

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.04.017

蒽醌法制备双氧水的废水治理工程设计及运行

杨恩喆¹, 阳滔¹, 杨方文², 唐琳², 许荣华¹, 陈宏¹

(1. 长沙理工大学水利与环境工程学院 洞庭湖水环境治理与水生态修复湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114; 2. 湖南化工设计院有限公司, 湖南 长沙 410002)

摘要: 双氧水是一种重要的化工产品,其在蒽醌法制备过程中会产生包含重芳烃、磷酸三辛酯、2-乙基蒽醌等有机污染物的废水。针对双氧水生产废水有机物浓度高、成分复杂、难生物降解的特点,采用重力隔油、混凝气浮、芬顿氧化、混凝沉淀、曝气生物滤池的组合工艺进行处理,介绍了主要工艺流程、主要构筑物设计参数、技术经济分析等。设计处理规模为600 m³/d,废水呈酸性(pH值=5~6),COD平均值为4 000 mg/L。近3年实际运行结果表明,COD实际处理效率达到90%以上,出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准。实例证明,以芬顿氧化和曝气生物滤池为核心的组合工艺能够有效处理双氧水生产废水。

关键词: 废水处理; 双氧水; 芬顿氧化法; 曝气生物滤池

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)04-0098-05

Design and Operation of WWTP for Preparing Hydrogen Peroxide by Anthraquinone Method

YANG En-zhe¹, YANG Tao¹, YANG Fang-wen², TANG Lin², XU Rong-hua¹, CHEN Hong¹

(1. Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, School of Hydraulic and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. Hunan Chemical Engineering Design Institute Co. Ltd., Changsha 410002, China)

Abstract: The industrial production of hydrogen peroxide as an important chemical product by anthraquinone process produces wastewater containing heavy aromatics, trioctyl phosphate, 2-ethylanthraquinone and other organic pollutants. In view of the characteristics such as high organic concentration, complicated ingredients and non-biodegradable of the hydrogen peroxide production wastewater, a combined process of gravity oil separation, coagulation and air flotation, Fenton oxidation, coagulation and sedimentation, and biological aerated filter is developed to treat the wastewater. The main process, design parameters of the core units and economic analysis are elaborated for a practical project scale of 600 m³/d. The influent wastewater was acidic (pH=5~6), and the average value of COD was 4 000 mg/L. Based on the operation results in recent 3 years, the actual removal efficiency of COD was over

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2017SK2361); 湖南省自然科学基金项目(2020JJ4602); 湖南省大学生创新创业训练计划项目

通信作者: 陈宏 E-mail: chen@hnu.edu.cn

90%, and the effluent could meet the requirements of the first level in *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978-1996). It is proved that the hydrogen peroxide production wastewater can be efficiently treated by the combined process of Fenton oxidation and biological aerated filter as core units.

Key words: wastewater treatment; hydrogen peroxide; Fenton oxidation method; biological aerated filter

双氧水是一种绿色化工产品,被广泛应用于制药、军工、纺织、化学品合成、农业、电子生产等领域,但蒽醌法制备过程中会产生含有重芳烃、磷酸三辛酯、2-乙基蒽醌等污染物的生产废水,会伤害皮肤黏膜、引发身体造血器官的损害。同时废水中的磷酸盐排入受纳水体后会引发水体富营养化的问题,对水环境造成严重危害。因此,双氧水生产废水的污染问题及处理工艺设计受到广泛关注^[1]。

某产量为 15×10^4 t/a 的双氧水生产项目,采用 2-乙基蒽醌法生产工艺。废水主要来自双氧水主装置、双氧水储罐区和灌装车间等工段。该公司的废水处理装置由除油处理单元、催化氧化单元、沉淀单元和生物处理单元组成,设计开工时间为 8 400 h/a,废水处理规模为 $600 \text{ m}^3/\text{d}$ 。通过一套设计合理、运行效率高的工艺流程对双氧水生产废水进行处理,保证出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准。

1 设计进、出水水质

该废水处理工程设计进、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	进水水质	出水水质
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	4 000	≤ 100
BOD ₅ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2 500	≤ 20
石油类/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	220	≤ 5
SS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	200	≤ 70
pH 值	5~6	6~9
氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		≤ 15
TP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		≤ 0.1

