

# 混凝沉淀预处理包装印刷废水的试验研究

孙 琳 ,苗 群 ,刘志强

( 青岛理工大学环境与市政工程学院 ,山东 青岛 266033 )

**摘要** :瓦楞纸板包装印刷废水是一种  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、SS、色度都较高的生产废水 ,选用碱式氯化铝( PAC )和聚丙烯酰胺( PAM )的混凝剂组合对该废水进行预处理 ,通过实验室烧杯搅拌试验 ,确定了 PAC 投加量为 200 ~ 500 mg/L ,PAM 投加量为 5 mg/L ,最适宜搅拌反应时间为 15 ~ 25 mm ,pH 值在 6.2 ~ 8 之间时 ,废水经混凝后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率在 50% 以上 ,色度去除率在 90% 以上。

**关键词** :混凝 ;预处理 ;瓦楞纸板 ;包装印刷废水

中图分类号 :TU991.22 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2005)01-0075-04

## Experimental study on pretreatment of package printing wastewater by coagulation precipitation technology

SUN Lin , MIAO Qun , LIU Zhi-qiang

( School of Environmental and Municipal Engineering , Qingdao technological University , Qingdao 266033 , China )

**Abstract** :Corrugated paperboard package printing wastewater is a kind of manufacturing wastewater of high  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  ,  $\text{BOD}_5$  ,SS and colority . Basic aluminum chloride and polyacrylamide are used as coagulants . The optimum coagulant content , the most suitable reaction time and the best pH range are determined by jar test in laboratory . The experiment results show that over 50% of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and 90% of chroma are removed by coagulation .

**Key words** :coagulation ; pretreatment ; corrugated paperboard ; package printing wastewater

水性油墨具有基本色鲜艳、着色力强、遮盖力好、渗透快、干燥性能强和绿色环保等优点 ,尤其适合纸质粗糙、表面不够平整的瓦楞纸印刷。近年来 ,水性油墨柔版印刷技术不断提高 ,以其可靠、安全、环保的优越特性代替过去一直使用的一般溶剂型油墨 ,受到越来越多印刷包装商的青睐 ,在我国纸箱包装印刷企业中得到越来越多的推广。目前 ,我国用于包装的瓦楞纸板年印刷面积已超过 100 亿  $\text{m}^2$  ,并有不断增加的趋势。从环保的角度必须考虑到 ,印刷行业是一个用水量和废水产生量都较大的行业 ,在瓦楞纸板印刷行业采用新型的印刷技术和水溶性油墨后 ,该行业产生的生产废水水质与以往相比产生了较大的改变。如何对这种高浓度的生产废水进行有效的预处理 ,对于降低后续生物处理的负荷和减少整套处理工艺设施的经济投入具有重要的意义。

## 1 废水来源及水质

### 1.1 废水来源

目前 ,各大中型瓦楞纸板生产企业的瓦楞纸板生产工艺大致为 :纸张加热→制瓦形→瓦形粘糊→纸板裁切→印刷等 ,废水及主要污染物质大致产生在两个工序中。

a. 在瓦楞原纸与箱纸板(或牛皮卡纸)的粘糊过程中要使用大量的淀粉粘合剂。由于淀粉粘合剂具有一定的粘度 ,而且在高温、高湿的工作环境中容易受到细菌、霉菌和垢块、灰尘的污染 ,因此在瓦楞机的进料——回料系统中都备有清洗装置。所以 ,在瓦楞纸生产设备的冲洗过程中 ,大量淀粉粘合剂进入水中 ,从而引起废水中  $\text{COD}$ 、 $\text{BOD}_5$  浓度均偏高。

b. 柔性版水性油墨也称液体油墨 ,主要是由水

溶性树脂、有机颜料、溶剂及相关助剂经复合研磨加工而成的<sup>[1]</sup>。其中着色用的有机颜料通常选用不溶性偶氮类(包括含杂环取代基)、稠环酮类和酞菁类颜料等<sup>[2]</sup>,这些颜料在分子结构中大多含有偶氮基( $—N=N—$ )、碳亚氨基( $C=N—$ )等含有双键的发色团,一般具有良好的分散性、亲介质性以及色彩鲜艳、黏度低等特性。因此,这些颜料随瓦楞印刷设备的冲洗过程进入废水中,是引起此类废水色度较高和难以去除的直接原因。

