

# 某精细化工企业废水分质处理工艺设计

黄 雯, 凌海波, 王 琪, 夏 强  
(湖北省环境科学研究院, 湖北 武汉 430072)

**摘 要:** 安徽省某大型精细化工企业按照分质处理原则,对有机废水( $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$ )和无机废水( $3\,000\text{ m}^3/\text{d}$ )分别处理。对高浓度难降解有机废水采用 IC 厌氧+两级 AO+芬顿氧化+混凝沉淀处理工艺,试验确定芬顿氧化工艺最佳处理条件为 pH 值=5,  $\text{FeSO}_4$  投加量为  $0.6\text{ g/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $13.48\text{ g/L}$ , COD 去除率达到 80% 以上。无机废水采用调节+中和+混凝沉淀处理工艺。尾水水质达到接管标准后排入工业园区污水厂集中处理。对部分出水进一步采用澄清+过滤+双膜法处理,可达到回用要求。污泥经机械浓缩脱水后焚烧处置。

**关键词:** 精细化工废水; 分质处理; 高效生物处理; 芬顿氧化; 回用

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)08-0077-05

## Process Design of Wastewater Separation Treatment in a Fine Chemical Enterprise

HUANG Wen, LING Hai-bo, WANG Qi, XIA Qiang  
(Hubei Academy of Environmental Sciences, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** In the project of wastewater treatment in a large fine chemical enterprise in Anhui Province, according to the separate quality treatment principle, organic wastewater ( $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$ ) and inorganic wastewater ( $3\,000\text{ m}^3/\text{d}$ ) were treated separately. The combination process of IC anaerobic + two stage AO + Fenton oxidation + coagulation sedimentation was applied to treat the high concentration of refractory organic wastewater. The results showed that the optimal condition of Fenton oxidation process was as follows: pH as 5,  $\text{FeSO}_4$  dosage as  $0.6\text{ g/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage as  $13.48\text{ g/L}$ . Then COD removal reached more than 80%. The inorganic wastewater was treated by combination process of adjusting + neutralizing + coagulation precipitation. When the terminal effluent quality reached the take-over standard, it was discharged into the wastewater treatment plant of the industrial park for centralized treatment. Part of the effluent was further treated with clarification + filtration + double membrane process to meet the reuse requirements. After mechanically concentrated and dehydrated, sludge was incinerated for disposal.

**Key words:** fine chemical wastewater; wastewater separation treatment; efficient biological treatment; Fenton oxidation; recycling

精细化工废水呈现高 COD、高氨氮及高色度的“三高”特征,是一种典型的有毒、难降解工业有机废水<sup>[1]</sup>。废水中所含的有机污染物和高浓度无机盐类对微生物产生毒害或抑制作用,是造成出水难

以达标的主要原因<sup>[2]</sup>。

### 1 工程概况

安徽省某大型精细化工企业生产有机化学中间体,产品主要应用于医药、染料、颜料、橡胶助剂、农

药、食品和饲料、化妆品添加剂等领域。废水有机物浓度较高,成分主要包括苯、挥发酚、硝基酚、苯胺和硝基氯苯、间(对、邻)苯二胺、对(邻)硝基苯胺等。

污水站设计处理规模为  $8\,000\text{ m}^3/\text{d}$ ,其中有机废水为  $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 、无机废水为  $3\,000\text{ m}^3/\text{d}$ ,要求中水回用能力达  $1\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 。废水在各车间分类收

集,进入污水站后分质处理。项目出水排入工业园区污水处理厂。常规因子 pH、COD、SS、 $\text{NH}_3-\text{N}$ 、TN 和 TP 执行污水处理厂接管标准;特征因子苯、挥发酚、硝基苯类、苯胺、色度、石油类参照执行《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)表 2、表 3 中排放限值。其设计进、出水水质见表 1。

表 1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项目	pH 值	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	BOD <sub>5</sub> / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3-\text{N}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TN/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	挥发酚/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	硝基苯类/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯胺类/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	石油类/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	色度/ 倍
进水	2~13	3 000	400	600	45	80	10	0.5	2.0	8.0	5.0	45	2 000
出水	6~9	300	150	350	30	40	3	0.1	1.0	2.0	0.5	15	80

