工业水处理

李宁, 柳超, 张静, 等. 电子化工废水多级分质处理与强化预处理技术[J]. 净水技术, 2026, 45(10): 119-127.
Li N, Liu C, Zhang J, et al. Multi-stage segregated treatment and enhanced pretreatment technologies for electronic chemical wastewater[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(10): 119-127.

电子化工废水多级分质处理与强化预处理技术

李 宁[1],柳 超[2,3,*],张 静[4],高会文[2]
(1. 烟台经济技术开发区环境监控中心,山东烟台 264006;2. 青岛理工大学环境与市政工程学院,山东青岛 266520;3. 新加坡国立大学土木与环境工程学院,新加坡 119077;4. 河北工业大学土木与交通学院,天津 300401)

摘 要 **【目的】** 电子化工材料生产废水具有污染物组成复杂、含量差异大及可生化性差等特点,需采用分质处理技术实现稳定达标与资源化利用。本文以某电子化工材料生产项目为对象,构建高质量浓度有机废水、高盐废水与低质量浓度废水的分质处理工艺体系,并重点评估铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀一体化强化预处理技术的工程运行效果。**【方法】** 高质量浓度有机废水采用"铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀"强化预处理,高盐废水采用三效蒸发结晶实现盐分分离与资源化回收,低质量浓度废水采用"水解酸化-缺氧/好氧膜生物反应器"组合生化工艺处理;基于长期运行数据,对系统处理效果及关键运行参数进行统计与分析。**【结果】** 一体化强化预处理对难降解有机物具有显著破坏与转化作用,高质量浓度废水化学需氧量(COD)去除率稳定为 65%~70%,五日生化需氧量(BOD_5)与 COD 的质量浓度比由≤0.25 提升至 0.30~0.40;三效蒸发系统通过梯级温度控制与二次蒸汽回用实现能耗优化,结晶盐纯度稳定高于 95%。厂区预处理出水 COD 质量浓度为 210~312 mg/L、氨氮质量浓度为 15.2~28.4 mg/L,长期稳定低于园区污水处理厂进水控制标准。技术经济分析表明,铁碳体系减少外加铁盐投加量,三效蒸发系统显著降低运行能耗。**【结论】** 所构建的分质处理体系实现了高质量浓度有机废水高效降解与可生化性提升,并完成高盐废水盐分资源化回收,在保证处理效果的同时兼顾运行经济性,具有良好的工程推广价值。

关键词 电子化工; 化工废水; 铁碳微电解; 芬顿氧化; 三效蒸发; 膜生物反应器; 分质处理
中图分类号: X703 **文献标志码**: A **文章编号**: 1009-0177(2026)10-0119-09
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.10.014

Multi-Stage Segregated Treatment and Enhanced Pretreatment Technologies for Electronic Chemical Wastewater

Li Ning[1], Liu Chao[2,3,*], Zhang Jing[4], Gao Huiwen[2]
(1. *Yantai Economic and Technological Development Zone Environmental Monitoring Center, Yantai* 264006, *China*;
2. *School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao* 266520, *China*;
3. *Department of Civil and Environmental Engineering, National University of Singapore, Singapore* 119077, *Singapore*;
4. *School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin* 300401, *China*)

Abstract [**Objective**] Electronic chemical wastewater is characterized by complex composition, large content variations, and poor biodegradability, requiring segregated treatment strategies to ensure stable compliance and resource recovery. This paper develops a classified treatment system for high mass concentration organic wastewater, high-salinity wastewater, and low mass concentration wastewater in an electronic chemical production project, with emphasis on the engineering performance of an integrated iron-carbon micro-electrolysis-Fenton oxidation-coagulation-sedimentation pretreatment process. [**Methods**] High mass concentration organic

[收稿日期] 2026-01-04
[基金项目] 国家留学基金(202400810005);河北省在读研究生创新能力培养资助项目(CXZZSS2023022)
[作者简介] 李宁(1985—),男,主要从事环境监测、环境影响评价等工作,E-mail:3024768417@qq.com。
[通信作者] 柳超(1979—),女,副教授,研究方向为生态环境系统分析,E-mail:liuchao@qut.edu.cn。

wastewater was treated by the integrated "iron-carbon micro-electrolysis-Fenton oxidation-coagulation-sedimentation" process; high-salinity wastewater was treated using a triple-effect evaporation-crystallization system; and low mass concentration wastewater was treated using a "hydrolysis-acidification-anoxic/oxic membrane bioreactor" biological process. Long-term operational data were analyzed to evaluate treatment performance and key operating parameters. [**Results**] The integrated pretreatment effectively degraded refractory organics, achieving a stable chemical oxygen demand (COD) removal of 65%-70% and increasing the 5-day biochemical oxygen demand (BOD_5) to COD mass concentration ratio from ≤0.25 to 0.30-0.40. The triple-effect evaporation system achieved coordinated optimization of evaporation efficiency and energy consumption through gradient temperature control and secondary steam reuse, producing crystallized salt with purity above 95%. The pretreated effluent COD and ammonia nitrogen mass concentration remained at 210-312 mg/L and 15.2-28.4 mg/L, respectively, consistently below the influent limits of the industrial park wastewater treatment plant (WWTP). Techno-economic analysis showed reduced chemical consumption in the iron-carbon system and lower energy demand in the evaporation system. [**Conclusion**] The proposed segregated treatment system enables efficient degradation and biodegradability enhancement of high mass concentration organic wastewater while achieving salt resource recovery from high mass concentration wastewater. The system demonstrates stable performance and cost-effectiveness, indicating strong potential for large-scale engineering application.

