

# 己内酰胺高盐废水处理方法探讨

赵源涛<sup>1\*</sup> 马云明<sup>2</sup>

1. 衢州巨化锦纶有限责任公司, 浙江 324004

2. 衢州巨程公司, 浙江 324004

**摘要:** 以好氧生化处理(反硝化+生物膜/泥工艺)为核心的处理工艺能够有效地处理己内酰胺生产过程中产生的高盐、高COD废水。但是由于己内酰胺生产过程中的离子交换废水波动较大, 进水中硝酸根含量较高, 一方面经过反硝化后出水pH会急剧升高, 需要在进水前设置较大混合池, 并控制好盐酸的投加量与进水的pH; 另一方面也会导致进水COD和TN波动也较大, 影响COD和TN处理效果, 需要根据进水C/N比值, 相应地投加碳源。实验表明, 通过有效控制, 以好氧生化处理(反硝化+生物膜/泥工艺)为核心的处理工艺在处理己内酰胺高盐废水时, 能够达到COD去除率88%, TN去除率80%的效果。

**关键词:** 己内酰胺; COD; 含盐污水; 反硝化; 生物膜/泥工艺

## 一、前言

己内酰胺作为一种重要的有机化工原料, 其在工业生产的很多领域都得到广泛地使用。但在己内酰胺的生产过程中会产生大量的有机废水, 其主要污染物为有机物(COD)、凯氏氮(TKN)和硝态氮( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ )<sup>[1]</sup>。废水的成分复杂, 有机物种类繁多, COD值和盐含量都比较高, 而且可生化性也比较差, 不进行相应地处理直接排放会对环境造成较大的污染。

本实验在汇总巨化集团污水处理厂现有A/O法处理工艺的前提下, 提出了以好氧生化处理(反硝化+生物膜/泥工艺)为核心的处理工艺, 通过试验找到有效处理方案。

## 二、试验材料和方法

### (一) 试验目的

重点试验废水的生化可降解性(包括: 去除COD、TN和色度的可行性、工艺效果、运行参数), 并结合相关后处理等方式, 在试验达到本方案的预期值后, 将在试验获得的数据基础上进行综合考虑、优化设计, 并获得经济性评价<sup>[2]</sup>。

### (二) 试验进水

试验进水由衢州巨化锦纶有限责任公司己内酰胺装置采集, 对所取废水水样分析后的水质参数如表1、表2所示。

表1-1 各股废水水质统计

指标	单位	氨肟化			废液浓缩			离子交换			硫铵		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PH	us/cm	12.43	12.61	12.57	2.35	2.62	3.62	10.11	10.08	9.42	9.27	8.96	9.55
COD	mg/L	3816	3559	6730	6060	1539	3918	4977	5097	5372	2729	3650	3722
TOC	mg/L	1024	832	2983	1701	426	1789	3011	3560	3762	732	1288	1524
$\text{NH}_3^- - \text{N}$	mg/L	23	25	30	78	14	31	39	21	36	527	469	483
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	mg/L	1200	710	1377	16	1	8	2750	4000	2895	2	7	5
TN	mg/L	718	591	1592	457	102	3366	3216	4100	3675	650	582	611
TP	mg/L	30	29	35	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SS	mg/L	7	3	5	3	1	36	5	52	2	1	4	3
$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L	10	0	18	630	40	45	0	30	46	88	65	77
$\text{Cl}^-$	mg/L	10	0	0	20	0	139	0	0	0	0	0	0
色度	倍	1024	256	256	1	1	32	2	16	1	1	3	3

\* 通讯作者: 赵源涛, 1986年2月, 男, 汉族, 河南禹州人, 现任衢州巨化锦纶有限责任公司主任工程师, 工程师, 本科。研究方向: 环保安全。

表2 氨脞化废水芬顿处理前后数据统计

指标	单位	氨脞化			均量混合后	芬顿后
		1	2	3	1	
PH	us/cm	12.43	12.61	12.57	12.49	6.88
COD	mg/L	3816	3559	6730	4677	2782
TOC	mg/L	1024	832	2983	1839	1125
NH <sub>3</sub> -N	mg/L	23	25	30	26	137
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	870	610	1377	1022	826
TN	mg/L	1018	791	1592	1195	962
TP	mg/L	30	29	35	32	23
SS	mg/L	7	3	5	5	177
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	10	0	18	11	625
Cl <sup>-</sup>	mg/L	10	0	0	4	0
色度	倍	1024	256	256	369	2788

