

试验研究

# 混凝沉淀-臭氧联合处理某工业园区 废水试验研究

刘亚奇,王俊峰,钟常明,简陈生,唐璐,徐攀

(江西理工大学资源与环境工程学院环境与生物工程系,江西 赣州 341000)

**摘要:**工业园区废水成分复杂、可生化性差、难降解,常规的生化法难以有效处理。针对以木薯酒精废水为主的某工业园区废水性质,首先单独进行混凝沉淀、臭氧试验,确定了加药量、臭氧投加浓度和 pH 等最佳控制条件。在此基础上,采用混凝沉淀-臭氧组合工艺对废水进行处理。结果表明:采用混凝沉淀-臭氧联合工艺,在进水流量为 10 L/min 时,pH=9-10,COD<sub>Cr</sub> 去除率可达到 75.4%,B/C 由 0.1 最高提高到 0.62,该工业园区废水可生化性得到极大提高,为后续进一步有效处理提供重要依据。

**关键词:**臭氧氧化;混凝沉淀;可生化性;工业园区废水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)06-0011-05

## EXPERIMENTAL STUDY ON COAGULATION PRECIPITATION- OZONE OXIDATION FOR PRETREATMENT OF INDUSTRIAL PARK WASTEWATER

LIU Ya-qi, WANG Jun-feng, ZHONG Chang-ming, JIAN Chen-sheng, TANG Lu, XU Pan  
(Department of Environment and Bioengineering, School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** The industrial park wastewater whose composition is complex and poorly biodegradable is too difficult to deal effectively with conventional biochemical method. Aiming at the properties of certain mainly cassava alcohol wastewater of an industrial park wastewater, the single of coagulation precipitation and ozone technology respectively was firstly applied to treat the industrial park wastewater. The optimal conditions such as pH, ozone dosage and dosage of precipitation agent were determined. On this basis, the combined technique named coagulation precipitation -ozone was used to solve these wastewater treatment. The experimental results showed under the above optimal conditions, when this wastewater flow of 10 L/min, pH=9-10, the removal rate of COD<sub>Cr</sub> reached 75.4% and BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> (B/C) increased from 0.1 to 0.62, the biodegradability of industrial park wastewater was improved greatly which could provide important basis for further effective treatment.

**Key words:** ozone oxidation; coagulation sedimentation; biodegradability; Industrial park wastewater

随着木薯酒精产业的快速发展,木薯酒精废水的治理越来越受到重视。每生产 1t 木薯酒精就会随之产生 7~15 t 的废水<sup>[1]</sup>,其排放出大量废水(木薯全糟),含有大量的悬浮物(SS 为 20 000~40 000 mg/L)、有机化合物主要含有残余淀粉、糖分、粗蛋白、纤维素、各种无机盐及菌体蛋白等物质<sup>[2]</sup>,pH 值为 4~6,COD 为 30 000~150 000 mg/L<sup>[3-4]</sup>,这些污染物若不控制,直接排入水体消耗水中大量的溶解氧,破坏氧的平衡,导致水质恶化,对环境带来严重的污染<sup>[5]</sup>。

以木薯酒精废水为主的工业园区废水成分复杂,可生化性差,处理难度大。当前,木薯酒精废水基本采用厌氧和好氧相结合的工艺<sup>[6-12]</sup>。但是采用厌氧和好氧的生物技术进行处理的生产污水各项指标很难达到国家《淀粉工业水污染物排放标准》(GB25461-2010)所规定的相应指标排放限值,而且处理工艺周期比较长,无法满足日益扩大的生产要求<sup>[13]</sup>。因此对其进行深度处理的研究势在必行。目前有试验研究表明,混凝沉淀法和臭氧氧化法对废水的处理都有良好的效果。采用聚铁混凝法,在选定条件下处理木薯淀粉厂废水,COD<sub>Cr</sub>去除率达 88%以上<sup>[14]</sup>。采用聚合硫酸铁(PEN)作为混凝剂,COD<sub>Cr</sub>去除率同样达 88%以上<sup>[15]</sup>;选用 O<sub>3</sub>和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>协同氧化木薯酒精废水,在特定条件下,COD<sub>Cr</sub>去除率可达 74.7%<sup>[16]</sup>。试验首先研究两种方法单独使用对木薯酒精废水的处理作用,之后选用混凝沉淀-臭氧氧化工艺处理木薯酒精废水,确定了最佳运行参数。