1.2 废水水质

本实验用水全部选用青岛海尔丰彩包装印刷公司废水处理站曝气调节池中的包装印刷废水,该公司选用瓦楞纸板专用淀粉粘合剂和柔版印刷专用水性油墨,车间内染色品种更换频繁,停留时间 8 h 以上的调节池内混合废水呈现蓝黑色,有腐臭味。经取样调查该处理站废水水质:pH 值为 6.2 ~ 6.4, COD<sub>Cr</sub>质量浓度为 1 400 ~ 5 200 mg/L, BOD<sub>5</sub> 质量浓度为 800 ~ 2 500 mg/L,色度为 600 ~ 800 倍。

针对废水高色度、高浓度的特点,在实际处理过程中应用最广泛、最经济的就是混凝沉淀进行预处理的方法。为保证实验结果的可靠性,本文对不同水质的废水做了大量重复性试验,确定了适合于此类废水的经济合理的混凝剂组合及其具体控制运行条件,确保实验结果在工程实践过程中的应用价值。

2 试验方法与仪器

2.1 试验方法

取一定量的生产废水,加入混凝剂后快速(150 ~ 200 r/min)搅拌 1 min,废水在短时间内进入激烈的紊动状态,使混凝剂均匀的扩散到水中,进入反应阶段后,慢速(30 ~ 50 r/min)搅拌 10 min,在水的紊动程度逐渐减弱的条件下,创造足够多的碰撞机会和良好的吸附条件,使微小的絮体继续增大。静置 3 h 后取低于液面 5 cm 处的上清液,用重铬酸钾法测 COD<sub>Cr</sub>,并用 722 s 可见分光光度计测定其透光率,作为废水脱色的依据。由试验测得上清液比色时的最大吸收波长为 630 nm,比色皿为 10 mm,灵敏度为 1,透光率为 100%,以蒸馏水作为参比,原水透光率为 0%。

2.2 实验仪器

实验采用 DBJ—621 定时变速搅拌机, HB—I 型多功能消解仪、pHS—2 型酸度计、722 s 可见分光光度计。

3 实验结果与讨论

3.1 最佳混凝剂组合定性比较实验

选用目前几种常用的混凝剂:硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)和碱式氯化铝(PAC)及其分别和聚丙烯酰胺(PAM)的组合进行对比试验,

以确定出最适合此类废水的混凝剂组合。实验结果见表 1。通过对比可知,只有将废水的 pH 值调至 8 时,二价铁离子才对其产生混凝效果,这样在实际工程中就对投药设备和管理操作等方面要求较高,使得投入增大;三价铁离子与 PAC + PAM 投药组合对污染物的去除效果基本相同,但前者上清液呈浅黄色,过多的铁离子残留在上清液中对金属、混凝土等构筑物腐蚀性较大,且 FeCl<sub>3</sub> 价格较贵;后者上清液呈浅红色,形成的絮体大且密实,而且高分子混凝剂对 pH 值的适应范围广,腐蚀性小,投药设备简单,较三氯化铁成本低<sup>[3]</sup>。因此,确定选用高分子碱式氯化铝(PAC)作为絮凝剂、聚丙烯酰胺(PAM)作为助凝剂的混凝剂组合进行试验,并在此基础上确定其最佳投药量、搅拌时间和 pH 值范围。

表 1 混凝剂选择的定性实验

| 混凝剂        | 投加量<br>( $mg \cdot L^{-1}$ ) | pH 值    | 混凝沉淀情况                   |
|------------|------------------------------|---------|--------------------------|
| 硫酸亚铁       | 800                          | 原水(6.2) | 产生少量云雾状絮体,沉降性能差,上清液仍为蓝黑色 |
| 硫酸亚铁       | 800                          | 8       | 较快产生絮体下沉,上清液为浅蓝色         |
| 硫酸亚铁 + PAM | 800 + 5                      | 8       | 较快产生絮体下沉,上清液为淡灰红色        |
| 氯化铁        | 400                          | 原水(6.2) | 较快产生较大絮体,沉降性能好,上清液呈浅黄色   |
| 氯化铁 + PAM  | 400 + 5                      | 原水(6.2) | 较快产生絮凝体,沉降性能好,上清液呈淡黄红色   |
| PAC        | 400                          | 原水(6.2) | 较快产生絮体下沉,上清液呈浅红色         |
| PAC + PAM  | 400 + 5                      | 原水(6.2) | 加 PAM 后,絮体变大,沉降快,上清液呈浅红色 |

