

文章编号:1673-9469(2008)01-0058-05

## 复合厌氧-化学沉淀-多段好氧工艺处理有机胺废水

陈民东<sup>1</sup>,张 胜<sup>1</sup>,付 炜<sup>2</sup>

(1.河北工程大学 城建学院,河北 邯郸 056038; 2.浙江江山化工股份有限公司,浙江 江山 324100)

**摘要:**江山化工原采用 A/O + SBR 工艺处理有机胺废水,存在处理量有限、出水不达标、运行费用高等缺点,后来决定采用复合厌氧 + 化学沉淀 + 多段好氧工艺进行改造。一期工程经 100d 左右的调试,正常运行后复合厌氧池 COD 平均去除率为 51.55%,预曝气池氨氮去除率为 97.97%,保证进入好氧池的 TN 在 120mg/L 以下,出水 COD、NH<sub>3</sub>-N、BOD<sub>5</sub> 分别为 365.6mg/L、37.2mg/L、43.5mg/L,组合系统 COD、BOD<sub>5</sub> 去除率可达 90.8%、97.0%,出水达到设计要求。改造后工艺成功解决了原系统存在的问题,具有良好应用前景。

**关键词:**复合厌氧;有机胺废水;化学沉淀;组合系统

**中图分类号:**X505

**文献标识码:**A

## Treating organic amine wastewater by using hybrid anaerobic - chemical precipitation - multiplestage aerobic process

CHEN Min-dong<sup>1</sup>, ZHANG Sheng<sup>1</sup>, FU Wei<sup>2</sup>

(1. College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

2. Zhejiang Jiangshan Chemical Co., Ltd., Jiangshan 324100, China)

**Abstract:** AO - SBR process was originally carried out to treat organic amine wastewater in Jiangshan Chemical, but there were many problems, such as limited handling capacity, no - reaching standards and high disposal cost. It is determined to use hybrid anaerobic - chemical precipitation - multiplestage aerobic process to reform. Through more than 100 days' commissioning, first - stage project has run normally. Average removal rate of COD in hybrid anaerobic reactor is 51.55%, removal rates of ammonia - nitrogen of pre - aeration tank are 97.97% after normal operation. It is guaranteed TN that flow into aerobic tank is below 120mg/L, the effluent COD, ammonia and BOD<sub>5</sub> is 365.6mg/L, 37.2mg/L, 43.5mg/L respectively, removal rate of COD and BOD<sub>5</sub> in integrated system can reach to 90.8%, 97.0%. The effluent meets the design requirements. Reformed process has good prospects for application.

**Key words:** hybrid anaerobic; organic amine wastewater; chemical precipitation; integrated system

江山化工主要产品有二甲基甲酰胺(DMF)、混甲胺、二甲基乙酰胺(DMAC)等。原有污水站采用 A/O + SBR 工艺,主要处理有机胺和 DMF 生产废水及部分环氧树脂生产废水。由于废水的 COD、TN 浓度很高,经济有效的脱氮一直是水处理的难点,并且环氧树脂生产废水中含有一定量的难降解、有毒有害组分,导致原系统出水一直不能达标,而且处理费用太高。近几年来,采用厌氧 + 好氧工艺处理高浓度工业废水,效果良好,已成为

水处理技术的发展方向,化学沉淀去除氨氮也有大量成功的实例<sup>[1]</sup>。公司于 2006 年决定对原有污水处理设施进行改造,计划建造一座日处理能力为 1000m<sup>3</sup> 的污水处理站,采用复合厌氧反应器(hybrid anaerobic reactor, HAR) + 化学沉淀 + 多段好氧工艺。工程分两期建设,其中一期设计规模为 500m<sup>3</sup>/d。二期设计出水达到 GB8978 - 1996 的一级标准。

收稿日期:2007-10-26

作者简介:陈民东(1981-),男,河南南阳人,硕士研究生,从事给水及废水处理理论与技术的研究。

### 1 进水水量水质与排放标准

有机胺废水中主要含甲胺、甲醇、氨以及其他一些微量的副产物;DMF废水主要为DMF生产清洗设备产生的废水,主要含有甲醇钠、碳酸钠、DMF以及一些微量的副产物;环氧树脂生产废水主要含有甲苯、环氧氯丙烷、丙三醇、有机物、悬浮物及少量氯化钠等。废水的水质水量与排放标准见表1。

