

制浆造纸综合废水回用技术研究

李松礼¹, 谢益民^{1,2}, 蒋文强², 王 松², 冯晓静²

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 山东轻工业学院制浆造纸工程重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要 讨论经处理过的废水在蒸煮过程中的回用对制浆过程及纸浆的可漂性、物理强度的影响, 分别采用清水、二沉池废水、初沉池废水和模拟初沉池废水作为补充水, 进行杨木硫酸盐法蒸煮实验, 并测定废水的各项指标, 探讨废水制浆在纸厂应用的可行性。

关键词 废水回用; 二级处理; 硫酸盐浆; 蒸煮法

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)02-0052-04

Study on recycling technology of pulping and papermaking effluent

LI Song-li¹, XIE Yi-min^{1,2}, JIANG Wen-qiang², WANG Song², FENG Xiao-jing²

(1. State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Key Lab of Pulp and Paper Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Ji 'nan 250100, China)

Abstract The influence of wastewater recycling during cooking on pulping process and the bleachability and physical properties of paper pulp was discussed. Primary and secondary sedimentation effluents and simulated primary wastewater were used to replace fresh water in the kraft cooking of aspen wood. The influence of different effluents on the characteristics of yielded pulp and paper was studied. Indices of different effluents were also examined. The feasibility of effluent reuse in the paper factory was discussed.

Key words effluent recycling; secondary treatment; kraft pulp; cooking method

制浆造纸综合废水排放量大, 浓度高, 达标处理难度较大, 是造纸行业治污的重点和难点。目前国内制浆造纸厂综合废水处理工程一般采用一级沉降、二级生化处理方法, 实践证明这是治理综合废水较为成熟的技术^[1-2]。然而目前大部分造纸厂把二级处理后的废水直接排放, 大量的二级处理废水直接排入地表水体, 不仅造成水资源的大量浪费, 增大企业用水成本, 更给社会带来沉重的环境污染负担。

近年来, 制浆造纸工业用水的回用及零排放已成为科研工作者和企业关注的焦点。废水回用是最主要的减少用水、降低排污的技术之一, 废水经过适当处理后可回用^[3-4]。此前, 黎振球等研究过黑液的循环再生回用^[5-7], 采用絮凝分离黑液的方法将再生液回用于蒸煮过程, 而民丰特纸公司造纸废水再生回用工程^[8], 是将二沉池废水进行深度处理后排

入清水水库, 供生产使用, 两者对于节约用水、减少污染、节约成本都做了有意义的尝试。然而, 至今为止, 有关造纸厂经二沉池排出的综合废水直接用于蒸煮和漂白工段的研究尚未见报道, 也没有针对相关的机理研究发表过论文。在本研究中对二沉池出水、初沉池出水在蒸煮过程中的回用进行了杨木硫酸盐法制浆造纸性能的研究, 探讨回用废水对纸浆性质的影响, 并深入研究废水中的主要成分对制浆过程的影响机理。

1 实验部分

1.1 不同废水污染特征

废水取自山东某纸厂, 该厂用麦草进行硫酸盐法制浆, 漂白工艺采用 CEH 三段漂, 生产瓦楞纸板, 大部分综合废水为制浆漂白中段废水。综合废水二

级生化处理工艺流程如图 1 所示。

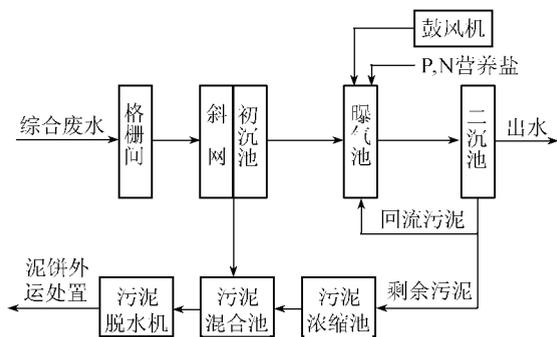


图 1 制浆造纸综合废水二级生化处理工艺流程

实验用水取自综合废水、初沉池出水、二沉池出水。研究分析检测了废水的水质,分别用重铬酸钾法测定 COD,稀释接种法测定 BOD,稀释倍数法测定色度,重量法测定 SS,620D 型数显式 pH 计测定 pH 值,并用电感耦合等离子原子发射光谱仪测定二沉池废水金属离子含量。

