

工程实例

气浮 + Fenton + 水解 + A/O + 絮凝处理橡胶助剂废水

陈永飞, 马莉, 王久龙

(浙江省环境工程有限公司, 浙江 杭州 310012)

摘要: 橡胶助剂废水属于难降解、难生化处理的工业废水。采用气浮 + Fenton 氧化 + 厌氧水解 + 三级 A/O + 絮凝沉淀组合工艺处理橡胶助剂废水, 在实际平均进水 COD 为 3 771 mg/L、TN 为 220 mg/L、总锌为 120 mg/L 的情况下, 出水 COD 平均值为 262 mg/L、氨氮平均值为 33 mg/L、总锌平均值为 0.78 mg/L, 达到该公司所在产业园区污水处理厂接管标准。

关键词: 橡胶助剂废水; Fenton 氧化; 三级 A/O; 絮凝沉淀

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)04-0080-04

Air Floatation/Fenton Oxidation/Anaerobic Hydrolysis/AO/Flocculation Sedimentation for Treating Rubber Accelerator Wastewater

CHEN Yong-fei, MA Li, WANG Jiu-long

(Zhejiang Environmental Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract: Rubber accelerator wastewater is a kind of intractable and bio-refractory industrial wastewater. It was effectively treated by a combined process including air floatation/Fenton oxidation/anaerobic hydrolysis/three-stage AO/flocculation sedimentation. With average influent COD 3 771 mg/L, TN 220 mg/L, and total zinc 120 mg/L, the average effluent COD, ammonia nitrogen and total zinc were 262 mg/L, 33 mg/L and 0.78 mg/L, respectively, which could meet the criteria of pollutants for discharging into the industrial park sewage treatment plant.

Key words: rubber accelerator wastewater; Fenton oxidation; three-stage anoxic/aerobic; flocculation sedimentation

某化学股份有限公司主要橡胶助剂产品为二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDEC)、4,4'-二硫化二吗啉(DTDM)、2-巯基苯并噻唑锌盐(MZ)。生产废水主要来源于水洗工序和过滤母液,主要污染物质为二乙胺、吗啉、2-巯基苯并噻唑等。吗啉、2-巯基苯并噻唑难于生化降解,且该类特征污染物对微生物都具有相当大的毒性^[1],同时废水中含有多种杂环有机物,属于难降解有机废水。该厂原有废水处理工艺为调节池→Fenton 氧化池→中和絮凝池→絮凝沉淀池→气浮池→清水池→纳管排放,以活性

炭吸附作为应急处理措施。但是在现有污水处理系统中缺少脱氮处理单元;仅有物化处理,没有生物处理单元;从技术上不能满足处理要求。因此,拟新建污水处理站,排放水质需达到该公司所在产业园区污水处理厂接管标准。

1 废水水量、水质及排放标准

该项目生产废水约 300 m³/d,生活污水、初期雨水大约有 50 m³/d,总水量为 350 m³/d。设计进水水质及该公司所在产业园区污水处理厂接管标准见表 1。

表1 设计进水水质及排放标准

Tab. 1 Design influent quality and discharge standard

| 项 目 | COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 盐分/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 硫化物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 总锌/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | pH 值 |
|---------|---|--|--|--|--|---|--|------|
| 生产废水 | $\leq 4\,000$ | $\leq 1\,000$ | ≤ 300 | | $\leq 1\,000$ | ≤ 20 | ≤ 120 | 8~9 |
| 生活污水、雨水 | ≤ 400 | ≤ 200 | ≤ 40 | | — | — | — | 6~9 |
| 混合水质 | 3 771.4 | 814.3 | 220 | | — | — | — | — |
| 排放标准 | ≤ 500 | ≤ 400 | | ≤ 40 | $\leq 5\,000$ | ≤ 1 | ≤ 5 | 6~9 |

注：总锌参照《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准执行。进行脱氮设计时,进水以 TN 计,实际出水考核氨氮指标。

