

# Study on Pretreatment of Oily Wastewater by Lime Process

Xuetang Zhou, Qingzhi Fei

College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning  
Email: xtzhou1993@126.com

Received: Dec. 3<sup>rd</sup>, 2018; accepted: Dec. 19<sup>th</sup>, 2018; published: Dec. 29<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Taking the actual oil and fat wastewater generated by a grease processing plant in Dalian as the research object, the lime oil method was used to pretreat the oily wastewater. When only lime was added to the system, the phosphorus removal efficiency could reach 98%, and the lime dosage was 50 g/L. The effluent has a pH of about 8.1, a conductivity of about 39.6 ms/cm, and a 25% COD removal. When the pH value of raw water is adjusted to 3.0, the removal rate of phosphorus can be kept above 95% and the removal rate of COD is 21.2%~27.5% under the condition of lime dosage of 23 g/L, constant stirring for 50 min and static sinking for 20 min. The conductance is about 50 ms/cm, and the effluent is stable below 9.0, which do not affect the subsequent biochemical treatment.

## Keywords

Grease Wastewater, Lime, Biochemical Treatment

---

# 石灰法工艺对含油废水预处理的研究

周雪棠, 费庆志

大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连  
Email: xtzhou1993@126.com

收稿日期: 2018年12月3日; 录用日期: 2018年12月19日; 发布日期: 2018年12月29日

---

## 摘要

以大连某油脂加工厂产生的实际油脂废水为研究对象, 采用石灰法对含油废水进行预处理, 当系统内只加入石灰时, 除磷效率可达98%左右, 石灰投加量为50 g/L, 出水pH值约为8.1, 电导率约为39.6 ms/cm,

同时也可以去除25%的COD。当调节原水pH值为3.0, 在石灰投加量为23 g/L, 恒速搅拌50 min, 静沉20 min的条件下, 磷的去除率可保持在95%以上, COD的去除率为21.2%~27.5%, 电导率为50 ms/cm左右, 出水稳定在9.0以下, 不影响后续生化处理。

## 关键词

油脂废水, 石灰, 生化处理

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

油脂废水主要产生于油脂加工行业水洗、酸化、脱臭等各个工序, 该类废水不仅含有高浓度油脂, 而且还含有磷脂、皂角等有机物以及酸、碱、盐和固体悬浮物, 是一种色度较大、浊度较深、pH 值不稳定、缓冲能力极强的成分复杂的难处理工业废水, 同时由于油脂废水中还含有大量的表面活性剂, 这在一定程度上对处理技术又提出了很高要求。针对以上所述, 本论文以企业实际产生的油脂废水为研究对象, 对油脂废水的预处理进行了研究[1] [2] [3] [4] [5]。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 实验水样

本实验所用废水为大连某油脂加工厂产生的实际废水, 该废水成分复杂、色度较大, 不仅含油高浓度油脂, 而且还有大量磷脂、皂角、酸、碱、盐等有机物和无机物, pH 值也相对较低且缓冲能力较强, 是一种难处理的工业废水。具体的水质参数见表 1。

**Table 1.** The quality of grease wastewater used in experiment

**表 1.** 实验所用油脂废水水质

COD	TP	pH	电导率
mg/L	mg/L		ms/cm
28,236~42,146	2815~3013	1.38~2.0	80.1

### 2.2. 实验原理

向废水中投加一定量的钙盐, 如氯化钙、生石灰、熟石灰等, 废水中的磷酸根离子与钙离子发生反应生成多种磷酸钙盐的沉淀物。具体反应方程式如下:



Mountin [6]等人研究发现, 在化学除磷过程中生成的磷酸钙盐的溶解程度决定整个除磷过程, 因此

合理地调节原水 pH 并考虑沉淀物的浓度可优化除磷过程。影响石灰法除磷效率的决定性因素有: 阴离子的相对浓度、pH 值( $\text{pH} \geq 10$  可以最大程度除磷)以及晶体的生长速率。在反应过程中生成的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可作为混凝剂, 具有良好的絮凝作用并对其他污染物也有良好的去除效果。

### 2.3. 分析方法

实验过程主要考察 COD、TP 的去除率以及 pH 和电导率的变化情况, 各种指标的分析方法如表 2 所示。实验中所分析的重要指标均采用国标法测量[7]。

**Table 2.** Main measuring methods and instruments  
**表 2.** 主要测量方法与仪器

测量指标	选用方法	分析仪器
COD	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法	COD 快速消解仪
TP	钼锑抗分光光度法	可见光分光光度计
pH	玻璃电极法、pH 试纸	pH 计
电导率	电导率仪测量法	电导率仪

