

# 运用膜分离技术处理制浆造纸废水

杜煜 张安龙

(陕西科技大学造纸工程学院, 陕西 咸阳 712081)

**摘要** 综述了膜分离技术在制浆造纸工业中的应用。膜分离技术可应用于制浆废液的浓缩, 及其主要成分的分离、漂白废水、脱墨废水、涂布废水、纸机白水等的处理。利用膜分离技术对解决污染问题, 降低运行成本具有重要意义。

**关键词** 膜分离; 制浆废液; 漂白废水; 脱墨废水; 涂布废水

中图分类号: X793 文献标识码: A

我国造纸工业是环境污染的主要行业之一, 其废水排放总量在工业废水中居第三位<sup>[1]</sup>。膜分离技术作为一种有效的污染治理方法, 日益受到人们的重视, 并且由于其具有操作压力低、操作过程无相变化等特点, 很快发展成为重要的工业单元操作技术。

膜分离技术就是利用一种特殊的高分子膜对混合溶液在压力下进行处理的方法。按膜孔径的大小, 一般可分为微滤、纳滤、超滤和反渗透。造纸工业中应用的膜分离技术主要是超滤和反渗透, 它们是以压力差为推动力的液相膜分离方法。其分离机理为: 在一定的压力作用下, 分子量不同的混合溶质的溶液流过膜表面时, 溶剂和一部分低分子溶质将透过薄膜作为透过物被收集起来, 高分子溶质则被截留而作为浓缩液被回收。

运用膜分离技术处理制浆造纸废水, 可以极大地降低环境污染负荷, 同时由于膜分离技术具有成本低, 效率高, 运行管理方便, 自动化程度高等特点, 近年来在制浆造纸

废水处理中已达规模应用<sup>[2~4]</sup>, 并取得了良好的经济效益和社会效益。特别是近几年随着耐高温、耐碱膜的出现, 极大地推动了膜分离技术在制浆造纸工业的应用<sup>[5]</sup>。膜分离技术具有极大的应用潜力和广阔的发展前景<sup>[6]</sup>。

## 1 运用超滤技术处理制浆造纸废水

超滤技术可用于制浆废水的浓缩, 废水中主要成分的分离, 漂白废水、脱墨废水、涂布废水及纸机白水的处理。

### 1.1 制浆废水的处理

制浆废水是制浆造纸工业的主要污染源。我国主要以麦草为造纸原料, 蒸煮黑液 COD<sub>Cr</sub> 占 70%, 为全国水污染总量的 29.3%<sup>[1]</sup>。投资较大的碱回收技术由于受资金和规模的限制, 在中小制浆厂受到一定的限制。使用膜分离技术不但可以降低污染负荷, 而且可作为传统的碱回收的辅助手段, 特别是当废液浓度较低时, 使用膜通量为 140 L/h·m<sup>2</sup> 或更高的膜将比使用蒸发浓缩具有更高的经济效益, 并且可有效防止结晶<sup>[2]</sup>。

#### 1.1.1 用于制浆废液的浓缩

超滤过程通常是在较低的温度下进行, 不发生相变, 不需加热, 设备投资和运行费用较低。膜分离技术的应用对超滤浓缩液的蒸发、解决碱回收过程的硅干扰极为有利, 因此超滤技术在废液浓缩方面为人们所关注。潘学军等<sup>[7]</sup>根据浓差极

化理论, 建立了草浆黑液的超滤传质方程, 并测定了两种草浆黑液的木素凝胶层浓度, 指出超滤浓缩有一个上限浓度。荻苇亚硫酸氢镁红液、麦草 Soda-AQ 黑液和稻草硫酸盐黑液超滤浓缩的固形物含量的上限浓度分别为 26.1%、27.3% 和 31.5%。在低浓度时, 可充分发挥超滤能耗低的优势, 将废液预浓到一定的程度, 待到浓度提高、膜边界层加厚、操作条件恶化、水通量下降、能耗上升、效率下降时, 再用多效蒸发浓缩。邹文中等<sup>[8]</sup>用超滤膜处理麦草 Soda-AQ 制浆废液, 可有效降低废液中 SiO<sub>2</sub> 的含量 54.2%, 后续蒸发工段蒸发器结垢的可能性减小, 有利于改善蒸发操作、提高蒸发效率。

