



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101993175 A

(43) 申请公布日 2011.03.30

(21) 申请号 200910169390.4

C02F 3/30 (2006.01)

(22) 申请日 2009.08.27

C02F 101/16 (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

(72) 发明人 王道泉 高明华 赵璞 马兰兰
赵桂瑜 张宾

(74) 专利代理机构 北京英特普罗知识产权代理有限公司 11015

代理人 齐永红 唐彬

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 3/12 (2006.01)

C02F 3/10 (2006.01)

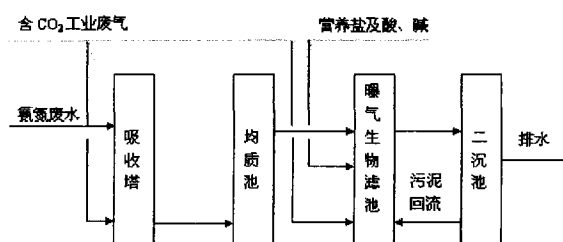
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的处理方法，依次包括以下步骤：(1) 含 CO_2 废气预处理；(2) 吸收液预处理；(3) 菌体培养；(4) 硝化处理。经本发明的方法处理的高浓度氨氮废水，出水亚硝化效率高，水质好，可直接进行生物反硝化或厌氧氨氧化。同时废气中 CO_2 作为无机碳源还可以有效调控废水 pH，以减少 pH 调节所需酸碱投加量。另外本发明不需要外加任何碳源，可大大节省投资，降低废水处理成本，既解决了氨氮污染问题也消减了温室气体排放量。



1. 一种高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的处理方法,依次包括以下步骤:

(1) 含 CO_2 废气预处理:将降温、除尘后废气部分用风机引至吸收塔,部分引至曝气生物滤池;

(2) 吸收液预处理:吸收液收集至均质槽后均质、沉淀分离,上清液经泵输送至曝气生物滤池;

(3) 菌体培养:初期菌体培养在培养槽中进行,采用间歇式投加培养基的方法进行培养;后期菌体培养采用连续进料的方式,逐步提高进水中氨氮浓度;

(4) 硝化处理:在完成菌体培养后,对曝气生物滤池中吸收了废气中二氧化碳的高浓度氨氮废水进行处理,出水进入后续反硝化处理。

2. 根据权利要求1所述的处理工艺,其中所述步骤(1)废气中 CO_2 的含量为 2-8%、 O_2 含量为 16-18%,所述氨氮废水中氨氮浓度为 300-1000mg/L,采用氨氮废水部分循环吸收的方法,吸收时气液比为 60 ~ 120 : 1;部分废气经再次降温后引至曝气生物滤池,调节 pH。

3. 根据权利要求1所述的处理工艺,其中所述步骤(2) CO_2 吸收液在体积为 2m^3 的均质槽中进行均质、沉淀分离,上清液用计量泵打入生化反应器进行处理。

4. 根据权利要求1所述的处理工艺,其中步骤(3)活性污泥取自市政污水处理厂,初期菌体培养在菌体培养槽中进行,采用逐步提高碳酸氢铵投加量的方法进行培养,通过碳酸钠控制培养槽的 pH 在 7.0-9.0,通过控温装置将温度控制在 20-40℃,溶解氧控制在 1.0-2.5mg/L;碳酸氢铵投加浓度按照梯度式增加,分别为 50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L,每一梯度试验周期为 15 天;后期连续培养在曝气池中进行,进水氨氮浓度控制在 800-1000mg/L,水力停留时间逐步从 10 天缩短至 3 天。

5. 根据权利要求1所述的处理工艺,其中步骤(4)所述高浓度氨氮废水浓度为 400-500mg/L,水力停留时间为 12-24h,反应器中 pH 控制在 6.5-8.5 之间,溶解氧控制在 1.5-2.5 之间,温度控制 20-35℃。

一种高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的处理方法

[技术领域]

[0001] 本发明涉及一种高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的方法,更具体地说,涉及一种以废气中 CO_2 作为无机碳源,将高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的方法,具体应用行业包括催化剂工业废水、氮肥工业废水处理。

[背景技术]

[0002] 国内外氨氮废水的处理方法主要有物化法和生物法,近几十年开发了很多高级氧化工艺。

[0003] 物化法有折点氯化法、化学沉淀法、离子交换法、吹脱 / 汽提法、膜技术法、电渗析法和结晶法。物化法存在反应条件苛刻、运行费用高等缺点,其应用也仅限于部分行业和领域。

