

糠醛废水处理工程的工艺改造

刘研萍¹, 刘 硕², 刘 文 海¹

(1. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029;

2. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:某糠醛生产厂排放的废水有机物浓度高、成分复杂、BOD₅/COD低, 难生物降解, 该厂采用“厌氧-好氧-兼氧”为主体的处理工艺, 但生产无法正常运行。主要原因是预处理不充分, 工艺流程不够合理。提出了工程改造方案, 包括采用微电解-絮凝强化预处理, 增设中沉池, 同时改造某些处理构筑物, 强化系统调控等。改造后工程出水能达标排放, 运行成本比原工艺增加了0.3元/t。

关键词:糠醛废水; 微电解; 絮凝

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0065-04

Study on improvement of chemical furfural wastewater treatment process

LIU Yan-ping¹, LIU Shuo², LIU Wen-hai¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The furfural wastewater produced by a chemical plant has such characteristics as high-concentration of organic matter, complex components, low BOD₅/COD, difficult to be biologically degraded. The process of anaerobic digestion-aerobic technology is applied in the existing treatment project, which has not been in normal operation, because of lack of effective pretreatment and unreasonable process. The modification measures are put forward to improve the performance, including pretreatment of micro-electrolysis and the flocculation process, building sedimentary basin, reforming some reactor buildings, improving system control and so on. The project improvement is successful, with effluent meeting discharge standard, and operational cost more than 0.3 Yuan per ton wastewater than before.

Key words: furfural wastewater; micro-electrolysis; flocculation

糠醛即呋喃甲醛(C₄H₃OCHO), 是重要的有机化工溶剂和生产原料, 但糠醛生产的同时带来严重的环境污染, 据统计, 生产能力1 000 t/a的糠醛厂, 其高浓度酸性废水排放量为80 m³/d, COD质量浓度达15 000~23 000 mg/L。由于糠醛废水具有酸性强、污染负荷高、水温高(70℃)等特点, 其处理达标排放的难度很大。某化工厂年生产糠醛4 500 t、吡啶酸600 t、炔敌稗300 t, 生产过程中产生大量废水。废水中含有喹啉类、8-羟基喹啉、邻氨基苯甲酸、3,5-二氯苯甲酸异丙醇、3,5-二氯苯甲酰氯、丁炔氨、丁炔氯、丁炔醇、木质素等有机物, 还含有钠盐、亚硝酸盐、铜、盐酸、硫酸等无机物, 废水呈强酸性, 色度及浊度等超标。该化工厂原有处理工程无法处理废水达到排放标准, 首要原因是水质组成考虑不够充分, 对可生化性差的废水未采取相应的预处理措施, 而直接采用生化法处理, 导致活性污泥很难生存, 生化工艺难以发挥有效作用^[1]。针对该厂废水特点, 笔者采用两步微电解法-絮凝沉淀作为前期物化处

理工艺, 并进行了中试研究, 取得了良好效果, 为后续生化处理奠定了良好基础。

1 有机废水水质及原处理工程

1.1 废水来源及水质

与该化工厂的主要化工产品相关, 生产废水主要包括: 糠醛生产的废水; 炔敌稗生产的废水; 吡啶酸生产的2,3-吡啶酸废水。吡啶酸废又分为2类废水: ①吡啶酸A是含质量分数4% HCl和2%~3% H₂SO₄的混合废水, pH<1; ②吡啶酸B是NaOH吸收HCl和Cl₂后的吸收液, 还含少量有机物和大量无机盐(Na₂SO₄+Na₂SO₃), pH>9。各种废水的水量和水质分析见表1。分析水质特点, 废水的有机物浓度高且BOD₅/COD低, 属难生化性废水。

1.2 原处理工艺及分析

各种废水在生产中单独排放, 于格栅前混合后进入污水处理站进行处理。处理工艺为: 混合废水→格栅→调节池→气浮池→厌氧池+SBR池+兼氧

表 1 废水的水质分析

检测项目	糠醛	炔敌稗	吡啶酸 A	吡啶酸 B
水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	210	11	50 ~ 60	60 ~ 70
COD 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	13220	32122	18767	13766
BOD ₅ 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4000	2500	500	400
Cu ²⁺ 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	—	3922	80	1920
SS 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1350	1670	1140	1000
pH	3.55	0.10	0.21	9.67
矿化度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	864	325000	216000	182000

生物接触池→沉淀→活性炭过滤,设计出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1997)中二级标准,污泥经浓缩压滤后外运。废水处理能力为 500 m^3/d 。

由于废水来源多、水质成分复杂,工程运行后,出现了一些设计时未预料到的状况,废水经处理后无法达到设计的排放标准,经分析原处理工艺存在如下问题:

