

竹浆废水处理工程及污染物特征分析

田庆文^{1,2}, 丁来保¹, 房桂干^{1,2*}, 冉 淼¹, 盘爱享¹, 张鼎军³

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042;

2. 南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037;

3. 赤天化纸业, 贵州 赤水 564707)

摘要: 本文对西南某大型竹材制浆废水处理工程进行了研究。该废水工程采用常规的“预处理-生化-气浮”三级处理工艺, 竹材制浆废水的污染物特征(COD、色度、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$) 波动性比较大, 竹浆综合废水的 COD、色度和 TP 平均值为 1 256 mg/L、315 倍和 5.98 mg/L, 曝气池中氨氮平均值为 3.73 mg/L。该竹材制浆废水工程具有良好的抗冲击和缓冲性能, COD、色度、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率平均值为 94.35%、94.60%、97.83% 和 63.81%, 出水均满足国家排放标准。此外, 对竹材原料质量管理亟待加强, 确保废水水质稳定; 同时面对日益严峻的环保形势, 亟需开发高效氧化混凝剂, 保证废水稳定达标排放, 降低竹浆废水工程运行成本。

关键词: 竹浆; 废水处理; 污染物特征; 混凝剂

中图分类号: TS78

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0182-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.041

Characteristics of pollutants in bamboo pulping wastewater treatment project

TIAN Qing-wen^{1,2}, DING Lai-bao¹, FANG Gui-gan^{1,2*}, RAN Miao¹, PAN Ai-xiang¹, ZHANG Ding-jun³

(1. National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, State Forestry Administration's Key and Open Laboratory for Forest Chemical Engineering, Jiangsu Provincial Key Laboratory for Biomass Energy and Material,

Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China;

2. Jiangsu Co-innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry

University, Nanjing 210037, China; 3. Chitianhua Paper Industry Co., Ltd., Chishui 564707, China)

Abstract: In this paper, a large-scale bamboo pulping wastewater treatment project located in the southwest region of China is studied, in which a common three-stage treatment process including “pretreatment-biochemical-floatation” is adopted. The characteristics of pollutants (COD, color, TP and $\text{NH}_3\text{-N}$) in bamboo pulping wastewater often fluctuate greatly, with average values of COD, chromaticity and TP in influent wastewater being 1,256 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 315 times and 5.98 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The average concentration of nitrogen (in the form of ammonia) in the aeration tank is 3.73 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This bamboo pulping wastewater treatment system has very good impact resistance and buffering performance. Through treatment by this system, the average removal rates of COD, color, TP and N (NH_3) in bamboo pulping wastewater can reach 94.35%, 94.60%, 97.83% and 63.81%, respectively, satisfying China's national discharge standards. Furthermore, the quality management of bamboo raw materials shall be strengthened in China so that the wastewater composition remains stable. High-efficiency oxidizing coagulant shall also be developed to reduce the operating cost of bamboo pulp wastewater treatment and ensure the stable and qualified discharge of wastewater.

Key words: bamboo pulping; wastewater treatment; characteristics of pollutant; coagulant

我国竹材种类繁多, 竹类资源丰富, 分布在我国约有 500 多种^[1-3]。竹类纤维长宽比大, 纤维长度介于针叶木纤维和阔叶木纤维之间, 仅次于针叶材纤维, 是优良的造纸原料^[4-6]。我国造纸工业原料紧缺, 纤维含量丰富的竹材可以大大缓解我国造纸原料短缺的难题。以竹代木, 竹浆纸一体化, 是解决我国木材供需关系的重要途径^[7-8]。

竹材制浆企业大多采用化学法制浆, 生产过程中产生的废水量大、浓度高和色度高^[9-11]。竹浆废

水中含有大量的糖类、有机酸、氨基酸、黄酮、丹宁酸等有机物, 增加了废水处理的难度^[12-14]。工业生产中通常采用物理、生化和组合的方法处理竹浆废水, COD 的去除率可以高达 90%^[15]。残余的有机污染物可以通过混凝、吸附等高级氧化方法来去除, 从而达到国家废水排放标准^[16-19]。面对日益严峻的环保问题, 造纸企业废水最终排放要求也越来越高, 掌握和开发新型的竹浆废水处理技术迫在眉睫^[20]。本文中对贵州某大型竹浆企业废水工程为研究对

