

紫胶深加工废水处理工艺研究

常笑丽¹,何士龙¹,刘浩¹,王恒康²,张勇²

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院,江苏 徐州 221116; 2. 山西省生态环境研究中心,太原 030002)

摘 要:对初沉+Fenton+絮凝沉淀+水解酸化+SBR 的组合工艺处理紫胶树脂深加工废水影响因素进行了考察,对运行参数进行优化. H₂O₂ 投加量 1 000 mg/L, PAC 投加量 300 mg/L, 阴离子 PAM 投加量 6 mg/L, 水解酸化停留时间 48 h, 好氧停留时间 6 d 时, 出水 COD 112 mg/L, 去除率为 96%. 废水中含有一些不能被水解酸化菌和羟基自由基氧化的物质, 更高效有针对性的氧化技术有待研究.

关键词:紫胶树脂; 絮凝沉淀; 生化反应; Fenton

中图分类号:X783.2

文献标志码:A

紫胶树脂^[1]深加工废水(简称废水)含高浓度的树脂类有机物,成分复杂,COD 高^[2]. 该废水的传统处理方法包括溶剂萃取法、吸附法、化学氧化法、高级氧化法和生物氧化法等^[3]. 由于树脂类废水中含有毒性化学物质,如果直接采用生物处理工艺将对微生物产生抑制^[4]. 采用混凝氧化技术将高分子复杂有机物降解为低分子的简单物质,达到降低废水毒性和改善其可生化性的目的,大大提高了出水的可生化性,高级氧化技术和高效生化处理技术结合能有效去除污水中溶解性有机物,降低 BOD₅,为有机污染物的彻底降解提供良好的条件,其操作管理简单,运行费用较低^[5].

1 水质分析

1.1 实验水质

实验用水来自某紫胶树脂深加工厂家的污水排放口,水质特征如表 1 所示.

表 1 实验用紫胶生产废水水质

名称	C _{COD_{Cr}} /(mg/L)	C _{SS} /(mg/L)	C _{BOD₅} /(mg/L)	C _{硫酸盐} /(mg/L)	C _{氯离子} /(mg/L)	C _{含盐量} /(mg/L)	pH
原水	4800~54 000	150~300	1300~15 000	3 389	3658	5000~10 000	3.5~4.5

从表 1 中可以看出,废水中 COD_{Cr}、BOD₅、硫酸盐、氯离子、含盐量均很高,pH 值偏低,需要在生物处理之前对废水中的酸性物质进行中和. 废水中的硫酸盐和氯离子也会对生物有所影响^[6-7].

1.2 实验方案

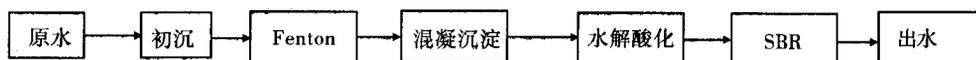


图1 工艺流程图

1.3 实验方法

收稿日期:2014-09-12;修回日期:2015-03-11.

基金项目:环境水质学国家重点实验室专项经费(11K09ESPCR);中国矿业大学青年科技基金(2014QNA31).

作者简介:常笑丽(1990-),女,江苏新沂人,中国矿业大学硕士研究生,研究方向为水污染控制,E-mail: xiaoli.2008love@163.com.

通信作者:何士龙(1977-),男,河北石家庄人,中国矿业大学副教授,博士,研究方向:水污染控制,E-mail: hslongrcees@163.com.

从云南某紫胶厂污水储蓄池中取 50 L 废水,废水在桶中会有沉淀效应.经过沉淀废水 COD 由 5300 mg/L 降到 4900 mg/L 左右.由于原水 pH 值为 3.5~4.5,用 H_2SO_4 微调至 pH=3 后先进行 Fenton 高级氧化,出水用 NaOH 调节 pH 后再进行混凝沉淀和生化处理.混凝试验具体操作为加混凝剂在六联搅拌器上快速搅拌 1 min,慢速搅拌 10 min,沉淀 30 min. Fenton 实验和混凝沉淀均是在 1000 mL 的烧杯中完成的,生化试验在 5 L 的反应器内进行.研究中各水质指标测定均为静沉后取上清液检测^[8].试验期间温度 20~30 ℃.

试验中所用硫酸亚铁、过氧化氢、硫酸、氢氧化钠等试剂与材料均为分析纯.

