

# 制浆造纸废水厌氧处理的研究进展

周 启, 杜战鹏, 赵 敏, 李冬雪

( 陕西科技大学化学与化工学院, 咸阳 712081)

摘 要: 介绍了国内外厌氧生物法处理制浆造纸废水的应用现状及研究进展, 并对制浆造纸废水厌氧处理的条件控制及抑制剂的去除了进行了概括与总结。

关键词: 造纸废水; 厌氧处理; 研究进展

中图分类号: X793 文献标识码: A

造纸工业是投资大、能耗高, 对环境污染严重的行业之一, 其污染特点是废水排放量大、色度高、化学需氧量高, 废水中纤维悬浮物多<sup>[1]</sup>。美国已将造纸废水列为六大公害之一, 日本列为五大公害之一<sup>[2]</sup>。所以, 关于造纸废水处理的研究就成了目前的热点, 近年来各种处理方法层出不穷, 而厌氧处理又兼有去除 SS、脱色、除臭等作用而受到各界的关注。目前, 厌氧消化技术已成功运用于多种工业废水处理。与其它工业废水处理相比, 制浆造纸工业废水处理难度大, 制浆造纸工业废水的厌氧处理研究较少。从不同浆种的污染发生量可以发现, 化学浆的污染发生量 (以 BOD<sub>5</sub> 计) 特别高, 可达 250~350 kg/t, 如果进行了化学品回收, 则生化需氧量 BOD<sub>5</sub> 的排放量可降低一个数量级, 达到 30~40 kg 左右<sup>[3]</sup>。而随着人们对厌氧消化机理认识的深入, 厌氧消化技术也得到很大的进展。在 20 世纪 70 年代末 80 年代初, 国外生产型厌氧处理系统在纸浆造纸工业废水处理中取得了成功。本文对国内外厌氧处理制浆造纸废水的研究及应用做了一个概括性的回顾, 并对厌氧反应器的运行条件和影响因素进行了归纳和总结, 以期对研究厌氧处理造纸废水的读者起一个指导作用。

1 纸浆造纸厌氧处理概述及国内外

研究进展

厌氧生物处理是利用兼性厌氧菌和专性厌氧菌在无氧的条件下降解有机污染物的处理技术。在厌氧生物处理过程中, 复杂的有机化合物被降解和转化为简单、稳定的化合物, 同时释放能量, 其中大部分能量以甲烷的形式出现。石灰草浆蒸煮废液、石灰法稻草浆浓废液、碱法制浆废水等都具有 pH 高、COD、色度高而 BOD/COD<sub>cr</sub> 较低等特点, 所以直接好氧生化困难很多, 厌氧法则较有前途。近年来人们对这一领域作了较广泛深入的研究, 有的成果处于中试阶段, 有的已投入实际运行。现至少已有 250 座工业规模装置处于运转或建设中。

1.1 国外制浆造纸废水厌氧处理技术及工程应用

厌氧消化技术在制浆造纸厂废水处理上发展迅速。目前国外已有多种厌氧反应器用于制浆造纸工业废水处理。如厌氧接触反应器、厌氧滤池 (AF)、上流式厌氧污泥床 (UASB) 组合型和二相厌氧工艺、厌氧流化床 (AFB) 等。而且, 相当一部分技术现在已经应用于生产实践当中。法国 Pichon 等人用 70 L 的上流式厌氧滤池处理化学热磨木浆废水。容积负荷 20 kg/(m<sup>3</sup>·d), 阔叶木浆废水 HRT=12 h, 针叶木浆废水 HRT=60 h, COD 及 BOD 的去除率分别为 60% 和 80%, 产沼气 305 L/(L·d)。德国 Geller 等<sup>[4]</sup>人利用固定床反应器处理亚硫酸镁废水, 试验装置有效容积 315 L, 温度 37 ℃, COD 负荷 10 kg/(m<sup>3</sup>·d), 去除率达 85%, 产气 300 L/kgCOD, CH<sub>4</sub> 含量 60%~80%。美国河道委员会<sup>[5]</sup>

