

预处理 + UASB + A/O + 混凝沉淀处理颜料废水

杨 峰^{1,2}, 赵选英^{1,2}, 何尚卫^{1,2}, 戴建军^{1,2}, 郑 刚^{1,2}, 潘兴华^{1,2}

(1. 南京大学 盐城环保技术与工程研究院, 江苏 盐城 224001; 2. 江苏省产业技术研究院
水环境工程技术研究所, 江苏 盐城 224001)

摘 要: 某颜料企业废水采用分类收集、分质处理,在生化进水前端采用碱解吹脱、混凝沉淀、铁碳微电解及 Fenton 氧化等一系列物化处理工段,预处理出水与低浓废水混合采用 UASB + A/O + 混凝沉淀的处理工艺。运行实践表明,综合废水 COD、LAS、SS 去除率均达到 90% 以上。该工艺具有处理效果稳定、经济可行的特点,出水水质符合园区污水厂接管标准。

关键词: 颜料废水; 预处理; UASB; A/O; 混凝沉淀; 铁碳微电解; Fenton 氧化

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)06-0106-05

Full-scale Pigment Wastewater Treatment by Pretreatment/UASB/AO/Coagulation Sedimentation Process

YANG Feng^{1,2}, ZHAO Xuan-ying^{1,2}, HE Shang-wei^{1,2}, DAI Jian-jun^{1,2},
ZHENG Gang^{1,2}, PAN Xing-hua^{1,2}

(1. Nanjing University & Yancheng Academy of Environmental Protection Technology and Engineering, Yancheng 224001, China; 2. Institute of Water Environmental Engineering, Jiangsu Industrial Technology Research Institute, Yancheng 224001, China)

Abstract: A pigment wastewater treatment project using source-separate wastewater collection and treatment measures was introduced. A series of physical and chemical pretreatment sections, such as alkali stripping, coagulation sedimentation, iron-carbon micro-electrolysis and Fenton oxidation, were adopted before the biochemical sections. The pretreated wastewater mixed with the untreated low-concentration wastewater was then treated by UASB/AO/coagulation sedimentation processes. The operation practice of this combined treatment process showed that the removal rates of COD, LAS and SS in wastewater were all above 90%. The process has the advantages of stable operation and economic feasibility. The effluent meets the criteria of pollutants for discharging into the industrial park sewage treatment plant.

Key words: pigment wastewater; pretreatment; UASB; A/O; coagulation sedimentation; iron-carbon micro-electrolysis; Fenton oxidation

1 概述

颜料生产废水具有高浓度、高色度、成分复杂多

变、可生化性差等特点,对环境存在巨大危害^[1,2]。目前,颜料废水处理方法主要分为物理法、化学法、

生化法等。物理法中较典型的工艺有过滤、气浮、膜分离等。化学法中典型的工艺有化学絮凝沉淀、Fenton 氧化、湿式氧化等。生化法则以厌氧+好氧生物处理为主^[3]。生化法是处理工业废水的主体工艺,但工业废水常具有一定的毒性,需进行一定的预处理以减小废水毒性对生化处理系统微生物的抑制。

对某化工颜料企业生产二噁嗪产生的废水进行全流程处理。废水色度大,有机物含量高,且具有一定的生物毒性。将该颜料废水进行分类收集,采用混凝沉淀、碱解吹脱、微电解-芬顿氧化等预处理

方式进行分质处理,预处理出水与生活污水均质后进行 UASB + A/O + 混凝沉淀处理。该组合处理工艺实际工程化应用取得了良好的效果,实现了企业废水的长期稳定达标排放,且经济可行。

2 废水水质、水量及排放标准

企业生产废水主要为颜料中间体洗涤废水、回收溶剂产生的分层水及成品压滤废水,其主要成分为颜料生产过程的中间体、少量颜料、添加剂以及有机溶剂的残余物,属于典型的中高浓度有机废水。各工段废水水质见表 1,其中成品洗涤废水已经过相关工序回收缚酸剂。

表 1 各工段废水水量和水质

Tab. 1 Wastewater quantity and quality in each working stage

项 目	水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	pH 值	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	LAS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
中间体洗涤废水	10 ~ 25	6.5 ~ 7.5	2 000 ~ 3 000	800 ~ 1 200	4 000 ~ 5 000
成品洗涤废水	20 ~ 45	6.0 ~ 7.0	3 000 ~ 5 000	40 ~ 50	1 000 ~ 1 200
回收溶剂分层水	10 ~ 30	3.0 ~ 5.0	8 000 ~ 10 000	—	30 ~ 50
成品压滤废水	20 ~ 80	6.0 ~ 7.0	1 000 ~ 1 500	60 ~ 80	80 ~ 120
废气吸收水	3 ~ 6	2.0 ~ 3.0	1 000 ~ 1 500	—	60 ~ 80
生活污水	50 ~ 114	7.0 ~ 8.0	200 ~ 300	—	100 ~ 150
综合废水	100 ~ 300	6 ~ 7	900 ~ 1 500	100 ~ 150	500 ~ 800

