

Fenton/气浮/水解/曝气工艺处理精细化工废水

蒋立先¹, 肖少丹², 王济来³, 操时荣³

(1. 杭州职业技术学院 临江学院, 浙江 杭州 310018; 2. 杭州萧山区环境保护局, 浙江 杭州 311203; 3. 杭州上方环保科技有限公司, 浙江 杭州 310015)

摘要: 采用化学沉淀法预处理部分含重金属废水,以 Fenton 氧化/混凝气浮/水解酸化/好氧曝气为核心工艺处理精细化工废水。该废水含有 COD、氨氮、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等特征污染因子,处理水量为 $100 \text{ m}^3/\text{d}$ 。介绍了该废水处理工程的工艺流程、主要设计参数及设备配置。实际运行结果表明,该工艺对该废水具有良好的去除效果,系统对 COD 的去除率 $>94\%$ 、对 TP 的去除率 $>90\%$ 、对总铜的去除率 $>99\%$ 、对总镍的去除率 $>80\%$,出水水质完全满足当地污水处理厂的纳管标准,可为同类废水处理工程的设计和运行提供借鉴。

关键词: 精细化工废水; Fenton 氧化; 水解酸化; 好氧曝气

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)08-0099-04

Fenton/Air Floatation/Hydrolysis Acidification/Aeration Process for Treatment of Fine Chemical Wastewater

JIANG Li-xian¹, XIAO Shao-dan², WANG Ji-lai³, CAO Shi-rong³

(1. College of Linjiang, Hangzhou Vocational and Technical College, Hangzhou 310018, China;
2. Hangzhou Xiaoshan District Environmental Protection Bureau, Hangzhou 311203, China;
3. Hangzhou Shangfang Environmental Protection Technology Co. Ltd., Hangzhou 310015, China)

Abstract: Chemical precipitation was used to pretreat part of the wastewater containing heavy metals, and then the combined process of Fenton oxidation, coagulation floatation, hydrolysis acidification and aeration was applied to treat fine chemical wastewater. The treatment capacity of wastewater contains COD, ammonia nitrogen, Cu^{2+} , Ni^{2+} , and etc. is $100 \text{ m}^3/\text{d}$. The technological process, design parameters of main structures as well as equipment configuration of the project were introduced. The system showed good treatment effect, and the removal rates of COD, total phosphorus, total copper, and total nickel were higher than 94%, 90%, 99%, and 80%, respectively. The final effluent could meet the influent requirements of local municipal sewage plant. The project could provide reference for design and operation of similar projects.

Key words: fine chemical wastewater; Fenton oxidation; hydrolysis acidification; aeration

1 概述

橡胶助剂行业是我国橡胶工业和精细化工的重要组成部分。橡胶助剂生产废水含有苯、杂环化合物及大量的无机盐和有机硫等, COD 高, 处理难度大^[1-3], 而橡胶粘合技术是橡胶助剂特殊用途的主要大类之一, 废水若不经处理直接排放将严重危害

环境, 因此必须建设相应的废水处理设施。

浙江省某化工有限公司主要研制、开发、生产、销售硫酸钴、硫酸镍等稀有金属化工产品。公司近年开发了成熟的橡胶-耐磨钴盐粘合增进剂系列产品, 产量为 $2\,400 \text{ t/a}$ 。该公司的生产废水主要为生产废水、公辅工程产生的废水。其中生产废水主要

包括一期的癸酸钴、硼酰化钴、固体环烷酸钴、硬脂酸钴生产废水和二期的硫酸钴、氢氧化钴生产废水。

本工程废水中主要含有难降解且浓度较高的有机污染物(苯系物)、重金属离子和有机磷等污染物。该类物质对生化处理微生物有较强的抑制作用,需要采用一定的预处理手段,如物理法(化学沉淀法)、物理化学方法(铁碳微电解法或芬顿氧化法)来提高废水的可生化性^[4~6]。

废水中的 Cu^{2+} 一般采用投加 NaOH 或 Na_2S 与其发生反应去除,但投加 Na_2S 难免会因使用不当或少量跑冒滴漏等产生硫化氢,由于硫化氢臭味阈值很低,少量硫化氢即产生明显的臭味,对周围影响较大,在实际工程上使用有一定风险,而投加 NaOH 去除 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 辅之以重金属离子捕获剂则在

