

MBR + 反渗透深度处理液晶面板无机废水

董仁杰

(中新苏州工业园区环保技术有限公司, 江苏 苏州 215021)

摘要: 以某液晶面板生产企业无机废水处理工程为例,介绍了废水处理工艺、主要构筑物设计参数、运行情况及运行成本。针对废水水量大,污染物种类多,成分复杂,可生化性差,氟化物、COD、总氮、氨氮浓度高,水质变化大等特点,采用 MBR 和反渗透膜工艺进行深度处理。实际运行结果表明,该系统运行稳定,中水水质达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的Ⅳ类标准,满足液晶面板企业回用标准。

关键词: 液晶面板; 废水处理; MBR; 反渗透

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)20-0100-04

Treatment of Inorganic Wastewater Produced from TFT-LCD by a Combined Process of MBR and RO

DONG Ren-jie

(China Singapore Suzhou Industrial Park Environmental Technology Co. Ltd., Suzhou 215021, China)

Abstract: A treatment project of inorganic wastewater produced from a TFT-LCD production enterprise was taken as an example to analyze the wastewater quality characteristics, the main design parameters, operation status and running cost. With regard to the characteristics of high volume, poor biodegradability, complicated influent composition, high content of fluoride, COD, TN and $\text{NH}_3 - \text{N}$, violent fluctuation of water quality, MBR and RO was adopted as core process in the advanced treatment project of TFT-LCD. Practical results showed that the process performed stably. The effluent quality could meet level IV of *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838 - 2002), which reached the reuse standard of the TFT-LCD enterprise.

Key words: TFT-LCD; wastewater treatment; MBR; RO

液晶显示技术进步显著,促进了高端液晶面板生产企业快速发展。苏州某液晶面板生产企业需要配套建设废水处理厂,其中最难处理的无机废水需要深度处理回用,主要污染物为高浓度氟化物、铜、COD、氨氮、总氮,可生化性差。液晶面板无机废水具有水量大、种类多、成分复杂、浓度高、难降解、可生化性差等特点^[1-3]。

1 设计规模和水质

根据该公司提供的资料,排入废水处理厂的无机废水为 $3\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 。经过调查和综合分析,将无

机废水根据污染物种类和浓度进行分类收集,通过调节池完全混合、均质均量,设计规模为 $3\,500\text{ m}^3/\text{d}$;无机废水经调节均衡和反应沉淀除氟、除铜物化预处理后,进入厌氧、缺氧、好氧生化处理工艺段和 MBR/反渗透(RO)深度处理段,出水水质达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的Ⅳ类标准(政府环保部门对该项目环评批复要求)。无机废水经过处理,约 60% 的中水回用于液晶面板厂,占 40% 的反渗透浓水排入园区污水处理厂处理。设计进、出水水质见表 1。

表 1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项 目	无机废水	中水水质	排放水质
pH 值	1~3	6~9	6~9
COD/(mg·L ⁻¹)	600	30	500
SS/(mg·L ⁻¹)	22	5	400
TN/(mg·L ⁻¹)	80	1.5	70
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	60	1.5	45
TP/(mg·L ⁻¹)	12	0.3	8
F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	90	1.5	20
Cu ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	20	0.5	1

2 工艺流程

工艺流程见图 1。

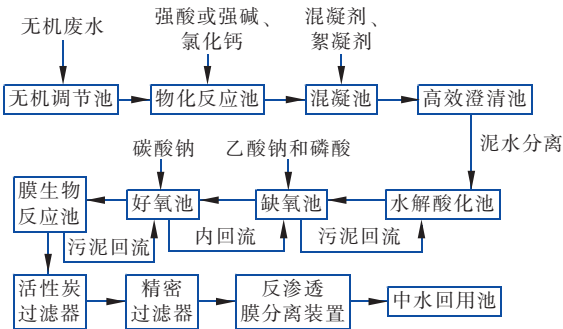


图 1 无机废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of inorganic wastewater treatment process

