

苎麻脱胶废水处理工艺的试验研究

郭劲松 龙腾锐 涂敏 郝以琼

(重庆建筑大学城建学院, 重庆 630045)

X781.03

摘 要

本文针对苎麻脱胶废水的特点,进行了厌氧—好氧方法处理该废水的试验研究。结果表明:在常温下,当 N_v 为 $3.33\text{kgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$,进水 COD 为 10000mg/L ,HRT 为 72h,厌氧流化床 COD 去除率为 50% 左右。其出水稀释至 1000mg/L 左右,在 $0.34\text{kgCOD}/\text{kgVSS} \cdot \text{d}$ 负荷下,经 6~8h 好氧处理即可达到国家排放标准。根据试验研究结果,提出了该种废水处理较佳的工艺流程。

关键词:苎麻,废水处理工艺

脱胶
一、前 言

我国是世界最大的苎麻种植和加工的国家,年产量约占世界总产量的 80%^[1]。随着改革开放的深入及国际市场对苎麻产品需求量的增加,在我国南方省份主要产麻区新建和扩建了不少苎麻纺织企业。这些新、扩建企业由于资金和技术原因,大多数仍采用碱法脱胶工艺,将原麻加工成可供纺织的精干麻。在苎麻脱胶生产过程中将产生大量的脱胶废水。脱胶废水色度深(色度大于 4000 倍)、碱性强(pH 值高达 13)、有机成分复杂、污染负荷高,是一种较难处理的有机废水。麻纺工业生产能力的扩大,其废水的污染问题也日益引起人们的重视。国内苎麻脱胶废水处理工作开展较晚,近几年虽然也取得了一些成就,但由于苎麻脱胶废水处理难度大,所以其治理技术目前仍处于开发和研究阶段。本文主要介绍采用厌氧流化床——好氧常温处理脱胶废水的可行性及其运行条件的试验研究成果,并讨论了其它处理方法,提出了苎麻脱胶废水处理的适宜工艺流程。

二、试验流程及试验水质

1. 试验流程

试验采用 pH 调节——厌氧处理——好氧处理的工艺流程(图 1)。

2. 试验水质

试验水样取自重庆苎麻纺织印染总厂脱胶车间排出的煮炼黑液(表 1)。由于煮炼废水和洗麻废水混合后的 COD 浓度约为 7000mg/L 左右,为了切合工程实际,本试验进入厌氧反应器的废水最大 COD 浓度定为 10000mg/L 左右。

① 收稿日期:95-04-05

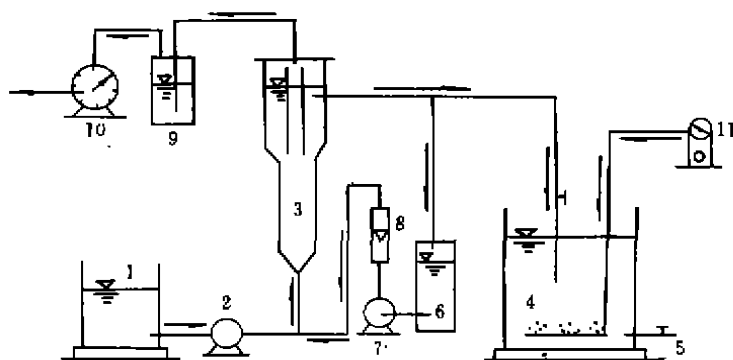


图 1 试验流程图

1. 调节进水箱 2. 计量泵 3. UAFB 反应器 4. 好氧池 5. 出水管 6. 回流水箱
7. 回流泵 8. 转子流量计 9. 水封瓶 10. 湿式气体流量计 11. 充氧器

表 1 重庆苧麻纺织印染总厂脱胶车间部分废水水质分析结果

废水	pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	硫化物 (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	色度 (倍)	水质素 (mg/L)
煮炼废水	13~14	17000~ 19700	6200~ 8400	6.8~10.5	18.7~ 21.3	9.6~ 12.7	4800	9500~ 13500
一煮洗麻 废水	11~12	2400	—	—	8.1	6.2	—	—
二煮洗麻 废水	10~11	1100	—	—	—	—	—	—
拷麻废水	7.5~8.0	280	—	—	—	—	—	—
浸酸废水	3.0~3.5	1300	—	—	—	—	—	—

