

文章编号:1673-1689(2009)05-0660-05

混凝-厌氧-好氧组合工艺处理聚合物生产废水

唐晓亮¹, 王同成¹, 阮文权^{*2}, 严群²

(1. 北京建工金源环保发展有限公司江苏分公司, 江苏 无锡 214001; 2. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 用混凝-厌氧-好氧工艺分别对醋酸乙烯废水和乳液废水进行了处理试验研究。结果表明: 醋酸乙烯废水的混凝处理效果不理想, COD 去除率最高仅为 11.59%; 但厌氧处理效果较好, COD 去除率可达 93.44%; 乳液废水投加 PAC 与 FeCl_3 的混凝效果较好, 在 pH 为 8.09, 投加 PAC 的条件下, COD 去除率可达到 93.56%; 固体 FeCl_3 投加量为 7.5 g/L 时, COD 去除率可达到 97% 左右; 乳液废水混凝沉淀后的上清液无论单独处理还是与醋酸乙烯废水合并处理, 最终出水均可达到处理标准。

关键词: 聚合物废水; 混凝; 厌氧-好氧处理

中图分类号: X 506

文献标识码: A

Study on the Treatment of Polymer Wastewater by Coagulation, Anaerobic and Aerobic Process

TANG Xiao-liang¹, WANG Tong-cheng¹, RUAN Wen-quan^{*2}, YAN Qun²

(1. Ltd. Jiangsu Branch, Beijing BCEG Golden Sources Environment Protection Development Co., Wuxi 214001, China; 2. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The treatment of vinyl acetate and latex wastewater using coagulation, anaerobic and aerobic treatment was studied in this manuscript. The results showed that the coagulation of vinyl acetate wastewater was not effective and the highest COD removal rate was only 11.59%. But the anaerobic treatment exhibited a high COD removal rate (93.44%). The effect of coagulation was well by adding PAC or FeCl_3 to latex wastewater, COD removal rate could be reached at 93.56% at pH 8.09, by adding PAC. Furthermore, COD removal can be up to 97% with 7.5 g/L FeCl_3 presented. The supernatant of latex wastewater after coagulation and sedimentation to treat with individual or mixed with vinyl acetate wastewater, the final effluent standards both can be achieved.

Key words: polymer wastewater, coagulation, anaerobic and aerobic treatment

收稿日期: 2008-11-05

基金项目: 江苏省高技术研究(工业部分)项目(BG2006044); 江苏省太湖治理科技专项(BS2007099); 江苏省科技支撑(社会发展)项目(BE2008607)。

作者简介: 唐晓亮(1971-), 男, 江苏无锡人, 工程师, 主要从事环境工程与保护的研究。

Email: tangguo2782@163.com。

* 通讯作者: 阮文权(1966-), 男, 上海人, 工学博士, 教授, 博士生导师。主要从事环境生物技术研究。

Email: wqruan@jiangnan.edu.cn

聚合物废水有机污染物含量高,成分复杂,主要含醋酸乙烯酯^[1]等难降解物质,水质变化较大,属于成分复杂、高浓度、难降解的工业废水之一。国内外对聚合物废水的处理进行了大量的研究工作,生物法、混凝法等很多方法已得到应用。但单独处理方法很难使废水达到排放标准,混凝仅作为前处理,部分降低 COD(化学需氧量);单纯的好氧处理水力停留时间长,COD 去除率(环保领域约定俗成,去除率意指废水处理 COD 降幅与处理前 COD 指标的比率)低,剩余污泥量高。根据聚合物废水的水质特点,笔者对混凝-厌氧-好氧这一组合工艺处理^[2]聚合物废水进行了试验。混凝段部分降低 COD,厌氧段发生水解、酸化,大分子变成小分子酸,从而改善废水的可生化性,再经过好氧处理,可以很好地解决聚合物废水问题。

1 材料与方法

1.1 废水来源与水质特征

聚合物生产废水来自南京某聚合物公司。主要有以下两种:乳液废水、醋酸乙烯废水。两者的 COD 均较高,只是废水中所含污染物质不尽相同。因此一般处理工艺的主体设计原则为先分开预处理,再合并生化处理。废水水质见表 1。

