时间后数据会自行恢复。

以2019年11月数据为例(见图2),当月系统进水总氮浓度高,调节池超高液位,根据规定按工况9调整操作;当进水总氮浓度突增时,缺氧池1的ORP明显上升,缺氧池2的ORP同步下降,反硝化主场所发生了扩大后移。

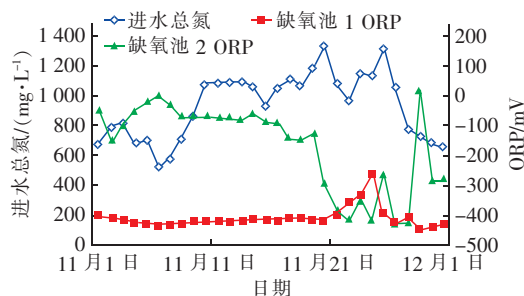


图2 2019年11月的进水总氮和ORP数据

Fig.2 Influent TN concentration and ORP in November 2019

② 溶解氧(DO)

本系统中所谓的缺氧池,并不是严格意义的“缺氧”,所有缺氧池的DO普遍在2~3 mg/L,随流程略有降低。好氧末端溶解氧一般为3~5 mg/L,气提回流比越大缺氧池溶解氧越高,偶尔高至4~5 mg/L时反硝化也不受影响,但是这种情况持续时间短,因为风机的充氧能力有限,大比例回流时好氧末端溶解氧也会迅速下降。

分析主要原因可能是:a.硝态氮浓度高,传质推动力大,反硝化菌更多优先利用硝态氮中的氧进行呼吸;b.虽然液相中DO>0.5 mg/L,但是氧传质受阻,污泥絮体内部DO很低,不足以抑制反硝化的进行。

③ 水温

高浓度总氮废水反硝化反应会释放大量的热,使得废水温度明显上升。反硝化反应热效应为35 625 kJ/kgNO₃⁻(以N计)^[3],本系统按设计水量80 m³/h、平均进水总氮700 mg/L、出水总氮5 mg/L计算,仅反硝化反应放热,就可以贡献550 kW,使整个生化池水温上升5.9℃;这也与系统未开冷却塔

时实测温升 5~8℃基本一致(见图3)。

夏季来水水温高达 30~35℃,加上环境温度高、散热差,生化池内水温很容易超过 40℃,抑制微生物的生长,因此设置冷却塔十分必要。需要特别指出的是,常有人认为风机热风是导致水温上升的主要原因,实际情况是本系统风机的运行功率仅 74 kW,对温升的贡献率低于 10%。

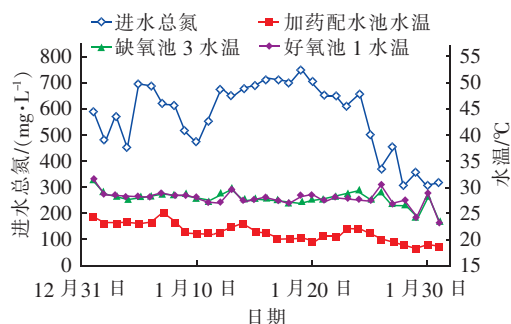


图3 2020年1月末未开冷却塔时的水温数据

Fig. 3 Water temperature during cooling tower closed in January 2020

④ 污泥浓度及污泥负荷

经石灰除氟后,废水未经去除硬度便送至生物脱氮系统。经测量,废水的钙硬度基本与总氮浓度呈线性正相关,比例约(1~1.3):1,这使得反硝化产生的碱度(总氮浓度的 3.57 倍)过剩,几乎全部的钙硬度将转化为碳酸钙留存在生物脱氮系统;污泥中存在大量惰性物质,MLVSS/MLSS 仅为 0.25~0.35;但是由于沉淀池污泥下滑快无堆积、钙泥的助沉,以及气提对回流污泥絮体破坏小,生化池 MLSS 一般可高达 40 000 mg/L, MLVSS 一般在 10 000 mg/L 以上。

