

悬浮法聚氯乙烯化工离心母液的生化处理中试

周长波¹, 周蕴¹, 张振家²

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200030)

摘要: 采用 4 级内循环式好氧生物膜反应器串联工艺对悬浮法聚氯乙烯(PVC)离心母液废水进行中试试验, 研究了不同停留时间下系统对有机物和浊度的处理效果以及系统的抗冲击能力; 观察了生物膜的生长和发展规律; 对影响系统稳定运行的主要因素(悬浮物、摇蚊幼虫和营养物)进行了分析, 并提出了相应的控制措施. 试验结果表明: 该工艺启动迅速, 在 HRT 为 14h 时, 废水 COD 总去除率可达 75% 以上, 出水 COD 浓度低于 50 mg/L, 完全可以达到排放标准, 也可经深度处理回用于生产.

关键词: 聚氯乙烯; 离心母液; 生化处理; 好氧生物膜; 影响因素; 摇蚊幼虫

中图分类号: X783.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0100-06

Pilot Study on the Biochemical Treatment of Mother Liquid of Polyvinyl Chloride Produced by Suspension Polymerization

ZHOU Chang-bo¹, ZHOU Yun¹, ZHANG Zhen-jia²

(1. College of Environment Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. College of Environment Science & Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: In the pilot study on the treatment of mother liquid of polyvinyl chloride produced by suspension polymerization (SPVC) by using a novel aerobic treatment system 4 cascade aerobic biofilm reactors with internal circulation, the removal efficiencies of the COD and turbidity at different HRT together with the resistance impact of the system were researched. The laws of the biological growth and the development were observed. Some primary factors (suspended solids, chironomidae larvae, nutrition) influencing the steady operation of the reactor were studied and their controlling methods were suggested. The experiment results show that the start-up period was very short and the total COD removal rate was over 75% at HRT of 14 h, the effluent less than 50 mg/L can steadily meet the requirement of wastewater discharge standard and also be reused after advanced treatment.

Key words: polyvinyl chloride (PVC); mother liquid; biochemical treatment; aerobic biofilm; affected factor; chironomidae larvae

近年来, 聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 树脂生产和市场需求量迅速增长, 各地新建或扩建的生产项目逐步增多^[1,2], 其中以悬浮聚合法生产的聚氯乙烯占主导地位, 约占年总产量的 80% 左右^[3]. 在 PVC 生产过程中, 产生大量的离心母液废水. 该类废水有机物含量较低但多具有毒性或难生物降解性, 其污染问题日益受到重视. 同时该工业废水因具有温度、浊度高, 硬度、氯根低的特点, 也是一种经处理可回用的废水^[4]. 目前国外还未见到有关该类废水处理的报道^[5] (天津市科学情报研究所联机检索); 国内 PVC 生产企业一般将 PVC 离心母液和其他生产废水混合后一起处理排放^[6,7], 也有的进行简单处理后作为冲洗水使用^[8-10].

本试验以公司的离心母液废水为研究对象, 采用自行设计的试验模型——内循环式好氧生物膜反应器, 在实际现场进行了一年的系统试验研究, 使出水 COD 大大降低 (COD < 50 mg/L), 生化出水经后续深度处理达到回用水水质标准 (COD < 20 mg/L).

1 试验部分

1.1 试验水质

该公司主要生产 TL-800 和 TL-1000 2 种不同聚合度的 PVC 产品, 其排出的离心母液水质因产品切换出现较大的变化, 但每种产品的离心母液水量及水质都比较稳定. 其废水水质见表 1.

表 1 废水水质特征

Table 1 Quality of wastewater

产品	水温 / °C	pH	COD / mg·L ⁻¹	TOC / mg·L ⁻¹	SS / mg·L ⁻¹	浊度 / NTU
TL-800	50~55	7.5~9.0	50~70	18~22	10~20	30
TL-1000	45~55	7.0~10.0	170~200	56~65	30~50	100

1.2 工艺流程及装置

1.2.1 工艺流程

试验装置为 4 个尺寸完全相同的单级连续流内

循环式好氧生物膜反应器串联组成的系统,反应器由左到右依次编号为 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 (见图 1)。

