

多级物化-生化法处理 水性脱漆剂废水的研究

陈侃^{1,2}, 张志浩¹, 陈士军², 杨光¹, 马楫², 郑彤^{1*}
(1. 哈尔滨工业大学环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;
2. 苏州苏净环保工程有限公司, 江苏 苏州 215000)

摘要:以广东某汽车生产企业涂装车间产生的脱漆剂废水为研究对象, 制定了“混凝絮凝-盐析-厌氧-缺氧-好氧-芬顿氧化”多级物化-生化耦合法处理工艺。结果表明, 全流程 COD 去除率为 98.77%, 总氮去除率为 77.9%, 出水 B/C 比高于 0.4。处理后的废水可直接进入涂装企业自有污水站生化系统进行二次生化处理。经过经济成本分析, 该工艺可为本企业每年节约处理费 837 万元, 具有良好的适用性。

关键词:水性脱漆剂; 水性漆废水; 物化处理; 生化处理; 芬顿处理

中图分类号: X76

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0209-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.044

Study on multistage physicochemical-biochemical treatment of water-based paint stripper-containing wastewater

CHEN Kan^{1,2}, ZHANG Zhi-hao¹, CHEN Shi-jun², YANG Guang¹, MA Ji², ZHENG Tong^{1*}

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Suzhou Sujing Environmental Engineering Co., Ltd., Suzhou 215000, China)

Abstract: “Coagulation flocculation-salting out-anaerobic-anoxic-aerobic-Fenton oxidation”, a multi-stage physicochemical-biochemical coupling process, is developed to treat water-based paint stripper-containing wastewater generated in a coating workshop of a certain automotive plant in Guangdong, China. According to the experiment, COD removal rate reaches 98.77%, total nitrogen removal rate is 77.9%, and the B/C ratio in effluent exceeds 0.4. The treated wastewater can directly enter the biochemical system of sewage station owned by the plant for secondary biochemical treatment. Through economic analysis, this process can help the plant to save annual processing cost by RMB 8.37 million, showing a good applicability.

Key words: water-based paint stripper; water-based paint-containing wastewater; physicochemical treatment; biochemical treatment; Fenton treatment

各类涂装过程作为挥发性有机物(VOCs)排放的重要源头受到各级政府、社会和企业的重点关注。企业在如何满足政府 VOCs 排放法规要求的前提下降低生产制造成本, 同时又能满足产品制造需求是一个需要重点研究的课题^[1]。而水性漆是以水作为稀释剂的环保性漆, 具有 VOC 含量低、无异味、毒性低等优势^[2], 油性漆水性化已成为未来发展的趋势^[3]。工业制造方面是水性漆未来的推广重点, 目前水性漆已逐步推广应用于机械、地板、家具、日用品等制造领域^[4], 各类涉及涂装工艺的制造企业均开始进行油性漆改水性漆的探索和实践。而随着水

性漆与各类水性漆脱漆剂的使用^[5], 涂装生产过程中也产生了新的污染物, 水性脱漆剂废水就是其中较难处理的废水源之一。

该废水有别于生产水性漆的油漆废水, 其主要成分为水性脱漆剂, 并包含部分水性漆成分, 因此有机物含量比传统水性漆生产产生的废水更高。因此该类废水不适宜使用微生物降解, 难以使用涂装企业自有生化污水处理系统。人们将水性漆相关研究重点集中在物化混凝沉淀^[6-8]、高级氧化^[9-10]、电化学^[11]、膜处理^[12-14]等方向。

笔者从广东某汽车生产企业涂装车间实际情况

收稿日期: 2020-12-02; 修回日期: 2021-08-29

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0408001)

作者简介: 陈侃(1989-), 男, 博士研究生, 工程师, 主要从事工业纯水、废水、中水回用、零排放等工艺设计研发, chenkan_hit@yeah.net; 郑彤(1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境污染控制技术与功能材料、环境规划与管理, 通讯联系人, zhengtong@hit.edu.cn。

