

电催化氧化/生物法联用处理高浓度化工废水

戴启洲, 蔡少卿, 王家德, 陈建孟
(浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 浙江某化工园区采用电催化氧化对高浓度难降解有机废水进行预处理,提高了废水的可生化性,再与生物处理工艺联用,取得了良好的处理效果。运行结果显示,电催化氧化/生物联用技术能实现高浓度化工废水的高效处理,出水水质可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准,满足进入城市污水处理厂的要求。

关键词: 高浓度化工废水; 电催化氧化; 生物处理

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)12-0096-04

Electrocatalytic Oxidation/Biological Process for Treatment of High Concentration Chemical Wastewater

DAI Qi-zhou, CAI Shao-qing, WANG Jia-de, CHEN Jian-meng
(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The combined process of electrocatalytic oxidation and biological technology was used to treat high concentration refractory organic wastewater in a chemical industry park in Zhejiang Province, and the excellent treatment effect was obtained. The composition of wastewater treatment system, the design parameters and operation modes of each treatment unit are introduced. The operation commissioning results show that the effluent quality can reach the third criteria specified in *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996).

Key words: high concentration chemical wastewater; electrocatalytic oxidation; biological treatment

1 概述

浙江某精细化工园区占地约 78 hm², 园区现有数十家企业, 生产废水主要有三类: 一类为化工企业排放的高浓度有机废水, 含有硝基苯类、苯胺类、氯醌、有机溶剂、酸、碱、盐等污染物; 第二类为以酸、碱性无机物为主的废液; 第三类为冷却水。

目前虽然化工园区主要排污企业对生产废水进行了处理, 但是随着入驻企业的增多和废水的增加, 原有处理设施已经不能保证排放废水稳定达标。为

此, 化工园区拟进行废水处理设施扩容改造, 以保证生产规模扩大以后出水水质能稳定达到排放标准。

化工废水由于其浓度高、可生化性差、水质变化大等特点, 一直是研究重点与难点^[1]。目前处理该类废水采用较多的是预处理与生化处理相结合的方法^[2,3], 预处理一般采用混凝沉淀等方法, 但会产生大量污泥, 这些污泥如果没有得到妥善处理, 将对环境产生严重的影响。

电催化氧化技术借助具有催化活性的电极材

料,能在温和的条件下产生羟基自由基,将难生物降解物质转化为可生物降解物质,与后续生物工艺相结合使有机物得到分解^[4-6],在有机废水的无害化处理上具有较大竞争优势和市场前景。目前电催化氧化技术用于有机废水污染控制的小试研究较多^[5-7],但是在较大规模的实际废水处理(特别是化工废水)工程应用上鲜见报道。本工程将电催化氧化技术用于化工园区废水的预处理,结合生物处理,实现有毒有害化工废水的无害化处理。

2 废水来源及特点

2.1 废水性质

根据2006年园区生产废水排放量、种类调查,化工园区母液废水和洗涤废水产生量为1 214 m³/d,冷却水排放量为2 526 m³/d,场地冲洗水量为168 m³/d,生活污水排放量为57 m³/d。由于冷却水要求企业循环使用,场地冲洗水和生活污水直接纳入常山县污水处理厂污水收集管网,而部分企业的母液是高氨氮废水,均建立了氯化铵回收系统,废水不排放,故实际需要进行预处理的母液废水和洗涤废水总量为812 m³/d。根据开发区管委会的意见,化工基地将保持现有规模,不再扩建,因此不需考虑水量的增长。但考虑到园区产品的更替及生产能力的变化,废水处理站建设规模应适当留有一定的余量,为此确定该预处理设施设计处理能力为1 000 m³/d。受化工企业生产销售不稳定因素影响,废水排放量波动大,综合考虑废水处理及成本,土建等部分设施按照总设计规模为1 000 m³/d设计,而预处理工程装置按两套500 m³/d处理量设计,一方面满足处理总量要求,另一方面兼顾了定期检修及废水排放量减少两个时间段废水预处理系统的经济性运行。

① 水量

平均废水流量 $Q_{ave} = 1\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$ 。

② 设计进、出水水质

根据多次水质实测结果,结合园区实际生产情况及发展趋势,并考虑对企业清洁生产的要求,废水预处理站进水平均水质如表1所示。

表1 平均进水水质

Tab. 1 Average influent quality

项目	COD/ (mg · L ⁻¹)	硝基苯类/ (mg · L ⁻¹)	苯胺类/ (mg · L ⁻¹)	氨氮/ (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)	pH	色度/ 倍
浓度	3 000	300	100	100	300	1.5	300