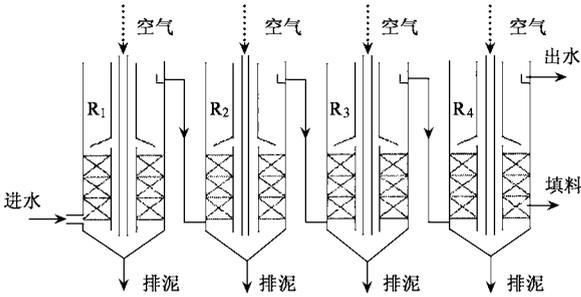


图 1 试验装置

Fig.1 Schematic of the experiment system

1.2.2 装置及材料

本实验所用的内循环式好氧生物膜反应器是采用中心管型气升式反应器结构原理自行设计的实验模型,其实质是在生物接触氧化法的基础上增加了内循环,是对原有生物接触氧化法的一种改造(图 1)。反应器采用有机玻璃材料制作,有效容积约 46 L,分为下部反应区和上部出水区。在下部反应区内,设一个直径约 20 cm,高约 80 cm 的内循环管,将反应区分为内部的升流区和外部的降流区,曝气管由反应器上端伸入底部,开口曝气。内循环管外部加装塑料制弹性填料,用于生物膜的生长。废水经过水泵进入反应器底部,随气流由升流区上升,至反应区顶部,大部分气体逸出,大部分废水流向两侧,由于重力作用和挡板的作用而向下流动,然后再进入升流区,由此产生循环。由于循环管内侧的升流区气体含量较外部降流区大,混合密度较小,产生密度差,正是由于这个密度差,使反应器内产生连续不断的循环。在循环过程中,废水以一定流速流经填料,与填料上生物膜充分接触后,有机污染物得以降解,经微生物处理后的废水进入上部的出水区,由出水口流出。

1.3 分析项目及方法

在挂膜成功后,依据试验要求改变工况条件,隔日测定进出水流量、水温、DO 和 COD。填料从反应器取出后,立即镜检生物膜的状况和生物相。

COD:重铬酸钾滴定法^[11];TOC:总有机碳分析仪 SSM-5000 A; pH: MODEL868 Thermo Orion; 浊度: WGZ-200 型光电浊度仪; 生物相:光学显微镜和扫描电镜观察; DO:电化学探头法。

1.4 试验装置的启动和运行的工况条件

试验从 2002-08-19 日开始启动,反应器采用生

活污水处理系统的回流污泥进行接种,闷曝 2 d 后开始进水。启动之初,进水流量约为 4.25 L/h,停留时间在 40 h 左右,每日按 100:5:1 的比例向反应器中添加 N、P 营养物质。利用 COD 去除效果及填料的挂膜程度作为启动的宏观指标。

室温下启动 5 d 后,肉眼可见填料表面附有一层黄褐色生物膜,其中 R_1 反应器中生物膜生长迅速,膜厚度达 1 mm 左右,其后各级反应器内生物膜较薄。100 倍镜检可观察到漫游虫,小口钟虫等,反应器内废水所含悬浮物量较少。整个系统 COD 去除率在 90% 以上,其中 R_1 反应器去除了 65% 左右的 COD,系统出水 COD 较恒定,工艺启动较为顺利。

实验装置正常运行后,控制各级反应器内的 DO 在 4 ~ 6 mg/L 之间;并按比例添加 N、P 等营养物质;由于进水水温较高(30 °C ~ 45 °C), R_1 反应器内水温因易受进水影响而较室温约高 1 °C ~ 2 °C, R_2 、 R_3 、 R_4 反应器内水温与室温大致相同。

2 结果与讨论

试验装置从启动到结束,共连续运行近 6 个月,启动及运行状况见图 2。

2.1 不同水力停留时间下的 COD 去除效果

TL-800 产品离心母液 COD 仅有 65 mg/L 左右,经过生化处理,出水 COD 一般都在 10 mg/L 以下,因此主要考虑 TL-1000 产品离心母液生化处理效果。由图 2 可见,在 HRT 由最初的 40 h 减至 14 h 过程中,系统经过一定的适应期,对 COD 去除率保持在 75% ~ 95% 之间,出水 COD 一般低于 50 mg/L;继续减小 HRT 至 12 h,出水 COD 明显升高,经过一个多月的运行,出水 COD 始终在 40 ~ 70 mg/L 之间波动,平均 COD 去除率低于 72%。由此可见,在 HRT=12 h 时,出水 COD 显然不能满足后续深度处理工艺的进水要求(COD < 50 mg/L)。综合考虑,选取该系统 HRT 为 14 h。