工程上较为安全和常见^[7]。

二期生产废水中含高浓度的重金属离子,生产废水中含有苯系物及油类,属于难降解有机物,需要进行 Fenton 氧化预处理;同时通过芬顿法破坏有机磷的官能团,使其形成无机磷,再通过投加沉淀剂,使其形成沉淀去除;然后通过水解酸化将大分子降解为小分子,进一步提高废水的可生化性;最后进行好氧曝气去除大量的有机物而达标排放。

因此,本工程采用物理方法去除废水中的金属离子,调整废水的 pH 值,然后进行芬顿反应,通过将有机磷转化为无机磷,再使磷与金属离子形成沉淀,实现对磷的去除,然后与一期废水一起进行生化处理,利用微生物吸收利用一部分磷,保证出水 TP 达到排放标准。废水处理工艺流程见图 1。

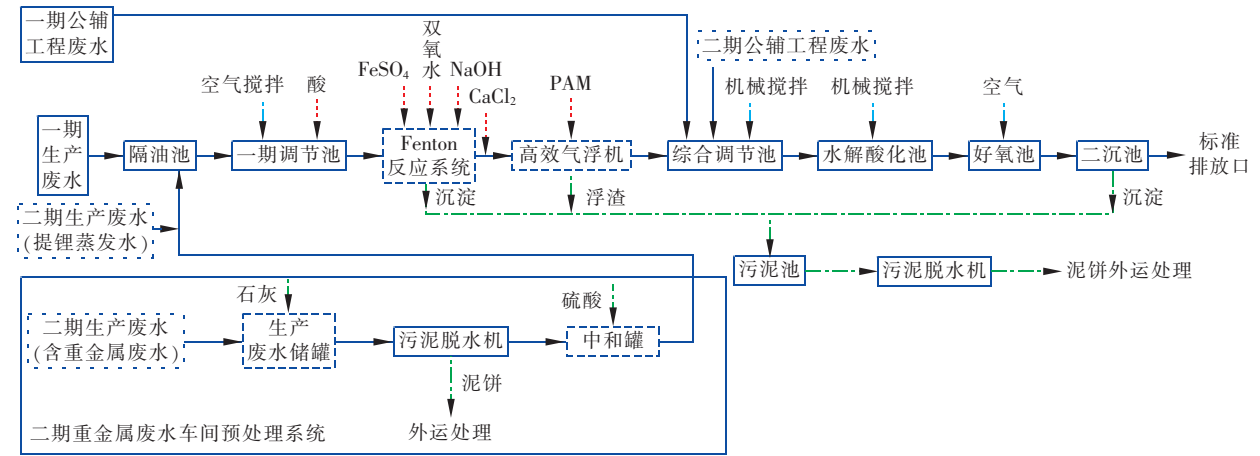


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

2 设计进水量、水质及排放标准

该厂正常生产时,一期最大废水排放量为 $23 \text{ m}^3/\text{d}$,其中生产废水和公辅工程废水分别为 $5 \text{ m}^3/\text{d}$ 和 $18 \text{ m}^3/\text{d}$;二期最大废水排放量为 $56.67 \text{ m}^3/\text{d}$,其中生产废水和公辅工程废水分别为 $40 \text{ m}^3/\text{d}$ 和 $16.67 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

由于今后该公司发展需要以及实测数据未必能完全代表废水治理工程将要处理的废水的实际工况,需考虑部分设计余量,故一期设计处理能力为 $30 \text{ m}^3/\text{d}$ 、二期设计处理能力为 $70 \text{ m}^3/\text{d}$,总处理规模为 $100 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

废水水量、水质见表 1。

表 1 设计进水水质、水量

Tab. 1 Design influent quality and quantity

项 目	水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总铜/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总镍/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
一期生产废水	5	$\leq 5\,000$	—	—	—	—	< 7
一期公辅工程废水	25	≤ 400	≤ 30	—	—	—	$6 \sim 9$
二期生产废水	40	$\leq 6\,000$	—	≤ 296	≤ 5	≤ 135	$8 \sim 9$
二期公辅工程废水	30	≤ 400	≤ 30	—	—	—	$6 \sim 9$