三、厌氧处理试验

1. 试验条件

厌氧反应器为上向流厌氧流化床(UAFB),由有机玻璃制成,总有效容积为 41L,反应区容积为 15.4L,内装 6L 粒径为 0.5~1.0mm 的陶粒作为微生物附着生长的载体。进水箱约 200L,同时作水质调节水箱用。进水泵为 12FT 型柱塞式计量泵,回流泵为 W-250 型自吸清水泵,回流贮水罐有效容积为 6.1L。回流量用 LZB 型转子流量计计量。产气量用湿式气体流量计计量。反应器进水根据负荷条件,均由煮液加自来水稀释至所需的浓度。并投加尿素和 NaH₂PO₄,使废水 COD:N:P 大致维持在厌氧微生物正常代谢要求的范围。废水 pH 值很高,用酸调节进水 pH 值至 7.0~7.5 之间。投加营养物及调节 pH 值都在进水箱中进行。试验温度为常温,气温变化范围为 9℃~36℃,水温变化范围为 11℃~37℃。

2. 试验过程

本试验所用厌氧流化床反应器,是在处理城市污水试验停运了 4 个月后重新启动的。当基质由浓度较低的城市污水(COD=450mg/L 左右)改为浓度较高的苧麻脱胶废水时,反应器中

微生物有一个逐步适应的过程。因此, 试验按驯化启动及负荷运行两个步骤进行。

(1) 驯化启动期 启动停运四个月之久的 UAFB 是在低温下进行的, 启动过程依据进水水质不同分为 4 个阶段, 每个阶段间歇运行 10d, 共 40d。各阶段的进水配比见表 2。启动期气温 $9^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 UAFB 微生物驯化启动阶段进水配比

序 号	粪便污水	苧麻脱胶废水	$N_v(\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d})$	$\text{COD}(\text{mg}/\text{L})$	HRT(h)
第一阶段	1	0	1.85	3000	39.4
第二阶段	2/3	1/3		2800~3100	
第三阶段	1/3	2/3		2800~3100	
第四阶段	0	1		2800~3100	

到第四阶段结束, 反应器运行稳定, COD 去除率为 $26\% \sim 33\%$, 碱度 $900\text{mg}/\text{L}$, 挥发酸 $65\text{mg}/\text{L}$ 以下, pH 值 $7.2 \sim 7.6$, 每日产气量较多且稳定。因此, 可以认为反应器驯化启动过程已完成。

(2) 负荷运行期 负荷运行经历了三个阶段: 第一阶段保持反应器进水 COD 浓度为 $4000\text{mg}/\text{L}$ 左右, 逐渐增大 HRT, 依次经历 24h, 32h, 48h, 56h, 64h, 72h, 84h, 96h, 8 个负荷点, 考察 COD 去除率的变化, 并确定最佳 HRT。第二阶段保持反应器 HRT 为 72h 不变, 逐渐增大进水 COD 浓度, 分 7 个负荷点从 $4000\text{mg}/\text{L}$ 增至 $10000\text{mg}/\text{L}$ 。第三阶段则是保持进水 COD 在 $10000\text{mg}/\text{L}$ 左右, HRT 从 72h 依次经历 64h, 56h, 48h, 40h, 32h, 24h, 6 个负荷点, 考察 HRT 对 COD 去除率的影响。每个负荷均稳定运行 7d~10d, 试验数据均为在改变负荷后反应器稳定运行段取得。整个试验历时近一年。

四、厌氧出水的好氧处理试验

将稳定运行条件下的 UAFB 出水和苧麻脱胶废水原水均用自来水稀释至 COD 浓度为 $1000\text{mg}/\text{L}$ 左右, 然后在相同的污泥负荷和环境条件下同时进行活性污泥法平行试验。

试验在 6 个容量为 1000ml 的圆形烧杯内进行。先在每个烧杯内加入 100ml 培养成熟的活性污泥, MLVSS 约 $3.0\text{g}/\text{L}$, 400ml COD 浓度相等的同一种废水(经稀释后的 UAFB 出水或原苧麻脱胶废水), 然后用空气量相等的微型充氧泵向杯内曝气, 6 个烧杯的曝气时间分别为 2h, 4h, 6h, 8h, 12h, 16h, 静沉 1.0h 后取上清液测定 COD, 试验环境温度 $27 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

