



CASS 处理氨氮废水技术应用

肖瑞芬¹, 唐新¹, 崔国星², 黄祥雄³

(1.福建师范大学闽南科技学院, 福建 泉州 362332;

2.三明学院, 福建 三明 365004; 3.三明化工有限公司, 福建 三明 365001)

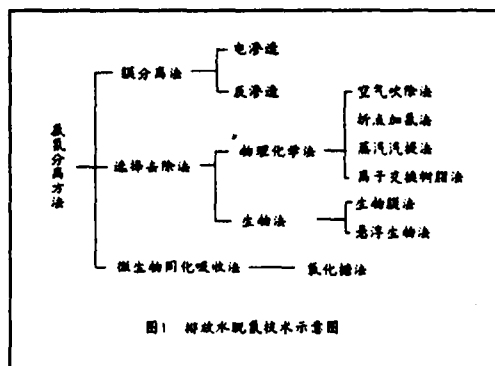
摘要: 介绍了CASS生化处理氨氮废水技术在三明化工公司合成氨厂应用的实例, 论述了合成氨生产中氨氮废水排放的现状与特点, CASS 法处理氨氮废水的工艺流程与影响因素, 并对投入试运行后的处理情况进行了分析。

关键词: CASS工艺; 氨氮废水; 技术应用; 生物脱氮

我国合成氨化肥工业近二十年来得到迅速发展, 年产量列世界第一位。氮肥企业在生产满足工农业所需要产品的同时, 也排放了大量含氨氮废水。工业废水是我国水体污染的主要污染源, 而化肥工业是废水排放大户。近年来合成氨化肥行业在技术创新及环保管理方面有所增强, 污水治理工作取得了一定的成果, 但是仍存在吨氨废水排放量大, 水污染排放点多及污水成分复杂等问题。而各个合成氨企业在产品结构、生产工艺、生产管理和环保意识等方面不尽相同, 部分企业外排水中COD、氨氮、硫化物等污染物仍存在超标现象, 水污染问题一直没得到有效控制^[1]。随着工农业生产的发展和人民生活水平的提高, 含氮化合物的排放量急剧增加, 已成为环境的主要污染源而引起各界的关注, 从而对氨氮的排放标准要求越来越严格, 如何经济有效地控制氨氮废水污染已经成为当今环境工作者所面临的重大课题。

生产工艺中循环利用外, 还有部分低浓度的氨氮排放水, 浓度大约在500 mg/L以下, 工艺中无法循环利用。处理低浓度的氨氮废水时, 氨吹脱法、化学沉淀法等物化处理技术虽然去除率稳定、操作简单, 但运行成本较高, 氨吹脱法还会造成大气二次污染。采用生物处理方法则较为经济合理。传统生物脱氮途径一般包括硝化和反硝化两个阶段, 硝化和反硝化反应分别在硝化菌和反硝化菌作用下完成。由于对条件的要求不同, 这两个过程不能同时进行, 而只能依次序贯地进行, 即在好氧条件下进行硝化反应, 然后在缺氧或厌氧条件下进行反硝化反应。由此而发展起来的生物脱氮工艺大多将缺氧区与好氧区分开, 形成分级硝化-反硝化工艺, 以便硝化与反硝化能够独立地进行。典型的传统硝化-反硝化工艺有 A/O 工艺、A₂/O 工艺等。近年来的许多研究表明: 硝化反应不仅由自养菌完成, 某些异养菌也可以进行硝化作用; 反硝化不只在厌氧条件下进行, 某些细菌也可在好氧条件下进行反硝化。而且, 许多好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌, 并能把 NH₃-N 氧化成 NO₂ 后直接进行反硝化反应, 由此发展的工艺技术主要有: 短程硝化-反硝化、同步硝化-反硝化和厌氧氨氧化等^[2-3]工艺。

国内外对生化处理氨氮废水的研究主要集中在较易处理的城市污水领域, 而对适用于中小氮肥企业的氨氮废水处理工艺的研究却较少见报道。因此, 探讨一种适合于中小氮肥企业低成本含氨氮废水处理工艺是非常迫切的。本文以CASS生化处理技术在合成氨厂处理氨氮废水的应用实例, 探讨CASS生化处理氨氮机理及生产操作中影响因素, 提出了



