



高浓度聚酯树脂生产废水处理中试研究

王忠泉

(中煤科工集团杭州研究院有限公司, 浙江杭州 311201)

[摘要] 高浓度聚酯树脂生产废水是一种典型的高浓度难降解有机废水,难以直接利用生化工艺处理。采用“Fenton+气浮+水解酸化+高密度曝气生物流化池(MABFT)”联合处理工艺对聚酯树脂生产废水进行处理,并考察各工艺对 COD 的去除效果。结果表明,对于平均 COD 为 34 418 mg/L 的生产废水,经“Fenton+气浮”预处理后,平均出水 COD 为 22 501 mg/L, B/C 由 0.11 提升至 0.28;将预处理出水与生活污水混合后,平均 COD 降至 8 160 mg/L;混合废水进入“水解酸化+MABFT”生化处理系统,经生化系统处理后,平均出水 COD 为 372 mg/L,能够稳定小于排放要求的 500 mg/L,达到并优于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级纳管标准。COD 整体去除率达到 98.8%,其中生化段 COD 去除率达 95.4%。该联合处理工艺具有一定工程应用价值,可为高浓度聚酯树脂生产废水的达标排放提供参考。

[关键词] 联合处理工艺;聚酯树脂废水;中试试验;高密度曝气生物流化池;Fenton

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0130-06

Pilot study of wastewater treatment for high concentration polyester resin production

WANG Zhongquan

(CCTEG Hangzhou Research Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract: The wastewater from high concentration polyester resin production is a typical high concentration organic wastewater, which is difficult to be directly treated by biochemical process. The combined treatment process of “Fenton+flotation+hydrolytic acidification+high-density aerated biological fluidized tank (MABFT)” was used to treat polyester resin production wastewater, and the removal effect of COD by each process was investigated. The results showed that for the production wastewater with an average COD of 34 418 mg/L, the effluent of which after pretreatment by “Fenton and flotation” was 22 501 mg/L, and the B/C increased from 0.11 to 0.28. The pretreatment effluent was mixed with domestic sewage, the average COD decreased to 8 160 mg/L. The mixed wastewater entered into the biochemical treatment system of “hydrolytic acidification + MABFT”. After the biochemical treatment, the average effluent COD was 372 mg/L, which could be stable less than 500 mg/L of the discharge requirements, meeting and superior to the class III pipelining standard of Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978—1996). The overall COD removal rate reached 98.8%, whose removal rate of the biochemical treatment reached 95.4%. The combined treatment process had certain engineering application value and could provide reference for the standard discharge of high concentration polyester resin production wastewater.

Key words: combined treatment process; polyester resin wastewater; pilot test; MABFT; Fenton

随着环保政策的日益严格和人民生活对环保要求的不断提高,传统溶剂型涂料的发展受到限制,环保型粉末涂料越来越受到市场欢迎。聚酯树脂作为环保型涂料的关键原材料,在粉末涂料生产原材料

中的占比达到 40% 以上。粉末涂料的高速发展间接带动了对聚酯树脂的高需求,2021 年全国规模以上企业粉末涂料用聚酯树脂销量同比增长 10.3%^[1]。需求的增大促进了聚酯树脂生产能力的

[基金项目] 中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项项目(2022-2-MS007)

增长。而聚酯树脂是将二元醇与二元酸或多元醇与多元酸缩聚,经酯化、缩合而生成的高分子化合物的总称^[2],酯化、缩合反应历程中分别要排出少批量的生产废水。聚酯树脂生产废水中氨氮、总磷等浓度较低,而COD高达几万mg/L,是一种典型的高浓度难降解有机废水,具有呈酸性、COD高、成分复杂(含有苯环、醛类以及聚合度高的各种化合物)、缺乏氮磷等微量元素、可生化性差、毒性强等特点^[3-5],若不经有效处理直接排放进入水体中,必会严重污染周边生态系统。

