

关于各种制浆造纸 废水污染物组成分 析

1、废水水质指标

- 物理指标：悬浮物（SS）、总固含物（TS）、浊度、温度、色度、电导率、pH值等；
- 化学指标：生化耗氧量（BOD）、化学耗氧量（COD）、总有机碳（TOC）、总有机氯化物（TOCl）、硫化物、可吸附有机卤化物（AOX）、二噁英、总氮、总磷、氨氮等；
- 生物指标：细菌总数、大肠杆菌等。

2、指标含义及分析方法

- **悬浮物 (Suspended Solids) :**

水中未溶解的非胶态的固体物。造纸废水中的SS指全部的悬浮体。

造纸工业废水主要是细小纤维，以及胶料、填料和涂料等；废纸废水因废纸来源不同而含有非纤维杂质，泡沫塑料、热熔胶等。

方法：水样通过孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜，截留在滤膜上并与 $103-105\ ^\circ\text{C}$ 烘干至恒重的固体物质。

- **化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand) :**

水或废水中的有机物被强氧化剂氧化所消耗的氧量。作为衡量水中有机物相对含量的指标。废水中还原性无机物如硫化物、亚硫酸盐、亚硝酸盐等也可以被氧化而增加COD值。总COD_{cr}、溶解性COD_{cr}，COD_B、COD_{NB}

方法：在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐做催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

➤ **生化需氧量 (Biologic Oxygen Demand) :**

- 表示废水中可被微生物氧化分解的有机物的量。一般用 BOD_5 (20℃) 表示，指20℃下培养5天测定溶解氧的消耗量。

方法：稀释接种法。将水样注满培养瓶，塞好后应不透气，将瓶置于恒温条件下培养5天，培养前后分别测溶解氧浓度，由两者的差值可算出每升水消耗掉氧的质量，即 BOD_5 值。

➤ **色度:**

- 指水体中含有有色物质的程度。一般对接纳水体的使用价值、下游用水点的水处理费用、水体透光性、水生生物等均有较大影响。

方法：采用铂-钴比色法或稀释倍数法测定。

➤ 硫化物：

- 指水和废水中溶解性的有机硫化物和酸溶性金属硫化物。其含量是水体污染的一项重要指标。

➤ 可吸附有机卤化物（AOX）：

- 水和废水中含有的氯取代有机化合物。

纸浆中木质素和漂白剂元素氯是漂白废水中AOX的来源。

AOX含量通常与未漂浆硬度和多段漂中第一段的元素氯用量有关，是一种强毒性物质。

另外漂白废水中无机氯化物、总有机氯化物和总氯化物存在如下关系：

$$TOCl = TC1 - IOCl$$

3、各种制浆造纸废水污染物组成分析

- 1 备料废水
- 2 化学法制浆废液
- 3 化学机械浆及机械浆废水
- 4 洗涤、筛选、漂白废水
- 5 造纸车间白水
- 6 废纸制浆造纸废水
- 7 污冷凝水

3.1 备料废水

- 木材原料备料废水：

主要包括湿法剥皮废水以及原木或木片洗涤废水，可以利用造纸白水。

用水量：干法 $0\sim 2\text{m}^3/\text{m}^3$ ，湿法开放系统 $5\sim 30\text{m}^3/\text{m}^3$ ，湿法封闭系统 $1\sim 5\text{m}^3/\text{m}^3$ ；

污染负荷 BOD_5 ：干法 $0\sim 3\text{kg}/\text{m}^3$ ，湿法开放系统 $3\sim 6\text{kg}/\text{m}^3$ ，湿法封闭系统 $2\sim 3\text{kg}/\text{m}^3$ ；

废水主要含树皮、泥砂、木屑以及木材中的水溶性物质，包括果胶、多糖胶质及单宁等。

处理方法：废水——物化处理——循环使用，定期送废水处理站进行生化处理

- 非木材原料的备料废水：

- 蔗渣的湿法储存和脱髓，将产生含有大量有机物和悬浮物的废水。

用水量：在开放系统时，耗水量为 $30\sim 60\text{m}^3$ /绝干脱髓蔗渣，

污染负荷：SS $60\sim 120\text{kg}$ /绝干脱髓蔗渣， BOD_5 $10\sim 30\text{kg}$ /绝干脱髓蔗渣。

处理方法：废水送废水处理站进行生化处理

• **竹子**备料与木材相似，在竹子的削片、洗涤和筛选过程中，部分溶出物溶解于水中，造成水污染。竹子备料的用水量变化较大，可达 $2\sim 30\text{m}^3/\text{m}^3$ 实积竹材。
处理方法：备料的污染负荷较低，除去水中的砂石、碎屑等之后，可以回用，定期送废水处理站进行生化处理。

• **麦草或稻草**为原料的备料废水包括洗涤水、除尘器水封及除尘器排除灰尘的洗涤所排出的水。含有的悬浮固体和一定量草屑中的可溶性有机物，增加了废水中的 BOD_5 和 COD_{cr} 。

污染负荷： $\text{COD } 10\sim 70\text{kg/t}$ 绝干草

处理方法：废水——物化处理——循环使用，定期送废水处理站进行生物处理

3.2 化学法制浆废液

● 黑液 (black liquor)

