

微电解-Fenton-生化组合工艺处理实验室废气吸收尾液

苏洲¹, 张键^{1*}, 何茂林¹, 居则易²

¹扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州

²江苏科仕达实验室环保科技有限公司, 江苏 扬州

收稿日期: 2021年9月10日; 录用日期: 2021年10月12日; 发布日期: 2021年10月19日

摘要

针对某高校实验室废气净化设备排放的吸收尾液废水有机成分复杂、B/C低和水质变化大等特点, 首次采用微电解-Fenton-生化组合工艺进行实验室废气吸收尾液废水处理。处理设施运行结果表明, 该组合工艺运行稳定, 出水SS、COD_{cr}、BOD₅、NH₃-N、阴离子表面活性剂和挥发酚分别低于200 mg/L、210 mg/L、74 mg/L、19 mg/L、8.5 mg/L和0.5 mg/L。出水各项指标均达到了《污水排入城镇下水道水质标准》(GB-T31962-2015)表I中A级排放标准。工程总投资136.4万元, 单位运行成本6.24元/m³。

关键词

吸收尾液, 微电解, Fenton, 生化组合工艺, 实验室废气, 废水处理

Micro-Electrolysis-Fenton-Biochemical Combination Process for Laboratory Waste Gas Absorption Tailings

Zhou Su¹, Jian Zhang^{1*}, Maolin He², Zeyi Ju²

¹College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou Jiangsu

²Jiangsu Keshida Laboratory Environmental Protection Technology Co., Ltd., Yangzhou Jiangsu

Received: Sep. 10th, 2021; accepted: Oct. 12th, 2021; published: Oct. 19th, 2021

Abstract

Aiming at the characteristics of complex organic composition, low B/C and large water quality

*通讯作者。

文章引用: 苏洲, 张键, 何茂林, 居则易. 微电解-Fenton-生化组合工艺处理实验室废气吸收尾液[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(5): 987-993. DOI: 10.12677/aep.2021.115118

changes in the absorbing tail liquid wastewater discharged from laboratory exhaust gas purification equipment in a certain university, the micro-electrolysis-Fenton-biochemical combined process was used to treat the laboratory exhaust gas absorption tail liquid wastewater. The results show that the combined process is stable and the effluent SS, COD_{cr}, BOD₅, NH₃-N, anionic surfactant, and volatile phenol are lower than 200 mg/L, 210 mg/L, 74 mg/L, 19 mg/L, 8.5 mg/L, 0.5 mg/L, respectively. Various indicators of the effluent have achieved the Class A discharge standard in Table I of the "Water Quality Standard for Sewage Discharged into Urban Sewers" (GB-T31962-2015). The total project investment is 1.364 million yuan, and the operating cost is 6.24 yuan/m³.

Keywords

Absorbing Tail Liquid, Micro-Electrolysis, Fenton, Biochemical Combined Process, Laboratory Waste Gas, Wastewater Treatment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. 引言

高校实验室废气排放所引起的环境污染问题日益凸显,已经成为社会广泛关注的环保热点问题之一。实验室废气处理工艺主要有吸收法、焚烧法、等离子体破坏法、吸附法和氧化法等[1] [2],其中液体吸收法因其工艺成熟、适应性强、安全可靠和运维方便,逐渐成为高校实验室废气处理的主要工艺[3] [4] [5]。采用吸收法处理废气,只是使废气中的污染物从气相转移至液相,并没有完全销毁[6] [7] [8],如果未经处理或处置不当直接排放会腐蚀下水管道进而污染土壤和地下水,对环境及生态系统造成破坏,威胁公众健康。因此,还需进一步处理吸收尾液。

吸收尾液具有有机物含量高、组分复杂多变、生物难降解等特点,是一种较难处理的有机废水。物化-生化组合工艺是目前处理此类废水的有效方法[9]。以物化法作为预处理手段,去除废水中的悬浮颗粒,适当降低废水 COD_{cr},将水中大分子有机物降解成小分子有机物,提高废水可生化性以便后续生化法处理。生化处理去除废水中有机碳、氮、磷、硫等污染物效果好,运行成本低[10]。采用微电解-Fenton物化预处理工艺,Fenton试剂法充分利用微电解出水中的 Fe²⁺,省却了 Fe²⁺的投加,节约了运行成本,避免了单一 Fenton 法出水含有多余 Fe²⁺带来的二次污染。