高浓度聚酯树脂生产废水处理难度极大,难以直接利用生化工艺处理,需先从改善B/C、降低生物毒性方面进行前期预处理^[6]。目前,聚酯树脂生产废水的预处理方法主要有混凝沉淀法、铁碳微电解法^[7]、Fenton法^[8]和组合预处理^[9]等。以前的大部分工作均只对该废水的预处理进行了研究,并未对达标排放做进一步探讨。胡健^[10]采用混凝—两级A/O组合工艺处理高浓度聚酯树脂废水,该工艺的最大耐受COD为14 000 mg/L,尚不足以满足原水浓度要求。高浓度聚酯树脂生产废水的处理问题已严重制约了行业的可持续发展。

本研究对高浓度聚酯树脂生产废水的处理进行了联合试验研讨,评估了对废水中COD的处理方法并对试验参数进行了优化,进而提出合适的处理工艺,以期为实现该类废水处理工程的达标排放提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验用水

试验用水取自杭州某聚酯树脂生产企业废水收集罐。该企业废水主要来自生产废水和生活污水,其中生产废水包括酯化废水、真空反应釜缩合废水,具有成分较复杂、毒性较大、结构稳定、难生物降解等特点;且废水水质极不均衡,COD高,其他指标浓度较低。具体进水水质见表1。本次中试试验设计进水量为0.5 t/d,其中酯化废水、真空反应釜缩合废水、生活污水占比与厂区排水比例一致,分别为39%、3%和58%。

1.2 工艺流程

本研究采用Fenton氧化^[8]+气浮+水解酸化+高密度曝气生物流化池(MABFT)^[11-14]联合工艺处理高浓度聚酯树脂生产废水,生活污水收集池污水作为营养配水一同进入水解酸化池,工艺流程见图1。

表1 设计进水水质

项目	酯化废水	真空反应釜缩合废水	生活污水
pH	5~7	2~4	6~9
COD/(g·L ⁻¹)	35~40	150~160	≤0.35
B/C	0.12	0.11	0.31
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	≤12.1	≤13.3	15.0
TN/(mg·L ⁻¹)	≤18.5	≤24.1	35.0
TP/(mg·L ⁻¹)	≤5.0	≤5.1	≤7.0
盐分/(mg·L ⁻¹)	6 521	6 218	600

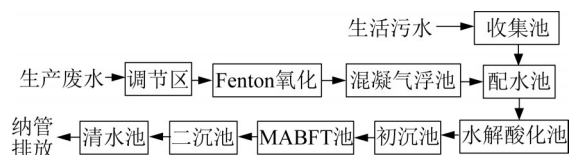


图1 工艺流程

Fig. 1 Process flow

生产原水首先进入预处理调节区,将pH微调至合理范围后泵入Fenton氧化池,运用H₂O₂与Fe²⁺反应产生的具备强氧化能力的·OH氧化废水中的难降解物质,达到环状污染物开环、断链的目的;出水加碱中和,然后进入气浮池进行混凝、泥水分离;上清液进入配水池,与生活污水混合,完成N、P元素比例匹配;出水进入水解酸化池,将废水中的大分子有机物转化成小分子有机物;出水经沉淀后自流进入MABFT池。MABFT是基于ABFT(曝气生物流化床)的改进型工艺,MABFT池内采用不同生物载体,设置区别于ABFT的拦截结构并增设搅拌装置;MABFT桨叶处于填料层顶部,解决了ABFT运行中填料挤压在上层造成的堵塞、流水不畅、区域内发生厌氧使硝化效果不佳等问题;MABFT使填料在水中处于多相流化状态,和气泡发生有力碰撞,大大提高了溶氧的传质效果,微生物快速完成着床并增殖;MABFT生物固化量大,填料固化污泥量达10~20 kg/m³,悬浮污泥质量浓度达到4~5 g/L,利用大量优势菌群将COD氧化成CO₂和H₂O,大幅提高了有机物的去除效果。MABFT池出水自流进入二沉池实现污泥截留,上清液达标排放,工艺设计出水标准同企业执行的《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准一致。

