

造纸废水处理强化生化系统 COD 去除的实例

吴芳磊^{1,2}, 贺航运^{1,2}, 梁 庸¹, 崔文亮¹

(1. 深圳市环水投资集团有限公司, 广东深圳 518031;

2. 浙江深德环境技术有限公司, 浙江湖州 313200)

[摘要] 某制浆造纸企业废水具有 COD 和 SS 含量高, 可生化性相对较差的特点, 该企业污水处理站采用混凝沉淀+三段好氧生化+Fenton 氧化的主体工艺对其进行处理。运行结果表明, 经三段好氧生化处理后的出水 COD 高且波动较大, 不仅影响后续 Fenton 工艺的处理效果, 还造成最终出水 COD 难以稳定达标排放; 同时导致 Fenton 处理的各种药剂用量较大, 运营费用居高不下。为有效解决上述问题, 在原工艺基础上, 对三段好氧生化系统的进水方式、DO、污泥回流方式、污泥龄等进行了优化改进。经改进后, 工艺运行效果良好, 生化处理出水 COD 由原来的 283 mg/L 降至 118 mg/L, 下降 58.3%, 且出水 COD 相对稳定; 生化出水通过 Fenton 进一步处理, 出水 COD 在 15~35 mg/L 之间, 能够稳定达标排放; 另外, 由于 Fenton 进水 COD 大幅降低, Fenton 处理所需要的药剂大幅下降, 从而降低了运行成本。

[关键词] 造纸废水; 三段好氧生化; 进水方式; DO; 污泥回流; 污泥龄

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0186-05

Examples of improving COD removal by strengthening biochemical system in papermaking wastewater treatment

WU Fanglei^{1,2}, HE Hangyun^{1,2}, LIANG Yong¹, CUI Wenliang¹

(1. Shenzhen Huanshui Investment Group Co., Ltd., Shenzhen 518031, China;

2. Zhejiang Shende Environmental Technology Co., Ltd., Huzhou 313200, China)

Abstract: The wastewater of a regenerated papermaking company had the characteristics of high COD, SS and relatively poor biodegradability. The main process of coagulation sedimentation+three-stage aerobic biochemistry+Fenton oxidation was used to treat it. The running result showed that the COD of the effluent after the three-stage aerobic biochemical treatment was high and fluctuated greatly. It not only affected the treatment effect of the subsequent Fenton process and made it difficult to stabilize the discharge of the final effluent COD, but also led to a large amount of various chemicals for Fenton treatment and the cost remained high. In order to effectively solve the above problems, the inlet method, DO, sludge return method, and sludge age of the three-stage aerobic biochemical system had been optimized and improved on the basis of the original process. After process improvement, the operation effect was good. The COD of the effluent of the three-stage biochemical system was reduced from the original 283 mg/L to 118 mg/L, a decrease of 58.3%, and the effluent COD was relatively stable. The COD of the effluent was between 15~35 mg/L and met the discharge standard stably through further processed by Fenton. At the same time, owing to the influent COD of Fenton treatment was greatly reduced, the amount of chemicals required for Fenton treatment was greatly reduced and saved the running costs.

Key words: papermaking wastewater; three-stage aerobic biochemistry; inlet method; DO; sludge return; sludge age

废纸造纸制浆和造纸过程中会产生大量废水, 该废水具有 COD 和 SS 含量高, 可生化性相对较差的

特点, 若不能进行有效处理, 将对水环境造成严重的污染。另外, 随着国家对造纸废水排放标准特别是

直排要求的提高,造纸废水的处理问题受到了越来越广泛的关注。目前,对于造纸废水最常用的处理技术是以生化处理为主体的三级处理技术^[1]。

1 项目介绍

浙江省某制浆造纸企业以生产瓦楞纸和纱管纸为主,该企业车间产生的废水和生活用水经管道收集后直接排入污水处理站进行处理。污水处理站设计规模为3 000 m³/d,实际进水量为2 000~2 800 m³/d,出水水质执行《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008)中表3水污染物特别排放标准。

