

研究与开发

草类制浆黑液及中段废水治理技术的研究

冯楠 王正

摘要 用高效混凝过滤法处理草类制浆黑液,混凝净化后的黑液与中段废水及部分白水一起采用活性污泥法处理,经过处理后的废水可达到国家造纸废水排放标准。

关键词 草类制浆黑液;中段废水;混凝过滤;活性污泥法

A Treatment Technology of Black Liquor and Bleaching Liquor from Straw Pulping Process

Feng Nan Wang Zheng

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract A treatment technology of black liquor and bleaching liquor from straw pulping process was studied in the paper. Firstly, the black liquor was treated by flocculation and filtration methods. And lignin and suspension solid etc. were separated out. Then clear black liquor was mixed with bleaching liquor and treated with activated sludge process. The final flow had COD below 400 mg/L and could meet the demand of Chinese Pollution Effluent Standard in pulping process.

Keywords Black liquor from straw pulping process; Bleaching liquor; Flocculation and filtration; Activated sludge process

1 前言

非木材原料纸浆是我国重要的纸浆品种,据统计,我国非木浆厂的纸浆产量占全国纸浆总产量的60%以上。但是草类制浆所排废水也是我国最难治理的废水之一,因为草类原料含硅量高,蒸发液粘度高及其中固体物质热值低,如果用蒸发燃烧的碱回收技术,蒸发器极易结垢,蒸发效率大大降低,造成碱回收效果不佳,成本大幅度升高。非木浆废水治理问题不解决将严重阻碍我国制浆造纸工业的发展。

目前,在我国的淮河流域,年产5 000吨以下的纸浆厂都已停产关闭,5 000吨以上纸浆厂也必须限期解决废水的污染问题。为保护人类的生存环境,这些措施是必需的。但大量草浆厂的关闭,无疑就要有更多的木材生产木浆,以弥补由于草浆厂停产所造成的缺口,这必将增加木材的供需矛盾。如能对草类的制浆造纸废水进行有效治理,对维持草浆厂的生产,满足社会对纸张的需求,同时节约木材资源,具有重要的社会效益和经济效益。本研究提出了高效混凝过滤处理非木材制浆黑液及生物处理技术处理净化后黑液及中段废水的

治理方案,并希望此技术为解决我国非木浆纸厂的废水污染问题提供一条新路。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

2.1.1 黑液 取自北京市造纸七厂,制浆原料为麦草, pH= 11, COD为27 000 mg/L,颜色为黑褐色,有难闻气味。

2.1.2 中段漂白废水 取自北京市造纸七厂, pH= 6, COD为3 100 mg/L,颜色为乳白色,氯气味较大。

2.1.3 生活污水及活性污泥 取自北京市高碑店污水处理厂, pH= 7, COD很低,忽略不计。

2.1.4 高效混凝剂 自制

2.1.5 曝气装置 WM-2型无油气体压缩机及曝气头。

2.1.6 COD测定装置 冷凝回流管及磨口三角瓶。

2.1.7 色度测定设备 751G分光光度计。

2.2 试验方法

2.2.1 配制混凝剂 混凝剂稀释15倍待用。

2.2.2 混凝操作 按黑液量的20%加入稀释混凝剂,搅拌后静置0.5~1 h。

2.2.3 过滤操作 将混凝后的黑液用滤布过滤,取滤

出的清液即净化黑液待用

2.3 生物处理

2.3.1 活性污泥的培养驯化 由于活性污泥取自污水处理厂,已为成熟污泥,故可省去培养步骤,但还需驯化,使之具有处理黑液的能力。驯化的方法可在生活污水与活性污泥的混合液中逐渐增加净化黑液的比例。初始净化黑液的加入量占混合液的10%,鼓风曝气,并测定COD去除率,逐步增加净化黑液量至满负荷止。

2.3.2 黑液及漂白废水的净化处理 在已经适应了净化黑液的污泥中,加入适量稀释的净化黑液,曝气24小时,在随后的几天里,在混合液中加入适量漂白废水,并逐步提高漂白废水的比例,减少稀释水量,观察COD的变化

曝气过程中按 $BOD:N:P=100:5:1$ 的比例加入含N、P的营养盐(其中BOD按COD的1/3计算)。

2.3.3 制浆废水生物降解速率的测定 在同一废水浓度下,取不同曝气时间的水样测COD

2.3.4 生物处理对废水色度的影响 取2.3.3中不同曝气时间的水样,用751G分光光度计测其OD值,测定波长为470 nm

3 试验结果与讨论

3.1 试验结果

3.1.1 混凝沉淀对制浆黑液COD的去除效果 净化后黑液COD值为5500 mg/L,颜色为黄褐色,透明, $pH=4\sim5$,经计算混凝步骤对制浆黑液的COD去除率为75.6%。