#### 1.1.2 用于制浆废液中成分的分离、木素的提纯及分级

中科院广州化学应用所进行超滤法从废液中分离和浓缩木素的研究, 可完全将亚硫酸盐废液中的木素和还原糖分开, 经浓缩后的木素废液用作灌浆材料, 固化快, 可减少化学品消耗<sup>[6]</sup>。安郁琴等<sup>[9]</sup>利用超滤——厌氧消化技术处理龙须草、麦草烧碱-AQ 法制浆黑液, 对木素的截留率高, 透水率较大。用截留分子量为 3 000、10 000、30 000 的膜进行超滤处理, 可得 80% 左右的透过液。其中单级超滤截留率为: 木素 84.5%~89.3%, COD<sub>Cr</sub> 54.0%~57.9%, 固形物 37.3%~42.6%; 而二级超滤截留

率为:木素 94.2%~97.1%,COD<sub>Cr</sub> 70.0%~83.6%, BOD<sub>5</sub>69.7%~72.2%。透过液经 2 个月的厌氧处理,出水总 COD<sub>Cr</sub> 去除率为 84.9%~96.1%, 可达国家三级排放标准。吉林开山屯制浆厂<sup>[10]</sup>1986 年从丹麦 DDS 公司引进膜分离设备用于亚硫酸盐废液的处理,经超滤,废液中木素磺酸盐纯度增加一倍,滤液中 BOD 和 COD 大量下降,浓液可供综合利用,并省去了蒸发工段。任承霞等<sup>[11]</sup>用截留分子量分别为 1 000、5 000、10 000 的由 Millipore 生产的改良纤维素膜和 Minitan 超滤系统,对不同浓度的麦草浆黑液进行了超滤研究。结果表明:在三种膜中截留分子量为 10 000 的膜的水通量最小。黑液经超滤处理后,截留液中 Klason 木素、总木素含量增加,灰分、糖和糖醛酸含量有一定程度的下降,酸溶木素含量变化不大;透过液中酸溶木素、灰分、糖及糖醛酸含量增加,而 Klason 木素及总木素含量降低,同时黑液得到一定程度的浓缩。

Sirshendu De<sup>[12]</sup> 等提出了一种可供选择的从黑液中回收无机物和水的方法。该法先对黑液在压力下进行碳化,然后对碳化的黑液经横流超滤膜,收集的透过液再经纳滤膜横流装置。与碳化后纳滤或直接纳滤相比较,黑液在压力下碳化对不同的反应时间的碳化液体样品进行分析,通过分析每一透过液对流量、总溶解固体的筛渣及无机化合物的回收进行估算,可回收 78% 无机物,可节约用水且对设备无破坏性并且成本较低。Maria C. Area<sup>[13]</sup> 等对中性盐硫酸盐制浆废液用超滤膜进行处理,可降低废液中 COD、BOD 的污染负荷,并且可从废液中回收半纤维素和木素磺酸盐用作造纸助剂。

### 1.2 漂白废水的处理

含氯漂白废水的具有毒性,污染负荷大,排放受到极其严格的控制。近年来国内外开始探索膜法处理漂白废水的可能性。在传统的 CEH 三段漂白中,由于 E 段废水流量相对较小,大分子物质浓度较高,采用生物法和物化法处理都很难达到令人满意的效果<sup>[14]</sup>,却适于超滤处理<sup>[15]</sup>。超滤用于 E 段废水的处理在日本和瑞典的硫酸盐浆厂中已运行近 20 年,在瑞典亚硫酸盐浆厂中也已运行约 5 年<sup>[16]</sup>。经过超滤处理的结果<sup>[15]</sup>为:COD 可降低 40%,色度可降低 65%~70%,AOX 可降低 50%~70%。M. N. De Pinho<sup>[17]</sup> 等用硫酸盐浆 ECF 漂白程序 DE<sub>1</sub>DED 废水中的溶解空气和二氧化碳气浮预处理 E<sub>1</sub> 段废水,然后用微滤和超滤处理,在一定的操作条件(压力、回流比等)下,TOC、TSS 和色度均显著降低,减轻了膜的污染,具有更高的经济效益。超滤技术用于处理化学浆 E 段漂白废水是一种行之有效的方法。