1.1 工艺流程

该污水处理站预处理采用混凝沉淀处理工艺,生化系统采用三段式好氧生化处理工艺,深度处理

采用Fenton氧化工艺。

预处理主要是去除废水中的SS,如纤维、胶料、涂料和化学药剂残渣等,保证后续生化系统的稳定运行,同时可以去除20%左右的COD。混凝沉淀工序出水分段进入第1段和第2段生化池(第1段生化池进水水量和第2段生化池进水水量按7:3进行调配),第1段生化池出水进入第2段生化池继续处理,第2段生化池出水再进入第3段生化池进行进一步处理。三段好氧生化均以推流式活性污泥法为主体工艺,主要针对进水中的高COD进行去除;由于进水营养比例的失衡,需向生化池不断补充氮肥、磷肥以保证微生物的正常生长和活性。深度处理采用Fenton高级氧化技术,进一步去除难降解COD,保证出水水质达标。该污水处理站工艺流程见图1。

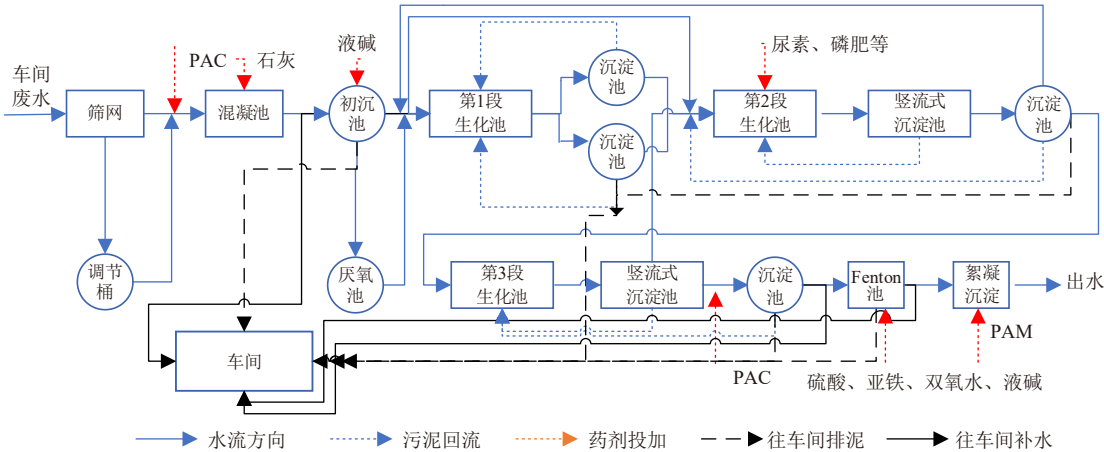


图1 污水站处理工艺流程

Fig. 1 Treatment process flow of sewage station

1.2 进出水水质

由于2种纸的生产工艺和原料有所不同,且受市场需求影响,车间生产不断调整,造成来水水质波动较大。进出水水质如表1所示。出水水质执行《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008)中表3水污染物特别排放标准。

1.3 运行问题分析

综合污水站进水水质及出水标准,污水站对于废水处理的主要难点在于COD的稳定去除。受进水水质波动,以及应用回用水造成难降解物质在系统中累积的影响,三段生化出水COD经常发生波动。目前运行的各段生化系统出水COD的变化如图2所示。

表1 进出水水质

mg/L

Table 1 Influent and effluent quality			
项目	进水标准	实际进水水质	出水标准
COD	≤10 000	7 000~12 000	≤50
BOD ₅	≤4 000	3 000~5 000	≤10
SS	≤2 000	1 500~2 000	≤10
NH ₃ -N	≤50	40~80	≤5
TN	≤70	60~90	≤10
TP	≤10	7~12	≤0.5

由图2可知,第1段出水COD在1 419~2 545 mg/L之间,平均值为1 972 mg/L;第2段出水COD在1 082~2 260 mg/L之间,平均值为1 663 mg/L;第3段出水COD在184~376 mg/L之间,平均值为283 mg/L。而Fenton设计进水COD为300 mg/L,Fenton进水

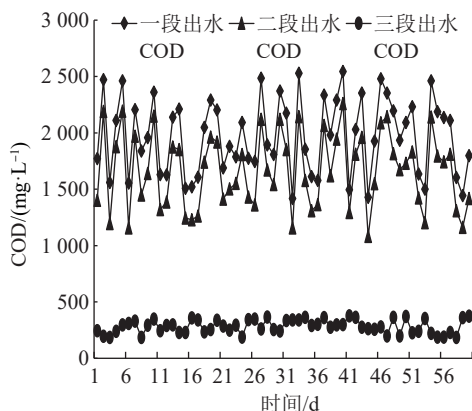


图2 各段生化系统出水COD

Fig. 2 Effluent COD of each biochemical system

COD超过300 mg/L,不仅造成处理费用急剧升高,而且会导致Fenton处理出现异常,存在出水COD超标风险。

2 生物处理强化措施及效果

为保障最终出水COD稳定达标,并有效降低运行成本,在不增加新的处理设施的前提下,充分挖掘现有生物系统运行空间,依次从进水方式、DO控制、污泥回流方式、污泥龄等方面分阶段进行了优化调整。

