

造纸工业废水处理再利用 技术路线的探讨

文 / 余淦申（浙江水美环保工程有限公司，杭州 310012）

摘要：实现造纸工业废水处理再利用，对加快我国节水型社会建设，落实节能减排具有重要的现实意义和深远意义。本文分别对实行清洁生产在工艺生产过程中实现节水和回用，清浊分流生产回用，废水处理分质回用，废水深度处理生产回用的技术路线进行分析和探讨。在拟制造纸废水处理再利用技术路线时，应按技术经济条件因地制宜地确定和采用。

关键词：造纸废水 再利用 技术路线

节水型社会建设是我国长期坚持的战略方针和国家策略。根据我国《节水型社会建设“十一五”规划》，到2010年要实现节水690亿 m^3 ，其中工业节水134亿 m^3 ，占20%；单位GDP用水量比2005年降低20%以上；单位工业增加值用水量低于115 m^3 ，比2005年降低30%以上。造纸工业是我国工业用水和排水的大户，从节水的角度来看，造纸工业废水具有两重性，既是废水，又是某种意义上的水资源。实现造纸工业废水处理再利用，对加快节水型社会建设，落实节能减排，促进社会经济又好又快地持续发展具有重要的现实意义和深远意义。近五年来，我公司对造纸工业废水处理再利用进行了试验研究和工程实践，取得了一定成效。同时参考国内

相关科研、设计单位和企业造纸工业废水处理再利用方面的成果，我们在工程实践中将造纸工业废水处理再利用的技术路线概括为：

（1）实行清洁生产在工艺生产过程中实现节水和回用；

（2）清浊分流生产回用（白水回用）；

（3）废水处理分质回用；

（4）废水深度处理生产回用。

以下就此进行初步探讨，以供互相交流。

一、实行清洁生产在工艺生产过程中实现节水和回用

清洁生产是着眼于污染防治，最大限度地减少资源和能源的消耗，提高资源和能源的利用率。近三十年来的研究和实践表

明，清洁生产是减少工业污染、保护环境和资源可持续利用的根本措施^[1]。为此，在制浆造纸工艺生产过程的源头上实行清洁生产，从而实现节水和水资源的有效利用，是造纸工业废水再生利用首先要考虑的技术路线，同时亦是采用其他技术路线时的前提。

根据国内外造纸生产技术水平，并结合我国大量的生产实践和对造纸工业生产节水目标要求，国家于2002年颁布了GB/T 18916.5-2002《造纸产品取水定额》，并于2005年1月1日起正式实施，随后，还发表了“实施指南”^[2]，对我国造纸工业生产的节水和减污技术措施作了详细的阐明。为了实现水资源的可持续利用，造纸工业实行清洁生产在工艺生产过程中实现节水和

回用时, 首先应考虑和采取的技术措施包括:

湿法备料洗涤水循环使用;

蒸煮深度脱木素技术(低卡伯值蒸煮);

粗浆洗涤和筛选封闭系统;

氧脱木素工艺;

先进的漂白工艺, 如采用无元素漂白(ECF), 全无氯漂白(TCF);

漂白洗浆滤液逆流使用;

中浓技术的应用。随着浆厂(包括二次纤维浆、机械浆)规模的扩大和采用中浓氧脱木素、中浓漂白等技术, 采用中浓(8~15%)设备, 如中浓浆泵、中浓混合器等;

碱回收蒸发站冷凝水的回用;

造纸车间水的循环使用, 包括设备和真空泵等冷却水循环使用, 网部脱出的浓白水供备浆、冲浆、浆料稀释等回用。

这些节水回用技术措施在《实施指南》和节能减排的相关文献^[3]中已有详细论述, 在此不再详细说明。

二、清浊分流生产回用(白水回用)

