

文章编号 :1004-3918(2011)12-1517-03

碱法草浆造纸中段废水深度处理的工程实践

胡军周¹, 张 砾¹, 李洪涛¹, 芦 翔¹, 杨明友²

(1. 河南省科学院 地理研究所, 郑州 450052; 2. 新乡市蓝海环保机械有限公司, 河南 新乡 453000)

摘 要: 采用改进的高级氧化技术对碱法草浆造纸中段废水进行深度处理, 经工程实践及运行检验, 该方法操作简单、运行费用低、处理效果良好, 处理后废水各项指标均符合国家环保部颁布的《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008)中的排放要求。

关键词: 废水; 深度处理; 高级氧化; 工程实践

中图分类号: X 703 文献标识码: A

关于制浆造纸中段废水的深度处理, 业内学者已有大量研究, 而近几年研究及应用较多的当属高级氧化技术。高级氧化技术是利用活性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)有效降解废水中污染物的化学反应。高级氧化反应过程中产生的羟基自由基是一种强氧化剂, 其氧化性能远超过常规氧化剂, 具体如表 1 所示。羟基自由基对制浆造纸废水中的纤维素、半纤维素、木质素等具有较强的氧化性能, 可将有机污染物矿化为无机物(CO_2 和 H_2O 等), 对废水具有较为理想的处理效果。该方法具有反应时间短, 易于自动控制, 无二次污染等特点^[1-5]。

表 1 常见氧化剂氧化能力
Tab.1 Capacity of familiar oxidizer

序号	氧化剂	还原半反应	氧化电极电位/V
1	氟(F)	$\text{F}_2(\text{g})+2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow 2\text{HF}$	3.06
2	羟基自由基($\cdot\text{OH}$)	$\cdot\text{OH}+\text{H}^++\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2\text{O}$	2.83
3	臭氧(O_3)	$\text{O}_3+2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	2.07
4	过氧化氢(H_2O_2)	$\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
5	氯(Cl_2)	$\text{Cl}_2(\text{g})+2\text{e}^-\rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
6	次氯酸根(ClO^-)	$\text{ClO}^-+\text{H}_2\text{O}_2+2\text{e}^-\rightarrow\text{Cl}^-+ 2\text{OH}^-$	0.9

Fenton 试剂是一种高级氧化剂, 由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合得到的一种强氧化剂, 特别适用于一些难治理的或对生物有毒性的工业废水的处理。相对于其他高级氧化剂而言, Fenton 法具有操作过程简单、反应物易得、费用便宜、无需复杂设备、对后续处理没有不利影响且对环境友好等优点, 已逐渐应用于制浆造纸、染料、防腐剂、显相剂、农药等废水处理工程中^[6]。

1 改进型 Fenton 氧化技术介绍

在实际的工程应用中, Fenton 氧化法通常需要加酸调节废水 pH 到 3.5~4.5, 用于调节废水酸度的费用在总处理费用中占有较大的比例(40%~50%), 后续出水为了达到排放要求还往往需要加碱以调节 pH 值。这就导致 Fenton 氧化的处理成本居高不下, 成为限制 Fenton 氧化技术被广泛应用的一个重要因素。

作者对制浆造纸中段废水的深度处理也进行了大量的实验研究^[7], 并最终在 Fenton 氧化技术基础上研究开发出了在接近中性条件下的废水深度处理新工艺。该工艺集电化学混凝、化学催化氧化及物化混凝沉淀于一体, 通过化学药品的催化氧化作用使水中的大分子有机物通过加合取代、电子转移, 直接与水分离, 甚至使小分子的有机物氧化为水和 CO_2 , 个别有机物直接矿化。这种工艺结构合理, 投资较小, 运行费用低, 污染物去除彻底, 相对运行稳定可靠, 不会产生二次污染, 产生的污泥容易脱水, 而且脱水成本极低, 经实际工程检验处理效果更佳, 处理成本更低。

2 工程实践基本情况

2.1 企业情况与项目背景

河南省豫北纸业公司始建于 1987 年, 主要以麦草为原料, 采用碱法蒸煮生产文化用纸, 年生产能

收稿日期: 2011-10-17

作者简介: 胡军周(1968-) 男, 河南新野人, 工程师, 主要从事造纸废水处理工艺方面的研究。

力 10 万 t ,与生产系统配套建有碱回收工程及日处理 3 万 m³ 中段废水处理工程。中段废水处理采用“混凝沉淀+好氧生化”的物化生化组合工艺,多年来系统运行良好,二沉池出水 COD_{Cr} 基本稳定在 300 mg/L 左右。

按照国家环保部颁布的《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544—2008)的要求,豫北纸业公司须在 2011 年 7 月 1 日前达到外排废水 COD_{Cr} 不高于 90 mg/L。鉴于此,公司需进一步建设中段废水深度处理工程,有针对性的对生物系统的出水进行后续处理,以满足新排放标准的要求。经过充分论证,工程采用了“改进型高级氧化+混凝沉淀”处理工艺,建设时间 2 个月,调试时间 1 个月。

2.2 工程设计参数

设计处理能力为 3×10⁴ m³/d,设计进水水质与主要排放指标见表 2。

表 2 深度处理工程设计进出水质指标
Tab.2 The water quality index for advanced treatment

	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	色度/(倍)	pH
进水水质	300	80	100	150	6~9
出水水质(GB 3544—2008)	90	20	30	50	6~9

