

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.06.015

松香加工废水处理工程实例

黄 乐, 朱乐辉, 黄冬根

(南昌大学资源与环境学院 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 江西
南昌 330031)

摘 要: 针对某松香加工厂废水水质成分复杂, 含有大量的乳化松香、树脂酸、动植物油、单宁等污染物, 色度高, 可生化性差等特点, 采用隔油+混凝气浮+Fenton氧化预处理工艺去除废水中大量的乳化松香、动植物油类污染物, 并降低色度, 提高废水可生化性, 再通过UASB+生物接触氧化处理工艺降解废水中的有机污染物。工程调试运行结果显示, 该组合工艺对COD、BOD₅、动植物油、悬浮物、色度的平均去除率分别达到98.8%、98.6%、99.1%、97.0%、99.3%, 最终出水COD≤100 mg/L、BOD₅≤20 mg/L、动植物油≤10 mg/L、悬浮物≤70 mg/L、色度≤50倍, 满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

关键词: 松香加工废水; 混凝气浮; Fenton氧化; UASB; 生物接触氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)06-0093-05

Case of a Rosin Processing Wastewater Treatment Project

HUANG Le, ZHU Le-hui, HUANG Dong-gen

(Key Laboratory of Environment and Resource Utilization of Poyang Lake, Ministry of Education,
School of Resources & Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: In view of the complex composition and characteristics of high color and poor biodegradability of wastewater from a rosin processing plant, which contains a lot of pollutants such as emulsified rosin, resin acids, animal and vegetable oils, tannins, the pretreatment process including oil separation, coagulation flotation, and Fenton oxidation is adopted to remove a large amount of emulsified rosin, animal and vegetable oil pollutants in wastewater, and reduce chromaticity, improve wastewater biodegradability, and then the combined process of UASB and biological contact oxidation are used to degrade organic pollutants in wastewater. The results of engineering commissioning operation show that the average COD, BOD₅, animal and vegetable oil, suspended solids, and chromaticity, removal rates of the combined process are 98.8%, 98.6%, 99.1%, 97.0%, and 99.3% respectively. The final effluent COD, BOD₅, animal and vegetable oil, suspended solids, chromaticity are no more than 100 mg/L, 20 mg/L, 10 mg/L, 70 mg/L, and 50 times, meeting the first-level criteria of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978-1996).

Key words: rosin processing wastewater; coagulation flotation; Fenton oxidation; UASB; biological contact oxidation

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41967046)

通信作者: 黄乐 E-mail: 275223739@qq.com

南方某林产品化工厂主要将松香融化改性再进行乳化复配生产松香施胶剂。废水主要包括松香融化改性产生的有机废气处理时产生的喷淋废水、生产设备的清洗及施胶剂空桶清洗产生的废水。废水中含有大量有机物,主要成分为树脂酸、油类、单宁、醇、酯类、酚类等,可生化性差。若不进行处理直接排放,会对环境造成严重污染。

树脂类有机污染物是导致松香加工废水难以生化处理的主要原因。目前国内松香废水的处理方法主要有吸附法、高级氧化法、内电解法、中和法和生化法等^[1-3]。因此,在对废水进、出水水质特点进行分析、小试的基础上,最终确定采用隔油+混凝气浮+Fenton氧化+UASB+生物接触氧化组合工艺处理该废水。

1 废水水质、水量

废水主要包括洗桶废水、设备冲洗废水、废气处理废水和员工生活污水。现阶段综合废水总量约60 m³/d,其中洗桶废水和设备冲洗废水含有大量的乳化松香,不仅COD、SS、动植物油浓度高,色度也高并且可生化性差,为间歇性排放,约45 m³/d;废气处理废水含有大量的松节油等有机污染物,为间歇性排放,约5 m³/d;员工生活污水为间歇性排放,约10 m³/d。

废水水质见表1。

表1 废水水质及排放标准

Tab.1 Wastewater quality and discharge standards

项 目	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	动植物油/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	色度/ 倍
洗桶、设备 冲洗废水	8~9	7 000~ 8 000	1 100~ 1 400	70~100	700~ 900	500~ 650
废气处理 废水	9~10	10 000~ 12 000	900~ 1 500	1 100~ 1 500		
生活污水	6~9	300	150	30	250	
排放标准	6~9	100	20	10	70	50