收稿日期: 2018-09-15; 修回日期: 2019-01-25

基金项目: 林业科学技术推广项目([2017]21号); 江苏省生物质能源与材料重点实验室基金项目(JSBEM-S-201809)

作者简介: 田庆文(1989-), 男, 硕士, 助理研究员, 从事工业废水处理及利用研究工作, tianqingwen@icifp.cn; 房桂干(1966-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为制浆造纸清洁生产、环保和生物质利用, 通讯联系人, fangguigan@icifp.cn。

象,该废水工程采用常规的“预处理-生化-物化(气浮)”三级处理工艺,重点考察了废水工程运行过程中 COD、色度、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等变化情况,为我国竹浆企业废水处理提供借鉴和参考,并对该竹浆废水提标排放提出了合理化建议。

1 实验

1.1 废水样

废水均来自西南某竹材制浆厂,废水的日发生量为 20 000~30 000 t。工厂正常运行期间对废水处理的各个工段(初沉池、曝气池、二沉池和出水)进行取样检测。从 2016 年 4 月 1 日至 11 月 15 日,连续 33 周取样,每周同一时间取样 1 次,测试水质的 COD、色度、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 等参数。

1.2 废水处理工艺流程

该工厂的废水处理工艺如图 1 所示。

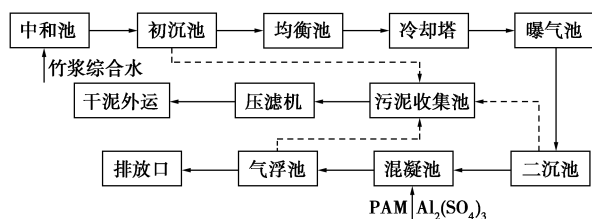


图 1 竹材废水处理工艺

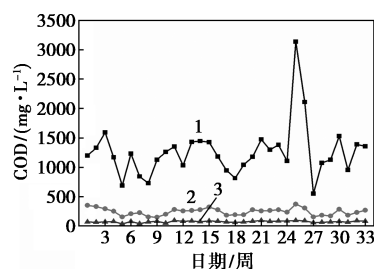
1.3 仪器与分析方法

COD 采用重铬酸钾法进行测定(KHCOD-12 型 COD 消解装置)(GB/T 11914—1989),色度采用铂钴比色法测定(上海昕瑞 SD9011 台式水质色度仪),TP 采用 USEPA PhosVer 3 消解-抗坏血酸法测定(哈希 DR5000 型分光光度计), $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用 USEPA 纳氏试剂法测定(哈希 DR5000 型分光光度计)。

2 废水处理系统水质污染物特征的变化

2.1 COD 变化

COD 是衡量废水中有机污染物的重要指标,直接反映了水中受还原性物质污染的程度。图 2 为竹浆废水各单元的 COD 在 33 周内的变化情况。由图可知初沉池中废水的 COD 波动性较大,从 547 mg/L 到 3 135 mg/L,这可能与制浆过程中的竹材原料有关。经过好氧处理后,二沉池出水 COD 为 200~250 mg/L,保持相对稳定,系统的抗冲击性能较好。该工艺在废水排放前投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行混凝处理,出水 COD 均在 90 mg/L 以下,达到了废水排放的标准。

