

# Fenton/生化组合工艺降解农药中间体废水苯系物

涂保华<sup>1</sup>, 黄鑫<sup>1</sup>, 张晟<sup>1</sup>, 夏前程<sup>2</sup>

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213000; 2. 南京工业大学 化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 某农药中间体生产企业废水甲苯、二甲苯、挥发酚、苯胺类苯系有机污染物浓度较高,采用铁碳微电解/Fenton 氧化/混凝沉淀/UASB 反应器/AO 组合工艺进行处理。运行结果表明,Fe<sup>2+</sup> 利用率高,稳定运行阶段出水甲苯<0.1 mg/L、二甲苯<0.4 mg/L、苯胺类<0.5 mg/L、挥发酚<0.5 mg/L,去除率分别大于99.9%、96.0%、79.0%、99.8%,出水水质稳定达到化工园区污水厂接管标准。该组合工艺能有效适应农药中间体生产废水水质不稳定的特点,其中铁碳微电解反应器采用一体式复合填料流化床工艺,有效缓解了铁碳填料易板结问题。

**关键词:** 农药中间体废水; 苯系物; 铁碳微电解; Fenton; UASB

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)20-0096-05

## Degradation of Benzene Series in Pesticide Intermediates Wastewater by Fenton Oxidation/Biochemical Process

TU Bao-hua<sup>1</sup>, HUANG Xin<sup>1</sup>, ZHANG Sheng<sup>1</sup>, XIA Qian-cheng<sup>2</sup>

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** A combined process of Fe/C microelectrolysis, Fenton oxidation, coagulation, UASB reactor, and AO is adopted to treat high concentration of monoaromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, volatile phenol, and aniline in the production of pesticide intermediate. The effluent toluene, xylene, aniline and volatile phenol were less than 0.1 mg/L, 0.4 mg/L, 0.5 mg/L, and 0.5 mg/L respectively during the stable operation stage, and the removal rates of these pollutants were greater than 99.9%, 96.0%, 79.0%, and 99.8%, respectively, which met the takeover standard of the wastewater treatment plant in the local chemical park. Additionally, this oxidation/biochemical process can be effectively adapted to the characteristics of unstable quality of pesticide intermediate wastewater. The Fe/C microelectrolysis reactor adopts an integrated composite filler fluidized bed process, which effectively alleviates the problems of iron and carbon filler packing.

**Key words:** pesticide intermediate wastewater; benzene series; Fe/C microelectrolysis; Fenton; UASB

### 1 工程概况

江苏省某农药中间体生产企业主要产品为三嗪

聚羧酸、吡啶解草酯、炔草酯等,以苯胺类化合物为主要原料,以甲苯、二甲苯为反应溶剂,经偶氮化、重

氮化反应后制得成品,废水来源包括工艺生产废水、废气吸收塔尾气吸收废水、检验化验废水、设备及地面冲洗废水,厂区总废水量为  $147.2 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

厂区废水水质差别较大,可分为高浓度甲苯、二甲苯废水及其他废水,高浓度甲苯、二甲苯废水于生产车间内进行分层预处理后进入集水池,其他废水直接进入集水池。集水池废水成分复杂,除溶剂甲

苯、二甲苯外,添加剂或副反应生成物挥发酚、苯胺类污染物浓度同样偏高,本次工程设计出水水质目标为化工园区污水处理厂接管标准,对上述有机化合物浓度限值要求较高,而对于 COD、SS、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、TP 等常规污染指标浓度限值要求偏低,因此本次工程设计难点在于对甲苯、二甲苯等苯系有机污染物的高效降解。废水水质与接管标准见表 1。

表 1 集水池废水水质及接管标准

Tab. 1 Collection basin wastewater quality and take over standards

项 目	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3 - \text{N}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	甲苯/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	二甲苯/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯胺类/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	挥发酚/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH 值
集水池	7 267	414	25	0.75	100	10.2	80	252	3~4
接管标准	1 000	600	40	1	0.1	0.4	0.5	0.5	5~8

## 2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。工艺设计主体思路是将氧化预处理与生化深度处理工艺相结合。预处理阶段苯系污染物将被大量降解,降低废水生物毒性,有利于后续生化处理阶段进一步降解 COD。工艺设

计目标是在保证废水处理效果的基础上节约处理成本。该工艺设计对于  $\text{Fe}^{2+}$  浓度把控尤为重要,适宜浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  有利于 Fenton 反应<sup>[1]</sup>、UASB 厌氧反应<sup>[2,3]</sup>、AO 生物反应<sup>[4]</sup> 的高效进行,可有效提高废水处理效率。