五、试验结果与分析

1. 厌氧试验

(1) 水力停留时间(HRT)对 COD 去除率的影响 由图 2 可知, COD 去除率随 HRT 的增加而上升, 当 HRT 达 72h 后, 继续延长 HRT 对提高 UAFB 的处理效率意义不大。而要保持 50% 以上的 COD 去除率, 水力停留时间至少应在 56h 以上。

(2) 有机容积负荷(N_v)对 COD 去除率的影响 由该图 3 知, 维持 50% 左右的 COD 去除率, UAFB 可承受的有机容积负荷为 $3.0 \sim 3.5\text{kgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 。由图 2 和图 3 可知, HRT 的缩短与 N_v 的增大对处理效果的影响是一致的, 但 N_v 没有 HRT 的影响明显。这说明 HRT 是 UAFB 处理苧麻脱胶废水的主要控制因素, 这可能是因为 UAFB 并没有达到可以承受的最大进水容积负荷所至。

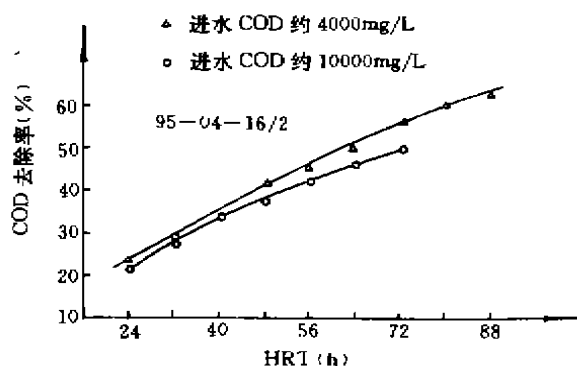


图 2 水力停留时间(HRT)与
COD 去除率关系图

图 4 为整个负荷试验阶段,综合统计其容积负荷(N_v)与 COD 去除率(E)的关系曲线。二者之间的定量关系可用如下方程近似表示。

$$E = 66.955 - 9.274N_v + 0.539N_v^2$$

在进行此回归方程的计算时剔除了试验初期因温度太低而形成的离群奇点。经回归显著性及回归系数显著性检验,表明回归方程显著。

(3) 有机容积负荷(N_v)对产气量的影响

在整个负荷运行阶段,反应器的产气量 G 随进水容积负荷的提高而增加,其统计关系为:

$$G = 9.188 + 34.83 \lg N_v$$

这一关系说明:在反应器有效的负荷范围内,负荷增加,COD 去除总量亦随之增加,因而产气量增加,但负荷太大时,COD 去除率下降,至使产气量趋于一个极限值。

反应器单位产气量在整个负荷试验阶段变化不大 $0.38 \sim 0.47 \text{ m}^3/\text{kgCOD}$ (标准状况计)。气相色谱法分析得沼气成份的平均含量 CH_4 70.3%, CO_2 21.5%, H_2S 6.2%。因此 UAFB 处理兰麻脱胶废水时,沼气具有回收利用意义。

(4) 温度 温度主要影响生化反应速率,是影响厌氧反应最主要的环境因素之一。在容积负荷为 $3.0 \text{ kgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 条件下,环境温度为 $16 \sim 24^\circ\text{C}$ 时,反应器去除率不足 30%;当环境温度为 $23 \sim 31^\circ\text{C}$ 时,反应器 COD 去除率达 50% 左右;当温度在 $25 \sim 36^\circ\text{C}$ 范围内,尽管 N_v 增加,而 COD 去除率仍维持在较高(45%~57%)。因此在中温段的处理效果较好且运行稳定。

(5) 挥发酸、碱度、pH 值 挥发酸与碱度的相对数量是反应器运行是否正常的重要参数。本试验过程中,挥发酸浓度在 100 mg/L 左右,碱度通常在 1500 mg/L 左右,两者之比值远小于 0.4,试验过程中没有出现酸化现象,系统缓冲能力较强。

尽管厌氧反应器可以通过其内部挥发酸与碱度之间的物料平衡来缓冲降解过程中反应带来的 pH 值波动,但进水 pH 值仍十分重要。众所周知,产甲烷菌仅在 $6.8 \sim 7.2$ 间的极小 pH