对于水质、水量变化大的无机废水需设置容量较大的调节池,停留时间为 19 h。针对无机废水中的污染物组分,通过投加氢氧化钠去除绝大部分铜离子;通过投加氯化钙、PAC、PAM,去除绝大部分氟化物和磷酸盐。为满足中水回用标准,产水需控制氟离子含量,因此无机废水物化处理段需要设置两级反应沉淀池。在药剂选择上,主要采用氯化钙。在早期的除氟反应中以投加 Ca(OH)₂ 为主,但其溶解度不高,约为 CaCl₂ 的 20%,且容易引起管道堵塞和设备结垢,因此目前多采用氯化钙和 PAC 联合除氟工艺。混凝沉淀池选用沉淀效果好、占地面积小、配置有刮泥设备的高效澄清池。

生化处理由水解酸化、厌氧、缺氧和好氧单元组成,水解酸化池中设有悬挂式塑料生物填料,经过水解酸化处理,将废水中难降解的有机大分子转化为易降解的有机小分子,提高废水的生化性,再经过缺氧池和好氧池去除有机物、氨氮、总氮。

好氧池出水排入 MBR 处理;将 MBR 出水排入活性炭过滤器进行过滤处理,出水经过紫外线杀菌

消毒,加入阻垢剂和还原剂,调节 pH 值后排入精密过滤器;出水排入反渗透膜分离装置处理,再经过次氯酸钠消毒后回用。

3 主要构筑物及设计参数

3.1 无机废水调节池

收集含氟化物、含铜无机废水,废水呈强酸性。设计尺寸为 54 m×9 m×6 m,有效水深为 5 m,设计停留时间为 19 h。混凝土结构,内壁采用乙烯基树脂防腐。

3.2 混凝沉淀

混凝沉淀去除绝大部分铜离子、硅晶研磨颗粒,同时附带去除部分磷酸盐和少量有机污染物,去除绝大部分氟化物。一、二级混凝沉淀分别含反应池 1 座、混凝池 1 座、絮凝池 1 座、高效澄清池 1 座。通过向反应池投加氢氧化钠和氯化钙调节 pH 值,产生氟化钙和氢氧化铜沉淀颗粒物,再投加 PAC、PAM 混凝沉淀反应,有效去除氟化物、铜离子、SS 及部分 COD。设计尺寸为 4.2 m×4.2 m×3.5 m,反应池停留时间为 25 min,混凝池停留时间为 20 min,絮凝池停留时间为 20 min,高效澄清池尺寸:6 m×3.7 m×5.8 m,表面负荷为 7.1 m³/(m²·h)。池内采用 FRP 玻璃钢防腐。

3.3 水解酸化池

设 1 座水解酸化池,尺寸为 52 m×8 m×6.5 m,有效水深为 5.5 m,通过水解酸化将无机废水中难降解的大分子有机物转化成可降解的小分子有机物,提高废水的可生化性(B/C 值由 0.12 提高至 0.3);缺氧池剩余活性污泥可部分回流入水解池,补充厌氧污泥,通过吸附作用进一步去除部分有机污染物。水解酸化池设置悬挂式弹性填料,容积负荷为 0.72 kgBOD₅/(m³·d),污泥浓度为 3 600 mg/L。泥水混合采用水下搅拌机。设有单独的污泥回流系统,回流比为 100%。同时通过缺氧池剩余活性污泥回流保证池中的微生物浓度,停留时间为 7 h。

3.4 缺氧池、好氧池

设 1 座缺氧池,尺寸为 9 m×18 m×6 m,2 格,有效水深为 5.5 m。缺氧池内设水下潜水搅拌机,停留时间为 8 h,反硝化负荷为 0.025 kgNO₃⁻-N/(kgMLVSS·d),污泥浓度为 6 000 mg/L。缺氧池设置乙酸钠碳源投加点,用于补充反硝化需要的碳源。1 座好氧池,尺寸为 36 m×9 m×6 m,2 格,有