2.3 深度处理工艺流程

原处理系统二沉池出水经集水池调节水质水量后,由泵送入特制的催化氧化反应器,在输送过程中加入催化剂、氧化剂及调整剂,在反应器中完成催化氧化反应后自流入氧化脱气池,一方面利用弱氧化剂进一步氧化,另一方面通过向废水中曝气充氧,使废水中的难生物降解的部分污染物得以氧化分解,同时将催化氧化反应中未消耗完的氧化剂分解成水和氧气。废水经氧化脱气后再加入混凝剂进入混合反应池,混凝反应后进入三沉池进行沉淀澄清,上清液即可实现达标排放。三沉池沉淀污泥排入原污泥处理系统进行统一处理。工艺流程见图 1。

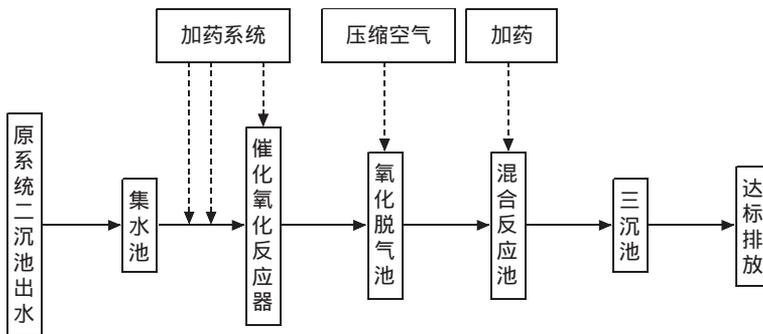


图 1 深度处理工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram for advanced treatment

2.4 主要设施及设备

集水池(6.0 m×4.0 m×4.0 m, V_{有效}=80.0 m³)1 座,配套废水提升泵 3 台(两用一备);催化氧化反应器(Φ2.8 m×4.5 m, V_{有效}=26 m³)2 台, HRT=2.5 min,全不锈钢;溶药池(3.0 m×3.0 m×4.0 m, V_{有效}=30 m³)6 座,钢筋砼,配套溶药搅拌 6 台(三用三备),加药计量泵 6 台(三用三备);氧化脱气池(10.0 m×5.0 m×4.0 m, V_{有效}=150.0 m³)1 座, HRT=13.6 min,配套膜片曝气系统 1 套;混合反应池(4.0 m×4.0 m×4.5 m, V_{有效}=60.0 m³)2 座, HRT=2.88 min,配备混合反应搅拌 2 台;三沉池(Φ50.0 m×4.5 m, V_{有效}=7 850 m³)1 座, HRT=6.28 h,表面负荷=0.637 m³/(m²·h),配套周边驱动刮吸泥机 1 台。

2.5 试验方法

COD_{Cr} 测定、BOD₅ 测定、SS 测定、色度测定、pH 测定见文献[8]。

2.6 工程实践效果

工程经过调试及两个月的运行检验,新建工程基本达到了设计指标,完全能满足新标准的要求,出水口水质平均指标均低于国标要求,具体指标见表 3。

表3 深度处理出水水质平均指标

Tab.3 Effluent water average index for advanced treatment

COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	色度/(倍)	pH
82	18	23	35	6~9

3 结论

工程投资不足 380 万元,折合吨水投资仅 126 元,经两个月连续运行核算,吨水处理成本仅 0.82 元,企业不仅建得起,而且能用得起,是切实可行的深度处理工艺。该工艺设施较少,无复杂设备,维护保养简单,占地面积小。经实际运行检验,该工艺操作简单、处理效果稳定良好,各项指标均能达到国家新排放标准要求。由于二沉池出水水质不稳,造成处理成本比设计值高,如对原有中段水处理系统进行适当调整,吨水处理成本将会进一步降低。

参考文献:

- [1] 洪卫,刘勃,苏颖,等.制浆造纸废水深度处理技术解析[J].中华造纸,2009,30(7):76-81.
- [2] 刘汝鹏,于水利,曲莹,等. Fe-H₂O₂ 法深度处理草类制浆造纸中段废水[J].中国造纸学报,2006,21(3):30-33.
- [3] 刘千钧,袁斌,伍红,等. Fenton 法深度处理制浆造纸综合废水实验研究[J].造纸科学与技术,2009,28(4):57-59.
- [4] 王娟,范迪.臭氧氧化法深度处理造纸废水试验研究[J].工业水处理,2009,29(1):33-35.
- [5] 邓夏,李多松,梁风焦,等.造纸中段废水深度处理技术[J].环保科技,2008,4(14):38-41.
- [6] 徐美娟,王启山. Fenton 试剂——用于制浆造纸工业废水处理的高级氧化剂[J].国际造纸,2005,24(1):48-53.
- [7] 胡军周,张磊,芦翔,等.碱法禾草制浆造纸中段废水深度处理的实验研究[J].黑龙江造纸,2010,4(38):22-25.
- [8] 水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:88-232.

Engineering Practice on Advanced Treatment for Mid-stage Wastewater from Alkali Straw Pulping

Hu Junzhou¹, Zhang Luo¹, Li Hongtao¹, Lu Xiang¹, Yang Mingyou²

(1. Institute of Geographical Sciences, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450052, China;

2. Xinxiang Blue Ocean Environmental Protection Machine Company, Xinxiang 453000, Henan China)

Abstract: An improved advanced oxidation process was used for advanced treatment of mid-stage wastewater from alkali straw pulping. The engineering practices show that the method has the advantages of simple operation, low cost and effective treatment. Various indicators are in line with the national standard *Discharge Standard of Water Pollutants for Pulp and Paper Industry*(GB 3544—2008) issued by the environment ministry.

Key words: wastewater; advanced treatment; advanced oxidation process; engineering practice