

甲醇与合成氨工业废水的处理工程实践

兰天翔¹, 吴先威¹, 王燕¹, 谢远莎¹, 易俊¹, 戴捷¹, 周伟强²
(1. 长江大学 化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023; 2. 江苏金点环保科技有限公司,
江苏 宜兴 214214)

摘要: 采用混凝+平流沉淀+间歇多循环活性污泥法(IMC)工艺处理高温、高氨氮、高SS、碳酸盐硬度大的甲醇与合成氨废水,设计处理能力为4 800 m³/d。运行结果表明,废水处理设施总排口COD、NH₃-N、SS、pH值、甲醇、BOD₅、总氮、总磷、石油类、硫化物、氰化物、挥发酚、水量的监测结果均符合《合成氨工业水污染物排放标准》(GB 13458—2013)表2新建企业水污染物直接排放浓度限值及单位产品基准排水量要求。工程实践表明,该处理系统运行稳定,适合处理甲醇与合成氨工业废水。

关键词: 甲醇与合成氨工业废水; 高氨氮; 间歇多循环活性污泥法

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)22-0108-05

Practice of Methanol and Synthetic Ammonia Industrial Wastewater Treatment

LAN Tian-xiang¹, WU Xian-wei¹, WANG Yan¹, XIE Yuan-sha¹, YI Jun¹, DAI Jie¹,
ZHOU Wei-qiang²

(1. College of Chemistry & Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023,
China; 2. Jiangsu Jindian Environment Technology Co. Ltd., Yixing 214214, China)

Abstract: The methanol and synthetic ammonia wastewater containing high temperature, high ammonia nitrogen, high SS and carbonate hardness was treated by coagulation, advection sedimentation and intermittent multi-cycle activated sludge (IMC) process with treatment capacity of 4 800 m³/d. The results showed that the effluent COD, NH₃-N, SS, pH, methanol, BOD₅, total nitrogen, total phosphorus, petroleum, sulfide, cyanide, volatile phenol, and water quantity at the outlet met the limitations of table 2 new enterprises water pollutant emission concentrations and the discharge requirements of unit product baseline in *Discharge Standard of Water Pollutants for Ammonia Industry* (GB 13458-2013). The engineering practice showed that the treatment system was stable and suitable for treating methanol and ammonia industrial wastewater.

Key words: methanol and synthetic ammonia industrial wastewater; high ammonia nitrogen; intermittent multiple-cycle activated sludge process

1 工程概况

间歇多循环活性污泥法(IMC)是通过单个池体

内多次重复曝气、搅拌、沉淀、排放来创造好氧、缺氧、厌氧环境,利用好氧、兼氧、厌氧微生物进行有机

物的分解、硝化反硝化的工艺,现已广泛用于合成氨、煤化工等领域的废水处理。现有工程实践表明,IMC工艺对氨氮、悬浮物、氰化物、COD、总氮均有较好的去除效果^[1],但是作为pH调节剂的碱与作为碳源的甲醇投加量偏大会造成处理成本升高。以IMC为主体工艺处理甲醇与合成氨项目废水,考察出水是否符合《合成氨工业水污染物排放标准》(GB 13458—2013)表2新建企业水污染物直接排放浓度限值及单位产品基准排水量要求,并初步核算稳定运行成本。

表1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NH ₃ -N/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH值	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	石油类/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
气化废水	3 200 ~ 3 700	1 300 ~ 1 400	2 700 ~ 3 000	8 ~ 9	300 ~ 400	≤15
IMC池出水	≤80	—	≤25	6 ~ 9	≤50	≤3

2 废水处理工艺及特点

2.1 工艺选择

气化废水B/C值为0.38,可生化性较好,属于高COD、高氨氮、低C/N比废水,优先选用能同时去除氨氮和COD的IMC工艺。

2.1.1 预处理

气化废水预处理采用混凝沉淀去除碳酸盐结垢物,并通过投加磷酸形成磷酸钙沉淀防止气化废水结垢堵塞管道并增加后续生化系统的需磷量,混凝沉淀主要通过以下三个途径加速絮体的形成与沉降:①混凝反应池分三级搅拌,每级内设的搅拌机通过流速及搅拌强度的逐级递减形成利于混凝沉降的水力梯度;②絮凝剂的压缩胶体双电层作用、电荷中和作用、吸附作用;③助凝剂(PAM)的桥架及骨架,加速悬浮物凝聚作用。平流沉淀池的功能是去除前一步工艺中产生的悬浮絮体,降低后续生化系统的工作负荷,确保出水达标排放及池底积泥的排除。综合废水通过格栅去除大颗粒漂浮物及悬浮物后进入污水集水池,再进入综合废水池与气化废水混合完全,并通过综合废水提升泵送入生化处理阶段进行处理。

