

冷轧含有机物废水处理工艺

应用对绿色循环经济发展的作用

王 媛 (承德钢铁集团有限公司, 河北 承德 067000)

摘要: 为保护生态环境和促进企业循环经济的高质量发展, 本文从生产实际着手, 研究冷轧含有机物废水处理工艺, 分析并探讨冷轧含有机物废水处理的中和、去除乳化油、进一步降低废水 COD 的工艺, 预测处理效率, 提高冷轧含有机物废水的处理效果。

关键词: 含有机物废水; 废水处理; 绿色循环经济

0 引言

为了有效降低污水排放对环境造成的影响, 坚持绿色可持续发展的理念, 2012 年出台的《钢铁工业水污染排放标准》中针对废水处理后出水水质提出了严格要求。目前, 对含有机物废水的处理思路是“中和-去悬浮物-去油类物质-去 COD”, 针对不同污染成分, 采取合适的工艺去除。

本文研究去除含有机物废水的工艺组合, 提出了冷轧含有机物废水处理的工艺路线及预期污染物去除效果, 并通过实际验证应用效果, 为企业绿色循环经济发展体系建设做出贡献。

1 有机物废水处理工艺应用对绿色循环经济发展的重要性

绿色循环经济的发展离不开各行业高新技术应用实现的产值, 随着绿色发展理念的深入, 对于各个生产企业的环保措施提出更多新要求, 企业通过技术创新、产业结构调整、能源结构持续优化, 实现企业生态环境质量的明显改善, 绿色低碳循环发展取得明显成效。冷轧是以热轧钢卷为原材料的工艺, 冷轧机组包括平整、碱洗、轧制、轧辊打磨等单元, 上述单元产生含有机物的废水处理十分困难, 主要污染物包括平整液、磨削液、油脂和稀碱。承钢高强冷轧薄板项目平整、碱洗、轧制、打磨等工序均会产生较多含有机物废水, 其主要污染物是稀碱液、悬浮物、平整液、磨削液、碱洗油脂等。因此, 加快绿色基础废水处理设施建设, 优化有机物废水处理工艺的应用, 提升资源利用效率, 对于企业绿色低碳循环经济发展具有极其重要的意义。为了进一步推动环境保护工作的落地落实, 打造节能环保的生态环境, 形成绿色产业循环经济体系, 推动绿色发展产业格局, 以提升有机废水

处理工艺为抓手, 强化绿色技术应用, 建立企业绿色循环体系就显得尤为重要。

2 有机物废水的处理工艺应用

①调整废水 pH 值, 冷轧工艺产生的稀碱含有机物废水呈弱碱性, 废水处理的第一步是调整废水的 pH 值为中性, 再进行后续处理工艺环节, 通常向废水中加入 XX;

②去除悬浮油脂和悬浮物, 有机物废水中存在大量的悬浮物、油脂等, 部分油脂以悬浮、稳定的状态存在。混凝+气浮工艺可以去除废水中的悬浮物, 也能去除悬浮态的油脂。混凝法包括絮凝和凝聚两个过程。气浮法是指在水中形成高度分散的微小气泡, 粘附废水中疏水基的固体或液体颗粒, 形成水-气-颗粒三相混合体系, 颗粒粘附气泡后, 形成表观密度小于水的絮体而上浮到水面, 形成浮渣层被刮除, 实现固液或液液分离的过程;

③生物法处理可生化有机物, 该方法用于含有机物废水处理的生物类工艺主要是接触氧化法, 使活性污泥中的微生物与废水中的可生化有机物进行接触, 借助微生物的生长繁衍对有机物进行分解, 降低冷轧废水 COD 值。常见生物处理法有 UASB 法、活性污泥法、A/O 法、MBR 法等;

④高级氧化法处理难生化有机物, 高级氧化法能够借助氧化剂与有机物的直接反应, 直接去除有机物, 也可以将难降解有机物转化为更容易处理的小分子有机物, 提高废水可生化性, 使得废水更易于生化处理。

3 废水回用处理方法

废水回用通常采用超滤+反渗透作为核心工艺。超滤是一种靠机械筛分原理来去除液体中杂质的技术, 其对悬浮物、胶体、细菌和微生物有高效而稳定

的截留效果,因而近年来被广泛应用于饮用水、工业给水和废水处理领域。超滤是一种流体切向流动和压力驱动的过滤过程并按分子量大小来分离颗粒,超滤膜的孔径大约在 $0.002\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 。溶解物质和比膜孔径小的物质将能作为透过液透过滤膜,不能透过滤膜的物质被拦截。因此产水(透过液)将含有水、离子和小分子量物质,而胶体物质、颗粒、细菌、病毒和原生动物将被膜去除。超滤膜处理系统对大肠杆菌的截留率为 99.99%,SS 的截留率为 55%~99.99%, COD_{Cr} 的截留率为 20%~60% (考虑分子量)。保证出水 $\text{SDI} < 3$ (100% 时间),出水浊度 $< 0.1\text{NTU}$ 。

