

试验研究

涂料聚酯化工废水处理中试试验研究

王忠泉,秦树林

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

摘要:采用多元微电解-催化氧化-生化法组合处理工艺,对浙江某涂料聚酯化工废水进行研究。通过各阶段不断调整优化运行参数,约 60 d 后系统稳定运行,各反应池出水水质稳定,最终出水 COD \leq 400 mg/L,总去除率达到 98 % 以上。

关键词:聚酯化工废水;多元微电解;催化氧化

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)03-0026-03

PILOT STUDY ON THE PAINT POLYESTER CHEMICAL WASTEWATER TREATMENT

WANG Zhong-quan, QIN Shu-lin

(Hangzhou Research Institute of CCTEG, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Using the multiple micro electrolysis catalytic oxidation - biochemical method combined treatment process, studied about Zhejiang an enterprise to the actual production of polyester coating chemical industry wastewater. The stages by constantly adjusting and optimizing operation parameters, after about 60 d system stable operation, the reaction tank effluent is stable, the final effluent COD \leq 400 mg/L, the total removal rate of 98 % or more.

Key words: Polyester chemical wastewater; The multiple micro -electrolysis; Catalytic oxidation

聚酯树脂作为一种常用的化工原料,广泛地应用于化纤生产中,同时在防腐、耐氧化型涂料生产过程也得到大量的应用^[1]。

涂料聚酯树脂生产过程中因使用了各类抗氧化剂、助剂、添加剂,致使生产废水含有各类化学中间体,与常规化纤用聚酯树脂生产废水水质存在较大差异,通过红外光谱 IR、气相色谱-质谱联用仪 GC/MS 分析,该涂料聚酯树脂生产废水中含有大量的毒性较强的苯酚、二叔丁基苯酚、酯类、2,2-二甲基-1,3-丙二醇,邻苯二甲酸等,成分相当复杂,且废水中的有机物多为含苯环、杂环类结构稳定、难降解类物质,其生物毒性强^[2]。生产废水

中的另一来源是生产中产生的一定量的反冲洗废水,这部分废水含有聚合程度较高的有机物,由于其链长、分子量大、聚合度高,经测定该类废水成分复杂,呈强酸性, COD 非常高(可达到 40 000 mg/L 左右),可生化性较差,是当前公认的较难处理的工业废水之一^[3]。

本文将浙江某化工企业涂料用聚酯树脂生产废水为对象,开展废水处理中试研究,主体工艺采用多元微电解^[4]+催化氧化+厌氧反应(UBF)+高密度曝气生物流化反应^[5](ABFT),取得了显著效果,为项目工程化实施提供了工艺技术保障。

1 试验设备、材料与方

1.1 试验设备

中试装置主要包括废水调节单元(进水箱)、

多元氧化微电解单元、多相催化氧化单元、中和沉淀单元、水解酸化单元、ABFT单元、加药单元等。各单元主要设备如表1所示。

表1 各单元主要设备清单

单元名称	主要设备组成
废水调节单元	pH调节水箱、废水计量泵、便携pH计等
多元微电解单元	反应器、多元微电解填料
多相催化氧化单元	催化反应器
中和沉淀单元	中和沉淀一体化装置
加药单元	双氧水、碱、酸、PAM等加药装置
水解酸化单元	厌氧箱、中间提升泵、温度计、加热装置等
ABFT单元	空压机、ABFT专用生物载体填料等
二沉单元	斜板沉淀池

1.2 试验材料

阴离子型聚丙烯酰胺(PAM),质量分数>99.0%,化学纯,使用时配制成质量分数为0.3%的PAM溶液;碱液NaOH,质量分数30%,分析纯;酸液H₂SO₄,质量分数98%,分析纯;双氧水溶液H₂O₂,质量分数30%,化学纯。

微电解填料^[6]采用煤科院专利(MOMF-TC)填料-铁炭质量比3:1的新型无板结多元微电解填料(01型),其特点:由多元活性铁、炭、造孔剂及金属催化剂固相烧结而成的多孔合金结构,堆积密度1 000~1 100kg/m³,单只填料尺寸20~30 mm,外形呈椭圆状。

