

造纸废水处理, 污水处理, 厌氧技术, 生化处理, 处理技术

1998\93517\1000\1004

造纸废水处理技术

①
98(4)
1-4

1-48
印慧僧

x79303

[内容提要]根据造纸工艺, 阐明造纸厂由三个不同的工段排出黑液、中段、白水三部份废水。对这三种不同的废水水质作了分析, 其中黑液属于高浓度有机废水, 危害最大。建议三种废水应分流处理, 并对草浆中段废水的处理提出了厌氧技术与生化处理相结合的工艺流程。

一、造纸工艺过程

造纸工业的原料有: 棉花、木材、竹片、稻草、龙须草、麦秆、芦苇、甘蔗渣、麻、破布等各种植物纤维。将原料注入蒸煮球, 蒸煮时投加碱性化学药品作蒸煮液, 在蒸煮压力 4~6kg/cm²、蒸煮时间 4~5 小时的状态下, 将纤维原料中的木质素等溶解成为黑液, 从而分离出纤维, 制成纸浆, 经洗筛、漂白、稀释打浆后, 将纸浆送入造纸机烘干、造出纸张。

大中型纸厂常用氢氧化钠 (NaOH) 与硫化钠 (Na₂S) 的混合液作蒸煮液, 称为硫酸盐法造纸。小型纸厂多用 NaOH 溶液作蒸煮液, 称为碱法造纸。也有使用亚硫酸铵作蒸煮液, 称为亚铵法造纸。据了解用亚铵法造的纸纸张性脆, 不能生产高档纸, 一般生产包装纸和瓦楞箱板纸。经蒸煮后得到的粗浆含有部份黑液, 因此需要洗筛、漂白和打浆, 然后进入造纸机烘干造纸。其工艺过程见下图:



目前, 我国制浆造纸厂有近万个、纸浆年产量已高达 1600 万吨 (一吨纸浆可造纸 1~2 吨), 跃居世界第三位。但是我国的造纸工业年产量 10000 吨以上的大中型纸厂仅 160 个、产量占 40%, 而年产量 3000 吨以下的小型纸厂约占纸厂总数的 90%, 其纸

产量约占总产量的 30%。这些乡镇企业大都以草类和竹类纤维为原料。因此, 我国的造纸工业特点是: 规模小而分散。由于小厂设备陈旧、厂房简陋、产量低、成本高, 所以大多数造纸厂 (包括部份大中型企业) 无力修建废水处理设施, 使高浓度废水任意排放, 以维持纸厂微薄利润。

二、造纸废水的分类和水质

根据造纸工艺, 造纸厂有黑液、中段、白水三部份废水, 来自三个不同的工段。

1. 黑液: 碱法制浆蒸煮时, 从蒸煮球下洗料池排出的即为黑液。草类纤维在高温、强碱的作用下, 约有 50~60% 的木质素和半纤维素物质溶解于蒸煮液中, 成为含有有机污染物质的黑液。黑液呈褐色、碱性强、具有水量小而污染浓度高、色度高的特点。pH 值: 11~12, SS: 2500~10000mg/L, COD_{Cr}: 可达 15000~20000mg/L, BOD/COD≈0.23~0.3, 在常规条件下有机物难以生物降解。

由于碱性蒸煮过程中产生的皂化物质进入制浆污水, 在受到扰动时, 产生大量不易消散的泡沫。排入水体后, 在水体表面漂浮大量泡沫, 造成污染, 并降低水体的溶解氧含量。