2.2 进出水的 pH 值

由图 2 可见,进水 pH 值在 6.5 ~ 10 之间,波动范围较大,经过生化处理后,pH 值在 7.4 左右;进水 pH 的波动对废水的 COD 去除率没有明显影响,该类废水可直接进入生化反应器进行处理,无需化学调节 pH。

2.3 进出水的 SS 和浊度

该系统对 SS 和浊度有较好的去除效果。进水中的 SS 量约 30 mg/L,出水中的 SS 量很小,主要是少量脱落的生物膜,系统 SS 去除率为 70% ~ 95%。

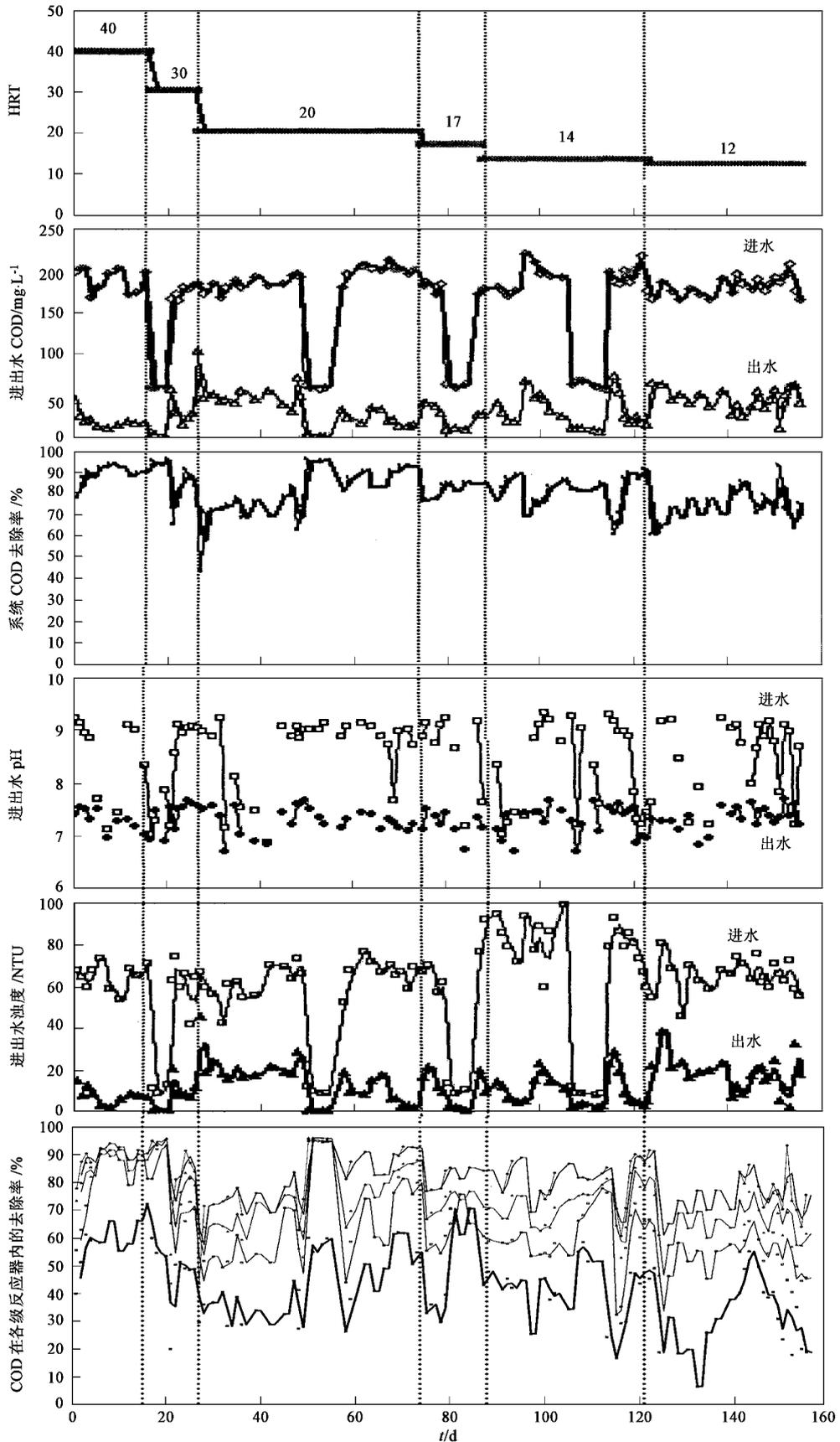


图 2 不同 HRT 下进出水 COD、pH 浊度及各级反应器的 COD 去除率

Fig. 2 Course of COD, pH and turbidity of the influent and effluent and removal rate of COD in respective reactor at different HRT

