

水解 + 接触氧化 + 臭氧 + BAF 处理 PVC 离心母液废水

王 顺， 孙 杰， 陈宇萌
(博天环境集团股份有限公司，北京 100083)

摘 要： 针对某企业聚氯乙烯装置排放的离心母液废水的特点及处理要求，选择水解酸化 + 接触氧化 + 臭氧 + 曝气生物滤池 (BAF) 工艺进行处理。实践表明，系统出水主要指标 COD 和浊度分别稳定在 20 mg/L 和 4 NTU，其余各项指标均达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005) 中“敞开式循环冷却水系统补充水”标准，其中 COD≤30 mg/L。

关键词： PVC 离心母液废水； 水解酸化； 接触氧化； 臭氧氧化； 曝气生物滤池

中图分类号： TU992 **文献标识码：** B **文章编号：** 1000 - 4602(2019)16 - 0090 - 04

Treatment of PVC Centrifugal Mother Liquor Wastewater by Hydrolytic Acidification + Contact Oxidation + Ozone + BAF Process

WANG Shun, SUN Jie, CHEN Yu-meng
(Poten Environment Group Co. Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: According to the characteristics and treatment requirements of centrifugal mother liquor wastewater discharged from a PVC plant, the combined process of hydrolysis acidification, contact oxidation, ozonation and biological aerated filter (BAF) was selected for treatment. The practice showed that the main effluent COD and turbidity of the system were stable at 20 mg/L and 4 NTU respectively, and the other indexes were up to table 1 of the open-type circulating cooling water system in *The Reuse of Urban Recycling Water—Water Quality Standard for Industrial Uses* (GB/T 19923 - 2005), in which COD was no more than 30 mg/L.

Key words: PVC centrifugal mother liquor wastewater; hydrolytic acidification; contact oxidation; ozonation; BAF

四川乐山某企业主要业务涉及烧碱、聚氯乙烯 (PVC)、三氯氢硅、多晶硅和电石渣水泥。目前多晶硅年产能达 1 000 t、PVC 达 10 × 10⁴ t、三氯氢硅 4 × 10⁴ t、电石渣综合利用水泥 100 × 10⁴ t，实现了从盐卤、氯化氢、烧碱、PVC、三氯氢硅、多晶硅到电石渣水泥的完整循环经济产业链。

1 设计规模及水质

根据业主提供的资料，其 10 × 10⁴ t/a 聚氯乙烯装置产生聚合离心母液和汽提废水共 60 m³/h。废水经过处理后，出水水质需达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005) 表 1 中“敞

开式循环冷却水系统补充水”标准后回用，其中 COD≤30 mg/L。设计进水和出水水质见表 1。

表 1 设计进、出水水质
Tab. 1 Design influent and effluent quality

项 目	设计进水指标	出水指标
pH 值	6 ~ 8	6 ~ 9
COD/(mg · L ⁻¹)	≤300	≤30
BOD ₅ /(mg · L ⁻¹)	≤150	≤10
温度/℃	≤60	—
SS/(mg · L ⁻¹)	≤200	—
氯乙烯 (VCM)/(mg · L ⁻¹)	≤4	—
浊度/NTU	≤10	≤5
TDS/(mg · L ⁻¹)	≤800	≤1 000

2 工艺流程

根据对车间生产工艺进行分析可知,离心母液废水是采用悬浮聚合工艺生产聚氯乙烯(PVC)过程中产生的主要废水。为保证正常生产,一般情况下氯乙烯(VCM)悬浮聚合生产 1 t PVC 需要消耗大约 2.5~4 m³ 脱盐水。在聚合反应中,脱盐水作为分散介质,起到将 VCM 分散成液滴悬浮于其中、溶解分散剂、传热介质的作用,并不参与聚合反应,最后以母液的形式排放。聚合生产过程中除需要加入少量分散剂、引发剂、终止剂、消泡剂、防粘釜剂外,还

会添加抗氧剂、热稳定剂、pH 调节剂、链转移剂等助剂^[1]。故其排放的废水具有如下特点:COD 含量相对稳定,污染物浓度不高,可生化性较好;氨氮含量低,温度高,碱度低,电导率低等^[2]。

