

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.24.028

催化剂生产废水处理工程实例

王冠宁¹, 孙雅男¹, 冯海军², 张金凤², 马艳宁², 王立宝¹, 徐 森²
(1. 天津天一爱拓科技有限公司, 天津 300384; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘 要: 针对含三乙胺等难生物降解、微生物生长抑制性的催化剂生产废水,分别采用传统活性污泥法、芬顿氧化+活性污泥法和高效生物菌制活性污泥法三种工艺进行处理。结果表明,传统活性污泥法污染物去除率较低,不能达标排放;采用芬顿氧化预处理工艺和投加高效生物菌剂都能取得很好的去除效果。实际工程采用水解酸化池+MBR作为主体处理工艺,生化池中投加高效生物菌剂,普通污泥及高效生物菌剂投加比例为4:1,运行实践表明,出水水质满足天津市《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008)的三级标准。该工艺运行稳定,相比于芬顿氧化结合传统活性污泥法,可极大简化工艺流程,节省占地,产泥量少,运行费用低。

关键词: 催化剂生产废水; 微生物生长抑制性; 芬顿氧化; 高效生物菌剂

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)24-0150-05

Example of Catalyst Production Wastewater Treatment Project

WANG Guan-ning¹, SUN Ya-nan¹, FENG Hai-jun², ZHANG Jin-feng², MA Yan-ning²,
WANG Li-bao¹, XU Miao²

(1. Tianjin Tisun Itasco Tech. Co. Ltd., Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Academy of
Environmental Sciences, Tianjin 300191, China)

Abstract: In view of catalysts production wastewater that are difficult to biodegrade and inhibit microbial growth due to triethylamine and etc., the traditional activated sludge process, Fenton oxidation with activated sludge process, and high-efficiency biological bacterial activated sludge process were used separately. It was showed that the traditional activated sludge method had a low removal rate and could not meet the discharge standard. While the Fenton oxidation pretreatment process and high-efficiency biological bacteria could achieve good removal results. The main treatment process was hydrolyzed acidification tank and MBR in the project, and biochemical tank was added with high-efficiency bacteria. The ratio of ordinary sludge and high-efficiency bacteria was 4:1. The operation practice showed that the effluent quality met the third level criteria in the *Integrated Wastewater Discharge Standard* (DB 12/356-2008). The process ran steadily. Compared with Fenton oxidation combined with traditional activated sludge method, the process could greatly simplify the process route, save land occupation, produce less sludge and had low operating cost.

Key words: catalyst production wastewater; microbial growth inhibition; Fenton oxidation; high-efficiency biological bacteria

基金项目: 天津市科技重大专项与工程项目(16ZXGTSF00090)
通信作者: 王冠宁 E-mail: tjpuhhwgn@126.com

天津某催化剂生产项目废水主要来源于催化剂晶化母液、改性母液、改性洗涤液、装置冲洗水、脱盐水装置重水及实验室排放废水等方面,此类废水有以下特点:①含三乙胺,具有较强的有机腐蚀性、微生物生长抑制性^[1]和难降解性;②COD 浓度很高,废水中残余的反应物、生成物、溶剂、催化剂浓度高,成分较复杂;③产品为间歇性生产,车间排放废水随生产变化,导致废水水质、水量波动较大,冲击负荷高。目前关于含三乙胺废水处理工艺大体可分为生物法和物化法。苏建文等^[2]驯化了特定的三乙胺降解菌,对三乙胺培养液有很好的降解效果;熊键等^[3]采用不同的化学氧化剂,证明了次氯酸钠对三乙胺的分解效率较高;马纯俊等^[4]采用臭氧氧化法,认为碱性条件下臭氧对含三乙胺类废水去除率较高。但上述报道都仅仅针对人工配制的模拟三乙胺废水,且 COD 含量较低。当前,针对含三乙胺类具有生物抑制性,且 COD 浓度很高的废水处理,在工程技术应用方面尚未见报道。