本工程实例采用微电解-Fenton-生化组合工艺处理实验室废气吸收尾液,各项出水指标均达到《污水排入城镇下水道水质标准》(GB-T31962-2015)表 I 中 A 级排放标准。

2. 废水水质及水量

某高校新建实验大楼设有化学、环境、材料、微生物、地球物理学等教学和科研实验室,涉及大量化学试剂。实验室废气主要为无机和有机废气两大类,无机废气污染物主要有氯化氢、硝酸、溴化氢等;有机废气主要含有乙酸乙酯、二氯甲烷、甲苯、甲醇、丙酮、丙烯酸等污染物[11],废气中污染物种类繁多、成分复杂且浓度变化较大。根据净化设备吸收尾液废水排放总量统计,实验室废气吸收尾液废水处理设施设计规模确定为 30 m³/d。处理后出水指标要求达到《污水排入城镇下水道水质标准》(GB-T31962-2015)表 I 中 A 级标准后排放。原水和处理后出水主要水质指标如表 1。

Table 1. Main water quality indicators of raw water and disposed effluent of absorbing tail liquid wastewater
表 1. 吸收尾液废水原水及处理后出水主要水质指标

项目	pH	SS (mg/L)	COD _{cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	阴离子表面活性剂 (mg/L)	挥发酚 (mg/L)
原水	6~8	500~650	5800~6200	780~820	110~120	25~32	4~7
出水	6.5~9.5	≤400	≤500	≤350	≤45	≤20	≤1.0

3. 工艺流程

实验室废气净化设备吸收尾液废水具有有机物浓度高、成分复杂、不易被微生物降解、毒性高等特点，传统物化处理工艺或生化处理工艺难以满足达标排放要求，必须采用物化预处理和生化处理相结合的组合工艺[12] [13]。通过实验室试验，采用 Fe/C 微电解-Fenton 预处理不仅可以有效去除部分有机物，大大降低了废水的生物毒性，而且提高了废水的可生化性，为后续厌氧及好氧生化处理提供了有利的条件[14] [15] [16]。同时，微电解处理后产生 Fe²⁺为 Fenton 氧化反应提供 Fe²⁺，省却了 Fenton 反应所需要的 Fe²⁺的投加，节省了处理成本。生化处理采用 UASB 和好氧 MBBR 工艺。UASB 反应器将难降解的大分子有机污染物转化为易降解的小分子有机污染物[17]。MBBR 反应器投加一定数量的悬浮载体，填料密度接近于水，曝气时与水呈完全混合状态，微生物生长的环境为气、液、固三相，载体在水中的碰撞和剪切作用，使空气气泡更加细小，增加了氧气的利用率。另外，每个载体内外均具有不同的生物种类，内部生长一些厌氧菌或兼氧菌，外部为好养菌，这样每个载体都为一个小微型反应器，使硝化反应和反硝化反应同时存在，从而提高了处理效果[18] [19]，废水中的总磷通过加药沉淀去除。具体工艺流程方框图如图 1 所示。