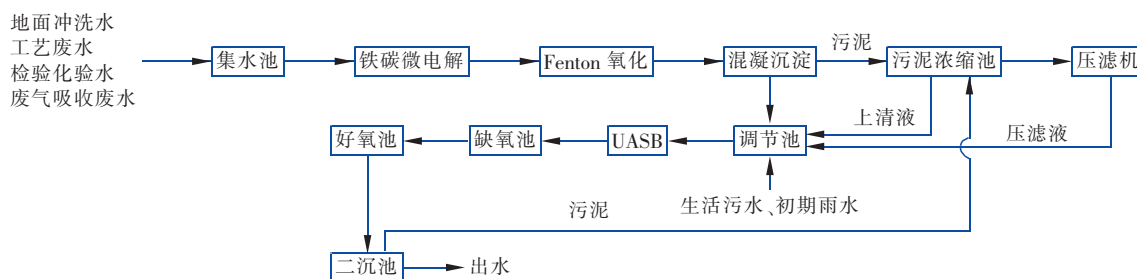


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

## 3 主要构筑物及设计参数

### 3.1 铁碳微电解反应器

铁碳微电解对同行业废水中苯系物的总去除率可达 93.7%, 可将废水 B/C 值提高到 0.35<sup>[5]</sup>。该技术应用的关键在于:①选取适当的反应 pH、废水停留时间及其他反应条件来控制反应速率,在保证处理效果的基础上减小填料消耗,降低处理成本;②解决铁碳微电解填料易板结、钝化问题<sup>[6~8]</sup>。因此,本次工程微电解单元采用三相流化床工艺,主体构筑物为三相流化床及其附带的回流塔,通过控制回流液流速在 0.3 m/s 以上来保证填料处于流化态。废水经集水池均质、均量化处理,调节 pH 值至 2.5~3.0,泵入三相流化床,通过布水器均匀布水,设置环形布气管道,保持废水 DO 值在 0.3 mg/L 左右,通过周期性曝气来防止填料结块、钝化。采用一

体式复合填料,对解决传统填料板结问题有一定帮助,另一方面又避免了常规微电解流化床铁与碳相分离而引起的电子传递困难缺陷。反应器设计尺寸为  $\varnothing 2.6 \text{ m} \times 4.0 \text{ m}$ ,复合填料直径为 0.5~3 mm,投加量为流化床主体部分 1/3,提升泵流量为  $20 \text{ m}^3/\text{h}$ ,钢结构,三布五油环氧树脂防腐,停留时间为 3.2 h。设流量计 1 套、自动加药系统 1 套。

### 3.2 Fenton 氧化池

Fenton 氧化工艺可进一步氧化降解苯系物<sup>[9,10]</sup>。前期试剂投加量大及后期铁泥处理成本高是现阶段制约 Fenton 氧化工程应用的主要因素<sup>[11]</sup>,对于上述问题的理论研究较为深入,或通过改变催化剂的种类,采用非均相 Fenton 氧化体系来提高  $\text{Fe}^{2+}$  利用率<sup>[12]</sup>,或通过后期铁泥的回收利用来降低铁泥的产生及后期处置成本<sup>[13]</sup>。但实际工程中,由

于缺乏配套的商业运作,难以具体实施。本次工程仍采用传统 Fenton 氧化工艺,与前置铁碳微电解相结合,高效利用  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[14]</sup>,减少亚铁盐投加量,节约药剂成本;亦可减少铁泥产生量,减少处置成本。Fenton 氧化池设计尺寸( $L \times W \times H$ ) = 4.6 m × 1.9 m × 4 m,有效水深为 3.7 m,钢结构,三布五油环氧树脂防腐,停留时间为 2.5 h。设双氧水储槽 1 套、加药设备 1 套。

### 3.3 综合调节池

调节厌氧反应器进水的水质、水量。作为厌氧反应配水池,严格控制固体悬浮物浓度,过高的固体悬浮物浓度易造成后期 UASB 反应器运行过程中的堵塞和短流。生活污水及初期雨水同样进入该调节池,具有一定的稀释作用。控制废水的 pH 值在 7 ~ 8 左右,温度为 35 ~ 38 ℃,投加营养物质调配废水营养比例。调节池设计尺寸( $L \times W \times H$ ) = 12 m × 10 m × 4 m,有效水深为 3.7 m,钢混结构,三布五油环氧树脂防腐,停留时间为 59 h。