随着研究的进一步深入,研究表明<sup>[18]</sup>:超滤技术不仅可处理硫酸盐、亚硫酸盐漂白废水,而且也可以处理 TMP、CTMP 浆经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 漂白后的废液。经处理后,滤液可回用于 TMP、CTMP 的漂白过程,利用其中过剩的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,可提高纸浆白度 2%~3%,并且经超滤处理后,可除去废液中大部分 COD、树脂、色度等。另据报道<sup>[19]</sup>,将超滤膜应用于 TMP 新闻纸浆厂经生物处理后的废水的二级处理,由于超滤膜具有截留大分子的能力,可使废水中关键的污染物被截留。经超滤处理,废液中的活性污泥颗粒被全部除去,其浑浊度下降 90% 以上,并且更有意义的是超过 10% 的溶解固体被除去,水的硬度下降 17%。实验证明:超滤处理作为经过生物处理后的二级处理是一种有效手段,经处理后废水

可回用于 TMP 工序,从而降低了水耗,减轻了污染负荷,降低了生产成本。Fredrik Falth<sup>[20]</sup> 等对蒸发冷凝液用作洗涤液时,不同漂白车间滤液之污染趋势的比较表明:滤液中疏水化合物影响流量减少的数量,超滤可减少黑液蒸发冷凝液中污染物的数量。

### 1.3 涂布废水的处理

涂布技术可以改善纸张的性能,但在涂布过程中所产生的涂布涂料废水需经厂外处理。尽管涂布涂料废水无毒,但它们的颜料和胶乳会将接收体染色,同时废水中的涂布涂料化学品具有一定的经济价值。据报道<sup>[16]</sup>,这些涂布涂料废水经超滤处理后,截留液可继续用作涂料,浓度可由 10% 浓缩到 60%,并且没有颜料损失,涂料仍具有最初的性质,而透过液则可取代清水,从而降低了工厂的水处理负荷。涂料的组成对膜的操作性能具有显著影响,含有淀粉的涂料水通量较小,并且 COD 的截留率较低,使用瓷土代替 CaCO<sub>3</sub> 的废水经超滤处理后最终浓度可达 60%。

### 1.4 脱墨废水的处理

以废纸为原料,印刷油墨粒子的表面化学导致二次纤维的白度下降。这些颜料粒子是水溶性的,不易被传统的浮选脱墨方法所脱去,加强洗涤则增加废水的处理负荷。超滤是解决该问题的有效方法。Bradly H. Upton<sup>[21-22]</sup> 等研究发现:温度、表面活性剂浓度以及油墨浓度可对透过率及稳定性产生决定性作用。这些操作参数对超滤的影响可用数学公式表达,并且彼此相互作用,用来预测超滤的操作效果。当超滤较稀的油墨分散体系时,通过提高温度或添加表面活性剂均可提高透过率及稳定性。因此超滤条件可选择较低的浓度、较高的温度、添加表面活性剂。当处理较浓的油墨分散体

系时,若表面活性剂用量高,则透过率降低,不加表面活性剂对稳定性并无太大影响,因此可在较高的温度、中等或低的表面活性剂浓度下进行。但该方法用于工厂规模还有许多实际问题:如处理废水时所需膜面积依赖于废水的段数以及所要求的回收率。清水的回收率还受到废液固含量的限制,并且废水在进行超滤前还需进行预处理。

