

• 工业给排水 •

稳定塘对制浆废水中羟基芳族化合物去除的试验研究

王 庆¹ 吕炳南¹ 滕 飞¹ 赵景龙²

(1 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2 鹤岗华欣纸业有限责任公司, 鹤岗 154109)

摘要 研究稳定塘对造纸制浆废水中羟基芳族化合物的去除效果, 以及氮、磷和填料三因素对厌氧塘去除效果的影响。试验采用三因素二次饱和设计, 找出处理效果最佳的氮、磷及填料水平的组合与出水羟基芳族化合物的关系。分别建立了厌氧塘出水中羟基芳族化合物, 厌氧塘一级反应速率常数 K (以羟基芳族化合物为底物) 与氮、磷、填料的回归方程, 并找出了最优处理效果的氮水平和磷水平。结果显示在平衡阶段, 出水羟基芳族化合物与氮正相关, 与磷二次项正相关, 与磷一次项负相关。

关键词 稳定塘 制浆废水 氮 磷 填料 羟基芳族化合物

Study on removal of hydroxy aromatics from pulp wastewater by stabilization pond

Wang Qing¹, Lu Bing-nan¹, Teng Fei¹, Zhao Jing-long²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Huaxin Pulp and Paper Ltd., Hegang 154109, China)

Abstract: This study deals with the removal effect of hydroxy aromatics (HA) from pulp wastewater by stabilization pond and the influencing factors such as N, P content and package media on the performance of anaerobic pond (AP). The experiment was designed as a tri-factor quadratic saturated model to find out the relationships of residual HA in effluent to proper combination of N, P and package media. Two regression equations are formulated, one to express the relationship between the HA in effluent of AP and influencing factors N, P and media, and else the relationship between the substrate removal rate constant K of the first order reaction and the influencing factors in the anaerobic pond. From those equations the optimized N and P level have been found. At balance phase the effluent HA is positive correlated to N and square P and negative correlated to first P.

Keywords: Stabilization pond; Pulp wastewater; Nitrogen; Phosphorus; Package media; Hydroxy aromatics

稳定塘具有构造简单, 造价与运行费用低, 易管理等特点, 对于土地相对廉价的地方, 是一种非常经济的处理方法。制浆废水中含有难降解物质羟基芳族化合物(单宁和木质素), 是一种较难处理的工业废水。应用稳定塘技术处理制浆废水可提高废水的可生化性^[1], 但污染物去除率偏低^[2]。因此应用稳定塘处理造纸制浆废水, 关键是要提高羟基芳族化合物的去除效率。

氮、磷不仅影响微生物的合成, 而且对微生物种类具有选择作用, 对分解代谢也有一定作用。填料主要通过改善塘中微生物分布来提高处理效果。制浆废水中氮、磷比较缺乏^[3], 通过对氮、磷及填料的调控, 可使稳定塘更有利于有机物降解。本试验的主要目的就是找到稳定塘处理制浆废水适合的氮、磷及填料水平, 提高稳定塘的处理效率。

1 材料与方法

1.1 试验废水

试验中所用废水为鹤岗某造纸厂混合废水, 经

黑龙江省科技计划项目, 重大区域科技项目(G00QY10)。

过 60 目筛过滤,沉淀后的出水。混合废水主要包括漂白(CEH)废水、污冷凝水和部分黑液。水质状况为(均值):COD 996 mg/L, BOD 128 mg/L, SS 270 mg/L, 总氮 4 mg/L, 总磷 0.69 mg/L。

1.2 试验设计

试验采用三因素二次饱和设计,见表 1。按表 1 向进水中加入氮、磷,在各塘中设置填料。填料为半软性填料,中间为塑料片,外部为纤维。中间塑料片直径为 7.5 cm,加软纤维后,填料直径为 15 cm。

表 1 处理方案设计

参数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X_1	30	30	8.79	51.21	8.79	51.21	60	0	30	30	30
X_2	6	6	1.76	1.76	10.24	10.24	6	6	12	0	6
X_3	20	0	15	15	15	15	5	5	5	5	10

注: X_1 为进水加氮量,mg/L; X_2 为进水加磷量,mg/L; X_3 为填料片数。

1.3 试验方法

试验共设 11 组。每组共有 3 个反应器,第一个为厌氧塘,有效容积为 45 L;第二个为兼性塘,有效容积为 30 L;第三个为好氧塘,有效容积为 10.5 L。试验开始时各加入前期厌氧塘试验反应器中接种水 1 000 mL(前期厌氧塘试验的菌种来源于原废水排放口下游底泥)。每天进水为 1.5 L,进水 COD 平均浓度为 996 mg/L,运行温度为 20 ℃。运行第 5 个月后用磷钼酸盐比色法^[4]三次测定羟基芳族化合物浓度,所得数据进行多元线性回归处理。

