

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.02.021

高出水标准含氟工业废水深度处理工程实例

李娟¹, 杨大卫²

(1. 绵阳市水务<集团>有限公司, 四川 绵阳 621000; 2. 世源科技工程有限公司, 北京 100000)

摘要: 绵阳市某工业园需配套建设园区污水处理厂, 对面板生产企业排放的含氟有机废水进行深度处理。设计采用一、二级反应沉淀+强化水解+改良AO生化处理+MBR+活性炭滤池+紫外消毒组合工艺。该工程是目前四川省内规模最大的含氟废水处理工程, 总投资约4.5亿元, 直接处理成本约3.7~4.7元/m³。实际运行效果表明, 出水水质稳定达标且优于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。

关键词: 面板生产废水; 含氟废水; 深度处理; 改良AO; MBR工艺; 活性炭滤池

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)02-0126-05

Advanced Treatment Practice of Fluorine-containing Industrial Wastewater under High Effluent Quality Requirement

LI Juan¹, YANG Da-wei²

(1. Mianyang Water <Group> Co. Ltd., Mianyang 621000, China; 2. S.Y. Technology Engineering Construction Co. Ltd., Beijing 100000, China)

Abstract: A wastewater treatment plant (WWTP) needs to be built in an industrial park in Mianyang for the advanced treatment of the fluorine-containing organic wastewater from a panel factory. The combined process of primary and secondary coagulation and sedimentation, hydrolysis acidification, modified A/O, MBR, activated carbon filter and UV disinfection was designed. The project currently is the largest fluorine-containing wastewater treatment project in Sichuan Province, with a total investment of 450 million yuan and the direct operating cost of about 3.7~4.7 yuan/m³. The actual operation showed that the effluent quality met the discharge standard stably and was better than the first level A criteria specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002).

Key words: wastewater from panel factory; fluorine-containing wastewater; advanced treatment; modified A/O; MBR process; activated carbon filter

绵阳市某高新技术产业园主导产业为电子信息、汽车及零部件(机械)、新材料等, 工业园区污水处理厂总处理规模为 $9 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 工业废水按 $6.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 设计, 生活污水按 $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 设计。从园区入驻企业情况来看, 工业废水主要来源对象为某面板生产企业, 其废水总量预计为 $5.3 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 占

工业废水处理总量的80%以上。

1 设计进、出水水质

上游面板生产企业采用第6代AMOLED生产线, 生产过程涉及的主要化学品有光刻胶、固着剂、稀释剂、显影液、蚀刻液、剥离液、清洗剂、异丙醇(IPA)、四乙氧基硅烷(TEOS)等^[1]。企业内部分别

对含氟废水、氟氮废水、有机废水、含磷废水等不同种类废水进行预处理,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准后,统一由专管排放进入园区污水处理厂。根据环保要求,COD、BOD₅、NH₃-N、TN 指标执行《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB 51/2311—2016)中工业园区集中

式污水处理厂排放标准;TP 指标执行《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的Ⅲ类水质标准;氟化物控制浓度≤1.5 mg/L,其余指标执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准。

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	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)	F ⁻ / (mg·L ⁻¹)	pH
设计工业废水水质	≤500	≤300	≤400	≤25	≤40	≤6	≤20	6.5~8.5
设计生活污水水质	≤300	≤134	≤176	≤30	≤45	≤5		6.5~8.5
设计出水水质	≤40	≤10	≤10	≤3(5)	≤15	≤0.2	≤1.5	6~9

2 工艺流程选择

面板生产企业排放的废水成分复杂,构成了 COD 成分中的有机氮、有机硫、光阻液高分子等难生物降解物质,以及季铵盐等对微生物有强烈抑制或杀菌作用的物质,加大了处理难度^[2]。在污水处理工艺选择中考虑污水的冲击负荷和改善污水的水质构成,将难生物降解、有毒性的 COD 转化为易生物降解和无毒性或低毒性的 COD,在预处理段设置水解酸化池以提高废水可生化性^[3]。由于该工程污水排放要求严格,上游面板生产企业排放有机废水 BOD₅较低,且有抑制微生物生长的污染物,采用活性污泥法处理时菌胶团难以形成,因此,选用具有污泥截留功能的 MBR 工艺,提高生物系统污泥浓度,从而达到高效去除 COD、NH₃-N、TN 的目的。该工程污水中还含有一定量的氟化物且出水排放要求高,电子行业废水含有机物且部分有机物因含有羟基,自身具有聚合作用,羟基上的氢几乎呈裸露质子状态,因此具有很强的正电性,即氢键,不但能