### 3.4 UASB 反应器

废水经氧化预处理后进入生化处理阶段,小分子易降解有机物在厌氧塔内被大幅去除。预处理阶段未降解的大分子、难降解污染物亦可于反应器内转化为小分子污染物、易降解有机污染物<sup>[15]</sup>。厌氧反应器在设计、运行过程中的关键环节在于:①反应器内保留有足够量的活性厌氧污泥;②废水与活性厌氧污泥接触良好。传统 UASB 反应器由于颗粒污泥或絮状污泥在反应器内的上升流速难以达到设计值而造成沉泥现象,影响污泥成长,不能保有足够量的污泥且不能保证废水与污泥的良好接触,易造成废水处理效果不佳。本工程对传统 UASB 反应器进行改良,增设回流泵,回流三相分离器前废水,在内循环反应区设置混合射流器,强化内循环,增强泥水混合传质效率。UASB 反应器设计尺寸为  $\varnothing 7$  m × 9 m,有效容积为 327 m<sup>3</sup>,有机负荷为 6 kgCOD/(m<sup>3</sup> · d),停留时间为 43.6 h,运行温度为 35 ~ 38 ℃,钢结构,内部防腐。设 2 台污泥循环泵, $Q = 1$  m<sup>3</sup>/h, $H = 200$  kPa, $N = 2.52$  kW。

### 3.5 A/O 池

因前期投加营养元素,导致废水氨氮增高,故增设缺氧池进行脱氮;对小分子、易降解有机物采用好氧处理。A/O 工艺具有曝气能耗小、污泥产率低、排泥量少、去除效果好、操作简单等优点。缺氧池设

计尺寸( $L \times W \times H$ ) = 12 m × 3 m × 4 m,停留时间为 17.8 h。好氧池设计尺寸( $L \times W \times H$ ) = 12 m × 12 m × 4 m,停留时间为 71 h,有机负荷为 1.0 kgCOD/(m<sup>3</sup> · d)。设混合液回流泵 2 台, $Q = 20$  m<sup>3</sup>/h, $H = 140$  kPa。微孔曝气器规格为  $\varnothing 215$  mm。

## 4 工艺调试及运行

### 4.1 铁碳微电解反应器及 Fenton 氧化池

铁碳微电解反应器按照设计参数启动。药剂投加量由前期小试结果确定。分别向废水中投加 0.5%、1%、3%、5%、7% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并与亚铁盐保持一定的比例,当出水 COD 值较低且 B/C 合适时,即为最佳药剂投加量, $\text{H}_2\text{O}_2$  的最佳投加量为 1%, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 5 : 1$ ,继续投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,B/C 增量较小,COD 去除率达到 58%,COD 约 3 052 mg/L,B/C > 0.3。铁碳微电解预处理后废水 pH 值有所升高,通过加药系统调节废水 pH 值维持在 3 ~ 4,以提高苯系物降解率。

### 4.2 UASB 的启动

UASB 反应器的启动是工程调试的关键,其实质是对菌种的驯化、选择和增殖的过程,以培养高效且具有良好沉降功能的颗粒化污泥为主要目标。接种厌氧活性污泥取自化工园区污水处理厂消化污泥,污泥浓度为 20 kgVSS/m<sup>3</sup>,接种污泥量约为 UASB 反应器有效容积的 30%。企业生产废水经铁碳微电解反应器、Fenton 氧化池处理后,具有生物毒性的有机物被大量降解,可生化性提高,进入调节池后混入生活污水,进一步提高可生化性。调节池出水 COD 为 2 350 mg/L,B/C 值为 0.32,可生化性良好,同时考虑到接种污泥为化工园区污水处理厂消化污泥,耐受性较好,废水经调节池调节营养元素,控制温度为 35 ~ 38 ℃,不进行稀释,直接进入 UASB 反应器进行菌种驯化;反应器负荷由 0.1 kgCOD/(m<sup>3</sup> · d) 开始,分多次逐步提高负荷,负荷增量为每次 20%,63 d 后反应器负荷提升至 6 kgCOD/(m<sup>3</sup> · d),达到设计负荷,污泥呈颗粒状<sup>[16]</sup>,pH 值维持在 6.8 ~ 7.2,VFA < 3 mmol/L,UASB 反应器启动成功,出水 COD < 940 mg/L。