Keywords electronic chemicals; chemical wastewater; iron-carbon micro-electrolysis; Fenton oxidation; triple-effect evaporation; membrane bioreactor(MBR); classified treatment

随着电子化工材料产业的迅速发展,化工废水对环境的潜在影响日益受到关注。若工业废水未能达标排放,将严重污染水体、土壤和空气,破坏生态系统,并可能对人类健康造成威胁(如致癌、中毒等),其毒性还可通过食物链累积,导致生物多样性下降及经济损失。化工企业废水通常具有化学需氧量(COD)含量高、成分复杂等特点,处理难度较大。为应对这一挑战,利用先进材料与技术提升废水处理效果已成为研究热点[1-2]。铁碳复合材料因其独特的催化与电化学特性,在污水处理领域受到广泛关注[3-4]。铁碳微电解(ICME)技术基于电化学原理[5],当铁碳填料置于电解液中时,会形成大量具有腐蚀性的微电池;铁作为阳极被腐蚀并发生电极反应时,会生成具有高反应活性的原生态 Fe^{2+}[6-8]。然而,该技术在处理高质量浓度化工废水时仍存在局限性,如填料易腐蚀损耗、需定期更换,长期运行经济性不足。研究[9-12]表明,铁碳微电解与芬顿氧化耦合工艺能够有效回收 Fe^{2+}、减少药剂投加量并降低运行成本,同时显著提升 COD 去除效率,在高质量浓度废水处理中展现出显著优势。在此背景下,研究者进一步致力于开发新型非均相催化剂如钛酸钡/石墨相氮化碳(BTO/CN)复合光催化体系、纳米金属/腐殖酸(nMET/HA)复合非均相催化体系,通过分子层面的反应路径调控,以突破传统芬顿技术对 pH 的苛刻限制并减少污泥产量,代表了该领域的前沿发展方向[13-14]。然而,这类新兴技术目前多处于实验室探索阶段,其工程可行性与长期稳定性仍有待系统验证。相比之下,铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀作为一项技术成熟、应用广泛的预处理工艺,在实际工程实践中仍具有不可替代的地位。除高质量浓度有机废水外,化工企业还会产生冲洗废水、循环冷却废水、废气喷淋废水及职工生活污水等低质量浓度无机废水。若将所有废水集中收集,不仅在管网建设与运行管理上存在困难,还会增加污水站处理负荷与运行费用。分质处理技术可在源头上控制污染物排放量,从而降低处理压力并提高达标排放的稳定性。

本文以某电子化工材料生产项目为研究对象,围绕其多类型废水分质处理工程开展系统分析。在分质收集与分级处理总体框架下,重点针对高质量浓度难降解有机废水处理单元,分析"铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀"组合工艺的运行特征及处理效果,同时对高盐废水三效蒸发结晶系统的盐分资源化回收效果以及低质量浓度废水"水解酸化-缺氧/好氧膜生物反应器(AO-MBR)"组合生化处理系统的稳定运行性能进行综合评估,并对整体处理工艺的技术适应性与工程经济性进行综合分析。

1　工程概况

本文研究对象为某电子化工材料生产项目,主要生产液晶中间体、有机发光二极管(OLED)材料、环保材料及部分医药产品。项目在生产过程中产生多类型工业废水,污染物组成复杂、含量差异显著,

具有典型电子化工废水特征。根据水质差异,可将废水划分为高质量浓度有机废水、高盐废水及低质量浓度废水 3 类。其中,液晶取向剂(ALPI-01)和 OLED 光刻胶(PSPI-01)生产过程中产生的高质量浓度废水(COD 贡献率为 40%~60%)以甲苯、丙酮等有机溶剂为主要污染物,光刻胶树脂(PR-1)合成废水五日生化需氧量(BOD_5)与 COD 质量浓度比(C_{BOD_5}/C_{COD})低于 0.3,均属于典型高质量浓度有机废水;此外,蚀刻液(SK-1)生产过程中产生的废水存在铜、镍等重金属污染风险。沸石分子筛合成过程排放的废水总溶解性固体(TDS)质量浓度超过 50 000 mg/L,属于典型高盐废水;而催化剂制备及部分辅助工序产生的废水污染物质量浓度相对较低、水质较为稳定,可归为低质量浓度废水。从水量分布来看,项目废水产生总量为 25.98~28.98 m^3/d,其中高质量浓度有机废水为 2.20 m^3/d、高盐废水为 5~8 m^3/d(根据生产批次波动)、低质量浓度废水为 18.78 m^3/d。

2 化工废水处理

2.1 厂区废水特征

生产过程中产生的不同废水呈现出显著差异化的水质特征。其中,高质量浓度有机废水以 COD 质量浓度(8 000~20 000 mg/L)高、可生化性差(C_{BOD_5}/C_{COD}<0.25)为主要特征,通常伴随难降解有机物及一定量 Cu^{2+}、Ni^{2+}等特征污染物,具有有机负荷高、毒性潜在风险较大的特点。高盐废水则以 TDS 含量高、无机盐组成复杂为突出特征,主要离子包括 Cl^-、SO_4^{2-}、Na^+、Ca^{2+}及 SiO_3^{2-} 等,Cl^-和 SO_4^{2-} 质量浓度较高、电导率大,同时仍含一定量有机及含氮污染物[COD 质量浓度为 1 000~3 000 mg/L、总氮(TN)质量浓度为 50~150 mg/L],并伴随 F^-、Cu^{2+}、Ni^{2+}等特征污染物。相比之下,低质量浓度废水污染物质量浓度较低、成分相对简单,整体可生化性较好。上述水质差异构成了本项目废水分质收集与分类管理的基础。

