

合成洗涤剂生产废水的混凝处理技术

谢 丽 周 琪 孙仲平

提要 概述目前处理合成洗涤剂生产废水的混凝技术,包括化学药剂混凝和电化学混凝。分析了合成洗涤剂废水的混凝机理和影响混凝效果的部分因素,介绍了混凝工艺的工程应用实例,并提出今后的发展方向。

关键词 合成洗涤剂生产废水 直链烷基苯磺酸钠(LAS) 化学混凝 电化学混凝

0 前言

合成洗涤剂(主要指合成洗衣粉、液体洗涤剂)广泛应用于生产、生活中,合成洗涤剂生产工业是本世纪 30 年代发展起来的一门新型化学工业。近年来,随着我国石油工业的迅速发展和人民生活水平的逐步提高,合成洗涤剂工业迅猛发展,1995 年总产量已达 210 万 t,居世界第二位。我国生产的合成洗涤剂多属于阴离子表面活性剂,以直链烷基苯磺酸钠(LAS)为主,其产量约占合成洗涤剂总产量的 90%左右。生产合成洗涤剂排放的废水中含有高浓度的 LAS、油类、脂肪酸和磷酸盐等污染物,这类废水具有组成复杂,浓度高,排放不均匀等特点,经毒理试验证明,LAS 对胎儿有一定的致畸毒性。国家规定 LAS 的一级排放标准为 5mg/L,二级排放标准为 15mg/L。阴离子型表面活性剂进入水中后,这些分子会聚集在水介质和其他诸如空气、油状液体和微粒表面,使之产生泡沫、浮化和微粒悬浮等现象,隔绝水中氧气与空气中氧的交换,影响水体净化。表面活性剂的大量应用会导致水质恶化,大量泡沫污染水质和周围环境,难以生物降解的物质给废水治理带来麻烦,因而国内外治理合成洗涤剂生产废水主要采用物化法、生化法或物化法和生化法联用^[1~3]。从目前的处理工艺看,当废水中有机物浓度非常高,生物降解率低时,将混凝工艺作为预处理或后处理常被合成洗涤剂生产废水处理工艺所采用,因而研究和开发高效的混凝技术在该领域的应用具有重要的现实意义。

1 合成洗涤剂废水的混凝机理

混凝是废水处理工艺流程中的一个组成部分,主要去除对象为水中的悬浮物和胶体,同时还能去

除某些溶解性组分。混凝可分为化学药剂混凝和电化学混凝两种方法,它们各有其特点和有一定的适用范围。在合成洗涤剂废水的处理中,由于 LAS 通常为难生物降解的,所以一般通过混凝沉淀的方法将其去除。

1.1 化学混凝机理

化学混凝剂在水中的组分对胶体粒子的作用有三种,它们是压缩双电层、中和表面电位、颗粒间搭桥及卷扫作用^[4]。合成洗涤剂废水中胶体颗粒在水中表面往往带负电荷^[5],彼此之间存在静电排斥力,导致不能相互靠近,也不能下沉;另外,许多水分子被吸引在胶体颗粒周围形成水化膜,阻止胶体颗粒与带相反电荷的离子中和,妨碍颗粒之间靠近并凝聚下沉。为打破这种稳定性,常往水里投加混凝剂,如硫酸铝,碱式氯化铝,三氯化铁等,这些混凝剂的作用是压缩双电层,降低或消除胶体粒子表面的 ζ 电位,从而使胶体有可能发生聚集作用。当铝盐或铁盐混凝剂投量达到形成大量氢氧化物沉淀时,胶体粒子即可被这些无定性的絮状沉淀所包裹与挟带,产生卷扫作用。合成洗涤剂废水中 LAS 属于中分子量的表面活性剂,它易在两相界面上富集。废水中的 LAS 有一部分被吸附在悬浮物和胶体表面,有一部分溶解在水相中。因而混凝时,吸附在胶体表面上的 LAS 能被很好地去除;溶解的 LAS 也可与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 螯合形成沉淀而被去除。试验证明,由于 LAS 在水中带负电荷,向只含 LAS 的酸化溶液中加入 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ,溶液中也可能会出现沉淀,因此,废水中的 LAS 能被混凝去除。

1.2 化学混凝技术的影响因素

在混凝剂处理中,不同的 pH 值条件下,铝盐和

铁盐混凝剂水解产物的形态不同,其处理效果各不相同,因此,pH 值是影响混凝处理效果的主要因素之一。由于铁盐和铝盐混凝剂均属于强酸弱碱盐,本身的酸度很高,水解过程中不断产生 H^+ ,导致废水的 pH 下降,要使混凝反应充分进行,就需要足够的 OH^- 或 HCO_3^- 来中和 H^+ ,否则会影响混凝处理效果。因此,在研究最佳 pH 规律时应以混凝反应实际的 pH 为准。试验结果表明^[6],对合成洗涤剂废水,用聚合硫酸铁混凝去除 COD 的最佳 pH 为 8~10;硫酸亚铁混凝的最佳 pH 为 8~10;聚合氯化铝混凝的最佳 pH 为 5~6;硫酸铝混凝的最佳 pH 为 5~6。