2 处理工艺

2.1 工艺流程

废水处理工艺流程见图 1。

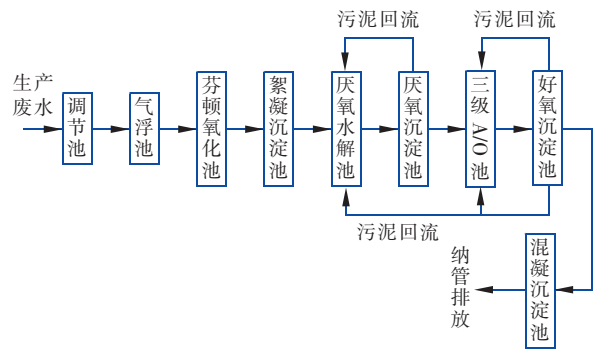


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

废水在调节池中经曝气搅拌进行水质水量均衡后,由提升泵提升进入气浮池,通过混凝气浮去除废水中的油类、锌离子、表面活性剂、悬浮物以及胶体状污染物质。生产废水组分复杂,且含有生物抑制作用的污染物,在进入生化系统之前必须进行强化处理,消除毒性,破坏污染物的分子结构,使之易于进行生物反应。气浮后的出水进入 Fenton 氧化池。在 Fenton 氧化池中,废水中的大分子有机物氧化分解为小分子化合物,使废水的可生化性得以提高^[2]。采用 Fenton 试剂对橡胶硫化促进剂进行处理,COD 去除率可达 69.1%^[3]。Fenton 氧化池出水经过中和絮凝池处理后进入厌氧水解池,废水的可生化性在该池内得到提高,同时,废水中的有机氮转化成氨氮。厌氧水解池出水经过厌氧沉淀池后进入三级 A/O 池去除氨氮并进一步降解有机物。最后设置混凝沉淀,对生化池出水进行必要的把关处理,确保废水处理稳定达标。

污泥主要来自各沉淀池的物化污泥以及生化剩

余污泥,各股污泥泵送至污泥浓缩池浓缩后由螺杆泵打入板框压滤机压滤后外运处理。

2.2 主要构筑物及设计参数

① 调节池。钢混结构,有效容积为 321.9 m^3 ,停留时间为 25.75 h。池内安装穿孔曝气管,利用空气搅拌使废水快速混匀。

② 气浮池。采用组合气浮设备(含絮凝反应区、搅拌等配置)。气浮设备处理水量为 15 m^3/h ,尺寸为 5.00 m×1.50 m×2.10 m,1 台。

③ Fenton 氧化池。钢混结构,有效容积为 46.2 m^3 ,停留时间为 3.69 h,池内安装穿孔曝气管,利用空气搅拌,使难生物降解有机物氧化分解。

④ 中和絮凝池。对 Fenton 氧化出水进行 pH 调节,同时进行絮凝反应,使絮体变大,易于沉淀分离。钢混结构,有效容积为 9.8 m^3 ,停留时间为 0.78 h,池内设 2 台搅拌机使反应物混合均匀,絮体进一步凝聚,便于后续泥水分离。

⑤ 絮凝沉淀池。钢混结构,平面尺寸为 6.0 m×3.5 m,表面负荷为 0.6 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,沉淀区有效深度为 1.5 m,HRT 为 2.5 h,主要用于泥水分离。

⑥ 厌氧水解池。通过厌氧作用去除部分有机污染物,使大分子难降解物质断链,使之变成较易生物降解的小分子物质,同时使有机氮转变成氨氮。钢混结构,有效容积为 1 270 m^3 ,停留时间为 4.23 d,进水容积负荷为 0.38 $\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。配置 4 台潜水推流器进行推流搅拌。

⑦ 厌氧沉淀池。主要用于泥水分离,钢混结构,平面尺寸为 5.0 m×5.0 m,表面负荷为 0.50 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,沉淀区有效深度为 2.4 m,HRT 为 4.8 h。厌氧水解池与后续三级 A/O 池分别设置沉淀池,废水处理系统运行过程中进行单独污泥回流,以利于污泥的单独培养,保持废水处理过程中高的污泥活性。设置好氧沉淀池至厌氧水解池的污泥管