中水回用主要用于循环冷却水补水,地坪、设备冲洗水,绿化用水等。根据中水回用的用途,用于生活杂用水应符合《城市污水再生利用 城市杂用水

水质》(GB/T 18920—2002),用于工业循环冷却水应符合《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)。其回用水水质要求见表 2。

表 2 回用水水质要求

Tab. 2 Reclaimed water quality requirements

项目	pH 值	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	BOD <sub>5</sub> / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	浊度/NTU	Fe/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	锰/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Cl}^-$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
控制值	6.5~9.0	20	5	5	0.3	0.1	250
项目	总硬度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	总碱度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3-\text{N}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	总磷/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	溶解性固体/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	末端游离余氯/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	粪大肠菌群/ (个 $\cdot \text{L}^{-1}$ )
控制值	450	350	10	1	1 000	0.05	2 000

## 2 处理工艺选择

### 2.1 有机废水处理工艺

废水中含有种类繁多的有机污染物,采用传统的废水处理方法难以达到预期效果。

推荐采用高效生化处理技术、高级氧化技术和物化混凝技术相结合的复合处理工艺对高浓度难降解有机废水进行处理,达到降低废水有机负荷、废水毒性和改善其可生化性的目的<sup>[3]</sup>。

经过细致的调研和考察后,该工程最终确定采用隔油+气浮+IC 厌氧+两级 AO+芬顿氧化+混凝沉淀处理工艺。

为考察芬顿试剂氧化效果,确定最佳反应 pH 值及  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度,采用废水原水开展了小试实验。配制  $\text{FeSO}_4$  浓度为  $20\text{ g/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 30%,实验方案及结果如下:

① 在 50 mL 水样中加入 1 mL  $\text{FeSO}_4$ , 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,通过实验考察不同 pH 值对 COD 去除效果的影响。

实验结果见表 3。

表 3 pH 值对 COD 去除效果的影响

Tab. 3 Effect of pH on removal of COD

pH 值	原水样 COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	处理后 COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	去除率/%
2	3 900	1 460	62.56
3		1 140	70.77
4		890	77.18
5		800	79.49
6		880	77.44

② pH 值取 5,在 50 mL 水样中加入 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  投加量对 COD 去除的影响见表 4。

表 4  $\text{FeSO}_4$  投加量对 COD 去除效果的影响Tab. 4 Effect of  $\text{FeSO}_4$  dosage on removal of COD

$\text{FeSO}_4$ / mL	原水样 COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	处理后 COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	去除率/%
0.25	3 900	4 605	0
0.5		2 285	41.41
1.0		695	82.18
1.5		660	83.08
2.0		725	81.41

③ pH 值取 5,在 50 mL 水样中加入 1.5 mL

FeSO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD 去除的影响见表 5。

表 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD 去除效果影响

Tab. 5 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on removal of COD

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mL	原水样 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	处理后 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%
0.5	3 900	1 660	57.44
1.0		935	76.03
2.0		600	84.62
3.0		710	81.79
4.0		690	82.31

实验确定的芬顿氧化工艺最佳处理条件为调整 pH 值至 5,FeSO<sub>4</sub> 投加量为 0.6 g/L,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 13.48 g/L。芬顿氧化前、后水样对比见图 1。

