

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.14.021

含苯酚油墨废水处理工程实例

胡光明, 朱乐辉

(南昌大学资源环境与化工学院 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室,
江西 南昌 330031)

摘要: 江西某油墨生产企业采用活性炭吸附+Fenton氧化+混凝沉淀+三效蒸发对含苯酚废水进行预处理,对COD、色度、含盐量以及苯酚的去除率分别为72.48%、98.40%、99.00%、98.04%。之后采用UBF+A/O+接触氧化的组合工艺进一步处理混合废水,对COD、NH₃-N以及苯酚的去除率分别为98.24%、92.55%、98.60%,出水水质满足《油墨工业水污染物排放标准》(GB 25463—2010)中新建企业水污染物排放浓度限值要求。

关键词: 苯酚; 油墨生产废水; 活性炭; Fenton氧化; UBF工艺; A/O工艺; 接触氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)14-0126-05

Phenol-containing Printing Ink Wastewater Treatment Project Case

HU Guang-ming, ZHU Le-hui

(Key Laboratory of Environment and Resource Utilization of Poyang Lake, Ministry of Education,
School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031,
China)

Abstract: For a printing ink manufacturer in Jiangxi Province, the process of activated carbon adsorption, Fenton oxidation, coagulation precipitation, three-effect evaporation is used to pretreat phenol-containing wastewater. The removal efficiency of COD, chroma, salt content and phenol reached 72.48%, 98.40%, 99.00%, and 98.04%, respectively. Afterwards, the combined process of UBF, A/O and contact oxidation is used to further remove the mixed wastewater. The removal efficiency of COD, NH₃-N and phenol reached 98.24%, 92.55%, and 98.60%, respectively. The effluent water quality indexes meet the water pollutant discharge concentration limit of newly-built enterprises in the *Discharge Standard of Water Pollutants for Printing Ink Industry* (GB 25463-2010).

Key words: phenol; printing ink wastewater; activated carbon; Fenton oxidation; UBF process; A/O process; contact oxidation

1 项目概况

江西某油墨生产企业主要生产醇溶性油墨,生产废水中含有较高的COD、苯酚、盐分、色度等。因生产废水中含有对微生物有毒有害物质,难以直接采用生化工艺处理。环保部门要求该企业生产废水经过处理后达到《油墨工业水污染物排放标准》(GB

25463—2010)中新建企业水污染物排放浓度限值后排入附近河流。

生产废水来自多个车间,其中生产紫色原车间因需要苯酚作为催化剂,故产生的废水中含有大量苯酚。其余车间生产废水中不含苯酚,因此将不同车间废水进行分类收集。企业生产废水分为含苯酚

废水、其他生产废水以及生活污水。该工程设计处理水量为 100 m³/d。各类废水水量、水质及排放标准见表 1。

表 1 设计水量、水质

Tab.1 Design wastewater quantity and quality

项目	水量/ (m ³ · d ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	色度/ 倍	含盐量/ (mg·L ⁻¹)	苯酚/ (mg· L ⁻¹)	pH
含苯酚废水	30	18 000	30	2 500	30 000	2 430	12
其他生产 废水	60	1 800	150	1 200	400		7
生活污水	10	300	30				7
排放标准		80	20	50		0.5	6~9

2 工艺流程

废水处理工艺流程如图 1 所示。

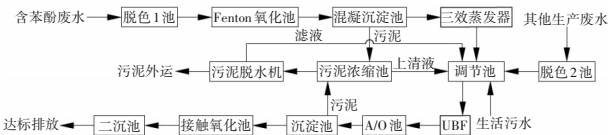


图 1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

① 由于企业产污环节、产污量不同,按照产生的废水水质分为含苯酚废水、其他生产废水以及生活污水。

② 含苯酚废水中苯酚、COD、含盐量以及色度均较高,其他生产废水不含苯酚,含盐量较低,但含有一定色度。

③ 两股生产废水均含有较高的色度,由于生化处理对色度去除能力有限,无法满足出水水质标准,因此需要联合预处理工艺^[1]去除色度。

④ 对于含苯酚废水,常见处理工艺有吸附法、混凝法、生物法、化学氧化法等^[2]。由于该工程中苯酚含量较高,会使活性污泥微生物产生严重的中毒现象,造成生化系统瘫痪,因此需联合预处理工艺降低苯酚浓度。