线,以备补充厌氧处理系统污泥量。

⑧ 三级 A/O 池。利用好氧微生物降解有机物,同时进行硝化反硝化脱氮,三级 A/O 池含 A₁

池、O₁ 池、A₂ 池、O₂ 池、A₃ 池、O₃ 池,钢混结构,设计流量为 350 m³/d,总水力停留时间为 5.44 d,各单元设计参数见表 2。

表 2 三级 A/O 池各处理单元设计参数

Tab. 2 Design parameters of three-stage anoxic/aerobic tank

| 项 目 | A ₁ | O ₁ | A ₂ | O ₂ | A ₃ | O ₃ |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 平面尺寸(L×B)/(m×m) | 9.25×5.0 | 33.25×5.0 | 5.0×5.0 | 18.75×5.0 | 2.9×5.0 | 8.6×5.0 |
| 池高/m | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| 有效水深/m | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 |
| 池容/m ³ | 226.63 | 814.63 | 122.5 | 459.4 | 71.1 | 210.7 |
| 水力停留时间/h | 15.54 | 55.86 | 8.40 | 31.50 | 4.88 | 14.45 |

⑨ 好氧沉淀池。钢混结构,平面尺寸为 5.0 m×5.0 m,表面负荷为 0.58 m³/(m²·h),沉淀区有效深度为 2.4 m,HRT 为 4.1 h。

⑩ 混凝反应池。钢混结构,有效容积为 33.5 m³,停留时间为 2.3 h。对好氧沉淀出水进行混凝反应,使出水中的悬浮物等凝聚而易于分离沉淀。

⑪ 混凝沉淀池。钢混结构,平面尺寸为 5.0 m×5.0 m,表面负荷为 0.58 m³/(m²·h),沉淀区有效深度为 2.4 m,HRT 为 4.1 h。

⑫ 污泥存储池。钢混结构,尺寸为 4.40 m×3.00 m×2.70 m。

3 运行调试

先进行设备单机调试,然后联动调试,再进行水质处理达标调试,物化部分重点在于加药量的经济

性调整,生化部分利用当地污水处理厂的生化污泥进行驯化培养,培养分为 2 个阶段,第一阶段重点是厌氧菌、氨化菌、好氧菌及硝化菌的培养,以厌氧池有机氮的氨化及三级 A/O 池去除 COD 和氨氮的硝化为主,待硝化过程基本彻底后进行第二阶段反硝化菌的培养,进行反硝化脱氮,最终实现出水达标。

调试过程中的重点和难点在于生化工艺采用的活性污泥法,抗冲击能力较弱,硝化和反硝化菌对环境较敏感,故要求对温度、pH 值、溶解氧、反硝化碳源等影响因素进行精准控制。

4 处理效果

该工程于 2014 年 10 月开始进水调试,并于 2015 年 6 月一次性通过环保验收。验收至今处理系统部分进、出水水质见表 3。

表 3 实际进、出水水质

Tab. 3 Actual influent and effluent quality

mg·L⁻¹

| 项 目 | | 2015 年 8 月 | | | 2015 年 10 月 | | | 2016 年 1 月 | | | 2016 年 3 月 | | |
|-----------------------------|-----|------------|-------|-------|-------------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| 调节池 | COD | 3 924 | 4 159 | 3 927 | 3 893 | 3 987 | 3 924 | 3 896 | 3 977 | 4 168 | 3 997 | 3 925 | 3 697 |
| | TN | 295 | 299 | 278 | 287 | 296 | 308 | 296 | 302 | 294 | 306 | 294 | 315 |
| | 总锌 | 109 | 129 | 117 | 124 | 125 | 107 | 118 | 107 | 119 | 125 | 118 | 121 |
| 气浮 + Fenton 氧化 + 絮凝沉淀 | COD | 1 699 | 1 752 | 1 492 | 1 643 | 1 560 | 1 487 | 1 621 | 1 199 | 1 438 | 1 632 | 1 547 | 1 475 |
| | TN | 297 | 305 | 318 | 295 | 287 | 299 | 299 | 278 | 307 | 289 | 307 | 302 |
| | 总锌 | 1.9 | 1.8 | 2.0 | 1.7 | 1.9 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 2.0 | 1.7 | 1.9 | 2.0 |
| 厌氧水解 | COD | 1 298 | 1 220 | 1 375 | 1 205 | 1 249 | 1 391 | 1 450 | 1 326 | 1 233 | 1 288 | 1 589 | 1 236 |
| | 氨氮 | 295 | 285 | 309 | 297 | 278 | 292 | 287 | 280 | 305 | 286 | 304 | 297 |
| | 总锌 | 1.6 | 1.7 | 2.0 | 1.7 | 1.9 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 1.9 | 1.7 | 1.9 | 2.0 |
| 三级 A/O | COD | 276 | 278 | 287 | 283 | 291 | 282 | 271 | 281 | 278 | 301 | 273 | 281 |
| | 氨氮 | 34 | 29 | 35 | 37 | 41 | 33 | 38 | 35 | 33 | 39 | 38 | 29 |
| | 总锌 | 1.68 | 1.59 | 1.68 | 1.63 | 1.57 | 1.59 | 1.58 | 1.67 | 1.64 | 1.68 | 1.62 | 1.65 |
| 混凝沉淀池 | COD | 256 | 257 | 266 | 261 | 259 | 262 | 259 | 261 | 258 | 289 | 261 | 257 |
| | 氨氮 | 32 | 27 | 34 | 35 | 39 | 32 | 28 | 32 | 29 | 36 | 34 | 27 |
| | 总锌 | 0.76 | 0.77 | 0.81 | 0.73 | 0.76 | 0.76 | 0.78 | 0.69 | 0.76 | 0.79 | 0.72 | 0.77 |