2.1.2 生化处理

预处理后的气化废水与其他污水组成的综合废水通过IMC工艺进行生化处理,IMC工艺是一种改进型的序批式活性污泥(SBR)工艺^[2],在不同的时间段,通过多次重复的曝气、搅拌、沉淀、排放(排

1.1 设计规模

某甲醇与合成氨项目综合废水由气化废水、生活污水与其他生产废水组成,其中气化废水水量为15 m³/h,生活污水及其他生产废水组成的综合废水水量为185 m³/h,即主体工艺段IMC进水为200 m³/h,工程设计规模为4 800 m³/d。

1.2 设计水质

废水主要污染物包括悬浮物、氨氮、COD、BOD₅、石油类、氰化物、硫化物等。气化废水、IMC池出水水质见表1。

水、排泥)操作,来创造好氧、缺氧、厌氧的连续变化,从而在单个池体内形成多个缺氧、好氧生化处理(A/O)法的串联。在污染物的去除方面,IMC工艺结合了异步硝化与反硝化(A/O)和同步硝化与反硝化^[3](SND)的各自优点,具有双重脱氮功能。同时也采用连续进水的方式充分利用废水中的COD进行脱氮反应^[4],减少了外加碳源用量,降低了运行成本,具有节能增效特点。

2.2 废水处理工艺

本着结合实际、节约成本与提高处理效率的原则,综合考虑废水水质及出水要求,确定废水处理工艺流程(见图1)。

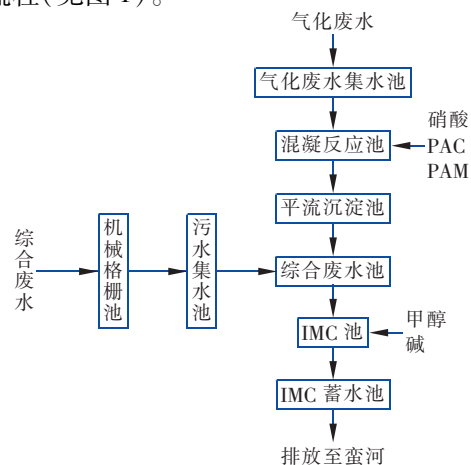


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

3 主要构筑物设计参数

① 气化废水集水池。钢筋混凝土结构,有效容积为 60 m^3 ,有效水深为 4.0 m 。设气化废水泵2台(1用1备), $Q=15 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=150 \text{ kPa}$, $N=3 \text{ kW}$,预曝气风机1台。

② 混凝反应池。容积为 15.5 m^3 ,有效水深为 2.0 m 。设3格方池,单格净尺寸为 $1.6 \text{ m} \times 1.6 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$ 。设置三级搅拌,反应搅拌机采用框式结构,周边转速为 0.6 m/s ,搅拌框直径为 1.2 m ,采用双级减速,其中一级搅拌机输出转速为 9.6 r/min ,二级搅拌机输出转速为 6.4 r/min ,三级搅拌机输出转速为 3.2 r/min 。设加药搅拌箱3个,每箱配加药泵2台(1用1备)。

③ 平流沉淀池。处理水量为 $15 \text{ m}^3/\text{h}$,设计表面负荷为 $1.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,沉淀时间为 2.4 h ,有效水深为 3.0 m 。设排泥泵2台,配套桁车式吸泥机1台。

④ 机械格栅。格栅槽为 0.85 mm ,槽深为 3.3 m ,格栅安装角度为 75° ,栅条间隙为 5 mm 。

⑤ 污水集水池。1座,钢筋混凝土结构,有效容积为 100 m^3 ,有效水深为 2.5 m 。设污水提升泵2台(1用1备), $Q=185 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=110 \text{ kPa}$, $N=15 \text{ kW}$ 。