根据废水特点及处理要求,经过技术经济比较,采用冷却塔+水解酸化+生物接触氧化二级生化工艺,对废水中的大部分有机污染物进行降解去除,再通过臭氧+BAF+精密过滤器深度处理进一步去除残留的有机污染物、悬浮物及浊度。

工艺流程见图 1。

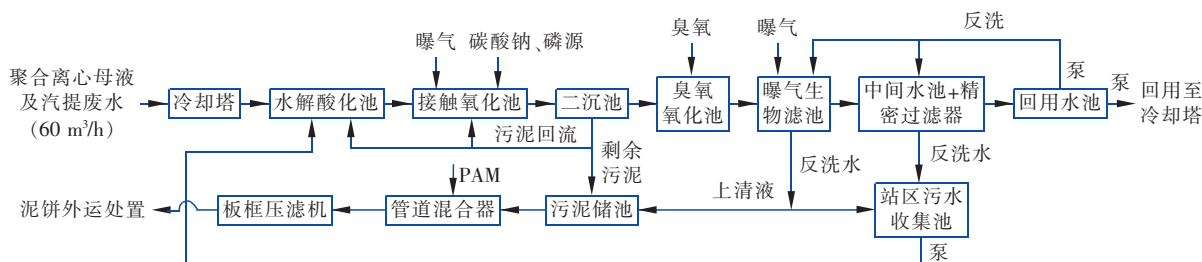


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of reclaimed water treatment process

聚合离心母液和聚合汽提废水通过车间冷却塔集水池收集后,由泵提升至污水站冷却塔降温到 35℃,以保证后续生化处理的正常运行。降温后的废水自流进入水解酸化池,利用厌氧和兼氧菌在水解和酸化阶段的作用,将废水中的大分子有机物(PVA 等)分解为小分子的有机物,提高废水的可生化性,小分子的有机物被彻底降解去除,从而降低后续处理负荷、提高处理效果、降低处理成本。水解酸化池出水进入生物接触氧化池,通过鼓风曝气使溶解氧维持在 2 mg/L,好氧微生物在有氧环境中,将废水中的有机物彻底分解成 CO₂、H₂O,并合成细胞体,从而将有机物从废水中去除。经过生物接触氧化池处理后的废水,可生化处理的有机物基本被去除,废水的可生化性变得很差,无法再继续直接进行生化处理。生物接触氧化池出水进入沉淀池进行泥水分离,回流污泥排至水解酸化池及生物接触氧化池前端,剩余生化污泥排入污泥储池,上清液进入臭氧氧化池进行深度处理。该阶段废水处理分两列并联运行,以保证设备故障时也能正常运行,在生物接触氧化池中根据微生物生长需要补充磷源。

在臭氧氧化池中,废水中难生化降解的大分子有机物在臭氧的氧化作用下,被分解成可生化降解

的小分子有机物,废水可生化性得到提高,可再次采用生化处理。臭氧氧化后的废水 COD 也会降低,从而降低后续处理的负荷。臭氧氧化池出水经过配水后进入曝气生物滤池,通过好氧微生物进一步去除有机污染物。废水经过曝气生物滤池处理后进入中间水池,之后通过泵提升到精密过滤器去除浊度,使废水达到回用要求,之后在回用水池通过泵提升至车间冷却塔作为补水进行回用。回用水池也作为曝气生物滤池和精密过滤器的反洗水池,曝气生物滤池、精密过滤器反洗水和厂区处理排污水排入站区污水收集池,再通过泵提升到水解酸化池进行处理。

二沉池排放的剩余污泥在污泥储池中暂时储存、沉降,上清液排入站区污水收集池。污泥通过泵提升到板框压滤机进行脱水。在污泥提升泵出口到板框压滤机入口的管道上安装管道混合器,并向其中投加阳离子 PAM,对污泥进行调质,提高污泥压榨效率^[3]。板框压滤机脱水滤液排入站区污水收集池。脱水污泥含水率约为 80%,定期用污泥运输车外运处置。