以该厂废水处理站为例,介绍了工艺路线、各工艺单元设计参数及后期实际运行效果,以期同类项目设计及工程应用提供参考。

1 工艺路线的确定

1.1 废液成分及废水量

废液主要来源于各生产车间,分析各车间原材料种类、用量、产率及生产工艺流程等影响因素,明确综合排放废水成分有各类中间体、三乙胺、三正丙胺、乙醇、液碱、废硫酸等。

废水量为 80 m³/d。

1.2 设计进、出水水质

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/ (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	悬浮物/ (mg · L ⁻¹)	氨氮/ (mg · L ⁻¹)	总磷/ (mg · L ⁻¹)
设计进水 水质	6~9	≤4 000	—	≤400	≤50	≤3.0
设计出水 水质	6~9	≤500	≤300	≤400	≤35	≤3.0

对综合排放口排放废水进行周期性检测,确定设计进水水质;处理出水排入市政管网,设计出水水质执行天津市《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008)的三级排放标准。

1.3 工艺确定

首先采用传统活性污泥法对原水进行曝气处理,监测 COD 随时间的变化情况[见图 1(a)]。COD 浓度随时间延长逐渐降低,但是处理出水 COD 降到 2 000 mg/L 左右后基本不再进一步降低,这可能是因为来水中含有三乙胺等有毒、有害、难生物降解的物质成分,这些物质的存在降低了废水的可生化性,同时对微生物的增长繁殖产生抑制作用。由此可见,采用传统的好氧生化法难以处理此类废水。

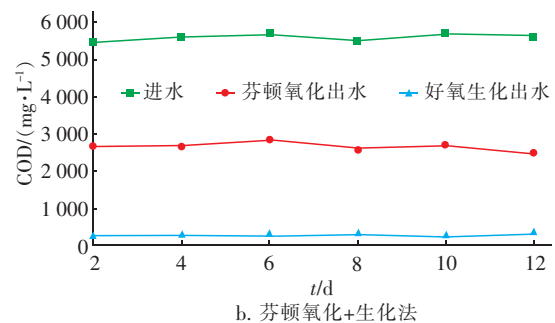
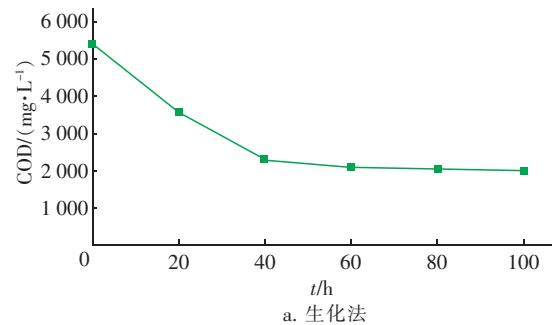


图 1 生化法和芬顿氧化 + 生化法对 COD 的降解情况

Fig. 1 Degradation of COD by biochemical method and Fenton oxidation + biochemical method

于是考虑采用物化法结合生化法协同处理工艺,采用芬顿氧化法作为预处理工艺,可将难降解有机物直接矿化,提高废水可生化性^[5]。进水 COD 基本保持在 5 500 mg/L 左右,经芬顿氧化后,COD 降到 2 500 mg/L 左右,去除率约 54.5%,最后经生化处理后,出水 COD 降至 260 mg/L 左右[见图 1(b)],低于设计出水水质。然而考虑到芬顿氧化法工序复杂,需根据来水 COD 情况随时变动工艺参数,耐冲击能力差,且污泥产量大。为此,需进一步探索出一种更具优势的处理技术。

有研究表明^[6],可利用高效生物菌剂强化处理难降解有机物,故在原生生化法基础上,在曝气体系中投加高效生物菌剂处理此类废水,结果如图 2 所示。

分3个阶段逐级增加COD负荷,初次COD控制在2 000 mg/L左右,经过2 d曝气后,COD降至500 mg/L以下,随后将原水COD增至4 500 mg/L左右,再次曝气2 d,COD降至500 mg/L以下,最后将原水COD增至5 500 mg/L左右,曝气2 d后COD仍可降至500 mg/L以下,满足排放要求。综上,采用高效生物菌剂为优势菌种的活性污泥法处理此类废水是可行的。

