

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.08.023

# 氯乙酸生产废水处理工程实例

郭志军

(北京中科众联新能源技术服务有限公司, 北京 100080)

**摘 要:** 氯乙酸生产废水具有有机物浓度高、含盐量高、难生物降解等特点。采用 EGSB 和好氧组合工艺进行处理,调试运行结果表明,生化系统经过调试驯化之后,处理效果稳定,抗冲击负荷能力强,出水 COD < 500 mg/L,出水水质满足下游园区污水处理厂接管标准。

**关键词:** 氯乙酸生产废水; EGSB; 好氧

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)08-0130-04

## A Case Study of Chloroacetic Acid Production Wastewater Treatment Project

GUO Zhi-jun

(Beijing CS-UN New Energy Service Co. Ltd., Beijing 100080, China)

**Abstract:** The combined process of expanded granular sludge bed (EGSB) and aerobic tank was applied to treat the wastewater from chloroacetic acid production, which has the characteristics of high organic matter concentration, high salt content and refractory to biodegradation. The results of commissioning operation showed that the process had steady treatment effect and strong resistance to shock loading, and the effluent COD was lower than 500 mg/L after the commissioning and domestication of the biochemical system. The effluent quality could meet the discharged standard of the downstream sewage treatment plant in the industrial park.

**Key words:** chloroacetic acid production wastewater; EGSB; aerobic

### 1 工程概况

氯乙酸生产工艺目前有氯乙醇氧化法、氯乙酰氯水解法、三氯乙烯水解法以及醋酸催化氯化法等,其中以醋酸催化氯化法为主<sup>[1-4]</sup>。对于氯乙酸副产物母液,一般采用外排、外售、提纯、直接利用、制备化工产品等处理方法<sup>[5-7]</sup>。在氯乙酸废水处理方面,目前主要集中在去除水中氯乙酸的研究上,在氯乙酸生产废水处理方面的研究还比较少。某特种化学品有限公司主要生产氯乙酸成品,采用醋酸催化

氯化生产工艺,生产规模 25 000 t/a。该公司于 2016 年一季度建成并试生产,因产生的废水不能满足项目环境影响评价报告要求的排出界区的 COD 总量限制要求,需要尽快建成一套废水处理装置,使该废水达到要求后送入园区污水处理厂。该废水处理装置主要处理氯乙酸生产废水,设计处理水量为 240 m<sup>3</sup>/d,废水水质见表 1。

根据园区污水处理厂的要求,处理后的废水水质需要达到园区污水处理厂接管标准。

表 1 废水水质及排放标准

Tab. 1 Wastewater quality and discharge standard

项目	pH 值	COD/ (mg · L <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> - N/ (mg · L <sup>-1</sup> )	TN/ (mg · L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> / (mg · L <sup>-1</sup> )	TP/ (mg · L <sup>-1</sup> )	温度/ ℃
氯乙酸废水	6 ~ 9	≤ 5 000	≤ 30	≤ 40	≤ 4 000		≤ 52
排放标准	6 ~ 9	≤ 500	≤ 30	≤ 40		≤ 4	

## 2 处理工艺及主要构筑物

### 2.1 废水水质分析

氯乙酸生产装置废水具有以下特征:有机污染物浓度高,COD一般为4 000~5 000 mg/L;废水中含有 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 等无机离子,且含量都比较高,需要考虑对生化系统的影响;废水有机物难降解,工艺生产过程中会产生一氯乙酸、二氯乙酸等卤代化合物,这些物质多具有毒性和难生物降解性;污水中缺少氮、磷,无法满足生化工艺的处理技术要求,所含氨氮浓度不能满足C/N的需要,因此需要定期投加氮、磷等营养物质。

### 2.2 工艺流程

氯乙酸废水由生产车间经过车间换热器换热之后排入调节池,控制废水温度在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。厂区产生的事故废水间歇排入调节池,调节池内设置循环泵对废水进行均质。经均质后的废水用泵提升至调配池,在调配池投加液碱调节废水pH值至6~7,由于原有废水中氮、磷营养盐含量较低,需要在调配池中适当补充营养盐以供后续生化系统的需要。经过调配后的废水用泵提升至EGSB厌氧反应器,通过厌氧微生物的作用使原水中难生物降解的有机物分解,并将废水中各种复杂有机物转化成甲烷和二氧化碳等物质,以去除大部分有机污染物,提高废水可生化性。厌氧反应器出水进入好氧池进行处理,好氧池出水经二沉池固液分离后进入外排池,之后通过泵外排至园区污水处理管网。二沉池剩余污泥排至污泥池,随后进行污泥脱水、外运处置。为了方便系统的调试运行、减少进水水质对系统的冲击,流程中还设有好氧出水回流,将好氧出水回流至调配池与进水进行混合。工艺流程见图1。