废水经过企业污水处理站处理后统一接入园区污水处理厂,接管标准: $\text{COD} \leq 500 \text{ mg/L}$ 、 $\text{SS} \leq 200 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N} \leq 30 \text{ mg/L}$ 、 $\text{TP} \leq 3 \text{ mg/L}$ 。

3 处理工艺选择

回收溶剂分层水中含有的低沸点有机氮类污染物,通过碱解吹脱的方式去除;而中间体洗涤废水中含有表面活性剂,在后续预处理及生化曝气工段会产生大量泡沫,影响现场操作,同时影响曝气池充氧,降低生化处理效果,综合考虑采用混凝沉淀及微电解-芬顿氧化的方式给予脱除,同时降低废水

COD,提高废水的可生化性。UASB + A/O 是目前应用较为广泛的生化处理工艺,厌氧处理可大幅降低综合废水 COD,去除难降解有机物,提高出水 B/C 值;A/O 工艺将缺氧段和好氧段串联在一起,在缺氧段异养菌将碳水化合物及可溶性有机物水解为有机酸,使大分子有机物分解为小分子有机物,不溶性的有机物转化成可溶性有机物,当这些经缺氧水解的产物进入好氧池进行好氧处理时,可提高废水的可生化性,提高氧化效率。

废水处理工艺流程见图 1。

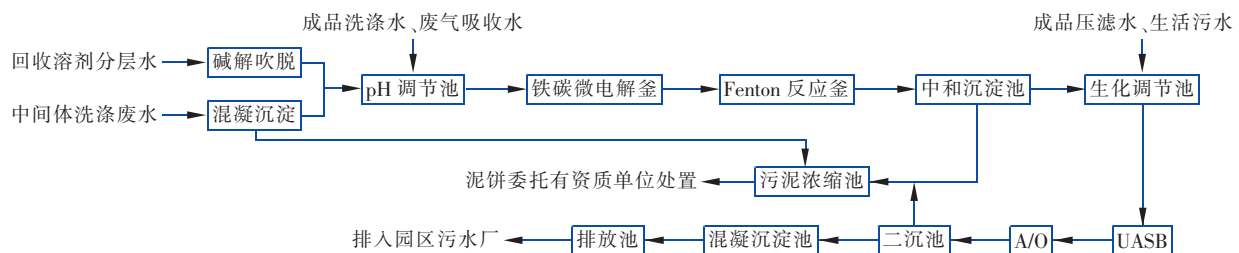


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

4 主要构筑物及设计参数

① 混凝沉淀一体化设备 1

中间体洗涤废水含有表面活性剂,通过加碱调节废水 pH 值至适合混凝沉淀的范围内,选用工业

级聚合氯化铝(PAC)固体配制成质量分数为10%的液体作为混凝剂,投加量为250 mg/L,通过混凝剂的水解、吸附等作用,污染物絮凝为大的颗粒物进行沉淀分离。

混凝沉淀一体化设备采用钢筋混凝土结构,内衬FRP防腐,工艺尺寸为3.5 m×2.85 m×4.2 m。其中,反应区包括pH调节区、药剂投加区及反应区,高度为1.5 m。设搅拌设施3套、药剂投加装置3套、pH控制器1套。碱投加量受pH控制,由pH控制器自动实现。经过混凝反应的废水进入斜板沉淀区,在重力作用下进行固液分离,上清液进入下一处理工序,沉淀的泥渣进入污泥池进一步处理。

② 碱解吹脱釜

碱解吹脱釜设计尺寸为2.88 m×4.0 m,容积约为20 m³,设搅拌设施1套,药剂投加装置1套,pH控制器1套,内置布气管道,通入热蒸汽吹脱。碱投加由pH控制器自动实现。

③ pH调节池

中间体洗涤废水的混凝沉淀出水、碱解吹脱出水、成品洗涤废水及废气吸收水等高浓度废水,通过投加硫酸调节废水pH值为3~4。pH调节池采用钢筋混凝土结构,内衬FRP防腐,分两格,工艺尺寸为10 m×12 m×3.5 m,有效停留时间为36 h。设PP材质穿孔曝气装置1套、药剂投加装置1套、pH控制器1套。硫酸投加由pH控制器自动实现。

