

特种化工废水处理工艺设计实例

王东琦¹, 柴国栋¹, 钱一石^{2,3}, 李笑笑¹, 林奕杉^{4,5}, 董雯⁵

(1. 西安理工大学 陕西省水资源与环境重点实验室, 陕西 西安 710048; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 3. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 4. 中国科学院 地球环境研究所, 陕西 西安 710061; 5. 西安理工大学 省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用铁碳微电解/上流式厌氧污泥床/水解酸化/接触氧化/曝气生物滤池/絮凝沉淀工艺处理某化学研究所特种化工废水, 处理规模为 500 m³/d。工程运行结果表明, 该工艺处理效率高, 最终出水 COD、总氮、氨氮和 SS 分别低于 15、9、0.8 和 2 mg/L, 达到允许排放标准。

关键词: 特种化工废水; 铁碳微电解; 上流式厌氧污泥床; 曝气生物滤池

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)20-0087-05

Design Practice of a Special Chemical Industry Wastewater Treatment Process

WANG Dong-qi¹, CHAI Guo-dong¹, QIAN Yi-shi^{2,3}, LI Xiao-xiao¹, LIN Yi-shan^{4,5}, DONG Wen⁵

(1. Shaanxi Key Laboratory of Water Resources and Environment, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 4. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 5. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The combined process of Fe/C microelectrolysis, upflow anaerobic sludge blanket, hydrolysis, contact oxidation, biological aerated filter and flocculation sedimentation was used to treat special chemical industry wastewater with a treatment capacity of 500 m³/d. The results showed that the process had high treatment efficiency, and the final effluent chemical oxygen demand, total nitrogen, ammonia nitrogen, and SS were less than 15 mg/L, 9 mg/L, 0.8 mg/L, and 2 mg/L, respectively, which met the allowable discharge standard.

Key words: special chemical industry wastewater; Fe/C microelectrolysis; upflow anaerobic sludge blanket; biological aerated filter

西安某化学研究所主要从事含能材料、有机化学、高分子材料、精细化工等方面的研发。生产废水

主要污染物包括 COD、氨氮和各类酸碱废液, 具有有机物浓度高、可生化性差、盐分高等特点, 属难生

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51409209、31600421); 陕西省自然科学基金资助项目(2017JM5070); 陕西省教育厅重点实验室项目(17JS097); 陕西省教育厅科学研究计划专项(16JK1567); 中国博士后科学基金资助项目(2014M562439); 陕西省博士后科学基金项目; 西北旱区生态水利国家重点实验室基金资助项目(2016KFKT-2); 西安理工大学水利水电学院开放基金资助项目(2016ZZKTZ-30)

化降解的高浓度有机废水^[1]。所内原有一座污水处理站,主要处理西区排放的生活污水和部分生产废水。东区以高浓度有机废水为主,若直接进入现有处理站,则不能达到预期处理目标。为保证所区内废水全部达标排放,采用“车间分流管控+末端分质处理”方式,先采用氨吹脱+硫酸吸收及双级铁碳微电解预处理工艺改变东区废水有机物结构与特性,提高废水可生化性,再将废水集中后采用上流式厌氧污泥床(UASB)+水解酸化+生物接触氧化+曝气生物滤池(BAF)+混凝沉淀工艺进行处理,最终实现所区废水总体达标排放。

1 废水水质

废水主要来自催化剂合成、功能材料合成、化工原料与废料排放等。废水处理工艺设计总水量为500 m³/d,其中东区废水分为高氨氮废水和普通废水,总水量300 m³/d,西区废水为200 m³/d。废水

经处理后,出水COD、氨氮要求达到《黄河流域(陕西段)污水综合排放标准》(DB 61/224—2011)的二级标准,pH、SS要求达到《污水综合排放标准》(GB 8979—1996)的第二类污染物三级排放标准。设计进、出水水质如表1所示。

表1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项目	COD/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	pH值
进水(东区)	4 456	417	201	81	5.44
进水(西区)	318	23	21	12	7.57
出水标准	≤300	—	≤400	≤25	6~9