反渗透是用一定的压力使溶液中的溶剂通过反渗透膜分离出来的工艺。根据各种物料的不同渗透压,就可以使大于渗透压的反渗透法达到分离、提取、纯化和浓缩的目的。较高选择性的反渗透膜元件除盐率可以高达 99.75%。经超滤处理后的出水进入反渗透处理系统,在高压泵提供的满足反渗透运行的压力作用下,大部分水分子和微量其它离子透过反渗透膜,经收集后成为产品水,通过产水管道进入后续设备;水中的大部分盐分和胶体、有机物等不能透过反渗透膜,残留在少量浓水中,由浓水管排出。在反渗透装置停运时,由程序控制自动冲洗 3~5min,以免浓水侧污染物、盐分等沉积在膜表面,使反渗透膜在停机时能够得到有效的保养。反渗透膜经过长期运行后,会积累某些难以冲洗的污垢,如有机物、无机盐结垢等,造成反渗透膜性能下降。这类污垢必须使用化学药品进行清洗才能去除,以恢复反渗透膜的性能。

4 有机物废水工艺流程

有机物废水的处理工艺流程见图 1,大致可分为中和气浮、生化处理、高级氧化、回用处理四部分。

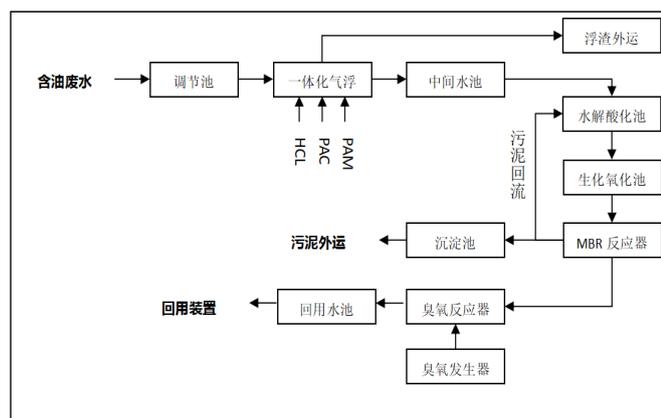


图 1 有机物废水的处理工艺流程图

4.1 pH 调节 - 气浮设备

有机物废水处理应用是涡凹气浮 (CAF) 工艺。涡凹气浮的原理涡凹曝气机的管道底部在水中通过散气叶轮的高速旋转形成一个真空区,从管道吸入空气,被散气叶轮打散,形成大量的微气泡进行气浮。涡凹气浮不需要加压,占地面积较小。

4.2 生化处理单元效果

经过调节 pH——气浮后的冷轧废水已初步去除了乳化油、悬浮油和一部分悬浮物,溶解性的油类物质等有机物利用水中的微生物,在好氧条件下将其分解为水和二氧化碳,降低 COD_{Cr} 值。部分油类物质可生化性较低,需要先进行水解酸化,提高废水可生化性。生物法处理含有机物废水工艺成熟,适应性强,投入资金少,无二次污染。生化处理采用 UASB+A/O 组合工艺。

4.3 MBR 单元工艺处理指标对比

膜生物反应器 (MBR) 将膜技术与微生物技术相结合。在浸没式 MBR 工艺中,膜直接浸没在生物反应池中,安置在曝气器的上方,借助曝气流引起的上升气水混合物擦洗膜表面。膜的高效截留作用,极大程度提高污染物与水体分离的质量,有效提高出水质量。MBR 单元产水进入臭氧氧化单元,截留的污泥一部分回流至水解酸化池,另一部分排放至污泥处理系统,经脱水后外运,该工艺处理前后指标见表 1。

表 1 BR 单元进出水指标对比

水质标准	进水	预期出水	检测出水
pH	7~8.5	7~8.5	7.84
SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	不控制	≤ 5	未检出
$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 150	≤ 50	38
石油类/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 5	≤ 1	0.34
电导率/ $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$	≤ 2000	≤ 2000	1643

4.4 臭氧催化氧化反应器

臭氧催化氧化工艺是一种高效的废水处理技术。臭氧催化氧化法即在有催化剂的条件下进行臭氧氧化,以提高臭氧的电势,在催化剂作用下可以诱导臭氧分解产生羟基自由基 OH,达到快速、有效降低 COD_{Cr} 的目的。与高级氧化相比,臭氧催化氧化具有反应条件温和、污染小、连续操作、适用性广和无固废污染等优点。该工艺处理废水进出水指标见表 2。