因此, 黑液是造纸工业废水中危害最大的部份。大型造纸厂可以采用碱回收的方法来回收黑液。但是小型造纸厂由于需要一整套碱回收设备和用热量不能平衡、以及成本

等原因,无力进行碱回收。据报道:国外把碱回收车间作为制浆厂必不可少的工艺过程,所以黑液碱回收率达90~95%,而国内草浆黑液碱回收率仅25~40%。

黑液的成份和浓度与造纸原料有关。国外有90%以上的纸厂用木材制浆,所以废液浓度不高。如我省原旺苍502造纸厂用棉短绒为原料,生产特种专用纸(如人民币用纸)。在蒸煮过程中,用碱液脱除棉短绒中的脂和腊,黑液碱性低,该厂无碱回收装置,排出厂外的废水系黑液、中段和白水的混合废水,其BOD₅: 200~300mg/L, COD_{cr}: 300~600mg/L, BOD₅/COD_{cr}: 0.51~0.63, SS: 56mg/L, pH: 9~10,这说明废水浓度不高,所以该厂废水处理和污泥处置的流程较为简单。但是大部份乡镇小型造纸厂的原料多为草浆甚至有破布等,黑液浓度极高,危害最为严重。

2. 中段:经蒸煮后产生的粗浆含有部份黑液,因此,需要洗筛、漂白、打浆,在此过程中产生的废水以及全厂排出的生产废水即为中段废水,也称打浆废水。其成份与黑液相同,只是浓度较低,废水呈深黄色, pH: 8~9。例如:上海立新造纸厂是生产箱板纸的专业厂,用稻麦草和废麻为原料,蒸煮锅排出的黑液全部用于制造胡敏酸铵供农业作肥料,仅对碱法草浆中段废水进行处理。其中段废水的SS: 700~850mg/L, COD_{cr}: 1000~1250mg/L, BOD: 270~390mg/L。

3. 白水:是造纸机下面湿部排出的废水,称抄纸废水。因呈灰白色,也称白水。特点是废水量大,每生产1吨纸约排出300~400吨白水,约占造纸废水总量的80%。白水中主要含有大量细小纤维,有机物不多,白水的BOD₅: 仅20~50mg/L, SS: 400~1200mg/L, pH: 7.6~8.0。因纤维细小,沉降速度很慢,一般沉淀池处理难以奏效。苏州几家造纸厂采用气浮法处理白水,效果良好。白水处理后,纤维可回收,仍可用于造纸。处理后的白水循环使用于稀释纸浆,可使1吨

纸浆节省50吨水以上。1981年成都造纸一厂的白水,也是采用气浮池单独处理。

上述来自三个不同工段的废水,颇理想的方法是分流处理:就是黑液与白水均作厂内处理,黑液碱回收,白水经回收纤维后封闭循环使用,仅对中段废水作厂外处理后达标排放。国外发达国家已经这样实施了,但我国小型造纸厂是将黑液、中段、白水混合后未经任何处理,一并排入水体,导致一个小纸厂污染了一条河。造纸、皮革、印染废水是我国三大难治理的工业废水,其中造纸废水实际上是指没有碱回收的小型造纸厂排出的废水。这种严重污染水环境的现状不允许再存在下去了,所以,1996年5月15日全国人大颁布了《中华人民共和国水污染防治法》,其中第23、24、51条规定:“国家禁止新建无水污染防治措施的小型化学制纸浆……等企业、对造成水体严重污染的排污单位,限期治理,甚至由所在地人民政府责令关闭。”

三、排放标准

造纸废水处理后的排放标准,根据GB8978-88《污水综合排放标准》、见表一、表二。

最高允许排放浓度 表1

标准分级 规模	一 级		二 级		三 级
	新扩改	现有	新扩改	现有	
pH值	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9
色度 (倍)	50	80	80	100	
SS (mg/L)	70	100	200	250	400
BOD ₅ (mg/L)	30	60	60	80	300
COD _{cr} (mg/L)	100	150	150	200	500

注:1. 一级标准相当于排入(地面水环境质量标准)Ⅲ类水域,

2. 二级标准相当于排入(地面水环境质量标准)Ⅳ、Ⅴ类水域,

3. 三级标准指排入城镇下水道并进入二级污水处理厂进行生物处理的污水。

对于造纸行业,由于其废水处理难度较大,考虑到废水处理的成本,为使行业能够承受,其排放标准略可放宽,可执行表二的规定。

造纸工业水污染物排放标准

表 2

标准分级	一 级			二 级			三 级		
	BOD ₅ (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	SS (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	SS (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	SS (mg/L)
木 浆	30	100	70	100	350	200	500	800	400
非木浆	30	100	70	150	450	200	600	900	400
一般机制纸(纸板、浆板)	30	100	70	60	150	100	400	500	400

