

工业水处理

黄霞, 祝佳欣, 林茹晶, 等. 涂装材料生产废水分质预处理模式及其工艺优化[J]. 净水技术, 2022, 41(8):88-94,179.

HUANG X, ZHU J X, LIN R J, et al. Classified pretreatment mode and process optimization for coating materials production wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(8):88-94,179.



扫我试试?

涂装材料生产废水分质预处理模式及其工艺优化

黄霞¹, 祝佳欣¹, 林茹晶¹, 胡静², 汪一丰³, 庞维海¹, 谢丽^{1,*}

(1. 长江水环境教育部重点实验室, 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海凯密特尔化学品有限公司, 上海 201315; 3. 宜兴帕克德环保技术有限公司上海分公司, 上海 200126)

摘要 针对某涂装材料企业的生产废水污染物种类复杂、污染物浓度高、可生化性差的特点, 对其处理模式与技术进行探究。根据废水的水质特点, 将来源于不同工艺的含铬废水、重金属废水、高浓度 COD 废水和含油废水进行分质物化预处理。在处理技术方面, 着重考察并分析了芬顿氧化以及次氯酸钙氧化法的处理效果。研究表明, 混凝沉淀相较于芬顿氧化对于重金属的去除更显著。对比芬顿氧化, 次氯酸钙氧化法在提高 16.4% 的 COD_{Cr} 去除率的基础上, 降低了约 59.4% 的药剂成本, 更具有经济价值。此外, 本研究在小试试验的基础上进一步进行中试论证, 结果表明, 通过对各类废水的分质预处理可有效去除重金属离子并降低 COD_{Cr}, 降低了处理难度和经济成本, 减轻了后续生化处理的负荷。

关键词 涂装材料废水 物化预处理 混凝沉淀 芬顿氧化 次氯酸钙

中图分类号: TQ09 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)08-0088-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.08.013

Classified Pretreatment Mode and Process Optimization for Coating Materials Production Wastewater Treatment

HUANG Xia¹, ZHU Jiixin¹, LIN Rujing¹, HU Jing², WANG Yifeng³, PANG Weihai¹, XIE Li^{1,*}

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Chemetall Chemicals Co., Ltd., Shanghai 201315, China;

3. Shanghai Branch of Yixing Packard Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 200126, China)

Abstract The treatment mode and technology of the wastewater of a coating material enterprise were investigated in view of the characteristics of complex types, high concentrations of pollutants and poor biodegradability. According to the water quality characteristics of wastewater, chromium-containing wastewater, heavy metal wastewater, high concentration COD wastewater and oil-containing wastewater from different processes were pretreated separately. In terms of treatment technology, the effect of Fenton oxidation and calcium hypochlorite oxidation were investigated and analyzed. Results showed that coagulation and sedimentation were more effective than Fenton oxidation for heavy metal removal. Compared with Fenton oxidation, calcium hypochlorite oxidation was more economical as it reduced the cost of chemicals by about 59.4% with an increase of 16.4% COD_{Cr} removal rate. In addition,

[收稿日期] 2021-07-05

[基金项目] 国家自然科学基金(51978487)

[作者简介] 黄霞(1998—), 女, 硕士, 研究方向为城乡有机固体废弃物资源化, E-mail: 2030584@tongji.edu.cn。

[通信作者] 谢丽(1976—), 女, 博士, 教授, 研究方向为有机废水厌氧生物处理技术, E-mail: sally.xieli@tongji.edu.cn。

further pilot demonstration was conducted on the basis of small pilot experiments, and results showed that the pretreatment of each kind of wastewater could effectively remove heavy metal ions and COD_{Cr} , which reduces the treatment difficulty and economic cost and alleviates the load of subsequent biochemical treatment.

Keywords coating material wastewater physicochemical pretreatment coagulation and sedimentation Fenton oxidation calcium hypochlorite

国家统计局数据显示,2020年汽车制造业增速达到6.6%^[1]。汽车涂装是重要的汽车制造工艺之一,汽车制造业的蓬勃发展加剧了涂装材料的生产需求,从而导致涂装材料废水产量大幅增加。汽车涂装材料包括脱脂剂、磷化液、阴极电泳漆、粉末涂料、中途和面漆涂料^[2]。在涂料生产过程中,产生的废水污染物种类复杂,水质变化幅度大且浓度高,若不进行妥善处理,排入水体后会对水体生态环境造成严重污染^[3]。

