

• 工业给排水 •

水解酸化—好氧—Fenton 氧化工艺处理制浆造纸废水工程实例

时孝磊¹ 李锋民² 胡洪营^{1,3}

(1 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084;

2 中国海洋大学环境科学与工程学院,青岛 266100; 3 清华大学深圳研究生院,深圳 518055)

摘要 以某大型制浆造纸厂废水处理工程为例,介绍了水解酸化—好氧生物处理联合 Fenton 氧化深度处理工艺在造纸和制浆中段废水处理中的应用。厂内造纸废水量为 0.77 万~2.91 万 m³/d, COD 为 2 150~4 430 mg/L, SS 为 1 316~2 414 mg/L, 经生化处理后,出水 COD 和 SS 平均分别为 309 mg/L 和 53 mg/L; 制浆废水量为 0.84 万~3.68 万 m³/d, COD 为 1 720~4 360 mg/L, SS 为 1 184~1 994 mg/L, 生化处理出水 COD 和 SS 平均分别为 370 mg/L 和 56 mg/L。两种废水的生化处理出水经 Fenton 氧化和絮凝沉淀处理后,出水 COD 为 67~98 mg/L, SS 为 21~29 mg/L, 可达《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008) 排放要求。废水处理成本为 2.01 元/m³, 具有良好的经济效益和环境效益。

关键词 造纸废水 水解酸化 好氧 Fenton 氧化

Application of hydrolytic acidification - aerobic biological treatment - fenton process in pulping and papermaking wastewater treatment

Shi Xiaolei¹, Li Fengmin², Hu Hongying^{1,3}

(1. *Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China*; 2. *College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*; 3. *Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China*)

Abstract: The application of hydrolytic acidification - aerobic biological treatment - fenton process to treat the regenerated papermaking and wood pulping middle - stage wastewater of a large - scale papermaking enterprise was introduced. The results showed that when the influent flux, COD and SS of the regenerated papermaking wastewater were $0.77 \times 10^4 \sim 2.91 \times 10^4$ m³/d, 2 150~4 430 mg/L and 1 316~2 414 mg/L respectively, the average effluent COD and SS were 309 mg/L and 53 mg/L respectively through the bio - chemical treatment. When the influent flux, COD and SS were $0.84 \times 10^4 \sim 3.68 \times 10^4$ m³/d, 1 720~4 360 mg/L and 1 184~1 994 mg/L respectively, the average COD and SS in the effluent from bio - treatment were 370 mg/L and 56 mg/L respectively. When the mixed wastewater of these two bio - chemical effluents was treated by fenton oxidation and flocculation sedimentation process, the effluent COD and SS decreased to 67~98 mg/L and 21~29 mg/L respectively, which met the *Discharge standard of water pollutants for pulp and paper industry* (GB 3544—2008). The treatment cost was about CNY 2.01/m³, which has good economic and environment benefits.

Keywords: Pulping wastewater; Hydrolytic acidification; Aerobic; Fenton oxidation

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07203004)。

制浆造纸工业是国民经济的重要基础产业之一,同时也是我国环境污染的主要来源之一。据统计,2009年造纸工业废水排放量为39.26亿 m^3 ,占全国工业废水排放总量的18.78%,COD排放量为109.7万t,占全国工业COD排放总量的28.93%^[1]。

根据不同生产工序的排放废水水质,制浆造纸工业废水主要分为备料工段废水、蒸煮废液、中段废水和纸机白水等^[2],其中蒸煮废液是最主要的污染物来源。目前制浆造纸废水常用的处理工艺有厌氧、A/O、氧化沟等生化法,以及生化和物化联合处理方法等^[3~10]。随着新标准GB 3544—2008的实施,对制浆造纸废水治理技术提出了更高的要求。

1 工程概况

某制浆造纸厂生产原料主要为废纸箱和杨木片,产品为箱板纸、瓦楞纸、文化纸及木浆。企业现有处理能力为6万 m^3/d 的废水处理厂1座,其中一期工程主要处理废纸再生浆及抄纸车间的外排废水;二期工程主要处理制浆过程中产生的中段废水,均采用水解酸化—好氧生物处理工艺。

随着废水排放标准的提高,企业对部分生化出水进行回用,剩余部分进行深度处理。造纸制浆废水经两级生化处理后,出水可生化性仍较差且色度较高。Fenton反应产生的羟基自由基氧化能力很强,具有反应迅速、易于控制、处理效率高、无二次污染等优点,特别适用于高色度、难生物降解废水的处理。深度处理采用Fenton氧化—两级絮凝沉淀工艺,出水可达标排放。工艺流程如图1所示,设计进出水水质如表1所示。

