

Contaminants and Treatment Methods in Pulping and Papermaking Wastewater

Zhimin Yang

Hainan Jinhai Pulp Paper Co., Ltd., Yangpu, Hainan, 578101, China

Abstract

For a long time, papermaking wastewater has seriously threatened the ecological environment and endangered human health. In order to further improve the level of papermaking wastewater treatment, this paper analyzes the pollutants in papermaking wastewater based on the investigation method and literature method, and explores the characteristics and application practice of flocculation method and distillation method, hoping to bring some help for the related work.

Keywords

papermaking wastewater; pollutant composition; treatment method

制浆造纸废水中的污染物及治理方法

杨治民

海南金海浆纸业有限公司, 中国·海南 洋浦 578101

摘要

一直以来, 造纸废水都严重威胁着生态环境, 危害着人体健康。为进一步提升造纸废水处理水平, 论文基于调查法、文献法对造纸废水中污染物成分进行分析, 并对絮凝法、蒸馏法这两项废水处理方法的特征特点以及应用实践展开探究, 希望能为相关工作带来些许帮助。

关键词

造纸废水; 污染物成分; 治理方法

1 引言

纸方便了人们的生活, 促进了文明的传承, 但造纸过程中产生的废水却在严重危害着自然环境。据统计, 2014年时, 中国造纸工业废水排放量就已经达到 27.6 亿 t。在此情况下, 我们不得不高度重视造纸废水的治理问题。

2 制浆造纸废水中的污染物组成与废水特征

2.1 造纸废水污染物组成

2.1.1 原生纤维制浆造纸主要污染物

化学法制浆通常采用碱法制浆, 而碱法制浆产生的黑液污染物浓度较高, 一般需要经过碱回收工段进行回收处理。研究与实践证明, 无论采用哪种制浆造纸方法, 在制造过程

中总会产生量较大的废水, 且废水中的污染物浓度还相对较高。如所有在制浆造纸过程中产生的废水中都会有较多的 COD、BOD 以及有机酸、纤维素、有机氯化物等^[1]。制浆造纸的每一个阶段都会有污染物浓度、污染物组分不同的废水产生。例如, 在完成黑液提取并对蒸煮浆料进行洗涤、漂白以及打浆处理时就会有中段废水产生。中段废水中可溶性 COD、有机酸以及木质素等含量较大, 且因为有漂白程序, 因而废水中还会有较多的绿化树脂酸、二噁英以及呋喃等物质, 这些物质同样会对自然环境构成威胁。在中段废水中还含有卤化有机酸、氯苯酚、多氯联苯等物质, 这些物质的污染性以及危害性较大, 在未经过专业处理的情况下直接排放会对当地的水体环境、大气环境以及土壤环境等造成严重影响。在抄纸阶段会产生白水, 造纸白水中含有各种化学品以及一定数量的悬浮物、胶体物、细小纤维以及填料等, 这类废水的处理难度同样较大。

【作者简介】杨治民(1983-), 男, 中国海南洋浦人, 助理工程师, 从事水处理检验工作研究。

2.1.2 再生纤维制浆造纸废水污染物

当以回收废纸作为原料制浆造纸时, 废水中的油墨颗粒、硅酸钠、脂肪酸盐以及苛性钠、过氧化氢等物质含量较大。除此之外, 废水中还会含有一定量的填料、细小纤维以及化学助剂等污染物质。研究表明, 在使用回收废纸进行制浆造纸时, 造纸废水的可生化性会先对较差, 废水中的 SS 与 COD 含量大但氮磷含量会相对较低, 废水整体的色度会相对偏高。对废水中的分子量分布情况进行分析可知, 造纸废水中可溶性 COD 成分基本为分子量小于 1000 的低分子量组分与分子量高达 10 万以上的高分子量组分。再生纤维制浆造纸废水的污染性以及危害性同样较大, 若不经专业处理直接排放将会使自然环境受到严重污染与破坏^[2]。

2.2 制浆造纸废水总体特点

综合各项研究可知, 制浆造纸废水主要具有以下特点。

第一, 废水可生化性差。在制浆造纸过程中产生的废水一般难直接进行好氧生物降解, 废水中的 COD、BOD 值较大, 所以不易处理。

第二, 废水色度高。受原材料以及生产工艺等影响, 造纸废水中的木质素含量巨大, 这就导致废水的色度也较高。

第三, 废水中有害物质较多。在进行制浆造纸时往往会添加多个种类的化学药剂, 这些化学药剂中含有有毒有害物质, 因而也导致造纸废水的污染性与危害性较高。

第四, 造纸废水中污染物成分复杂。造纸废水中含有有机氯化物、化学药剂、木质素、挥发酚等多种物质, 治理难度较大。在制浆造纸过程中废水的产出量相对较大, 这也加大了废水处理难度^[3]。

