



技术进步

混凝沉淀-生物接触氧化法处理 水性油墨废水的研究

蔡炎兴 张振家

上海交通大学环境科学与工程学院 (上海 200240)

摘要 研究了混凝沉淀-接触氧化组合工艺处理水性油墨废水。结果表明,水性油墨废水在混凝剂硫酸铝(投加量 3 g/L)、助凝剂聚丙烯酰胺(投加量 5 mg/L)、pH 值为 6.5 工艺条件下,经过混凝沉淀,COD 去除率达 83.2%,色度去除率达 98%。上清液与生活污水混合的废水在溶解氧浓度为 4~5 mg/L、接触时间为 15.7~18.3 h 工艺条件下,经接触氧化处理,COD 去除率在 80%以上,最终的出水水质达到我国《污水综合排放标准》的要求。它为水性油墨生产企业和印刷企业提供了一条有效的废水处理技术路线。

关键词 水性油墨废水 混凝沉淀 接触氧化

中图分类号 X 703

0 前言

由于水性油墨用水作溶解载体,几乎不含有机溶剂,因此具有不燃不爆、对大气环境无污染、印刷品表面无残留溶剂、不损害接触人员健康等环保安全特性,是目前唯一经过美国食品药品协会认可的环保安全型液体印刷油墨。盛威科(上海)油墨有限公司以生产高档食品包装用印刷油墨著称,该公司将水性油墨应用于牛奶和饮料复合纸包装上,获得巨大成功。但是,在水性油墨生产和应用过程中,由于设备的清洗,会产生一定数量的废水。废水的主要污染物是亲水性颜料、丙烯酸树脂以及石蜡等添加剂,具有高 COD、高色度、难生物降解的特点,直接排放,会造成很大的环境污染。

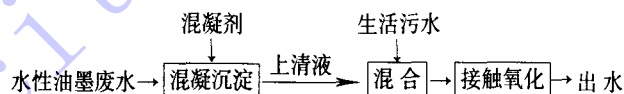
在诸多处理方法^[1-4]中,单纯的生物法不能满足处理的要求,化学混凝法和超滤技术对去除 COD 和色度比较高效可靠,微电解、化学氧化和厌氧生物处理等方法可提高废水可生化性。

本文采用了传统的化学混凝法作为预处理,探索用生物接触氧化法作进一步的处理。为提高废水的可生化性,采取大比例的生活污水与预处理后的废水混合。研究结果表明,该工艺不仅能有效处理水性油墨废水,还同时处理了生活污水,可为水性油墨生产企业和印刷企业提供了一条有效的废水处理技术路线。

1 试验部分

1.1 试验流程和方法

试验分两个阶段——混凝沉淀试验和生物接触氧化试验,其流程为:



第一阶段:取 200 mL 水性油墨废水于烧杯中,调节 pH 值,加入适量的混凝剂,在转速为 300 r/min 下快速搅拌 5 min,然后滴加适量的聚丙烯酰胺(PAM),在转速为 40 r/min 下慢速搅拌 20 min。静置 30 min 取上清液,测定 COD_G、色度和透光率。通过对硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、聚合氯化铝([Al₂(OH)_nCl_{6-n}]_m)、硫酸铝(Al₂(SO₄)₃·18H₂O)这三种应用最广泛的混凝剂^[5]及它们与助凝剂 PAM 的组合进行对比试验,综合分析其混凝性能,确定适合的混凝剂、助凝剂及其投加量、混凝 pH 值、慢速搅拌时间等工艺参数。

第二阶段:按照第一阶段试验得到的工艺参数,将一定数量的水性油墨废水进行混凝沉淀,取上清液按 1:10 的比例与生活废水混合。在好氧生物接触反应器中,通过接种挂膜、微生物菌种驯化,使微生物适应混合废水环境,然后改变反应器内废水的溶解氧浓度、接触时间,测定进出水的 COD,确定合