目前,该类废水的主要处理手段是物化预处理联合生化降解法。刘峰等^[4]采用混凝-生物接触氧化-芬顿高级氧化组合工艺对水性涂料废液进行处理,结果表明,该组合工艺的 COD_{Cr} 去除率达98.1%、氨氮去除率达97.2%。预处理技术是进行生化处理的前提,而直接对混合废水进行预处理会加大处理难度。依据涂装工艺排放的各类废水中所含污染物质的不同,针对不同水质特征的废水采用不同物理化学处理方法能更有效地去除废水中的污染物,从而降低后续生化处理的负荷^[5]。常用的物化处理技术包括酸化除油、中和沉淀、混凝等。蔡莹等^[6]采用分质处理、混凝沉淀、混凝气浮等处理工艺,对重金属、悬浮物(SS)、油的去除效率超过90%,对 COD_{Cr} 的去除率大于80%。对于高浓度难降解有机废水,可通过强氧化剂高效氧化降解有机物从而降低 COD_{Cr} 负荷,常用的氧化剂有 H_2O_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、臭氧等。Kurt等^[7]使用铁锈和 H_2O_2 处理溶剂型涂料废水, COD_{Cr} 去除率达80%。相较于芬顿氧化与臭氧氧化, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化法经济成本较低,处理效果也较好。Khandaker等^[8]使用 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 与废铁屑组成的混合氧化-介质过滤装置处理色度与 COD_{Cr} 均较高的纺织废水,结果表明,该工艺能完全脱除颜色,并达到95%的 COD_{Cr} 去除率。

本研究对某涂装材料生产公司的实际生产废水进行检测分析,按照水质特征对各种来源废水进行分质分流,依据污染物种类选择合适的预处理技术,以保证后续生化系统稳定、高效地运行。通过小试

试验探究了各种物化预处理技术的适宜条件与处理效果,随后在中试试验中进行进一步验证,并对处理后的混合废水进行后续生化可行性分析,研究结果可为此类废水的处理提供实际参考。

1 材料与方法

1.1 废水来源与试验药剂

废水来源于某涂装材料生产公司的生产废水。试验使用药剂主要有:氢氧化钠(NaOH)、98%硫酸(H_2SO_4)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、30% H_2O_2 、二水合氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合三氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)。所用药剂均为分析纯。

1.2 试验方法与步骤

1.2.1 氧化/混凝

取500 mL水样于1 L烧杯中置于磁力搅拌器上,用98% H_2SO_4 或 NaOH 溶液调整pH,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 反应10 min,加入30% H_2O_2 或 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 进行氧化反应。加入体积分数为1%的PAC和体积分数为0.1%的PAM进行混絮凝15 min,沉淀过滤后收集上清液测定 COD_{Cr} 、重金属。

1.2.2 酸化破乳

含油废水除油烧杯试验过程如下:取500 mL水样于1 L烧杯中置于加热板上,测定其pH,加热板温度设置为45℃,用98% H_2SO_4 调节pH值为2.5,在加热条件下进行酸性破乳,破乳稳定后,用塑料吸管吸去浮油,测定水样 COD_{Cr} 。

1.2.3 可生化性分析

为判定物化处理后混合废水进行生化反应的可行性,本研究参考卢浩等^[9]对工业废水可生物降解性 COD_{Cr} 的定量检测分析方法,并简化方法步骤,进行了15 d连续曝气试验。具体操作步骤如下:取处理后的混合废水1 L于烧杯中,调节pH为中性,接种驯化一定天数的新鲜活性污泥,开启曝气,连续15 d测定上清液中 COD_{Cr} ,根据 COD_{Cr} 降解率判定混合废水可生化性。

1.3 测定分析方法

COD_{Cr} 通过哈希 DR3900 分析仪测定, 重金属采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES (美国 Agilent 720 ES) 测定, 非重金属离子采用 ICS-5000 离子色谱仪 (Thermo Fisher) 测定。试验数据采用 Excel 2010 和 Origin 2019 软件进行处理及分析。

2 结果与讨论

2.1 涂装材料废水水质及处理工艺分析

涂装材料废水种类繁多、成分复杂, 为了提高处理效果, 方便运行管理, 分质处理模式是该类废水处理的主流模式^[6,10]。分质预处理不仅可以降低系统

处理难度, 还能有效提高废水的可生化性。根据该企业生产废水的水质情况, 将来源于不同工艺的工业废水分为高浓度含 Cr 废水、涂装重金属废水、高浓度 COD 废水、含油废水共 4 类, 如表 1 所示。含 Cr 废水主要来源于钝化和涂层工艺, 其总铬 (TCr) 质量浓度达 967 mg/L, COD_{Cr} 质量浓度为 5 865 mg/L; 重金属废水主要来源于磷化工艺, 含有多种重金属, 如 Zn (80.2 mg/L)、Ni (142.0 mg/L)、Mn (157.0 mg/L)、Co (21.0 mg/L); 高浓度 COD 废水主要来源于脱漆工艺和洗涤工艺, 其中 COD_{Cr} 质量浓度高达 18 640 mg/L; 含油废水主要来源于脱脂工艺, COD_{Cr} 质量浓度达 54 160 mg/L。