将生产过程中产生的轻度污染废水同其他废水分流, 对轻度污染废水进行处理, 达到生产回用, 这是造纸工业废水处理再利用应优先考虑的技术路线。

制浆造纸生产一般由制浆、洗浆、漂白、抄纸等工序组成。

造纸废水属于高有机物浓度、高悬浮物含量、难生物降解的有机污染废水。造纸废水的水质因制浆种类、造纸品种而异。若按不同的生产工序排出废水水质来看, 一般地, 制浆废水的污染最为严重, COD_{Cr} 浓度可达4000~6000mg/l; 洗浆和漂白废水, 即中段废水的污染程度次之, COD_{Cr} 浓度为2000~3000mg/l, SS 1500~2500mg/l; 抄纸废水即白水, 为污染较轻的废水, 主要含有细小悬浮性纤维、造纸填料和某些添加剂等, COD_{Cr} 浓度为150~600mg/l, SS为500~1500mg/l。白水中的SS主要由纸浆纤维组成, 可以作为资源加以回收利用。所以, 根据造纸生产不同生产工序排出废水的污染特点, 可以将污染较轻的白水同污染严重的制浆废水和污染比较严重的中段废水分流。一般地, 白水经单独处理后出水 COD_{Cr} 浓度为80~120mg/l, SS为100mg/l以下, 可以重新回用到抄纸生产用于冲网、冲毯等, 经白水处理分离的纤维回收利用。而制浆废水和中段废水进入废水处理系统, 经处理后达标排放。清浊分流生产回用如图1所示。

在我国, 造纸白水处理回用已有二十余年历史, 技术成

熟、使用可靠。白水处理的技术措施主要是机械物理分离和物理化学处理。如在纸机车间设置压力筛、振动筛、盘片过滤等设备, 兼具纤维回收和白水处理。在工程上, 通常采用溶气气浮和加药溶气气浮等。气浮装置一般采用传统的深槽溶气气浮或者高效浅层气浮。在采用清浊分流生产回用的技术路线时应进一步拓宽回用水的用途。例如, 白水经处理后不仅用于纸机的冲网、冲毯等, 同时还可以根据不同的情况, 用于碎浆、调浆、制浆喷淋平衡水等, 以实现最大限度的利用水资源。

三、废水处理分质回用

将经过废水处理达标排放的部分废水, 回用到对水质要求不高的生产工序或其他用水, 这是实现造纸废水处理再利用, 降低造纸生产水耗的有效技术路线。

现有的造纸企业一般地采用二级生化处理, 达到一级排放标准的污染物排放浓度为: $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 100\text{mg/l}$, $\text{BOD}_5 \leq 30\text{mg/l}$, $\text{SS} \leq 70\text{mg/l}$, $\text{PH} 6 \sim 9$ 。而2008年8月1日后, 将执行GB3544-2008《造纸工业水污染物排放标准》, 对造纸工业废水的污染

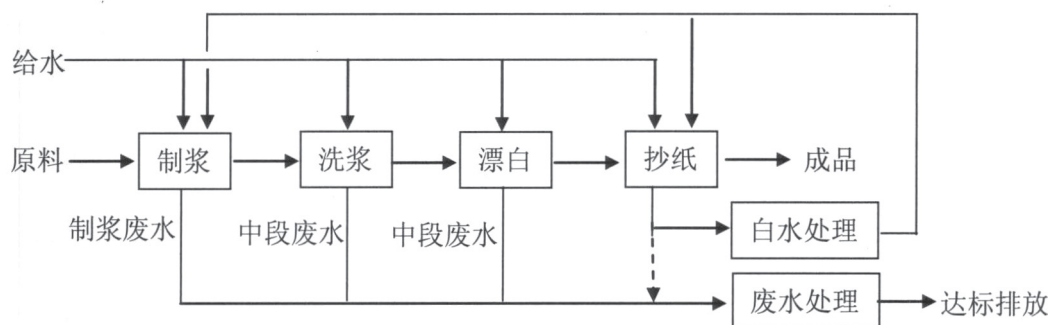


图1 清浊分流生产回用

物排放要求进一步提高,一级标准的排放浓度为: $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 80\text{mg/l}$, $\text{BOD}_5 \leq 20\text{mg/l}$, $\text{SS} \leq 50\text{mg/l}$, 这为造纸工业废水处理分质回用创造了条件。对于已经达到了造纸工业水污染物排放标准的造纸废水可以按照造纸生产不尽相同的用水要求分质回用。例如:

(1) 用作碎浆、调浆生产用水。碎浆、调浆用水对水质要求不高,尤其是废纸制浆造纸的碎浆、调浆用水,一般地, $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 400 \sim 800\text{mg/l}$, $\text{SS} \leq 100 \sim 150\text{mg/l}$ 即可满足要求,所以经一级混凝沉淀处理后的出水应可回用。

