

混凝深度处理造纸废水的试验研究

庄海峰^{1,2}, 单胜道¹, 黄海丽², 徐科龙², 张云金²

(1. 浙江科技学院 土木与建筑工程学院, 杭州 310023; 2. 衢州市常山县农业局 农村能源办公室, 浙江 常山 324200)

摘要: 为了提高造纸废水二级生化处理后出水的水质, 采用混凝技术对该废水进行深度处理, 考察 pH 值、混凝剂和絮凝剂种类及投加量等对处理性能的影响。结果表明, 最佳运行参数: 聚合氯化铝 (PAC) 投加量为 140 mg/L, pH 值为 8, COD 去除率和脱色率分别为 29.1% 和 60%; 复合絮凝剂阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 最优投加量为 2 mg/L, COD 去除率和脱色率分别为 35.7% 和 67.1%; 复合脱色剂最优投加量为 4 mg/L, COD 去除率和脱色率分别为 44.1% 和 77.2%。最终出水 COD 和色度达到了造纸行业水污染物排放标准, 为混凝深度处理造纸废水的工艺优化提供了理论依据, 有利于该技术的推广应用。

关键词: 造纸废水; 混凝; 聚合氯化铝; 阳离子聚丙烯酰胺; 脱色剂

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2016)05-0389-05

Experimental study on advanced treatment of paper-making wastewater by coagulation

ZHUANG Haifeng^{1,2}, SHAN Shengdao¹, HUANG Haili², XU Kelong², ZHANG Yunjin²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Rural Energy Office, Agricultural Bureau of Changshan County, Changshan 324200, China)

Abstract: An advanced treatment of paper-making wastewater using PAC as coagulation with CPAM and decoloration reagent as flocculation reagent respectively was employed, and the effects of pH, kinds and dosage of chemicals on the treated effluent quality and the advanced treatment efficiency were discussed. The results indicated that the COD removal and decoloration rate are 29.1% and 60% while the optimal dosage of PAC is 140 mg/L with the optimal pH of 8. Meanwhile, the optimal dosage of CPAM is 2 mg/L, which improves COD removal and the decoloration rate to 35.7% and 67.1%, respectively. Furthermore, the

收稿日期: 2016-07-06

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2014DFE80040); 浙江省重大科技专项计划项目(2015C02037); 浙江省公益性技术应用研究计划项目(2016C33108)

作者简介: 庄海峰(1984—), 男, 黑龙江省牡丹江人, 讲师, 博士, 主要从事废水处理和废弃物资源化研究。

optimal dosage of decoloration reagent is 4 mg/L, which further increases COD removal and decoloration rate to 44.1% and 77.2%, and the corresponding effluent concentrations meets discharge standard of water pollutants for pulp and paper industry. The optimal control strategy for the advanced treatment of paper-making wastewater by coagulation process proposed will be beneficial to engineering application.

Keywords: paper-making wastewater; coagulation; polymeric aluminium chloride; cationic polyacrylamide; decoloration reagent

造纸工业在促进国民经济快速发展的同时也导致了严重的水污染,该类废水具有污染物浓度高和生物毒性强等特点,导致常规的废水处理工艺无法实现有效的污染物去除^[1],其二级生化处理后出水难以达到《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008),成了造纸产业健康发展的瓶颈。因此,研发经济高效的造纸废水深度处理技术已迫在眉睫^[2]。

造纸废水二级生化处理出水可生化性差,有机污染物浓度和 SS 等指标偏高,限制了生物处理和吸附及滤膜过滤等技术的广泛应用。针对该废水水质特点,混凝技术因其设备和工艺简单、可实现全程自动化、运行费用低、处理性能高等优势在造纸废水深度处理领域被深入研究和广泛的工程化应用^[3]。然而,造纸废水处理最为常用的混凝剂为聚合氯化铝(PAC),其对小分子污染物的去除效能有限,于是提升该技术性能的关键在于混凝剂及絮凝剂的种类和投加量的选择。目前,中国对混凝协同效应的研究尚处在起步阶段^[4],因此,亟需针对絮凝剂强化混凝作用展开深入的研究^[5]。

本研究采用 PAC 作为混凝剂,并复合絮凝剂和脱色剂,分析其最优反应参数和运行成本,为絮凝剂的选择提供理论基础,为该技术深度处理造纸废水确立最佳控制策略,用以指导工程应用。