该研究以木薯酒精废水为主的赣州某工业园区废水为处理对象,提出了以混凝沉淀-臭氧联合的工艺流程进行预处理,有效降低该类废水中的 COD<sub>Cr</sub>和色度,提高了废水的可生化性,为后续工艺进一步处理奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与设备

试剂:聚铁、PAM、HCl、NaOH,均为分析纯。

设备:混凝沉淀单元器材:50 L 水桶 2 个,100 L 水桶一个,水泵一台,1 L 量筒;

臭氧单元器材:氧气瓶 2 支,臭氧发生器一台(青岛国林),反应柱 1 座(校核体积 57 L),氯乙稀软管。

### 1.2 废水性质

该工业园区的主要废水为难降解的木薯制酒精废水,另有部分的制药废水、印染废水及各种化工废水。其水质主要指标见表 1。

表 1 某工业园区废水水质主要指标

水样名称	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>	色度
废水 1	527.6	53	0.10	150

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 混凝单独处理

随着新型有机和无机高分子絮凝剂的应用,采用混凝法不仅能有效去除废水中的固体悬浮物和颜色,而且也能去除大部分 COD 物质,COD<sub>Cr</sub>去除率在 59.3%~73.1%左右,最高可达 99.3%<sup>[17-18]</sup>。笔者首先探讨聚铁投加量及 pH 值和助凝剂 PAM 投加量对混凝沉淀法处理废水的影响。

##### 1.3.1.1 聚铁投加量及 pH 值对混凝沉淀法处理废水的影响

首先,以单因素影响试验研究分析混凝剂聚铁对废水的处理情况,设置聚铁投加量分别为 200、300、400 mg/L,PAM 投加量保持 2 mg/L 不变,使用 HCl 和 NaOH 调节水样 pH 分别为 8~9、9~10、10~11。在忽略调节 pH 时加入 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>对臭氧氧化的影响情况下,考察 pH 对混凝沉淀法处理废水的影响。

##### 1.3.1.2 助凝剂 PAM 投加量对混凝沉淀法处理废水的影响

为了考察助凝剂 PAM 投加量对 COD<sub>Cr</sub>的去除效果,保持原水(COD<sub>Cr</sub>=520)、絮凝剂聚铁投加量为 300 mg/L 不变,加入 NaOH 调节 pH 至 9.5,变化 PAM 投加量分别为 1、2、3 mg/L,考察助凝剂 PAM 投加量对混凝沉淀法对 COD<sub>Cr</sub>及其去除率的影响。

#### 1.3.2 臭氧单独氧化处理

臭氧技术因其强氧化性从而实现脱色、去除 COD<sub>Cr</sub>、降低废水毒性、提高可生化性的目的,因而成为处理工业难降解废水的有效方法之一<sup>[19]</sup>。试验中单独利用臭氧氧化对废水 COD<sub>Cr</sub>、色度的去除效率进行研究,探索臭氧对该类废水最佳处理效果。相比于糖蜜、玉米酒精废水处理的研究,针对木薯酒精废水的研究处于起步阶段,目前仅有关于生物处理方面的少量报道<sup>[20]</sup>,因此还需要

进行大量的研究, 以实现木薯酒精废水的无害化处理。

### 1.3.2.1 臭氧氧化法对处理废水的影响的实验

实验在 1 L 量筒中进行, 直接向废水中通入臭氧, 分别对已过滤原水与未过滤原水进行实验(原水 pH 值为 7.5)。臭氧气体发生浓度为 146 mg/L, 进气量为 60 L/h, 由氯乙稀软管输送, 气流稳定, 从量筒底部均匀供给, 处理水量 1L, 连续处理 50 min, 每隔 10 min 取样一次, 水样体积为 30 mL, 并分别测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、色度。

### 1.3.2.2 pH 值对臭氧氧化法处理废水的影响的实验

在忽略调节 pH 时加入  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  对臭氧氧化的影响情况下, 考察 pH 对臭氧处理该废水的影响, 观察不同 pH 值条件下臭氧对废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果。

