

# 松香深加工废水的探究及治理

田庆文<sup>1,3</sup>, 房桂干<sup>1,2,3\*</sup>, 施英乔<sup>1,3</sup>, 梁 龙<sup>1,3</sup>, 丁来保<sup>1,2</sup>, 盘爱享<sup>1,2</sup>, 冉 淼<sup>1</sup>

- (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, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 生物质化学利用国家工程实验室, 江苏 南京 210042;  
2. 中国林业科学研究院林业新技术所, 北京 100091;  
3. 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)

**摘要:**对松香深加工废水难治理的原因进行了重点分析,并提出了“预处理—生物接触氧化—混凝”组合工艺处理松香深加工废水。采用活性炭和 Fe-C 内电解 2 种预处理方式, COD 去除率可达 18% 左右, 提高了松香废水的可生化性。经预处理后的松香废水采用二段活性污泥处理后, COD 降至 358 mg/L。松香生化出水常规混凝剂(芬顿、PFS 和 PACF 等)难于降解, 而采用自主研发的 F1 混凝剂可明显降低废水中有机污染物。当 F1 混凝剂的质量浓度为 4 g/L 时, 废水中的 COD 降至 69.8 mg/L, 与常规混凝剂相比具有明显的优势。为松香类废水的处理提供了一条切实可行的路线。

**关键词:**松香深加工废水; 预处理; 内电解; 混凝

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0156-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.037

## Research on the treatment of rosin deep processing wastewater

TIAN Qing-wen<sup>1,3</sup>, FANG Gui-gan<sup>1,2,3\*</sup>, SHI Ying-qiao<sup>1,3</sup>, LIANG Long<sup>1,3</sup>,  
DING Lai-bao<sup>1,2</sup>, PAN Ai-xiang<sup>1,2</sup>, RAN Miao<sup>1</sup>

- (1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, SFA, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, Nanjing 210042, China; 2. Research Institute of Forestry New Technology, CAF, Beijing 100091, China; 3. Jiangsu Co-innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** The reasons for the difficult treatment of rosin deep processing wastewater are analyzed. A combined process of pretreatment-biological contact oxidation-coagulation is proposed to treat rosin deep processing wastewater. The removal rate of COD is about 18% and the biodegradability of rosin wastewater is improved by the pretreatment of activated carbon and Fe-C internal electrolysis. After the pretreated rosin wastewater is further treated with second-stage activated sludge, COD is decreased to 358 mg/L. Rosin biochemical effluent coagulant (Fenton, PFS and PACF, etc.) is difficult to degrade. By contrast, the self-developed coagulant (F1) can significantly reduce organic pollutants in wastewater. When the mass concentration of F1 coagulant is 4 g/L, the COD in wastewater is decreased to 69.8 mg/L, which has obvious advantages compared with conventional coagulant. It provides a practical route for the treatment of rosin wastewater.

**Key words:** rosin deep processing wastewater; pretreatment; internal electrolysis; coagulation

我国是松香生产的第 1 大国,年产量约占世界产量的 38%,松香的综合利用成为世界各国研究的重要课题<sup>[1-5]</sup>。在松香和樟脑加工过程中均产生大量高浓度有机废水,废水的主要成分是油类、树脂酸、单宁、醇、酯类等有机物以及部分残留的松脂。此类废水不仅有有机物浓度高,而且废水的可生化性差,难于处理<sup>[6-8]</sup>。国内松香废水的处理方法主要有中和法、内电解法、氧化混凝法、吸附法和生化法

等。黄国林等<sup>[9]</sup>采用炉渣吸附松香废水增加其可生化性,然后进行生化处理, COD、BOD 的去除率分别达到 65.5% 和 82.3%。黄国林等<sup>[10]</sup>采用氯化钙体系对松香废水的絮凝处理,出水 COD 由 7 238.4 mg/L 降低至 1 220.4 mg/L,为松香废水的治理提供了良好的经验。卢平等<sup>[6]</sup>采用内电解预处理松香废水, COD 的去除率高达 51%,而且提高了废水的可生化性。松香废水中含油类物质和悬浮

收稿日期: 2016-09-28

基金项目: 中央级公益性科研专项资金(CAFYBB2014MA010)

