



O-AO-MBR 组合工艺处理煤化工综合废水

徐 斌¹, 徐冰洁²

(1. 中石化九江分公司, 江西九江 332004;
2. 九江学院资源环境学院, 江西九江 332005)

[摘要] 采用 O-AO-MBR 组合工艺处理某煤化工综合废水, 处理规模为 1 300 m³/h。针对装置运行过程中存在的来水水质和水温波动大、A/O 池运行负荷低的问题进行了工艺优化。工程运行监测结果表明: 该工艺脱氮除碳能力强且耐冲击负荷, 在平均进水 COD、氨氮、总氮、SS 分别为 655.6、169.9、178.3、72.6 mg/L 的条件下, 经该组合工艺处理后, 平均出水 COD、氨氮、总氮、SS 分别为 27.2、0.99、49.5、6.3 mg/L, 平均去除率分别为 95.9%、99.5%、72.2%、91.3%, 达到了装置设计的出水水质指标要求。该组合工艺直接运行成本为 2.39 元/m³, 可连续稳定运行, 具有较好的工程示范作用。

[关键词] 煤化工综合废水; O-AO; 膜生物反应器; 脱氮; 除碳

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0187-06

O-AO-MBR combined process for treating coal chemical comprehensive wastewater

XU Bin¹, XU Bingjie²

(1. Sinopec Jiujiang Company, Jiujiang 332004, China; 2. College of Resource and Environment, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract: The process of O-AO-MBR was used to treat the comprehensive wastewater in a coal chemical industry with a scale of 1 300 m³/h. Aiming at the problems of large fluctuation of water quality and temperature, low operating load of A/O pool, the process optimization measures were carried out. The operation monitoring results indicated that the process had strong ability of nitrogen and carbon removal and was resistant to impact load. Under the conditions that the average influent COD, ammonia nitrogen, total nitrogen and SS were 655.6, 169.9, 178.3 and 72.6 mg/L, respectively, after the combined process, the average effluent COD, ammonia nitrogen, total nitrogen and SS were 27.2, 0.99, 49.5 and 6.3 mg/L, respectively. The average removal rates were 95.9%, 99.5%, 72.2% and 91.3%, respectively, reaching the effluent water quality index of the design requirements. The direct operating cost of the combined process was 2.39 yuan/m³, which could run continuously and stably and had a good demonstration effect.

Key words: coal chemical comprehensive wastewater; O-AO; MBR; denitrification; carbon removal

我国煤炭资源丰富, 以煤为原料的化工产业近年来发展迅速, 特别是以煤气化为龙头的煤制甲醇、煤制烯烃及煤制天然气等新型煤化工项目高速发展^[1-2]。然而, 煤化工装置在生产过程中会产生大量废水, 这些废水具有高氨氮、高 COD、高含盐量及难生物降解等特点^[3-4], 须妥善处理。

鄂尔多斯某煤炭深加工示范项目以煤炭为原料,

将水煤浆气化后合成甲醇, 进一步合成烯烃。生产装置区排放的废水主要有煤气化废水、煤制烯烃(S-MTO)净化废水及全厂其他废水(包括烯烃装置生产废水、酸性气废水和生活污水)。煤气化废水水量较大, 污染物组成复杂且含量较高, 特别是废水中氨氮及悬浮物(SS)含量较高, 须在煤气化装置内对气化废水进行汽提脱氨、混凝沉降预处理。另一股水量较大的废水为 S-MTO

装置生产过程中产生的净化废水,该废水COD高,且含有少量不易降解的醛类、酮类、有机酸等大分子有机物,须经过厌氧生化、气浮除油及水解酸化预处理将大分子污染物长链打断,提高其可生化性。这2股大水量废水经预处理后与全厂其他废水一起排入废水处理装置,并采用O-AO-MBR组合工艺处理,产水达标后送至深度处理单元,经除硬、除浊、脱盐后回用至循环水场,产生的高浓盐水经蒸发结晶单元处理,实现了废水的零排放。