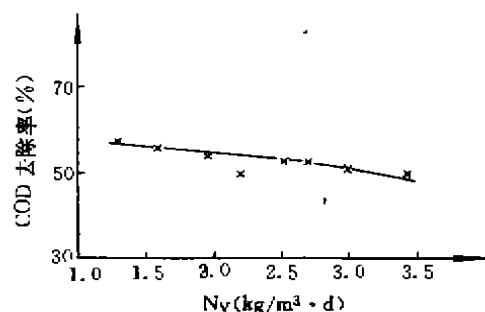


图 3 HRT=72h 下的进水负荷与
COD 去除率的关系

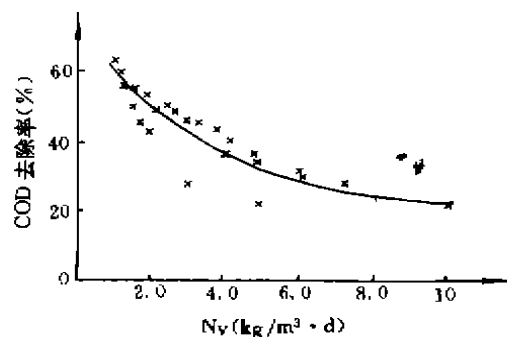


图 4 进水负荷与 COD 去除率的关系

值范围内最适宜。从厌氧发酵的稳定和破坏后恢复来看, 稍偏碱性更适宜^[4]。本试验因原水 pH 很高, 故用酸将 pH 值调至 7.1~7.5 之间进入 UAFB, 出水 pH 值一般在 7.2 左右, 效果较好。

(6) 难分解化合物及抑制物 在本试验过程中曾多次对进、出水中的木质素进行定量分析, 证明 UAFB 对废水中的木质素几乎没有去除。苧麻脱胶废水中含有大量木质素、丹宁、果胶类物质, 由于这些原因导致 COD 去除率不高。但是发现木质素和丹宁尚未对厌氧消化产生抑制作用。

本试验过程中, 进水 SO_4^{2-} 浓度在 1600mg/L 以上时, UAFB 的性能就会受到严重破坏, COD 去除率急剧下降。据报道, 当进水中 SO_4^{2-} 浓度达 5000mg/L 或者进水 COD 与 SO_4^{2-} 浓度的比值小于 5 时, 产甲烷细菌将受到明显的抑制^[5]。本试验后期采用有机酸或盐酸调节 pH 值, 未出现抑制情况。

试验过程中, 出现过 S^{2-} 的抑制, 其产生抑制的浓度在 178mg/L 以上。 S^{2-} 的抑制作用与 pH 值有很大关系。当废水 pH 值较低时, 废水中未电离的 H_2S 浓度较大, 而未电离的分子比离子更易渗透进入细胞组织, 毒性较大。因此, 废水的 pH 值直接影响 H_2S 对产甲烷细菌活性的抑制程度。一般认为, 在厌氧处理含硫化物的废水时, 反应器在偏碱性条件下运行较为稳妥。

2. 好氧试验

试验共进行了 8 次, 两种水样各重复进行 4 次, 在运行稳定后开始测定数据。试验结果列于表 3 中, 表中数据均为 4 次测定的平均值。

由表 3 可以看出: (1) 在相同负荷和环境条件下, 好氧处理 UAFB 出水的平均 COD 去除率高于好氧处理苧麻脱胶原水(未经厌氧消化)的 COD 去除率, 说明苧麻脱胶废水经厌氧处理后, 能明显改善其好氧可生化性, 提高后续好氧处理的效率; (2) 在相同的 COD 去除率条件下, 厌氧出水所需的曝气时间只有未经厌氧处理的原水所需曝气时间的一半。达到国家排放标准 COD300mg/L, 厌氧处理出水的好氧曝气时间 6~8h 即可。

表 3 UAFB(稀释)和苧麻脱胶废水(稀释)活性污泥法处理的试验数据

	序号	HRT(h)	MLVSS(mg/L)	COD进(mg/L)	COD出(mg/L)	COD去除(%)
UAFB出水(稀释3倍)	1	2	3.03	1041.5	545.8	47.6
	2	4	3.03	1041.5	458.3	56.0
	3	6	3.03	1041.5	269.7	74.1
	4	8	3.03	1041.5	215.6	79.3
	5	12	3.03	1041.5	188.6	81.9
	6	16	3.03	1041.5	175.0	83.2
脱胶废水原水(稀释约8倍)	1	2	2.94	1017.6	624.8	38.6
	2	4	2.94	1017.6	507.8	50.1
	3	6	2.94	1017.6	355.1	65.1
	4	8	2.94	1017.6	316.5	68.9
	5	12	2.94	1017.6	267.6	73.7
	6	16	2.94	1017.6	254.4	75.0