采用 PAC 作为混凝剂,混凝沉淀后上清液呈浅红色。众所周知,含有偶氮分子结构作为基本骨架的染料和颜料多呈现红色系,它是印染、印刷废水处理中最难脱色的一种。王劲松等<sup>[4]</sup>对印染废水混凝脱色的研究发现,PAC 对染料分子的脱色具有选择性,对蓝色、黑色脱色效果好,对红色脱色效果差。本实验说明,PAC 对水性油墨中的有机颜料也具有同样的选择性。此外,该废水原水的可生化性良好,BOD<sub>5</sub>:COD<sub>Cr</sub>在 0.5 左右,经过混凝沉淀后测得上清液的 BOD<sub>5</sub>:COD<sub>Cr</sub>仍在 0.46 左右,说明采用 PAC + PAM 作为混凝剂进行混凝沉淀对废水的可生化性影响不大,对后续进行生物处理仍是有利的。

3.2 最佳投药量的确定

聚丙烯酰胺是一种高效的高分子絮凝剂,作为助凝剂投加可利用其强烈的吸附架桥作用,使细小松散的絮凝体变得粗大密实,其投加量一般为无机常用混凝剂的 1/30 ~ 1/200<sup>[3]</sup>。有机高分子絮凝剂的最佳效果用量变化幅度较小,通过本次试验确定的作为助凝剂投加的 PAM 最佳投药量为 5 mg/L。

在采用不同的 PAC 投加量经搅拌沉淀后 ,实验现象及结果见表 2。

表 2 不同加药量下的混凝效果

| 项目 | PAC 加药量<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | PAM 加药量<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 现 象                                  |
|----|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1  | 50                                           | 5                                            | 矾花细小 ;较松散 ;少量絮凝体上浮 ;上清液浑浊            |
| 2  | 100                                          | 5                                            | 矾花中小粒径 ;较密实 ,上清液较清                   |
| 3  | 200                                          | 5                                            | 矾花大颗粒 ,密实 ;沉降速度快 ;上清液 2min 内基本澄清     |
| 4  | 300                                          | 5                                            |                                      |
| 5  | 400                                          | 5                                            | 矾花中等粒径 ;密实 ;沉降性好 ;上清液 5min 内基本澄清     |
| 6  | 500                                          | 5                                            |                                      |
| 7  | 600                                          | 5                                            | 矾花粒径较小 ,密实 ,沉淀速度较慢 ,上清液 20 min 内基本澄清 |
| 8  | 800                                          | 5                                            |                                      |
| 9  | 1000                                         | 5                                            | 矾花细小 ,沉速慢 ,30 min 内基本澄清              |
| 10 | 1500                                         | 5                                            | 矾花细小 ,沉淀量小 ,沉速慢 ,上清液浑浊               |

由表 2 及图 1 可知 ,在 PAC 投药量为 200  $\text{mg}/\text{L}$  时 ,废水经搅拌后立即产生大块絮凝体 ,且由原来的蓝黑色变为浅红色澄清液 ,停止搅拌后絮凝体立即沉淀 ,上清液色度在 40 ~ 60 倍 ,脱色率在 92% 以上 ;但当 PAC 加药量超过 500  $\text{mg}/\text{L}$  后 , $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率有较大下降 ,上清液开始出现细小絮体。实验结果说明 ,PAC 和 PAM 的投药组合在一定范围内效果是较好的 ,若超出这个范围 ,由于混凝剂投加过量而使得本来已经达到稳定的体系再次脱稳 ,从而导致絮体再次分散而使得效果变差。考虑实际水质变化的情况 ,确定 PAC 的投加量在 200 ~ 500  $\text{mg}/\text{L}$  之间 ,PAM 的投加量为 5  $\text{mg}/\text{L}$ 。

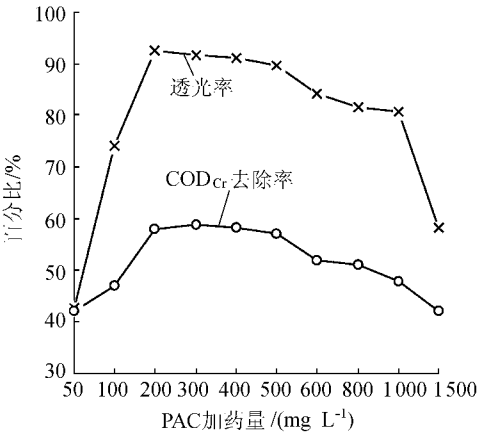


图 1 不同加药量的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和透光率

3.3 搅拌时间的确定

对工业企业的污水进行混凝处理时 ,在水量较小且变化不大的情况下大多采用管式混合的方式进行污水与混凝剂的混合 ,药剂与水流在剧烈的紊动条件下 ,通常在 10 ~ 30 s 内即可达到 100% 混合。实验证明 ,混合阶段适宜的速度梯度  $G = 500 \sim$