治理含氨氮废水的方法归纳起来可分为3大类: 膜分离法、选择去除法和微生物同化吸收法, 如图1所示。合成氨厂高浓度含氨氮废水可设法在

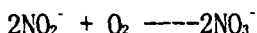
存在的不足和相关优化设想。

1 CASS 生化处理工艺原理与过程

CASS (Cyclic Activated Sludge System) 生化处理工艺是模拟自然环境中氮的循环过程, 利用污泥中的专性好氧硝化菌和兼性反硝化菌的联合作用, 将水体中的大部分含氮氮化合物进行生物降解转变成氮气的方法, 从而降低排放水中氨氮含量。在此过程中, 有机物(如甲醇等)作为电子供体被氧化而提供能量^[4]。生化处理过程主要反应机理如下:

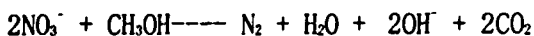
1.1 硝化过程

氨氮首先由亚硝酸菌转化为亚硝酸盐, 继之在硝化菌作用下转化为硝酸盐。 $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$

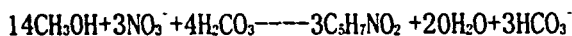


1.2 反硝化过程

硝酸盐在硝化还原菌作用下转化为 N_2 。



同时在反硝化过程发生菌体的合成过程。



根据硝化和反硝化机理可知, 生物脱氮工艺逻辑上应是采用先硝化、后反硝化的工艺流程。CASS 系统是一种有回流的前置反硝化工艺, 该工艺集反应、沉淀、排水于一体, 通过底部开孔隔墙将池子结构分为两个区, 即预反应区(厌氧区+缺氧区)和主反应区(好氧区), 两反应区之间设有混合液内回流泵。CASSA工艺运行包括充水-曝气, 沉淀(泥水分离), 上清液溢除及闲置, 三个阶段组成一个运行周期。通常单池循环周期为4小时(进水、曝气2小时, 沉淀1小时, 滗水、排泥1小时)。运行过程如下:

1.2.1 充水-曝气阶段

进水曝气, 同时把CASS池污泥回流到缺氧池。在此过程曝气系统向池内供空气, 满足好氧微生物的对氧的需求, 促进有机物在微生物作用下分解, 污水中氨氮发生硝化反应转化为硝酸盐。

1.2.2 沉淀阶段

停止曝气, 活性污泥进行泥水分离, 同时池内微生物由好氧状态过渡到缺氧, 发生一定的反硝化作用。

1.2.3 表面滗水及闲置阶段

沉淀结束后, 置于反应池末端的滗水器自上而下排出上部清液, 排水结束后滗水器自动复位。

2 CASS 工艺在三化公司合成氨厂废水处理中的应用

2.1 合成氨厂废水排放情况与特点

三明化工有限公司合成氨厂主要产品生产能力为: 总氨 32 万吨/年、加工尿素 45 万吨/年、三聚氰胺 1.5 万吨/年、粗甲醇 5 万吨/年。合成氨生产过程中消耗大量的水, 同时伴随大量废水排放。虽然近年来合成氨厂采取一些节水措施, 排放水仍有 $60\text{m}^3/\text{tNH}_3$ 。合成氨生产的各个工段都不同程度排放污水, 且污水成份较复杂, 如造气、脱硫脱碳主要是悬浮物、氨氮、COD 和硫化物等; 合成、精炼甲醇、尿素和三胺主要是氨氮和 COD。合成氨生产流程和废水排放节点如图 2 所示。近年来三化氨厂主要监测点的分析数据如表 1 所示。合成氨生产中产生的废污水如果不加治理直接排放, 将会对沙溪河水体环境造成严重污染。

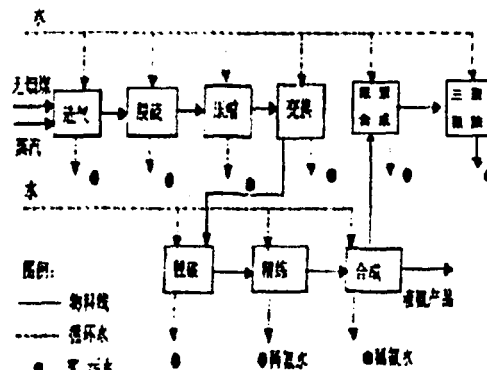


图2 合成氨生产流程和废水排放节点示意图

表1 三化公司合成氨厂主要监测点水质监测数据

序号	监测点	氨氮/mg/L	TP/mg/L	氨氮/mg/L	COD/mg/L	备注
1	总氨氮污水处理循环系统	1596.7	7.97	143.5	75.0	循环水
2	新氨氮污水处理循环系统	706.3	7.40	141.8	95.4	循环水
3	一净氨氮循环水	509.8	8.33	77.9	112.3	循环水
4	一脱碳水-水析出水	14.6	6.96	7.8	77.9	下区备时
5	一尿素同层出口	223.0	8.27	152.2	79.0	
6	二脱碳水-水析出水	15.9	8.23	105.2	100.2	下区备时
7	二尿素同层出口	93.5	8.36	96.5	94.4	

