

预氧化微电解技术预处理高含盐氯碱废水

陈吉升¹, 苗 群², 刘志强², 王建娜³, 潘咸峰³

(1. 青岛市城市规划设计研究院, 山东 青岛 266071; 2. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033; 3. 中国石化齐鲁分公司研究院, 山东 淄博 255400)

摘要: 为了有效处理含有复杂有机污染物的高含盐氯碱废水, 采用预氧化微电解工艺预处理该类废水。试验结果表明: 在曝气充氧条件下, 停留时间为 4 h, DO 质量浓度保持在 1.0 mg/L 左右时, COD 的去除率在 25% 左右, 多种复杂有机污染物可得到有效的降解, 为后续好氧生化处理创造了良好条件。采用本文工艺平均处理成本仅为 0.08 元/m³。

关键词: 氯碱废水, 预氧化微电解, 可生化性

中图分类号: X703 文献标识码: B 文章编号: 1004-693X(2009)04-0058-03

Study on pretreatment of chloro-alkali wastewater with a pre-oxidation and micro-electrolysis process

CHEN Ji-sheng¹, MIAO Qun², LIU Zhi-qiang², WANG Jian-na³, PAN Xian-feng³

(1. Qingdao Urban Planning and Design Institute, Qingdao 266071, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China; 3. Research Institute of Qilu Branch Company, SINOPEC, Zibo 255400, China)

Abstract: The process of pre-oxidation and micro-electrolysis was used to effectively treat wastewater with a high chloro-alkali concentration containing complex organic pollutants. The results showed that the COD removal rate was about 25% and many complex organic contaminants could biodegrade effectively when the concentration of DO remained at about 1.0 mg/L under aeration oxygen transfer conditions and with the retention time being four hours. Pretreatment created favorable conditions for further aerobic treatment of the wastewater, and it also reduced the cost to only 0.08 yuan/m³ on average.

Key words: chloro-alkali wastewater; pre-oxidation and micro-electrolysis; biodegradability

齐鲁石化公司乙烯污水处理厂担负着乙烯工程所有 14 套石化装置及配套生产装置的生产污水、生活污水及污染雨水的处理任务, 污水处理厂原总设计污水处理能力为 1 340 m³/h, 有 3 条进水线, 总出水达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中的二级排放标准。污水处理厂曾于 1992 年 6 月实行分质处理, 将氯碱废水单独分离运用常规生化处理方式处理, 但在运行过程中, 由于氯碱废水进水水质、水量、pH 值波动很大, 而且 Ca²⁺ 浓度高, 对活性污泥造成很大冲击, 污泥活性不高, 装置无法达到最大处理能力, 出水效果较差。1993 年 5 月起停止, 氯

碱废水切入其他处理系统, 采用混合处理的工艺。自 1998 年 45 万 t/a 乙烯扩建工程投产以来, 乙烯污水处理厂进水水质发生了显著的变化, 进水各类指标严重超标, 事故污水明显增多, 各来水情况的变化对污水处理厂造成了很大冲击, 影响了乙烯污水处理厂处理装置达标排放, 出水水质变差, COD 和 SS 指标超标次数增多, 尤其在受到严重冲击以后, 活性污泥恢复缓慢, 在来水状况难以根本好转的情况下长时间不能达标。

基于可持续发展的考虑, 原国家环保局为乙烯扩建工程改造设定了乙烯污水处理厂回用污水

800 m³/h 的指标。但是齐鲁石化公司各生产装置所排放污水水质差别较大,如果不加以区分,混在一起处理,难以实现回用且经济上也不合理,因此必须将容易处理回用的与难以回用的污水分开,根据不同的用水目的,采取不同的处理方案。乙烯污水处理厂回用系统存在的主要问题就是氯碱废水质量浓度高(最高达到 13 887 mg/L),可生化性差,必须将其分离,单独处理后达标排放。

根据文献[1]采用微电解法预处理废水不仅能改变废水的可生化性,还原部分有机物,还能克服硫酸盐对后续厌氧生物处理的影响。微电解法是利用金属腐蚀原理,形成原电池对废水进行处理的工艺。20 世纪 70 年代以来,铁屑腐蚀电池应用到废水治理中[2],使用的铁屑多是来自切削工业的垃圾,具有“以废治废”的意义,从某种程度上改变了传统废水处理系统投资大、运行费用高的缺点。目前该工艺已成功应用于垃圾渗滤液废水[3]、电镀废水[4]、糖蜜酒精废水[5]、脂化废水[6]的处理。

用铁炭微电解法处理石油化工废水,主要机理有以下两点:①在中性或偏酸性的环境中,电极本身及其所产生的 H⁺、Fe²⁺ 等离子能与废水中许多组分发生氧化还原反应,将废水中的芳香族硝基化合物还原成相应的氨基化合物,提高废水的生化性,还可以还原重金属离子,降低毒性等。②絮凝作用。用铁炭微电解反应生成的 Fe²⁺ 及进一步氧化生成的 Fe³⁺,在 pH 值较高的条件下生成大量的 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃,产生混凝作用,从而去除废水中的油类和悬浮物[7-8]。