⑤ 生产废水含盐量较高,会对活性污泥微生物产生抑制甚至导致死亡。目前针对高含盐量废水,主要处理工艺有反渗透(RO)、纳滤(NF)、多效蒸发器、机械式蒸汽再压缩(MVR)以及电渗析等^[3]。一般要求进入生化系统的含盐量不高于 5 000 mg/L。含苯酚废水的含盐量已经远超该限值,因此需先进行除盐处理。

⑥ 对于含苯酚废水,采用活性炭+Fenton 氧

化+混凝沉淀+三效蒸发的预处理工艺来降低苯酚、色度、含盐量以及部分 COD 等,以满足后续生化处理需求;对于其他生产废水,采用活性炭降低色度。经过预处理后的废水仍含有较高的 COD、氨氮以及少量的苯酚,再采用 UBF+A/O+接触氧化工艺进一步处理。

3 主要构筑物及设计参数

3.1 脱色 1 池/脱色 2 池

脱色 1 池和脱色 2 池主要通过吸附去除废水中的色度。向池体中投加活性炭,并在池底均匀布设穿孔预曝气装置使活性炭与废水充分混合,提升吸附效率。含苯酚废水通过脱色 1 池后不仅能去除色度,还去除了一部分苯酚。通过试验得出活性炭最佳投加量为脱色 1 池 8 g/L,脱色 2 池 3 g/L。由于含苯酚废水的 pH 较高,通过试验得出最适吸附 pH 为 6~7,对苯酚去除率约 70.95%,因此需在脱色 1 池中投加酸与含苯酚废水进行中和。企业油墨分批次生产,其生产废水为间歇排放,因此脱色 1 池设计最大流量为 5 m³/h,脱色 2 池设计最大流量为 10 m³/h。

脱色 1 池与脱色 2 池合建,脱色 1 池有效容积 5 m³,脱色 2 池有效容积 10 m³,半地上钢筋混凝土加玻璃钢防腐结构。脱色 1 池配有 2 台污水泵(1 用 1 备)、1 套 pH 计、2 台酸投加泵(1 用 1 备),污水泵流量为 5 m³/h,扬程为 100 kPa,加酸泵流量 0~50 L/h;脱色 2 池配有 2 台污水泵(1 用 1 备),污水泵流量为 10 m³/h,扬程为 100 kPa。脱色 1 池与脱色 2 池共用 1 套曝气搅拌设备,配有 2 台罗茨风机(1 用 1 备),风量为 1.0 m³/min,风压 40 kPa。

3.2 Fenton 氧化池

经过活性炭吸附的含苯酚废水中仍含有较高浓度的苯酚。由于使用超声波氧化废水中的苯酚去除效率并不理想^[4],在实际工程中采用过氧化氢单独处理较为复杂且会产生二次污染,而使用 Fenton 氧化法能在短时间内达到较高的去除率,操作简单、设备投资较少且不会产生二次污染,因此,预处理采用 Fenton 氧化进一步降低苯酚含量。通过试验得出 FeSO₄最佳投量为 8 g/L、H₂O₂为 24 mL/L、pH 为 3,去除率约 93.28%。脱色 1 池出水 pH 为 6~7,因此需加酸调节 pH。

Fenton 氧化池为半地上钢筋混凝土加玻璃钢防腐结构,分 2 格,单格有效容积 2.5 m³,总有效容积 5

m^3 ,水力停留时间2 h,芬顿试剂分别通过硫酸亚铁投加泵和双氧水投加泵从对应的溶药罐向第一格反应池投加。反应池为全混流型,2格,第一格速度梯度为 470 s^{-1} ,第二格速度梯度为 50 s^{-1} ,两格之间通过穿孔墙连接。池内通过叶轮式搪瓷玻璃搅拌器进行搅拌,使芬顿试剂与废水充分混合反应。配有2台污水泵(1用1备),污水泵流量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,扬程为100 kPa;1套pH计;2台酸投加泵(1用1备),2台硫酸亚铁投加泵(1用1备),2台双氧水投加泵(1用1备),投加泵流量0~50 L/h;2套叶轮式搪瓷玻璃搅拌器,功率为0.55 kW;3个溶药罐,体积为 1 m^3 ,每个溶药罐配有搅拌机。

3.3 混凝沉淀池

含苯酚废水经Fenton氧化后,悬浮物浓度较高,经过混凝沉淀去除胶态氢氧化铁,进一步降低废水中的污染物浓度。通过试验得出最佳投药量:PAC为300 mg/L,PAM为5 mg/L。

