

硫酸盐木浆厂蒸发冷凝水的厌氧处理试验研究

周伟丽¹, 秦霄鹏², 于军², 今井刚¹, 浮田正夫¹

(1. 日本山口大学工学部社会建设与环境工程系, 宇部 755-8611; 2. 山东省环境保护科学研究设计院第二研究所, 济南 250013)

摘要: 硫酸盐木浆厂排出的蒸发冷凝水具有高温、高浓度、营养物质含量低等特点, 并含有一定浓度的挥发性恶臭硫化物。本研究采用空气吹脱-UASB 流程处理此类废水。结果表明, 70% ~ 80% 的挥发性有机硫化物能够在气提过程中被去除。除硫后的蒸发冷凝水在 UASB 反应器中能够得到有效处理, 当 COD 容积负荷达到 $30 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, COD 去除率仍能保持在 95% 左右。另一方面, 试验开始时接种的颗粒污泥在反应器中破碎并逐渐被新形成的颗粒污泥代替, 扫描电镜观察显示, 新形成的颗粒污泥具有与接种污泥不同的微生物相。

关键词: UASB; 蒸发冷凝水; 空气吹脱; 硫酸盐制浆; 颗粒污泥

中图分类号: X793 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0681-05

Air Stripping-UASB Process for the Treatment of Evaporator Condensate from a Kraft Pulp Mill

ZHOU Wei-li¹, QIN Xiao-peng², YU Jun², IMAI Tsuyoshi¹, UKITA Masao¹

(1. Department of Civil and Environmental Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611, Japan; 2. Environmental Science Research & Design Institute, Shandong Province, Jinan 250013, China)

Abstract: Evaporator condensate from a kraft pulp mill is characterized by high temperature, high strength, poor nutrition, and some odor and inhibitive materials. In this study, air stripping-UASB process was developed to treat the wastewater from a kraft pulp mill. The lab scale study demonstrated that air stripping process removed 70% ~ 80% of the volatile organic sulfur compounds. After that, the UASB reactor showed high efficiency, at the organic loading rate (COD) of $30 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, COD removal was retained about 95%. On the other hand, the inoculated granules were broken in the new surroundings and were replaced with the newly formed granules. The scanning electronic microscope (SEM) observation showed wide difference of the predominant anaerobic microorganisms in the seed and newly formed granules.

Key words: UASB; evaporator condensate; air stripping; kraft pulp; granule

纸浆和造纸废水是典型的高浓度有机废水。由于其种类多、成份复杂、污染物浓度高、含有毒有害及难降解物质^[1~3], 并且因原料和生产工艺的不同存在极大差异, 所以造纸废水的处理是重要的研究课题。

日本造纸厂中 75% 以上采用硫酸盐(KP)法制浆^[4]。目前在这些造纸厂, KP 黑液蒸发冷凝水通常是与其他种类的废水混合后采用活性污泥法处理。蒸发冷凝水通常仅占总水量的 10% ~ 20%, 但其有机污染物含量却占废水总有机物含量的大半。因此采用混合-好氧处理法处理蒸发冷凝水大大增加了处理负荷和能耗。如果能在混合之前将蒸发冷凝水单独厌氧处理, 将大幅削减处理能耗和电耗。

研究者们曾经进行过蒸发冷凝水的厌氧处理小试和中试^[4~7]。例如, Minami^[4]等人采用微滤-气提-厌氧-超滤工序处理此类废水达到良好的处理效果。Pipyn 等人也发现向厌氧反应器中投加多孔高价态塑料能够提高其处理效率^[6]。本研究采用较为简单

的吹脱-UASB 工艺处理蒸发冷凝水, 并对 UASB 反应器中的污泥以及微生物的变化进行探讨, 为此类废水的处理提供另一可选择工艺流程, 并加深对厌氧生物尤其是厌氧颗粒污泥变化的了解。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验原水来自日本一家硫酸盐木浆厂, 原水水质见表 1。从表 1 可以看出, KP 厂的蒸发冷凝水具有较高的有机物浓度 (COD: $10\,000 \sim 20\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 营养物(N, P) 浓度很低。废水中还含有一定量的恶臭物质。限于试验检测手段, 本试验中无法列出各物质的具体种类和含量。但是根据文献^[4], 此类废水中主要成分为甲醇, 通常含有硫化氢(H_2S), 甲硫醇(CH_3SH), 二甲硫醚(CH_3SCH_3) 和