(1) 缺乏充分的预处理

3 种废水直接混合后经格栅进入调节池,3 种废水的某些成分发生反应,导致调节池内有大量结晶析出并沉淀,且调节池容积过小,水力停留时间(HRT)仅为 1 h。结晶物占据了调节池大部分容积,调节池淤积严重,无法发挥均化水质的作用,必须经常进行调节池清淤工作,严重影响正常操作及后续工艺的运行。

另外,吡啶酸废水和炔敌稗废水的组成以无机盐为主,酸性极强,Cl⁻ 浓度和矿化度极高,Cu²⁺ 含量很高,水质不利于微生物的生存和生长;而糠醛废水中主要污染物是乙酸、糠醛、甲醇和木质素,可生化性较差。因此,原处理工艺将 3 股废水直接混合,导致大量结晶物析出,且废水 BOD₅/COD 低,属难生化性废水,若直接采用生物法处理,活性污泥很难生存,生物处理工艺难以发挥有效作用。

(2) 某些处理单元设计不合理

原处理工艺中,气浮池不能有效去除浮渣、油污,无法发挥有效作用,并且气浮池出水为富氧状态,直接进入厌氧反应池,给厌氧工艺带来不利影响。

高效自动控制是序列间歇活性污泥反应器(SBR)工艺的主要特点,但原处理工艺 SBR 池缺少自动控制设备,全靠操作人员凭经验手动完成进水、曝气、沉淀、出水等过程,无法发挥 SBR 处理工艺的

优势。

(3) 工艺流程调控有待强化

原有各工艺流程与构筑物间缺乏流量计量,无法对工艺参数进行准确调控并及时反馈信息,难以进行正常工艺调试,影响到处理效果和出水水质达标。

2 废水的强化预处理中试试验

原处理工艺无法正常运行的首要问题是缺乏充分的预处理,根据水质特点,采用微电解-絮凝对废水进行强化预处理,在大量实验室试验的基础上,在现场进行了规模化的中试试验,并取得了良好的效果。

微电解法是利用铁屑中的铁和碳组分构成原电池,各类废水为电解质溶液,以电化学反应为主,集合多种去污作用,实现大分子有机污染物的断链,发色与助色基团的脱色,提高废水的可生化性,同时具有良好的絮凝吸附作用,从而利于后续生化反应的进行,达到“以废治废”目的^[2]。

2.1 中试过程

首先对吡啶酸 A、吡啶酸 B、炔敌稗 3 种废水进行微电解,在每个反应器中均加入铁屑 15 kg、活性炭 5 kg,分别加入 3 种废水各约 150 kg,由底部穿孔管曝气微电解 4 h,每小时取样分析。然后将微电解过的 3 种废水与糠醛废水按工厂废水实际比例混合,即 $m(\text{炔敌稗}):m(\text{吡啶酸 A}):m(\text{吡啶酸 B}):m(\text{糠醛})=1:4.5:6.5:20$,反应器内加入铁屑 15 kg,活性炭 5 kg,混合水样 150 kg,曝气微电解 4 h,1 h 取样 1 次。每个水样均测定 2 个平行样后取值。

2.2 中试试验结果与分析

(1) 第 1 步微电解试验

第 1 步微电解试验数据见表 2。经过第 1 步微电解,3 种废水的 pH 均不同程度地向中性调整,有利于减少氧化钙的投加量,对后续处理工艺有益。

表 2 第 1 步微电解试验结果

时间/ h	吡啶酸 A		吡啶酸 B		炔敌稗		
	pH	COD/ 去除 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 率/%	pH	COD/ 去除 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 率/%	pH	COD/ 去除 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 率/%	
0	0.20	18767	9.67	13766	0.1	32122	
1.0	0.46	12182	35	9.30 10146	26	0.1 26221	18
2.0	0.48	10163	45	9.24 6197	55	0.1 22514	30
3.0	0.50	6769	63	9.14 5309	61	0.1 21215	34
4.0	0.51	7134	62	9.05 5036	63	0.1 17152	46

在铁/碳质量比一定的条件下,各废水 COD 去除率随时间的延长而增大,但在 3 h 后变化趋缓,考虑到经济性,确定 3~4 h 作为曝气微电解反应最佳反应时间。吡啶酸 A、吡啶酸 B 和炔敌稗的去除率分别可达 62%、63% 和 46%。同时微电解对大分子有机物具有断链分解作用,可提高废水的可生化性,利于后续生化处理。

(2) 混合微电解及沉淀试验

将第 1 步微电解过的 3 种废水与糠醛废水经过第 2 步 4 h 曝气微电解后的检测数据列于表 3。经过第 2 步曝气微电解,混合废水的初始 pH 由 1.9 左右调整到 4.5 左右, BOD₅ 质量浓度上升至 3 140 mg/L, 可生化性提高, 对后续生化工艺处理有益。