2.1 调整进水方式及DO控制

原设计进水方式为混凝沉淀工序出水分段进入第1段和第2段生化池(第1段生化池进水水量和第2段生化池进水水量按7:3进行调配),最后经由第2段生化池进入第3段生化池进行进一步处理。第1阶段调整首先将分段进水改为混凝沉淀工序出水全部进入第1段生化池进行处理,第1段生化处理出水进入第2段生化池进行处理,第2段生化处理出水再进入第3段生化池进行处理。此项调整措施可保证三段各自独立的生物反应过程和不同的微生物生态反应系统,有利于培养各段进水特性条件下的专性微生物,从而提高生物去除效率。

同时,对原有DO控制策略进行了调整。原有运行方式中,各段生化池DO控制在2~2.5 mg/L左右。DO调整措施:将现有工频风机改为变频控制,并加设溶解氧自动控制系统,将第1、2段DO控制在0.3~0.8 mg/L左右,使第1、2段生化系统处于微氧状态。微氧条件下同一个系统内可实现厌氧、缺氧及好氧环境的共存,可以丰富微生物群落,提高微生物多样

性,而且微环境驯化出的混合微生物群落能更有效地对难降解有毒污染物进行脱毒降解^[2-3],进而提高难降解污染物的去除效率。第3段生化系统DO控制在2 mg/L左右,以保障出水氨氮稳定达标。第1阶段调整后,各生化段的出水COD的变化如图3所示。

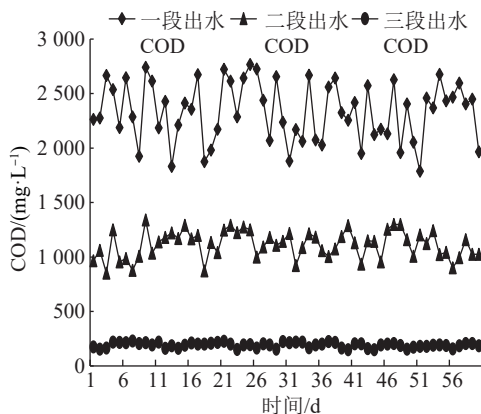


图3 第1阶段调整后各生化段的出水COD

Fig. 3 Effluent COD of each biochemical section after stage 1 adjustment

由图3可以看出,第1段生化处理出水COD在1 786~2 767 mg/L之间,平均值为2 335 mg/L;第2段生化处理出水COD在852~1 339 mg/L之间,平均值为1 114 mg/L;第3段生化处理出水COD在150~229 mg/L之间,平均值为192 mg/L。调整后第1段生化处理出水平均COD较调整之前有所上升,这主要是因为进水方式调整后,第1段生化系统接受的进水COD负荷较高,且第1段生化池通过溶解氧的控制变成了预酸化池,其具有水解酸化的功能,可将大分子物质转化成小分子物质,将环状结构转化为链状结构,进一步提高了废水的可生化性,为后续厌氧或好氧处理创造了良好的条件,而不是大幅降低COD^[4]。第2段生化处理水平平均COD较调整之前下降了33%,第3段生化处理水平平均COD较调整之前下降了32%,调整后效果明显。

2.2 调整污泥回流方式

经第1阶段调整出水稳定后,进行第2阶段优化调整,主要是针对污泥回流方式。原生化系统污泥回流方式为第1段沉淀池回流污泥回流至第1段生化池,第2段沉淀池回流污泥回流至第2段生化池,第3段沉淀池回流污泥回流至第3段生化池。在第1次调整后,各段生化池保持独立,各自富集降解不同进水