1 试验材料与方法

1.1 试验药剂

采用工业级 PAC,氧化铝质量分数大于 30%,盐基度为 40%~90%,先按照 1:3 将其溶于水中,再按照所需浓度加水稀释(巩义市净水材料有限公司)。阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)相对分子质量为 500 万~1 200 万,固体质量分数大于 90%(任丘市顺达化工有限公司)。DC-491 脱色絮凝剂属于无机有机高分子絮凝剂,质量分数约为 50%(宜兴凯米拉化学品有限公司)。

1.2 试验水质

试验用水取自浙江省衢州市某造纸企业二级生化处理工艺出水,该企业以废纸浆与稻草浆作为原料生产瓦楞原纸等产品,产生废水经二级生化处理后水质未达到国家制浆造纸行业新建企业水污染物排放标准,具体水质参数为:化学需氧量(COD)质量浓度(140±10)mg/L,色度 180±15 倍,pH 值 7±0.5,水温(30±5)℃。

1.3 混凝试验

试验以 20 mg/L 为梯度,测定不同 PAC 投加量条件下 COD 和色度的去除效果,以确定经济有效的混凝剂投加量。采用搅拌机进行混凝试验,转速为 80 r/min,混凝反应时间为 5 min,静置沉淀 1 h 取上清液进行测定。确定最佳 PAC 投加量后继续考察絮凝剂和脱色剂对混凝过程的促进作用与最优反应参数。

1.4 测定方法

分光光度法测定废水在其特定波长下的吸光度,在一定范围内,显色物质的浓度与吸光度成正比例关系。因此,可按下式计算脱色率^[6]:

$$\text{脱色率}(\%) = (1 - A_{\text{后}}/A_{\text{前}}) \times 100$$

式中: $A_{\text{前}}$ 为混凝反应前尾水的吸光度; $A_{\text{后}}$ 为混凝反应后尾水的吸光度。

COD去除率可按下式计算:

$$\text{COD 去除率}(\%) = (1 - \text{COD}_{\text{后}} / \text{COD}_{\text{前}}) \times 100$$

式中: $\text{COD}_{\text{前}}$ 为混凝反应前尾水的化学需氧量; $\text{COD}_{\text{后}}$ 为混凝反应后尾水的化学需氧量。

COD采用重铬酸钾蒸馏滴定法测定,色度采用分光光度法测定,pH值采用pH计测定(pHS-3C,上海)。

2 结果与讨论

2.1 PAC投加量对混凝效果的影响

混凝剂的用量和溶液中悬浮物含量及水中有机物性质有关^[7],不同PAC投加量条件废水COD去除率和脱色率变化情况如图1所示。增加PAC的投加量能够有效提高废水COD的去除率,当PAC投加量由20 mg/L增至140 mg/L时,COD去除率增加幅度达到110.8%;当PAC投加量增加到180 mg/L时,COD去除率增加至30.9%,增加幅度仅为6.2%。此后即使PAC投加量继续大幅增加,COD去除率仍趋于平稳,不再呈现上升趋势。该趋势也适用于废水脱色过程,当PAC投加量增加至140 mg/L时,脱色率稳定在60%左右,继续投加PAC并未导致脱色率大幅提高。

PAC在废水中水解产生多种高价态的聚合离子,同时,这些高价态的聚合离子拥有较大的比表面积,在水中产生电中和及黏结架桥的凝聚-絮凝作用^[8]。高分子混凝剂与水中微粒吸附时,混凝剂投加量过少,胶体离子表面缺乏絮凝分子,无法形成较大的絮状体进行沉淀;而混凝剂投加量过大时,胶体离子被高分子化合物包围,颗粒表面活性大幅下降,导致混凝效果无法进一步提高,也造成混凝剂的浪费^[9]。因此,考虑处理效果及实际运行成本后,PAC的最优投加量为140 mg/L。

2.2 pH值对混凝效果的影响

废水pH值对混凝的影响主要体现在pH值的变化能改变胶体颗粒表面电荷的 ζ 电位与水解程度,进而影响混凝效果。原水pH值分别调至4、5、6、7、8、9,PAC投加量为140 mg/L,考察不同pH值下PAC的混凝效果,结果如图2所示。原水pH值由4增加到8,COD去除率和脱色率均显著提高,特别是pH值为8时,COD去除率和脱色率分别达到了31.3%和63.9%;当pH值由8继续提高至9,COD去除率和脱色率均有下降趋势,分别为30.2%和61%。因此,pH值对混凝效果具有显著的影响,最优的pH值约为8,这归因于pH值较低时混凝剂的高价离子会转变成普通离子,以低电荷的单体铝形态存在,从而失去凝集作用^[10];当pH值上升,高电荷多聚物铝增加,电中和黏结架桥能力增强,对COD和浊度的去除效果也增强;当

