

造纸废水的处理技术及研究进展

褚华宁¹, 张仁志², 韩恩山¹

(1. 河北工业大学化工学院 天津 300130 2. 中国环境管理干部学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 文章简述了国内外造纸废水常用处理方法, 并对各种方法进行了评价和分析。介绍了处理造纸废水的新技术, 以及可行性和发展前景。

关键词: 造纸废水; 膜分离技术; 高级催化氧化

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1006-2009(2006)01-0036-02

目前, 我国造纸业正处于高速发展的时期, 近 10 年来平均增幅为 18%。造纸行业污染物排放量仅次于化工行业, 废水排放量为 31.8 亿 t, 占全国工业废水排放量的 16.1%, COD 排放量为 148.8 万 t, 占全国工业 COD 排放量的 33%。开发造纸废水处理新技术, 提高处理效果, 降低处理成本, 改善生态环境, 实现清洁生产和可持续发展已成为世界各国造纸业和环境保护部门的研究重点。

1 造纸废水处理的一般方法

1.1 生物处理法

造纸废水的生物处理技术是利用微生物的新陈代谢功能, 使废水中呈溶解和胶体状态的有机污染物被降解并转化为无害稳定的物质, 从而使造纸废水得以净化。根据参与作用的微生物种类和供氧情况, 其生物处理过程分为好氧、厌氧和好氧厌氧组合生物处理三大类。

根据好氧微生物在处理系统中的状态不同可分为活性污泥法和生物膜法两类。活性污泥法处理技术比较成熟, 运行费用低, 但对高浓度造纸废水处理效率不高, 用于处理造纸废水容易出现污泥膨胀, 因而逐渐被其他新的处理技术所取代或在其原有工艺基础上加以改进。相对于活性污泥系统而言, 生物膜系统具有如下显著优点: 高容积负荷, 更强的抗毒能力和耐冲击负荷能力, 无须污泥回流, 处理设施紧凑。在造纸废水处理中逐渐得到了广泛应用^[1]。

厌氧生物处理法目前常用的有厌氧生物滤池、上流式厌氧滤池、升流式厌氧污泥床、厌氧流化床、厌氧附着膜膨胀床、厌氧浮动生物膜反应器和厌氧折流板反应器等。厌氧生物处理法适用于高浓度

造纸废水的处理。

单一方法处理造纸废水往往得不到较好的效果, 独立的好氧处理成本高, 独立的厌氧处理其出水达不到排放标准。实践证明, 厌氧—好氧处理法既能获得良好的处理效果, 又可降低成本, 具有单一方法不可比拟的优点, 因此在实际工程中应用十分广泛。

1.2 物化处理法

物化处理法常用的方法包括混凝气浮法和混凝沉淀法。

混凝气浮法是在废水中加入混凝剂, 通入空气, 产生细小气泡, 使水中细小悬浮物形成的矾花粘附在空气泡上, 随气泡一起上浮到水面上, 形成浮渣, 从而回收水中的悬浮物质改善水质。在气浮法中, 超效气浮工艺、涡凹气浮工艺等克服了以往气浮运行能耗高的缺点, 以节约能源、占地空间小、净化效率高等优点备受瞩目^[2]。

混凝沉淀法主要以去除 SS 为目的, 同时消减部分 COD 浓度, 减轻后续生物处理工艺进水的悬浮物负荷及有机污染物的负荷。刘斌^[3]等用聚合氯化铝 PAC、聚硅硫酸铝 PASS、聚合硫酸铁 PFS 处理造纸废水, 经实验研究证明, 其混凝效果的次序为: PAC > PASS > PFS, 单一无机混凝剂低药剂投量下 SS 去除效果不佳; pH 值对混凝效能具有显著影响, 酸性条件下混凝效果最好。

1.3 化学处理法

化学处理法是利用化学药剂的氧化还原作用, 将废水中的某些溶解性污染物转化为容易从水中

收稿日期: 2005-11-20

作者简介: 褚华宁 (1980—), 女, 河北石家庄人, 在读硕士研究生。

分离的形态。常用于造纸废水的化学氧化法包括 ClO_2 氧化、臭氧氧化、 KMnO_4 氧化等。

由于各种处理方法自身的局限性以及造纸废水中 COD 相对分子量较大的差异,常常将各种处理方法组合,如化学氧化-混凝沉淀处理法、气浮-好氧生物处理法、混凝沉淀-好氧处理法等^[4]。

2 造纸废水处理的新技术

2.1 膜分离法

膜分离法是利用特殊的薄膜对液体中的某些成分进行选择透过的方法的统称。常用的膜分离方法有微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)等。膜分离法具有分离效率高,且将滤后的净化水重复利用于生产,实现零排放,装置简单,操作容易,易维修、控制等优点^[5]。