## 3. 结果与讨论

在实验中取 100 ml 原水, 用 NaOH 调节水样的 pH, 可以观察到随着水样 pH 的上升, 水样逐渐变浑浊并有细小的絮体产生。调节 pH 后的水样放置一段时间后, 絮体仍然存在并没有自行沉淀。当调节水样 pH 为 9.0 静置一段时间后过滤, 测得约有 7.6% 的磷去除率。这主要是因为当水样 pH 调至碱性时, 水样中的磷酸根离子与金属离子发生反应形成细小絮体, 但是由于金属离子的浓度有限以及受反应条件的影响, 使其难以以沉淀的形式析出[8] [9]。

### 3.1. pH 对石灰法除磷的影响

采用 16 mol/L 氢氧化钠溶液分别调节水样 pH 为 2、3、4、5、6、7, 投加 20 g/L 石灰于烧杯中, 采用磁力搅拌器恒速搅拌 20 min, 静沉 20 min。取上清液稀释不同倍数测量滤液中 COD、TP 浓度并计算去除率, 所得结果如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可知, 随着废水 pH 的不断上升, 磷的去除率也呈现上升趋势。当  $\text{pH} = 2.0$  时, 磷的去除率为 23.7%, 随着 pH 的增加磷的去除率也在增加, 当  $\text{pH} = 7.0$  时, 磷的去除率达到 99.7%,  $\text{Ca}^{2+}$  与不断升高的 pH 共同促进了石灰法除磷过程。

由图 2 可以看出, 随着 pH 的升高, 废水 COD 也有一定程度的下降趋势, 去除率总体保持在 20%~25% 之间, 这是由于系统生成的絮状沉淀吸附了少量的 COD。随着 pH 的升高, 出水 pH 存在非常明显的上升趋势, 当调节 pH 为 6 和 7 时, 除磷效率几乎达到 100%, 但出水 pH 值已经达到 12 以上, 严重影响后续生化处理。在此 pH 值下水样中的磷酸根主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$  和少量的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的形式存在, 随着 pH 值的升高, 水中氢氧根离子也在逐渐增加, 这有利于 HAP 反应的进行, 从而生成稳定且沉淀性能很好的羟基磷酸钙沉淀。石灰法除磷对电导率的降低也起到了一定作用, 当 pH 调节至 7 时, 废水的 pH 由原来的 80.1 ms/cm 降至 53.2 ms/cm, 虽然体系中加入了大量的盐类物质, 但是由于该废水中含有高浓度磷酸根和硫酸根, 生成了大量沉淀因此电导率有所下降但不会降至很低。综上, 可以看出调节废水 pH 值可以提高石灰法除磷效果[10]。

