

试验研究

油漆废水处理技术的试验研究—— 混凝沉淀和氧化絮凝复合床法的应用

中山大学环境科学与工程研究中心(广东广州, 510275)

彭玉凡 陈卫国 朱锡海
张剑辉 钟琼燕 罗传荣 徐寿

[摘要]利用混凝沉淀法和自行研制的氧化絮凝复合床法联合处理了高浓度的油漆废水。实验了多种化学混凝剂及多种催化剂对废水中有机污染物去除率的影响,选取了最佳催化剂和最佳化学混凝剂。对油漆厂原有废水处理工艺进行了大的改造。结果表明:化学混凝沉淀法及氧化絮凝复合床法与后续生化法串联处理,其工艺经济实用、处理效果好、稳定性高,处理后的水质完全符合排放标准。

[关键词]氧化絮凝复合床;油漆废水;混凝沉淀法

[中图分类号]X703 [文献标识码]B [文章编号]1005-829X(2000)01-0013-04

Experimental researches on paint wastewater treatment ——the application of coagulation-flocculation and oxidation-flocculation reactor technique

PEN G Yu2fan, CHEN Wei2guo, ZHU Xi2hai, ZHAN G Jian2hui, ZHON G Qiong2yan, LUO Chuan2rong, XU Shou
(Environmental Science and Engineering Centre of Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Paint wastewater of high concentration was treated by coagulation - flocculation and the self-designed OFR. The effect of different coagulants and catalysts on the removal of organic contaminants in the wastewater was tested and the optimal coagulant and catalyst were determined. The former treatment system of the paint manufacturer was innovated by the combined technique of cagulation-flocculation OFR and the follow-up biochemical treatment. The results shows that the new process was economical and practical, with the character of high efficiency, high stability. The treated effluent meets the discharge standard.

Key words: oxidation-flocculation reactor (OFR); paint wastewater; coagulation-flocculation

油漆废水(这里主要指涂料废水)主要含有大量纳米级超细的无机物料如钛白粉(TiO_2)、高岭土和各种有色颜料等。同时还含有大量作增稠剂和分散剂的各种高分子和有机化合物,此类废水的特点是:(1)水量少但污染物组成十分复杂;(2)含多种有毒性的、难于生化降解的高分子和有机化合物且浓度很高($COD_{Cr} > 10\ 000 \sim 20\ 000\ mg/L$);(3)废水的固体物含量也很高(SS高达5%以上)。显然,这种工业废水的处理难度是很大的。

混凝沉淀法是当前去除废水固体物质及多种可溶性物质的较经济且切实可行的方法。利用自由基氧化分解高分子及有机化合物的污染具有快速、高效、无二次污染、污泥量少、成本低等特点。而氧化絮凝复合床(OFR)可在一定条件下不断地稳定地产生一定数量的自由基,从而达到去除含多种有毒性的、难于生化降解的高分子及有机化合物的目的。

我们通过选用高效混凝剂进行强化混凝试验及氧化絮凝复合床去除有机污染物试验,对油漆废水处理技术进行了应用性的研究。并通过对ICI太古油漆公司的油漆废水处理工艺进行改造,证明了用混凝沉淀、氧化絮凝复合床及后续生化法联合处理高浓度高污染油漆废水具有处理速度快、效果好及经济实用的特点。