作者简介: 田庆文(1989-),男,硕士,研究实习员,主要从事工业废水处理及利用研究工作, tianqingwen0315@163.com; 房桂干(1966-),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, fanguigan@icifp.cn。

物较高,严重影响松香废水,工业生产中通常经过隔油池、沉淀池和气浮池等预处理,降低松香废水中的有机污染物<sup>[7]</sup>。

笔者采用预处理—生物处理—混凝沉淀方法处理松香深加工的废水。首先利用活性炭和 Fe-C 内电解 2 种方法对松香深加工的废水进行预处理;然后对预处理后的松香深加工废水进行好氧生物处理,分析了松香废水难于处理的原因;最后采用常规絮凝剂与自主研发絮凝剂 F1 对生化出水进行深度处理。为松香深加工废水的综合治理提供了一条切实可行的路线。

## 1 材料与仪器

### 1.1 废水水质情况

实验所用松香废水为湖南某松香厂松香深加工过程中产生的废水,该废水经过气浮池、隔油池和沉淀池等预处理,其基本指标如表 1 所示。

表 1 松香深加工废水水质情况

| 指标 | COD/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | BOD/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | pH   | $\rho(\text{N})$ /<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $\rho(\text{P})$<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |
|----|---|---|------|---|---|
| 数值 | 3072                                      | 685                                       | 4.01 | 0.200   | 0.61  |

### 2.2 试验方法

#### 2.2.1 松香深加工废水预处理

活性炭和含有 Fe-C 的铁屑根据文献[6]中所述方法进行预处理。取 1 L 松香深加工废水于烧杯中,加入一定质量的活性炭,将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌 8 h。反应结束后,静置,取其上清液测试其 COD。

#### 2.2.2 两段接触氧化生物处理

将处理后的松香废水调节 pH 为 7 左右,置于 500 mL 的量筒中,加入初步驯化的活性污泥 ( $MLSS$  为 5 g/L),加入一定量按照质量比例配置的 N、P 营养液,确保体系中  $m(\text{COD}):m(\text{N}):m(\text{P})$  为 400:5:1,然后进行连续曝气,将被处理松香废水稀释浓度以 20%、40%、60%、80%、100% 逐渐提升。将一段好氧出水继续进行二段好氧工艺处理,好氧反应出水稳定后测试出水 COD。

#### 2.2.3 生化出水混凝处理

取 100 mL 生化出水置于烧杯中,磁力搅拌,分别加入适量的芬顿试剂 (30%  $\text{FeCl}_2$  和 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液)、聚合硫酸铁 (PFS)、聚合硫酸铝铁 (PACF) 和自主研发的 F1 试剂,30 min 后调节废水的 pH,加入 1 滴 1% 的聚丙烯酰胺 (PAM) 试剂混凝。停止反应

1 h 后取上层清液测试其出水 COD。

## 2 结果与分析

### 2.1 预处理过程

生化处理 8 h 时活性炭和铁屑质量对松香废水 COD 去除的影响如图 1 所示,反应前后废水的 pH 变化情况如表 2 所示。

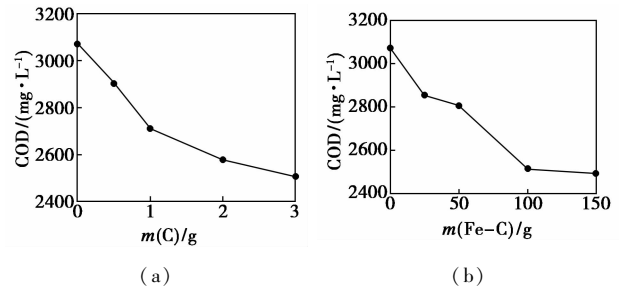


图 1 活性炭和铁屑质量对松香废水 COD 去除的影响

表 2 反应前后废水 pH 的变化情况

| 原料 | 原水   | 活性炭  | 铁屑   |
|----|------|------|------|
| pH | 4.01 | 4.00 | 7.06 |