[0004] 生物法处理高浓度氨氮废水有多种形式,主要有传统硝化反硝化、亚硝酸硝化 / 反硝化工艺、同时硝化 / 反硝化、厌氧氨氧化工艺;其中亚硝酸硝化 / 反硝化工艺具有占地面积小、节省投资、耗氧量小、动力消耗、碳源和碱量消耗少的优点;但此过程中仍需添加一定量的有机碳源。经进一步研究证明,在不添加有机碳源,通过生物自养也能实现亚硝酸途径脱氮,但该法仍需添加一定的无机碳源,从而保证硝化反硝化的正常进行。而采用废气中二氧化碳作为无机碳源为硝化和反硝化提供营养源,是一种清洁、经济、有效的方法。一方面可以减少二氧化碳排放量,减少排污;另一方面可以为高浓度氨氮废水的硝化反硝化提供碳源,达到以污治污的目的。

[0005] 高级氧化技术主要包括光催化氧化、超临界催化氧化、湿式氧化技术、催化湿式氧化技术。这些技术都具有设备投资大、运行费用高、操作条件要求苛刻的特点,且经高级氧化技术后氨氮转换为氮氧化物,总氮仍需进一步处理。

[0006] 现有技术中,中国专利 CN1359863A 公开了一种催化剂氨氮污水处理方法,主要是采用“物理化学—生物综合治理催化裂化催化剂氨氮污水的方法”,该方法存在的主要问题有:①在生物硝化过程中需外加甲醇作为碳源,导致处理成本增加和排水 COD 值的增加。②采用生化池设备处理氨氮废水反应停留时间长,设备占地面积大、投资大。

[0007] 中国专利 CN1903752A、CN1978339C、CN101139134A 公开了三种高浓度氨氮废水的治理方法,它们的共同特点是:以生化处理为主,辅以多种物理化学预处理手段,这些处理工艺尽管能够有效处理高浓度氨氮废水,但仍需添加一定量的有机或无机碳源,从而导致在高浓度氨氮废水处理中,造成运行费用高的问题,难以推广使用。

[发明内容]

[0008] 为了克服目前生物法处理不含碳源高浓度氨氮废水需添加碳源的缺点,本发明利用废气中 CO_2 作为无机碳源,建立了一种高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的处理工艺,为下一步的反硝化打下良好的基础,既解决了氨氮污染问题同时也消减了温室气体排放量,具有双重的环境效益。

[0009] 本发明适用于表 1 所示水质范围的不含碳源高浓度氨氮废水。

[0010] 表 1

[0011]

氨氮 (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	悬浮物 (mg/L)	pH	水温 (℃)
300 ~ 1000	5000 ~ 20000	200 ~ 800	7.0 ~ 12.0	20 ~ 40

[0012] 本发明所述处理工艺依次包括以下步骤：

[0013] 1. 含 CO₂ 废气预处理：将降温、除尘后废气部分用风机引至吸收塔，部分引至曝气生物滤池；

[0014] 2. 吸收液预处理：吸收液收集至均质槽后均质、沉淀分离，上清液经泵输送至曝气生物滤池；

[0015] 3. 菌体培养：初期菌体培养在培养槽中进行，采用间歇式投加培养基的方法进行培养；后期菌体培养采用连续进料的方式，逐步提高进水中氨氮浓度，从而达到菌体富集培养的目的；

[0016] 4. 硝化处理：在完成菌体培养后，对曝气生物滤池中吸收了废气中二氧化碳的高浓度氨氮废水进行处理，出水进入后续反硝化处理。

[0017] 在具体实施时，在步骤 1，所述废气中 CO₂ 的含量为 2-8%、O₂ 含量为 16-18%，所述氨氮废水中氨氮浓度为 300-1000mg/L，采用氨氮废水部分循环吸收的方法，吸收时气液比为 60 ~ 120 : 1；部分废气经再次降温后引致曝气生物滤池，一方面继续为其提供无机碳源，调节 pH；另一方面为氨氮亚硝化提供氧气。