表 1 废水水质
Tab. 1 Quality of wastewater

废水种类	COD/ (mg/L)	BOD ¹⁾ / (mg/L)	pH	TSS ²⁾ / (mg/L)
乳液废水	18 000	100	4~9	10 000
醋酸乙烯 废水	17 000	8 000	6~9	200

注:1)BOD 指生物需氧量;2)TSS 指悬浮固体物总量。

1.2 试验装置与试剂

实验装置:小型 UASB 反应器,有效容积 5 L;好氧反应装置,有效容积 5 L。

试剂:质量分数 5% PAC(聚合氯化铝),质量分数 10% PFS(聚合硫酸铁),质量分数 10% FeCl₃·6H₂O,质量分数 1% PAM(聚丙烯酰胺),体积分数 18% HCl,体积分数 10% NaOH。

1.3 测定方法

实验测量水质的方法见表 2。

1.4 试验方法

先对废水进行混凝预处理,然后进行厌氧-好氧处理。

表 2 测定项目及分析方法
Tab. 2 Items and its analytical method

序号	检测项目	检测方法 ^[3]
1	COD	重铬酸钾法
2	pH	玻璃电极法
3	TDS ¹⁾	重量法

注:1)TDS 指总溶解固体量。

2 结果与讨论

2.1 混凝

混凝是废水处理中最基本、也是极为重要的处理过程,根据废水具有较高的胶体稳定性且排放不均的特点,需对该废水进行预处理或均质化,以免给后续的生化处理带来较大的冲击。在实际应用中,混凝效果受 pH 的影响较大^[4-5],因此在不同酸碱度下对不同混凝剂及投加量的混凝效果进行了实验研究。

2.1.1 醋酸乙烯废水混凝试验 在不同酸碱度下,分别投加质量分数 5% PAC、10% PFS 及 1% PAM 于醋酸乙烯废水中进行混凝试验。分别取 4 组 200 mL 的醋酸乙烯废水,一组做对照,其余 3 组分别用体积分数 18% HCl、10% NaOH 调节 pH 为酸性(pH 3.08)、中性(pH 7.02)、碱性(pH 9.50),并投加足量的质量分数 5% PAC 及 1% PAM,搅拌,静置,取上清液,测定其分析指标。不同酸碱度对醋酸乙烯废水混凝效果的影响见表 3。不同酸碱度下向醋酸乙烯废水中投加 PFS 及 PAM 的实验步骤同上,其影响见表 3。

表 3 不同酸碱度和混凝剂对醋酸乙烯废水混凝效果的影响

Tab. 3 Effect of different pH and coagulants to the coagulation of vinyl acetate wastewater

pH	投加 PAC 及 PAM		投加 PFS 及 PAM	
	COD/ (mg/L)	去除率/ %	COD/ (mg/L)	去除率/ %
对照	12 467	/	12 467	/
酸性(3.08)	12 032	3.49	11 967	4.01
中性(7.02)	11 979	3.92	12 189	2.22
碱性(9.50)	11 022	11.59	12 165	2.42

不同 pH 条件、不同混凝剂对醋酸乙烯废水的混凝效果不明显,其 COD 去除率最大仅为 11.59%。

2.1.2 乳液废水混凝试验

1) 不同酸碱度下投加 PAC、PFS 及 PAM 对乳液废水混凝效果的影响

分别取 6 组 200 mL 的乳液废水,一组做对照,其余 5 组分别用体积分数 18% HCl、10% NaOH 调节 pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 左右,并投加足量的质量分数 5% PAC 及 1% PAM,搅拌,静置,取上清液,测定其分析指标。不同酸碱度对乳液废水混凝效果的影响见表 4。

不同酸碱度下向乳液废水中投加 PFS 及 PAM 的试验步骤同上,其影响见表 4。

表 4 不同酸碱度和混凝剂对乳液废水混凝效果的影响
Tab.4 Effect of different pH and coagulants to the coagulation of latex wastewater

pH	投加 PAC 及 PAM		投加 PFS 及 PAM	
	COD/(mg/L)	去除率/%	COD/(mg/L)	去除率/%
对照	18 277	/	18 277	/
4.98	3 275.1	82.08	13 236	27.58
6.02	2 574.1	85.92	9 842.4	46.15
7.12	1 265.2	93.08	7 265.0	60.25
8.09	1 176.4	93.56	4 302.4	76.46
9.23	2 789.0	84.74	5 093.7	72.13