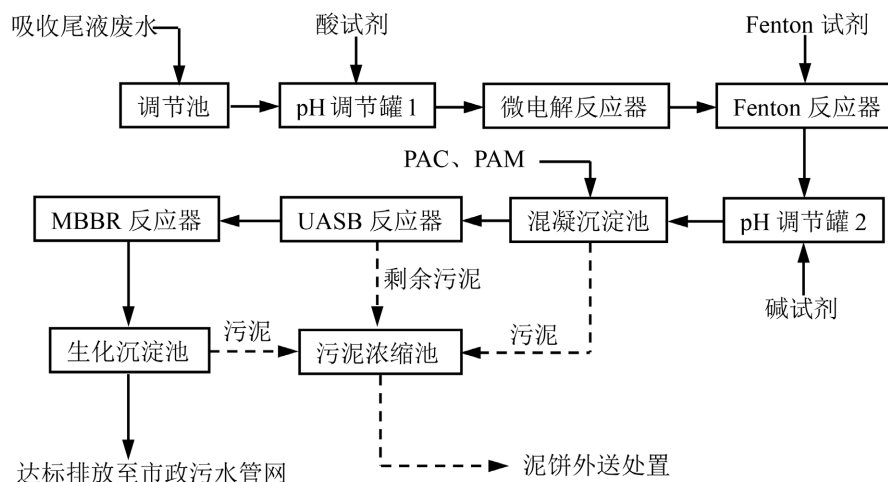


Figure 1. Block diagram of absorbing tail liquid treatment process flow
图 1. 吸收尾液处理工艺流程方框图

工艺流程说明如下：

实验室废气吸收尾液废水的水量和水质变化很大，在工艺前端设置调节池以调节水量均匀水质，使处理系统的进水水量、水质保持基本稳定。

由于微电解反应需在酸性条件下进行，因此在微电解反应器前端设置 pH 调节罐 1，通过投加酸溶液将废水的 pH 值调节至 4~5，微电解反应器中的铁碳填料组成无数个微小的原电池，降解废水中部分有机

物,同时,析出的 Fe^{2+} 为 Fenton 氧化反应提供催化剂, Fenton 试剂法生成具有高反应活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)与大多数有机物作用并使其降解,降低 COD_{Cr} 浓度,提高废水的可生化性。

Fenton 氧化反应器出水经过 pH 调节罐 2 调节 pH 值至 8.0 后自流至混凝沉淀器前端的絮凝反应区,分别投加混凝剂 PAC 和助凝剂 PAM,机械搅拌絮凝反应后进入斜管沉淀区实现固液分离,沉淀后污泥排入污泥浓缩池。沉淀后的上清液自流进入生化处理系统。

生化处理系统由 UASB 反应器和 MBBR 反应器组成。废水通过 UASB 反应器底部的多点配水管均匀向上与厌氧污泥充分接触反应,在厌氧状态下高浓度有机污染物得以降解。UASB 反应器出水自流依次进入 MBBR 反应器的缺氧反应区和好氧反应区。缺氧反应区底部设有潜水搅拌机,用于进行泥水混合,有利于兼氧菌与废水中的污染物充分接触。好氧反应区底部设有微孔曝气盘,上部填充一定数量的生物载体,载体采用聚乙烯中空圆柱体,长 5 mm,直径 25 mm,中部有多道十字支撑,外部有翅片,密度 0.95 g/cm^3 ,比表面积 $850\text{ m}^2/\text{m}^3$,有利于微生物的附着。MBBR 反应器内部设置混合液回流管,混合液从好氧反应区回流至缺氧反应区,达到生物脱氮目的。

生化处理系统出水自流至生化沉淀池,生化沉淀池前端设有两组机械搅拌混凝反应装置,分别投加混凝剂 PAC 和助凝剂 PAM,用于化学除磷。生化沉淀池出水排放至城镇下水道,沉淀污泥由排泥管排入污泥浓缩池。

污泥浓缩池内浓缩后的污泥经板框压滤机脱水后形成泥饼,作为固体危废外送有资质单位最终处置。

4. 主要工艺单元参数设计

4.1. 调节池

为保证废气吸收尾液废水水质及水量的波动不影响后续处理工艺,设置废水调节池一座,地下式钢筋混凝土结构形式。尺寸为 $L \times B \times H = 4.0\text{ m} \times 3.0\text{ m} \times 3.0\text{ m}$,水力停留时间 24 小时,配备两台废水提升泵,一用一备。

4.2. 微电解反应器

微电解反应器设计尺寸为 $\Phi 0.8\text{ m} \times 4.2\text{ m}$,PP 材质,有效水深 3.9 m,水力停留时间为 1.3 h,采用粒径为 30~50 mm 的铁碳复合填料,填料填充度为 70%。

微电解反应器前端设置 pH 调节罐 1 套,机械搅拌反应,用以调节进水 pH 值为 4.5。

微电解反应器配备防腐电磁流量计 1 套,酸液自动加药装置 1 套,在线 pH 控制仪 1 套曝气设备 1 套。

4.3. Fenton 反应器

Fenton 反应器设计尺寸为 $\Phi 0.9\text{ m} \times 4.0\text{ m}$,PP 材质,有效水深 3.8 m,水力停留时间为 1.6 h。配备加药设备 1 套,机械搅拌装置 1 套。