3 制浆造纸废水处理方法

3.1 物化处理

根据具体的处理原理以及流程, 物化处理是运用物理和化学的综合作用达到净化水质的作用。物化法的作用对废水水量、水质、温度、浓度、适应力强, 能去除有害重金属, 对造纸废水脱色效果好。在对造纸废水进行处理时, 主要是依靠铝盐、铁盐(三氯化铁、聚合氯化铝、硫酸铝、硫酸铁、聚铝铁)等絮凝剂完成对造纸废水的净化处理。这些絮凝剂性质不同, 功效也有所差异。结合以往经验可知, 加硫酸铝絮凝剂产生的絮体沉淀性能较差, 因此在具体的净化活动中可将其与三氯化铝、聚合氯化铝等结合使用。以这种方式来

增加絮体的沉淀性能, 防止絮状物大沉淀池中大面积浮起。硫酸亚铁絮凝剂在中性条件下无法获得很好的净化效果, 容易使废水出现反色、变浑等问题。在实践工作中发现聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)结合使用处理效果更好。先采用先投加聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM), 使废水与药剂反应形成大颗粒絮体, 快速沉淀, 去除部分有机物。再投加聚丙烯酰胺(PAM), 通过搅拌反应形成再次絮凝沉淀, 进一步去除大部分有机物。PAM 有阳离子和阴离子, 阴离子在废水前处理使用较多, 阳离子在后端絮凝反应池使用较多。因而在处理造纸废水时期望通过单一的物化方法是无法达到国家排放一级标准, 应物化与生物处理相结合。

3.2 生物处理

生物处理就是活性污泥法, 利用 A/O 系统厌氧和好氧处理工艺, 通过厌氧段对有机物进行吸附, 吸附在微生物的有机物在好氧段被氧化分解。好氧段要控制溶解氧的含量以及微生物的种类、数量、优势度及其代谢活力等。尤其丝状菌是活性污泥的重要组成部分, 它氧化和分解有机物的能力很强。为了控制丝状菌的生长情况, 必须做到以下几点。

- (1) 防止有毒和有害物质产生。
- (2) 营养氮磷的缺乏。
- (3) 低溶氧。
- (4) 低 F/M 比。
- (5) 污泥腐败。
- (6) 低 pH。
- (7) 油脂。

只有严格控制各段处理工艺参数指标, 调整好加药量, 才能使处理后的造纸废水达到国家要求一级标准, 就像金海浆纸业有限公司浆线废水排放 COD $\leq 100\text{mg/L}$, 纸线废水排 COD $\leq 80\text{mg/L}$, 完全符合国家环保排放标准要求。

3.3 物化与生物处理相结合

物化与生物处理相结合是应用的较为广泛的造纸废水处理方法, 合理运用该方法可让造纸废水的色度以及废水中的污染物有效降低, 让废水的污染性与危害性得到减轻。在应用该方法对造纸废水进行处理时, 主要是根据废水的量向其中加入适量的絮凝剂, 絮凝剂在废水中发生聚合、水解等反应并产生正电荷水解聚合产物。正电荷水解聚合产物与水

中的带电荷胶体与粒子发生反应，水中的污染物粒子因此聚集并形成大颗粒的絮状体，将絮状颗粒物与水体分离就达到净化水体的目的。具体见图1、图2。

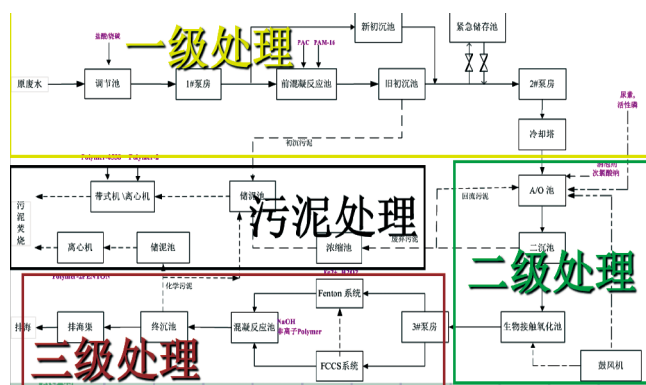


图1 一期废水处理工艺流程简图



图2 废水改善后处理工艺

相较其他的废水处理方法，絮凝处理法不仅效率高而且成本低，对操作人员以及净化场地也没有过高要求，因此实用性相对较高。但这一处理方法也存有缺陷，如在对造纸废水进行净化时往往需要投入大量的絮凝剂，从而导致较多化学污泥产生，反而使废水处理更加复杂。