从图 2 看出,进水浊度和进水 COD 有一定的相关性.当进水浊度在 40~100 NTU 范围内波动时,出水浊度低于 15 NTU,当进水浊度在 10 NTU 以下,出水浊度不高于 2 NTU,处理后的水质变得清澈透明.试验中发现 SS 和浊度的去除主要由 R_1 反应器完成,HRT 越大,曝气强度越小,SS 和浊度的去除效率越好.处理系统对离心母液 SS 和浊度的去除主要是以滞留在填料的生物膜上(主要是 R_1 反应器)达到的.在运行初期,SS 在填料上的附着有利于挂膜的快速完成,但对反应器的长期稳定运行是很不利的,应采取措施尽量避免 SS 进入池内或防止 SS 在填料上的积累.

2.4 COD 在各级反应器内的去除率

从图 2 中 COD 在各级反应器内的去除率曲线可以得出如下结论:①在不同容积负荷下, R_1 反应器去除了 45%左右的 COD,在整个系统对有机物的去除中起了主要作用;② R_1 反应器去除效果直接影响到整个系统的处理效果,只要 R_1 反应器 COD 去除率超过 60%,整个系统对 COD 的去除率很容易达到 95%,因此保证 R_1 反应器的良好运行是很有必要的;③该系统具有良好的缓冲能力,在 R_1 反应器对 COD 的去除率下降时, R_2 反应器紧接着在去除 COD 方面起了主要作用,从而保证了整个系统的出水质量.

2.5 负荷冲击影响

生产过程中产品的切换造成离心母液 COD 浓度相差很大,这给处理系统造成了一定的冲击.由图 2 可见,当从高浓度(185 mg/L)向低浓度(65 mg/L)转变过程中,底物浓度相对微生物量不足,系统出水保持在 2~6 mg/L 之间,可以不用考虑水质变动对处理效果的影响;当从低浓度向高浓度的转变过程中,与低浓度进水条件相适应的微生物量在高浓度进水条件下成为有机物降解的制约因素,此时系统出水 COD 在 50 mg/L~100 mg/L 之间波动,去除率急剧下降.一般需要 2~4 d 的适应期,系统才能稳定运行.

2.6 多级处理流程的效果

本试验系统由 4 个完全相同的内循环生物膜反应器串联组成.从总体上看,其流态为推流,在各级反应器中明显地形成了有机污染物的浓度差,这样在每级反应器内生长繁殖的微生物,在生理功能方面适应于流至该反应器污水的水质条件,从而有利于提高处理效果,取得比较稳定的处理水.

在总停留时间为 20h 的情况下,采用 2 级反应

器串联时,COD 总去除率平均为 80%,出水水质波动较大,较易受负荷冲击影响;而采用 4 级反应器串联时,COD 总去除率平均为 91%,系统抗负荷冲击能力较 2 级时强.

3 生物膜状况

3.1 生物膜外观

在试验稳定运行期间,4 个反应器内的生物膜呈规律性变化: R_1 、 R_2 反应器内由于营养丰富,生物膜生长较快,生物膜较厚,大约 3~5 mm,呈黄褐色; R_3 、 R_4 生物膜较薄,大约 2~3 mm,呈黄色.在系统运行 2 个月,由于大量细小的 PVC 颗粒附着在生物膜上,造成 R_1 反应器内生物膜呈乳白色果冻状(图 3a),生物膜活性大大降低; R_2 、 R_3 反应器内污泥较厚实(图 3b,c),生物膜呈穗状(图 3e); R_4 反应器上层部分有大量的藻类生长,使生物膜呈黄绿色(图 3d).

各反应器内微生物主要以生物膜的状态固着在填料上,只有少量絮体或碎裂生物膜悬浮于处理水中. R_1 、 R_2 反应器由于进水营养丰富,生物膜生长迅速,同时 SS 极容易附着到生物膜上,有必要在运行一定时间后进行冲洗; R_3 、 R_4 反应器内的微生物由于受低浓度营养物的限制,生长繁殖缓慢,同时反应器内 DO 浓度高,微生物易自身氧化,从而使生物膜在相当一段时间内几乎呈 0 增长状态,生物膜无需经常冲洗和换膜.