根据企业的扩建计划和要求,设计污水站预处理部分实际处理能力为80 m³/d,生化处理部分处理能力为100 m³/d。现阶段洗桶、设备冲洗废水和废气处理废水约为50 m³/d,污水站预处理部分进水量为3.5 m³/h(每天运行14 h);废水总量约为60 m³/d,生化处理部分进水量为2.5 m³/h(每天运行24 h)。按照环保要求,设计出水水质需达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

2 废水处理工艺流程及设计

2.1 工艺流程的确定

企业的洗桶废水、设备冲洗废水经过格栅去除大体积栅渣后与废气处理废水混合。混合废水色度高达600倍且含有大量的乳化松香、树脂酸、松节油及单宁等物质,B/C为0.15~0.17,可生化性差,属于难生物降解废水,因此需要预处理去除油类、色度,提高废水的可生化性。邬容伟等^[4]采用隔油+混凝气浮预处理含油脂废水,油类去除率为91.6%。废水脱色方法包括氧化脱色、吸附脱色、絮凝脱色、复合脱色及生物脱色等。针对废水可生化性差的特点,一般采用吸附法、絮凝法、臭氧氧化法、电催化氧化法、铁碳微电解法、Fenton氧化法和水解酸化法等提高废水的可生化性。

针对该工程的特点,考虑采用隔油+混凝气浮+Fenton氧化组合工艺进行预处理,再利用厌氧+好氧生化技术进行深度处理。

根据废水的水质水量、排放标准以及小试结果,确定采用隔油+混凝气浮+Fenton氧化+UASB+接触氧化联合处理工艺。

工艺流程见图1。

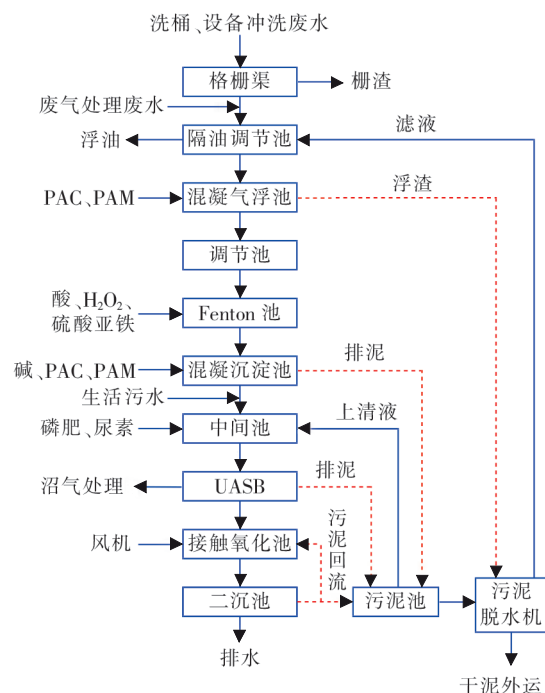


图1 松香加工废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of rosin processing wastewater treatment process

洗桶废水、设备清洗废水经格栅后与废气处理废水混合进入隔油调节池去除浮油,再通过提升泵提升至气浮池,同时在气浮池前段混凝区依次投加 PAC、PAM 与进水均匀混合,对乳化油和乳化松香进行破乳,气浮机释放器释放大量微小气泡使破乳后的油滴和乳化松香随着微小气泡上浮,去除油类及乳化松香并提高废水的 B/C 值。混凝气浮处理出水泵入 Fenton 氧化池加酸调节 pH 为 3~4,并加入硫酸亚铁及过氧化氢均匀混合,分解废水中大分子有机物,去除色度并提高废水的可生化性。经过高级氧化后的废水进入混凝区,加碱调节 pH 维持在 7~8 并依次投加 PAC、PAM 均匀混合形成絮体进入沉淀区沉淀。隔油池去除的浮油收集后委托其他单位处理,气浮池的浮渣和混凝沉淀池的污泥脱水后外运。

经过预处理后的废水进入中间池与生活污水均匀混合,按照 C:N:P=500:5:1 的比例加入磷肥及尿素以确保厌氧污泥正常的生长繁殖^[5]。将废水泵入升流式厌氧污泥床反应器(UASB),利用厌氧污泥降解大分子有机物、去除 COD 并进一步提高废水的可生化性。接着厌氧出水流入生物接触氧化池继续去除 COD,降解有机物。经过生化处理后的废水排入沉淀池,最终出水达标排放。