2.2 CASS 工艺流程

三化公司在发展生产的同时, 也投入了大量资金对“三废”进行治理, 先后建成二套造气含氟污水处理闭路循环装置、一尿工艺废液深度解吸-水解装置、二尿工艺废液解吸-水解装置等废水治理设施对合成氨系统的废水进行治理, 氨厂外排废水中氨氮的排放量逐年减少。由于三化公司近几年在

各个生产厂对外排废水采取了源头治理、清污分流、清水回收利用等措施,减少了废水排放量,从而使公司排放口废水中氨氮的浓度比原有情况有所提高,同时,设备的跑冒滴漏、生产过程中的冲洗水、事故性排放等均会不同程度地造成外排废水氨氮超标现象^[5]。为了确保公司外排废水氨氮稳定达标,在开好环保设施的前提下,必须对外排废水中的氨氮进行进一步处理。根据调研信息,认为目前对氨氮废水处理最有效、最经济的方法是生物法,决定选用周期循环活性污泥法(CASS法)。整个氨

氮废水处理工程为氨氮废水的生化处理工艺和回用水的过滤消毒系统,CASS法处理工艺流程如图3所示。

该系统处理的氨氮废水来源及水质情况见表2,其中另外引入400kg/d稀甲醇(20%)和甲醇精馏残液作为补充碳源,同时在厌氧池前根据运行情况适当加入磷源。整个工程要求氨氮脱除率 $\geq 80\%$,处理后水质满足 $COD < 50mg/L$, $NH_3-N < 15mg/L$, $SS < 15mg/L$ 。

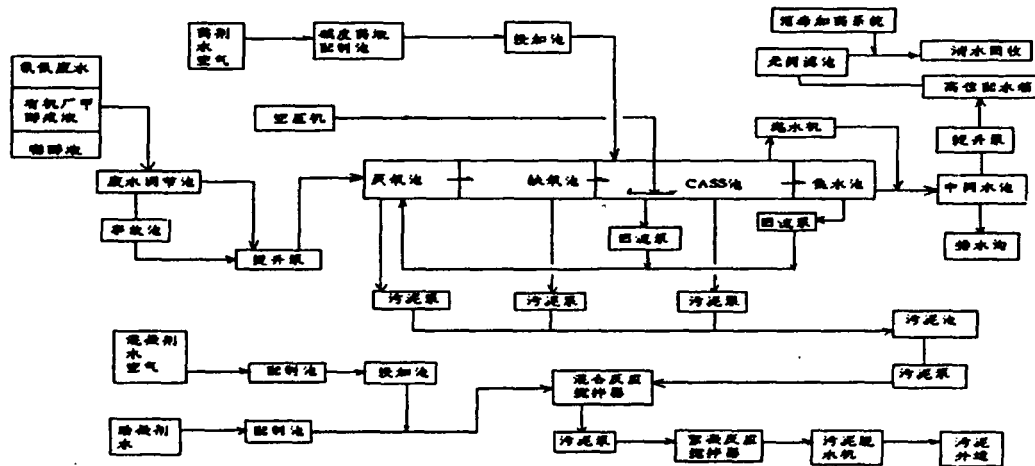


图3 福建三明化工有限公司合成氨厂氨氮生化处理工艺流程示意图

2.3 CASS工艺主要设施及作用

2.3.1 废水调节池及事故池

是利用碳化氨水大池改造。事故池作为在废水量超过调节池容量或其它事故排放的暂时贮存池,

正常运行时作为CASS池或集水池。碳或磷营养源与氨氮废水在调节池按照 $COD/TN=7\sim 9$ 比例调配后送到生化系统。

表2 氨氮废水处理系统设计处理废水量水质及来源情况

序号	废水来源	流量 m^3/h	氨氮 mg/L	COD mg/L
1	一尿解吸-水解废水	15~20	10~80	80~100
2	二尿解吸-水解废水	15~20	60~110	80~100
3	一尿、二尿各楼面冲洗水	10~15	50~80	80~100
4	一尿、二尿事故排放水(经预处理)	15~25	≤ 50	80~100
5	一净净氨塔、含氰废水系统外排水	80~100	50~120	60~80
6	甲醇残液	1.2~2.0		15000~20000
合计		137~183	68~127	230~515