1 设计进出水水质和水量

该装置设计最大进水水量为1 300 m³/h,主要设计进、出水水质见表1。

表1 设计进、出水水质

Table 1 Design influent and effluent quality

项目	流量/ (m ³ ·h ⁻¹)	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)
设计 装置 进水 水质					
煤气化废水	710	6~8	≤400	≤200	≤100
S-MTO废水	440	7~9	≤720	—	≤50
烯烃装置废水	50	6~9	≤300	—	≤50
酸性气废水	50	—	≤340	—	—
生活污水	50	6~9	≤300	—	—
设计综合进水水质	1 300	6~9	≤550	≤150	≤80
设计装置出水水质	1 300	6~9	≤60	≤10	≤10

2 工艺设计及主要构筑物

2.1 工艺设计

污水的生化处理技术是目前普遍采用且比较经

济的处理方法,但传统生化处理工艺由于工艺机理上的限制,普遍存在COD和NH₃-N去除效率低且不稳定、受环境因素影响大、抗冲击负荷能力弱等特点^[5-6]。随着污水处理标准的提高,传统生化处理一般都需要增加后续深度处理工艺才能满足出水指标要求,容易造成工艺流程长、占地面积大、工程投资高等一系列问题。

本装置进水水质、水量波动大,具有一定的冲击性,在AO生化段前增加一级好氧池作为预处理,以提高装置的抗冲击能力;由于装置出水需送至深度处理单元,经超滤(UF)、反渗透(RO)等装置处理后回用,对出水悬浮物的含量要求较高,故选用膜生物反应器(MBR)来保证高质量产水^[7-8],最终形成以O-AO-MBR组合工艺为主体的工艺。

O-AO-MBR工艺将生化处理技术与膜分离技术相结合,O-AO工艺可以实现高效除碳和脱氮^[9],MBR技术以超滤膜分离过程取代传统生化处理过程中的泥水重力沉降分离过程,固液分离效果远好于传统沉淀池,出水悬浮物和浊度接近于零;MBR技术将微生物完全截留在MBR池内,有利于增殖缓慢的硝化细菌、反硝化细菌的生长和繁殖,可提高系统的硝化、反硝化效率,具有微生物浓度高、生物种群多样性好、耐冲击负荷等优点^[10];MBR技术还实现了反应器水力停留时间(HRT)和污泥龄(SRT)的完全分离,运行控制更加灵活稳定。

2.2 工艺流程

图1为废水处理的工艺流程。

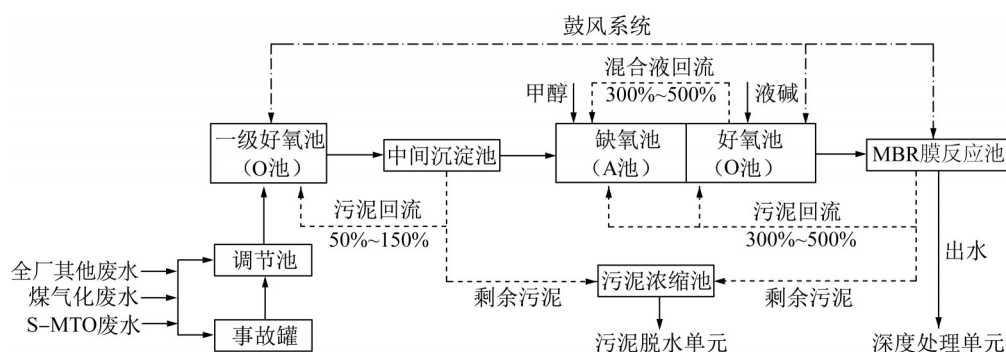


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

如图1所示,正常情况下来水直接进入调节池,异常时先进入事故罐暂存。经混合、均质后的煤化工综合废水首先在一级好氧池内进行好氧曝气处理,利用微生物的同化作用,将部分有机污染物碳