2020年1月—3月缺氧池污泥浓度及总氮负荷变化见图4。

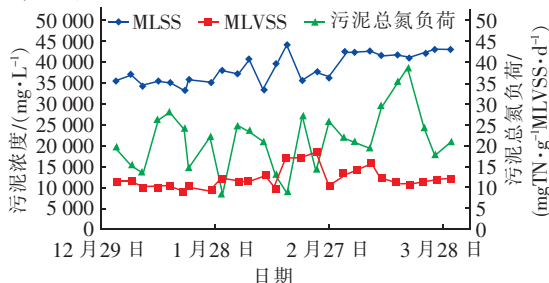


图4 2020年1月—3月缺氧池污泥浓度及污泥总氮负荷

Fig. 4 Sludge concentration and total nitrogen load in anoxic tank from January to March 2020

从图4可以看出,该生物脱氮系统整个缺氧段的污泥负荷多为 10~30 mgTN/(gMLVSS·d),得益于 IBR 工艺 MLVSS 高的特点,其污泥总氮负荷并不比一般反硝化工艺[≤30 mg/(gMLSS·d)]高。根据各级缺氧池出水化验数据,缺氧池 1 是主要的反硝化场所,总氮去除率一般在 80% 以上。

3.4 系统出水总氮变化

系统出水总氮变化见图5。

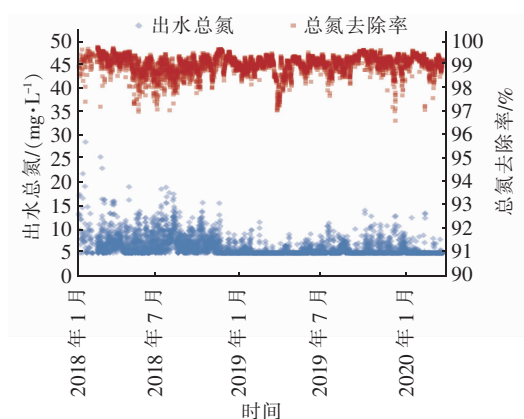


图5 出水总氮浓度及总氮去除率

Fig. 5 Total nitrogen concentration of effluent and the total nitrogen removal rate

当出水总氮 ≤5 mg/L,在数据记录时皆以 5 mg/L 计,因此实际总氮去除率部分高于图5中所列数据。总体来说,该生物脱氮系统自投运以来,出水水质稳定,总氮去除率一般在 99.0% 以上。截至 2020年5月20日,出水水质化验次数总计约 4 700 次,其中总氮 ≤5 mg/L 达 2 400 余次,占 51.1%;总氮为 5.1~12 mg/L 共计 2 200 余次,占 46.8%。而近半年总氮 ≤12 mg/L 的次数占同时段总化验次数的 99.5%。

系统设有超标回流机制,能确保全厂总排口总氮 ≤15 mg/L 达标排放。

4 工艺不足及应对措施

4.1 进水钙硬度高,极易结垢

受前段除氟工艺的影响,系统进水钙硬度高而极易结垢,生物脱氮系统同时也成为除硬系统,如此极易出现如下问题:①水下设备、管道结垢严重,停止曝气 2 h 穿孔曝气管就可能堵塞;②生化池角落易积泥并固化,减少了有效池容;③后续过滤器的滤砂结垢,严重时呈黄豆大小,过滤效果直线下降;④池内仪表探头结垢严重,测量数据出现偏差。

应对措施:①加大盐酸投加量,增设盐酸投加

点,控制池内 pH 值 ≤ 7.8 ;②排泥管、曝气管接入压缩空气,定期冲扫;③定期利用移动式潜污泵,对生化池角落的积泥进行清理。

优化建议:可考虑在生化系统前增设除硬设施,并将 IBR 出水回流至除硬设施,充分利用反硝化碱度,少加甚至不加碳酸钠等除硬药剂。

不过由于碳酸钙的存在,增加了污泥密度,使得 IBR 沉淀池的沉降效果较好,省去了原设计在回流污泥中投加的 PAM;若减少生化系统内的碳酸钙,是否会影响其维持目前的高污泥浓度,仍待研究。

