



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103964628 B

(45) 授权公告日 2015.08.05

(21) 申请号 201310037894.7

CN 101125720 A, 2008.02.20,

(22) 申请日 2013.02.01

CN 101254980 A, 2008.09.03,

(73) 专利权人 北京北方节能环保有限公司

CN 102040315 A, 2011.05.04,

地址 100070 北京市丰台区海鹰路总部国际
6号院21栋

CN 101767867 A, 2010.07.07,

专利权人 四川北方硝化棉股份有限公司

CN 201062224 Y, 2008.05.21,

CN 102010087 A, 2011.04.13,

(72) 发明人 袁从艳 魏光源 姜鑫 周邦友

邹士洋等. 精制棉废水处理工程实践. 《江
苏环境科技》. 2005, 第18卷(第2期),

张玉桂 陈敏 武春艳 夏晓玉

审查员 杨婷

白春宏 赵晨 任勇 景香顺

谷振华 林毅

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102795706 A, 2012.11.28, 说明书第
0006-0020段及图1-2.

CN 102267780 A, 2011.12.07, 说明书第
0002、0010-0015段.

US 5254286 A, 1993.10.19,

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱
氮处理的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以精制棉黑液为碳源进行硝
化棉酸水脱氮处理的方法,属于废水处理领域。主
要流程为,将精制棉黑液与硝化棉酸水按照一定
的C/N比勾兑,进入缺氧池,以黑液中的COD为碳
源,采用异养反硝化去除硝化棉酸水中的硝酸盐
氮,脱氮完成回收大量的碱度后,废水进入好氧池
去除可以生化的有机物,出水经好氧沉淀池进混
凝沉淀池,经混凝沉淀各项指标均能达到标准。本
发明的方法以精制棉黑液为资源,改变厌氧工艺
为缺氧,通过脱氮回收碱度,减少石灰用量,同时
完成了脱氮和提高效率,运行成本降低至3.61元
/m³。

1. 一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法,其特征在于:具体步骤如下:

步骤一、将精制棉生产工序中精制棉黑液与硝化棉生产工序中的酸水按照碳氮比 ≥ 2.9 ($C/N \geq 2.9$) 进行勾兑,形成混合溶液;

步骤二、将步骤一得到的混合溶液提升入缺氧池,用黑液中的碳源与酸水中的硝酸盐氮进行异养反硝化,通过控制反硝化过程的包括溶解氧 $\leq 1\text{mg/L}$ 、 $\text{pH} = 6-9$ 、温度 $\geq 10^\circ\text{C}$ 在内的反应条件,达到脱氮、降解 COD、回收碱度以及减少硫酸根被还原的目的;缺氧出水进入缺氧沉淀池;

步骤三、将步骤二得到的缺氧出水流入缺氧沉淀池,通过沉淀去除缺氧过程中析出的悬浮物;通过反硝化混合溶液 pH 已经升高,再将缺氧沉淀池部分出水回流至缺氧池的进水端,用于提高前端的 pH ;

步骤四、剩余的缺氧沉淀池出水流入好氧池,继续降解可生化的有机质,并初步完成少量氨氮的硝化;

步骤五、好氧池出水进好氧沉淀池,完成泥水分离后,进行污泥自身的回流,以及废水的缺氧池进水端的回流;

步骤六、好氧沉淀池出水进入混凝沉淀池,投加 1% 的硫酸亚铁和 3ppm 的 PAM,通过混凝去除废水中残存的木质素、半纤维素及单宁的物质,出水满足《黄河(陕西段)流域污水综合排放标准》DB61/224-2011 一级标准,实现排放排放。