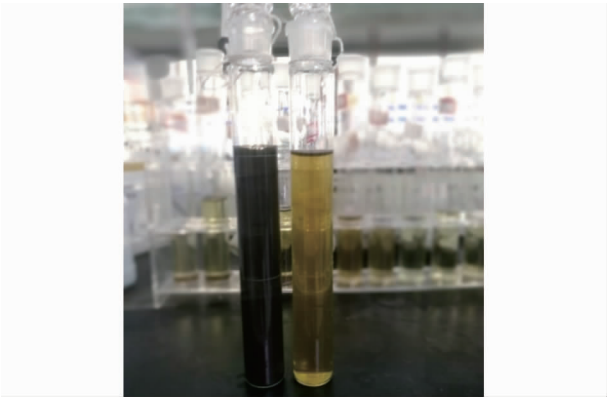


图 1 芬顿氧化处理前、后水样对比

Fig. 1 Comparison of water samples before and after Fenton oxidation treatment

2.2 无机废水处理工艺

无机废水来自生产车间的循环水置换废水、蒸

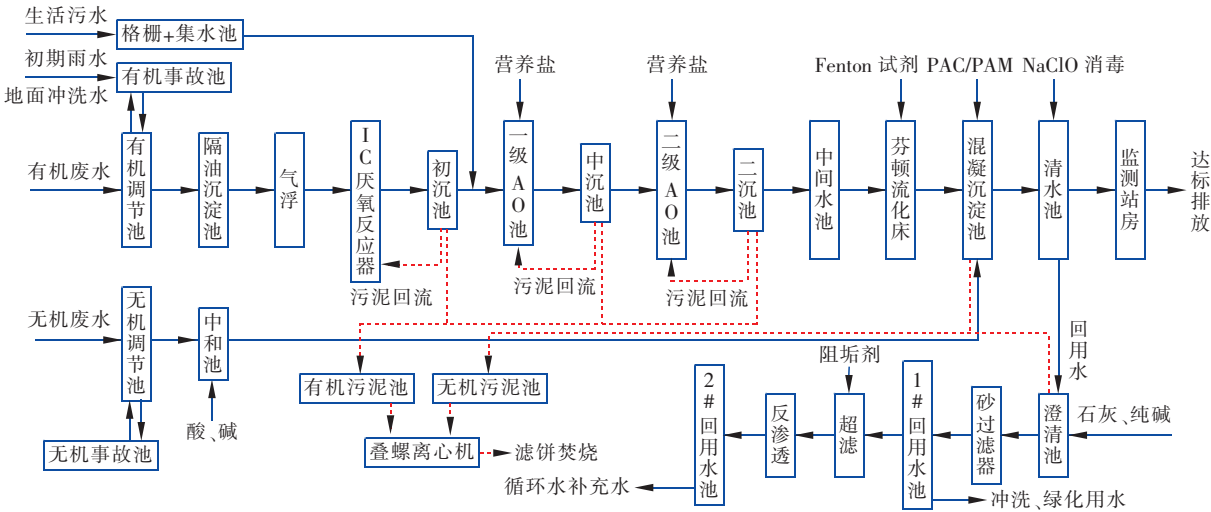


图 2 污水处理工艺流程

Fig. 2 Flow chart of wastewater treatment process

汽冷凝水、树脂再生废水、电解槽洗槽废水等,其特点是含有少量的电解质和低浓度的有机物。

各类无机废水经格栅去除固体物质后在调节池中汇集(非正常、事故情况下的排水进入事故池),进行水量、水质调节后泵送入中和池,考虑到生产状况、排放情况等波动,水的酸碱性可能会发生变化,因而中和时要同时备有酸、碱加药系统。中和后废水进入混凝沉淀池,加入混凝剂和助凝剂进行混凝反应,然后沉淀分层。

2.3 污水回用工艺

中水水源为污水处理站处理尾水,回用主要用于循环冷却水补水,地坪、设备冲洗水,绿化用水等。中水回用拟采用澄清+过滤+双膜处理工艺,软化水质,进一步去除固体杂质和溶解性有机物<sup>[4]</sup>。

2.4 初期雨水、地面冲洗水和生活污水的处理

企业产生的初期雨水、地面冲洗水和生活污水在各个生产车间分质收集,其中初期雨水和地面冲洗水汇入综合污水站内普通有机废水处理系统的事事故池,经泵小量均匀提升至调节池,与普通有机废水混合处理。生活污水直接进入普通有机废水处理系统的两级 A/O 生化池。

2.5 污泥处理

物化处理和生化处理产生的无机污泥和剩余污泥进行机械浓缩脱水处理后送至焚烧炉焚烧。

3 工程设计

3.1 污水站工艺流程

污水站的工艺流程见图 2。

### 3.2 污水站平面布置

污水站占地面积为  $36.9 \text{ hm}^2$ , 依据污水处理流程分区域布置有机废水、无机废水和回用水处理系统。污水站内设综合楼一座, 承担供配电、中控、机修、分析化验以及污泥处理等任务。