采用膜分离法进行造纸废水的处理,是目前的研究热点和难点。黄江丽等^[6]采用 $0.8\ \mu\text{m}$ 微滤(MF)与 $50\ \text{nm}$ 超滤(UF)无机陶瓷膜组合工艺对造纸废水进行处理,在温度为 $15\ ^\circ\text{C}$ 、压力为 $0.1\ \text{MPa}$ 的操作条件下, $0.8\ \mu\text{m}$ 膜对比 COD 去除率为 $30\% \sim 45\%$, $50\ \text{nm}$ 膜对 COD 去除率为 $55\% \sim 70\%$ 。

谭绍早^[7]等以聚丙烯腈为基膜,壳聚糖为改性剂采用紫外辐射法制备了一种新型纳滤膜,处理 CTMP 废水,其对钠的截流率为 40% ,且浓缩液中的固形物含量、燃烧热比原废液大大增加,可满足碱回收工段的要求。

虽然膜分离在造纸废水的处理具有一些优势,但也存在一定的问题。如膜的污染和分离效果降低,膜组件价格较高等。随着膜分离技术研究的深入,这项技术在造纸废水处理方面将具有更加广阔的应用前景,实现造纸废水的零排放。

2.2 高级氧化法

高级氧化法是近年研究较多的造纸废水处理的新方法,包括光催化氧化法、湿式氧化法、超临界水氧化法、超声波氧化电化学氧化法等。其最大的特点是:使用范围广、处理效率高、反应迅速、二次污染小、可回收能量及有用物质。这些优点使其在对较难处理的造纸废水深度处理中有较好的应用前景。

2.2.1 湿式催化氧化法

湿式氧化法是在高温($150\ ^\circ\text{C} \sim 350\ ^\circ\text{C}$)、高压($5\ \text{MPa} \sim 20\ \text{MPa}$)下用氧气或空气作为氧化剂,氧

化水中溶解态或悬浮态的有机物或还原态的无机物使之生成二氧化碳和水的一种处理方法。

周丹等^[8]采用 Fenton 氧化和粉煤灰吸附两级工艺对造纸厂废水进行处理。结果表明,在 pH 值为 3 H_2O_2 投加量为 $2.5\ \text{mL/L}$, FeSO_4 投加量为 $150\ \text{mg/L}$ 时, Fenton 氧化对废水 COD 的去除率达 86% ,色度去除率达 90% 。粉煤灰的投加量为 $300\ \text{g/L}$, 吸附时间为 $3\ \text{h}$, COD 的去除率可达 68% 。

湿式氧化技术一般反应条件较苛刻,对设备要求高,进一步推广受到限制。对于湿式催化氧化法必须加强高效廉价的催化剂的研制,开发常温常压湿式催化氧化新技术,扩大应用范围。

2.2.2 光催化氧化法

光催化氧化(非均相)是以 n 型半导体(如: TiO_2 、 ZnO 、 CdS 等)作催化剂,当受到紫外光照射时,表面的价带电子(e^-)就会被激发到导带,同时产生空穴(h^+),形成电子空穴对。这些电子和空穴迁移到粒子表面后,使水在半导体表面形成氧化能力极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),羟基自由基再与水中有机污染物发生氧化反应,最终生成 CO_2 、 H_2O 及无机盐等物质。崔玉民等^[9]利用复相催化剂 $\text{WO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{W}$ 深度处理碱法草浆造纸废水,讨论了催化剂的组成、用量、试液的 pH 值、光照时间对 COD、色度去除率的影响。当其用量为 $0.5\ \text{g}$, pH 值为 6.5 ,光照为 $22\ \text{h}$ 时,造纸废水的 COD 和色度去除率分别达到 68.3% 和 71.2% 。

光催化氧化在处理造纸废水方面也存在一些亟待解决的问题。如造纸废水为深黑色以及存在较多的悬浮物,这些都不利于光线的透过,催化剂成本高,难回收的问题等,这些技术的突破性研究将使光催化氧化处理造纸废水的工业化处理成为可能。

2.2.3 超临界水氧化法

超临界水氧化技术是利用水在超临界状态下成为非极性有机物和氧的良好溶剂,这样有机物的氧化反应就可以在富氧的均一相中进行,不受相间转移的限制而被氧气分解成 H_2O 、 CO_2 等简单小分子化合物。

戴航等^[10]对超临界水氧化法处理造纸废水进行了初步研究,发现在温度为 $440\ ^\circ\text{C}$ 、系统压力大于 $32.3\ \text{MPa}$ H_2O_2 的浓度为 2.4% 时,可使废水中 TOC 去除率接近 100% 。

(下转第 47 页)