### 1.5 纸机白水的处理<sup>[15]</sup>

用膜技术处理纸机白水具有广阔的前景。Jonsson 和 Wimmerstedt 在研究中用超滤技术可将纸机白水中 99% 的悬浮物分离出来,经超滤后的清水不但可用于洗网,而且可用于洗毛布,这样可达到白水全部回用。Sierka 等利用商业膜(微滤、纳滤、超滤和低压反渗透)处理来自不同硫酸盐浆厂的 3 种白水。这 3 种白水中有机物的分子量相差很大,其膜的性能也相差很大。Nuortila - Jokinen 等对 5 种超滤膜、3 种纳滤膜进行中试,得到最好的水通量大于 200 L/(m<sup>2</sup>·h)。

## 2 运用反渗透技术处理制浆造纸废水

### 2.1 蒸发前废液的预浓缩

挪威 Toten<sup>[23]</sup> 工厂采用板式模件的反渗透膜装置,每天处理 3 600 t 亚硫酸盐废液,其进料浓度 6%,浓缩到 12%;透过液固含量为 0.1%,COD 降低了 97%,BOD 负荷降低了 94%。D. Pepper<sup>[24]</sup> 等用 12 m<sup>2</sup> 的反渗透膜,施加 4 000 ~ 6 000 kPa 的压力,可将亚硫酸盐蒸煮液浓度从 11% 浓缩到 22%,能量消耗和生产成本均较多效蒸发低。用反渗透膜预浓缩废液可作为多效蒸发的辅助手段。

### 2.2 硫酸盐废液的处理

加拿大 IPP<sup>[25]</sup> 硫酸盐制浆厂利用反渗透膜对经过五效蒸发后的制浆废液进行二级处理,处理量为

3 600 L/min,可降低废液中的 BOD 88%,较二级处理前高出 28%;可降低废液中 COD 89%,并且降低了废液的毒性,达到国家废水的排放标准。利用反渗透膜处理废液一般需经两段处理<sup>[24]</sup>:一段膜是为了浓缩,另一段膜用来处理渗透液。反渗透法对去除 BOD、COD 和色素的效果均好,处理过程简单,但操作压力高、要求严格、流量小、膜的质量尚未很好解决,使用寿命难以保证,故使用不如超滤广泛。

### 3 目前存在的问题及其发展方向

在膜的使用过程中,尽管操作条件保持不变,但其通量仍会逐渐下降,造成这种现象的原因是膜的污染和劣化<sup>[26]</sup>。制浆造纸废水由于粘度大,流动性差,在膜表面形成附着层和堵塞膜孔通道,发生了膜的污染。由于膜表面形成了附着层而引起的膜的污染称之为浓差极化。膜的劣化是指膜自身发生了不可逆转的变化导致膜性能的变化。膜的污染和劣化具体表现为膜的透过流速显著减少,而膜的截流率随着滤饼层、凝胶层及结构层等附着层的形成呈上升和下降两种趋势。膜孔堵塞都使得膜的透过流速减少,截留率上升,这是超滤膜实际应用中面临的重大问题,而对渗透膜,实际应用中面临的是附着层的影响。

膜污染是膜过程中不可避免的,但采用新型的抗污染膜或采取适宜的操作方法可以减少其影响;膜的劣化则是膜过程中必须避免的,采用新型的耐酸、耐碱、耐溶剂的分离膜,遵守操作规程可以有效地延长膜的使用寿命。此外,将膜技术与其他方法相结合<sup>[6]</sup>,组成废液膜分离技术体系,将使废液的处理效果得到更大的提高。