试验水样:浙江某涂料聚酯化工废水,主要水质:pH 3.5、COD_{Cr} 20 000 mg/L。

1.3 工艺流程及简介

中试试验工艺包括多元微电解、催化氧化、厌氧(UBF)、高密度曝气生物流化处理4大部分^[7]。工艺流程如图1所示。

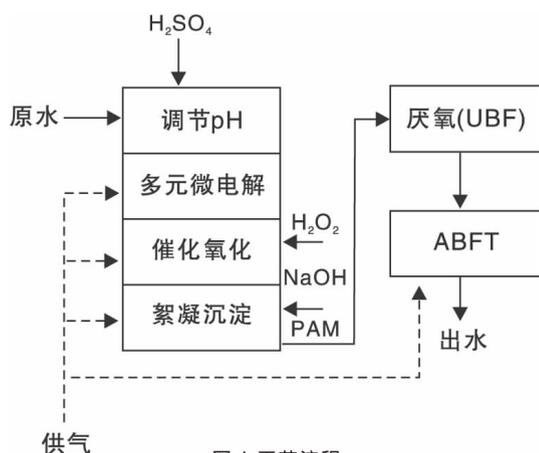


图1 工艺流程

废水首先进入调节池,进行pH调节,之后进入多元微电解池,通过强化微电解、氧化、还原等作用,实现有机污染物开环断链,催化氧化出水中中和絮凝后,进入斜板沉淀池进行泥水分离,沉淀池上清液进入水解酸化池完成厌氧反应,出水自流进入高密度生物增浓反应器即ABFT池,通过反应器中固定化的大量好氧微生物的新陈代谢作用,绝大部分有机物被氧化成二氧化碳和水,ABFT出水自流进入二沉池进行泥水分离,上清液达标排放。全套中试设备均采用PPR材质加工而成。

1.4 中试装置

中试实验装置组合预处理池体总尺寸1.25×0.6×1.2 m,含pH调节区、微电解区、催化氧化区、中和絮凝区;厌氧池总尺寸Φ1.2×1.8 m;ABFT池总尺寸1.6×0.6×1.0 m,含反应区4格,沉淀区1格。组合预处理池和ABFT池底分别安装穿孔曝气管,进行曝气搅拌和生化供氧。

1.5 试验方法与分析方法

厌氧池和ABFT池接种污泥取自该厂废水生化处理池,采用连续进水培养驯化。系统进水水量按生物菌种培养驯化情况逐步提高,约60 d后系统实现满负荷运行,且运行稳定。

pH、COD分别采用玻璃电极法、重铬酸钾法测定,纳氏试剂比色法。

2 结果与分析

2.1 第一阶段试验结果分析

2013年10月14日至30日是现场中试实验的第一阶段,根据业主化验数据,第一阶段各单元检测结果如图2所示。

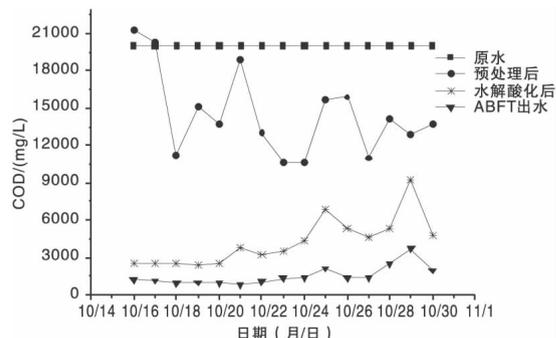


图2 第一阶段各单元检测结果

从图2中可知,原水经过微电解和催化氧化的预处理工序后,COD浓度没有明显降低,且数值波动较大,出水水质非常不稳定;水解酸化后,

浓度有明显降低,此时 COD 浓度均值为 4 200 mg/L 左右,试验后期数值波动较大,可能与废水 pH 变化有关:后期废水 pH 升高,不利于废水中 COD 氧化降解,从而导致 COD 浓度偏高;经过 ABFT 单元处理后,废水 COD 浓度的变化趋势与水解酸化后的浓度较为一致,主要取决于水解酸化后 COD 的浓度大小。

图 2 中数据表明,第一阶段现场中试试验的处理效果远未达到设计出水效果,主要原因可能有以下几点:(1)整个试验过程时间较短,从开始进水到处理结束仅有 15 d,全流量全流程进水时间约为 1 周,各单元运行参数也在调整中,系统未达到稳定运行条件;(2)电化学过程中的曝气量过大,造成 pH 值升得太快而影响微电解的酸性环境,同时废水流经填料的路径与接触时间较短,影响了生化反应的效果;(3)厌氧反应器温度太低。中试试验期间,现场白天气温在 16℃左右,晚上则更低,厌氧反应器无蒸汽加热条件,虽采取了一定的加温措施,但加热能力极其有限,加热效果较差,且无保温措施。

