

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.19.013

BDD电极电化学氧化工艺处理乳化液废水

侯海盟^{1,2,3}, 祁国恕^{1,2,3}, 李宝磊^{1,2,3}

(1. 沈阳环境科学研究院, 辽宁 沈阳 110167; 2. 国家环境保护危险废物处置工程技术
<沈阳>中心, 辽宁 沈阳 110167; 3. 辽宁省危险废物处置专业技术创新中心, 辽宁
沈阳 110167)

摘要: 对汽车配件厂废乳化液、切削液的混合废水采用掺硼金刚石电极(BDD电极)电化学氧化工艺进行处理,处理规模为12 m³/d。采用BDD电极,加入过硫酸钠作为电解质,电流密度控制在50~80 mA/cm²,电解反应时间约3 h,对工艺进行长时间运行以考察电化学处理效果。结果表明:出水COD、氨氮、石油类浓度分别低于300、30、20 mg/L,COD、石油类的去除率均大于99%,出水水质满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)及《辽宁省污水综合排放标准》(DB 21/1627—2008)。该工艺具有设备简单、占地面积小、操作方便、运行稳定等优点,可为同类废水的处理提供参考。

关键词: 乳化液废水; 电化学; BDD电极; 危险废物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)19-0082-04

Application of Boron-doped Diamond Electrode Electrochemical Oxidation Process in the Treatment of Emulsion Liquid Wastewater

HOU Hai-meng^{1,2,3}, QI Guo-shu^{1,2,3}, LI Bao-lei^{1,2,3}

(1. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China; 2. National Environmental Engineering Technology Center for Hazardous Waste Treatment, Shenyang 110167, China; 3. Technology Innovation Center for Hazardous Waste Treatment of Liaoning Province, Shenyang 110167, China)

Abstract: Boron-doped diamond (BDD) electrode electrochemical oxidation process with treatment scale of 12 m³/d was employed to treat the emulsion liquid and cutting fluid mixed wastewater from an auto parts factory. Except BDD electrode, other reaction conditions were as follows: adding sodium persulfate as electrolyte, current density of 50–80 mA/cm² and electrolysis reaction time of approximately 3 h. The process was operated for a long time to investigate the electrochemical treatment performance. COD, ammonia nitrogen and petroleum in effluent were lower than 300 mg/L, 30 mg/L and 20 mg/L, respectively, and the removal efficiencies of COD and petroleum were higher than 99%. The effluent quality met the limits specified in *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978–1996) and *Liaoning Integrated Wastewater Discharge Standard* (DB 21/1627–2008). The process has advantages such as simple equipment, small footprint area, easy operation and stability, which can provide reference for the treatment of similar wastewater.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601-001); 沈阳市科技计划项目(20-206-4-06)

通信作者: 侯海盟 E-mail: houhaimeng@syhky.com

Key words: emulsion liquid wastewater; electrochemistry; BDD electrode; hazardous waste

乳化液是机械加工、汽车发动机加工、轧辊及钢板冷却和润滑过程中老化变质的废水,其乳化程度高、稳定性强、成分复杂、处理难度大^[1-3],被列入《国家危险废物名录》,属于危险废物。产生废乳化液的企业一般将其委托给具有危险废物经营资质的单位进行处置,成本较高。

废乳化液常用的处理方法有破乳物化法、蒸发法、膜过滤法和高级氧化法等^[4-5],前三种方法主要是将污染物浓缩,不能将其彻底分解和去除;而电化学高级氧化法可以将污染物彻底降解,具有无二次污染、适用范围广、设备简单的优点,正在被广泛地研究和应用^[6-8]。掺硼金刚石电极(BDD电极)是一种新型高效电极,具有宽电势窗口、高析氧电位、低背景电流以及良好的化学稳定性和抗腐蚀性能^[9-10]。BDD电极电化学氧化工艺过程简单、设备紧凑且占地面积小,特别适用于产废单位自行处置乳化液废水,降低企业的环保成本。

辽宁省某汽车配件生产企业主要从事汽车零部件、新型合金材料、精密模具制造等工作。为满足环保要求、降低运行成本,企业采用过滤+BDD电化学氧化+中和工艺处理产生的乳化液废水,出水水质满足纳管排放标准。

1 工程概况

该企业乳化液废水主要来自于汽车配件加工、成型过程冷却使用后废弃的乳化液、切削液的混合废水,该废水属于危险废物,废物代码为HW09油/水、烃/水混合物或乳化液。该企业长期将其委托给具有资质的单位处置,成本较高。