⑥ 综合废水池。钢筋混凝土结构,有效容积为 1600 m^3 ,有效水深为 4.0 m 。设潜水搅拌机2台(1用1备),综合污水泵3台(2用1备), $Q=100 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=100 \text{ kPa}$, $N=5.5 \text{ kW}$ 。

⑦ IMC池。3座,单座规格为 $47 \text{ m} \times 18 \text{ m} \times 6.9 \text{ m}$,有效水深为 6.2 m ,单池有效容积为 4900 m^3 ,实际总容积为 15600 m^3 。单池选用蝶式曝气器9个、循环泵3台。排泥泵6台,单池2台。加碱装置计量泵4台(3用1备),碱贮槽2个;甲醇加药装置计量泵4台(3用1备),甲醇贮槽1个;单推杆式滗水器3套,每池配1套,滗水高度为 0.47 m ,安全系数取 0.5 m 。

⑧ IMC蓄水池。单台IMC池一次排水量为 400 m^3 ,IMC蓄水池容积为 600 m^3 。

4 运行效果

该废水处理设施于2015年12月15日建成后,持续监测、记录进出水指标及运行状况,对建成后到2016年4月之间的进、出水COD与氨氮浓度及去除率进行统计分析。

4.1 对氨氮与COD的去除

运行过程中氨氮与COD的浓度变化见表2。

表2 运行过程中氨氮与COD的浓度变化

Tab.2 Concentration of ammonia nitrogen and COD during operation $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	氨氮	COD
气化废水	2 723 ~ 3 315	3 303 ~ 3 661
综合废水	30 ~ 50	225 ~ 254
IMC池进水	180 ~ 212	526 ~ 550.5
IMC池出水	0.838 ~ 1.05	36.2 ~ 47.8

在整个流程中COD与氨氮的去除主要通过IMC池实现,混凝沉淀池与平流沉淀池只对气化废水SS有较好的去除效果,对COD与氨氮影响较小。而混合废水中COD与氨氮的去除主要通过IMC池实现。由表2可以看出,对氨氮的去除率稳定在99.47%以上,其脱氮的高效性可以从脱氮原理、工艺优势、脱氮速率这三个方面分析。

① 脱氮原理。由IMC池的曝气与污水混合过程创造生物脱氮的适宜条件,即曝气时发生硝化反应将氨氮转化为硝态氮与亚硝态氮,也有一部分氨氮被吹脱去除,不曝气时通过循环泵与蝶式曝气器混合回流污水创造缺氧环境,通过反硝化反应将硝态氮与亚硝态氮转化为氮气与有机氮,以达到脱氮的效果^[5]。在IMC池中由于不同时间段上的好氧与缺氧环境形成的异步硝化反硝化(A/O)与池内不同空间的溶解氧的变化形成的同步硝化反硝化(SND)共同作用,起到了双重脱氮的效果。

② 工艺优势。作为改良型的SBR工艺,IMC工艺不仅继承了SBR工艺构造简单、运行效果稳定、耐冲击负荷、运行灵活、脱氮除磷效果好的特点,还具备在流程改进、装置设计方面的优势。

IMC工艺将SBR工艺“进水-硝化反硝化-沉降-滗水-闲置”的流程改进为“进水-三次硝化反硝化-沉降-滗水-闲置”流程,在6h的周期中,硝化反硝化单次反应1h,三次硝化反硝化耗时3h(含进水1h)、静置1h、滗水1h、闲置期进水1h(进水对池体微生物冲击小),即单个池体在6h的周期内进水时间为2h,而本工艺有3个IMC池体交替运行,在整个时间段来说IMC工艺段连续进水连续出水。对于一般SBR工艺来说,单个周期内在流程上有3次硝化反硝化反应过程^[6]。IMC单池体积为 5200 m^3 ,每次进水量为 200 m^3 ,所以单次进水

有13个反应周期,总硝化反硝化过程约为45~60次,这样的反应频率远远超过SBR工艺。单个池体中的污泥浓度为4 000 mg/L,污泥龄为14.4 d,每周排泥时间为30 min,排泥量为10 m³。IMC池中污泥浓度与生物反应效率成一级动力学反应,较高的污泥浓度有利于对氮与COD的去除^[7]。在同一个IMC池内进行循环的硝化与反硝化反应时,池体内较高的污泥浓度与外加碳源对脱氮效率有较大的提升。

