

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.14.020

# 电子面板有机废水处理及零排放工艺设计与运行

徐成燕

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘 要:** 某电子面板二期扩建项目靠近太湖流域,根据环评要求,需实现有机废水氮、磷“零排放”。根据废水水质特点,确定采用 AO 生化 + MBR 深度处理 + 反渗透膜浓缩 + 蒸发结晶处理工艺。项目实施后,实现了废水 100% 的回收利用,同时其余污染物最终以固废形式析出并外运处置。实践表明,该工艺路线选择合理,系统运行稳定,具有可观的经济效益及环境效益。

**关键词:** 电子面板有机废水; 零排放; AO; MBR; 膜浓缩; 蒸发结晶

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)14-0119-05

## Design and Operation of Electronic Panel Organic Wastewater Treatment and Zero Discharge Process

XU Cheng-yan

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Since the second phase expansion project of an electronic panel enterprise is near the Taihu Lake basin, it is necessary to realize zero discharge of nitrogen and phosphorus from organic wastewater according to the environmental impact assessment requirements. Based on the wastewater quality characteristics, the process of AO biochemical treatment, MBR advanced treatment, reverse osmosis membrane concentration and evaporative crystallization is determined. The project achieves 100% recycling of the wastewater. At the same time, the remaining pollutants are eventually separated in the form of solid waste and sent out for disposal. Practice shows that the selected process route is reasonable, and the project operates steadily with considerable economic and environmental benefits.

**Key words:** electronic panel organic wastewater; zero discharge; AO; MBR; membrane concentration; evaporative crystallization

某光电有限公司的有机发光显示屏生产线项目位于太湖边上,为满足市场需求,二期拟新建一套生产线。根据环评要求,扩建后生产废水需实现无氮、磷排放,原有一期废水生化工艺设施难以满足排放要求。为了达到全厂环保排放要求,该企业要求在原有有机废水生化处理系统基础上进行改扩建,同时新建一套中水回用及零排放系统,满足两期总共 135 m<sup>3</sup>/h 的废水氮、磷零排放要求。基于国内尚无面板废水零排放的先例,针对面板有机废水水质进行研究,采用生化 + MBR + 中水 RO + 浓水 RO +

DTRO + 蒸发结晶工艺路线,分析其运行工况,为后续该行业有机废水回用及零排放设计提供参考。

### 1 废水水质分析

有机发光显示屏生产工艺复杂,生产工序众多,生产过程中会产生各类高浓度废液和含氟含磷的酸性无机废水、低污染清洗水,同时还会产生 85% 以上碱性为主的有机废水<sup>[1]</sup>。电子废水一般按水质特点分质处理,该扩建项目以及原一期项目的生产废水均包括酸碱废水、含磷废水、有机废水、含氟废水等,按照一期的设计,酸碱废水和含氟废水经预处

理后排放至附近的污水处理厂统一处理,含磷废水和有机废水合并后(以下统称有机废水,主要是这两股废水含有一定的氮、磷污染物),经废水生化处理后送至一期中水回用单元。二期扩建后,因外排废水氮、磷总量限制,有机废水需达到氮、磷零排放要求,故本项目将原有一期  $45 \text{ m}^3/\text{h}$  及二期新建系统产生的  $90 \text{ m}^3/\text{h}$  有机废水经原有及预留生化系统处理后,再经过新建回用系统,实现废水 100% 回用,氮、磷等其他盐分杂质则以固废形式析出。

### 1.1 进水水质

有机废水主要是阵列清洗工序、阵列光刻工序、阵列剥离工序、成盒工序、彩膜显影工序、彩色清洗工序等排放的废水,主要污染物为乙醇、异丙醇、丙酮、RGB 染料、TMAH、PGMEA、季铵盐等有机化学品<sup>[1]</sup>。该类废水有机物成分复杂,含 10 多种有机溶剂,部分成分有剧毒,且有很多未知成分。综合分析后,确定设计进水水质(见表 1)。

表 1 设计进水水质

Tab. 1 Design influent quality

| 项 目  | 数 值           |
|--|---------------|
| pH 值   | 6 ~ 9         |
| 水温/ $^{\circ}\text{C}$                               | 25 ~ 35       |
| COD/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$               | $\leq 1\ 000$ |
| BOD <sub>5</sub> / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\leq 400$    |
| TN/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                | $\leq 100$    |
| TP/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                | $\leq 10$     |
| 硬度(以碳酸钙计)/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$         | $\leq 500$    |
| 电导率/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$            | $\leq 3\ 000$ |