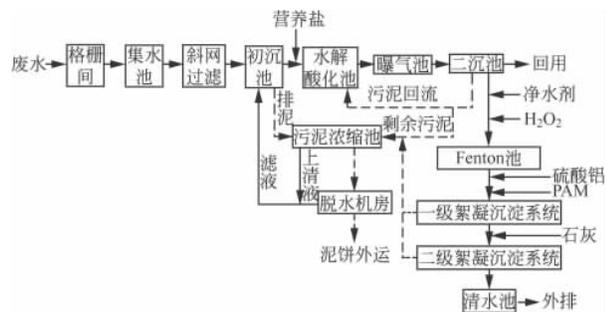


图1 废水处理工艺流程

表1 设计进出水水质

项目	pH	COD /mg/L	BOD ₅ /mg/L	SS /mg/L	色度 /倍
进水	6~9	2 500	600	1 500	
生化处理出水	6~9	≤300	≤50	≤70	≤500
深度处理出水	6~9	≤100	≤20	≤50	≤30

2 主要构筑物及设计参数

(1) 格栅。一期工程采用2台回转式机械格栅,不锈钢材质,主要用以去除造纸加工过程中残留的碎塑料片等,格栅宽1 200 mm,栅条间隙8 mm;二期工程亦采用2台回转式机械格栅,不锈钢材质,主要用以去除碎木片等悬浮物,格栅宽1 150 mm,栅条间隙10 mm。

(2) 集水池。钢筋混凝土结构,一期工程集水池尺寸为20 m×15 m×5 m,有效容积1 200 m^3 ;二期工程集水池尺寸为27 m×11 m×5 m,有效容积1 400 m^3 。为防止悬浮物沉淀,池底设有碳钢穿孔管鼓风曝气。

(3) 斜网。斜网主要用以过滤截留部分纸浆纤维,降低废水中悬浮物含量。一期工程斜网尺寸为100 m×2.5 m,尼龙材质,80目;二期工程斜网尺寸为90 m×2.5 m,尼龙材质,100目。

(4) 初沉池。钢筋混凝土结构,一期工程初沉池尺寸为 $\varnothing 42 m \times H 8 m$;二期工程初沉池尺寸为 $\varnothing 35 m \times H 8 m$ 。初沉池通过吸附、捕捉、重力沉降等功能将细小的SS去除。

(5) 水解酸化池。土池结构,主要是将废水中的半纤维素、木质素及其衍生物等难降解的大分子有机物转化为易降解的小分子有机物,提高废水可生化性。一期工程水解酸化池2座,尺寸均为51 m×20 m×5.5 m,HRT 6 h;二期工程水解酸化池尺寸为59 m×35 m×5.5 m,有效容积10 325 m^3 ,HRT 8 h。由于废水中氮、磷等营养元素不足,需投加适量尿素和磷酸二铵,以补充微生物生长所需的营养。

(6) 曝气池。土池结构,一期工程设曝气池2座,尺寸均为90 m×51 m×5.5 m,有效容积21 300 m^3 ,HRT 25 h,采用悬挂链式曝气器,单池安装曝气器966套;二期工程曝气池尺寸为125 m×65 m×5.5 m,有效容积36 875 m^3 ,HRT 22 h,共计安装1 163套悬挂链式曝气器。曝气池溶解氧控制在

0.5~1.5 mg/L。

(7) 二沉池。钢筋混凝土结构,一期工程设二沉池 2 座,尺寸均为 51 m×20 m×5.8 m,有效容积 4 950 m³,HRT 5 h。池内设 4 台污泥回流泵,回流量为 833.3 m³/h;二期工程二沉池尺寸为 65 m×20 m×5.5 m,有效容积 6 500 m³,HRT 5 h,设 2 台污泥回流泵,回流量为 900 m³/h。

(8) Fenton 池。1 座,地下式钢筋混凝土结构,尺寸为 25 m×18 m×4 m,有效容积 1 450 m³,HRT 25 min。在二沉池出水至 Fenton 池的管道中加入净水剂和 H₂O₂,净水剂为含 FeSO₄ 的废酸液,投加量为 0.2%。调节废水 pH 为 5,通过强氧化作用去除废水中难降解的有机物。

(9) 一级絮凝沉淀系统。絮凝沉淀系统包括絮凝池和沉淀池。絮凝池 4 座,钢结构,尺寸为 3.3 m×3.3 m×4 m,单池处理能力 625 m³/h;沉淀池 4 座,半地上式钢筋混凝土圆形池,单池尺寸 ∅26 m×H4.6 m,表面负荷 0.9 m³/(m²·h)。