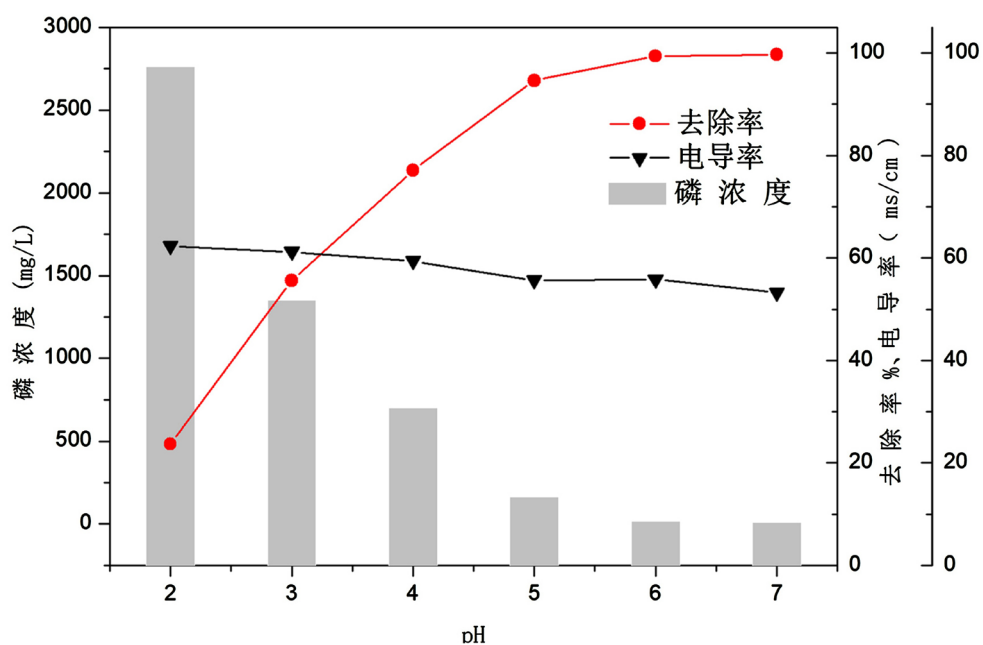


Figure 1. Effect of pH on conductivity and phosphorus removal

图 1. pH 值对电导率及除磷效果的影响

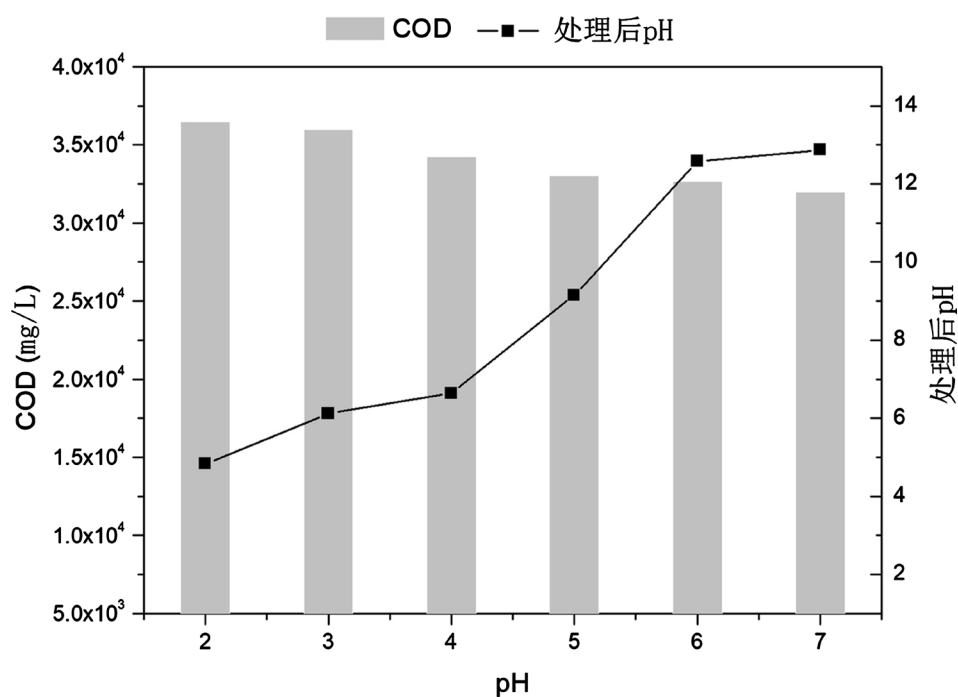


Figure 2. Effect of adjusting pH on COD removal and effluent pH

图 2. 调节 pH 值对 COD 及出水 pH 值的影响

### 3.2. 投加量对除磷效果的影响

在不调节原水 pH 的情况下直接向水中投加不同量的石灰, 置于磁力搅拌器上恒速搅拌 20 min, 静置 20 min。取上清液稀释不同倍数分别测定 COD、TP、pH 以及电导率的变化情况, 所得结果如图 3 和

图 4 所示。

由图 3 和图 4 可以看出, 在不对废水进行调节的前提下, 除磷效率随投加量的增加而增加, 相反, 电导率随之降低。在投加量为 50 g/L 时, 去除率可达 98%, 出水 pH 为 8.1。在投加量为 45 g/L 和 50 g/L