(三) 试验药剂

HCl、NaOH、甲醇

(四) 试验装置

试验根据不同工艺各采用两套装置平行试验，试验装置如图1所示。

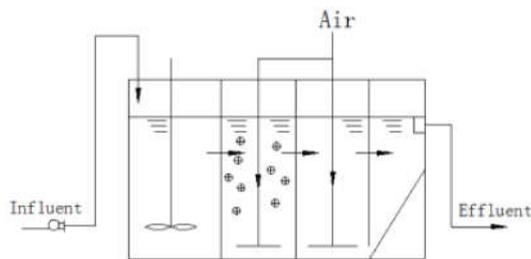


图1 好氧 (D-N+CBR+ASR) 工艺简图

本试验装置采用单独好氧工艺，整套好氧反应器总体积为36 L，即缺氧反硝化单元 (D-N, V = 12 L)、载体流动床 (CBR, V = 12 L, 载体填充50%) 和活性污泥池 (ASR, V = 12 L) 作为反应单位，以及一个沉淀单元，以用于泥水分离，外部连接鼓风机和污泥回流泵等<sup>[3]</sup>。

(五) 污泥接种

好氧装置的污泥从巨化污水厂进行接种，污泥浓度约为3 g/L。

(六) 试验方法

待污泥接种完成后，配制成一定浓度的废水，经蠕动泵单独提升到好氧反应器的缺氧单元 (DN)，缺氧单位需配电动搅拌器进行搅拌混匀，随水流进入好氧反应池 (CBR+ASR)，外部连接空气泵进行鼓风曝气，好氧反应池中需保持曝气充分，以维持生物膜载体或活性污泥良好的混合及充足的溶解氧；去除污染物后的混合液自流进入沉淀池，经过泥水分离后上层清水排出作为试验处理出水，底部的污泥则经过污泥回流泵打回缺氧池内，完成整个装置的循环。

好氧反应器根据水温确定是否需要加热，温度一般控制在20 ℃~30 ℃ (模拟生产运行)<sup>[4]</sup>。

三、试验结果与讨论

(一) 启动和污泥生长

进水为己内酰胺生产装置产生的四股废水，按水量等比例混合后，稀释作为该系列的好氧进水。在最初的启动前期，好氧试验装置进水COD和容积负荷分别保持在1000 mg/L和0.50 g COD/L·d。随着试验的进行及微生物对来水逐渐适应，逐步提高进水COD浓度和容积负荷<sup>[5]</sup>。