在各混凝剂的最佳 pH 值条件下,混凝剂在不同投加量时,处理效果也不相同。随着混凝剂的投加量的增加,废水 COD 去除率提高,但当投加量增加到一定数量后,再增加投加量时,COD 去除率提高得很少,甚至有所降低。当混凝剂过量投加时,胶体表面电荷发生逆转,造成胶体脱稳。化学混凝剂投加量不仅决定处理效果的好坏,还影响运行费用的高低。

由于合成洗涤剂生产废水的性质复杂多变,特别是由于高浓度有机物的存在,使得废水的混凝成为较复杂的过程。为了得到较好的混凝效果,混凝剂的选用、投加量及 pH 值等使用条件必须通过试验确定,同时,还应随着水量和水质的变化而相应地加以改变。

1.3 电化学混凝技术

电化学混凝是通过外电压作用,使铁电极发生阳极溶解并产生 Fe^{2+} 等一系列粒子,从而使废水中胶体凝集的过程^[7],其实质是电解反应。在阳极上^[8],铁极板失去电子成为 Fe^{2+} 溶于水中;反应器中水分子电离,所生成的阳离子(H^+)在阴极得到电子,放出氢气,有一部分 OH^- 也会在阳极失去电子生成 O_2 ,而更多的 OH^- 与阳极产生的 Fe^{2+} 反应生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀,一部分 $Fe(OH)_2$ 被生成的 O_2 及水中溶解氧,氧化生成 $Fe(OH)_3$ 。在上述反应中所生成的带有正电荷的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子,可以起到压缩胶体颗粒表面的双电层,中和表面电位,使颗粒脱稳而失去斥力,相互凝聚在一起,由于布朗运动,使其在碰撞中逐渐絮凝成较大絮团而下沉。同时大量

$Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 在沉淀过程中也对水中的悬浮物起着卷扫和裹挟下沉作用。

2 混凝技术的工程应用实例

2.1 化学混凝技术的应用现状

目前,国内外多采用无机混凝剂处理合成洗涤剂生产废水,如聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、三氯化铁或复合混凝剂。

肖锦^[9]根据废水的具体情况,通过试验研究,确定利用混凝吸附的方法能有效地脱除废水中的大量胶体成分。经过混凝剂的筛选,确定使用优质聚铝,在 pH=5.5 左右的条件下,进行混凝反应,发现混凝法去除胶体物质效果明显,COD 去除率平均达 91%。

在处理有机物浓度高达 2 400~26 400mg/L(以 COD 计),可生化性差($BOD/COD=0.10\sim0.24$)的合成洗涤剂生产废水时,A Papadopoulos^[10]采用不同的化学混凝剂,氢氧化钙、硫酸铝和聚电解质进行预处理试验,发现 pH=5~6 时,结合氢氧化钙、硫酸铝使用效果最好,COD 去除率达 43%,而在该系统中添加聚电解质并不能提高其去除效果。

祁梦兰在试验中发现^[11],硫酸铝、硫酸亚铁和聚合硫酸铁 3 种混凝剂投加量为 100mg/L 时,COD 去除率均达 85% 以上;聚合氯化铝投加量为 100mg/L 时,COD 去除率仅 78% 左右。聚合氯化铝和硫酸铝在混凝过程中形成絮凝体颗粒小而轻,不易沉降,处理后出水混浊;硫酸亚铁的混凝效果好,价格低廉,来源丰富,但处理后出水残留 Fe^{3+} ,进一步形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,因而在离开排污口一段距离后变得浑浊,且硫酸亚铁对处理设备的腐蚀性较大;聚合硫酸铁在混凝处理过程中形成的絮体颗粒大而重,沉降速度快,并且对废水中的微气泡有很强的吸附功能,处理后的出水不产生铁离子后移现象,较为清澈。另外,聚合硫酸铁的应用 pH 范围广,凝固点低,其溶解度大于硫酸铁和硫酸亚铁,价格低廉,用量省。因此,聚合硫酸铁是处理合成洗涤剂生产废水的一种高效混凝剂。但是,当用生物法进行后续处理时,清华大学卜城等人^[12]发现用聚合硫酸铁作混凝剂,处理后水中残留的硫酸根离子浓度较高,对后续厌氧微生物的生长会产生抑制作用。因此,综合考虑各影响因素,认为选用三氯化铁较为