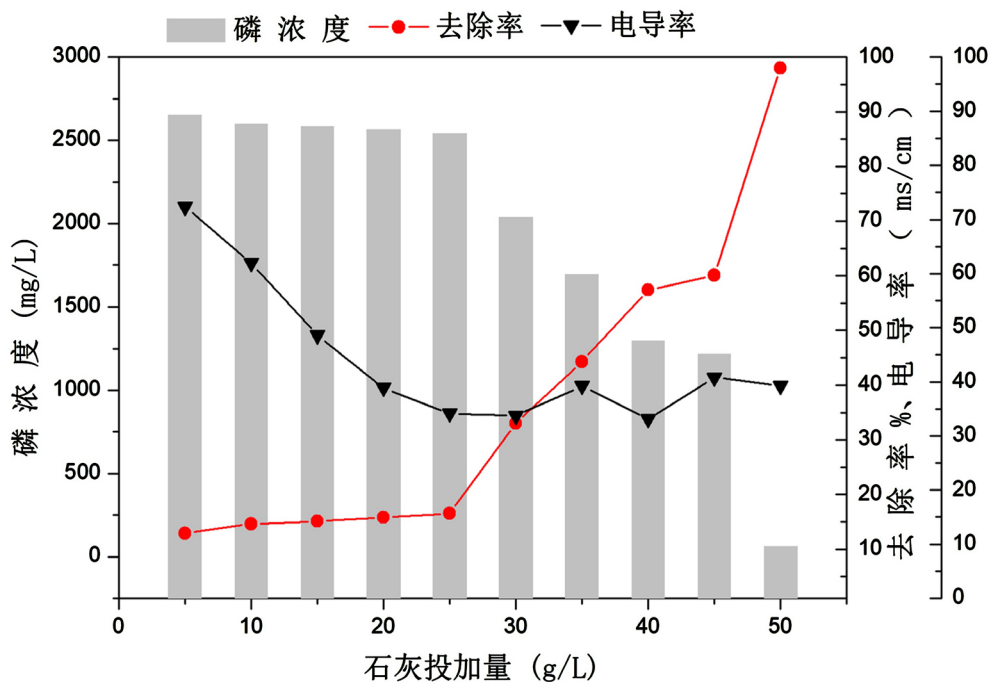


Figure 3. Effect of dosage on conductivity and removal rat

图 3. 投加量对电导率及去除率的影响

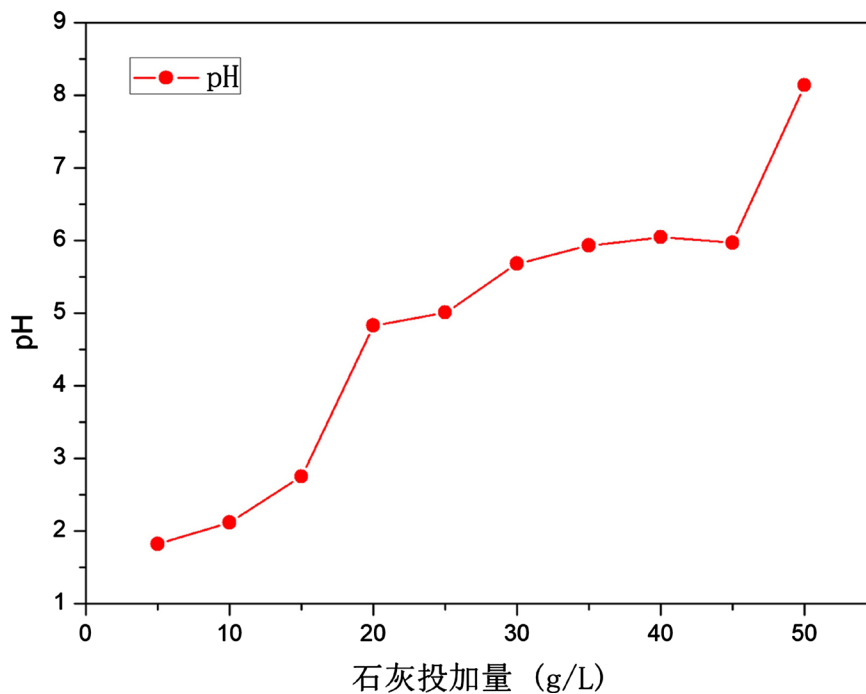


Figure 4. Effect of dosage on the pH of the effluent

图 4. 投加量对出水 pH 的影响

时, 由于 pH 的突然升高, 去除率也呈直线上升趋势, 这一结果与磷酸钙在碱性条件下生成速率快、平衡常数大的特点相一致[11]。虽然对废水不进行 pH 调节直接通过投加大量石灰也可以得到很好的去除效果, 但是如此一来由于石灰投加量的增加而产生的沉淀污泥量也随之增加, 由于该种污泥处理相对较难, 故决定采用先调节废水 pH 然后投加少量的石灰的方法去除磷。

取 100 ml 水样, 用 16 mol/L 的氢氧化钠分别调节 pH 至 3、4、5, 投加不同量的石灰, 在磁力搅拌器上恒速搅拌 20 min, 静置 20 min。取上清液稀释不同倍数进行各项指标的测定, 结果如图 5 和图 6 所示。