④ 微电解反应釜

微电解反应釜4台,设计尺寸为D1.8 m×2.5 m,容积约为5 m³,HRT为2 h,铸铁粉(含10%~20%碳)投加量控制在0.2~0.5 g/L。

⑤ Fenton氧化塔

利用微电解反应产生的Fe²⁺作为催化剂,无需外加催化剂,投加质量分数为30%的H₂O₂,投加量为5~20 mL/L。H₂O₂在Fe²⁺的催化作用下生成具有高反应活性的·OH,·OH可与废水中大多数有机物作用而使其降解,同时Fe²⁺被氧化成Fe³⁺,有利于后续的混凝沉淀。Fenton氧化塔采用钢筋混凝土结构,内衬FRP防腐,工艺尺寸为D2.5 m×4.2 m,有效停留时间为2 h。设PP材质穿孔曝气管1套、药剂投加装置1套。

⑥ 混凝沉淀一体化设备2

选用质量分数为30%的NaOH水溶液将pH值调至8~9,同时投加质量分数为0.1%的PAM水溶

液,投加量为2 mg/L。混凝沉淀一体化设备采用钢筋混凝土结构,内衬FRP防腐,工艺尺寸为3.5 m×4.85 m×4.2 m。其中,反应区包括pH调节区、药剂投加区及反应区,高度为1.5 m。设搅拌设施3套、药剂投加装置2套、pH控制器1套,碱投加由pH控制器自动实现。沉淀区采用斜板沉淀,中和沉淀产生的铁泥在重力作用下进行固液分离,上清液进入下一处理工序,沉淀的泥渣进入污泥池进一步处理。

⑦ 生化调节池

生化调节池主要用于收集混凝沉淀一体化设备2出水、成品压滤水及生活污水,起到均化作用,防止水质和水量波动对后续生化处理工艺产生冲击。调节池为钢筋混凝土结构,内衬FRP,工艺尺寸为18.36 m×17 m×4.5 m。设提升泵2台,1用1备,设液位控制器1套,通过液位控制器控制提升泵,高位启动,低位停止,超低位报警。设水力搅拌系统1套,用于废水的均质均量。

⑧ UASB

生化调节池废水进入UASB,在厌氧菌的作用下,废水中的大部分有机物发生厌氧反应,生成甲烷和二氧化碳。UASB采用钢筋混凝土结构,内部环氧树脂防腐。UASB池体尺寸为25 m×12 m×10.5 m,有效容积为2 700 m³。

⑨ A/O池

A/O池为钢筋混凝土结构,工艺尺寸为25 m×20 m×5.5 m,采用钢筋混凝土结构。其中A池有效容积为560 m³,其溶解氧维持在0.5 mg/L。曝气池有效容积为1 685 m³,MLSS为2 500~4 000 mg/L,溶解氧控制在2~4 mg/L。设混合液回流泵4台,2用2备;设潜水推流器2台;设DO在线监测仪2台。

⑩ 二沉池

经好氧曝气池处理后的废水进入二沉池进行固液分离,上清液自流进入混凝沉淀池,部分污泥回流到好氧曝气池,剩余污泥进入污泥池处理。采用辐流式沉淀池,钢筋混凝土结构,工艺尺寸为D10 m×4.5 m。设中心传动式刮泥机1台;设污泥回流泵2台,1用1备。

⑪ 混凝沉淀池

为保证出水稳定达标,防止废水处理波动,在二沉池后增设混凝沉淀池作为把关措施。采用辐流式

沉淀池,钢筋混凝土结构,工艺尺寸为 $D10\text{ m}\times4.5\text{ m}$,依池而建3格混凝反应器,设中心传动式刮泥机1台;设污泥泵2台,1用1备;设搅拌机设施3套。

⑫ 污泥浓缩池

污泥浓缩池有效容积为 170 m^3 ,分两格,污泥由泵送入板框压滤机脱水,过滤面积为 150 m^2 ,PAM投加量为干泥的 $0.1\%\sim0.2\%$ 。

5 工程调试

5.1 进水方式

采用渐次进水的方式,接种污泥后添加营养液,闷曝至处理效果稳定后,逐渐增加实际废水量进行驯化。每隔一定驯化时间至出水水质稳定后,增加工业废水进水量再驯化培养,直至达到设计进水量。