(10) 二级絮凝沉淀系统。絮凝池和沉淀池各 4 座,均为地上式钢筋混凝土矩形池,单池尺寸 16.95 m×8 m×5.5 m,有效容积 746 m³。池内设列管式混合器,反应时间 2.5~3.5 s;混凝设备采用翼片隔板,反应时间 10 min;板间距 30 mm,板厚 1 mm,安装角度 60°。

(11) 污泥处理系统。污泥浓缩池为钢筋混凝土结构,尺寸为 ∅20 m×H5.5 m,设周边传动污泥浓缩机 1 台。污泥脱水采用带式压滤机,共 4 台,单台处理能力为 60 m³/h。污泥处理调质投加阳离子聚丙烯酰胺(PAM)52~76 mg/L,产泥量为 4 374~5 488 m³/d,含水率为 98%,脱水后含水率为 75%左右,泥饼外运。

3 处理效果

3.1 水量变化

一期造纸废水和二期制浆废水处理工艺日处理水量变化如图 2 所示。

由图 2 可知,一期造纸废水实际处理水量为 0.77 万~2.91 万 m³/d;二期制浆废水实际处理水量为 0.84 万~3.68 万 m³/d;深度处理实际废水处理量为 1.68 万~4.21 万 m³/d。随着市场变化不断调整产量和技术改造,废水量发生明显变

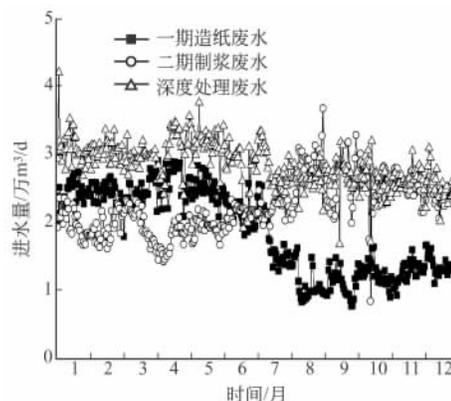


图 2 废水水量变化

化。2011 年 1~6 月造纸废水量平均为 2.42 万 m³/d,7~12 月下降至 1.3 万 m³/d,变化幅度较大;同期制浆废水平均产量由 1~6 月的 1.95 万 m³/d 上升至 7~12 月的 2.5 万 m³/d;而深度处理废水平均由 1~6 月的 3.02 万 m³/d 下降至 7~12 月的 2.64 万 m³/d。

3.2 COD 处理效果

2011 年一期造纸废水和二期制浆废水生化处理及深度处理出水 COD 如图 3~图 5 所示。

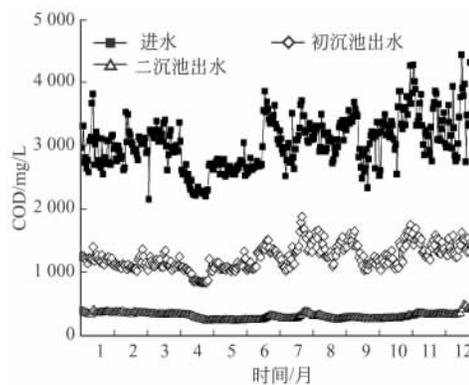


图 3 一期造纸废水 COD 处理效果

如图 3 所示,造纸废水经格栅去除较大颗粒物后,进水 COD 为 2 150~4 430 mg/L。经斜网收浆和初沉池处理后,COD 降为 830~1 900 mg/L,再经水解酸化和曝气池生化处理后,二沉池出水平均为 309 mg/L,去除率平均为 89.89%。

如图 4 所示,制浆中段废水经格栅去除较大木片后,进水 COD 为 1 720~4 360 mg/L,经斜网收浆和初沉池处理后,COD 降为 950~2 500 mg/L,经生化处理后,二沉池出水 COD 平均为 370 mg/L,平均去除率为 83.42%。