二沉池污泥部分回流至生物接触氧化池以保持污泥浓度,剩余污泥排入污泥池,脱水后外运处置。

2.2 主要构筑物及设备参数

① 隔油调节池。1 座,钢筋混凝土结构,内壁采用三布五油玻璃钢防腐。隔油池尺寸为 3.0 m×1.5 m×2.0 m;调节池尺寸为 5.0 m×4.0 m×5.5 m,有效容积为 100 m³,水力停留时间为 48 h。

主要配套设备:提升泵 2 台,1 用 1 备, $Q=5\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$, $P=0.75\text{ kW}$ 。

② 气浮池。1 座,碳钢结构,内壁采用三布五油玻璃钢防腐。尺寸为 4.2 m×1.5 m×2.5 m,溶气罐尺寸 $\varnothing 300\text{ mm}\times 2.0\text{ m}$ 。

主要设备:回流泵 1 台($Q=4.0\text{ m}^3/\text{h}$, $H=400\text{ kPa}$, $P=2.2\text{ kW}$),空压机 1 台(排气量 $0.42\text{ m}^3/\text{min}$,工作压力 0.8 MPa , $N=3.0\text{ kW}$),搅拌机 2 台,释放器 1 套,加药装置 2 套,刮渣机 1 台。

③ 调节池。1 座,钢筋混凝土结构,内壁采用三布五油玻璃钢防腐,水池超高 0.5 m,有效容积 60 m³,水力停留时间为 29 h。

主要配套设备:提升泵 2 台,1 用 1 备, $Q=5\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$, $P=0.75\text{ kW}$ 。

④ Fenton 氧化池。1 座,钢筋混凝土结构,三布五油玻璃钢防腐。分成 2 个单元,中间用穿孔墙隔开,单个水池超高 0.5 m,有效容积 4.5 m³,总水力停留时间为 2.5 h。

主要配套设备:加药装置 3 套,搅拌机 2 台。

⑤ 混凝沉淀池。1 座,钢筋混凝土结构,内壁采用三布五油环氧树脂玻璃钢防腐。分为混凝池和沉淀池,混凝池尺寸为 1.0 m×2.0 m×2.5 m,混凝池的中和区配备 1 套曝气管道,利用风机进行曝气搅拌,反应区采用机械搅拌。沉淀池泥斗容积为 1.7 m³,有效容积为 8.0 m³,水力停留时间为 3.8 h,表面负荷为 $0.52\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

主要配套设备: $\varnothing 0.2\text{ m}$ 中心筒一个。

⑥ 中间池。1 座,钢筋混凝土结构,超高 0.5 m,有效容积 80 m³,水力停留时间为 32 h。

主要配套设备:提升泵 2 台,1 用 1 备, $Q=6\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $P=1.1\text{ kW}$ 。

⑦ UASB。1 座,钢筋混凝土结构,内壁采用三布五油玻璃钢防腐,有效水深 7.0 m,有效容积为 112 m³,水力停留时间为 44.8 h。

主要设备:布水系统、进水加热保温装置、三相分离系统、出水堰各 1 套。

⑧ 生物接触氧化池。1 座,钢筋混凝土结构,内壁采用三布五油玻璃钢防腐,有效容积 80 m³,水力停留时间 32 h。组合填料规格(直径×片距): $\varnothing 200\text{ mm}\times 60\text{ mm}$,低压聚乙烯材质,采用直拉均匀式悬挂方法,投加量为 56 m³,填充率为 70%。设置 2 台回转式风机(1 用 1 备, $Q=1.71\text{ m}^3/\text{min}$, $P=2.2\text{ kW}$)。

⑨ 二沉池。1 座,钢筋混凝土结构,有效容积为 15 m³,水力停留时间为 4 h,表面水力负荷为 $0.5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

主要配套设备: $\varnothing 0.25\text{ m}$ 中心筒一个,污泥泵 2 台(1 用 1 备, $P=0.75\text{ kW}$,吸泥水量 $5\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$)。

⑩ 污泥池。1 座,钢筋混凝土结构,尺寸为 2.0 m×2.0 m×3.5 m。

主要配套设备:污泥泵 1 台(吸泥水量 $5\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$, $P=0.75\text{ kW}$)。

3 调试运行

3.1 混凝气浮

经过隔油处理后的废水依旧含有乳化油和乳化松香,因此废水在进入气浮前还需进行破乳。采用PAC和PAM作为破乳剂,根据小试确定pH为8,PAC和PAM最佳投加量分别为200、4 mg/L。控制溶气罐的工作压力为0.35~0.45 MPa,控制回流泵的回流量为30%。混凝气浮对COD和动植物油的去除率分别为36%、83%。