1 生产性试验进水水质、方法及结果分析

1.1 进水水质

试验用水取自于齐鲁石化公司氯碱厂各车间的排污口,按照实际排放水量的比例混合投加絮凝剂,混凝沉淀后上清液为试验用水,其水质见表 1。

由表 1 可以看出,废水水质变化大,ρ(Cl⁻)最高达到 6 789.4 mg/L,平均为 6 278.9 mg/L,钙硬度最高达到 6 255.6 mg/L,平均为 4 813.7 mg/L,ρ(COD)变化较大,最小值为 796 mg/L,最大为 1 963 mg/L,对生化反应不利,且易对活性污泥系统造成冲击。试验进水的 ρ(BOD₅)/ρ(COD) 值在 0.45~0.59 之间,可生化性较好。N 元素基本能够满足生化反应的需要,P 元素的浓度不足,在生化反应单元需补充一定量的 P 元素。

表 1 试验进水水质

ρ(COD)/(mg·L ⁻¹)	ρ(BOD ₅)/(mg·L ⁻¹)	ρ(Cl ⁻)/(mg·L ⁻¹)	ρ(NH ₃ -N)/(mg·L ⁻¹)	ρ(PO ₄ ⁻³ -P)/(mg·L ⁻¹)	钙硬度/(mg·L ⁻¹)	ρ(BOD ₅)/ρ(COD)
796~1963	358~1001	5985.4~6789.4	31.1~70.6	1.10~1.71	3308.8~6255.6	0.45~0.59

1.2 试验方法

根据实验室小试的结果,预氧化微电解池最佳有效停留时间为 4 h,ρ(DO) 控制在 1.00 mg/L 以上。另外当预氧化微电解的出水 pH 值降低到 6.0 以下时,对后续生化处理系统有很大影响[9-10],因此为了后续生化处理的需要,预氧化微电解池控制进水 pH 值在 6.0~6.5,出水 pH 值在 6.5~7.0。

试验装置为推流式矩形池,尺寸为 31 cm × 14 cm × 16 cm,有效容积为 5 L,中间填充铁刨花,空隙率为 86%,穿孔管曝气,气水比为 3:1。小试进水水质同试验进水水质。

试验装备示意图如图 1 所示。

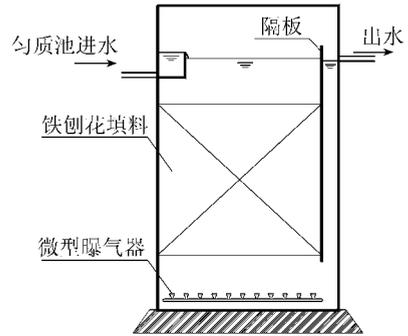


图 1 微电解池示意图

1.3 结果分析

通过连续取样分析,试验结果见图 2 和图 3。

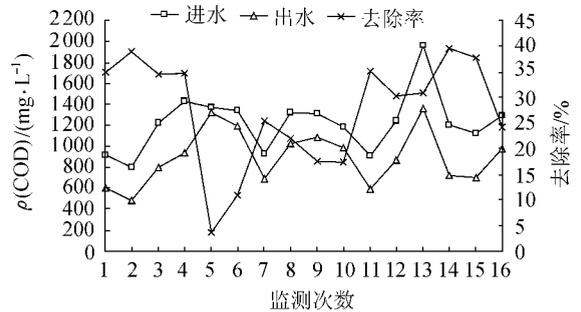


图 2 预氧化微电解池对 COD 的去除效果

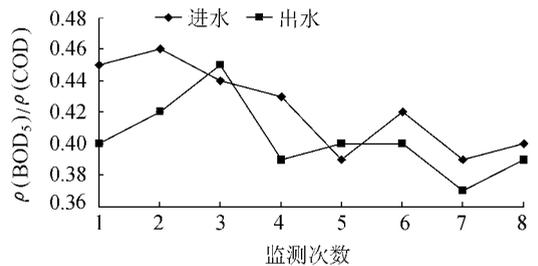


图 3 ρ(BOD₅)/ρ(COD) 值变化情况

由图 2 和图 3 可见,预氧化微电解单元平均 COD 进出水去除率为 25.0%,有效发挥了预处理作

用,减轻了水质变化对整个系统的影响,提高了系统抗 COD 冲击负荷的能力,而且 BOD_5/COD 值基本保持在 0.40 左右,保证了污水的可生化性。

在试验过程中发现,当系统运行一段时间后,预氧化池内的上半部的部分铁刨花填料上附有一层黄色的类似生物膜的黏稠物质,经镜检发现黏稠物质中有很多菌胶团(图 4)。此时铁刨花已经成为生物载体,系统中同时存在微电解作用和微生物处理作用,有助于污染物的去除。