(2) 洗浆、冲网用水。洗浆、冲网用水对水质要求较高,一般地,要求 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 100\text{mg/l}$, $\text{BOD}_5 \leq 30\text{mg/l}$, $\text{SS} \leq 30\text{mg/l}$ 。造纸废水二级生化处理出水再经过过滤和消毒等处理以进一步去除SS和改善卫生学指标后可满足回用要求。

(3) 废水处理内部的药品制备、脱水机冲网、场地冲洗以及消防用水等,可以采用经过过滤后的造纸废水二级生化处理出水。

(4) 用作工业杂用水。例如,冲洗地面、冲厕所、水力除渣、绿化、建筑施工、景观用水等,一般地,这类用水的水质要求不高,造纸废水经过二级强化处理后可满足此类再生回用水的水质要求。

从技术上考虑,只要对造纸生产用水

根据不同的用途加以细分,设置相应的回用水管道系统,造纸工业废水处理分质回用技术路线是可行的。废水再生回用率因制浆种类和造纸品种而异,据测算,一般地,实行造纸废水处理分质回用后,废水再生回用率可达到30%左右。以宁波中华纸业为例,目前每日排放废水量为30000余吨,经处理后,其中10000吨实现回用,主要用于灰底板纸生产以及冲洗、绿化、消防等用水,其余20000余吨达到国家排放标准后排入受纳水体^[4],如图2所示。

造纸工业废水处理分质回用既可节约水资源,实现水资源的有效利用,又可减少清水用量,降低生产成本。因此,实现造纸工业废水处理再利用时,有条件的情况下应充分考虑废水处理分质回用。

四、废水深度处理生产回用

为了适应国家对造纸工业废水排放标准的提高,进一步降低吨纸产品的水耗,节能降耗节水是造纸工业生产又好又快发展必须要解决的课题。近几年来,国内,将造纸工业废水深度处理,使处理出水水质完全达到生产用

水水质标准,从而实现生产回用的试验研究和试验性工程应用已有初步开拓,取得一定成效。可以预计,随着经济发展和提高产品质量与确保生产设备正常可靠使用的需求,造纸工业废水深度处理生产回用将会被愈来愈多的企业认同,成为具有前景的造纸工业废水处理再利用技术路线。

造纸工业废水深度处理生产回用的技术措施因回用水水质要求和技术经济条件而异。目前,国内有些企业在废水二级生化处理之后,进而进行化学混凝、过滤、活性炭吸附、加氯消毒等深度处理,使处理后出水浊度、色度、 COD_{Cr} 等指标达到生产回用水水质要求予以回用。例如,嘉兴民丰特纸公司于2002年开始,先后分两期在原有废水生化处理基础上再进行深度处理,使处理水水质符合回用水水质要求,进行生产回用^[5]。所采用的技术路线如图3所示。多年来,该回用水工程运行稳定,出水水质达到了生产回用水水质要求,表1为实际运行水质。

废水二级生化处理之后,再经化学混凝、过滤等物化法深度处理实现造纸废水生产回用,

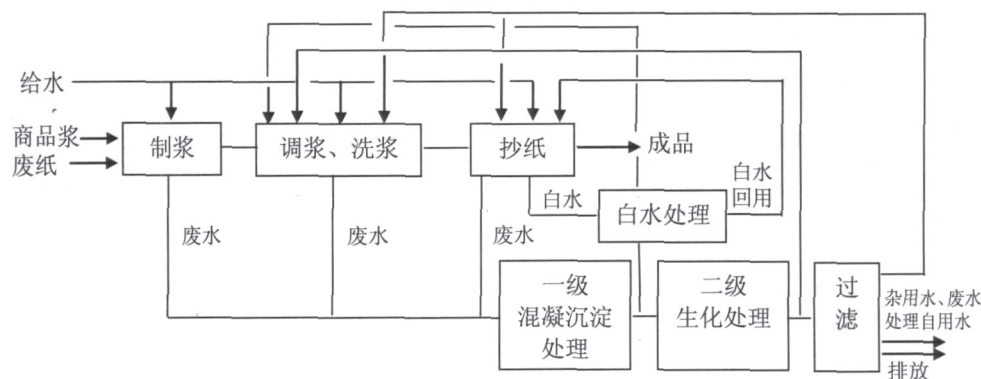


图2 废水处理分质回用

是节水的一项有力技术措施。但是，采取这些技术措施，不能完全去除二级生化处理出水中残留的有机微生物，同时不能去除造纸废水中含有的大量无机盐类。为此，回用水中的总溶解性固体、电导率和色度等均偏高，不能符合造纸生产用水长期使用要求，如不采用预防对策，对造纸产品的质量和纸机设备、管道等会产生负面影响^[6]。具体的影响因素和产生的负面影响如表2所示。