本次实验使用装置与臭氧极限实验一致, 使用 HCl 和 NaOH 调节水样 pH 分别为 8、9、10, 设定臭氧气体发生浓度为 146 mg/L, 进气量为 60 L/h, 由氯乙稀软管输送, 气流稳定, 从量筒底部均匀供给。分别处理 50 min, 每隔 10 min 取样一次, 水样体积为 30 mL, 并分别测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

### 1.3.3 混凝沉淀-臭氧联合工艺处理

试验中所采用的混凝沉淀-臭氧废水联合处理工艺, 包括臭氧处理前的 pH 调节和混凝沉淀单元。

原水由水泵输送至体积 500 L 的水桶进行 pH 调节, 之后再进入体积 1 000 L 的水桶加入聚铁(投加量 300 mg/L)、PAM(2 mg/L), 人工搅拌进行混凝沉淀, 去除废水中的大部分悬浮颗粒物, 同时去除部分  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。静沉之后上清液由计量泵输送至反应器之中与发生器产生的臭氧(浓度为 146 mg/L, 进气量为 60 L/h)发生臭氧氧化, 反应器进水流量由计量泵控制, 反应器出水排入水桶收集, 剩余的臭氧进入尾气吸收装置。

将原水 pH 值调节至 8~9, 对出水取样一次, 将反应器进水流量分别调节至 10、15、25 L/min 待臭氧反应器稳定运行后, 取样两次, 分别测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、色度,  $\text{BOD}_5$ 。

将原水 pH 值调节至 9~10, 重复上述步骤, 如图 1 所示。

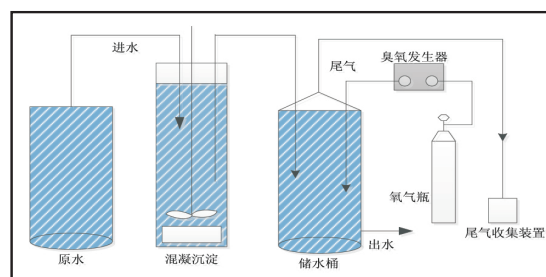


图 1 联合处理工艺流程

## 2 结果与分析

### 2.1 混凝单独预处理效果

#### 2.1.1 聚铁投加量对混凝沉淀法处理废水的影响

聚铁混凝剂是一种高效的无机高分子沉淀剂, 对废水净水效果好。由图 2、图 3 可知, 随着混凝剂投加量的不断增加, 废水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  逐渐减少,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率均呈现出先增大后降低的趋势。混凝剂聚铁投加量约为 300 mg/L 时, 废水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度为 400 mg/L 左右, 去除率为 22.5%。在 pH 处于 9~10 时, 混凝沉淀效果最好,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达 24%。在 pH 处于 10~11 时, 效果次之。在 pH 处于 8~9 时混凝沉淀效果最低,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为 21%。

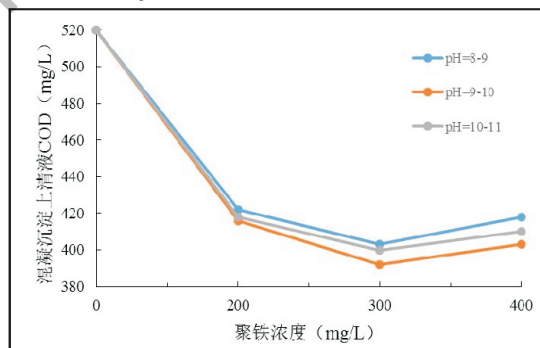


图 2 pH 值及聚铁浓度对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的影响

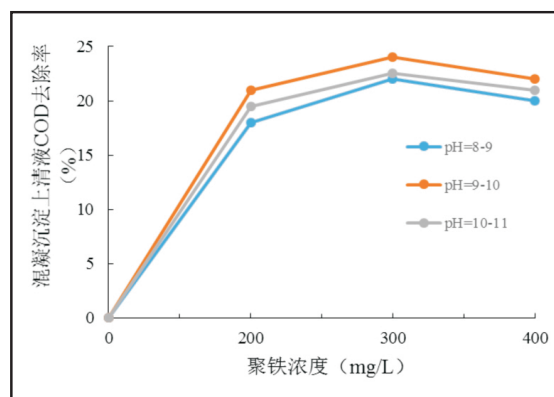


图 3 pH 值及聚铁浓度对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

### 2.1.2 助凝剂投加量对混凝沉淀法处理废水的影响

在混凝沉淀过程中添加少量助凝剂，能够有效提高沉淀效率。由图4、图5可知，随着助凝剂PAM投加量的增加，废水中的COD<sub>Cr</sub>去除随之提高，在PAM投加量为2 mg/L时，处理效果最好，继续增加投加量，废水中的COD<sub>Cr</sub>去除率开始下降。因此，实验中助凝剂PAM的最佳投药量为2 mg/L。