效水深为 5.5 m。好氧池水力停留时间为 15 h,采用微孔曝气,污泥负荷为 $0.20 \text{ kgBOD}_5/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,污泥浓度为 $6\,600 \text{ mg/L}$,混合液回流比为 200%,气水比为 12:1。

3.5 MBR

MBR 尺寸为 $9 \text{ m} \times 8.2 \text{ m} \times 4 \text{ m}$,内置浸没式超滤膜组件,膜组件采用 PVDF 中空纤维膜,平均膜孔径为 $0.1 \mu\text{m}$,平均通量为 $16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。MBR 膜池共 6 座,其中正常工作为 5 座,另外一座进行离线化学清洗,每座膜池设 6 个膜组件,每个膜组件 32 支膜,尺寸为 $3.2 \text{ m} \times 0.98 \text{ m} \times 2.4 \text{ m}$ 。膜池采用混凝土结构,底部安装穿孔曝气管,连续好氧曝气和膜丝空气擦洗,污泥浓度为 $9\,000 \text{ mg/L}$ 。MBR 至好氧池的污泥回流比为 400%。

3.6 反渗透

RO 系统设计为 3 套,单套一级二段,28:14 排列,单套压力膜管 42 根,每根压力膜管安装 6 支膜,每套 252 支膜。采用抗污染聚酰胺复合膜,平均膜通量为 $24 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。回收率为 70%,脱盐率为 99%,采用在线和离线化学清洗。

3.7 污泥处理

物化污泥和生化污泥均排入污泥浓缩池进行浓

缩处理,再送往板框压滤机压滤脱水,压滤后的泥饼含水率 $<65\%$,运送至热电厂焚烧。污泥浓缩池尺寸: $\varnothing 8.6 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,1 座,有效容积为 250 m^3 ,HRT 为 30 h,FRP 玻璃钢防腐。选用 2 台板框压滤机,单台处理能力为 $100 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

4 运行效果

该项目自 2014 年 12 月开始物化调试,再进行生化调试,最后进行 MBR 和反渗透系统调试。物化调试主要控制 pH 值为 8.5~9.5,投加氯化钙比氢氧化钙更经济,且产生污泥少;生化调试用园区污水厂剩余污泥培养菌种,先部分进废水,待各项指标稳定后,再全部进入废水,水解酸化池主要控制 ORP 值及 B/C 值,缺氧池主要控制溶解氧在 0.5 mg/L 以下,通过计算硝酸盐氮去除量,补充乙酸钠投加量;好氧池控制溶解氧在 $1.5 \sim 2 \text{ mg/L}$,通过检测总碱度,补充碳酸钠投加量;MBR 膜池出水需要投加次氯酸钠消毒,控制余氯为 0.2 mg/L ,控制 $\text{SDI} \leq 3$;通过 RO 反渗透膜产生的中水需要经过次氯酸钠消毒处理,控制余氯为 0.3 mg/L 。2015 年 6 月调试合格并稳定运行至今。

2015 年 6 月—2016 年 6 月废水处理实际运行数据如表 2 所示。

表 2 稳定运行一年的主要水质指标

Tab. 2 Main water indexes for stable operation for a year

项 目	pH 值	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	F^- / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	铜/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
无机废水	4.86	562	57	81	131	44	7.98
水解池进水	7.29	505	27	78	11.69	42	0.39
水解池出水	7.07	393	72	56	8.27	23	0.27
MBR 出水	6.95	29	3	3.65	5.29	1.42	0.12
中水	6.07	3	未检出	0.82	0.31	0.03	未检出
排放水	6.79	46	17	8.73	7.64	0.68	0.06

5 运行成本

无机废水的设计处理量为 $3\,500 \text{ m}^3/\text{d}$,实际处理量为 $2\,800 \text{ m}^3/\text{d}$,耗电量为 $14\,410 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{d}$,以电价为 $0.78 \text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 计,则电费为 $3.21 \text{ 元}/\text{m}^3$,药剂费为 $2.28 \text{ 元}/\text{m}^3$,污泥处置费为 $2.57 \text{ 元}/\text{m}^3$,自来水费为 $0.1 \text{ 元}/\text{m}^3$,则直接运行费合计为 $8.16 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。