(二) 负荷增加期

经过最初的启动和驯化后，通过提高进水COD的浓度或降低废水在反应器的停留时间 (HRT) 来提高COD负荷，

通过这些条件的控制，验证出反应器所能承受的进水COD浓度、容积负荷和COD去除效率，详见图2至图4。容积负荷和TN去除效率，详见图5至图6。

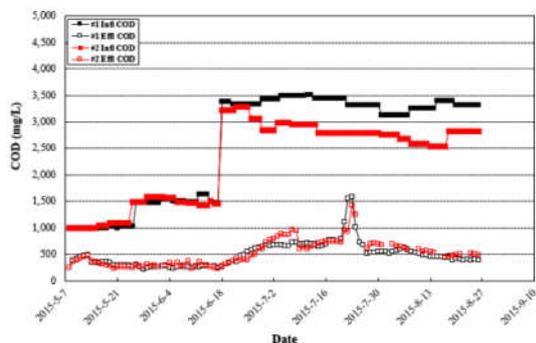


图2 进水COD浓度

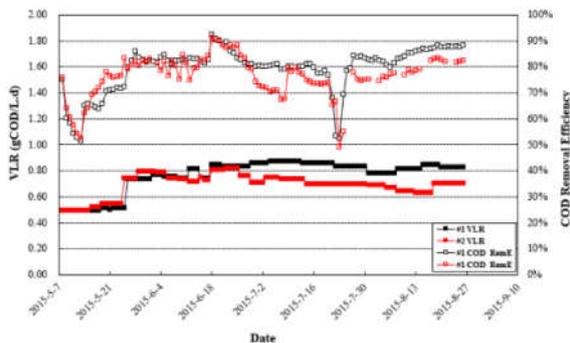


图3 进水容积负荷与COD去除率

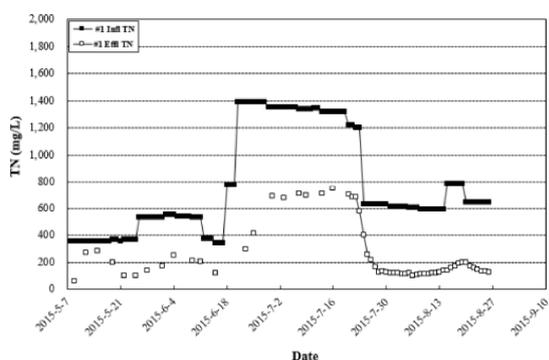


图4 1#装置出水TN

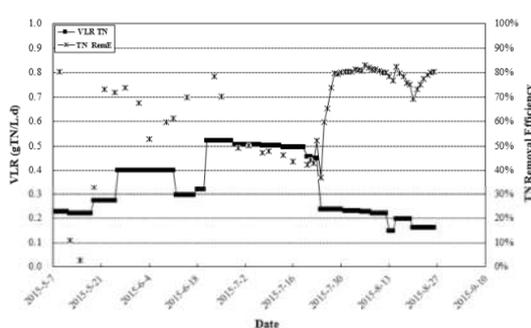


图 3-4 #1 装置进水 TN 与 TN 去除率

图5 1#装置出水TN与TN去除率

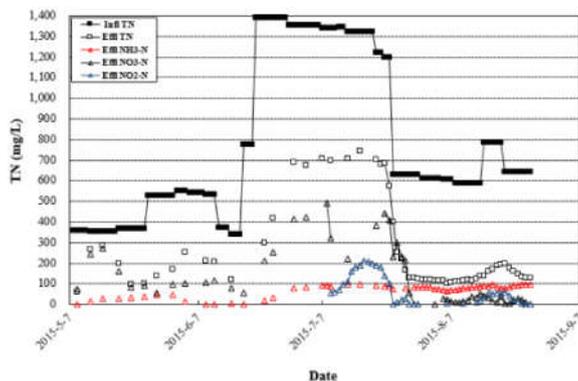


图6 1#装置出水TN与出水N分析

该试验在最初启动阶段为平行试验，分别命名为好氧1#与好氧2#。试验从进水COD 1000 mg/L、TN 358 mg/L、停留时间HRT 2.0 d、容积负荷0.50 g COD/L·d条件下启动。当出水COD稳定后，逐步提高进水浓度（每次调高50%COD），同时相应的改变停留时间，以确保能够在合理的负荷下运行。

经过23 d的稳步运行，好氧1#在进水COD 1635 mg/L、TN 395 mg/L、HRT 2.0 d、VLR 0.75 g COD/L·d条件下运行下时，出水COD 254 mg/L，COD去除率84%，TN 119 mg/L，TN去除率70%。好氧2#在进水COD 1459 mg/L、TN 227 mg/L、HRT 2.0 d、VLR 0.75 g COD/L·d条件下运行下时，出水COD 229 mg/L，COD去除率84%，TN 8.3 mg/L，TN去除率96%。

在不改变停留时间HRT的前提下，好氧1#直接进混合后的原水（不稀释），即COD提升至300 mg/L左右；好氧2#进水COD也相应提升至3300 mg/L左右，进水水质保持不变。在稳步运行7 d后，好氧装置2#进水改为按比例混合后的原水（芬顿后氨脒化、离子交换、废液浓缩和硫酸冷凝）<sup>[6]</sup>。并且于2015/6/20好氧1#&2#把进水中的离子交换废水由第二批改用第一批的。因此，进水COD基本保持不变，但TN相对增加一倍，导致1#进水的C/N为2.4，1#进水的C/N为2.0。

模拟在碳源相对不足的条件下的运行情况,经过29 d的稳步运行,好氧1<sup>#</sup>在进水COD 3443 mg/L、TN 1320 mg/L、HRT 4.0 d、VLR 0.86 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 697 mg/L, COD去除率80%, TN 190 mg/L, TN去除率44%。好氧2<sup>#</sup>在进水COD 2793 mg/L、TN 1300 mg/L、HRT 4.0 d、VLR 0.70 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 731 mg/L, COD去除率74%, TN 715 mg/L, TN去除率45%。

这一阶段完成后,两个装置内开始投加碳源(甲醇),控制进水C/N为5。由于第一批离子交换废水已用完,开始使用第二批离子交换废水,进水TN相对的减少了一倍。在高pH下,生化系统中的氨氮约有70%是游离氨。而游离氨的累积会抑制硝化反应的进行,导致亚硝酸盐的累积<sup>[7]</sup>。因此,降低进水pH,必要时,直接在CBR池内调节pH至8.0~8.5,降低系统内游离氨的含量。同时,接种部分含有硝化菌的好氧污泥,促进硝化反应的进行,降低出水中氨氮的含量。

经过15 d的稳步运行,T2出水中的氨氮小于5 mg/L, TN去除率也在逐渐增加;T1则还在恢复中。好氧1<sup>#</sup>在进水COD 3320 mg/L、TN 645 mg/L、HRT 4.0 d、VLR 0.83 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 389 mg/L, COD去除率88%,  $\text{NH}_3\text{-N}$  98 mg/L,  $\text{NO}_3\text{-N}$  3 mg/L,  $\text{NO}_2\text{-N}$  0 mg/L, TN 127 mg/L, TN去除率80%。好氧2<sup>#</sup>在进水COD 2825 mg/L、TN 763 mg/L、HRT 4.0 d、VLR 0.71 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 493 mg/L, COD去除率83%  $\text{NH}_3\text{-N}$  2.95 mg/L,  $\text{NO}_3\text{-N}$  0 mg/L,  $\text{NO}_2\text{-N}$  130 mg/L, TN 191 mg/L, TN去除率75%。