出发,通过搭建多级“物化-生化”工艺实验装置对处理水性脱漆剂废水的效果与经济性进行分析研究,为水性脱漆剂废水处理系统工程化应用提供数据支撑。

1 废水的性质及处理现状

1.1 废水来源

实验废水来源于广东某汽车生产企业涂装生产工艺中产生的水性脱漆剂废水,该废水是在用水性脱漆剂清洗水性漆喷涂设备过程中产生的。产生该类废水的主要涂装工艺段有以下 3 处。

1.1.1 机器人喷涂区域

(1)生产不同颜色的车身,在不同颜色之间切换时需要进行换色清洗。

(2)生产过程中旋杯和空气帽会逐渐变脏,需要进行清洗。

(3)由于使用色漆固化剂,需要对雾化器进行清洗。

上述过程中产生大量水性脱漆剂废水(也叫含溶剂废水)。

1.1.2 调漆间区域

为防止漆长期运行后固化在管路内壁,或漆罐系统颜色变更及存在批次质量问题时,漆罐和管路需要进行清洗时产生的废水,此处废水为偶发产生。

1.1.3 空调冷凝区域

少部分废水产生于车间空调冷凝系统内。

1.2 废水性质

该废水水量较小,但有机物质量分数极高。以广东某汽车生产企业为例:设计产能 60 万辆/a。产生此类废水量总计约为 8~10 t/d(1 500~2 400 t/a),废水 COD_{Cr} 值为 20~30 万 mg/L。

该废水的源头污染物为水性脱漆剂。主要分为“传统型”脱漆剂与“环保型”脱漆剂混合后形成的溶剂,“传统型”脱漆剂原液及“环保型”脱漆剂原液的主要成分分别如表 1、表 2 所示。

表 1 “传统型”清洗剂原液主要成分

成分名称	质量分数/%
异丙醇	15~20
2-(二甲氨基)乙醇	1~2
2-丁氧基乙醇	25~30
1-丁氧基-2-丙醇	10~12.5

表 2 “环保型”清洗剂原液主要成分

成分名称	质量分数/%
2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	25~100
2-甲基-2,4-戊三醇	5~10
聚乙二醇单辛醚	5~10
乙氧基化富有异 C9-11 醇(富含 C10)	2.5~5
磷酸三异丁酯	1~2.5

由表 1、表 2 中可以看出,2 种脱漆剂主要成分均为醇类与醚类,在高浓度下对微生物有抑制作用且对大部分有机膜材料有溶解作用。废水成分除以上溶剂内物质外,还有油漆中的各类有机物以及清洗设备表面时冲下的颗粒物。

1.3 目前处理情况

目前该汽车生产企业对废水按危废由第三方于厂外处置,处理费用约 4 000~8 000 元/t。若可在场内充分利用原有废水处理设施进行就地处理可大大降低企业的运行成本,并且可避免危废外运过程中产生的泄漏风险。

2 实验部分

2.1 处理后水质目标

设计厂区内日产脱漆剂废水 10 t,厂区原有生化废水站日处理能力为 2 000 t。根据该汽车企业污水站现有处理能力评估,原污水站生化系统可每日增加接收 COD 总量 40 kg。因此,处理后水质目标为 COD_{Cr} 小于 4 000 mg/L,可生化性指标 B/C 比达到 0.35 以上,从而达到原有涂装污水站生化系统的进水要求。

2.2 实验过程

2.2.1 处理工艺

拟定的具体工艺路线为:首先用混凝沉淀的物化处理方法对水样中的颗粒物与部分有机物进行处理,结合盐析效应进行“第一级物化处理”^[15],达到去除大量有机污染物与悬浮物的目的;随后进行“第 1 级生化处理”,该阶段使用“厌氧-缺氧-好氧”耦合工艺达到进一步降解有机物并脱氮的目的;再采用“芬顿”工艺进行“第二级物化处理”,氧化难降解有机污染物并提升废水可生化性,出水达到进行“第二级生化处理”的进水 COD 与 B/C 比要求。“第二次生化处理”使用涂装车间原有生化系统。针对“一级物化-一级生化-二级物化氧化”三部分进行工艺实验,整体工艺流程如图 1 所示。