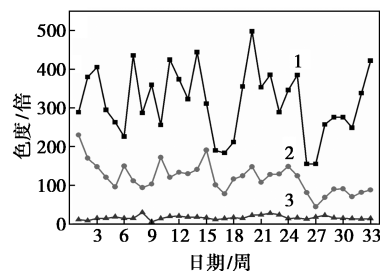


1—初沉池;2—二沉池;3—出水

图 2 竹材制浆废水各工段的 COD 变化

2.2 色度变化

图 3 为竹材制浆废水各单元的色度变化情况。从图中可以看出,本废水工程具有很好的脱色效果。工厂正常生产的废水进入初沉池时,不同时间段的废水色度差距比较大,经过生化处理后,色度变化相对较小。生化后的废水经过 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝处理,可改变废水中胶体的稳定性,使废水中的微小悬浮物、带电胶体迅速聚集,从而使得水质变得更加清澈。因此在出水口废水的色度变化相对稳定,主要集中在 12~20 倍之间,均满足当地废水排放的标准。

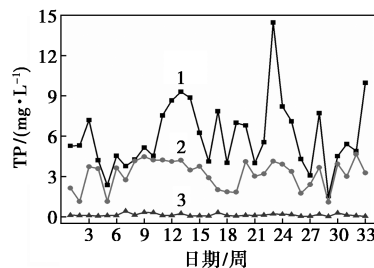


1—初沉池;2—二沉池;3—出水

图 3 竹材制浆废水各工段的色度变化

2.3 TP 变化

磷元素是废水生化处理过程中微生物所需的营养物质,同时国标中对其排放也存在着严格要求,图 4 为竹浆废水处理各单元的 TP 含量变化。从图 4 中可以看出,废水中的 TP 含量逐渐降低,初沉池中 TP 含量的平均值为 5.99 mg/L,出水口 TP 含量均值为 0.13 mg/L,完全低于新国标 GB 3544—2008



1—初沉池;2—曝气池;3—出水

图 4 竹材制浆废水各工段的 TP 变化

中 TP 含量小于 0.5 mg/L 的标准。此外,曝气池中 TP 含量的平均值为 3.17 mg/L,而本项目中曝气池废水的 COD 平均值为 1256 mg/L, COD/TP 比值约为 400:1,符合好氧生物处理的要求。

2.4 NH₃-N 变化

图 5 为竹材制浆废水各工段的 NH₃-N 变化。考虑到氨氮测试成本等问题,本工厂仅对好氧池和出水口进行了检测。由图可知竹材废水在曝气池中经过好氧菌的分解作用,废水中的氨氮含量均降低,且出水口 NH₃-N 都在 2.7 mg/L 以下,低于国标 GB 3544—2008 中小于 12 mg/L 的要求。

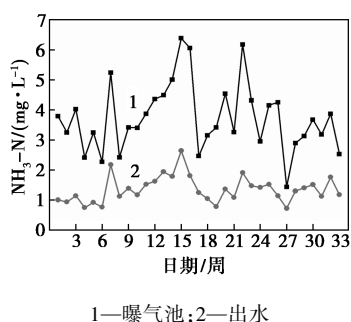


图 5 竹材制浆废水各工段的 NH₃-N 变化

3 竹材废水工程运行存在问题及建议

(1) 针对原料品种,加强竹材质量控制。由于竹材种类繁多,竹材的基本密度、化学成分差异大,水分和抽出物含量不同等给生产线带来不利影响,从而导致生产过程中产生的废水特性波动性比较大。针对性采取措施:①加强备料均一性,减少不同来源种类含量;②通过对原料场和竹片的管理,控制原料水分含量;③加强筛片工序操作,去除过大片、过小片和细屑;④合理控制木片堆存时间,避免霉变和朽变。

(2) 优化提升污水深度处理工艺改造,降低废水处理成本。气浮设备处理能力有限且泥水分离欠佳,因此废水终端采用气浮工艺进行泥水分离效果有待改进。同时生化出水采用 Al₂(SO₄)₃ 混凝处理,成本偏高,并且考虑到后期的制浆产能提高和产品种类的增加,继续使用 Al₂(SO₄)₃ 处理很难达到国标的排放标准,因此亟需研发新型高效混凝剂,最终实现废水的高效低成本处理。