3 主要工艺单体及设计参数

3.1 冷却塔

采用逆流式机械通风冷却塔,塔体材质为玻璃

钢,置于水解酸化池上,塔体内部为双斜波 PVC 填料,防淤塞,抗粘泥,憎油性强。设计进塔废水温度 $\leq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$,出塔温度 $\leq 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.2 水解酸化池

水解酸化池采用完全混合式,池内设填料层,组合填料高 3.5 m,利用厌氧和兼氧菌的水解和酸化作用提高废水可生化性。设计尺寸为 7.5 m \times 8.0 m \times 6.5 m(两座),停留时间为 12 h,有效水深为 6.0 m。每座水解酸化池内设潜水搅拌机 2 台。

3.3 生物接触氧化池

生物接触氧化池设计尺寸为 15.0 m \times 8.0 m \times 6.5 m(两座),停留时间为 23.2 h,有效水深为 5.8 m,污泥浓度为 3 500 mg/L,容积负荷为 0.31 kgCOD/($\text{m}^3\cdot\text{d}$),污泥回流比为 100%,气水比为 10:1。好氧曝气采用旋流曝气器,通气量为 0.5~1.5 m^3/min ,服务面积为 4~6 m^2 。在生物接触氧化池前端设置氮源和磷源投加点,用于补充微生物生长所需要的 N、P 元素。

3.4 二沉池

二沉池采用竖流式。设计尺寸为 6.3 m \times 8.0 m \times 6.5 m(两座),有效水深为 5.5 m,沉淀区表面负荷为 0.67 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

3.5 臭氧氧化池

臭氧氧化池设计尺寸为 6.0 m \times 2.0 m \times 5.0 m,停留时间为 50 min,有效水深为 4.5 m,臭氧投加量为 20 mg/L,未反应完全的臭氧尾气通过池顶的尾气破坏器进行分解释放。

3.6 曝气生物滤池

曝气生物滤池采用两格并联运行,单格尺寸为 4.0 m \times 4.0 m \times 5.6 m,填料负荷为 0.41 kgBOD₅/($\text{m}^3\cdot\text{d}$),填料高 2.5 m,接触时间为 1.4 h,滤速为 1.87 m/h,气水比为 4:1,气洗强度 15 L/($\text{m}^2\cdot\text{s}$),水洗强度 6 L/($\text{m}^2\cdot\text{s}$),反洗周期为 2 d。

3.7 精密过滤器

精密过滤器可去除水中的 SS 和溶解性胶体,使出水浊度达标。设计尺寸为 $\varnothing 2.0\text{ m}\times 3.5\text{ m}$ (3 台),滤速为 8 m/h,气洗强度为 15 L/($\text{m}^2\cdot\text{s}$),水洗强度为 6 L/($\text{m}^2\cdot\text{s}$),反洗周期为 1 d。

4 运行情况

该系统于 2016 年 6 月投入调试及试运行,系统进水量约为 40~50 m^3/h ,污水站进水 COD 指标稳定在 200~250 mg/L,pH 值维持在 6 左右,比较接

近原设计值。经过 2 个多月的菌种培养和调试,在好氧系统不补充碱度和磷源情况下,污水站出水浊度能够稳定达标,但是出水 COD 值不稳定,维持在 30~40 mg/L,无法达到原设计要求。各单元处理结果见表 2。

表 2 调试期各单元处理效果

Tab. 2 Treatmeat effect for each unit during commissioning

项 目	pH 值	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	浊度/ NTU
水解酸化池	6~7	250	120	8
生物接触氧化池+二沉池	5.5~6.5	50	20	6
臭氧氧化池	5.5~6.5	45	20	6
曝气生物滤池	5.5~6.5	30	10	6
精密过滤器	5.5~6.5	30	—	4

调试过程中发现,当生物接触氧化池不补充碱度或污水站来水 pH 值中性偏酸时,即便补充磷源和氮源,生化系统内菌胶团细菌代谢效果依然欠佳,生化去除率无法达到设计要求,最终出水 COD 不能稳定达标。