2) 不同酸碱度下投加 FeCl₃对乳液废水混凝效果的影响

据实际工程经验,FeCl₃对乳液废水有较好的混凝效果。分别取 4 组 400 mL 的乳液废水,一组做对照,其余 3 组分别用体积分数 18% HCl、10% NaOH 调节 pH 为酸性(pH 3.50)、中性(pH 7.02)、碱性(pH 9.50),并搅拌投加 30 mL 质量分数 10%的 FeCl₃溶液,然后统一调整 pH 至碱性条件(8.0),搅拌,静置,取上清液,测定其分析指标,结果见表 5。

表 5 不同酸碱度下投加 FeCl₃对乳液废水混凝效果的影响
Tab.5 Effect of FeCl₃ to the latex wastewater coagulation in different pH

pH	COD/(mg/L)	去除率/%
对照	24 240	/
酸性(3.50)	678.19	97.20
中性(7.02)	709.24	97.07
碱性(9.50)	848.32	96.50

3) PAC、PFS 及 PAM 投加量对乳液废水混凝

效果的影响

取 600 mL 乳液水样,调节 pH 至 8.0 左右,分别投加 0、10、20、35、45、50 mL 的质量分数 5% PAC 溶液及 1% PAM 溶液,搅拌,静置,取上清液,测定其分析指标。不同 PAC 及 PAM 投加量对乳液废水混凝效果的影响见表 6。

不同 PFS 及 PAM 投加量对乳液废水混凝效果的影响的试验步骤同上,其影响见表 6。

表 6 不同混凝剂投加量对乳液废水混凝效果的影响
Tab.6 Effect of different coagulants dosage to the coagulation of latex wastewater

投加量/ mL	投加 PAC 及 PAM		投加 PFS 及 PAM	
	COD/(mg/L)	去除率/%	COD/(mg/L)	去除率/%
0	18 277	/	18 277	/
10	12 908	29.37	12 399	32.16
20	7 736.0	57.67	6 541.3	64.21
35	2 823.0	84.55	5 082.8	72.19
45	1 209.5	93.38	2 690.3	85.28
50	1 168.1	93.61	1 953.8	89.31

4) FeCl₃投加量对乳液废水混凝效果的影响

分别取 6 组 200 mL 的乳液废水,一组做对照,其余 5 组分别用体积分数 18% HCl 调节 pH 为酸性(pH 3.50);分别投加 5、10、15、20、25 mL 质量分数 10%的 FeCl₃溶液,然后用体积分数 10%NaOH 统一调整 pH 至碱性条件(pH 8.0),搅拌,静置,取上清液,测定分析指标。不同 FeCl₃投加量对乳液废水混凝效果的影响见表 7。

表 7 不同 FeCl₃投加量对乳液废水混凝效果的影响
Tab.7 Effect of different FeCl₃ dosage to the coagulation of latex wastewater

投加量/mL	COD/(mg/L)	去除率/%
对照	22 163	/
5	3 096.1	86.03
10	1 283	94.21
15	786.42	96.45
20	706.13	96.81
25	525.81	97.63

5) 混凝效果及经济核算

分别投加固体 PAC 与 FeCl₃,混凝效果相同时的投加量及费用见表 8(固体 PAC 单价以 2 150 元/吨计;固体 FeCl₃单价以 4 900 元/吨计)。

表 8 固体混凝剂投加量及费用比较

Tab. 8 Comparison of different coagulants dosage and its cost

核算指标	各混凝后 COD 达标成本					
	3 000 mg/L		2 000 mg/L		1 000 mg/L	
	PAC	FeCl ₃	PAC	FeCl ₃	PAC	FeCl ₃
投加量/ (g/L)	2.917	2.500	3.333	4.000	4.167	6.000
费用/ (元/吨)	6.27	12.25	7.16	19.60	8.95	29.40