适的溶解氧、接触时间、有机负荷等工艺参数。

1.2 仪器、试剂和装置

1.2.1 试验使用的仪器和试剂

85-1 磁力搅拌器,AB104-N 电子分析天平,UV-2100 紫外分光光度计,S-25pH 计,ST2-150 温度计,MODEL830A 型溶解氧测定仪。

FeSO₄·7H₂O、Al₂(SO₄)₃·18H₂O (AR),[Al₂(OH)_nCl_{6-n}]_m 聚合氯化铝(AR),PAM 聚丙烯酰胺(AR),硫酸(AR),氢氧化钙(AR)。

1.2.2 接触氧化试验装置

好氧生物接触氧化系统有配水槽、计量泵、好氧生物接触反应器(有效容积 0.22 m³,分为前后两单元)、曝气系统等组成。如图 1 所示:

1.3 分析方法

- (1)溶解氧(Do):采用溶解氧测定仪进行测定。
- (2)pH 值:采用数显 pH 计测定。
- (3)化学需氧量(COD_{Cr}):重铬酸钾法,依据国家标准 GB11914-89。
- (4)五日生化需氧量(BOD₅):稀释接种法,依据国家标准 GB7488-87。

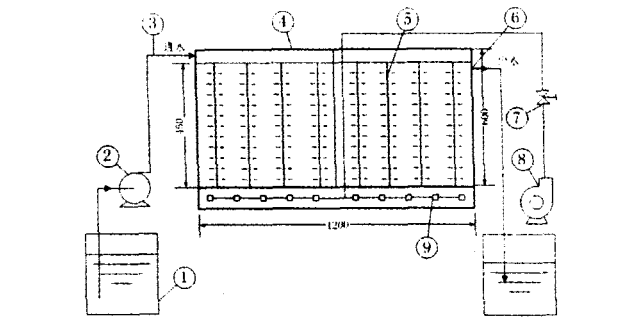


图 1 生物接触氧化试验装置流程图

1 配水槽 2 计量泵 3 进水管 4 好氧生物接触反应器 5 YDT 弹性立体填料 6 出水管 7 空气调节阀 8 空气压缩机 9 曝气头

- (5)温度:水银温度计。
- (6)色度:稀释倍数法。
- (7)透光率:分光光度法,以去离子水为参比,测定波长为 610 nm。

1.4 废水水质

试验用废水包括水性油墨废水和生活污水。水性油墨废水取自盛威科(上海)油墨有限公司工业废水储罐(15 m³),生活污水取自该公司生活污水集水井(50 m³),它们的水质指标如表 1 所示。

表 1 水性油墨废水和生活污水的水质指标

	pH	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD/(mg·L ⁻¹)	色度/倍	透光率(%)	表现性质
水性油墨废水	6.61	11 500~14 800	2 630~3 090	1 000	<12.3	墨绿接近黑色,有恶臭
生活污水	7.0~7.8	150~382	53~205	—	—	灰色,有轻微臭气味

2 结果与讨论

2.1 混凝剂的相对最佳 pH 值

根据矾花形成试验初步确定混凝剂最小投加量为:硫酸亚铁 5 g/L,聚合氯化铝 2 g/L,硫酸铝 2.5 g/L,然后调节水性油墨废水的 pH 值,进行混凝沉淀试验。综合考察 pH 值对 COD 和色度的去除率以及上清液透光率的影响。确定它们处理水性油墨废水所对应的相对最佳 pH 值分别为 9.5、7.0、6.5。

2.2 混凝剂投加量对混凝效果的影响

在相对最佳的 pH 值下,各混凝剂的投加量对混凝效果有直接的影响。试验中,硫酸亚铁的投加量系列为:1.5 g/L、2.5 g/L、5.0 g/L、6.0 g/L、7.0 g/L、8.0 g/L,聚合氯化铝的投加量系列为:0.5 g/L、1.0 g/L、2.0 g/L、4.0 g/L、6.0 g/L、7.5 g/L,硫酸铝的投加量系列为:1.3 g/L、2.5 g/L、5.0 g/L、7.5 g/L、8.0 g/L、10 g/L。