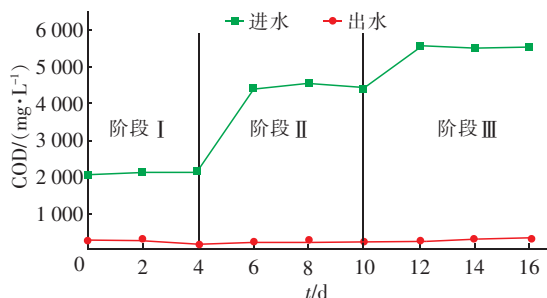


图2 投加高效生物菌剂后生化法对COD的降解情况

Fig. 2 Degradation of COD by biochemical method after adding high-efficiency biological bacteria

2 工程方案

2.1 工艺流程

工艺流程如图3所示。

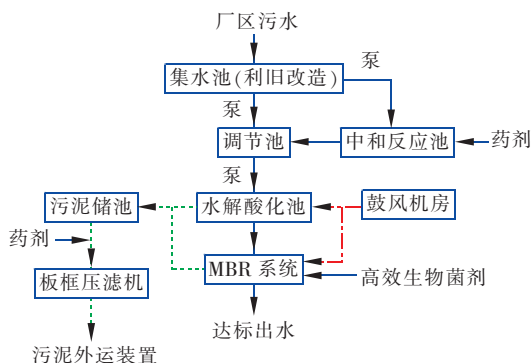


图3 废水处理工艺流程

Fig. 3 Flow chart of wastewater treatment process

考虑到本工程废水主要是COD、氨氮较高,且具有微生物抑制性、难降解等,厂内用地较紧张,因此采用“水解酸化池+MBR”为主体工艺进行设计,驯化阶段在MBR系统内投加普通活性污泥基础上,配合投加一定比例高效生物菌剂,加强微生物早期对废水的适应能力,提高处理功效,并结合MBR系统能提高污泥浓度并可节省占地面积的优势,以满足实际工程需求。考虑到来水会出现酸液或碱液的情况,此股废水进入调节池前增设中和反应池。

2.2 工艺设计

集水井及调节池利用厂内原有池体改造,剩余处理单元位于厂区原加药间,水解酸化池及污泥储池利用原有设备改造,其余原加药间内附属设备、基础、管线等拆除,新增建(构)筑物均为钢结构。

① 集水池、中和反应池。厂区内现有一座废水池,为减少投资,对现有池体重新分隔、增加防腐处理后作为集水池和中和反应池,集水池内分别设置酸性化工泵及碱性化工泵;中和反应池内设置搅拌器及污水提升泵。集水池尺寸:3 m×3 m×5 m,中和反应池尺寸:2 m×4 m×5 m。

② 调节池。该池体亦利用原厂区废水池改造,池内设置潜水搅拌器,一方面防止废水中悬浮物沉淀,另一方面进一步均化水质。调节池水力停留时间为24 h,尺寸:3 m×6 m×5 m,超高为0.5 m。

③ 水解酸化池。用于提高废水可生化性,降低后续处理工艺负荷。该池利用厂内罐体改造,PP材质,容积为40 m³,水力停留时间为12 h。

④ MBR池。有机物在高效生物菌的代谢作用下,被充分吸收和降解,MBR工艺可保持较高微生物浓度,产泥量少。MBR池为碳钢材质,水力停留时间为3.6 d,工艺尺寸:8 m×8 m×5 m,超高为0.5 m。