表 1 不同废水来源工艺及水质参数

Tab. 1 Processes and Water Quality Parameters of Different Raw Wastewater

| 废水名称 | 来源工艺 | pH 值 | COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹) | 总溶解性固体 (TDS)/(mg·L ⁻¹) | 重金属/(mg·L ⁻¹) | | | | |
|----------|--------------|------|---|---------------------------------------|---------------------------|------|-------|-------|------|
| | | | | | TCr | Zn | Ni | Mn | Co |
| 含 Cr 废水 | 钝化工艺、涂层工艺 | 6.7 | 5 865 | 2 560 | 967 | - | - | - | - |
| 重金属废水 | 磷化工艺、清洗工艺 | 4.4 | 1 648 | 13 200 | - | 80.2 | 142.0 | 157.0 | 21.0 |
| 高 COD 废水 | 脱漆工艺、脱漆后洗涤工艺 | 2.2 | 18 640 | 11 500 | - | - | - | - | - |
| 含油废水 | 脱脂工艺 | 9.0 | 54 160 | 13 350 | - | - | - | - | - |

图 1 为各类废水处理技术选择的基本思路。依据废水性质差异, 将含有不同类型污染物的废水分类收集后进行分质物化处理。各种废水经预处理后进行水质检测, 确定没有优先控制污染物后进行混合处理。含 Cr 废水与重金属废水的处理主要采用沉淀法, 此外, 芬顿氧化法在处理重金属废水方面也有一些应用^[11-12]。芬顿混凝法能将结合态金属转化为金属离子释放出来, 再进行沉淀加以去除^[13]。

因此, 本研究考虑对比芬顿氧化-混絮凝沉淀与单独混絮凝沉淀对重金属的处理效果。高浓度 COD_{Cr} 废水的处理主要通过芬顿、Ca(ClO)₂、臭氧等强氧化剂高效降解污染物, 从而降低 COD_{Cr} 负荷, 本研究对比芬顿氧化与 Ca(ClO)₂ 氧化法的 COD_{Cr} 去除效果。含油废水的处理一般先进行破乳, 再油水分离, 本研究使用酸化破乳、隔油技术进行含油废水预处理, 以降低油脂含量, 减少对后续处理过程的影响。

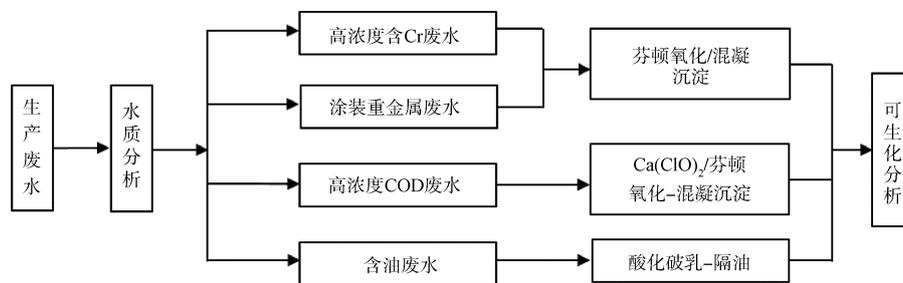


图 1 涂装材料生产废水不同水质分类及对应的物化预处理技术

Fig. 1 Classification and Corresponding Physicochemical Pretreatment Processes according to Water Quality of the Wastewater

2.2 重金属废水及含油废水预处理效果分析

含 Cr 废水毒性较大,进入生化处理前需要去除重金属 Cr。基于刘芳^[14]对含 Cr 重金属废水的处理研究,还原沉淀 Cr(VI)的最佳 pH 值在 10.0 左右,考虑原水性质差异,本试验探究了 pH 值为 9.0 和 12.0 条件下芬顿氧化和混凝沉淀对 TCr 以及 COD_{Cr} 的去除效果。由图 2(a)可知,pH 值为 9.0 时,混凝沉淀对 COD_{Cr} 的去除率为 24.0%,高于芬顿氧化(18.8%),而当 pH 值升高到 12.0 时,芬顿氧化对 COD_{Cr} 去除率增加到 32.1%,混凝沉淀则增加到 30.8%。结果表明,芬顿氧化法相较于混凝沉淀处理,对于含 Cr 废水中 COD_{Cr} 的去除并未显示明显优势。考虑 TCr 的去除,pH 值为 9.0 时,芬顿氧化对 TCr 的去除率为 97.2%,混凝沉淀的去除率为 94.4%,而当 pH 值升高到 12.0 时,芬顿氧化对 TCr 的去除率降低到 93.8%,混凝沉淀则降低到 87.1%。结果表明,混凝沉淀法能有效去除 TCr,在