结果表明:随着硫酸亚铁投加量的增加,COD 去除率出现先增加后降低的趋势,色度的去除率一

般只能达到 55%,最高为 63.38%;透光率也是如此。这是因为水性油墨废水中的主要污染物在水中是以胶体形式存在,带负电荷,无机铁盐的加入,使胶体粒子发生电中和,使其相互吸引而形成小絮团。但是,当加入过多时,胶体带过多的正电荷,从而相互排斥而又出现分散现象,表现为 COD 去除率下降。确定硫酸亚铁的最佳投加量为 5 g/L。

聚合氯化铝对水性油墨废水的色度去除率效果极好,最高能达到 99%,但是对 COD 的去除效果一般,基本在 45%~60%之间,只有当投加量在 7.5 g/L 时能高于 60%。但此时,沉渣特别多、上清液体积比率只有 25%左右且色度去除率很低。综合考虑,确定聚合氯化铝最佳投加量为 2 g/L。

硫酸铝对 COD 和色度的去除率都非常好,虽然在投加量超过 2.5 g/L 时也出现去除率降低的趋势,但基本能维持在 70%以上;上清液的透光率也有很好的表现,在 85%以上。当投加量在 2.5 g/L 时三项指标达到最佳,COD 和色度的去除率以及透光率分



别为 80.14%、94.15%、94.5%。

2.3 混凝剂与助凝剂组合对混凝效果的影响

三种混凝剂(硫酸亚铁、聚合氯化铝、硫酸铝)在各自的最佳投加量(5 g/L、2 g/L、2.5 g/L)和相对最佳 pH 值(9.5、7.0、6.5)下,分别与助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)(5.0 mg/L)配合,进行对比试验。结果如图 2 所示,硫酸亚铁的混凝效果最差,四项指标均在 70% 以下。虽然在色度去除率和上清液透光率方面,硫酸铝略逊于聚合氯化铝,但在 COD 去除率和上清液体积比率方面,硫酸铝较聚合氯化铝有明显优势,两项指标分别达 83.84% 和 80%。考虑到沉渣的处理以及 COD 去除率两个因素,选定硫酸铝为最佳混凝剂。

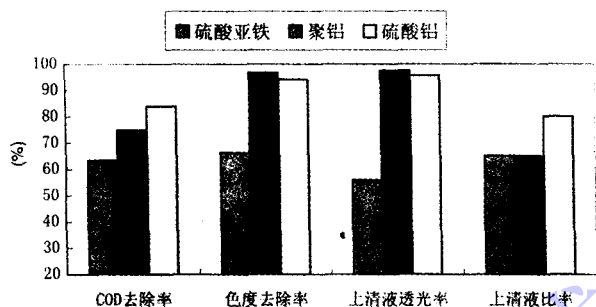


图 2 三种混凝剂在最佳条件下的混凝效果对比

2.4 最佳混凝剂(硫酸铝)投加量的试验

在 pH 值 6.5, 硫酸铝投加量在 1.3~4.0 g/L 之间变化时,考察投加量对 COD、色度去除率以及上清液的透光率的影响。结果如图 3 所示,硫酸铝投加量在 2~3 g/L 时,COD 去除率都在 80% 左右、色度去除率基本在 90% 以上,比较而言,投加量在 3 g/L 时达到最佳。此时,上清液的透光率高达 95%。

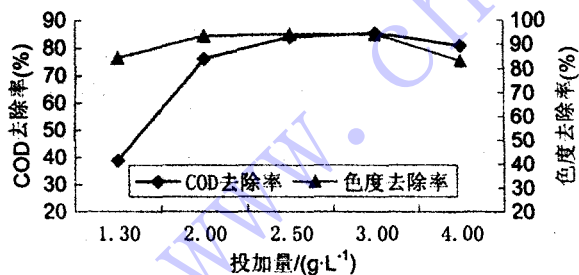


图 3 硫酸铝在不同投加量下的 COD 和色度去除率

2.5 助凝剂投加量对混凝效果的影响

在 pH=6.5、硫酸铝投药量为 3 g/L 工艺条件下,滴加不同量的助凝剂 PAM, 作助凝剂投加量试验。结果如图 4 所示,助凝剂投加量对 COD 和色度的去除率影响并不是很大,COD 去除率基本维持在 80%