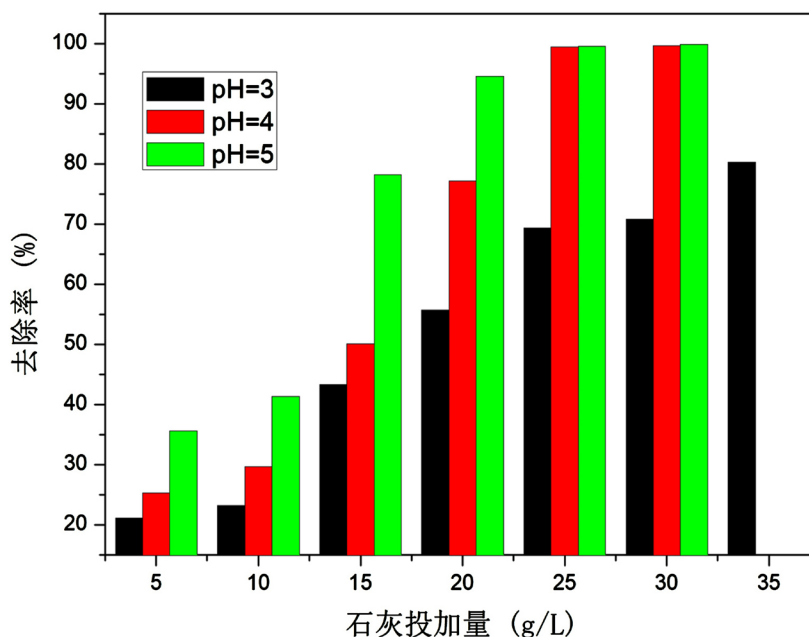


Figure 5. Effect of dosage on phosphorus removal  
图 5. 投加量对除磷效果的影响

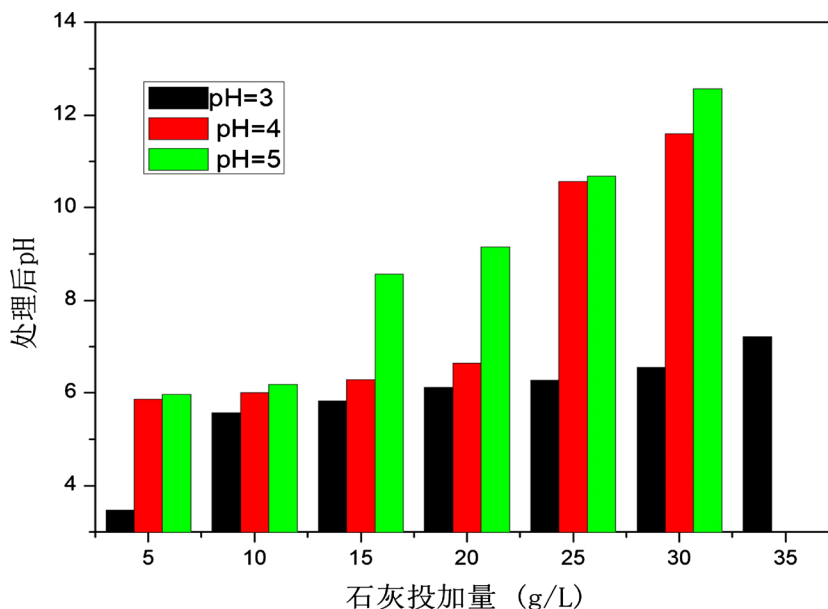


Figure 6. Effect of dosage on the pH of the effluent  
图 6. 投加量对出水 pH 的影响

由图 5 和图 6 可以看出, 对废水分别用氢氧化钠调至 pH 为 3、4、5, 投加不同量石灰, 当 pH = 3.0 时, 投加量为 35 g/L 时对磷的去除率最高可达 80.3%, 出水 pH 为 7.21, 满足生化处理要求。当 pH = 4.0 和 5.0 时, 投加量为 25 g/L 以上时, 磷的去除率稳定保持在 99% 以上, 但是此时处理后油脂废水的 pH 超过 11, 严重影响后续生化处理。由于当 pH = 3.0 时, 处理出水的 pH 始终保持在 9.0 以下, 而且调节 pH 所需的氢氧化钠价格较石灰贵很多, 综合考虑经济、效率问题, 故本实验拟对废水采取先调至 pH = 3.0 再投加 25~35 g/L 的石灰进行除磷。

