

造纸废水深度处理研究

周航仙, 李亚飞

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 杭州 311201)

摘要:造纸废水是造纸企业的污染重点,目前,通过物化法处理造纸废水仍是首选工艺,但随着环保呼声的越来越高,现对造纸行业白水回用及综合废水回用率提出了更高标准要求。本文结合浙江区域对造纸行业提出的新要求,对当前造纸废水预处理和深度处理工艺进行了综述,并以实例论证了造纸废水深度处理的可行性和必要性。

关键词:造纸废水;物化处理;深度处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2013)03-0027-03

STUDY ON ADVANCED TREATMENT OF PAPERMAKING WASTEWATER

ZHOU Hang-xian, LI Ya-fei

(Hangzhou institute for environmental protection, CCRI, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Papermaking wastewater is the key pollution in papermaking enterprises, physico-chemical methods are still the preferred processes of papermaking wastewater treatment. With the voice of environment protection getting higher and higher, stricter standard of reuse rate of white water and comprehensive waste water is increasing in papermaking industry. In this paper, combined with the new requirements of Zhejiang region, the current pretreatment and deep treatment processes are reviewed, and it demonstrates the necessity and feasibility of papermaking wastewater deep treatment by examples study.

Keywords: papermaking wastewater ; physicochemical treatment ; deep treatment

1 引言

废水是造纸行业主要的污染物。现阶段国内造纸市场以特种纸为主打纸品,各新兴造纸企业及已有造纸企业基本采用商品浆为原料生产特种纸。商品浆造纸废水的特点是悬浮物含量高,主要含纸浆纤维、化学助剂等,其中纸浆纤维比例较高。而大部分造纸企业采用废水处理工艺是浅层气浮法、絮凝沉淀法,这类处理工艺对造纸废水中疏水性的COD及悬浮物都具有较好的去除效果。

商品浆造纸产生的废水COD浓度一般在500 mg/L~800mg/L,SS浓度一般在500 mg/L~1000mg/L,而吨产品排水量在35 t左右居多。由于

大部分造纸企业依托区域配套的污水处理厂,故排放的废水水质仅满足区域污水处理厂纳管水质要求即可。而单采用物化预处理方法处理造纸废水,处理后水质中COD浓度一般在300 mg/L~400mg/L,SS浓度一般在200 mg/L~350mg/L,均能满足污水纳管标准要求,因此,大部分造纸企业基本采用物化处理方法处理造纸废水。而造纸工艺中的大部分用水工段均不能使用物化处理后的废水,使得废水回用率不能得到有效提高,因此,吨产品废水排放量很难满足《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008)中的排放标准。

为提高造纸废水回用率,减少废水排放,部分企业通过扩大厂区内的白水收集池容积,调整打浆时间,提高白水回用量。而实际物化处理后的废

水仅能回用于对水质要求不高的工段,如网布及压榨部低压冲水、浆料稀释、设备冲洗、辅料配料等,用水量有限,且企业鉴于对纸品的品质的要求,对回用水量均有控制,故不能根本上解决吨产品排水量超标的问题。

2012年浙江省出台的《关于印发浙江省印染造纸制革化工等行业整治提升方案的通知》(浙环发[2012]60号)文件,对浙江省内的造纸企业提出了更加严格的控制要求。其中,文件中明确规定纸机白水重复利用率不小于90%,综合废水重复利用率不小于60%,太湖流域外非纳管企业COD排放浓度小于80 mg/L,太湖流域外造纸企业的其他纸品排水小于20 m³/t产品,这些定量指标对浙江省内现有造纸企业及拟新建的造纸企业提出了更大的挑战。目前大部分企业采取的单物化预处理工艺已不能满足60号文件提出的新的要求,因此,造纸废水深度处理工艺变得十分必要和紧迫。

2 常规物化预处理工艺

造纸废水悬浮物含量高,故采用物化处理方式效果较为显著,目前较普遍的物化处理工艺是气浮法、沉淀法、过滤法。

气浮法能够有效的去除水中的低密度杂质。气浮法的关键技术是微小气泡的产生装置和气浮池的布气装置,气浮法的特点是气浮时间短,去除率高,对去除水中的微小纤维特别有效,同时气浮装置占地少。但气浮法仍有不足之处^[1]:对水中的重质纤维、填料不易选浮上来,易造成气浮池底堆积纤维、填料而腐烂变臭,需经常清池而影响生产;气浮回收纤维、填料带气泡,回用生产系统影响抄纸质量。