以上,色度去除率在 90% 以上。上清液透光率在 90% 以上,综合各项指标,选定 PAM 投加量为 5 mg/L。

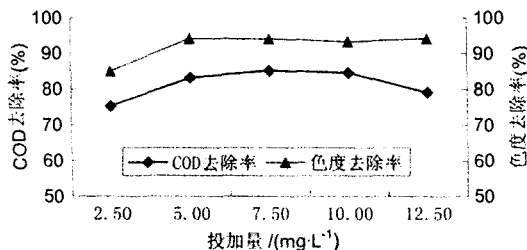


图 4 助凝剂 PAM 在不同投加量下的 COD 和色度去除率

2.6 慢速搅拌时间对混凝效果的影响

在 pH 值 =6.5、硫酸铝(3 g/L)、PAM(5 g/L)工艺条件下,慢速搅拌时间分别为 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min,观察不同慢速搅拌时间对混凝沉降效果的影响。结果显示:当慢速搅拌时间 < 20 min,由于时间不够长,絮体慢慢长大但尚未完全形成,COD 去除率较低,在 75% 以下。当 > 20 min 后,COD 的去除率稳定在 80% 以上;色度去除率和透光率的变化不是很明显,分别在 90%~94% 之间和 85%~97% 之间,但稍有下降趋势,这是因为长大的絮体在水流的紊动剪力下容易破碎,造成色度反而升高。所以慢速搅拌时间确定为 20 min 比较合适。

2.7 最佳混凝工艺条件下的试验结果

在混凝工艺参数分别为:混凝剂(硫酸铝)投加量 3 g/L;助凝剂(PAM)投加量 5 mg/L;pH=6.5、快速搅拌速度(300/min)时间 5 min;慢速搅拌速度(40/min)时间 20 min 等条件下,取 1 200 L 水性油墨废水,用变频调速搅拌机和 1.5 m³ 的圆柱形桶进行混凝沉淀试验,结果如表 2 所示。COD 和色度的去除率达到 83.2% 和 98%,上清液透光率达到 96%。

混凝预处理后的上清液仍然属于高浓度(COD 值 2 050 mg/L)废水,生物降解性能也较差(BOD₅/COD=0.34)与生活污水 1:10 混合后的废水则浓度较低(COD 值 585 mg/L),生物降解性能也有所改善(BOD₅/COD=0.32~0.45)。混合废水将用于第二阶段生物接触氧化试验。

2.8 接种挂膜和微生物菌种驯化

接种挂膜试验于 2005 年 8 月进行,接种活性污泥取自上海花王有限公司工业废水处理厂二沉池的回流污泥,污泥呈深棕黄色。污泥的浓度为 3.2 g/L,SV=24%。将 140 L 接种活性污泥加入反应器内,再

表 2 最佳工艺参数下混凝前后的水质指标

	pH	COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	BOD ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度 /倍	上清液透 光率(%)
混凝前水性 油墨废水	6.58	12 200	2 830	1 000	12.3
混凝后上清 液	5.68	2 050	698	20	96
去除率(%)	/	83.2	75.3	98	/
生活污水	7.0~7.8	150~382	53~205	-	-
混合废水	6.8~7.5	360~585	120~265	20~30	-

加入 80 L 生活污水,进行曝气。控制溶解氧在 4~6 mg/L 之间。经 24 h 曝气,静沉 1 h 后,排除上清液 100 L。继续加入 100 L 生活污水,重复以上过程。6 天以后,载体表面的生物膜厚度明显增加,且颜色变为棕黄色。废水 COD 去除率在 70%以上,出水清澈透明,表明填料挂膜成功。