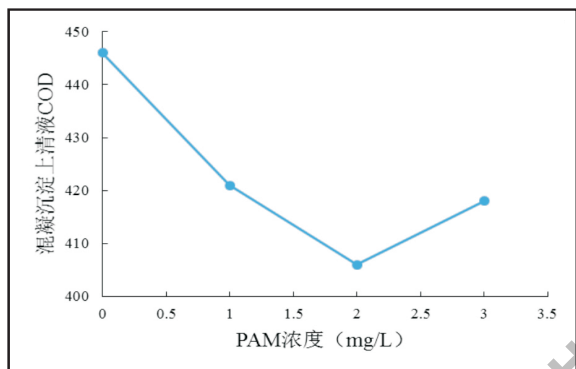


图4 PAM浓度对COD的影响

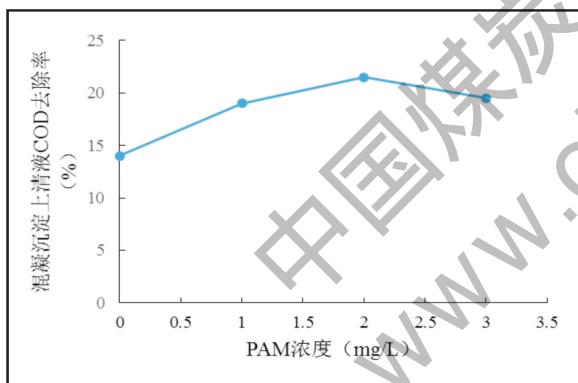


图5 PAM浓度对COD去除率的影响

单独使用臭氧处理该类废水具有一定效果。废水中COD<sub>Cr</sub>的去除随着反应时间的增加成线性下降，从原来的516 mg/L下降到215 mg/L，去除率达到58.33%，废水中COD<sub>Cr</sub>的去除效果与臭氧的用量成正比关系。臭氧用量越多，反应时间越长，去除率越高。

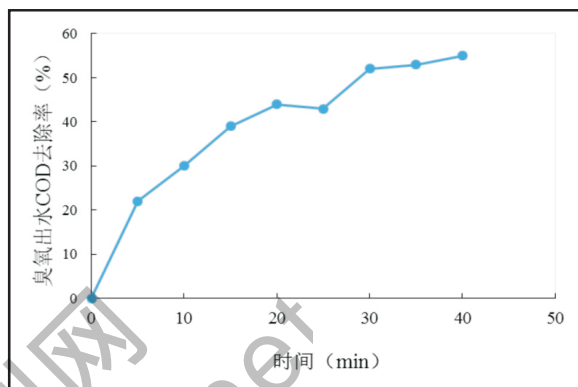


图6 臭氧极限实验出水水质(COD<sub>Cr</sub>去除率)

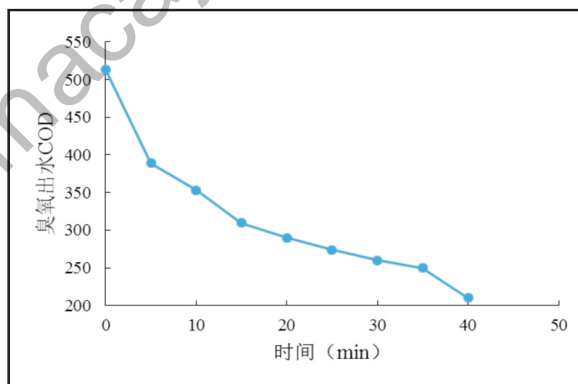


图7 臭氧极限实验出水水质(COD<sub>Cr</sub>)