指用烧碱法 (Soda法) 和硫酸盐法 (kp法) 直接蒸煮原料而产生的废水。

表3-1 不同制浆原料黑液的主要组成

成 分	原 料							
	红松	落叶松	马尾松	蔗渣	荻	苇	稻草	麦草
W (固形物) /%	71.49	69.22	70.33	68.36	66.90	69.72	68.70	69.00
W (有机物) /%								
木素	41.00	43.90	37.00	34.10	—	42.40	—	31.60
挥发酸	7.84	11.48	11.35	16.20	—	12.68	17.70	13.30
其他	51.16	44.62	51.62	49.70	—	45.02	—	52.70
W (无机物) /%								
总碱	89.60	90.60	87.00	60.80	77.40	85.00	—	—
Na ₂ SO ₄	3.64	1.89	2.25	3.30	—	5.30	—	—
SiO ₂	0.75	1.89	0.75	7.44	5.44	8.83	15.00	23.90
其他	6.01	7.51	10.00	28.46	—	0.87	—	—

由表可见，黑液中含有有机物和无机物两大类物质。有机物主要是碱木素、半纤维素和纤维素的降解产物，如挥发酸、醇等；无机物中绝大部分是各种钠盐，如硫酸钠、碳酸钠、氢氧化钠以及硫化钠等。

●红液 (red liquor)

指用亚硫酸盐法（SP法）直接蒸煮原料而产生的废液。

制浆所用的化学药剂是以钙、镁、钠、铵等为盐基的酸性亚硫酸盐或亚硫酸氢盐。

此法的蒸煮废液，即红液。有着十分复杂的化学成分，木素和纤维素是有机物中的主要成分，糖类含量也较多，还含有制浆药剂。详见表1-3。

表3-2 亚硫酸盐浆红液成分

W (成分) /%	原料		
	针叶木	阔叶木	非木材原料（蔗渣、芒秆混合亚硫酸氢镁法）
木素磺酸盐	54	46	55.6
总糖	19	19	
己糖	14	5	
戊糖	5	14	
糖衍生物（糖磺酸盐，糖醛酸盐）	20	22	18
挥发性有机物（醋酸、甲酸、呋喃等）	5	11	12
无机物	2	2	5

其中，酸法中的以亚硫酸铵为蒸煮药剂的亚硫酸铵法，其废液中的有机物质主要是木质素含量约占总有机物的一半。易被生物降解利用的糖类和挥发性有机酸约占总有机物的20%。回收化学药品及热能是解决红液污染的根本途径。

表3-3 不同原料亚硫酸盐蒸煮废液污染负荷

原料	生产方法	得率/%	卡伯值	BOD ₇ /(kg/t浆)	COD _{cr} /(kg/t浆)
麦草	NSSC	48-49	18-20	280	1330
杨木	酸法	50	-	335	1233
桉木	酸法	49	12	300	1330
桦木	NSSC	80	-	120	280
云杉	酸法	51	35	300	1200
云杉	酸法	60	-	180	800
白松	酸法	48-49	-	324	1550

3.3 化学机械浆及机械浆废水

这类废水中的污染物，主要是生产过程中产生的溶解性有机物和流失的细小纤维。溶解性有机物的数量，取决于材种和制浆方法。非木材原料化机浆废水COD与BOD污染负荷大大高于针叶木或阔叶木化机浆废水；阔叶木化机浆废水COD、BOD负荷高于针叶木浆废水。

一般来说，化学机械法制浆过程的废液排放量为 $20\sim 30\text{m}^3/\text{t}$ 浆，生化耗氧量和化学耗氧量分别为 $40\sim 90\text{kg}/\text{t}$ 浆和 $65\sim 210\text{kg}/\text{t}$ 浆，并且含有大量的悬浮物和较深的色度。生化耗氧量和化学耗氧量的主要成分是木素降解产物、多糖类和有机酸类，其中木素降解产物占 $30\%\sim 40\%$ ，多糖类占 $10\%\sim 15\%$ ，有机酸类占 $35\%\sim 40\%$ 。

表3-4 不同原料化学机械浆废水污染负荷

原料与预处理工艺	预处理化学药品	COD排放负荷 / (kg/t风干浆)	BOD ₅ 排放负荷 / (kg/t风干浆)
松木CTMP	NaOH	61.8	17.5
杨木CMP	Na ₂ SO ₃	230.9	-
桉木SCMP	NaOH	276	102.4
稻草CMP	Ca(OH) ₂	385.7	175.0

Eg: 对尾叶桉SCMP制浆废水特性分析发现，该废水溶解性总固体含量高达 $3.5\sim 3.8\text{kg}/\text{m}^3$ ，主要包括废水中低相对分子质量挥发酸、溶解性的木素降解物、高相对分子质量树脂酸、脂肪酸、酚类、多酚类及其降解产物、少量的低聚糖等有机物，以及亚硫酸盐等无机物。这些污染物是此类废水毒性的主要来源。

另外，对TMP废水的GC-MS技术分析表明，该废水中挥发性组分主要为呋喃、 α -蒎烯、 β -蒎烯、萜烯醇、海松醇等，另外检测到的毒性有机物多达100多种。还发现，TMP木浆废水中二聚戊烯衍生物、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 α -萜烯醇的生物毒性最强，在废水中的浓度比水生生物半致死浓度高出几十倍。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/685312213033011202>