4 制浆造纸废水中氨氮不同检测方法

氨氮是常见的一种污染物质，是环境监测和环境评价的重要指标之一。当前常见的氨氮检测方法是纳氏试剂分光光度法是目前中国和国际上环境监测工作中普遍用以测定水和废水中氨氮的标准方法之一，该法技术质量可信，具有操作简便、灵敏的优点，但在实际水样中影响测试结果的因素较多。由于制浆造纸工艺中会添加大量的化学品，导致废水中

通常包含极细的悬浮粉末、可溶解固体、无机和有机颗粒、木质素色度、金属离子化合物以及其他杂质，这些物质对氨氮的分析带来了极大的难度。氨氮的检测方法使用最多的是纳氏试剂（絮凝沉淀）和纳氏试剂（预蒸馏）。纳氏试剂（絮凝沉淀）该方法中主要的干扰有，水样中的悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物。该方法中提到，若水样浑浊或有颜色时可用预蒸馏法或絮凝沉淀法处理。纳氏试剂（预蒸馏）该方法中提到，若水样浑浊或有颜色时可用预蒸馏法或絮凝沉淀法处理。因制浆造纸排放水中有悬浮物、色度、浊度、其他干扰物质，用预蒸馏处理水样，能更彻底去除干扰。氨氮的形态组占比主要与水体温度、pH值以及盐度相关。氨氮对水环境影响较大，若水体中氨氮含量超标，那么水体就会出现富营养化问题。因此，在对造纸废水进行处理时，应重点做好对水体中氨氮含量的监测与控制。通过多次实验证明，氨氮检测时，对水样预处理环节很重要，采用絮凝法离心水样后，加入药剂后等待10min检测时，部分水样会出现浑浊现象，或有色度影响，导致检测氨氮结果比总氮偏高。

水样预处理用蒸馏法完全可以解决氨氮水样色度高的问题，有颜色的废水样品通过蒸馏后水样变清澈，没有色度影响。在检测等待10min后水样不会变浑浊。使测定氨氮结果比总氮小，能真实反映水质氨氮的真实数据。可见制浆造纸废水适合使用预蒸馏处理水样。使用预蒸馏纳氏试剂分光光度法处理造纸废水的主要流程为：将一定量的纯水或是硼酸吸收液移入容器，让冷凝管出口位于溶液液面下方位置。将一定量的废水移入蒸馏容器中（如烧瓶），于容器中滴入适量的溴百里酚蓝指示剂，用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调整pH，当pH值达到设计值时，于容器中加入适量的轻质氧化镁以及数粒玻璃珠，将上述物质加入后立即连接冷凝管，将废水进行加热蒸馏，当馏出液速率以及实际的馏出液量达到规定值时停止蒸馏并进行加水定容处理^[4]。

在使用蒸馏法对造纸废水进行处理时，应根据废水中氨氮的实际含量来选择吸收液的种类。当废水中氨氮浓度较低时，使用纯水更能保证氨氮测定结果的精确度。并且在使用蒸馏法对造纸废水进行处理以及测定时，水的pH值也是影响测定精度的一大关键因素，同时也是决定选择哪种吸收液的关键要素。相关研究表明，在采用纳氏试剂光度法测定溶液样品氨氮时，样品溶液的pH值对其吸光度影

响很大,在一定条件下,显色后样品溶液的吸光度随其 pH 值的增大而增大, pH 值 > 12.59 时,吸光度趋于稳定^[5]。因此,在具体的废水处理作业中应在综合考虑各项影响因素的基础上合理选择吸收液,从而保证最终的处理效果能达到理想水平。

5 结语

综上所述,制浆造纸废水是污染水体环境与土壤环境的大一重要来源。对于造纸废水,必须在了解其特征特点的基础上采取科学、合理的处理方式做专业的净化处理,通过处理让废水的污染性与危害性降到最低。

参考文献

- [1] 曲雪璟. 探析制浆造纸废水深度环保处理新技术 [J]. 资源节约与环保, 2020(07):111.
- [2] 李文辉. 制浆造纸废水深度处理的技术研究 [J]. 华东纸业, 2020(03):34-36.
- [3] 周谦, 冯敏. OCC 造纸废水处理工程实例 [J]. 纸和造纸, 2020(03):37-39.
- [4] 薛丽娟, 杨洋. 制浆造纸废水污染物分析及治理措施研究 [J]. 华东纸业, 2020(02):20-22.
- [5] 丁绍峰, 张萌, 付大勇, 等. 制浆造纸废水处理及中水回用工程实例 [J]. 中国造纸, 2019(12):78-83.