造纸生产用水水质要求因造纸企业长期以来的用水习惯与经验，以及当地的供水条件等而异。一般地，造纸生产用水水质要求为：pH6.5~8.0，色度10~15PCU，浊度1~2NTU，SS<10mg/l，COD_{Cr}20~40mg/l，电导率200~400 μ s/cm。如上所述，一般的物理化学处理出水不能完全满足造纸生产用水水质要求，为了进一步改善再生回用水水质，确保造纸产品的质量和纸机设备、管道系统的使用寿命，国内愈来愈关注利用膜处理技术对造纸废水深度处理，使出水水质完全达到生产用水水质要求。近年来，造纸工业废水膜处理技术试验研究已有较快进展，试验性工程亦初显端倪。

2007年我公司在宁波中华纸业进行了废水处理再生回用膜处理技术试验研究。宁波中华纸业是以进口木浆和废纸为原料，生产白卡纸、白底白板纸、双铜卡纸、灰底白板纸等高档工业用纸的特大型造纸企业。生产废水中主要含细小悬浮性纤维，造纸填料，废纸杂质和造纸生产过程中添加的各类有机及无机化合物，

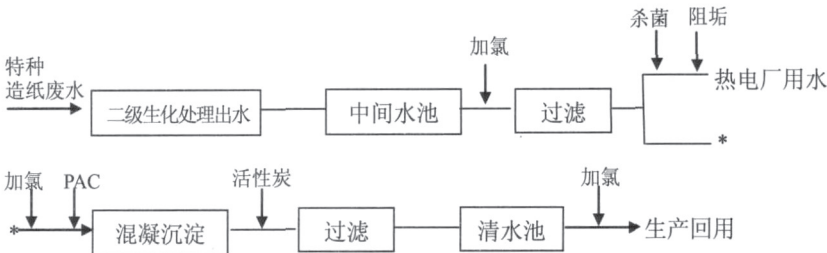


图3 废水深度处理生产回用（之一）

表1 特纸废水深度处理生产回用运行水质表

项目	二级生化处理 二沉池出水水质	清水池水质	回用水水质要求
pH	7.0~7.5	7.0~7.5	6.5~8.5
浊度（NTU） ^①	3.39	0.9	< 3
色度（PCU）	14.40	10.2	< 15
COD _{Cr} （mg/l）	31.4	23.5	< 50
SS（mg/l）	18.7	< 10	< 10
BOD ₅ （mg/l）	4.0	< 4	< 5
NH ₄ -N（mg/l）	1.06	21.0	< 1
余氯（mg/l）	—	—	不大于0.2，管网末端 不小于0.05

注：①原文浊度单位为mg/l有误，本文更正为NTU。

表2 造纸工业废水处理处理再利用的负面影响

影响因素	产生的负面影响
微生物	再生水长期封闭循环使用后，管道和纸机系统内微生物增多，易产生微生物腐蚀。如，烂浆增多，纸页断头和页面斑点增多。
色度	再生水替代新鲜水使用后，纸张白度会有所下降。但对瓦楞纸、箱板纸的影响不大。
pH	由于受再生水pH值变化的影响，纸机添加化工助剂用量可能上升。
无机盐类	再生水中含有残留的造纸添加剂，无机盐类，TDS和电导率增高，长期循环使用后，纸机设备和管道会结垢与腐蚀。

表3 宁波中华纸业废水深度处理生产回用试验效果

项目	单位	原水水质	处理水水质	生产用水 水质指标	浓水水质
色度	PCU	—	< 10	< 10	—
浊度	NTU	—	< 0.1	< 1	—
SS	mg/l	< 200	5~10	< 10	< 70
电导率	μ s/cm	< 2800	50~120	< 200	—
COD _{Cr}	mg/l	< 1100	< 10	< 20	< 150
pH	—	6~10	6.5~7.5	6.5~7.5	6~9
细菌数	个/ml	—	< 100	< 100	—