通过分析发现,因车间生产用水为脱盐水,反应过程中添加物质主要为有机物质,导致废水中存在一定的有机氮,且废水中缓冲性碱度物质极少,当来水 pH 值较低且经水解酸化后有机氮转化为氨氮,好氧系统中硝化细菌会将氨氮转化为硝态氮,消耗碱度,从而使生化系统 pH 值降低,进而影响到菌胶团细菌活性,对其正常的生长代谢产生一定抑制作用。

针对这种情况及时调整药剂投加种类,将原设计考虑的氮源投加装置改为碱度投加装置,在好氧系统前端补充碳酸钠碱度,经过上述调整,生化系统 COD 去除率大幅提升,最终出水 COD 稳定在 15~20 mg/L(见表 3),完全满足原设计要求。

表 3 稳定运行期进、出水水质

Tab. 3 Actual influent and effluent quality during stable operation

项 目	pH 值	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	浊度/ NTU
水解酸化池	6~7	250	120	8
生物接触氧化池+二沉池	6.5~8.0	35	20	6
臭氧氧化池	6.0~8.0	30	20	6
曝气生物滤池	6.0~8.0	20	10	6
精密过滤器	6.0~8.0	20	—	4

5 技术经济分析

该工程总投资约为450万元,其中土建投资200万元(不含地基处理),设备安装投资250万元,平均投资约为3 000元/m³。

主要运行费用包括人工费、电费、药剂费等直接费用,其他厂区提供的仪表空气、循环冷却水、折旧、大修等不计。

具体如表4所示。

表4 运行费用测算

Tab.4 Operating cost of reclaimed water treatment

项 目	消耗量	单价	运行费 用/(元· m ⁻³)
电	1.27 kW·h/m ³	0.6 元/kW·h	0.764
碳酸钠(99%)	72 kg/d	1 500 元/t	0.075
磷酸二氢钠 (98%)	28.8 kg/d	3 000 元/t	0.060
阳离子PAM	2.0 kg/d	20 000 元/t	0.028
生产水	4 m ³ /d	5 元/m ³	0.014
人工	定员3人,人均工资3 000 元/月		0.208
合计			1.149

6 结论

采用水解酸化+接触氧化+臭氧+BAF+精密过滤器的组合工艺处理氯碱行业PVC离心母液废水,出水水质达到《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)表1中“敞开式循环冷却水系统补充水”标准可回用于生产,其中COD≤30 mg/L。

PVC离心母液废水中氨氮含量低,来水碱度低,但来水有机污染物中含有机氮,要注意考虑生化过程中碱度补充,无需额外补充氮元素;因聚合离心后废水温度较高,需考虑降温措施;同时因来水含有未反应完全PVC粉末颗粒,建议采取过滤等预处理措施,以防止冷却塔堵塞。

参考文献:

[1] 田文. 聚氯乙烯生产工艺[J]. 质量与安全,2016(3): 187-188.
Tian Wen. Production process of polyvinyl chloride[J]. Quality and Safety,2016(3):187-188(in Chinese).
[2] 武文广,崔永强,任旭光,等. PVC离心母液废水回收利用[J]. 中国氯碱,2012(2):35-36.
Wu Wenguang, Cui Yongqiang, Ren Xuguang, et al. Recovery and utilization of PVC centrifugal mother liquor wastewater[J]. China Chlor-Alkali,2012(2):35-36(in Chinese).
[3] 孟维举,李军,张静慧,等. 基于板框压滤强化脱水工艺的污泥化学调理研究[J]. 中国给水排水,2015,31(9):125-128.
Meng Weiju, Li Jun, Zhang Jinghui, et al. Study on chemical conditioning of sludge based on plate-frame pressure filtration enhanced dewatering process [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31 (9): 125 - 128 (in Chinese).



作者简介:王顺(1987-),男,湖北武汉人,硕士,工程师,主要从事工业废水和市政污水处理设计及施工管理工作。

E-mail:505744977@qq.com

收稿日期:2019-03-19