⑤ 污泥储池。污泥储池接收水解酸化池和MBR池的剩余污泥,池底布置曝气系统,污泥定期用泵打入板框压滤机。工艺尺寸:2 m×2 m×5 m,超高为0.5 m。

2.3 处理设施及设备

① 集水池。废水提升泵2台, $Q=3.4\text{ m}^3/\text{h}$, $H=80\text{ kPa}$, $N=1.1\text{ kW}$ 。酸性化工泵2台, $Q=1\text{ m}^3/\text{h}$, $H=80\text{ kPa}$, $N=0.75\text{ kW}$ 。碱性化工泵2台, $Q=1\text{ m}^3/\text{h}$, $H=80\text{ kPa}$, $N=0.75\text{ kW}$ 。

② 中和反应池。废水提升泵2台, $Q=2\text{ m}^3/\text{h}$, $H=80\text{ kPa}$, $N=0.75\text{ kW}$ 。立式搅拌器2台, $N=0.75\text{ kW}$ 。

③ 调节池。废水提升泵2台, $Q=3.4\text{ m}^3/\text{h}$, $H=80\text{ kPa}$, $N=1.1\text{ kW}$ 。潜水搅拌器2台, $N=0.55\text{ kW}$ 。

④ 水解酸化池。废水提升泵2台, $Q=3.4\text{ m}^3/\text{h}$, $H=80\text{ kPa}$, $N=1.1\text{ kW}$ 。循环泵2台, $Q=3.4\text{ m}^3/\text{h}$, $H=80\text{ kPa}$, $N=1.1\text{ kW}$ 。

⑤ MBR池。产水泵2台, $Q=6\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150$

kPa, $N=1.5$ kW。污泥回流泵 2 台, $Q=3.4$ m³/h, $H=80$ kPa, $N=1.1$ kW。罗茨鼓风机 2 台, $Q=1.0$ m³/min, $P=50.0$ kPa, $N=2.2$ kW; $Q=6.8$ m³/h, $P=80$ kPa, $N=1.1$ kW。MBR 膜 1 套, 处理量为 80 m³/d, 含配套的保安过滤器等。反洗泵 $Q=12$ m³/h, $H=200$ kPa, $N=1.5$ kW。

⑥ 设备间。板框压滤机 1 套, 过滤面积为 50 m², 滤室容积为 0.75 m³, 日工作时间 8 h, $N=5.5$ kW。罗茨鼓风机 2 台, $Q=3.0$ m³/min, $P=50.0$ kPa, $N=5.5$ kW。进泥泵 2 台, $Q=9$ m³/h, $H=800$ kPa, $N=5.5$ kW。压榨泵 2 台, $Q=5$ m³/h, $H=1600$ kPa, $N=4$ kW。PAM 泡药机 1 套, 有效容积为 1 m³, $N=0.75$ kW。PAM 加药泵 2 台, $Q=315$ L/h, $H=500$ kPa, $N=0.25$ kW。PAC 泡药机 1 套, 有效容积为 1 m³, $N=0.75$ kW。PAC 加药泵 2 台, $Q=315$ L/h, $H=500$ kPa, $N=0.25$ kW。

3 工艺调试及运行状况

3.1 污泥接种及培养

控制厂内 COD 含量较高的两股浓水排入量, 与其余各路来水混合后, 使调节池内 COD 约 1 000 mg/L, 开启调节池污泥提升泵, 将废水泵入水解酸化池, 水位至设计标高后, 开启水解酸化池废水提升泵, 将废水打入 MBR 池, 至设计标高后, 停泵。对 MBR 池进行接种, 普通污泥及高效生物菌剂投加比例为 4:1, 控制污泥浓度为 5 g/L, 普通污泥采用市政污水处理厂脱水污泥, 含水率约 80%。调试期间向 MBR 池投加普通污泥 5.8 t(湿质量), 投加高效生物菌剂 290 kg(干质量)。污泥接种完后, 开启 MBR 池鼓风机, 闷曝 1~2 d, 之后开启 MBR 池污泥回流泵, 继续闷曝 1~2 d, 随后进入连续培养阶段, 每天从调节池进水 4 h, MBR 池出水 4 h, 如此连续运行一段时间, 直至污泥浓度接近 7~8 g/L, 污泥培养阶段结束。污泥培养期近 60 d。