2 废水处理工艺

2.1 工艺设计

废水处理整体工艺流程见图1。

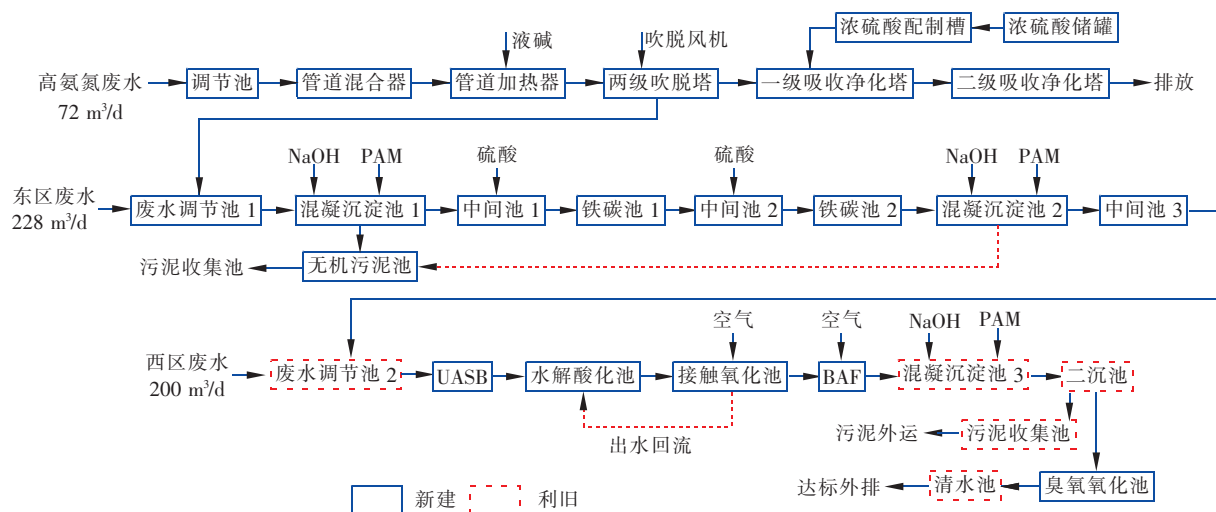


图1 特种化工废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of special chemical industry wastewater treatment process

由于东区高浓度有机废水处理难度较大,为使出水水质达到规定标准,东区废水经分质、分类收集后先进入高氨氮废水调节池,然后由泵提升,与来自碱计量泵的液碱同时进管道混合器混合,使废水pH值≥11后进入两级氨氮吹脱塔进行吹脱。为保证吹脱效率,在管道混合器后设置管道加热器以保证进水温度为40~50℃。吹脱塔通过塔内专用分离板逐级去除废水中的游离氨。吹脱气集中进入一级净化塔,回收段主要利用硫酸溶液吸收氨气生成硫酸铵,并通过硫酸循环泵将硫酸循环打入塔顶重复接触吸收,从而不断提高硫酸铵溶液浓度,达到一定

浓度(一般为25%)时打开循环旁通阀门,将硫酸铵外排至硫酸铵储存池储存外运。而脱氨塔出水进入废水调节池1与其他废水混合进入综合废水处理系统。

东区未经过预处理的废水进入废水调节池1后通过提升泵提升至混凝沉淀池1,调节pH值至6.5~7.5,然后进入沉淀段进行泥水分离,沉淀出水进入中间池1,进入中间池1后调节废水pH值在2~3左右,然后通过中间池1提升泵提升至一级、二级内电解池,利用氧化还原作用去除废水部分COD并提高废水可生化性。由于内电解出水会使废水pH值

升高,在进入二级内电解池之前,一级出水进入中间水池2,重新调节pH值至2~3后再提升至二级内电解池。二级铁碳出水进入混凝沉淀池2,出水进入中间池3后,调节废水pH值在7左右后进入废水调节池2,沉淀池底部污泥进入无机污泥池。