2.2 厂区废水处理设施

如图 1 所示,厂区处理设施由高质量浓度废水处理系统、高盐废水处理系统、低质量浓度废水处理系统组成。综合 3 类废水的水质特征及后续处理系统对进水水质的要求,确定 Cu^{2+}、Ni^{2+}及 F^-的设计控制值分别为:Cu^{2+}质量浓度≤50 mg/L、Ni^{2+}质量浓度≤50 mg/L、F^-质量浓度≤200 mg/L,该指标作为后续工艺设计与运行控制的水质边界条件。高质量浓度废水处理系统由暂存罐、铁碳微电解反应器(设计处理规模为 200 m^3/d,采用上流式固定床,有效容积为 15~25 m^3,铁碳质量比为 2.5∶1.0,填料粒径为 15~25 mm,水力停留时间为 2~3 h,pH 值为 2.5~5.0)、芬顿氧化塔(有效容积为 10~20 m^3,H_2O_2 投加 50~300 mg/L,反应 pH 值为 2.5~3.5,水力停留时间为 1~2 h)和絮凝沉淀池[斜管沉淀,表面负荷为 0.8~1.2 m^3/(m^2·h),聚合氯化铝(PAC)投加 100~300 mg/L,聚丙烯酰胺(PAM)投加 1~3 mg/L]组成,通过微电解和芬顿氧化将难降解有机物的 C_{BOD_5}/C_{COD} 提升至 0.3 以上,COD 去除率达 65%以上,同时去除悬浮物(SS)和重金属。高盐废水处理系统采用三效蒸发结晶工艺,由 3 个梯级蒸发器(一效蒸发温度为 90~100 ℃、二效蒸发温度为 70~80 ℃、三效蒸发温度为 50~60 ℃)和结晶分离系统组成,该系统通过多级蒸发浓缩有效分离氯化物、硫酸盐等无机盐类,同时去除可能存在的重金属污染物,产生的工业级结晶盐(纯度≥95%)可实现资源化利用。低质量浓废水处理系统包含调节池、水解酸化池和 AO-MBR,采用 8 h 水解酸化和 AO-



(a) 高质量浓度废水处理设施　(b) 高盐废水三效蒸发器　(c) 低质量浓废水生化处理系统

图 1 厂区废水处理设施

Fig. 1 Wastewater Treatment Facilities in the Factory Area

MBR 工艺确保出水 SS 质量浓度低于 5 mg/L。

2.3　废水处理工艺

本项目针对生产过程中产生的 3 类特征废水,建立了科学完善的处理体系。在工程实践中,高质量浓度有机废水(COD 质量浓度为 8 000 ~ 20 000 mg/L,C_{BOD_5}/C_{COD}<0.25)主要来源于反应釜清洗、产品母液及废溶剂回收等工艺环节,其处理采用创新性的"铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀"三级预处理工艺。该工艺通过铁碳微电解反应产生 Fe^{2+}并形成大量微电池体系,在酸性条件下可持续释放活性 Fe^{2+},为后续芬顿氧化反应提供反应基础。芬顿氧化过程中 Fe^{2+}与 H_2O_2 反应生成羟自由基(·OH),能够有效破坏难降解有机物分子结构,实现断链与氧化降解,从而显著提高废水的可生化性,COD 去除率可达 65% 以上。在该组合工艺中,Cu^{2+}、Ni^{2+}的去除主要包括置换还原与化学沉淀 2 个过程。工程分析表明,在铁碳微电解阶段,60% ~ 70%的 Cu^{2+}和 50% ~ 60%的 Ni^{2+}通过置换反应被还原并沉积于填料表面及铁泥中;其余残留重金属在后续中和及絮凝沉淀过程中,以氢氧化物形式进一步去除,贡献 30% ~ 40%。两阶段协同作用下,Cu^{2+}、Ni^{2+}总体去除率可稳定达到 95%以上。长期运行过程中,重金属主要富集于定期更换的铁碳填料及絮凝沉淀产生的污泥中,上述固体按危险废物进行规范收集、脱水及委托处置。高盐废水主要来源于沸石分子筛合成、设备清洗及部分母液分离过程,本文采用节能型三效蒸发结晶系统进行预处理,通过精确控制一效(90 ~ 100 ℃)、二效(70 ~ 80 ℃)及三效(50 ~ 60 ℃)的梯级温度,实现二次蒸汽回用与热能梯级利用,在保证蒸发效率的同时有效降低运行能耗。系统长期运行表明,产出的冷凝液 COD 质量浓度可稳定控制在 500 mg/L 以下,可回用于生产或进入后续处理单元。高盐废水预处理流程如图 2 所示。与传统以单纯减量化为目标的多效蒸发工艺相比,本项目通过梯级温度控制与稳定结晶调控,提高了结晶盐品质,结晶盐纯度可稳定达到 95%以上,实现高盐废水减量化与资源化的协同提升。考虑到高盐废水中含有 F^-及 Cu^{2+}、Ni^{2+}等特征离子,从污染物理化性质分析,在蒸发浓缩过程中,重金属离子主要富集于浓缩母液及结晶盐体系,其随蒸汽迁移的可能性较低;F^-在中性及弱碱性条件下以离子态存在,挥发性较弱。为进一步降低雾沫夹带风险,蒸发系统设置高效除雾装置以保障冷凝液水质稳定。基于上述理化特性与工艺控制措施,蒸发冷凝液进入后续处理单元的环境风险较低,可作为后续处理系统的稳定进水来源。低质量浓度废水处理方面(COD 质量浓度为 100 ~ 300 mg/L,SS 质量浓度为 50 ~ 100 mg/L),本项目开发了"水解酸化-AO-MBR"组合工艺。其中水解酸化单元(水力停留时间为 8 h)可有效提高废水可生化性;AO 工艺通过精确控制好氧段溶解氧质量浓度(2 ~ 4 mg/L)实现高效脱氮除碳;MBR 系统采用聚偏氟乙烯(PVDF)膜组件[膜通量为 5 ~ 20 L/(m²·h)],确保出水水质稳定达标,低质量浓度废水处理工艺流程如图 3 所示。厂区废水经预处理后进入烟台化工产业园污水处理厂进行进一步处理。由于本项目废水排放量相