3.2 污泥驯化

驯化期逐步加大厂内 COD 含量较高的两股浓水排入量, 控制调节池 COD 由 1 000 mg/L 逐步增至 4 000 mg/L(设计进水值), 共分 4 个阶段, COD 每次提高 1 000 mg/L, 其间按设计流量进、出水, 当 MBR 池出水 COD 达 400 mg/L(设计出水值)时, 则增加浓水排入量, 进入下一驯化阶段, 如此往复直至达到设计进水值。驯化期进、出水 COD 变化如图 4 所示。

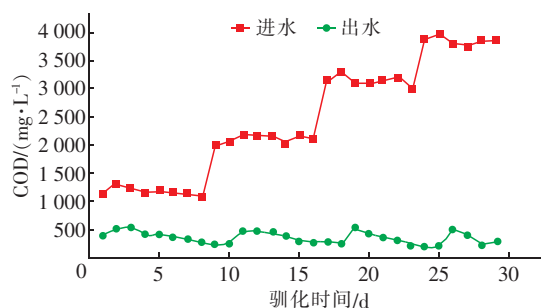


图4 驯化期进、出水 COD 变化情况

Fig.4 Variation of COD during domestication

随着进水 COD 呈阶梯状升高, 出水 COD 并未出现大幅波动, 而是小幅上涨后呈下降趋势, 直至 400 mg/L 以下, 这反映出废水处理系统具备相当好的抗来水冲击负荷的能力; 另外驯化期 4 个阶段所需时间逐渐变少, 由首次的 8 d 减至末次的 6 d, 表明生物菌种已经完全适应并可快速降解水体中有机物, 此时驯化期结束, 可进入试运行阶段。

3.3 运行效果

2018 年 6 月 1 日—8 月 30 日运行结果见图 5。

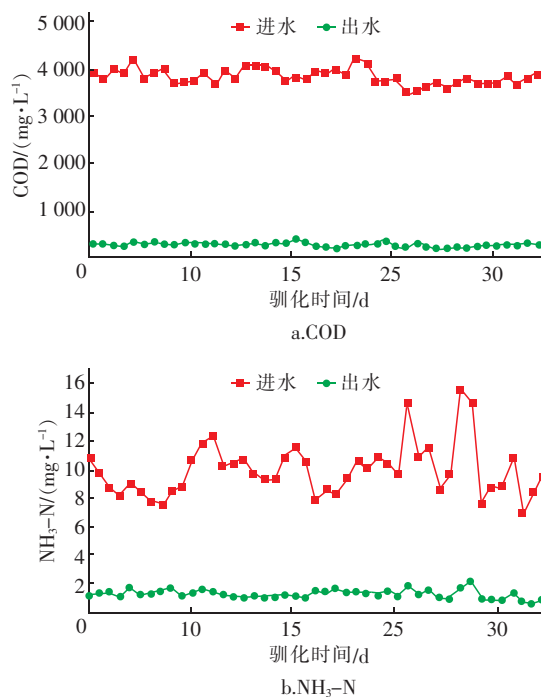


图5 运行期间 COD、NH₃-N 变化情况

Fig.5 COD and NH₃-N removal efficiency during operation

图 5 表明, 运行期间进水 COD 为 3 490~4 180 mg/L, 有部分天数 COD 超出了设计进水值, 平均值为 3 819 mg/L; 出水 COD 为 129~341 mg/L, 平均值为 242 mg/L, 低于设计出水值, 全部达标排放。运

行期间进水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 为 $6.9 \sim 15.7 \text{ mg/L}$, 平均值为 9.97 mg/L , 进水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 虽有波动, 但数值较低; 出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 为 $0.51 \sim 2.04 \text{ mg/L}$, 平均值为 1.20 mg/L , 低于设计出水值, 全部达标排放。

4 投资及运行状况

本工程共投资 255 万元, 其中土建费用 86 万元, 定型设备及材料费用 133 万元, 安装费用 36 万元。运行费用为 4.863 元/m^3 , 包含电费 1.536 元/m^3 、药剂费 0.827 元/m^3 、人工费 2.5 元/m^3 。