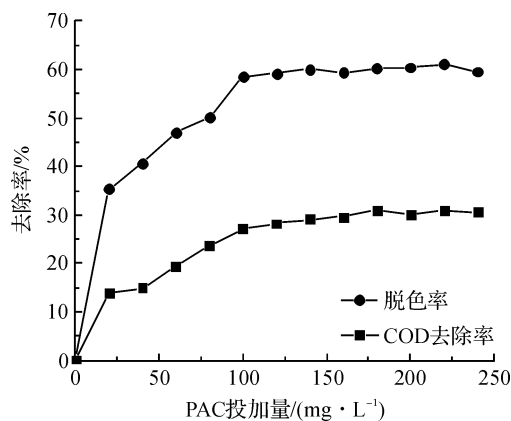


图1 PAC投加量对COD去除率和脱色率的影响

Fig. 1 Effects of PAC dosage on removal rate of COD and chromaticity

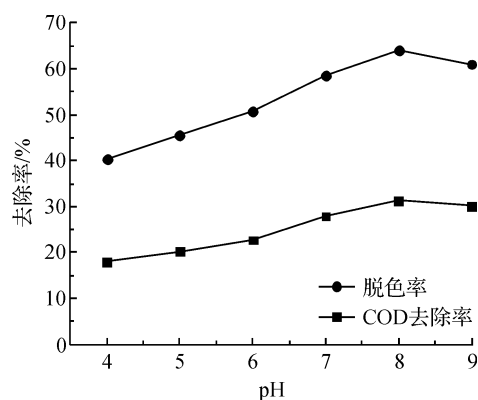


图2 pH值对COD去除率和脱色率的影响

Fig. 2 Effects of pH dosage on removal rate of COD and chromaticity

pH 值超过一定的限度,混凝剂逐渐变成低电荷凝胶,导致电中和能力下降,影响处理效果^[11]。

2.3 CPAM 对混凝效果的影响

聚丙烯酰胺可以使絮体颗粒迅速凝结变大,加速絮凝体的沉淀,提高混凝处理效率^[12]。试验采用 CPAM,由于造纸废水 pH 值接近最优混凝 pH 值,因此,不调节 pH 值,PAC 投加量为 140 mg/L,考察不同 CPAM 投加量对混凝效果的影响。如图 3 所示,当 CPAM 投加量增加至 2 mg/L 时,COD 去除率由 29.1 % 增加至 35.7 %,脱色率也提高了 11.6 %;继续增加至 3 mg/L 时,COD 去除率出现小幅下滑,而脱色率依然呈缓慢增加趋势。结果表明,CPAM 可以有效提高混凝剂的处理效果,但用量存在一定的范围限制,投加量过少会降低其与絮状体颗粒碰撞的机会,进而降低絮凝效果;而絮凝剂 CPAM 用量过多则会对出水水质产生负面影响(其本身不易降解),并且还会增加运行费用,因此,最佳 CPAM 投加量为 2 mg/L。

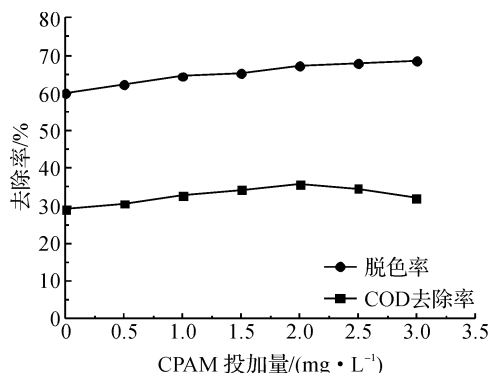


图 3 CPAM 投加量对 COD 去除率和脱色率的影响

Fig. 3 Effects of CPAM dosage on removal rate of COD and chromaticity

2.4 脱色剂对混凝效果的影响

试验采用的脱色剂为高分子絮凝剂,可增强混凝效果。试验条件为 PAC 投加量 140 mg/L,不调节原水 pH 值,考察不同投加量的脱色剂对混凝效果的影响。如图 4 所示,随着脱色剂用量的不断增加,COD 去除率呈先增加后降低的趋势,当脱色剂用量为 4 mg/L 时,COD 去除率达到 42.1 %,脱色率为 77.2 %;继续增加脱色剂用量至 6 mg/L 时,脱色率达到 80.1 %,而 COD 去除率小幅降低。事实上,脱色剂与 CPAM 具有相似的作用,均可以增强混凝剂的处理效果;同样,过量的脱色剂也会对处理后出水产生负面影响,因此,最优脱色剂投加量为 4 mg/L。