### 2 改造前后的工艺概况

#### 2.1 原系统工艺概况及存在的问题

原系统工艺流程如图1所示。

原系统投入运行一段时间后,出现了许多问题,主要有:(1)处理量仅500~600m<sup>3</sup>/d,满足不了厂方的排放需求;(2)反应池功能区分配和污泥回流系统设置混乱,使得系统内难以在不同阶段形成高效优势菌属,以及污泥浓度低,污泥龄较长,污泥活性不高,造成出水COD(500~800mg/L)、氨氮(60~100mg/L)浓度较高,而且不能稳定运行;(3)曝气设备的失修及大量回流泵、搅拌装置、滗水器的使用,导致能耗、处理费用过高。

#### 2.2 改造后系统工艺概况

厌氧池采用新型复合厌氧系统,特点是上部装填填料,下部设置污泥床层,结合了上流式厌氧污泥床反应器(UASB)与厌氧滤池(AF)两者优点<sup>[2]</sup>;通过池内多点布水,外加出水循环,加强了泥水间传质,又防止了微生物的外流,提高了反应器内污泥浓度。厌氧处理目的是在降解易生物降解有机物的同时,使难降解有机物解体、被取代或裂解(降解),以提高可生化性,利于后续的好氧处理。由于混合废水中有机胺成分高,厌氧处理后出水氨氮浓度升高,有效去除氨氮是工艺的关键。设计采用先向厌氧出水投加镁盐和磷酸盐,生成磷酸铵镁沉淀去除部分氨氮,再通过后续好氧段良好的硝化反应,使氨氮达标排放。后续的好氧系统分成相互独立的三部分,其中作为一期的第一部分采用高浓度活性污泥法,第二部分采用接触氧化法,第三部分采用移动床生物膜反应器(MBBR)法,构成前段活性污泥法后段生物膜的处理工艺。首先利用了高浓度活性污泥比表面积大、微生物与有机物接触充分、利于处理较高浓度污染物的特点,作为初步降解段;后端使用生物膜法,利用生物膜的污泥龄长和微生物丰富的特点,

表1 废水的水质水量与排放标准

Tab.1 Influent quality and quantity of wastewater and emission standards

项目	水量 (m <sup>3</sup> /d)	水质			
		COD <sub>C</sub> (mg/L)	NH <sub>3</sub> -N(mg/L)	TN(mg/L)	pH
有机胺废水	700~900	2000~4000	150~200	200~500	9~11
DMF废水	40~100	3000~10000	100~200	500~2000	9~11
混合后废水	≤1000	3000~5000	≤200	500~700	9~11
一期排放标准	-	≤500	≤50	-	6~9
二期排放标准	-	≤100	≤15	-	6~9