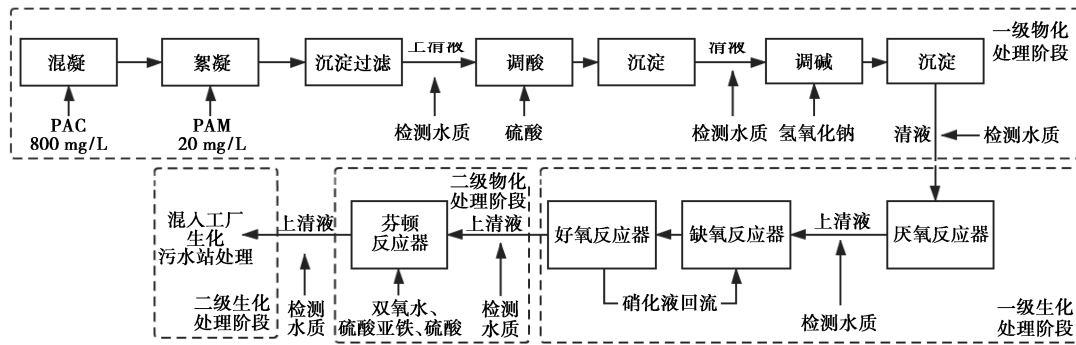


图 1 一级物化-一级生化-二级物化氧化工艺流程

2.2.2 主要工艺参数控制

主要工艺参数的具体控制指标如表 3 所示。

表 3 主要控制指标

序号	控制指标	控制值	药剂类型
1	混凝剂投加量/(mg·L ⁻¹)	800	PAC
2	絮凝剂投加量/(mg·L ⁻¹)	20	PAM
3	混凝反应时间/min	30	
4	絮凝反应时间 min	30	
5	调酸后 pH 控制值	5	H ₂ SO ₄ (30%)
6	调碱后 pH 控制值	8.5	NaOH (20%)
7	厌氧停留时间/d	21	
8	缺氧段停留时间/h	48	
9	好氧段停留时间/h	96	
10	好氧混合液回流比	2	
11	芬顿 pH 控制值	3.5	H ₂ SO ₄ (30%)
12	m(COD):m(H ₂ O ₂ (纯))	1:2	H ₂ O ₂ (27.5%)
13	n(H ₂ O ₂ (纯)):n(Fe)	10:1	FeSO ₄ ·7H ₂ O

2.2.3 主要实验装置说明

实验装置分为以下几个部分,各部分产水静置沉淀后单独收集分析:

(1)混凝絮凝、酸碱盐析、芬顿反应实验部分,使用台式搅拌机反应器进行序批反应。

(2)厌氧阶段使用全混流反应器进行序批实验,容积为 20 L,设有水泵进行内循环,保持污泥成悬浮状,每 7 d 取样测试上清液。

(3)好氧缺氧阶段使用连续反应实验部分,用计量泵控制连续进水量为 0.5 L/h,缺氧反应器有效容积为 24 L,好氧反应器有效容积为 48 L,两反应器之间设置水泵以 2 L/h 进行混合液回流,连续测定出水 COD 值,直至出水 COD 稳定。

2.3 各工艺段处理效果分析

整个工艺段检测水质位置为原水、混凝絮凝后、

调酸后、调碱后、厌氧反应后、缺氧-好氧反应后、芬顿反应后,主要考察指标为 COD_{Cr}与总氮,具体指标如表 4 所示。

表 4 各工艺段水质指标

序号	阶段	COD _{Cr} / TN/ BOD ₅ /			主要现象	
		(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)	pH (mg·L ⁻¹)		
1	原水	285420	655	8.7	—	灰黑色混合液
2	混凝絮凝后	237400	—	6.5	—	产生大量灰黑色颗粒沉淀
3	调酸后	233540	—	5.0	—	产生少量白色絮状物,液体浑浊
4	调碱后	145420	—	8.5	—	产生大量白色絮状物
5	厌氧反应 7 d	72420	652	7.9	—	污泥量有无明显变化,产生少量气泡
6	厌氧反应 14 d	32405	629	7.6	—	污泥量有少量增加,产生较多气泡
7	厌氧反应 21 d	25200	527	7.2	—	污泥产量有较大增加,产生较多气泡
8	缺氧好氧 6 d 后	7502	145	7.7	2205	B/C=0.29
9	芬顿反应后	3526	—	7.2	1649	B/C=0.42

