

文章编号:1008-0244(2003)-01-0087-05

# 混凝法处理造纸废水的实验研究

傅平青<sup>1,2</sup>, 林 剑<sup>1</sup>, 万鹰昕<sup>1,2</sup>, 程鸿德<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 利用以水玻璃、硫酸、硫酸铝和废铁屑为原料研制出的聚硅酸硫酸铝铁类混凝剂, 在静态处理造纸废水的基础上, 使用自行设计的动态模拟实验装置, 对贵州省某造纸厂总排口废水进行混凝处理。在最佳水力条件下, 造纸废水色度去除率达 96.9%,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达 92.5%, 出水水质低于国家造纸工业污染物排放一级标准, 说明复合型聚硅酸铝铁类混凝剂对造纸废水有着优异的去除效果。

**关键词:** 混凝; 造纸废水; 动态模拟实验

**中图分类号:** X505    **文献标识码:** A

造纸工业废水主要包括蒸煮废水(黑液或红液)、洗浆废水(又称中段废水)、漂白废水和抄纸废水(又称白水)等几大类。它的净化治理一直困扰着从事工业废水治理的科技工作者。而造纸废水中蒸煮黑液的环境污染最严重, 占整个造纸工业污染的 90%<sup>[1-2]</sup>。关于造纸黑液的处理, 除了碱回收以外, 还有酸析法、絮凝沉淀氧化法、生物化学法等。碱回收作为传统的造纸黑液处理方法, 目前尚无其他先进的处理方法可取代。但从技术和经济上考虑, 一般认为必须是年生产量大于 1.7 万 t/a 的造纸厂实施碱回收方法才是可行的。目前, 在造纸废水处理技术中, 清洁生产是造纸废水处理的根本, 但由于目前缺少成熟且技术经济可行的清洁生产, 短期内通过工艺设备改造来减少或杜绝污染物排放量是不切实际的。絮凝沉淀氧化法作为末端处理技术, 虽然有亡羊补牢的成分, 但在中小型造纸厂中占有较为突出的地位。

混凝法是目前水处理工艺的主要方法之一, 因其适应性强、操作管理简单、基建投资低等优点而被广泛采用。为了解混凝过程的动力学及其机理, 并且使实验结果更加接近工业生产规模, 我们选用自行研制的新型高效聚硅酸铝铁系列混凝剂对造纸废水进行动态处理实验。本文为了使在实

验室里的处理结果更加接近于大型工厂的处理装置, 在静态处理试验的基础上设计了一套动态模拟实验装置, 用来处理贵州省某造纸厂总排口的造纸废水。

## 1 混凝剂对造纸废水的静态处理

### 1.1 混凝剂的选择

我们自行配制了 8 种具有不同摩尔比值 ( $\text{SiO}_2 : \text{Al} : \text{Fe}$ ) 的复合型聚硅酸铝铁类混凝剂 (PSAFCS), 编号为 1 至 8, 在相同条件下对造纸废水进行试管实验。根据以往实验<sup>[3]</sup>, 造纸废水经硫酸盐型聚硅酸铝铁混凝剂 (PSAFS) 处理后的  $\text{BOD}_5$  与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  之间表现出较好的相关性, 见图 1。

因此, 我们忽略  $\text{BOD}_5$ , 而以  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度为考察对象, 选出对造纸废水有着最佳处理效果的混凝剂。首先在 8 个装有 200 mL 废水的小烧杯中,

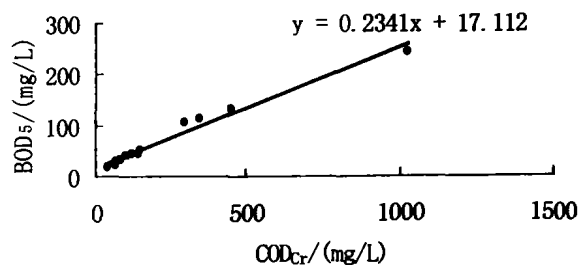


图 1. 造纸废水混凝处理后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  与  $\text{BOD}_5$  的关系图

Fig. 1. Relationship between  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and  $\text{BOD}_5$  of paper mill wastewater after treatment.

