

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.02.019

某危废处置企业废水站技术改造实例

张信武

(深圳市三林生物科技工程有限公司, 广东 深圳 518004)

摘 要: 某危废处置企业因处置危废来料变化及生产工艺调整, 车间生产废水与设计水质发生变化, 导致废水站原有处理工艺无法满足实际需求。针对实际生产废水特点及处理要求, 对废水站进行了技术改造, 将前端物化预处理改造为针对高浓度废水的 Fenton 预处理, 生化池末端的二沉池改造为好氧池与 MBR 池, 将消毒池改为深度氧化池。实践表明, 改造后运行效果稳定, 出水水质达到设计出水要求。

关键词: 危废处置; 技术改造; 水解酸化; 接触氧化; MBR; Fenton

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)02-0104-05

Technology Improvement Example of Wastewater Treatment Station in a Hazardous Waste Disposal Plant

ZHANG Xin-wu

(Shenzhen Sanlin Biology Engineering Co. Ltd., Shenzhen 518004, China)

Abstract: Due to the change of hazardous waste materials and the adjustment of production process in a hazardous waste disposal plant, the wastewater from workshop is different from the designed wastewater. Consequently, the original process of the wastewater treatment station cannot meet the actual needs. According to the practical wastewater quality and the effluent requirement, the wastewater treatment station was transformed. The front-end physico-chemical pretreatment was transformed into Fenton pretreatment for high concentration wastewater, the secondary clarifier after biochemical tank was transformed into aerobic tank and MBR tank, and the disinfection tank was transformed into deep oxidation tank. It was showed that the process had stable effluent quality which could meet the discharge standard.

Key words: hazardous waste disposal; technology improvement; hydrolytic acidification; contact oxidation; MBR; Fenton

危废是指生产生活中产生的具有毒性、腐蚀性、易燃性、爆炸性、反应性、感染性等特性的危险废弃物。危废处置企业则是专门对危险废弃物进行处置或资源化利用的单位。一般来讲, 低热值危废进行物化处理及综合利用, 高热值危废进行焚烧, 无机危废进行稳定化/固化或安全填埋^[1-3]。危废处置企业产生的废水水质与危险废物的种类、来源、处理工艺密切相关, 往往水质复杂、波动较大, 处理难度也

较大^[2-3]。

1 废水站现状及存在的问题

1.1 废水站概况

某危废处置企业因处置危废来料变化及生产工艺调整等原因, 生产车间产生废水与原设计水质发生变化, 而且水质浓度波动较大。废水站处理系统常常因面临进水冲击, 无法正常稳定运行, 出水达标排放得不到保障, 不得不对废水站进行技术改造, 以

实现稳定达标排放。

该废水站主要处理该企业危废处置过程中产生的废水以及生活污水。原设计采用破氰+物化混凝沉淀+水解酸化+接触氧化处理工艺,设计处理规模为 $360 \text{ m}^3/\text{d}$ 。废水来源主要包括废矿物油综合利用子项目预处理废水、含铜蚀刻液综合利用子项目预处理废水、无机氰化物综合利用子项目预处理废水、线路板污泥综合利用子项目预处理废水、废油墨渣综合利用子项目预处理废水、有机废水综合利用子项目预处理废水、废退锡液、锡泥综合利用车间预处理废水[机械蒸汽压缩(MVR)蒸馏冷凝水]、锅炉排盐废水、生活污水、车间冲洗废水、洗车废水、生产区初期雨水等。危废车间产生废水经车间预处理去除重金属类并经隔油隔渣后进入废水站调节池,其中车间废水重金属类必须达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)第一类污染物最高允许排放浓度才能排放到废水站。

设计废水水质与出水指标见表 1,其中出水水质要求达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)类 V 类排放标准。

表 1 设计进水水质与排放标准

Tab. 1 Design influent and effluent quality

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$							
项 目	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	Cu	Ni	石油类
设计进水	≤350	≤100	≤150	≤15	≤1.5	≤0.3	≤15
排放标准	≤40	≤10	≤60	≤2.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0

该废水站于 2017 年 10 月底建设完成,并开始调试运营,2018 年 1 月底调试完成,开始正常生产运营,但由于实际来水水质与设计进水水质相差较大,处理后出水无法稳定达标排放。