Fenton 反应器出水端设置 pH 调节罐 1 套,机械搅拌反应,投加碱液以调节出水 pH 值为 8.5。

4.4. 混凝沉淀器

混凝沉淀器采用前置混凝反应池和后置斜管沉淀池一体化设计。混凝反应池分为反应区和混凝区两格,每格设计尺寸为 $L \times B \times H = 0.75\text{ m} \times 0.5\text{ m} \times 2.2\text{ m}$,有效水深 2.0 m,每格水力停留时间均为 0.5 h,配备混凝搅拌装置 2 套,配套 PAC、PAM 加药装置各 1 套。沉淀池设计尺寸是 $L \times B \times H = 2.1\text{ m} \times 1.0\text{ m} \times 3.8\text{ m}$,池内有效水 3.5 m,设计表面负荷 $0.72\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,采用穿孔排泥管排泥方式。混凝池和斜管沉

淀池的主体结构均采用 Q235 钢制作, 箱体内部表面及构件做环氧防腐处理, 池壁厚度 8 mm, 底板厚 10 mm。

4.5. UASB 反应器

UASB 反应器设计尺寸为 $L \times B \times H = 3.5 \text{ m} \times 2.0 \text{ m} \times 3.8 \text{ m}$, 有效水深 3.5 m, 设计进水浓度 COD_{Cr} 为 5000 mg/L, 设计容积负荷 $4.5 \text{ kg COD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 水力停留时间 17 h, 采用位于底部的 DN40 穿孔布水管配水, 共设 8 个布水点, 出水采用锯齿形出水槽, 槽宽 0.10 m, 槽高 0.15 m, 反应器顶装有 1 根 DN100 沼气收集管, 因气量不大且无利用价值, 采用高空排放方式处置。反应器主体采用 Q235 钢, 箱体内部表面及构件做环氧防腐处理, 池壁厚度 8 mm, 底板厚 10 mm。

4.6. MBBR 反应器

MBBR 反应器由缺氧区和好氧区组成, 设计尺寸 $L \times B \times H = 3.9 \text{ m} \times 2.0 \text{ m} \times 3.8 \text{ m}$, 缺氧区长 $L_1 = 1.3 \text{ m}$, 好氧区长 $L_2 = 2.6 \text{ m}$ 。缺氧区底部设有潜水搅拌机, 好氧区填料填充度为 50%, 好氧区底部安装 10 个 $\Phi 220$ 微孔曝气盘, 好氧区混合液回流至厌氧区, 回流比 250%。MBBR 反应器有效水深 3.4 m, 缺氧反应区和好氧区设计容积负荷分别为 $1.6 \text{ kg COD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $4.4 \text{ kg COD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 水力停留时间分别为 6 h 和 12 h。反应器主体采用 Q235 钢, 箱体内部表面及构件均做环氧防腐处理, 池壁厚度 8 mm, 底板厚 10 mm。

4.7. 生化沉淀器

生化沉淀器采用前置混凝反应池和后置斜板沉淀池一体化设计。混凝反应池分为反应区和混凝区两格, 每格设计尺寸为 $L \times B \times H = 0.75 \text{ m} \times 0.5 \text{ m} \times 2.2 \text{ m}$ (高架支撑 1.3 m), 有效水深 2.0 m, 每格水力停留时间为 0.5 h, 设置混凝搅拌装置 2 套, 配套 PAC、PAM 加药装置各 1 套。斜板沉淀设计尺寸 $L \times B \times H = 1.76 \text{ m} \times 1.0 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$, 池内有效水深 3.3 m, 设计表面负荷: $0.85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 采用穿孔排泥管排泥方式。混凝池和斜管沉淀池的主体结构均采用 Q235 钢, 箱体内部表面及构件需做环氧防腐处理, 池壁厚度 8 mm, 底板厚 10 mm。