### 4.3 A/O 池启动

A/O 池同步于 UASB 反应器启动。接种污泥取自园区污水处理厂浓缩污泥,投入厌氧池和好氧池,注入 UASB 反应器出水及工艺冷却水,调节废水 COD 为 500 mg/L 左右,pH 值维持在 7.0 左右,闷曝

活化1 d。投加营养元素维持系统中  $m_C : m_N : m_P = 100 : 5 : 1$ , 10 d后  $SV_{30} > 5\%$ , 系统运行情况良好, 32 d后  $SV_{30}$  稳定在  $18\% \sim 25\%$ , 有机负荷达到  $1.0 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 驯化成功。

#### 4.4 运行情况

该工程于2016年3月调试完成, 连续运行2年, 微电解反应器未出现填料板结、钝化问题, UASB反应器运行良好。分别于2017年3月、6月、9月、12月的15日对进、出水COD及主要有机污染物进行取样检测, 进、出水水质均能稳定达到化工园区污水处理厂接管标准, COD去除率  $> 96\%$ , 甲苯去除率  $> 99.9\%$ , 二甲苯去除率  $> 96\%$ , 苯胺类去除率  $> 79\%$ , 挥发酚去除率  $> 99.8\%$ , 对甲苯、二甲苯、苯胺类、挥发酚类苯系污染物去除率较高, 降解效果明显; 检测数据同时表明, 2017年3月15日及9月15日进水COD、甲苯、挥发酚污染物浓度超过设计负荷, 超出率分别为  $2.47\%$ 、 $9.36\%$ 、 $2.95\%$  及  $10.87\%$ 、 $9.62\%$ 、 $3.89\%$ , 3月及6月取样出水水质仍符合化工园区污水处理厂接管标准, 表明该废水处理工程设计工艺抗冲击负荷能力强, 能有效适应农药中间体生产废水水质不稳定的特点。检测数据见表2。

表2 检测数据

Tab.2 Monitoring data

检测日期	项目	COD	甲苯	二甲苯	苯胺类	挥发酚
2017-03-15	进水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	7 685.12	109.36	9.91	82.96	267.68
	出水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	269.31	0.07	0.36	0.37	0.31
	去除率/%	96.50	99.93	96.36	99.55	99.88
2017-06-15	进水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	6 734.33	93.67	7.22	79.38	254.76
	出水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	150.12	0.05	0.27	0.29	0.46
	去除率/%	97.77	99.95	96.26	99.63	99.82
2017-09-15	进水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	8 315.12	109.62	9.23	80.10	270.12
	出水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	301.98	0.07	0.32	0.41	0.41
	去除率/%	96.37	99.94	96.53	80.10	99.85
2017-12-15	进水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	6 812.87	100.61	7.39	75.78	230.76
	出水/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	200.39	0.08	0.28	0.43	0.27
	去除率/%	97.06	99.92	96.21	99.43	99.88

## 5 结论

① 采用铁碳微电解/Fenton氧化/混凝沉淀/UASB反应器/AO组合工艺能有效处理农药中间体生产废水, 对甲苯、二甲苯、苯胺类、挥发酚类苯系有机污染物去除率较高, 且该组合工艺抗冲击负荷能力较好, 能有效适应农药中间体生产废水水质不稳定的特点, 出水水质稳定达到化工园区污水处理厂接管标准。

② 铁碳微电解单元采用三相流化床工艺, 配合一体式复合填料, 两年内运行情况良好, 出水水质稳定, 能有效缓解铁碳填料易板结、钝化问题, 减少后期维护成本。

## 参考文献:

- [1] 时永辉, 苏建文, 陈建华, 等. 微电解-Fenton深度处理制药废水影响因素与参数控制[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1106-1112.  
Shi Yonghui, Su Jianwen, Chen Jianhua, et al. Influencing factors and parameters control on advanced treatment of pharmaceutical wastewater by micro-electrolysis-Fenton process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(3): 1106-1112 (in Chinese).
- [2] 高雅, 黄显怀, 李卫华, 等.  $\text{Fe}^{2+}$ 对UASB厌氧发酵效能的影响研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(11): 59-63.  
Gao Ya, Huang Xianhuai, Li Weihua, et al. Effects of ferrous ion on anaerobic fermentation capacity of UASB reactor[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(11): 59-63 (in Chinese).
- [3] 李永峰, 王艺璇, 程国玲, 等. 二价铁离子对UASB反应器厌氧发酵产氢效能的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2290-2294.  
Li Yongfeng, Wang Yixuan, Cheng Guoling, et al. Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  on fermentation hydrogen production in an UASB [J]. Environmental Science, 2013, 34(6): 2290-2294 (in Chinese).
- [4] 古创, 吴春英, 支霞辉, 等. 铁刨花对A/O/A工艺脱氮除磷效果的影响[J]. 中国给水排水, 2010, 26(11): 12-15.  
Gu Chuang, Wu Chunying, Zhi Xiahui, et al. Effect of iron shavings on nitrogen and phosphorus removal in anaerobic/oxic/anoxic process [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(11): 12-15 (in Chinese).
- [5] 陈前, 陈建. 强化铁碳微电解处理含苯系物制药废水[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(3): 339-341.