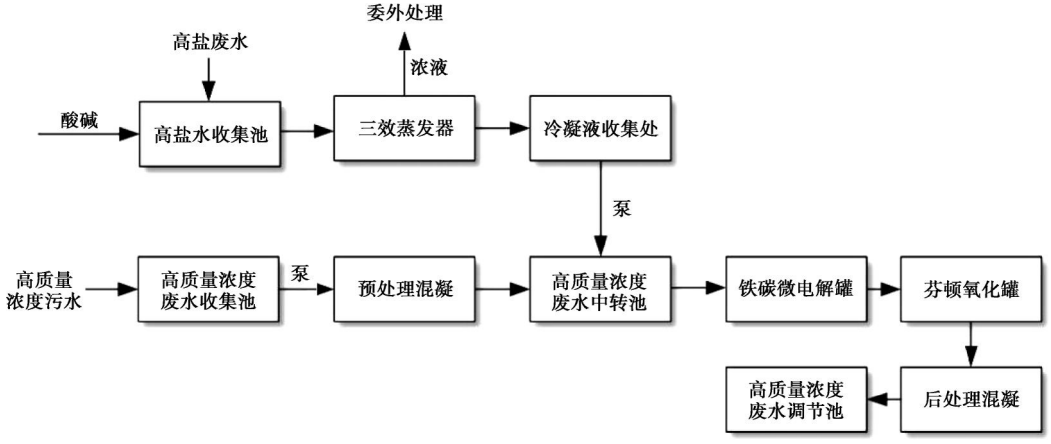


图 2　高盐、高质量浓度废水预处理流程

Fig. 2　Pretreatment Process for High-Salinity and High Mass Concentration Wastewater