1.2 不同补充水蒸煮的制浆造纸实验

1.2.1 原料

杨木取自山东济南,树龄 10 a,经手工削片其规格为长 25~30 mm,宽 20 mm,厚约 3~5 mm,风干备用。

1.2.2 补充水

分别以清水、二沉池出水、初沉池出水作为补充水在相同蒸煮条件下进行杨木硫酸盐法制浆。为了探讨废水回用对蒸煮过程的影响,笔者用愈创木酚溶液、阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠溶液模拟初沉池出水进行平行蒸煮实验。其中愈创木酚溶液 COD 与初沉池出水相同,表面活性剂摩尔用量与愈创木酚溶液相同。

1.3 实验方法

1.3.1 蒸煮

取风干木片 1000 g 在 15 L 电热回转蒸煮锅(转速 1 r/min)内进行蒸煮试验,蒸煮条件:用碱量为 17%(以 Na_2O 计),硫化度为 25%,升温 90 min 至 165℃,并在 165℃保温 90 min,液比为 1:4。

1.3.2 漂白

采用 HP 两段漂。H 段:浆浓 7%,次氯酸钠用量 7%,时间为 1 h,温度为 40℃,初始 pH 值为 10~11,中间值大于 9,漂白终点值大于 8,漂白损失以 3%计。P 段:浆浓 10%, H_2O_2 用量为 3%,时间 2 h,温度为 70℃,硅酸钠用量为 3%,硫酸镁用量为 0.05%,EDTA 用量为 0.3%,初始 pH 值为 10~11,中间值大于 9,漂白终点值大于 8。

1.3.3 打浆抄纸

称取绝干浆 30 g,浆浓为 10%,在 PFI 磨进行打

浆,打浆完成后其打浆度为 (45 ± 2) SR。打浆后的浆料在实验室凯赛快速抄片器上抄取定量为 60 g/ m^2 的纸张并干燥,干燥温度 90℃,时间 7 min。

1.3.4 纸张物理性能的检测

纸页物理强度按国家标准测定。白度用 YQ-Z-48B 型数显式白度测定仪,裂断长用 ZL-100 型摆锤式抗张强度测定仪,耐破指数用 YQ-Z-23A 型电动自控耐破度测定仪,撕裂指数用 YQ-Z-20 型撕裂度测定仪,耐折次数用 13505 型卧式耐折度测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 综合废水、初沉池出水、二沉池出水的污染特征为直观了解综合废水二级处理的效果,本研究将综合废水、初沉池出水、二沉池出水的污染特征进行了对比,废水的常规污染特征主要指废水中的 SS、COD、BOD 及色度等污染指标。

由表 1 可以看出,综合废水经过一级沉降处理, $\rho(\text{SS})$ 降低幅度较大,而水质并未得到明显的改善, $\rho(\text{COD})$ 、 $\rho(\text{BOD})$ 及色度等指标仍然很高。二级生化处理效果较为显著,各项污染指标降低程度可观,水质较为稳定均匀,可再生化性不高。

表 1 综合废水、初沉池出水、二沉池出水的污染特征

| 项目 | pH 值 | 色度 CPPA | $\rho(\text{COD})$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{BOD}_5)$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{SS})$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------|------|------------|---|---|--|
| 二沉池出水 | 7.2 | 260 | 268 | 8 | 40 |
| 初沉池出水 | 8.0 | 400 | 1300 | 412 | 350 |
| 综合废水 | 8.2 | 420 | 1826 | 507 | 2000 |

由表 2 可知,废水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高,回用时不仅会产生结垢,而且还会与蒸煮药液中的 Na_2S 反应生成不溶物,影响 Na_2S 的作用。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 容易使添加的助剂产生絮凝沉淀,影响纸张质量和纸机的运行性能。这些离子的产生一方面可能与当地水质有关,另一方面由制浆原料带入。

表 2 原子发射光谱测金属离子质量浓度 mg/L

| 金属元素 | 离子浓度 | 金属元素 | 离子浓度 | 金属元素 | 离子浓度 |
|------|---------|------|---------|------|-------|
| Al | 2.805 | Mg | 35.995 | Cd | 0.015 |
| Ca | 205.900 | Na | 582.400 | Pb | 0.085 |
| Cu | 0.015 | Mn | 0.080 | Zn | 0.040 |
| Fe | 0.315 | Si | 4.070 | | |