相同 pH 下芬顿氧化法对 TCr 的去除率略高。当后续沉淀 pH 较高时,芬顿氧化与混凝沉淀对于重金属的去除率均有所下降。可能的原因是在较高的 pH 条件下,已经生成的 Cr(OH)₃ 沉淀再次溶解导致出水 TCr 浓度升高^[14]。因此,综合考虑重金属去除率和经济成本,选择 pH 值为 9.0 条件下的混凝沉淀可以满足含 Cr 废水的预处理。

涂装重金属废水含有 Zn、Mn、Ni 等多种重金属,试验对比研究了 pH 值为 12.0 条件下芬顿氧化和混凝沉淀对其中两种主要重金属(Ni 和 Mn)的去除效果。对于含油废水,研究了酸性破乳隔油处理后 COD_{Cr} 的去除效果。结果如图 2(b)所示,针对重金属废水,芬顿氧化和混凝沉淀对重金属的去除率均高于 90.0%,芬顿氧化法的去除率稍低。因此,拟选用 pH 值为 12.0 条件下的混凝沉淀处理重金属废水。含油废水通过除油处理,COD_{Cr} 质量浓度由原来的 54 160 mg/L 降低至 9 920 mg/L,去除率达到 81.7%。

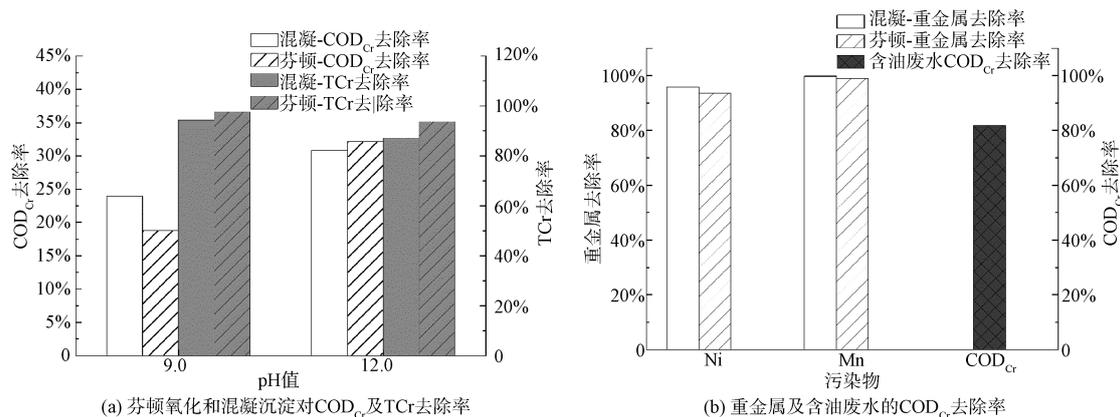


图 2 不同方法对污染物的去除效果

Fig. 2 Effect of Different Processes on Pollutants Removal

2.3 不同氧化剂对高浓度 COD 废水处理效果影响

探究了 Ca(ClO)₂ 氧化法与芬顿氧化法对高浓度 COD 的去除效率,考察了不同药剂比例、pH 条件下的处理效果,研究结果如表 2 所示。批次 1~4 组试验研究了单独混凝沉淀、芬顿氧化法以及 Ca(ClO)₂ 氧化法的 COD_{Cr} 去除效率。批次 1 是单独混凝沉淀,COD_{Cr} 去除效果不显著,批次 2 和 3 考查了投加 H₂O₂ 的效果,可见在加大 FeSO₄·7H₂O 投加量的情况下 COD_{Cr} 去除率有所升高,而考虑到使

用 H₂O₂ 造成的药剂成本高,可使用 Ca(ClO)₂ 氧化法去除 COD_{Cr},批次 4 在 FeSO₄·7H₂O 投加量减少 71.4%、增加 Ca(ClO)₂ 投加的情况下,COD_{Cr} 的去除率减少了 5.9%,但仍然保持在较高水平。因此,可以认为 Ca(ClO)₂ 氧化法满足 COD_{Cr} 去除要求。

为进一步确定 Ca(ClO)₂ 与 FeSO₄·7H₂O 的最佳药量投加范围,降低药剂成本,批次 5~12 组试验研究了 $m(\text{COD}_{\text{Cr}}) : m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 、Ca(ClO)₂ 作用时的 pH 值(酸性条件 4.0 和碱性条件 10.0)、 $n[\text{Ca}(\text{ClO})_2] : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 这 3 个因素对 COD_{Cr} 去除率的影响。对比批次 10 和 11、9 和 12