### 3.3 主要处理单元设计

#### ① 有机调节池及事故池

车间收集的有机废水进入有机调节池, 调节池尺寸为  $40 \text{ m} \times 12.5 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ , 1 座, 调节时间为  $9.6 \text{ h}$ , 配套污水提升泵 3 台, 潜水推流器 2 台。初期雨水和地面冲洗水先进入有机事故池, 再小量提升至调节池, 事故池尺寸为  $40 \text{ m} \times 12.5 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ , 1 座, 存储容积为  $2000 \text{ m}^3$ , 配置污水泵 2 台, 废水经 3 天时间可以全部注入调节池。

#### ② 隔油沉淀池和气浮单元

隔油沉淀池和气浮池均采用平流式, 分两组并联运行。单组隔油沉淀池尺寸为  $15 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 4 \text{ m}$ , 设计水平流速为  $1.8 \text{ mm/s}$ , 泥斗位于隔油沉淀池前端, 泥斗内设蒸汽加热盘管, 配置刮油刮泥机 2 台, 集油管 1 套, 油污提升泵 1 台。单组气浮池尺寸为  $20 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 2.6 \text{ m}$ , 采用加压溶气气浮, 回流比为  $30\%$ , 气浮池前端设两级混凝反应池, 投加 PAC 药剂, 大颗粒絮凝物随微气泡上浮, 进行固液分离。气浮池内配置混合搅拌机 4 台、气浮曝气机 2 台、浮渣机 2 台、螺旋输送机 1 台。

#### ③ 有机废水生物处理单元

包括 IC 厌氧反应器、初沉池、一级 AO 池、中沉池、二级 AO 池和二沉池等处理构筑物。设 IC 厌氧塔 2 台, 塔直径为  $7000 \text{ mm}$ , 高为  $20 \text{ m}$ , 反应器第一室容积负荷为  $25 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 有效容积为  $400 \text{ m}^3$ , 第二室容积负荷为  $8 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 有效容积为  $360 \text{ m}^3$ 。初沉池采用竖流式沉淀池, 2 组, 单组尺寸为  $9 \text{ m} \times 9 \text{ m} \times 8 \text{ m}$ , 表面负荷为  $1.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 有效水深为  $3 \text{ m}$ 。一级 AO 池 2 组, 单组尺寸为  $12.4 \text{ m} \times 35.4 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ , 其中缺氧区停留时间为  $3.3 \text{ h}$ , 好氧区停留时间为  $19.6 \text{ h}$ 。二级 AO 池 2 组, 单组尺寸为  $12.4 \text{ m} \times 20.4 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ , 其中缺氧区停留时间为  $3.3 \text{ h}$ , 好氧区停留时间为  $9.8 \text{ h}$ 。中沉池和二沉池均采用辐流式沉淀池, 各 2 座, 直径为  $14 \text{ m}$ , 表面负荷为  $0.68 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。初沉池、中沉池和二沉池分别设置污泥回流系统。一级 AO 池设置硝化液回流系统, 回流比为  $200\%$ 。配置离

心鼓风机 3 台 (2 用 1 备), 单台鼓风机的风量为  $18.5 \text{ m}^3/\text{min}$ 。

#### ④ 芬顿流化床

芬顿流化床由加药池、流化床反应器、碱调节池和脱气池组成。设加药池 3 格, 依次投加  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  药剂, 加药池底部设穿孔管曝气搅拌, 后用泵提升进入流化床反应器进行高级氧化, 设流化床反应器 2 台, 直径为  $3000 \text{ mm}$ , 高为  $9 \text{ m}$ , 材质为 316 不锈钢。反应器出水投加碱液调节 pH 值至中性, 之后进入脱气池脱除过量空气。

#### ⑤ 无机废水预处理单元

无机调节池尺寸为  $20 \text{ m} \times 12.5 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ , 1 座, 调节时间为  $8 \text{ h}$ , 无机废水呈酸性, 调节池考虑防腐, 且增设 pH 在线监控系统。非正常工况的事故废水进入无机事故池, 无机事故池尺寸为  $40 \text{ m} \times 12.5 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ , 1 座, 存储容积为  $2000 \text{ m}^3$ 。调节池出水在中和池内投加碱液调节 pH 值至中性。中和池设置 4 格, 总反应时间为  $30 \text{ min}$ 。

