

引用格式:潘萌,姚大伟,陈畅. 再生水脱氮工艺中碳源投加的优化研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(4): 8-13.

PAN Meng, YAO DaWei, CHEN Chang. Optimization of methanol addition in the denitrification process in a water reclamation plant[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(4):8-13.

再生水脱氮工艺中碳源投加的优化研究

潘 萌^{1,2} 姚大伟¹ 陈 畅^{2*}

(1. 北京北排水环境发展有限公司, 北京 110101; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 对某再生水厂两级生物滤池脱氮工艺的甲醇投加量进行优化,在2年的实际监测数据基础上,采用线性分析拟合得到甲醇投加量与进/出水总氮质量浓度、水处理量、日均温度等因素的相关方程,为一线工人确定精准投加甲醇量提供了便捷的操作指导。实际运行1年后,出水指标全部合格,甲醇-总氮去除比达4.16。采用以上优化措施降低了脱氮过程中甲醇的投用量,节约了甲醇投用成本。

关键词: 再生水; 脱氮; 甲醇; 拟合方程

中图分类号: X799.3 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.04.002

引言

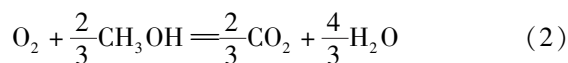
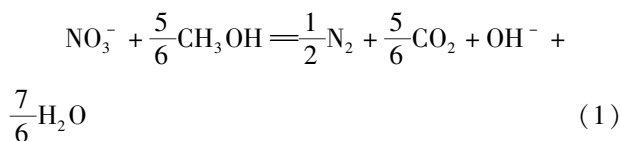
脱氮是再生水处理工艺中的重要环节,再生水厂出水中氮含量是评价其是否符合排放标准的重要指标。近年来,生物脱氮技术因经济效益高、环保优势突出,已经被越来越多地应用于实际的再生水处理工艺中^[1-2]。生物脱氮技术往往需要经历反硝化过程,硝酸盐在缺氧条件下通过外界有机物提供电子被还原为 N_2 ^[3]。但是由于经过污水厂处理后的污水中有机质含量大大降低,再生水厂进水中碳源含量不足,无法完成反硝化过程,因此需要人为投加碳源,如甲醇、葡萄糖等^[4]。在实际的再生水处理过程中,碳源的投加受到诸多因素的影响,如果作为碳源的甲醇添加量不够,不足以支撑功能微生物作用,将使脱氮达不到预期效果,影响出水水质达标;而甲醇添加过量,又会造成浪费,使企业效益受损。在实际工程运转过程中,温度、水量、进水总氮、出水总氮、甲醇投加量等一系列因素都会影响脱氮效率,而众多因素与氮脱除之间是何关系尚未有文献进行深入、系统的报道。

本文拟建立温度、水量、进水与出水总氮质量浓度等多个因素与甲醇投加量之间的关系方程,以有效指导脱氮工艺的具体操作,在达到较好脱氮效率的同时减少甲醇的添加量。

1 工程运行数据采集

1.1 甲醇-总氮去除比

近年来,有文献将甲醇-总氮去除比作为一个衡量甲醇添加是否合理的指标参数^[5-6],它是指单位体积水中甲醇投加量(mg/L)与总氮去除量(mg/L)的比值,代表所投加甲醇与真正去除的氮之间的比例关系。以甲醇为碳源的脱氮过程所发生的主要反应如式(1)、(2)所示^[6-8]。



根据反应方程式和文献报道,在最理想的条件下甲醇-总氮去除比的理论值为3.5^[9]。实际上,该数值往往有所波动。如吴光学等^[10]报道,在比较理想的情况下,甲醇-总氮去除比数值应该在3.5~4.8之间,但此数值受温度等实际操作条件影响很大。在实际的操作中,我们也发现甲醇-总氮去除比受温度影响较大,其值在夏季比较低,在冬季比较