原处理工艺流程见图 1。废水经过管道收集后进入调节池,均衡水质后由提升泵提升到 pH 调节池调节 pH 后进入物化组合池,当 CN^- 较高时投加 H_2O_2 进行破氰预处理,然后加入 NaOH 和 Na_2S ,充分搅拌混合, OH^- 和 S^{2-} 与水中少量的重金属离子进行化合反应后生成金属沉淀物。废水进入混凝沉淀池,投加 PAC、PAM 等药剂发生混凝反应,通过沉淀去除大部分悬浮物质及部分重金属物质,混凝沉淀池出水进入 pH 回调池,通过投加 H_2SO_4 回调至微生物适宜生长的 pH 值(6.5~8.5)后进入水解酸化池,通过厌氧微生物的作用将大分子有机物分解成小分子有机物,提高废水的可生化性后进入接触氧

化池。通过接触氧化池中好氧菌的消化分解作用去除废水中的有机物,接触氧化池出水进入二沉池进行泥水分离后进入接触消毒池,经二氧化氯消毒处理后进入清水池达标排放。混凝沉淀池与二沉池产生的污泥排入储泥池,通过板框压滤机脱水,泥饼外运处置。

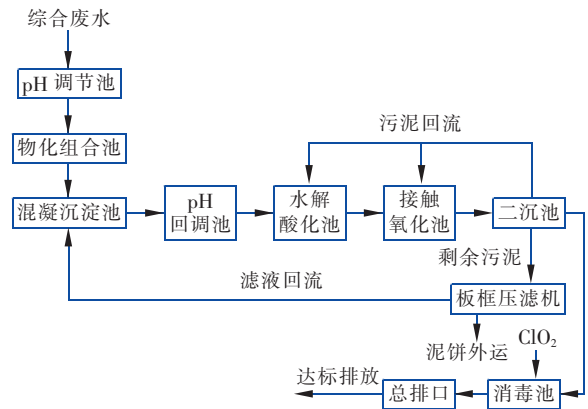


图 1 原废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of original wastewater treatment process

1.2 存在的问题

由于实际生产过程中收集到的危废来源变化及其处置工艺的调整,导致车间产生的废水水质与设计水质相差较大。各危废处置车间排放的废水经预处理并去除一类污染物后,基本可分为两类废水,其中一类为高浓度废水,COD 较高,可生化性较差,氨氮较高,产生量约 $90 \text{ m}^3/\text{d}$;另一类废水 COD 相对较低,可生化性较好,氨氮高,产生量约为 $240 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

实际进水水质见表 2。

表 2 实际进水水质

Tab. 2 Actual wastewater quality $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	Cu	Ni	石油类
高浓废水	≤1 500	≤125	≤100	≤100	≤1.0	≤0.3	≤5.0
一般废水	≤120	≤65	≤100	≤150	≤1.0	≤0.3	≤2.0

存在的主要问题有:①所有车间废水无分类收集,全部集中到综合调节池,增加了废水处理难度,而且造成物化处理药剂的浪费。②由于废水中氨氮浓度过高,现有处理工艺对氨氮去除效果达不到出水要求。③由于废水含盐量较高,综合废水电导率为 $15\,000 \sim 20\,000 \mu\text{S}/\text{cm}$,含盐量约为 1%。在生化处理工艺中,高盐度会抑制微生物的生长,破坏微生物的细胞膜和菌体的酶,因此会导致较低的有机物去除率,增加生物处理的难度^[4]。同时,由于废水

的盐度高、密度大,污泥不易沉降,导致二沉池污泥沉淀效果较差,出水较为浑浊,活性污泥流失严重,因此普通活性污泥法+生物膜法无法有效处理该类废水。

因此,结合实际情况,为确保处理后出水定达标排放,对废水站提出工艺改造要求。

2 工艺改造

2.1 改造思路

由于废水站场地受限,本次改造本着利用现有工艺构筑物及空间,节约投资成本的思路开展,既要满足废水处理达标的要求,又不额外增加土建工程,因此,确定了高浓度废水 Fenton 预处理/低浓度废水综合调节+水解酸化+接触氧化+MBR+深度氧化的基本工艺路线(见图2)。

