

金刚烷及其衍生物废水处理技术

曹荣华 李学琴 沈建梅 冯远景

四川泸天化麦王临港环保有限责任公司, 中国·四川 泸州 646000

摘要: 泸县临港经济园区位于长江北岸的泸县太伏镇, 规划建设面积 27 平方公里, 是四川长江北岸通江达海最近的一个工业园区, 具有极其重要的区位优势 and 战略优势, 该园区重点发展机械、注塑材料、化工等产业。园区配套的污水处理厂由四川泸天化麦王临港环保科技有限公司设计并运营, 目前园区已入驻的企业有众邦制药、泰邦制药、开利环保和齐格曼制药四家企业, 排放废水主要来自于众邦和泰邦两家企业, 日均排水量约 600-800m³。临港园区污水处理厂目前采用的主要工艺为“水解酸化+接触臭氧+AAO+MBR+紫外消毒池”, 由于园区来水可生化性较差, 目前园区废水的处理效果并不理想, 所以针对该废水需要进行必要的技术改造, 以达到稳定达标排放的目的。

关键词: 废水; 排放; 处理

Treatment Technologies for Adipic Acid and Its Derivatives Wastewater

Cao Ronghua, Li Xueqin, Shen Jianmei, Feng Yuanjing

Sichuan Luhua Chemical Maiwang Lingang Environmental Protection Co., Ltd., China Sichuan Luzhou 646000

Abstract: The Luxian Lingang Economic Zone is located in Taifu Town, Luxian County, on the northern bank of the Yangtze River, with a planned construction area of 27 square kilometers. As the closest industrial park along the northern bank of the Yangtze River in Sichuan, it boasts significant locational and strategic advantages. The zone focuses on developing industries such as machinery, injection molding materials, and chemicals. The supporting sewage treatment plant is designed and operated by Sichuan Luhua Group Maiwang Lingang Environmental Protection Technology Co., Ltd. Currently, four enterprises have been established in the zone: Zhongbang Pharmaceutical, Taibang Pharmaceutical, Keli Environmental Protection, and Zigmann Pharmaceutical. The primary wastewater discharge comes from Zhongbang and Taibang, with an average daily drainage volume of approximately 600-800 cubic meters. The main process currently employed at the Lingang Park wastewater treatment plant is "hydrolysis and acidification + contact ozonation + AAO + MBR + UV disinfection." Due to the poor biodegradability of the incoming water from the park, the current wastewater treatment performance is suboptimal. Therefore, necessary technical modifications are required for this wastewater to achieve stable and compliant discharge.

Keywords: Wastewater; Discharge; Treatment

1 项目的理论依据、研究目的

1.1 理论依据

金刚烷特有的晶格结构, 可以看做四个等同的六元环组成的空间立体金刚石型晶格构型, 其结构稳定, 普通的分解方法无法将其破坏, 目前针对金刚石晶格结构的金刚烷及其衍生物从理论上讲和臭氧具有一定的反应性, 理论上金刚烷及其衍生物能被臭氧氧化, 反应生成水和二氧化碳。

1.2 研究目的及内容

验证多段式臭氧催化氧化工艺对园区废水难降解 COD 的去除效果;

探索催化剂的串联排列顺序的优化性问题;

确定臭氧催化氧化工艺处理园区废水臭氧投加质量比和运行成本;

综合评价并确定臭氧催化氧化工艺及装备在园区技术改造中适宜的布局位点;

探索金刚烷及其衍生物生产废水中难降解有机物的降解机理(中长期工作)。

2 项目研究的主要阶段成果

为保证中试顺利进行, 中试主要分为四个阶段, 准备阶段、现场中试阶段和数据整理总结阶段。

2.1 准备阶段

本次中试小组由泸天化麦王临港环保有限责任公司和相关技术人员组成, 全面负责中试业务的具体开展与

实施。

中试地点为泸县临港工业园区污水处理厂，中试时间为 20 天。前 10 天安排为：按试验水样 COD 浓度由低到高顺序进行试验，具体时间先后次序为 MBR 出水中试拟定 3 天，污水厂原水中试拟定 3 天，金刚烷废水中试拟定 4 天，每日开机 12 小时；后 10 天安排根据前 10 天试验结果的基础上，经过综合评估并确定最终工程实施方案，按该实施方案进行连续 24 小时连续性模拟试验，检验其处理效果的稳定性并将水质送第三方单位检测确定中试成果。