收稿日期: 2019-03-20

第一作者: 女,1985年生,硕士,工程师

* 通信联系人

E-mail: chenchang@mail.buct.edu.cn

高,这与温度对微生物活性的影响有关。甲醇-总氮去除比与温度呈负相关,此外还受其他因素影响,在总结甲醇精准投加公式时需要充分予以考虑。

1.2 数据检测与采集

本文项目依托北京市某再生水厂,该再生水厂日处理规模 10 万 m³,采用两级生物滤池工艺,上游的污水厂处理后的污水作为再生水厂的进水,送入两级生物滤池(反硝化+硝化)中进行脱氮处理,其中反硝化过程使用的外加碳源为甲醇。而后,在 V 形滤池经化学絮凝除磷、臭氧脱色消毒后,出水。为表述方便,以下统一以进水、出水,代表该再生水厂的进、出水。

由前期经验可知,甲醇添加量与进/出水总氮质量浓度、处理水量、温度等因素均有关系。因此,为了确定最佳工艺条件,便于对甲醇参与脱氮的各个过程分别进行精准控制,得出甲醇投加量及其与各因素之间的关系尤为重要。为找出相应关系,必须在长期运行的数据中归纳、总结规律。为此,本文实验监测采集了 2015 年 1 月 1 日至 2016 年 12 月 31 日两年的运行数据,包括气温、进/出水总氮质量浓度、甲醇添加量、日进水总量等指标,总氮含量采用在线监测仪测定。

2 结果与讨论

2.1 再生水各项指标两年监测结果

2.1.1 总氮相关指标

2015—2016 两年 731 个监测日的日最低温度在 -16 ~ 27 ℃ 之间,日最高气温在 -11 ~ 40 ℃ 范围内呈季节性周期变化。经计算,日均温度为 -12.5 ~ 32.5 ℃,随后的公式计算中将以日均气温为参数进行公式拟合。2015—2016 年每日监测所得进水、出水总氮质量浓度数据如图 1 所示。

分析图 1 数据可知,日进水总氮质量浓度(图 1(a))在 2.52 ~ 33.2 mg/L 之间波动,平均值为 18.71 mg/L;处理后的日出水(再生水)总氮质量浓度(图 1(b))在 2.12 ~ 14.8 mg/L 之间波动,平均值为 9.55 mg/L。经计算,日总氮去除量(图 1(c))在 0.1 ~ 22.65 mg/L 之间,平均值为 9.16 mg/L。进水总氮质量浓度越高,所需甲醇量也就越大,从而直接影响出水中总氮的含量。以上长期运行数据将直接作为探究甲醇添加规律的重要基础,用于后续拟合公式的推导。

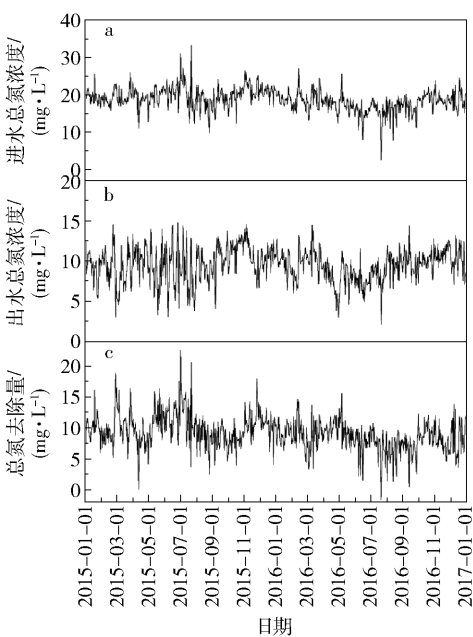


图 1 2015—2016 年每日进水总氮浓度(a)、出水总氮浓度(b)、总氮去除量(c)监测数据

Fig. 1 Total nitrogen concentration in daily inflow water (a), daily outflow water (b), and nitrogen removal (c) data for 2015 and 2016