对于常用的乳化液废水处理方法,破乳物化法出水难以直接达标,需依托污水站进一步处理,而企业不具备该条件;蒸发法、膜过滤法出水需经深度处理方可稳定达标,且残留的大量浓缩液外委处置成本较高。经比较,企业采用BDD电化学氧化工艺处理乳化液废水,设计处理能力为12 m³/d,设计进水水质为COD≤30 000 mg/L、氨氮≤200 mg/L、SS≤1 000 mg/L、石油类≤500 mg/L。处理后出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级排放标准及《辽宁省污水综合排放标准》(DB 21/1627—

2008),纳管排放后进入区域污水处理厂,设计出水水质:COD≤300 mg/L、氨氮≤30 mg/L、SS≤300 mg/L、石油类≤20 mg/L、pH为6~9。

2 工艺流程及构筑物设计

2.1 工艺流程

乳化液废水处理工艺流程见图1。

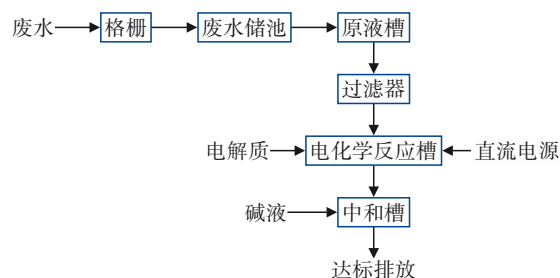


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

BDD电化学氧化过程中,阳极在通电后产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),废水中的污染物在电极上发生直接电化学反应或通过间接电化学反应分解,从而被削减和去除。

乳化液废水经过细格栅去除大块杂物和漂浮物后进入原液槽,进行水质调节;然后经过过滤器,去除其中的大颗粒物质,防止其影响电化学氧化过程。接下来废水进入电化学反应槽,反应槽中安装BDD电极组,加入过硫酸钠作为电解质(1 m³废水加入量为1.5 kg),在设定的电流、电压条件下反应,电解停留时间约3 h。通过电化学氧化将有机物矿化为CO₂和H₂O,反应后COD、氨氮、石油类等污染物指标可达到排放标准要求。废水经电化学反应后呈酸性,进入中和槽,加入碱液进行中和,调节pH为6~9后达标排放。

2.2 构筑物设计

① 废水储池

为确保废水水质均匀,设置1座废水储池,采用半地下式钢筋混凝土结构,入口设细格栅(间隙为5 mm),去除大块杂物和漂浮物。废水储池有效容积为180 m³。

② 原液槽

设原液槽1座,进一步调节水质、水量,有效容

积为 9 m^3 。内设浮油收集器去除浮油,设有搅拌器1台,功率为 1.5 kW 。

③ 过滤器

在进水管路上设置袋式过滤器1台,用以去除废水中的大颗粒物,过滤面积为 1.0 m^2 ,滤网规格为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

④ 电化学反应槽

设电化学反应槽1座,有效容积为 3.5 m^3 ,每批次处理能力为 3 m^3 。反应槽中装配直流电源及40个BDD电极组,用于降解有机物。设有搅拌器1台,功率为 1.5 kW ,用于改善传质条件,提高反应效率。

⑤ BDD电极组

单个电极组由3块阳极板和4块阴极板组成,极板间距为 3 mm ,阳极为覆金刚石薄膜硅基电极,尺寸为 $290\text{ mm}\times 120\text{ mm}$,阴极采用钛板,尺寸为 $320\text{ mm}\times 150\text{ mm}$,运行电流密度为 $50\sim 80\text{ mA/cm}^2$ 。反应槽共安装40个电极组,面积约 8 m^2 ,以串并联结合的方式组装,4个电极组串联为1个电极模块,共10个电极模块并联,以控制合适的电流及电压。

⑥ 直流电源

设直流电源1套,最大输出功率为 100 kW ,电压范围为 $0\sim 50\text{ V}$,电流范围为 $0\sim 2\,000\text{ A}$ 。反应槽运行时,电压控制为 $20\sim 30\text{ V}$,电流控制为 $1\,200\sim 1\,500\text{ A}$ 。

⑦ 中和槽

设中和槽1座,有效容积为 3.5 m^3 ,反应停留时间为 1 h 。槽内设搅拌器1台,功率为 1.2 kW 。配备pH在线监测及碱液自动投加系统。

3 运行效果与成本分析

3.1 运行效果

该工程于2020年6月开始投入运行,经1个月调试,出水水质达到设计要求。经15个月的运行,处理效果良好,出水水质稳定。定期对处理出水进行检测,结果如表1所示。

表1 出水水质检测结果

Tab.1 Monitoring results of effluent quality $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

日期	COD	氨氮	SS	石油类	硫酸根
2020年7月13日	65	17.20	14	0.06	25.6
2021年1月22日	140	25.00	12	0.15	83.5
2021年4月15日	154	6.47	8	0.68	69.3
2021年6月30日	131	2.18	9	0.54	102.0