具有 COD_{Cr} 和SS浓度高、可生化性差等特点。废水深度处理生产回用的试验研究技术路线如图4所示。试验表明,采用MBR-RO膜技术进行造纸废水深度处理生产回用是可行的,处理出水的各项指标均能符合生产用水水质要求,如表3所示。

我们在宁波中华纸业试验研究取得成果的基础上,2008年又分别在苏州金华盛纸业和金红叶纸业进行了造纸废水处理再利用膜处理技术试验研究。其中,金华盛纸业是以商品木浆为原料、生产高档文化用纸的特大型造纸企业,以废水处理达标排放的排放水为原水,采用叠片过滤-UF-RO膜处理技术进行深度处理生产回用,如图5所示。试验表明,试验出水水质全部符合生产用水水质要求,如表4所示。

采用膜处理技术进行造纸废水深度处理生产回用,处理水水质固然完全能符合生产用水水质要求,但是,膜处理后产生的约30%的浓水出路和利用应加以特别的关注和因地制宜的解决,以防产生二次污染。另外,同常规的物化深度处理方法相较,膜处理技术经常性的处理费用,如电费、化学药品消耗、膜的更换费用较高,在一定程度上限制了膜处理技术在造纸废水深度处理生产回用上的快速推广应用。这是在今后一个时期内需要通过研发单位、设备供应、工程公司、使用部门等通力合作方能解决的课题。此外,造纸废水深度处理生产回用技术路线中所采用的技术措施,还有高级氧化等方法,如:臭氧氧化、Fenton氧化等方法在研发之中,在此不再详述。

结束语

综上所述,在拟造纸工业废水处理再利用技术路线时,应着眼于污染预防,最大限度地减少资源和能源的消耗,提高资源和能源的利用率,首先采用实行清洁生产在工艺生产过程中实现节水和回用。清浊分流生产回用(白水回用)的技术成熟、使用可靠,是优先考虑的技术路线。实践表明,废水处理分质回用是节约水资源、降低生产成本的有效技术路线。鉴于造纸废水深度处理生产回用能改善回用水水质,能满足确保产品质量和生产设备可靠使用的需求,是具有前景的技术路线。应按技术经济条件因地制宜地确定和采用造纸工业废水处理再利用技术路线。

参考文献

- [1] 钱易. 发展循环经济是全面实现小康社会的必由之路. 西部经济发展与环境保护论文汇编, 2004.2: 2-3.
- [2] 余惠芳, 黄运基, 秦景光. 造纸产品取水定额实施指南. 浙江造纸, 2004, 28(3): 12-15.
- [3] 张玮. 造纸行业减排COD的实用综合治理技术. 水工业市场, 2007(9): 40-42.
- [4] 陈蔚. 造纸厂节水降耗技术探讨. 浙江造纸, 2004, 28(3): 28-30.
- [5] 张建平, 刘敏辉, 吴利华. 节水、节水、再节水. 浙江造纸, 2004, 28(3): 33.
- [6] 贺延龄. 废纸造纸工业节水和零排放技术. 中国环保产业, 2006(7): 30-31.



图4 废水深度处理生产回用（之二）

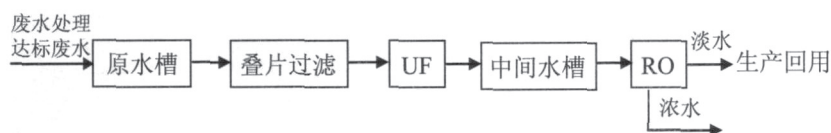


图5 废水深度处理生产回用（之三）

表4 金华盛纸业废水深度处理生产回用试验效果

项目	单位	原水水质	处理水水质	生产用水水质指标
色度	PCU	< 40	< 1.0	< 10
浊度	NTU	< 7.0	< 0.5	< 2
TDS	mg/l	< 1600	< 40	—
电导率	$\mu\text{s/cm}$	< 2100	< 60	< 600
COD_{Cr}	mg/l	< 60	< 20	< 20
pH	—	7.5~7.8	7.2~7.9	7.0~8.0