2 结果与讨论

2.1 稳定塘系统处理效果

表 2 为各塘出水羟基芳族化合物浓度。厌氧塘进水 COD 为 157.8 mg/L,厌氧塘出水同时又是兼性塘进水,以此类推。可以看出,厌氧塘去除率最高,平均为 48.4%。

2.2 氮、磷和填料对厌氧塘出水中羟基芳族化合物的影响

以厌氧塘出水中羟基芳族化合物含量作为因变量,氮、磷及填料作为自变量进行多元线性回归,可得到方程(1)。方程(1)表示氮、磷和填料对厌氧塘出水羟基芳族化合物的影响。

$$Y = 71.583 + 0.749X_1 + 0.656X_2^2 - 7.483X_2 \quad (1)$$

方程决定系数 R^2 为 0.781。用方差分析对整个

表 2 不同稳定塘系统的羟基芳族化合物去除效果

处理方案	厌氧塘		兼性塘		好氧塘	
	出水 /mg/L	去除率 /%	出水 /mg/L	去除率 /%	出水 /mg/L	去除率 /%
1	71.8	54.5	40.6	43.5	28.2	30.4
2	78.1	50.5	45.7	41.5	35.8	21.6
3	65.2	58.7	52.5	19.6	41.8	20.3
4	103	34.8	61.5	40.2	46.7	24.1
5	68.2	56.8	40.2	41.1	27	32.9
6	87	44.9	48.8	44	36.8	24.5
7	104	34.1	59.6	42.7	43.9	26.4
8	54.6	65.4	29.9	45.2	22	26.5
9	112.6	28.7	51.3	54.4	40.8	20.5
10	89.9	43	46.1	48.8	35.2	23.6
11	60.6	61.6	31.5	48	23.8	24.4
平均	81.4	48.4	46.1	42.6	34.7	25.0

回归方程进行显著性检验,当回归方程包含自变量 X_1, X_2^2, X_2 时,方程 F 值为 8.298,大于 4.35。大于 F 值的概率为 0.01,拒绝回归系数均为 0 的原假设,回归方程具有统计学意义。各回归系数假设检验结果为:常数项显著性水平值为 0.000;自变量 X_1 显著水平值为 0.004,达到极显著水平;自变量 X_2^2, X_2 显著水平值分别为 0.030,0.048,都达到显著水平。说明尽管决定系数不是很高,但方程还是比较理想。

方程(1)表明,出水中羟基芳族化合物与加氮量成正相关,与磷的平方项成正相关,与磷一次项成负相关。氮取 0 mg/L,磷取 5.70 mg/L 时,出水羟基芳族化合物存在最小值 50.2 mg/L。说明废水中的含氮量能够满足微生物新陈代谢需要,不需要添加氮素,磷存在最优值。

在这个方程中,没有包含 X_3 ,填料对出水中羟基芳族化合物影响不显著。可能的原因有:①在厌氧塘停留时间长,容积负荷非常低,生物量虽然有所增加,但传质速度慢,代谢速率低,生物膜内层对有机物的降解作用很小。所以填料对出水中羟基芳族化合物作用不显著。②也可能是由于试验设备的原因。试验的容器壁面积大于填料面积,产生效用递减;另外,试验中容器壁面积与容器中水体积之比远大于实际厌氧塘中可能装填的填料面积与厌氧塘中水体积之比,也可产生效用递减。因此并不能推断厌氧塘中添加填料没有作用。关于填料在厌氧塘中

的作用还有待于进一步研究。

2.3 稳定塘中羟基芳族化合物一级反应动力学常数 K 的变化

有机物在稳定塘降解过程中,一般遵循一级反应^[5],降解速率与反应物浓度成正比。试验中稳定塘系统各单塘流态接近完全混合式,可以用方程(2)分别计算厌氧塘、兼性塘、好氧塘动力学常数 K 值^[6]。厌氧塘、兼性塘、好氧塘停留时间分别为 30 d, 20 d, 7 d, 得出各个处理的动力学常数 K 值见表 3。

$$C_e = \frac{C_i}{1 + \theta K} \quad (2)$$

式中 C_e ——出水羟基芳族化合物浓度, mg/L;