使有机物发生聚合,而且对 F⁻吸引力更大,使 F⁻与其反应,阻止 CaF₂ 的形成,这是氢键对除氟的影响。因此,一般认为传统钙法除氟工艺的出水氟化物不会低于 6.0 mg/L。对于氟化物达到 1.5 mg/L 以下排放要求的污水处理项目,仅投加 PAC 或氯化钙难以达标。该工程采用深度除氟工艺,在一、二级反应池中投加除氟剂、氯化钙、PAC 和 PAM 等药剂,达到控制氟化物浓度在 1.5 mg/L 以下的要求。其中,氯化钙主要是在来水氟化物浓度较高时投加;除氟剂的主要组分为强氧化复合铝盐,其无机高分子聚合物上带有很多羟基,它们具有氢键性质,对 F⁻具有强劲的吸引力,能穿透盐效应屏障,从而提高除氟效率,可以将污水中氟化物浓度降至 1.5 mg/L 以下。因此,该工程的深度处理除氟工艺采用两级反应沉淀池工艺^[4-5]。

设计最终采用一、二级反应沉淀+强化水解+改良 AO+MBR+活性炭滤池+紫外消毒组合工艺。废水处理工艺流程见图 1。

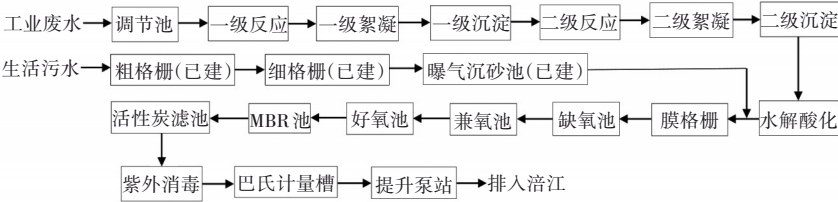


图 1 废水处理工艺流程

Fig.1 Process flow chart of wastewater treatment

3 主要构筑物及设计参数

3.1 预处理及物化处理单元

预处理及物化处理单元设计处理能力为 6.5×

10⁴ m³/d,结合电子工业废水处理经验,借鉴中国台湾、日本、韩国在处理面板废水的工程实践,主体采用一、二级反应沉淀工艺,以高效去除 SS、TP、氟

化物。

设进水监测站1座,设置全污染物指标监测仪以及报警机制。

应急调节池将调节池和事故池叠建。调节池2座,有效容积6 948 m³,停留时间2.5 h,设计采用曝气搅拌,用于调节水量,均衡水质。池内设一级提升泵。应急池2座,有效容积14 976 m³,停留时间5.5 h,用于储存事故排污。

物化处理单元分为2组,主要通过投加铝盐混凝剂、絮凝剂等除氟药剂去除绝大部分氟化物、磷酸盐和SS。其中一、二级反应池中均设置投加酸碱调节剂,实现pH自动调整。一级反应池中设计投加除氟剂、氯化钙、PAC和PAM等药剂,二级反应池中设计投加除氟剂、PAC和PAM等药剂。

一级反应池设计投加酸碱调节剂、除氟药剂,单座有效容积360 m³,停留时间15 min;混凝池内设计投加PAC、酸碱调节剂、除氟药剂,单座有效容积360 m³,停留时间15 min;絮凝池内设计投加PAM,停留时间15 min。一级沉淀池2座,表面负荷3 m³/(m²·h),配套排泥泵4台。此外,采用30%的回流比,配套4台污泥回流泵,自沉淀池回流至反应池前段,以提高药剂反应效果,可根据实际生产需要控制。二级反应沉淀池无污泥回流系统,其余与一级反应沉淀池规格、配置相同。

预处理及物化处理单元配套pH仪、氟离子仪、液位计、流量计等过程仪表。为保证氟化物的去除效果,在池内设计投加酸(硫酸)、碱(氢氧化钠)用于保证最佳絮凝沉淀pH,根据监测指标,自动调整药剂投加量。

3.2 生物处理单元

生物处理单元设计处理能力为9.0×10⁴ m³/d,土建一次建成,设备分期实施,此阶段实施6.0×10⁴ m³/d设备安装。

强化水解池6座,单座有效容积2 490 m³,停留时间5.5 h,池中均设有生物填料。配套12台潜水推进器,防止污泥沉降。为提高废水处理效率,每座水解池设有1台混合液回流泵,回流比30%,泵出口设置切换阀门,定期将污泥输送至污泥浓缩池。每座水解池内均设置pH、ORP、H₂S、甲烷检测仪,用于维持系统安全运行。