2.1.2 甲醇相关指标

2015—2016 两年的每日水处理量、甲醇投加量、甲醇投配率、甲醇-总氮去除比数据如图 2 所示。

从图 2(a)可知,两年内的日均水处理量为 10.29 万 t,基本符合日处理量 10 万 t 的设计负荷。在水厂运行过程中,日水量波动属正常情况,不同水量所需甲醇量不同,因此在计算甲醇添加量时必须考虑日水量的变化。图 2(b)是两年运行过程中的日甲醇投加量曲线,其数值在 236 ~ 9 077 kg 间波动,均值为 3 468.9 kg。日甲醇投配率(图 2(c)),即日甲醇投加量与日处理水量之比,在 1.91 ~ 92.11 mg/L 间波动,均值为 34.08 mg/L。从图中可以看到,日甲醇投加量曲线与日甲醇投配率曲线的趋势非常相似,波动范围较大,原因是在实际操作过程中工人由于没有理论依据可循,仅凭经验和之前一天的数据人为估计添加甲醇的量,很难保证准确,同时也难以对随时变化的各种条件做出可靠的响应。从图 2(d)可以看到甲醇-总氮去除比在 0.31 ~ 428.19 之间,波动非常大,这也从另一方面证明现场迫切需要方便使用的规律公式以帮助工人随时根据实时情况确定需要添加的甲醇量。

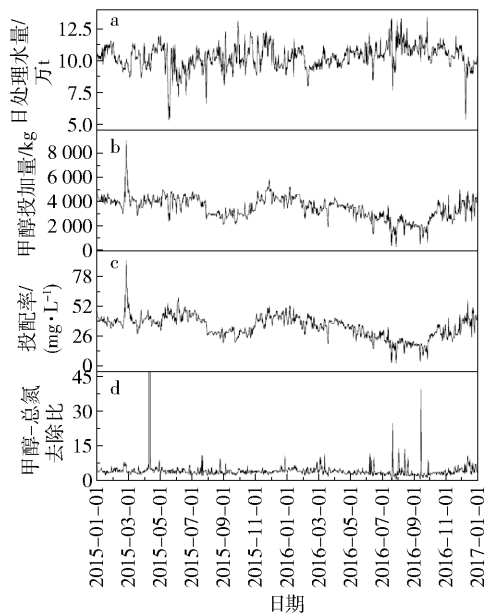


图2 2015—2016年每日水处理量(a)、甲醇投加量(b)、甲醇投配率(c)、甲醇-总氮去除比(d)数据

Fig. 2 Daily treated water amount (a), daily added methanol amount (b), daily methanol addition ratio (c), and methanol-nitrogen removal ratio (d) in 2015 and 2016

2.2 脱氮工艺中甲醇投加量方程的拟合

在公式推导过程中,需要对2015—2016年数据进行甄别,选择添加量比较合理的数据进行规律推导,这基于以下两个原则:(1)从两年中实际日甲醇-总氮去除比的数值看,大部分去除比集中在2~5,平均值为4.58;本文在理想值3.5的基础上上下浮动1.5,即选择2~5作为筛选依据之一,过大的数值代表明显添加过量并不经济,应舍弃;(2)国家对再生水出水总氮的规定限值在15 mg/L以下,而企业运行时则一般控制在12 mg/L以下,预留一定安全范围;同时,考虑出水总氮质量浓度为8 mg/L时已经足够低,约为国家规定值的一半,再低则会导致甲醇的无意义投料,经济性不佳。基于以上两点,本文在2015—2016年数据中筛选去除比在2~5、出水总氮质量浓度在8~12 mg/L之间的合理点共401 d,对甲醇投配率、进水总氮、出水总氮、日均气温进行皮尔逊相关性分析,结果表明甲醇投配率与进水总氮质量浓度显著正相关,即进水总氮值越高,所需的甲醇投配率就越高,进水总氮量降低,甲醇投配率相应降低,这与实际情况完全符合。甲醇投配率与日均温度显著负相关,日均温度升高,反硝化细菌活力也会升高,单位甲醇去除总氮的效果也就越