5.2 污泥驯化

系统启动时采用市政污水处理厂脱水污泥作为厌氧的接种污泥,种泥投加量按有效池容的 $20\%\sim30\%$ 估算,驯化期间投加葡萄糖及面粉作为生化系统营养源,好氧系统采用厌氧出水挟带的污泥闷曝接种。系统接种过程历时3周左右,完成接种过程后即进入了系统生物驯化与调试过程。由于厌氧系统污泥驯化过程较长,且废水本身的特性使得负荷提升过程也极为缓慢,系统生物驯化与调试过程进行了6个月,于2016年10月底进入稳定运行阶段。废水处理系统调试及稳定运行过程中,对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP、pH、LAS、SS、SV的测定均采用国标方法。

5.3 调试中存在的主要问题

① 在污泥驯化阶段必须保证合适的C:N:P比例以保障微生物的生存环境。调试初期,一般投加葡萄糖、面粉、尿素、磷等来提高废水的可生化性,待系统稳定后,以渐次进水的方式将碳源逐步由废水替代,以驯化微生物对废水的耐受性。

② 由于综合废水中含有表面活性剂,容易在曝气段引发大量泡沫,在池体上方加装喷头,可对泡沫进行有效的去除。

③ 厂区所在位置昼夜温差较大,冬天寒冷,有必要对泵区以及生化系统进行保温,泵区设置保温房,生化调节池、UASB、A/O池体上方均设置阳光棚密闭设施,同时生化调节池内置蒸汽管道直接加热。

6 工程处理效果

在调试结束后,于当年11月通过地方环保局验收。在验收后(11月23日—28日)对整个生化系统的进、出水水质和二沉出水的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TP进行

连续监测,并与调试结束前连续9天(10月21日—29日)进、出水水质进行比较(见图2)。

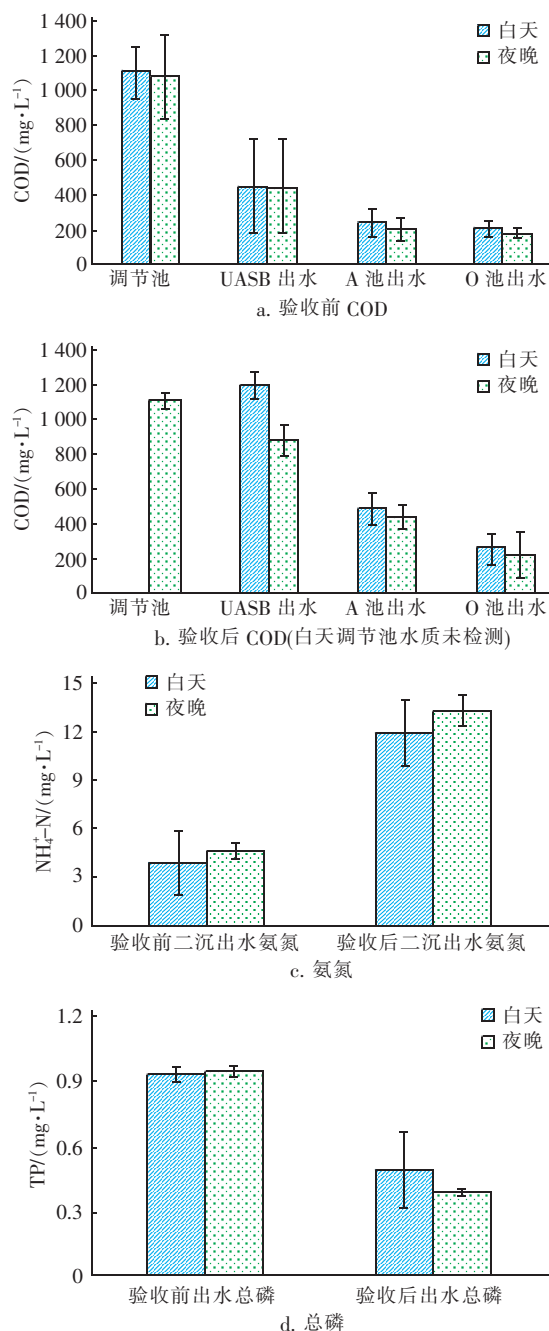


图2 验收前、后水质情况对比

Fig. 2 Wastewater quality before and after acceptance

从图2可以看出,冬季(11月底)在有加热的情况下,验收后废水经UASB处理后,出水COD较进水无显著变化,出水COD为 $(1198\pm75)\text{ mg/L}$,效果较验收前出水COD $(436\pm270)\text{ mg/L}$ 有所变差,主要是因为验收前(10月21日—29日)水中存在优质碳源(葡萄糖)。验收前A/O工段出水COD分