化,使污染物得到一定降解。一级好氧池出水进入A/O池,通过硝化、反硝化去除氨氮、降低总氮,并降低有机污染物浓度。污泥混合液进入MBR池后,固液被高效分离,难降解的大分子有机物被截留,产水

进入后续深度处理单元。

一级好氧池、中间沉淀池及A/O池均为4个系列并联运行,MBR池为8个系列并联运行。

2.3 主要构筑物及设计参数

2.3.1 一级好氧池

一级好氧池设计停留时间为12 h,池底均匀铺设直径65 mm、长度1 m的管式曝气管2 600根,由离心风机输送的压缩空气通过曝气管通入池底,池内DO达到2~3 mg/L,污泥回流比控制在50%~150%,污泥质量浓度控制为3 000~5 000 mg/L。

通过好氧曝气处理,来水中的有机污染物在池内得到一定程度的降解。同时,一级好氧池可兼作生物软化池,当来水水质较差、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量较高、气化废水混凝沉淀预处理效果不能满足要求时,可利用碳化有机污染物生成的 CO_2 和压缩空气中的 CO_2 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 反应生成 CaCO_3 、 MgCO_3 ,通过排泥降低硬度,防止结垢,保证后续工段的稳定运行。

2.3.2 A/O池

A池采用氧化沟式池型,设计停留时间为18 h;为防止污泥沉积、增加缺氧生物与污水接触面积、提升脱氮效果,在池内共设置16台低转速潜水搅拌机($N=56 \text{ r/min}$),硝化液回流比控制在300%~500%。O池采用推流式池型,设计停留时间为28 h,池底铺设与一级好氧池同规格的管式曝气管6 500根,池内DO控制在2~4 mg/L,污泥质量浓度控制为4 000~6 000 mg/L。

A池的主要功能是反硝化脱氮,同时兼具一定的水解酸化作用,以改善废水的可生化性、提高后续好氧处理效率。O池的主要功能是进行碳化和硝化反应,去除废水中的有机污染物及氨氮,通过硝化液回流形成充分的硝化-反硝化作用。

2.3.3 MBR池

MBR池共设计8座,每座设置10个膜组件,采用淹没式聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维帘式超滤膜,膜的截留孔径为0.1 μm 。每座膜池装填膜面积16 000 m^2 (20 m^2 /帘 $\times$ 80帘/膜组件 $\times$ 10个膜组件),膜通量为10.3 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,由自吸泵间歇抽吸出水,抽停时间比为7 min/1 min。池内污泥质量浓度控制为6 000~10 000 mg/L,相比一般活性污泥法(3 000~5 000 mg/L)高很多。设置3台 $Q=90 \text{ Nm}^3/\text{min}$ 、 $H=58 \text{ kPa}$ 的离心鼓风机为活性污泥供氧并实现对膜面

污染物的擦洗。同时,设置了污泥回流泵,回流比控制为300%~500%,可根据来水水质变化及处理程度分别回流至A池和O池,提高脱氮降碳效率。

主要构筑物参数见表2。

表2 主要构筑物参数

Table 2 Main structures parameters

构筑物	数量/座	规格	有效容积/ m^3
事故罐	2	$D40 \text{ m}\times 22 \text{ m}$	25 000
调节池	2	$79.5 \text{ m}\times 56 \text{ m}\times 7 \text{ m}$	28 000
一级好氧池	4	$26.5 \text{ m}\times 25 \text{ m}\times 7 \text{ m}$	3 900
中间沉淀池	4	$D22 \text{ m}\times 4.5 \text{ m}$	1 700
A/O池	4	$98 \text{ m}\times 25 \text{ m}\times 7 \text{ m}$	14 700
MBR池	8	$21 \text{ m}\times 3.8 \text{ m}\times 5.6 \text{ m}$	375
污泥浓缩池	2	$D12 \text{ m}\times 4.5 \text{ m}$	500