对 BOD 为 31 000 mg/L 的中性亚硫酸铵半化学浆高浓度污水进行试验, 容积负荷为 1 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d) 时, 可以去除 BOD 约 60%; Bloodgood 等在普杜大学对制浆厌氧消化进行了 1 年之久的试验及生产性试验, 对于 BOD 为 700~1 000 mg/L 的原污水, 当其负荷为 0.96 kg/(m<sup>3</sup>·d) 及 T=37 ℃ 的条件下, 其 BOD 去除率达 91%。

关于工程应用方面国外做的非常多, 其中荷兰的 Paques 公司和 Biothane 公司是世界范围内在厌氧处理造纸废水方面做的最好的两家。截至 1994 年两家公司共在世界 30 多个国家建造了 47 座厌氧处理造纸废水的工艺<sup>[6]</sup>, 其中不乏超级大的工程。自 1983 年 Roermond BVI 造纸厂建成并投入使用的日处理 COD 20 400 kg 的 720 m<sup>3</sup> 的 UASB 系统以来, 到目前以 UASB 反应器为代表的厌氧反应器系统已用于处理 TMP、CTMP、NSSC、机械浆、二次纤维制浆、蒸发冷凝水、亚硫酸盐漂白、造纸车间以及纸板厂综合水等多种制浆造纸废水的处理。这些处理制浆造纸废水的厌氧系统遍布大多数工业化国家及许多发展中国家。目前, 世界上最大的 UASB 反应器系统即是由荷兰的 Biothane 公司为加拿大的 Stone Consolidated Bathurst 造纸厂建造的, 它的反应器容积达 15 600 m<sup>3</sup>, 日处理制浆造纸废水的 COD 总量达 185 t。其实, 因废水的性质差异, 其反应器负荷在 5~27 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d) 之间, 处理效率为 COD 去除率 50%~80%, BOD 去除率 75%~99%。除了 UASB 反应器外, 瑞典的 AC Biotechnics 和 Purac 公司开发的

Anament 厌氧工艺也使用于制浆造纸废水的厌氧处理, 它实际上是厌氧接触工艺。加拿大 Lake Utopia 造纸厂<sup>[7]</sup>对 NSSC 废水采用了两个 1500m<sup>3</sup> 的 UASB 装置进行处理, 其进水流量 1 900~4 900 m<sup>3</sup>/d, COD 浓度为 1 2 170~19 350 mg/L, BOD 浓度为 3 660~8 300 mg/L, 其水力负荷 20 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d), 而 COD 和 BOD 的去除率分别为 55% 和 83%。芬兰 Kotka 浆厂对 TMP 和 CTMP 废水进行厌氧-好氧联合处理, 处理 TMP 废水时反应器负荷为 18 kg COD/(m<sup>3</sup>·d), 而处理 CTMP 废水时负荷为 22 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d), COD 和 BOD 的去除率分别为 62% 和 75%。在厌氧处理后还有一个好氧处理, 其曝气池容积为 20 000 m<sup>3</sup>, 这个好氧装置主要是处理所有厌氧部分的出水和 6 000 m<sup>3</sup>/d 来自硫酸盐法制浆造纸厂的白水。