表2 臭氧催化氧化单元进出水指标对比

水质标准	进水	预期出水	检测出水
pH	7~8.5	7~8.5	7.82
SS/mg · L ⁻¹	≤ 5	≤ 3	未检出
COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	≤ 50	≤ 30	14.7
石油类 /mg · L ⁻¹	≤ 1	≤ 0.5	未检出
电导率 /μs · cm ⁻¹	≤ 2000	≤ 2000	1724

4.5 回用处理各项指标对比

超滤 + 反渗透对废水进行脱盐处理, 处理后废水满足一级除盐水标准, 可以回用至循环水或二级除盐水的原水, 处理结果见表3。

表3 回用单元进水、产水、浓水指标对比

水质标准	进水	产水	浓水
pH	7~8.5	7~8.5	7.82
SS/mg · L ⁻¹	≤ 5	未检出	未检出
COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	≤ 30	≤ 5	约 400
石油类 /mg · L ⁻¹	≤ 1	未检出	未检出
电导率 /μs · cm ⁻¹	≤ 2000	≤ 100	约 12000

5 废水处理及回用过程控制

在实际操作中该套系统可以有效去除油类、COD和悬浮物; 各项工艺指标需要谨慎控制才能实现各反应单元有效去除污染物, 达到预计运行效果。涡凹气浮单元, 调节后 7~8.5pH 即可。溶气负压控制 0.5Bar 效果较好; PAC、PAM 投加应根据来水含油量、悬浮物量经试验控制。生化系统重点是溶解氧的控制, 水解酸化需要通过曝气进行搅拌, 每 8h 曝气 15min, 氧化池保证出水端溶解氧 2~4mg/L。MBR 系统根据运行要求, 保证每个 MBR 膜箱进气量约为 1.5m³/h, 单个膜箱产水量约 10m³/h。臭氧催化氧化控制重点为臭氧投加量。经试验确认, 要根据处理水量调节臭氧投加量约为 80mg/(L · h)。反渗透分为一级反渗透和浓水反渗透, 一级反渗透回收率控制约为 75%, 浓水反渗透回收率控制为 50%。

6 废水处理及回用产生的经济效益

承钢冷轧机组产生有机物废水的总量约为 55t/h, 平均水质 COD_{Cr} 约为 2800mg/L、石油类约为 90mg/L、

悬浮物约为 80mg/L。经过“气浮-UASB-A/O-MBR-超滤-一级反渗透+浓水反渗透”工艺组合处理后, 水量、水质见表4。

表4 综合运行指标表

水质标准	进水	产水	浓水
水量 /t · h ⁻¹	50	42	8
pH	9~12	7.5	7.5
SS/mg · L ⁻¹	约 80	未检出	未检出
COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	2800	≤ 5	约 400
石油类 /mg · L ⁻¹	90	未检出	未检出
电导率 /μs · cm ⁻¹	≤ 2000	≤ 100	约 12000

废水的处理及回用装置运行平稳, 废水回用率高, 污染物去除效率高, 实现了占地少、能耗低、污染物去除率高、实现了废水零排放目标, 在绿色循环经济发展方面具有先进的示范和指导意义。取得良好的经济效益:

①废水中有机物、悬浮物、油类物质去除率在 97% 以上。年削减 COD 超过 1100t、削减油类物质 35t (以年运行 330 天计), 具有良好的环境效益;

②废水处理单元综合利用 UASB+A/O+MBR 组合工艺, 避免了设置二沉池, 节约大量占地及能耗; 实现废水处理装置节能运行;

③废水回用单元经一级反渗透除盐处理后, 对一级反渗透浓水再次浓缩, 提高废水率, 废水总回收率约为 85%, 达到国际领先水平;

④废水回用后, 年产一级除盐水超过 33 万 t, 为钢区提供焖渣用水 6.3 万 t/a, 对高盐废水的综合利用, 实现冷轧厂区废水零排放的目标, 实现绿色冶金, 具有先进的经济示范效益。

参考文献:

- [1] 张敏. 冷轧稀碱含油废水处理工艺设计 [J]. 净水技术, 2018,37(07):87-90.
- [2] 王征传. 接触氧化池法在鞍钢天铁公司冷轧废水处理系统中的应用 [J]. 天津冶金, 2013(03):63-66.
- [3] 侯艳君. 臭氧/金属氧化物催化降解水中有机物的研究 [M]. 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2013.
- [4] 刘璞, 张垒, 王丽娜, 等. 臭氧氧化深度处理焦化废水的实验研究 [J]. 广州化工, 2014,42(19):67-68+73.