废水呈酸性(pH 值=5~6),主要污染物为有机物,包括重芳烃、磷酸三辛酯、2-乙基蒽醌及其降解物,还含有少量过氧化氢。进水 COD 约 $4\,000 \text{ mg/L}$, BOD₅ 约 $2\,500 \text{ mg/L}$, SS 约 200 mg/L , 石油类约 220 mg/L 。设计出水水质需达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准,即 COD $\leq 100 \text{ mg/L}$, BOD₅ $\leq 20 \text{ mg/L}$, SS $\leq 70 \text{ mg/L}$, 石油类 $\leq 5 \text{ mg/L}$ 。

2 工艺流程

2.1 工艺设计

由于双氧水生产废水污染物浓度高,如果只采用物化法处理,只能将生产废水中的有机物转移到泥渣中,并没有真正降解掉废水中的 COD。高级氧化法虽然处理性能良好,但运行成本过高。而传统的活性污泥法难以处理含有高浓度污染物和难反应重芳烃的双氧水生产废水^[1]。因此,目前国内只能采用以上几种技术联合的工艺对双氧水生产废水进行处理,即物理化学技术预处理与高级氧化法联用,先实现难生物降解有机污染物的去除,之后再设置生物处理单元对废水进一步处理,使水质达到排放标准。

目前国内对双氧水生产废水的处理工艺各不相同,重力隔油+催化氧化+絮凝沉淀工艺流程略为简单,只适用于处理 COD 为 $2\,000 \text{ mg/L}$ 左右的双氧水生产废水,而处理 COD 较高的双氧水生产废水时达不到排放要求^[2]。由重力隔油+混凝气浮+催化氧化+活性炭吸附的工艺流程不仅降低了催化氧化的处理负荷,也进一步降低了废水中的有机物,但由于没有生物处理单元,处理双氧水生产废水时出水水质不稳定,同时有机物处理不彻底^[3]。重力隔油+混凝气浮+催化氧化+絮凝沉淀+接触氧化工艺添加了生物处理单元,能进一步去除有机物,保证废水达标排放^[2]。但钱东等^[4]的研究表明,生物接触氧化池对有机物的去除率有限。当有机物浓度较高时会导致出水水质不稳定。本工程废水中有机物浓度较高,设计进水 COD 为 $4\,000 \text{ mg/L}$ 左右,因此生物接触氧化法并不是本次设计的最佳选择。而曝气生物滤池是集生物氧化和截留悬浮固体为一体的新工艺。Desbos 等^[5]的研究结果显示,曝气生物滤池对 SS 的去除率能达到 80% 以上,而对 COD 的去除率也可达到 70% 以上。因此采用曝气生物滤池代替生物接触氧化池。

催化氧化单元采用芬顿氧化法。芬顿氧化法

通过生成具有较强氧化能力的羟基自由基来氧化大多数有机物,从而降低废水中有机污染物的浓度。芬顿氧化法处理效果较好且药剂来源稳定^[6-8],因此采用芬顿氧化法对双氧水生产废水进行催化氧化。

2.2 工艺流程

经过上述工艺比选,最终采用平流隔油池+竖式气浮池+芬顿氧化池+斜管沉淀池+曝气生物滤池的废水处理工艺方案。

针对该废水的特点,先利用重力分离法隔油去除大部分浮油(粒径 $>100\ \mu\text{m}$)和分散油(粒径为 $10\sim 100\ \mu\text{m}$),然后加入混凝剂去除乳化油($<10\ \mu\text{m}$)和悬浮颗粒,再由气浮设备进行浮选。经过隔油+混凝气浮预处理后,将减轻后续处理的压力。浮选后的废水用过氧化氢催化氧化法打开苯环,降解大部分的芳香烃类有机物。经过混凝沉淀处理之后,再通过曝气生物滤池去除有机物,使出水水质达标。该工艺能较好地处理高COD的双氧水生产废水,并且能在保证出水水质稳定的基础上减少工程投资,降低成本。

