



化学品集装箱清洗污水的处理方法

庞金钊, 周秀凤, 杨宗政, 刘 瑶
(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 集装箱清洗污水中含有集装箱内残留化学品和所使用清洗剂. 由于化学品种类繁多, 所需处理的污水水质变化较大, 但多数适合生物法处理. 小试以厌氧-好氧处理工艺, 进行了集装箱清洗污水的处理研究. 含大量浮油的水样-1 (经油水分离预处理) 和含浮油较少的水样-2 经本工艺处理后, 出水 COD、NH₃-N、浊度等主要水质指标均达到 GB 8978-1996 一级标准.

关键词: 集装箱清洗污水; 散装化学品; 厌氧-好氧工艺; 含油废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2007) 04-0031-03

Treatment on Wastewater from Chemical Container Cleaning Process

PANG Jin-zhao, ZHOU Xiu-feng, YANG Zong-zheng, LIU Yao

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Container cleaning wastewater contains various chemical remains and different cleaning agents. The quality and quantity of the wastewater can vary from time to time. But most of it could be treated by biological technology. The anaerobic-aerobic process was used for the treatment of container cleaning wastewater. The results show that the main water-quality index (such as pH, COD, NH₃-N) of Sample-1 and sample-2 are both reach the first standard of GB 8978-1996.

Keywords: container cleaning wastewater; bulk chemicals; anaerobic-aerobic process; oil-polluted wastewater

随着现代工业的快速发展, 散装化学品的数量和种类不断增加, 而港口经济的发展和物流体系的完善, 又极大地促进了散装化学品进、出口贸易的发展. 但是, 装运化学品的集装箱在清洗过程中产生的污水, 成分复杂, 常含有有毒、有害物质, 如不妥善处理, 将会对环境和人类健康带来威胁.

集装箱清洗污水有以下主要特点: ①废水成分复杂, 且水质变化较大; ②由于船舶运输的液体化学品大多数是有机液体化学品, 如脂肪烃 (C₆、C₉ 等)、脂肪族含氯化物 (三氯甲烷、四氯化碳、氯化石蜡等)、芳香烃 (苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等) 都是广义的石油类物质^[1], 所以, 在利用高压射流等方法来清洗集装箱时会产生大量浮油、油珠, 属含油废水; ③有机物含量多, 适宜生物处理. 资料表明, 目前中国四大港口运输的液体化学品总计 57 种物质, 其中 52 种是有机物. 而清洗废水中约占 75% 的有机物是可被生物降解的, 25% 是难生物降解或不可生物降解^[2].

处理集装箱清洗污水或化学品污水应用较多的工艺有: 生物接触氧化法^[1]、厌氧-好氧工艺^[2]、SBR 法^[1,2]、氧化沟^[3]、一体式膜生物反应器^[4]等. 厌氧-好氧处理工艺能充分发挥厌氧微生物抗冲击负荷能力, 并且可提高污水可生化性, 兼有利用好氧微生物生长速度快、出水水质好、运行费用低的优点, 故在有机废水处理中获得广泛应用.

集装箱清洗污水中含有集装箱内残留化学品和所使用清洗剂^[5], 因此, 其水质经常随着运输化学品的种类不同而不同^[6], 生化性差异较大, 故要求处理系统有较强的适应能力. 本实验采用厌氧-好氧工艺对不同种类化学品清洗污水的处理进行了初步研究.

1 材料与方法

1.1 实验用水水质

本实验用水取自某化学罐清洗公司, 其清洗污水

水质复杂,含有油类、脂肪酸类、醇类、苯类、有机多异氰酸酯类等有害物质,污染物质的可生化降解性差异较大,有强烈的石油味。

表 1 列出了由该公司提供的两种具有代表性清洗污水的水质。

表 1 两种清洗污水水质

Tab.1 Water quality of two kinds of wastewater

水样	pH	浊度 /NTU	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	NH ₃ -N /mg·L ⁻¹
水样-1	7.23	232	2 822.509	420	3.86
水样-2	7.66	91	443.711	208	4.63

注:水样-1 为含有表面活性剂的化学品清洗污水,有较厚油层及油珠;水样-2 为含胺类物质的清洗污水,乳化油及溶解油含量较多。

由表 1 可以看出,水样-1 的 BOD₅/COD<0.2,为难生物降解的废水;而水样-2 的 BOD₅/COD>0.45,可生化性好,属于易生物降解的废水。水样-1 的 N 源缺乏,而水样-2 的 C/N 较合适。