1000  $\text{s}^{-1}$  ,絮凝阶段  $G = 10 \sim 100 \text{ s}^{-1}$  ,但目前常用的搅拌器所能产生的  $G$  值最大也不超过 500/ $\text{s}^{-1}$  ,这只能满足絮凝阶段的要求 ,远不能满足混合阶段的要求<sup>[5]</sup>。因此 ,在本次试验中对搅拌时间中的快速搅拌时间(混合阶段)不做研究 ,取经验值。

适当的慢速搅拌时间(反应絮凝阶段)有利于絮体之间继续进行吸附架桥作用 ,使颗粒逐渐增大。在加入 200  $\text{mg}/\text{L}$  PAC 和 5  $\text{mg}/\text{L}$  PAM 的投药组合条件下 ,快速(150 ~ 200  $\text{r}/\text{min}$ )搅拌 1 min 后 ,慢速(30 ~ 50  $\text{r}/\text{min}$ )搅拌不同时间 ,得到不同反应时间下的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率和上清液透光率 ,结果见图 2。由图 2 可知 ,搅拌反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度的去除效果影响变化幅度不大 ,但从实验现象上看 ,在搅拌时间超过 25 min 后 ,已有少量被打碎的絮凝体上浮 ,因此搅拌时间确定在 15 ~ 25 min 之间为宜。

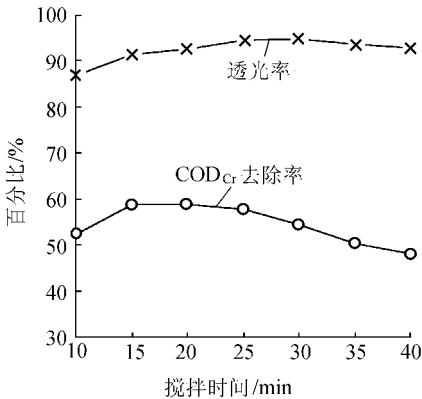


图 2 不同搅拌时间的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和透光率

3.4 pH 值的影响

pH 值对混凝效果的影响视混凝剂品种而异 ,某种混凝剂对任何一种废水的混凝都有一个相对最佳的 pH 值存在 ,使得反应速度最快 ,混凝作用最大。最佳 pH 值的实验步骤是调节每个烧杯的 pH 值成一个系列 ,然后在最佳投药量和最佳搅拌时间的条件下进行试验。实验结果表明 ,当 pH 值在 6.2(原水) ~ 8 之间时 ,絮凝颗粒粒径较大 ,沉降性能较好 ,对各种污染物的去除率较高 ;但当 pH 值超过 8 后 , $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和透光度都有减小的趋势(见图 3)。这是由于铝盐作为混凝剂所形成的氢氧化铝胶体具有两性 ,当 pH 值大于 4 时 ,铝的形态主要以铝离子形式存在 ,生成聚合度大的氢氧化铝胶体 ;当 pH 值大于 9 时 ,氢氧化铝胶体则会重新分解生成偏铝酸盐 ,导致混凝效果下降。本实验所得到的最佳反应 pH 值范围在 6.2 ~ 8 之间 ,与文献[3]中所述的 PAC 在 pH 值为 6.5 ~ 7.5 时混凝效果良好的结论基本吻合。因此 ,从处理效果和经济方面考虑 ,混凝前该废水(pH 值为 6.2 ~ 6.4)无需对 pH 值进行调整就可获得良好的处理效果 ,大大降低了运行成本。

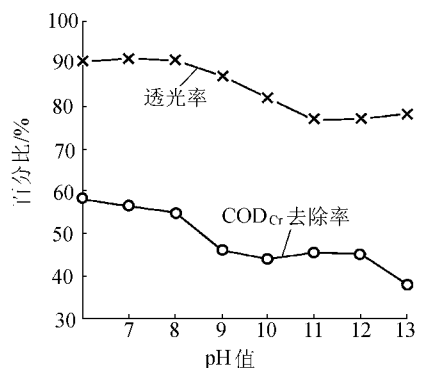


图3 不同 pH 值的 COD<sub>Cr</sub>去除率和透光率

## 4 运行效果

青岛海尔丰彩包装印刷公司废水处理站采用“混凝+接触氧化”的处理工艺处理此类废水,在混凝阶段采用本实验所确定的最佳投药量及其运行条件。首先分别将 PAC、PAM 在溶药罐内用自来水溶解成一定浓度的溶液,利用计量泵采用泵后加入方式加入到管道中,加药废水经管道反应器完全混合后进入机械搅拌反应池,反应 15 min 后进入平流式沉淀池进行沉降分离,沉淀时间为 3 h。在该处理站调试成功正常运行后,2004 年 3 月 9~16 日对一沉池出水进行连续取样监测,COD<sub>Cr</sub>和色度去除率曲线如图 4 所示。

