

含高盐量、高氨氮量有机废水处理工艺探讨

禹耀萍¹, 周大军²

(1. 长沙航空职业技术学院, 湖南 长沙 410014; 2. 湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 阐述运用蒸发结晶、碱性吹脱、铁碳微电解及生物接触氧化法处理含高盐量、高氨氮量有机废水的工程实例及理论依据。运行结果表明, 该工艺切实可行, 处理出水水质达到污水综合排放标准。

关键词: 蒸发-结晶; 碱性吹脱; 铁碳微电解; 处理

中图分类号: X78 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-9743(2005)02-0060-04

1 概述

在工业生产中, 常会遇到高盐量、高氨氮量有机废水处理的问题, 本文以一个生产芳香化工产品的工厂为背景, 讨论如何利用物化-生化组合工艺的方式处理这种类型的废水。该厂生产废水主要来自包括 2-氨基-5 硝基二苯甲酮、1,2,3-苯并三唑、对硝基苯胺等三个产品的生产过程, 每天约有 50 吨的工艺废水排出, 污染环境。废水中 COD 很高, 成分复杂, 并含有对生物具有毒性、且不易降解的有机污染物, 如硝基

苯、苯甲酰氯、对硝基氯苯等, B/C 小于 0.1, 另外, 废水中的氨氮及其盐分的含量高, 分别为 3 g/L 和 11 g/L 左右。该废水如直接采用生化处理的方法, 很难使出水达到排放要求。针对废水的水质水量特点, 治理的重点放在生化处理前的预处理工艺的研究及其工程应用上。

2 废水的水质水量

该厂三股工艺废水的水质水量见表 1:

表 1 废水的水质水量

废水名称	废水水量 (t/d)	pH	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	盐分名称及其含量
二苯甲酮	20	8~9	8000	30	31	Al(OH) ₃
苯并三唑	15	5.5	11000	304	259	Na ₂ SO ₄ : 6.0%
对硝基苯胺	15	9~10	6000	30	3280	氯化物: 5.4%
合计	50	8~9	8300	112	1074	

3 处理工艺流程

经过实验比较, 最终确定如图 1 所示的处理工艺路线, 即蒸发结晶脱盐-碱性吹脱氨氮-铁炭微电解法-生物接触氧化法处理工艺。

废水经厂区管道汇集后分别进入各自的集水池。对硝基苯胺废水进入集水池 a, 用碱将 pH 调节至 10 左右, 然后由提升泵提升到蒸氨精馏塔脱除氨氮。苯并三氮唑废水进入集水池 b 用提升泵提升到双效蒸发器蒸发脱盐。二苯甲酮废水进入集水池 c, 调节 pH 至 6.5 左右沉淀去除 Al(OH)₃ 后与上述经过预处理的二股废水一起进入集水池 c, 用硫酸将废水 pH 调节到

2.5~3.0 后泵入铁炭电解池进行硝基苯还原处理。铁炭池出水泵入混凝沉淀池, 进行混凝预处理。混凝预处理后的废水自流进入中间调节池, 对废水进行水质、水量调节后, 再由提升泵提升至缺氧生化池, 利用活性污泥中的缺氧微生物降解有机物质, 提高废水的可生化性能, 缺氧出水自流进入生物接触氧化池, 进行好氧化反应, 生化出水经二沉池沉降后达标排放。

由于废水的容积负荷小于 0.45 kgBOD₅ (m³·d), 因此, 生化池中的剩余污泥较少, 污泥主要来自混凝沉淀过程, 污泥经污泥浓缩池浓缩后, 由板框压滤机压滤脱水后, 干污泥外运处置, 清液回中间调节池重新处理。蒸氨精馏塔蒸出的氨水回用于对硝基苯胺生产