3 装置运行及处理效果

3.1 装置运行中出现的问题及优化措施

3.1.1 来水水质、水温波动大

因预处理设施运行不稳定,装置来水中气化废水水质波动大,有时氨氮高达903 mg/L、SS高达739 mg/L,远超设计指标,导致生化段频受冲击。微生物在生物处理过程中最适宜的温度为20~35 $^{\circ}\text{C}$,超过37 $^{\circ}\text{C}$ 时处理效率显著下降^[11],而气化废水及S-MTO废水预处理设施换热器结垢频繁,运行周期短,废水水温高,尤其是夏季气温叠加,生化段水温高达42~44 $^{\circ}\text{C}$,影响装置处理效率。

优化措施:

(1)强化源头管理,开展技术攻关,将合成气净化装置的 CO_2 引入混凝沉降设施,解决了 Ca^{2+} 在汽提脱氨工序的沉积问题,改善了汽提脱氨的运行工况,减少了装置的酸洗次数,提高了汽提脱氨效率,气化废水氨氮、SS分别稳定在300 mg/L和100 mg/L以内;同时充分利用公司其他装置闲置的换热器作为备用,为换热器清洗创造条件,将排入废水装置的废水水温降低到40 $^{\circ}\text{C}$ 以内。

(2)加强过程管控,将人工监测与在线监测相结合,对来水水质、水温实时监控。岗位人员每隔2 h取各股来水及调节池混合出水水样,使用试纸检测pH、氨氮,并与在线监测结果比对,及时汇报、调整异常情况。

(3)优化末端治理,充分发挥调节池和事故罐的缓冲、均质作用,改善生化段进水水质。原设计调节池及事故罐为并联运行,为增加调节池及事故罐调

节水、水温的灵活性,增加了调节池及事故罐串联运行流程,可视来水情况采取串联或并联方式运行,确保后续工段进水稳定。

3.1.2 A/O池运行负荷低

经统计,调节池出水COD为450~900 mg/L,平均为655.6 mg/L,超出一级好氧池进水COD ≤ 550 mg/L的指标要求,造成一级好氧池处理负荷过高,甚至对一级好氧池造成冲击。而经一级好氧池处理后,出水COD为92~467 mg/L,平均为264 mg/L,按最大处理水量1 300 m³/h计算,A/O池的平均COD容积负荷仅为0.14 kg/(m³·d),处于低负荷运行状态,不仅造成曝气风机等设备运行能耗浪费,还需补充大量碳源以提高A池反硝化脱氮效率。

优化措施:

(1)增加调节池出水至A/O池进水流程,形成多点进水。根据调节池出水水质及一级好氧池和A/O池的运行负荷,调整各工段进水水量,不仅降低了一级好氧池的运行负荷,还为A池反硝化反应提供了碳源,减少了碳源的补充量。

(2)将A/O池4系列同时进水运行改为3系列运行和1系列备用。备用系列停止进水和曝气,使备用系列微生物处于休眠状态,同时每月更换备用系列,保持污泥活性,不仅提高了3个运行系列的处理效率,节约了设备运行能耗,降低了职工劳动强度,还可在异常情况下投用备用系列,稳定装置运行,确保装置出水达标。

3.2 装置运行效果

2020年6月,该公司开展全厂大检修,经检修后各装置保持高负荷运行。2020年7月12日至2020年12月31日共173 d的运行时间里,该废水处理装置历经夏季高温(30~35℃)和冬季严寒(-20~-10℃),来水量为1 000~1 100 m³/h,A/O池保持3系列运行1系列备用状态,其余运行参数均控制在设计参数范围内。经装置处理后,平均出水COD、氨氮、SS均达到了装置设计出水水质指标要求。

