

絮凝和生化一体化反应器处理纸浆漂白废水*

陈元彩, 肖锦, 詹怀宇(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640, E-mail: Chentiger@163.net)

摘要: 絮凝、厌氧酸化、生物接触氧化一体化反应器处理造纸制浆含氯漂白废水研究表明, 在水力停留时间为 15h 时, COD 总去除率达 83.9%, 毒性去除率 92%。GC-MS、超滤实验结果表明: 原废水污染物是以氯代酚为主的氯代有机物, 其中毒性物质主要来源于相对分子质量小于 1000 的低分子物质。絮凝单元去除的主要是大分子氯代有机物, 厌氧单元通过还原脱氯及酸性水解, 氯代有机物得到了基本的去除。好氧单元对 COD 有较高的去除率, 低分子量的酸性组分和烷烃类明显增加, 表明污染物得到了进一步的氧化降解。

关键词: 絮凝, 厌氧水解, 好氧, 漂白废水。

中图分类号: X793 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0094-04

Treatment of Pulp CEH Bleaching Effluents with the Flocculation-biochemical Reactor

Chen Yuancai, Xiao Jin, Zhan Huaiyu(State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China E-mail: Chentiger@163.net)

Abstract: The flocculation-anaerobic acidification-aerobic reactor was investigated for the treatment of pulp CEH bleaching effluents, and the removal of COD and toxicity were 83.9%、92% respectively with 15h retention time. The results of GC-MS and superfiltration showed that pollutants of wastewater were mainly chlorinated organisms chlorophenol and the toxicity came from low molecule weight substances; the removal in the flocc-unit was mainly high molecule weight chlorinated compound; most of chlorinated compounds were removed by reduced dechlorination and acidified hydrolysis in anaerobic unit; the high COD removal in aerobic unit with significantly increasing of acid substance and alkyl showed further degradation of pollutants.

Keywords: flocculation, anaerobic hydrolysis, aerobic, pulp CEH bleaching effluents.

目前国内外漂白废水的治理技术多以絮凝沉淀和生物处理为主。絮凝法具有投资省、停留时间短等特点, 然而其较高的药剂运行费用和污泥量大等则是其主要的缺点。而生化法运行费用低, 但由于漂白废液中含大量难降解的木素及有毒的氯化木素降解产物, 传统的好氧、厌氧生化技术处理效率很低^[1,2]。大量的研究表明^[3-4], 单独使用物化法、好氧法或厌氧法都不能获得满意的处理效果, 目前水解酸化预处理工艺已成功应用于各种难降解的有机废水^[5,6], 本文通过混凝、厌氧、好氧有效地组合, 开发研究处理漂白废水的一体化反应装置, 则具有占地面积小、操作简单、HRT 短等特点。

1 实验用水及方法

1.1 废水水质及分析方法

实验用水取自江门某造纸厂废水, 是以甘蔗渣、竹、芒杆的亚硫酸盐浆为原料, 漂白工艺为氯化-碱抽

提-次氯酸盐三段漂白, 其水质见表 1。

表 1 废水水质/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

pH	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	AOX	浊度	铂钴比色色度/度
4.1	1260	372	510	57	282	1125

用上海产 pH S-3C 型酸度计测量 pH; 光电式浊度仪测定浊度; 标准重铬酸钾法测定 COD_{Cr}; Schoniger 燃烧法^[7]和银量法测可吸附性有机卤化物(AOX); 色度: 废水经 0.45 μm 滤膜过滤后, 用 752 型紫外分光光度计按 CPPA 标准法测定^[8]; 超滤用日本密滤膜公司生产的 Pellicon Cassette 大容量盒式超滤装置, 废水经 0.45 μm 滤膜过滤后, 再经滤膜孔径为 1000u 的膜包超滤, 工作压力 1.8MPa; 毒性的测量用紫外分光光度仪

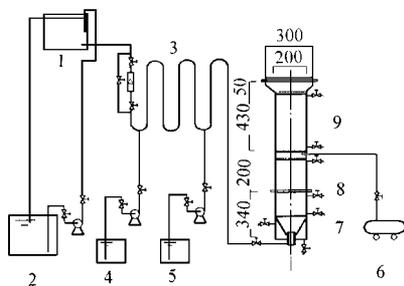
* 广东省环保局科技研究开发项目, 编号: 97025
作者简介: 陈元彩(1977~), 女, 博士生
收稿日期: 1999-09-07

参考文献[9],用湖水细菌作为菌源,在530nm处测定样品培养24h后透光度的变化来计算;气相色谱质谱条件:机型HP5890-5972,色谱柱:HP-5,柱头压:70kPa,He流速:1ml/min不分流进样,升温条件:80℃保留5min,以4℃/min升至290℃,保留30min,电离方式:EI50eV,电子倍增器电压1500V,扫描范围:50~550amu,检索谱库WILEY库。