## 4 结语

膜分离技术因其自身的优点而得到了迅速发展,它在制浆造纸工业

中应用已由最初的废液浓缩、木素的提纯及分级发展到各个工段的废液处理。随着膜技术的发展,其在制浆造纸工业中的应用亦将更加广泛。

### 参考文献

- [1] 林乔元. 麦草浆黑液治理及其中段废水达标排放技术的评价. 中国造纸, 1999, (4): 50 ~ 55.
- [2] M. Paledogou, J. - N. Cloutier, P. Ramamurthy et al. Membrane technologies for Pulp and Paper Application. Pulp & paper Canada, 1994, 95 (10): 36 ~ 40.
- [3] Pfromm P. H., Membrane - Based Separation for Low - Effluent Pulping and Papermaking. Tappi J, 1996, 79 (12): 14.
- [4] Dufresne R., Lavallee H - C., et al. Comparison of Performance Between Bioreactor and Activated Sludge System for Treatment of Pulping Process Wastewaters. Tappi J, 1998, 81(4): 131.
- [5] 刘莱娥. 膜分离技术. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [6] 孙守亮. 建立造纸工业废液膜分离技术系统. 纸和造纸, 1997, (6): 39 ~ 40.
- [7] 潘学军等. 草浆废液的超滤浓缩. 中国造纸, 1995, (6): 27 ~ 30.
- [8] 邹文忠等. 膜分离技术在麦草 Soda - AQ 制浆废液中的应用. 北方造纸, 1995, (2): 55 ~ 57.
- [9] 安郁琴, 王红玲. 超滤 - 厌氧技术治理麦草浆黑液污染的研究. 中国造纸学报, 1995, (10): 43 ~ 49.
- [10] Jorgen Wagner. 国外造纸, 1990 (2): 43 ~ 49.
- [11] Ren Chengxia, Jin Yongcan, et al. Ultrafiltration of Wheat Straw Black Liquor. International Nonwood Fiber Pulping and Papermaking Conference, 2000, (4): 325 ~ 330.
- [12] Sirshendu De, Prashant K. Bhat-tacharya. Recovery of water and inorganic chemicals from kraft black liquor using membrane separation processes. Tappi J, 1996, 79(1): 103 ~ 111.
- [13] Maria C. Area, et al., Ultrafiltration of NSSC spent liquors and their use as papermaking additives. Tappi J, 2001, 84(6): 64.
- [14] Maria N. De Pinho, Vitor M, et al., Water recovery from bleached pulp effluent. Tappi J, 1996, 79(12):

- 117 ~ 124.
- [15] Surendra Singh, Takeshi Matsuura, Pritam Ramaurthy. Treatment of coating plant effluent with an ultrafiltration membrane. Tappi J, 1999, 82(4): 146 ~ 155.
- [16] Falth F., Pfromm P. H., Bryant P. S. Ultrafiltration E<sub>1</sub> stage effluent for partial closure of the bleach plant. Pulp & Paper Canada, 2001, 102(1): 46 ~ 48.
- [17] M. N. De Pinho, M. Minhalma, et al. Intergration of flotation/ultrafiltration for treatment of bleached pulp effluent. Pulp & Paper Canada, 2000, 101(4): 108 ~ 112.
- [18] 贾凤莲等. 用超滤技术处理漂白废水. 水和造纸, 1999, (6) 38 ~ 39.
- [19] Savoie A., Stuart P. R. and Van Ham D. Ultrafiltration of biologically - treated effluent from a TMP - newsprint mill. Pulp & Paper Canada, 2001, 102(2): 39 ~ 43.
- [20] Fredrik Falth, et al. Ultrafiltration of bleach plant filtrate when using evaporation condensate as washing liquor. Tappi J, 2000, 83(5): 74.
- [21] Bradley H. Upton, et al. Ultrafiltration deinking of flexographic ONP: The role of surfactants. Tappi J, 1996, 82(11): 104 ~ 114.
- [22] Bradley H. Upton, et al. Effects of operating variables on ultrafiltration of flexographic pigments from wash deinking filtrate. Apptia Journal, 1997, 50(2): 113 ~ 120.
- [23] Claussen P. H. Pulp & Paper Canada, 1978, 79(3): 81 ~ 85.
- [24] Pepper D., et al. Reverse osmosis and ultrafiltration for energy conservation and pollution control. Pulp & Paper Canada, 1983, 84(10): 219 ~ 221.
- [25] Dube M., Mclean R., et al. Reverse osmosis treatment: Effects on effluent quality. Pulp & Paper Canada, 2000, 101(8): 42 ~ 45.
- [26] 王晓琳. 膜的污染和劣化及其防治对策. 工业水处理, 2001, 21(9): 1 ~ 5.