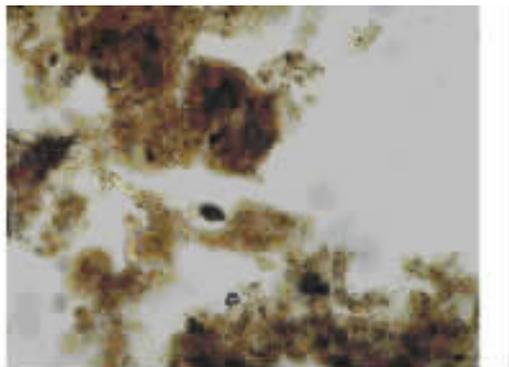


图 4 菌胶团显微镜图片

另外在预氧化微电解池中,试验的初期和后期 COD 的去除率很高,达到 30% 以上,但是试验中期其去除率却下降明显。根据图 5 和图 6,其原因可能为在初期预氧化微电解池曝气良好, $\rho(DO)$ 达到 1.0 mg/L 以上,但是随着试验的进行,部分细铁屑将曝气系统的微孔堵塞,影响了液相中氧的传递,降低了液相中氧的质量浓度,最低时仅仅为 0.13 mg/L ,

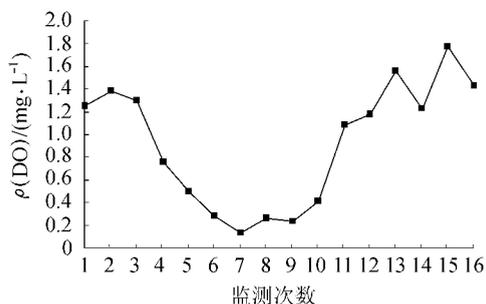


图 5 预氧化微电解池 DO 变化曲线

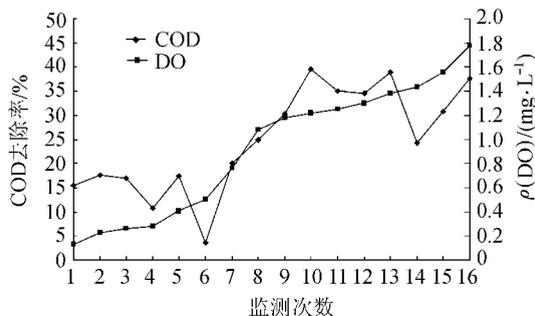


图 6 预氧化微电解池 COD 去除率随 DO 变化曲线

严重影响了氧化反应速率。后期在清理沉渣和曝气管之后,曝气系统又恢复正常,COD 的去除率又恢复到了 30% 以上。因此保证预氧化微电解池的 $\rho(DO)$ 在 1.00 mg/L 以上,可以提高预处理系统的处理能力。

2 技术经济分析

该工艺在投产后设计进水量为 $500\text{ m}^3/\text{h}$,按照气水比 3:1 计,耗电量为 37 kW/h ,电费按 $0.8\text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 考虑,则每日需电费为 710.4 元;操作人员需要 3 人(按每班 1 人,每班工作时间 8h),人工费按 $40\text{ 元}/(\text{人} \cdot \text{d})$ 则人工费用为 120 元/d,维修费用及其他费用按 2100 元/月计,则日费用为 70 元。

因此该工艺的日总处理费用为 900.4 元,平均处理成本为 $0.08\text{ 元}/\text{m}^3$,约占总处理成本的 8.1%(全流程总处理成本为 $0.99\text{ 元}/\text{m}^3$),节约了处理成本。

3 结论

在预氧化微电解池中,水力停留时间和 DO 浓度对污水中 COD 去除率影响较大,在水力停留时间为 4h, $\rho(DO)$ 在 1.00 mg/L 左右时,COD 平均去除率为 25% 左右,出水 $\rho(BOD_5)$ 、 $\rho(COD)$ 值与进水比值基本持平,降低了污水中难生物降解的有机污染物浓度,节约了成本,为氯碱废水的达标排放找到了一条切实可行的处理途径。

参考文献:

- [1] 张波. 难生物降解化工试剂废水的处理工艺研究[D]. 兰州:兰州铁道学院, 2001.
- [2] 胡文容, 高廷耀. 酸性矿井水的处理方法和利用途径[J]. 煤炭环境保护, 1994, 8(1):17-21.
- [3] 汤贵兰, 蓝伟光, 张焯, 等. 焦炭和废铁屑微电解预处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 11(7):121-123.
- [4] 代秀兰. 微电解技术处理含铬电镀废水研究及其应用[J]. 工业水处理, 2005, 25(1):69-71.
- [5] 符征鸽, 赵跃新, 黄志龙. 预处理糖蜜酒精废液沼气发酵工艺的研究[J]. 中国沼气, 1995, 13(3):10-13.
- [6] 曹微寰, 周琪. 脂化废水铁还原预处理的研究[J]. 化工环保, 2001, 19(4):195-199.
- [7] 李德生, 王宝山. 曝气铁炭微电解工艺预处理高浓度有机化工废水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(10):58-60.
- [8] 陈水平. 铁屑内电解法处理船舶含油废水的研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(5):303-306.
- [9] 苗群, 刘志强, 陈吉升, 等. 水解酸化工艺在氯碱废水预处理中的应用[J]. 水资源保护, 2006, 22(1):84-86.
- [10] 徐亚同, 黄民生. 废水生物处理的运行管理与异常对策[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:76-80.

(收稿日期:2008-08-01 编辑:傅伟群)