[0018] 在具体实施时，在步骤 2，所述 CO₂ 吸收液在体积为 2m³ 的均质槽中进行均质、沉淀分离，上清液用计量泵打入生化反应器进行处理。

[0019] 在具体实施时，在步骤 3，活性污泥取自市政污水处理厂，初期菌体培养在菌体培养槽中进行，采用逐步提高碳酸氢铵投加量的方法进行培养，通过碳酸钠控制培养槽的 pH 在 7.0-9.0，通过控温装置将温度控制在 20-40℃，溶解氧控制在 1.0-2.5mg/L；碳酸氢铵投加浓度按照梯度式增加，分别为 50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L，每一梯度试验周期为 15 天；后期连续培养在曝气池中进行，进水氨氮浓度控制在 800-1000mg/L，水力停留时间逐步从 10 天缩短至 3 天。

[0020] 在具体实施时，在步骤 4，所述高浓度氨氮废水浓度为 400-500mg/L，水力停留时间为 12-24h，反应器中 pH 控制在 6.5-8.5 之间，溶解氧控制在 1.5-2.5 之间，温度控制 20-35℃，此时氨氮的亚硝化率可达 85-95%。

[0021] 以催化剂生产废水为例，来自生产分子筛或催化剂焙烧炉的废气经水洗、除尘、降温后，部分从吸收塔底部进入，部分经再次降温后引致曝气生物滤池。进入吸收塔的废气在塔内经氨氮废水逆流吸收后从吸收塔顶部排出，吸收了废气中 CO₂ 的废水进入均质池，部分均质池中吸收液送入吸收塔以提高 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 含量。CO₂ 吸收液经泵输送到曝气生物滤池，由于废气中 O₂ 浓度较高，故将部分废气直接引致曝气生物滤池，一方面继续为亚硝化菌提供无机碳源，另一方面为氨氮亚硝化提供 O₂；以碳酸钠调节曝气生物滤池 pH 值，并添加微生物生长所需的营养盐，曝气生物滤池出水进入二沉池沉淀分离，污泥回流，亚硝化废水经后续反硝化或厌氧氨氧化处理后排放。

[0022] 本发明的有益效果：

[0023] 在不添加碳源的情况下，高浓度氨氮废水吸收废气二氧化碳作为无机碳源，经本发明的方法处理，出水亚硝化效率高，水质好，可进一步用于生物自养反硝化或厌氧氨氧化。采用本发明处理高浓度氨氮废水，不需要外加任何碳源，可大大节省投资，降低废水处理成本，达到以废治废的目的，有广泛的应用和推广价值。

[0024] 本发明特点：

[0025] 1、废气中 CO_2 作为唯一碳源。

[0026] 2、利用废气中 CO_2 作为无机碳源还可以有效调控废水 pH，从而减少 pH 调节所需酸碱投加量。

[0027] 3、既解决了氨氮污染问题同时也消减了温室气体排放量，达到了以废治废目的，具有双重的环境效益。

[0028] 4、不需外加碳源，大大节省了投资，从而降低了废水处理成本。

[0029] 5、氨氮亚硝化率高，出水可直接进行生物反硝化或厌氧氨氧化。

[附图说明]

[0030] 图 1 是高浓度氨氮废水中氨氮亚硝化的方法工艺流程图。

[具体实施方式]

[0031] 以下结合附图，对以上处理工艺进行进一步的说明。

[0032] 实施例 1

[0033] 某炼油催化剂生产废水的水质：氨氮 420 ~ 450mg/L、悬浮物 560mg/L、 SO_4^{2-} 12500mg/L、pH 9.0 ~ 9.5、水温 28℃；

[0034] 1、分子筛焙烧炉废气通过填料式水喷淋洗涤塔对烟气进行除尘、降温后，悬浮颗粒物 0.5 ~ 1mg/m³、 CO_2 3.3%、 O_2 16.2%、温度 50℃；

[0035] 吸收搅拌条件：废水喷淋密度 3.5 ~ 6.5m³/m²·h、烟气通量 350 ~ 520m³/m²·h。

[0036] 2、吸收了烟气中 CO_2 的炼油催化剂废水的水质：氨氮 420 ~ 450mg/L、悬浮物 760mg/L、 SO_4^{2-} 12500mg/L、pH：8.5 ~ 9.5、水温 3℃；经沉降分离后输送至曝气生物滤池。