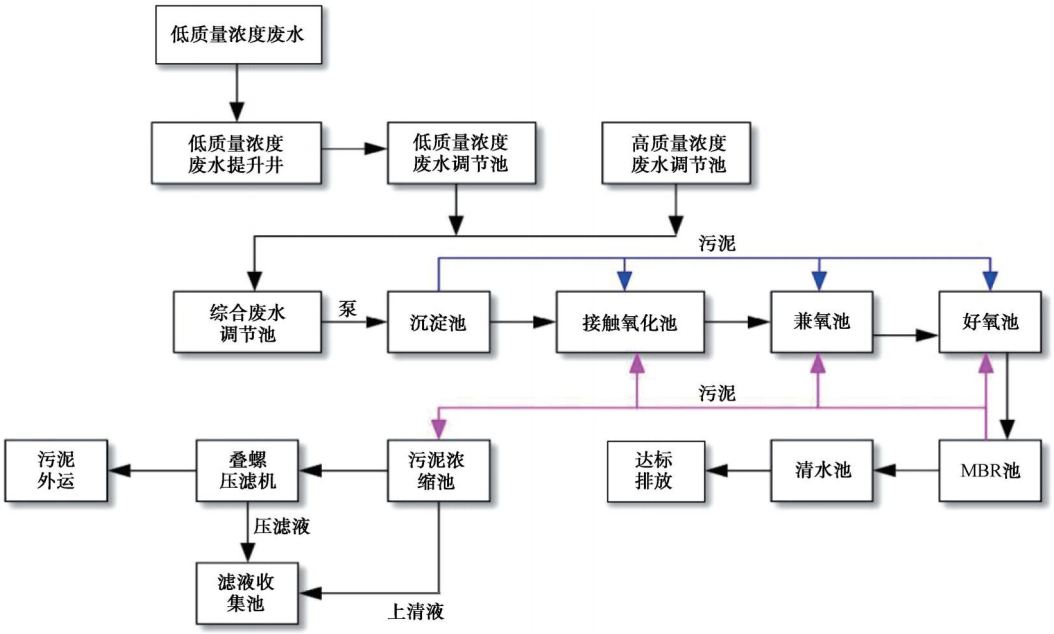


图 3　低质量浓废水处理系统工艺流程

Fig. 3　Process Flow of Low Mass Concentration Wastewater Treatment System

对较小，经厂区预处理后污染物质量浓度已明显降低，因此园区污水处理厂能够对其进行稳定处理并最终达标排放。

2.4　工艺技术特点

与传统化工废水处理工艺相比，本项目针对电子化工废水污染物组成复杂、高盐及难降解有机物含量较高等特点，构建了多级分质处理技术体系，在预处理强化、高盐废水资源化及多介质污染控制等方面进行了优化设计。首先，在高质量浓度有机废水预处理阶段采用“铁碳微电解-芬顿氧化”耦合工艺，利用铁碳填料在废水中形成微电池反应体系，使铁持续溶解释放 Fe^{2+}，既可破坏部分难降解有机物结构并提高废水可生化性，又能够为后续芬顿反应持续提供催化剂条件。在芬顿氧化过程中，Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成具有强氧化能力的·OH，对废水中的复杂有机污染物进行深度氧化分解，从而实现污染物降解与毒性削减的双重效果，同时减少外加铁盐投加量并降低化学污泥产生量。其次，针对高盐废水可生化性差、对生化系统抑制明显的问题，与传统多效蒸发以单纯减量化为目标不同，本项目通过蒸发温度区间优化、二次蒸汽高效回用及稳定运行控制，实现蒸发效率与能耗的协同优化；同时通过强化除雾与稳定结晶控制，降低雾沫夹带和杂质夹带风险，提升结晶盐品质。系统在实现高倍浓缩的同时，有效分离氯化物、硫酸盐等无机盐，并使结晶盐纯度稳定达到 95%以上，实现由“减量化处置”向“资源化回收”的转变。此外，针对低质量浓度废水水量较大、水质相对稳定的特点，采用“水解酸化-AO-MBR”组合生化处理工艺，通过水解酸化提高可生化性、AO 工艺实现高效脱氮除碳、MBR 膜分离保障出水水质稳定，形成了与高浓、高盐预处理单元相衔接的低成本、高效率处理路径。

3　处理效果及技术经济分析

3.1　一体化强化预处理单元运行效果与关键参数区间分析

针对高质量浓度有机废水处理难度大、可生化性低的特点，对铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀一体化预处理单元在长期稳定运行条件下的进出水水质及关键运行参数进行了系统统计与对比分析，以明确典型运行参数区间与处理效果之间的对应关系。如表 1 所示，在典型运行条件下，该单元进水 COD 质量浓度为 8 000～20 000 mg/L，出水降至 2 800～7 000 mg/L，COD 去除率稳定维持在 65%～70%。同时，废水 C_{BOD_5}/C_{COD} 由 ≤0.25 提升至 0.30～0.40，表明在强化预处理过程中，大分子及难降解有机物被有效断链并转化为易降解组分，显著改善了废水可生化性，为后续生化处理创造了必要条件。在 SS 与重金属去除方面，进水 SS 质

量浓度为 300~800 mg/L,经处理后降至 100 mg/L 以下,去除率超过 70%;Cu^{2+}、Ni^{2+} 质量浓度由 0.5~2.0 mg/L 降至 0.05 mg/L 以下,总体去除率超过 90%,说明该一体化单元在削减有机污染物的同时能够实现重金属的同步去除。铁碳微电解、芬顿氧化及絮凝沉淀三单元在反应路径上形成连续强化的串联处理过程,是实现 COD 削减与可生化性提升的关键。

表 1　铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀一体化工艺单元进出水水质

Tab. 1　Influent and Effluent Quality of the Integrated Iron-Carbon Micro-Electrolysis, Fenton Oxidation, and Coagulation-Sedimentation Process Unit

指标	进水	出水	去除率
COD	8 000~20 000 mg/L	2 800~7 000 mg/L	65%~70%
C_{BOD_5}/C_{COD}	0.20~0.25	0.30~0.40	提升 40%~80%
SS	300~800 mg/L	<100 mg/L	>70%
Cu^{2+}	0.5~2.0 mg/L	<0.05 mg/L	>90%
Ni^{2+}	0.5~2.0 mg/L	<0.05 mg/L	>90%

基于长期运行数据,对该一体化单元开展了 COD、铁元素及水量三重平衡分析,以验证工艺的工程可行性。以处理规模为 200 m^3/d 计,进水 COD 通量为 1 600~4 000 kg/d,出水降至 560~1 400 kg/d,COD 削减率稳定在 65%~70%。削减 COD 中约 75%被矿化为 CO_2 等气体产物,约 20%进入物化污泥,其余约 5%为挥发损失,表明污染物去除以矿化降解为主,实现了实质性削减而非简单转移。铁元素平衡显示,铁碳填料溶出的 Fe^{2+}(10~15 kg/d)70%~75%参与芬顿反应并最终全部以 $Fe(OH)_3$ 形式进入污泥体系,形成稳定的铁循环路径,保证了系统长期运行的物质基础。水量匹配结果表明,高质量浓度废水实际产生量仅为 2.20 m^3/d,占预处理系统设计能力的 1.1%,且后续生化系统仍具 397.388 m^3/d 余量,系统具备充足的水力与负荷缓冲能力。

结合长期运行对比进一步开展了关键运行参数的优化分析。结果表明,铁碳质量比对 Fe^{2+} 释放速率及微电池反应强度具有显著影响,当质量比低于 2.0∶1.0 时 COD 去除率下降 5%~8%,而高于 2.5∶1.0 时去除效果提升有限但填料消耗明显增加,综合处理效果与运行经济性确定 2.2∶1.0~2.5∶1.0 为最佳运行区间;填料粒径控制在 15~25 mm 可兼顾反应效率与水力条件,避免压降升高与床层板结风险。芬顿氧化阶段中,pH 为影响·OH 生成效率的关键因素,当 pH 值>4.5 时,COD 去除率下降约 10%,而在 3.0~4.0 内氧化效率最高;同时通过运行调控确定了兼顾处理效果与药耗的 H_2O_2 经济投加区间,避免投加不足或过量引发的反应效率下降及自由基自猝灭现象。絮凝沉淀阶段运行结果显示,当 pH 值(7~8)调节至中性偏碱时,$Fe(OH)_3$ 絮体形成与沉降性能最佳,SS 及重金属去除效率显著提升。