### 1.2 出水水质

根据厂区回用水质要求,该项目出水设置不同指标,当系统出水指标达到设计值时,回用至原水池,作为纯水站原水补水;当系统出水指标达到期望

值时,产水回用至预处理水池,作为纯水一级 RO 进水补充水。设计出水水质见表 2。

表 2 设计出水水质

Tab. 2 Design effluent quality

| 项 目  | 设计值 | 期望值 |
|--|-----|-----|
| $\text{NH}_3 - \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 5   |     |
| TOC/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                   | 5   | 1   |
| SS/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                    | 50  |     |
| 硬度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                    | 30  |     |
| 电导率/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$                | 300 | 100 |

## 2 工艺流程论证及设计

原有废水处理站有机废水目前运行工艺:一期  $45 \text{ m}^3/\text{h}$  有机废水进入有机废水中继槽,然后进入调整槽,再泵入 pH 调整槽,依次流入 A/O 池,完成 COD 及氮的去除,处理出水进入二沉池后达标排放。

存在的问题:

对于面板有机废水,目前国内污水处理厂普遍采用物化+传统生化的处理工艺。但由于废水中存在复杂的有机物,其生化处理效率低,抗冲击负荷能力差,严重影响了生化系统的稳定性<sup>[2]</sup>,同时常规生化处理也无法满足氮、磷零排放的要求。原有废水处理流程较为简单,处理后出水水质不稳定,COD 高时仍有  $100 \text{ mg/L}$  左右,且出水总氮无法达标。

解决思路:

考虑已有 AO 生化系统必须利旧扩建,为满足最终排放要求,优先考虑将二沉池改成 MBR,MBR 后再新建 1 套中水回用及零排放系统。经过多方论证,确定采用膜浓缩为回用的总体工艺,通过蒸发结晶工艺实现水中溶解性污染物的最终固化。工艺流程见图 1。

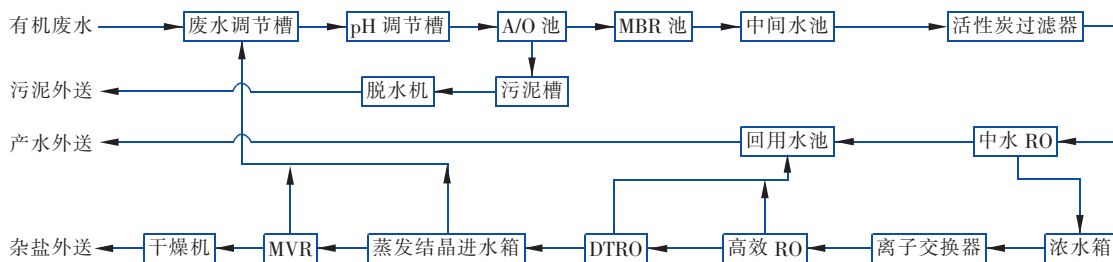


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

鉴于有机废水处理流程长,工序较多,将整套有机废水处理系统分成 AO + MBR(改扩建)、中水回

用(新建)、膜浓缩(新建)及蒸发结晶(新建)4 个工艺段。

## 2.1 AO + MBR

原设计中有有机废水的总氮及  $BOD_5$  需在生化阶段去除,但根据水样化验结果,进水总氮基本以杂环氮形式存在,而经原有生化处理后,生化出水总氮仍约  $43\text{ mg/L}$ ,且这些总氮基本以氨氮形式存在。据此分析认为:进水基本为杂环氮,经好氧分解后,基本全部成为氨氮状态,由于好氧停留时间偏短,导致氨氮无法继续被完全氧化成硝态氮,因此反硝化效果较差,出水总氮偏高。针对以上情况,增加 O 池容积,或提高污泥浓度从而降低污泥负荷是比较可行的方法。由于本项目的生化系统为改建项目,生化池容积已定,无法增加 O 池容积,因此选择采用提高污泥浓度的 MBR 进行扩容改造。MBR 具有运行稳定、抗冲击性强、处理效率高、出水水质好等特点,在工业废水处理中已经得到广泛应用<sup>[2]</sup>。因此,将原有的二沉池改造成 MBR,采用 AO + MBR 组合工艺对有机废水进行深度处理改造,处理后水质可满足中水系统进水水质要求。生化系统改造前、后对比见图 2。

