

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.24.030

硝基苯废水处理工程设计及运行效果

洪卫, 梁世华, 庄会栋, 张增国, 李华, 张笑, 于长伟
(山东共享环境管理咨询有限公司, 山东 济南 250100)

摘要: 采用电化学还原+三段式生化+改良型芬顿组合工艺处理硝基苯废水,介绍了工艺流程、主要工艺设计参数,以及对主要污染物的去除效果。工程运行结果表明,该工艺对硝基苯废水处理效果好、费用低,且具有显著的抗冲击性能。该工程在进水主要污染物指标均值 COD 为 1 159 mg/L、SS 为 75 mg/L、硝基苯为 96.6 mg/L、色度为 650 倍、pH 值为 9.4、NH₃-N 为 26 mg/L、TN 为 960 mg/L 的情况下,处理出水主要污染物指标均值 COD 为 42 mg/L、SS 为 7 mg/L、硝基苯为 0.3 mg/L、色度为 15 倍、pH 值为 6.6、NH₃-N 为 1 mg/L、TN 为 10 mg/L,满足山东省《流域水污染物综合排放标准 第 1 部分:南四湖东平湖流域》(DB 37/3416.1—2018)要求。

关键词: 废水处理; 硝基苯废水; 工程设计

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)24-0160-04

Design and Operation Effect of Nitrobenzene Wastewater Treatment Project

HONG Wei, LIANG Shi-hua, ZHUANG Hui-dong, ZHANG Zeng-guo, LI Hua,
ZHANG Xiao, YU Chang-wei

(Shandong Shared Environment Management Consulting Co. Ltd., Jinan 250100, China)

Abstract: The combined process of electrochemical reduction, three-stage biochemical treatment and modified Fenton was used to treat the nitrobenzene wastewater. The process flow, main design parameters, and the removal effect of major pollutants are summarized. The engineering operation results show that the process has good treatment effect on nitrobenzene wastewater, low treatment cost, and significant impact resistance. In this project, the average influent COD, SS, nitrobenzene, chroma, pH, NH₃-N and TN are 1 159 mg/L, 75 mg/L, 96.6 mg/L, 650 times, 9.4, 26 mg/L, and 960 mg/L, respectively. The average effluent COD, SS, nitrobenzene, chroma, pH, NH₃-N and TN are 42 mg/L, 7 mg/L, 0.3 mg/L, 15 times, 6.6, 1 mg/L, and 10 mg/L respectively, which meet the requirements of *Integrated Wastewater Discharge Standard for Basin Part 1: Nansi Lake and Dongping Lake Basin* (DB 37/3416.1-2018) in Shandong Province.

Key words: wastewater treatment; nitrobenzene wastewater; engineering design

硝基苯是有机化学工业中一种重要的精细化工中间体和化工原料,可用以合成燃料、医药、农药、橡胶及塑料助剂、合成洗涤剂、炸药及石油化工等产

品^[1-2]。由于硝基苯是一种剧毒化学品,具有很强的致癌和致突变性,人类长时间摄入会导致血红蛋白变性,可引起皮肤炎症、贫血、肝脏损坏和神经衰

弱等疾病^[3-4],被我国列为优先控制的环境污染物^[5-6]。安全、高效、稳定地实现硝基苯废水的高效处理和达标排放,是硝基苯生产企业必须解决的环境问题。

硝基苯的生产过程是将一定量 98% 的硝酸与少量 98% 的硫酸配比成混酸,然后通入苯,进行低温环流硝化反应。待反应完全后经分离、加碱中和、水洗等一系列物理过程得到粗品硝基苯,再经精馏塔脱掉轻组分、重组分后等得到精品硝基苯^[7]。硝基苯废水主要为中和分离和水洗分离产生的且经过汽提处理后的废水,因此汽提塔运行的稳定性对产生的废水水质具有关键的影响,往往由于汽提塔的运行不稳定,造成调节池进水的水质出现较大的波