经预处理的东区废水与西区废水在废水调节池2中混合,调节水质水量后进入UASB反应器,在厌氧条件下降解大量有机物。厌氧处理后的废水进入水解酸化池,进一步将难降解大分子物质转化为小分子物质,增加废水可生化性。为增加系统对废水中氨氮的去除效率,在系统运行中将接触氧化出水回流至水解酸化段,通过A/O硝化反硝化作用降解废水的氨氮^[2]。此外,利用BAF池的高效菌进一步降解废水中常规微生物难以降解的COD,并发挥其独特优势进一步脱氮,使氨氮<25 mg/L。BAF处理出水进入混凝沉淀池3,并加入PAC、PAM混凝后进入二沉池实现泥水分离,最终经二沉池处理后的废水自流进入臭氧氧化池进行消毒处理,使出水水质达到允许排放标准。

2.2 主要构筑物及设备参数

① 调节池

废水调节池1为钢筋混凝土防腐结构,半地下式,有效容积为200 m³,HRT为20 h。废水调节池2有效容积为216 m³,HRT为8 h。池内设两台综合废水提升泵, $Q=15\text{ m}^3/\text{h}$, $H=170\text{ kPa}$, $N=2.20\text{ kW}$ 。

② 混凝沉淀池

混凝沉淀池1为钢筋混凝土结构,半地下式,高为5 m,表面负荷为 $0.75\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。混凝沉淀池2为钢筋混凝土结构,半地下式,高为5 m,表面负荷为 $0.75\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。废水通过调节池提升泵提升至混凝沉淀池,并通过混凝段内pH在线仪表与氢氧化钠加药泵联锁实现自动加药,沉淀出水进入中间池,底部污泥则排入无机污泥池进行临时存储,待收集到一定量时则通过无机污泥泵输送至污泥收集池内一并处理。

③ 中间池

中间水池1为钢筋混凝土防腐结构,地下式,有效容积为20 m³,HRT为2 h,内设两台提升泵,流量为 $5\text{ m}^3/\text{h}$,扬程为170 kPa,功率为2.20 kW。中间水池2为钢筋混凝土防腐结构,地下式,有效容积为24 m³,HRT为2 h,内设两台提升泵,流量为5

m³/h,扬程为170 kPa,功率为2.20 kW。废水进入中间池后通过池内仪表与硫酸加药泵联锁控制。在铁碳反应时pH升高会使铁碳床产生沉淀污泥,堵塞铁碳反应的进行。为减缓铁碳板结的速度,在进入铁碳处理之前,需将废水pH值调节至2~3。废水在通过中间池时,泥沙、悬浮物等也会自然沉淀,保证后续处理均匀稳定。

④ 铁碳池

一级铁碳池为钢筋混凝土防腐结构,地下式,有效容积为30 m³,HRT为3 h。二级铁碳池为钢筋混凝土防腐结构,地下式,有效容积为30 m³,HRT为3 h。东区废水经预处理后,通过中间池提升泵提升至一、二级内电解池,在铁和碳之间形成无数微原电池,产生初生态的Fe²⁺和原子H可使废水中有机物发生断链、开环,将难降解有机物和有毒有害物质转变为易降解有机物^[3]。

采用双级铁碳设计,COD降解率可提高10%以上。此外,在进行铁碳更换时,可采用一级运行,不影响正常生产^[4,5]。

⑤ UASB反应器

UASB为钢筋混凝土结构,地下式,2座,容积为450 m³,HRT为20 h。东、西区混合废水经过调节池2后进入UASB。UASB在高浓度有机废水处理(如果汁废水、造纸废水^[6,7])及低浓度有机废水处理(如城市污水)等方面已得到广泛应用。

⑥ 水解酸化池

水解酸化池为钢筋混凝土结构,地上式,容积为262 m³,HRT为10 h。

⑦ 接触氧化池

接触氧化池为钢筋混凝土结构,地上式,容积为300 m³,HRT为4 h。

⑧ 曝气生物滤池

曝气生物滤池为钢筋混凝土结构,地上式,容积为350 m³,HRT为13 h。在高效固定化曝气生物滤池中,固定微生物后的载体平均密度与水的密度十分接近,在水中呈悬浮状。经特殊驯化的微生物接种时间短、挂膜快,尤其在脱氮方面具有独特的优势^[8]。

⑨ 二沉池

二沉池为钢混结构,表面积为52 m²,表面负荷为 $0.48\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。沉淀池底部污泥定期排至现有污泥收集池,与无机污泥混合进行压榨处理。