1.2 试验流程及设计思路

试验装置及尺寸如图1所示,反应器均为有机玻璃制成,总有效容积为28L,集絮凝、生化为一体化的处理装置。已有研究表明*:混凝沉淀主要去除分子质量大于3ku的有机物,而好氧生物处理的有效作用区域为分子量小于500u的低分子量物质。因此针对造纸漂白废水含有大量难于生物降解有机物的特征,废水先通过絮凝沉淀去除一部分污染物,再通过厌氧水解进一步改变漂白废水中难降解物质的分子结构,将大分子的难降解有机物转化为易降解的小分子有机物,提高废水的可生化性。最终通过生物接触氧化去除大部分的有机污染物,使废水达标排放。

絮凝反应部分利用装有螺旋阻流板的管道絮凝器和侧向进水产生涡旋,促使胶体粒子的相互碰撞产生微絮体,再依靠悬浮层接触絮凝,即依靠向上水流使成熟的絮凝体处于悬浮状态,当微絮体通过悬浮成熟絮凝体层时产生接触碰撞絮凝。絮凝污泥层的废水经废水分配板依次进入厌氧酸化区、好氧曝气区、沉淀区。厌氧、好氧区都装有弹性立体填料阶梯环,保证了微生物能与废水充分接触,好氧区填料上老化的生物膜在上升气、水流的冲刷下落入厌氧区进一步消化分解,最终落入絮凝区,随着絮凝污泥一起排放。



1. 高位槽 2. 配水池 3. 管道絮凝器 4. PAC
5. CGA药池 6. 风机 7. 沉淀 8. 厌氧 9. 好氧

图1 试验反应器装置及工艺流程

反应器中阻流板及产生的宏观涡旋、填料滞流作用,好氧过程中空气的搅拌混合作用,使反应器的流态介于完全混合及推流2种理想流态之间的离散流。

本实验中的反应器设计的高径比为5,在实际工程设计中可通过采用多口进水及设置布水板的方式来缩小高径比,或从厌氧、好氧段处分开设计成2个塔,都可降低塔的高度。

2 试验结果及讨论

2.1 反应器的启动及驯化

反应器中絮凝部分投加100mg/L聚铝PAC及5mg/L的高分子有机絮凝剂CGA,厌氧接触池与好氧接触池同时进行启动与驯化。在厌氧接触滤池中,加入城市污水厂二沉池沉淀浓缩污泥4L和厌氧发酵粪便4L,经筛网过滤后,再加入4L废水,加满自来水,好氧部分进行闷曝,2d后开始进水进行驯化。由于原水中基本不含氮、磷营养元素,按BOD:N:P=100:5:1的比例加入尿素和磷酸二氢钾。启动期间运行特征曲线见图2。

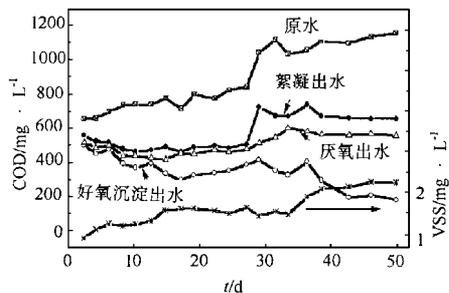


图2 启动期间运行特征曲线

由启动期的运行特征曲线可看出,在运行初期,进水COD稀释至600~800mg/L,反应器的水力停留时间控制为14h,进水流量控制为2L/h,进水COD负荷大约为1kg/m³·d。开始时由于反应器底部絮凝污泥层未能形成,絮凝效果很差,7~8d后填料表面开始挂膜,从30d开始,进水不再稀释,进水COD浓度为1000~1200mg/L,进水流量2L/h。到启动期结束时,絮凝过程中COD去除率达47%左右,厌氧过程COD去除率达10%~20%,好氧过程COD已降至200mg/L左右,去除率达63%。说明厌氧、好氧中污泥已适应此类废水,两池中填料表面已附着较厚的生物膜,且厌氧池下部已形成絮状污泥床。经50d培养驯化后,污泥床中的VSS已由1.1g/L上升为2.3g/L,污泥中有机成分大大增加,活性增大,表明启动成功。

2.2 漂白废水中氯代有机物的去除

在系统稳定运行下,为了进一步了解本系统中氯

* 罗晓鸿. 清华大学工学博士学位论文,1997

代有机物的去除情况,测试了反应器进出水中 COD 与 AOX 比率的变化关系,通过改变废水中氯化段废水的含量来改变废水中的 COD 与 AOX 的比例,结果见图 3.

