

高浓度染料废水处理工程设计与运行

姚小文, 王白杨, 陈海红

(南昌大学资源环境与化工学院 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 江西 南昌 330031)

摘要: 江苏某化工企业以生产发散性染料为主, 生产过程中产生大量的高氨氮、高 COD 和高色度废水, 原废水处理工艺已无法使出水水质达到排放标准。在小试和各车间水质分析的基础上改造原有工艺, 采用除氨氮膜设备 + Fe - C/Fenton + ABR + UASB + 两级生化曝气池工艺处理该厂染料废水。工艺改进后, 出水的各项指标符合该化工园区污水处理厂的接管标准。

关键词: 染料废水; 铁碳芬顿法; 物化 + 生化

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 4602(2019)02 - 0083 - 05

Design and Operation of High Concentration Dye Wastewater Treatment Project

YAO Xiao-wen, WANG Bai-yang, CHEN Hai-hong

(Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization <Ministry of Education>, School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: A large amount of wastewater with high ammonia nitrogen, high COD and high chromaticity was produced by a chemical company engaged in divergent dyes production in Jiangsu. The original wastewater treatment process was unable to meet the discharge standards. On the basis of pilot test and the water quality analysis of each workshop, the original process was reconstructed into the combined process of ammonia-nitrogen membrane equipment/Fe-C Fenton/ABR/UASB/two-stage biochemical aeration tank. After the improvement of the process, the effluent quality could meet the take-over standards of the sewage treatment plant in the chemical park.

Key words: dye wastewater; Fe-C Fenton; physicochemical and biochemical treatment

1 工程概况

江苏某化工有限公司主要采用化学合成工艺生产发散性染料等产品。由于生产过程中产生大量的高 COD、高氨氮和高色度废水, 如果处理不达标将会对周围环境造成严重污染。该公司已建一座

3 000 m³/d 的废水处理站, 但由于该厂产量增加及染料产品变化, 产生的废水污染物浓度升高, 原有工艺处理能力和效果有限, 无法达到排放要求。

根据该公司提供的资料, 废水水量、水质及排放要求见表 1。

表 1 废水水质、水量及接管标准

Tab. 1 Wastewater quality, water quantity and take-over standards

项目	水量/(m ³ · d ⁻¹)	pH 值	COD/(mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/(mg · L ⁻¹)	TP/(mg · L ⁻¹)
高浓度废水	1 500	< 1	10 000 ~ 15 000	500 ~ 2 000	3.1
低浓度废水	500	7	500 ~ 1 000	100 ~ 200	0.8
接管标准		5 ~ 9	1 000	40	1.0