2.2 不同补充水对蒸煮过程的影响

实验数据如表 3 所示。可以看出,二沉池出水蒸煮时较清水蒸煮的细浆得率、粗浆得率略有上升,且粗渣量减少,卡伯值略有下降,一定程度上改善了蒸煮效果。以初沉池出水代替清水时,蒸煮效果较二沉池出水明显提高,粗浆得率、细浆得率比清水蒸煮时提高了 3%,并且卡伯值从 16.56 降到 14.64。换言之,如果达到同等的蒸煮效果,废水蒸煮可以实

现节约原料和药品,这一点从残碱指标也可以证实,初沉池出水蒸煮黑液残碱浓度比清水蒸煮黑液提高50%。

表3 采用不同补充水的杨木硫酸盐蒸煮实验

| 补充水 | 粗浆得率/% | 细浆得率/% | 粗渣率/% | 卡伯值 | 残碱/(g·L ⁻¹) |
|-------|--------|--------|-------|-------|-------------------------|
| 清水 | 49.712 | 49.525 | 0.376 | 16.56 | 8.26 |
| 二沉池出水 | 50.157 | 49.996 | 0.321 | 16.16 | 9.76 |
| 初沉池出水 | 52.780 | 52.699 | 0.150 | 14.64 | 12.69 |
| 愈创木酚 | 52.851 | 52.793 | 0.110 | 13.89 | 12.07 |
| 表面活性剂 | 53.533 | 53.473 | 0.112 | 13.30 | 11.99 |

由于初沉池出水、二沉池出水无机盐含量几乎没有多大变化,这两种废水对制浆过程影响程度上的差异主要起源于经过处理的综合废水中的木素衍生物等酚类化合物的含量,尤其是氯化木素,在碱性条件下这些氯化木素可水解脱氯元素而成为酚钠型化合物,具有很强的表面活性。因此,可以推测这些酚钠型化合物很有可能起着表面活性剂的作用,能够增强药液对原料的润湿和渗透,使木素脱除均匀。在高温高压的蒸煮条件下,木素快速有效地脱除,在一定程度上减轻了碱性水解和剥皮反应,从而保护了碳水化合物,提高了得浆率。浆蒸解质量的提高说明废水中小分子木素碎解物质不会对木素的溶出产生阻碍作用。

综合废水中含有大量的、有毒的、并且难以降解的有机化合物,而其中含有的各种有机氯化物、酚类化合物是综合废水中典型的有机化合物。其中有机氯化物在高温碱性条件下会反应生成酚类化合物。笔者以愈创木酚溶液(COD与初沉池废水相同)模拟初沉池废水进行平行蒸煮实验。实验结果表明,同等COD愈创木酚溶液蒸煮效果与初沉池废水十分接近,体现在粗浆得率、细浆得率、粗渣率、卡伯值、残碱、未漂浆白度等一系列指标。由此可以认为,废水中主要因为有机氯化物和酚类化合物,使得废水回用蒸煮效果改善。

在废水回用实验中,通过十二烷基磺酸钠这种阴离子表面活性剂溶液模拟初沉池废水进行平行蒸煮实验,可以发现添加相同摩尔数的表面活性剂与愈创木酚蒸煮效果非常接近,两者与初沉池废水蒸煮效果较为相似,因此我们可以推测认为,废水回用蒸煮过程中有机氯化物和酚类化合物起着表面活性剂的作用。

2.3 不同补充水蒸煮对浆料白度和漂白性能的影响

从表4可以看出,废水蒸煮未漂浆白度较清水蒸煮的浆料白度有较大提高,二沉池出水蒸煮的未漂浆白度提高2.1,初沉池出水蒸煮未漂浆白度提高4.7。这主要是由于废水蒸煮使得木素含量下

降,从而提高未漂浆的白度。从漂白浆白度来看,废水蒸煮的漂白浆白度有提高但提高幅度不大。由表中可以看出,采用废水蒸煮的纸浆漂白后残液中残氯和残余过氧化物含量与采用清水蒸煮时相比有所升高。这可能是由于浆中木素含量的减少,而减少了漂白中药品的消耗,表明废水蒸煮回用的纸浆比较容易漂白。