由表 3 可知,进水水质波动较小,在统计时段内,废水经过调节池均质均量后,COD 约为 3 697 ~

4 168 mg/L(平均值为 3 771 mg/L),TN 约为 278 ~ 315 mg/L(平均值为 220 mg/L),总锌约为 107 ~ 129

mg/L(平均值为120 mg/L)。混凝沉淀出水COD约为256~289 mg/L(平均值为262 mg/L),氨氮约为27~39 mg/L(平均值为33 mg/L),总锌约为0.69~0.81 mg/L(平均值为0.78 mg/L),处理后出水指标分别稳定达到该公司所在产业园区COD \leq 500 mg/L、氨氮 \leq 40 mg/L、总锌 \leq 5 mg/L的接管标准。

5 处理效果及经济指标

该工程总投资为450.2万元,日常运行费用(电费、药剂费、人工费)合计约10.16元/m³,总运行成本如表4所示。

表4 总运行成本

Tab.4 Total operational cost 元·m⁻³

| 项 目 | 费 用 |
|-----|-------|
| 人工费 | 1.9 |
| 电费 | 3.06 |
| 药剂费 | 5.2 |
| 合 计 | 10.16 |

6 结论

① 采用气浮-Fenton氧化-厌氧水解-三级A/O-絮凝沉淀组合工艺处理橡胶助剂废水,出水COD降至262 mg/L,氨氮降至33 mg/L,总锌降至0.78 mg/L,达到该公司所在产业园区污水处理厂接管标准。废水处理的基本费用(电费、药剂费、人工费)为10.16元/m³。

② Fenton氧化法作为废水进入生化系统之前的强化处理措施,能够有效消除毒性,破坏污染物的分子结构,使之能够较易进行生物反应。经气浮+Fenton氧化+絮凝沉淀工段后,COD降至1199~1752 mg/L。

③ 总锌主要通过混凝沉淀处理单元去除。

④ 经过厌氧水解池处理后,废水中的有机氮

转化成氨氮,经过三级A/O段的硝化、反硝化作用后被去除,三级A/O段对氨氮的去除率为85.3%~90.2%。

⑤ 厌氧水解+三级A/O处理工段对COD去除率为76.6%~84.1%,经过厌氧水解+三级A/O处理后,出水COD降至271~301 mg/L,已达到接管标准。

参考文献:

- [1] 李江华,龙泽波,许亮,等. 复合优势菌技术处理M废水[J]. 城市环境与城市生态,2002,15(2):21-25.
- [2] 伍小明. 橡胶助剂生产废水处理技术研究进展[J]. 精细与专用化学品,2014,22(10):24-28.
- [3] 陈广春,袁爱华,唐玉斌,等. Fenton试剂氧化预处理橡胶促进剂生产废水[J]. 苏州大学学报:自然科学版,2005,21(4):71-74.



作者简介:陈永飞(1984-), 男, 江苏淮安人, 本科, 工程师, 主要从事市政污水和工业废水处理工作。

E-mail:yongfei28@126.com

收稿日期:2017-05-09

保护自然 保护水源 行胜于言