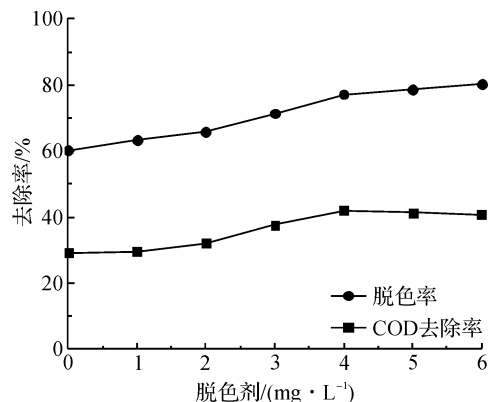


图 4 脱色剂投加量对 COD 去除率和脱色率的影响

Fig. 4 Effects of decoloration reagent on removal rate of COD and chromaticity

2.5 系统运行成本核算

混凝剂与絮凝剂的使用遵循经济高效的原则,本试验混凝深度处理造纸废水最优 PAC 投加量为 140 mg/L,絮凝剂分别为 CPAM 与脱色剂。分析其协同处理效果与运行费用(表 1),PAC+脱色剂的运行成本比 PAC+CPAM 高出 12.5 %,但是其对 COD 去除率提高了 8.4 个百分点,脱色率增加了 10.1 个百分点,最终出水的 COD 质量浓度和色度为 78.3 mg/L 和 41.1 倍,低于《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008),可回用于制浆生产用水。因此,上述试验结果为保证出水水质和控制运行成本提供了絮凝剂选择的理论依据,为指导造纸废水混凝深度处理工艺优化提供了科学依据。

表 1 两种絮凝剂的运行效果和成本

Table 1 Treatment efficiency and running cost of two kinds of flocculant

参数	投加量/(mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	脱色率/%	吨水运行费用/元
PAC+CPAM	140+2	35.7	67.1	0.42+0.06
PAC+脱色剂	140+4	44.1	77.2	0.42+0.12

注:PAC 价格以 3 000 元/t 计;CPAM 和脱色剂价格以 30 000 元/t 计。

3 结 语

采用 PAC 作为混凝剂深度处理造纸废水,最佳运行条件是 pH 值为 8,投加量为 140 mg/L,COD 去除率和脱色率分别达到 29.1%和 60%。复合 CPAM 的最优投加量为 2 mg/L,COD 去除率和脱色率分别为 35.7%和 67.1%;复合脱色剂的最优投加量为 4 mg/L,COD 去除率和脱色率分别为 44.1%和 77.2%。PAC+脱色剂的运行成本比 PAC+CPAM 的运行成本高出 12.5%,最终出水的 COD 质量浓度和色度分别为 78.3 mg/L 和 41.1 倍,均低于造纸行业水污染物排放标准。本研究对混凝深度处理造纸废水的工程应用具有科学价值。

参考文献:

- [1] 李志萍,刘千钧,林亲铁,等. 造纸废水深度处理技术的应用研究进展[J]. 中国造纸学报, 2011, 25(1): 102.
- [2] PETRINIC I, KORENAK J, POVODNIK D, et al. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 101: 292.
- [3] 祝巨. 天然生物高分子絮凝剂的研究进展[J]. 浙江科技学院学报, 2003, 15(2): 97.
- [4] 郑毅,丁曰堂,李峰,等. 国内外混凝机理研究及混凝剂的开发现状[J]. 中国给水排水, 2007, 23(10): 14.
- [5] 李松,单胜道,陈英旭,等. 混凝气浮法处理造纸废水回用工程[J]. 水处理技术, 2008, 34(11): 88.
- [6] 边凌飞,高宝玉. 新型复合混凝剂 PAC-PDMDAAC 在印染废水处理中的应用[J]. 江苏化工, 2005, 33(4): 54.
- [7] 李彦光,郭金华. JY-202 复合混凝剂在焦化废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2004, 24(6): 71.
- [8] 陈友存. 无机高分子絮凝剂的研究[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2000, 6(1): 4.
- [9] 李风亭,张善发,赵艳. 混凝剂与絮凝剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 25.
- [10] LIANG C Z, SUN S P, LI F Y, et al. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 469(11): 306.
- [11] 陈琳,许柯,任洪强,等. 混凝-Fenton 法深度处理维生素 B12 废水[J]. 化工环保, 2014, 34(2): 119.
- [12] 刘利,湛含辉,王晓,等. 高浓度悬浮液的混凝实验及机理研究[J]. 化工环保, 2013, 33(3): 198.