1 实验部分

111 实验装置

氧化絮凝复合床(OFR)试验装置为自行研制,结构如图1所示。

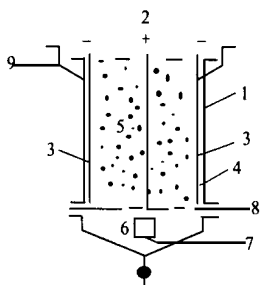
112 主要仪器和试剂

11211 主要仪器

微波密封消解 COD速测仪(国家环保局华南环科所研制)。

11212 主要试剂

重铬酸钾标准溶液(AR, 0.1200 0 mol/L), 硫酸亚铁铵标准溶液(AR, 0.1042 mol/L)。



1- 槽体; 2- 阳极; 3- 阴极; 4- 隔膜; 5- 填料; 6- 布气板; 7- 入气口; 8- 入水口; 9- 出水口

图 1 OFR 实验装置示意图

113 实验方法

11311 废水处理技术原理

(1) 混凝沉淀技术。废水中大量悬浮固体稳定的主要原因是这些固体微粒之间带有同种电荷而产生排斥力。要使这些固体微粒凝聚沉淀, 即破坏其稳定性, 就必须改变微粒的表面电势, 即 电位值。加入混凝剂的目的就是使 电位降低, 电排斥力减弱, 微粒间的范德华引力增强, 使高度松散的微粒体系变得不稳定而发生凝聚, 从而达到让固体物质迅速沉淀而分离的目的。化学混凝技术关键的环节是如何根据污染物的物理化学性质, 研制与之相适应的混凝剂。

(2) 氧化絮凝复合床技术。氧化絮凝复合床技术(OFR)是由中山大学环境与工程研究中心近年来在絮凝床技术基础上研制并开发的一种最新水处理技术。该技术的关键是氧化絮凝复合床反应器。在氧化絮凝复合床装置内, 根据废水中需要去除的污染物的种类和性质, 充填各种高效的专用材料、催化剂及其它辅助剂, 组成去除某种或一类无机或有机污染物的最佳混合装填材料并将它们合理地置于结构紧凑的氧化絮凝复合床内。当处理的废水流经氧化絮凝复合床装置时, 在一定的操作条件下, 装置内的填充料便会与废水中的污染物发生一系列的物理化学作用, 生成一种或多种新生态的混凝剂及新生态的氧化剂, 这样诸如混凝、吸附、催化氧化分解、络合、置换等多种物理化学作用同时进行, 使废水中的污染物迅速被去除。这种水处理装置由于集多种物理化学作用于一体, 具有高效、快速、污泥量少、占地面积小、运转费用低等特点^[1, 2]。

11312 实验室废水处理操作方法

(1) 混凝沉淀操作。取油漆废水 1 L 于玻璃或塑料容器内, 加入一定量的混凝剂, 在不断搅拌下调 pH 至中性, 再加几滴 25 mg/L 的聚丙烯酰胺, 放置 1 h 待沉淀完全后, 取上清液作氧化絮凝复合床试验, 同时取 5 mL 作分析测试。

(2) 氧化絮凝床试验操作。取一定粒径的复合填料, 用水冲洗干净, 然后用待处理的废水浸泡复合填料约 12 h, 滤干后, 装入 OFR 床中, 加入待处理的废水, 控制压缩空气流量和调节电压至所需值, 反应一定时间后取样分析。

114 分析方法

化学需氧量(COD)的测定: 吸取 5 mL 水样置于消解罐中, 加入 0.14 mg 粉末 HgSO₄, 摇匀, 然后准确加入 5 mL 重铬酸钾标准溶液和 5 mL 硫酸-硫酸银溶液, 摇匀。放入消解仪中, 待消解完全且冷却后将溶液移入三角瓶中, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定分析^[3]。

115 复合填料及阴阳极板的制备

用过渡金属元素的合金作基体, 均匀混入适量重金属氧化物作催化剂, 配以适量粘合剂、疏松剂, 制成粒径为 5~20 目的颗粒状物料作填充材料。阳极阴极均用铁板制作。

2 试验结果及讨论

211 化学混凝剂及相应参数的选择

本研究试验的第一步是有针对性地选择和制备合适的化学混凝剂, 以求有效地使油漆废水中的各种悬浮物快速沉降并与液相分离。实验选用了 3 种混凝剂(铁盐、铝盐、钙盐), 对 ICI 太古油漆公司的 25 个油漆废水分别进行了污染物去除率试验, 结果见表 1。

试验结果表明:

(1) 采用化学混凝剂确实能有效地将油漆废水中大量悬浮固体沉淀下来, 在本实验所选择的操作条件下, COD 去除率约在 90% 左右即污染物的浓度降至原来的十分之一, 为后续的 OFR 法和 SBR 法创造了极为有利的条件。

(2) 在所选择的 3 种混凝剂中, 以铁盐的处理效果最好, 且成本低、操作应用方便, 是油漆废水处理的理想混凝剂。

(3) 同时, 我们对混凝剂浓度、用量、沉淀时间等因素也进行了试验, 处理体积 1 L 的油漆废水, 混凝剂用量为 2 g/L, 反应 2 min, 沉淀 1 h 效果最佳。