1.3 试验装置及材料

试验装置采用PP板制作,其中预处理采用组合设计,含pH微调区、Fenton氧化区、气浮区,总尺

寸为 1.2 m×0.6 m×1.0 m; Fenton 反应时间为 2 h, pH 微调区、Fenton 氧化区底部安装有穿孔曝气管。水解酸化池尺寸为 D 1.2 m×1.6 m, DO<0.2 mg/L, HRT=3 d; 采用升流式厌氧反应器结构, 池内填料为悬挂式聚酯纤维, 固定在上下层支架上, 填充比为 45%。MABFT 池总体尺寸为 1.2 m×1.0 m×1.0 m, 平均分为 4 格, HRT=2 d, DO 为 2~5 mg/L; 池内装有颗粒尺寸为 5 cm×5 cm×5 cm 的 MKNC-5ppi 聚氨酯填料, 比表面积为 23 000 m²/m³, 填充比为 30%, 上下采用玻璃钢格栅固定拦截, 池底设有微孔曝气盘。沉淀池中均装有斜管、系统辅配 UPVC 管材及管件。

水解酸化池+MABFT 池污泥分别取自附近啤酒厂污水处理站 UASB 罐污泥和生化脱水污泥。原始污泥先用生活污水调节并进行菌种的活化、培养, 然后用预处理的生产废水与生活污水混合进行驯化培养, 并逐步降低生活污水比例。使用显微镜观察活性微生物菌体, 辅以检测进出水参数, 若菌体数量加倍且出水达标, 则认定生化驯化完成。

1.4 测定方法

每天定时定点使用 5B-3B(V11) 多参数检测分析仪(北京连华永兴科技发展有限公司)及配套试剂对进出水进行连续取样检测, 结果取 2 次检测数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 预处理效果分析

高浓度聚酯树脂生产废水中含有酯类、杂环类等有机污染物, B/C<0.12, 且有机毒性高, 极不利于微生物成长。由于生产原水混合后 pH 在 3~4 之间, 采取“Fenton 氧化+气浮”预处理工艺, 以达到氧化分解难降解物质、提升 B/C、同时去除部分 COD 的目的较为合适。

Fenton 反应的氧化效率取决于·OH 的产生效率, 而 H₂O₂ 的投加量直接影响氧化反应过程中活性自由基的产生量^[15]。研究表明, Fenton 反应中 H₂O₂ 投加量越大, ·OH 产生量越多^[16], 但是过量的 H₂O₂ 会消耗反应过程中产生的活性自由基, 不利于氧化反应的进行。因此, 本研究在保持原水 pH 在 3.5~4.0、氧化反应时间为 2 h、硫酸亚铁与 H₂O₂ 物质的量比为 1:3 的条件下, 对 H₂O₂ 的投加量(占进水水量的质量分数)进行了优化, 结果见图 2。

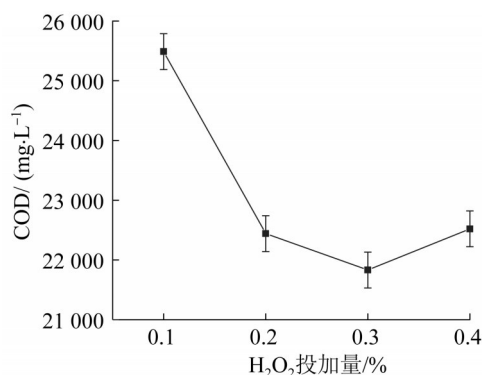


图2 H₂O₂投加量对Fenton工艺处理效果的影响

Fig. 2 Influence of H₂O₂ dosage on Fenton process treatment effect

由图 2 可知, 当废水中 H₂O₂ 投加量在 0.1%~0.3% 时, 投加量越大, 难降解废水的 COD 去除率越高; 当 H₂O₂ 投加量为 0.3% 时, 出水 COD 最低; H₂O₂ 投加量为 0.4% 时, 出水 COD 反而上升, 这可能是由于过量的 H₂O₂ 抑制了羟基自由基的产生。

