

# 机械加工过程产生含油污水的组合处理技术研究

林明<sup>1,2</sup> 张石伟<sup>2</sup> 李京军<sup>2</sup> 隋伟群<sup>1</sup> 邹东雷<sup>1</sup>

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026; 2. 沈阳航天三菱汽车发动机制造有限公司, 沈阳 110179)

**摘要:**依据机械加工中产生的含油废水的特点,采用“破乳+膜过滤+Fenton试剂氧化+生化”的组合工艺进行处理,进入生物滤池前采用间歇操作,处理后出水再与生活污水混合后进入生物滤池进行连续处理。连续运行结果表明:该组合工艺能够有效的去除机械加工过程产生的含油污水中的污染物,即工艺进口 $\rho(\text{COD})$ 从171 641 mg/L下降到小于50 mg/L,达到地方排放标准,处理效果良好。

**关键词:**含油污水;膜过滤;Fenton试剂氧化;生物滤池

## RESEARCH ON COMBINATION TECHNIQUE OF OIL-CONTAINING WASTEWATER FROM MACHINING PROCESS

Lin Ming<sup>1,2</sup> Zhang Shiwei<sup>2</sup> Li Jingjun<sup>2</sup> Sui Weiqun<sup>1</sup> Zou Donglei<sup>1</sup>

(1. Environmental and Resource College, Jilin University, Changchun 130026, China;

2. Shenyang Aerospace Mitsubishi Motors Engine Manufacturing Co., Ltd, Shenyang 110179, China)

**Abstract:** Based on characteristics of oil-containing wastewater from machining process, a combination treatment technique of demulsification-membrane filtration-Fenton reagent oxidation-biochemistry was used. Before the wastewater entered into the biological filter, the process is a sequencing operation, and then treated water mixed with domestic sewage into the biological filter for continuous treatment. Through continuous operation results showed that the combined process can effectively remove the pollutants in machining process wastewater generated, that is technology imports COD from 171 641 mg/L decreased to less than 50 mg/L, which can meet local emission standards, and good results are got.

**Keywords:** oil-containing wastewater; membrane filtration; Fenton reagent oxidation; biological filter

### 0 引言

含油污水的来源很多,主要来源是石油化工工业、金属工业、纺织工业、食品工业等,均有大量含油污水排放<sup>[1-2]</sup>。金属工业中含油污水的两大来源是钢材制造及各类机械加工业,所排放的污水中含有较高浓度的油,其中25%以上是很难分离的乳化油。据统计<sup>[3]</sup>,世界上每年至少有500万~1000万吨油类通过各种途径进入水体。含乳化油废水中含有油类、乳化剂、亚硝酸钠及它们的分解产物,这些分解产物存在着多种有毒和致癌物质,如苯并芘、苯并蒽、多氯联苯类、多环芳烃等,这些物质在水体中可被水生生物粘附、吸附、摄取、吸收、富集,造成水生生物畸变,通过食物链的作用进入人体,使肠、胃、肝、肾等组织发生病变,危害人体健康。因此,含油污水的处理对于保护水资源,保持生态平衡,支持经济可持续发展,

都具有重要意义。

机械加工业、汽车发动机加工流水线、冷轧钢板厂的轧辊和钢板的冷却及润滑,均使用乳化液。乳化液的稳定性方面,从非稳态到半稳态,从半稳态发展到稳定态极佳的微乳化成乳化液,由于它具有极其稳定的性能,很难降解,因此,高浓度含油污水的处理,一直是环保领域的一个重要研究课题,受到国内外研究学者的高度重视<sup>[4-6]</sup>。近十多年来,国内外在降解高浓度含油污水处理方面开展了较多的研究,其研究范围几乎涉及物理法、化学法和生物法的各种处理,但由于技术、经济等方面的局限性,目前大多数都尚未在工业中得到应用。本文采用破乳+膜过滤+Fenton试剂氧化+生化的组合工艺对发动机生产过程产生的高浓度乳化油废水进行研究,探索高污染水处理的有效途径,具有重要的理论意义和应用价值。

## 1 原水水质及排放要求

沈阳三菱汽车发动机制造有限公司是中外合资企业,主要生产4G6系列汽车发动机等,该公司制造过程中产生的含油污水主要有有机加工废乳化液、机加

装配废清洗液、铸造机加装配污水、其他生产含油污水及生活污水。厂区污染物排放情况及设计处理量为:机加含油污水每天约 $2\text{ m}^3$ ,生活污水每小时按 $10\text{ m}^3$ 考虑,污水水质见表1。