原工艺流程见图 1。原工艺是将高浓度废水与低浓度废水混合后进行处理,致使后续工艺的有机负荷承载过大,同时该废水的 COD、氨氮很高,现有

的处理工艺无法使出水水质达到接管标准。染料废水可生化性差,原有的生化系统处理效果不明显,故需进行升级改造。改造后工艺流程见图 2。

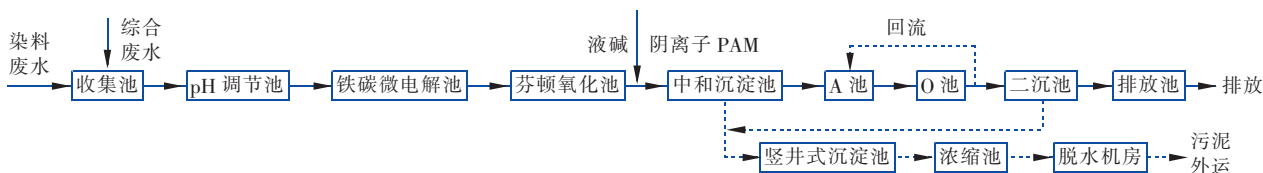


图 1 原工艺流程

Fig. 1 Original wastewater treatment process

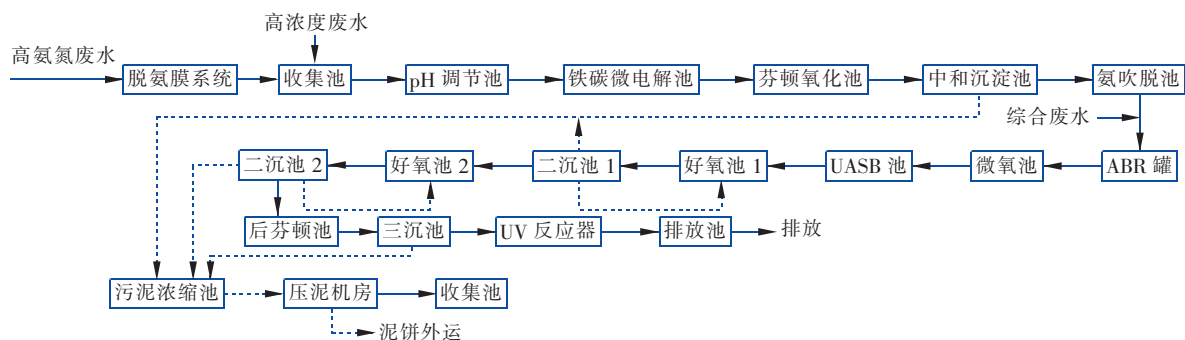


图 2 改造后工艺流程

Fig. 2 Process of wastewater treatment after transformation

改造后的工艺流程适应性更强,耐冲击负荷更大,经过高级氧化与物化处理后的低浓度染料废水的可生化性提高,同时也减小了对后续生化系统的冲击负荷^[1]。

相较于原有工艺单一的废水收集处理方式,改造后采用分质分流的收集处理方式。同时将部分高浓度的含氮废水预先采用脱氨膜系统处理,可将染料废水的氨氮降至 100 mg/L 以下,混合后的废水经过氨吹脱法和硝化反硝化处理,其氨氮能达到出水标准。混合后的高浓度废水再经过铁碳微电解和芬顿反应高级氧化进行预处理,相对改造前的铁碳芬顿池,改造后的铁碳芬顿池更换了新的铁碳填料和铁碳比,并通过小试计算出了芬顿反应中 FeSO_4 和 H_2O_2 的最佳投加比例^[2]。改造后的前段预处理工

艺对 COD 的去除率比原工艺提高了 30%,极大地缓解了后续生化系统的处理压力。

改造后的生化系统采用厌氧+缺氧+厌氧+两级好氧的工艺组合方式^[3]。由于分散性染料在水中呈溶解度极低的非离子状态,且废水可生化性极差,故现有工艺选择 ABR+微氧池+UASB 的厌氧工艺组合,以加强其厌氧作用,强化水解酸化效果,提高废水可生化性,以利于后续好氧处理。相较于原工艺的 A/O 生化系统,改造后的生化系统对 COD 的去除率提高了 50%。同时,为使好氧池出水指标进一步降低,在末端采用了后芬顿+UV 紫外催化氧化的深度处理工艺,保证出水稳定达标排放。

2 改造后的构筑物及主要设备参数

改造后的构筑物及主要设备参数见表 2。

表 2 主要构筑物及设计参数

Tab. 2 Main structures and design parameters

项目	尺寸	设计参数	数量/座	主要设备
高浓度调节池	16.5 m×6.75 m×5 m	停留时间为 75 h	5	
低浓度调节池	16.5 m×6.75 m×5 m	停留时间为 65 h	3	
铁碳芬顿池	40 m×12 m×5.5 m	有效容积为 1 680 m ³ ,反应时间为 5 h	1	铁碳填料 80 t,空气扩散装置 8 套

续表2 (Continued)

项目	尺寸	设计参数	数量/座	主要设备
中和沉淀池	38 m×5.5 m×5.5 m	表面负荷为 0.17 m ³ /(m ² ·h)	1	液碱投加设备 1 套,刮吸泥机 1 台
氨吹脱池	6.5 m×6.0 m×5.5 m	曝气吹脱时间为 3 h	1	液碱投加设备 1 套,蒸汽加热系统 1 套
ABR 罐 1、2、3	D12 m×6 m	有效容积为 1 680 m ³ ,停留时间为 13.6 h	3	潜水搅拌机 6 台,填料 2 000 m ³ ,蒸汽加热系统 1 套
微氧池	D5 m×5 m	有效容积为 393 m ³ ,停留时间为 7.8 h	1	微氧曝气系统 1 套
UASB 池	28 m×20 m×10.5 m	有效容积为 5 600 m ³ ,HRT 为 112 h,污泥负荷为 0.34 kgCOD/(kgMLSS·d)	1	甲烷收集系统 1 套
好氧池 1	20.6 m×16.5 m×4.8 m	有效容积为 1 680 m ³ ,HRT 为 27.5 h,DO 为 2.0~3.0 mg/L	1	空气扩散系统 6 套
二沉池 1	D18 m×4.5 m	有效容积为 1 462 m ³ ,表面负荷为 0.24 m ³ /(m ² ·h)	1	污泥回流系统 1 套
好氧池 2	28 m×21 m×5 m	有效容积为 2 646 m ³ ,停留时间为 52.5 h,DO 为 2.0~4.0 mg/L	1	空气扩散系统 9 套
二沉池 2	D18 m×4 m	有效容积为 890 m ³ ,表面负荷为 0.24 m ³ /(m ² ·h)	1	刮吸泥机 1 台
后芬顿池	5.0 m×3.8 m×4.5 m	反应时间为 4.5 h	1	搅拌器 2 台
三沉池	D18 m×4.5 m	有效容积为 1 017 m ³ ,表面负荷为 0.24 m ³ /(m ² ·h)	1	刮吸泥机 1 台
UV 紫外光催化		波长范围为 185~253.7 nm	1	UV 高级氧化设备 1 台,双氧水投加设备 1 套