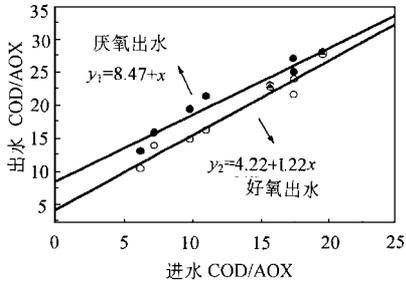


图 3 进出水 COD/AOX 比值关系曲线

由图 3 可见,当进水 COD/AOX 在 5.0 到 20.2 之间变化时,虽然好氧出水的 COD 及 AOX 值比厌氧出水小很多,但两出口处的 COD/AOX 比进水中的 COD/AOX 大很多,表现为其拟合直线的截距高于总出口处,各点拟合直线为一近似斜率为 1 的直线.厌氧出口处 COD/AOX 略高于好氧出口处,说明厌氧过程中氯代有机物的去除率高于好氧过程.

2.3 COD 的去除及毒性值

反应器中絮凝、厌氧、好氧各取样口处取水样经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,再经 1ku 的膜超滤,测定超滤处理前后样品 COD 及毒性值,所有测量结果取二次测量的平均值,结果见图 4、5.

经超滤后原废水 COD 值从 1260mg/L 降为 540mg/L ,但毒性值却只去除 22%,说明了原废水毒性主要来源于分子质量小于 1ku 的物质.在各处理流程中废水 COD 分子量段发生明显的变化,其中絮凝沉淀单元对分子质量大于 1ku 的高分子有机物得到较好的去除.由于漂白废水中的色度主要来源于高分子氯代木素,因此色度主要在絮凝处理中得到去除.废水先通过絮凝沉淀去除一部分污染物,既保证了处理系统的稳定性,又可降低后续处理工艺的负荷,缩短废水停留时间,减小反应器的体积.厌氧好氧处理后水样 COD 值中分子质量大于 1ku 的组分都有所增加,这可能与生物处理过程中细菌所分泌的胞外酶的絮凝作用有关.

废水经厌氧处理后 COD 由 610mg/L 降到 532mg/L ,去除率只有 12%,毒性却由 63% 降为 21%,废水的毒性主要通过厌氧单元去除,最终通过生物接触氧化去除大部分的有机污染物,整个系统 COD 总去除率达 83.9%,毒性去除了 92%.

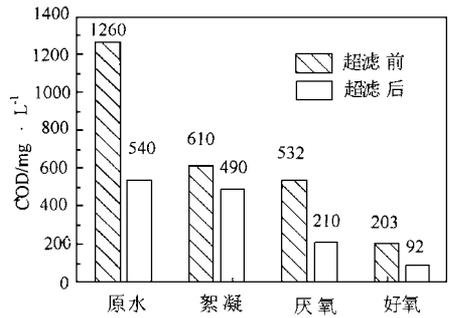


图 4 漂白废水各处理流程中 COD 值

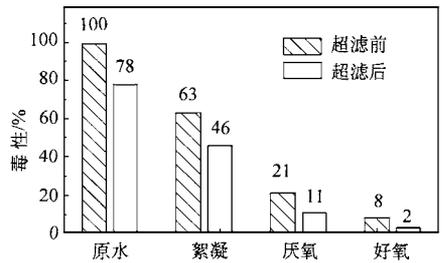


图 5 漂白废水各处理流程中毒性百分数

2.4 处理过程中污染物组分的变化

从反应器中各段出口处取样,用二氯甲烷经碱-中性、酸性萃取后,合并萃取液,自然蒸发浓缩至 0.4mL 后进行气相色谱-质谱测定(表 3).

从表 3 可看出,原水中检测出来的基本是以氯代酚为主的氯代有机物,经絮凝处理后,废水中的污染物相对含量有一定变化,组分基本没变.但经厌氧处理后,废水中污染物组分有了明显的变化,原水中除少量氯代酚外,未检测出其它氯代有机物,且水样中酸性组分明显增加,说明漂白废水中的污染物在厌氧过程中发生了还原脱氯及酸性水解反应,改变了漂白废水中难降解物质的分子结构,将难降解有机物转化为易降解的有机物,提高废水的可生化性.经好氧处理后,氯代有机物只有极少量对氯苯酚,且低分子量的酸性组分和烷烃类明显增加,表明污染物得到了进一步的氧化降解,苯二羧酸组分的增加则说明污染物中愈疮木基结构得到了降解.

3 结论

(1) 絮凝-厌氧-好氧一体化反应装置,能有效地处理造纸制浆含氯漂白废水,在整个反应器停留时间为 15h 时,COD 总去除率达 83.9%,毒性值去除了 92%.反应装置占地面积小,结构紧凑.