表1 含油污水水质

$\rho(\text{油类}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SS}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD}_5) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{LAS}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
$3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$	8.6 ~ 9.6	$3 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$	$120 \sim 1.2 \times 10^4$	$320 \sim 2 \times 10^4$	40 ~ 230

该含油污水经联合工艺处理后要求达DB21-60-89《辽宁省污水排放标准》水质要求,即: $\rho(\text{COD}) < 50\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{BOD}_5) < 20\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{SS}) < 15\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{石油类}) < 5\text{ mg/L}$ 。

## 2 机械加工含油污水处理工艺选择

### 2.1 处理工艺的确定

目前,对于机械加工含油乳化液的预处理有微电解法、静电过滤法、超滤法、重力分离和撇去法等,前3种处理法具有投资多、占地面积大、运转费用高的特点,既经济又有效的方法是重力分离与撇去法<sup>[7]</sup>。重力型隔油池是处理含油废水最常用的设备,通过合

理的水力设计及废水停留时间使悬浮类油通过隔油方式分离。因此,初级预处理仍然采用破乳-气浮-隔油方式去除大部分油脂,再经过生化处理,通常可以达到国家相关排放标准;但是对于水质波动较大的、COD较高的含油污水而言,经过该工艺处理后其出水 $\rho(\text{COD})$ 仍然超过 $10\ 000\text{ mg/L}$ ,很难直接采用生化法进行处理。因此,这种高浓度机加工含油污水,需采用进一步的过滤和氧化,再和生活污水混合后进入生物处理系统,最终实现污水达标排放。具体工艺如图1。

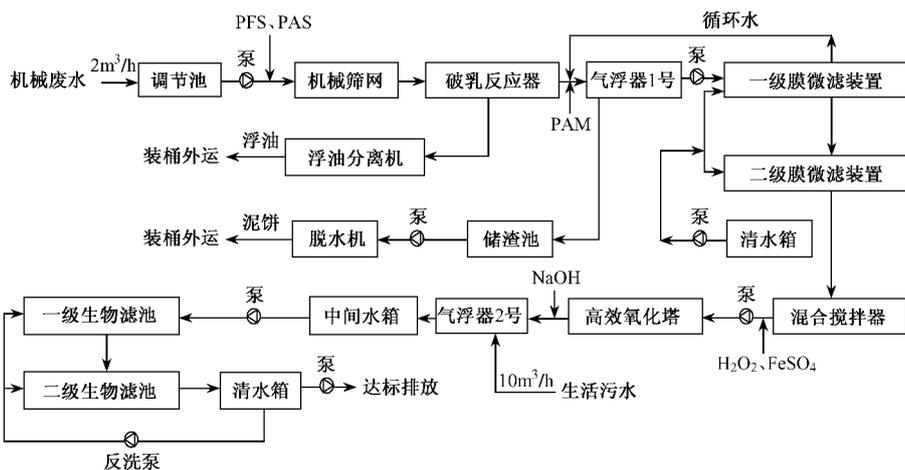


图1 含油机械加工废水处理工艺流程

该工艺占地面积小,自动化程度高。设置了以可编程序控制器(PLC)为核心的自动控制系统,通过对各个设备的工艺参数进行监测分析并控制相应设备的运行,实现了整个污水处理系统的自动化,从而保证了出水水质和系统稳定运行。操作人员可在控制室通过控制盘上的触摸屏随时观察各个工艺设备的工作状况,并能通过计算机修改控制程序和进行操作,所有运行数据均由记录仪存入磁盘以便调用分析,全部工艺设备既可以在控制室操作又可以在现场操作,最大限度地降低了操作人员的劳动强度和人员数量。

另外,该机械加工产生的乳化废水在进入生物滤池之前须采用间歇处理的方式,经处理后与生活污水混合后进入中间水箱,再连续进入生物滤池进行进一步的处理,以保证污水经处理后达到相关排放标准。

## 2.2 各主要单元作用原理和去除效果

### 2.2.1 破乳剂的选择

在膜工艺前进行混凝破乳的目的是利用凝聚剂将小颗粒悬浮胶体结成粗的大矾花,以减小膜阻力提高透水通量,这是由于通过凝聚剂的电中性和吸附作用,使溶解性的有机物变成微滤膜孔径大小的微粒,使膜可以截留去除。Wisner等人的研究表明,当胶体

表面的电位为零时,膜过滤的阻力最小,透水通量最大。这是因为此时所形成的矾花最大的缘故。关于这一点,其他学者有不同的看法,也有一些人通过实验证明,混凝作为预处理,可以防止膜污染,提高透水通量。