2.2 工艺流程

根据园区各企业废水排放特点,该废水的排放冲击负荷严重;硝基苯胺类物质浓度相对较高,含酸量大,pH低。考虑多种因素,结合设计单位和施工单位以往经验,以及园区现有设施的运行情况,废水预处理工程采用电芬顿氧化/生化处理系统,保证废水稳定达标排放。

具体工艺流程见图1。

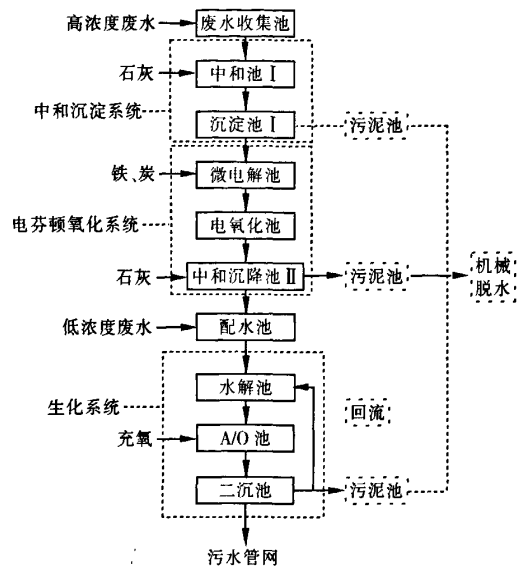


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

2.3 工艺说明

① 各企业内部实行清污分流后,废水经在线计量后用泵提升到废水收集池,进行均质、均量。

② 采用石灰中和沉淀系统。综合废水呈强酸性,pH值为1左右,采用廉价的石灰石调节原水的pH值为3左右(可以有效利用当地的石灰资源)。进水设置超越管,以备原水pH>3时直接进入沉砂池。该系统的目的是去除原水pH值升高形成的硫酸钙沉淀及原有固形颗粒,有效避免后续铁炭填料堵塞现象发生,同时沉淀能去除大量SO₄²⁻。

③ 微电解池和电催化氧化池共同构成电芬顿氧化系统。选择微电解的理由是废水酸性大,经铁炭处理后污染物去除效果好,且pH可有效上升;引入电催化氧化,目的是充分利用微电解处理后废水中含有的Fe²⁺,与电催化氧化生成的H₂O₂反应,进一步分解污染物。经电芬顿系统处理后的废水采用石灰中和沉降。实际操作证明,这种电芬顿系统可

有效处理此类硝基苯废水。按 $1\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$ 规模设计,分二期实施。

④ 考虑系统运行的经济性,生活污水可不经电芬顿氧化而直接进入后续 A/O 系统,故系统设置中间配水池,对进入 A/O 系统的废水作进一步均质均量。

⑤ 生化系统采用水解—A/O 工艺(A/AO 工艺)。水解工艺可提高废水的可生化性,实现氨化,确保生化处理效果;A/O 工艺可实现硝化反硝化。二沉池污泥回流水解池和 A/O 池,剩余污泥排入污泥池。

⑥ 整个系统产生的沉淀污泥、石灰沉降污泥及剩余污泥全部汇入污泥池,经浓缩脱水、干化后集中安全处置。污泥脱水采用机械压滤模式。

3 主要构筑物及设计参数

3.1 调节池

按 $1\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$ 处理规模设计。

废水收集池进水口设平板格栅,拦截大颗粒漂浮物,以保证水泵的安全运行。根据对企业生产废水的实地采样监测结果,发现水质变化较大,因此宜设置较长停留时间的调节池。

① 构筑物

主要功能:调节水质、水量。类型:地下式钢混结构,内表面环氧树脂加强级防腐。数量:1座,分2格。尺寸: $18.0\ \text{m} \times 20.7\ \text{m} \times 4\ \text{m}$,有效水深:3 m,设计 HRT:24 h。

② 主要设备

a. 耐腐蚀提升泵。按目前一期工程为 $500\ \text{m}^3/\text{d}$ 设计。主要参数: $Q=25\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=180\ \text{kPa}$, $N=4.0\ \text{kW}$; $Q=10\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=200\ \text{kPa}$, $N=2.2\ \text{kW}$ 。具自吸功能,配置液位控制系统。

b. 耐腐蚀循环泵。 $Q=60\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=170\ \text{kPa}$, $N=7.5\ \text{kW}$,具自吸功能。