为确保水样的代表性，在中试前应提前水样进行取样检测，必要时进行提前储存，本次中试计划对太伏临港工业园区污水厂以下对象进行试验：MBR 出水，调节池原水，金刚烷废水。中试工艺确认为：

次中试设备是做成集装箱式一体化设备，设备到现场后，只需集供电，接进水管和出水管道即可开机测试运行。本次中试装置主要由臭氧发生器、臭氧反应塔、臭氧毁灭器、高效催化剂等四部分组成。其中包含臭氧发生器包含制氧机、臭氧机、冷却系统，臭氧产量 200g/h，配套臭氧浓度监测仪、防反水罐等一体化设备，运行稳定可靠。臭氧反应池是五池三段工艺，进水池、出水池、一级接触反应池、二级接触反应池、三级接触反应池。第一池使用 SM120 催化剂、第二池使用 SM720 催化剂、第三池使用 SM810 催化剂，三者联合使用将对污水各种有机物成分做广泛处理，效果最佳。臭氧反应池尾气收集后通过臭氧毁灭器高温催化将反应剩余的尾气分解排放。

该阶段确认好中试人员、场地、时间、对象，为中试做好一切准备工作，保证中试的顺利进行。

2.2 现场中试阶段

2.2.1 不同水样试验

分别对不同工艺段的水样进行中试试验，验证其处理效果，进行可行性分析，中试计划方案如下：

(1) MBR 产水

采用臭氧多级催化氧化工艺对 MBR 产水的 COD 进行直接降解，考察出水直排的可行性，具体工艺流程如下：



图1 MBR产水处理工艺流程图

(2) 金刚烷及其衍生物生产废水

采用臭氧多级催化氧化工艺对金刚烷及其衍生物生产废水中难降解有机物进行开环断链和提高可生化性处理，提高了废水的可生化性后，通过后续生化工艺对出水

COD 进行降解达到目标，具体的工艺流程如下：



图2 金刚烷及其衍生物生产废水处理工艺流程图

2.2.2 催化剂排列顺序试验

经过小试发现同系列填料去除率相当，故单塔一般填装同系列的催化剂，通过不同系列催化剂间顺序调换，对比其对废水 COD 的处理效果，确定合适的催化剂排列顺序。

2.2.3 各塔臭氧投加配对比试验

在不同的催化剂组合顺序下，分别调整三个塔不同的臭氧供气量配比，通过臭氧利用率的变化趋势，确定合适的各塔臭氧投加量配比。

2.2.4 水力停留时间试验

在不同的催化剂组合顺序下，分别调整系统的水力停留时间，观察停留时间与 COD 去除率之间的关系，确定合适的水力停留时间。

2.2.5 总氮来源验证试验

通过纯净水通臭氧进行臭氧催化氧化曝气试验和用纯净水对催化剂进行浸取试验，对比两者出水的总氮变化，验证总氮来源。

2.3 数据整理及总结

2.3.1 不同水样试验结果

(1) 金刚烷生产废水中试结果

三段停留时间 1.5h，即可将金刚烷生产废水的 COD 从 169mg/L 降至 40mg/L 以下，平均去除率达到 80% 以上，将停留时间缩短至 1h，废水 COD 平均去除率也达到了 68%。

(2) 金刚烷衍生物生产废水

三段停留时间 2h 可以将金刚烷衍生物废水 COD 从 161mg/L 降至 78.5mg/L，平均去除率为 51%，三段停留时间 3h 可以将 COD 从 161mg/L 降至 59mg/L，去除率升至 63%，六段停留时间 1.5h 和六段停留时间 2h 均可以将 COD 从 161mg/L 降至 65mg/L，去除率为 59%，六段停留时间 1.5h 和三段停留时间 3h 效果相当，可知采用六段工艺优于三段工艺。

总氮升高最多的为 3 段 3h 停留时间，总氮从 10.3mg/L 升至 24.66mg/L，三段 2h、六段 1.5h 和六段 2 小时总氮升高相当，升至 20mg/L 左右，总体上升幅度在可接受范围内，且可利用后续生化处理工艺对总氮问题进行解决，利用臭氧催化氧化工艺处理金刚烷衍生物废水是合适的。