表2 芬顿氧化及 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化对 COD_{Cr} 去除率对比
 Tab. 2 Comparison of COD_{Cr} Removal Rate between Fenton and $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ Oxidation

| 批次 | 试验条件 | | | COD_{Cr} 去除率 |
|----|--|------|--|------------------------------|
| | $m(\text{COD}_{\text{Cr}}) : m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ | pH 值 | 氧化剂与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 | |
| 1 | 10:1 | 10.0 | / | 15.1% |
| 2 | 10:1 | 10.0 | 10:1 ^a | 16.7% |
| 3 | 2:1 | 10.0 | 10:1 ^a | 40.4% |
| 4 | 7:1 | 10.0 | 10:1 ^b | 34.5% |
| 5 | 2:1 | 4.0 | 15:1 ^c | 73.7% |
| 6 | 2:1 | 10.0 | 5:1 ^c | 43.6% |
| 7 | 10:1 | 4.0 | 5:1 ^c | 17.5% |
| 8 | 10:1 | 10.0 | 15:1 ^c | 39.0% |
| 9 | 3:1 | 4.0 | 10:1 ^c | 56.8% |
| 10 | 3:1 | 4.0 | 15:1 ^c | 70.0% |
| 11 | 3:1 | 10.0 | 15:1 ^c | 60.9% |
| 12 | 3:1 | 10.0 | 10:1 ^c | 54.9% |

注:^a 表示 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比;^b 表示同时投加 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、 H_2O_2 , 摩尔比均为 10:1;^c 表示 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比

可以发现, pH 对 COD_{Cr} 去除率影响并不大, 为节约药剂成本, 选择 pH 值为 4.0 作为反应条件。对比批次 8 和 11、9 和 10 可知, 增大 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 的使用量可以提升 COD_{Cr} 去除率。为保证 COD_{Cr} 去除率并且节约药剂使用量, 认为批次 9 的条件更适合, 此时 COD_{Cr} 去除率达到

56.8%。

对比分析批次 9 条件下 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化法与批次 3 条件下芬顿氧化的药剂成本, 结果如表 3 所示。 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化法在提高 16.4% 的 COD_{Cr} 去除率的基础上, 还可以降低约 59.4% 的药剂成本, 一定程度上降低了企业的处理成本。

表3 芬顿氧化及 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化药剂成本对比
 Tab. 3 Comparison of Chemical Costs between Fenton Oxidation and $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ Oxidation

| 方法 | 药剂种类 | 用量/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) | 药剂价格/(元· t^{-1}) | 成本/(元· m^{-3}) | 成本合计/(元· m^{-3}) |
|-----------------------------|---|--|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 法 | 96% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 11.8 | 120 | 1.416 | 273.246 |
| | 95% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 15.3 | 1500 | 22.950 | |
| | 28% $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ | 207.4 | 1200 | 248.880 | |
| 芬顿法 | 96% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 17.6 | 120 | 2.112 | 672.962 |
| | 95% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 18.4 | 1500 | 27.600 | |
| | 75% CaCl_2 | 2.0 | 850 | 1.700 | |
| | 6% H_2O_2 | 305.5 | 2100 | 641.550 | |

2.4 中试处理工艺及效果分析

根据以上条件探索试验, 对各类废水采用合适的处理条件进行中试试验, 结果如表 4 所示。含 Cr 废水和涂装重金属废水分别采用 pH 值为 9.0 和 12.0 条件下的混凝沉淀法处理; 高浓度 COD 废水采用 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化-混凝沉淀处理, 药剂投加比例为 $m(\text{COD}_{\text{Cr}}) : m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 3 : 1$ 、

$n[\text{Ca}(\text{ClO})_2] : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 10 : 1$; 含油废水采用酸化破乳处理。具体操作参数如 1.2 小节所示。由表 4 可知, 重金属废水经过混凝絮凝沉淀后, 重金属 Cr、Co、Mn、Zn、Ni 都得到有效去除。高浓度 COD 废水经 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化-混凝絮凝沉淀处理后, COD_{Cr} 质量浓度由原水的 18 640 mg/L 降低为 8 360 mg/L, 去除率为 55.2%。含油废水经酸化破乳除油

处理后, COD_{Cr} 去除率达到 90.4%。将处理后的废水混合后进行 15 d 曝气试验, 结果表明, 在经过 5~7 d 曝气后, 混合废水的 COD_{Cr} 去除率基本维持在

65.0%~75.0%, 这表明经过物化预处理后的废水混合后可生化性好, 可以通过进一步生化试验降解 COD_{Cr} 。

表 4 各种废水中试处理试验结果
Tab. 4 Results of Pilot Test for Various Wastewater Treatment

| 废水名称 | 处理工艺及参数 | COD_{Cr} 去除率 | 重金属去除率 | | | | |
|------------|---|----------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | | TCr | Zn | Ni | Mn | Co |
| 含 Cr 废水 | 混凝沉淀 (pH 值=9.0) | 31.6% | 99.9% | - | - | - | - |
| 涂装重金属废水 | 混凝沉淀 (pH 值=12.0) | - | - | 98.9% | 99.3% | 99.1% | 99.0% |
| 高浓度 COD 废水 | Ca(ClO) ₂ 氧化-混凝沉淀; $m(COD_{Cr}) : m(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 3 : 1$; $n[Ca(ClO)_2] : n(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 10 : 1$ | 55.2% | - | - | - | - | - |
| 含油废水 | 酸化破乳 | 90.4% | - | - | - | - | - |