挂膜成功后,混合废水以 12 L/h 流量进入反应器,采用连续进水,连续出水的方式,进行微生物菌种驯化。进出水 COD 检测显示,COD 去除率以平均每天 7%的速率平稳的增长。生物膜在混合废水进入的开始 4 天脱落较多,以后生物膜又开始缓慢恢复,经过 11 天的驯化,生物膜又恢复到原先的状态。微生物已适应混合废水的环境,COD 去除率基本维持在 75%。

2.9 溶解氧对处理效果的影响

溶解氧浓度的高低直接影响到好氧微生物的代谢活性。为了提高生物接触氧化系统的处理效率,必须向处理系统内提供足够的溶解氧。然而溶解氧很高,处理效果不一定好,过高的溶解氧除了增加能耗以外,强烈的空气搅动会使填料上附着的生物膜脱落,造成处理效率显著下降,使出水的悬浮固体增加而影响出水的水质^[10]。

本试验在水温为 29~30℃,进水流量为 12 L/h 的条件下,控制溶解氧浓度,使反应器在不同的溶解氧浓度下工作。试验结果见图 5,当溶解氧浓度在 4~5 mg/L 范围之间时,COD 去除率较高,达到 86%左右,且出水水质良好,COD 在 80 mg/L 左右。

2.10 有机负荷及接触时间对处理效果的影响

在水温 30~32℃,废水溶解氧浓度控制在 4~5 mg/L 的条件下,通过改变进水流量(接触时间),使反应器在不同的有机负荷下工作。试验结果见图 6,有机负荷在 0.9 kgCOD/m³·d 以下时,COD 去除率比较稳定,基本维持在 80%以上,而当有机负荷进一

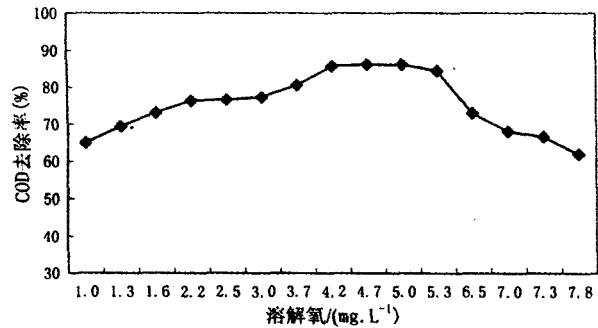


图 5 COD 去除率随溶解氧数值的变化曲线

步增大,COD 去除率明显下降,出水 COD 显著提高。因此,确定该生物接触氧化系统的有机负荷为 0.7~0.9 kgCOD/m³·d,接触时间为 15.7~18.3 h。

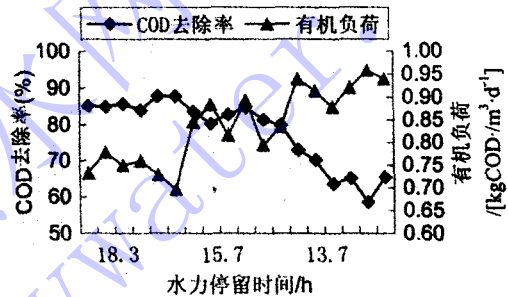


图 6 COD 去除率随有机负荷的变化曲线

2.11 最佳接触氧化工艺条件下的试验结果

根据以上试验确定的接触氧化工艺参数:温度(30~32℃)、溶解氧浓度(4~5 mg/L)、进水流量(14 L/h)、接触时间(15.7 h)、有机负荷(0.7~0.9 kgCOD/m³·d),连续运行,结果如表 3 所示。出水平均 COD 为 88,平均 BOD₅ 为 27.8,色度<10 倍。COD 去除率达到 80%,出水水质达到我国《污水综合排放标准 GB8979-1996》的要求。