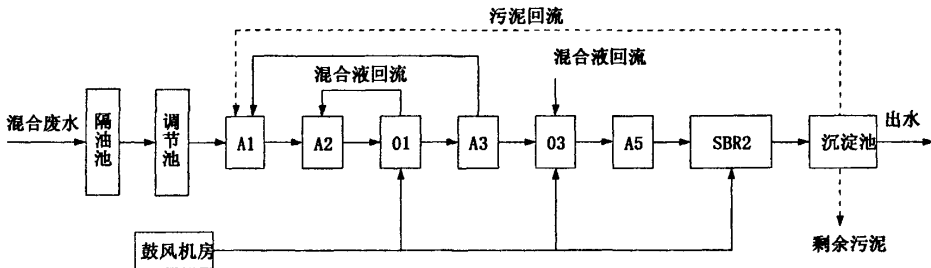


图1 原系统工艺流程图  
Fig.1 Process flow chart of original system

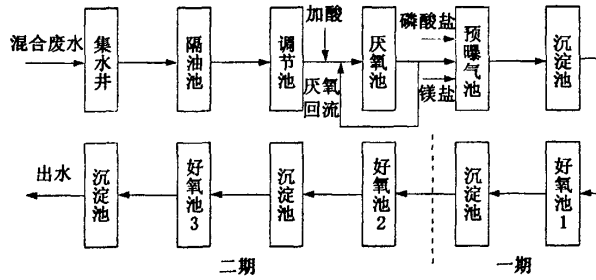


图2 改造后系统工艺流程图

Fig.2 Process flow chart of reformed system

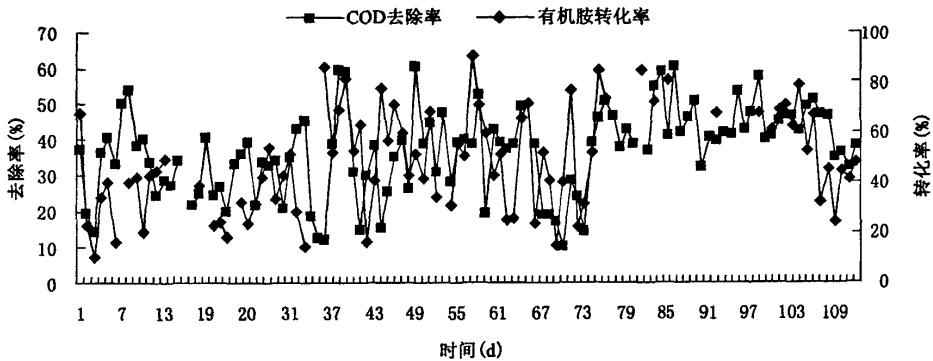


图3 启动中HAR池COD去除率及有机胺转化率

Fig.3 COD removal rate and organic amine conversional rate during starting process

使生物膜在低基质浓度可以获得较活性污泥更好的效果,从而使好氧处理各个部分都得到了合理利用。改造后系统工艺流程如图2所示。

### 2.3 改造工艺的优势

改造后工艺有以下优点:(1)系统分区明确,流程简单,便于根据污染物的降解过程培养出高效优势菌属。(2)改造都是基于原有构筑物进行,节省了土建费用。(3)厌氧段采用了新型的复合厌氧反应器,不仅具有其它厌氧系统的一贯优势,还有利于常温下顺利启动,防止启动期污泥的流失,保证了处理效果。(4)在每一个好氧池中都增加了较多的导流墙,不仅加强了传质,而且使池中的水流呈现推流式形式,可以较好的防止由于丝状菌的过量繁殖而造成的污泥膨胀。(5)好氧处理工艺采用分段设计,将活性污泥法与生物膜法相组合,达到优势集成的效果,而且分段设计在不同阶段培养出高效微生物群体,净化效果得到强化。(6)去除高浓度氨氮采用了化学沉淀法,不仅

去除效果有保证,而且由于原水中营养元素磷缺乏,投加的磷酸盐可作为后续好氧段的食料。更为重要的是生成的磷酸氢镁沉淀是一种有效的肥料<sup>[3]</sup>,降低了加药成本。

## 3 一期工程调试及运行状况

### 3.1 复合厌氧(HAR)系统

HAR池利用原来的A1、A2池进行改造,有效面积为160 m<sup>2</sup>,有效容积为1026 m<sup>3</sup>,设计容积负荷  $N_V = 2 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,水力停留时间  $\text{HRT} = 50 \text{ h}$ ,反应器有效水深为6.5 m,填料层与污泥层高度比为5:2。

污泥培养驯化于4月5日开始,接种污泥为某污水厂剩余污泥,接种量为180 t(污泥含水率85%)。污泥投加采用集中投加方式,培养采用先间歇进水培养后连续进水培养的方案。期间控制进水pH在7.0左右,并适当补充些营养元素(主要是磷)和微量元素(如Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等),结合厌氧

回流泵的使用,根据出水情况逐步提高负荷,经历 3 个月左右时间,到 7 月中旬反应器内出现小米状颗粒污泥,标志着 HAR 池启动完成。启动后 COD 平均去除率保持在 51.55%,有机胺转化率稳定在 57.13%,沼气产量 390.15m<sup>3</sup>/d,产气中 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 含量平均保持在 59.86%与 11.93%。启动过程中 HAR 池 COD 去除率及有机胺转化率如图 3 所示。

### 3.2 预曝气池

预曝气池利用原来的污泥浓缩池改造。平面尺寸为 18.4m×2.3m,有效水深 6.4m,池底装设曝气头,前段依靠曝气吹脱去除部分氨氮及污染物,后段作为曝气絮凝池使镁盐、磷酸盐快速混合搅拌,设计絮凝时间为 20min。