一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法,属于废水处理领域。

背景技术

[0002] 精制棉在生产过程中产生大量的碱性黑液,主要含有脂肪、蛋白质、果胶、单宁、木质素、半纤维素等不易降解的物质,具有 COD 高、色度高等特点。国内对精制棉黑液处理的现实工艺为精制棉黑液酸析气浮 + 中和沉淀 + 厌氧 + 好氧 + 二沉 + 混凝沉淀池,2011 年以前执行《兵器工业水污染物排放标准火炸药》(GB144703.1-2002) 表 1 以棉短绒为原料生产硝化棉的标准,即 $COD \leq 300mg/L$ 。现实工艺的主要缺点为没有把碳源做资源主动利用,而是作为污染被动处理,所有工艺复杂、效率低;其次是酸析产生酸性污泥;第三是厌氧工艺容易繁殖硫酸盐还原菌,COD 去除率低,平均为 32%,且产生硫化氢臭气;第四在精制棉黑液处理过程中,需要投加大量的火碱、聚合氯化铝药剂,处理成本高达 6 元 / m^3 。现有技术的最终结果不仅浪费了黑液资源,而且没有能力支付运行费用。

[0003] 硝化棉在生产过程中产生大量的酸性废水,主要含有硫酸和硝酸以及多种有机物和无机化合物,包括草酸、苹果酸、甲酸、乙酸、酒石酸、硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐等,具有酸度高、总氮高和悬浮物高等特征。该水为高氮低碳酸性废水, $C/N \leq 1 : 3$ 。对硝化棉酸水处理的现实工艺为石灰中和 + 沉淀工艺。2011 年以前执行《兵器工业水污染物排放标准火炸药》(GB144703.1-2002) 表 1 以棉短绒为原料生产硝化棉的标准,该标准对总氮没有要求。现实的硝化棉酸水处理工艺中,没有脱氮工艺,无法完成脱氮指标。

[0004] 硝酸盐氮的去除主要有物理化学法和生物法。物理化学法主要包括离子交换、蒸发浓缩、膜分离技术等。目前常用生物法,常用的脱氮方法为异养反硝化,选用外来的碳源有甲醇、葡萄糖、乙醇以及其它易生化的废水,外购碳源中甲醇的费用最低,每吨水的运行成本将增加 3 元以上,将导致该企业所有的利润全部用于买甲醇;采用易生化的废水做碳源,当地的没有足够的量,异地需要长途运输不经济。寻找经济实用的碳源成为解决总氮达标的关键。

[0005] 2011 年陕西省提高排放标准,对不能进污水处理厂的企业一律执行《黄河(陕西段)流域污水综合排放标准》DB61/224-2011 一级标准,即达到: $COD \leq 50mg/L$ 、 $BOD \leq 20mg/L$ 、总氮 $\leq 20mg/L$ 、氨氮 $\leq 12mg/L$ 、 $pH : 6 \sim 9$ 。硝化棉酸水为高氮低碳酸性废水, $C/N \leq 1 : 3$,如何做到总氮和 COD 同时达标,成了我们迫切要解决的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决精制棉废水处理效率低,以及硝化棉酸水脱氮处理外购碳源成本高的问题,提供一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法。

[0007] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的。

[0008] 本发明的一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法,具体步骤如

下：

[0009] 步骤一、将精制棉生产工序中精制棉黑液与硝化棉生产工序中的酸水按照碳氮比 ≥ 2.9 ($C/N \geq 2.9$) 进行勾兑,形成混合溶液；

[0010] 步骤二、将步骤一得到的混合溶液提升入缺氧池,用黑液中的碳源与酸水中的硝酸盐氮进行异养反硝化,通过控制反硝化过程的包括溶解氧 $\leq 1\text{mg/L}$ 、 $\text{pH} = 6-9$ 、温度 $\geq 10^\circ\text{C}$ 在内的反应条件,达到脱氮、降解 COD、回收碱度以及减少硫酸根被还原的目的；缺氧出水进入缺氧沉淀池；

[0011] 步骤三、将步骤二得到的缺氧出水流入缺氧沉淀池,通过沉淀去除缺氧过程中析出的悬浮物；通过反硝化混合溶液 pH 已经升高,再将缺氧沉淀池部分出水回流至缺氧池的进水端,用于提高前端的 pH；