表 3 第 2 步曝气微电解试验数据

时间/h	混合水样			
	pH	BOD/mg·L ⁻¹	COD/mg·L ⁻¹	COD 去除率/%
0	1.91	2729	10812	
1.0	3.70	2800	9688	10
2.0	4.04	2960	9065	16
3.0	4.28	3010	8281	23
4.0	4.45	3140	8087	25

第 2 步曝气微电解 3 h 后,混合水样的 COD 降为 8 281 mg/L, 去除率为 23%, 4 h 后 COD 为 8 087 mg/L, 去除率为 25%, COD 降解趋缓, 因此 3~4 h 为最佳曝气微电解反应时间。

(3) 絮凝沉淀试验

向混合水样投加氧化钙乳液, 调 pH 至 7.00, 经 4 h 絮凝沉淀后, 分析水质数据, 见表 4。由表 4 可知, 在絮凝沉淀 1 h 内, COD 去除率达 42%, 随着时间的延长, 去除效果趋缓, 4 h 后 COD 去除率为 49%, 同时 pH 有所回升, 由初始的 7.50 升至 7.85, 说明有大量氢氧化物生成。考虑到氢氧化物沉淀物密实性及整个工艺的 HRT, 一般以 3~4 h 最佳。经絮凝沉淀, 矿化度由 100 900 mg/L 降至 56 020 mg/L,

表 4 絮凝沉淀试验数据

时间/h	pH	Cu ²⁺ / mg·L ⁻¹	矿化度/ mg·L ⁻¹	COD/ mg·L ⁻¹	COD 去 除率/%
0	7.50	3922	100900	8087	
1.0	7.65	3100	87650	4640	42
2.0	7.70	2460	74500	4390	46
4.0	7.85	1980	56020	4050	50

降低 44%, Cu²⁺ 质量浓度由 3 922 mg/L 降至 1 980 mg/L, 降低 49%。在中试现场对比絮凝前后水样的物理表观特性, 絮凝沉淀前水样极度浑浊、水样呈红褐色, 而经絮凝沉淀后水样分层清晰, 上清液清澈透明, 沉淀密实, 絮凝沉淀效果良好。

(4) 物化预处理总效果分析

两步曝气微电解及絮凝沉淀处理效果见表 5。由表 5 数据分析, 两步曝气微电解工艺对 COD 去除率达 45%, 絮凝沉淀对 COD 去除率为 50%, COD 总去除率为 72%; 通过两步曝气微电解, pH 由 1.70 调整至 4.28, 絮凝沉淀后 pH 回调至 7.85; 4 种废水混合水样 BOD₅ 由初始的 2 729 mg/L 上升至 3 140 mg/L, BOD₅ 与 COD 比值由 0.18 提高至 0.38, 可生化性提高, 经絮凝沉淀后, 矿化度降低 44%, Cu²⁺ 浓度降低 49%。

表 5 两步微电解-絮凝沉淀处理效果

	pH	BOD ₅ / mg·L ⁻¹	COD / mg·L ⁻¹	COD 去 除率/%	COD 总去 除率/%
4 种废水混合	1.70	2644	14689		
1 步微电解后	1.91	2729	10812	26	26
2 步微电解后	4.28	3410	8087	25	45
絮凝沉淀后	7.85	1540	4050	50	72

理论和实践证明, 一般生化处理适宜的 COD 质量浓度在 8 000 mg/L 以下^[3], 前期物化处理 COD 去除率过高, 将导致后续生化处理微生物营养不足, 影响活性污泥正常繁殖生长。通过中试试验可知, 经前期物化处理后出水的 COD 为 4 000~5 000 mg/L, 原本呈强酸或强碱性的废水, 其 pH 调整到中性, 且经过 2 步微电解, 大分子的有机物将被分解为小分子有机物, 非常适宜后续生化处理工艺的运行。

3 废水工程改造方案

根据中试试验结果, 在充分利用现有工艺设施, 尽量避免对原有工程进行大规模改造, 减少大幅度增加投资运行费用的原则下, 笔者对原处理工艺流程进行了改进调整, 以确保出水水质达标。改造后工艺流程见图 1。废水工程改造的主要措施如下:

(1) 首先强化废水的单独预处理

根据废水预处理的中试试验, 将 3 种性质差异很大的废水分开处理, 对离子浓度极高、pH 极低的炔敌稗和吡啶酸废水, 先在车间进行单独的微电解絮凝沉淀预处理, 去除高浓度金属离子及酸根离子