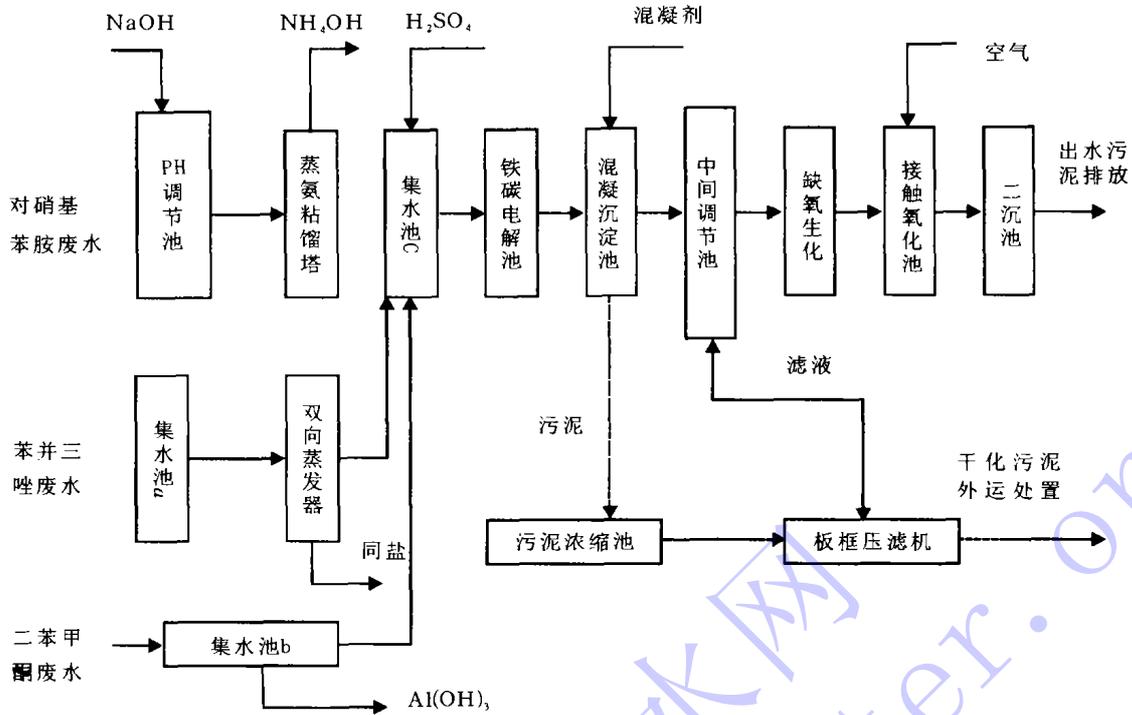


图1

工艺中, 双效蒸发器中排出的固体盐送往固体废物处理场进行焚烧处置。

表2 硫酸钠在水中的溶解度与温度关系

温度/℃	饱和溶液浓度/(%质量)	固体
10	8.0	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
15	11.5	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
20	16.2	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
25	21.8	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
30	28.9	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
32	33.4	Na ₂ SO ₄ (斜方晶)
40	32.5	Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(斜方晶)
55	31.7	Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(斜方晶)
75	30.2	Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(斜方晶)
100	29.8	Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O(斜方晶)

4 主要工艺参数

- 4.1 蒸氨精馏塔
处理水量: 1.0 m³/h 蒸气耗量: 0.15 t/t 废水
- 4.2 双效蒸发器
处理水量: 1.0 m³/h 蒸气耗量: 0.75 t/t 废水
- 4.3 铁炭电解池
进水 pH: 2.5~3.0 反应时间: 4.0 h
- 4.4 混凝反应池
进水 pH: 5.0 左右 出水 pH: 9.0 左右
反应时间: 45 min 沉淀时间: >12 h
- 4.5 缺氧生化池
废水停留时间: 12 h
- 4.6 接触氧化池
废水停留时间: >16 h 气水比: (10~15) :1
DO: 2~4 mg/L 容积负荷: ~0.5 kgBOD₅/(m³·d)

5 处理原理及其处理结果

5.1 蒸发-结晶去除废水中的硫酸钠 (Na₂SO₄) 在水中的溶解度与温度关系如表 2 所示:

从表中可以看出, 在 32℃ 时, 硫酸钠的溶解度最大 (33.4%)。在 32℃ 以下, 从饱和溶液中析出的是含有 10 个结晶水的硫酸钠 (即芒硝, 相当于含 Na₂SO₄44.1% 和 H₂O55.9%), 在 32℃ 以上时, 从饱和溶液中析出的是不含结晶水的硫酸钠。这是因为芒硝在

32.4℃ 以上时便熔化而分解为 Na₂SO₄ 和 H₂O, 分解出的结晶水又会使一部分硫酸钠溶解而成为饱和溶液, 多余的硫酸钠仍是不含结晶水的硫酸钠。因此, 含有硫酸钠的废水在蒸发浓缩时, 当硫酸钠的浓度达到 30% 以上, 即可利用使芒硝从废水中析出, 达到脱盐的目的。