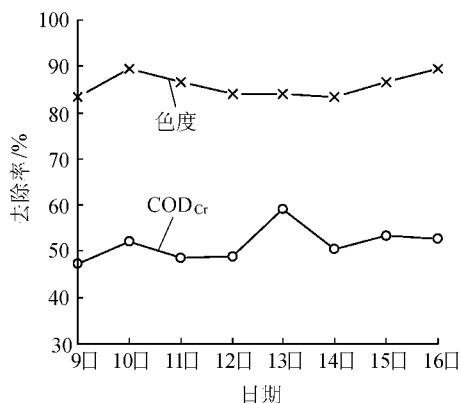


图4 污水站一沉池出水 COD<sub>Cr</sub>和色度去除率

(上接第 68 页)化肥结构,推广生态施肥技术,指导农民实施科学施肥。推广病虫害综合防治技术,减少农药施用量。实施畜禽养殖场粪便生物氧化塘多级利用生态工程、有机废弃物饲料利用生态工程、以沼气发酵为主的能源生态工程、有机废弃物肥料利用和食用菌养殖生态工程。

## 参考文献:

- [1] 山东省地方史志编纂委员会. 莱芜市志[M]. 济南: 山东人民出版社, 1991. 65~119.
- [2] 朱凤娥, 朱新民, 贾辉, 等. 环境保护教育读本[M]. 东营: 石油大学出版社, 2001. 10~18.
- [3] 杨家明. 全面提高流域水环境质量确保南水北调东线工

程水环境安全[J]. 山东环境, 2002(4): 6~7.

## 5 结论

a. 采用 PAC 和 PAM 对含有水性油墨的包装印刷废水进行混凝预处理具有明显的处理效果。在 PAC 投加量为 200~500 mg/L, PAM 投加量为 5 mg/L, 搅拌时间在 15~25 min 之间, pH 值在 6.2~8 之间时, COD<sub>Cr</sub>去除率在 50% 以上, 色度去除率在 90% 以上。

b. 使用该投药组合, 不需对原水的 pH 值进行调节, 既方便了操作, 降低了运行成本, 又可以达到最佳的处理效果。

c. 在实际工程中应用本实验数据, 预处理效果显著, 不仅对废水的可生化性影响不大, 而且有效地降低了后续生物处理负荷, 为最终出水各项指标达标排放打下了良好的基础, 具有较高的应用推广价值。

## 参考文献:

- [1] 金振华. 环保型水性油墨的研发与市场展望[J]. 甘肃化工, 2002, 2(2): 1~3.
- [2] 周春隆. 有机颜料在印刷油墨中的应用[J]. 上海染料, 1999(1): 15~17.
- [3] 朱月海. 投药与混合技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 15, 18, 24.
- [4] 王劲松, 李立丽. 活性染料印染废水的混凝脱色实验研究及应用[J]. 中国环保产业, 2001(8): 38~41.
- [5] 武道吉, 徐衍忠, 陈冬辰, 等. 烧杯搅拌试验中需探讨的几个问题[J]. 水处理技术, 1998, 2(1): 51~53.

(收稿日期 2004-05-17 编辑 傅伟群)

- [4] 张晓东, 毕作庭, 秦孝江, 等. 排放水污染物许可证制度的理论与实践[M]. 东营: 石油大学出版社, 1993. 47~63.
- [5] 蒲迅赤, 赵文谦. 纳污河道环境自净容量的准确计算方法[J]. 四川大学学报, 2001, 33(1): 1~4.
- [6] 韩龙喜, 朱党生, 姚琪. 宽浅河道纳污能力计算方法[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2001, 29(4): 72~75.
- [7] 胡丙清. 旅游环境容量计算方法[J]. 环境科学研究, 1995, 8(3): 20~24.
- [8] 夏青. 流域水污染物总量控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 170~173.
- [9] 余德辉, 段宁, 胥树凡, 等. 清洁生产审计培训教材[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001. 1~12.

(收稿日期 2004-02-18 编辑 高渭文)