收稿日期: 2005-02-09; 修订日期: 2005-04-25

作者简介: 周伟丽(1973~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为高浓度有机废水的厌氧生物处理, 厌氧污泥颗粒化机理等。

二甲基二硫(CH_3SSCH_3)等挥发性硫化物,此外废水中还含有少量萜烯油。

表 1 硫酸盐木浆厂蒸发冷凝水的水质特征/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristics of the evaporator condensate from a kraft pulp mill/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	测定值
pH	8.5~9.5
$t/^\circ\text{C}$	50~70
COD	9 000~21 000
BOD_5	4 500~10 000
SS	0
总硫	230~300
S^{2-}	60~80
TN	105
TP	0
碱度(以 CaCO_3 计)	230~250
总碱度(以 CaCO_3 计)	2 400~2 700

1.2 试验装置

由于硫化物和挥发性萜烯对厌氧菌产生抑制作用,本试验中采用吹脱-UASB 工艺处理 KP 蒸发冷凝水.试验装置如图 1 所示.吹脱工序于第 18d 开始正常运转,其设置目的是尽可能除去废水中含有的挥发性硫化物和萜烯油. UASB 反应器有效容积为 10.5 L,内径 92 mm,有效高度 1.6 m.由于原废水温度较高,本试验中采用高温(55°C)厌氧处理.

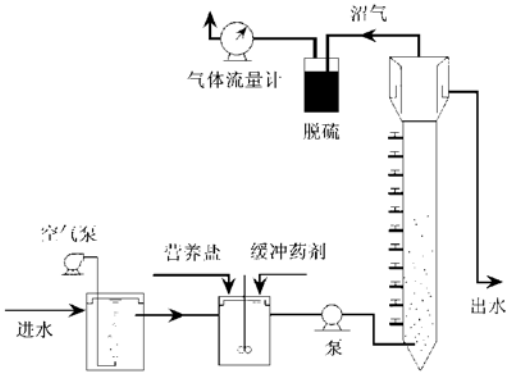


图 1 试验流程

Fig. 1 Experimental layout

UASB 反应器的接种污泥采用其他小试试验中培养而成的中温颗粒污泥.反应器启动的第 1 个月里废水适量稀释,此后稀释水量渐渐减少,1 个月后原水不再稀释.营养物质(N, P)和微量元素的投加量为: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{COD}$ 0.05, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.此外, NaHCO_3 被用作碱剂以增加废水的缓冲能力.

1.3 分析方法

每日取 UASB 出水样分析其 COD,挥发性脂肪酸(VFA), MLSS 和 MLVSS.污泥样每隔一段时间从反应器各不同高度取样分析其 MLSS 和 MLVSS. COD, MLSS, MLVSS 的分析按标准方法^[8]进行. VFA 和沼气气体组分分析采用气相色谱法,沼气分析: GC-8APT/TCD(岛津,日本); VFA 分析: GC-8APF/FID(岛津,日本).总硫(TS)分析参照文献[9].污泥外观的观察和拍摄采用 Olympus DP 10-B 显微镜.为观察污泥微生物相,污泥样首先进行逐级脱水,冷冻真空干燥,金蒸着(即在特定装置中将颗粒表面均匀涂覆一层金粉),然后在扫描电镜(SEM, Hitachi S-2300)下观察.