6 结论

① 物化/生化/双膜法深度处理工艺对液晶面板无机废水中氟化物、铜、COD、氨氮、总氮、SS 都有很好的去除效果。液晶面板无机废水深度处理中水

水质优于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的 IV 类标准,其中 $\text{COD} \leq 3 \text{ mg/L}$,氨氮 $\leq 0.03 \text{ mg/L}$,总氮 $\leq 0.82 \text{ mg/L}$,氟化物 $\leq 0.31 \text{ mg/L}$ 。

② 中水经过次氯酸钠消毒处理后,余氯控制在 0.3 mg/L ,满足液晶面板厂回用要求,可作为生产辅助用水。该项目实施后节约自来水 $58 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$,同时减少约 $58 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$ 废水排放量。

③ 采用氯化钙除氟工艺,具有除氟效率高、产生污泥少等特点,但要控制氯化钙的投加量,避免堵塞 MBR 膜和 RO 膜,MBR 出水要消毒处理及控制 $\text{SDI} \leq 3$,防止 RO 膜污堵。

参考文献:

- [1] 杨文澜,王波,余磊磊,等. 混凝沉淀/水解酸化/SBR工艺处理液晶屏生产废水[J]. 中国给水排水,2010,26(12):109-111.
Yang Wenlan, Wang Bo, Yu Leilei, *et al.* Coagulation and sedimentation/hydrolysis acidification/SBR process for treatment of LCD production wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(12): 109-111 (in Chinese).
- [2] 甘久壮. 液晶显示屏生产废水处理工程工艺设计[J]. 能源与环境, 2015(2): 91-92.
Gan Jiuzhuang. Process design of LCD production wastewater treatment engineering [J]. Energy and Environment, 2015(2): 91-92 (in Chinese).
- [3] 王怀林,云金明,关晓琳,等. A²O-MBR组合工艺深度处理液晶 TFT-LCD 废水的试验研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(5): 97-101.
Wang Huailin, Yun Jinming, Guan Xiaolin, *et al.* Advanced treatment of TFT-LCD wastewater by A²O-

MBR[J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(5): 97-101 (in Chinese).



作者简介:董仁杰(1965-),男,江苏无锡人,硕士,高级工程师,主要从事给水、污水、工业废水处理工艺研究及工程应用工作。

E-mail: dongrj@sz-hkcw.com

收稿日期:2019-02-20

(上接第99页)

生化阶段污泥的驯化及工艺的调试重启运行使得该工艺对高酸、高盐、高 COD 制药废水具有更强的耐受性,最终出水 COD、TN、NH₃-N、SS 含量分别低于 100、35、15、60 mg/L,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

参考文献:

- [1] 张岩. 制药废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 5-9.
Zhang Yan. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(5): 5-9 (in Chinese).
- [2] 马富军,李新洋,宗博洋,等. 电-多相臭氧催化技术处理金刚烷胺制药废水[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10): 3713-3719.
Ma Fujun, Li Xinyang, Zong Boyang, *et al.* Study on electrochemical heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of amantadine pharmaceutical wastewater [J]. China Environmental Science, 2018, 38(10): 3713-3719 (in Chinese).
- [3] 曾滔,俞明东,姜辉,等. 臭氧氧化-水解-厌氧消化-A/O 工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水,

2017, 33(2): 99-101.

Zeng Tao, Yu Mingdong, Jiang Hui, *et al.* Ozonation-hydrolysis acidification-anaerobic digestion-A/O process for treatment of pharmaceutical wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(2): 99-101 (in Chinese).



作者简介:卢芳(1995-),女,安徽合肥人,硕士研究生,研究方向为水污染控制技术。

E-mail: 792944462@qq.com

收稿日期:2019-02-10