污泥处理采用浓缩+机械脱水主体工艺。产生的污泥经重力浓缩后进入贮泥池,接着通过污泥泵注入脱水机房,在带式压滤机的作用下进行脱水,最终形成泥饼外运。

废水处理工艺流程如图1所示。

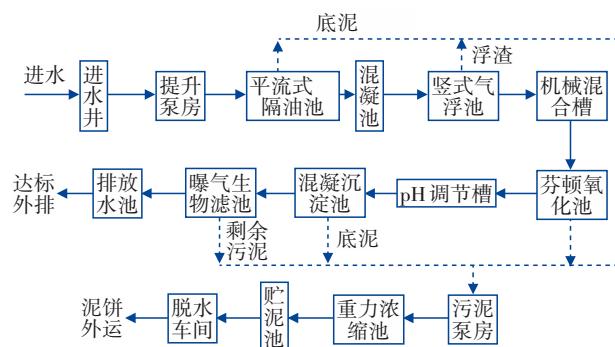


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

2.3 主要构筑物及设备

① 提升泵房

设1座提升泵房,与进水井合建,半地下钢筋混凝土结构。设2台潜水排污泵($Q=25\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=100\ \text{kPa}$, $N=3.0\ \text{kW}$, 转速为 $1\ 430\ \text{r/min}$), 1用1备。设电动单梁悬挂起重机。提升泵房尺寸($L\times B\times H$)= $6\ \text{m}\times 6\ \text{m}\times 8\ \text{m}$, 进水井尺寸($L\times B\times H$)= $6\ \text{m}\times 2\ \text{m}\times 6.5\ \text{m}$ 。

② 平流式隔油池

设1座平流式隔油池, 2格, 钢筋混凝土结构。隔油池中油珠设计上浮速度 $0.103\ \text{mm/s}$, 废水在隔油池中的水平流速 $0.6\ \text{mm/s}$, 隔油池表面积的修正系数为1.37。隔油池单个隔间尺寸($L\times B\times H$)= $16\ \text{m}\times 3\ \text{m}\times 2\ \text{m}$, 长宽比为5.33。隔油池表面积 $68\ \text{m}^2$, 过水断面面积 $12\ \text{m}^2$ 。

③ 混凝气浮池

设1座混凝气浮池, 钢筋混凝土结构, 包括2格机械混合池、2格旋流式絮凝池、1格竖式气浮池。机械混合池直径 $1\ \text{m}$, 水深 $0.64\ \text{m}$, 搅拌器叶数2个, 搅拌器直径 $0.5\ \text{m}$, 宽 $0.1\ \text{m}$, 层数为1层, 搅拌机功率 $0.2\ \text{kW}$ 。旋流式絮凝池直径 $1.6\ \text{m}$, 池深 $2.1\ \text{m}$ 。进水管喷嘴直径 $50\ \text{mm}$, 喷嘴流速 $2\ \text{m/s}$ 。出水口管径 $150\ \text{mm}$, 出口流速 $0.3\ \text{m/s}$, 水头损失为 $3.43\ \text{kPa}$ 。

竖式气浮池分离室停留时间 $10\ \text{min}$, 反应时间 $6\ \text{min}$ 。试验时溶气罐压力 $0.3\sim 0.35\ \text{MPa}$, 溶气水量占 $25\%\sim 30\%$, 填料罐过流密度 $3\ 000\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。气浮池直径 $2.7\ \text{m}$, 水深 $1.2\ \text{m}$ 。集水系统采用4根均匀分布的支管, 支管直径 $25\ \text{mm}$, 出水总管直径 $125\ \text{mm}$ 。气浮所需空气量为 $0.011\ \text{m}^3/\text{min}$, 选用标准直径 $300\ \text{mm}$ 的压力溶气罐1台。

④ 芬顿氧化池

设1座芬顿氧化池, 防腐材质。池前设1座机械混合槽, 投加 H_2SO_4 调整废水的pH值为3左右。设计处理能力 $600\ \text{m}^3/\text{d}$, 反应时间为 $0.5\ \text{h}$, 混合槽的有效容积为 $12.5\ \text{m}^3$, 池体尺寸($L\times B\times H$)= $2.5\ \text{m}\times 2.5\ \text{m}\times 2.3\ \text{m}$ 。池后设1座pH调节槽, 氧化反应结束后, 废水仍为酸性, 需投入一定碱剂进行中和反应, 使pH值达到6.5; 设计投加碱剂 NaOH , 反应时间 $0.5\ \text{h}$, 混合槽的有效容积为 $12.5\ \text{m}^3$, 池体尺寸($L\times B\times H$)= $2.5\ \text{m}\times 2.5\ \text{m}\times 2.3\ \text{m}$ 。芬顿氧化池水力停留时间 $4\ \text{h}$, 池容 $100\ \text{m}^3$ 。依次投入硫酸亚铁和双氧水, FeSO_4 投加量为 $60\ \text{kg/d}$, 双氧水 $960\ \text{kg/d}$ 。