2.2 第二阶段试验结果分析

第二阶段的试验时间为 11 月 1 日至 27 日,检测频次为 1 次/天。第二阶段各单元检测结果见图 3 所示。

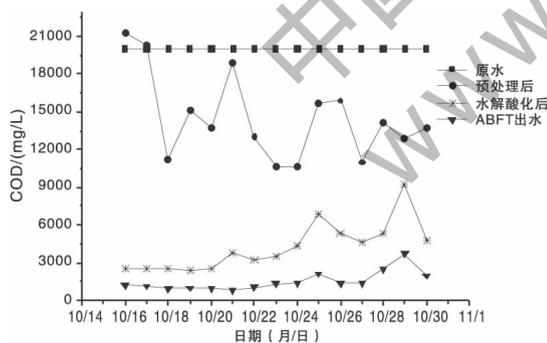


图 3 第二阶段各单元检测结果

从图 3 中可知,相较于第一阶段,第二阶段废水经各单元处理后的出水水质均有明显改善,出水水质较为稳定,整个中试试验运行效果明显,COD 去除效率达到 90.9~96.6%。从 11 月 22 日开始,出水 COD 浓度降至 1 000 mg/L 以下,且一直保持在 700~1 000 mg/L 之间。对照中试要求,出水尚未达到设计值,这与中试过程中生化细菌驯养时间相对较短有关,特别是厌氧反应器;全流量全流程进水时间约为 1 个月,生物菌种尚未驯

化达到最佳状态;各系统单元的运行参数仍需调整优化,特别是厌氧反应器去除效率太低;中试期间现场昼夜气温均较低,本阶段采取了一定的加温保温措施,但厌氧菌种驯化耗时较长,影响了后续反应的进行,导致出水水质未达标。

2.3 第三阶段试验结果分析

第三阶段:11 月 28 日-12 月 15 日,检测频次为 1 次/天。第三阶段为稳定达标运行阶段,各单元检测结果如图 4 所示。

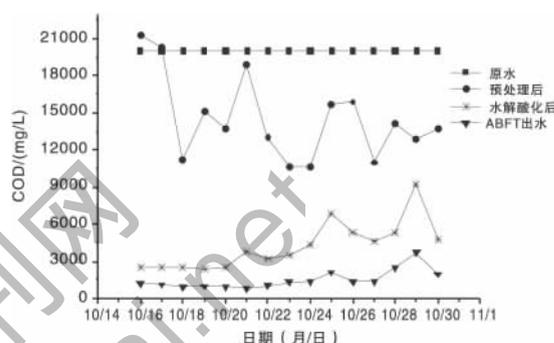


图 4 第三阶段各单元检测结果

由图 4 中运行试验数据可以看出,该阶段中试运行效果明显,生物镜检发现微生物增浓明显,菌群丰富,系统出水 COD 浓度低于 500 mg/L,且已连续 18 d 处理效果稳定,实现达标排放;从 12 月 5 日开始,系统出水达到或低于 400 mg/L,且连续 11 d 稳定运行在出水 COD ≤ 400 mg/L,达到中试工程设计要求。

从各单元效能评估看,多元氧化预处理系统 COD 去除率稳定地保持在 50~60%,加上生化处理系统后,整个工艺 COD 去除率均在 94.4~98.4%,多在 98%左右,系统稳定性和达标率均满足要求。

3 结论

(1)采用多元微电解→催化氧化→生化法联合处理工艺,对浙江某涂料聚酯化工企业废水进行中试试验研究,结果表明:系统稳定运行,出水 COD ≤ 400 mg/L,平均总去除率在 98%以上,处理效果良好,是处理该类废水的有效途径之一。

(2)多元氧化预处理与生化处理对 COD 的平均相对去除率分别达到 50%和 90%以上,发挥了关键作用;多元微电解对废水中的大分子有机污染物进行了初级降解,提高废水可生化性,为后

(下转第 7 页)