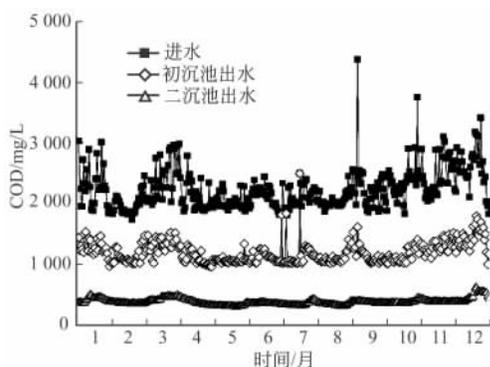


图4 二期制浆中段废水 COD 处理效果

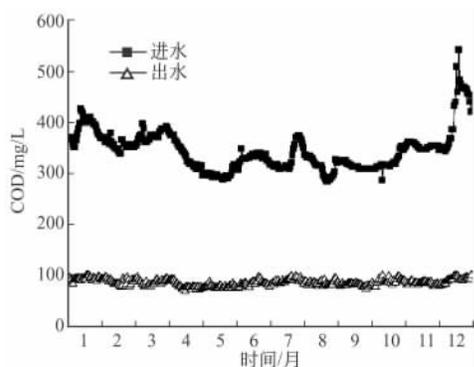


图5 深度处理效果

由图 5 可知,经生化处理后,进水 COD 为 280~540 mg/L,经 Fenton 氧化和两级絮凝沉淀处理后,出水 COD 为 67~98 mg/L, COD 去除率为 65.61%~82.99%,处理效果稳定。

3.3 SS 处理效果

2011 年一期造纸废水和二期制浆废水生化处理及深度处理出水 SS 分别如图 6~图 8 所示。

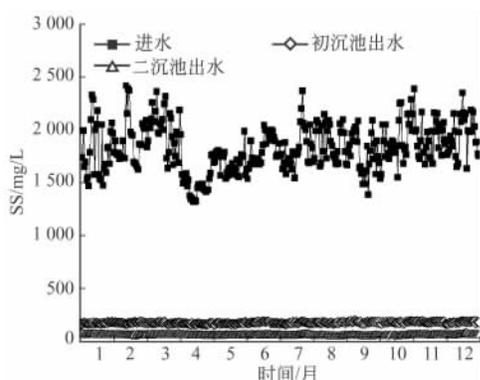


图6 一期造纸废水 SS 处理效果

造纸废水主要来源于碎浆、洗浆、抄纸等工段,

废水中含有大量可回收利用的纤维,SS 含量较高。如图 6 所示,进水 SS 为 1 316~2 414 mg/L,经斜网过滤及初沉池处理后,SS 下降为 155~197 mg/L,平均去除率达 90.38%。再经生化处理后出水 SS 平均为 53 mg/L,去除率为 97.05%。

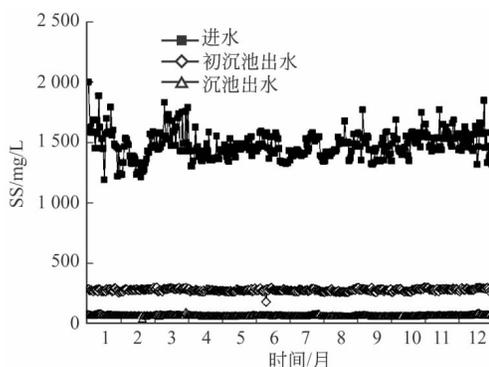


图7 二期制浆废水 SS 处理效果

制浆废水主要来自于木片洗涤以及蒸煮洗浆等工段,废水中含有大量纤维。由图 7 可知,进水 SS 为 1 184~1 994 mg/L,经斜网及初沉池处理后,SS 下降至 176~297 mg/L,平均去除率为 81.41%。再经生化处理后出水 SS 平均为 56 mg/L,SS 总的去除率为 96.22%。

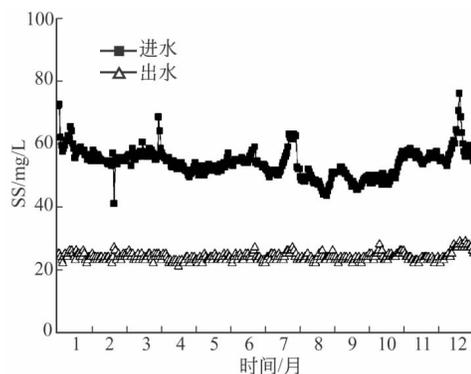


图8 深度处理效果

如图 8 所示,深度处理进水 SS 为 41~76 mg/L,经 Fenton 氧化和两级絮凝沉淀处理后降至 21~29 mg/L,去除率为 34.15%~65.52%,出水可满足要求达标排放。