3.1.2 生物处理对净化后制浆黑液与漂白水混合液COD的去除效果

① 生物处理后废液pH的变化 将净化黑液与漂白水及清水以不同比例调配后进行生物处理。处理前废液pH值在4~5之间,经曝气处理后,pH值升到6~7

② 生物处理后COD浓度及其去除率的变化 生物处理后,废水COD降低及去除率的变化见图1及图2

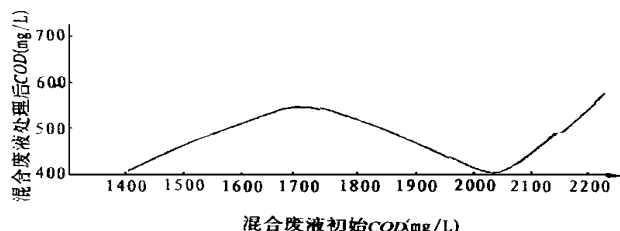


图1 混合废液初始COD与处理后COD浓度变化

Fig. 1 Mixed effluent COD before and after disposal

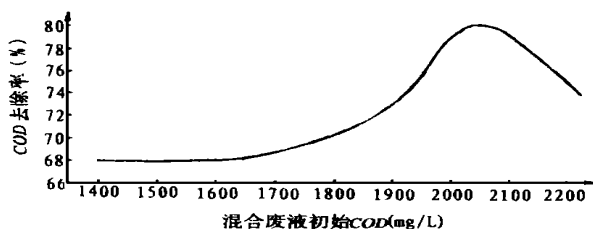


图2 不同COD浓度的混合废液对COD去除率的影响

Fig. 2 Influence of mixed effluent concentration on lower percentage of COD

3.1.3 活性污泥的变化 原始污泥为灰黑色的大絮团,在驯化及处理过程中颜色变深至黄褐色,絮团颗粒减小,泥量增多。

3.1.4 生物处理过程中的生物降解速率 结果如图3所示:

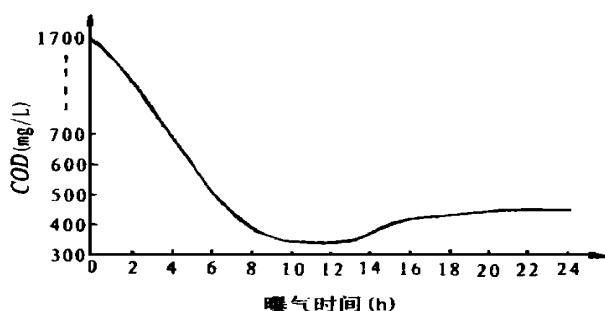


图3 同一浓度下曝气时间与COD关系

Fig. 3 Relationship between disposal time and COD at the same concentration

3.1.5 生物处理过程中色度的变化 出水为淡黄色清液,其色度变化如图4所示:

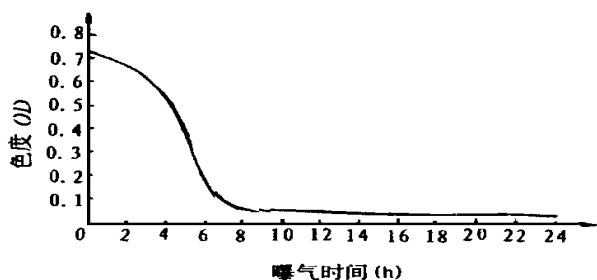


图4 同一浓度下曝气时间与色度关系

Fig. 4 Relationship between disposal time and OD at the same concentration

3.2 讨论

3.2.1 高效混凝处理效果 高效混凝对制浆黑液COD的去除率为75.6%。一般认为,非木材原料制浆黑液的BOD/COD比例为1/2~1/3,因此,未经混凝

沉淀处理的制浆黑液直接采用生物法处理,其 *COD* 降低效果是不好的。经过混凝处理后,废液中的难生物降解物如木素、大分子碳水化合物、含硅化合物及悬浮固体等多数被除去,而一些难絮凝的有机物,如各种有机酸、小分子的半纤维素碎片等,就很容易通过生物法除去。另外,经混凝处理后的黑液 *pH* 值呈微酸性,也有利于微生物的生长。

3.2.2 生物处理过程中废水 *pH* 的变化 在本研究中,废水经生物处理后其 *pH* 值由酸性 (*pH* = 4~5) 逐步变为中性 (*pH* = 7 左右),对于这种 *pH* 值升高现象的一个推测是废水中的酸性有机物在生物处理过程中被分解的结果。