C_i ——进水羟基芳族化合物浓度, mg/L;

K ——动力学常数, d^{-1} ;

θ ——停留时间, d。

表 3 各个处理动力学常数 K 值

处理方案	厌氧塘	兼性塘	好氧塘
1	0.040	0.038	0.063
2	0.034	0.035	0.04
3	0.047	0.012	0.037
4	0.018	0.034	0.045
5	0.044	0.035	0.07
6	0.027	0.039	0.047
7	0.017	0.037	0.051
8	0.063	0.041	0.051
9	0.013	0.06	0.037
10	0.025	0.048	0.044
11	0.053	0.046	0.046
平均	0.035	0.039	0.048

注:表中单位均为 d^{-1} 。

从表 3 看出,厌氧塘平均 K 值最低,为 $0.035 d^{-1}$,兼性塘其次,为 $0.039 d^{-1}$,好氧塘最高,为 $0.048 d^{-1}$ 。说明羟基芳族化合物在好氧塘中更容易降解,兼性塘其次,厌氧塘最低。可能由于羟基芳族化合物的去除与反应器中好氧菌含量有很大关系,因此出现氧含量越高去除效率越高。该结果与前面厌氧塘去除率最高而好氧塘去除率最低并不矛盾。因为厌氧塘去除效率虽然低,但停留时间长(30 d),因而最终去除率高。好氧塘虽然去除效率高,但停留时间短(7 d),所以最终去除率低。

2.4 氮、磷及填料对厌氧塘中羟基芳族化合物一级

反应动力学常数 K 的影响

进一步研究厌氧塘中氮、磷和填料对一级反应动力学常数 K 的影响,以厌氧塘 K 值为因变量, $X_1^2, X_1, X_2^2, X_2, X_3^2, X_3, X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3$ 为自变量,进行多元线性回归,得到方程(3)。

$$K = 4.256 \times 10^{-2} - 6.58 \times 10^{-4} X_1 - 5.61 \times 10^{-4} X_2^2 + 6.576 \times 10^{-3} X_2 \quad (3)$$

回归方程决定系数 R^2 为 0.838, 方差分析 F 值 12.056, 大于 8.45, 大于 F 值的概率为 0.004, 拒绝回归系数均为 0 的原假设, 回归方程具有统计学意义。各回归系数假设检验结果为:常数项显著性水平值为 0.001, 自变量 X_1 显著水平值为 0.001, 达到极显著水平, X_2^2, X_2 显著水平值分别为 0.014, 0.021, 达到显著水平, 说明方程非常理想。

首先分析氮对 K 值的影响, 对方程(3)进行降维分析, 令 $X_2 = 0$, 方程(3)变为:

$$K = 4.256 \times 10^{-2} - 6.58 \times 10^{-4} X_1 \quad (4)$$

方程(4)可表示为一条直线(见图 1)。可以看出不加磷只加氮时,氮对 K 值的影响,随着氮的增加, K 不断减小。说明制浆造纸废水中氮含量虽然很低,但添加氮素并没有加快降解速率,反而使 K 值降低,出水中羟基芳族化合物含量升高。说明废水中的含氮量能够满足微生物新陈代谢需要,添加氮源反而不利于羟基芳族化合物降解。

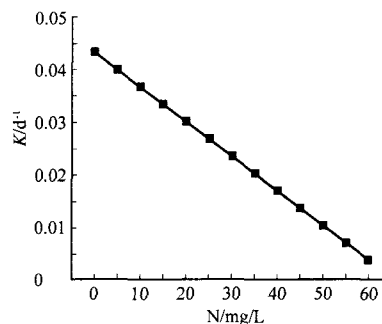


图 1 N 对 K 值的影响

分析磷对 K 值的影响, 令 $X_1 = 0$, 方程(3)变为:

$$K = 4.256 \times 10^{-2} - 5.61 \times 10^{-4} X_2^2 + 6.576 \times 10^{-3} X_2 \quad (5)$$

方程(5)可表示为曲线(见图 2), 可以看出磷对 K 值的影响。当氮为 0 mg/L 时, 随着磷的增加, K

值不断增加。当磷为 5.86 mg/L 时, K 取最大值 0.062 d^{-1} 。当磷继续增加, K 值则不断减小。说明对于处理效率, 向废水中添加磷存在最优值。根据微生物含氮磷的比例, 微生物所需要的磷不可能主要用于合成生物。因此, 此时的磷主要作用是微生物降解废水中有机物提供适宜环境。