### (三) 稳态运行数据

好氧1<sup>#</sup>在进水COD 3320 mg/L、TN 645 mg/L、HRT 4.0d、VLR 0.83 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 389 mg/L, COD去除率88%,  $\text{NH}_3\text{-N}$  98 mg/L,  $\text{NO}_3\text{-N}$  3 mg/L,  $\text{NO}_2\text{-N}$  0 mg/L, TN 127 mg/L, TN去除率80%。好氧2<sup>#</sup>在进水COD 2825 mg/L、TN 763 mg/L、HRT 4.0d、VLR 0.71 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 493 mg/L, COD去除率83%  $\text{NH}_3\text{-N}$  2.95 mg/L,  $\text{NO}_3\text{-N}$  0 mg/L,  $\text{NO}_2\text{-N}$  130 mg/L, TN 191 mg/L, TN去除率75%。由此可知,好氧装置1<sup>#</sup>的COD去除率和TN去除率相对较好。

## 四、结论与建议

### (一) 结论

通过两个月试验、运行,可以得出以下几个结论。

1. 由试验1<sup>#</sup>可知,在进水COD 3320 mg/L、TN 645 mg/L、HRT 4.0 d、VLR 0.83 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 389 mg/L, COD去除率88%,  $\text{NH}_3\text{-N}$  98 mg/L,  $\text{NO}_3\text{-N}$  3 mg/L,  $\text{NO}_2\text{-N}$  0 mg/L, TN 127 mg/L, TN去除率80%。
2. 由试验1<sup>#</sup>可知,废水中含有高浓度的硝酸根,经过缺氧反硝化后,pH会急剧升高,最高时pH为9.4,导致游离氨的比例增加,从而抑制生化系统内硝化反应的进行。
3. 由试验2<sup>#</sup>可知,在进水COD 2825 mg/L、TN 763 mg/L、HRT 4.0 d、VLR 0.71 g COD/L·d条件下运行下时,出水COD 493 mg/L, COD去除率83%,  $\text{NH}_3\text{-N}$  2.95 mg/L,  $\text{NO}_3\text{-N}$  0 mg/L,  $\text{NO}_2\text{-N}$  130 mg/L, TN 191 mg/L, TN去除率75%。
4. 芬顿后的氨脞化废水色度高,且COD的降低会导致进水中碳源的不足,需要人工投加碳源,从而增加运行的成本。
5. 由试验1<sup>#</sup>及2<sup>#</sup>可知,不经过芬顿的氨脞化废水与其他三股混合的进水废水,在经过生化系统处理后,出水的COD更低, COD去除率更好。
6. 由于离子交换废水波动较大,导致进水COD和TN波动也较大,需要根据进水C/N比值,相应地投加碳源。

### (二) 建议

1. 建议采用生化好氧(反硝化+生物膜)工艺处理混合后的己内酰胺生产废水,在此条件下运行,其运行负荷为0.83 g COD/L·d, COD去除率88%, TN去除率80%。
2. 由于离子交换废水波动较大,建议在设计时考虑增加一个大容积的调节池,来混合各股离子交换废水<sup>[8]</sup>。
3. 由于进水中硝酸根含量较高,经过反硝化后出水pH会急剧升高,因此建议控制好盐酸的投加量与进水的pH。
4. 由于出水色度较高,对好氧出水进行臭氧等混凝除色方案,使其达标排<sup>[8]</sup>。

### 参考文献:

- [1]郭怡莹,王永飞,赵晓舒.氧化法处理高COD废水[J].辽宁化工,2010,39(8):866-868.

- [2]石枫华,马军.臭氧化和臭氧催化氧化工艺的除污效能[J].中国给水排水,2004(03):4-7.
- [3]乌锡康.有机化工废水治理技术[M].北京:化学工业出版社,2001:315-332.
- [4]魏凤玉,彭书传,邓传芸,袁琴.Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化法处理氨基酸工业废水[J].环境污染与防治,1998(04):22-24+27.
- [5]张津辉.己内酰胺高COD含盐污水新型处理方法[J].智能城市,2016,2(02):211-212.
- [6]肖铭.我国己内酰胺废水处理技术进展[J].精细与专用化学品,2016,24(04):48-50.
- [7]卢俊平.亚硝化-厌氧氨氧化生物脱氮工艺研究[D].中国农业大学,2005.
- [8]张蕾,郑平,何玉辉,金仁村.硫酸盐型厌氧氨氧化性能的研究[J].中国科学B辑:化学,2008(12):1113-1119.