3 调试运行效果及分析

3.1 启动调试

① 铁碳微电解池

废水由铁碳微电解池底部进入,采用伞式布水。由于鹅卵石滤料具有耐酸性、抗腐蚀性和支撑作用,将铁碳填料覆盖在约10 t的鹅卵石上方。铁碳填料无需清洗,根据实际运行情况约1年半补充一次,补充量约2~3 t。铁碳填料参数:堆积密度 1 t/m^3 ,粒径 $2\sim 3\text{ cm}$,孔隙率65%,强度 $1\,000\text{ kg/cm}^2$,比表面积 $1.2\text{ cm}^2/\text{g}$, $m_{\text{Fe}}:m_{\text{C}}=1:1.2$ 。铁碳反应池内pH值约为3~5。

② UASB反应器

UASB反应器接种污泥取自常规生活污水处理厂经消化25 d的污泥。加入生活污水及少量工艺废水充分搅拌均匀后泵入UASB,保持温度 $>25\text{ }^{\circ}\text{C}$,调节pH值在6.5~7.5,控制氧化还原电位为 $-300\sim -100\text{ mV}$,接种污泥投加量为20 t。对UASB出水进行连续监测,当氨氮去除率稳定在约65%,观察污泥床有大量污泥絮体形成,反应器顶部液面有大量气泡产生,可认为UASB反应器初步启动成功。

3.2 调试经验

① 大型设备启动和关机需现场进行,同时观察有无异常情况发生,以免造成严重后果。

② 东区高浓度废水收集池塑料管道、防腐层易脱落。防腐层残渣会堵塞提升泵和管道,井内塑料管道由于堵塞、溶胀等原因容易破裂,而接头固定在池底部,维修更换需在池底进行,井内存在的有毒甚至易燃易爆气体给维修带来安全隐患。因此应及时更换防腐材料塑料管,同时对防腐层进行加固,在提升泵入水管处加装滤网,防止堵塞。

③ 虽然铁碳池安装有池盖,但开启时,废水站内及其周围必将出现刺激性气体,可能引发严重的环境事故以及危害周围人群身体健康。应该针对铁碳系统各单元处理效果建立有效的检测、判定以及评价管理制度与方法。

④ 由于污水处理站中的废水储存池容量相对较小,东区高浓度废水集中排放可能导致废水站无法及时应对,从而使生物处理系统有发生崩溃的风险。因此应执行所内废水排放备案制度,将各部门逐日废水排放详细情况向废水处理站报备。

该污水处理站于2016年11月28日开始调试运行,2017年12月11日完成验收,目前处理效果良好且运行稳定(见表2)。实际运行结果表明,废水经过双级铁碳微电解/UASB/水解酸化/接触氧化/BAF/絮凝沉淀工艺处理,出水水质均达到设计标准要求。

表2 污水处理设施各单元处理效果

Tab.2 Treatment effect of each treatment unit

项 目	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3-\text{N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH 值
东区进水	4 456	417	201	81.0	5.44
废水调节池1出水	1 430	334	22	24.4	5.78
铁碳反应池出水	1 195	102	14	24.9	3.92
混凝沉淀池2出水	372	39	6	16.0	5.67
西区进水	388	23	21	12.0	7.57
废水调节池2出水	355	31	73	19.1	7.32
UASB池出水	325	52	44	33.1	6.95
水解酸化池出水	163	40	35	23.4	7.44
接触氧化池出水	35	21	10	13.8	7.51
BAF池出水	15	20	6	1.5	7.55
清水池出水	15	9	2	0.8	8.11
出水标准	300	—	400	25	6~9