3.2 中和沉淀系统

按 $1\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$ 设计,分二期实施。

综合废水呈强酸性,pH 值约为 1.5,因此可采用廉价的石灰石调节原水的 pH 值到 3 左右。为防止废水中的硫酸和石灰石形成硫酸钙附着于石灰石表面,池底布置曝气管进行曝气搅拌,以增加反应速度、防止结垢,并能通过调节空气量来控制反应速度,从而调整出水 pH 值。进水设置超越管,以备原水 $\text{pH} > 3$ 时直接进入沉砂池。该系统目的是去除

原水 pH 升高形成的硫酸钙沉淀及固形颗粒,有效避免后续铁炭填料堵塞现象发生,同时沉淀能吸附部分有机物,并去除大量 SO_4^{2-} ,降低后续生化处理的负荷。

中和池为地下式钢混结构,内表面环氧树脂加强级防腐。1座;尺寸: $22\ \text{m} \times 3.1\ \text{m} \times 1.5\ \text{m}$;停留时间:2.0 h。主要设备:耐腐蚀提升泵(按一期 $500\ \text{m}^3/\text{d}$ 设计), $Q=25\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=180\ \text{kPa}$, $N=4.0\ \text{kW}$,具自吸功能,配带液位控制系统。

沉淀池 1座,表面负荷: $0.76\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,尺寸: $9.8\ \text{m} \times 6.25\ \text{m} \times 5.7\ \text{m}$ 。

3.3 电芬顿氧化系统

按 $1\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$ 设计,分二期实施。

包括微电解池、电氧化槽和中和沉淀池。目的是利用电解氧化的能力,去除硝基苯类及苯胺类物质,降低废水中毒性物质浓度,最终实现可生物处理。

中和池 1座,地下式钢混结构,内表面环氧树脂加强级防腐。尺寸: $14\ \text{m} \times 6.5\ \text{m} \times 3\ \text{m}$,表面负荷: $0.6\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

电芬顿氧化槽:6组,已有 3组需改造,新增 3组,内表面环氧树脂加强级防腐,设备功率为 18 kW。

耐腐蚀提升泵,按一期工程设计, $Q=25\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=180\ \text{kPa}$, $N=4.0\ \text{kW}$,具自吸功能,配液位控制系统。

3.4 生化处理系统

① 水解池

按一期工程为 $500\ \text{m}^3/\text{d}$ 设计。1座,半地下式钢混结构,尺寸: $\phi 6.5\ \text{m} \times 7.0\ \text{m}$,有效水深:6.5 m,停留时间:8.0 h。生物填料: $160\ \text{m}^3$ 。

② 配水池

按一期工程为 $500\ \text{m}^3/\text{d}$ 设计。1座,尺寸: $12.5\ \text{m} \times 2.4\ \text{m} \times 6.5\ \text{m}$,半地下式钢混结构,与 A/O 池合壁共建。有效容积: $172\ \text{m}^3$,停留时间:8.2 h。

③ A/O 系统

按一期工程为 $500\ \text{m}^3/\text{d}$ 设计。包括兼氧池、好氧池、二沉池。半地下式钢混结构,尺寸: $12.5\ \text{m} \times 15.6\ \text{m} \times 6.5\ \text{m}$,停留时间:48 h。主要设备:散流曝气器 72套,回流泵($Q=110\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=100\ \text{kPa}$, $N=5.5\ \text{kW}$)。

④ 二沉池

竖流式沉淀池,1座,半地下式钢混结构,尺寸:Ø6 m×5.5 m,有效水深:2 m,表面负荷:0.74 m³/(m²·h)。污泥回流泵2台,1用1备,Q=15 m³/h,H=250 kPa,N=2.2 kW。

3.5 污泥处理系统

按一期工程为500 m³/d设计。

由于废水性质特殊,物化部分产泥量较高,并且难以采用生物方法进行消化,污泥收集入储泥池后直接采用浓缩一体化脱水机进行脱水处理,近期考虑和化工企业的废渣一并进行卫生填埋。

储泥池,1座,分2格,半地下钢混结构(内表面环氧树脂加强级防腐),尺寸:5 m×8 m×3 m,有效容积:100 m³。配套设备:污泥泵。

3.6 综合房

供风机、压滤机设置及配电共用。框架结构,1座,尺寸:8 m×8.6 m×4 m。设罗茨风机3台(2用1备),按一期工程为500 m³/d设计。设备参数:Q≥15 m³/min,H>58.0 kPa,N=30 kW。压滤机2台,按一期工程为500 m³/d设计。过滤面积:160 m²。