水质的微生物,第1段微生物降解的COD中大部分为易降解的COD,第2段微生物降解的COD中含有部分不易降解的COD,第3段微生物基本上降解的是难降解COD。污泥回流方式调整措施:保持第1段沉淀池污泥回流方式不变,第2段沉淀池回流污泥调整为一部分回流至第2段生化池,另一部分回流至第1段生化池,第3段沉淀池回流污泥调整为一部分回流至第3段生化池,另一部分回流至第2段生化池。通过错位回流方式,向第1段和第2段生化池内分别引进能够降解难降解COD的菌群,强化第1段和第2段生化池对难降解COD的降解能力。第2阶段调整后,各生化段的出水COD的变化如图4所示。

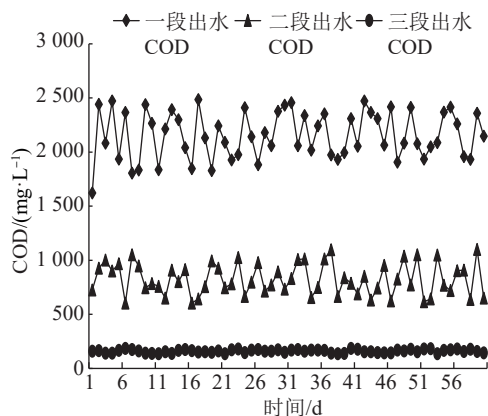


图4 第2阶段调整后各生化段的出水COD

Fig. 4 Effluent COD of each biochemical section after stage 2 adjustment

由图4可以看出,第1段生化处理出水COD在1 622~2 485 mg/L之间,平均值为2 156 mg/L,较第1次调整后下降7.7%;第2段生化处理出水COD在604~1 100 mg/L之间,平均值为826 mg/L,较第1次调整后下降25.8%;第3段生化处理出水COD在135~184 mg/L之间,平均值为160 mg/L,较第1次调整后下降16.7%。可以看出,通过强化第1、2段降解难降解COD的菌群的培养,其COD去除效果明显增强,特别是第2段生化系统的强化效果更为明显。

2.3 调整污泥龄

由于污水站来水中氮、磷含量不高,对于脱氮除磷没有特别要求,一般需要往生化系统中投加氮、磷,故原系统设计运行的各生化段的污泥龄一直保持在10 d左右。有研究表明,延长泥龄,会使活性污泥颗粒的Zeta电位绝对值降低,污泥表面疏水性增

强,导致DLVO总位能下降,从而有利于污泥的絮凝,表现在出水浊度的降低^[5]。针对造纸废水絮凝性能较差,特别是三段生化出水中经常带有细小悬浮物,影响后续深度处理的处理效果,可以考虑适当延长污泥龄,这将有利于降低出水浊度;而且泥龄越长,微生物种群的丰度越大,有利于提高对难降解COD的去除率。由于第1、2段进水负荷高,调整较长污泥龄可能不利于COD的去除,所以第3阶段主要针对第3段生化池的污泥龄进行调整,将污泥龄逐步由10 d调整至30 d。第3阶段调整后,第3段生化处理的出水COD的变化如图5所示。

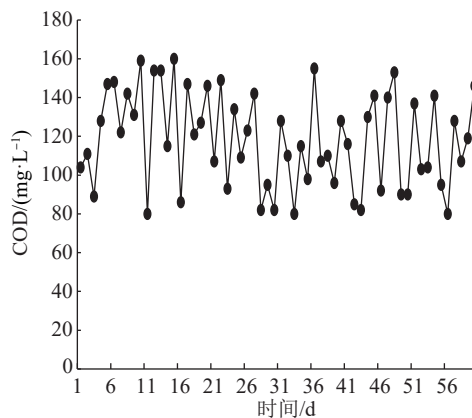


图5 第3阶段调整后第3段生化处理的出水COD

Fig. 5 COD of effluent from biochemical treatment in the third stage after stage 3 adjustment

由图5可知,第3段生化处理出水COD在80~160 mg/L之间,平均值为118 mg/L,较第2次调整下降26.2%,效果明显。

据类似的针对造纸废水处理的报道,经过生化系统处理后的出水COD基本在211~370 mg/L之间^[6-9],在此基础上进入后续深度处理。而对于本研究,强化生化系统处理前,生化系统出水COD在184~376 mg/L之间,而调整后生化系统出水COD明显下降。生化处理出水经Fenton进一步处理,最终出水COD在15~35 mg/L之间,稳定达到排放标准。