4 技术经济分析

4.1 经济效益

污水处理工程包括造纸和制浆中段废水生化处理系统及深度处理系统 3 个部分,总投资

9 450 万元,其中土建投资约为 3 950 万元、设备投资约为 4 930 万元、工程安装费用约为 570 万元。

2011 年废水处理运行费用为 2.01 元/m³,其中药剂费为 0.62 元/m³、动力费为 0.49 元/m³、折旧费用为 0.47 元/m³、维修费为 0.15 元/m³、人工费为 0.09 元/m³、污泥处理处置费用为 0.17 元/m³,其他费用为 0.02 元/m³。运行费各部分所占比例如图 9 所示。其中药剂费、动力费以及折旧费三者占总运行费用的 78.61%,是处理成本的主要部分。

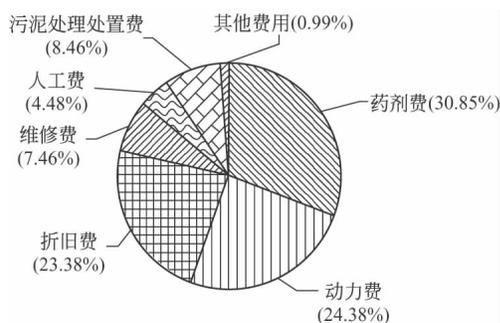


图 9 运行费用构成比例

4.2 环境效益

工程实施后,公司每年可回用废水约 480 万 m³,生产用水费用按 1 元/m³ 计,可节约成本约 480 万元/a。在节约水资源的同时,公司主要污染物 COD 年排放量由 38 275t 下降到 866t,减少了 97.74%,具有明显的环境效益。

在满足新排放标准的条件下,采用 BIOLAK 生物处理—气浮—二氧化氯组合工艺处理纸厂中段废水成本为 2.49 元/m³,其中药剂费 1.31 元/m³^[11];而采用气浮—水解酸化—IC—曝气—混合反应—砂滤工艺处理规模为 1.8 万 m³/d 的造纸制浆废水,运行费用为 1.89 元/m³,其中药剂费 0.96 元/m³^[9]。由于本工程生化处理和深度处理设计规模均为 6 万 m³/d,随着技术改造,生化处理实际水量平均为 4.09 万 m³/d,深度处理水量平均为 2.83 万 m³/d,远小于设计规模,致使处理费用中折旧费用较高,但本工艺药剂费用较低,若按满负荷运行计算,则采用该组合处理工艺处理制浆造纸废水运行费用相对较低。

5 结论

工程实践证明,采用水解酸化—好氧—Fenton 氧化组合工艺处理造纸及木材制浆中段废水简单有效。该工艺结构紧凑,处理效果稳定,采用悬挂链式曝气系统,维护方便,运行费用较低。处理出水能够满足《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008)的排放要求,对相关企业的废水处理具有一定参考价值。

参考文献

- 1 中国造纸协会. 中国造纸工业 2010 年年度报告. 中华纸业, 2011, 32(11): 8~18
- 2 杨学富. 制浆造纸工业废水处理. 北京: 化学工业出版社, 2001. 2~8
- 3 Turan Y, Ahmet Y, Mesut B. A comparison of the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating paper-mill wastewater. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (1): 156~163
- 4 蒋健翔, 次新波, 万先凯, 等. 厌氧内循环工艺在废纸造纸废水处理中的应用. *工业水处理*, 2010, 30(11): 89~92
- 5 张燕平, 胡开堂, 王然, 等. 箱板纸厂废水的厌氧—好氧处理. *工业水处理*, 2005, 25(5): 69~71
- 6 Jahren S J, Degaard H. Treatment of thermomechanical pulping (TMP) whitewater in thermophilic (55 °C) anaerobic - aerobic moving bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, 1999, 40(8): 81~90
- 7 张安龙, 潘洪艳, 樊砥钢. 低压射流曝气氧化沟系统处理苇浆造纸中段废水. *中国造纸*, 2010, 29(10): 34~37
- 8 袁敏忠. 水解—微曝氧化沟工艺在造纸中段废水处理中的应用. *工业水处理*, 2006, 26(1): 70~71, 75
- 9 刘爱军, 蒋成东, 邵根波, 等. 气浮—水解酸化—IC—曝气—混合反应—砂滤工艺处理造纸制浆废水. *给水排水*, 2010, 36(5): 62~64
- 10 郭方峥, 涂勇, 刘伟京, 等. IC - A/O - Fenton 氧化处理废纸造纸废水的中试研究. *环境科学与技术*, 2011, 34(7): 143~147
- 11 张翼, 朱毅松. 纸厂污废水处理系统改造探讨. *华东纸业*, 2009, 40(1): 58~62

§ 通讯处: 100083 北京市海淀区清华大学环境学院
 电话: (010)62797265
 E-mail: xiaoleishi@163.com
 收稿日期: 2012-02-14
 修回日期: 2012-05-02