### 3.3. 反应时间对除磷效果的影响

用摩尔浓度 16 mol/L 的氢氧化钠溶液调节废水 pH 为 3.0, 石灰投加量为 23 g/L、24 g/L、25 g/L 和 26 g/L, 分别置于磁力搅拌器上恒速搅拌 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 和 60 min, 静置 20 min。取样后稀释适当倍数测量各项指标, 结果如图 7 和图 8 所示。

由图 7 和图 8 可以看出, 随着反应时间的增加, 磷的去除率也在增加, 其中当投加量为 26 g/L、反应时间为 30 min 时, 磷的去除率达到 99.3%, 但是出水 pH 为 10.29, 影响生化过程。当投加量为 23 g/L、反应时间为 60 min 时, 废水 pH 为 8.79, 磷的去除率为 99.3%, 反应时间为 50 min 时, 磷的去除率为 99.1%。对于投加量为 24 g/L 和 25 g/L 的条件, 其最后出水 pH 值均有超过 9.0 的情况发生。由于后续采用的主体工艺为生物法, pH 为 9.0 以上的废水会对微生物造成毒害作用, 综上所述, 本实验采用化学法除磷预处理油脂废水的最佳反应条件为: 用 NaOH 调节废水 pH 为 3.0、石灰投加量为 23 g/L、反应时间为 50 min。

### 3.4. 优化条件并重复实验

一般情况下需在同一条件下进行 5~6 次的重复实验, 通过查看实验结果来分析实验方法的稳定性与重现性。

石灰法除磷的最佳反应条件为: 采用 16 mol/L 的氢氧化钠调节废水 pH 为 3.0, 石灰投加量为 23 g/L, 磁力搅拌器恒速搅拌 50 min, 静沉 20 min。为了验证实验的重现性进行了 5 次重复实验, 同时也考察在最佳反应条件下石灰法除磷对 COD 及电导率的去除效果, 实验结果见图 9 和图 10。

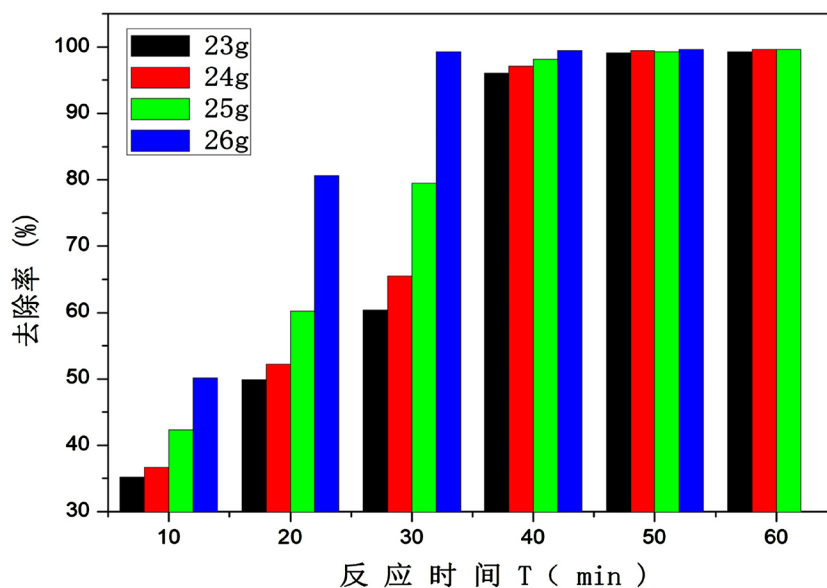


Figure 7. Effects of different reaction times and dosages on phosphorus removal rate  
图 7. 不同反应时间及不同投加量对磷去除率的影响