动。废水的水质波动性大,含大量的无机盐,主要有有机污染物为难生物降解的硝基苯类物质,这些特点使硝基苯废水的处理难度大幅增加。

以山东某硝基苯生产企业配套 5×10^4 t/a 硝基苯生产装置建设的废水处理工程为例,介绍工程设计情况,总结各工段处理效果,以期为国内其他硝基苯废水处理工程的设计和工艺优化提供参考。

1 工程概况

根据该企业废水产生实际情况,设计处理规模为 $100 \text{ m}^3/\text{d}$ 。根据企业生产工艺,参照同行业废水产生的实际水质情况,以及企业排水所执行标准的要求。

本工程设计进、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	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	硝基苯类/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度/倍	pH 值	$\text{NH}_3 - \text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
设计进水	$\leq 1\ 200$	≤ 100	≤ 150	$\leq 1\ 000$	7~11	≤ 30	$\leq 1\ 000$
设计出水	≤ 50	≤ 10	≤ 1.0	≤ 30	6~9	≤ 5	≤ 15

本工程采用电化学还原 + 三段式生化 + 改良型芬顿组合式处理工艺,工艺流程见图 1。

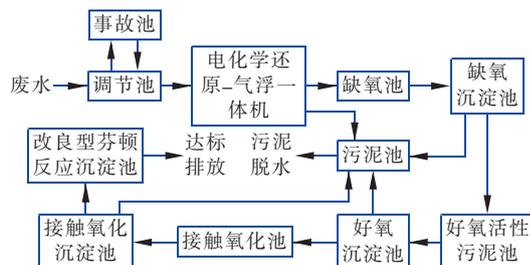


图 1 硝基苯废水处理工艺流程

Fig. 1 Process flow of nitrobenzene wastewater treatment

硝基苯废水自流进入调节池,实现水质水量的均衡调节。在企业生产异常时,废水由调节池提升至事故水池暂存,然后再由事故水池提升至调节池逐步消纳处理。调节池废水经提升泵提升至预处理系统,预处理采用电化学还原-气浮一体机,通过电化学还原方式将废水中难以生物降解的硝基苯还原为可被生物降解的苯胺,其工作原理:在低电压、高电流的直流电源作用下,紫铜阴极极板得电子生成还原性较强的氢自由基,还原废水中的硝基苯为苯胺,碳钢阳极极板失电子生成 Fe^{2+} ,强化硝基苯的还原反应过程。 Fe^{2+} 被溶气罐通入的空气中的氧气氧化为 Fe^{3+} ,继而与废水中的 OH^- 发生反应,生成

的新生态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体具有较强吸附性能,可有效去除废水中溶解性有机污染物及色度,再通过气浮的方式将泥水分离,实现废水净化。经电化学预处理后的废水进入三段式生化处理系统,废水生化处理采用“缺氧活性污泥 + 好氧活性污泥 + 接触氧化”的“泥串膜”三段式生化组合工艺,利用缺氧活性污泥、好氧活性污泥、好氧生物膜三种系统不同的生态菌落结构,充分发挥微生物的降解性能,最大限度利用生态安全、费用低廉的生物处理法降低废水污染物含量。废水生化处理系统的 3 个工段均单独设置了沉淀池和污泥回流装置,以保证 3 个工段内菌落的稳定性。生化处理系统出水进入深度处理系统,废水深度处理采用改良型芬顿工艺,对芬顿反应的关键参数 pH 值、ORP、催化剂亚铁盐与氧化剂过氧化氢投加比例进行了优化,通过羟基自由基的氧化和铁盐絮凝的综合作用,大幅降低废水中有机污染物和色度,进一步提高出水水质,确保废水稳定达标排放。整个工艺产生的污泥,经污泥池暂存后,进入污泥脱水装置脱水处理后外运处置。