好,所需的甲醇量也相应减少;反之,如果温度降低,反硝化细菌活力下降,代谢去除氮的能力随之降低,相对消耗甲醇量增大,这符合生物学规律。甲醇投配率与出水总氮量之间没有显著的相关性,原因可能是本文在筛选时已经规定了较窄的出水氮质量浓度的合理范围(8~12 mg/L),因此影响较小。但在实际操作中必须考虑出水总氮质量浓度,这是处理是否达标的重要参数。在此基础上,以甲醇投配率为因变量,以进、出水总氮质量浓度,日均气温为自变量,进行最小二乘法线性拟合。经方差分析得 F 值为161.919, σ 值为0.000,说明可信度为100%。经共线性诊断可知,各自变量参数之间相互独立。方程拟合结果为

$$R_{\text{甲醇}} = 10.252 + 2.43N_{\text{进}} - 2.053N_{\text{出}} - 0.272T \quad (3)$$

其中, $R_{\text{甲醇}}$ 为甲醇投配率, $N_{\text{进}}$ 、 $N_{\text{出}}$ 分别为进、出水中的总氮质量浓度, T 为日均气温。在公式(3)中代入每日实际指标值,反向计算每日的甲醇投配率,结合每日水处理量再折算成每日甲醇添加量,将其与实际的每日甲醇添加量进行对比,结果如图3所示。

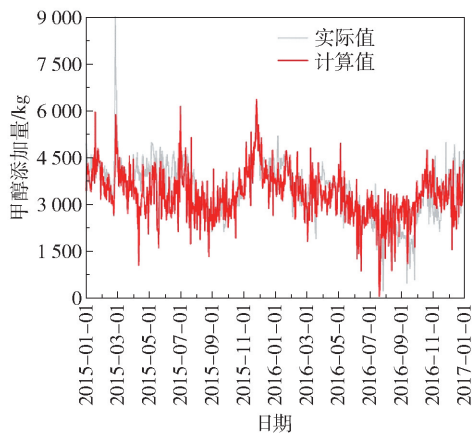


图3 2015—2016年由式(3)计算出的甲醇添加量与实际对比

Fig. 3 Comparison of methanol amount calculated by eq. (3) and actual amount added in 2015—2016

从图3可看出,由式(3)计算出的甲醇添加量与实际添加量相比有一定差距,说明实际添加量与合理值之间存在偏差。经计算可知,理论日均甲醇投配率为32.36 mg/L,理论日均甲醇添加量为3318.49 kg,甲醇添加总量为2425817.90 kg;而实际上,日均甲醇投配率为34.08 mg/L,日均甲醇添加量为3468.93 kg,甲醇添加总量为2535790 kg。

计算值比实际添加值低 109 972 kg,即实际多加了 109.97 t 甲醇。实际甲醇-总氮去除比为 4.58,与理想值(3.5)相比有较大偏差,也暗示甲醇存在较大浪费。

2.3 公式的变形

式(3)是在 2015—2016 年数据基础上推导出的核心公式,然而在实际工作中,必须考虑方程使用的简便性。甲醇投配率是通过甲醇添加量与处理水量计算得出的,不方便使用。一线工人在操作时,习惯使用流量计控制甲醇添加体积(L/h),为了便于使用,将式(3)变形,甲醇密度按照 0.791 8 kg/L 计算,换算成体积,即式(4)

$$V_{\text{甲醇}} = (10.252 + 2.43N_{\text{进}} - 2.053N_{\text{出}} - 0.272T) \times V_{\text{水}} \times 10^{-3} / 0.7918 \quad (4)$$

式中 $V_{\text{甲醇}}$ 为甲醇添加体积, $V_{\text{水}}$ 为每小时处理再生水量。在变形后的公式中, $N_{\text{进}}$ 、 $N_{\text{出}}$ 可以通过在线监测仪读数快速读出, T 可以根据天气预报或温度检测获取, $V_{\text{水}}$ 利用流量计进行监控。将以上实时数值代入式(4),即可确定每小时需要的甲醇添加体积 $V_{\text{甲醇}}$ 。这样将甲醇投配比转换成容易操控的甲醇流量,同时也将再生水的流量考虑在内,方程更为合理、方便,工人可根据每小时的监控数据随时代入式(4)计算,从而控制投加流量。