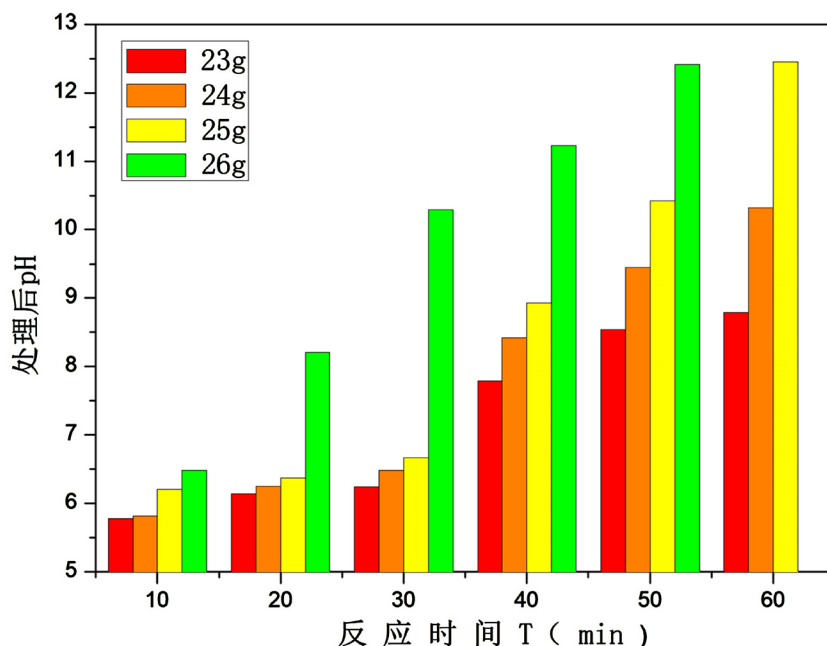


Figure 8. Effects of different reaction times and dosages on pH of treated wastewater  
图 8. 不同反应时间及不同投加量对处理后废水 pH 的影响

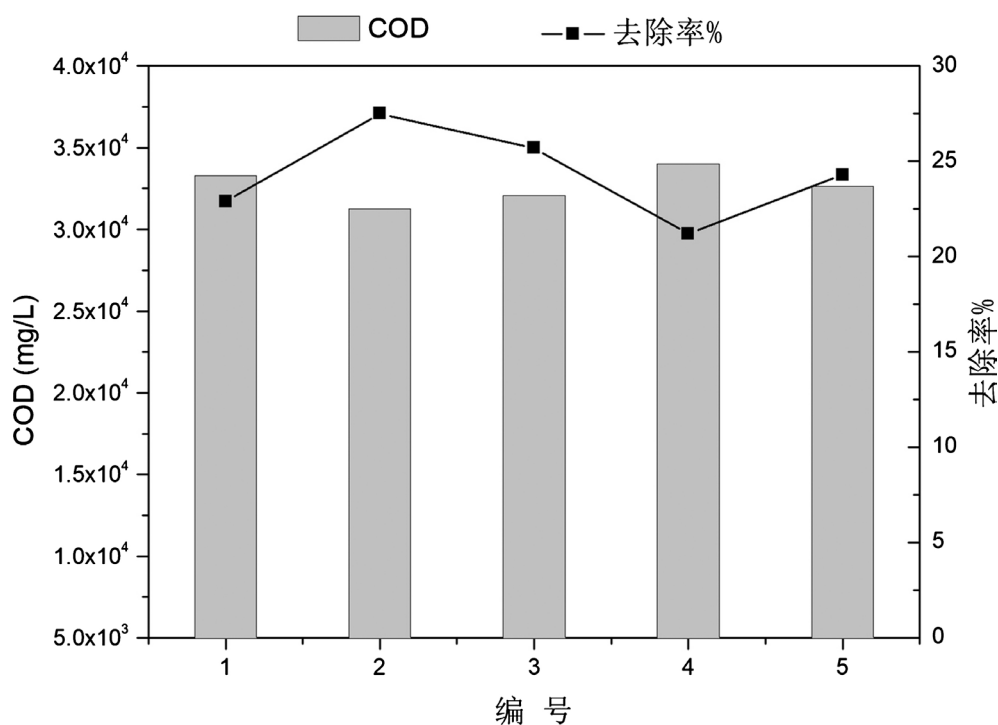


Figure 9. Removal rate of COD by repeated experiments  
图 9. 重复实验对 COD 的去除率

由图 9 和图 10 可知, 在最佳条件下的实验重现性好, 磷的去除率保持在 95.1% 以上, COD 的去除率在 21.2%~27.5% 之间, 处理后的 pH 最高为 8.57, 不影响后续生化过程, 而且电导率也由原来的 80.1 ms/cm 降至 47.1 ms/cm。加碱调节石灰法除磷效果好, 油脂废水中的磷酸盐可以得到很好的去除效果, 但是对