③ 脱氮速率。IMC池的污泥浓度为4 000 mg/L、总容积为15 600 m³、进水氨氮平均浓度为200 mg/L、进水平均流量为4 800 m³/d,由此可以计算出氨氮负荷为0.003 1 kgNH₃-N/(kgMLSS·d),污泥量为62 400 kgMLSS,且由每天反应时间12 h,得到设计出水氨氮浓度为10 mg/L,即可以说明IMC工艺脱氮效率可以稳定达到95%以上,这也与IMC工艺在合成氨工业实际应用的情况符合。实际处理效果证明混合废水可生化性较好,出水氨氮<2 mg/L,说明IMC工艺对于综合废水脱氮效果较好。

由表2还可以看出,COD去除率稳定在98.69%以上,其去除COD的高效性主要通过间歇循环的SBR工艺在曝气时的有机物分解、污水混合阶段的厌氧反应中充当碳源以及高浓度的活性污泥的吸附三种方式实现^[8]。其中通过多循环的反应,使池体中较高浓度的硝化菌和反硝化菌与进水中较高浓度的碳源充分接触并反应,则曝气时COD作为碳源为微生物的生长与繁殖提供能量,在污水混合时反硝化菌以硝酸盐作为电子受体,进水中的COD为电子供体,将有机物分解供能并促进反硝化菌的生长繁殖,同时IMC池内污水中较高的污泥浓度也会对COD有吸附效果。

4.2 两次随机抽样水质

在2015年12月15日建成后至2016年4月6日的持续运行中,选择两次随机抽样出水的数据对污染物去除情况进行分析(见表3)。从表3可以看出,COD去除率为98%以上,出水COD<50 mg/L;氨氮去除率为99%以上,出水氨氮<2 mg/L;SS去除率为95%以上,出水SS<20 mg/L。这说明该处理工艺通过每次进水至出水45~60次的硝化及反硝化过程对于甲醇与合成氨废水中污染物的处理具有稳定性与高效性,而且处理后能够达到设计出水水质要求。

表3 两次随机抽样出水各指标及去除率

Tab.3 Effluent indicators and removal rate of two random sampling

项目	2月23日		4月6日	
	出水/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%	出水/ (mg·L ⁻¹)	去除率/%
COD	41.6	98.77	39.7	98.89
SS	16.8	95.68	15.5	95.91
BOD ₅	12.3	99.09	13.0	99.03
氨氮	0.98	99.97	1.6	99.95
总氮	12.4	99.63	13.0	99.61
硫化物	0.002	99.95	0.002	99.95
挥发酚	0.009	93.57	0.017	90.00
石油类	0.02	60.00	0.02	71.43
甲醇	0.13	99.98	0.13	99.98
氰化物	0.03	98.71	0.03	98.70
总磷	0.09	93.28	0.09	93.43

5 效益分析

该工程总投资为985.42万元,包括主机设备费662.92万元,管道阀门、仪表、电气控制系统及安装费242.5万元,其他费用为80万元。工程实际处理水量按4 800 m³/d计,运行费用主要包括药剂费、人工费与电费。核算如下:①药剂费为1.4元/m³,其中PAC用量为144 kg/d,PAM用量为6.96 kg/d,40%浓度的碱为1 960 kg/d,98%的甲醇投加量为580 kg/d,磷酸投加量为14.1 kg/h;②人工费为0.04元/m³;③电费为0.79元/m³,各类用电设备运行总功率为314 kW,电价按0.5元/(kW·h)计;④系统回收水量为140 m³/h,自来水价按1.5元/m³计,则回收费用为210元/h。