混凝沉淀池为半地上钢筋混凝土结构,总有效容积为 27.9 m^3 ,混凝区水力停留时间为1.5 h,沉淀区水力停留时间为4 h。配有2台污水泵(1用1备),流量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,扬程为100 kPa;1套pH计;2台碱投加泵(1用1备),2台PAC投加泵(1用1备),2台PAM投加泵(1用1备),投加泵流量0~50 L/h;1套叶轮式搪瓷玻璃搅拌器,功率为0.55 kW;3个溶药罐,体积为 $1 \text{ m}^3/\text{个}$,每个溶药罐配有搅拌机。

3.4 三效蒸发器

混凝沉淀池出水中含盐量仍较高,不利于后续生化处理。采用三效蒸发器除盐,具有节能、运行过程自动化、技术成熟稳定等优点,且所需蒸汽可由企业的生物质锅炉提供,蒸汽来源较为便利。三效蒸发器对废水含盐量的去除率达到99%,其出水含盐量约300 mg/L,达到了生化处理要求。

三效蒸发器的一效材质为钛,二效和三效材质为不锈钢,设计处理能力为3 t/h。加热器换热面积 65 m^2 ,列管直径38 mm,管壁厚1.5 mm;蒸发室尺寸 $\Phi 1300 \text{ mm} \times 3000 \text{ mm}$,壁厚1.5 mm,蒸发室体积为 4.5 m^3 ;预热器换热面积为 10 m^2 ,列管直径38 mm,管壁厚1.5 mm;冷凝器换热面积为 95 m^2 ,列管直径25 mm,管壁厚1.5 mm;结晶罐尺寸 $\Phi 1500 \text{ mm} \times 2000 \text{ mm}$,壁厚6 mm,体积为 3.5 m^3 ;另配有1台衬四氟离心机、3台强制循环泵、2台逆流泵、1台进出料泵、1台冷凝水泵、1台真空泵、1个安全阀、1个减压阀、3

个真空表、3个温度表。其中强制循环泵流量为 $600 \text{ m}^3/\text{h}$,扬程为30 kPa;逆流泵流量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,扬程为200 kPa;进、出料泵流量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,扬程为200 kPa;冷凝水泵流量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,扬程为200 kPa;真空泵流量为 $280 \text{ m}^3/\text{h}$,功率为7.5 kW。

3.5 调节池

经过三效蒸发处理后的含苯酚废水、经过活性炭吸附后的其他生产废水与生活污水一同汇入调节池均质均量,并在池底均匀布设穿孔曝气装置进行曝气。在当地极端最低气温(-5°C)下,活性污泥吸附能力以及有机物降解效率降低,甚至硝化反应中断,使出水氨氮增高。经过三效蒸发后的出水水温较高,与另外两股废水进行充分混合,可使低温季节后续生化系统也能达到较好的生化处理效果。在极端最低气温下,可通过提高溶解氧浓度、增加混合液回流比以及降低污泥负荷等方式强化生化处理效果,也可通过投加化学药品强化污泥絮凝效果,增加微生物与污染物的反应面积与时间。另外,该工程设计出水水质远低于排放标准,也可在一定程度上确保极端最低气温下水质达标。

调节池为半地上钢筋混凝土结构,有效容积 120 m^3 ,水力停留时间24 h。配有2台提升泵(1用1备),流量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$,扬程为200 kPa。配有2台罗茨风机(1用1备),风量为 $2.0 \text{ m}^3/\text{min}$,风压40 kPa。

3.6 UBF反应器

UBF反应器结合了UASB与AF的优点,下部是由高浓度污泥颗粒组成的污泥床,上部是填料以及附着在填料表面的生物膜^[5]。由于中间有填料层存在,使得反应器中厌氧活性污泥能维持较高的浓度,增强反应器对苯酚等有毒物质的耐受能力^[6],且填料层的存在还能很好地解决传统UASB反应器的跑泥问题,与厌氧生物滤池相比,还能减少填料层高度^[7]。UBF的这些特点使其非常适合高浓度废水处理^[8]。

UBF为地上钢筋混凝土结构,有效容积 180 m^3 ,水力停留36 h;设计进水流量 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,设置内循环,水量为进水量的2倍;容积负荷 $2.334 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;上升流速 0.76 m/h ;内置填料的水力负荷 $0.26 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。配有1套脉冲布水系统、1套高效三相分离器、 58 m^3 组合填料、1套填料支架、1套水封罐、1套电磁流量计、2台内循环泵(1用1备),其中内循环泵流量为 $20 \text{ m}^3/\text{h}$ 、扬程为200 kPa。