4 结论

(1) 对竹材制浆废水运行工程连续 33 周检测,发现废水的 COD、色度、TP 和氨氮等波动性较大,但出水口的各指标均达到了国标的排放标准,系统的抗

冲击性较好。出水口 COD、色度、TP 和氨氮的平均值分别为 71 mg/L、17 倍、0.13 mg/L 和 1.35 mg/L。

(2) 严格控制竹浆原料质量,提升纸浆产品质量和产能,降低废水污染负荷,保证废水稳定达标排放。加强废水深度处理工程改造,研发高效氧化混凝剂应对愈加严峻的环保形势。

参考文献

- [1] 王昌明,王锦,王文久,等.云南主要竹材材性与制浆造纸性能分析[J].中国造纸,2008,27(8):10-12.
- [2] 李延军,许斌,张齐生,等.我国竹材加工产业现状与对策分析[J].林业工程学报,2016,(1):2-7.
- [3] 韦鹏练,杨淑敏,刘嵘,等.基于拉曼光谱技术的竹材细胞壁化学组分分布[J].林业科学,2018,54(1):99-104.
- [4] 李海龙,葛淑娟,张春辉,等.竹子碱法制浆过程中草酸根形成的研究[J].中国造纸学报,2017,32(2):7-11.
- [5] 沈葵忠,房桂干,胡剑民,等.慈竹化机浆漂白性能研究[J].中国造纸,2010,29(3):1-4.
- [6] Liang F, Fang G, Jiao J, et al. The use of twin screw extruder instead of model screw device during bamboo chemo-mechanical pulping [J]. Bio Resources, 2018, 13(2):2487-2498.
- [7] 施英乔,丁来保,盘爱享,等.竹浆废水污染特征及其处理[J].造纸科学与技术,2015,34(4):81-85.
- [8] 杨晨鸣.做优做强竹浆纸四川造纸业走上差异化高质量发展之路[J].中华纸业,2018,(7):54-57.
- [9] 施英乔,丁来保,盘爱享,等.竹材制浆废水在生物处理过程中的行为变化[J].造纸科学与技术,2015,34(6):106-110.
- [10] 杨晨鸣,邓天文,袁迎凯.提高大型竹浆黑液碱回收炉运行连续性与稳定性的探讨[J].中国造纸,2011,30(5):42-47.
- [11] 王维,田庆华,王恒,等.粉煤灰去除竹浆造纸废水中挥发酚的应用研究[J].中国造纸,2012,31(6):36-41.
- [12] Wu D, Yang Z, Tian G. Inhibitory effects of Cu(II) on fermentative methane production using bamboo wastewater as substrate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195:170-174.
- [13] Xia T, Gao X, Wang C, et al. An enhanced anaerobic membrane bioreactor treating bamboo industry wastewater by bamboo charcoal addition: Performance and microbial community analysis [J]. Biore-source Technology, 2016, 220:26-33.
- [14] Wang W, Yang Q, Zheng S, et al. Anaerobic membrane bioreactor (An MBR) for bamboo industry wastewater treatment [J]. Biore-source Technology, 2013, 149:292-300.
- [15] Wu D, Yang Z, Wang W, et al. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater [J]. Chemosphere, 2012, 88(9):1108-1113.
- [16] 吴晴,刘金泉,王凯,等.高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J].水处理技术,2015,41(11):25-29.
- [17] 田奋扬,王海俨,刘佳伟,等.Fenton 试剂-太阳光催化氧化法联合处理造纸黑液[J].环境科学与技术,2018,41(3):94-98.
- [18] 张成,雷利荣,李友明.臭氧处理对造纸废水 COD 和色度去除效果的研究[J].造纸科学与技术,2016,35(3):79-81.
- [19] 丁来保,韩善明,盘爱享,等.新型深度处理剂 PFDAC 在造纸废水处理中的应用[J].江苏造纸,2016,(2):29-32.
- [20] 刘春,管秀琼,张岚,等.基于竹浆制浆废水的 EGSB 反应器启动及颗粒污泥特性研究[J].中国造纸,2017,36(6):26-31. ■