## 1.2 国内制浆造纸废水厌氧处理技术及工程应用

我国在运用厌氧消化技术处理制浆造纸工业废水方面的工作起步较晚。目前大部分停留在实验阶段且多用 UASB 反应器。郭建中等<sup>[8]</sup>人是最早用 UASB 处理造纸黑液和糠醛废水, 中试结果总的 COD 去除率达 85%, 沼气产率达 3 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d), 并指出用化学法与生物处理造纸废水是一种既经济又可行的方法。雷中方等<sup>[9]</sup>人用厌氧折流板反应器处理碱法草浆黑液。在不添加氮、磷营养盐和不调节进水 pH 值条件下, 其 HRT=10.6、Nv=5.3 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d)、pH=13.6、COD=56 100 mg/L, COD 去除率为 42%。徐雪莹等人<sup>[10]</sup>利用味精废水与造纸黑液混合, 利用 UASB 处理味精废水与造纸黑液混合液的上清液。实验温度为 35℃, 进料 COD 浓度为 19 048~25 368 mg/L, 容积负荷为 5.8 kg COD/(m<sup>3</sup>·d), 水力停留时间约为 4d, COD 去除率为 72%, 产气率为 0.48m<sup>3</sup>/去除 kgCOD。侯杰等人<sup>[11]</sup>用 UASB 处理棉浆黑液的个型实验结果: 其负荷为 5~8 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d), 水力停留时间为 1.2~1.8 d, 处理温度为 34~36℃, COD

去除率为 53%~88%, 产气率为 0.286~0.463 m<sup>3</sup>/去除 kg COD。蒋佩侠等采用 AA- 双级厌氧、B- 单级好氧生物处理碱法制浆中的高浓度造纸废水, 厌氧处理采用上流厌氧流化床—UAFB, 以煤灰渣为底层填料, 以纤维束为上层填料。在常温下, 当进水 COD 质量浓度在 40 000~45 000 mg, COD 容积负荷率 6.5~12 kg·(m<sup>3</sup>·d) 时, 出水 COD 可小于 400 mg/L, 达到国家三级排放标准, 并可获得很高的产气率。管运涛等采用了两相厌氧膜—生物系统 two-phase anaerobic membrane bioreactor (MBS) 工艺技术路线处理造纸废水, COD 平均去除率可达到 73.1%, 高于传统两相厌氧工艺 (Bs) 系统 (48.6%), 且在厌氧污泥活性及运行稳定性方面优于 Bs 系统; 在 COD 负荷为 6 kg·(m<sup>3</sup>·d) 时 MBS 酸化率为 20.1%, 酸化水平为 7.5%, 略优于 Bs 系统 (分别为 7.0% 和 5.0%)。

由于我国的厌氧处理技术起步较晚, 所以目前在这一方面进行工程应用的并不多见, 而且我国的制浆造纸行业多采用草浆, 所以, 国外的一些技术我们也只能是做为一个参考。并且我国的国情决定, 我们目前应采取一些比较成熟的技术, 而不能像一些企业那样为了尽快达标选用一些不成熟的工艺, 这样一来既达不到治理的效果又造成了资金的浪费。

## 2 制浆造纸废水厌氧处理的条件控制及抑制剂的去除

### 2.1 制浆造纸废水厌氧处理的条件控制

木材或其他含纤维素原料的化学或机械制浆过程中, 使得原料中有机物溶解, 如木素及木材提取物 碳水化合物、乙酸和其他有机酸、甲醇和其他低级醇等)。这些有机物经过厌氧的水解、发酵、乙酰化和脱氢以及甲烷化四个步骤进一步将废水中的有机物代谢为小分子的甲烷等其他物质而达到降解。

基质的组成也是直接影响厌氧处理效果及微生物生长的。一般情况下要求 COD N P=800 5 1 即可。其

实, 对于厌氧生物来说, 氮的需求量大约是净细胞产量的 11%, 而磷大约是净细胞产量的 2%。近来的研究表明: 在磷非常缺乏时, 细胞增长速率变小, 但甲烷化过程进行的很好。由此可见, 可以用磷的加入量控制剩余污泥量<sup>[12]</sup>。

废水厌氧处理中产甲烷菌的最适 pH 值为 7.0~7.5, pH 值低于 6.5~6.8 时, 产甲烷菌就会受到抑制, 而当 pH 值低于 6.0 或高于 8.5~9.0 时, 厌氧系统将停止甲烷的产生。所以维持厌氧处理系统中的 pH 值就显得十分重要, 而 pH 值又与废水的碱度有着密切的关系, 有文献报道, 当重碳酸盐碱度在 1 000~1 500 mg/L (以 CaCO<sub>3</sub> 计) 范围内可以维持接近中性的 pH 值。但同时制浆造纸废水的成分包括有机酸、有机酸盐、乙醇、乙醛、酮类及碳水化合物, 补充碱度的必要性取决于所处理的废水的组成及需要维持的厌氧反应器内挥发酸的浓度。