在 HAR 池启动初期,预曝气池一直未投加药剂。6 月 25 日开始,厌氧池颗粒污泥基本形成,HAR 池出水 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 稳定维持在 1925mg/L、493mg/L,开始投加镁盐(MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、磷酸盐(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)。每天上下午测定两次氨氮浓度,及时改变药剂配制浓度。调整池内 pH 至 9.5,曝气吹脱氨氮的去除率在 30~40%,经吹脱后氨氮浓度一般在 300~350mg/L。根据现场小试结果,控制 pH=9.5、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的摩尔比为 1.2:1:1.1,氨氮去除率可达 96.8%,磷酸盐利用率在 98%以上,预曝气出水剩余磷在 5mg/L 以下。在进水量 500m<sup>3</sup>/d,加药泵 500L/h 流量时,得到不同氨氮浓度下药品配制浓度(m/V)与处理效果见表 2。

表 2 不同氨氮浓度的加药量与处理效果  
Tab.2 Addition dosage and treatment effect  
in different ammonia concentration

氨氮浓度 (mg/L)	300	310	320	330	340	350
镁盐配制浓度 (g/L)	217.5	224.7	232.0	239.2	246.5	253.7
磷酸盐配制 浓度(g/L)	351.6	363.3	375.0	386.8	398.5	410.2
氨氮去除率 (%)	95.2	96.3	97.8	96.1	96.7	98.6
磷酸盐利用率 (%)	97.8	98.3	98.4	97.7	98.2	97.9

### 3.3 活性污泥系统

第一好氧池利用原来的 O3、A5、SBR2 池进行改造,有效面积 360 m<sup>2</sup>,有效水深 6m,有效容积 2160m<sup>3</sup>,水力停留时间 52h。曝气系统采用微孔曝

气,共 700 个,每个曝气头技术参数为 2m<sup>3</sup>/(个·h)。

培菌过程以预曝气池加药前后可分为两个阶段。第一阶段从 4 月 18 日开始,采用闷曝一次然后连续进水的培养方案。投加的种泥仍为衢州污水厂的剩余污泥,污泥量为池容的 0.01~0.05,然后用厌氧池出水加注至 1/3 池容,用清水注满池,开始闷曝,闷曝 1d 后,再次注入厌氧池出水,实现系统的连续运行,此后逐步加大进水量。期间应控制好氧池的溶解氧、pH 值、温度、营养元素等条件,为加快培养进程,间隔加入一些浓质粪便水。此阶段由于进水 COD 负荷变化大及 NH<sub>3</sub>-N 高浓度的影响,处理效果一直不太理想,平均 COD 容积负荷为 0.43kgCOD/(m<sup>3</sup>·d),平均 COD 去除率为 70.14%。

第二阶段从 6 月 25 日开始,由于预曝气池加药对氨氮的有效去除,好氧池效果逐渐改善。通过前段氨化反应进一步将含氮化合物分解转化为氨态氮,后段通过硝化菌硝化作用将氨氮氧化为硝态氮。运行结果表明,保证进入好氧池的 TN 在 120mg/L 以下、TN 负荷在 0.52kgTN/(m<sup>3</sup>·d)左右,出水 COD、NH<sub>3</sub>-N 分别为 365.6mg/L、37.2mg/L,达到设计标准。从 6 月 25 日至 8 月 15 日各反应池的运行情况见表 3。

表 3 各反应池运行情况

Tab.3 Operatinal condition of reactors

项目	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	TN (mg/L)	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	pH
原水	3973	35	610	1455	7.0
HAR 池出水	1925	493	582	891	7.8
预曝气池出水	1734	10	117	794	8.5
一期好氧池出水	365.6	37.2	98.6	43.5	7.8
总去除率(%)	90.8	-	83.8	97.0	-