#### ⑥ 深度处理单元

经生化处理的有机废水和经预处理的无机废水一同进入深度处理单元, 处理水量为  $8000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。废水通过混凝沉淀和氯消毒后部分达标外排。混凝沉淀采用高效沉淀池, 尺寸为  $5.7 \text{ m} \times 8.8 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ , 集混凝、污泥循环、斜管分离和浓缩于一体。混合反应区停留时间为  $2.5 \text{ min}$ , 絮凝反应区停留时间为  $10 \text{ min}$ , 澄清区表面负荷为  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。采用次氯酸钠消毒。

#### ⑦ 污水回用单元

回用水规模为  $1000 \text{ m}^3/\text{d}$ , 设高效快速澄清器 1 台, 通过投加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  进行水质软化, 设浅层介质过滤器 1 套, 过滤出水可回用于冲洗和绿化。

过滤及双膜处理车间内设置超滤和反渗透装置, 可进一步提升回用水水质, 用于循环水补充水。车间建筑尺寸为  $39 \text{ m} \times 27 \text{ m}$ , 内设操作间、配电间、储药间和泵房。主要装置有自清洗过滤器 2 套, 超滤装置 2 套, 单套产水量  $\geq 25 \text{ m}^3/\text{h}$ , 系统回收率  $\geq 90\%$ 。保安过滤器 1 套, 反渗透装置 1 套, 产水量  $\geq 40 \text{ m}^3/\text{h}$ , 系统回收率  $\geq 75\%$ 。气源装置 1 套。加药装置 6 套: 包括絮凝剂制备、还原剂制备、阻垢剂投加、杀菌剂投加、酸投加和碱投加装置。各类水泵共计 12 台。

### 3.4 投资及运行成本估算

工程总投资为5 968.84万元,吨水投资为7 461元。污水站总装机容量为402.22 kVA,运行负荷为376.84 kW。经初步估算,电费为0.73元/m<sup>3</sup>,药剂费为2.894元/m<sup>3</sup>,人工费为0.114元/m<sup>3</sup>,直接运行成本为3.738元/m<sup>3</sup>。

### 4 结语

① 为保证废水稳定达标排放,精细化工企业应从源头控制废水污染物的排放量,做好清污分流,废水分质收集。

② 企业开展中水回用项目,可缓解水资源匮乏,减少对外界污水排放,既节能又减排,体现了企业对环境的责任。

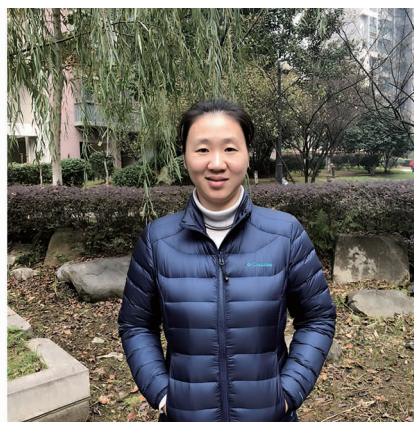
### 参考文献:

- [1] 冯晓西,乌锡康. 精细化工废水治理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2000.  
Feng Xiaoxi, Wu Xikang. Fine Chemical Wastewater Treatment Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000 (in Chinese).
- [2] 刘亮. 精细化工废水处理技术及控制对策[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(5): 200.  
Liu Liang. Fine chemical wastewater treatment technology and control measures [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018, 44(5): 200 (in Chinese).
- [3] 徐知雄,王东田,魏杰,等. 物化-厌氧-好氧工艺处理精细化工废水实验与工程应用[J]. 水处理技术,

2015, 42(2): 127 - 130.

Xu Zhixiong, Wang Dongtian, Wei Jie, *et al.* The experiment and engineering application of fine chemical wastewater treatment with physiochemical - anaerobic - aerobic process [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 42(2): 127 - 130 (in Chinese).

- [4] 王楠,单明军,曹文琳,等. 煤化工废水的中水回用工艺技术改造[J]. 中国给水排水, 2016, 32(6): 75 - 77.  
Wang Nan, Shan Mingjun, Cao Wenlin, *et al.* Technological transformation of coal chemical wastewater reuse process [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(6): 75 - 77 (in Chinese).



作者简介:黄雯(1983 - ),女,湖北武汉人,硕士,工程师,研究方向为水污染控制。

E-mail: 85288957@qq.com

收稿日期: 2018 - 10 - 15

积极践行人与自然和谐共生理念  
全面加强水生态文明建设