表4 清水、二沉池出水、初沉池出水为补充水蒸煮对漂白的影响

| 不同补充水蒸煮的浆料 | 未漂浆白度 | 漂白浆白度 | 残氯/(g·L ⁻¹) | 残余过氧化物/(g·L ⁻¹) |
|------------|-------|-------|-------------------------|-----------------------------|
| 清水 | 26.3 | 76.2 | 1.014 | 2.121 |
| 二沉池出水 | 28.4 | 76.5 | 1.321 | 2.301 |
| 初沉池出水 | 31.0 | 76.7 | 1.663 | 2.643 |
| 愈创木酚 | 31.6 | 77.0 | 1.794 | 2.762 |
| 表面活性剂 | 32.0 | 77.2 | 1.825 | 2.778 |

2.4 不同补充水蒸煮对纸张物理性能的影响

撕裂度主要取决于纤维长度,而裂断长、耐破度和耐折度主要取决于纤维之间结合力和纤维长度。由表5可以看出,不同补充水蒸煮时纸张的撕裂度变化不大,也就是说纤维长度差别很小,说明采用废水回用进行蒸煮时,并不会引起大量的剥皮反应而降低纤维的长度。而裂断长和耐折度的下降,说明纤维之间结合力下降,这可能由于废水蒸煮过程中小分子木素降解产物如木素钠盐或有机钠盐较多,可能在没有充分进行扩散洗涤的情况下有较多的残留,阻碍了纤维之间的结合。类似的结果曾有报道^[9-10],某些蒸煮助剂如硝基苯、烷基苯磺酸钠,有助于提高硫酸盐浆的得率,但纸张的强度有所降低,具体原因有待进一步探讨。

表5 不同补充水蒸煮对纸张物理性能的影响

| 不同补充水蒸煮浆料 | 打浆度/°SR | 耐折度/次(180°) | 耐破指数/(kPa·m ⁻² ·g ⁻¹) | 撕裂指数/(mN·m ⁻² ·g ⁻¹) | 裂段长/km | |
|-----------|---------|-------------|--|---|--------|-------|
| 清水 | 未漂浆 | 45.0 | 1500 | 6.283 | 9.920 | 8.968 |
| | 漂白浆 | 44.7 | 1114 | 5.367 | 9.493 | 7.931 |
| 二沉池出水 | 未漂浆 | 45.3 | 1342 | 6.167 | 9.863 | 8.887 |
| | 漂白浆 | 45.2 | 930 | 5.200 | 9.423 | 7.659 |
| 初沉池出水 | 未漂浆 | 44.9 | 1161 | 5.583 | 9.813 | 8.544 |
| | 漂白浆 | 44.8 | 810 | 4.950 | 9.362 | 7.306 |
| 愈创木酚 | 未漂浆 | 45.3 | 1036 | 5.317 | 9.807 | 7.662 |
| | 漂白浆 | 45.2 | 758 | 4.667 | 9.315 | 6.515 |
| 表面活性剂 | 未漂浆 | 45.2 | 1022 | 5.173 | 9.796 | 7.219 |
| | 漂白浆 | 45.1 | 715 | 4.529 | 9.304 | 6.287 |

从表5中可以看出,无论未漂浆还是漂白浆,二沉池废水回用于蒸煮时段时纸张的裂断长、耐破度、耐折度均有少量下降。而初沉池废水蒸煮回用时,纸张强度指标与清水蒸煮相比下降较为明显。由表3可知,虽然初沉池废水蒸煮回用比二沉池废水有较高的得率,较低的卡伯值,可以节省原料和药品,

但在强度要求较为严格的条件下,二沉池废水较初沉池废水回用意义更大。

综合考虑水质及蒸煮漂白效果,二沉池出水水质均匀稳定,在同样的蒸煮漂白条件下得率提高,卡伯值降低,而纸张强度与采用清水蒸煮时差别不大,尤其是未漂浆。因此二沉池出水完全可以回用,尤其适合瓦楞纸用的本色浆生产中,既可以减少污染,节约用水,又可以节约药品和原料。如果二沉池出水用于文化生活用纸的生产回用,须经过进一步的深度处理。初沉池出水较混浊,水质不稳定,虽然蒸煮效果明显改善,但由于未漂浆和漂白浆的强度有较大幅度的降低,所以初沉池出水不适合于直接回用。