注：1. 表 2 适用于 1992 年 7 月 1 日起立项的建设项目及其建成后投产的企业。

2. 表 2 是 GB3544—92 表 3 中摘录的主要内容，并非全文。

四、造纸废水的处理工艺

对于纸浆中段废水的厂外处理，国外是从 60 年代起逐步重视和发展的，起初只是一级处理，然后普遍二级处理，至今已是深度处理了。按照上述，碱法草浆中段废水的浓度是介于黑液与白水之间的，其平均 SS：700~850mg/L，COD_{Cr}：1000~1250mg/L，BOD₅：270~390mg/L，可见中段废水的浓度仍然高于生活污水，特别是 BOD₅ 与 COD_{Cr} 的比值在 0.27~0.31，这说明其中部份有机物难以生物降解。虽然国内外都习惯用生物处理法降解 BOD₅，但是处理后的 COD_{Cr} 和色度仍较高，不能达到排放标准，为此尚需进行深度处理。国外发达国家采用活性炭吸附、电渗析、反渗透、超级过滤等膜分离技术，国内由于经济条件所限，尚不能采用活性炭吸附等技术，国内目前使用的处理方法有：

1. 电解法：使用铁作为电极，利用电解时产生的铁氢氧化物絮凝废水中的有机物，并利用电解时产生的微气泡将絮凝物气浮至水面。电解法的优点是占地小、去色效果好，缺点是耗电、耗铁量大、处理成本高，适用于小规模工程。

2. 化学絮凝法：在中段废水中投加高效复合净水剂，经过一定时间的絮凝后，就能在斜管沉淀池中沉降分离。所谓高效复合净水剂，不外乎几种常用的净水剂加以掺合配比而得。此法工艺流程简单、基建费省，依靠化学药剂脱色和降解有机物，也有一定的效果。缺点是药剂用量大，经常费用高。

已经发现有个别小纸厂，自从《水污染

防治法》公布后，为了应付环保部门的检查，免遭责令关闭的结局，用少量基建费，采用此种化学絮凝法。当环保部门来厂检查时，加大投药量，维持出水水质，一旦检查人员离去，就停止投药，让不达标的污水放任自流，这种阳奉阴违的作法，实不足取。

3. 厌氧技术与生物处理法相结合：厌氧技术实际上是将污泥厌氧消化的技术引用到污水处理中，其原理是：在无氧条件下，通过自身的厌氧微生物作用将有机物分解为甲烷和二氧化碳，从而降解 COD。有关厌氧技术的实用价值，已毋庸置疑，已有众多专著问世，本文无需赘述。笔者推崇厌氧技术用于高浓度有机废水的予处理，可以得到令人满意的效果。荷兰引进的上流式厌氧流化床反应器 (UASB)，其中有一项气固液三相分离装置是其专利，但是国内使用厌氧技术并不在意收集沼气，因为沼气贮存和使用颇费周折，而是看重厌氧池的 COD 负荷高，可达 4~6kg/m³·d，甚至更高。厌氧池的另一特点是产泥量少，使污泥处置简单化，因而显示了它的优越性。