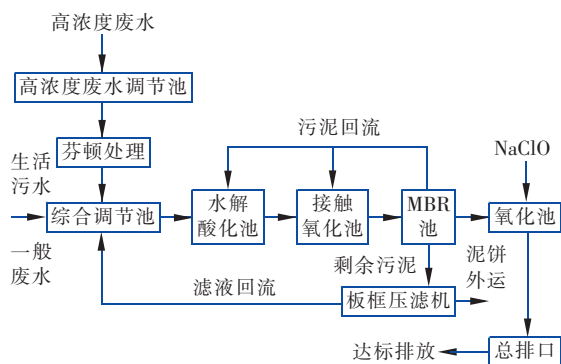


图2 改造后废水处理工艺流程

Fig. 2 Flow chart of reconstruction wastewater treatment process

具体改造思路如下：

① 原有废水收集系统将全部废水集中到综合调节池,并统一经物化混凝处理后进行生化处理。实际生产中,所有车间废水均按环保要求在车间内进行预处理,泥砂渣类、重金属类及石油类等在进入废水站前均基本去除,部分废水已无需再进行物化混凝预处理,可直接进生化处理;而部分高浓度废水则单独收集进行高级氧化处理。因此选择将高浓度废水单独收集到新增的高浓度废水调节池,对其进行 Fenton 处理,提高其可生化性后再排到综合调节池统一进行生化处理。

② 原物化混凝处理无法满足高浓废水处理要求,故将物化反应池改为高浓废水调节池与 Fenton 反应池,并配置相应药剂投加系统。

③ 因高盐废水对污泥活性具有抑制作用,原

二沉池出水中部分活性污泥无法完全沉淀而流失,生化系统无法满足针对高氨氮废水处理要求 30 d 以上的较长 SRT,故将其中一座二沉池改造为好氧池,延长硝化停留时间,将另一座二沉池改为 MBR 膜池,MBR 具有较好的生物截留作用,反应器内微生物浓度高,耐冲击负荷,污泥龄长,膜分离使废水中的大分子难降解成分在生物反应器内有足够的停留时间,大大提高了难降解有机物的降解效率。MBR 将微生物完全截留在生物反应器,实现 HRT 和 SRT 的完全分离,有利于硝化菌的生长,在降解有机物的同时,对氨氮也有较好去除效果^[5]。因此,采用 MBR 工艺能提高反应池污泥浓度,有利于高浓度有机物的充分降解。MBR 近年来广泛应用于工业废水处理^[6]。

④ 因 MBR 膜的过滤作用,绝大部分细菌病毒都被截留在 MBR 膜池内,膜池出水已无需再进行消毒处理。因生化进水中低浓度废水未经 Fenton 处理,考虑进一步去除出水中残留的 COD,可将原 ClO_2 消毒池改造为次氯酸钠深度氧化池,利用次氯酸钠的强氧化性,使出水 COD 进一步降低。

2.2 工艺改造

2.2.1 废水收集系统

首先对各车间废水进行分类,根据 COD 浓度,将污泥压滤水、无机氰化物废水、矿物油废水和有机溶液废水、废油墨渣废水和废包装容器清洗废水等划分为高浓度废水单独进行收集,通过管道收集到高浓度废水调节池,并经 Fenton 处理后,出水排放到综合调节池。而生活污水、MVR 产生的冷凝水、硫酸铜生产过程中漂洗水以及初期雨水等低浓度废水仍收集到原综合调节池。

2.2.2 高浓废水调节池

半地上式钢混结构,平面尺寸为 $7.0\text{ m} \times 2.0\text{ m}$,池深为 3.5 m ,有效水深为 3.2 m ,有效池容为 45 m^3 。设计 HRT 为 12 h,原池体结构不变,将原物化处理单元的 pH 调节池、氧化池和缓冲池的池壁开孔连通,新增 1 台污水提升泵,功率为 0.75 kW ,流量为 $6\text{ m}^3/\text{h}$,扬程为 50 kPa 。原缓冲池出水口封堵并在池底布设穿孔曝气管用于搅拌均质。原 pH 调节池与氧化池内搅拌器利旧,搅拌器 2 台,转速为 30 r/min ,功率为 0.55 kW ,桨叶直径为 550 mm ,在原缓冲池内布设穿孔曝气管用于搅拌,保证高浓度废水调节池水质均匀。各危废车间的高浓度废水单

独接管至该调节池。

2.2.3 Fenton 反应池

半地上式钢混结构,共 4 座,平面尺寸均为 $1.2\text{ m} \times 1.2\text{ m}$,池深为 3.5 m ,有效水深为 2.8 m ,设计处理量为 $5\text{ m}^3/\text{h}$,设计 $\text{HRT}=0.8\text{ h}$ 。各池均设置搅拌机 1 台,转速为 30 r/min ,功率为 0.55 kW 。技术改造后池体不变,将原 pH 调节池、反应池、快混池与慢混池依次调整为 pH 调节池、一级 Fenton 反应池、二级 Fenton 反应池、絮凝反应池。原 pH 调节池设置为高浓度废水进水池,增设 50% 稀 H_2SO_4 投加管道,确保 Fenton 反应前 pH 值为 3.5 左右,原反应池则设置 FeSO_4 与 H_2O_2 投加管道,作为一级 Fenton 反应池,原快混池同样设置 FeSO_4 与 H_2O_2 投加管道,作为二级 Fenton 反应池;原慢混池设置液碱 (NaOH) 与 PAM 投加管道及投加计量泵,作为混凝反应池。原斜管沉淀池不变,斜管沉淀、Fenton 污泥仍通过污泥泵抽至储泥池,与生化污泥一起进入板框压滤机脱水后委外处理;原 pH 回调池则通过新增穿孔曝气管,作为残留 H_2O_2 吹脱池。各类药剂投加系统均配套相应的计量泵及投加管路。