3 实际运行结果及分析

3.1 主要反应器的运行效果

① ABR 反应器

经过 2 个月的调试运行后,ABR 反应器的出水趋于稳定,其对 COD 的去除效果如图 3 所示。

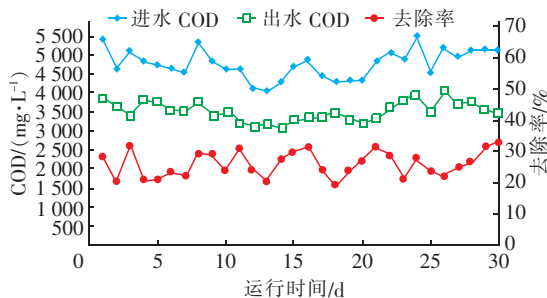


图3 ABR 对 COD 的去除效果

Fig.3 Removal effect of COD by ABR

ABR 反应器由 3 个串联的 ABR 罐构成,为了减少进水中有毒物质对微生物的毒害作用,通过污泥回流使 ABR 罐 3 的污泥回流到罐 1。接种污泥来自江苏某污水处理厂的厌氧颗粒污泥,其接种量控制在 30 gVSS/L 左右。在实际运行中,将 ABR 进水 COD 稳定在 5 000 mg/L 左右,NH₃-N 控制在 500

mg/L 以下,罐内水温控制在 35~36℃^[4],pH 值控制在 7.0~8.0。由于该废水中磷酸盐浓度较低,为了保证进水营养元素比例均衡,需按 C:N:P=200:5:1 的比例人工投加 Na₃PO₄。由于该厂进水水质波动较大,导致 ABR 进水水质不太稳定,其 COD 波动范围为 4 000~5 500 mg/L,COD 去除率稳定在 20%~35%。该 ABR 反应器的良好运行很好地缓解了后续处理工艺的有机负荷,并提高了废水的可生化性。

② UASB 反应器

该工艺的 UASB 反应池由 2 组反应器并联而成,接种污泥来自江苏某同类染料厂的 UASB 反应器排出的新鲜颗粒污泥。在调试过程中,当可降解污泥负荷率达到 0.3 kgCOD/(kgVSS·d) 时,颗粒污泥开始形成,此时将污泥负荷率提高到 0.6 kgCOD/(kgVSS·d)^[5] 有利于颗粒污泥的加速形成。在运行维护过程中,将 COD 保持在 4 000 mg/L 左右,氨氮浓度<350 mg/L。图 4 是 UASB 反应池在 2017 年 11 月的水质数据。从图 4 可知,UASB 反应器的出水 COD 保持在 2 400~3 200 mg/L,其对 COD 的去除率为 16%~30%。随着处理工艺流程