3.2.1 COD去除效果

图2显示了该废水处理装置对煤化工综合废水COD的去除效果。

从图2可以看出,系统进水COD基本在450~900 mg/L,平均为655.6 mg/L,超出装置设计进水

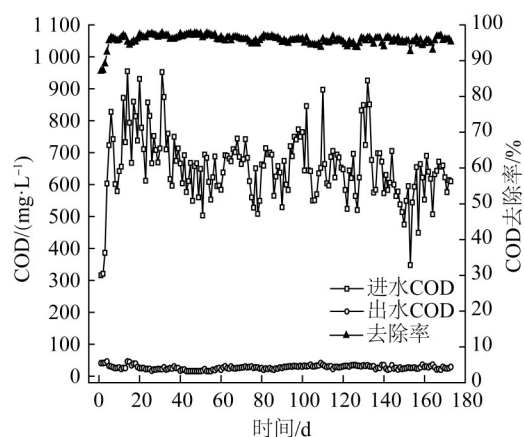


图2 O-AO-MBR组合工艺对COD的去除效果

Fig. 2 The removal effect of COD by O-AO-MBR process

COD指标,但无论进水COD如何波动,出水COD基本稳定在<30 mg/L,平均出水COD为27.2 mg/L,平均COD去除率达95.9%。O-AO-MBR组合工艺可以有效去除煤化工综合废水中的有机污染物,使整个系统保持较高的COD去除率。

3.2.2 氨氮去除效果

图3显示了该废水处理装置对煤化工综合废水氨氮的去除效果。

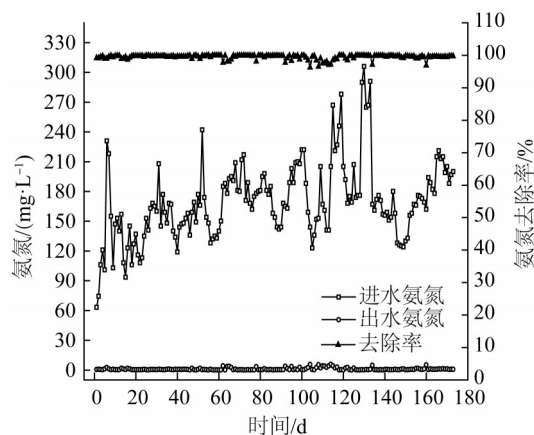


图3 O-AO-MBR组合工艺对氨氮的去除效果

Fig. 3 The removal effect of NH₃-N by O-AO-MBR process

由图3可知,系统进水氨氮基本在90~300 mg/L之间变化,平均进水氨氮为169.9 mg/L。虽然进水氨氮存在较大波动,但出水氨氮基本<2 mg/L,平均出水氨氮为0.99 mg/L,平均氨氮去除率达99.5%,说明该工艺具有良好的氨氮去除效率,且具有较强的耐冲击负荷特性。

3.2.3 总氮去除效果

图4是该废水处理装置对总氮的去除情况。

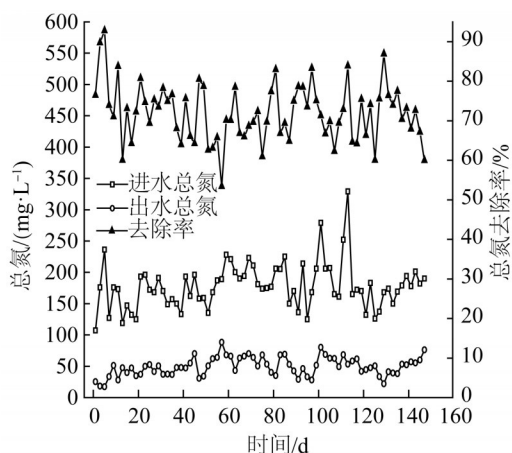


图4 O-AO-MBR组合工艺对总氮的去除效果

Fig. 4 The removal effect of TN by O-AO-MBR

由图4可知,系统进水总氮为107~329 mg/L,平均为178.3 mg/L。经处理后,出水总氮均小于80 mg/L,且平均出水总氮为49.5 mg/L,平均总氮去除率为72.2%。因MBR出水至废水深度处理单元对总氮未作要求,在运行过程中为节约能源消耗,降低了对反硝化碳源的投加量及MBR膜池污泥回流比,故虽然该系统已表现出良好的总氮去除效果,但还有进一步提升的空间。