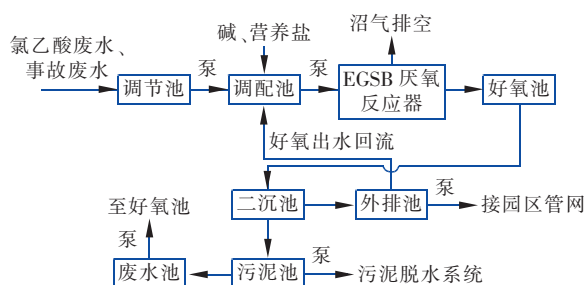


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

### 2.3 主要构筑物及设备

① 调节池。主要用于收集厂区排放的氯乙酸

废水以及事故废水。尺寸 $(L \times B \times H) = 5.6 \text{ m} \times 5.0 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$ ,有效水深5.0 m。钢混结构,内壁防腐,半地下式。

配套设备:废水提升泵2台(衬氟,防爆),1用1备(1台作为循环泵使用), $Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 68 \text{ kPa}$ , $N = 3 \text{ kW}$ 。

② 调配池。主要用于废水pH值调节、蒸汽加温、营养盐投加以及水量水质的调配。尺寸 $(L \times B \times H) = 5.0 \text{ m} \times 1.2 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$ ,有效水深5.0 m。钢混结构,内壁防腐,半地下式。

配套设备:厌氧提升泵2台(衬氟,防爆),1用1备(1台作为循环泵使用), $Q = 30 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 200 \text{ kPa}$ , $N = 5.5 \text{ kW}$ ;液碱投加装置1套, $N = 1.1 \text{ kW}$ ;营养盐投加装置1套, $N = 1.1 \text{ kW}$ 。

③ EGSB厌氧反应器。EGSB反应器底部设有布水系统、循环系统以及三相分离器。布水系统采用多点大阻力布水,使布水均匀。循环系统采用多点收水系统,以便控制反应器上升流速。三相分离器采用双层三相分离器系统,使气固液三相得到有效分离。反应器尺寸 $(\varnothing \times H) = 8.0 \text{ m} \times 12.0 \text{ m}$ ,碳钢防腐结构。

配套设备:厌氧循环泵2台(衬氟,防爆),1用1备, $Q = 90 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 60 \text{ kPa}$ , $N = 11 \text{ kW}$ ;厌氧反应器配套水封罐1台,碳钢防腐。

④ 好氧池。设2组。每组尺寸 $(L \times B \times H) = 9.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$ ,有效水深5.0 m。钢混结构,内壁防腐,半地下式。

配套设备:罗茨鼓风机2台,1用1备, $Q = 4.45 \text{ m}^3/\text{min}$ , $H = 58.8 \text{ kPa}$ , $N = 11 \text{ kW}$ ;曝气系统(盘式微孔曝气器);便携式溶氧仪1套。

⑤ 二沉池。设2组,采用竖流式沉淀池。每组尺寸 $(L \times B \times H) = 4.0 \text{ m} \times 4.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$ ,有效水深5.5 m。钢混结构,内壁防腐,半地下式。

配套设备:污泥回流泵2台(衬氟),1用1备, $Q = 12 \text{ m}^3/\text{min}$ , $H = 120 \text{ kPa}$ , $N = 2.2 \text{ kW}$ 。

⑥ 外排池。分2格,二沉池出水首先进入第一格,第一格溢流进入明渠流量计,便于检测出水水质,明渠出水进入第二格,第二格废水由泵排入园区管网。尺寸 $(L \times B \times H) = 5.0 \text{ m} \times 4.0 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$ ,有效水深3.0 m。钢混结构,内壁防腐,半地下式。

配套设备:外排泵2台(衬氟),1用1备, $Q = 12 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 300 \text{ kPa}$ , $N = 3.0 \text{ kW}$ ;配套明渠流量计1