## 美国造纸专家到南宁举办讲座

2002年9月16日至9月17日,美国美卓公司13位造纸专家到中国轻工业南宁设计院作《制浆技术巡回讲座交流》,参加这次交流会的有:广西劲达兴纸业公司、南宁糖纸厂、南宁凤凰纸业公司、广西贺达纸业有限责任公司、田林造纸厂、广西贵糖(集团)股份有限公司、广西大学、柳江造纸厂、中国轻工业南宁设计院共9个单位27位制浆造纸专业科技人员。交流会主要由美卓公司的13位专家就该公司的化学制浆、机械制浆、废纸制浆的新技术、新设备及主要生产流程作详细介绍。其具体内容如下:

- 1 化学制浆部分
  - 1) 化学浆新概念;
  - 2) 非木材制浆(竹子、麦草、甘蔗渣等原料);

- 3) 木材处理(软木和硬木);
- 4) 超级间歇蒸煮(400 m<sup>3</sup>容积的立式蒸煮锅及配套的先进设备、自控等);
- 5) 洗涤;
- 6) 筛选(双辊挤浆机的优点);
- 7) 漂白(主要推荐使用臭氧漂白,此项技术可大大减少漂白的污水排放量);
- 8) 纸浆干燥和打包;
- 9) 主要生产线示例;
- 2 机械制浆及废纸制浆部分
  - 1) 化学热磨机械浆发展的里程碑;
  - 2) 现代热磨机械制浆技术机械制浆生产线;
  - 3) 满足各种用途的杨木漂白化学热磨机械浆的生产;
  - 4) 美卓纸业机械浆生产线;
  - 5) 废纸纤维处理技术;

- 6) 浆料制备工艺技术。

专家们介绍的内容特别突出了无论是用化学制浆、机械制浆及废纸制浆,都必需在满足纸浆得率提高、纤维少受损伤、设备先进、维修方便、运行费用低、尽量节省投资、成本下降、能耗减少、污水达标排放并减少排放量。介绍完每个专题后,便由与会者自由提问,专家进行解答并进行热烈的讨论。两天的交流会学术气氛浓厚。美国专家们表示,有些问题他们回国以后还会进行详细的解答并寄来详细的资料。与会者普遍反映,参加这次交流会是一个很好的学习机会、开拓了眼界、增长了知识,受益匪浅,以后还希望有机会多举办些专题讲座,以便更快更多的获得国外造纸行业的信息。

(章穗芳)

## 三倍体毛白杨新疆引进成功

由中国工程院院士、北京林业大学教授朱之悌和张志毅等专家研制的三倍体毛白杨近日宣布在新疆引种成功。

据介绍,三倍体毛白杨具有抗干旱、耐盐碱、耐严寒、抗风沙等特性,是营造农田林网的最佳树种,也是理想的造纸原料。朱之悌、张志毅等专家经过近20年的

潜心研究,于1998年1月通过了国家科技攻关鉴定验收,并在2000年被确定为全国十大重点林业推广项目的首选。

新疆和田地区嘉宇林业公司2000年初从北京林业大学引进三倍体毛白杨,在和田县、民丰县建立试验基地240 hm<sup>2</sup>(3600多亩),扦插的三倍体毛白杨第一年

长到6 m多高,第二年长到7 ~ 8 cm粗,树高13 m以上,生产速度比普通新疆杨快4年以上。

张志毅教授经过考察后认为,新疆的日照、水土等气候条件适宜三倍体毛白杨生产。他建议在进一步扩大试验的基础上,在新疆大面积推广种植三倍体毛白杨。有关专家称,三倍体毛白杨的引种成功,对新疆生态环境建设和林纸业一体化发展具有重大意义。

(何瑛)