膜格栅4座,孔径2 mm,作为保护膜生物反应器的精细过滤装置。

主体采用改良AO+MBR处理工艺,配套空气悬浮鼓风机、管式曝气器、水下搅拌器、混合液回流泵、MBR膜组件、MBR产水泵、反洗泵及清洗系统、配套仪表等设备。

改良AO生物单元总停留时间11.87 h,设计污泥浓度为5 000 mg/L,污泥负荷0.12 kgBOD₅/(kgMLSS·d),总污泥龄22 d。回流系统采用多级回流设计,好氧池至缺氧池的混合液回流比为200%,MBR膜池至好氧池的污泥回流比为400%。其中,兼氧池设有推流器,同时考虑空气管路设计,兼氧池可通过控制池底微孔曝气器运行,将DO控制在不同水平,灵活实现缺氧段和好氧段的转变,以应对不同的进水水质,并根据实际来水变化及生产现场情况灵活控制。

缺氧池单座规格:18.6 m×15.0 m×5.5 m(有效水深),共6座,停留时间2.46 h。为防止污泥沉降,池内设潜水推流器,搅拌功率6.5 W/m³,DO控制在0.2~0.5 mg/L。兼氧池单座规格:15.0 m×15.0 m×5.45 m(有效水深),共6座,停留时间1.96 h。为防止污泥沉降,池内设潜水推流器,搅拌功率8.1 W/m³。好氧池单座规格:58.0 m×15.0 m×5.4 m(有效水深),共6座,停留时间7.52 h,气水比为8.6:1,DO控制在2.0 mg/L以上。MBR膜池单座规格:3.05 m×34.0 m×3.6 m(有效水深),共8座,有效容积为2 986.6 m³,膜孔径≤0.1 μm,膜通量≤20 L/(m²·h),膜池气水比14.7:1。

3.3 深度处理单元

深度处理单元设计处理能力为9.0×10⁴ m³/d,土建一次建成,设备分期安装,此阶段实施6.0×10⁴ m³/d设备安装。为进一步提高整个处理系统的安全性,设置活性炭吸附滤池作为保障运行工艺,进一步去除废水中的COD、SS等污染物,此工艺段设计可超越。

活性炭滤池设计2组,单组规格:33.8 m×25.8 m×4.35 m(有效水深)。每组分为3格,单格有效过滤面积31.5 m²。设计采用V型滤池,滤料为5 mm果壳活性炭,滤料层厚度为2 m,设计滤速为10 m/h,过滤周期设定为24 h,以时间和液位差作为反冲洗条件。反冲洗历时包括单独气洗、气水联洗、单独水洗三个阶段,反冲洗过程伴有表面扫洗,气洗强度28.2 L/(m²·s),水洗强度7.05 L/(m²·s),反冲洗时间为12.5 min。

消毒采用紫外线工艺,照射剂量 $\geq 22 \text{ mJ/cm}^2$,紫外穿透率 $\geq 50\%$ 。

4 实际运行效果及费用

4.1 实际运行水量及水质

本工程自 2019 年建成运行,受上游面板生产企业生产线影响,一直未满负荷运行。前期水质、水

量波动较大,近年来生产逐步趋于稳定。根据实际生产情况,工业废水来水量约 $(1.1 \sim 1.2) \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,来水水质波动较大,但出水都能达到排放要求,优于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准。

实际进、出水水质见表 2。

表 2 实际进、出水水质

Tab.2 Operation data of influent and effluent quality

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NH ₃ -N/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	F/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
工业进水水质	69~110	26~38	65~91	1.72~9.12	20.1~38.7	0.10~0.48	4.67~8.96	7.35~7.96
生化段进水水质	103~132	37~46	90~109	7.85~13.0	23.3~36.3	1.03~1.30		
出水水质	12~38	4.8~8.6	4~7	0.11~0.35	3.82~8.96	0.01~0.10	1.21~1.48	7.35~7.96

需要说明的是,根据水质实际监测情况,进水 COD、BOD₅、NH₃-N、TP 长期偏低。原因系上游面板生产企业设有内部废水处理站,对含氟废水、氟氮废水、有机废水等进行分质处理,再混排。根据企业的内控管理体系要求,内部废水处理站氟化物的排放浓度限值为 10 mg/L,因此实际来水氟化物含量较设计值偏低。经过内部废水处理站预处理,生物处理单元易降解的有机物基本被消耗殆尽,导致进入园区污水处理厂的 COD、NH₃-N 偏低,而物化除氟单元在将原水氟化物降至内控标准的同时,TP 同步降低。为保证生化处理系统活性污泥正常生长,在生化系统设计时考虑了外碳源和磷源补充措施。在实际生产运行过程中,结合具体情况,可在进入生化段前引入一定量的生活污水,以改善进入后续生化处理系统的水质,提高工业废水的可生化性和 C/N 值。