合适。

谢光炎等人^[13]对广州某油脂化工厂的废水进行混凝试验,采用聚合硫酸铁、聚合氯化铝、铝铁复合混凝剂3种混凝剂进行效果比较。在对该厂高浓度LAS废水处理的试验中发现,以上三种混凝剂在投加量均为80mg/L时,对COD的去除率都在72%以上,对LAS的去除率都在67%以上。聚合氯化铝的效果比聚合硫酸铁稍好一些,复合絮凝剂效果最好。在污泥沉淀方面,铁盐混凝所产生的污泥体积要比铝盐少,且沉淀速度快一倍。考虑到聚合氯化铝去除效果稍好一些,推荐选用铝铁复合混凝剂。

有资料表明^[14],十二烷基苯磺酸钠可用三氯化铁、硫酸亚铁、三氯化铝或硫酸铝,在pH为弱酸性时沉淀氢氧化铁或氢氧化铝,并用吸附十二烷基苯磺酸钠的方法去除之。铁系混凝剂的效果一般较好。如含30mg/L十二烷基苯磺酸钠的废水,可加入30mg/L的过硫酸钠及180mg/L的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,然后加入350mg/L的浓氨水,使之形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,经搅拌分离后,水中的硫酸盐浓度为7.5mg/L。也可用氢氧化钙及三氯化铁来处理同类废水。在用聚合硫酸铁、硫酸亚铁、聚合氯化铝及硫酸铝处理洗涤剂废水时,发现聚合硫酸铁的治理效果最好,COD去除率>85%,出水COD浓度可降至100mg/L以下。

近来的研究表明,铝系絮凝剂具有矾花大的特点,然而也有它的缺点,即 Al^{3+} 的水相转移对水生生物、植物、人体有一定的毒性效应。而在废水处理过程中,常见混凝法与生化法结合。水中残留的铝盐对微生物有一定的影响^[15],因而对应用铝系絮凝剂产生了影响。

2.2 电化学混凝技术的应用现状

用电化学混凝法处理合成洗涤剂生产废水的报道尚不多。经研究发现^[7~9],在电凝聚法处理该类废水时,与化学混凝法相比有许多优点:(1)各种型体微粒分布更宽广,且带电粒子电荷密度要高,加上各种型体离子的协同作用,可使废水中的胶体凝聚更为有效。(2)投加化学混凝剂,如硫酸铝、三氯化铁等,在使用中会使被处理的水中增加额外的阴离子,造成二次污染。而电凝聚法所生成的 Fe^{2+} 等是单质,成分较单纯,没有阴离子,也没有杂质。(3)可

省去混凝剂的运输、储存、溶解、配制、计量、投加等一系列程序和设备,设施简单,操作简便。

张寿恺曾报道^[16]电凝聚法处理合成洗涤剂生产废水中,应用铁阳极时,可达到较高的去除率,表面活性剂从200~500mg/L降至15~20mg/L,同时可减少悬浮物和沉淀物的数量。在电流密度为 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 和流量为43L/h时,可得到较好的效果。

3 结论

综上所述,在一定的pH值和投加量的条件下,采用聚合硫酸铁、三氯化铁或复合铝铁无机混凝剂处理合成洗涤剂生产废水效果较好,COD的去除率达70%~80%以上,产生的污泥体积小,并能对生物难以降解的直链烷基苯磺酸钠(LAS)有一定的去除效果,为后续污水和污泥的处理创造了条件。

目前处理合成洗涤剂生产废水多采用无机混凝剂,对于采用有机混凝剂或其他混凝剂如生物絮凝剂作混凝剂或助凝剂是否有更好的效果尚未见报道。笔者认为:今后还需要对合成洗涤剂废水的混凝机理作进一步的研究,以明确混凝剂在该类废水各组分的具体作用,从而找出相应的最佳混凝剂;在对处理该类废水的混凝剂开发上,将聚合物与其它化合物复合,生产高效复合混凝剂,使其与污染物结合更牢固,或在功能上同时具有氧化作用,改变污染物的结构,以最大限度地去除LAS。此外,对混凝剂进行优选时,除了混凝效果外,还要考虑混凝后出水对后续生物处理是否有影响。

在该领域应用电化学混凝尚不多,与化学混凝相比,电化学混凝具有设施简便,且生成的离子成分单纯,没有杂质,不会造成二次污染等优点。但目前的工艺所需的能量和材料较多,今后要从降低能耗,节约材料出发,开发高效的电混凝技术。