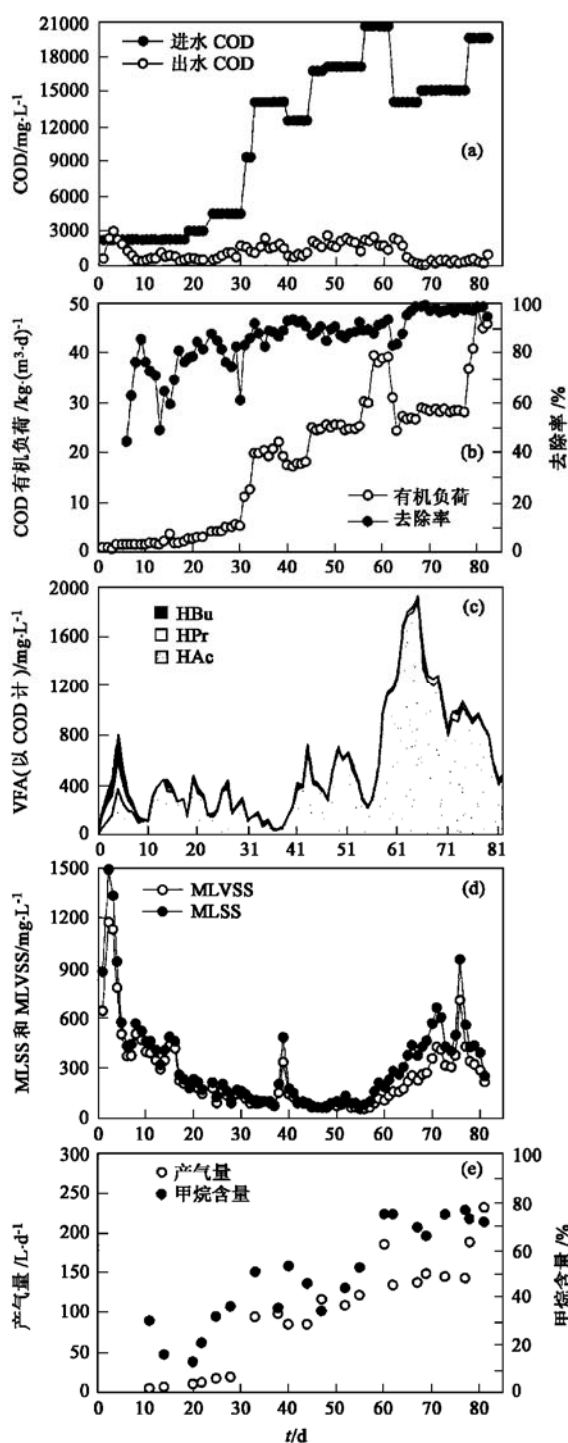
2 结果与讨论

2.1 厌氧处理的运行性能

UASB 反应器的运行情况见图 2.运行开始时反应器水力停留时间(HRT)控制在 2d,容积负荷保持在 $1\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 以下.但是本阶段出水水质很差, COD 去除率多为负值,污泥流失严重.这些现象表明,微生物对于新的基质和运行温度很不适应.从第 5d 开始,出水 VFA 开始有所升高然后又逐渐降低,同时 COD 去除率慢慢升高,表明微生物驯化阶段的开始.运行第 9d, COD 去除率慢慢爬升到 70%~80%,但是运行情况仍不稳定,沼气中的甲烷含量也比较低(20%左右).到第 18d, COD 去除率稳定在 80%~90%.出水 VFA 没有出现过度积累的现象.负荷有所增加,此后沼气中的甲烷含量也逐渐升高到正常值 50%~60%.

运行 31d 后,废水不再稀释,反应器水力停留时间也缩短到 1d.由于工业废水水质不稳定,进水 COD 在较大范围内波动,虽然每次进水变化或提高负荷都会引起短暂的 VFA 升高和去除率的小幅度降低,但从整体来看,驯化以后的反应器表现出较好的抗冲击负荷的能力.