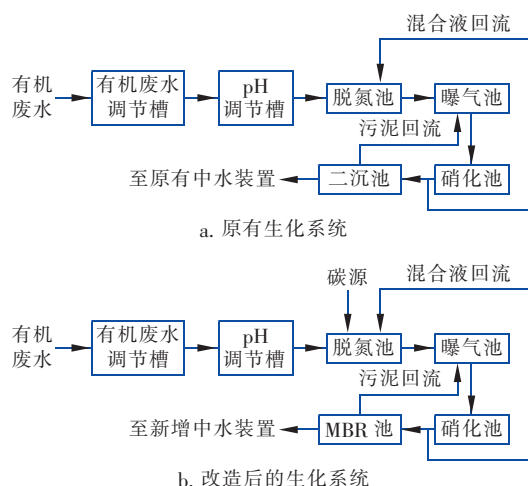


图2 改造前、后生化系统工艺流程

Fig. 2 Flow chart of biochemical system before and after reconstruction

第一级脱氮 A 池,在缺氧的条件下硝态氮被还原成气态氮逸出;第二级曝气池,主要去除  $BOD_5$ 、COD 和使有机氮完成氨化作用;第三级硝化池,使氨态氮转化成硝态氮,再通过混合液回流,进入脱氮 A 池,在有碳源的情况下,进行前置反硝化。深度处理则采用 MBR 代替传统的二沉池,MBR 是将传统活性污泥工艺与膜分离工艺相结合,膜分离主要用于截留微生物,同时 MBR 工艺还浓缩了微生物浓

度,使反应器必需容积减小,提高了生物处理工艺的效率,使硝化池未能充分反应的有机物和氨均被去除,保证出水水质。生化单元设计水量  $135\text{ m}^3/\text{h}$ ,分成 2 个系列,每个系列设计参数如下:脱氮 A 池,池体尺寸  $16.5\text{ m} \times 5.6\text{ m} \times 5.5\text{ m}$ ,有效池深  $4.7\text{ m}$ ,停留时间  $3.5\text{ h}$ ;曝气 + 硝化 O 池体尺寸  $23.5\text{ m} \times 5.6\text{ m} \times 5.5\text{ m}$ ,有效池深  $4.7\text{ m}$ ,停留时间  $5\text{ h}$ ,硝化液回流比  $300\%$ ;MBR 设计 2 个系列,共 4 个膜池,运行通量  $<15\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。脱氮池及曝气池污泥浓度近  $6\ 000\text{ mg/L}$ ,MBR 膜池污泥浓度  $8\ 000\text{ mg/L}$ ,污泥回流比  $100\%$ 。

与同类项目比较,本项目的生化好氧段停留时间短,正常好氧池停留时间需要  $8 \sim 16\text{ h}$ ,但通过与 MBR 工艺的组合,停留时间缩短将近  $1/2$ ,且出水水质优(MBR 产水  $COD \leq 20\text{ mg/L}$ ,完全满足后续工艺进水水质要求<sup>[3]</sup>)。

## 2.2 中水回用

回用单元主要采用成熟的反渗透(RO)工艺对 MBR 合格产水进行预脱盐处理,以满足回用水质要求。目前 RO 工艺在电子行业中水回用中也有较多案例,考虑到 MBR 产水仍有一定的 COD,故在前端设置活性炭过滤器作为 RO 的预处理。活性炭过滤器主要用于去除残余有机物、悬浮物及胶体,RO 去除大部分溶解固体盐,经处理后产水满足回用要求。中水回用单元设计水量  $130\text{ m}^3/\text{h}$ ,活性炭过滤器按 3 台(2 用 1 备)设计,正常滤速  $\leq 10\text{ m/h}$ ;RO 设计 3 套(2 用 1 备),运行通量  $<18\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,脱盐率  $\geq 95\%$ ,回收率  $\geq 75\%$ ,膜壳排列方式为  $11:7$ 。