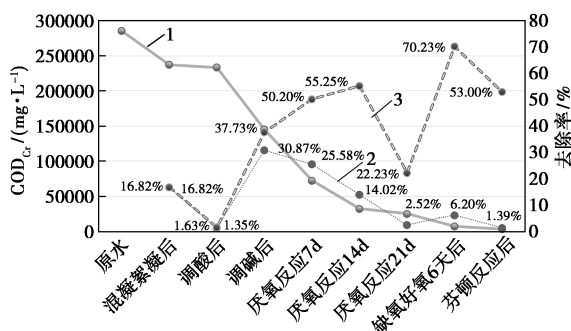
从表 4 中可以看出,COD_{Cr}主要在“混凝絮凝”、“调碱盐析”、“厌氧 14 d 内”、“缺氧好氧阶段”去除,总氮(TN)主要在“缺氧好氧阶段”去除。COD_{Cr}在各工艺段去除情况如图 2 所示。由图 2 中可以看出去除有机物情况随工艺推进的变化情况。此外,对总氮在各工艺段去除情况如图 3 所示,从图 3 中可更加直观地看到各工艺段对氮污染物去除所作出的贡献。

其中:

总去除率 = 某工艺段去除的污染物量 / 污染物总量

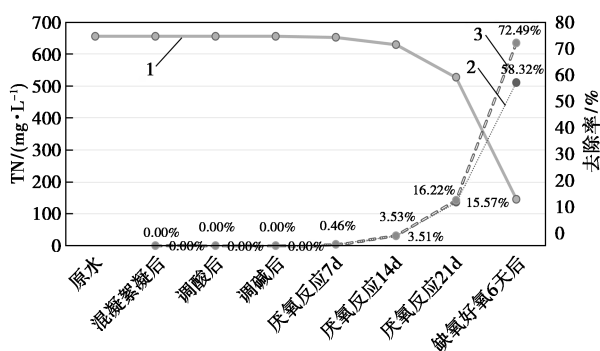
阶段去除率 = 某工艺段去除的污染物量 / 进入此工艺段前污染物的量

COD_{Cr} 与 TN 质量浓度的单位为 mg/L。



1—COD_{Cr}; 2—COD 总去除率; 3—阶段 COD 去除率

图 2 COD_{Cr} 在各工艺段去除情况



1—TN; 2—TN 总去除率; 3—阶段 TN 去除率

图 3 总氮在各工艺段的去除情况

有机物方面:由图 2 可知,对代表有机物质量浓度的 COD_{Cr} 去除效率较高的阶段为厌氧 0~7 d、厌氧 7~14 d、缺氧-好氧段、芬顿氧化段,阶段去除率均超过 50%,同时在厌氧、缺氧-好氧、芬顿氧化 3 个阶段 COD_{Cr} 总去除率为 62.65%,其中厌氧 7~14 d COD_{Cr} 阶段去除率达到 55.25%,缺氧-好氧 COD_{Cr} 阶段去除率更达到 70.23%,可见生化处理方案对此类废水具有良好的适用性。

在混凝絮凝、调酸调碱的物化处理阶段可以发现,混凝絮凝后,有机物大量去除,同时产生黑色颗粒沉淀,此阶段可去除较多废水中的油漆颗粒,但在调酸后发现少量絮状物,液体开始变浑浊,此阶段是硫酸破乳阶段,同时发生了一部分盐析作用。而在加入碱后,产生大量无机盐,盐析作用加剧,大量的盐分降低了有机物的溶解度,溶解性有机物析出,从而去除了接近 1/3 的 COD_{Cr}。