## 2.2 臭氧单独预处理

### 2.2.1 臭氧氧化法处理对废水的影响

臭氧氧化效果显著、工艺稳定性高。臭氧氧化能够有效降解废水中的有机物，降低废水中的色度。实验结果显示，废水中COD<sub>Cr</sub>浓度和色度的去除随反应时间的增加而提高。在反应的初始阶段，废水中COD<sub>Cr</sub>浓度和色度的降解率随反应时间的增加而呈直线规律上升，之后，当反应时间超过20 min时，随着时间的延长，COD<sub>Cr</sub>浓度和色度的去除率的增加就逐渐变缓。臭氧对该废水色度的去除效果很好，在30 min以内即可使色度下降为8左右。

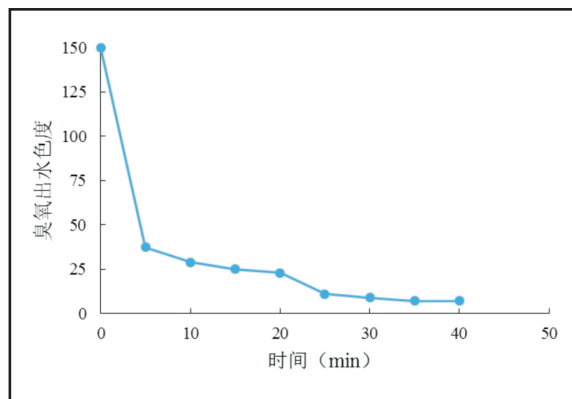


图8 臭氧极限试验出水水质(色度)



### 2.2.2 pH 值对臭氧氧化处理废水的影响

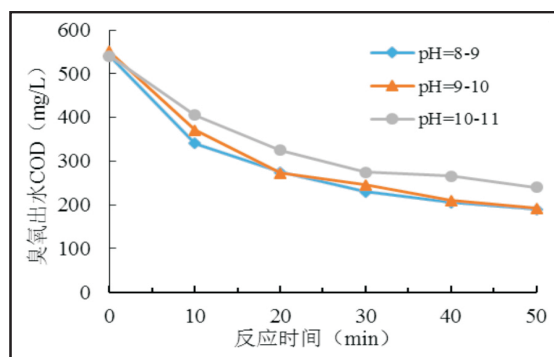


图 9 不同 pH 下臭氧氧化后出水 CODcr

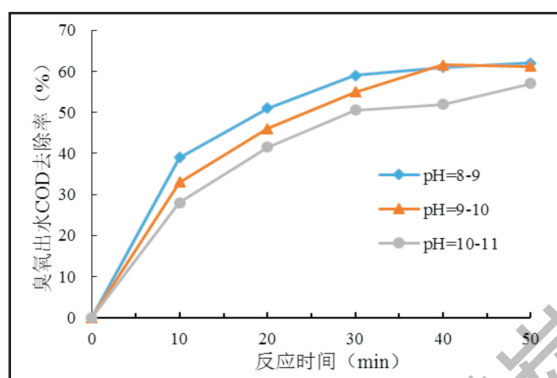


图 10 不同 pH 下臭氧出水 CODcr 去除率

实验结果表明,反应体系中合适的 pH 能够有效促进臭氧氧化效果。由图 9、图 10 可知,在反应时间小于 40 min 时 pH 值影响较为明显。反应时间达到 40 min 时,体系中 pH=8-9 与 pH=9-10 的处理后的废水中 CODcr 浓度一样,二者的 CODcr 去除率一样,均比 pH=10-11 高。因此,结合混凝沉淀体系中最佳 pH,臭氧氧化反应体系中最佳 pH 与前面混凝沉淀 pH 保持一致。

### 2.3 混凝沉淀-臭氧联合处理废水

在不同进水条件下,对某园区实际废水预处理试验结果分别取出水样检测 2 次,结果取平均值。混凝沉淀-臭氧联合工艺处理废水的结果如表 2 所示。

表 2 不同进水条件下联合工艺处理废水的效果

进水 pH	进水流量 (L/h)	水样名称	CODcr	BOD <sub>5</sub>	色度
		原水	527.6	53	150
9-10	10	出水 1	130	80	8
		出水 2	138	81	8
	15	出水 1	168	84	8
		出水 2	202	84	8
	25	出水 1	213	64	16
		出水 2	216	67	16