别为 (233 ± 79) mg/L、 (200 ± 46) mg/L,验收后 A/O 工段出水 COD 分别为 (488 ± 93) mg/L、 (260 ± 88) mg/L,相比而言验收后处理效果略有降低。在验收前白天和夜晚 UASB 对 COD 的去除无显著变化,而在验收后夜晚 COD 的值显著低于白天,这与企业的生产阶段性有关。经过整个生化系统处理后,O 池出水和验收前无显著差异,进一步表明生化体系对污染物浓度具有较好的适应范围。验收后白天的二沉出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 为 (11.95 ± 2.08) mg/L,较验收前 (3.90 ± 2.00) mg/L 有所变差,白天生化体系对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除效果略高于夜晚,但无显著的差异,与整个生化体系均采取了保温和加热措施有关;验收后白天二沉出水 TP 为 (0.50 ± 0.18) mg/L,低于验收前二沉出水 TP (0.93 ± 0.03) mg/L,且白天和夜晚的出水 TP 均无显著差异,因 TP 主要通过混凝沉淀去除。所有出水指标都达到了园区工业污水厂的接管标准。

由图 2 可以看出,氨氮和总磷基本不会超过接管标准,在后续监测中基本不需监测出水氨氮和总磷。生化出水 COD 在验收后一周内最高可达 334 mg/L,存在超标的风险。持续监测数据显示,该处理工程对 COD、阴离子表面活性剂、SS 的平均总去除率分别达到了 91%、93.7% 和 97.5%。

各处理单元设计参数及处理效率见表 3。

表 3 各处理单元设计参数及处理效率

Tab. 3 Design parameters and pollutant treatment efficiency of each treatment unit

项 目	池容/ m^3	停留时 间/h	COD 去 除率/%	LAS 去除 率/%	SS 去除 率/%
碱解吹脱	20	4	60	—	—
混凝沉淀	40	—	45	47	70
pH 调节池	420	26	—	—	—
铁碳微电解 - 芬顿 氧化 - 中和沉淀	110	5	35	51	60
生化调节池	1 405	42	—	—	—
UASB	3 150	108	40	20	—
水解酸化 - 好氧	2 750	89.8	60	50	—
二沉池	354	—	10	—	60
混凝沉淀池	354	—	20	60	80

该工程总投资为 1 000 万元,于 2016 年 4 月开始进行调试,11 月通过地方环保局验收。工程稳定运行后处理费用为 9.8 元/ m^3 。

7 结论

某颜料生产企业按照分类收集、分质处理的原

则,前端采用混凝沉淀、碱解吹脱、铁碳微电解 - 芬顿氧化等物化预处理措施,预处理出水与生活污水、成品压滤水均质后通过 UASB + A/O + 混凝沉淀的生化措施处理。运行实践表明:该工艺完全适用于二噁嗪类高档有机颜料废水的处理。该工程在调试完成后,生化出水 COD 稳定在 500 mg/L 以下。整个工艺出水氨氮稳定低于 20 mg/L,总磷稳定低于 1.5 mg/L,满足园区污水处理厂接管标准。该工程运行费用为 9.8 元/ m^3 ,企业可以承受。

参考文献:

- [1] 杨新宇,童娜,李秀平,等. 染料废水处理工程实践[J]. 工业水处理,2007,27(8):82-84.
Yang Xinyu, Tong Na, Li Xiuping, et al. Practice of the project on dye wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(8): 82-84 (in Chinese).
- [2] 房健,王三反,潘亮,等. 微电解 - 混凝工艺预处理颜料生产废水的研究[J]. 水处理技术,2011,37(9):105-108.
Fang Jian, Wang Sanfan, Pan Liang, et al. Experimental study on pretreatment of dyestuff wastewater with Fe-C micro-electrolysis-coagulation process[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(9): 105-108 (in Chinese).
- [3] 彭若梦,徐华. 生化处理工艺在颜料废水处理中的工程应用[J]. 给水排水,2003,29(5):44-45.
Peng Ruomeng, Xu Hua. Engineering application of biochemical treatment process in pigment wastewater treatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2003, 29(5): 44-45 (in Chinese).



作者简介:杨峰(1986-),男,江苏盐城人,硕士,工程师,主要研究方向为水处理技术与工程应用。

E-mail: yangfeng19860@126.com

收稿日期:2017-08-25