无论投加 PAC 或 PFS,乳液废水在偏碱性条件下的混凝效果最好,且随着混凝剂投加量的增加,混凝效果越好,投加 PAC 的混凝效果优于投加 PFS 的混凝效果。固体 PAC 的最佳投加量为3.75 g/L,固体 PFS 的最佳投加量为 7.5 g/L。从加药成本考虑,采用 PAC 更为经济,且混凝效果好。

从试验结果可知,投加 FeCl₃ 的混凝效果最好,COD 去除率可达到 97%左右,固体 FeCl₃ 的较合适投加量为 7.5 g/L。但从加药成本考虑,投加 FeCl₃ 不够经济。本次试验在适当 pH 值下以投加 PAC +PAM 组合作为物化预处理工艺。

2.2 乳液废水混凝+厌氧+好氧处理

乳液废水经过混凝沉淀,可去除绝大部分的污染物,但仍需对混凝沉淀后的上清液进行处理,实

验过程中先将乳液废水进行混凝沉淀,上清液经调整 pH 及加入一定量的氯化铵、磷酸二氢钾(保证配水中的 COD : N 质量浓度 : P 质量浓度 = 200 : 5 : 1)^[6]后进入厌氧反应器,厌氧出水进入好氧反应装置。

厌氧反应器采用小型 UASB 反应器,其有效容积为 5 L,处理水力停留时间为 24 h,接种污泥为厌氧颗粒污泥;厌氧出水进入好氧反应装置,其有效容积为 5 L,接种污泥为活性污泥。污泥接种前经过一定时间的驯化,使反应器尽快启动^[7]。

乳液废水经混凝沉淀、厌氧反应、好氧反应处理后,其去污效果见表 9。可知,单独处理乳液废水,经混凝、厌氧、好氧处理后,COD 基本可达到 1 000 mg/L 的处理标准;但当原乳液浓度过高时,有可能会超标,建议乳液混凝沉淀后的上清液与聚合物生产厂区内生活污水合并处理,增加废水的可生化性。

2.3 醋酸乙烯废水厌氧处理

资料显示,醋酸乙烯废水的可生化性较好。试验过程中,将醋酸乙烯废水调整 pH、投加营养物后直接进入厌氧反应器,并逐步提高其进水浓度,其厌氧处理效果见表 10。

表 9 乳液废水混凝-厌氧-好氧组合工艺处理效果

Tab. 9 Effect of latex wastewater treatment by coagulation, anaerobic and aerobic process

时间/d	原乳	混凝后		厌氧出水		好氧出水	
	COD/(mg/L)	COD/(mg/L)	去除率/%	COD/(mg/L)	去除率/%	COD/(mg/L)	去除率/%
1	18 277	1 692.4	90.74	693.34	59.03	503.71	27.35
2	18 277	1 692.4	90.74	943.34	44.26	654.11	30.66
3	18 277	1 802.1	90.14	879.07	51.22	657.37	25.22
4	24 865	2 124.8	91.45	789.33	62.85	639.99	18.92
5	24 865	2 200.0	91.15	1 104.0	49.82	937.63	15.07
6	24 865	1 240.0	95.01	985.48	20.52	785.43	20.30
7	24 865	1 432.8	94.24	993.61	30.65	809.79	18.50
8	24 865	2 227.9	91.04	1 730.1	22.34	1 368.7	20.89
9	24 240	2 304.1	90.49	1 563.6	32.14	1 198.9	23.32
10	24 240	2 078.9	91.42	1 389.8	33.15	1 125.3	19.03
11	24 240	2 130.0	91.21	1 372.4	35.57	1 079.8	21.32
12	24 240	2 234.8	90.78	1 333.5	40.33	1 066.7	20.01