总氮方面:由图 3 可知,总氮在物化处理阶段基本没有去除,在厌氧阶段随着微生物的增殖有少量去除。总氮主要去除段在缺氧-好氧阶段,总去除率达到 58.32%,阶段去除率达到 72.49%。由此再次证实了该废水具有良好的可生化降解性能。

在最后的芬顿氧化阶段,通过测定 B/C 比达到 0.42,生化性能较好,且 COD 可降低至 3 526 mg/L,因此,经过该工艺处理后的废水达到涂装车间原有生化系统处理能力。

2.4 工程投资与运行成本分析

根据以上实验结果,为广东某汽车生产企业设计 1 套水性脱漆废水处理装置。该企业设计整车产能 60 万辆/a。产生脱漆剂废水量约为 10 t/d(2 400 t/a)。按实验结果进行工程设计,充分利用原有废水站生化系统为“二级生化处理”段,另需建设 1 套四联三级物化反应-沉淀池、1 座 210 m³ 厌氧反应器、1 座 60 m³ 缺氧-好氧反应池,并建造生化沉淀池、芬顿反应池,配套各类药剂投加系统。整个设备生命周期产生的主要费用计算如下:

(1) 建设成本:预计工程投资约 400 万元,占地面积约 200 m²。设计使用寿命 20 a。每日折旧成本 548 元。

(2) 能耗成本:工程设计运行功率 30 kW,日运行耗电 576 元/d。

(3) 药剂成本:每日消耗 PAC 8 kg(2 元/kg)、PAM 0.2 kg(20 元/kg)、30%硫酸 0.5 kg(0.5 元/kg)、20%氢氧化钠 0.6 kg(0.5 元/kg)、27.5%双氧水 500 kg(1.2 元/kg)、硫酸亚铁 120 kg(0.2 元/kg),合计药剂成本约 645 元/d。

(4) 运行人员工资成本:水站配置 8 人,三班运转,人均日工资 200 元,人员工资成本 1 600 元/d。

合计:每日水站使用成本为 3 369 元,年使用成本 1 229 685 元(约 123 万元)。

若按每吨废水目前委外处理费 4 000 元/t 计算,目前年处理费 960 万元。水站建成后年节约处理费 837 万元,水站生命周期(20 a)内节约处理费 1 亿 6 740 万元。

2.5 实验结果与讨论

“混凝絮凝-盐析-厌氧-缺氧-好氧-芬顿氧化”工艺在实验中具有良好的去除 COD_{Cr} 与总氮的能力,可以达到涂装企业废水站生化系统的进水要求。其中,物化阶段通过混凝-沉淀与加碱盐析工艺大幅降低有机污染物,厌氧反应在停留 21 d 内也

具有良好的去除效果,缺氧-好氧联合工艺可以同时进行脱氮与COD降解,在芬顿氧化阶段则在去除大量有机物的同时提高了废水的生化性,出水达到并入原有废水生化系统的要求。

根据实验所得的设计参数进行设备开发,经过工程投资与运行成本计算,具有良好的经济实用性,可为该汽车生产企业短时间内收回投资成本,同时可在水站生命周期内创造极大的经济价值。

3 结论

汽车及其他涂装企业生产工艺中产生的水性脱漆剂废水是近年来涂装生产工艺改进而产生的新型废水,其有机物质量分数极高。对此类废水进行了多级“物化-生化”联合工艺的论证实验发现,此类废水在使用“混凝絮凝-盐析-厌氧-缺氧-好氧-芬顿氧化”的多级“物化-生化”处理后可将 COD_{Cr} 与总氮降低至涂装企业原有废水站生化处理段的可接纳范围。通过该工艺为广东某汽车生产企业设计1套水性脱漆剂处理设备,经经济分析,该工艺具有良好的经济性。

参考文献

- [1] 刘艺,张念利,张善金,等.关于涂装老线“油改水”的案例分析[J].汽车实用技术,2020,(14):159-161.
[2] 牟彬,刘多丽,周圆,等.汽车保险杠水性漆应用研究[J].电镀