注:均为平均值

## 4 调试过程出现的问题

### 4.1 氨氮浓度的影响

在预曝气池加药前,特别是 5 月底至 6 月初由于该厂生产设备故障,停车检修,使得系统进水温度、TN 升高且波动较大,造成厌氧池出水氨氮浓度过高,厌氧池 COD 去除率、厌氧污泥活性、产气量及产气中甲烷的含量均明显下降。好氧沉淀池污泥上浮,菌胶团解体,出水 SS 升高,COD 去除率、硝化效率明显下降,亚硝酸盐大量积累。原因就在于高氨氮对厌氧硝化、好氧硝化产生了抑制。氨氮过高会影响生化处理微生物的脱氢酶活性和硝化菌的比增长速率和硝化速率。污水中氨氮浓

度超过 100mg/L 时,硝化菌呈现出明显的自抑特性;氨氮浓度 800mg/L 时的微生物脱氢酶活性比 50mg/L 时几乎下降了 50%<sup>[4]</sup>。同时,温度的突然升高,使对产甲烷菌有直接毒害作用的分子态氨氮(NH<sub>3</sub>)分数提高,进一步抑制了厌氧池产甲烷菌的活性。好氧池在高氨环境下,硝化菌受抑制的程度要大于亚硝化菌<sup>[5]</sup>,就造成了亚硝酸盐的积累,而亚硝酸盐具有还原性,可能会造成出水 COD 大于进水 COD。由于氨氮对厌氧池的抑制是可逆的,可用新鲜水对混合液稀释或者调整进水的 C/N 来解决<sup>[6]</sup>;适当投加些镁盐、磷酸盐生成鸟粪石沉淀,可减小氨氮毒性的同时,又可加速颗粒污泥的形成<sup>[7]</sup>。

#### 4.2 加药的影响

好氧池调试的第一阶段,由于厌氧出水氨氮的变化大,故未投加药剂,从而影响到好氧池微生物的培养与运行的稳定性,一度出现絮状污泥上浮,污泥解体,出水 COD、NH<sub>3</sub>-N 高于进水的异常现象。

厌氧池进入颗粒污泥形成段以后,出水 COD、NH<sub>3</sub>-N 趋于稳定。从 6 月 25 日起开始向预曝气池内投加沉淀剂,好氧池状况才得以改善,加药一周左右镜检发现,以往数目不多的钟虫、盖纤虫、累枝虫等固着类纤毛虫数量增多,且生长活跃,污泥絮粒增大、边缘清晰、结构紧密、沉降性能改善。

#### 4.3 好氧池泡沫问题

好氧池调试中,为保证发生良好的硝化反应,除控制池中 pH 在 8.0~8.4 之间,还维持了较长的污泥龄(13d)、保持池内较高温度(32℃左右)及混合液溶解氧浓度大于 2.0mg/L,导致了生物泡沫的产生。镜检发现,原因在于诺卡氏菌属的丝状菌数量剧增,曝气系统产生的大量气泡进入其群体间造成的。而温度高、泥龄长和负荷高是直接原因,可通过增加剩余污泥排放量使部分丝状菌冲洗出系统来解决。

### 5 结论与建议

1)采用复合厌氧-化学沉淀-多段好氧工艺处理有机胺废水,成功解决了原系统存在的问题,一期正常运行后厌氧池 COD 平均去除率为

51.55%,预曝气池氨氮去除率为 97.97%,保证进入好氧池的 TN 在 120mg/L 以下,出水 COD<sub>Cr</sub> 365.6 mg/L, NH<sub>3</sub>-N 37.2 mg/L, BOD<sub>5</sub> 43.5mg/L。

2)复合厌氧池独特的设计有利于常温下快速启动,填料层可有效防止启动时污泥的流失,并能保持较高的污泥浓度和良好的去除效果。但高氨氮环境对厌氧消化的抑制不容忽视,能有效对厌氧微生物菌群进行驯化,使其能够耐受更高的氨氮浓度,非常关键。

3)化学沉淀法去除氨氮不受温度的限制,去除效果稳定、高效,生成的沉淀可作为农肥使用,及时寻求销路,可降低运行成本。二期的接触氧化池及 MBBR 池均具有良好的硝化、脱氮功能,二期调试运行中合理确定沉淀反应去除氨氮的比例,不仅可以节省药量,而且还能有效防止剩余磷的二次污染。

4)HAR 池每天产生的大量沼气现在都直接放空掉,造成了资源的浪费,建议回收作为食堂或锅炉的燃料。后续好氧段每天产生的剩余污泥,可部分回流至 HAR 池消化处理,可节省一定的处理费用。

