

# 双A/O工艺中的氨氮对蒸发结晶杂盐分离效果的影响

陆文虎

中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司 宁夏 银川 750411

**摘要:** 随着国家对水污染的控制,尤其是对工业用水处理的严格要求,如何在煤化工内部消耗掉浓盐水成为亟待解决的问题。本文中涉及水处理系统流程长,工艺复杂,具有较强的调控弹性,核心是A/O生化处理单元,也是去除水中氨氮的主要环节。结合宁夏能化污水处理系统和蒸发结晶系统2022-2023年运行状况,探索生化系统氨氮控制水平,对后蒸发结晶处理单元产杂盐中硝酸盐的影响。

**关键词:** A/O工艺;氨氮;硝酸盐;蒸发结晶;杂盐

## 引言

随着国内环保事业发展的要求,对污水处理的要求越来越严。污水处理从中水回用,再到浓盐水的减量化和蒸发结晶,最后的对杂盐的分类提纯。中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司(以下简称宁夏能化),自2015年打通污水处理至蒸发结晶全流程,其中蒸发结晶产生的杂盐暂时做为固废处置,未进行深度提纯。本文探讨的是处理链中生化出水氨氮对结晶杂盐中硝酸盐的影响,为下一步杂盐分质提纯提出污水生化运行操作建议。

## 1 现状介绍

宁夏能化公司拥有一套污水处理装置、一套回用水装置、一套高盐水减量化装置和一套高盐水蒸发结晶装置,处理规模:污水处理能力30000t/d(1250m<sup>3</sup>/h),主要采用HAF(高效厌氧反应器)、CBR(载体生物流化床)技术和传统的双A/O(厌氧/好氧)工艺相结合。回用装置处理能力60000t/d(2500m<sup>3</sup>/h),采用低负荷生物膜+石灰软化+气浮滤池+双膜处理工艺。高盐水减量化处理能力450m<sup>3</sup>/h,采用高密度澄清池+浸没式超滤+中高压RO膜工艺。高盐水蒸发结晶处理能力45m<sup>3</sup>/h,蒸发单元采用机械蒸汽压缩立式降膜循环蒸发技术,结晶单元采用蒸汽驱动的强制循环结晶技术。

以上各流程阶段仅有污水双A/O(厌氧/好氧)工艺,及生化反应阶段对氨氮有去除作用,随着流程的进行,未消减完的氨氮以游离氨(或称非离子氨, NH<sub>3</sub>)或离子氨(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)形态存在,直接传递到末端蒸发结晶单元浓盐水浆液,经过蒸发结晶以NO<sub>3</sub><sup>-</sup>形式存在。

### 1.1 污水回用阶段氨氮浓度变化

污水中的氨氮主要在生化阶段处理,通过全程硝化反硝化作用去除。全程硝化反硝化是目前应用最广时间最久的一种生物法,是在各种微生物作用下,经过硝化、反硝化等一系列反应将废水中的氨氮转化为氮气,

从而达到废水治理的目的。全程硝化反硝化法去除氨氮需要经过两个阶段:

1) 硝化反应由好氧自养型微生物完成,在有氧状态下,利用无机氮为氮源将NH<sub>4</sub><sup>+</sup>化成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,然后再氧化成NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的过程。硝化过程可以分成两个阶段。第一阶段是由亚硝化菌将氨氮转化为亚硝酸盐(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>),第二阶段由硝化菌将亚硝酸盐转化为硝酸盐(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)。

2) 反硝化反应是在缺氧状态下,反硝化菌将亚硝酸盐氮、硝酸盐氮还原成气态氮(N<sub>2</sub>)的过程。反硝化菌为异养型微生物,多属于兼性细菌,在缺氧状态时,利用硝酸盐中的氧作为电子受体,以有机物(污水中的BOD成分)作为电子供体,提供能量并被氧化稳定。宁夏能化污水处理采用传统硝化-反硝化工艺,针对进水高氨氮废水,在满足生化反应条件下,出水合格再经回用水装置双膜浓缩3倍,浓度关系见表1。

表1 生化出水和双膜出水氨氮和总氮的关系

二沉池出水 氨氮/mg/L	二沉池出水 总氮/mg/L	双膜产浓水 氨氮/mg/L	双膜产浓水 总氮/mg/L
0.99	45	1.30	70
0.79	50	1.20	84
0.70	35	0.81	55
0.64	28	0.60	60
4.30	36	0.66	57
0.92	33	0.88	55
5.30	15	1.00	77
0.63	26	0.58	68
0.46	32	0.70	61
0.49	36	1.20	50
1.40	25	1.00	63