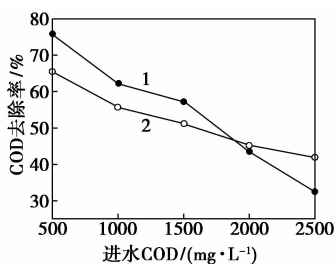
由图 1(a) 可以看出,8 h 后,随着活性炭质量的增加,废水中的 COD 先迅速降低,后趋于缓慢。当加入 2 g 活性炭时,松香废水的 COD 为 2 579 mg/L, COD 去除率为 16.04%;当加入 3 g 活性炭时,松香废水 COD 降至 2 507 mg/L。这是由于随着活性炭质量的增加,溶液中活性炭吸附有机物的浓度趋于饱和。由图 1(b) 可知,当铁屑质量小于 100 g 时,松香水中 COD 明显下降并降至 2 513 mg/L,当继续加入铁屑时,COD 的去除逐渐趋向平缓。从表 2 中可以看出,活性炭吸附后的松香废水 pH 和原水的 pH 相比没有变化,主要是因为活性炭只是吸附松香废水中的有机污染物导致其浓度降低;而当采用铁屑内电解处理松香废水时,反应中形成了原电池,不断消耗废水中的  $\text{H}^+$ ,导致 pH 不断升高至 7.0 左右。考虑到实际应用等因素,分别选择 2 g 活性炭和 100 g 铁屑作为预处理过程中最佳质量。

### 2.2 好氧处理松香废水工艺

松香深加工废水直接加入好氧反应池中发现,活性污泥无法生长且废水中的有机污染负荷也没有降低,说明松香深加工废水中生化性差,难以直接进行生化处理。松香废水中的主要成分是油类、脂肪酸、树脂酸、单宁、醇、酯类等有机物以及部分残留的松脂,其中脂肪酸主要由十六酸和二十酸等组成,树

脂酸包含海松酸、异海松酸、长叶松酸、左旋海松酸、去氢枞酸、枞酸和新枞酸等且质量分数较高<sup>[10-11]</sup>。在松香深加工废水中加入活性炭,可有效吸附废水中的有机污染物,降低相应有害物质的浓度,使得废水中 BOD 升高, BOD/COD 升高,提高废水的可生化性,有利于后续的生化处理。当松香废水中加入铁屑进行预处理时,铁屑中含有铁和  $\text{Fe}_3\text{C}$  及其他一些杂质,可以形成微电池,发生电解反应,通过氧化还原反应破坏废水中的污染物。卢平等采用 GC-MS 对内电解处理前后的废水组分进行比较发现,原水中含有大量非结构、苯环或杂环的大分子质量的有机物,经过内电解处理后,废水中的有机物污染物种类大幅度减少,且有部分新物质生成,这主要是混凝吸附和内电解产生活性自由基的氧化苯环或非结构开环,破坏相应的发色与助色基团,进一步提高了废水的可生化性<sup>[6]</sup>。松香等有机物具有很好的杀菌消毒作用,如果将松香废水直接进入生物反应进行处理,所含的有机物对于活性污泥中微生物的生长具有严重的抑制性,所以,必须对其进行预处理,以达到降低污染负荷和消耗相应有毒物质的目的。

$\text{Fe}-\text{C}$  内电解和活性炭吸附预处理后的松香废水分别通入好氧反应器中,考察 24 h 好氧反应中进水 COD 对去除率的影响,如图 2 所示。研究发现,随着 COD 负荷的逐渐增大,2 种预处理后的废水 COD 去除率都逐渐减小。当进水 COD 小于 2 000  $\text{mg}/\text{L}$  时,经过活性炭处理后的松香废水的 COD 的去除率高于铁屑处理的松香水;但当 COD 高于 2 000  $\text{mg}/\text{L}$  时,铁屑处理后的松香水 COD 去除率明显高于活性炭处理的废水。这是由于低质量浓度时,活性炭吸附松香废水中有机污染物较多,随着质量浓度的升高,活性炭吸附逐渐饱和,废水中的有机物质量浓度较高,导致其在高浓度下生化效果较差;而内电解处理的松香废水,由于形成了无数个原电



