

精细化工生产废水预处理工艺的运用及其经济效益分析

孙华伟（青岛蔚蓝赛德生物科技有限公司，山东 青岛 266000）

摘要：随着技术的进步，精细化工行业的成本和效益不断缩减。其生产废水是一种典型的高浓度有机废水，毒性大、可生化性差难生物降解，受工业污水的影响，进水水质成分复杂且多变，然而大部分污水处理厂运行时工艺调整有限，增加了运行风险。往往需采用物理化学等方法对废水进行预处理。简单的芬顿等预处理方式会导致高昂的运行费用，增加了企业的经济成本，详细探讨各种废水预处理手段在精细化工行业生产废水的方法应用，以降低废水毒性，促进废水生化的顺利进行，同时提高经济效益。

关键词：精细化工；废水预处理；经济效益；工艺探讨

1 引言

现代生活中，我们的衣食住行都离不开精细化工产品。精细化工行业水质成分繁杂、污染物占比高、处理难度大，如不采取针对性的处理方式，不仅影响生态环境，甚至危及人类的生命健康^[1]。废水预处理方法主要有四种类型：物理处理法、化学处理法、生物处理法和组合工艺处理法。其中不乏很多新型处理技术，虽然技术新颖，但实施过程中设备成本和运行成本较高，难以落地推广^[2]。

废水的吨水预处理的成本普遍在几十元甚至几百元，让生产企业不堪重负。本文针对精细化工行业生产废水中的不同类型常见的特殊污染物，探讨传统的废水预处理方法在废水预处理中的应用及其经济效益，阐述了传统预处理技术的适用性和优缺点，展望了新兴废水处理技术，提出了针对性的预处理建议。

2 芳香烃类废水预处理

芳香烃化合物是具有芳香性的烃，通常是指分子结构中含有一个或多个苯环的烃类化合物。此类化合物可以导致血液异常，伤害人类和动物的中枢神经系统，同时具有致癌的作用。

2.1 物理预处理方法

此类废水的物理预处理方法主要有混凝沉淀法、吸附法和汽提吹脱法。废水中的一些微量煤油、二甲苯等可用三氯化铁作混凝剂来去除^[3]。该方法优点简单易行，但去除率较低。吸附法主要通过活性炭、离子树脂和高分子材料进行吸附再托付进而去除芳香烃化合物。

利用活性炭吸附苯等芳烃类化合物，该方法受 pH 值影响较小，去除效率可 > 90%，且吸附材料可循环利用，废水中没有破坏吸附材料物质时，吸附材料可以解吸后再生，仍能恢复其吸附能力重复利用。

废水中的苯可以用粘土及蒙脱土进行吸附去除，用铝饱和的粘土的吸附率比普通粘土的高七倍^[4]。汽提吹脱法是指将气体通入水中，将污染物从液相转移至气相中，从而使污染物脱除。除此之外，芳香烃化合物的去除还有精馏等工艺，但其运行费用较高，适用于高浓度的污染物分离。

2.2 化学预处理方法

此类废水的化学预处理方法主要是氧化法，氧化法包括强氧化剂氧化、湿式氧化、光催化氧化和高能电子辐射氧化等。其中芬顿氧化等方法应用较广，吨水的运行费用较高。其他新兴氧化方法中，废水以对邻二甲苯、苯及甲苯类的为例，采用湿式氧化的方法，在 5.5 ~ 6.0 兆帕压力下，其含量可降至 5ppm 以下^{[5][6]}。

2.3 生化预处理方法

活性污泥法，尤其是好氧生化，可以处理掉大多数的烃类化合物，但芳香类化合物苯、甲苯、二甲苯、邻二甲苯等均可生化性均较低。微生物需要经过长时间驯化或筛选后可以降解某些芳香类化合物。有研究表明从石化废水中分离出的菌种中，*Pseudomonas* P-51、*Bacillus* P-79、*Aeromonas* P-71 及 *Azotobacter* P-23 菌种，它们在石化废水中处于优势菌群，可用于处理含苯、二甲苯等的废水^[7]。*Pseudomonas putida* 及 *P. fluorescens* 等菌种可以降解苯、甲苯、乙苯和邻二甲苯^[8]。生物菌种易受外界因素温度 pH 值等影响，生化运行难度大。

3 醛类废水预处理

醛类化合物是含有醛基的有机化合物，醛基的结构决定了其化学性质。对眼睛和皮肤具有刺激性，容易对皮肤和呼吸道造成伤害，过长时间接触醛类化合物还会增加患癌症的风险。很多种类的醛对微生物是有抑制作用的，因此醛类废水需要对应进行预处理。

3.1 物理预处理方法

此类废水的物理预处理方法主要有吸附法萃取等方法。低级醛如乙醛,可用阴离子交换树脂吸附去除^[9]。由于其难溶于水,但易溶于有机溶剂的特性,萃取处理可有效分离废水中的醛类化合物。