表 3 最佳工艺参数下生物接触氧化处理前后的水质指标

进水 COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水 COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 BOD ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水 BOD ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	进水 色度 /倍	出水 色度 /倍
564	116	235	35	30	<10
490	98	200	32	30	<10
494	89	176	31	25	<10
470	85	150	28	25	<10
400	73	130	25	20	<10
360	65	120	16	20	<10
463	88	169	27.8	25	<10
DB31/199-1997	100	/	30	/	50



3 结论

试验表明,采用“混凝沉淀-生物接触氧化”组合工艺,结合了化学法和生物法各自的优点,可以实现对水性油墨废水的达标处理。化学混凝预处理的工艺条件为:混凝剂(硫酸铝)投加量 3 g/L、助凝剂(PAM)投加量 5 mg/L、pH=6.5、快速搅拌速度(300/min)时间 5 min、慢速搅拌速度(40/min)时间 20 min。高浓度水性油墨废水(COD 值 12 200 mg/L)经预处理,上清液的 COD 降到 2 050 mg/L, COD 去除率达到 83.2%,而且绝大部分色度被去除,色度去除率达到 98%。预处理后的上清液与生活污水 1:10 混合,生物降解性提高。在接触氧化工艺条件为:温度(30~32℃)、溶解氧浓度(4~5 mg/L)、进水流量(14 L/h)、接触时间(15.7 h)、有机负荷(0.7~0.9 kgCOD/m³·d),经过连续运行,COD 去除率可保持在 80%以上,出水 COD 可以维持在 100 mg/L 以下。最终的出水水质达到我国《污水综合排放标准 GB8979-1996》的要求。

参考文献

- 1 张涛,等.水性油墨废水的混凝工艺试验.环境科学与技术,2005,28(3):93-95
 - 2 张涛,等.铁屑微电解法处理水性油墨废水的试验.环境污染治理技术与设备,2005,6(5):67-70
 - 3 梁建庄.气浮-生化法处理高浓度印刷油墨废水.环境技术,2003(增刊),52-54
 - 4 刘林,崔永活.混凝气浮-微电解-SBR 工艺处理油墨和粘合剂混合废水.环境工程,2001,19(5):16-18
 - 5 杨裴,等.氧化-混凝法处理油墨废水的研究.天津化工,2004,18(5):60-62
 - 6 Cagatayhan B Ersu, Washington Braidia, Keh-Ping Chao, et al. Ultrafiltration of ink and latex wastewater using cellulose membranes. Desalination, 2004, 164: 63-70
 - 7 曾涛,等.混凝-吸附法处理油墨废水工艺研究.环境污染与防治,1998,4(2):14-16
 - 8 吴郭虎,等.混凝法处理油墨废水色度的研究.环境保护科学,2002,113:16-18
 - 9 胡万里.《混凝·混凝剂·混凝设备》.北京:化学工业出版社,2001
 - 10 上海市环保局.《废水生化处理》.上海:同济大学出版社,1999
- 收稿日期:2006年6月

Study on Water-Based Ink Wastewater Treatment with the Process of Flocculation Sedimentation and Bio-contact Oxidation

Cai Yanxing Zhang Zhenjia

Abstract: This study investigated the combined process of flocculation sedimentation and bio-contact oxidation for water-based ink wastewater treatment. The results indicated that in the flocculation sedimentation procedure, under the condition of coagulant aluminium sulfate (3 g/L), coagulant aids polyacrylamide (5 mg/L), and pH=6.5, the removal rate of COD and colority were 83.2% and 98% respectively. According to the result in biodegradation procedure when temp.= 30~32℃, dissolved oxygen(4~5 mg/L) and HRT=15.7~18.3 h, the removal rate of COD for mixed wastewater of supernatant and sewage was higher than 80%. The quality of effluent water could meet "China Wastewater Discharge Standard" (GB8979-1996). Thus this study offers an effective way for wastewater treatment to water-based ink manufacturer and printing corporation.

Keywords: Water-based ink wastewater; Flocculation sedimentation; Bio-contact oxidation