注:以上数据来自宁夏能化污水处理装置2022年1-2月份监测数据

自然界水体中的氮元素大都以有机氮和氨氮形式存

在,仅有少部分以硝态氮的形式存在<sup>[1]</sup>。总氮是指可溶性及悬浮颗粒中的含氮量(通常测定硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨几大部分有机含氮化合物中氮的总和)。可溶性总氮是指水中可溶性及含可过滤性固体(小于0.45 $\mu\text{m}$ 颗粒物)的含氮量。从表1可看出,二沉池出水氨氮与回用水双膜出水氨氮变化不大,仅有双膜产浓水总氮是二沉池出水总氮的1~2倍,说明经回用水双膜后总氮中的有机氮被浓缩,但N元素仍以无机氮化合物(氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮)形式存在。

表2 减量化双膜出水硝酸根离子与蒸发结晶硝酸根离子对比关系

中高压双膜前进水 硝酸根离子/mg/L	中高压双膜产浓水 硝酸根离子/mg/L	蒸发器循环浓浆液 硝酸根离子/mg/L	结晶器循环浓浆液 硝酸根离子/mg/L
237	1528	6553	50594
256	1445	6460	49105
274	1655	9472	75666
404	2173	12608	61414
1343	3680	11780	53272
314	3400	11355	58768
541	3995	9266	52830
375	4101	12707	67291
1295	4197	13724	79941
380	4296	14002	71177
375	4178	11760	62813

注:以上数据来自宁夏能化高盐水装置2022年1-2月份连续运行监测数据。

## 2 不同离子对杂盐分质的影响

结晶器循环浓浆液经过离心脱水机脱水后产生杂盐和浓盐废水。结晶系统杂质含量与离心脱水机的运行有关系,结晶系统中COD、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>以及NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的相对含量会影响盐溶液的沸点及结晶盐的析出,进而影响脱盐设备的运行。COD高会使高浓度盐浆具有一定的黏稠度,造成浓盐浆无法形成水与复合盐的分层,严重影响杂盐的分离和成型。最明显的表现是结晶器内壁挂复合盐,呈富集状态,COD(或杂质含量)越高,颜色呈黑色或褐色,反映出的指标是结晶加热器运行压力升高,运行周期缩短。

## 3 硝酸根离子对杂盐分质的影响

有些杂质对晶体的生长有促进作用,有些则能够完全制止晶体的生长,还有的能对同一晶体的不同晶面产生选择性影响,进而改变晶型。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>相对于氯化晶体为杂质,对于氯化晶体的产生具有抑制作用,直接影响分盐品质,因此在氯化晶体形成的过程中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量应尽可能减少,可通过减小蒸发系统和结晶系统的浓缩倍数来进行控制。因此结晶器中硝酸根离子的浓度,直接影响杂盐分质提纯是否能顺利进行,甚至影响未来杂盐分

## 1.2 蒸发结晶阶段硝酸盐的变化

高盐水减量化单元将回用水产浓水经高密池处理后,水中的氨氮基本以硝酸根离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)形式存在,经中高压反渗透浓缩后,水中硝酸根含量进一步增加。水中硝酸盐在有氧条件下,是各种形态含氮化合物中最稳定的氮化合物,通常用以表示含氮有机物无机化作用最终阶段的分解产物。当水中仅含有硝酸盐而不存在其他有机或无机的氮化合物时,即为有机氮化合物分解完全,此时蒸发结晶产出杂盐基本以硝酸盐形式存在。见表2。

质提纯工艺路线的选择和优化,加大宁夏能化分盐提纯的难度,影响企业环保治理进度。

## 4 氨氮含量对蒸发器正常运行的影响

氨氮是蒸发系统中常见的一种污染物,其含量升高会导致蒸发器表面污垢的增加,阻塞蒸发器传热管道,从而造成传热效率下降,导致蒸发器输出效率低下,浪费了能源并增加了运行成本。氨氮含量提高会影响蒸发器传热效果,导致蒸发器内部热交换不充分,进而降低了蒸发器的整体效率。此外,高氨氮含量还会加速蒸发器的腐蚀和磨损,导致蒸发器提前老化,缩短其使用寿命,增加运维成本。蒸发系统内长期存在大量氨氮,会导致蒸发器传热管道壁上产生沉积物、结垢等固体污物。这些污物难以清洗,需要进行频繁的维护和清洗,增加维护成本。在本公司宁夏能化蒸发结晶系统表现为大量泡沫产生,需投加大量消泡剂进行解决;蒸发结晶系统内结垢严重,处理水量较低,影响系统的正常运行。因此为保证蒸发结晶系统的稳定运行,提高水的处理能力,降低氨氮含量非常必要的<sup>[2]</sup>。