3.2.4 SS去除效果

图5显示了系统进水和MBR膜过滤出水的SS变化以及对SS的去除效果。

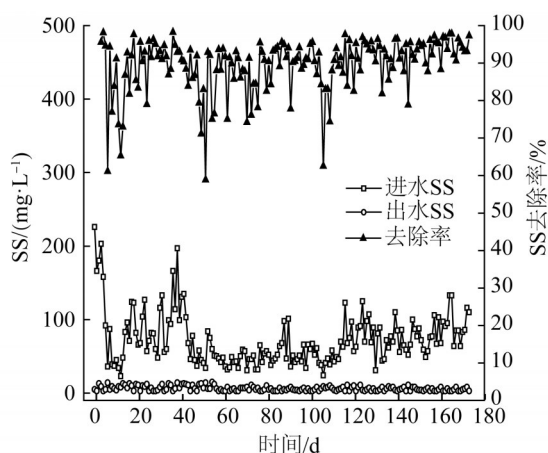


图5 O-AO-MBR组合工艺对SS的去除效果

Fig. 5 The removal effect of SS by O-AO-MBR

由图5可知,系统进水SS基本在30~160 mg/L范围内,平均为72.6 mg/L。经处理后,MBR出水平均SS为6.3 mg/L,平均去除率为91.3%。该工艺对废水中的SS具有较好的去除效果。SS的去除率存在一定的波动,主要原因为该装置已投运近5 a,MBR膜丝存在一定程度的断丝现象,对产水SS造成一定影响。

4 运行成本分析

经统计,2020年7月12日至2020年12月31日期间,装置运行电耗为 $2.43 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,其中O-AO生化处理单元占59.6%,MBR单元占21%,污水均质提升单元及污泥处理单元等占19.4%,较聂水源等^[12]利用两级A/O融合工艺处理煤化工废水电耗($2.72 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$)低 $0.29 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。电价为0.3元/($\text{kW} \cdot \text{h}$),运行电费约为0.73元/ m^3 ,甲醇、液碱及膜清洗剂费用合计约为0.93元/ m^3 ,人工成本为0.73元/ m^3 ,合计直接运行成本为2.39元/ m^3 (不含设备折旧及脱水污泥委外处置费用)。

徐晓妮等^[13]对 A^2/O 与MBR工艺在同规模城镇污水厂中的工艺占地面积进行了对比,MBR工艺占地面积比 A^2/O 工艺减少28.8%~42.5%。该废水处理装置主体工艺O-AO-MBR实际构筑物占地面积合计14 400 m^2 ,设计最大进水量为1 300 m^3/h (即31 200 m^3/d),则该组合工艺单位处理水量占地面积为 $0.46 \text{ m}^2 \cdot \text{d}/\text{m}^3$ 。

5 结论

(1)采用O-AO-MBR组合工艺处理煤化工综合废水,出水水质稳定,处理效率高,经装置处理后平均出水COD、氨氮、总氮、SS分别为27.2、0.99、49.5、6.3 mg/L,平均去除率分别为95.9%、99.5%、72.2%、91.3%,达到了装置设计的出水水质指标要求。

(2)O-AO-MBR组合工艺提高了系统的污泥浓度,具有较强的耐冲击负荷特性,即使装置进水COD、氨氮分别在450~900 mg/L及90~300 mg/L范围内波动,仍能实现稳定运行。