3 运行成本优化核算

对生化系统优化调整后,污水处理站运行成本在电费和Fenton处理药剂费方面均有下降。电费下降主要体现在对曝气的控制,现有运行方式下电耗下降0.22元/t;由于Fenton进水COD大幅下降,除调节酸碱药剂用量变化不大,双氧水和硫酸亚铁的用

量大幅减小,经核算,改进前 Fenton 处理成本约为 5.61 元/t,改进后约为 2.56 元/t。

4 结论

针对原处理工艺存在的问题,利用污水站的现有条件,对原运行系统进行了 3 次优化调整:(1)将第 1、2 段好氧生化系统通过曝气控制为微氧环境,使第 1、2 段生化池具有水解酸化的功能,提高了对难降解物质的去除率;(2)进行明确的分级处理加上错位回流,使得各段能够针对其进水水质培养各自独立高效的活性污泥系统;(3)延长污泥龄,富集种群更加丰富的微生物种类,提高对难降解 COD 的去除率,并增强活性污泥絮凝效果,降低出水浊度。通过以上措施的叠加,强化了生化系统降解难降解 COD 的能力。优化调整后的运行结果表明,总体运行效果良好,生化处理出水 COD 下降了 58.3%,运行过程中第 3 段生化出水 COD 也极少出现超过 300 mg/L 的情况,满足了后续 Fenton 处理进水要求,最终处理出水 COD 在 15~35 mg/L 之间,出水稳定达到排放标准。在不新增处理工艺或者扩建的情况下,不仅保障了出水 COD 的稳定,且降低了电耗和 Fenton 处理费用。

参考文献

- [1] 肖靛,孙大琦,石燕,等. 废纸造纸废水处理技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(1): 20-21.
XIAO Liang, SUN Daqi, SHI Yan, et al. Research progress on the treatment technology of regenerated papermaking wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(1): 20-21.
- [2] QI Peishi, CHEN Hongyi, LIU Yunzhi. Treatment of aniline-contaminated wastewater by sequencing biofilm batch reactor system under micro-aerobic condition[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2015, 20(5): 634-640.
- [3] ZHUANG Haifeng, HAN Hongjun, JIA Shengyong, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater using a novel anoxic moving bed biofilm reactor (ANMBBR)-biological aerated filter (BAF) system[J]. Bioresource Technology, 2014, 157: 223-230.
- [4] 张金顶. 废纸制浆造纸的废水处理[J]. 黑龙江造纸, 2016, 4(11): 30-31.
ZHANG Jinding. Wastewater treatment of waste paper pulping and papermaking[J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2016, 4(11): 30-31.
- [5] 詹咏, 张焕焕, 冯青青, 等. 不同泥龄对活性污泥絮凝特性的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(11): 5838-5841.
ZHAN Yong, ZHANG Huanhuan, FENG Qingqing, et al. Effect of SRT on activated sludge bioflocculation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(11): 5838-5841.
- [6] 时孝磊, 李锋民, 胡洪营, 等. 水解酸化—好氧—Fenton 氧化工艺处理制浆造纸废水工程实例[J]. 给水排水, 2012, 38(7): 47-50.
SHI Xiaolei, LI Fengmin, HU Hongying, et al. Application of hydrolytic acidification-aerobic biological treatment-Fenton process in pulping and papermaking wastewater treatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(7): 47-50.
- [7] 郭玉梅, 吴毅晖, 李志平, 等. 昆明某工业园区废纸造纸废水处理工艺探讨[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 100-102.
GUO Yumei, WU Yihui, LI Zhiping, et al. The discussion on regenerated papermaking wastewater treatment process in an industrial park in Kunming[J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(6): 100-102.
- [8] 王锐刚, 郭方峥. 生化法处理造纸废水的试验研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(8): 103-105.
WANG Ruigang, GUO Fangzheng. Experimental study on treatment of papermaking wastewater by biochemical method[J]. Environmental Science and Management, 2017, 42(8): 103-105.
- [9] 丁绍峰, 张萌, 付大勇, 等. 制浆造纸废水处理及中水回用工程实例[J]. 中国造纸, 2019, 38(12): 78-82.
DING Shaofeng, ZHANG Meng, FU Dayong, et al. Practical case of wastewater treatment and recycling of a Paper Mill[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(12): 78-82.

[作者简介] 吴芳磊(1990—), 硕士, 工程师。E-mail: 957478752@qq.com。

[收稿日期] 2021-12-13(修改稿)