

# Fenton/MBR/臭氧组合工艺处理丁苯橡胶废水

李立春<sup>1,2</sup>, 张国亮<sup>3</sup>, 许丹宇<sup>2</sup>, 马丹丹<sup>1,2</sup>, 赵浩宁<sup>1,2</sup>

(1. 天津市联合环保工程设计有限公司, 天津 300191; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191; 3. 天津市滨海新区新地置业投资有限责任公司, 天津 300457)

**摘要:** 丁苯橡胶生产废水具有环状有机物多且成分复杂、可生化性差、高难降解性等特点。采用催化氧化/MBR/臭氧组合工艺处理某丁苯橡胶生产企业废水,运行结果表明,该工艺运行稳定,出水水质可达到天津市《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008)的二级标准。

**关键词:** 丁苯橡胶废水; MBR; 臭氧; 高效填料

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)02-0087-04

## Application of Fenton/MBR/Ozonation Process to Treatment of Styrene Butadiene Rubber Production Wastewater

LI Li-chun<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-liang<sup>3</sup>, XU Dan-yu<sup>2</sup>, MA Dan-dan<sup>1,2</sup>,  
ZHAO Hao-ning<sup>1,2</sup>

(1. Tianjin United Environmental Protection Engineering Design Co. Ltd., Tianjin 300191, China;  
2. Tianjin Academy of Environmental Science, Tianjin 300191, China; 3. Tianjin Binhai New Area Xindi Property Investment Co. Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Styrene butadiene rubber production wastewater is characterized by many cyclic organic compounds with complex composition, poor biodegradability and so on. The combined process of catalytic oxidation, MBR and ozonation was used to treat this wastewater. The operation results showed that the combined process was operated steadily, and the effluent quality could meet the second level criteria specified in the *Integrated Wastewater Discharge Standard* (DB 12/356-2008) for Tianjin City.

**Key words:** styrene butadiene rubber production wastewater; MBR; ozonation; efficient media

丁苯橡胶生产废水主要来自回收工段的苯乙烯滗洗器分离水、后处理的凝聚分离水以及洗胶水。此外,还有少量的设备清洗水、苯乙烯和扩展油储槽分离水及地面冲洗水等。此类废水成分复杂,主要含有大量环状有机物和低聚物,如苯系物、阻聚剂、引发剂、扩散剂、调节剂、凝聚剂等,可生化性差,是当前石化行业难处理的生产废水<sup>[1]</sup>。

以某企业丁苯橡胶生产废水为处理对象,提出了Fenton/MBR/臭氧催化氧化组合工艺<sup>[2~4]</sup>,处理后水质达到天津市《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008)中的二级排放标准,大大降低了企业运

行成本,并减轻了对环境的污染。

### 1 废水处理系统

#### 1.1 废水来源及水质

该企业废水具有石化行业生产废水的代表性特征,其主要污染物为苯乙烯、甲苯、乙苯、苯甲醛、丁二烯、凝聚剂(三烷基氯化铵、二腈二胺甲醛缩合物)等。根据生产工艺的不同,废水水量水质波动很大,具有很强的不均匀性。

根据企业近期生产废水水量及远期规划生产量,该工程拟定设计处理水量为3 600 m<sup>3</sup>/d,设计进、出水水质见表1,处理后出水水质需达到天津市

《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008)的二级排放标准。

表1 进、出水水质

Tab. 1 Influent and effluent quality

项 目	进水	出水
pH 值	6~9	6~9
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	600~800	≤60
BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	≤300	≤20
氨氮(以N计)/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤30	≤8
总磷/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤0.5	≤1.0
SS/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤60	≤20

## 1.2 工艺流程与主要构筑物及设备

采用 Fenton 氧化 + 兼氧 + MBR 生化 + 臭氧催化氧化 + 流动炭滤塔为主体的废水处理系统。工艺流程见图1。

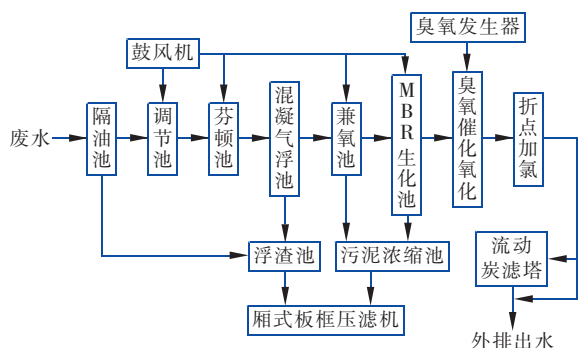


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

① 隔油池。隔油池前端设置中和系统,将 pH 值调整到 4.5 左右,进行酸化破乳。然后溢流到平流式隔油池,初步去除 SS、苯乙烯、油类等污染物。隔油池顶设置桁车式刮泥机,将隔油池上部的浮油刮除至浮渣池。隔油池外形尺寸为 30.0 m × 4.0 m × 3.0 m,为半地下钢混结构。