参考文献

- 1 刘振宇等.微电解法处理阴离子表面活性剂废水的研究.环境工程,1998,16(3):24~27
- 2 Sheng H Lin, et al. Operating characteristic and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation. Wat Res, 1999, 33(7): 1735~1741
- 3 Stefan Wagener, et al. Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors. Wat Res, 1987, 25(5): 615~622

啤酒废水处理设计剖析

靳 国 正

提要 结合重庆第二啤酒厂废水处理工程的实例,介绍了国内啤酒废水处理工程中几种常用的处理工艺和主要设计参数,并对有关问题进行了初步分析。

关键词 啤酒废水 生物处理 厌氧-好氧工艺 设计参数

我国已成为世界啤酒生产大国之一,啤酒废水对环境造成的污染日趋严重,其处理技术引起了有关方面的充分重视和关注。

1 啤酒废水的来源、水质和水量

啤酒生产的主要工序是:浸麦→麦芽→糖化→发酵→滤酒→包装。各道工序都要排放废水,如麦芽车间排放的浸麦废水,糖化发酵车间排放的糖化发酵废水,包装车间排放的洗涤废水及部分厂区的生活污水等。啤酒废水是上述各类废水的混合废水。

一般每生产 1t 啤酒将产生 $10 \sim 20\text{m}^3$ 废水,随着工厂生产规模、生产工艺、管理水平及废水再利用情况的不同而有所波动。啤酒废水一般 COD 为 $1\,000 \sim 2\,500\text{mg/L}$, BOD 为 $600 \sim 1\,600\text{mg/L}$, SS 为 $200 \sim 1\,500\text{mg/L}$, BOD/COD 约为 $0.5 \sim 0.7$, 属中浓度有机废水,可生化性良好,各主要生产工序的排水情况如下。

(1)浸麦废水:水量较小,有机物浓度中等,颜色较深,容易腐败,含有多种糖类、果胶及蛋白化合物,

水中悬浮固体含量较少且与麦粒的干净程度有关。

(2)糖化发酵废水:水量较大,有机物含量很高,水中含有废酵母、蛋白凝固物、多种糖类、醇类、纤维素及废酒糖等悬浮固体,属高浓度有机废水。

(3)包装洗涤废水:水量大,有机物含量低,水中含有部分残留啤酒、洗涤剂及部分无机物。

表 1 啤酒厂各车间的排水情况

厂名	车间	BOD/ mg/L	COD/ mg/L	SS/ mg/L	水量/ m^3/d
济南 白马山 啤酒厂	麦芽车间	839	1 407	211	3 500
	糖化发酵车间	1 950	4 221	799	
	包装车间	633	1 033	200	
	总排放口	1 350	1 783	549	
某啤酒厂	麦芽车间	240~300	550~690	320~510	490
	糖化发酵车间	2 200~4 300	3 200~6 100 (平均 4 500)	850~3 300	600
	包装车间	80~440	120~590	150~200	800
	其它		230~610		110
	总排放口	620~1 600	810~2 100 (平均 1 660)	360~1 300	2 000

4 混凝剂与絮凝剂. 北京: 中国环境科学出版社, 1991

5 曹征. 鼓泡-絮凝法处理含阴离子表面活性剂废水. 环境科学与技术, 1993, (2): 37~39

6 祁梦兰, 等. 化学混凝法处理合成洗涤剂废水. 化工环保, 1989, 9(2): 81~85

7 谢光炎. 高浓度表面活性剂废水的电凝聚处理研究. 给水排水, 1998, 24(4): 40~43

8 马志毅, 等. 电凝聚对悬浮物和有机物去除功效的试验研究. 给水排水, 1998, 24(11): 37~41

9 肖锦, 等. 混凝-不完全厌氧-接触生物氧化法处理高浓度有机废水技术. 工业水处理, 1994, 14(5): 20~22

10 A Papadopoulos, et al. An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater. Wat Sci & Technology, 1997, 36(2~3): 377~381

11 祁梦兰. 我国合成洗涤剂生产废水治理技术研究. 中国环境科

学, 1994, 14(4): 296~301

12 卜城, 等. 混凝沉淀-厌氧-好氧串联工艺处理合成洗涤剂生产废水研究. 给水排水, 1998, 24(12): 44~46

13 谢光炎, 等. 洗涤用品生产废水的处理研究. 环境保护, 1997, 5: 10~12

14 冯晓西, 等. 精细化工废水治理技术. 北京: 化学工业出版社, 2000. 3

15 赵庆祥, 等. 重金属离子对生物污泥活性的抑制. 上海环境科学, 1993, 12(2): 38~40

16 张寿恺. 电凝聚法净化合成洗涤剂污水. 上海环境科学, 1992, 11(4): 40~41

△作者通讯处: 200092 同济大学环境工程学院 83[#]
电话: (021)65986236
收稿日期: 2000-7-10