2.2.4 二沉池改造

原二沉池设置为并列的两座,单座平面尺寸为 $3.4\text{ m} \times 3.4\text{ m}$,池深为 4.5 m 。现将两座二沉池水流改为串联形式,水流经其中一座池后,再溢流入下一池。原从接触氧化池进入第一座二沉池的孔洞扩大,而进入第二座二沉池的孔洞进行封堵;同时将第一座二沉池底部增设曝气管,将其改造成好氧池,另一座则增设 1 套 MBR 膜组件 PVDF,MBR 膜片共 56 片,实际膜面积为 $1\,120\text{ m}^2$,设计膜通量为 $15\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,膜组运行方式为产 9 min 停 1 min ,设计产水流量为 $15\text{ m}^3/\text{h}$;并新增配套泵、风机与管道,改造为 MBR 膜池。生化污泥混合液在此完成泥水分离,污泥留在膜池内,清水则经膜丝过滤后流到原消毒池。改造后好氧池 HRT 由原来的 15 h 增至 18 h ,设计 MLSS 为 $3\,000\text{ mg/L}$,DO 为 $2.0 \sim 5.0\text{ mg/L}$;MBR 池 HRT 为 3 h ,设计 MLSS 为 $5\,000 \sim 8\,000\text{ mg/L}$,MBR 膜池曝气按气水比 $10:1$ 设计,曝气吹扫风机功率为 7.5 kW ,风量为 $2.0\text{ m}^3/\text{min}$,风压为 49 kPa 。

2.2.5 深度氧化处理

由于原来的消毒功能已不再需要,因此将原消毒池改造为次氯酸钠深度氧化池。取消原有的

ClO_2 发生器及投加系统,原消毒池内的搅拌装置仍维持其功能,新增次氯酸钠贮罐,增设投加计量泵与加药管道,隔膜计量泵功率为 0.37 kW ,流量为 60 L/h ,工作压力为 0.5 MPa 。深度氧化池设计 HRT 为 40 min 。

改造前、后平面布置对比见图 3。

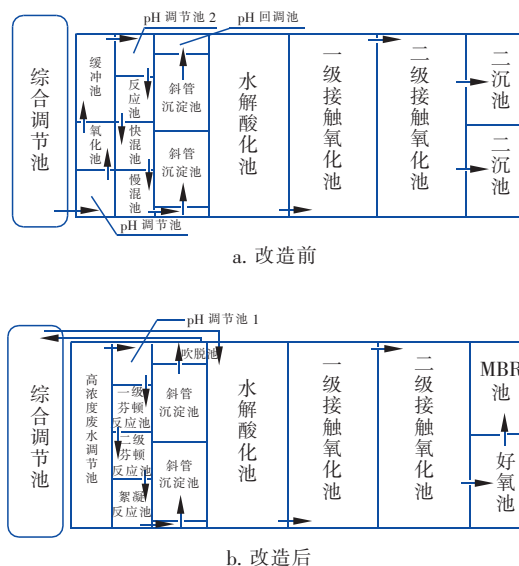


图 3 改造前、后平面布置对比

Fig. 3 Comparison of layout before and after reconstruction

3 运行效果

该技术改造于 2018 年 7 月底完成,8 月初投入运行。高浓度废水调试经小试和多次生产试验,确定 Fenton 反应 pH 值为 $3.2 \sim 3.6$,反应时间 $>45\text{ min}$, FeSO_4 与 H_2O_2 投加量物质的量之比为 $1.3:1$, H_2O_2 投加量与 COD 去除量质量比为 $1.5:1$ 时,COD 去除效果最佳。根据高浓度废水 COD 来控制 Fenton 反应投药量,高浓度废水经 Fenton 预处理,COD 去除率高达 72% ,Fenton 处理前后 B/C 值从 9% 提高到 28% ,达到预期效果。为加快生化调试进度,除投加碳源磷源,保证原水碳氮磷源比例外,另投加含水率为 98.5% 的市政污水厂新鲜活性污泥 60 t 进行驯化,待水解酸化池与接触氧化池填料中挂膜成熟后,增加高盐废水比例,逐步提高进水电导率,使整个生化系统慢慢适应含盐废水的环境,驯化至适应综合调节池废水约 1% 含盐量的要求。次氯酸钠作为出水深度氧化剂、投加量为 800 mg/L 时,COD 去除率约为 10% ,根据实际出水水质情况酌情投加。