3.2 微生物的组成与分布

镜检发现,生物膜上有细菌、动物、藻类等;其中钟虫、累枝虫、草履虫等是原生动物的优势种群;线虫、轮虫等是后生动物的优势种群;摇蚊幼虫是本试验发现并爆发生长的较高等后生动物.

生物处理运行状况良好时,微生物的分布与水质污染物浓度呈正相关.从 R_1 到 R_4 反应器,随着水质污染物沿流程的逐渐降低,微生物种类和数量也逐渐减少.

3.3 生物膜上的优势菌种

通过电镜扫描,发现填料生物膜上优势菌种以杆菌为主(图 3f~h).

4 处理运行的影响因素与调控

4.1 SS 对生化处理的影响及清除

(1)SS 对生化处理运行的影响 PVC 离心母液中的 SS 以细小的 PVC 颗粒为主,在较长时间的运行中,大量的 PVC 颗粒粘附在填料的生物膜上,呈乳白色果冻状,大大妨碍和屏蔽了生物膜与水中

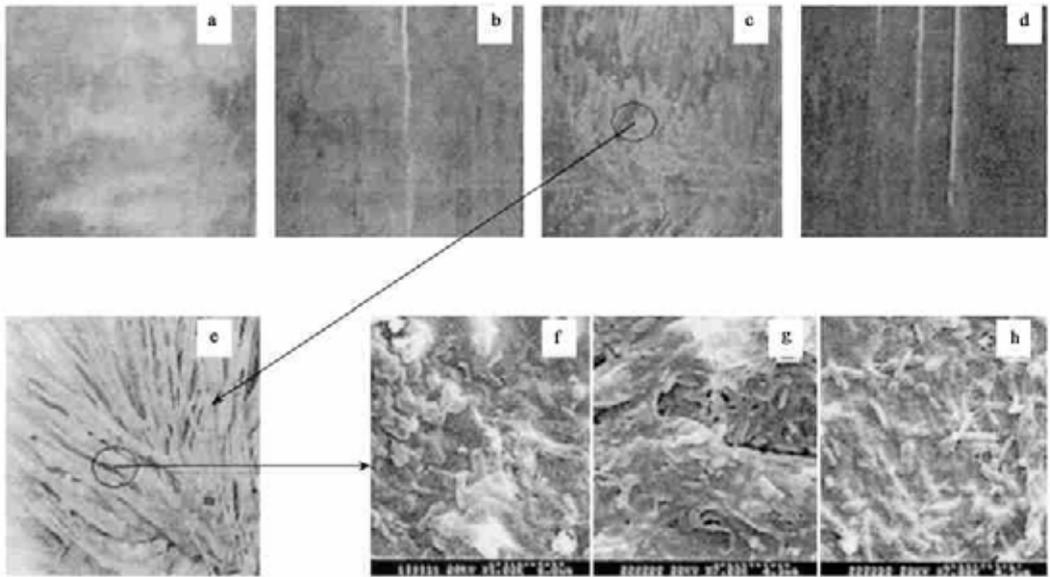


图 3 生物膜光学电镜及扫描电镜观察

Fig.3 Optical micrograph and SEM photograph of Biofilm

有机物、DO 的传质；同时大量的 PVC 积累在填料上，造成纤维丝集结成束，总有效表面积大大降低，影响了生物处理的运行；试验进行到一定阶段，生物膜及 SS 在反应器内占有体积很大，从而使得废水在反应器内实际停留时间远远小于理论停留时间，从而造成处理效果明显降低。

试验过程中发现，当试验装置运行 2 个月左右，PVC 严重附着在填料上（主要是 R_1 反应器），从而导致了反应器处理效果的严重下降。在试验的第 62d（10 月 21 日）和第 115d（12 月 13 日），分别对 R_1 反应器进行了冲洗，从图 2 中有关曲线可以看出，经过冲洗后的 R_1 反应器，对 COD 去除率大大提高。因此在运行过程中适时冲洗附着物十分必要。

(2) 填料上附着物的冲除 在试验过程中，采用气水冲泥的方式清除填料附着物。在一定水流速度和曝气强度下，附着物在填料上积累到一定程度，使填料层的水阻力增大。冲泥时停止进水，适当增大曝气强度，增大反应器内的紊流程度，冲落填料上大量的附着物和部分生物膜，然后停止曝气，待冲落下来的附着物沉降下来后由排泥口排出，连续几次即完成填料上附着物的清除。