台;在线 COD 测定仪 1 台。

⑦ 污泥池。二沉池剩余污泥进入污泥池,经浓缩脱水后外运处置。尺寸( $L \times B \times H$ ) =  $3.0 \text{ m} \times 1.9 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$ ,有效水深  $3.0 \text{ m}$ 。钢混结构,内壁防腐,半地下式。

配套设备:污泥输送泵 2 台(螺杆泵),1 用 1 备, $Q = 1.28 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 300 \text{ kPa}$ , $N = 1.1 \text{ kW}$ ;叠螺式污泥脱水机 1 台,处理量  $15 \text{ kg/h}$ , $N = 0.55 \text{ kW}$ ;PAM 投加装置 1 套, $N = 1.1 \text{ kW}$ 。

⑧ 废水池。污泥脱水后的滤液进入废水池,再用泵送入好氧池继续处理。废水池尺寸( $L \times B \times H$ ) =  $3.0 \text{ m} \times 1.9 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$ ,有效水深  $3.0 \text{ m}$ 。钢混结构,内壁防腐,半地下式。

配套设备:废水提升泵 2 台(自吸泵),1 用 1 备, $Q = 2 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150 \text{ kPa}$ , $N = 2.2 \text{ kW}$ 。

### 3 调试运行情况

#### 3.1 EGSB 反应器调试

EGSB 反应器接种污泥采用厌氧絮状污泥,购自园区附近污水处理厂,含水率为  $80\% \sim 85\%$  的脱水污泥投加量  $42 \text{ t}$ ,接种后的反应器污泥浓度约为  $10\,904 \text{ mg/L}$ ,污泥接种体积比约  $52\%$ 。厌氧反应器控制温度在  $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,不超过  $40^\circ\text{C}$ ,根据厌氧反应器的实际温度适时调整调配池的蒸汽投加量,厌氧反应器每日温升按  $2^\circ\text{C}$  进行。由于氯乙酸生产废水的盐分和 COD 含量较高,初期启动控制进水 COD 浓度约为  $2\,000 \text{ mg/L}$ ,进水负荷控制在  $0.3 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,当 COD 去除率  $\geq 60\%$  时,观察顶部水封罐有明显的沼气产生,即可逐步提升进水负荷,进水负荷提升按每次  $0.2 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  进行。提升负荷过程中注意观察厌氧反应器中 VFA 和 pH 值变化情况,控制厌氧出水 VFA  $\leq 300 \text{ mg/L}$  (以乙酸计),pH 值为  $7.0 \sim 7.5$ 。

#### 3.2 好氧调试

好氧池接种污泥取自园区污水处理厂好氧脱水污泥,含水率为  $80\% \sim 85\%$ ,投加量  $2.5 \text{ t}$ 。好氧池间歇补充氯乙酸废水,同时投加营养盐闷曝 1 周,待观察活性污泥颜色呈现土黄色,絮体开始增多,厌氧出水即可连续进入好氧段,系统进入厌氧和好氧联调阶段。当好氧 COD 去除率稳定达到  $80\%$  以上时,好氧系统即调试完成。

好氧池回流设置于外排水池,通过外排水泵将好氧处理出水回流至调配池与原废水进行混合,回

流量  $12 \text{ m}^3/\text{h}$ ,可通过泵出口手阀进行回流量的调节。二沉池表面负荷设计为  $0.31 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,当外排水回流全开时,回流比为  $1.2:1$ ,二沉池表面负荷为  $0.69 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在调试初期,开启外排水回流,控制系统从低负荷启动,加快了厌氧系统的调试进度,同时二沉池也能保持很好的沉淀效果。在调试过程中,当车间事故废水进入调节池时,通过开启外排水回流系统,控制调配池水质稳定,有效地避免了水质波动对后续生化系统的影响。

### 3.3 调试结果

该工程于 2017 年 7 月初安装完成,开始进入调试期。经过 5 个月的调试,厌氧进水 COD 达到  $4\,500 \sim 5\,500 \text{ mg/L}$ ,系统出水 COD 为  $50 \sim 200 \text{ mg/L}$ ,系统各单元运行平稳,其他出水指标也满足园区接管标准,12 月底顺利通过厂区环保部门的验收。出水水质监测结果见表 2。

表 2 出水监测结果

Tab. 2 Effluent monitoring results

项目	pH 值	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3 - \text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TN/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
外排水出水	8.48	55	0.17	21.2	1.68
排放标准	6~9	$\leq 500$	$\leq 30$	$\leq 40$	$\leq 4$