3.2 化学预处理方法

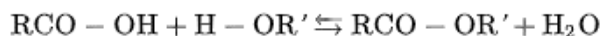
此类废水的化学预处理方法主要是芬顿氧化法或通过其他化学反应改变其结构性质等方法。醛类具有较强的还原性,容易被氧化,因此采用芬顿或微电解、甚至臭氧氧化等氧化方式可以较为彻底破坏其分子结构。其他化学法例如含甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、丙烯醛及巴豆醛等废水,在废水中加入亚硫酸钠、亚硫酸铵或亚硫酸铵及亚硫酸氢铵的混合物使醛结合后,可作进一步的生化处理^[10]。

3.3 生化预处理方法

采用生物法针对性处理醛类化合物时,起主导作用的微生物有假丝酵母菌、Pseudomonas、巴氏醋酸杆菌等。其中巴氏醋酸杆菌是以乙醛为唯一碳源的生物菌种,通过其体内的细胞酶将乙醛合成为纤维素,从而降解精细化工废水中的乙醛。生化法的活性污泥经过培养后,对乙醛丁醛等物质的去除率可以达到98%以上。

4 酯类废水预处理

酯类化合物是由酸类和醇类反应失水而生成的化合物,该反应称为酯化反应:



酯类化合物可以人工反应合成,同时也广泛存在于自然界当中,多数具有花香、果香、酒香或蜜香香气。酯类毒性主要是由于摄入或皮肤吸收大量酯类物质导致中枢神经系统抑制、肝脏损伤等,过量的摄入会导致酯类中毒。酯类化合物通常其B/C较高,可生化性较好,在好氧或厌氧条件下可以进行生物降解,但浓度过高或者含特定元素的酯类毒性高会导致生化降解困难,例如磷酸酯化合物,需进行废水预处理。

4.1 物理预处理方法

此类废水的物理预处理方法主要有隔油、气浮、吸附法和萃取等方法。酯类物质一般是难溶于水,密度比水小,会漂浮在水面之上,针对不溶于水的酯类化合物,可以通过隔油池的刮板机刮出,也可以在破乳后,通过气浮机去除。含磷酸三丁酯的废水可以先在pH 6.5-7.5进行曝气,然后再加入煤油使之成为乳浊液,再在pH 2-3.进行气浮而被去除^[11]。吸附法主要是利用活性炭或树脂吸附,同时由于活性炭的加入

还可以降低废水的COD。根据不同的酯类,去除率可达90%以上,如果浓度较低,去除率可达99%以上。在现实生产过程中,酯类的生产废水萃取法使用较多。一般用C4以上的醇作为萃取剂,醇分离后还可套用于生产中。

4.2 化学预处理方法

此类废水的化学预处理方法主要是碱解和氧化法。碱解法是在碱性条件下,将酯类化合物碱解为相应的醇和羧酸盐,碱可以使用氢氧化钠(NaOH)或氢氧化钾(KOH),反应条件为加热。氧化法可用次氯酸钠、双氧水或臭氧,将长链的酯类化合物断链,进行提高其可生化性。

4.3 生化预处理方法

针对可生化性较差的酯类化合物,可通过霉菌,如Cunninghamella elegans来处理,将酯类分解后,再通过光合细菌等微生物去除COD。有些有机磷的酯类化合物,如二硫代磷酸二甲酯,可通过Thiobacillus thioparus及pseudomonas可使其分解^[12]。

5 酰胺类废水预处理

酰胺类化合物是羧酸中的羟基被氨基或胺基取代的有机物,是优良的非质子极性溶剂,主要用作工业溶剂等,在精细化工生产中应用十分广泛。因此类有机物较多,以N,N-二甲基甲酰胺为例进行探讨,其与水可以良好的互溶且共沸,这就导致其分离困难,增加了其废水的处理难度。

5.1 物理预处理方法

此类废水的物理预处理方法主要有吸附、蒸馏和萃取等方法。低浓度的N,N-二甲基甲酰胺可用活性炭吸附,再将活性炭进行脱附回收。在含盐的废水中回收DMF,可先蒸馏除盐,馏分再通过蒸馏操作回收DMF^[13]。也可以通过二氯甲烷、氯仿等溶剂进行萃取,萃取率可达98%以上。萃取后可结合活性炭处理,效果更佳。

5.2 化学预处理方法

此类废水的物理预处理方法主要有水解和氧化还原等方法。水解法是通过碱性水解,加热条件下使其分解为二甲胺,并用富氧空气对二甲胺进行焚烧处理。氧化还原法例如超临界水氧化,处理后可彻底降解有机物,为生物处理创造条件。

5.3 生化预处理方法

降解N,N-二甲基甲酰胺的微生物种类较多,低浓度废水,毒性较低,在好氧条件下,有较高的去除率。工业废水中的DMF可用光合细菌、有些植物藻类经

过驯化后也可参与降解,转化利用其中的氮源。

6 吡啶杂环类废水预处理

吡啶类化合物是典型的缺电子芳香杂环化合物,目前杂环化合物中开发应用最为广泛的品类,是重要的精细化工原料,其衍生物多种多样,例如烷基吡啶、卤代吡啶、氨基吡啶等,由于其复杂的化学结构,其可生化性较差。以烷基吡啶为例,进行预处理方法探讨。