2 实验结果分析与讨论

2.1 Fenton 实验

根据国内外相关文献,Fenton 氧化法对难生物降解的废水具有较好地处理效果,Fenton 的主要作用就是将微生物不能降解的物质通过羟基自由基分解或转化为易生化处理的小分子有机物,因此本实验选用 Fenton 氧化作为废水的预处理方法.取 4 L 经初沉后的废水用稀 H_2SO_4 调节 pH=3,平均分到 8 组 1 L 的烧杯中,每个烧杯 500 mL,加 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 30% 的 H_2O_2 (按摩尔比 1:8 投加)搅拌 2 h,反应结束后加 NaOH 调到 pH=7 左右,絮凝沉降 0.5 h 去除溶液中的铁离子,取上清液进行测试分析.考察 H_2O_2 投加量对出水 COD 和废水可生化性的影响,结果如图 2 所示. H_2O_2 投加量从 0 mg/L 增加到 1000 mg/L 时,COD 从 4853 mg/L 降到 2670 mg/L,去除率为 45.1% 左右.BOD/COD 值由 0.27 增加到 0.45,再继续增加 H_2O_2 的投加量,出水 COD 和 B/C 变化幅度很小,所以 H_2O_2 投加量为 1000 mg/L 比较合适.

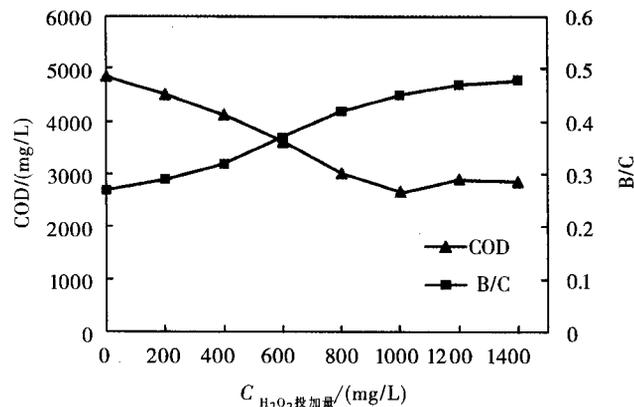


图2 出水COD和B/C随 H_2O_2 投加量变化曲线

2.2 絮凝沉淀实验

2.2.1 聚合氯化铝(PAC)+聚丙烯酰胺(PAM)

取 6 L Fenton 处理后的废水,平均分到 6 个 1 L 的烧杯中,设置六联搅拌器的运行程序,快速搅拌 1 min,慢速搅拌 10 min,沉淀 30 min.第一批试验单独投加 PAC,确定最佳效果时 PAC 的投加量,第二批试验在 PAC 最佳投加量的基础上投加 PAM,观察实验效果.从图 3 中可以看出 PAC 为 300 mg/L 左右是比较经济高效的,同时阴离子 PAM 的效果要比非离子 PAM 的效果好.当 PAC 投加量 300 mg/L,阴离子 PAM 投加量 6 mg/L 时,COD 可以从 2670 mg/L 降到 2136 mg/L,去除率为 20% 左右.

2.2.2 氯化钙($CaCl_2$)

取废水用 NaOH 溶液调节 pH=11,投加不同浓度的 $CaCl_2$ 溶液,观察混凝效果,如图 4a 所示, $CaCl_2$ 浓度从 500 mg/L 到 1000 mg/L,COD 去除率一直在 0.8% 左右,混凝效果不好.

2.2.3 AB 剂

从网上购买 A 剂和 B 剂各 1 瓶,A 剂成分为高分子表面活性剂等,外观为白色半透明液体,B 剂主要由高分子阳离子聚合物,表面活性剂等组成,外观为无色淡黄色黏稠液体.取废水水样,调节 pH 为 7~8,按照