- [43] Li S J, Ma Z C, Zhang J, et al. A comparative study of photocatalytic degradation of phenol of TiO₂ and ZnO in the presence of manganese dioxides[J]. Catal. Today, 2008, 139(1-2): 109-112.
- [44] Mohamed M M, Othman I, Mohamed R M. Synthesis and characterization of MnOx/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2007, 191(2-3): 153-161.
- [45] Franco A, Neves M C, Ribeiro Carrott M M L, et al. Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites[J]. J. Hazard. Mater., 2009, 161(1): 545-550.
- [46] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation[J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 255(5): 2365-2369.
- [47] Zhang X W, Lei L C. Preparation of photocatalytic Fe₂O₃-TiO₂ coatings in one step by metal organic chemical vapor deposition[J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 254(8): 2406-2412.
- [48] He Q H, Zhang Z X, Xiong J W, et al. A novel biomaterial-Fe₃O₄/TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity [J]. Opt. Mater., 2008, 31(2): 380-384.
- [49] Korb E V, Ustinovich E A, Kulak A I, et al. Photocatalytic activity of TiO₂:In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2008, 193(2-3): 97-102.
- [50] 臧丹炜, 杨亚君. 纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及应用[J]. 天津化工, 2009, 23(5): 1-4.
- [51] 卢俊彩, 陈火林. 纳米二氧化钛光催化剂的改性研究及其在水处理中的应用进展[J]. 重庆文理学院学报(自然科学版), 2009, 28(3): 74-78.
- [52] 程沧沧, 肖忠海, 胡德文, 等. UV/TiO₂-Fenton 试剂系统处理制药废水的研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(2): 33-35.
- [53] 张海燕, 王宝辉, 陈颖. 光催化氧化处理含油污水的研究[J]. 化工进展, 2003, (1): 67-70
- [54] 杨莉, 吴光辉, 周韦, 等. TiO₂ 薄膜光催化还原 Hg²⁺ 的研究[J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(6): 460-466.
- [55] He Z Q, Cai Q L, Wu M, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in an aqueous suspension of surface-fluorinated anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(28): 9556-9565.
- [56] 杨永凡, 费学宁. TiO₂ 光催化去除废水中重金属离子的研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(7): 9-14.
- [57] Skubal L R, Meshkov N K, Rajh T, et al. Cadmium removal from water using thiolactic acid-modified titanium dioxide nanoparticles [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 148(1-3): 393-397.
- [58] Li W Y, Rajeshwar K. Photocatalytic removal of nickel from aqueous solutions using ultraviolet-irradiated TiO₂[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(8): 2751-2756.
- [59] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder [J]. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99(1): 303-304.
- [60] Murrini L, Conde F, Leyva G, et al. Photocatalytic reduction of Pb(II) over TiO₂: New insights on the effect of different electron donors[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2008, 84(3-4): 539-569.
- [61] Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, 156(1-3): 227-233.
- [62] 王书华. 民用饮水终端水质安全保障技术研究[J]. 中国土木工程学会水工业分会给水深度处理研究会 2012 年年会论文集, 2012, 482-489.
- [63] 李田, 陈正夫. 城市自来水光催化氧化深度净化效果[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2): 167-171.
- [64] 刘雪岩, 杨丽君, 金燕利, 等. 纳米 TiO₂ 对镉(II)的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2971-2977.
- [65] 张霞, 赵月, 孙挺. 纳米 TiO₂ 对痕量 Pb(II)的吸附研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2009, 30(2): 254-257.

(上接第 28 页)

续生化阶段的高效稳定运行奠定了坚实的基础。

参考文献

- [1] 王万俊. 高浓度难降解聚酯树脂废水预处理研究[D]. 江苏大学, 2007 年.
- [2] 齐鸣斋, 许煦, 李月中. 不饱和聚酯树脂生产废水处理的研究[J]. 上海化工, 2002 年 17 期.
- [3] 段萌, 田文瑞, 等. 聚酯废水处理方法综述. 广东化工, 2012 年 12 期.
- [4] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的研究应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 70-73.
- [5] 王法正, 章春生. 制革废水深度处理回用 ABFT 工艺中试研究[J]. 能源环境保护, 2011 年 05 期.
- [6] 秦树林, 高亮. 多元氧化微电解填料及其制备方法: 中国. ZL 2011 1 015132.X. 2013-03-06.
- [7] 潘碌亭, 罗华飞, 张选军, 蒋柱武. UASB-水解酸化-接触氧化-MBR 工艺处理高浓度聚酯废水[J]. 给水排水, 2006 年 11 期.