#### 参考文献:

- [1] 黄稳水,刘小澜.磷酸氨镁法预处理高浓度氨氮废水的研究[J].工业水处理,2003,23(10):34-36.
- [2] 王健.废水厌氧反应器工艺的未来发展方向[J].污染防治技术,2002,15(2):13-15.
- [3] LETTINGA G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment trends in biotech. [J]. Wat. Sci. Tech., 2003, 19(9):363-370.
- [4] 杨健,章非娟,余志荣.有机工业废水处理理论与技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [5] 耿艳楼,钱易,顾夏声.短程硝化一反硝化过程处理焦化废水的研究[J].环境科学,2003,14(3):2-6.
- [6] 乔启成,杨燕舞,王立章,等.ZBAF 处理高氨氮废水的亚硝酸盐积累研究[J].河北建筑科技学院学报,2006,23(2):79-82.
- [7] YOUSSEF KALOGO, WILLY VERSTRAETE. Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technologies for domestic wastewater treatment: motives and perspective [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1999, 15: 523-534.
- [8] 郭晓磊,胡勇有,高孔荣.厌氧颗粒污泥及其形成机理[J].给水排水,2005,26(1):33-38.

(责任编辑 闫纯有)

# 复合厌氧-化学沉淀-多段好氧工艺处理有机胺废水

作者: 陈民东, 张胜, 付炜, CHEN Min-dong, ZHANG Sheng, FU Wei  
作者单位: 陈民东, 张胜, CHEN Min-dong, ZHANG Sheng (河北工程大学, 城建学院, 河北, 邯郸, 056038), 付炜, FU Wei (浙江江山化工股份有限公司, 浙江, 江山, 324100)  
刊名: 河北工程大学学报(自然科学版)   
英文刊名: JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING (NATURAL SCIENCE EDITION)  
年, 卷(期): 2008, 25(1)  
被引用次数: 6次

## 参考文献(8条)

1. 黄稳水; 刘小澜 磷酸镁盐法预处理高浓度氨氮废水的研究[期刊论文]-工业水处理 2003(10)
2. 王健 废水厌氧反应器工艺的未来发展方向[期刊论文]-污染防治技术 2002(02)
3. LETTINGA G Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment trends in biotech 2003(09)
4. 杨健; 章非娟; 余志荣 有机工业废水处理理论与技术 2002
5. 耿艳楼; 钱易; 顾夏声 短程硝化-反硝化过程处理焦化废水的研究 2003(03)
6. 乔启成; 杨燕舞; 王立章 ZBAF处理高氨氮废水的亚硝酸盐积累研究[期刊论文]-河北建筑科技学院学报 2006(02)
7. YOUSOUF KALOGO; WILLY VERSTRAEIE Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technologies for domestic wastewater treatment: motives and perspective[外文期刊] 1999
8. 郭晓磊; 胡勇有; 高孔荣 厌氧颗粒污泥及其形成机理[期刊论文]-给水排水 2005(01)

## 引证文献(6条)

1. 张刚, 张宗霖, 李明智 催化氧化-A/O工艺-生物滤池处理高浓度有机胺废水中试[期刊论文]-环境工程 2013(4)
2. 林晓东, 钟江丽, 张刚, 朱虹 催化氧化/两级生物滤池在有机胺废水深度处理工程中的应用[期刊论文]-环境污染与防治 2012(3)
3. 谭万春, 潘正棵, 王秋云, 王云波, 万俊力, 孙士权 二级活性炭生物流化床深度处理有机胺废水研究[期刊论文]-环境工程学报 2011(4)
4. 王孙崧, 陈英文, 魏基业, 沈树宝 Fenton氧化法预处理高浓度有机胺废水的研究[期刊论文]-工业水处理 2011(8)
5. 杨岚, 杨景亮, 李再兴, 吴春敏, 彭靖 厌氧氨氧化反应器的启动与运行研究[期刊论文]-河北工业科技 2009(2)
6. 丁春生, 邹邦文, 缪佳, 傅洋平, 沈嘉辰 饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素[期刊论文]-环境科学 2013(8)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_hbjzkjxyxb200801016.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjzkjxyxb200801016.aspx)