1.2 对水样-1 的处理

1.2.1 对水样-1 的预处理

由于水样-1 可生化性差,含有大量的浮油类物质,故在生物处理前用物理法进行油水分离,尽量减少油类物质对生物法的影响。

水样-1 的 N 源缺乏,经油水分离后 NH₃-N 含量较低,不利于微生物的生长繁殖,故在水样-1 中加入部分生活污水,以达到补充 N 源、同时提高原水可生化性的目的。

1.2.2 活性污泥的生物强化

经预处理后的水样仍含有部分乳化油和溶解油,故按 5%的接种量向好氧活性污泥中接入本实验室保藏的一种高效除油菌。经过约 10 d 的驯化培养,出水 COD 达到 100 mg/L 以下,开始正式的实验。

1.2.3 适宜停留时间的确定

为确定适宜的停留时间,选择了厌氧 2 h-好氧 3 h、厌氧 3 h-好氧 3 h、厌氧 4 h-好氧 2 h 三种组合,对出水的浊度、COD、NH₃-N 等指标进行监测,对比后选出适宜的停留时间组合。

1.3 对水样-2 的处理

水样-2 为含胺类化学品的清洗污水,所含油类物质以乳化油及溶解油为主,由于基本不含浮油,故未进行预处理,直接进入厌氧-好氧系统。水样-2 的 BOD₅/COD=0.47, N 源充足,故未补加生活污水直接处理。

1.4 分析方法

pH 采用电极法测定;浊度采用浊度仪测定;COD 采用重铬酸钾法测定;NH₃-N 采用纳氏试剂法

测定。

2 结果与讨论

2.1 对水样-1 的实验结果

2.1.1 对水样-1 的预处理

经预处理后水样-1 的水质指标见表 2。由表 2 可以看出:水样-1 经油水分离预处理后 COD 从 2 822.509 mg/L 降到 389.490 mg/L,去除率为 86.20%,主要原因在于水样-1 中含有大量的悬浮油和分散油,有机物含量很高,而经过油水分离后,浮油已经基本去除,只有少量油类物质以乳化油或溶解油状态存在于废水中,大幅降低了废水中的有机物含量。同时,预处理过程还有效地去除了水样-1 的浊度、NH₃-N 及 BOD₅,其去除率分别为 77.15%、85.49%和 71.43%。

上述数据表明,对于含油量高的水样,应充分重视其预处理过程。选择适宜的除油方法,能有效降低水样中油类物质及其他污染物的浓度,从而有利于后续生物处理的顺利进行。

表 2 预处理后水样-1 的水质

Tab.2 Water quality of sample-1 after pretreatment

水样-1	pH	浊度 /NTU	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	NH ₃ -N /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹
原水	7.23	232	2822.509	3.86	420
出水	7.16	53	389.490	0.56	120

经预处理后水样-1 的 BOD₅/COD=0.31,但 N 源缺乏,故在水样-1 中加入部分生活污水。通过实验确定生活污水补加量为原水水量的 1/3,此时混合水样的水质见表 3。

表 3 补入生活污水后水样-1 的水质

Tab.3 Water quality of sample-1 (adding 1/3 domestic wastewater)

水样	pH	浊度 /NTU	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	NH ₃ -N /mg·L ⁻¹	气味
水样-1	7.16	53	389.490	0.56	石油味
生活污水	8.18	106	255.638	50.73	臭味
混合水质	7.51	55	339.990	11.33	石油味

注:① 表中水样-1 水质为经预处理后的水质。

② 以下实验中水样-1 水质均指补入生活污水后的混合水的水质。

2.1.2 不同停留时间对出水 COD 的影响

不同停留时间组合下 COD 的去除效果见图 1。经厌氧-好氧组合工艺处理后,出水 COD 均在 100 mg/L 以下,说明水样-1 在补加生活污水后,营养物质均衡,适宜用此工艺处理。在厌氧 4 h-好氧 2 h 处理中,出水 COD 为 70.560 mg/L,达到 GB 8978-1996 一级标准

(COD_c ≤ 100 mg/L). 厌氧 2 h-好氧 3 h 出水 COD 为 100.660 mg/L, 厌氧 3 h-好氧 3 h 出水 COD 为 87.960 mg/L, 基本也能满足该项标准对出水 COD 的要求.