表 1 混凝剂对油漆废水有机污染物去除率 R 的影响

编号	原水浓度 COD _{Cr} /mg L ⁻¹	去除率 R/ %		
		Fe 盐	Al 盐	Ca 盐
1	15 34512	92134	67130	27160
2	10 93014	89165	57130	28121
3	9 82415	89153	63116	29165
4	11 25413	90115	56125	26134
5	9 96814	89181	52114	25142
6	12 36111	90113	67156	27138
7	13 41714	92152	72167	30154
8	9 54617	91105	58124	29193
9	10 87513	88124	46175	26178

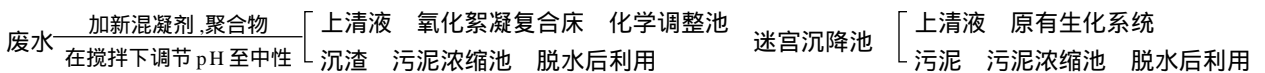
212 氧化絮凝床催化剂的选择试验

我们试验的第二步是针对油漆废水经混凝沉淀后的污染物情况选择适宜的催化剂,以求在单位时间内产生大量自由基、电催化氧化并降解油漆废水中难于生化降解的有机污染物。试验选用了 3 种不同的金属氧化物催化剂 A、B、C,结果见表 2。

表 2 催化剂对油漆废水污染物去除率 R 的影响

编号	混凝处理后的废水 COD/mg L ⁻¹	去除率 R/ %		
		催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C
1	1 17510	40125	35121	21170
2	1 13110	38100	34135	27196
3	1 02216	41091	36183	22160
4	1 11216	38148	34174	20180
5	1 01611	38116	28127	19145
6	1 21910	46120	35138	27134
7	1 00410	39195	37167	19108
8	85417	45136	29153	18163
9	1 27816	44131	38142	23184

试验结果表明:



214 新工艺流程的联合试验

实验对 25 个废水样品分别进行了混凝处理和 OFR 电催化处理试验的研究。表 3 列出了其中部分水样的分析测试数据,表中实验结果说明:混凝处

(1) OFR 法能较好地去除油漆废水中多种难于生化的有机物,在本实验条件下,COD 的去除率在 30% ~ 45% 之间,为最后的生化处理创造了良好的条件。

(2) 在所选择的 3 种催化剂中,综合有机污染物的去除率及生产成本、操作应用等多种因素,催化剂 A 是最佳选择。

213 废水处理工艺的改造设计

21311 原工艺流程概况

ICI 太古油漆公司生产各类型高品质的涂料,外排的废水主要由洗涤生产水溶性涂料罐及其它工艺废料产生的。原生产厂内有一套由美国有关公司设计并安装的废水处理系统,但投产几年来处理效果不理想,处理后的废水常常不能达标排放。同时,由于废水缓冲容量很大,三次反复调节 pH 值需耗用大量酸和碱,仅铝盐一项,每处理 1 m³ 废水就需近 30 L 试剂,因而造成处理费用高、且混凝沉淀速度慢,处理效果并不理想。

21312 废水处理工艺的设计

2131211 设计思想

(1) 根据该类油漆废水成分复杂,并含有大量各种高毒性难生化降解有机污染物特点,仅用混凝沉淀和活性污泥生化法是不可能将如此高浓度的大分子化合物去除的。设法让这些大分子量的化合物在处理费用较低且物理化学条件较平和的条件下迅速稳定氧化分解为易于生化降解的小分子化合物至矿化为 CO₂ 和 H₂O,是使改造原处理系统稳定达到排放标准的关键工艺。

(2) 原工艺反复三次调 pH 值没必要也不合理,大量铝盐和助凝剂 Polymer 的使用不但使处理费用过高,而且混凝沉淀速度慢,处理效果不理想。有必要使用高效价廉的混凝剂,使运转费用大大降低,同时大大加快混凝沉淀的速度。

2131212 新工艺流程设计

根据上述思想,设计使用高效混凝沉淀、OFR 电催化及后续生化处理的新工艺流程:

理主要除去了废水中大部分水溶性差的有机物质;而 OFR 电催化处理主要除去了废水中相当数量的可溶性有机物及表面活性物质,使废水在后续的好氧生化时泡沫量大为减少,有效地改善了生化处理

效果。这与 OFR 床中能产生大量羟基自由基,破坏了可溶性有机物分子的作用有关。

表 3 新工艺水处理试验

编号	各种油漆废水 COD/mg L ⁻¹	沉淀处理 COD/mg L ⁻¹	电催化 COD/mg L ⁻¹	生化 COD/mg L ⁻¹
1	15 34512	1 17510	70210	36514
2	10 93014	1 13110	70112	32711
3	9 82415	1 02216	60413	31618
4	11 25413	1 11216	68415	27419
5	9 96814	1 01611	68913	34315
6	12 36111	1 21910	72910	35411
7	13 41714	1 00410	60219	30817
8	9 54617	85417	46712	28916
9	10 87513	1 27816	71215	29315

215 现场小试

通过研制的实验用小样机(处理量 50 L/h)进行混凝处理和 OFR 电催化废水预处理试验以及后续的生化处理动态试验研究。油漆废水分别来源于生产 2204 Tin KerBell、1327 aqua white、2190 rose white 三种油漆的混合废水。废水处理的实验结果列于表 4 中。

表 4 新工艺的现场小试试验

编号	废水 COD /mg L ⁻¹	预处理后 COD /mg L ⁻¹	生化处理后 COD /mg L ⁻¹
1	3 27112	44213	28613
2	3 30415	78115	38619
3	3 31414	79311	35716

实验结果表明:1)用本工艺路线处理废水时,在每天 6 h 运行下,处理效果稳定,与实验室试验情况基本一致;2)OFR 法有着良好的节能省电特性,电流密度低于 315 A/m²,试验能耗低于 800 W/m³;3)当生物接触氧化停留时间为 12 h 时,其 COD 浓度低于 500 mg/L,符合设计标准。

3 结论

(1)用混凝沉淀及氧化絮凝复合床处理 COD_{Cr} 在 10 000 ~ 20 000 mg/L 的油漆废水,处理后的 COD_{Cr} 一般在 500 ~ 800 mg/L,少部分仅在 400 ~ 500 mg/L 的范围。

(2)OFR 法确实能有效地去除油漆废水中的多种不同的有机物,COD 去除率总能稳定地保持在一定水平上,这主要的原因是 OFR 床中产生大量羟基自由基。

(3)采用混凝处理和 OFR 电催化处理然后再进行生化处理的废水处理工艺技术路线,其主要特点是运转费用低、处理效果好、稳定性高,为治理油漆废水成分复杂多变的有机污染物开辟了一条新的途径。

[参考文献]

[1] 朱锡海等 1 氧化絮凝复合床水处理新技术的研究[J]1 中山大学学报(自然科学版),1998,37(4):801
 [2] 陈卫国,朱锡海 1 电催化产生和机理及在有机物降解中的应用[J]1 水处理技术,1997,23(6):3531
 [3] 国家环保局编 1 水和废水监测分析方法[M]1 第 3 版,北京:中国环境科学出版社,1989:108;3541

[作者简介] 第一作者彭玉凡,女,1963 年生,1982 年毕业于湖南广播电视大学,助工。

收稿日期:1998-11-06

国际水会议(IWC)论文摘要

选择膜和组元优化反渗透系统性能——JOHN PERLMAN, DAVIO FABER IWC—96—13

作者介绍了目前可供选择的一些反渗透膜和组元。并介绍了对于不同的用途和原水条件选择膜和组元的准则。(表 5)

膜分离——一项成熟的技术——JOHN EIDAIL YI IWC—96—14

横向型膜分离工艺一般用于水处理中,其中包

括微滤、超滤、纳滤和反渗透。目前的许多用户是在 70 年代引入的反渗透技术。这项技术的研发阶段是在 50 年代,60 年代就已推出了商用产品。虽然膜分离工艺已是一项成熟的技术,但是一些设计膜分离系统的工程师甚至一些优秀的工程师还会犯错误。其中的一些错误直到系统建成,运行中才会被发现。作者引用了一些实例,介绍了一些人的实践经验,以通过这篇文章使人们增强发现和解决问题的能力。(图 6) (以上李绍全供稿)