[0037] 3、菌体培养，活性污泥取自某市政污水处理厂，活性污泥中亚硝化菌经驯化、培养完成后加入到曝气生物滤池。

[0038] 4、在曝气生物滤池中加入生物反应营养物质： Ca^{2+} 15mg/L、 Mg^{2+} 15mg/L、 Fe^{3+} 40mg/L、 KH_2PO_4 550mg/L；调节 pH 至 8.5。

[0039] 曝气生物滤池操作条件：反应器负荷 0.67Kg 氨氮 /d·m³、溶解氧 0.5 ~ 2.0mg/L、操作温度 25 ~ 35℃。

[0040] 经二沉池沉降后，污泥回流，处理结果见表 2

[0041] 表 2

[0042]

参数 水样	吸收液 CO_3^{2-} 浓度 (mg/L)	氨氮 浓度 (mg/L)	亚硝氮 (mg/L)	硝氮 浓度 (mg/L)	亚硝 化率 (%)	pH
进水	400~700	420~450	0	0		9.0~9.5
出水	375	<20	360~425	15~60	85~95	7.0~8.5

[0043] 实施例 2

[0044] 某炼油催化剂生产废水的水质：氨氮 350 ~ 370mg/L、悬浮物 430mg/L、 SO_4^{2-} 19500mg/L、pH 9.0 ~ 10.5、水温 35℃；

[0045] 1、分子筛焙烧炉废气通过填料式水喷淋洗涤塔对烟气进行除尘、降温后， CO_2 5.3%、 O_2 13.2%、温度 47℃；

[0046] 吸收搅拌条件：废水喷淋密度 5.5 ~ 7.5m³/m²·h、烟气通量 320 ~ 450m³/m²·h。

[0047] 2、吸收了烟气中 CO_2 的炼油催化剂废水的水质：氨氮 320 ~ 350mg/L， SO_4^{2-} ：19500mg/L、pH：8.5 ~ 10.0、水温 37℃。

[0048] 3、菌体培养，活性污泥取自某市政污水处理厂，活性污泥中亚硝化菌经驯化、培养完成后加入到曝气生物滤池。

[0049] 4、在曝气生物滤池中加入生物反应营养物质： Ca^{2+} 20mg/L、 Mg^{2+} 15mg/L、 Fe^{3+} 35mg/L、 KH_2PO_4 350mg/L；调节 pH 至 8.3。

[0050] 曝气生物滤池操作条件：反应器负荷 0.55Kg 氨氮 /d·m³、溶解氧 0.5 ~ 2.0mg/L、操作温度 25 ~ 38℃。

[0051] 经二沉池沉降后，污泥回流，处理结果见表 3。

[0052] 表 3

[0053]

参数 水样	吸收液 CO_3^{2-} 浓度 (mg/L)	氨氮 浓度 (mg/L)	亚硝氮 (mg/L)	硝氮 浓度 (mg/L)	亚硝 化率 (%)	pH
进水	400~650	350~370	0	0		9.0~10.5
出水	375	<15	290~350	20~50	85~95	7.5~8.5

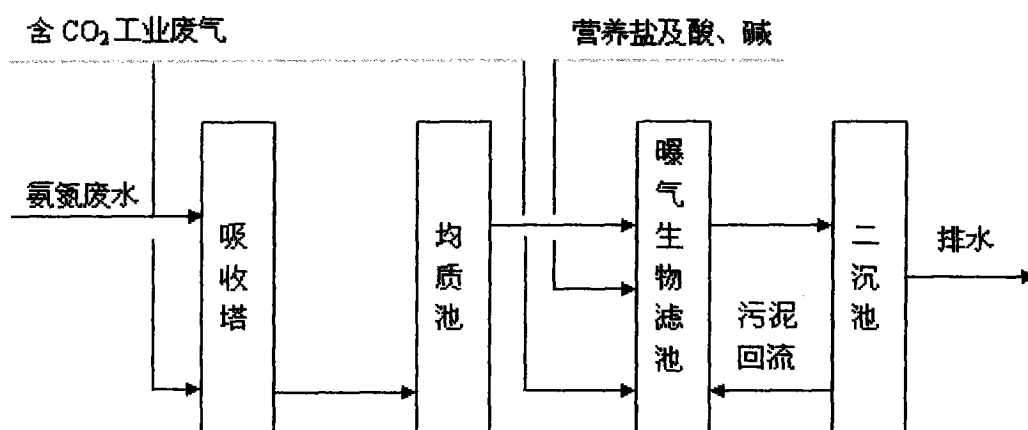


图 1