的变长,容易被微生物利用的有机物也变少,相较于ABR反应器,UASB对COD的去除率有所下降。

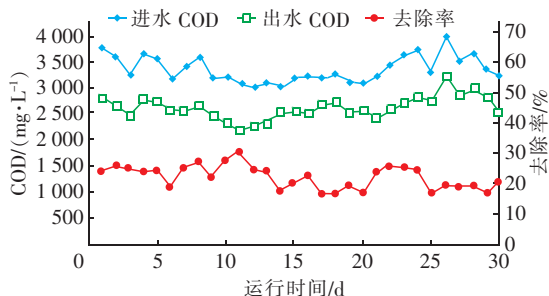


图4 UASB对COD的去除效果

Fig.4 Removal effect of COD by UASB

③ 两级好氧曝气池

接种污泥来自某生活污水处理厂的好氧剩余污泥,在调试期间往好氧池加满沉淀池的澄清液,同时投加适量面粉。为保证好氧微生物所需的代谢营养元素,按C:N:P=100:5:1的比例投加 Na_3PO_4 。加泥后每次闷曝0.5 d,闷曝3 d后连续小水量进水,每次提高污泥负荷20%,直至设计负荷。

在经过大半年的运行后,好氧池的污泥流失比较严重,为了保证好氧池的正常运行,又进行了第二次接种,总共向2座好氧池投加了100 t生活污水处理厂的新鲜污泥。在经过一个月的运行后,好氧池

1的污泥沉降比(SV_{30})从5%上升到25%,好氧池2的 SV_{30} 则稳定在30%~40%,且污泥由暗黑色变成黄褐色并伴有大量菌胶团。为了保证好氧池的污泥正常生长,控制好氧池1的DO值在2.0 mg/L左右,好氧池2的DO为2.0~4.0 mg/L,污泥回流比为75%,MLSS稳定在3 500 mg/L。图5是2017年11月好氧系统的运行效果。好氧池2的出水COD为1 200~1 500 mg/L,两级好氧池对COD的去除率保持在50%左右。

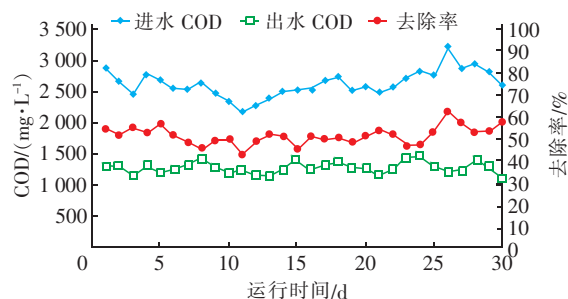


图5 好氧工艺对COD的去除效果

Fig.5 Removal effect of COD by aerobic process

3.2 组合工艺的运行效果

该工程于2017年初开始调试,已正常运行一年多。该组合工艺运行效果良好,出水水质稳定达到园区纳管要求。2018年3月的监测数据见表3。

表3 组合工艺对污染物的去除效果

Tab.3 Removal effect of pollutants by combined process

日期	COD			$\text{NH}_3 - \text{N}$			TP	pH 值	
	进水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除率/ %	进水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除率/ %	出水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	进水	出水
3月1日	11 760	698	94.1	758	35	95.4	0.7	<1	6.92~7.26
3月6日	10 560	668	93.7	598	28	95.3	0.6	<1	7.03~7.86
3月11日	10 430	542	94.8	672	31	95.4	0.9	<1	7.55~7.77
3月16日	10 176	756	92.6	756	32	95.8	0.5	<1	7.67~7.75
3月21日	11 088	681	93.9	677	27	96.0	0.7	<1	7.15~7.42
3月26日	10 006	563	94.4	809	36	95.6	0.9	<1	6.87~7.11
3月31日	11 218	703	93.7	642	25	96.1	0.4	<1	6.92~7.32

由表3可知,进水的污染物浓度很高,但经过铁碳芬顿、混凝沉淀、ABR、UASB反应器和两级生化曝气池处理和末端深度处理后,其出水水质趋于稳定,证明该高级氧化+物化+生化+高级氧化的组合工艺抗冲击负荷能力强。铁碳芬顿+混凝沉淀对COD的去除效果很好,能使COD为10 000 mg/L左右的进水经其预处理后,COD稳定在5 000~6 000 mg/L。在未安装脱氨膜系统对超高氨氮车间废水

预处理之前,其进水氨氮浓度能达到1 500 mg/L左右,而通过对超高氨氮废水预处理之后,进水氨氮浓度可稳定在600~800 mg/L。除了氨吹脱系统、生化系统和高级氧化系统对氨氮去除发挥主要作用外,为了保证出水氨氮达标,实际运行时在三沉池出水中按0.2%的比例投加次氯酸钠,以保证出水氨氮<40 mg/L。该染料废水TP浓度很低,不含有机磷,为保证生化效果,在ABR反应器和好氧池中按