废水经过处理后纳入市政污水管网,按当地环保部门要求,出水水质需达到《污水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010) B 标准,即 pH 值为 6~9、COD \leq 300 mg/L、氨氮 \leq 35 mg/L、总磷 \leq 8 mg/L、总铜 \leq 2.0 mg/L、总镍 \leq 1.0 mg/L。

3 主要构筑物及设计参数

① 地下组合调节池

地下钢混结构,有效水深为 2.7 m,有效池容为 120 m³,两期合用,用作不同种类废水隔油池、生产废水调节池以及综合调节池。

设备配置:生产废水调节池配提升泵 2 台(1 用 1 备),耐酸自吸泵,流量为 10 m³/h,扬程为 100 kPa,功率为 1.1 kW;综合调节池提升泵 2 台(1 用 1 备),流量为 10 m³/h,扬程为 100 kPa,功率为 0.75 kW;液位计 3 台,量程为 0~6 m,增强聚丙烯材质;调节池设搅拌风机 1 台,铸铁材质, $Q=1.12$ m³/min, $N=0.75$ kW;隔油装置 1 套,聚丙烯材质;调节池均质搅拌装置 3 套,UPVC 材质;综合调节池设潜水搅拌机 1 台,功率为 0.85 kW,碳钢材质。

② Fenton 反应系统

半地下钢混防腐结构(五油四布玻璃钢防腐),池体尺寸:6.0 m \times 3.0 m \times 6.0 m。设备配置:反应池搅拌装置 4 套;导流筒 1 套, $\varnothing 200$ mm \times 1 500 mm,聚丙烯防腐材质;挡泥板 1 套,PP 材质;溶、加药系统 5 套(含加药泵、搅拌装置、加药罐等),分别用于配制投加酸、碱、PAM、FeSO₄、双氧水。

③ 高效气浮装置(二期)

钢制防腐材质,含溶气罐、空压机、刮泥机、水泵、释放器及控制系统。

④ 生化组合池

半地下式钢混结构,池体尺寸为 14.5 m \times 5.6 m \times 5.0 m。设备配置:高效组合生物填料 155 m³,聚丙烯材质;软硬填料支架 2 套;潜水搅拌机 2 台;好氧池微孔曝气管 20 套,含曝气主管、支管、支架、固定装置等;污泥回流装置 2 台,流量为 10 m³/h,材质为 UPVC;二沉池配水、出水装置各 1 套,碳钢防腐材质;生化供气风机 2 台, $Q=3.77$ m³/min, $N=5.5$ kW。其中,MLSS 为 3 000 mg/L,污泥负荷为 0.33 kgCOD/(kgMLSS \cdot d),二沉池负荷为 0.35 m³/(m² \cdot h)。

4 运行效果

该工程调试期间各工艺处理单元运行正常。

2017 年 4 月—5 月各主要处理单元平均出水水质如表 2 所示(生产废水中氨氮值超标,故不做讨论)。一期和二期生产废水的预处理系统对 COD 的去除率 $>30\%$,生化处理单元对 COD 的去除率 $>90\%$,一期生产废水经 Fenton 及气浮处理后对总磷的去除率 $>85\%$,二期生产废水的预处理系统对重金属的去除率 $>80\%$,最后处理单元的出水完全满足当地污水处理厂的纳管要求。

表 2 主要处理单元的平均出水水质

Tab. 2 Average effluent quality of main treatment units

		mg \cdot L ⁻¹			
项 目		COD	TP	总铜	总镍
一期废水 预处理系统	进水	4 630	92.0	—	—
	出水	3 148	12.0	—	—
二期废水车间 预处理系统	进水	5 770	135.0	296.0	5.1
	出水	4 039	122.0	2.0	0.9
综合废水调节池 (一期、二期预处理水 加两期公辅工程废水)	进水	1 432	6.0	2.0	≤ 1.0
	出水	1 432	6.0	2.0	≤ 1.0
生化处理系统	进水	1 432	6.0	2.0	≤ 1.0
	出水	114	1.8	—	≤ 1.0
排放要求		≤ 300	≤ 8	≤ 2.0	≤ 1.0