六、苧麻脱胶废水处理工艺探讨

目前, 国内苧麻脱胶废水处理流程如图 5 所示, 其中预处理和后处理一般采用物理、化学

或物理化学方法。这一处理工艺的核心设施是好氧生物处理。好氧生物处理的局限性在于对进水 COD 浓度的限制性要求(一般不宜高于 1000mg/L)。因此这一工艺过程需要大量的稀释水,如本试验研究表明至少要稀释 8 倍。前、后处理还需要消耗大量药剂,而处理出水水质仍难以达到国家排放标准。原水经数倍稀释后进入处理设施,必然扩大处理设施规模,基建投资和运行成本都随之上升。这些是该处理工艺明显不足。

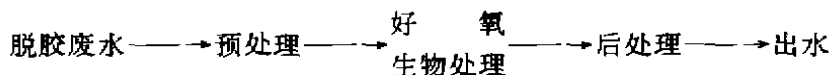


图 5 苧麻脱胶废水处理一般流程

作者认为:治理苧麻脱胶废水的污染问题,必须充分注意其固有的特点:

(1)目前我国绝大多数苧麻纺织厂皆属于中小企业,由于经济和技术等方面的原因,一般难以象大型麻纺厂那样进行碱回收。因此,妥善处理煮炼废液是苧麻脱胶废水治理的关键。

(2)由于我国大多数苧麻纺织厂(特别是原麻加工厂)都位于山区,一般缺乏污水处理方面的专门人才,可行的处理工艺应当是管理简单方便,运行稳定可靠。

针对这些基本特点。作者认为苧麻脱胶废水的治理应首先着眼于改革原麻脱胶工艺。近年来,国内有关单位已进行了一锅法脱胶、细菌化学联合法脱胶、酶法脱胶的试验,并取得了可喜的成果^[6]。这些方法在一定程度上减少了废水量和废水中的污染物浓度,并改变了废水的可生化性。但这些工艺上的改革不仅需要进一步完善,而且也不可能完全消除废水,因此,探索合理而有效的苧麻脱胶废水处理工艺仍然是十分必要的。

我国《污水综合排放标准》(GB8978-88)规定,苧麻脱胶工业废水的 COD 和 BOD₅ 最高允许排放浓度分别为 300mg/L 和 100mg/L,对色度暂不考核。因此,苧麻脱胶废水处理工艺应以满足此标准为原则来进行选择和设计。作者认为图 6 可能是苧麻脱胶废水处理较佳的工艺流程。

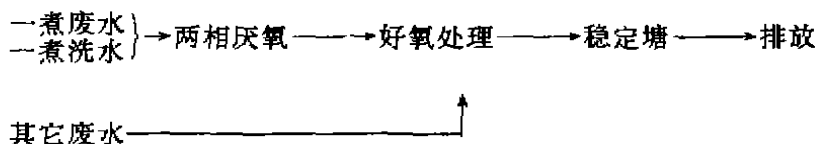


图 6 苧麻脱胶废水处理推荐流程

图中其它废水包括:浸酸废水、酸洗废水、二煮废水、拷麻废水。

这一流程基本思路是分质按厌氧——好氧方式进行处理,根据本文所述的试验研究结果,废水经这一流程处理可以达到排放标准的要求。该流程的突出优点是:(1)苧麻脱胶废水中的一煮及一洗废水浓度很高,COD 达 10000mg/L 左右,BOD₅ 约 3100mg/L,这部分废水单独进行厌氧处理不仅有利于充分发挥厌氧处理的优势,而且减少了厌氧反应器的容积;(2)采用两相厌氧流程,不仅进一步减少了反应器的总容积,而且由于酸化相的存在,可以不事先投酸中和这部分废水的碱,既降低了处理成本,又避免了酸根积累时对产甲烷菌的不利影响;(3)厌氧处理效率可达 50~60%,即该部分废水经厌氧处理后 COD 为 4000~5000mg/L 左右,与其它废水混合后,废水的 COD 可达后续好氧处理反应器可接受的浓度(1000mg/L 以下)水平,这样可节约大量的稀释用水,且一煮废水经厌氧消化后提高了废水的 BOD/COD 比值,有利于充分发挥好氧处理的作用。只要设计适当,废水就能处理到达标排放。流程中的氧化塘是一个终端精细处理和安全保障设施。