收稿日期: 2002-8-12; 修回日期: 2002-11-4

基金项目: 贵州省人事厅外智办中加合作项目 (98520025)

第一作者简介: 傅平青 (1974—), 男, 博士研究生, 主要从事水环境地球化学研究。

分别投加 1 至 8 号混凝剂 1 mL, 用 2 mol/L NaOH 调节 pH 值范围在 6.0 左右, 玻璃棒搅拌后静置 1 小时, 测其剩余色度和剩余 COD<sub>Cr</sub>, 结果见图 2。

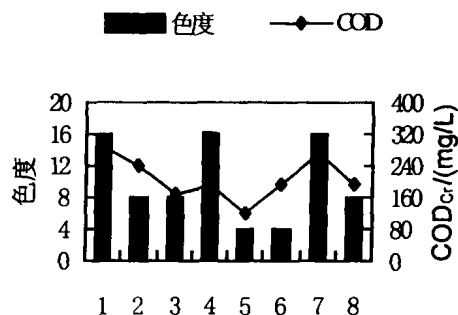


图 2 混凝处理后废水的剩余色度和剩余 COD<sub>Cr</sub>

Fig. 2. Residual chroma and COD<sub>Cr</sub> in the wastewater after coagulation treatment.

注: 横坐标 1-8 为复合型混凝剂 (PSAFCS) 编号

### 1.2 混凝剂最佳投量的确定

从图 2 我们知道, 不同配比的复合型聚硅酸硫酸铝铁 (PSAFCS) 在上述条件下, 对造纸厂总排口废水均有较好的处理效果, 并且色度与 COD<sub>Cr</sub> 之间有较好的正相关关系。其中 5 号混凝剂对造纸废水的综合处理效果最好, 其成分 SiO<sub>2</sub>:Al:Fe 为 1:0.75:0.75, ζ 电位为 10.8 mV。于是选用 5 号混凝剂作为此次处理造纸废水的药剂。在标号为 1 至 6 的烧杯里, 各先量取 200 ml 总排口造纸废水, 调节 pH 至 7.0~8.0 之间, 依次投加 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 混凝剂, 搅拌静置, 测定其沉降时间、色度和 COD<sub>Cr</sub>。结果如下。

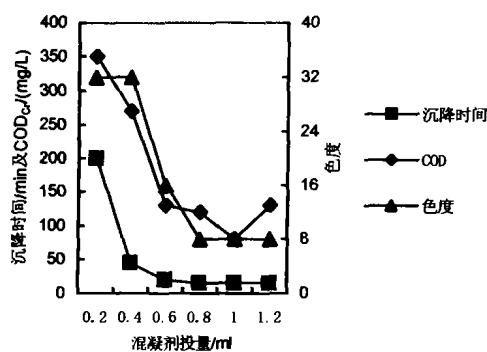


图 3. 混凝剂投量与混凝效果关系图 (水温 15℃)

Fig. 3. Relationship between the quantities of coagulants and their effect (t = 15℃).

图 3 显示, 随着混凝剂投量的增加, 色度、COD<sub>Cr</sub> 和沉降时间三个指标都呈下降趋势, 具有较好的正相关。在 pH 为 7~8 之间时, 混凝剂投量在

0.8~1.0 ml/200ml 时处理效果最佳 (剩余色度约为 8、剩余 COD<sub>Cr</sub> 约为 80 mg/L, 沉降时间约为 15 min)。而后随着混凝剂投量的增加, COD<sub>Cr</sub> 反而有上升的趋势。这种趋势可以由吸附电中和机理来解释<sup>[4]</sup>。

## 2 动态模拟实验

### 2.1 实验装置

本实验所采用的实验装置简图如下:

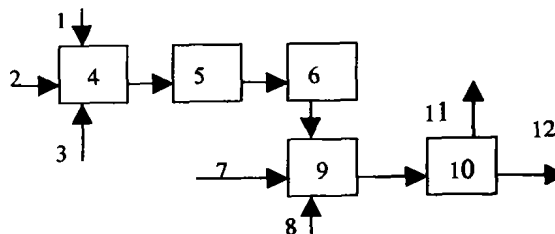


图 4 废水动态处理实验装置示意图

Fig. 4. Sketch of the dynamic treatment device.