3.7 A/O池

废水经UBF处理后,流入A/O池进行进一步的生化处理。A池分2格,内设1套推流器以防污泥沉积。O池分3格,在池底均匀布设穿孔曝气装置进行曝气。在出水口设置回流泵,混合液回流比控制在100%~200%,污泥回流比控制在50%~100%,A池溶解氧控制在0.2~0.4 mg/L,O池溶解氧控制在2~4 mg/L,污泥浓度为3 000 mg/L。

A/O池为地上钢筋混凝土结构,有效容积150 m³,其中A池30 m³,停留时间6 h;O池120 m³,停留时间24 h。配有1套曝气系统,2台回流泵(1用1备),回流泵流量为25 m³/h,扬程为100 kPa;2台罗茨风机(1用1备),风量为2.28 m³/min,风压53.9 kPa。

3.8 沉淀池

利用平流沉淀池将A/O池出水中带出的部分活性污泥进行沉淀,一部分沉淀污泥回流到A池,另一部分进入污泥浓缩池^[9]。沉淀池为地上钢筋混凝土结构,有效容积30 m³,停留时间6 h,表面负荷0.8 m³/(m²·h)。配有1台污泥泵,流量5 m³/h,扬程100 kPa。

3.9 接触氧化池

为了保证出水水质满足标准,采用接触氧化池进一步处理废水中的污染物。接触氧化池为半地上钢筋混凝土结构,有效容积60 m³,停留时间12 h。配1套填料支架、40 m³组合生物填料,规格为 ϕ 150 mm×80 mm,容积负荷0.4 kgBOD₅/(m³·d),填料距底面0.5 m,填料层高2 m,污水与填料接触时间为8 h;1套曝气系统,在池底均匀布设60个微孔曝气装置,服务面积为0.33 m²/个,通气量1.1 m³/(h·个),气水比13:1。配有2台罗茨风机(1用1备),风机风量1.6 m³/min,风压31 kPa。

3.10 二沉池

接触氧化池出水含有一定量老化脱落的生物膜,自流进入二沉池后生物膜沉淀,可降低出水悬浮物浓度。二沉池的底泥泵入污泥浓缩池处理。二沉池为半地上钢筋混凝土结构,有效容积30 m³,停留时间6 h,固体通量72 kg/(m²·h)。配有1台污泥泵,流量5 m³/h,扬程100 kPa。

4 运行效果

该工程于2019年6月开始调试,经过4个月的现场调试后,系统能够稳定运行。活性炭+Fenton氧

化+混凝沉淀+三效蒸发组合工艺对含苯酚废水的预处理效果见表2。由表2可看出,经过预处理后苯酚与含盐量已不会影响后续生化处理中活性污泥的活性。生化处理系统稳定运行后,对各主要构筑物进行水质监测,监测结果见表3。

表2 含苯酚废水预处理效果

Tab.2 Pretreatment effect of phenol-containing wastewater

项目	COD/(mg·L ⁻¹)	色度/倍	含盐量/(mg·L ⁻¹)	苯酚/(mg·L ⁻¹)
进水	18 000	2 500	30 000	2 430
出水	4 953	40	300	47.5
注: 对COD、色度、含盐量和苯酚的去除率分别为72.48%、98.4%、99.00%和98.04%。				

表3 工程运行监测结果

Tab.3 Operation monitoring results of the project

项目	COD	NH ₃ -N	苯酚
调节池/(mg·L ⁻¹)	2 748	102	14.25
UBF进水/(mg·L ⁻¹)	2 748	102	14.25
UBF去除率/%	86.3	-10.6	83.7
AO池进水/(mg·L ⁻¹)	376.5	112.8	2.32
AO池去除率/%	67.3	84.3	65.9
接触氧化池进水/(mg·L ⁻¹)	123.1	17.7	0.79
接触氧化池去除率/%	60.8	57.3	75.1
出水/(mg·L ⁻¹)	48.3	7.6	0.20

由表3可知,该生化处理组合工艺对COD、NH₃-N以及苯酚的去除率分别达到98.24%、92.55%、98.60%,最终出水水质优于《油墨工业水污染物排放标准》(GB 25463—2010)中新建企业水污染物排放浓度限值要求。

5 经济指标

该工程总投资为314.75万元,运行成本为27.30元/m³,运行费用主要为蒸汽费和药剂费,其中电费2.41元/m³、药剂费10.26元/m³、蒸汽费14.63元/m³、人工费2元/m³。