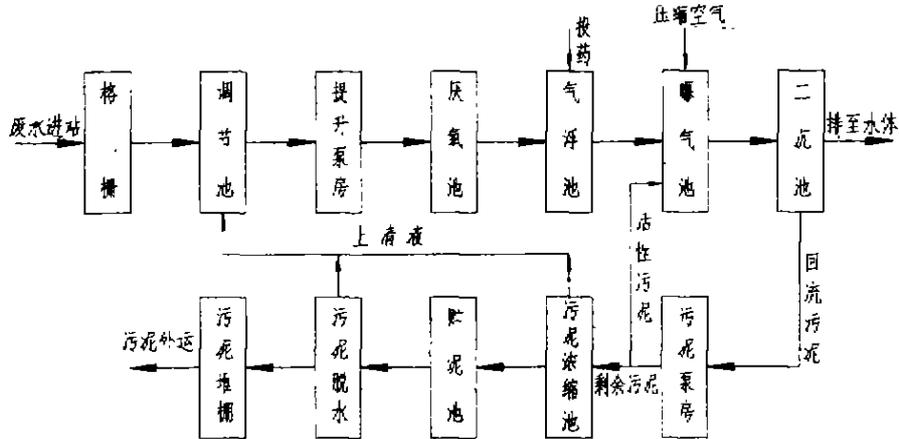
制浆中段废水经过厌氧技术予处理后，废水中的 COD_{Cr} 可降低 40—50%，然后根据废水的特征，采用化学絮凝除去废水中木质素类难以生物降解的 COD，再以粉末活性炭投料曝气生物处理除去废水 BOD 的综合工艺流程，使废水达标排放。前者的化学絮凝可以使用气浮池，后者的生物处理可以使用传统曝气池。当然，国内的同行们在处理造纸废水时，也多采用生物转盘、表曝、射流曝气、生物接触氧化、以及氧化塘等技

术。我院科研所早在 80 年代，就对草浆中段废水作了大量的研究和实验工作，并取得宝贵的成果。例如院科研所发现：中段废水中难以生物降解的木质素具有酸不溶性，有在 pH 值低时 (pH<4) 可自凝析出的特点，因而提出酸分离予处理与活性污泥法相结合的工艺流程。

应该指出：中段废水进入厂外处理站

后，应有容量足够的调节池。因为造纸工艺决定，中段废水的排放是间歇性的，而且水质也有变化，为了使废水处理构筑物和设备能稳定运行，保持良好的处理效果，其调节池的容量一般不小于 8 小时的停留时间。

因此，本文针对制浆中段废水的特征，提出的工艺流程：



废水处理、污泥处置流程方框图

根据国内资料分析：凡是用于生活污水的生物处理法，对制浆中段废水都有效果，只是采用的设计参数有差别。但是每个造纸厂的制浆中段废水成份有所不同，因此很难认定哪一种工艺流程最有效。笔者曾承担过两项造纸废水处理工程的设计任务，均采用了上述的工艺流程，可惜工程尚未投产，有待今后验证其可靠性。

五、造纸废水处理的发展趋势

造纸废水的处理可指厂内处理和厂外处理两部分。厂内处理首先是改进造纸工艺、降低工艺过程中产生的污染物，装备碱回收，回收废液中的碱和热量。白水封闭循环使用，可以化害为利，同时可减少工业用水量。事实上，黑液中含有大量半纤维素、木质素和聚糖类，都是有用物质，可作为资源，考虑回收。如木质素可以作为化工原料，聚戊糖可以作为牲畜的饲料原料，变废为宝。中国科学院的学者对此作出了卓越的

研究成果，并于 1995 年 12 月通过了科技成果鉴定。因此，厂内处理应放在首位，是积极的处理，从长远看，是一种收入。但是，目前厂内处理的技术条件无法在众多造纸厂实施，特别是小型纸厂的经济实力，无法作到完全回收、利用和循环使用，因而仍然需要厂外处理来减轻废水的污染程度。正如上述，厂外处理是将高浓度的造纸废水通过生物或生化处理的方法，将废水达到排放标准。无疑，厂外处理需要常年支出，需要增加造纸成本，是造纸厂的负担。因此，造纸废水的发展趋势是积极发展厂内处理，逐步缩小厂外处理的规模和程度，这是造纸工业共同追求的目标。

注：原在 502 造纸厂，已迁至嘉江称（成都印钞公司或 540 厂）

△作者通讯处：610081 中国市政工程西南设计研究院