注: 对COD、TN、SS、 NH_3-N 去除率分别达到98.9%、97.3%、93.3%、96.8%。

4 投资估算

污水处理站升级改造工程总投资898.5万元,

其中设备材料费508.05万元,建筑安装费360.75万元,设计费29.67万元。运行成本为 6.21 元/m^3 ,

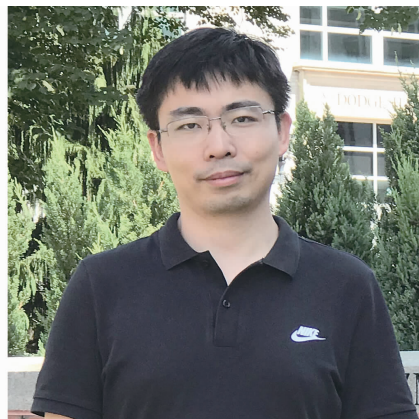
其中工作人员按6人计算,工资约200元/(人·d),人工成本为2.40元/m³,电费约为2.50元/m³,系统所需酸、碱、絮凝剂、次氯酸钠等药剂及铁碳材料费约为1.31元/m³。

5 结论

针对该化学研究所生产废水可生化性差、COD和氨氮浓度高等特点,采用双级铁碳微电解/UASB/水解酸化/接触氧化/BAF/絮凝沉淀工艺处理,总处理规模为500 m³/d。工程实践表明,该工艺稳定运行期间COD、总氮、氨氮、SS、平均去除率分别为98.9%、97.3%、93.3%、96.8%,出水可完全达到相关排放标准要求。整个工艺占地面积小、处理效果稳定、自动化程度高、操作管理方便。该废水处理工程的稳定运行可为类似废水处理工艺的设计提供参考。

参考文献:

- [1] 李家科,李亚娇,王东琦. 特种废水处理工程(第2版)[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2016.
Li Jiake, Li Yajiao, Wang Dongqi. Special Wastewater Treatment Engineering(2nd ed)[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2016(in Chinese).
- [2] 李亚峰,魏春飞. 水解酸化/UASB/A²O工艺处理烘焙食品废水[J]. 水处理技术,2013,39(13):128-131.
Li Yafeng, Wei Chunfei. Bread wastewater treatment by hydrolysis acidification/UASB/A²O process[J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(13): 128-131(in Chinese).
- [3] 李鸽,任宇婷,林衍. 铁碳微电解-UASB-A/O-混凝工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水,2017,33(2):82-86.
Li Ge, Ren Yuting, Lin Yan. Treatment of pharmaceutical wastewater by combined process of iron-carbon micro-electrolysis, UASB, A/O, coagulation and sedimentation[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(2): 82-86(in Chinese).
- [4] Choe S, Lee S H, Chang Y Y, *et al.* Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale FeO[J]. Chemosphere, 2001, 42(4): 367-372.
- [5] 樊金红,徐文英,高廷耀. 零价铁体系预处理硝基苯废水机理的研究[J]. 工业用水和废水,2004,35(6):53-56.
Fan Jinhong, Xu Wenying, Gao Tingyao. Mechanism of pretreatment of nitrobenzene-containing wastewater using zero-valent iron systems[J]. Industrial Water & Wastewater, 2004, 35(6): 53-56(in Chinese).
- [6] 李巡案,贺延龄,张翠萍,等. 厌氧-好氧工艺处理造纸废水工程实例及清洁生产[J]. 环境工程学报,2012,6(8):2595-2599.
Li Xun'an, He Yanling, Zhang Cuiping, *et al.* Project of anaerobic-aerobic integrated treatment of papermaking wastewater and clean production[J]. Chinese Journal of Environment Engineering, 2012, 6(8): 2595-2599(in Chinese).
- [7] 代伟娜,贺延龄,顾秀杰,等. 废纸造纸废水处理工程实例[J]. 水处理技术,2013,39(8):127-130.
Dai Weina, He Yanling, Gu Xiujie, *et al.* A project of wastewater treatment in regenerated papermaking[J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(8): 127-130(in Chinese).
- [8] 韩庭苇,王郑,薛侨,等. 曝气生物滤池在水处理中的应用研究进展[J]. 煤炭与化工,2017,40(5):22-26.
Han Tingwei, Wang Zheng, Xue Qiao, *et al.* Research progress on application of biological aerated filter in water treatment[J]. Coal and Chemical Industry, 2017, 40(5): 22-26(in Chinese).



作者简介:王东琦(1983-),男,河南汝州人,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制工程与技术、厌氧生物处理技术、环境微生物学与分子生物学等。

E-mail: c2160421257@163.com

收稿日期:2018-03-27