4.8. 污泥浓缩池

沉淀器排出的污泥进入污泥浓缩池, 采用间隙式重力浓缩工艺, 上清液返回废水调节池, 浓缩后的污泥由螺杆泵提升至板框压滤机脱水。浓缩池为钢筋混凝土结构形式, 尺寸为 $L \times B \times H = 2.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$, 浓缩时间 24 h。

5. 运行情况分析

处理系统自 2019 年 10 月上旬开始调试运行, 设施初期处理水量为 $20 \text{ m}^3/\text{d}$ 左右。经过 41 d 调试及试运行, 在 UASB 反应器加热装置正常工作情况下, 系统出水 COD_{Cr} 指标能持续稳定达标。试运行后期, 已不需要投加碳酸钠进行碱度调整, 说明 UASB 反应器的运行状态和对 COD_{Cr} 的去除效果受系统碱度及温度影响较大。

调试及试运行发现, 废气净化设备排水浓度变化较大、可生化性较差、pH 值变化较大, 当预处理效果不好或 pH 值调整不到位时, 极易造成厌氧生化处理系统崩溃而导致厌氧污泥流失, 进而影响厌氧系统产甲烷菌效率和 MBBR 填料生物膜对有机物及氨氮的去除效率。调试及试运行期间虽然当地白天气温较高, 但秋末季节昼夜温差较大, UASB 反应器无法维持在 $25^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 范围内。针对上述问题, 通过加大电加热器功率对厌氧系统的温度进行控制, 并对 UASB 反应器进行保温处理, 将 UASB 反应器进水端

的 pH 调节罐控制 pH 值在 8.5, 并根据 UASB 系统碱度测定及时调整 pH 调节罐的 pH 值控制值, 保证 UASB 反应器 pH 值在 7.3 左右。经过上述各项调整, 35 天后通过对系统观察发现, UASB 反应器出水状况良好, 未出现跑泥和出水浑浊现象。对 UASB 反应器和 MBBR 反应器的出水水质进行检测, UASB 反应器出水 COD_{cr} 质量浓度可以稳定在 1500 mg/L 左右, 去除率稳定在 70% 左右, MBBR 反应器出水 COD_{cr} 质量浓度可稳定在 190~210 mg/L, 完全达到《污水排入城镇下水道水质标准》(GB-T31962-2015)表 I 中 A 级排放标准。其主要水质指标及去除效率如表 2 所示。

Table 2. Main water quality indicators and removal efficiency of disposed effluent of absorbing tail liquid wastewater
表 2. 处理后出水主要水质指标及去除效率

项目	pH	SS (mg/L)	COD _{cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	阴离子表面活性剂 (mg/L)	挥发酚 (mg/L)
出水	6.5~9.5	150~200	190~210	67~74	16~19	6.0~8.5	0.3~0.5
去除效率平均值	/	69.56%	96.67%	91.25%	85.22%	74.56%	92.73%

6. 运行成本

实验室废气吸收尾液废水设计处理规模 30 m³/d, 总投为 136.4 万元, 包括土建费用、设备购置费用、安装费用、设计费用及税收等。运行稳定后, 经核算运行费用包括: 处理每吨废水需电费 1.66 元; 投加药剂包括 PAM、PAC、酸、碱、30% H₂O₂, 处理每吨废水需药剂费用 0.46 元; 处理每吨废水需人工费用 0.86 元; 检修费用为每吨废水 0.46 元; 污泥产生量(污泥含水率 60%)约为 4.5 吨/年, 每吨污泥处置费需 2.8 元, 其他折旧费不计。

综上, 吸收尾液废水处理运行成本为 6.24 元/m³。

7. 结论

采用微电解-Fenton-生化组合工艺处理成分复杂、生物毒性大、可生化性差的实验室废气吸收尾液废水, 处理效果显著。该工程实践表明, 处理后出水 SS、COD_{cr}、BOD₅、NH₃-N、阴离子表面活性剂和挥发酚分别低于 200 mg/L、210 mg/L、74 mg/L、19 mg/L、8.5 mg/L 和 0.5 mg/L, 出水水质符合《污水排入城镇下水道水质标准》(GB-T31962-2015)表 I 中 A 级排放标准。该组合工艺处理实验室废气吸收尾液废水具有成本低、操作简单、运行可靠等特点, 对高校实验室废气吸收尾液废水处理具有较好借鉴意义。