本试验一共进行了 82d,实验的最后一个阶段(第 60d 起),水力停留时间逐步缩短到 18h 至 12h,有机负荷升到 $30\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右,此时出水 VFA 出现短暂的增长和积累.经过 20d 左右的时间逐渐降低.最后几天水力停留时间缩短至 10h,有机负荷高达 $45\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,反应器也没有受到太大的影响,去除率仍然保持在 95% 以上.说明系统具有较



(a) 进出水 COD; (b) 有机负荷与 COD 去除率的变化;
(c) 出水 VFA; (d) 出水 MLSS 与 MLVSS; (e) 产气量与甲烷含量

图 2 UASB 的运行性能

Fig. 2 Running performance of UASB

强的抗冲击负荷能力。

出水 VFA 中的主要成分是乙酸,说明空气吹脱后的废水中的有机物(主要为甲醇)在高温厌氧环境下是比较容易降解的。

尽管废水的 pH 值比较高(8.5~9.5),分析和

运行结果表明,此类废水的 pH 主要来源于 OH^- 碱度,因此对 pH 变化缓冲能力比较差。启动初期需要投加较多碱剂来增加缓冲能力,本试验启动初期,进水 pH 保持在 9.5~10,但出水 pH 也仅能维持 6~6.5。启动中后期碱剂投加量减少,但是要维持出水 pH 在 7~7.5,不加碱几乎无法达到。

2.2 挥发性硫化物与空气吹脱

空气吹脱工序于第 18d 开始正常运转,从前 20d 沼气产量与甲烷含量记录(图 2e)可以看出,尽管进水浓度和有机负荷都很低,此阶段废水中的硫化物还是对厌氧生物有一定程度的抑制作用,产气量和甲烷浓度都比较低。18d 后有较大幅度地好转,但由于事先对曝气量没有经验,从 18~55d 这一阶段都是将废水曝气一整天,然后直接进入 UASB,虽然对 UASB 并未有太大影响,但是沼气中甲烷含量还是相对较低(40%~50%),可能是由于水中溶解氧稍高。第 56d 以后试着缩短曝气时间,曝气 4h 后静置,然后进入 UASB,结果未发现对处理性能有较大影响,但沼气中甲烷含量升高到 70% 左右。

经长途运输,废水到达实验室时虽然仍很臭,但其中的挥发性硫化物已经有很大的损失。经分析化验,废水中的总硫(TS)为 230~260 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验室采用小型金鱼池用空气泵和散气器吹脱 4h 后,废水中的总硫降低至 50~70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为 70%~80%。长途运输中硫的损失也可以说明空气干扰对于去除废水中的挥发性硫化物是有效的。UASB 的处理效果也表明,残余的有机硫不会对厌氧微生物造成抑制。考虑到几乎所有的造纸厂都有臭气处理设备,空气吹脱出的挥发性有机硫臭气的收集和处理应该不会成为本处理技术应用的障碍。

另外,吹脱后的废水表面浮着一层暗黄色、恶臭的油状物质,可能是由于气浮被分离出来的萜烯油和少量由于被空气氧化而形成的单质硫。这一层物质能够很容易被撇除因而避免了萜烯油对厌氧微生物的抑制。

由于在吹脱工序中采用空气而不是 UASB 所产的沼气,溶解氧(DO)成为重要的考虑因素。经测量,吹脱后的废水 DO 值在 1.5 mg/L 以下,吹脱后静置 5~6h 后 DO 值降低为 0~0.5 mg/L ,不足以对厌氧处理造成影响。

2.3 反应器内污泥量、污泥外观与其微生物相的变化

反应器内的污泥量、污泥沉降性能、颗粒污泥的

有无与其微生物相组成是评价启动是否成功的重要标志. 本试验采用的接种污泥为葡萄糖人工基质中培养而成的中温颗粒污泥, 接种前后污泥中的厌氧微生物接触的基质和运行温度都不同. 接种后的初期运行阶段, 污泥流失和颗粒破碎现象不断发生, 反应器内污泥量(见图3, 第37d)也不断下降, 运行40~50d后, 反应器内基本上难以再看到颗粒状的种污泥. 此后的运行中, 有机负荷相对比较高, 虽然运行中期(第54d)污泥量有所增长, 但是由于不断增加的上升水流和产气的挟带作用, 污泥量增长幅度不大, 甚至后期还有减少的趋势.