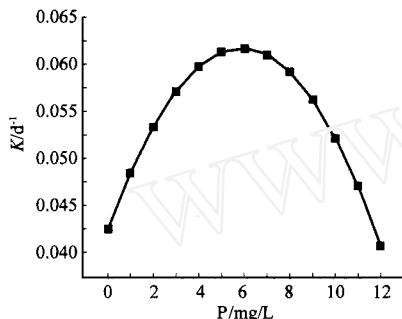


图2 P对K值的影响

3 结论

(1)从速率反应常数 K 值看, 厌氧塘平均最低, 为 0.035 d^{-1} , 兼性塘其次, 为 0.039 d^{-1} , 好氧塘最高, 为 0.048 d^{-1} 。羟基芳族化合物在好氧塘中最容易降解, 其次为兼性塘, 厌氧塘最差。羟基芳族化合物的去除可能与反应器中氧含量有很大关系, 氧含量越高, 去除效率越高。

(2)方程(1)表明, 增加废水中氮含量, 只会增加出水中羟基芳族化合物含量。方程(3)也表明增加废水中氮含量, 可使 K 值降低, 降低处理效果。说明废水中氮含量能够满足微生物新陈代谢需要, 不需要添加氮素。

(3)方程(1)表明氮取 0 mg/L , 磷取 5.70 mg/L 时, 出水中羟基芳族化合物存在最小值 50.2 mg/L 。说明磷存在最优值。方程(3)表明当磷为 5.86 mg/L 时, K 取最大值 0.062 d^{-1} 。这两个方程得出的最优效果时磷的取值基本一致。从磷的取值以及微生物中所含氮磷比例推测, 磷的作用并不是主要用于微生物体的合成, 而主要是有利于微生物降解废水中有机物, 提高代谢速率。

(4)试验得出填料作用不明显, 可能是由于停留时间长, 负荷低; 也可能是由于试验设备的原因。试验的容器壁面积较大, 使填料产生效用递减。因此并不能推断厌氧塘中添加填料没有作用。关于填料

在厌氧塘中的作用还有待于进一步研究。

参考文献

- 1 Ulas Tezel. Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent. Waste Management, 2001, (21): 717~724
- 2 W Wesley Eckenfelder, et al. Industrial Water Pollution Control. 3rd ed. 北京: 清华大学出版社, 2002
- 3 H Slade. Nutrients within integrated bleached kraft mill: sources and behaviour in aerated stabilization basins. Wat Sci Tech, 1999, 11 (40): 77~84
- 4 中国医学科学院卫生研究所. 水质分析法. 第四版. 北京: 人民卫生出版社, 1974
- 5 Muwaffaq M Saqqar. Performance evaluation of anoxic and facultative wastewater stabilization ponds. Wat Sci Tech, 1996, 7(33): 141~145
- 6 许保玖. 当代给水与废水处理原理. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2000

※电话: (0451)84817535

E-mail: wangqinghrb@yahoo.com.cn

修回日期: 2003-8-25

《建筑给水聚丙烯管道工程技术规范》通过审查

由华东建筑设计研究院有限公司主编的国家标准《建筑给水聚丙烯管道工程技术规范》(以下简称“规范”)(送审稿)于2003年12月22~23日在上海通过审查。

“规范”编制人员认真总结了国内近年来建筑给水聚丙烯管使用中的经验教训, 对下列8项关键性技术进行了试验研究: ①支吊架间距、型式与膨胀力关系; ②几种常用补偿措施(L型、Ω型)效果; ③保温厚度确定(热保、防冻、凝结水); ④温度变化($4\sim 75^\circ\text{C}$)对管道接头、支架的影响; ⑤微裂缝对材料性能的影响; ⑥法兰接头, 电熔接头的连接强度测试; ⑦水泵停泵水锤压力的测定及其影响因素; ⑧大管径水力摩阻的验证。

“规范”主要规定了①PP-B, PP-R适用范围、系统设计压力、设计温度; ②材料要求; ③冷、热水管道选型、布置和敷设; ④管道变形计算和补偿; ⑤水力计算; ⑥保温与防结露; ⑦管道安装及验收等。

与会专家充分肯定“规范”技术先进, 科学合理, 可操作性强, 与国家现行规范协调性好, “规范”的编制和推广, 对规范PP-R, PP-B建筑市场, 确保工程质量将产生重大作用。“规范”整体达国内领先水平。

(本刊)