- 1. 水; 2. 混凝剂; 3. 搅拌设备; 4. 调配池;
- 5. 定量设备; 6. 投配设备; 7. 废水; 8. 搅拌设备;
- 9. 混合反应池; 10. 沉淀池; 11. 排渣; 12. 出水

以往在水处理工艺中的混凝设施主要有 4 类: 水泵混合、管式混合、水力混合池混合和机械混合<sup>[5]</sup>。目前我国采用比较简单的加药混合方式有一级水泵前加药混合、进水管直接加药混合、管式静态混合器混合、扩散混合器混合、水渠跌水混合等。我们在此采用机械搅拌混合装置, 目的是为了混合设施的基本要求, 即药剂与水的混合必须快速、均匀, 而且机械搅拌装置能够随废水水质、投药量和药剂种类的变化作出相应的调整来达到最佳处理效果。

### 2.2 实验方法

2.2.1 混凝实验方法 造纸废水水样取自贵州省某造纸厂, 其水质如表 1 所示。实验方法: 用流速计分别控制造纸废水和液态混凝剂的流速, 使它们在混合池中的体积比为静态实验时的最佳投量, 在快速搅拌状态下搅拌一定时间, 然后在较慢速状态下搅拌一定时间, 在出水池中于上清液距表面 3~5 cm 处吸取上清液, 静置 10 min, 未经过滤, 直接测其色度、浊度。

表 1 造纸废水基本水质指标

Table 1. Water quality index of paper mill wastewater

| pH   | 色度/倍 | COD <sub>Cr</sub> /(mg/L) | 浊度 (NTU) |
|------|------|---------------------------|----------|
| 8.70 | 64   | 600                       | 10.6     |

2.2.2 最佳水力条件测定 选定经过混凝沉降 15 min 的浊度去除率作为正交试验的试验指标,选快搅速度、快搅时间、慢搅速度、慢搅时间四个因素,分别设定三个水平,采用  $L_9(3^4)$  进行试验以确定最佳水力条件<sup>[6-7]</sup>。

2.2.3 测定各种水质参数 在搅拌池静止沉降过程中的不同时间吸取上清液,测浊度,作余浊与静止沉降时间曲线。并测定动态处理后废水的色

度、pH 值和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

## 2.3 实验结果与讨论

2.3.1 最佳水力条件的确定 由表 2 知,快速搅拌速度是影响混凝效果的主要因素,慢速搅拌时间是次要因素。尤其是 PSAFCS 作为新型无机高分子混凝剂,它的絮凝反应十分迅速,因此在投加时应强力快速混合,而且在实际应用时应该设法增加废水在混凝池中的停留时间。

表 2 混凝正交实验的最佳水力条件

Table 2. Optimized water condition of the experiment

| 混凝剂             | 快搅速度 A<br>/(r/min) | 快搅时间 B<br>/min | 慢搅速度 C<br>/(r/min) | 慢搅时间 D<br>/min | 影响因素主→次 | 浊度去除率<br>/% |
|-----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|---------|-------------|
| $\text{AlCl}_3$ | 600                | 1              | 60                 | 10             | ADBC    | 54.1        |
| PSAFCS          | 600                | 1              | 60                 | 10             | ADCB    | 68.3        |

2.3.2 混凝过程的动力学分析 废水的混凝处理过程可分为三个阶段:凝聚阶段、絮凝阶段和沉降阶段<sup>[6-7]</sup>。当混凝剂投入废水后,此时的搅拌主要起到混合的作用,它使药剂迅速、均匀地扩散到水中,溶解并水解产生异电荷胶体,与水中胶体和悬浮物接触,形成细小的矾花。这一混合过程大约在 10~30 s 内完成,一般不超过 2 min。对混合的要求是快速而均匀。在混合作用完成后,水中胶体等小颗粒已经有初步凝聚现象,产生了细小的矾花,其尺寸可达  $5\mu\text{m}$  以上,虽比水分子大得多,也不再产生布朗运动,但还未达到自然沉降的粒度(例如 0.6~1.0 mm)。絮凝阶段的任务就是使细小的矾花逐渐絮凝成较大颗粒而便于沉降。影响混凝效果主要参数为搅拌强度与搅拌时间。搅拌强度常用速度梯度  $G$  表示。速度梯度是指在由于搅拌在垂直水流方向上引起的速度差  $du$  与垂直水流距离  $dy$  间的比值,即  $G = du/dy$ 。速度梯度实质上是反映了颗粒的碰撞机会。速度差越大,颗粒间越易发生碰撞;间距越小,颗粒间也越容易发生碰撞。速度梯度的计算公式如下:

$$G = (P/\mu)^{1/2}$$

式中  $P$ : 单位体积水消耗功率;  $\mu$ : 水的绝对粘度 ( $\text{kg}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ ), 当水温为  $15\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\mu = 1.165 \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ <sup>[8]</sup>。

在  $G$  值确定的条件下,可用增加搅拌时间  $t$  来改善搅拌效果,因此  $Gt$  值也是反映搅拌强度的参数,在实际水处理工艺中,常用  $Gt$  值来控制搅

拌强度。一般  $Gt$  值应该控制在  $10^4 \sim 10^5$  之间。近年来,有人提出应该以  $GtC$  ( $C$  为胶体浓度) 值作为反应设备控制参数,并建议  $GtC$  值控制在 100 左右较好。理由是反应效果与水中颗粒浓度有关。

又由文献<sup>[9]</sup>知:(1)式中  $P = 100 \times K \times W$ ,  $K$  为校正系数。其中:  $K = (D/3d)^{1.1} \cdot (H^{0.6}/D) \cdot (4h/d)^{0.3}$ ;  $W = 14.35d^{4.38} \cdot n^{2.69} \cdot \rho^{0.69} \cdot \mu^{0.31}$ 。结合本实验,各参数物理意义及数值如下:  $D$ : 混凝池直径, 300 mm;  $d$ : 搅拌桨直径, 260 mm;  $H$ : 混凝池水深, 240 mm;  $h$ : 搅拌桨高度, 120 mm;  $n$ : 搅拌桨转速, r/s;  $\rho$ : 水的密度 ( $1.01 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ )。由实验数据计算的  $G$  及  $Gt$  值如表 3 所示。由文献<sup>[4]</sup>我们知道,凝聚阶段适宜的  $Gt$  值为  $10^4 \sim 10^5$ ,絮凝阶段适宜的  $Gt$  值也为  $10^4 \sim 10^5$ ,本实验所得结果与之基本相吻合。

表 3 混凝过程最佳水力条件下的  $G$  及  $Gt$  值

Table 3.  $G$  and  $Gt$  values under the optimized water condition

|                | $G/(1/\text{s})$ | $t/\text{min}$ | $Gt/(\times 10^5)$ |
|----------------|------------------|----------------|--------------------|
| 快速搅拌 240 r/min | 2442.3           | 1              | 1.47               |
| 快速搅拌 180 r/min | 1658.6           | 1              | 1.0                |
| 慢速搅拌 60 r/min  | 378.5            | 10             | 2.27               |
| 慢速搅拌 40 r/min  | 280.3            | 10             | 1.68               |

2.3.3 沉降阶段余浊与静沉时间的关系 凝聚和絮凝阶段结束后,即为沉降阶段,此时絮体主要依靠重力作用沉降。在最佳水力条件下,用聚硅

酸铝铁类混凝剂处理造纸废水后的余浊与静沉时间的关系如图5所示。由图5可知,静沉时间达到12~15 min以后,余浊趋于稳定,约为3.5度。

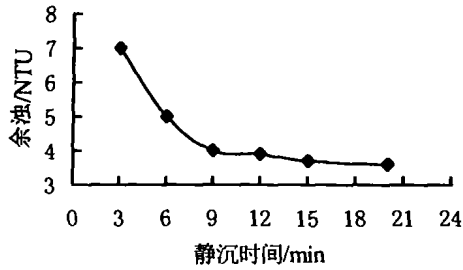


图5 余浊与静沉时间的关系

Fig.5. Relationship between residual turbidity and precipitation time.