② 调节池。隔油池出水自流至调节池,在调节池前段调节 pH 值为 6~9。调节池 1 座,外形尺寸为 20.0 m × 13.0 m × 5.0 m,半地下钢混结构。设卧式离心泵 3 台,2 用 1 备,并设有液位计来控制泵的启停。池底设穿孔管,以利于搅拌混合。

③ Fenton 氧化池。调节池出水经提升至 Fenton 氧化池,加入亚铁离子催化,经由过氧化氢氧化处理后,出水进入混凝气浮池,进行泥水分离。氧化池 2 座,外形尺寸为 8.0 m × 4.0 m × 5.0 m,半地下钢混结构。每池设卧式离心泵 2 台,1 用 1 备。池底设穿孔管曝气混合搅拌。加药系统 2 套,分别为

硫酸亚铁和过氧化氢。

④ 混凝气浮池。经氧化后废水进入混凝罐,加入絮凝剂和助凝剂进行混凝沉淀,再进入气浮池进行泥水分离。混凝罐 2 座,尺寸为 2.0 m × 2.0 m × 1.5 m,气浮池 2 座,尺寸为 8.0 m × 2.0 m × 1.5 m,碳钢防腐。加药系统 4 套,分别投加酸、碱、破乳剂、助凝剂。气浮池上部设置刮渣机。

⑤ 中间水池。气浮出水经中间水池至兼氧池。中间水池 1 座,尺寸为 10.0 m × 4.0 m × 5.0 m,半地下钢混结构。设卧式离心泵 3 台,2 用 1 备。

⑥ 兼氧池。兼氧池为半地上钢混结构,有效容积为 1 643.4 m<sup>3</sup>,外形尺寸为 19.8 m × 16.6 m × 5.8 m,分四格串联。池内设曝气搅拌,污泥泵 2 台(1 用 1 备),利用液位浮球控制泵的启停。运行时控制 pH 值在 6.0 左右,DO 不高于 0.5 mg/L。

⑦ MBR 生化池。1 座,半地上钢混结构,有效容积为 3 340 m<sup>3</sup>,外形尺寸为 33.4 m × 20 m × 5.8 m,分 6 格串联,其中 2 格设置 MBR 膜组件,水力停留时间为 22 h。池内设有高效复合生物填料,池底铺设微孔曝气系统,由 3 台罗茨风机(2 用 1 备)充氧曝气。生化池采用膜分离方式进行泥水分离,每座膜池外形尺寸为 20.0 m × 5.3 m × 5.8 m,采用帘式膜,膜面积为 12 m<sup>2</sup>/片,底部设置冲刷曝气系统,气水比为 20:1,由 1 台罗茨风机曝气;设置自吸泵 3 台(2 用 1 备)、回流泵 2 台(1 用 1 备),定时回流保持生化池内污泥浓度,设置在线反冲洗,设反洗加药系统 1 套、离线清洗系统 1 套,定期进行深度清洗。

⑧ 臭氧氧化塔。2 座,碳钢衬 316L 材质,外形尺寸为 Ø4.5 m × 7.0 m。塔内设钛合金曝气系统,填充复合负载催化剂填料。设反洗系统 1 套,反洗泵 2 台(1 用 1 备),臭氧发生器 1 套。

⑨ 折点加氯池。废水经臭氧处理后自流至折点加氯池进行化学脱氨。外形尺寸为 12.9 m × 6.0 m × 5.8 m,半地上钢混结构,内壁做防腐处理。设加药系统 1 套。

⑩ 流动炭滤塔。经折点加氯处理后的出水达标排放,或者经过流动炭滤塔吸附后直接排放。外形尺寸为 Ø3.4 m × 13.0 m,1 座,材质为 316L(成套设备)。设进水泵 2 台(1 用 1 备),反洗泵 2 台(1 用 1 备),补新炭槽、吹送槽各 1 套。

⑪ 污泥储池。设污泥储池 2 座,外形尺寸为 3.5 m × 7.0 m × 5.8 m;储泥槽 1 座,外形尺寸为 4.9

m×7.0 m×5.8 m。

⑫ 其他。设备间 1 内设置臭氧发生器装置 1 套;设备间 2 内设置膜出水泵 3 台(2 用 1 备),加药系统 6 套,反洗系统 1 套,流动炭滤塔反洗水泵 2 台(1 用 1 备);设备间 3 内设置 3 台风机,板框压滤机 1 台;控制室内设有电源柜 1 套、电控柜 1 套。