比例人工投加磷酸三钠,且废水中的含磷物质在整个工艺中处于低水平,并可被厌氧菌和好氧菌消耗利用,三沉池出水 TP 稳定在 1 mg/L 以下。整套工艺对 COD 的去除率稳定在 92% 以上,对氨氮的去除率保持在 95% 以上,出水 pH 值也稳定在 7 左右。出水各项指标均达到园区污水处理厂的接管标准。

4 运行中的问题及分析

① 芬顿池药剂比例的投加控制。通过小试确定硫酸亚铁和双氧水的最佳投加比例,但在运行中由于人工控制流量误差很大,过量双氧水流入中和沉淀池会产生大量气泡,影响沉淀效果。在生产中,将硫酸亚铁投加量在计算比例基础上适量增加,以消耗过量的双氧水。

② 好氧池 1 中 DO 的控制。由于好氧池 1 直接受到 UASB 出水的厌氧冲击,导致好氧池 DO 一直处于 2.0 mg/L 左右,且风机耗能比较大。若将好氧池 1 改造为缺氧池,与好氧池 2 构成 A/O 一体池,不仅可以去除 COD,也可以强化脱氮效果。

③ 生化系统的可生化性利用问题。随着工艺链的延长,微生物易降解的有机物变少,导致两级生化曝气池生化去除效果不是特别高,为了提高废水可生化性,建议将后芬顿系统设置在好氧池 2 前端。

5 经济分析

该工程的处理水量为 2 000 m³/d,设备材料及电气仪表合计 400 万元,工程设计调试及菌种费总计 150 万元。药剂投加费为 4.10 元/m³,人工费为 1.23 元/m³,水电费为 1.15 元/m³,污泥处置费为 0.6 元/m³,则废水直接处理成本为 7.08 元/m³。

6 结论

采用 RANS 脱氨膜系统 + Fe - C/Fenton + 混凝沉淀 + ABR + UASB + 两级好氧池 + 高级氧化深度处理工艺处理高氨氮、高 COD 的有机染料废水,工艺运行效果很好,抗冲击负荷能力强,系统出水稳定,对 COD 和 NH₃ - N 的去除率分别达到 92%、95%,其出水水质指标完全符合该化工园区的污水处理厂接管标准。

参考文献:

- [1] 周鑫,王白杨,胡春华,等. 物化 + 生化工艺处理高浓度抗生素废水[J]. 中国给水排水,2018,34(2):99 - 101.
Zhou Xin, Wang Baiyang, Hu Chunhua, et al. Application

of physico-chemical and biochemical process for high concentration antibiotic wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34 (2): 99 - 101 (in Chinese).

- [2] 肖霄,崔康平,王郑,等. Fe/C 微电解/Fenton 协同氧化 - 混凝沉淀 - A/O 工艺处理蒽醌类染料废水[J]. 水处理技术,2016,42(12):55 - 59.
Xiao Xiao, Cui Kangping, Wang Zheng, et al. Treatment of anthraquinone dye wastewater with Fe/C electrolysis - Fenton synergistic oxidation - coagulation sedimentation A/O process [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(12):55 - 59 (in Chinese).
- [3] 王峰,龚跃鹏,赵玲玲,等. 微电解 - 厌氧 - 好氧组合工艺处理染料废水[J]. 水处理技术,2007,33(11):60 - 62.
Wang Feng, Gong Yuepeng, Zhao Lingling, et al. Treatment of dyestuff wastewater by microelectrolysis - anaerobic - aerobic combination process [J]. Technology of Water Treatment, 2007, 33(11):60 - 62 (in Chinese).
- [4] 邱廷省,王频,袁香,等. ABR 反应器改进及常温启动的性能研究[J]. 有色金属科学与工程,2011,2(6):34 - 36.
Qiu Tingsheng, Wang Pin, Yuan Xiang, et al. Research on the improvement and start-up of anaerobic baffled reactor at normal temperatures [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(6):34 - 36 (in Chinese).
- [5] 刘莹,谢想海,赵静. 染料废水的处理工艺[J]. 水处理技术,2006,32(2):53 - 56.
Liu Ying, Xie Xianghai, Zhao Jing. Treatment of dye wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2006, 32(2):53 - 56 (in Chinese).



作者简介:姚小文(1992 -),男,江西吉安人,硕士研究生,研究方向为废水处理理论与技术。

E-mail:18070404758@163.com

收稿日期:2018 - 07 - 31