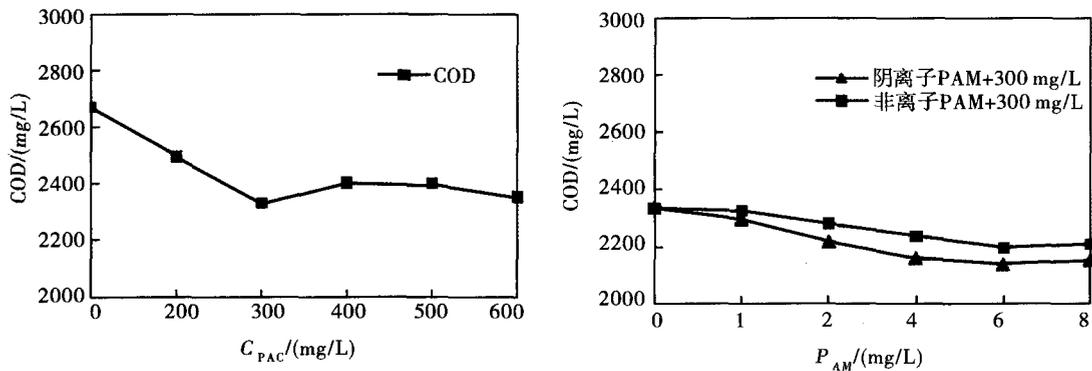
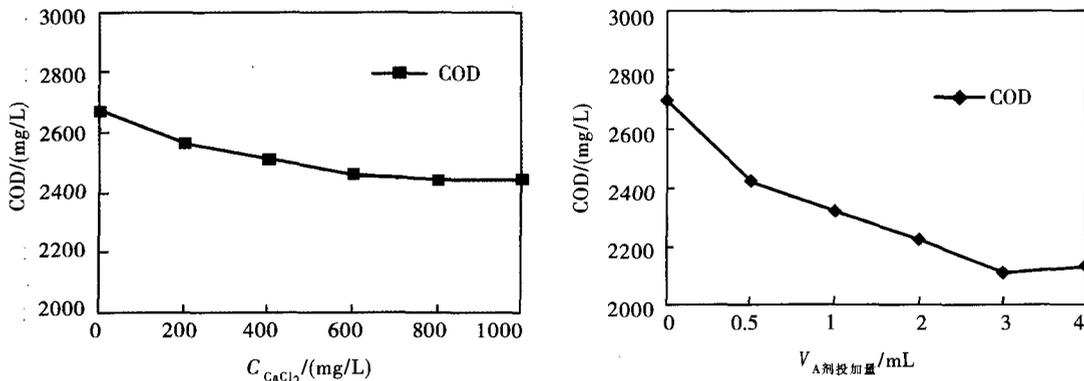


图3 PAC+PAM絮凝实验曲线

说明书上 A 剂 : B 剂 = 5 : 1 的比例,并参照以上步骤进行混凝试验,结果如图 4b 所示,可以看出,在 A 剂投加量为 3 mL,B 剂投加量为 0.6 mL 时,混凝效果最好,此时 COD 为 2112 mg/L,去除率 21.6%。

从以上 3 种混凝剂的效果来看,PAC+PAM 和 AB 剂的效果都很好,但是从经济方面考虑,选择 PAC+PAM 更有利于降低操作费用。

图4 CaCl₂和AB剂絮凝实验曲线

2.3 生化实验

试验所用污泥取自中国矿业大学污水处理站的厌氧池和好氧池,污泥浓度在 3000 mg/L 左右,用经混凝处理后的废水驯化活性污泥,以 24 h 为一个周期,采用保持进水负荷不变的方法,逐步提高废水比例,依次投加(2 g/L、1.5 g/L、1 g/L、0.5 g/L、0 g/L)NaAc,对应投加的废水量为(0 mL、625 mL、1250 mL、1875 mL、2500 mL),NH₄Cl、KH₂PO₄ 投加量与 COD 浓度比例为(100 : 5 : 1)。

微生物驯化结束后对混凝沉淀出水进行水解酸化,通过水解酸化菌将废水中的大分子分解成可生化小分子物质。在水解酸化之前,废水 B/C 在 0.45 左右;停留时间 48 h 时,废水 B/C 提高到 0.59;继续延长停留时间,废水 B/C 提高有限。如图 5a,表明水解酸化停留时间 48 h 比较合适。

水解酸化后开始延时曝气,好氧污泥浓度控制在 3000 mg/L 左右,考察停留时间对出水 COD 的影响,结果如图 5b 所示。停留时间为 6 d 时,进水 COD 从 1640 mg/L 降到 705 mg/L,去除率 60% 左右。停留时间为 8 d、10 d 时,去除率增加幅度比较小,为了缩小反应器容积,选择停留时间 6 d 比较合适。生化出水进行 SBR 实验,活性污泥来源与上述相同,采用生化出水驯化。曝气时间为 6 h,沉淀时间 1 h,经 SBR 反应后,取上清液测得 COD 为 112 mg/L。

3 结 论

通过初沉+Fenton+絮凝沉淀+水解酸化+SBR 的组合工艺对紫胶生产废水进行研究,研究发现废水中含有一些难降解物质^[9-10],这些物质不能被水解酸化菌水解,也不能被羟基自由基氧化。应该针对紫胶废水中的关键基团,筛选更有效的氧化剂。