根据图 2 确定 H₂O₂ 最佳投加量为 0.3%, 在此基础上, 保持原水 pH 在 3.5~4.0, 硫酸亚铁与 H₂O₂ 按 1:3 的物质的量比投加, 考察不同反应时间对 COD 去除效果及 Fe²⁺ 浓度、pH 变化的影响, 结果见图 3。

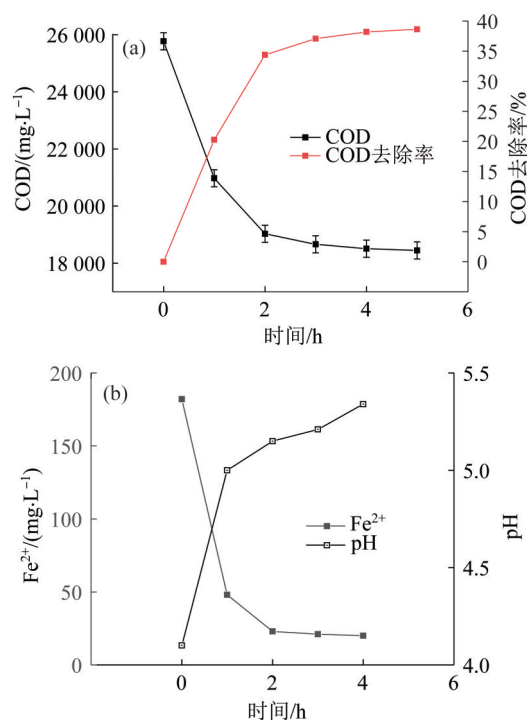


图3 不同反应时间下Fenton工艺对COD的去除效果(a)及Fe²⁺质量浓度、pH的变化(b)

Fig. 3 COD removal effect of Fenton process (a) and changes of Fe²⁺ mass concentration and pH (b) under different reaction time

由图3(a)可知, Fenton氧化反应2 h后, COD去除率超过36%, 且逐渐趋于稳定, 反应4 h后COD去除率达到38.6%。同时, 废水中的 Fe^{2+} 质量浓度与pH分别在反应前2 h呈迅速降低和上升趋势[图3(b)], Fe^{2+} 浓度的下降趋势与COD下降趋势一致, 表明废水的氧化反应主要集中发生在前2 h, H_2O_2 的消耗导致pH上升。水中剩余COD大部分为难降解物质的中间氧化产物, 将有利于后续的生化处理。

因原水pH(3.5~4.0)在Fenton反应的较适区间, 不再对pH进行调整。最终确定Fenton氧化的最佳条件为: 原水pH、 H_2O_2 投加量为0.3%、反应时间为2 h。在Fenton氧化最佳条件下结合气浮, 即氧化出水加碱调节pH至8.0, 再经气浮完成分离, 考察预处理(Fenton+混凝气浮)对高浓度聚酯树脂生产废水的处理效果, 结果见图4。

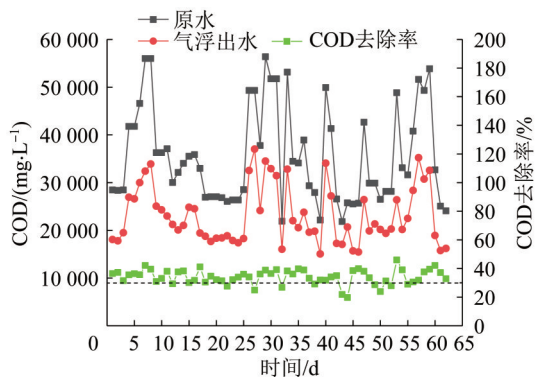


图4 预处理对COD的去除效果

Fig. 4 COD removal effect of pretreatment

由图4可知, 预处理对聚酯树脂生产废水的处理效果波动较大, COD去除率在30%~45%, 平均COD去除率在30%以上; 对Fenton段进行精确优化后, 出水COD稳定在35%以上。此外, 根据对进出水 BOD_5 的检测分析, 预处理后废水平均B/C由0.11提升至0.28。