3.2 Fenton氧化、混凝沉淀

废水经过隔油、气浮处理后依然含有大量的有机物,色度高且可生化性差,B/C值为0.26。通过Fenton小试确定pH为3~4,双氧水(30%)添加量为4 mL/L,硫酸亚铁添加量为1.5 g/L,反应时间为4 h。进入中和池将废水pH调整为7~8,依次添加PAC 100 mg/L和PAM 2 mg/L,对COD、色度的去除率分别为38%、87%,B/C值提高到0.44。

3.3 UASB

采用当地城市生活污水处理厂的脱水生化污泥进行UASB接种驯化,培养高效且沉降性能好的颗粒污泥^[6]。将30 m³脱水污泥加水稀释筛滤,然后泵入反应器。废水中的氮、磷含量较低,混合生活污水后提高了氮、磷含量,但依然无法满足厌氧微生物正常生长代谢所需的氮、磷,所以按照C:N:P=500:5:1的比例向中间池废水投加磷肥及尿素。采用常温厌氧启动,运行温度为25~30℃,调节进水pH为7.0~7.5,将进水COD稀释至1 000 mg/L。连续进水,监测进、出口COD浓度,当COD去除率达到50%后,按照每次递增500 mg/L COD浓度的方式进水,直至达到设计进水浓度。

经过3个月调试,反应器有大量颗粒污泥形成并且出水水质稳定,COD去除率稳定达到75%以上,厌氧调试完成。

3.4 生物接触氧化

生物接触氧化池有效容积为80 m³,按照10%的污泥接种量向生物接触氧化池中加入8 m³当地城市生活污水处理厂的脱水生化污泥。启动时控制进水pH为7~7.5,并按照COD:N:P=100:5:1的比例加入葡萄糖、尿素和磷肥等营养物质。开启风机闷曝2 d,将溶解氧控制在2~4 mg/L;控制进水COD为500 mg/L,并回流二沉池污泥,运行5 d后填料表面

开始挂膜,10 d后全部挂膜。挂膜后每天监测生物接触氧化池的进、出口COD浓度,逐渐减少葡萄糖的投加并对应增加进水浓度直至达到设计进水浓度。接触氧化池污泥浓度维持在3 000 mg/L,污泥回流比为50%~100%。

经过1个月的调试,生物接触氧化池出水稳定,COD去除率达到80%以上。

4 运行结果

经过3个月的调试,系统出水水质稳定,连续15 d对系统进、出水的COD、BOD₅、动植物油、SS、色度进行监测分析,各项指标均达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准,如图2所示。

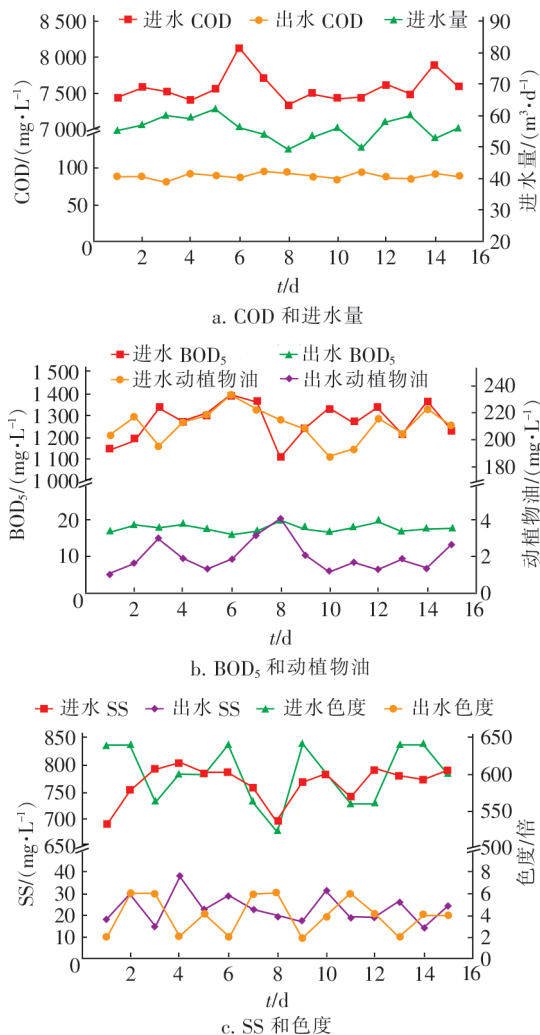


图2 实际进、出水水质水量

Fig.2 Changes of influent and effluent quality and quantity

系统稳定运行后连续15 d对各主要处理单元进行监测,平均处理效果如表2所示。

表2 主要处理单元的出水水质
Tab.2 Effluent quality and removal rate of main units of sewage treatment