3.2.3 废水初始浓度对 *COD* 去除效果的影响 为了提高菌种对废水的适应力,从低到高逐步增加废水的浓度,图 1 显示了进水 *COD* 浓度对出水 *COD* 浓度的影响。从图中可以看出,本研究中出水 *COD* 值在进水 *COD* 1 700 mg/L 以前略呈升高趋势,在 1 700~2 040 mg/L 时出水 *COD* 值有较大幅度的下降,而在进水 *COD* 值达到 2 200 mg/L 时,出水 *COD* 值又大幅度上升。

出现上述现象的主要原因是在浓度调节的初始阶段,菌种处于适应期。在随后的几次浓度调节中,菌种的适应性加强,菌量增多,去除有机污染物的能力也相应提高。浓度至一极限后,此时菌体对水体有机物的分解能力也达到极限,再增加 *COD* 浓度,菌体不能有效地全部分解有机物,因而造成出水 *COD* 浓度升高。

图 2 为初始浓度对 *COD* 去除率的影响。图 2 曲线可以被分为三个阶段:初始 *COD* 1 700 mg/L 以前为第一阶段,这是菌体逐步适应 *COD* 变化的阶段;从 1 700~2 040 mg/L 为效率增长阶段,这时初始 *COD* 的增加值小于菌体对废水中有机物的分解值,结果体现为废水处理效率的逐步提高;达到最高浓度后,废水中有机物浓度开始对菌体生长产生不利影响,从而又使处理效率下降。

因此,从本研究中可以看出,采用活性污泥法进行制浆废水生物处理,初始 *COD* 浓度在 2 000 mg/L 以下为好。

3.2.4 曝气时间对 *COD* 的影响 从图 3 中可以看出,在前 8 个小时 *COD* 有较大幅度的下降,8~12 小时趋于平缓,12 小时以后缓慢上升。

上述数据表明,当废水曝气时间短,养料充足时,微生物快速分解可供生化降解的有机污染物,表现为 *COD* 大幅度降低。当有机负荷降低时,没有足够的可

供生化降解的食物以维持微生物生长,就发生自身溶解反应,即瘦弱的细菌死亡,细胞破裂,原生质被用作剩余细菌的食物,剩下不可生化降解的细胞胶囊导致 *COD* 升高。

因此,本研究中活性污泥法处理制浆废水的最佳曝气时间应控制在 8 小时以内,不宜过长。

④ 生物处理对废水色度的影响 如图 4 所示,色度值 (即 *OD* 值) 在前 8 个小时下降最多,8 小时以后则变化不大。这说明在前 8 个小时,微生物分解的有机物主要为在可见光部分产生颜色的有机物质。由此可以说明,生物处理过程对废水色度的降低也是非常显著的。

图 3 图 4 比较,12 小时以后,*COD* 值有所上升,而 *OD* 值依旧平缓,说明导致 *COD* 浓度升高的物质是在可见光部分发色基团较少的有机成分。

4 结论

4.1 采用高效混凝技术处理草浆厂制浆黑液,黑液净化后与中段废水及白水一起再采用生物法处理,可以使草类原料的制浆造纸厂排放废水 *COD* 值降至 400 mg/L 以下,达到国家规定的造纸废水排放标准;排放废水 *pH* 值为中性,色度接近天然水颜色,都符合国家排放标准。

4.2 高污染的草类制浆黑液高效混凝沉淀技术可以使 *COD* 去除率达到 75% 以上,一步净化水 *pH* 值微酸性,有利于第二步生物处理要求。

4.3 不同配比的净化黑液及漂白废水混合液生物处理的最佳曝气时间为 8 小时以内,处理后 *COD* 最大去除率达 80.1%。生物处理在进水 *COD* 为 1 700 mg/L 的情况下,出水 *COD* 为 340 mg/L,满足国家对造纸废水排放标准的要求。

此技术不仅可以处理草浆厂排放的全部黑液,亦可利用大量漂白废水及网下白水,解决了造纸厂又一个污染问题,也可供纤维板废水治理时作参考。

5 参考文献

- 1 旧 高桥俊三等著,张自杰译.活性污泥生物学.中国建筑工业出版社,1978
- 2 张珂等编.造纸工业污染防治技术与环境管理.轻工业出版社,1988
- 3 [美] 拉里·D·贝尼菲尔德等著,邢建等译.废水生物处理过程设计.中国建筑工业出版社,1984
- 4 清华大学给排水教研组编.废水处理与利用.中国建筑工业出版社,1978
- 5 [加] R. S. 拉马尔奥著,严忠琪等译.废水处理概论.中国建筑工业出版社,1982