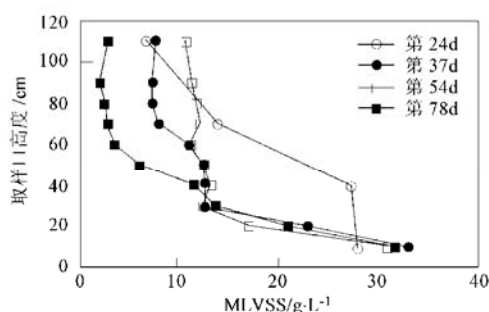


图3 沿UASB反应器高度的MLVSS分布

Fig. 3 Distribution of MLVSS along the height of UASB reactor

运行第67d在反应器底部取出的污泥样中发现有许多白色细胞外聚合物类物质(图4a), 通常它们是污泥形成颗粒的先兆^[10, 11]. 82d的实验结束时, 反应器下部发现大量颗粒污泥(图4b), 与接种颗粒污泥(灰色, 直径1~2 mm)不同的是, 这些新形成的颗粒污泥颜色为黑色, 直径多为0.5~1 mm.

污泥的扫描电镜照片(图5)显示, 接种污泥颗粒中优势菌为丝状菌(图5a). 运行第67d, 新颗粒尚未形成, 白色细胞外聚合物类物质出现时, 丝状菌基本消失, 杆菌和球菌成为优势菌种(图5b), 试验结束时新形成的颗粒污泥中, 球菌(图5c)和杆菌(图5d)大量繁殖并占绝对优势. 种污泥和新颗粒的

不同微生物相表明厌氧颗粒经历了破碎-再形成的复杂生物过程. 不同的基质和运行温度可能是造成这一变化的主要原因, 木浆黑液冷凝水中主要污染物为甲醇, 球菌和杆菌可能更有利于甲醇的降解.

2.4 颗粒污泥的形成探讨

尽管颗粒污泥的形成机理尚不清楚, 但人们普遍认为颗粒污泥是厌氧菌附着和增长的结果^[12], 并且认为厌氧菌自身的低增长率决定了颗粒污泥的形成是一个漫长的过程, 而且颗粒形成就意味着污泥量增长到了一定程度. 本试验中发现的一些现象与此有些不同, 首先, 反应器中污泥的增长并不明显, 本试验中新颗粒形成阶段甚至是污泥量锐减的阶段. 其次, 从旧颗粒的破碎到新颗粒的形成经历的时间(约40d)来看, 仅仅依靠污泥增长似乎不足以导致颗粒污泥的形成. 因此笔者认为, 颗粒形成过程中细菌的增长也许不是主要原因.

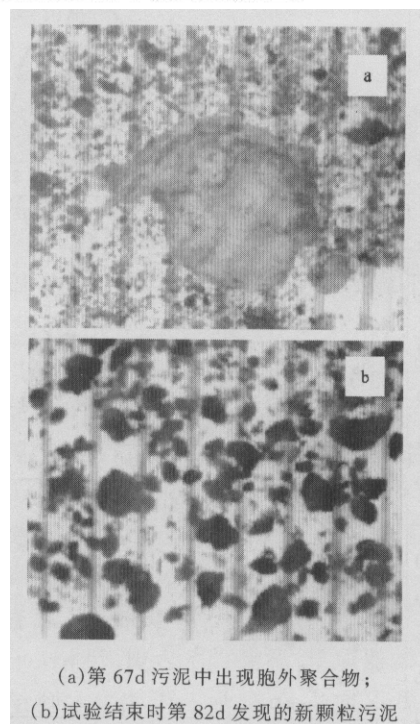
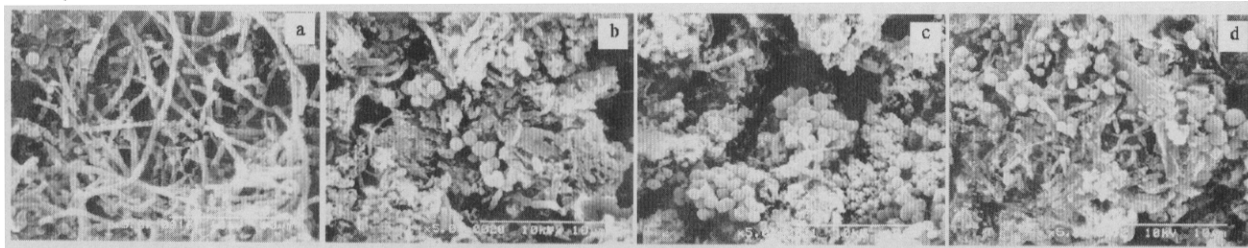