2.4 脱氮工艺甲醇投加量方程的应用效果评估

2.4.1 脱氮效果

自 2017 年起,利用式(4)指导再生水厂的脱氮工艺操作,稳定运行一年后的数据结果如图 4 所示。在 2017 年的 365 个监测日中,日最低温度在 -10 ~ 27 ℃、日最高气温在 -1 ~ 38 ℃ 间呈季节性周期变化,计算可得日均温度为 -5 ~ 31.5 ℃。经分析可知,日进水总氮质量浓度(图 4(a))在 6.1 ~ 24.8 mg/L 之间波动,平均值为 16.25 mg/L;处理后的日出水(再生水)总氮质量浓度(图 4(b))在 3.74 ~ 14.1 mg/L 之间波动,平均值为 10.10 mg/L,全年均未超过 15 mg/L 的标准,全部合格。经计算,日总氮去除量在 0.01 ~ 14.58 mg/L 之间,平均值为 6.15 mg/L(图 4(c))。出水总氮质量浓度处于最优范围(8 ~ 12 mg/L)的有 322 d,占全年总天数的 88.22%,比 2015—2016 年的 65.53% 提高了 22.69%,说明利用本文推导公式对甲醇进行精准添加后,出水总氮更加符合平稳与经济原则,与 2015—2016 年相比波动更小。

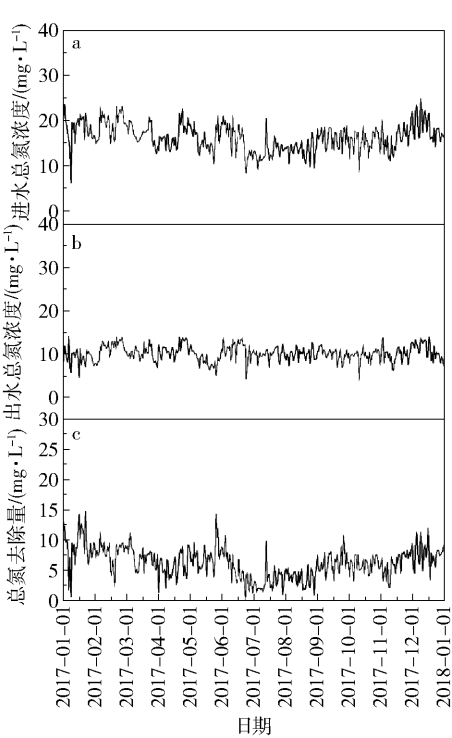


图 4 2017 年每日进水中总氮质量浓度(a)、出水总氮质量浓度(b)、总氮去除量(c)监测数据

Fig. 4 Total nitrogen concentration in daily inflow water (a), daily outflow water (b), and nitrogen removal (c) data for 2017

2.4.2 甲醇添加情况

2017 年的每日水处理量、甲醇投配率、甲醇投加量、甲醇总氮去除比数据如图 5 所示。

从图 5(a)可知,2017 年日水处理量在 4.58 万 t ~ 13.29 万 t 之间,日均水处理量为 9.68 万 t,波动较 2015—2016 年略大,日水处理量波动属正常情况,该变量已考虑在式(4)内,可随时根据不同水量调整所需甲醇量,使甲醇投加过程更加准确。日甲醇投配率(图 5(b))在 0 ~ 50.14 mg/L 之间,均值为 25.58 mg/L,相比 2015—2016 年的 1.91 ~ 92.11 mg/L 和 34.08 mg/L 有显著降低。图 5(c)是 2017 年运行过程中的日甲醇投加量曲线,其数值在 0 ~ 5 305 kg 间波动,个别天数工人根据进水总氮质量浓度较低情况作出了不添加甲醇的判断,日均值为 2 459.53 kg,对比 2015—2016 年的 236 ~ 9 077 kg、3 468.9 kg,有明显降低。日甲醇投加量曲线与日甲醇投配率曲线的趋势非常相似。从图 5(d)中可以看到甲醇-总氮去除比在 0 ~ 9.58 之间,相较于 2015—2016 年的 0.31 ~ 428.19,波动范围大幅缩小,偏离值的降低说明根据公式的精准添加避免了