3.2　厂区污水站运行效果分析

基于厂区污水排口 2022 年—2024 年连续监测数据分析(图 4),各主要污染物排放总体保持稳定,COD、氨氮和 TN 质量浓度虽存在一定阶段性波动,但均长期低于烟台化工产业园污水处理厂进水标准。其中,COD 质量浓度主要分布于 210~312 mg/L,最大值为限值(500 mg/L)的 62.4%;氨氮质量浓度为 15.2~28.4 mg/L,最大值为限值(45 mg/L)的 63.1%;TN 质量浓度集中于 26.5~39.7 mg/L,最高值为限值(70 mg/L)的 56.7%;pH 值稳定在 7.8~8.4 的弱碱性区间。各指标长期维持在限值的 60%左右,显示系统运行处于相对安全的负荷范围。COD 稳定降低约 65%,主要归因于“铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀”三级预处理过程中对难降解有机物的结构破坏与氧化转化作用,从而显著提高废水的可生化性,并为后续生化单元的高效运行提供了有利条件;同时,水解酸化-AO 工艺-MBR 系统通过延长污泥泥龄、维持硝化菌群稳定并分级去除氮组分,使氨氮和 TN 质量浓度对进水负荷波动保持较强缓冲能力,从而抑制了出水端波动。

在此基础上,2025 年厂区污水排口连续监测结果(图 5)进一步显示出系统的长期稳定性。监测期间,COD、氨氮和 TN 质量浓度分别为 97~345、19.5~38.5 mg/L 和 37.3~56.9 mg/L,上限值分别占进水标准限值的 69.0%、85.6%和 81.3%;pH 值维持在 7.7~8.3 弱碱性区间。与 2022 年—2024 年的数据相比,各污染物的波动范围未出现明显扩大,说明处理系统在近期生产条件下仍能保持稳定运行。然而,COD 质量浓度在监测期内曾出现 345 mg/L 的阶段性高值,较同期均值上浮约 20%,但氨氮和 TN 质量浓度未同步升高,表明短期波动