由表1可知,该工艺对COD、石油类的去除率均大于99%,氨氮去除率大于95%,长期运行效果良好,出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级排放标准及《辽宁省污水综合排放标准》(DB 21/1627—2008)。

设施运行时,格栅及袋式过滤器产生的少量预处理残渣,以及原液槽中收集的浮油,其总量约占废水量的 $0.1\%\sim 0.3\%$,作为危险废物委托给具有资质的单位处理。BDD电极需定期进行清理,防止因黏附油类物质而影响其有效面积,应定期监测不同电极组电流的均匀性,以便及时发现异常情况。经过15个月的运行,电极效果基本稳定,未发现明显涂层脱落或效率降低的情况。

由于企业产生的乳化液、切削液更换周期不一致,同时存在非正常泄漏的情况,所以进入系统的废水成分波动较大,应尽量设置大容积的废水储池以均匀水质,并定期监测进水水质,如水质变化较大,应及时调整电流密度或停留时间,以确保处理效果。

3.2 运行成本

该设施的废水处理能力为 $12\text{ m}^3/\text{d}$,总投资费用约为125万元。日常运行成本主要包括电费、药剂费和人工费,其中电费为 $62\text{ 元}/\text{m}^3$,药剂费为 $34.5\text{ 元}/\text{m}^3$,人工费为 $33.3\text{ 元}/\text{m}^3$,合计运行费用为 $129.8\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

该工艺的核心为电解单元,可通过调节电流密度及停留时间以确保出水达标排放,无需设置生化处理等环节,也无需依托污水站深度处理。工艺过程简单,投资较低,运行费用处于中等水平,远低于乳化液废水作为危险废物外委处置费用,尤其适合作为产废企业的中小规模处理设施。

4 结论

① 采用BDD电极电化学氧化工艺处理乳化液废水,装置运行稳定,出水COD、氨氮、石油类分别低于 300 、 30 、 20 mg/L ,COD、石油类的去除率均大于99%,出水水质满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)及《辽宁省污水综合排放标准》(DB 21/1627—2008),处理效果良好。

② 该工艺具有设备简单、占地面积小、操作方便、运行稳定等优点,特别适合作为乳化液废水产生单位自行处置的中小规模处理设施,可有效降

低企业危险废物的处置成本。

参考文献:

- [1] 姜鑫,黄天寅,李晓峰,等. 超滤+UASB+接触氧化组合工艺处理乳化液废水[J]. 中国给水排水, 2018, 34(22): 100-103.
JIANG Xin, HUANG Tianyin, LI Xiaofeng, *et al.* Treatment of emulsion liquid wastewater by a combined process of ultrafiltration/UASB/contact oxidation [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(22): 100-103 (in Chinese).
- [2] 王志强,李黎,陈文清. 乳化液废水处理技术的综述研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(9): 6-9.
WANG Zhiqiang, LI Li, CHEN Wenqing. Study on the treatment technologies of emulsion liquid wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(9): 6-9 (in Chinese).
- [3] 黄春林,卢智昊. 金属加工乳化液废水处理工程实例[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 102-104.
HUANG Chunlin, LU Zhihao. Case study on the treatment of wastewater containing metal processing emulsion [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(5): 102-104 (in Chinese).
- [4] 丁晓惠. PA/PVDF管式纳滤膜的制备及处理废乳化液性能的研究[D]. 天津:天津工业大学, 2019: 10-12.
DING Xiaohui. Study on Preparation of PA/PVDF Tubular Nanofiltration Membrane and Performance of Waste Emulsion Treatment [D]. Tianjin: Tiangong University, 2019: 10-12 (in Chinese).
- [5] 唐国平,陈德超,黄振旭,等. 废矿物油、废乳化液废水处理工程实例[J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 128-130.
TANG Guoping, CHEN Dechao, HUANG Zhenxu, *et al.* Treatment engineering project of waste mineral oil and emulsion wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(4): 128-130 (in Chinese).
- [6] GARCIA-SEGURA S, OCON J D, CHONG M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—a review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 48-67.
- [7] LI J, LI Y J, XIONG Z K, *et al.* The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: a mini-review [J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(12): 2139-2146.
- [8] GIWA A, YUSUF A, BALOGUN H A, *et al.* Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: a comprehensive review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 146: 220-256.
- [9] CORNEJO O M, MURRIETA M F, CASTAEDA L F, *et al.* Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: a critical review [J]. Electrochimica Acta, 2020, 331: 135373.
- [10] YU X, ZHOU M, HU Y, *et al.* Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode: a mini review [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21: 8417-8431.

作者简介:侯海盟(1985-),男,山东郓城人,博士,高级工程师,主要研究方向为危险废物及高浓度废水处理与处置。

E-mail:hauhaimeng@syhky.com

收稿日期:2021-08-26

修回日期:2021-09-27

(编辑:沈靖怡)