(3)根据装置运行负荷,将部分高浓度废水引入A池并调整A/O池运行模式,可提高装置运行效率,降低装置运行成本。

(4)O-AO-MBR组合工艺解决了传统活性污泥处理工艺占地面积大、处理效率不稳定等问题,在煤化工综合废水处理方面具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 刘金月, 张启林, 焦貽虎. 煤化工技术现状及发展趋势[J]. 氮肥技术, 2018, 39(6): 8-11.
LIU Jinyue, ZHANG Qilin, JIAO Yihu. Current situation and development trend of coal chemical technology[J]. Nitrogenous Fertilizer Technology, 2018, 39(6): 8-11.
- [2] 梁西超. 中国煤化工技术的发展与新型煤化工技术研究[J]. 化工管理, 2018, (24): 109-110.
LIANG Xichao. Development of coal chemical technology in China and research on new coal chemical technology[J]. Chemical Enterprise Management, 2018, (24): 109-110.
- [3] 李文超, 白宏涛, 边静虹, 等. 我国煤化工园区循环化发展对策研究[J]. 生态经济, 2016, 32(8): 116-120.
LI Wenchao, BAI Hongtao, BIAN Jinghong, et al. Exploring the circular transformation of coal chemical industrial parks in China[J]. Ecological Economy, 2016, 32(8): 116-120.
- [4] 郭静楠. 典型煤化工废水及其水质分析方法研究[J]. 山西化工, 2019, 39(2): 199-201.
GUO Jingnan. Study on typical coal chemical wastewater and its water quality analysis method[J]. Shanxi Chemical Industry, 2019, 39(2): 199-201.
- [5] 张润楠, 范晓晨, 贺明睿, 等. 煤气化废水深度处理与回用研究进展[J]. 化工学报, 2015, 66(9): 3341-3349.
ZHANG Runnan, FAN Xiaochen, HE Mingrui, et al. Research progress on deep treatment and reclamation of coal gasification wastewater[J]. CIESC Journal, 2015, 66(9): 3341-3349.
- [6] 毛敏. 低C/N污水CIBR氮形态时空分布与脱氮试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
MAO Min. Research on the temporal and spatial distribution of nitrogen forms and nitrogen removal of low C/N ratio sewage in the CIBR[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [7] 刘立国, 王艳, 朱保成, 等. A/O+MBR工艺处理高氨氮煤化工污水工程实例[J]. 工业水处理, 2017, 37(3): 101-103.
LIU Liguang, WANG Yan, ZHU Baocheng, et al. Engineering example of A/O+MBR process for the treatment of high ammonia-nitrogen coal chemical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(3): 101-103.
- [8] 王晓伟, 姜春东, 党康飞, 等. A/O+MBR工艺在煤化工综合废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2020, 40(8): 109-111.
WANG Xiaowei, JIANG Chundong, DANG Kangfei, et al. Application of A/O+MBR process in comprehensive treatment of coal chemical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(8): 109-111.
- [9] 刘伟, 游海, 姚嫄, 等. AO和OAO工艺对焦化废水处理效果的比较[J]. 燃料与化工, 2012, 43(1): 55-56.
LIU Wei, YOU Hai, YAO Man, et al. Comparison of AO and OAO processes on coking effluent treatment effect[J]. Fuel & Chemical Processes, 2012, 43(1): 55-56.
- [10] 黄霞, 文湘华. 水处理膜生物反应器原理与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 15-16.
HUANG XIA, WEN Xianghua. Principle and application of membrane bioreactor for water treatment[M]. Beijing: Science Press, 2012: 15-16.
- [11] GB 50014—2006 室外排水设计规范[S].
GB 50014—2006 Code for design of outdoor wastewater engineering[S].
- [12] 聂水源, 祝群力, 朱明巍. 两级A/O融合工艺处理高氨氮煤化工废水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(20): 68-70.
NIE Shuiyuan, ZHU Qunli, ZHU Mingwei. Two-stage A/O hybrid process for treatment of coal chemical wastewater with high ammonia nitrogen[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(20): 68-70.
- [13] 徐晓妮, 马小蕾, 吴亚萍, 等. A²O与MBR工艺在同规模城镇污水厂中的设计与应用[J]. 中国给水排水, 2017, 33(24): 21-26.
XU Xiaoni, MA Xiaolei, WU Yaping, et al. Design and application of A²O process and MBR process in the same scale wastewater treatment plants[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(24): 21-26.
- [作者简介] 徐斌(1989—), 工程师。电话: 18720299725, E-mail: xub.jjsh@sinopec.com。通讯作者: 徐冰洁, 副教授。电话: 18807923662, E-mail: xubingjie30@163.com。
- [收稿日期] 2022-04-07(修改稿)