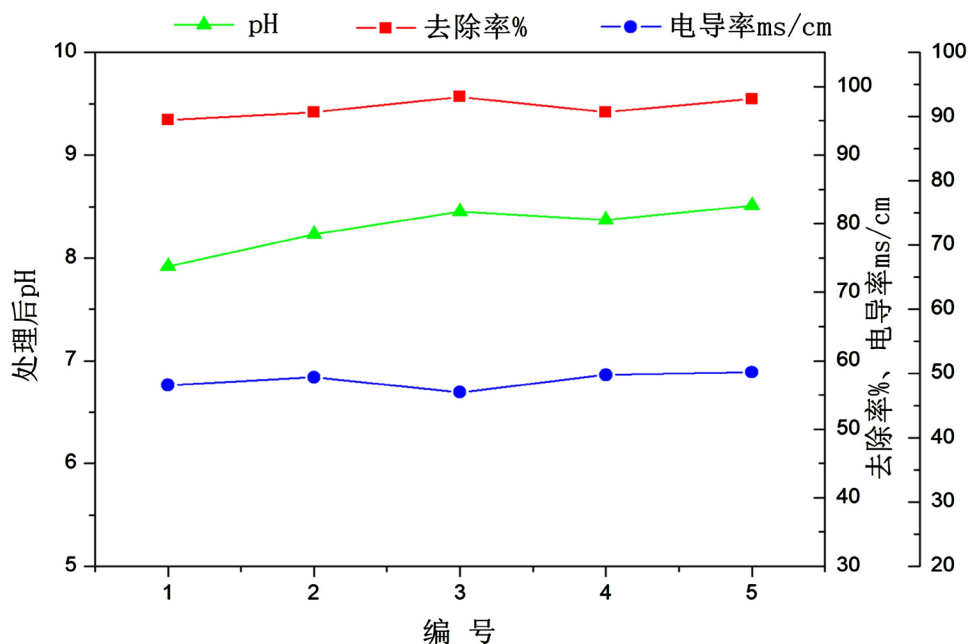


Figure 10. Changes in pH, TP, and conductivity in repeated experiments  
图 10. 重复实验中 pH、TP 以及电导率的变化情况

COD 的去除率偏低, 石灰法去除有机物主要是依靠反应过程中生成的磷酸钙盐沉淀及其他金属离子沉淀的吸附作用来实现的。

#### 4. 结论

1) 对石灰法预处理油脂废水进行实验研究, 调节废水 pH 为 3.0, 石灰投加量为 23 g/L 的条件下, 磁力搅拌器恒速搅拌 50 min, 静沉 20 min, TP 的去除率稳定保持在 95% 以上, 对 COD 的去除率在 21.2%~27.5% 之间, 电导率降至 50 ms/cm 左右, 出水 pH 稳定在 9.0 以下, 不影响后续生化处理。

2) 本实验过程中使用的废水均为油脂加工厂产生的实际废水, 实验室在设定条件下进行石灰法除磷的烧杯实验, 优化了石灰除磷的反应条件, 为实际工程应用提供了理论依据。

#### 参考文献

- [1] 张磊. 油脂工业废水处理工艺研究趋向分析[J]. 生物技术世界, 2012, 53(4): 20-22.
- [2] 刘玉兰, 汪学德. 油脂生产废水的产生与研究[J]. 中国油脂, 2013, 28(7): 32-35.
- [3] 刘妮妮, 昆元. 油脂废水的处理技术[J]. 中国油脂, 2003, 28(5): 80-82.
- [4] 郭国立, 谢红. 植物油脂工业废水处理工艺研究[J]. 环保论坛, 2009(9): 380-382.
- [5] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社.
- [6] Moutin, T., Gal, J.Y., El Halouani, H., *et al.* (1992) Decrease of Phosphate Concentration in a High Rate Bond by Precipitation of Calcium Phosphate: Theoretical and Experimental Results. *Water Research*, **26**, 1445-1450. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90063-A](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90063-A)
- [7] 刘精今, 陈竹新. 植物油脂废水预处理技术[J]. 中国油脂, 2001, 26(3): 9-10.
- [8] 宋海云. 植物油脂生产废水处理工程设计与运行[J]. 广东化工. 2015, 42(31): 137-139.
- [9] 李长江, 郭一令, 等. 高浓度含磷废水治理工艺研究[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(5): 61-63.
- [10] 姚晓然. 超高含磷制药废水预处理工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [11] 林冲, 李娜, 等. 复合钙盐法回收高浓度含磷制药废水中的磷[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2346-2350.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2332-8010，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)