2.5 分类预处理工艺流程设计

根据以上小试及中试试验结果, 针对该工厂的生产废水提出了如下的处理工艺流程, 如图 3 所示。根据废水水质的差异, 将不同种类的工业废水分类收集储存, 随后进行物化预处理, 为后续生化或深度处理减轻负荷。

1) 高浓度含 Cr 废水

来源于钝化工艺的高浓度含 Cr 废水先经管道收集至调节池 A, 经调节后废水均质均量; 再进入一级处理池, 调节 pH 值为 9.0 后, 通过 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 加碱调节 pH 使其形成 $Cr(OH)_3$ 沉淀, 再使用 PAC 和 PAM 进行混絮凝; 为保证去除效果, 后续设二级混絮凝池, 过滤后进入监测池, 达标后排入综合调节池; 一级、二级处理池的重金属污泥排入污泥池 A 后经高压隔膜压滤机压滤, 出水回排至初始调节池进行二次去除以保证废水中 Cr 稳定达标, 含 Cr 污泥外运进行后续处置。

2) 涂装重金属废水

不含 Cr 的其他类型重金属废水经管道收集至调节池 B, 通过加碱调节 pH 值为 12.0 进行沉淀, 随后再进行混絮凝处理, 二级混絮凝池进一步强化去除效果, 出水稳定达标后排入综合调节池; 重金属污泥排入污泥池 B, 同样经高压隔膜压滤机压滤后泥水分离和污泥外运。

3) 含油废水

来源于脱脂工艺的含油废水经管道收集至调节池 C, 调节 pH 值为 2.5 左右进行酸化破乳, 调节温度后静置一定时间, 油脂逐渐上浮形成油脂层, 再通

过气浮处理进行除油; 油水分离后油排入废油池 C, 经叠螺压滤机后进行污泥外运。

4) 高浓度 COD 废水

来源于脱漆工艺与酸洗、碱洗工艺的高浓度 COD 废水由管道收集后一起排入调节池 D, 调节 pH 值为 4.0, 废水均质均量后进入处理池, 加入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 进行反应, $m(COD_{Cr}) : m(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 3 : 1$; 再加入 $Ca(ClO)_2$ 进行反应, $n[Ca(ClO)_2] : n(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 10 : 1$; 经过 $Ca(ClO)_2$ 氧化大部分有机物后, 再通过混絮凝作用沉淀, 出水稳定达标后排入综合调节池, 污泥排入污泥池 D, 经高压隔膜压滤机压滤后进行泥水分离和污泥外运。

5) 生化处理

上述经分质物化预处理的废水共同排入综合调节池, 调节 pH 为中性以进行后续生化处理。考虑到处理后的废水 B/C 为 0.65, 可生化良好, 生化工艺可以选择厌氧好氧耦合的处理技术, 如复合水解酸化-移动床生物膜 (MBBR) 工艺^[15-16]。废水中难降解有机物经过厌氧菌水解转化为易生物降解的小分子有机酸, 再进入由传统活性污泥处理系统和悬浮填料组成 MBBR 反应器, 该反应器兼有传统流化床与生物接触氧化工艺的优势^[17], 经生化处理后的废水进行指标检测后保证达标排放。

2.6 预处理药剂成本分析

对各类废水预处理进行药剂成本分析, 结果如表 5 所示。根据前期调研该工厂废水排放情况, 以 1 m³ 废水中含 Cr 废水、重金属废水、高 COD 废水、含油废水占比为 0.13、0.32、0.49、0.06 进行药剂