氨氮对蒸发系统的影响是不可忽略的。过高的氨氮含量会直接影响蒸发效率和系统的性能,增加维护成

本。因此,降低氨氮含量是保障蒸发系统正常运行的必要手段。在实际应用中,可以采用多种方案来降低氨氮含量,确保蒸发器的高效、稳定运行。

### 5 降低硝酸根离子的运行及操作

氨氮是水体中的营养素,可导致水富营养化现象产生,是水体中的主要耗氧污染物,对水生生物有毒害作用。目前的生化化学法、反渗透膜法,将废水中氨氮向硝酸根离子不断浓缩转化,高浓度硝酸根离子对杂盐分质前氯化晶体的形成起到抑制作用,因此杂盐分质前控制硝酸根离子浓度是关键。

蒸发结晶前各处理单元降低硝酸根离子的处理单元主要在污水生化处理阶段,即要确保生化出水氨氮在最低浓度;另外在高密池处也可对氨氮进行去除。

#### 5.1 提高高效厌氧反应阶段处理效率,提高污水可生化性。

首先控制上游排污浓度,充分利用调节池功能,确保高浓度废水COD稳定,减小波动。其次高效厌氧反应阶段是最有效手段,可通过水解、酸化、产氢产甲烷等反应机理,将高浓度废水消减到低浓度。第三,严格控制工艺指标,厌氧混合液浓度控制在50~100g/L,减少污泥流失。

#### 5.2 提高生化出水氨氮控制水平,降低无机氮化合物。

确保进生化氨氮不高于150mg/L设计值,生化池反应pH值控制在7.0~9.0,水温25~35℃。硝化液回流比例控制在180~360%,根据进水负荷或污泥性状将硝化液回流至缺氧池。保持合理的硝化液回流比可充分全程发挥硝化和反硝化的作用,对降低水中氨氮起到直接作用。保持CBR段和好氧段溶解氧在2~6mg/L。溶解氧保持稳定充足,硝化反应能更好的完成 $\text{NH}_4^+$ 向 $\text{NO}_3^-$ 的转化。保持缺氧池溶解氧在0.2mg/L以下,在缺氧状态下,反硝化反应能更好的完成亚硝酸盐氮、硝酸盐氮向气态氮( $\text{N}_2$ )的还原。还要保证缺氧段硝化液和进水充分搅拌混合。

#### 5.3 改变高密池处理工艺,对氨氮进一步去除

高密池处改为三碱法处理工艺,将絮凝剂聚合氯化铝变更为聚合硫酸铁。在高密池进水混合区,投加聚合硫酸铁、熟石灰和碳酸钠,经充分反应混合,投加液碱调pH至12左右,搅拌提升后投加助凝剂阴离子聚丙烯酰胺,在碱性环境下不断形成大量絮体,可以吸附有机物

及氨氮等物质,形成更大的矾花沉降,达到去除氨氮的目的。由于投加次氯酸钠进行杀菌,过量的次氯酸钠可以将氨氮氧化成硝酸根离子,根据硝酸根离子含量判断氨氮的去除效果。

### 5.4 效果验证

生化指标调整后,生化段氨氮的控制水平稳定,二沉池出水氨氮平均0.47mg/L,消减67%,双膜产浓水氨氮0.85mg/L,消减3.1%,生化出水氨氮消减明显。

高盐水高密池工艺改进后,中高压双膜进水硝酸根离子平均157.08mg/L,消减69.7%,蒸发器和结晶器硝酸根离子平均4296mg/L和34777mg/L,消减60%和45%,硝酸根离子含量较调整前降低幅度较大,且水质稳定,说明在高密池处氨氮去除率较高。

蒸发结晶单元含盐废水中硝酸根离子浓度高低直接影响结晶器的运行,实际运行中发现,结晶器循环浓浆液浓度高于40000mg/L时,结晶器内泡沫产生量增加(透过观察视镜),结晶循环泵电流上升,出口压力升高,经离心脱水机脱水后杂盐颜色较深,杂盐产量下降。循环浓浆液浓度低于40000mg/L以上现象明显减缓。结合生产经验,配合结晶器定期煮洗,杂盐分离效果明显改善,盐泥产量也明显提高。

## 6 结论

通过在生化系统严格控制工艺指标,保证出水水质稳定;在高密池处调整运行工艺,使更少的氨氮转换成硝酸根离子,达到降低硝酸根含量的目的。通过一系列的调整后蒸发结晶器稳定运行周期得到了延长,从原来的不足60天,延长至220天,检修周期延长,意味着检修费用降低,装置运行成本降低。

氨氮含量越低,转换成的硝酸根离子也越少,有利于蒸发结晶系统杂盐的分离效果。

### 参考文献

[1]COLLISON RS, GRISMER M E. Nitrogen removal from domestic and synthetic wastewater in subsurface-flow constructed wetlands[J]. Water Environment Research, 2013, 85(9): 855-62

[2]陈强.改良分段进水工艺处理低C/N生活污水的性能与优化[D].哈尔滨工业大学,2015.