总运行费用为1.175元/m³。

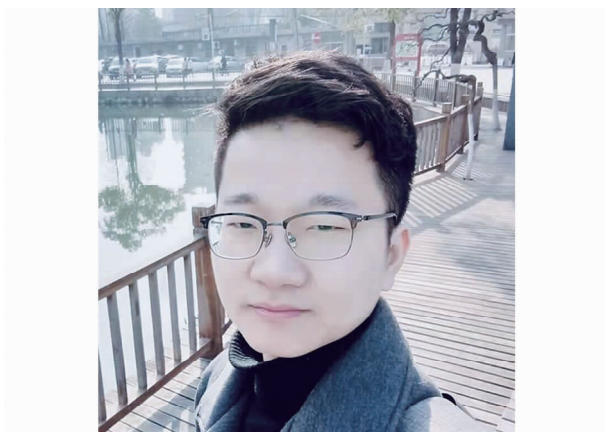
6 结论

采用混凝+平流沉淀+间歇多循环活性污泥法(IMC)处理甲醇与合成氨工业废水,运行结果表明,对COD、氨氮、SS与BOD₅的去除率分别达到98%、99%、99%和99%,出水水质符合《合成氨工业水污染物排放标准》(GB 13458—2013)表2新建企业水污染物直接排放浓度限值及单位产品基准排水量要求。该系统运行费用低,运行能耗低,占地面积小,不需要回流装置,产泥量小,有推广应用价值。

参考文献:

- [1] 董宝刚,宋小燕,刘锐,等. 间歇曝气SBR与传统SBR处理养猪沼液的比较研究[J]. 环境科学,2016,37

- (11):4309-4316.
- Dong Baogang, Song Xiaoyan, Liu Rui, *et al.* A comparative study on performance of an intermittent aeration SBR and a traditional SBR for treatment of digested piggery wastewater[J]. *Environmental Science*, 2016,37(11):4309-4316(in Chinese).
- [2] 窦艳艳,徐宇峰,陈俊华,等. EGSB-SBR 集成工艺同步耦合脱氮及甲烷化研究[J]. *中国给水排水*,2016,32(21):143-146,159.
- Dou Yanyan, Xu Yufeng, Chen Junhua, *et al.* Synchronous coupling of methanation with denitrification in integrated EGSB/SBR system [J]. *China Water & Wastewater*, 2016,32(21):143-146,159(in Chinese).
- [3] 许德超,陈洪波,李小明,等. 静置/好氧/缺氧序批式反应器(SBR)脱氮除磷效果研究[J]. *环境科学学报*, 2014,34(1):152-159.
- Xu Dechao, Chen Hongbo, Li Xiaoming, *et al.* Biological phosphorus and nitrogen removal in a sequencing batch reactor (SBR) operated in static/aerobic/anoxic regime [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014,34(1):152-159(in Chinese).
- [4] 石东,丁磊,董良飞. 反硝化生物滤池脱氮的中试研究[J]. *中国给水排水*,2017,33(1):43-47.
- Shi Dong, Ding Lei, Dong Liangfei. Pilot study on denitrification biofilter for nitrogen removal [J]. *China Water & Wastewater*,2017,33(1):43-47(in Chinese).
- [5] 杨本亮,毕学军,葛文杰,等. 同步硝化反硝化强化黑水处理系统脱氮性能研究[J]. *水处理技术*, 2017,43(11):116-120.
- Yang Benliang, Bi Xuejun, Ge Wenjie, *et al.* Study on the enhancement of nitrogen removal in black water treatment system by simultaneous nitrification and denitrification [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(11):116-120(in Chinese).
- [6] 吴曼,冯志江,刘会应,等. 响应曲面法优化 HMBR 去除 TN 的工艺条件[J]. *环境工程学报*,2015,9(5):2073-2078.
- Wu Man, Feng Zhijiang, Liu Huiying, *et al.* Optimization of removal process conditions of TN in HMBR by response surface methodology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*,2015,9(5):2073-2078(in Chinese).
- [7] 冯志江,刘文,张利,等. A/O-MBR 系统运行测试及相关动力学分析[J]. *环境科学与技术*,2014,37(9):137-140.
- Feng Zhijiang, Liu Wen, Zhang Li, *et al.* Analysis of operational testing and kinetic equation in A/O-MBR system[J]. *Environmental Science & Technology*,2014,37(9):137-140(in Chinese).
- [8] 戴捷,冯志江,陈丽雯,等. 膜生物反应器中膜污染控制技术研究进展[J]. *水处理技术*,2013,39(8):10-13.
- Dai Jie, Feng Zhijiang, Chen Liwen, *et al.* Research progress in control technologies of membrane fouling in membrane bioreactor [J]. *Technology of Water Treatment*,2013,39(8):10-13(in Chinese).



作者简介:兰天翔(1994-),男,湖北武汉人,硕士研究生,研究方向为水处理技术。

E-mail:1136701186@qq.com

收稿日期:2019-02-14