乳化液中含大量的油类和表面活性剂,具有相当高的稳定性。经实验筛选,将聚合硫酸铝(PAS)与聚合硫酸铁(PFS)按1:2混合后,得到带正电荷基团的PAS-PFS复合型凝聚剂,破乳效果最好。在其与乳化液充分混合产生絮凝体时投加聚丙烯酰胺(PAM),在PAM协同作用下,立刻有大块絮凝体生成。为了加速破乳过程,凝聚剂通过破乳反应器内设的蒸汽加热器升温(25~30℃),使乳化油、高分子树脂的胶体脱稳、凝聚,大量絮体的表面吸附作用可去除大量的可溶性大分子量有机物。从而保护后续的微滤工艺,并较大程度地减轻微滤工艺的负担。实际运行结果见表2。

表2 破乳气浮隔油后水质变化情况

原水 $\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	进微滤前 $\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
91 200.0	12 256.0	86.6
57 364.3	10 854.5	81.1
59 090.9	7 878.8	86.7
171 641.8	13 134.3	92.3
681 81.8	12 773.7	81.3
31 250.0	4 852.9	84.5

从实际检测结果看,破乳气浮隔油后,废水COD的去除率>81%,去除效果较好,为后续膜过滤奠定了良好的基础。

### 2.2.2 膜微滤装置

本工艺所用的管式微滤膜具有2 mm的厚度,而水流在通过膜厚度时的流速很低,因此该微滤工艺还有深层过滤的特性,也就是说体积小于膜孔径尺寸的部分颗粒也会被去除。由于该管式微滤膜采用超高分子量聚乙烯制造,强度和化学稳定性能优异,因此可以用大强度水流反洗。

一级膜过滤精度1.0  $\mu\text{m}$ ,采用错流过滤方式运转,截留污水中有机颗粒物质;二级膜过滤精度0.2  $\mu\text{m}$ ,截留污水中的油珠,乳化液污水中的表面活性剂能透过微滤膜,但吸附在油珠表面的活性剂或活性剂分子相互聚结成的胶束能被微滤膜截留。去除效果见表3。

从实际检测结果看,膜过滤后,废水COD的去除

率>40%,去除效果较好。

表3 膜过滤后水质变化情况

微滤进水 $\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	微滤后出水 $\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
12 256.0	4 802.7	60.8
10 854.5	3 155.0	70.9
7 878.8	3 671.4	53.4
13 134.3	1 755.8	78.3
12 773.7	7 761.2	40.9
4 852.9	1 323.5	67.4

### 2.2.3 Fenton 试剂氧化

Fenton 试剂被广泛应用于难降解和高浓度有机废水处理过程,特别是作为预处理过程取得了较好的处理效果。因为经过破乳和膜过滤后,废水的COD仍然较高,有些甚至高达7 700 mg/L,直接进入生化装置难以保证处理后达到排放标准,因此本工艺采用Fenton 试剂对经过破乳和膜过滤的含油废水采取进一步的氧化,氧化装置包括混合反应器和高效氧化塔。硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )和过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )在混合搅拌器内混合搅拌,在高效氧化塔内完成氧化反应,大部分溶解性有机物得以去除。具体处理效果见表4。

表4 Fenton 试剂氧化后水质变化情况

氧化塔进水 $\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	氧化塔出水 $\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
4 802.7	2 275.3	52.6
3 155.0	1 327.0	57.9
3 671.4	1 652.7	55.0
1 755.8 <sup>1)</sup>	1 755.8	0
7 761.2	3 357.7	56.7
1323.5 <sup>1)</sup>	1 323.5	0

注1)因微滤出水COD较低,因此氧化未使用。

由监测结果可以看出,除部分因微滤后出水浓度较低未进行氧化处理外,其余经过氧化后COD去除率均达到了50%以上,去除效果良好。同时经过Fenton 法氧化后原水可生化性由0.29提高到0.51。

### 2.2.4 曝气生物滤池

曝气生物滤池具有出水水质高、耐冲击负荷等特点。采用人工强制曝气,代替自然通风;采用粒径为3~5 mm的多孔陶粒颗粒填料,不仅增大了比表面积,而且可以显著提高生物浓度;对于工业废水,即使在可生化性不强的情况下,曝气生物滤池处理效果也优于一般的工艺,因为曝气生物滤池处理有机物不仅

依赖于生物氧化,还存在显著的生物吸附和过滤作用,因此可去除粒径较大和一些可生化性不强的物质。由于填料本身截留及表面生物膜的生物絮凝作用,使得出水SS很低,一般不超过10 mg/L,出水清澈透明;因不断地反冲洗,生物膜得以有效更新,表现为生物膜较薄(一般为110 μm左右),活性很高。高活性的生物膜不仅体现在生物氧化、降解方面,更表现为生物絮凝、吸附作用。对一些难降解的物质,可将其吸附、截留在池中,得以去除;同时曝气滤池还具有占地面积小,基建投资省,运行费用低的特点。