5 运行成本

该工程运行费用主要分为动力费(电费)、人工费、药剂费。废水处理部分正常运行负荷为 220 kW \cdot h/d,测算为 4.0 kW \cdot h/m³,电价按 0.8 元/(kW \cdot h)计,动力费为 3.2 元/m³。设专业管理维护人员 1 名,工资为 2 500 元/(人 \cdot 月),人工费为 0.8 元/m³。该工程所用药剂主要为稀硫酸、片碱、PAC、PAM、FeSO₄、H₂O₂。根据经验数据,一期药剂费约 1.5 元/m³。综上所述,正常运行总费用为 5.5 元/m³。

6 结论

工程实践证明,采用 Fenton 氧化/混凝气浮/水解酸化/好氧曝气组合工艺处理精细化工废水,部分废水采用化学沉淀法进行预处理,系统运行稳定,各项出水指标均达到当地污水厂的纳管标准。本工程的成功运行可为同类废水处理工程的设计和运行提供借鉴并具有一定的推广价值。

参考文献:

- [1] 肖军. 我国橡胶助剂三废治理述评[J]. 化学工业, 2011,29(6):38-41,46.
Xiao Jun. Rubber additives "three wastes" treatment in

- China[J]. Chemical Industry, 2011, 29(6): 38-41, 46 (in Chinese).
- [2] 谭玲, 王东田, 魏杰. 混凝/电化学/生化/混凝工艺处理精细化工废水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(19): 57-60.
- Tan Ling, Wang Dongtian, Wei Jie. Coagulation/electrochemical/biochemical/coagulation process for treatment of fine chemical industry wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(19): 57-60 (in Chinese).
- [3] 叶杰旭, 遇光禄, 何志桥, 等. 臭氧-水解酸化-厌氧-两级A/O工艺处理化工废水[J]. 中国给水排水, 2014, 30(16): 113-116.
- Ye Jiexu, Yu Guanglu, He Zhiqiao, *et al.* Treatment of chemical wastewater by ozone oxidation/hydrolysis acidification/anaerobic/two-stage A/O process[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(16): 113-116 (in Chinese).
- [4] 范鹏宇, 于鲁冀, 柏义生, 等. 高浓度有机化工废水处理工程改进及分析[J]. 中国给水排水, 2014, 30(22): 141-145.
- Fan Pengyu, Yu Lujie, Bo Yisheng, *et al.* Improvement and analysis of high concentration of organic chemical wastewater treatment engineering[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(22): 141-145 (in Chinese).
- [5] 李立春, 张国亮, 许丹宇, 等. Fenton/MBR/臭氧组合工艺处理丁苯橡胶废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(2): 87-89, 95.
- Li Lichun, Zhang Guoliang, Xu Danyu, *et al.* Application of Fenton/MBR/ozonation process to treatment of styrene butadiene rubber production wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(2): 87-89, 95 (in Chinese).
- [6] 崔庆兰, 王开春, 郭涛, 等. 气浮-内循环微电解-Fenton-水解-A²/O工艺处理精细化工废水[J]. 环境科技, 2017, 30(2): 36-39.
- Cui Qinglan, Wang Kaichun, Guo Tao, *et al.* Air flotation - internal circulation micro electrolysis - Fenton reagent hydrolysis acidification - A²O process for fine chemical wastewater treatment[J]. Environment Science and Technology, 2017, 30(2): 36-39 (in Chinese).
- [7] 刘志勤, 陈锋. 高分子重金属螯合剂PATD的制备及其去除Cu²⁺、Ni²⁺性能[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4724-4730.
- Liu Zhiqin, Chen Feng. Preparation of polymeric heavy metal chelator PATD and its performance for Cu²⁺ and Ni²⁺ removal[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(10): 4724-4730 (in Chinese).



作者简介: 蒋立先(1988-), 男, 安徽安庆人, 硕士, 助教, 主要研究方向为水污染控制及环境催化技术。

E-mail: chayedan110@sina.com

收稿日期: 2017-09-08

借自然之力, 护绿水青山