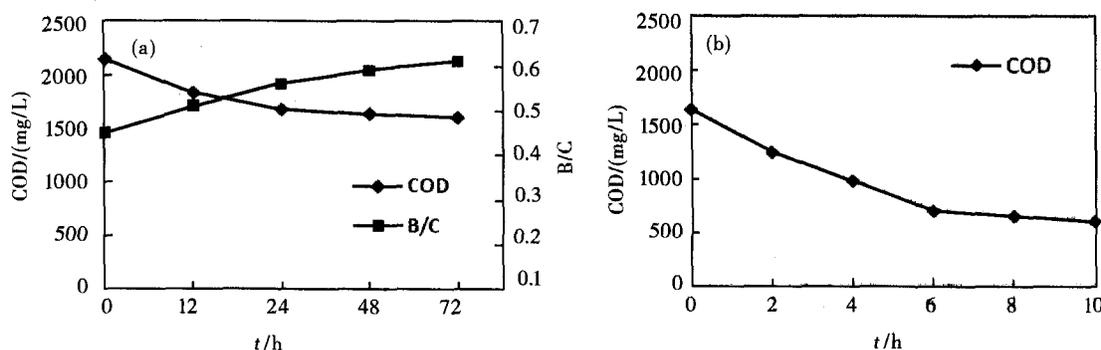


图5 a B/C随水解酸化停留时间变化曲线,b COD随好氧停留时间变化

H_2O_2 投加量 1000 mg/L ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 30% 的 H_2O_2 按摩尔比 1:8 投加), PAC 投加量 300 mg/L, 阴离子 PAM 投加量 6 mg/L, 水解酸化停留时间 48 h, 好氧停留时间 6 d, SBR 反应时间 6 h 时, 出水 COD 112 mg/L, 去除率为 96%。处理后出水可以达到《污水综合排放标准》GB8978-1996 的二级排放标准, 更有针对性基团的氧化技术有待研究。

参 考 文 献

- [1] Wang X, Li J, Fan Y, et al. Present research on the composition and application of lac[J]. For Stud China, 2006, 8(1): 69-73.
- [2] 赖波, 周岳溪, 杨平, 等. 不同高级氧化法对 ABS 树脂生产废水的降解特性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2012, 46(3): 476-481.
- [3] 赖波, 周岳溪, 秦红科, 等. 絮凝沉降法处理 ABS 丁二烯聚合工段清胶废水[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(2): 243-248.
- [4] 李向富. ABS 装置生产废水可生化性研究[J]. 化工环保, 2004(S1): 53-55.
- [5] 朱丽华, 金爱民. 微电解-催化氧化-生化法处理酚醛树脂生产废水[J]. 化工环保, 2004, 24(增刊): 243-244.
- [6] FANG Guodong, Dionysios D. Dionysiou, WANG yu, et al. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: effects of chloride ion and reaction kinetics[J]. Journal Hazardous Materials, 2012, 227(43): 394-401.
- [7] Kazunari Ota. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (acs)-influence of surface chemistry of acs and coexisting chloride and sulfate ions[J]. Appl Surf Sci, 2013, 276: 838-842.
- [8] 许晓毅, 李泊娇, 胡丹, 等. 微电解联合 Fenton 氧化-混凝沉淀法预处理医药中间体废水的小试研究[J]. 水处理技术, 2012(10): 62-64.
- [9] 廖亚龙, 彭金辉, 刘中华. 国内外紫胶深加工技术现状及趋势[J]. 林业科学, 2007, 43(7): 93-100.
- [10] Dipnarayan Saha, Sanjeev Kumar Ranjan, Chandana Basu Mallick, et al. Genetic diversity in lac resin-secreting insects belonging to kerria spp., as revealed through issr markers[J]. Biochem Syst Ecol, 2011, 39(2): 112-120.

Study on Treatment Technology of Lac Resin Processing Wastewater

CHANG Xiaoli¹, HE Shilong¹, LIU Hao¹, WANG Hengkang², ZHANG Yong²

(1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences in Shanxi, Taiyuan 030002, China)

Abstract: The influence factors of the lac resin processing wastewater treatment by combined process of primary sedimentation + flocculation + biochemical reactions + Fenton + SBR were investigated in this paper, and the operating parameters were optimized. Under the conditions of the dosage of PAC 300 mg/L, anionic PAM 6 mg/L, hydrolytic acidification residence time 40 h, aerobic residence time 6 d, the dosage of H_2O_2 1000 mg/L, the effluent COD 112 mg/L, the removal rate is 96%. The wastewater contains substance that can not be oxidized by hydrolytic acidification bacteria and hydroxyl radicals, more efficient and targeted oxidation technology is to be studied.

Keywords: lac resin; flocculation; biochemical reactions; Fenton