4.2 经济分析

该工程总投资 4.5 亿元,其中建筑工程费 2.0 亿元,设备费 1.74 亿元,造价 5 000 元/m³。经测算,处理工业废水直接运行费用约 3.7~4.7 元/m³,主要包括药剂费、动力费、人工费、污泥处置费等。其中,药剂费约占 50% 以上,主要来自除氟药剂和外加碳源。

4.3 运行管理中的降耗分析

在一、二级反应沉淀池运行过程中,具体使用的药剂种类及投加量结合烧杯小试和工程应用情况进行了优选和调整。除了考察氟化物去除率、药剂投加量之外,还需考虑产生的沉淀物量、沉降速度以及化学污泥脱水难度,结合药剂单价进行优

选,以期在保证氟化物去除效果的同时实现较高的综合经济效益。

因系统出水水质稳定,实际运行中按超越活性炭滤池工艺段的工况运行,以降低直接运行成本。同时,通过分析工业园区上游企业内部预处理工艺和实际排放水质情况,结合除氟工艺理论,经小试模拟和生产试验对比验证,发现传统除氟药剂(氯化钙)对来水中的氟化物去除效果甚微,实际生产运行中未投加氯化钙,而采用以 PAC 和除氟剂为主的化学除氟药剂,满足常态生产中氟化物的控制要求,可在降低药剂费用的同时,避免使用氯化钙药剂可能导致的结垢问题。氯化钙药剂仅在水质条件发生变化时投加,保证在进水氟化物含量较高时的运行效果。

5 结论及建议

将一、二级反应沉淀+强化水解+改良 AO 生化处理+MBR+活性炭滤池+紫外消毒组合工艺用于面板生产企业的含氟有机废水深度处理,直接处理成本约 3.7~4.7 元/m³,出水稳定达到排放标准且优于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准。

实践证明,两级反应沉淀池工艺投加 PAC、除氟剂、PAM 等药剂可将氟化物降至 1.5 mg/L 以下,达到含氟工业废水的深度处理要求。在实际生产运行中,采用节能降耗措施不断降低处理成本,可为类似工程实践提供工作思路。目前该工艺仍然存在直接运行成本中除氟药剂费用占比较高的问题,后续将不断寻求优化药剂投加,进一步降低药

剂成本。

参考文献:

- [1] 于鲲, 张海军, 李锦生. 混凝沉淀+水解酸化+Bardenpho+MBR+RO组合工艺处理TFT-LCD生产废水[J]. 给水排水, 2017, 43(3): 68-73.
YU Kun, ZHANG Haijun, LI Jinsheng. Treatment of TFT-LCD production wastewater by coagulation-sedimentation+hydrolysis-acidification+Bardenpho+MBR+RO combined process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(3): 68-73 (in Chinese).
- [2] 王小兵, 曾佳玮, 汤钟. 高出水标准要求下高含氟工业废水处理实践[J]. 中国给水排水, 2022, 38(10): 83-89.
WANG Xiaobing, ZENG Jiawei, TANG Zhong. Practice of high fluoride industrial wastewater treatment under the requirement of high effluent standard [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(10): 83-89 (in Chinese).
- [3] 许明, 涂勇, 蔡伟民, 等. 混凝沉淀-A²/O-过滤工艺处理化工园区废水实例[J]. 给水排水, 2018, 44(9): 68-73.
XU Ming, TU Yong, CAI Weimin, *et al.* Example of coagulation sedimentation-A²/O-filter process treatment chemical industrial park wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(9): 68-73 (in Chinese).
- [4] 董仁杰. MBR+反渗透深度处理液晶面板无机废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(20): 100-103.
DONG Renjie. Treatment of inorganic wastewater produced from TFT-LCD by a combined process of MBR and RO [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(20): 100-103 (in Chinese).
- [5] 金月清, 曾旭. 两级沉淀法处理液晶面板生产中含氟废水的研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(21): 109-112.
JIN Yueqing, ZENG Xu. Treatment of fluoride wastewater treatment in liquid crystal panel production by two-stage precipitation method [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(21): 109-112 (in Chinese).

作者简介: 李娟(1987-), 女, 四川绵阳人, 硕士, 工程师, 主要从事污水处理工艺研究、项目建设管理及工程应用工作。

E-mail: 369583073@qq.com

收稿日期: 2023-07-11

修回日期: 2023-10-13

(编辑: 衣春敏)

大力推进水利薄弱环节建设,
提高防灾减灾能力