## 2.3 膜浓缩

膜浓缩单元主要处理一期中水回用及二期中水回用反渗透的浓水,采用两级不同压力的反渗透膜进行浓缩,并截留盐分。主要工艺流程见图 3。

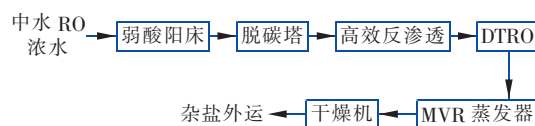


图3 膜浓缩工艺流程

Fig. 3 Flow chart of membrane concentration system

初步膜浓缩技术选用高效 RO 工艺,该工艺成熟、稳定,在国内众多浓盐水回用项目中得到应用。中水 RO 浓水先经过弱酸阳床软化,保证硬度  $\leq 1\text{ mg/L}$ ,再调整 pH 值至酸性后进入脱碳塔,去除剩

余碱度,接着回调 pH 值至 10.5 左右,脱碳塔产水通过泵提升进入高效 RO(设计压力 4 MPa)进行脱盐处理。高效 RO 在高 pH 值条件下运行会使有机物皂化,硅的溶解度提高,在预处理去除硬度、碱度后,膜系统能有效减缓污堵,达到较高的回收率,并保证稳定运行<sup>[4]</sup>。本项目来水硬度小,预处理无需去除硬度,采用高 pH 值运行,主要为减缓 COD 对膜的污堵,高效 RO 回收率可提高至 85%。膜浓缩单元设计水量 45 m<sup>3</sup>/h,高效 RO 采用一级三段设计,2 套(1 用 1 备),膜运行通量 < 18 L/(m<sup>2</sup> · h),脱盐率 ≥ 95%,膜壳排列方式为 6:3:2。

深度膜浓缩技术采用更耐污染、耐高压的碟管式反渗透(DTRO)工艺。DTRO 的核心技术是碟片式膜片及中心膜柱。DTRO 由于特殊的流道设计可以阻止结垢物在膜表面的沉积,在垃圾渗滤液处理中应用较多。选用 9 MPa 膜柱,3 套,设计水量 8 m<sup>3</sup>/h,膜运行通量 < 15 L/(m<sup>2</sup> · h),回收率 80% ~ 83%,脱盐率 ≥ 95%。

## 2.4 蒸发结晶

蒸发工艺选择高效节能的 MVR(见图 4),利用电能对蒸发过程产生的二次蒸汽进行加压加热后重新利用,从而减少对外界能源的需求。MVR 启动时需要新鲜蒸汽,正常运行后主要能耗为电能。蒸发器主要对 DTRO 浓水进一步浓缩减量,并且通过质量计控制浓水盐分在结晶点以下,从而降低蒸发器换热管的结垢风险。MVR 处理量为 1.5 m<sup>3</sup>/h,成套撬装设计,简单实用。

DTRO 浓水 → MVR 蒸发器 → 干燥机 → 杂盐外运

图 4 蒸发结晶工艺流程

Fig. 4 Flow chart of evaporative crystallization system

结晶工艺为序批式干燥结晶,主要采用蒸汽作为热源进行加热干燥,废水中的有机物和盐分最终以固体杂盐形式析出,并外运处置,相对其他行业

的蒸发结晶系统,整套废水系统无蒸发母液排放,真正实现了有机废水零排放的目标。结晶单元处理量 0.5 m<sup>3</sup>/h,蒸汽耗量 1 t/h,采用撬装成套设计,占地少,安装方便。

## 3 运行效果及经济分析

### 3.1 运行工况

该系统投运至今近 2 年,运行稳定,回用水质指标达到纯水站一级 RO 补水要求。膜浓缩倍数接近 100 倍,有效降低了运行成本。

各单元运行状况如下:

① 生化 + MBR 运行稳定,MBR 未曾离线清洗过。

② 中水回用:活性炭过滤器试运行一段时间后,发现活性炭颗粒泄漏严重,且因场地有限,活性炭过滤器室外布置,接受阳光照射时间长,容易出现微生物滋生。考虑到 MBR 产水 COD ≤ 20 mg/L,优于理论设计值(50 mg/L),故在试运行结束后,通过管路改造将活性炭过滤器超越。MBR 产水直接进入中水反渗透,运行至今无污堵现象,中水反渗透化学清洗周期为 3 ~ 4 个月。