1—活性炭;2—铁屑

图 2 24 h 好氧反应中进水 COD 对去除率的影响关系

极,消耗了松香废水中的有机物并产生了新的物质,从而在高浓度下提高了松香废水的可生化性,导致好氧过程中 COD 的去除率较高。从废水 COD 的去除率及经济性考虑,最终选择铁屑内电解为最佳预处理方法。经过内电解预处理后的松香水通过两段生化处理后,松香生化出水的有机污染物明显降低,24 h 后其出水 COD 为 358  $\text{mg}/\text{L}$ 。

### 2.3 松香生化出水深度处理

松香生化出水 COD 为 358  $\text{mg}/\text{L}$ ,主要是高沸点难降解的有机物,包含含苯化合物、非结构及部分脂肪烃化合物,这些化合物很难被微生物直接降解,所以必须对其生化出水进行进一步处理,以到达安全排放的标准。

松香生化出水采用常规药剂(Fenton 试剂、PFS 和 PACF)进行深度处理,处理后废水的 COD 如表 3 所示。由表 3 可知,COD 的去除率随着药剂质量浓度的增加而增大,但增大缓慢。3 种药剂中,Fenton 试剂效果相对明显,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量浓度为 2  $\text{g}/\text{L}$  时,COD 的去除率可以达到 36.6%;当 PFS 和 PAC 的质量浓度为 8  $\text{g}/\text{L}$  时,COD 的去除率分别为 26.72% 和 27.01%。常规药剂处理后的松香生化出水的 COD 还是很高,这主要是因为生化出水中的高沸点污染物结构稳定,难以破坏其化学结构。

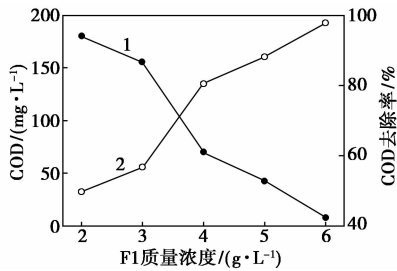
表 3 Fenton、PFS 和 PACF 药剂对松香生化出水的 COD 去除率的影响

| 药剂                  | 质量浓度/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | COD/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | COD 去除率/% |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| Fenton <sup>①</sup> | 1.0                                  | 250.5                                | 30.04     |
|                     | 1.5                                  | 235.0                                | 34.35     |
|                     | 2.0                                  | 227.5                                | 36.60     |
| PFS                 | 4.0                                  | 292.0                                | 18.43     |
|                     | 6.0                                  | 284.0                                | 20.67     |
|                     | 8.0                                  | 262.4                                | 26.72     |
| PACF                | 4.0                                  | 290.9                                | 18.75     |
|                     | 6.0                                  | 281.6                                | 21.34     |
|                     | 8.0                                  | 261.3                                | 27.01     |

注:①Fenton 试剂中,30%  $\text{FeCl}_2$  和 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量比为 5:1,以过氧化氢的量为基准。

基于常规混凝剂难以将松香深加工的生化出水进行处理,采用自主研发的 F1 混凝剂进行混凝试验<sup>[12]</sup>,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着 F1 质量浓度的增加,松香生化出水的 COD 明显降低。当 F1 的质量浓度为 4  $\text{g}/\text{L}$  时,废水中的 COD 降至 69.8  $\text{mg}/\text{L}$ ;当 F1 的质量浓度为 6  $\text{g}/\text{L}$  时,废水中的

COD 为 8.1 mg/L, COD 去除率高达 97.74%, 几乎全部去除。不同絮凝剂 (Fenton、PFS、PACF 和 F1) 处理松香生化出水 COD 去除率的对比如表 4 所示。其中 Fenton 质量浓度为 2 g/L, PFS 和 PACF 质量浓度为 8 g/L, F1 质量浓度为 4 g/L。由表 4 可以明显看出不同絮凝剂处理松香废水的效果的差异性。同时可以看出, 相对于其他 3 种混凝剂处理后的松香水, F1 处理后的松香生化出水水质清澈且污泥量少, 大大节省了后续污泥的处理成本。



1—COD; 2—COD 去除率

图 3 F1 质量浓度与松香生化出水 COD 及其去除率的影响

表 4 Fenton、PFS、PACF 和 F1 等混凝剂对松香生化出水 COD 去除率

| 药剂                        | Fenton | PFS  | PACF | F1   |
|---------------------------|--------|------|------|------|
| COD (mg·L <sup>-1</sup> ) | 36.6   | 26.7 | 24.0 | 97.8 |