对于色度要求严格的情况下(如某些地方标准),可以在好氧处理后增加脱色处理取代终端的氧化塘。其方法之一是采用混凝沉淀(或气浮)。对此作者分别采用碱式氯化铝、三氯化铁、硫酸铝三种混凝剂在分子助凝剂存在时对 COD 和色度去除做过试验。结果表明色度去除随投药量增大而提高。因此,较高的色度去除率需要较大的投药量,同时产生的泥渣量也很大,含水率高且脱水不易,这为此法在实际应用中带来了障碍。

另一种方法是利用木质素在酸性介质中不溶于水的特点,人为地降低废水的 pH 值,使木质素析出,从而达到脱色的目的。有研究表明木质素析出的较佳 pH 值为 3.0~3.5^[6]。这种出水若不回调 pH 值至中性附近,则有较强的腐蚀性。为了防止出水过酸及减少投酸量,作者研究成功投加一种氧化剂和酸的混合加药方法,脱色效果十分良好,出水微酸性,不需回调 pH 值。

在本文推荐的处理流程中,好氧设备宜选择生物膜法反应器,以避免污泥沉降性能差引起的运行问题。

七、结 论

1. UAFB 常温下处理苧麻脱胶废水,反应器启动时间约 1 个月。在 HRT 为 72h,进水 COD 为 10000mg/L 左右,进水容积负荷为 3.33kgCOD/m³·d 的条件下,其 COD 去除率可达 50% 左右。

2. 苧麻脱胶废水经 UAFB 厌氧处理后,能提高其好氧生物降解性能。厌氧消化后出水经稀释(在实际中各种废水混合即达 1000mg/L 左右)后,在负荷 0.34kgCOD/kgVSS·d 时,经 6~8h 曝气,即可处理达到国家排放标准要求。比将原废水稀释后处理到国家排放标准所需曝气时间节约一半。

3. 木质素是造成废水色度和 COD 去除率在厌氧段不高的主要原因。

4. 经本试验研究,本文图 6 所推荐的苧麻脱胶废水处理工艺流程为较优化和实用的工艺流程。

参 考 文 献

- 1 杨木林, 苧麻纺织科技, 1987, 10(2)
- 2 刘松余, 苧麻纺织厂设计, 北京, 纺织工业出版社
- 3 李献文等译, 废水生物处理理论与应用, 北京, 中国建筑工业出版社, 1989
- 4 Attal A et al, pH Inhibition Mechanisms of Acetogenic, Aceto-clastic and Hydrogenophilic Populations, Proc 5th Int Symp, on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy, 1988
- 5 Zehnder, A J B. Biology of Anaerobic Microorganisms, Wiley and Sons, New York, 1988
- 6 Rinzema, A and Lettinga G, Anaerobic Treatment of Sulfate-Containing Wastewater, In Biotreatment Systems, Vol 3, Chap 3, CRC Press, Inc Florida, U. S. A, 1988
- 7 李素娥等, 苧麻纺织科技, 1990, 13(4):
- 8 雷嘉初等, 给水排水, 1992, 18(4, 5):
- 9 汪荣鑫, 数理统计, 西安交通大学出版社, 1986

EXPERIMENTAL STUDY OF THE RAMIE—REFINING WASTEWATER TREATMENT

Guo Jingsong, Long Tengrui, Tu Min and Hao Yiqiong

(*Faculty of Urban Construction, Chongqing Architectural University*)

Abstract

This paper introduces the characteristics of ramie—refining wastewater and the results of experimental study of this wastewater treatment with anaerobic— aerobic process. Under the conditions that $N_v = 3.33 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$, $\text{COD} = 10000 \text{ mg/L}$ and $\text{HRT} = 72 \text{ h}$, a COD removal rate of about 50% can be achieved in the anaerobic fluidized bed at ambient temperature. The effluent from anaerobic unit is mixed with other wastewater from ramie textile mill and at a loading rate of $0.34 \text{ kgCOD/kgVSS} \cdot \text{d}$, and it can meet National Standard of Sewage Discharge after aerobic treating of 6 to 8 hour. Based on this result, a better process for treating this wastewater was put forward.

Key words: ramie, wastewater treatment process