许多制浆造纸厂废水有相对较高的温度 (50~85℃), 有人研究了嗜热菌的适宜温度区间 (55~60℃) 进行厌氧处理系统的研究, 但应用的还不够广泛。当前处理制浆造纸废水的完全厌氧法, 都属于中温厌氧法, 其适宜温度为 32~36℃。

### 2.2 制浆造纸废水厌氧处理中抑制剂的去除

制浆造纸废水中抑制性及毒性作用的化合物包括: 无机硫化物 (如硫酸盐、亚硫酸盐和硫化物)、氧化物、挥发性有机酸、重金属、木材提取物、有机填充剂等。

无机硫化物毒性的大小排序如下: 硫酸盐 硫代硫酸盐 亚硫酸盐 硫化物, 硫酸盐浓度允许达到 5 g/L, 而溶解性硫化氢浓度达到 50 mg/L 就会对厌氧菌有抑制作用, 但厌氧微生物经过驯化后, 溶解性硫化物浓度允许达到 200 mg/L。马托等人<sup>[13]</sup>对硫化物对厌氧菌的抑制性及其去除进行了详细的研究, 得出了一些有益的技术参数。

在厌氧处理系统中如果没有维持

适宜的 pH 值, 挥发酸浓度达到 2 000 mg/L 以上时, 挥发酸可能成为毒物。但只要挥发酸被中和, 就可达到较高的处理效果。经过适当驯化过后的颗粒污泥, 在 pH 值 =7.4 时, 挥发酸的允许浓度还可以增高, 甚至达到 4 000 ~7 000 mg/L 时也没有显示毒性。

重金属由于抑制酶反应阻碍代谢过程, 因而也是有毒的。但对制浆造纸废水来说, 废水中的硫化物可与重金属形成沉淀而析出, 而且 Ni、Fe 常常是必加的, 以满足微生物生长的需要。

高浓度的木材抽提物和整合剂如用于漂白机械浆中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的稳定剂的 DTPA 部对厌氧过程有毒性。树脂酸能在厌氧过程降解到某一程度, 而脱氢松香酸会在污泥上积累, 这些物质可用铝盐、铁盐和钙盐等沉降去除毒性

和抑制影响。

### 3 结束语

目前, 我国造纸废水的厌氧处理技术还相对比较落后。所以, 在结合我国制浆造纸实际情况的基础上, 并很好的控制厌氧反应器的条件, 有效的去除一些有毒的物质, 相信厌氧反应器一定可在造纸废水处理行业有广阔的应用天地。

#### 参考文献

- [1] 雍永智. 我国几种工业废水治理研究 - 造纸工业废水北京[M].北京: 化学工业出版社, 1988.
- [2] 吕炳南等. 制浆造纸工业废水污染控制方法及研究进展 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001,(6):48-52.
- [3] 杨学富. 制浆造纸工业废水处理[M].北京: 化学工业出版社,2001.
- [4] Geller.Treatment of Pulping Wastewater from Absent oil Water.Science and Technology,

- 1991,(26):63.
- [5] Lapara T M. Sulphite Effect of Wastewater A-bandon oil Treatment Water Research . 1995,20(5):316.
- [6] 贺延龄.废水的厌氧生物处理 [M].北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [7] 皇甫浩,贺延龄.造纸工业废水的厌氧技术 [J].西南造纸, 1999, 3 :7-9.
- [8] 郭建中等.应用上流式厌氧消化器处理造纸黑液和糠醛废水.中国沼气,1984,5(1):6-10.
- [9] 雷中方等.用厌氧拆流板反应器处理碱法草浆黑液.上海环境科学, 1995,14(6):19-22.
- [10] 徐雪莹等.味精废水与造纸废液混合液的厌氧处理.环境科学与技术, 1992,2:19-22
- [11] 侯杰等.UASB 和混凝沉降处理棉浆黑液的研究.轻工环保, 1991,(6):21-23.
- [12] 杨卿等.草浆中段废水厌氧污泥的培养.中华纸业, 2005, 26 4) 57-59.
- [13] 马托, 马宏瑞, 杜战鹏, 贾伟.硫化物在厌氧污泥中的分布和对产甲烷的活性的抑制作用, 环境化学, 2005, 24 5) : 550-553.