4.2 填料上摇蚊幼虫的大量生长与清除

(1) 摇蚊幼虫特点 试验期间，曾发生摇蚊幼虫在填料上爆发性生长现象（主要是 R_3 反应器）。摇蚊幼虫是隶属节肢动物门昆虫纲双翅目（Diptera）摇蚊科（Tendipedidae）摇蚊的幼体，在有机质丰富的水体

中很容易大量生长^[12]。在本试验中，摇蚊幼虫是生物膜上食物链的最后一个环节，几乎没有天敌，在反应器内优先取食膜上的原生动植物、藻类，再就是后生动物，最后取食生物膜。成熟的摇蚊幼虫啃食生物膜的速率很快，试验中发现在摇蚊幼虫爆发生长时期，具有丰富微生物的均匀致密的生物膜，在 2 ~ 4d 内就会变成光亮的纤维丝。在该公司废水生化处理工程投产后也发现了摇蚊幼虫爆发性生长的现象。

摇蚊一生经过卵、幼虫（红虫）、蛹和成虫（摇蚊）4 个阶段。只要水中含有机质及一定数量的藻类，它就能很好地生长、繁殖。水温过高和过低均不利于摇蚊的繁殖，26℃ ~ 28℃ 温度区间往往是摇蚊的最佳繁殖温度条件^[12]，所以在一年中以春夏之交和夏秋之交为 2 个高峰期。水质污染程度和特定的水温条件是摇蚊大量爆发的 2 个必要条件^[14]。在本试验 R_3 反应器内，水质 COD 浓度在 15 ~ 50 mg/L 左右，使摇蚊幼虫具备了产卵繁殖的基本条件。一旦温度适宜，潜伏在生物膜上的幼虫一周左右即完成由变蛹到羽化为成虫再产卵繁殖的过程。一般来讲，少量的摇蚊幼虫保持在幼虫阶段，不会对生物膜有显著影响，摇蚊幼虫吞食水中的微生物、藻类及脱落下来的生物膜，可在某种程度上维持食物链动态平衡；但当其在填料上爆发式生长时，将对系统造成严重冲击，因此必须采取措施预防其爆发性生长。

(2) 摇蚊幼虫的防治对策 由于摇蚊幼虫的繁殖迅速，对环境的耐受力较强，长期以来始终缺一

种行之有效的治理手段.常用的方法一般是在摇蚊幼虫爆发性生长时,采用人工清洗将其从填料上清除,同时用 10%左右浓度的过氧化氢直接喷洒池壁和填料,彻底杀灭虫卵.这种方法用时短,操作可行,在实际生产中取得了较好的效果.也可以采用浸泡杀灭法,0.25%的次氯酸钠或 0.075%的过氧化氢都能在 2h 左右使摇蚊幼虫全部致死,但从经济上讲,过氧化氢的投入成本远远低于次氯酸钠^[15].

在生化工程投产运行后,也发生了摇蚊幼虫爆发性生长现象,经长时间探索出了行之有效的方法:投产的生化工程有 2 套生化系统,当发觉摇蚊幼虫有可能爆发性生长时,停止一套生化系统,加大另一套系统的进水量,使未经处理的污水直接进入反应池中,摇蚊幼虫由于不能适应高浓度的离心母液而迅速死亡,然后重新进行污泥接种.这一过程需要 2d 时间即可完成.

4.3 添加氮源与磷源对处理效果的影响

微生物的生长繁殖需要各种营养,其中包括碳、氮、磷、硫以及微量的钾、钙、镁、铁和维生素.一般来讲,氮、磷的需要应满足 COD:N:P=100:5:1,如果比例失调,会影响微生物的代谢活动,降低处理效果^[16,17].PVC 生产用水为脱盐水,生产过程中排出的离心母液氮、磷相对不足,在废水处理中加适量的 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 ,能有效促进微生物的生长和代谢.结果表明(图 4 所示),废水中氮磷的添加能显著提高废水的处理效果,提高单位时间内废水 COD 的去除率,大大缩短了处理时间,降低投资和运行费用.