2.2 生化阶段进水调配及污泥驯化情况

由于预处理出水COD仍较高, 平均COD高达23 000 mg/L以上, 对生化池的冲击负荷仍较大。利用生活污水在配水池对预处理出水进行水质调配, 可将COD控在10 000 mg/L以下。

水解酸化池初始污泥投加量为10 g/L, MABFT池初始污泥投加量为3 g/L^[17]。分段对水解酸化池和MABFT池污泥进行驯化培养, 初次投加活性污泥接种后, 以生活污水进行微生物培养, 一周后开始用

预处理的生产废水与生活污水混合进行驯化培养, 并逐步降低生活污水比例直至混合后废水COD达到10 000 mg/L以内。

2.3 水解酸化池对COD的去除效果

经生活污水配水后, 分3个阶段将废水泵入水解酸化池, 每个阶段持续20 d, 进水水量依次按设计进水量的1/3、2/3、1进行。利用池内菌群分解难降解物质, 水解酸化池水质检测结果见图5。

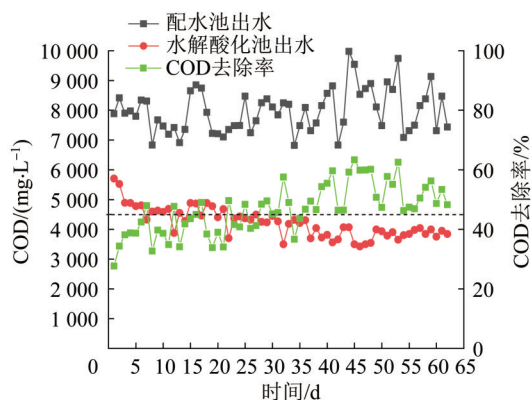


图5 水解酸化池对COD的去除效果

Fig. 5 COD removal effect of hydrolytic acidification

由图5可知, 经水解酸化池处理后, 出水COD大幅降低。预处理后的生产废水经生活污水配水进入酸化池后, 前7 d内出水COD维持在4 000 mg/L以上; 随着调试运行, 水解酸化池中的微生物逐渐富集并逐渐适应水质, 出水有机物浓度逐步降低, 至40 d以后出水COD降到4 000 mg/L以下。继续稳定运行至50 d后, 池内污泥质量浓度达到19.3 g/L, 较初期投泥量有大幅提升。

2.4 MABFT池对COD的去除效果

MABFT池驯化挂膜完成后, 以设计进水量的1/3间歇进水10 d, 使好氧菌群逐步适应, 通过跟踪观察, 污泥性状变动较小且沉降性能较好。此后每10 d按设计进水量的1/3提升负荷连续进水, 至30 d后达到满负荷运行。MABFT池对COD的去除效果见图6。

由图6可知, 尽管MABFT池前端进水波动较大, 但出水COD基本稳定在500 mg/L以下, COD去除率达到85%以上, 成效较好。稳定运行至50 d后, MABFT池总污泥质量浓度达到8.5 g/L。本研究采用的MABFT是基于ABFT的改进型生物增浓工艺, 大幅提升了池内有效污泥浓度, 较好地提高并保证了COD的去除效果。

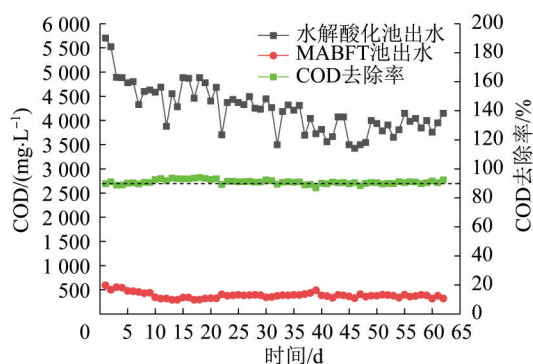


图6 MABFT池对COD的去除效果

Fig. 6 COD removal effect of MABFT

2.5 全流程连续运行效果

为了验证“Fenton+气浮+水解酸化+MABFT池”联合处理工艺的全流程连续运行效果,在预处理最佳反应条件下,严格控制生化池各阶段的反应参数,从第33天开始开展连续运行并检测分析工艺效果,结果见图7。