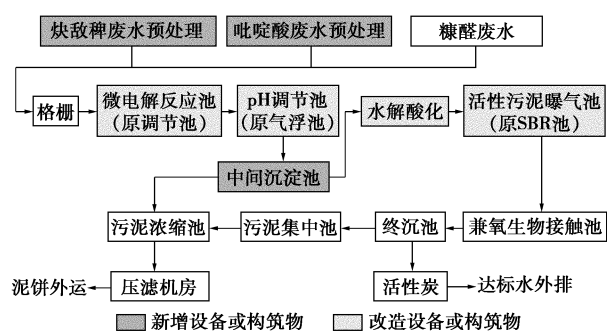


图 1 化工废水处理改造后工艺流程

对活性污泥的毒害抑制,调节 pH,改善废水的可生化性,并减少合并后结晶物的析出。预处理后的废水在格栅前与糠醛废水混合,进入污水处理站进行后续处理。

(2) 调节池改造为微电解反应池

将原调节池均分为 3 个圆角廊道串联运行,其中第 1 廊道设微电解装置,进行 pH 调节,提高废水可生化性;第 2、3 廊道为反应调节池,进一步进行 pH 调节和絮凝反应,采用微曝气方式,增加水流紊动,利于投料混合絮凝物产生,去除结晶沉淀物。

(3) 气浮池改造为 pH 调节池

气浮池改造为 pH 调节池,减少原工艺中气浮池充氧对后续厌氧池工艺的不利影响,接收改造后微电解反应池的出水,气浮池体积大小适宜,利于氧化钙与废水的均匀混合,进行 pH 精确调整和 C、N 质量比调节。

(4) 新建 1 座中间沉淀池

为确保去除有害离子及 COD,以减少运行负荷和金属离子对微生物的毒害,新增建 1 座中间沉淀池,接受前序反应池出水,确保去除大部分 Na_2SO_4 、 CaCO_3 等盐类结晶沉淀及部分 COD,出水进入厌氧池,以利于后续活性污泥工艺的正常运行。

(5) SBR 池调整

鉴于 SBR 缺少自动控制手段,将其改为连续进水曝气的好氧反应池,以简化运行管理;同时增设从污泥集中池到好氧反应池的污泥回流工艺管线,以增加好氧曝气池中活性污泥浓度,强化生化处理效果。

(6) 合理增设控制计量仪表

合理增设各工艺流程间定量流量计量等关键参

数的测定仪表,方便运行管理和工艺调控,以利于出水水质达标。

4 改造工程的性能和经济分析

4.1 运行性能

改造后的处理工艺在经过成功的微生物驯化启动后,正常运行。进水中 COD 质量浓度为 6 861 mg/L, BOD_5 质量浓度为 2 592 mg/L, Cu^{2+} 质量浓度为 16.1 mg/L,总矿化度 28 328 mg/L, pH 5.23,出水 COD 质量浓度 < 300 mg/L, BOD_5 质量浓度 < 100 mg/L,悬浮物(SS)质量浓度 < 70 mg/L, Cu^{2+} 质量浓度 < 3.0 mg/L,矿化度 831.2 mg/L, pH 6 ~ 9,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1997)中二级标准,混合废水具体处理效果见表 6。

表 6 工程各单元的处理效果

	COD 去除率/%	BOD_5 去除率/%	Cu^{2+} 去除率/%	总矿化度 去除率/%
微电解反应池	38.0	40.5	24.7	37.6
pH 调节池	9.4	22.3	1.9	4.0
中间沉淀池	33.3	44.5	30.3	27.0
厌氧反应池	62.9	40.4	32.5	47.7
好氧反应池	44.6	34.7	14.3	48.7
生物接触池	33.1	36.9	14.6	51.2
最终沉淀池	8.9	30.8	12.2	22.0
活性炭吸附	5.2	11.4	16.7	34.3

4.2 运行成本分析

改造后的直接运行费用包括电费、药剂费、人工费和日常维护费等,合计为 2.2 元/t。工程改造前废水处理的运行成本为 1.9 元/t,增加了 0.3 元/t,增加的主要为微电解装置运行成本。在运行成本只增加 0.3 元/t 的前提下,出水能够达标排放。

参考文献

- [1] 苏会东,孙玉凤,王艳君,等.微电解-两相厌氧处理糠醛废水研究[J].沈阳理工大学学报,2005,24(1):53-55.
- [2] 刘景明,张春,刘春燕,等.曝气微电解预处理化工酸性废水的试验研究[J].化工科技,2005,13(6):24-26.
- [3] 邵东煜,任伟.内电解-厌氧-好氧工艺处理高浓度糠醛废水[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(4):70-72. ■