[0012] 步骤四、剩余的缺氧沉淀池出水流入好氧池,继续降解可生化的有机质,并初步完成少量氨氮的硝化；

[0013] 步骤五、好氧池出水进好氧沉淀池,完成泥水分离后,进行污泥自身的回流,以及废水的缺氧池进水端的回流；

[0014] 步骤六、好氧沉淀池出水进入混凝沉淀池,投加 1% 的硫酸亚铁和 3ppm 的 PAM,通过混凝去除废水中残存的木质素、半纤维素及单宁等物质,出水满足《黄河（陕西段）流域污水综合排放标准》DB61/224-2011 一级标准,实现排放排放。

[0015] 有益效果

[0016] 1、本发明的一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法,用现有的污染源黑液做碳源,治理硝化棉含氮酸水；既解决了精制棉黑液对环境的污染问题,又解决了硝化棉酸水脱氮处理成本高的问题。日处理可达到 COD14 吨以上,完成脱氮 2.5 吨,具有较好的环境效益。

[0017] 2、本发明的一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法,提标前现有工艺的运行费用分别为精制棉黑液 6 元 / m^3 、硝化棉酸水 4.4 元 / m^3 ,提标后新工艺的运行费用为 3.61 元,分别降低 2.39 元 / m^3 和 0.79 元 / m^3 ,具有较好的经济效益。

[0018] 3、本发明的一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法,新工艺的实施,取消了酸析,简化了工艺流程,不再产酸性污泥。

[0019] 4、本发明的一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法,缺氧工艺 COD 去除率为 86%,与现在的厌氧工艺 (32%) 相比,COD 去除效率提高 54%。本发明的方法以精制棉黑液为资源,改变厌氧工艺为缺氧,通过脱氮回收碱度,减少石灰用量,同时完成了两种废水的提标。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明的一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法的流程图。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图与实施例对本发明做进一步说明。

[0022] 实施例 1

[0023] 试验用硝化棉酸水, 主要指标为: 酸度 = 8000mg/L、COD = 325mg/L、总氮 = 1224mg/L、 NO_3^- -N = 1010mg/L。

[0024] 试验用精制棉黑液主要指标为 pH = 11.5、COD = 5400mg/L、SS = 200mg/L、氨氮 = 24mg/L, 色度 = 2000 倍。

[0025] 准备工作:

[0026] 来自生产线的硝化棉酸水进酸水储池, 均衡水质水量后, 监测废水的 COD、总氮、硝酸盐氮、酸度, 等待使用。来自生产线的精制棉黑液进黑液储池, 均衡水质水量后, 监测 COD、总氮、氨氮、色度、pH、SS, 等待使用。

[0027] 本发明的一种以精制棉黑液为碳源进行硝化棉酸水脱氮处理的方法, 具体步骤如下:

[0028] 步骤一、将精制棉黑液与硝化棉酸水按照碳氮比 (C/N) ≥ 2.9 , 进行勾兑, 形成混合溶液;

[0029] 步骤二、将步骤一得到的混合溶液提升入缺氧池, 用黑液中的碳源与酸水中的硝酸盐氮进行异养反硝化, 通过控制反硝化过程的包括溶解氧 = 1mg/L、pH = 7、温度 = 10℃ 在内的反应条件, 达到脱氮、降解 COD、回收碱度以及减少硫酸根被还原的目的; 缺氧出水进入缺氧沉淀池;

[0030] 步骤三、将步骤二得到的缺氧出水流入缺氧沉淀池, 通过沉淀去除缺氧过程中析出的悬浮物; 通过反硝化混合溶液 pH 已经升高, 再将缺氧沉淀池部分出水回流至缺氧池的进水端, 用于提高前端的 pH;

[0031] 步骤四、剩余的缺氧沉淀池出水流入好氧池, 继续降解可生化的有机质, 并初步完成少量氨氮的硝化;

[0032] 步骤五、好氧池出水进好氧沉淀池, 完成泥水分离后, 进行污泥自身的回流, 以及废水的缺氧池进水端的回流;