⑤ 斜管沉淀池

设1座上向流斜管沉淀池, 半地下钢筋混凝土结构, 池宽 $2.1\ \text{m}$, 池长 $2.0\ \text{m}$, 池深 $3.9\ \text{m}$, 斜管区高 $1.04\ \text{m}$ 。颗粒沉降速度为 $0.4\ \text{m/s}$, 上升流速为 $2.5\ \text{mm/s}$, 采用 60° 倾角的蜂窝六边形的斜管, 斜管长 $1.2\ \text{m}$ 。沉淀池采用配水槽进水、淹没孔集水槽

出水。

⑥ 曝气生物滤池

设1座曝气生物滤池,半地下钢筋混凝土结构,6格,4用2备,单格尺寸($L \times B \times H$)=4.5 m \times 3 m \times 5.5 m。容积负荷为3.0 kgBOD₅/(m³滤料 \cdot d),实际水力停留时间为2.16 h,滤速为1.16 m/h。采用陶粒滤料,粒径为5 mm,填料层厚2.5 m。滤池内平均溶解氧浓度冬季为10.27 mg/L,夏季为8.55 mg/L,实际总需氧量为1 295.8 kgO₂/d,单池供气量为3.75 m³/min,曝气管为DN150。曝气鼓风机独立供气,设三叶罗茨鼓风机7台,6用1备,每台风量约4 m³/min,风压50 kPa。

滤池采用气-水联合反冲洗系统,反冲洗工序:气冲-气水联用-水冲。气冲历时8 min,气水联用历时10 min,水冲历时12 min,工作周期为24 h,气冲洗强度为15 L/(m² \cdot s),水冲洗强度为6 L/(m² \cdot s)。气冲系统选用三叶罗茨鼓风机2台,1用1备,每台风量约13 m³/min,风压50 kPa。水反冲洗管道和空气反冲洗管道均采用DN300的钢管。

⑦ 污泥处理单元

设2座重力浓缩池,半地下钢筋混凝土结构,直径5.5 m,总深3.0 m。设2座贮泥池,半地下钢筋混凝土结构,池体尺寸($L \times B \times H$)=4 m \times 2.5 m \times 1.3 m。污泥脱水车间尺寸($L \times B$)=13 m \times 7.5 m,选用2台滚筒带式压滤机,1用1备,压滤机带宽1 m, $L \times B \times H$ =4 620 mm \times 1 580 mm \times 2 380 mm。每天工作8 h,以4 h为一个周期。污泥泵房设2台潜水排污泵,1用1备,单台泵设计流量25 m³/h。泵房设1台电动单梁悬挂起重机。污泥泵房尺寸($L \times B \times H$)=6 m \times 4 m \times 8 m。

3 废水处理效果

废水处理厂建成投产后,经过3年的调试和运行,各处理单元均正常运行,进水水质较为稳定。出水水质监测结果表明,该工艺对废水中有机物去除效果明显,COD实际处理效率达到90%以上,BOD₅实际去除效率达到95%以上。出水SS约60 mg/L,平均去除率为97%。石油类浓度约为4 mg/L,平均去除率为98%。出水水质优于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准。

2020年2月—6月系统进、出水水质监测结果见表2。

表2 系统进、出水水质监测结果

Tab.2 Main indices measured for the influent and effluent quality

时间	COD			pH值
	进水/ (mg \cdot L ⁻¹)	出水/ (mg \cdot L ⁻¹)	去除率/%	出水
2月10日	564	43	92.38	7.86
2月28日	664	26	96.08	6.70
3月11日	695	42	93.96	7.42
3月27日	488	40	91.80	7.86
4月15日	564	46	91.84	7.73
5月20日	3 380	43	98.73	7.93
6月3日	1 479	48	96.75	7.88
6月24日	828	39	95.29	7.90