2 主要工艺单元及参数

① 调节池。地下钢筋混凝土结构矩形池,有效容积 100 m^3 ,水力停留时间 24 h,配套穿孔管曝气装置、鼓风机和废水提升泵。

② 事故池。地下钢筋混凝土结构矩形池,有效容积为 200 m^3 ,配套穿孔管曝气装置以及废水提升泵。

③ 电催化还原-气浮一体机。壳体材料为碳钢衬塑,阳极极板材料为碳钢,阴极极板材料为紫铜,反应区有效容积 5 m^3 ,水力停留时间 1 h ,最高工作电压 30 V ,最高工作电流 $1\ 000\text{ A}$,附带溶气罐和刮沫装置,配套加药装置。

④ 缺氧活性污泥池。半地下钢筋混凝土结构矩形池,有效容积 300 m^3 ,水力停留时间 72 h ,污泥负荷为 $0.018\text{ kgCOD}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,反硝化容积负荷为 $0.30\text{ kgTN}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,附带配水和射流搅拌混合装置,配套射流循环泵。

⑤ 缺氧沉淀池。半地下钢筋混凝土结构矩形池,表面负荷为 $0.33\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

⑥ 好氧活性污泥池。半地下钢筋混凝土结构矩形池,有效容积 200 m^3 ,水力停留时间 48 h ,污泥负荷为 $0.073\text{ kgCOD}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,配套射流曝气器、循环水泵和鼓风机。

⑦ 好氧沉淀池。半地下钢筋混凝土结构矩形池,表面负荷为 $0.33\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

⑧ 接触氧化池。半地下钢筋混凝土结构矩形

池,有效容积为 150 m^3 ,水力停留时间为 36 h ,容积负荷为 $0.055\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。采用组合式生物载体,配套射流曝气器、循环水泵和鼓风机。

⑨ 接触氧化沉淀池。半地下钢筋混凝土结构矩形池,表面负荷为 $0.33\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

⑩ 改良型芬顿反应沉淀池。半地下钢筋混凝土结构矩形池,反应区有效容积为 15 m^3 ,沉淀区表面负荷为 $0.5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,沉淀区安装斜管填料,配套加药装置和搅拌装置。反应条件:pH值 $4.5\sim 5.0$,ORP为 $360\sim 400\text{ mV}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 $550\sim 600\text{ mg/L}$, H_2O_2 (27.5% 浓度)投加量为 $275\sim 300\text{ mg/L}$ 。

⑪ 污泥池。地下钢筋混凝土结构矩形池,有效容积 50 m^3 ,附带搅拌机,配套板框压滤脱水机。

⑫ 配加药间。地上砖混结构房屋,平面尺寸为 $6.0\text{ m}\times 12.0\text{ m}$,内置配加药装置。

3 运行效果

该工程自投产以来已稳定运行近一年,对硝基苯废水具有良好的去除效果,且工艺抗冲击能力强。选取该废水处理站化验室2019年11月每天上午取样1次的检测数据的平均值进行分析,各工段的进、出水水质如表2所示。

表2 各工段进、出水水质

Tab. 2 Influent and effluent quality of each section

项目	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硝基苯类/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度/倍	pH值	$\text{NH}_3-\text{N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
调节池	1 159	75	96.6	650	9.4	26	960	
电催化还原- 气浮一体机	进水	1 159	75	96.6	650	9.4	26	960
	出水	975	38	28.4	500	7.6	26	960
缺氧活性污泥 池、缺氧沉淀池	进水	975	38	28.4	500	7.6	26	960
	出水	756	56	13.5	150	7.4	24	50
好氧活性污泥池、 好氧沉淀池	进水	756	56	13.5	150	7.4	24	50
	出水	176	43	4.2	200	7.2	2	15
接触氧化池、 接触氧化沉淀池	进水	176	43	4.2	200	7.2	2	15
	出水	94	35	2.3	150	7.2	1	10
改良型芬顿 反应沉淀池	进水	94	35	2.3	150	7.2	1	10
	出水	42	7	0.3	15	6.6	1	10