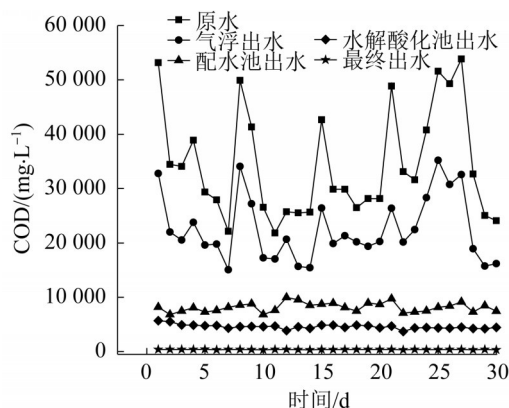


图7 联合处理工艺对COD的去除效果

Fig. 7 COD removal effect of combined treatment process

由图7可知,在最佳运行参数下,联合处理工艺对高浓度聚酯树脂废水中污染物的去除效果得到进一步提高。对于平均进水COD为34 418 mg/L的生产废水,预处理后平均出水COD为22 501 mg/L,添加生活污水配水后平均COD为8 160 mg/L,经水解酸化池和MABFT池处理后平均出水COD为372 mg/L, COD整体去除率达到98.8%,生化段COD去除率达95.4%,远小于设计标准指标,即《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准要求的500 mg/L。

2.6 全流程运行成本分析

本试验处理水量(0.5 t/d)较小,运行成本仅分析直接费用,包括电费、药剂费、人工费和折旧维修

费等。其中,因试验是在正常上班期间开展的,夜间自控运行,人工费暂不计;每天水处理的耗电量为40.8 kW·h/t,电价按0.6元/(kW·h)计算,则电费为24.48元/t;试验过程中使用到的药剂包括H₂O₂和PAC/PAM,每天H₂O₂用量为1.26 kg/t,以单价为0.78元/kg计算,H₂O₂的药剂费为0.98元/t,PAC/PAM药剂费为0.72元/t,则总药剂费为1.7元/t;折旧维修费约为2元/t。直接处理费用为28.18元/t(不含污泥处置费)。因本试验处理水量较小且不考虑规模效应,吨水费用仅供参考,工程应用时还需结合实际。

3 结论

(1)对平均COD为34 418 mg/L的聚酯树脂生产废水,经“Fenton+气浮”预处理后平均出水COD为22 501 mg/L,平均去除率为33.89%,同时平均B/C由0.11提升至0.28。

(2)“Fenton+气浮”预处理出水与生活污水混合后,控制COD在10 000 mg/L以内进入以“水解酸化+MABFT”为主的生化系统,生化系统稳定后出水COD为372 mg/L,小于设计要求的500 mg/L,达到并优于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级纳管标准。

(3)“Fenton+气浮+水解酸化+MABFT池”联合工艺对高浓度聚酯树脂废水中的COD具有较好的去除效果,试验条件下系统能够稳定达标运行,具有一定工程应用参考价值。对全流程运行成本进行分析,试验直接处理费用为28.18元/t(不含污泥处置费),成本较高,工程应用时需进一步考虑规模效应以降低运行成本。

参考文献

- [1] 2021年中国粉末涂料用聚酯树脂市场规模及行业发展趋势分析[EB/OL]. [2021-08-20] (2022-06-21). [https://www. askci. com/news/chanye/20210820/1642131560512](https://www.askci.com/news/chanye/20210820/1642131560512).
- [2] 齐鸣斋,许煦,李月中. 不饱和聚酯树脂生产废水处理的研究[J]. 上海化工,2002,27(17):6-7.
QI Mingzhai, XU Xu, LI Yuezong. Study on the unsaturated polyester wastewater treatment[J]. Shanghai Chemical Industry, 2002, 27(17): 6-7.
- [3] 左春辉,杜俊琪,蒲彦琼. 臭氧/活性氧化法预处理聚酯废水实验研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2009,36(S1): 104-108.
ZUO Chunhui, DU Junqi, PU Yanqiong. Pretreatment of PET wastewater with ozone/hydroxyl radical oxidation method[J]. Journal of

- Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2009, 36(S1): 104-108.
- [4] 陈桂红, 黄文科, 陈福明, 等. 采用 MBR 工艺处理聚酯废水的工程实例[J]. 工业水处理, 2008, 28(8): 82-85.
- CHEN Guihong, HUANG Wenke, CHEN Fuming, et al. Engineering application of MBR to the treatment of polyester wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(8): 82-85.
- [5] TIAN Penghao, WANG Chao, YANG Mingyang, et al. Study on the pretreatment of high concentration polyester resin wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 169: 82-87.
- [6] 潘瑞松, 宋志平, 周培国. 不饱和聚酯树脂生产废水治理技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002(9): 69-71.
- PAN Ruisong, SONG Zhiping, ZHOU Peigu. Treatment of wastewater from unsaturate resin production[J]. Techniques and Equipment for Environment Pollution Control, 2002(9): 69-71.
- [7] 吴锦利. 铁炭微电解预处理聚酯树脂废水的试验研究[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(1): 75-78.
- WU Jinli. Experiment research on pretreating the polyester resin wastewater by Fe-C micro-electrolysis[J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(1): 75-78.
- [8] 宋艳华, 赵硕伟, 许晖. Fenton 试剂预处理聚酯树脂废水的研究[J]. 甘肃科技, 2009, 25(22): 61-64.
- SONG Yanhua, ZHAO Shuwei, XU Hui. Study on pretreatment of polyester resin wastewater with Fenton reagent[J]. Gansu Science and Technology, 2009, 25(22): 61-64.
- [9] 王万俊. 高浓度难降解聚酯树脂废水预处理研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2007.
- WANG Wanjun. Pretreatment study on the high density and difficultly biodegradable polyester resin wastewater[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2007.
- [10] 胡健. 混凝—两级 A/O 组合工艺处理高浓度聚酯树脂废水技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- HU Jian. High concentrated polyester resin wastewater treatment by a combined coagulation and A/O/A/O process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [11] 潘碌亭, 罗华飞, 张选军, 等. UASB—水解酸化—接触氧化—MBR 工艺处理高浓度聚酯废水[J]. 给水排水, 2006, 32(11): 57-59.
- PAN Luting, LUO Huafei, ZHANG Xuanjun, et al. Treatment of high concentration polyester wastewater by UASB-hydrolytic acidification contact-oxidation-MBR process[J]. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(11): 57-59.
- [12] 方锐. UF—A/O—MBR 工艺处理聚酯化纤废水的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- FANG Rui. Study on UF-A/O-MBR treating polyester chemical fiber wastewater[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [13] CECS 209—2006 曝气生物流化池设计规程[S].
- CECS 209—2006 Specification for design of aeration biological fluidized tank[S].
- [14] 王正法, 章春生. 制革废水深度处理回用 ABFT 工艺中试研究[J]. 能源环境保护, 2011, 25(5): 17-19.
- WANG Zhengfa, ZHANG Chunsheng. The pilot study about tannery wastewater advanced treatment and reuse by abft process[J]. Energy Environmental Protection, 2011, 25(5): 17-19.
- [15] VERMA M, HARITASH A K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(1): 102886.
- [16] RATANATAMSKUL C, CHINTITANUN S, MASOMBOON N, et al. Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 331(1/2): 101-105.
- [17] 王坤, 王忠泉, 秦树林, 等. 微电解—EGSB—生物增浓工艺处理聚酯废水试验研究[J]. 能源环境保护, 2020, 34(3): 38-42.
- WANG Kun, WANG Zhongquan, QIN Shulin, et al. Study on the treatment of polyester wastewater by microelectrolysis-EGSB-bioconcentration process[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(3): 38-42.

[作者简介] 王忠泉(1985—), 副研究员。电话: 0571-82728709, E-mail: wzhquan@126.com。

[收稿日期] 2022-11-04(修改稿)