4 经济效益分析

① 投资

废水处理一期规模为500 m³/d,其中土建工程费为120.9万元、设备材料费为176.8万元、运输安装费为17.7万元、设计费为14.8万元、调试培训费为14.8万元、税收管理费为13.4万元。总费用为358.4万元。

② 运行费用

目前已经建成一期(规模为500 m³/d),废水处理站定员5人。

a. 电费(E₁)。电耗为2 368 kW·h/d,电价为0.6元/(kW·h),则E₁=0.284元/m³。

b. 药剂费(E₂)。包括铁炭补充(0.70元/m³)、投加石灰(0.50元/m³)、投加催化剂(0.8元/m³)、污泥处置药剂(0.90元/m³)、电极消耗(0.50元/m³),则E₂=3.4元/m³。

c. 人工费(E₃)。人员工资为1.2万元/(人·a),则E₃=0.4元/m³。

废水处理的运行直接费用 = E₁ + E₂ + E₃ = 6.64元/m³。

尾水纳管费用为0.8元/m³,废水处理运行费

用为7.44元/m³。

5 运行效果

处理站尾水纳入城市市政管网,最终接入城市污水处理厂,因此排放标准执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准。当地环保部门对废水处理站出水进行了验收监测,出水水质完全达到排放标准。具体见表2。

表2 验收监测出水水质

Tab.2 Effluent quality

项目	pH	COD/ (mg· L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg· L ⁻¹)	SS/ (mg· L ⁻¹)	硝基物/ (mg· L ⁻¹)	苯胺物/ (mg· L ⁻¹)	NH ₃ -N (mg· L ⁻¹)	色度 /倍
出水 水质	6~9	<500	<300	<400	<5	<5	<35	<80

6 结语

采用电催化氧化预处理可提高废水可生化性,再与后续生物处理联用,是处理高浓度难降解化工废水的有效方法。通过电催化氧化生物处理联用,将典型精细化工园区高浓度难降解有机废水进行了无害化处理,出水水质达到国家相应排放标准,为我国精细化工园区高浓度有机废水的处理提供了参考。

参考文献:

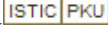
- [1] 雷乐成,汪大攀. 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 吕剑,何义亮,张强,等. 铁炭微电解联合O/A/O生物工艺处理化工废水[J]. 工业水处理,2009,29(2):89-92.
- [3] 陆朝阳. 精细化工废水治理及其资源化技术[J]. 精细与专用化学品,2009,17(3):19-20.
- [4] Chen G H. Electrochemical technologies in wastewater treatment[J]. Sep Purif Technol,2004,38:11-41.
- [5] Kapalka A, Foti G, Comninellis C. Investigation of the anodic oxidation of acetic acid on boron-doped diamond electrodes[J]. J Electrochem Soc,2008,155(3):27-32.
- [6] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment[J]. Electrochim Acta,1994,39(11-12):1857-1862.
- [7] 张羽,陶博. 兼氧接触水解酸化预处理化工废水的试验研究[J]. 工业用水与废水,2008,39(4):40-42.

电话:13656688528

E-mail: qzdai@zjut.edu.cn

收稿日期:2009-12-10

电催化氧化/生物法联用处理高浓度化工废水

作者: [戴启洲](#), [蔡少卿](#), [王家德](#), [陈建孟](#), [DAI Qi-zhou](#), [CAI Shao-qing](#), [WANG Jia-de](#),
[CHEN Jian-meng](#)
作者单位: [浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江, 杭州, 310032](#)
刊名: [中国给水排水](#) 
英文刊名: [CHINA WATER & WASTEWATER](#)
年, 卷(期): 2010, 26(12)
被引用次数: 0次

参考文献(7条)

1. [雷乐成, 汪大翠](#) [水处理高级氧化技术](#) 2001
2. [吕剑, 何义亮, 张强, 武君](#) [铁炭微电解联合O/A/O生物工艺处理化工废水](#) 2009(2)
3. [陆朝阳](#) [精细化工废水治理及其资源化技术](#) 2009(3)
4. [Chen G H](#) [Electrochemical technologies in wastewater treatment](#) 2004
5. [Kapalka A, Foti G, Cominellis C](#) [Investigation of the anodic oxidation of acetic acid on boron-doped diamond electrodes](#) 2008(3)
6. [Cominellis C](#) [Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment](#) 1994(11-12)
7. [张羽, 陶博](#) [兼氧接触水解酸化预处理化工废水的试验研究](#) 2008(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zgjsps201012026.aspx

授权使用: 贵州大学(guizdx), 授权号: da2553ee-8d14-4a44-af6a-9e21016fd934

下载时间: 2010年11月1日