调试运行 3 个月后,废水站运行稳定且出水达

标。2018年11月1日—12月31日废水站平均处理水量为330 m³/d,生化系统实际污泥负荷为0.095 kgBOD₅/(kgMLSS·d),MLSS为3 000 mg/L, SRT为34.6 d, HRT为33.3 h。其中水解酸化池HRT为10.5 h,接触氧化池HRT为19.5 h, MBR膜池HRT为3.3 h。废水直接处理成本为16.2元/m³,其中电费为2.78元/m³、药剂费为7.94元/m³、固废处置费为5.33元/m³、自来水费为0.15元/m³。其间平均进、出水水质见表3。

表3 改造后进、出水水质

Tab.3 Influent and effluent quality after reconstruction

mg·L⁻¹

项 目	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	Cu	Ni	石油类
高浓度废水	1 206	132	42.8	92.4	0.43	0.20	4.62
综合废水	253	74.4	70.5	102	0.84	0.28	3.56
出水	32.4	1.28	1.25	0.88	0.15	0.12	0.20

技术改造完成后,废水站运行效果良好,出水水质稳定达到设计出水排放标准。整个改造过程未涉及大规模的土建施工,改造工程费用仅为46.8万元,在达到处理效果的同时未增加过多的投资成本。

4 结语

该危废处置企业废水站针对现状工艺存在问题,在原有设备设施基础上进行技术改造,调整了部分池体功能,高浓废水得到单独收集并预处理,降低了生化系统的处理负荷,从而提高了整个系统的耐冲击负荷能力;针对高氨氮废水处理,增加好氧停留时间的同时增设了MBR系统,改造后废水站运行更加稳定,出水稳定达标排放,达到了预期要求,对同类废水处理工程具有参考意义。

参考文献:

- [1] 蒋学先. 浅论我国危险废物处理处置技术现状[J]. 金属材料与冶金工程,2009,37(4):57-60.
JIANG Xuexian. Discussion on the current status of treatment and disposal technology for hazardous waste in our country [J]. Metal Materials and Metallurgy

Engineering,2009,37(4):57-60(in Chinese).

- [2] 孙雅丽. MBR在危险废物处置中心废水处理中的应用[J]. 环境科学与技术,2012,35(12J):275-277.
SUN Yali. Application of MBR in wastewater treatment of hazardous waste disposal center [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35 (12J): 275 - 277 (in Chinese).
[3] 邓雅清,陈菁. 危险废物处置中心废水物化处理工艺探讨[J]. 有色冶金设计与研究,2008,29(3):45-47.
DENG Yaqing, CHEN Jing. Discuss on physical/chemical treatment process of wastewater in the hazardous waste treatment center [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2008, 29 (3): 45 - 47 (in Chinese).
[4] 邹小玲,丁丽丽,赵明宇,等. 高盐度废水生物处理研究[J]. 工业水处理,2008,28(9):1-4.
ZOU Xiaoling, DING Lili, ZHAO Mingyu, et al. Study on the treatment of wastewater with high salinity [J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28 (9): 1 - 4 (in Chinese).
[5] 贾磊. 水解酸化—MBR工艺改造光伏废水处理站[J]. 工业水处理,2013,33(7):79-82.
JIA Lei. Modification of a photovoltaic wastewater treatment station by hydrolysis acidification - MBR process[J]. Industrial Water Treatment, 2013,33(7):79-82(in Chinese).
[6] 李凤亭,王亮,刘华,等. 膜生物反应器在水处理中的应用与新发展[J]. 工业水处理,2005,25(1):10-13.
LI Fengting, WANG Liang, LIU Hua, et al. Application of membrane bioreactors (MBR) to wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2005, 25 (1): 10 - 13 (in Chinese).

作者简介:张信武(1982-),男,湖南桃江人,本科,环保工程师,主要从事水污染治理技术研究与运营管理工作。

E-mail:xinwu112@163.com

收稿日期:2019-08-15

修回日期:2019-09-20

(编辑:衣春敏)