高效浅层气浮法气浮运用“浅池理论”及“零速原理”进行设计,集絮凝、气浮、撇渣、刮泥于一体,废水在池中停留时间仅需3~5min,强制布水,进出水都是静态的,微气泡与絮粒的粘附发生在包括接触区在内的整个气浮分离过程,浮渣瞬时排出,水体扰动小出水悬浮物低,出渣含固率高,悬浮物去除率最高可达93%~99.5%^[1]。

沉淀法主要是利用颗粒物质的比重大于水的特性,颗粒物质靠自身的重量向水下沉淀。颗粒与水的相对比重越大,颗粒沉降的越快。制浆废水中除了一些比重较大的沙粒容易沉降外,大部分纤维的比重略高于水,沉降的速度较慢,因而沉淀的

时间较长,沉淀池子做得相对较大,池子也相对较深,确保一定的停留时间、污泥层厚度和污泥浓度。对于一些非常细小的纤维、比水轻的以及乳胶状难以沉淀的物质,常辅以加入化学絮凝剂加速颗粒物的沉淀,同时还可以吸附水中难以降解的大分子和色度。因为沉淀方法技术成熟,运行成本低,操作简便,因此目前沉淀方法去除SS是污水处理中用得最多的一种方法。但沉淀法不足之处在于其基建投资大,占地面积大^[2]。

多盘筛是一种常用的过滤法,其工作原理是:利用各圆盘滤网上的糊浆层实现对白水的精滤。由于设置了多个圆盘滤网,较大地增大了过滤面积,且设计上将各圆盘截面分为糊浆区、过滤区、冲洗区等多个扇区,随着主轴的旋转依次轮换工作,实际上实现了过滤和反冲洗的连续进行,因而能有较大的处理能力,多盘筛的优点是:动力消耗小,不需要加药,因而运行成本低^[2]。

3 深度处理工艺

造纸废水深度处理就是为了进一步去除废水中的纸浆纤维、化学助剂等,以便达到处理后的水可满足某些工段回用要求。根据处理工艺的作用原理,废水深度处理方法主要有物化法、生化法和化学法等。

3.1 物化法

物化法包括吸附法、絮凝法、膜分离法等^[3]。

吸附法是采用多孔的固体吸附剂,利用固-液相界面上的物质传递,使废水中的有机污染物转移到固体吸附剂上,从而使之从废水中分离去除的方法。活性炭吸附是最为常见的处理方法,其它用于水处理的吸附剂还有硅藻土、氧化硅及离子交换树脂等。

絮凝法是通过在水中加入混凝剂和助凝剂,使水中的胶体物质和大分子有机物形成絮体,再通过固液分离装置如沉淀、气浮和过滤等带走水中的固体物质。常用的絮凝剂有聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PES)、聚合磷酸铝(PAP)、明矾(KA)、硫酸铝(AS)、硫酸铁(FS)等,常用的助凝剂有骨胶、聚丙烯酰胺及其水解产物、海藻酸钠等。

膜分离是一种新兴的分离、净化和浓缩技术,是以选择性通透膜为分离介质,在两侧施加动力,使待分离物质选择性的透过膜,从而达到分离的目的。其最大特点是过程中不伴随有相的变化。膜

分离法主要有微滤、超滤、纳滤、反渗透等。

3.2 生化法

生化法是利用微生物的氧化还原作用、脱羧作用、脱氨作用、水解作用等生物降解作用,将污水中的有机物转化为稳定无害的物质,从而使废水得到净化,以便达到水体回用标准。生化法具有费用低,不产生二次污染等特点,可有效去除造纸废水中的 BOD₅ 和 COD_{Cr}^[4]。常用的生化法有微生物固定化技术、活性污泥法、氧化塘和生物膜法。

3.3 化学法

化学法主要有电化学法和高级氧化技术。

电化学法是絮凝、气浮、氧化和微电解过程的协同作用,其原理是利用立体可溶性金属电极通直流电后,在废水中产生金属离子,金属离子在水中水解、聚合,生产一系列多核水解产物而凝聚起来,同时通过液相和气相电极反应,新生态的氢气和氧气以微气泡的形式出现,将部分环状结构的大分子有机物分解为低分子的有机物,或直接被氧化为 CO₂ 和 H₂O 而不产生污泥^[5]。