- Chen Qian, Chen Jian. Strengthening iron-carbon micro-electrolysis to treat pharmaceutical wastewater containing benzene series[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2016, 44(3): 339–341 (in Chinese).
- [6] 戚永洁, 张波, 蒋素英, 等. 铁碳微电解工艺中的填料板结钝化[J]. 印染, 2017, (4): 43–46.  
Qi Yongjie, Zhang Bo, Jiang Suying, *et al.* Analysis and measures of compaction and passivation in iron carbon micro electrolysis process [J]. Dyeing & Finishing, 2017, (4): 43–46 (in Chinese).
- [7] Li M, Zou D, Zou H C, *et al.* Degradation of nitrobenzene in simulated wastewater by iron-carbon micro-electrolysis packing [J]. Environ Technol, 2011, 33 (15/16): 1761–1766.
- [8] Bo L, Zhou Y, Ping Y. Passivation of sponge iron and GAC in  $\text{Fe}^0/\text{GAC}$  mixed-potential corrosion reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(22): 7777–7785.
- [9] Lan S H, Wu X W, Wang Y T. Treatment of mid-stage pulping effluent using the combined process of micro-electrolysis and Fenton oxidation-coagulation [J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 295/298 (3): 2001–2010 (in Chinese).
- [10] Wang L, Yang Q, Wang D, *et al.* Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis – Fenton process: Process optimization and column experiments[J]. J Hazard Mater, 2016, 318: 460–467.
- [11] 王娟, 杨再福. Fenton 氧化在废水处理中的应用[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11): 104–108.  
Wang Juan, Yang Zaifu. Application of Fenton oxidation technology in wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34 (11): 104–108 (in Chinese).
- [12] 张娟娟, 张西慧. 非均相 Fenton 催化降解酚类化合物的研究进展[J]. 工业水处理, 2016, 36(1): 15–20.  
Zhang Juanjuan, Zhang Xihui. Research progress in the degradation of phenolic compounds by heterogeneous Fenton catalytic degradation[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(1): 15–20 (in Chinese).
- [13] 张建, 陆立海, 李国, 等. 芬顿铁泥处置及资源化利用 [A]. 制浆造纸工业科学合理利用非木材纤维原料研讨会 [C]. 南宁: 中国造纸学会, 2010.  
Zhang Jian, Lu Lihai, Li Guo, *et al.* Fenton iron mud disposal and resource utilization [A]. Conference on Pulp and Paper Industry Scientific and Rational Utilization of Non-wood Fibre Materials [C]. Nanning: China Technical Association of Paper Industry, 2010 (in Chinese).
- [14] Jiao W, Feng Z, Liu Y, *et al.* Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by carbon nanotubes immobilized nanoscale zerovalent iron [J]. J Nano Res, 2016, 18(7): 1–9.
- [15] 王西峰, 伍涛, 胡晓莲, 等. 改良 UASB/生物接触氧化/化学氧化工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(22): 145–147.  
Wang Xifeng, Wu Tao, Hu Xiaolian, *et al.* Modified UASB/biological contact oxidation/chemical oxidation process for treatment of pharmaceutical wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32 (22): 145–147 (in Chinese).
- [16] 秦松岩, 张芹, 解永磊, 等. 接种好氧污泥启动 UASB 及处理四环素类抗生素废水 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(3): 27–30.  
Qin Songyan, Zhang Qin, Xie Yonglei, *et al.* Study on tetracycline wastewater treatment using UASB reactor with aerobic sludge inoculation [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(3): 27–30 (in Chinese).



作者简介: 涂保华 (1968–), 男, 安徽安庆人, 硕士, 副教授, 主要从事给水排水专业教学与科研工作。

E-mail: 15106122767@163.com

收稿日期: 2018–03–26