项 目	pH	COD/ (mg· L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg· L ⁻¹)	动植物 油/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	色 度/ 倍
混合废水	8.0~9.0	7 579	1 273	211	768	600
隔油调节池	8.0~9.0	6 873	1 185	85	691	600
混凝气浮池	8.0~8.5	4 398	1 143	14	135	250
Fenton 氧化+ 混凝沉淀	7.0~7.5	2 702	1 191	7	31	32
中间池	7.0~7.5	2 469	1 088	11	67	32
UASB	7.0~7.5	567	264	4	43	
生物接触+ 二沉池	7.0~7.5	91	18	2	23	4
排放标准	6~9	100	20	10	70	50

注: 对 COD、BOD₅、动植物油、SS 和色度的总去除率分别为 98.8%、98.6%、99.1%、97.0%、99.3%。

5 主要经济技术指标

该工程占地约 145 m², 总投资为 93 万元, 其中土建费用为 49.5 万元, 设备及安装费用为 27.5 万元, 技术费用为 14 万元, 其他费用为 2 万元。运行费用: 药剂费约 7.27 元/m³、电费约 2.8 元/m³、人工费约 3.66 元/m³、污泥处置费约 2.48 元/m³, 废水处理成本合计 16.21 元/m³。

6 结论

① 采用隔油+混凝气浮+Fenton 氧化+UASB+接触氧化组合法处理松香加工废水, 系统运行良好, 出水水质稳定达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的一级标准。

② 整个系统对 COD、BOD₅、动植物油、SS、色度的平均去除率分别为 98.8%、98.6%、99.1%、97.0%、99.3%, 出水稳定, 管理简便, 处理成本为 16.21 元/m³, 经济合理。

参考文献:

- [1] 黄卫, 侯文彪. 松香深加工废水处理方法的研究[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(5): 25-28.
HUANG Wei, HOU Wenbiao. Research on method of rosin processing wastewater treatment [J]. Biomass Chemical Engineering, 2011, 45 (5) : 25-28 (in

Chinese).

- [2] 臧花运, 卢平, 伊洪坤, 等. 松香废水处理技术及机理研究[J]. 干旱环境监测, 2008, 22(4): 230-235.
ZANG Huayun, LU Ping, YI Hongkun, *et al.* Treatment of colophony wastewater by inner electrolysis biological process-coagulation process [J]. Arid Environmental Monitoring, 2008, 22 (4) : 230-235 (in Chinese).
- [3] 吴贤格, 赵丽静, 林绿丛, 等. 利用 Fenton 试剂对松香加工废水预处理的试验研究[J]. 广东化工, 2017, 44 (12): 70-72.
WU Xiang, ZHAO Lijing, LIN Lücong, *et al.* Research of pre-treating the rosin wastewater by Fenton reagent [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44 (12): 70-72 (in Chinese).
- [4] 郭容伟, 饶钦富, 邓觅, 等. 混凝气浮/UASB/接触氧化/混凝沉淀处理油脂废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35 (10): 100-104.
WU Rongwei, RAO Qinfu, DENG Mi, *et al.* Treatment of oil wastewater by coagulation air floatation/UASB/biological contact oxidation/coagulation sedimentation process [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35 (10) : 100-104 (in Chinese).
- [5] 万金保, 付煜, 刘峰, 等. 混凝-UASB-两级 A/O 工艺处理白酒废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33 (24) : 114-117.
WAN Jinbao, FU Yu, LIU Feng, *et al.* Treatment of liquor wastewater by combined coagulation, UASB, and two-stage A/O process [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33 (24) : 114-117 (in Chinese).
- [6] 涂保华, 黄鑫, 张晟, 等. Fenton/生化组合工艺降解农药中间体废水苯系物[J]. 中国给水排水, 2018, 34 (20): 96-100.
TU Baohua, HUANG Xin, ZHANG Sheng, *et al.* Degradation of benzene series in pesticide intermediates wastewater by Fenton oxidation/biochemical process [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34 (20) : 96-100 (in Chinese).

作者简介: 黄乐(1994—), 男, 江西九江人, 硕士, 研究方向水处理理论与技术。

E-mail: 275223739@qq.com

收稿日期: 2021-01-17

修回日期: 2021-02-08

(编辑: 衣春敏)