### 3 结论

(1) 利用内电解—好氧生化—混凝组合工艺可以处理松香深加工废水, 降低废水中的有机污染负荷, 到达国家污水排放标准。

(2) 铁屑和活性炭均可有效提高松香废水可生化性。铁屑在预处理过程中形成 Fe-C 微电极, 可与有机污染物发生反应, 破坏废水中的污染物; 活性炭在预处理过程中可吸附污染物, 减小其浓度, 提高

BOD/COD 值, 二者均利于下一步生化反应。但在好氧反应中, 当进水 COD 大于 2 000 mg/L 时, 铁屑内电解预处理后的松香废水更利于生化处理。

(3) 松香生化出水中主要是含苯、萜结构及部分脂肪烃高沸点的有机化合物, 结构稳定。Fenton、PFS 和 PACF 等常规混凝剂难以处理生化废水。而自主研发的 F1 混凝剂可以降低废水 COD, 使松香生化出水达到国家污水排放的标准。

### 参考文献

- [1] 刘玉春. 1995—2000 年中国松香的生产、消费和发展趋势[J]. 林产化工通讯, 2001, 35: 31—33.
- [2] 刘莉, 饶小平, 宋湛谦, 等. 我国松香改性产品及其应用的专利研究新进展[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(2): 53—58.
- [3] Diepgen T L, Ofenloch R, Bruze M, et al. Colophony as a marker for fragrance allergy in the general European population[J]. British Journal of Dermatology, 2016, 174: 695—696.
- [4] 司红燕, 商士斌, 廖圣良, 等. 水可分散型松香基聚酯多元醇的制备及耐热性研究[J]. 林产化学与工业, 2016, 36: 42—48.
- [5] Miao R, Wang M, Shen J, et al. Sub/supercritical water oxidation of high concentration wastewater from tall oil rosin production base[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, 35(4): 975—981.
- [6] 卢平, 曾宝强, 吴赛叶, 等. 松香生产废水的内电解处理技术研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2006, (3): 87—91.
- [7] 臧花运, 卢平, 伊洪坤, 等. 松香废水处理技术及机理研究[J]. 干旱环境监测, 2008, 22: 230—235.
- [8] 银玉容, 肖凯军, 王继民, 等. 电-多相催化氧化降解松香废水的研究[J]. 工业水处理, 2009, 29: 65—68.
- [9] 黄国林, 陈礼辉. 活性污泥法对松香废水的二级处理试验[J]. 上海环境科学, 2000, 19(3): 129—130.
- [10] 黄国林. 氯化钙体系对松香废水的絮凝处理[J]. 华东地质学院学报, 1997, 20(4): 396—400.
- [11] 黄国林, 乐长高. 炉渣动态吸附处理松香废水的研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(8): 29—32.
- [12] 丁来保, 房桂干, 施英乔, 等. 一种化机浆废水深度处理降 COD 剂及其制备: CN, 103641203A[P]. 2014—03—19. ■

### 索尔维推出高性能白炭黑 Premium SW

2017 年 2 月 21 日索尔维 (Solvay) 白炭黑事业部宣布推出新的高性能高分散性白炭黑 (HDS)——Premium SW。这种创新型材料能够大幅提升乘用车轮胎的性能, 同时也能让卡车轮胎的性能有质的飞跃。可为超高性能轮胎改善高达 25% 的滚动阻力和安全性, 还能为节油轮胎提升 15% 的耐久性。

索尔维白炭黑事业部是索尔维集团旗下的一个全

球事业部, 是高分散性白炭黑的发明者, 在该领域内位居龙头。高分散性白炭黑主要应用于节能轮胎制造上。集团在各大洲拥有 9 处生产基地和 4 个研发实验室用于生产和研发白炭黑。白炭黑在个人护理 (如牙膏和磨砂粒子)、动物营养品、高性能薄膜和橡胶增强等领域也有诸多应用。Premium SW 将在全球多个生产基地进行生产。(Cecilia Wang)