从表中还可以看出, 硫酸钠在 32℃ 以上时, 它在水中的溶解度会下降, 所以硫酸钠溶液在蒸发浓缩时, 以及芒硝在熔化时, 都会在传热设备的表面形成一层致密的硫酸钠硬垢。因此含有硫酸钠的废水在蒸发浓缩时, 应使溶液在强烈搅拌下浓缩, 或者在热气流条件下浓缩, 可以避免结垢。在母液循环管路中应使用强制循环泵, 以避免管道被回流盐结晶堵塞。

蒸发结晶回收处理废水中的盐分是以消耗大量的

蒸汽为代价的,蒸发1t需要消耗1.5t左右的蒸汽.为了减少蒸汽的消耗以降低处理成本,本处理工艺采用双效蒸发器,同样蒸发1t水约消耗0.9~1.0t左右的蒸汽.

在工程调试中,我们将1.2.3-苯并三唑工艺废水泵入双效蒸发器中进行一段时间的蒸发浓缩,然后排

出过饱和的硫酸钠浓缩液降温析出硫酸钠再经离心过滤机甩干,母液返回蒸发器中重蒸,析出的固体盐可以作为产品出售给其他厂家生产硫化钠,蒸馏出的冷凝水再进行后续的废水处理工序.该方法盐分去除率达到了98%以上.详见表3:

表3 双效蒸发器的脱盐效果

检测序号	处理前废水中的 Na ₂ SO ₄ 浓度 (mg/L)	处理后废水中的 Na ₂ SO ₄ 浓度 (mg/L)	Na ₂ SO ₄ 的去除率/%
1	62530	1254	98.0
2	61865	616	99.0
3	59896	597	99.0

5.2 碱性吹脱法去除废水中的 NH₃-N

含有较高浓度的氨氮废水(3280 mg/L),可在碱性条件下(pH在10~11)先将氨氮转化为NH₄OH,然后再通过汽提法回收废水中的NH₄OH.一般来说,碱

性吹脱法的氨氮去除率可达到90%以上,处理出水中的氨氮降至200 mg/L以下.回收得到的氨水可回用至对硝基苯胺产品的生产工序中.处理结果见表4:

表4 碱性吹脱法的去除氨氮的效果

检测序号	处理前废水中的氨氮浓度 (mg/L)	处理后废水中的氨氮浓度 (mg/L)	氨氮的去除率/%
1	3260	223	93.3
2	3150	187	94.0
3	3040	150	95.0

表4中的数据表明,碱性吹脱法具有较高的脱氮效果,处理后废水的氨氮浓度一般在200 mg/L左右.废水中的剩余氨氮则在缺氧-好氧法生物处理过程中加以去除.

在工程调试过程中我们发现,生化出水中的氨氮有时还不能达到处理要求,这可能与脱氮工艺的设置方面有关.由于缺氧-好氧法生物脱氮工艺脱氮效率一般在70%左右,而生进水中的氨氮浓度一般在140 mg/L左右,这就很难从工艺上保证氨氮的达标排放.因此,今后在碱性吹脱法与A/O生物工艺两者之间的衔接上需要完善与改进.

5.3 铁炭微电解

在酸性条件下,铁与炭(可选用乙炔炭黑)之间

形成无数个微电流反应器,废水中的有机物在微电流的作用下被还原氧化.在对硝基苯胺废水中含有一定量的硝基苯,对微生物具有抑制作用.

铁炭微电解过程中的电极反应及还原作用可将硝基苯等物质转化为易降解的苯胺类物质,将大分子有机物质断链转化成小分子物质,有利于提高B/C比.铁炭处理出水用石灰乳中和及曝气后,生成的Fe(OH)₃胶体絮状物,其对有机物的絮凝吸附能力远高于一般药剂水解法得到的Fe(OH)₃的吸附凝聚能力.因此铁炭法具有较强的还原能力和较高的COD去除率,而处理成本比较低廉.2-氨基-5-硝基二苯甲酮、1.2.3-苯并三唑、对硝基苯胺三股废水在铁炭微电解处理过程中的处理效果见表5:

表5 铁炭微电解的处理效果

分析项目	处理前 (mg/L)	处理后 (mg/L)	去除率/%
COD _C	2415	1540	35.8
BOD ₅	110	620	
B/C	0.048	0.40	

5.4 缺氧-好氧生物处理

经过各种预处理后,废水中仍含有一定量的难降解物质,因此生化处理段采用了缺氧-好氧处理工艺.在设计中,将部分好氧出水返回至缺氧段,因此具有脱除氨氮的功能.