③ 膜浓缩:实际运行因生产线未达满负荷,废水设计电导率值为 3 000 μS/cm,实际来水电导率只有约 300 μS/cm,因此在原设计浓缩倍数下,DTRO 选择 7.5 MPa 的膜柱。但在实际运行中,部分 DTRO 浓水重新回流至 DTRO 进水箱,从而导致有机物积累严重,跨膜压差上升较快,膜的清洗频率也相应升高,因此建议 DTRO 的设计通量需预留一定的余量。高效反渗透运行稳定,化学清洗周期为 1 ~ 2 个月。

④ 蒸发结晶单元运行稳定,蒸发器及结晶装置产生的冷凝液因含有近 100 mg/L 的 COD,无法直接回用,故需回流到生化系统继续处理。

各单元实际运行水质见表 3。

表 3 各单元实际运行水质

Tab. 3 Actual water quality of each unit

| 项 目                          | MBR 产水 | 中水 RO 产水 | 中水 RO 浓水 | 高效 RO 浓水 | DTRO 浓水 | 蒸发器浓水   |
|------------------------------|--------|----------|----------|----------|---------|---------|
| COD/(mg · L <sup>-1</sup> )  | ≤20    | ≤2       | 74       | 382      | 2 000   | 3 300   |
| 电导率/(μS · cm <sup>-1</sup> ) | ≤100   | ≤5       | 385      | 2 077    | 11 000  | 180 000 |

注: MBR 产水 NH<sub>3</sub>-N ≤ 5 mg/L。

### 3.2 经济分析

该工程总投资约 3 500 万元(含改造部分费用),直接运行成本(电费 + 药耗 + 蒸汽费用)折合

约 5 元/m<sup>3</sup>(远低于一般零排放的运行成本 15 元/m<sup>3</sup>,主要原因在于本项目的浓缩倍数高);在原有废水系统基础上,充分利用空间,新建膜系统占



地面积不足 600 m<sup>2</sup>,为正常占地面积的 1/2;处理后的水质达到纯水站一级 RO 补水水质要求,可相应减少自来水补水量 120 m<sup>3</sup>/h,同时解决了氮、磷废水外排的问题;该项目减少总氮排放约 9.6 t/a,减少总磷排放约 0.672 t/a,环境效益明显。

#### 4 结论

有机发光显示屏生产线有机废水水量波动大,水质成分复杂,处理难度大。工程实践表明,电子面板有机废水采用 AO 生化 + MBR + 中水 RO + 浓水 RO + DTRO + 蒸发结晶工艺路线实现废水零排放是可行的,系统出水稳定,运行效果良好。生化工艺去除废水中大部分有机物及部分总氮,膜组合工艺保证产水水质合格,同时对废水进行浓缩减量,蒸发结晶实现零排放。该项目可为同行业甚至其他行业实现废水零排放提供一定的参考。

#### 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] 朱宁伟,李激,郑晓英,等. A<sup>2</sup>O - MBR 组合工艺处理城市污水的试验研究[J]. 中国给水排水,2010,26(15):1-4.
- ZHU Ningwei, LI Ji, ZHENG Xiaoying, et al. Combined process of A<sup>2</sup>O and MBR for treatment of municipal wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(15):1-4(in Chinese).
- [3] 关晓琳,武克亮,徐斌,等. A<sup>2</sup>O - MBR 工艺深度处理液晶废水工程应用[J]. 工业水处理,2016,36(10):97-99.
- GUAN Xiaolin, WU Keliang, XU Bin, et al. Example of engineer application of A<sup>2</sup>O - MBR process to the advanced treatment of TFT-LCD wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(10):97-99(in Chinese).
- [4] 姜文佳,李臻发,梁纯志,等. 煤化工浓盐水零排放处理工艺设计与运行分析[J]. 中氮肥,2018(5):72-75.
- JIANG Wenjia, LI Zhenfa, LIANG Chunzhi, et al. Design and operation analysis of zero discharge treatment process for coal chemical concentrated salt water[J]. M - Sized Nitrogenous Fertilizer Process, 2018(5):72-75(in Chinese).

作者简介:徐成燕(1983- ),女,福建莆田人,大学本科,工程师,研究方向为水处理技术应用。

E-mail:chaenxu@126.com

收稿日期:2019-06-11

修回日期:2019-07-19

(编辑:衣春敏)

节水优先、空间均衡、  
系统治理、两手发力