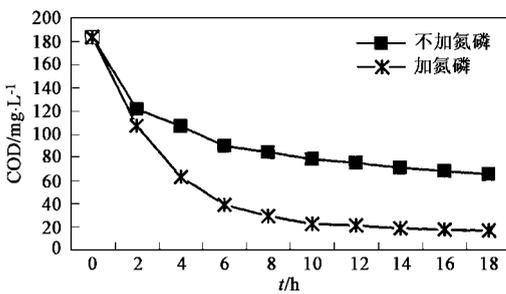


图 4 添加氮磷营养物质对 COD 去除的影响

Fig.4 Influence of adding nutritious material(N,P) on the COD removal

5 结论

(1) 中试研究表明,采用 4 级内循环式好氧生物膜反应器串联工艺处理悬浮聚合法 PVC 离心母液,系统经过 5d 即能挂膜成功,顺利启动.当 HRT = 14h 时,系统的 COD 去除率在 75%以上,出水 COD

低于 50 mg/L,SS 和浊度的去除率达到 75%~90%,完全达到排放标准,同时也满足后续深度处理工艺的进水要求(COD < 50 mg/L).

(2) 系统运行过程中,各级反应器内生物膜外观及微生物种类数量呈规律性变化;扫描电镜观察生物膜上的优势菌种为杆菌.

(3) 悬浮物在填料上的过度积累对系统(特别是 R_1 反应器)的处理效果影响很大,采取气水冲泥的方式定期清洗填料上(R_1 、 R_2 反应器)的附着物对保证生化处理的正常运行是很有必要的.

(4) 摇蚊幼虫的大量生长影响着系统的稳定运行.在摇蚊幼虫爆发期,提高系统进水量,使摇蚊幼虫由于不能适应高浓度的离心母液而迅速死亡,是控制摇蚊幼虫爆发性生长的有效措施.

(5) 该类废水氮磷营养物相对不足,添加适量的氮源和磷源有助于提高生化处理效果和系统的稳定运行.

参考文献:

- [1] 伍桂松.我国聚氯乙烯市场分析及预测[J].化工技术经济,2000,18(5):20~22.
- [2] Jakslund C, Rasmussen E, Rohde T. A new technology for treatment of PVC waste[J]. Waste Management,2000,20:463~467.
- [3] 刘岭梅.悬浮聚氯乙烯工程技术进展[J].化工生产与技术,1999,1:33~35.
- [4] 李茂双,张龙,田正菊,吴金芳,吕军.聚氯乙烯废水处理及回用研究[J].齐鲁石油化工,2001,29(3):211~214.
- [5] Carroll W F Jr, Berger T C, Borrelli F E, et al. Characterization of emissions of dioxins and furans from ethylene dichloride (EDC), vinyl chloride (VCM) and polyvinylchloride (PVC) manufacturing facilities in the United States. I. Resin, treated wastewater, and ethylene dichloride[J]. Chemosphere, 1998,37(9~12):1957~1972.
- [6] 王振欧,华树森,李慧敏.物化法治理聚氯乙烯废水的工程实践[J].中国氯碱,2004,1:43~45.
- [7] 王成琼.浅谈氯碱工业废水的回收利用[J].贵州化工,2002,27(2):22~24.
- [8] 朱发奎.PVC 浆料离心母液循环使用[J].聚氯乙烯,1996,(5):19~20.
- [9] 宋容宝,杨庆红.浅谈 PVC 清洁生产[J].聚氯乙烯,2001,4:16~19.
- [10] 郝利,赵予生,阳志刚.综合治理“三废”实现清洁化生产[J].氯碱工业,2002,7:30~32.
- [11] 国家环保局.水与废水监测分析方法.第三版[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
- [12] Ferrington, Leonard C Jr, Blackwood, et al. Protocol for using surface-floating pupal exuviae of chironomidae for rapid bioassessment of changing water quality[J]. International Association of Hydrological Sciences,1991,203:181~190.
- [13] 章诗芳,刘韦宏,等.有关摇蚊幼虫的习性及其防治问题的探讨[A].第二届环境模拟与污染控制学术研讨会论文集[C],北京:2001.
- [14] 孙伟,章诗芳,等.采用人工基质法监测源水中的摇蚊幼虫[J].中国给水排水,2003,19(5):98~99.
- [15] 叶劲,唐雪惠,等.采用药剂法杀灭滤池摇蚊幼虫[J].中国给水排水,2003,19(4):58.
- [16] 胡允良,张振成.制药废水的氨氮吹脱试验[J].工业水处理,1999,19(4):19~21.
- [17] 沈炜,陈季华.生物膜法 A/O 系统处理内酰胺废水[J].化工环保,2000,20(3):24~26.