(2) 原废水污染物是以氯代酚为主的氯代有机物,其中毒性物质主要来源于分子质量小于 1ku 的低分子物质,絮凝单元去除的主要是大分子氯代有机物.

表 3 废水处理过程中污染物的 GC-MS 测定结果

原 水 絮 凝				厌 氧			好 氧		
保留时间 /min	化合物	面积百分数/%		保留时间 /min	化合物	面积百 分数/%	保留时间 /min	化合物	面积百 分数/%
		原水	絮凝						
9.12	2,4-二氯酚	15.96	7.46	6.16	4-甲基酚	18.34	7.60	庚酸	5.56
10.11	对氯苯酚	2.04	2.05	9.12	2,4-二氯酚	3.85	10.15	对氯苯酚	2.28
14.60	2,4,6-三氯酚	25.88	17.85	10.15	对氯苯酚	6.28	12.90	1H-吡啶	1.42
18.78	4,5-二氯愈疮木酚	6.60	5.08	12.89	1H-吡啶	3.43	15.02	苯乙酸	7.28
21.89	3,4,5-三氯愈疮木酚	1.40	1.50	15.02	苯乙酸	27.23	15.62	十烷酸	1.25
25.47	2,4-二氯-1-甲氧基萘	1.43	1.13	15.92	6-甲基-1H-吡啶	4.33	22.31	十二烷酸	1.92
27.49	2',3,4-三氯联苯	3.83	1.20	17.11	苯丙酸	10.77	30.18	苯甲酸,3,5-二	
27.56	1,5-二氯-2,6-二甲氧基萘		3.16	17.40	十烷酸	3.96		(1,1-二甲基乙基),	1.45
	8-氯-10H-吩噻		2.82	22.31	十二烷酸	1.20	31.79	4-羟基甲基酯	
32.10	噻-3-酚	2.82	2.86	27.38	十四烷酸	1.00		1,2-苯二羧酸,二	
33.12	8-氯-吩噻嗪-4-酚	5.31	4.77	32.45	硫	5.56	44.40	丁基酯	1.68
35.40	4-氯-2-氨基联苯	6.85		44.40	1,2-苯二羧酸,二			(2-乙基己基)酯	2.41
35.61	5-氯-2-氨基联苯		3.94	55.94	(2-乙基己基)酯	0.19	45.05	二十六烷	1.19
37.37	2-氯-10H-吩噻				6-甲氧基-8 甲		48.67	二十八烷	1.75
	噻-3-酚	3.32			基-苯基喹啉	1.0	50.39	二十九烷	1.97
							51.62	十四烷酸,十四烷酯	2.61
							52.06	三十烷	1.41
							54.25	胆甾-3-酮	11.41
							54.629	十六烷酸,十烷基酯	2.94
							54.81	十四烷酸,十六烷酯	3.66

(3) 厌氧单元通过还原脱氯及酸性水解, 氯代有机物基本去除, 使废水毒性大大降低, 但 COD 去除率只有 10% 左右。

(4) 好氧单元对 COD 有较高的去除率, 但解毒作用不明显, 低分子量的酸性组分和烷烃类明显增加, 表明污染物得到进一步的氧化降解, 苯二羧酸组分的出现则说明污染物中木基结构得到降解。

参考文献

- 1 Saunamaki R et al. Factors affecting the removal and discharge of organic chlorine compounds at activated sludge treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, 1991, **24**(3/4): 295~307.
- 2 Bryant C W et al. Organic halide and organic carbon distribution and removal in a pulp and paper wastewater lagoon. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 1987, **59**: 890~896.

- 3 Haggblom M et al. Biodegradability of chlorinated organic compounds in pulp bleaching effluents. *Wat. Sci. Tech.*, 1991, **24**(3/4): 161~170.
- 4 Qiu R et al. Sequential anaerobic and aerobic treatment of kraft pulping wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 1988, **20**(1): 107~120.
- 5 白端超等. 水解-好氧-氯氧化工艺处理染整废水的探讨. *环境工程*, 1992, **12**(1): 7~11.
- 6 邵林广等. 水解酸化-缺氧-好氧固定床生物膜系统处理焦化废水的试验研究. *环境科学*, 1994, **15**(6): 51~53.
- 7 Bengt Eriksson et al. Determination of inorganic chlorine compounds and total chlorine in spent bleaching liquors. *Svensk pappersidning*, 1976, **17**: 570.
- 8 CPPA. Technical Section Standard Method H5P. Color of Pulp Mill Effluents, 1974.
- 9 袁星等. 硝基芳族化合物对江水细菌的毒性及 QSAR 研究. *环境科学*, 1995, **16**(5): 18~21.