本工艺采用将经破乳、膜过滤和氧化处理后的废水与生活污水混合后再连续进入生物滤池进行进一步处理,连续1个月的运行结果见图2。

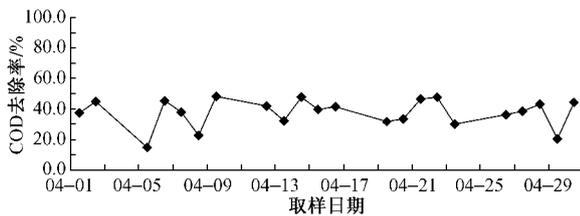


图2 废水经生物滤池处理后COD的变化情况

从图2可看出,出水指标优于DB21-60-89。

### 3 结论

1) 针对机械加工中产生的含油废水的特点,采用“破乳+膜过滤+Fenton试剂氧化+生化”的组合

工艺进行处理,运行结果表明:该组合工艺能够有效的去除机械加工过程产生的含油污水中的污染物,即原水 $\rho(\text{COD})$ 从 $3 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6 \text{ mg/L}$ 下降到小于50 mg/L,达到DB21-60-89,处理效果良好。

2) 采用混凝破乳、微滤、Fenton试剂氧化后,可生化性由原水的0.29提高到0.51。

#### 参考文献

- [1] 汪大翠,徐新华,宋爽.工业污水中专项污染物处理手册[M].北京:化学工业出版社,2000:154-171.
- [2] 邹东雷,张思相,凌茜,等.涂装油漆废水的处理工艺研究[J].吉林大学学报,2007,37(2):367-370.
- [3] 岳峻,万书超,万红友.含油废水处理技术进展[J].污染防治技术,2009,22(2):52-55.
- [4] 陆善忠,钱坤明.废乳化液处理新工艺[J].给水排水,2000,26(7):38-42.
- [5] 李春城.微电解-Fenton法处理含油废乳化液[J].环境工程,2008,26(3):51-53.
- [6] 唐文伟,曾新平,胡中华.芬顿试剂和湿式过氧化氢氧化法处理乳化液废水研究[J].环境科学学报,2006,26(8):1265-1268.
- [7] 刘海洋,浦燕泳.含油废水的处理[J].化工环保,1994,14:248-249.

作者通信处 邹东雷 130026 吉林大学环境与资源学院  
电话 (0431)88499792  
E-mail zoudl@jlu.edu.cn

2010-02-05 收稿

#### · 小知识 ·

### 温室效应

地球外有一层大气层,它可以起到像温室一样的保温作用,来自太阳的辐射与来自地球和大气的射向外空的热辐射存在一定的平衡,这样就不会使地球像月球一样夜晚的温度会骤降到 $-153^\circ\text{C}$ 。然而,由于大气中二氧化碳、甲烷等气体浓度升高,它们允许来自太阳的短波辐射穿过,而阻挡来自地面的向外空的长波热辐射,从而造成地球表面温度升高的现象,即“温室效应”。

温室气体指大气中造成温室效应的气体。大气层中的温室气体主要有二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氯氟化合物及臭氧等。大气层中的水蒸气虽然是“天然温室效应”的主要原因,但普遍认为它的成分并不直接受人类活动所影响。

各种温室气体对温室效应的贡献,即增温潜能不同,分别为:二氧化碳(1)、甲烷(21)、氧化亚氮(310)、三氟甲烷(12 000)、六氟化硫(222 00)。这个数字,举例来说,就是向大气释放1 kg三氟甲烷带来的全球增温是向大气释放1 kg二氧化碳所带来的全球增温的12 000倍。

研究发现,由于人类活动的影响,大气中各种温室气体浓度值都远远超出工业化之前几千年的浓度值,全球二氧化碳体积分数已经由工业化之前的 $280 \times 10^{-6}$ 增加至目前的 $379 \times 10^{-6}$ ;大气中甲烷体积分数已经从工业化前的 $715 \times 10^{-9}$ 增加到2005年的 $1 774 \times 10^{-9}$ ;全球大气中氧化亚氮的体积分数已从工业化之前的 $270 \times 10^{-9}$ 增加至2005年的 $319 \times 10^{-9}$ ,约1/3源于人类活动。而这些温室气体浓度值的升高过程和趋势,与同一时期全球气候变暖特征出现了耦合,从而成为气候变化的罪魁祸首。