实验室废气吸收尾液废水排水规律性较差, 与废气净化设备使用率关系很大, 排水量和污染物浓度经常会出现变化, 建议在条件许可的情况下, 废水收集调节池最好按停留时间 24 h 设计, 以满足各种不同工况下废水处理系统的连续稳定运行。

参考文献

- [1] 张旭东. 工业有机废气污染治理技术及其进展探讨[J]. 环境研究与监测, 2005(1): 24-26.
- [2] 陈华仕. 实验室有机污染物的种类及治理对策[J]. 实验室科学, 2013, 16(4): 189-190+193.
- [3] 肖潇. 液体吸收资源化处理工业甲苯废气的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(S1): 169-173.
- [4] 王语林, 袁亮, 刘发强, 杨岳. 吸收法处理挥发性有机物研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(1): 21-27.
- [5] Béchohra, I., Couvert, A. and Amrane, A. (2015) Absorption and Biodegradation of Toluene: Optimization of Its Initial Concentration and the Biodegradable Non-Aqueous Phase Liquid Volume Fraction. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **104**, 350-355. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.07.004>
- [6] 戴琴, 岑超平, 罗建中, 陈定盛, 雷育涛. Fenton 氧化法预处理喷涂车间有机废气吸收尾液[J]. 工业水理, 2011,

31(10): 28-30.

- [7] Jiang, H.B., Xu, X.C., Zhang, R., *et al.* (2020) A Novel Combined Treatment for Pyridine Waste Gas Using Liquid Absorption, Catalytic Ozonation, and Sulfur Autotrophic Denitrification (LA-CO-SAD). *Chemical Engineering Journal*, **400**, Article ID: 125997. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125997>
- [8] 戴琴. 工业有机废气吸收尾液处理技术的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2011.
- [9] 何茂林. 高校实验室废气吸收尾液处理工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2020.
- [10] 刘万琦, 曲红, 艾胜书, 张才望, 李金龙, 陈思农, 苏晓萌. 污水生物脱氮除磷工艺研究[J]. *科技创新与应用*, 2020(22): 47-48.
- [11] 郑憬文. 某高校实验室废气处理工程实例[J]. *广州化工*, 2018, 46(8): 93-95.
- [12] 郭富成. Fe/C 微电解-Fenton-生化法组合工艺处理锂电池生产废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州科技大学, 2017.
- [13] 马承愚, 彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [14] Yao, Q.-S., Huang, C., Wang, M.-K., *et al.* (2020) Treatment of Water Hyacinth Anaerobic Fermentation Wastewater by Combining Fe-C Micro-Electrolysis with Fenton Reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 104157. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104157>
- [15] Xu, X.Y., Cheng, Y., Zhang, T.T., *et al.* (2016) Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Interior Micro-Electrolysis/Fenton Oxidation-Coagulation and Biological Degradation. *Chemosphere*, **152**, 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.100>
- [16] Huang, C., Peng, F., Guo, H.-J., *et al.* (2018) Efficient COD Degradation of Turpentine Processing Wastewater by Combination of Fe-C Micro-Electrolysis and Fenton Treatment: Long-Term Study and Scale Up. *Chemical Engineering Journal*, **351**, 697-707. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.139>
- [17] 纪振, 王旭波, 吕文明, 姜卫东. UASB——两级缺氧-好氧工艺处理医药废水研究[J]. *给水排水*, 2014, 50(4): 66-68.
- [18] Liu, Y.H., Wang, N., Wei, Y.X., *et al.* (2020) Pilot Study on the Upgrading Configuration of UASB-MBBR with Two Carriers: Treatment Effect, Sludge Reduction and Functional Microbial Identification. *Process Biochemistry*, **99**, 211-221. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.09.007>
- [19] Malovanyy, A., Yang, J.J., Trela, J., *et al.* (2015) Combination of Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor and Partial Nitritation/Anammox Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) for Municipal Wastewater Treatment. *Biore-source Technology*, **180**, 144-153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.101>