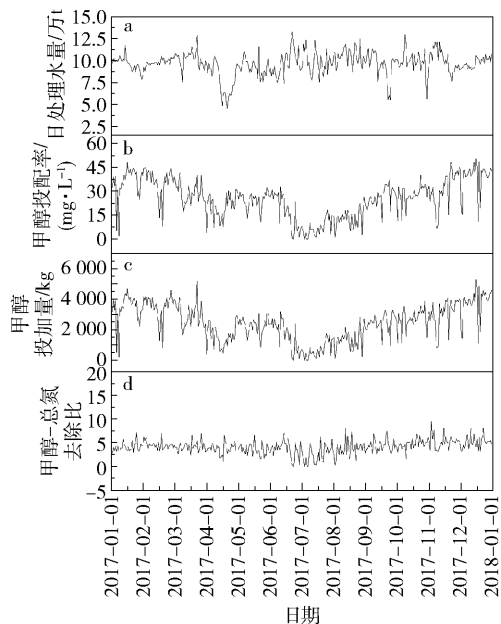


图5 2017年每日水处理量(a)、甲醇投配率(b)、每日甲醇投加量(c)、甲醇-总氮去除比(d)数据

Fig. 5 Daily treated water amount (a), daily methanol addition ratio (b), daily added methanol amount (c), and methanol-nitrogen removal ratio (d) in 2017

明显不合理的投加操作;从均值上看,2017年甲醇-总氮去除比为4.16,对比2015—2016年的4.58有明显降低,说明精准添加效果明显。

对进水总氮、总氮去除量、甲醇投配率、甲醇-总氮去除比的变化趋势进行对比(图6),可以看出,进水总氮、总氮去除量虽然有波动,但趋势上比较相似,即进水总氮值高,所去除的总氮也高,这样保持出水总氮较为平稳并处于优化的范围内;从甲醇投配率曲线的趋势上可以看出,其与进水总氮质量浓度、总氮去除量有一定关联,某些特征峰的位置有一定对应关系,但不是高度相似,说明甲醇添加还受到温度、进水量等多因素影响,这些参数已在拟合公式中体现。

2.5 经济效益评价

利用得出的拟合公式(4)对甲醇进行精准添加后,在保持出水总氮达标和平稳的同时,2017年共使用甲醇897 727 kg,甲醇-总氮去除比4.16。若按照2015—2016年甲醇-总氮去除比4.58计算,则需要甲醇988 166 kg,因此2017年共节约甲醇90 439 kg,按照甲醇单价3 000元/t计算,节约27.13万元。

3 结论

以某再生水厂为研究对象,对其再生水处理工

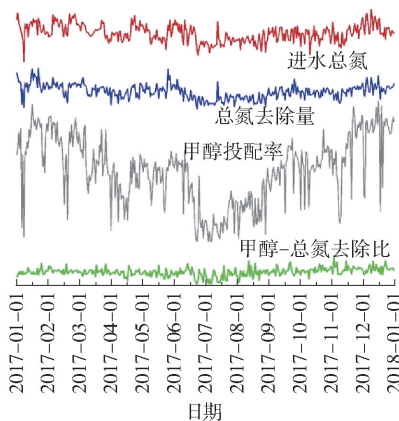


图6 2017年每日进水总氮、总氮去除量、甲醇投配率、甲醇-总氮去除比曲线比较

Fig. 6 Daily inflow nitrogen concentration, daily nitrogen removal, methanol addition ratio, and methanol-nitrogen removal ratio in 2017