2.3.2 催化剂顺序对比试验

经过小试试验发现同系列填料去除率相当,故一般单塔会填装同系列的催化剂,通过各塔催化剂调换,对比其 COD 处理效果的影响,确定合适的催化剂组合顺序。

催化剂组合顺序分别按 1 系列 +7 系列 +8 系列、8 系列 +7 系列 +1 系列和 7 系列 +1 系列 +8 系列三种组合方式运行,废水 COD 去除结果如下:

调换催化剂顺序后, COD 去除效率相差仅在 5% 以内,故可认为填料顺序的更换对 COD 去除影响不大。

2.3.3 催化剂组合与臭氧利用率对比试验

(1) 催化剂顺序 1 系列 +7 系列 +8 系列组合

在三塔分别为 1 系列 +7 系列 +8 系列组合顺序下,调整三个塔不同的臭氧供气量配比,由臭氧利用率中试结果可知,调节不同塔的臭氧供气配比,臭氧利用率在 54.3%~65.5% 之间变化,其中一级塔、二级塔和三级塔为臭氧供气量分配比为 2:1:1 效果最好,臭氧利用率为 65.5%^[1]。

出水中臭氧浓度约 2~3mg/L,可以认为尾气以外的臭氧已被系统有效利用。

(2) 在三塔分别为 7 系列 +1 系列 +8 系列组合顺序下,调整三个塔不同的臭氧供气量配比,由臭氧利用率试验结果可知,调节不同塔的臭氧供气配比,臭氧利用率在 64.7%~69.3% 之间变化,其中一级塔、二级塔和三级塔臭氧供气量分配比为 1:1:1 效果最好,臭氧利用率为 69.3%,当一级塔、二级塔和三级塔臭氧供气量分配比为 2:1:1 时,臭氧利用率为 68.1%,两者臭氧利用率接近。

出水中臭氧浓度约 2~3mg/L,可以认为尾气以外的臭氧已被系统有效利用。

综合所述,选择一级塔、二级塔和三级塔臭氧供气量分配比为 2:1:1 的比例是较为普适的选择,所以连续试验时和工程设计时建议采用该臭氧供气量配比。

2.3.4 水力停留时间试验

(1) 催化剂顺序 1 系列 +7 系列 +8 系列组合

根据在一二三塔分别为 1 系列、7 系列和 8 系列催化剂组合顺序下,水力停留时间分别为 1h、1.5h 和 2h 的中试结果

在一二三塔分别为 1 系列、7 系列和 8 系列催化剂组合顺序下,水力停留时间分别为 1h、1.5h 和 2h, COD 总去除率分别为 30%, 40% 和 46%,结果表明 COD 去除率随着停留时间延长而增加^[2]。

(2) 催化剂顺序 7 系列 +1 系列 +8 系列组合

根据在一二三塔分别为 7 系列、1 系列和 8 系列催化

剂组合顺序下,水力停留时间分别为 1h、1.5h 和 2h 的中试结果。

在一二三塔分别为 7 系列、1 系列和 8 系列催化剂组合顺序下,水力停留时间分别为 1h、1.5h 和 2h, COD 总去除率分别为 37%, 41% 和 42%,结果表明 COD 去除率随着停留时间延长而增加。

综上所述,由三级塔调换不同催化剂顺序对比可知,其 COD 去除效率均会随着停留时间延长而升高,但三种催化剂顺序下,对废水 COD 去除率相差在 5% 以内,说明催化剂顺序对 COD 去除效果影响不大。

2.3.5 总氮来源验证试验

通过纯净水通臭氧进行臭氧催化氧化曝气试验和用纯净水对催化剂进行浸取试验,对比两者出水的总氮变化,验证总氮来源。

由纯水臭氧催化氧化的试验结果可知,使用不同催化剂对纯水进行臭氧催化氧化 30min 后,纯水中总氮均有大幅度上升,总氮增加了 26.06~27.13mg/L,说明总氮可能来自于填料或臭氧,为了进一步验证臭氧来源,特地进行了催化剂纯水浸取试验,为避免使用过的催化剂残留污染物干扰,本次选取未使用过的催化剂 103 和 120,在纯水中浸取 48h 后,测定水中氮含量变化,由试验结果可以看出催化剂中几乎不含总氮,总氮基本上可以确定是由臭氧催化氧化过程带入,进一步分析,可以确定是氧源中夹杂的少量氮气,在臭氧发生器中变为氮氧化物后,随着臭氧溶于水造成了总氮的升高。