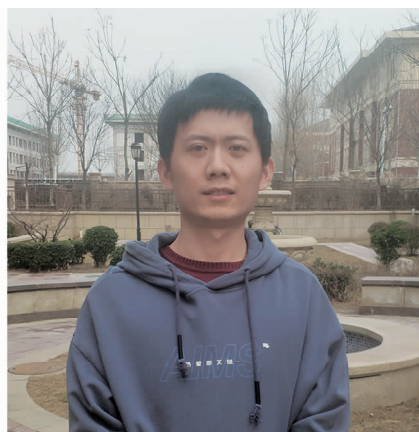
5 结论

① 运行实践证明, 同时向 MBR 池接种普通污泥及高效生物菌剂, 投加比例为 $4:1$, 在此基础上采用水解酸化 + MBR 主体工艺处理含三乙胺类废水, 工艺运行稳定, 出水水质满足天津市《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008) 的三级排放标准。

② 针对此类 COD 较高、具有微生物抑制性、难降解的化工类废水, 采用高效生物菌剂可快速适应并有效降解该类有机物, 效果显著, 可替代芬顿氧化预处理工艺, 大大简化工艺路线, 减少占地面积, 节省投资及运行成本。

参考文献:

- [1] 沈敏雅, 胡江, 蔡舒, 等. 三乙胺降解菌 SYA-1 的分离、降解性能与动力学[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1243 - 1249.
- Shen Minya, Hu Jiang, Cai Shu, *et al.* Isolation and degradation characteristics of a triethylamine degrading strain SYA-1 and its kinetics[J]. Chinese Journal of Environment Engineering, 2014, 8(3): 1243 - 1249 (in Chinese).
- [2] 苏建文, 许尚营, 陈建华, 等. 1 株三乙胺高效降解菌的筛选鉴定及其降解特性研究[J]. 微生物学杂志, 2015, 35(1): 54 - 60.
- Su Jianwen, Xu Shangying, Chen Jianhua, *et al.* Screening and identification of triethylamine-degradable bacteria and its biodegradation characteristics [J]. Journal of Microbiology, 2015, 35(1): 54 - 60 (in Chinese).
- [3] 熊键, 贾琰, 耿翠玉, 等. 化学氧化法深度处理含三乙胺废水的研究[J]. 环境工程, 2016(增刊): 172 - 175.
- Xiong Jian, Jia Yan, Geng Cuiyu, *et al.* Treatment of triethylamine-containing wastewater by chemical oxidation [J]. Environmental Engineering, 2016 (S1): 172 - 175 (in Chinese).
- [4] 马纯俊, 赵庆祥. 水相中有机胺臭氧化的初步研究[J]. 华东化工学院学报, 1984(2): 243 - 247.
- Ma Chunjun, Zhao Qingxiang. Preliminary study on ozonation of organic amines in aqueous phase [J]. Journal of East China Institute of Chemical Technology, 1984(2): 243 - 247 (in Chinese).
- [5] 赵昌爽, 张建昆. 芬顿氧化技术在废水处理中的进展研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(5): 83 - 87.
- Zhao Changshuang, Zhang Jiankun. Research progress and application on Fenton oxidation technology in wastewater treatment [J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(5): 83 - 87 (in Chinese).
- [6] 金旭东, 王虹珏, 王旭, 等. 高效生物强化工艺处理焦化废水的试验研究[J]. 环境工程, 2012, 30(6): 19 - 21.
- Jin Xudong, Wang Hongjue, Wang Xu, *et al.* The experimental study on treating coking wastewater by efficient bioaugmentation process [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(6): 19 - 21 (in Chinese).



作者简介: 王冠宁 (1990 -), 男, 辽宁朝阳人, 硕士, 工程师, 主要从事工业废水处理技术开发等工作。

E-mail: tjpuhhwgn@126.com

收稿日期: 2019 - 03 - 14