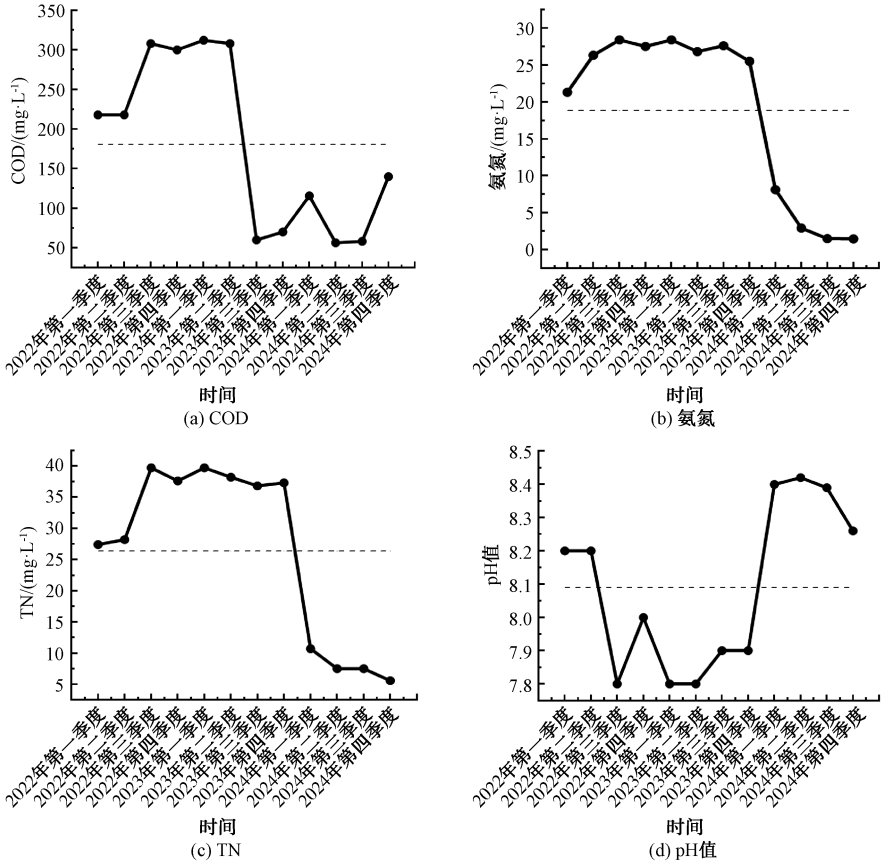


图 4　近 3 年废水污染物监测情况

Fig. 4　Monitoring of Wastewater Pollutants Over the Past Three Years

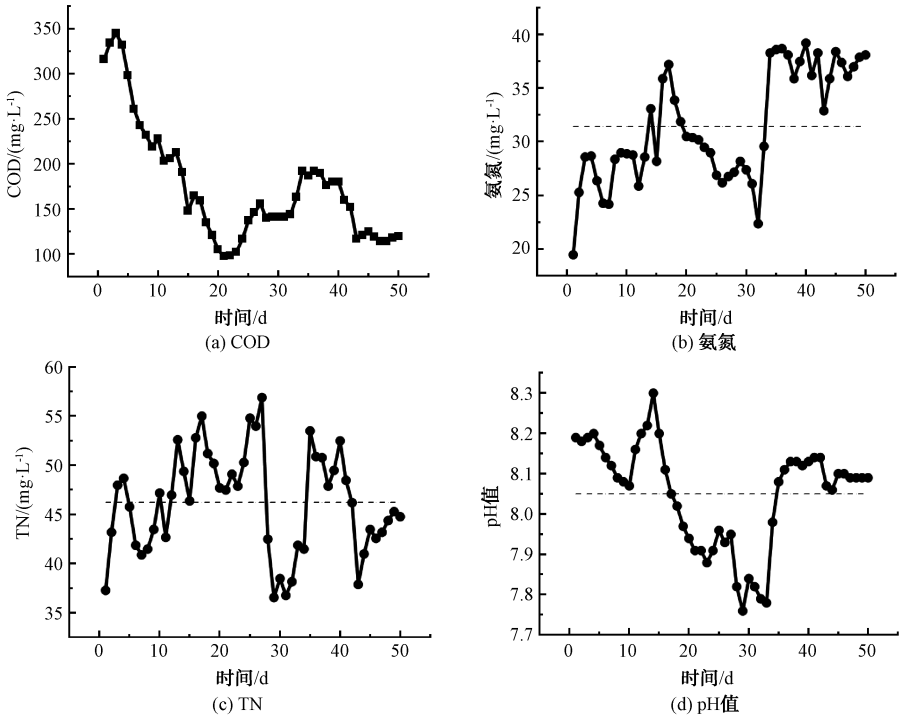


图 5　2025 年厂区废水污染物连续监测情况

Fig. 5　Continuous Monitoring of Wastewater Pollutants in the Factory Area in 2025

主要集中在易被化学氧化和絮凝去除的有机组分。结合生产运行情况分析,该波动可能与原料批次调整或设备维护期间的瞬时排放增加有关。在预处理和生化处理单元的连续运行下,这类负荷波动被快速削减,未对整体出水水质及达标排放造成实质影响。

3.3　技术经济分析

厂区废水高盐水(设计规模为 160 m^3/d)、高质量浓度废水(设计规模为 200 m^3/d,包含高盐废水蒸发后的冷凝水)经铁碳微电解+芬顿氧化+絮凝沉淀处理后进入生化处理系统,低质量浓度废水直接进入生化处理系统(处理能力为 2×750 m^3/d)。本项目设计规模高于实际平均污水产生量,主要基于废水排放具有明显的间歇性与波动性特征,瞬时水量可能显著高于日均值,同时考虑工艺切换和设备清洗等工况下的冲击负荷,以及后续产能扩展需求,以峰值水量并预留适当余量确定设计规模。针对废水高盐、高质量浓度及低质量浓度的不同水质特征,系统采用分质收集与分级处理策略。高质量浓度废水经铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀处理后进入生化系统;低质量浓度废水直接进入生化处理系统。高盐废水单独采用三效蒸发结晶工艺进行处理,实现盐分分离与资源化利用。该分质处理模式有效降低了高盐及高质量浓度废水对生化系统的冲击负荷,提高了系统运行稳定性与整体处理效率,同时在保证处理效果的基础上降低能耗与运行成本。

为确保长期运行稳定性,本工程采取“每年补充 1.5 t 同规格填料”的维护策略,维持铁碳质量比在 2.2∶1.0~2.5∶1.0;同时通过定期反冲洗与酸洗再生,防止填料钝化板结。实际运行中,铁碳质量比的控制采用“预混投加+动态补充+水力均布”相结合的方式实现。在填料投加阶段,铁碳材料按设计质量比(如 2.5∶1.0)完成充分预混后一次性装填,使反应器内形成均匀分布的微电化学体系,从源头保证铁与碳的接触比例。运行过程中,铁作为牺牲阳极逐渐溶解消耗,而碳材料基本不发生损失。为维持体系反应活性,通过在进水端或高负荷区域定期补充预混铁碳填料,对失活区域进行局部更新,从而实现整体铁碳质量比的动态稳定。同时,反应器采用上流式固定床结构,并结合均布进水系统,使填料处于相对均匀接触状态,减少铁碳颗粒分层与局部富集现象,保证体系长期稳定运行。2022 年—2025 年运行数据显示,预处理单元 COD 去除率稳定在 67.3%±3.2%,表明该维护策略有效保障了反应器的长期性能稳定。该策略可有效维持反应器内铁碳质量比的动态平衡,在显著降低年度维护成本(年均补充成本约为 3.0 万元,含材料与人工)的同时,保障了预处理效果的稳定性。该工艺的经济效益主要来源于铁填料腐蚀过程中原位生成的 Fe^{2+},可替代传统芬顿工艺约 35%的外加硫酸亚铁。经测算,在该规模下,每年可节约药剂采购费用约 2.3 万元,并因污泥减量而降低处置费用约 2.4 万元,年度运行成本节约总额达 4.7 万元。这表明,该技术路径在实现污染物高效去除的同时,兼具良好的经济效益与环境效益,通过源头削减有效降低了综合运行成本与二次污染负荷。厂区 160 m^3/d 规模的高盐废水处理采用三效蒸发结晶系统。与传统多效蒸发(通常仅以减量化为目标,能耗优化不足)相比,本项目的区别与优势在于:通过梯级温度控制(一效蒸发温度为 90~100 ℃、二效蒸发温度为 70~80 ℃、三效蒸发温度为 50~60 ℃)与二次蒸汽高效回用,将前一效产生的二次蒸汽作为后一效的热源,实现热能梯级利用。经长期运行测算,本系统综合能耗成本为 100~150 元/t。而传统多效蒸发若未进行系统化的梯级温度与蒸汽回用优化,能耗成本(200~300 元/t)通常偏高。此外,本系统通过稳定结晶控制与强化除雾措施,结晶盐纯度稳定达到 95%以上,实现了从“减量化处置”向“资源化回收”的转变。因此,在本项目连续运行条件下,本三效蒸发系统具有显著的经济性优势。