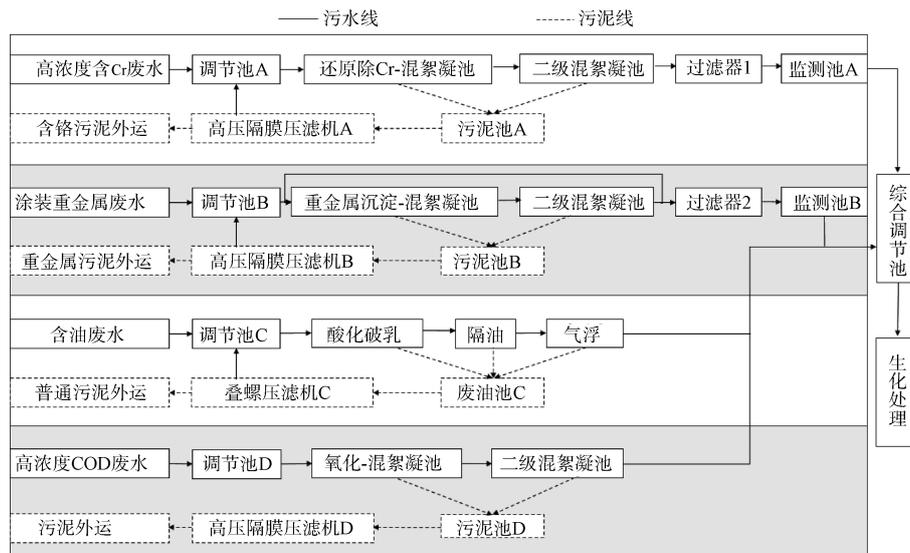


图3 涂装材料生产废水分类预处理的工艺流程

Fig. 3 Process Flow of Classified Pretreatment of Coating Materials Production Wastewater

表5 各废水预处理药剂成本

Tab. 5 Cost of Pretreatment Chemicals for Different Kinds of Wastewater

| 项目 | 96% | 75% | 98% | 28% | 95% | 总成本合计 |
|----------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------------|---------|
| | FeSO ₄ ·7H ₂ O | CaCl ₂ | FeCl ₃ | Ca(ClO) ₂ | AlCl ₃ ·6H ₂ O | |
| 药剂单价/(元·t ⁻¹) | 120 | 850 | 3 200 | 1 200 | 1 500 | / |
| 含 Cr 废水 | | | | | | |
| 药剂用量/(kg·m ⁻³) | 4.4 | 5.6 | 0 | 0 | 0 | / |
| 成本/(元·m ⁻³) | 0.528 | 4.76 | 0 | 0 | 0 | 5.288 |
| 重金属废水 | | | | | | |
| 药剂用量/(kg·m ⁻³) | 0 | 0 | 0.3 | 0 | 0 | / |
| 成本/(元·m ⁻³) | 0 | 0 | 0.96 | 0 | 0 | 0.96 |
| 高 COD 废水 | | | | | | |
| 药剂用量/(kg·m ⁻³) | 5.8 | 7.4 | 0 | 101.7 | 3.8 | / |
| 成本/(元·m ⁻³) | 0.696 | 6.29 | 0 | 122.04 | 5.7 | 134.726 |
| 用量合计/(kg·m ⁻³) | 10.2 | 13 | 0.3 | 101.7 | 3.8 | / |
| 成本合计/(元·m ⁻³) | 1.224 | 11.05 | 0.96 | 122.04 | 5.7 | 140.974 |

成本分析,其中调节 pH 所用酸碱、絮凝剂和助凝剂等未计入;含油废水处理只须加酸破乳,未进行统计。由表 5 可知,含 Cr 废水与重金属废水处理成本较低,高 COD 废水处理成本高。尽管使用 Ca(ClO)₂ 氧化代替价格昂贵的芬顿法,由于该废水 COD_{Cr} 浓度很高, Ca(ClO)₂ 投加量仍较大。因此,针对高 COD 废水的处理,仍需探究更经济高效的处理方法。

3 结论

(1)涂装材料生产废水水质复杂、污染物浓度高,该类废水的处理可通过先分质物化预处理,在降低重金属、COD_{Cr} 等污染物浓度的同时提高废水可

生化性,从而降低后续生化处理的负荷。

(2)混凝絮凝沉淀对于重金属废水具有较好的去除效果,其中, pH 值为 9.0 时对 TCr 的去除率更高。

(3)针对高浓度 COD_{Cr} 废水采用芬顿氧化和 Ca(ClO)₂ 氧化法处理,结果表明, Ca(ClO)₂ 氧化法在保证较高 COD_{Cr} 去除率的情况下, FeSO₄·7H₂O 投加量可减少 71.4%,还避免了昂贵的 H₂O₂ 的使用。 Ca(ClO)₂ 氧化法在提高 16.4%的 COD_{Cr} 去除率的基础上,还可以降低约 59.4%的药剂成本。

(下转第 179 页)

(4)氨氮作为出水水质中主要监控的指标之一,城镇污水处理项目日常运营中需要通过灵活调整生化工艺段溶解氧浓度、排泥量及内外回流等参数来加强工艺硝化效果,另外,还需要合理安排生化工艺段镜检化验工作,形成及时有效的工艺管理依据,从而保证出水氨氮的排放浓度及稳定性。

参考文献

- [1] 张喜宝. 活性污泥法中控制氨氮去除效果的方法[J]. 净水技术, 2014, 33(s2): 35-40.
- [2] 黄蓉, 吴志超, 王巧英, 等. 次氯酸钠对氨氮及硝酸盐氮测定结果的影响和消除策略[J]. 净水技术, 2021, 40(6):

65-70.