结果表明,在进水流量为 10 L/min 时, pH=9~10 时, HRT 分别为 40 min, 反应器出水 CODcr 去除率可达到 75.4%, B/C 可达到 0.62。随着流量增加 CODcr 去除率与 B/C 都呈现下降的趋势,原因是进水流量越小,废水在反应器内停留时间越长,废水被臭氧氧化的反应时间也就越长,反应就越彻底。混凝沉淀-臭氧氧化工艺对该废水的处理效果明显,在经过处理之后废水色度降至 8, CODcr 明显降低,可生化性得到了有效提高,为后续处理工艺有效处理提供重要依据。

### 3 结论

针对以木薯酒精废水为主的某工业园区废水性质,先后采用单独混凝沉淀处理,单独臭氧氧化处理,获得了最佳的控制条件。在此基础上,采用混凝沉淀-臭氧氧化联合工艺对该类废水进行了处理,取得了以下效果:

单独采用混凝剂对该类废水进行处理具有一定的效果。当聚铁投加量为 300 mg/L, pH 处于 9~10 时,混凝沉淀效果最好, CODcr 去除率达 24%。

单独使用臭氧处理该类废水具有一定效果。通入臭氧(发生浓度为 146 mg/L, 进气量为 60 L/h, 40 min, pH=9-10), 废水中 CODcr 的去除率达到 57.9%, 色度去除率为 94.6%。臭氧氧化效果最佳。

混凝沉淀-臭氧氧化联合工艺对该类废水有较好的预处理效果。在进水流量为 10 L/min, pH=9~10 时, 反应器出水 CODcr 去除率达到 75.4%, B/C 达到 0.62, 色度降至 8。混凝沉淀+臭氧氧化工艺对该废水效果明显。

### 参考文献

- [1] 浦跃武, 赵晓生, 刘族安. 木薯酒精废水厌氧处理研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(1): 50-54.
- [2] 杜金宝, 黄加军, 王国庆, 等. 木薯酒精废醪液处理工艺研究进展[J]. 酿酒科技, 2011, (1): 89-92.
- [3] 徐富, 程鑫, 邓瑞举, 等. UASB 工艺处理木薯酒精废水的厌氧研究[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2006, 8(4): 13-16.
- [4] 罗刚, 谢丽, 邹中海, 等. 初始 pH 对木薯酒精废水高温厌氧产氢的影响[J]. 同济大学学报. 自然科学版, 2010, 28(7): 1036-1040.
- [5] 文玉萍. 混凝+UMAR+CASS 组合工艺在木薯淀粉酒精废水处理过程中的应用[J]. 轻工科技, 2014, (6): 119-121.
- [6] 卢斌. 城市污水处理厂接收厌氧好氧处理后木薯酒精废水能力的研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2011.

(下转第 37 页)

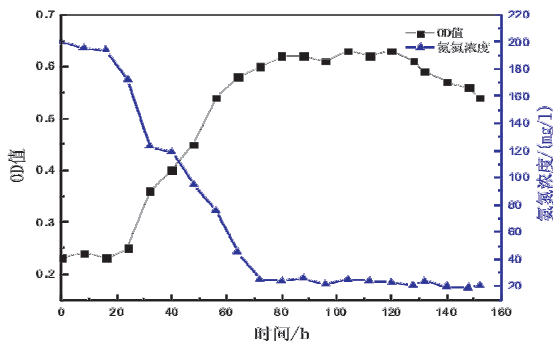


图5 菌种生长曲线及氨氮降解曲线

数生长期,这主要是因为菌种在对数生长期时繁殖生长能力较强,对碳源的需求量大,因此在此期间,氨氮降解迅速,氨氮去除量大。培养120 h后,碳源相对减少,随着营养物质的逐渐减少,菌体开始部分死亡,此阶段为菌种生长的衰亡期,菌种浓度下降的原因有两个:一是由于部分菌体因为粘结成菌胶团而沉积在培养瓶底部;二是菌种受到毒害而发生自溶现象,造成培养液中的菌体密度的下降,或者代谢产生大量积累对菌体本身产生毒害,菌种的生长速率逐渐下降甚至为零,死亡数渐增,菌种进入衰亡期。