2.3.2 厌氧池

容积为 $12.3 \times 8.4 \times 4.2$,作为预反应区设置在反应器的进水处,进行部分的反硝化作用,又可以使一些大分子有机物降解为小分子,提高废水的可生化性。

2.3.3 缺氧池

容积为 $12.3 \times 8.4 \times 4.2$,主要是进行反硝化作用,将废水中的亚硝酸盐氮和硝酸盐氮在缺氧的条件下转化为氮气,同时去除部分有机污染物。反硝化过程产生的碱度还可中和硝化过程产生的酸度。

缺氧池在好氧池之前,反硝化消耗了部分碳源有机物,可减轻好氧池有机负荷;缺氧池可起生物选择器的作用,改善活性污泥的沉降性能,利于控制污泥膨胀。

2.3.4 CASS池(好氧池)

容积约为 $45.5 \times 8.4 \times 3.8$,完成大部分有机物的去除,氨氮能通过充分曝气吸氧进行硝化反应转化为硝酸盐氮或亚硝酸盐氮,同时进行部分反硝化作用。好氧池在缺氧池之后,进一步去除反硝化残留的有机污染物,改善出水水质。污泥和好氧池的回流保证了缺氧池和好氧池中有足够的微生物数量,并使缺氧池得到好氧池中产生的硝酸盐。

2.4 工艺参数确定与控制

CASS生化处理工艺的关键硝化与反硝化反应是通过微生物的生命活动来实现。硝化和亚硝化细菌资源丰富,广泛存在于土壤、海水等环境中,这两类降解菌均属无机自养型微生物,以无机碳为碳源,硝化与亚硝化均在好氧环境中进行,它们的生长受基质浓度(NH_4^+-N 、 NO_3^--N)、温度PH值和DO浓度等因素影响,这些因素又直接关系着生产过程的工艺参数的选择与控制^[6-9]。

2.4.1 生物菌种的培养与浓度控制

将采集的活性污泥放入CASS反应池中,先加入调节好的低浓度氨氮废水,随着驯化的深入,逐步增加废水中的氨氮和COD浓度。每改变一次,水质参数保持几天的稳定运行,直到活性污泥完全适应该废水。培养初期氨氮去除率较低,后缓慢上升,大约一个月时间后,污泥外观黄褐色,矾花絮体变大,沉降性较好,COD和氨氮去除率可达80%,出水较清。培养过程采取间歇进水间歇出水,曝气时间为8~10小时,沉淀2~3小时,用纯碱调节PH值在7左右。

微生物是存在于活性污泥中,污泥浓度增加有利于COD和氨氮的脱除,但污泥量的增加又意味着泥龄的增加,污泥粘度大氧传递慢,微生物生长受抑制,从而活性污泥比例下降,从而降低了处理效果。污泥浓度控制在3~4g/L左右。

2.4.2 曝气时间的选择和溶解氧浓度的控制

曝气时间不足会影响硝化效果使出水氨氮超标,时间过长会造成能量浪费,引发丝状菌种污泥膨胀,且在反硝化阶段不易沉降影响反硝化效果。在CASS工艺中COD能在较短时间反应去除,反应2小时就可达到去除率80%以上,而氨氮在曝气4小时就可达到80%,6小时可达90%以上。根据排放要

求选择曝气操作时间为4小时为佳。

CASS池中溶解氧浓度的高低直接影响着COD,氨氮的去除效果和反应完成的时间。在好氧生物处理中氧除了要满足有机物的好氧代谢,微生物本身的氧化外,还要提供给硝化菌用来将氨氮转化成硝态氮,如果氧不足好氧菌会大量死亡,污泥变黑,出水中COD,氨氮浓度较高。一般好氧区溶解氧浓度控制在2mg/L左右,而缺氧区溶解氧要小于0.5mg/L。

2.4.3 PH值与碱度的控制

活性污泥中的微生物都有不同的PH值的适应范围(如硝化菌和反硝化菌的适宜PH值分别为6.0~8.5和7.0~7.5),同时微生物在反应过程也会改变处理水的PH值。硝化反应要消耗碱度,当PH值低于6.5时,废水中碱度不够,硝化菌正常生长受到影响;或大于9.0时会引起废水中游离氨浓度增加阻碍了硝化反应的完全进行。生产过程加入 Na_2CO_3 调节进水中的碱度,PH值控制在6.5~8.0之间。