## 2007年征订(双月刊)轻工机械

国内总发行: 浙江省报刊发行局(邮发代号 32-39)

国外总发行: 中国国际图书贸易总公司(发行代号 Q4555)

欢迎订阅 欢迎刊登广告 欢迎赐稿

中国轻工机械协会

中国轻工业机械总公司

主办

轻工业杭州机电设计研究院

全面介绍轻工机械 主要包括: 造纸、仪器、食品包装印刷、塑料加工、日用化工、日用机电及其他轻工专用机械) 和与之相关的模具、配件、仪表、自控、通讯等领域的发展趋势, 为轻工业各行业、轻工机械制造业及相关协作、配套、供应行业、企业和广大读者服务。

双月刊, 大 16 开, 每册定价 10.00 元, 全年 60.00 元。

邮局订阅 代号 32-39, 也可直接向本编辑部邮购 另加邮费 2 元 / 本。

编辑部地址: 杭州体育场路 71 号 邮编: 310004

开户银行: 杭州工商银行建国北路分理处

户头: 轻工业杭州机电设计研究院

帐号: 1202022209014428297

电话: (0571)85186130 85186714

刊号: CN33-1180/TH ISSN1005-2895

http://www.hmei.com.cn/qg.htm

E-mail: qgjzz@mail.hz.zj.cn 或 qgjx@chinajournal.net.cn

本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库, 并被《中国机械工程文摘》摘引

## 2007年《生活用纸》征订启事

由中国造纸协会生活用纸专业委员会承办的《生活用纸》杂志是国内唯一关于生活用纸行业专业性科技类综合性刊物, 内容丰富, 专业性、时效性强, 是生活用纸及相关行业从业人员的重要信息来源和参考资料。

办刊宗旨: 推进生活用纸及相关行业技术进步, 促进科学管理, 宣传产业政策, 服务企业, 提供国内外发展动态信息和市场产销信息。

内容: 卫生纸、餐巾纸、面巾纸、纸手帕、厨房用纸、擦手纸、湿巾等生活用纸; 妇女卫生巾 / 护垫、婴儿纸尿裤、成人失禁用品、医用 / 宠物用 / 清洁用卫生材料等一次性卫生用品; 相关原辅材料及设备等。

主要栏目: 协会工作、发展论坛、行业动态、市场与营销、消费与流行趋势、质量与管理、技术与设备、他山之石、资讯、知识点滴及一句话文摘等。

本刊为大 16 开, 半月刊, 全年 24 期, 2007 年仍由编辑部发行, 欢迎新老读者踊跃订阅。(全年可随时订阅)

### 1、订费:

国内企业 200 元 / 全年 (含邮费) (零售每本 10 元)

国外及港台地区企业 300 元 / 全年 国内办事处, 含邮费(零售每本 15 元)

750 元 / 全年 或 95 美元(境外办事处, 含邮费)

### 2、联系方式:

联系人: 罗霞 王林红

电话: 010-65816501 65812003 65810022-4206

传真: 010-65814944

E-mail: cnhpia@public.bta.net.cn

Http://www.cnhpia.org

### 3、交款方式:

通过银行转账或邮局汇款, 款到后开具正式发票。请注明《生活用纸》订阅。

银行转账:

开户行: 中国银行北京市光华路支行

账号: 02669618091001

收款单位: 中国造纸开发公司

邮局汇款:

地址: 北京市东城区朝阳区光华路 12 号

邮编: 100020

收款单位《生活用纸》编辑部