2.3.6 出水可生化性验证

在催化氧化出水 BOD₅ 测定同时,取出水进行好氧曝气试验,观察其 COD 降解情况,考察出水的可生化性情况。

不同的水样经过三级臭氧催化氧化后可生化性均有提高,其中 MBR 出水 B/C 比提升幅度最大,B/C 由 0.04 升至 0.20。

由于 BOD 测定时间较长,特别是水中臭氧残留或未经驯化的接种等原因,检测结果会有误差,本次试验还同步进行了微生物好氧降解试验作为辅助,使用的活性污泥为现场好氧池污泥,具体结果如下:

不同水样经过三级臭氧催化氧化处理后的出水可生化性均有大幅度的提升,其中金刚烷废水的 B/C 可提升至 50%,衍生物和 MBR 混合水 B/C 可提升至 0.19~0.34,管网水 B/C 可提升至 0.31,表明经过臭氧催化氧化的出水 COD 通过生物处理进一步降解^[3]。

3 项目终结结论

(1) 针对金刚烷和金刚烷衍生物生产废水等不同种类的水进行了处理试验, 结果表明臭氧催化氧化对废水中的 COD 去除效果良好, 经过臭氧催化氧化循环处理后, 也可以去除水中绝大部分难降解有机物, 经臭氧催化氧化处理后的水可生化性均有明显提升。臭氧催化氧化对难降解有机物的去除效果明显, 技术、工艺及装备具备实际应用可行性;

(2) 在臭氧催化氧化工艺中, 催化剂总量相同的情况下, 催化剂种类的增加有利于提高 COD 总去除效率和缩短水力停留时间; 不同种类催化剂布置顺序对 COD 的去除效率相差在 5% 以内, 催化剂布置顺序对 COD 去除影响不大。建议采用六段式工艺, 催化剂由前至后顺序: 103+120+720+740+810+821;

(3) 采用三级塔设计时, 一二三级塔普适的臭氧投加配比为 2:1:1, 建议增加高效溶气投加装置, 以提高臭氧利用率;

(4) 就臭氧催化氧化工艺对处理对象的效果而言, 最佳的为金刚烷及其衍生物生产废水的处理, 其次是管网水;

(5) 相同条件下, 水力停留时间延长有利于提高 COD 的去除, 但随水力停留时间延长, 出水总氮呈上升趋势, 总

氮来源主要是臭氧制备过程中夹杂的少量氮气的产生;

(6) 就臭氧催化氧化工艺处理的对应设置位置而言, 最佳应为好氧池前, 其次为调节池或水解池前;

(7) 就工程投资和运行费用的经济性而言, 最经济的处理对象是金刚烷和金刚烷衍生物生产废水, 其次是金刚烷和金刚烷衍生物生产废水进入园区所流经支管的管网水, 再次为全量管网水。

总之, 本次中试结果表明, 臭氧催化氧化技术的工艺和装备应用于临港经济园区废水处理在技术上是可行的, 可以付诸工程实施。

参考文献:

[1] 孔玲芬, 张勇, 黄辰等. 不同工业废水处理厂微生物菌群多样性分析[J]. 中国环境科学, 2026,46(2):758-768.

[2] 孔玲芬, 张勇, 黄辰等. 不同工业废水处理厂微生物菌群多样性分析[J]. 中国环境科学, 2026,46(2):758-768.

[3] 张土秀, 李舒婷, 杨嘉慧. 基于光度法的废水中总氰化物测量不确定度评估比较分析[J]. 绿色科技, 2026, 28(4):91-94,119.

作者简介: 曹荣华 (1990.02-), 男, 汉族, 四川省泸州市人, 本科, 助理工程师, 研究方向: 环保工程, 污水处理运营等。