高级氧化技术是利用复合氧化剂、光照射、电或催化剂等的作用诱发产生多种形式的强氧化活性物质(·OH、HO·、过氧离子等),使废水中有机物等氧化分解为二氧化碳、水或矿物盐,不产生新的污染物。根据反应条件和产生自由基的方式不同,高级氧化法分为 Fenton 类氧化法、臭氧类氧化法、湿式氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化法等^[6]。

由于深度处理工艺各有优缺点,所以《关于印

发浙江省印染造纸制革化工等行业整治提升方案的通知》(浙环发[2012]60 号)文件中提出造纸废水以“一级物化处理、二级生化处理、三级深度处理工艺的一种或多种组合”进行造纸废水的污染治理。结合目前浙江省造纸企业采用商品浆造纸情况,商品浆造纸工艺废水处理可行性较高且相对较经济的深度处理方法是絮凝法+生化法。

参考浙江省多家造纸企业用水水质要求情况,造纸废水处理后 COD 浓度低于 50 mg/L、SS 浓度低于 30mg/L 可满足大部分造纸环节回用要求。

4 深度处理工艺应用实例

浙江某造纸企业以商品浆为原料,年生产 4 万吨生活用纸。污水处理系统采用“物化预处理+二级生化处理”工艺,物化处理单元包括多盘过滤器和过滤池;二级生化处理单元包括氧化池和终沉淀池。设计废水处理能力:气浮 450t/h,生化 200t/h,终沉池 400 t/h。根据生产线不同工序废水回用标准,部分经物化预处理后的废水回用于用水要求不高的工段,如高位箱、除渣器、真空网笼等,其余废水经二级生化深度处理后回用于用水要求较高的伏辊等。污水处理站配置了一个标准化排污口和在线监测系统。处理工艺如图 1 所示。

运行稳定后,企业委托当地环境监测中心进行验收,生产负荷为 95t 纸/d(约 3 万吨纸/年),废水产生量为 6050t/d,废水排放量为 735t/d,吨纸废

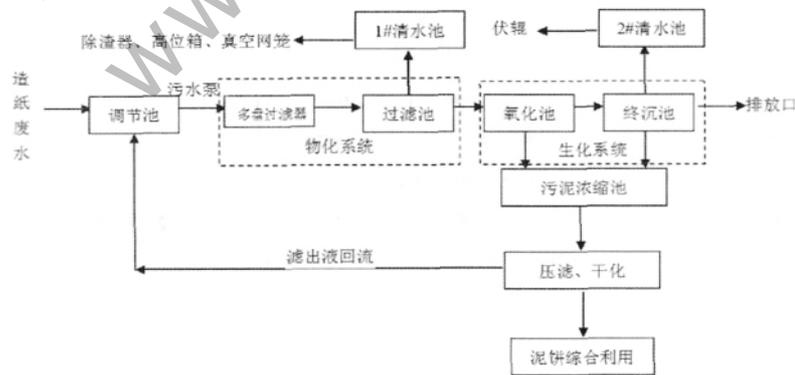


图 1 废水处理系统工艺流程图

水排放量为 7.7t, COD 排放量为 11.13t/a, SS 排放量为 1.45t/a。

经过“物化预处理+二级生化处理”工艺处理后的废水水质较好, COD 平均浓度为 46mg/L, SS 平均浓度为 6mg/L, 表 1 为水质监测结果。这类水质满足造纸工艺中更多生产环节的要求。因此,可替代部分

工段新鲜水用量,吨纸废水排放量得到较大程度的削减,水循环利用率有了更进一步的提升。在结合扩容白水收集池及连续打浆工艺等措施的条件下,实现白水重复利用率不小于 90%,综合废水重复利用率不小于 60%的要求可以得到有效保证。

(下转第 9 页)

断系统是否需要排泥,当需要排泥时,控制排泥电动阀完成排泥。

(6)恒压供水控制子程序。用于对供水系统的供水泵和阀门进行控制,采用变频控制方式,实时采集供水管道中的压力值,根据设定的管道保证压力值,通过 PID 控制器计算输出控制信号到变频器,调节变频器的输出频率,进而改变水泵的转速,调节管道中的压力使其恒定不变。

(7)煤泥处理控制子程序。主要是根据煤泥水池的液位情况,判断是否需要启动煤泥压滤系统,当需要启动时,开启煤泥泵和压滤机,对系统产生的煤泥水进行压滤处理,完成煤泥水的泥水分流。