图4 污泥外观的变化(载玻片栅间距: 1mm)

Fig. 4 Variation of sludge appearance(Screen gap: 1mm)



(a) 种污泥中丝状菌为优势菌; (b) 第67d, 丝状菌基本消失, 球菌和杆菌成为优势菌; (c) (d) 第82d发现的新颗粒污泥中, 球菌和杆菌占优

图5 微生物相的变化

Fig. 5 Change of the microorganism phase

3 结论

(1) 空气吹脱-UASB 法能够有效地处理硫酸盐木浆厂蒸发冷凝水. 吹脱后的废水中残余的有机硫化物对厌氧处理不会造成抑制. UASB 的有机负荷达到 $30 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 水力停留时间缩短至 10h, COD 去除率可以维持在 95% 以上. 此外, 系统具有较强的抗冲击负荷能力.

(2) 接种后的颗粒污泥在新的运行环境中破碎, 但是反应器中最终形成了新颗粒污泥. 扫描电镜显示新旧颗粒的微生物相迥异.

参考文献:

- [1] Gupta V K, Minocha A K, Jain N. Batch and continuous studies on treatment of pulp mill wastewater by aeromonas formicans [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, **76** (6): 547~ 552.
- [2] Dubeski C V, Branion R M R, Lo K V. Biological treatment of pulp mill wastewater using sequencing batch reactors [J]. J. Environ. Sci. Health Part A, 2001, **A36** (7): 1245~ 1255.
- [3] Chen W, Horan N J. The treatment of a high strength pulp and paper mill effluent for wastewater reuse [J]. Environ. Tech., 1998, **19** (2): 153~ 171.
- [4] Minami K, Okamura K, Ogawa S, *et al.* Continuous anaerobic treatment of wastewater from a kraft pulp mill [J]. J. Ferment. Bioeng., 1991, **71** (4): 270~ 274.
- [5] Minami K, Horiyama T, Tasaki M, *et al.* Methane production using a bio-reactor packed with pumice stone on an Evaporator condensate of a kraft pulp mill [J]. J. Ferment. Bioeng., 1986, **64** (6): 523~ 532.
- [6] Pipyn P, Eeckhaut M, Ombregt J P, *et al.* Anaerobic treatment of kraft pulp mill condensate [A]. TAPPI Proc. Environ. Conf., 1987. 173~ 178.
- [7] Dufresne R, Liard A, Blum M S. Anaerobic treatment of condensates: Trial at a kraft pulp and paper mill [J]. Water Environ. Res., 2001, **73** (1): 103~ 109.
- [8] American Public Health Association. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater [M]. (18th edition). Washington, D. C. 1992.
- [9] 日本下水道协会. 下水试验方法[M]. (1997 年版). 东京: 1997, 333~ 334.
- [10] Wu W M, Hu J C, Gu X S, *et al.* Cultivation of anaerobic granular sludge in UASB reactors with aerobic activated sludge as seed [J]. Wat. Res., 1987, **21** (7): 789~ 799.
- [11] Zhou W, Imai T, Ukita M, *et al.* Enhanced granulation in UASB reactors by producing extracellular polymer at over loading [J]. J. Environ. Syst. Eng. JSCE, 2003, **741**/ VII-28: 167~ 173.
- [12] Pereboom J H F. Size distribution model for methanogenic granules from full scale UASB and IC reactors [J]. Water Sci. Tech., 1994, **30** (12): 211~ 221.