### 4 技术经济分析

本项目总投资 380 万元,土建投资 95 万元,设备投资 180 万元,安装设计调试 105 万元,占地面积  $600 \text{ m}^2$ 。废水处理成本包括电费、药剂费,本项目不单独增加污水处理工,由公用工程操作工兼任,人工费可不计。电费为  $1.92 \text{ 元}/\text{m}^3$ ,药剂费为  $2.27 \text{ 元}/\text{m}^3$ ,总运行费用为  $4.19 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。本项目满负荷运行时,沼气产生量为  $360 \text{ m}^3/\text{d}$ ,甲烷含量  $60\% \sim 70\%$ 。

### 5 结论

工程实践表明:采用 EGSB + 好氧的组合工艺处理氯乙酸生产废水是可行的,通过好氧出水回流,控制进水 COD 为  $4\,500 \sim 5\,500 \text{ mg/L}$ , $\text{Cl}^- \leq 4\,000 \text{ mg/L}$ ,pH 值为  $7.0 \sim 7.5$ ,最终外排水 COD  $\leq 200 \text{ mg/L}$ ,COD 去除率稳定达到  $95\%$  以上,其他指标也可满足园区污水处理厂接管标准。本项目由于进水量较小,建设初期厌氧反应器产生的沼气没有考虑利用,按照本项目的沼气产生量,业主后期可以考虑收集加以利用,如燃气锅炉补充、厂区食堂综合利

用,以降低运行成本。该工程的成功实施为其他类似废水处理工程提供了经验,同时相应的设计建设调试参数可供类似项目参考。

#### 参考文献:

- [1] 赵途,霍玲玲,刘越,等. 新型氯乙酸生产装置研究进展[J]. 现代化工,2017,37(4):55-58,60.  
ZHAO Tu, HUO Lingling, LIU Yue, et al. The progress of new equipment for chloroacetic acid production [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(4): 55-58, 60 (in Chinese).
- [2] 李明,伍小明. 我国氯乙酸生产技术研究新进展[J]. 精细与专用化学品,2018,26(1):41-43.  
LI Ming, WU Xiaoming. Production technology research progress on chloroacetic acid in China [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2018, 26(1): 41-43 (in Chinese).
- [3] 李福祥,翟现明,薛建伟,等. 氯乙酸生产技术研究及其未来的发展方向[J]. 氯碱工业,2007(4):29-34.  
LI Fuxiang, ZHAI Xianming, XUE Jianwei, et al. The research progress and the future development direction of chloroacetic acid production process [J]. Chlor-Alkali Industry, 2007(4): 29-34 (in Chinese).
- [4] 彭粉成,慕灯友,黄诚. 氯乙酸生产技术研究进展[J]. 山东化工,2016,45(5):45-48.  
PENG Fencheng, MU Dengyou, HUANG Cheng. The research progress of chloroacetic acid production process [J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(5): 45-48 (in Chinese).
- [5] 张遵,王旭峰. 氯乙酸母液再利用技术最新进展[J]. 中国氯碱,2014(11):40-42.  
ZHANG Zun, WANG Xufeng. Progress in reuse technology for the mother solution of chloroacetic acid [J]. China Chlor-Alkali, 2014(11): 40-42 (in Chinese).
- [6] 李玉芳,李明. 我国氯乙酸母液综合利用技术研究进展[J]. 乙醛醋酸化工,2016(2):17-20,16.  
LI Yufang, LI Ming. Technology research progress for the mother solution of chloroacetic acid in China [J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2016(2): 17-20, 16 (in Chinese).
- [7] 王丽华,桑海涛. 氯乙酸母液的处理方法及效益分析[J]. 氯碱工业,2000(7):32-33.  
WANG Lihua, SANG Haitao. Disposal process for the mother liquor of chloroacetic acid and its benefit analysis [J]. Chlor-Alkali Industry, 2000(7): 32-33 (in Chinese).

作者简介:郭志军(1985-),男,河南林州人,硕士,工程师,主要从事污水处理技术的研究与应用工作。

E-mail:junzhiguo@163.com

收稿日期:2020-02-15

修回日期:2020-03-10

(编辑:衣春敏)

全面推进水生态环境保护和修复  
打造水清岸绿、河畅湖美的美丽家园