[0033] 步骤六、好氧沉淀池出水进入混凝沉淀池, 投加 1‰ 的硫酸亚铁和 3ppm 的 PAM, 通过混凝去除废水中残存的木质素、半纤维素及单宁等物质; 运行过程中采集的数据如表 1 所示; 经监测, 混凝沉淀出水 COD = 37mg/L、BOD = 5mg/L、总氮 = 9.1mg/L、氨氮 = 0.5mg/L、pH = 8.4, 已经达到《黄河 (陕西段) 流域污水综合排放标准》DB61/224-2011 一级标准, 即: COD \leq 50mg/L、BOD \leq 20mg/L、总氮 \leq 20mg/L、氨氮 \leq 12mg/L、pH: 6 ~ 9。

[0034] 表 1 运行数据

[0035]

序号	组合废水 COD (mg/L)	缺氧+沉淀出水 COD (mg/L)	好氧+沉淀出水 COD (mg/L)	混凝沉淀出水 COD (mg/L)	混凝沉淀出水 总氮 (mg/L)
1	3282	344	175	32	6.5
2	2739	350	180	27	9.8
3	2556	348	182	41	12.1
4	2943	397	198	44	7.0
5	3384	667	208	38	3.7
6	3288	367	182	37	8.1
7	3600	435	188	40	15.2
8	3132	545	175	33	11.0
平均	3115	431	186	37	9.1

[0036]

各单元去除率	86%	56%	80%	99%
--------	-----	-----	-----	-----

[0037] 精制棉黑液是企业内部优质的碳源,基于黑液的成分复杂,不能用一个特定的分子式表达,但是作为碳源和甲醇是等效的,其脱氮过程所产碱度是与硝酸盐氮相关的(没有氮只有碳源是脱不了氮,更产不了碱度的)。

[0038] 以甲醇脱氮的方程式为例, $6\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_3\text{OH} = 5\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$,每反硝化1吨硝氮能产生1.2吨的氢氧根离子,相当于纯的氢氧化钙2.61吨,折合80%的氢氧化钙3.26吨。氢氧化钙市场价为600元/吨,按照脱氮率99%计算,每脱掉1吨氮将产生的碱度相当于1936元熟石灰(通过碱度回用节约石灰中和酸水的费用1936元),脱氮2.5吨产生效益4840元。

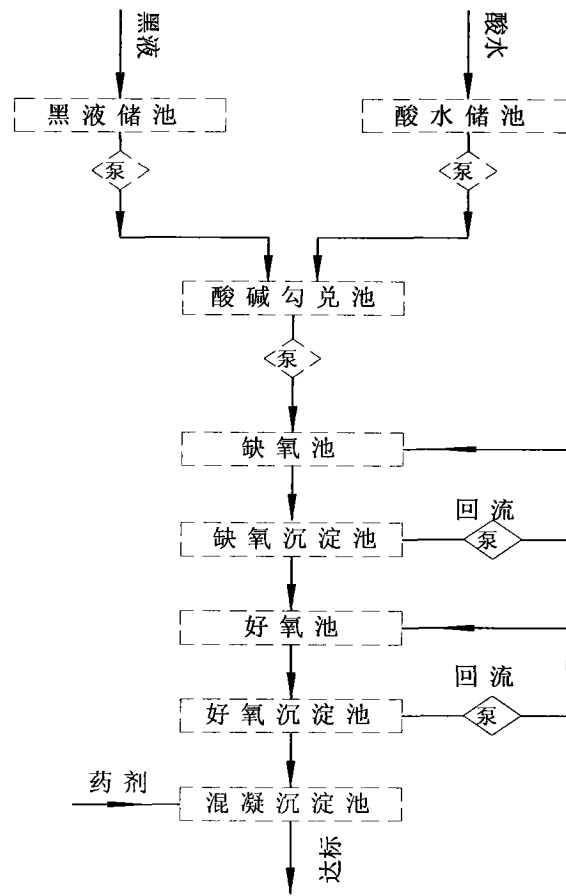


图 1