4.2 从 PLC 程序设计

(1)主程序。其内容同主 PLC 中的程序类似,也是协调各个子程序的执行过程。

(2)数据采集子程序。其内容同主 PLC 中的程序类似,主要是其采集的工艺参数不尽相同,同时其设备工况状态信号也是随设备的不同而不同。

(3)主从 PLC 数据通讯子程序。主要是将需要交换的数据存放到串行 PLC 链接所用寄存器中,通过修改其串行 PLC 链接设置寄存器中的数据,完成数据交换。

(4)原水提升控制子程序。根据蓄水池的液位值以及系统设定的报警阈值,自动判断需要启动

(上接第 29 页)

表 1 监测水质结果

项目	取水点				总排口
	取水点	调节池	过滤池	终沉池	
PH 值范围	6.64~7.10	6.29~6.99	6.48~7.24	6.93~7.60	
COD 浓度范围	248~493	129~146	133~169	37.4~59.1	
COD 平均浓度	345	135	146	46	
SS 浓度范围	102~278	4~8	5~10	5~7	
SS 平均浓度	157	6	7	6	
COD 去除效率	/	60	/	66	
SS 去除效率	/	96	/	14	

5 结语

在造纸废水的处理工艺中,各种处理方法都存在着不足^[7]。由于造纸废水排水量大,水质中悬浮物含量高,单一采用物化处理无法将废水处理到更高的回用标准,单采用深度处理工艺又不适用于处理造纸废水,因此,在选择处理工艺,应根据废水特性,通过组合物化处理和深度处理工艺,既能有效提高废水中 SS、COD 的去除率,又能大大提高废水回用率,减少废水排放量,以达到浙江

的水泵台数和对应的编号,当水泵启动后,通过泵后压力和流量判断水泵是否运行正常,若不正常则发出报警信息,以提示操作人员。

5 结语

某矿井水处理工艺包括原水提升系统、净化处理系统、供水系统和煤泥压滤系统,其中原水提升系统位于矿区内,净化处理系统、供水系统和煤泥压滤系统位于矿区外,相距大约有两公里。矿井水处理工艺要求对大量的工艺设备和工艺参数进行全过程监控,PLC 控制系统采用主 PLC 和从 PLC 硬件架构、通讯 RS232 方式。该 PLC 控制系统的应用,提高了整个水处理系统的自动化水平,降低工人的劳动强度,提高运行稳定性,且具有故障率低、操作简单方便、可移植性好等特点。

参考文献

[1] 周如禄. 矿井水净化处理自动化监控系统开发与应用[J]. 煤炭学报, 2012 Vol. 37 (S1) :202~206.
 [2] 崔东锋,周如禄,朱留生,等. 矿井水处理监控系统的设计与应用[J]. 煤矿机电, 2005,5:19~23.
 [3] 曹祖民,周如禄,刘忠雨,等. 矿井水净化及资源化成套技术与装备的开发[J]. 能源环境保护, 2004,18(1):37~40.
 [4] 崔东锋,周如禄,朱留生. PLC 自控系统在矿化度矿井水处理工程中的应用[J]. 煤炭技术, 2008,27(5):28~29.
 [5] 童诗存,杨振坤,郭雪景,等. 基于 PLC 的游泳池水处理控制系统[J]. 自动化技术与应用, 2006,25(2):19~21.

《关于印发浙江省印染造纸制革化工等行业整治提升方案的通知》(浙环发[2012]60 号)文件中对造纸行业提出的要求。

参考文献

[1] 江红光,梅荣武. 高效浅层气浮技术在造纸废水处理中的应用[J]. 环境污染与防治, 2001,23(4):180~181.
 [2] 潘忠贤. 高效浅层气浮系统处理卫生纸抄造白水的研究及应用[D]. 广西大学:2009. 1~57.
 [3] 李宝义. 造纸废水处理技术分析与研究进展 [J]. 广东化工, 2011,38(217):124,182~183.
 [4] 林兆慧,吕源财,刘明华. 造纸废水深度处理技术简介[J]. 环保与节能, 2012, 43(2): 63~66.
 [5] 王金泉. 当代制浆造纸废水深度处理技术与实践[J]. 中华造纸, 2011, 32(3): 16~23.
 [6] 王娟娟,张安龙. 造纸废水深度处理新技术[J]. 环保与节能, 2012, (2): 26~29.
 [7] 李志萍,刘千钧,林亲铁,孙斌. 造纸废水深度处理技术的应用研究进展[J]. 中国造纸, 2011, 25(1):183~186.