5.4.1 缺氧水解 在厌氧水解阶段,大量的缺氧菌将废水中的固体物质和胶体物质迅速截留和吸附,截留

下来的物质吸附在生物膜和污泥表面,在大量缺氧菌的作用下将不溶性有机物水解为溶解性物质,同时在产酸菌作用下将大分子物质、难于生化降解的物质转化为易于生物降解的小分子物质,重新释放到水体中.缺氧工艺采用活性污泥法.

5.4.2 好氧氧化 好氧氧化是废水中有机污染物最终去除的阶段.在好氧池的末段,氨氮(NO₃-N)在低

负荷且曝气量过大的情况下, 可转化为硝酸氮 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 和亚硝酸氮 ($\text{NO}_2\text{-N}$), 最终使排放出水中的氨氮浓度达到排放标准. 好氧生化采用在工程上较易控制操作的生物接触氧化法.

生物接触氧化法是一种利用附着在池内填料上生物膜中的微生物的新陈代谢作用, 在有氧条件下, 将污水中有机物氧化降解成二氧化碳和水的生物处理工

艺, 该方法较活性污泥法具有较强的抗冲击负荷的能力, 污泥生成量少, 不发生污泥膨胀, 操作简便可靠, 出水水质有保证等优点.

5.5 工程结果

该工艺的处理出水除氨氮外, 所有指标均低于国家规定的排放标准. 表 7 是环保部门验收监测的结果:

表 7 验收监测数据

采样序号	采样点	监测项目				
		pH	CODCr/(mg/L)	BOD5/(mg/L)	NH ₃ -N/(mg/L)	苯胺/(mg/L)
1	集水池 c	2.1	3.05×10^3	114	147	90.6
	二沉池	7.9	136	9.6	50.0	0.50
2	集水池 c	3.6	2.23×10^3	105	154	89.7
	二沉池	7.8	125	8.3	8.3	0.48
3	集水池 c	2.4	2.75×10^3	95	149	88.0
	二沉池	8.0	108	7.8	44.2	0.42
处理要求		6~9	150	60	50	2.0

6 结 论

6.1 工程运行结果表明: “物化预处理-缺氧好氧生物处理”组合工艺在处理高含盐量、高氨氮、高 COD 有机废水方面, 无论从作用机理、处理效果、经济成本以及操作运行上都是切之实可行的, 是一种较好的实用技术.

6.2 双效蒸发浓缩器、碱性吹脱塔在脱盐、除氮方面有着比较高的去除效果, 盐分和氨氮的去除率分别达到了 98% 和 93% 以上.

6.3 经铁炭微电解-混凝预处理后, COD_Cr 去除约为

30%, B/C 比值由原来的 0.048 提高到 0.4 左右, 这对后续的生物处理是非常有利的.

6.4 缺氧-好氧生物处理系统具有较强的抗冲击负荷的能力和去除 COD 与氨氮的效果, 因此最终处理出水的各项指标除氨氮外均能达到处理要求. 生化出水中氨氮的超标可能与脱氮工艺的设置方面有关. 所以在碱性吹脱法与缺氧-好氧生物工艺两者之间的衔接上需要完善与改进.

6.5 在生化处理工段是否可以采用厌氧、好氧、缺氧三者结合的方式, 有待进一步探索.

Discussion of Treating Organic Waste Water High in Salinity and Ammonia Nitrogen

YU Yao-ping¹, ZHOU Da-jun²

(1. Changsha Aeronautical Vocational and Technical College, Changsha, Hunan 410014;

2. Chemical Engineering College, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

Abstract: Organic waste water, which is high in salinity and ammonia nitrogen, can be treated with the methods of evaporation-crystallization, sodafining blow away and isolate, Fe-C electrolysis and biological touched oxidation process. This paper discusses the theories and examples to the project. Practically, this technology is of feasibility and the quality can reach the comprehensive discharge standard of sewage.

Key words: evaporation-crystallization; sodafining blow away and isolate; Fe-C electrolysis; treatment