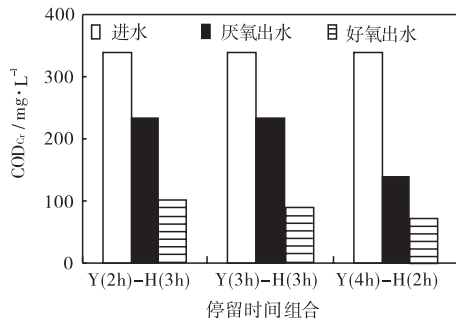


图1 不同停留时间对出水 COD 的影响

Fig. 1 Effect of different HRT for COD removal in effluent

2.1.3 不同停留时间对出水 NH₃-N 的影响

在厌氧阶段, 主要发生氨化作用, 大部分有机氮转化为 NH₃-N, 从而使厌氧出水 NH₃-N 增加. 而在好氧阶段, 随着硝化反应的进行, NH₃-N 能够有效去除. 由图 2 可以看出, 3 种停留时间下出水的 NH₃-N 均在 20 mg/L 以下, 其中以厌氧 3 h-好氧 3 h 的数据最好, 为 2.26 mg/L.

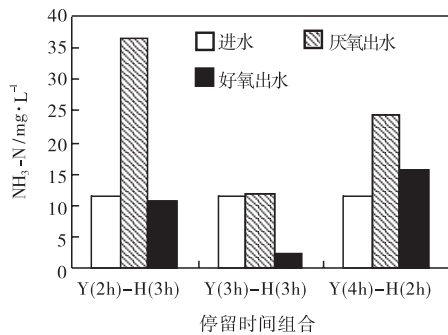


图2 不同停留时间对出水 NH₃-N 的影响

Fig. 2 Effect of different HRT for NH₃-N removal in effluent

综合考虑 COD 及 NH₃-N 的去除效果, 选择厌氧 3 h-好氧 3 h 工艺. 表 4 列出了在此工艺下对经预处理后的水样-1 的处理效果.

表 4 对水样-1 的处理效果

Tab. 4 Running data for sample-1

水样	pH	浊度 /NTU	COD _c /mg · L ⁻¹	NH ₃ -N /mg · L ⁻¹	气味
原水	7.51	55	339.990	11.33	石油味
厌氧出水	7.13	30	234.260	11.84	味减轻
好氧出水	7.92	10	87.960	2.26	无味

2.2 对水样-2 的实验结果

用原污泥系统, 仍采用厌氧 3 h-好氧 3 h 工艺, 对该公司的另一种清洗废水(水样-2)进行处理, 无需驯化, 就能达到排放要求, 说明本工艺对此两类清洗污水均较适用. 水样-2 经厌氧 3 h-好氧 3 h 处理后的结果见表 5.

表 5 对水样-2 的处理效果

Tab. 5 Running data for sample-2

水样	pH	浊度 /NTU	COD _c /mg · L ⁻¹	NH ₃ -N /mg · L ⁻¹	气味
原水	7.66	91	443.711	4.63	石油味
厌氧出水	7.10	20	168.669	6.69	味减轻
好氧出水	7.92	19	61.150	0.76	无味

3 结 语

(1) 在实验室小试中以预处理和厌氧-好氧处理工艺, 对两种不同的集装箱清洗污水进行研究. 含大量浮油及油珠的水样-1 经预处理、厌氧 3 h-好氧 3 h (加除油菌) 处理后, 出水 COD 从 2 822.509 mg/L 降低到 87.96 mg/L; 而另一种含乳化油及溶解油的水样-2 未经预处理, COD 从 443.711 mg/L 降低到 61.15 mg/L, 均达到 GB 8978-1996 一级标准.

(2) 对于含油废水的处理必须重视预处理工艺, 采用如絮凝、气浮等工艺降低污水中油类物质含量. 本实验经油水分离后, 能将大部分的浮油去除, 同时还去除了 86.20% 的 COD.

(3) 化学品清洗废水中氮源缺乏时会影响微生物的正常生长, 可考虑补加部分生活污水, 在提高污水生化性的同时, 均衡各种营养物质.

参 考 文 献:

[1] 谢加才, 朱浚黄, 曾 涛, 等. SB/CO 系统处理港口化学品污水的研究[J]. 交通环保, 1998, 19 (3): 1-4.
 [2] 朱鸣跃, 毛海亮. 港口化学品废水处理[J]. 航海技术, 2004 (3): 67-69.
 [3] 关卫省, 袁卫宁, 张志杰. 港口化学品废水的 DAF-OD 法处理[J]. 环境工程, 2000, 18 (3): 7-9.
 [4] 鲍建国, 卢学实. 一体式膜生物反应器处理港口污水及回用[J]. 中国给水排水, 2002, 18: 8-9.
 [5] 郑剑敏, 王忠明, 孙玉琴. SBR 法在天津港污水处理中心化学污水处理工程中的应用[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2001, 24 (1): 34-39.
 [6] 王 超. 浅析广州港集装箱清洗废水处理及对策[J]. 交通环保, 1999, 20 (5): 32-33.