6.1 物理预处理方法

此类废水的物理预处理方法主要有吸附和萃取等方法。废水中的杂环碱类化合物如甲基吡啶,可以用活性炭及合成树脂进行吸附处理,并可用甲醇解析树脂,并回收甲醇循环使用^[14]。在特定的 pH 值条件下,可以用非芳香族一元羧酸进行萃取,进而可以回收物料。

6.2 化学预处理方法

此类废水的物理预处理方法主要有氧化等方法。烷基吡啶可以通过强氧化剂在高温条件下或臭氧氧化成甲酸盐、乙酸盐及其他烷烃盐类,进而提高其可生化性,便于后续生化处理降低 COD。

6.3 生化预处理方法

澳大利亚研究发现,微生物 *Pimelobacter* sp. (KCTC 0074BP) 可以用来不易降解的吡啶、2-羟基吡啶、2-乙基吡啶等吡啶类物质^[15]。*Nocardia* 的驯化菌种可以用来处理吡啶、甲基吡啶及喹啉。当污泥负荷较低时,经 48 小时的生化处理,活性污泥法可有效地降解吡啶杂环化合物^[16]。

7 物化预处理工艺的运用及其经济效益分析

山东某染料生产企业,其生产过程中使用有机溶剂 N, N-二甲基甲酰胺,在工艺后处理过程中使用工艺水分离产物,导致 N, N-二甲基甲酰胺进入废水中排放进入污水站。废水量 100 吨/天,该溶剂不易与水分分离,其废水中含 5% 的 N, N-二甲基甲酰胺,污水站现有预处理方式为芬顿氧化,废水 pH 调至 3 后,向废水中加入七水硫酸亚铁和双氧水,反应时间 1h,将 N, N-二甲基甲酰胺氧化至 1000ppm 后排入污水站生化池内,由于大量投加药剂,预处理药剂费用约 60 元/吨水,电费及危废处理费约 22 元/吨水,每天总费用为 8200 元,年处理费为 246 万元(年生产 300 天)。

污水站经升级改造后,使用萃取和碱解串联的预处理方式取代传统的芬顿氧化处理,采用多级氯仿萃取的方式,先将 5% 的 N, N-二甲基甲酰胺从废水中拿出 4.7%,随后将 pH 调至 12,利用工厂余热进行加热碱解吹脱,二甲胺进入工厂的焚烧系统。氯仿溶剂通过回收分离后进行套用萃取,降低了运行费用,萃

取出的 N, N-二甲基甲酰胺也套用至工艺前端,避免了危废处理。整个预处理的运行费用为氯仿溶剂一次性投资和碱解的药剂费及电费用,分摊至吨水处理费约为 20 元/吨水,每天总费用为 2000 元,年处理费为 60 万元(年生产 300 天)。污水站预处理的运行费用每年节约了 186 万元,创造了良好的经济效益,科学的预处理方法可以为企业节省生产成本。

8 展望

精细化工生产废水中往往存在不止一种的特种污染物,需要结合物理化学等多种手段对废水进行预处理,为后续的生化处理铺好路。很多新兴的处理技术效果优良,但往往预处理的运行费用较高,如何在确保处理效果的前提下降低处理费用是值得不断研究的方向。

参考文献:

- [1] 徐忠强. 化工废水治理研究及应用现状 [J]. 炼油与化工, 2023, 34(2):9-12.
- [2] 冯洪磊田曦刘红波纪晓娜. 发酵类制药废水处理方法综述 [J]. 当代化工研究, 2022(21):14-16.
- [3] Ohkawa Iwao, Hoahokawa Takashi Japan. Kokai 74 71757.
- [4] Rogers, Robert D.;McFarlane, James C.; Cross, Amy J. Environ. Sci. Technol.,1980,14(4):457-60.
- [5] Yorulmaz Y, Tebligleri B. Konger.-Muhendislik Arastirma Grubu, Kim. Seks. 5th,1975(01):377-393.
- [6] Piskorski J et al. Stefan Pr. Inst. Inz. Chem. Politech. Warcz. 1973(3):375-390.
- [7] Goud H D et al. Environ. Pollut. Ser. A.1985,39(1):27-37.
- [8] Shim, Hojae; Shin, EungBai; Yang, Shang-Tian Advances in Environmental Research,2002(1):203-216.
- [9] Matsuda Kimiaki, Aoi Masahiro Japan. Kokai 89 94994.
- [10] Ishida Shinichi et al. Ger. Offen. 2209098.
- [11] Skrylev L D et al. U.S.S.R 1161474.
- [12] Kanagawa Takahiro, Dazei Michio Mizu shori Gijutsu 1983,24(12):921-997.
- [13] Thomas B E A Ger. Offen. 2026421.
- [14] Pahari P K et al. Ind. Eng. Chem. Res.,1991,30(8):1880.
- [15] Lee, Sung-tack et al. Repub. Korea KR 9608408.
- [16] Pandey R A, Sandhya S J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard.

作者简介:

孙华伟 (1991, 10-) 男, 山东威海, 汉族, 硕士, 中级工程师, 青岛清原化合物有限公司, 反击方向: 环保水处理。