4.2 气提气量不足,混合液回流量不能进一步提高

提高混合液回流量,可以提高缺氧池的污泥浓度,使得系统更耐负荷冲击,总氮去除效果更好更稳定,因此调节气提回流比是一项重要的操作。

目前气提回流装置与好氧池曝气系统共用同一气源。在气提进气口与好氧池曝气器水深相同的情况下,气提的供气手阀开度从 45° 调至 90° ,其气量几乎不变,混合液回流量最大维持在约 $150\text{ m}^3/\text{h}$ 。

应对措施:①减少进水量,提高回流比是首选;②开启备用风机,增加供风量(但会增加电耗和甲醇耗量)。

优化建议:气提回流装置采用独立气源,并能够任意调节气量(采用变频低压风机或压缩空气减压后供气)。

4.3 沉淀池出现短流、翻泥

由于 IBR 的沉淀池前置,当出现如下情况时:①瞬时进水水量过大;②气提回流量偏小(调小或临时关闭气提供气);③缺氧池1至缺氧池2的底部管道结垢堵塞等,有可能导致沉淀池液位低于缺氧池1而出现短流,甚至大量翻泥。

由于正常运行时,IBR 沉淀池液面仅比缺氧池1高出约 0.1 m ,设置液位监控等措施难以起效,因此只有加强管理和巡检,才能避免人为误操作,及时发现短流、翻泥情况的发生。

5 结论

① IBR 反硝化工艺具有沉淀池前置、高比例污泥回流等工艺特征,MLVSS 维持在 $10\,000\text{ mg/L}$ 以上,缺氧段的污泥负荷为 $10\sim 30\text{ mgTN}/(\text{gMLVSS}\cdot\text{d})$,能将废水总氮(硝态氮占比 $\geq 98\%$)从 $400\sim 1\,200\text{ mg/L}$ 降至 15 mg/L 以下,一步实现达标排放,总氮去除率 $\geq 99.0\%$ 。

② 处理超高浓度总氮废水时,诸如甲醇投加方式,系统 ORP、DO 等情况,与处理低浓度总氮废水时有明显差异;由于系统进水总氮浓度波动大,需要实时监控进水总氮量,并对应调整甲醇的投加量,投加系数宜取 $2.5\sim 3.0\text{ kg 甲醇/kgTN}$;运行发现缺氧池 ORP 可低至 -420 mV ,且 DO 为 $2\sim 3\text{ mg/L}$,但并不影响反硝化的正常进行。

③ 在超高浓度总氮废水工艺设计时,还应考虑生化放热对系统的影响;反硝化反应放热会引起生化系统水温上升 $5\sim 8\text{ }^\circ\text{C}$,夏季需考虑冷却措施。

④ 该工艺仍存在结垢、短流、翻泥等不足,可通过强化运行管理进行弥补,确保达标排放。

参考文献:

- [1] 李晓玲,韩勇涛,裘碧英,等. IBR 反应器的废水处理一体化设备及处理工艺:CN106315969A[P]. 2017-01-11.
LI Xiaoling, HAN Yongtao, QIU Biying, et al. Integrated Equipment and Process of Wastewater Treatment in IBR Reactor: CN106315969A [P]. 2017-01-11 (in Chinese).
- [2] 陈希飞,胡明龙,常定明,等. 一体化生物反应器 (IBR) 工艺处理高浓度总氮废水的中试[J]. 净水技术,2017,36(6):76-80,112.
CHEN Xifei, HU Minglong, CHANG Dingming, et al. Pilot test of integral bio-reactor (IBR) process for wastewater treatment of high concentration of total nitrogen [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(6):76-80,112 (in Chinese).
- [3] 杜昱,李昕,岳峥,等. 高浓度废水处理冷却系统的热平衡计算[J]. 中国给水排水,2013,29(2):82-86.
DU Yu, LI Xin, YUE Zheng, et al. Heat balance calculation of high-concentration wastewater treatment system [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(2):82-86 (in Chinese).

作者简介:贺阳(1988-),男,四川安岳人,大学本科,注册环保工程师、注册公用设备(给排水)工程师,主要从事环保工程设计管理工作。

E-mail:shdepe_hey@163.com

收稿日期:2020-06-03

修回日期:2020-06-24

(编辑:衣春敏)