2.4.4 进水中COD与氨氮比值的控制

在活性污泥中硝化菌的比例较小,增长速度要比异氧性的反硝化菌小一个数量级,如果进水中有机物COD大大超过氮时,异氧菌会大量繁殖,有利于反硝化反应但却影响了硝化反应的进行。根据反应系统是前置缺氧区进行反硝化,故可选取进水COD/ NH_3-N 为7~9之间。

2.4.5 回流比

回流可以调节进水的水质与水量的波动,同时提高生物选择区中污泥浓度,延长污泥停留时间,有利于微生物的繁殖与聚焦,提高污泥活性。同时通过回流,使CASS池中无反应完全的硝态氮返回厌氧区,进一步与有机物进行反硝化反应,提高系统的脱氮脱有机物能力。一般回流比控制在1左右。

2.4.6 水温

微生物的生物活性与温度有密切关系,最主要的是能过影响微生物的生长速率而影响其对氨氮及有机物的降解。硝化菌生长温度为25~30℃,温度过低微生物处于休眠状态,过高则会改变生物相的性质而降低活性。温度小于15℃或高于30℃时,硝化反应速度开始明显降低,因此生化处理池废水合适的温度应在20~30℃。

2.5 装置的运行情况

该项目于2002年初进行细菌的驯化、培养、

繁殖, 2002 年 6 月, 氨氮废水处理系统投入全面调试和试运行, 运行情况见表 3。从投用前二年运行情况看, 系统起到一定的治理效果, 减少了氨氮排放, 保护了沙溪河水体环境。但系统运行不够稳定, 只有在进水量 $80\sim 100\text{ m}^3/\text{h}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 约 100 mg/L 、COD 在 $500\sim 1500\text{ mg/L}$ 时运行效果最佳, 主要存在

以下几方面有待解决的问题。

(1) CASS 工艺的关键部件如潜水搅拌机、曝气器、滗水器等在线控制仪器, 国内虽已有定型产品, 但其质量、可靠程度均不如国外的产品, 运行不够稳定。

表 3 三化氨厂 CASS 生物处理氨氮废水工艺运行参数一览表

项目	抽样分析时间			
		2002.7~2002.10	2003.2~2003.6	2003.10~2004.1
进水水质	$\text{NH}_3\text{-N}$ mg/L	50~200	60~150	100~300
	COD mg/L	100~1500	200~900	130~1250
出水水质	$\text{NH}_3\text{-N}$ mg/L	10~120	5~60	5~80
	COD mg/L	100~400	60~150	10~100
	脱氮率 %	50~70	50~90	60~85
操作参数	流量 m^3/h	40~60	80~130	80~120
	PH 值	6.5~9.0	6.5~8.5	7.0~8.5
	水温 $^{\circ}\text{C}$	25~35	20~30	20~30
	污泥浓度 mg/L			
	沉降比	0.80~0.95	0.80~0.95	0.90~0.95
	DO mg/L	3.0~3.5	3.0~3.5	3.0~3.5

(2) 由于目前国内对 CASS 工艺的反应过程数据了解不够, 而采用的控制方式大多是严格的时间控制, 而这种依赖于经验数据的控制方式并不能适应水量、水质的变化。各种在线控制仪表只是起到了监测作用, 管理员根据监测数据再对各个阶段进行调整 (主要是时间上的调整)。很明显, 这种基于时间的自控方式并不能体现出自动化控制的特点, 无法保证出水水质。

(3) 由于温度对微生物的活性、种群、细胞的增殖、活性污泥的絮凝沉降性能、曝气池充氧率及水的粘度都有较大的影响, 特别是混合生长的异氧菌对温度的尤其敏感, 处理效果受其影响很大, 当 CASS 工艺用于处理温度较低或较高 (冬季气温一般在 20°C 以下, 夏季高达 40°C) 时, 水体温度对工艺运行影响较大。

(4) CASS 沉淀与排水的时间间隔主要受沉淀开始时污泥紊动时间持续、滗水开始时泥水界面高度的控制, 在流量流入的波动情况下, 滗水后泥水界面过小, 会带动泥层上飘使排放水浊度偏高。

(5) 由于一些分析仪器没有相应配套如用于溶解氧、生物菌种浓度分析等, 在 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD、