### 3 结论

从焦化废水处理系统中分离出一株降解性能较好的氨氮降解菌,经过生理生化鉴定初步鉴定为假单胞杆菌属;

确定该菌株的最佳降解条件为:pH8.0, 温度

30℃,菌种量5%。在此条件下,对200 mg/L的氨氮去除率达到89.5%,并且确定了菌种C3可利用氨氮作为唯一能源。

### 参考文献:

- [1] 杨利均,周丹,罗仙平.焦化废水及其处理技术现状研究[J].四川有色金属,2011,12(4):55-56.
- [2] Vassilis C. Stamoudis, Richard G. Luthy. Determination of Biological Removal of Organic Constituents in Quench Waters from High-Btu Coal-Gasification Pilot Plants. Water Research 1980, 14: 1143-1156.
- [3] Richard W. Walters, Richard G. Luthy. Liquid/Suspended Solid Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coal Coking Wastewaters. Water Research 1984,18(7):795-809.
- [4] 胡钰贤,郭亚兵.焦化废水及其处理技术[J].机械工程与自动化,2004,5:97-100.
- [5] 张计宏.焦化废水A1-A2-O-M工艺A1-A2段生物处理实验研究,[学位论文],太原:太原理工大学,2005.
- [6] Donghee Park, Dae Sung Lee, Young Mo Kim, Jong Moon Park. Bioaugmentation of cyanide-degrading microorganisms in a full-scale cokes wastewater treatment facility. Bioresource Technology 2008, 99: 2092-2096.
- [7] Donghee Park, Young Mo Kim, Dae Sung Lee, Jong Moon Park. Chemical treatment for treating cyanides-containing effluent from biological cokes wastewater treatment process. Chemical Engineering Journal 2008, 143: 141-146.
- [8] 彭云华.对固定化微生物技术净化有机废水最佳方法的探讨[J].城市给排水,2005(5):21-24.
- [9] 东秀珠,蔡妙英.常见细菌系统鉴定手册[M].北京:科学出版社,2001.
- [10] 邢其毅.基础有机化学[M].北京:高等教育出版社,1993,23-27.

(上接第15页)

- [7] 尹敏敏,乔梦君,李志鹏,等.水解酸化-改良UASB-填料CASS工艺处理酒精废水研究[J].环境科技,2015,28(3):38-40.
- [8] 李婉茹,潘喜平,徐文红,等.啤酒废水处理工程实例分析[J].环境科技,2013,26(3):39-41.
- [9] 薛艳龙.UASB-生物接触氧化工艺处理酒精废水的研究[D].石家庄:河北科技大学,2012.
- [10] 刘华,孙丽娜,陈锡剑,等.酒精废水处理及资源利用[J].环境科学与技术,2011,34(4):180-183.
- [11] 樊新生,林王春,高建强,等.升流式厌氧污泥床-接触氧化工艺在酒精废水处理中的应用[J].环境工程,2005,23(2):21-23.
- [12] 林华,陈志明,莫智明,等.木薯淀粉废水处理技术研究进展[J].大众科技,2013,15(161):56-57.
- [13] 王玉萍.混凝+UMAR+CASS组合工艺在木薯淀粉酒精废水处理过程中的应用[J].轻功科技,2014,(6):119-121.

- [14] 李媚,廖安平,梁炳池,等.混凝法处理木薯淀粉废水[J].广西民族学院学报(自然科学版),2001(5):101-103.
- [15] 连雪灵.混凝法处理淀粉废水研究[J].科技信息,2010(27):415.
- [16] 耿翠玉,杨映,乔瑞平,等.臭氧氧化深度处理木薯酒精废水的实验研究[J].环境工程,2016,(Z34):35-38.
- [17] 易封萍.臭氧-混凝法处理造纸废水[J].工业水处理,2001(1):34-36.
- [18] 耿媛媛,候永江,杜金梅,等.多相催化臭氧氧化技术中催化剂的研究进展[J].工业水处理,2011,31(2):8-12.
- [19] 岑超平.木薯淀粉废水的絮凝法处理[J].上海环境科学,2001,20(1):31-32.
- [20] 罗刚,谢丽,周琪,孙佳伟,等.木薯酒精废水资源化处理技术现状与发展[J].工业水处理,2008,(8):1-4.