- 与涂饰,2020,39(18):1242-1245.
[3] 陈刚,王金欢,陈浩生,等.水性漆在木制品涂饰中的应用进展[J].家具,2020,41(2):71-74.
[4] 谢飞舟,张同利,李杰,等.水性漆的特点及其应用[J].合成材料老化与应用,2019,48(1):108-110.
[5] 郝利峰,蒋泽文,张哲洋,等.环保型脱漆剂研究进展[J].电镀与精饰,2020,42(10):33-41.
[6] 唐琪玮,黄思远,黄磊,等.水性漆洗涤废水处理技术[J].净水技术,2018,37(s1):127-129,133.
[7] 李世阳,彭何军,胡拥军,等.水性漆洗涤废水的混凝条件优化[J].环境工程学报,2017,11(3):1587-1592.
[8] 李美萍,董海山,郑雪.家具水性漆喷涂废水的混凝条件优化[J].山东化工,2020,49(17):264-266.
[9] Kurt U, Yasar Avsar, Talha Gonullu M. Treatability of waterbased paint wastewater with Fenton process in different reactor types[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1536-1540.
[10] 张海波.高浓度水性涂料废水的处理工艺研究[D].上海:华东理工大学,2020.
[11] 权晓琪,许佩瑶,康玺,等.水性漆生产废水处理研究进展[J].轻工科技,2019,35(12):101-103.
[12] 黄春林.汽车涂装水性漆废液的处理工艺研究[D].上海:华东理工大学,2017.
[13] 王海涛,奥德,吕美婵,等.水性涂料生产废水的深度处理及资源化利用研究进展[J].现代化工,2019,39(S1):45-48.
[14] 黄春林,卢智昊,孙贤波.纳滤-反渗透分离膜处理水性漆废液中COD的研究[J].涂料工业,2018,48(2):50-56.
[15] Fu Chuhan, Song Wenli, Yi Conghua, et al. Creating efficient novel aqueous two-phase systems: Salting-out effect and high solubility of salt[J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 490: 77-85. ■

(上接第208页)

4 基于清洁文明生产的优化与改进

4.1 冷火炬系统洗涤系统的优化

气化炉开车过程中,蒸汽升温期间的放空和空气点火运行期间生成的含有 O_2 的煤气须通过冷火炬放空,每8台炉共用1套冷火炬。冷火炬放空气中含有焦油、煤尘、蒸汽等成分,开车过程中,放空气未经洗涤、分离,且温度较高,经过冷火炬排放后,迅速冷凝,形成液滴随风飘落,造成现场环境污染。因此进行设计优化,在冷火炬前增加开车煤气洗涤器、开车煤气分离器、冷火炬洗涤水泵及附属管线、阀门、仪表、电气等,用于开车期间的放空气洗涤^[2]。

4.2 煤榴槽的密封改进

煤榴槽用于煤仓与煤锁的过渡连接,原设计本体上的手孔、检修孔采用快开装置,密封性差,插板

阀、圆桶阀穿过设备本体的部分没有密封,煤锁泄压时,造成厂房煤粉泄漏,厂房内煤尘弥漫,既影响文明生产又造成安全隐患。对煤榴槽的改进方法:对手孔、检修密封孔改进为法兰式密封并加垫片,插板阀、圆桶阀增设填料函密封,解决现场煤粉泄漏的问题。

5 结语

克旗公司气化炉经过一系列的优化与改进,在煤种适应性、长周期运行方面问题得到解决,节能降耗、清洁文明生产方面不断提高,装置不仅实现满负荷运行,同时具备120%负荷的生产能力。

参考文献

- [1] 张一,孙顺.4.0 MPa碎煤加压气化炉灰锁上阀和煤锁下阀的改进措施[J].煤化工,2016,44(2):47-49,68.
[2] 孔凡贵.碎煤加压气化炉使用褐煤长周期运行的探讨[J].现代化工,2018,38(1):157-161. ■