4 技术经济分析

① 工程投资

本工程总投资为212.87万元,其中土建16.27万元,设备及安装166万元,工程设计12.5万元,调试4.2万元,其他费用13.9万元。

② 直接运行成本

废水处理厂运行期间投加工业硫酸铝60 kg/d,合计36.0元/d;投加聚丙烯酰胺(PAM)9.0 kg/d,合计135.0元/d;投加NaOH 48.0 kg/d,合计128.0元/d;投加H₂SO₄ 30.0 kg/d,合计24.0元/d;投加FeSO₄ 60 kg/d,合计36.0元/d;投加双氧水960 kg/d,合计360元/d。药剂费共计719元/d。用电量为2 586 kW \cdot h/d,电价按0.6元/(kW \cdot h)计,则电费为1 551.6元/d。不计人工费、污泥处置费及设备折旧费。

本工程调试和运行期间的直接运行成本为2 270.6元/d,污水处理费为3.78元/m³。

5 结论

采用平流式隔油池+竖式气浮池+芬顿氧化池+斜管沉淀池+曝气生物滤池工艺处理双氧水生产废水,平流式隔油池可去除大部分浮油和分散油,竖式气浮池可对悬浮颗粒进行浮选。浮选后的废水用芬顿氧化法打开苯环,降解大部分芳香烃类有机物,再通过曝气生物滤池去除水中的有机物,COD去除率达到90%以上,出水水质稳定达标,可为类似化工废水处理提供参考。

参考文献:

[1] 王冬梅. 强氧化—混凝沉淀—生化组合处理双氧水

- 生产废水的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2017.
- WANG Dongmei. Study on Treatment of Wastewater from Hydrogen Peroxide Production by Combination of Strong Oxidation, Coagulation and Sedimentation [D]. Nanchang:Nanchang University, 2017(in Chinese).
- [2] 王魁,马俊,郭晓冉. 国内蒽醌法过氧化氢生产废水处理工艺研究[J]. 河南科技, 2017(6): 146-147.
- WANG Kui, MA Jun, GUO Xiaoran. Review on domestic treatment of wastewater from the production of hydrogen peroxide by anthraquinone process [J]. Henan Science and Technology, 2017 (6) : 146-147 (in Chinese).
- [3] 周武超,王莉萍,陶茜,等. 蒽醌法生产过氧化氢的废水处理[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(1): 78-85.
- ZHOU Wuchao, WANG Liping, TAO Qian, *et al.* Wastewater treatment during production of hydrogen peroxide by anthraquinone process [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014, 12(1): 78-85(in Chinese).
- [4] 钱东,诸水顺,宋淑芳,等. 生物接触氧化池和生物滤池对原水处理效能的对比[J]. 中国给水排水, 2015, 31(3):50-53.
- QIAN Dong, ZHU Shuishun, SONG Shufang, *et al.* Comparison of efficiencies of biological contact oxidation and biofilter in treatment of raw water[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(3): 50-53 (in Chinese).
- [5] DESBOS G, ROGALLA F, SIBONY J, *et al.* Biofiltration as a compact technique for small waste water treatment plants [J]. Water Science and Technology, 1990, 22(3/4): 145-152.
- [6] 万金保,付煜,刘峰,等. 微电解/芬顿/水解/接触氧化/混凝处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(2): 109-113.
- WAN Jinbao, FU Yu, LIU Feng, *et al.* Treatment of pharmaceutical wastewater by micro-electrolysis/Fenton/hydrolysis acidification/biological contact oxidation/coagulation process [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(2): 109-113(in Chinese).
- [7] 朱凑花,王晓玘,刘苏苏,等. 芬顿氧化+A/O+接触氧化处理化学合成类制药废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(18): 99-102.
- ZHU Coughua, WANG Xiaopin, LIU Susu, *et al.* Application of Fenton oxidation + A/O + contact oxidation process for the chemical synthetic wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(18): 99-102(in Chinese).
- [8] 刘燕林,周海峰,岳培恒,等. 双氧水生产废水的治理工程实例[J]. 环境工程, 2005, 23(4): 17-19.
- LIU Yanlin, ZHOU Haifeng, YUE Peiheng, *et al.* Example of treating wastewater from production of hydrogen peroxide solution [J]. Environmental Engineering, 2005, 23(4): 17-19(in Chinese).
-
- 作者简介:杨恩喆(1998-),男,四川德阳人,硕士研究生,主要研究方向为新型污(废)水处理理论与技术。
- E-mail:yang_enzhe@163.com
- 收稿日期:2020-07-10
- 修回日期:2020-07-24

(编辑:衣春敏)

尊法学法守法用法,治水管水兴水护水