2 系统运行情况

2.1 年运行数据

该工艺对丁苯橡胶生产废水的处理效果(月平均值)如图 2 所示。可以看出,处理后出水 COD 稳定在 60 mg/L 以下,BOD<sub>5</sub> < 20 mg/L,氨氮 < 8 mg/L,总磷 < 1 mg/L,悬浮物 < 20 mg/L,系统运行稳定,出水效果良好。

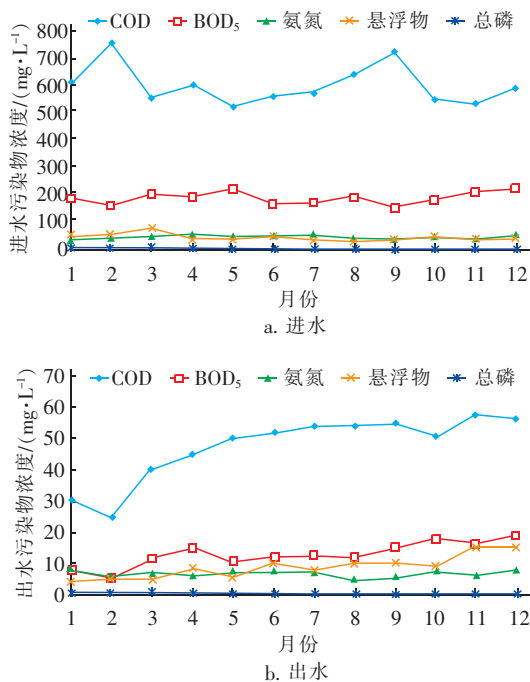


图 2 废水处理系统实际运行效果

Fig. 2 Performance of wastewater treatment system

2.2 各单元处理效果

① Fenton 氧化系统及气浮处理效果

多次取样检测,进、出水各指标平均值见表 2。

表 2 Fenton 及气浮系统运行效果

Tab. 2 Operation effect of Fenton and air floatation system

项 目	COD	BOD <sub>5</sub>	SS
芬顿池进水	600 ~ 800	245	100
气浮池出水	400 ~ 500	165	30

② 兼氧 + MBR 生化系统处理效果

有机物大部分在生化系统去除,系统内设置高效复合填料,通过优化微生物生存条件,提高污泥浓度,加强抗冲击负荷能力,降低了污泥负荷,同时采用 MBR 出水方式,不仅避免了微生物流失,还能截留大分子有机物,增加其停留时间,使有机物降解更彻底,同时设置回流系统,有利于硝化 - 反硝化系统的建成,对氨氮有很好的去除效果。多次取水样检测,其进、出水各指标平均值见表 3。

表 3 生化系统运行效果

Tab. 3 Operation effect of biochemical system

项 目	COD	BOD <sub>5</sub>	氨氮	总磷	SS
水解酸化进水	620	120	30	1.2	30
水解酸化出水	500	100	25	1.0	—
MBR 出水	120	20	12	0.5	< 10

③ 臭氧、折点加氯脱氨及炭滤处理效果

经生化处理的出水仍含有一定量的难降解有机物及生物代谢产物,利用臭氧的强氧化作用,很容易将残留的各种有机物进一步去除。最后处理水经流动炭滤塔吸附稳定达标。多次取水样检测,其进、出水各指标平均值见表 4。

表 4 臭氧催化氧化系统运行效果

Tab. 4 Operation effect of ozone catalytic oxidation system

项 目	COD	BOD <sub>5</sub>	SS	氨氮
臭氧 + 加氯脱氨	第一次取水	90	10	10
	第二次取水	73	8	5
	第三次取水	65	8.5	15
	第四次取水	68	10	11
流动炭滤塔吸附	55	8	10	6.5

可以看出:该工艺对有机物、氨氮、悬浮物等均具有非常理想的去除效果。系统出水 COD 稳定在 60 mg/L 以下,氨氮稳定在 8 mg/L 以下,SS 稳定在 20 mg/L 以下,远低于天津市《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008)规定的二级排放标准。

3 经济分析

整个工艺运行费用主要由风机和水泵等电费、加药系统药剂费、臭氧系统费用、活性炭费用以及人工费组成。其中,电费约为 0.6 元/m<sup>3</sup>,药剂费:Fenton 系统约为 0.5 元/m<sup>3</sup>,次氯酸钠约为 0.3 元/m<sup>3</sup>,其他约为 0.2 元/m<sup>3</sup>,臭氧系统约为 2.5 元/m<sup>3</sup>,活

(下转第 95 页)