2.3.4 动态模拟实验处理造纸废水结果 用静态实验所选出的5号混凝剂,按照最佳水力条件参数(以240 r/min快速搅拌1 min,然后按60 r/min慢速搅拌10 min)来处理造纸废水,混凝剂投量与废水体积按5‰的比例混合。处理结果见表4。

表4 动态模拟实验处理造纸废水结果

Table 4. Results of the treatment by dynamic simulation experiment

| pH  | 色度 | 色度<br>去除率/% | COD <sub>Cr</sub> /<br>(mg/L) | COD <sub>Cr</sub><br>去除率/% |
|-----|----|-------------|-------------------------------|----------------------------|
| 7.2 | 2  | 96.9        | 45.2                          | 92.5                       |

从表4得知,此次从该造纸厂取的废水样经过动态模拟处理实验后,其色度、COD<sub>Cr</sub>达到国家造纸工业污染物排放一级标准<sup>[3]</sup>。

### 3 小结

对造纸废水的静态实验结果表明,5号混凝剂的处理效果最好,其成分SiO<sub>2</sub>:Al:Fe为1:0.75:0.75,ζ电位为10.8 mV。

正交试验的结果表明,快搅速度是影响混凝效果的最主要因素,慢搅时间是次要因素。快搅阶段与慢搅阶段的Gt值为10<sup>5</sup>左右。

在最佳水力条件下对造纸废水进行动态模拟实验处理,色度去除率达96.9%,COD<sub>Cr</sub>去除率达92.5%,出水水质低于国家造纸工业污染物排放一级标准,说明复合型聚硅酸铝铁类混凝剂(PSAFCS)对造纸废水有着优异的去除效果,而且优于静态处理结果。由于聚硅酸铝铁类混凝剂既具有聚硅酸阴离子基团,又包含聚羟基铝铁阳离子基团,而造纸废水中的木质素等天然有机物中也同时具有阴离子和阳离子团簇,因此其混凝机理应该是:电中和、吸附架桥与吸附卷扫(沉淀网捕)等作用同时进行。

### 参 考 文 献

- [1]杜仰民.造纸工业废水治理进展与评述[J].工业水处理,1997,17(3):1.
- [2]卢学强.造纸废水处理技术研究进展概述[J].四川环境,1998,17(2):25.
- [3]李鹏翔.无机高分子混凝剂PSAFS的研制及其在造纸废水处理中的应用[D].贵阳:中国科学院地球化学研究所,1999.
- [4]顾夏声,黄铭荣,王占生,等.水处理工程[M].北京:清华大学出版社,1985.
- [5]朱云,肖锦.给水处理中的混凝设施新进展[J].水处理技术,2001,27(1):5~8.
- [6]胡翔,周定.聚硅酸系列混凝剂混凝过程的动力学和机理研究[J].水处理技术,1999,25(2):114~116.
- [7]李明俊,陈立丰,万诗贵,等.管道水力絮凝过程的动力学和机理研究[J].水处理技术,1999,25(2):108~113.
- [8]蒋展鹏.环境工程学[M].北京:高等教育出版社,1992.
- [9]朱月海.投药与混合技术[M].北京:中国环境科学出版社,1992.

## EXPERIMENTAL STUDY ON THE COAGULATION TREATMENT OF PAPER MILL WASTEWATER

Fu Pingqing<sup>1,2</sup>, Lin Jian<sup>1</sup>, Wan Yingxin<sup>1,2</sup>,

Cheng Hongde<sup>1</sup>, Liu Congqiang<sup>1</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

### Abstract

The newly developed polysiliceous aluminous ferric flocculants PSAFCS were used to treat paper mill wastewater in the static mode, and also, an equipment was specially designed for dynamic simulation experiment. By using the chosen No.5 flocculant to treat paper mill wastewater, the results indicate that this treatment process is applicable and efficient. Under the optimal condition, the total removal rate of COD<sub>Cr</sub> and colourity are 92.5% and 96.9%, respectively.

**Key words:** coagulation; paper mill wastewater; dynamic simulation experiment