4　结论

(1)针对电子化工废水高有机负荷、高盐度及水质差异显著的特点,构建了高质量浓度有机废水-高盐废水-低质量浓度废水的分质处理技术体系。工程运行结果表明,该体系能够实现不同类型废水的针对性处理与稳定协同运行,厂区预处理出水 COD 质量浓度稳定维持在 210~312 mg/L、氨氮质量浓度为 15.2~28.4 mg/L,长期低于园区污水处理厂进水控制标准,验证了分质处理模式的工程可行性与系统可靠性。

(2)铁碳微电解-芬顿氧化-絮凝沉淀一体化强化预处理单元对高质量浓度难降解有机废水具有显著处理效果。长期运行条件下 COD 去除率稳定达

65%～70%，C_{BOD_5}/C_{COD} 由≤0.25 提升至 0.30～0.40，同时 Cu^{2+}、Ni^{2+}去除率超过 90%。物料平衡结果表明，污染物去除以矿化降解为主并形成稳定铁循环路径，证明该组合工艺在工程应用中兼具处理效果与运行稳定性。

（3）三效蒸发结晶系统与“水解酸化－AO-MBR”生化系统协同运行，实现了高盐废水盐分资源化回收与低质量浓度废水稳定达标处理。结晶盐纯度稳定高于 95%，蒸发系统通过二次蒸汽利用有效降低能耗；铁碳体系减少外加药剂投加量，整体工艺在保证处理效果的同时具备良好的运行经济性与推广应用价值。

参考文献

[1] Zheng W T, You S J, Yao Y, et al. Development of atomic hydrogen-mediated electrocatalytic filtration system for peroxymonosulfate activation towards ultrafast degradation of emerging organic contaminants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 298: 120593. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120593.

[2] Li M H, You S J, Duan X G, et al. Selective formation of reactive oxygen species in peroxymonosulfate activation by metal-organic framework-derived membranes: A defect engineering-dependent study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 312: 121419. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121419.

[3] Li X, Qin Y, Jia Y, et al. Persulfate activation by novel iron-carbon composites for organic contaminant removal: Performance, mechanism, and DFT calculations [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119962. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119962.

[4] Zhao Z X, Li Y H, Zhou Y R, et al. Activation of sulfite by micron-scale iron-carbon composite for metronidazole degradation: Theoretical and experimental studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 448: 130873. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.130873.

[5] Shao X, Du K. Tertiary treatment of pulp and paper mill wastewater by iron-carbon micro-electrolysis coupled with H_2O_2 [J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 198: 211-223. DOI: 10.5004/dwt.2020.26097.

[6] Chen Y H, Lin T, Chen W. Enhanced removal of organic matter and typical disinfection byproduct precursors in combined iron-carbon micro electrolysis-UBAF process for drinking water pre-treatment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 78: 315-327. DOI: 10.1016/j.jes.2018.11.010.

[7] 杨鑫，韩东旭，林山杉. 铁碳微电解串联改性沸石处理黑臭水体总氮研究[J]. 水处理技术，2023，49(10)：126-130，136.
Yang X, Han D X, Lin S S. Study on the treatment of total nitrogen in black smelly water bodies by iron carbon micro-electrolysis in tandem with modified zeolites [J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(10): 126-130, 136.

[8] 任珺，武潮辉，杨堉，等. 铁碳填料耦合生物膜法对生活污水的处理研究[J]. 水处理技术，2025，51(1)：90-96，113.
Ren J, Wu C H, Yang Z, et al. Treatment efficiency of domestic sewage using iron-carbon filler coupled biofilm [J]. Technology of Water Treatment, 2025, 51(1): 90-96, 113.

[9] Wang Z, Zeng Y S, Tan Q Y, et al. Novel combination of iron-carbon composite and Fenton oxidation processes for high-concentration antibiotic wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 354: 120383. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120383

[10] 王宇峰，俞言文，杨尚源，等. 铁碳微电解耦合芬顿高级氧化技术对高盐废水 COD 去除性能的影响研究[J]. 水处理技术，2017，43(6)：65-67.
Wang Y F, Yu Y W, Yang S Y, et al. Effect of iron-carbon micro-electrolysis coupled with Fenton oxidation technology on COD removal performance in high salinity wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(6): 65-67.

[11] 周海飞，王玉萍. 微电解-芬顿组合工艺去除冶炼废水中的有机物[J]. 应用化工，2022，51(2)：334-339.
Zhou H F, Wang Y P. Micro-electrolysis and Fenton process to remove organic matter from smelting wastewater [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(2): 334-339.

[12] Yan Y, Hu W Y, Xie X Y, et al. Designing defect enriched $Bi_2Ti_2O_7/C_3N_4$ micro-photo-electrolysis reactor for photo-Fenton like catalytic reaction [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125380. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125380.

[13] Yu H Y, Liu Y Z, Xu M, et al. Hydroxylamine facilitated heterogeneous Fenton-like reaction by nano micro-electrolysis material for rhodamine B degradation [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316: 128136. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128136.

[14] 黄雯，凌海波，王琪，等. 某精细化工企业废水分质处理工艺设计[J]. 中国给水排水，2019，35(8)：77-81.
Huang W, Ling H B, Wang Q, et al. Process design of wastewater separation treatment in a fine chemical enterprise [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(8): 77-81.