- [3] 李晓, 刘碧武, 郭军. 折点加氯法去除生活污水氨氮的试验研究[J]. 能源环境保护, 2019, 33(5): 32-35.
- [4] 许高平, 冯在玉, 任婉璐, 等. 折点加氯去除氨氮特性[J]. 净水技术, 2020, 39(11): 106-109.
- [5] 范萌, 李超. 国内水质氨氮快速检测试剂盒的研究进展[J]. 环境与发展, 2016, 28(1): 104-106.
- [6] 赵薇, 徐海峰. 水体环境监测中氨氮分析的几种不同方法探讨[J]. 皮革制作与环保科技, 2020(21): 28-33.
- [7] 贺琳杰, 屈撑围. 水体中氨氮去除技术研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(8): 17-19, 42.
- [8] 文越, 郑平, 张萌, 等. 高效生物硝化工艺研究进展[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(5): 1-7.

【编辑推荐】在精细化逐渐成为行业生存运行管理的关键热词时,对生产中出现的問題采取针对性的应对措施,也是精细化工作的重要组成部分。在污水处理项目中,氨氮的有效去除方法的选择,根据不同的工况、成因,都应有不同的针对性方案,通过前期的梳理和储备,方能在具体问题的应对过程中对症下药、精准施策。文章所提出的集中可行性方案按照不同工况和项目背景进行区分,提出了优先级的建议,对开展污水厂运行的一线技术人员有较好的参考价值。

(上接第 94 页)

(4)中试结果验证达标,在此基础上设计了废水分质物化预处理工艺流程。对达标出水混合后进行生化可行性分析,结果表明 B/C 为 0.65,废水可生化性良好,后续生化处理工艺可采用厌氧好氧耦合技术如复合水解酸化-MBBR 工艺。

参考文献

- [1] 国家统计局. 2020 年 12 月份规模以上工业增加值增长 7.3%[EB/OL]. (2021-01-18) [2021-05-30]. http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/202101/t20210118_1812427.html.
- [2] 李静, 孙冬旭, 张亚, 等. 汽车制造企业清洁生产分析[J]. 青海环境, 2015, 25(4): 161-164.
- [3] 韦东, 沈致和. 汽车涂装废水处理工程实践[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(2): 72-75.
- [4] 刘锋, 李昂, 冯震. 水性工业涂料废液的处理研究[J]. 涂料工业, 2021, 51(1): 56-61.
- [5] 吕开雷, 郑淑文. 汽车涂装废水处理技术及工程实例[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(3): 67-70.
- [6] 蔡莹, 高亮. 典型汽车涂装废水处理工艺[J]. 净水技术, 2004, 23(6): 41-4.
- [7] KURT U, AVSAR Y, GONULLU M. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types [J]. Chemosphere, 2006, 64(9): 1536-1540.
- [8] KHANDAKER N R, AFREE N I, DIBA D S, et al. Treatment

of textile wastewater using calcium hypochlorite oxidation followed by waste iron rust aided rapid filtration for color and COD removal for application in resources challenged Bangladesh [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2020, 10: 100342. DOI: 10.1016/j.gsd.2020.100342.

- [9] 卢浩, 常莎, 陈思莉, 等. 工业废水可生物降解性 COD 定量检测分析方法与应用[J]. 工业水处理, 2017, 37(12): 90-93.
- [10] 邹文彬, 刘石军, 刘哲, 等. 分质物化-DAT-IAT-过滤组合工艺处理汽车涂装废水[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(s1): 205-208, 214.
- [11] 蔡文良, 谢艳云. Fenton 氧化-混凝沉淀处理电镀废水中重金属镍的研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 106-109.
- [12] 张存芳, 王鹏程, 吕斯濠, 等. Fenton 氧化技术处理电镀废水的研究[J]. 山东化工, 2019, 48(3): 174-176.
- [13] 王成刚, 陈铭, 赵德忠, 等. 芬顿氧化工艺处理化学镀镍废水中的总镍[J]. 山东化工, 2020, 49(7): 261-262.
- [14] 刘芳. 还原沉淀法对含铬重金属废水的处理研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(4): 54-59.
- [15] 杨楠楠, 刘永红, 王宁, 等. 水解酸化-MBBR 生物处理印染废水工艺[J]. 西安工程大学学报, 2020, 34: 38-42.
- [16] 许劲, 洪国强, 赵绪光, 等. 水解酸化/MBBR 工艺处理中药废水的中试研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 1-4.
- [17] 陶应杨. PVA 工业废水水解酸化-MBBR 处理工艺的改造[J]. 安徽化工, 2014, 40(6): 88-91.