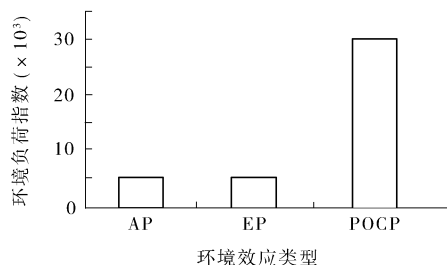


图 1 环境污染负荷量的标准化和赋权评估

3 结论

基于生命周期影响评价 (LCA) 模型的干预——效应法具体包括环境效应类型的确定、环境干预因子的识别与归类、按当量因子法汇总、数据标准化和加权评估 5 个技术步骤。利用干预——效应法计算, 得到广州市 2003 年排放的酸化污染负荷量约为 379.5×10^3 t SO₂ 当量, 主要污染物是 SO₂ 的排放; 富营养化污染负荷量约为 657.7×10^3 t NO₃⁻ 当量, 其中最大排放源来自人类生活; 光化学臭氧合成污染负荷量约为 46.4×10^3 t C₂H₄ 当量, 主要来自于公路交通运输。赋权评估的结

(上接第 37 页)

超临界水氧化是一个很有应用前景的技术, 但是它也存在着不足。如造纸废水的悬浮物使反应器易腐蚀、盐沉积易堵塞等, 因此超临界水氧化处理造纸废水工业化还有待进一步研究。

3 结语

目前, 国内造纸废水的处理技术有了一定发展, 在实际应用中收到了一定的成效, 但造纸废水处理仍是一大难题, 一些造纸废水处理的新技术尚不成熟, 还需降低成本, 提高处理效率。同时造纸行业也应该充分研究和应用清洁生产技术, 加强原辅材料管理, 提高白水回收率, 黑液综合利用率, 废水处理与循环使用率, 逐渐实现废水零排放, 提高造纸得率, 尽可能将原材最大限度地转化为产品, 而把消耗和排污降至最低点。

[参考文献]

- [1] 梁宏, 林海波. 造纸废水治理技术研究现状及展望 [J]. 四川理工学院学报 (自然科学), 2002, 18(2): 56-60.

果表明, 2003 年广州市区域的环境效应主要为光化学臭氧合成, 其次为富营养化和酸化效应。

[参考文献]

- [1] Centre of Environmental Science (CML). Life cycle assessment an operational guides to ISO standards [M]. Neithelands Leiden University, 2000
- [2] 杨建新, 徐成, 王如松. 产品生命周期评价方法及应用 [M]. 北京: 气象出版社, 2002
- [3] 王寿兵, 张浩, 王祥荣. 区域环境负荷计量的当量因子法 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 237-241
- [4] 彭奎, 朱波. 试论农业养分的非点源污染管理 [J]. 环境保护, 2001(1): 30-32
- [5] 广东省统计局. 2004 广东省统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2004
- [6] 王文兴, 王伟, 张婉华, 等. 我国 SO₂ 和 NO_x 排放强度地理分布和历史趋势 [J]. 中国环境科学, 1996, 16(3): 161-167.
- [7] 王文兴. 中国氨的排放强度地理分布 [J]. 环境科学学报, 1997, 17(1): 2-6.
- [8] 周根娣, 章家骥. 上海市郊氮肥流失及去向研究 [J]. 上海环境科学, 1996, 15(4): 37-39.
- [9] 沈壬兴, 上官行健, 王明星. 广州地区稻田甲烷排放及中国稻田甲烷排放的空间变化 [J]. 地球科学进展, 1995, 10(4): 387-391

本栏目责任编辑 张启萍

- [2] 王晖, 符斌. 造纸废水处理方法及展望 [J]. 中国资源综合利用, 2002, 2: 21-24
- [3] 刘斌, 张梅. 造纸废水混凝处理研究 [J]. 内蒙古石油化工, 2005, 6: 1-3.
- [4] 万红霞, 蔡鹤生. 废纸造纸废水处理技术研究 [J]. 化工环保 (增刊), 2005, 25: 153-156.
- [5] 杨玲. 用于造纸废水处理的膜分离技术研究进展 [J]. 四川理工学院学报 (自然科学版), 2005, 18(2): 62-65
- [6] 黄江丽, 施汉昌. MF 与 UF 组合工艺处理造纸废水研究 [J]. 中国给水排水, 2003, 19(6): 13-15
- [7] 谭绍早, 陈震华. 聚丙烯腈纳滤膜的制备及对造纸废水的截流性能 [J]. 中国造纸学报, 2002(2): 63-66.
- [8] 周丹, 呼世斌, 张涛. Fenton 氧化-粉煤灰处理造纸废水的研究 [J]. 西北农林科技大学学报 (自然科学版), 2004, 33(6): 156-158
- [9] 崔玉民, 朱亦仁, 王克中. 用复相光催化剂 WO₃/a-Fe₂O₃/W 深度处理造纸废水的研究 [J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(2): 131-138
- [10] 戴航, 黄卫红, 钱晓良. 超临界水氧化法处理造纸废水的初步研究 [J]. 工业水处理, 2000, 20(8): 23-26.

本栏目责任编辑 李文峻