由表2可知,在进水主要污染物指标均值COD为 $1\ 159\text{ mg/L}$ 、SS为 75 mg/L 、硝基苯为 96.6 mg/L 、色度为 650 倍、pH值为 9.4 、 NH_3-N 为 26 mg/L 、TN为 960 mg/L 的情况下,处理出水主要污染物指标均值COD为 42 mg/L 、SS为 7 mg/L 、硝基苯为 0.3 mg/L 、色度为 15 倍、pH值为 6.6 、 NH_3-N 为 1 mg/L 、TN为 10 mg/L ,满足山东省《流域水污染

物综合排放标准第1部分:南四湖东平湖流域》(DB 37/3416.1—2018)要求。

根据废水处理站的月度成本表统计结果,直接处理费用约为 $7.8\text{ 元}/\text{m}^3$,其中电费约为 $3.2\text{ 元}/\text{m}^3$,药剂材料费约为 $4.6\text{ 元}/\text{m}^3$,较常规的催化氧化处理工艺(直接处理费用超过 $30\text{ 元}/\text{m}^3$)具有显著的经济优势。

4 结论

① 采用电化学还原+三段式生化+改良型芬顿组合工艺处理硝基苯废水,工程运行结果表明,该工艺处理效果良好,处理费用低,且具有显著的抗冲击性能。

② 该工程在进水主要污染物指标均值 COD 为 1 159 mg/L、SS 为 75 mg/L、硝基苯为 96.6 mg/L、色度为 650 倍、pH 值为 9.4、NH₃-N 为 26 mg/L、TN 为 960 mg/L 的情况下,处理出水主要污染物指标均值 COD 为 42 mg/L、SS 为 7 mg/L、硝基苯为 0.3 mg/L、色度为 15 倍、pH 值为 6.6、NH₃-N 为 1 mg/L、TN 为 10 mg/L,满足山东省《流域水污染物综合排放标准 第 1 部分:南四湖东平湖流域》(DB 37/3416.1—2018)要求。

参考文献:

- [1] Wei W, Sun R, Cui J, *et al.* Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite[J]. *Desalination*, 2010, 263(1/3): 89 - 96.
- [2] He M C, Sun Y, Li X R, *et al.* Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls in water, suspended particulate matter and sediment from mid- and down-stream of the Yellow River (China) [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(3): 365 - 374.
- [3] 尹军, 桑磊, 李琳. 国内硝基苯废水处理的研究进展[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2007, 24(4): 1 - 4.
Yin Jun, Sang Lei, Li Lin. Study progress of interior nitrobenzene wastewater treatment [J]. *Journal of Jilin Institute of Architectural & Civil*, 2007, 24(4): 1 - 4 (in Chinese).
- [4] Majumder P S, Gupta S K. Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal[J]. *Water Res*, 2003, 37

(18): 4331 - 4336.

- [5] 林忠祥, 鞠昭年, 高光凤. 萃取-汽提法处理硝基苯废水的研究[J]. 环境导报, 1998(1): 14 - 16.
Lin Zhongxiang, Ju Zhaonian, Gao Guangfeng. Study on the treatment of the waste water containing nitrobenzene by the way of solvent extraction and vapor distillation [J]. *Environment Herald*, 1998(1): 14 - 16 (in Chinese).
- [6] Kuscu O S, Sponza D T. Effects of hydraulic retention time (HRT) and sludge retention time (SRT) on the treatment of nitrobenzene in AMBR/CSTR reactor systems [J]. *Environ Technol*, 2007, 28(3): 285 - 296.
- [7] 姜新亮. 苯硝化生产硝基苯过程的安全性探讨[J]. 化工文摘, 2008(5): 51 - 54.
Jiang Xinliang. The security discussion on nitrobenzene production [J]. *China Chemicals*, 2008(5): 51 - 54 (in Chinese).



作者简介:洪卫(1982 -),男,山东济南人,硕士,高级工程师,主要从事工业废水处理及资源化方面的研究工作。

E-mail: honw@163.com

收稿日期: 2020 - 02 - 10

贯彻执行《中华人民共和国水土保持法》