6 结论

将不同种类的油墨生产废水进行分类收集、分类处理,可在一定程度上降低废水处理费用。选用活性炭联合芬顿氧化的预处理工艺降低废水中的苯酚和色度,以三效蒸发降低含盐量,可最大程度地降低对后续生化处理的影响。三效蒸发出水可使调节池内水温在冬季也能维持在一定的范围内,保证后续生化处理的正常运行。生化处理采用

UBF作为厌氧反应器,能有效降低废水中苯酚的含量。UBF相对于厌氧生物滤池减少了填料层的高度,相比于UASB降低了活性污泥的流失量,可使反应器内保持较高的微生物量。后续的A/O工艺和接触氧化池具有较好的去除COD、氨氮效果。该企业的生产废水最终以较低的运行成本实现了达标排放,可为同类企业的废水处理提供参考。

参考文献:

- [1] 季民,张宏伟,杨秀文. 染色废水混凝脱色机理的研究[J]. 中国给水排水,1992,7(5):4-8,2.
JI Min, ZHANG Hongwei, YANG Xiuwen. Mechanism of color removal from dyeing waste by coagulation process [J]. China Water & Wastewater, 1992,7(5):4-8,2(in Chinese).
- [2] 刘惠,丛燕燕,叶璠,等. 油田污泥中苯酚降解菌的筛选及降解苯酚研究[J]. 中国给水排水,2009,25(19):88-90.
LIU Hui, CONG Yanyan, YE Fan, *et al.* Study on phenol degradation by bacteria screened from oilfield sludge[J]. China Water & Wastewater, 2009,25(19):88-90(in Chinese).
- [3] 李川军. 高含盐废水分盐结晶处理工艺技术组合对比[J]. 化工管理,2020(27):166-167.
LI Chuanjun. Comparison of technology combinations for salt crystallization treatment of high-salt wastewater [J]. Chemical Engineering Management, 2020 (27) : 166-167(in Chinese).
- [4] 刘琛琛. 高级氧化技术降解苯酚水样的研究[D]. 济南:山东建筑大学,2016.
LIU Chenchen. Study on Degradation of Phenol in Water by Advanced Oxidation Technology [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University,2016(in Chinese).
- [5] 黄仕元,黄强,陈胜兵. UBF工艺处理超高浓度印染废水[J]. 中国给水排水,2012,28(2):80-82.
HUANG Shiyuan, HUANG Qiang, CHEN Shengbing. UBF process for treatment of high concentration printing and dyeing wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2012,28(2):80-82(in Chinese).
- [6] 赵洪颜,于海茹,崔宗均,等. 有机负荷冲击对固定床厌氧反应器启动及古菌群落动态影响[J]. 环境工程学报,2015,9(10):4655-4663.
ZHAO Hongyan, YU Hairu, CUI Zongjun, *et al.* Impact of organic loading rate shock on operation and archaea communities dynamics in different anaerobic fixed-bed reactors[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2015,9(10):4655-4663(in Chinese).
- [7] 罗俊,刘金利,吴俊. UBF池在污水处理中的应用及发展前景[J]. 能源与环境,2017(2):91-92,94.
LUO Jun, LIU Jinli, WU Jun. Application and development prospect of UBF pond in sewage treatment [J]. Energy and Environment, 2017(2) : 91-92, 94(in Chinese).
- [8] 周文明,李欲如,陶如钧,等. UBF-A/O-混凝沉淀工艺用于印染废水集中处理[J]. 中国给水排水,2013,29(12):40-43.
ZHOU Wenming, LI Yuru, TAO Rujun, *et al.* Application of UBF-A/O-coagulation sedimentation process in centralized treatment of printing and dyeing wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29 (12):40-43(in Chinese).
- [9] 岳志芳,杨海燕,闫永利,等. 水解/多段多级AO/曝气生物滤池处理开发区污水[J]. 中国给水排水,2019,35(18):107-111.
YUE Zhifang, YANG Haiyan, YAN Yongli, *et al.* Treatment of wastewater from a development zone by hydrolysis acidification/multi-stage and multi-level AO/biological aerated filter process [J]. China Water & Wastewater, 2019,35(18):107-111(in Chinese).

作者简介:胡光明(1996-),男,河南驻马店人,硕士,主要研究方向为水处理工程和技术。

E-mail:928320613@qq.com

收稿日期:2020-10-24

修回日期:2020-11-12

(编辑:衣春敏)