艺中脱氮过程甲醇的投放量进行研究,通过对2015—2016年再生水厂的相关指标进行统计分析,拟合得到甲醇投加体积与进、出水总氮质量浓度、温度、处理水量之间的关系方程。按照该拟合方程计算数据投放甲醇,稳定运行1年后的实践结果表明:出水的总氮含量稳定,符合预期,且波动范围明显减小,节约了添加甲醇的成本。此实例表明,对长期运行经验与规律进行科学总结不仅可以为再生水厂的一线操作提供重要参考,而且还能在不影响再生水处理效率的基础上节约成本。

参考文献:

- [1] WANG Z, LI J S, LI Y F. Using reclaimed water for agricultural and landscape irrigation in China: a review [J]. Irrigation and Drainage, 2017, 66(5): 672-686.
- [2] SOARES M I M, ABELIOVICH A. Wheat straw as substrate for water denitrification [J]. Water Research, 1998, 32(12): 3790-3794.
- [3] BOLEY A, KORSHUN G, BOLEY S, et al. A new reactor for denitrification and micro-particle removal in recirculated aquaculture systems [J]. Water Science & Technology, 2017, 75(5): 1204-1210.
- [4] 周磊, 施亮亮, 韩锡荣, 等. 两级生物滤池处理高 NO_3^- -N浓度化工废水的实验研究 [J]. 节水灌溉, 2014(6): 37-39.
ZHOU L, SHI L L, HAN X R, et al. High concentration NO_3^- -N chemical engineering wastewater treatment by using two-stage biological aerated filter [J]. Water Saving Irrigation, 2014(6): 37-39. (in Chinese)

- [5] TERADA A, ZHOU S, HOSOMI M. Presence and detection of anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) bacteria and appraisal of anammox process for high-strength nitrogenous wastewater treatment: a review [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2011, 13(6): 759–781.
- [6] BODÍK I, BLŠŤÁKOVÁ A, SEDLÁČEK S, et al. Biodiesel waste as source of organic carbon for municipal WWTP denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(8): 2452–2456.
- [7] WILLIS J L, AL-OMARI A, BASTIAN R, et al. A greenhouse gas source of surprising significance: anthropogenic CO₂ emissions from use of methanol in sewage treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(9): 1997–2012.
- [8] 邵留, 徐祖信, 尹海龙. 污染水体脱氮工艺中外加碳源的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2007, 27(12): 10–14.
- [9] SHAO L, XU Z X, YIN H L. Advances in the polluted water denitrification by using additional carbon sources [J]. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(12): 10–14. (in Chinese)
- [10] KUBA T, VAN LOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system[J]. *Water Research*, 1996, 30(7): 1702–1710.
- [10] 吴光学, 时运红, 魏楠, 等. 外加常规碳源污水反硝化脱氮研究进展[J]. *给水排水*, 2014, 40: 168–172.
- WU G X, SHI Y H, WEI N, et al. Progress in polluted water denitrification by adding carbon sources [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2014, 40: 168–172. (in Chinese)

Optimization of methanol addition in the denitrification process in a water reclamation plant

PAN Meng^{1,2} YAO DaWei¹ CHEN Chang^{2*}

(1. Beijing North Drainage Environment Development Co. Ltd., Beijing 110101;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, the methanol dosage in the denitrification (nitrogen removal) process in a water reclamation plant was optimized. The correlation equations between methanol addition and inflow, outflow nitrogen values, water amount, and daily average temperature were established through linear fitting analysis of the monitoring data for 2015—2016. The equation provided convenient guidance for operational workers to formulate precise dosages. After running for one year in 2017, the results showed that nitrogen concentrations in the outflow water all met the water quality requirements. The methanol-nitrogen removal ratio was 4.16, which was significantly lower than before optimization of the process.

Key words: reclaimed water; denitrification; methanol; fitting equation

(责任编辑: 吴万玲)