碱度及氨氮废水等发生变化时, 分析频率与采样不足, 很难对操作参数及时调整, 也影响了处理效果。

(6) 由于污泥沉降分离效果不佳, 同时系统处理量较小, 系统的污泥处理装置基本处于停用状态; 处理后水质不能稳定达标, 清水无法回收入循环水系统而直接排放。

合成氨工业水污染主要存在在排放水量大、排放点多、污水成分复杂等问题, 如何降低废水中氨的排放浓度, 控制氨的排放总量, 首先要推行清洁生产, 清污分流和分质处理, 使有用物质得到充分回收利用, 外排废水进行达标治理。就目前而言, 处理氨氮废水时选择好的、成熟的方法很重要。低浓度的氨氮废水用微生物法处理较好, 但实际运用成功较少。合成氨企业要从根本上解决氨氮排放问题, 除了技术改造、革新工艺、推行清洁生产外, 不断开发新的处理技术, 不断完善现有的处理技术也是必不可少的。对于合成氨化肥企业, 处理好氨氮废水的排放问题既是为国家、为社会的环保事业负有的责任和义务, 又是树立良好企业形象的关键。

参考文献

- [1] 胡孙林, 钟理. 氨氮废水处理技术[J]. 现代化工, 2001; (6): 47-52.
- [2] Goronszy. M. C. *Industrial application of Cyclic Activated Sludge Technology*[J] *IAWQ Yearbook*, 1997: 35-38.
- [3] 熊红权, 李文彬. CASS工艺在国内的应用现状[J]. 中国给水排水, 2003; (2): 34-35.
- [4] 邱维, 隋军. 一种废水 A/O 处理系统脱氮率模型[J]. 广州环境科学, 2004; (9):
- [5] 应德煌. 氨氮废水治理方案的选择[J]. 福建化工, 2003; (2): 50-54.
- [6] 方苹, 范伟平, 沈珈琦. 氨氮脱除的生物技术研究进展[J]. 南京工业大学学报, 2003; (5): 107-110.
- [7] 沈桂芬. CASS法处理氨氮废水的研究[D]. 武汉大学, 2005.
- [8] 李娟英, 赵庆祥. 氨氮生物硝化过程影响因素研究[J]. 中国矿业大学学报, 2006; (1): 120-124.
- [9] M. C. Goronszy. *Co-Current Nitrification/Denitrification and Biological P-Removal in Cyclic Activated Sludge System Plants by Redox Controlled Cycle Operation. Water Science and Technology*[J], 1997: 215-224.

The application of CASS treatment technology for the wastewater containing ammonia-nitrogen

Xiao Rui-fen^{1*}, Tang Jin¹, Cui Guo-xing², Huang Xiang-xiong³

(1. Minnan Science and Technology Institute of Fujian Normal University, Quanzhou 362332, China;

2. Sanming University, Sanming 365004, China;

3. Fujian Sanming Chemical Industry Corporation, Sanming 365001, China)

Abstract: This paper made a presentation about an example of the practical application of CASS technology in synthetic ammonia plant. Sanming Chemical Industry Corporation to dispose the wastewater containing ammonia-nitrogen. The status quo and character of its emission during the producing process were discussed, as well for the specific process and the influence factors. The corresponding effects after trial-operation were also analyzed.

Key words: CASS process; ammonium-nitrogen wastewater; biological denitrification

(上接第124页)

因此, 审核组应建立跟踪确认相应的工作程序, 对审核报告所揭示的问题, 要加强后续的跟踪确认; 对不符合项纠正和预防措施的实施和验证, 要进行后续的检查; 对检查中发现的问题, 要及时与有关部门汇总分析, 提出整改措施, 对实施情况再验证。从而对受审核方的纠正情况以及质量体系的正常运作及时提供监督和指导, 实现有效内审。

总之, 只有监测全过程认真实施了质量控制和质量保证方案, 采取软技术质量管理和硬技术的质控措施, 才能确保监测结果在布点、采样的时空代表性及实验室分析测试的精密性和准确性各监测点间具有良好的可比性和完整性, 为环境管理提供

大量准确、可靠的基础数据, 保证了监测数据的质量水平。

参考文献

- [1] 石勉, 钟秀英. 切实加强水环境监测实验室的质量控制. 水利技术监督, 2005; (5)
- [2] 王晓异. 福建省水环境监测工作现状与发展. 水环境, 2007; (5)