表 10 醋酸乙烯废水厌氧处理效果

Tab. 10 Effect of vinyl acetate wastewater by anaerobic treatment

时间/d	厌氧进水 COD/(mg/L)	厌氧出水 COD/(mg/L)	去除 率/%	时间/d	厌氧进水 COD/(mg/L)	厌氧出水 COD/(mg/L)	去除 率/%
1	4 020	924.60	77.00	5	10 350	681.03	93.42
2	5 440	773.33	85.78	6	10 350	702.12	93.22
3	7 200	536.00	92.56	7	12 092	918.12	92.41
4	8 400	573.23	93.18	8	12 092	793.56	93.44

从表10可知,醋酸乙烯的可生化性较好。经厌氧处理,其COD去除率可稳定在93.00%。

2.4 乳液废水与醋酸乙烯废水合并厌氧处理

考察混凝沉淀后乳液废水的上清液与醋酸乙烯废水的合并处理。将混凝沉淀后乳液废水的上清液与醋酸乙烯废水依次按1:5,1:3.5,1:2.5的体积比例混合进水,其厌氧处理效果见表11。

表11 乳液废水上清液与醋酸乙烯废水合并厌氧处理效果
Tab.11 Effect of latex and vinyl acetate wastewater by anaerobic treatment

时间/d	厌氧进水 COD/(mg/L)	厌氧出水 COD/(mg/L)	去除率/ %
1	10 410	922.03	88.21
2	10 410	893.32	91.42
3	98 04.3	947.23	90.34
4	9 814.5	902.18	90.81
5	9 814.5	923.12	90.59
6	9 189.6	956.02	89.60
7	9 208.1	1067.0	88.41
8	9 208.1	963.56	89.54

从表11可知,乳液废水混凝沉淀后的上清液与醋酸乙烯废水合并处理,亦可取得较好的厌氧处

理效果。

3 结 论

1)对醋酸乙烯废水进行混凝处理,其COD去除率最大仅为11.59%,混凝效果不理想。

2)对乳液废水进行混凝处理,在不同的pH、混凝剂的条件下,COD降解效果有所不同。在pH为8.09,投加质量分数5%PAC及少量PAM的条件下,COD去除率可达到93.56%;固体PAC投加量为3.75 g/L时,COD降解效果最理想且经济合理;固体FeCl₃投加量为7.5 g/L时,COD去除率可达到97%左右,但运营费用比较高。

3)乳液废水经混凝沉淀后的上清液,进行厌氧及好氧处理,其厌氧处理效果可稳定在35%左右,好氧处理效果可稳定在20%左右,最终出水可达到处理标准。

4)醋酸乙烯废水其可生化性较好,经厌氧处理后,其COD去除率可达到93.44%。

5)乳液废水经混凝沉淀后的上清液与醋酸乙烯废水混合进行厌氧处理,相比醋酸乙烯废水单独厌氧处理,其COD去除效果差别不大,最终出水可达到处理标准。

参考文献(References):

- [1] 杨开吉,苏文强,陈京环,等. 醋酸乙烯酯共聚物乳液在造纸中的应用[J]. 上海造纸, 2007, 38(2): 52—55.
YANG Kai-ji, SU Wen-qiang, CHEN Jing-huan. Application in papermaking of vinyl acetate copolymer emulsion[J]. Shanghai Paper Making, 2007, 38(2): 52—55. (in Chinese)
- [2] 聂艳秋,唐正斌. 酸化-UBF-混凝法处理制浆造纸废水[J]. 中国给水排水, 2002 (6): 31—33.
NIE Yan-qi, TANG Zheng-bin. Acidification-UBF-Coagulation method for treatment of pulpwastewater from paper-making mill[J]. China Water & Wastewater, 2002 (6): 31—33. (in Chinese)
- [3] 国家环保局. 水和废水检测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 321—322.
- [4] Licsko I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(4): 103—108.
- [5] Baltar C A M. Flocculation of colloidal silica with polyacrylamide and the effect of dodecylamine and aluminium chloride pre-conditioning[J]. Minerals Engineering, 1998, 11(5): 463—467.
- [6] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [7] 肖利平,邓志毅. USSB反应器预处理聚酯生产废水[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006(6): 140—143.
XIAO Li-ping, DENG Zhi-yi. Pretreatment of polyester manufacturing wastewater with a USSB reactor[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006(6): 140—143. (in Chinese)

(责任编辑:秦和平)