3 结 论

a. 在相同硫酸盐法蒸煮条件下,回用造纸厂综合废水不仅使纸浆得率提高,卡伯值下降,而且使后继漂白过程中残碱、残氯和残余过氧化物浓度较高。所以回用漂白废水于制浆工段可使蒸煮、漂白比较容易。

b. 二沉池出水回用于蒸煮工段时,在同样的蒸煮漂白条件下得率提高,卡伯值降低。尤其适用于瓦楞纸板厂的制浆生产中,既可以减少污染,节约用水,又可以节约药品和原料。

c. 初沉池出水较混浊,水质不稳定,虽然蒸煮时的效果明显改善,但由于未漂浆和漂白浆的强度有较大幅度的降低,所以初沉池出水不适合于直接回用。

d. 由于废水中存在较多的有机氯化物和酚类化合物,在蒸煮过程中以酚型钠盐或有机钠盐的形式存在,起到了提高得率、降低卡伯值的作用。

e. 废水蒸煮过程中酚型钠盐或有机钠盐起着表面活性剂的作用。

参考文献:

- [1] THOMPSON G, SWAIN J. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review[J]. Bioresource Technology, 2001(77): 275-286.
- [2] 中国造纸协会. 中国造纸年鉴[M]. 北京: 轻工业出版社, 2002: 249.
- [3] 殷承启. 造纸废水处理及工业回用研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2003.
- [4] 杨志清. 21世纪水资源展望[J]. 水资源保护, 2004(4): 66-68.
- [5] 黎振球, 詹怀宇. 碱法草浆黑液循环再生回用的研究与生产试验[J]. 广东造纸, 1997(1): 1-16.
- [6] 刘志辉, 武书彬. 甘蔗渣浆黑液絮凝分离与回用的初步试验[J]. 广东造纸, 2000(3): 7-10.
- [7] 黎振球, 詹怀宇. 回用黑液中糖类对制浆造纸的影响[J]. 纸和造纸, 1997(3): 36-37.
- [8] 刘敏辉. 民丰特纸公司造纸废水再生回用工程[J]. 中国造纸, 2005(4): 33-35.
- [9] 沈一丁, 李小瑞. 表面活性剂在造纸工业中的应用[M]. 北京: 化工工业出版社, 2003.
- [10] 安郁琴, 刘忠. 制浆造纸助剂[M]. 北京: 轻工业出版社, 2003.

(收稿日期 2005-08-17 编辑: 高渭文)

(上接第44页)

者谨提出如下建议:

a. 加强农业生产中的水土流失和农业面源污染控制, 对面源污染实施治理, 包括调整农植物种类、尽可能限制农药、化肥用量, 合理施用农药、化肥, 提高其利用率, 减少农药、化肥流失, 大力推广有机肥的使用, 努力发展新型的生态农业。

b. 积极推广农业新技术, 大力发展绿色、无公害农产品, 全面提高农产品质量, 努力建立生态农业, 保障农业的可持续发展。

c. 加强水功能区的管理力度。按照江苏省政府颁布的《江苏省地表水(环境)功能区划》, 对用水实施管理, 加强监测, 严格执行水功能区水质标准, 切实做好水污染防治工作。

d. 加强输水沿线的水污染防治, 利用行政、经济、法律手段优化水工程调度, 保障水资源合理配置和可持续利用。

e. 提高水危机意识, 广泛宣传有关水资源保护

的知识, 遵循“有效保护、高效利用、合理开发、科学管理”的科学原则, 加强水资源的统一管理和调度, 保护和合理利用浅层地下灌溉水资源^[2]。

f. 基于农田灌溉用水管理的复杂性和实时性, 结合农田灌溉管理的具体情况, 研制开发农田灌溉决策支持与控制系统, 根据相关信息作出灌溉预报, 确定精确的灌溉时间和最佳灌溉水量, 利用决策结果对灌溉设备进行自动控制与监测^[3]。

参考文献:

- [1] 贾玉霞. 环境质量综合指数评价方法的应用[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(增刊): 10-11.
- [2] 张纛, 周家权, 孙桂芬, 等. 德州市浅层地下水漏斗区现状分析及保护对策[J]. 水资源保护, 2003(4): 13-14.
- [3] 夏继红, 严忠民, 周明耀, 等. 农田灌溉决策支持与控制系统的设计与应用[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2001, 29(6): 6-10.

(收稿日期 2005-02-28 编辑: 傅伟群)