

膜分离技术处理制浆造纸废水研究进展

李文俊 杨 玲 (四川理工学院 643000)

摘 要 膜分离技术是近年发展起来的一门高新技术,在造纸废水处理方面具有广阔的应用前景。文章介绍了膜分离技术的工作机理、特点以及国内外应用膜分离技术在制浆造纸废水处理方面的研究进展。

关键词 膜技术 制浆造纸废水 处理

膜分离技术作为一种新型的分离技术,是利用特殊的薄膜对液体中的某些成分进行选择性的透过,既能对作用的液体有效净化,又能回收一些有用物质,同时具有分离效率高、节能、无相变、装备简单、操作容易、易维修、易控制等特点。因此,在废水处理中该项技术的应用充满广阔的前景。作为一种新型的废水处理方法,现将膜分离技术在造纸废水处理方面的研究现状及发展趋势介绍如下。

1 膜分离技术机理及膜分离方法

1.1 膜分离技术机理

膜分离技术的机理是:在一定推动力作用下,含不同粒径(或分子量)的微粒流经薄膜表面时溶剂和部分低分子物质透过薄膜,大分子物质被截留,从而实现分离。溶液进入膜过滤器,使它平行地流过膜的表面,在与膜表面接触的同时,溶液的绝大部分透过滤膜(称渗透液),其需分离的物质则被排出系统外(称浓缩液)。

1.2 膜分离技术的方法及各自特点区别

常用的膜分离方法有微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)和电渗析(ED)等。各种膜分离技术的不同点如表 1 所示。

除了上述的膜分离法外,还有膜分离技术与生物反应器

相结合的生物化学反应系统即膜生物反应器(MBR),是以酶、微生物或动植物细胞为催化剂进行的化学反应或生物转化,同时凭借超滤分离膜不断分离出反应产物并截流催化剂而进行连续反应的装置。膜生物反应器目前已逐渐被引入到制浆造纸工业废水处理中。

2 膜分离技术在造纸废水处理上的应用

国内外应用膜分离技术处理造纸工业废水始于 20 世纪 60 年代,膜分离技术最先应用于蒸煮废液的处理,以分离木素、低聚糖等。随后迅速崛起,并发展成为一门重要的新型高效分离技术,其中超滤、反渗透技术在造纸工业废水处理中已实现工业化应用,并扩展到处理纸浆洗、选、漂废水和造纸白水。

制浆造纸废水一般含有悬浮物(包括无机物和

表 1 MF、UF、NF 及 RO 的区别

项目	MF	UF	NF	RO
孔径 (nm)	100~1000	10~100	1~10	小于 1
传递机理	颗粒大小形状	分子特性大小形状	分子大小及电荷	溶剂的扩散传递
截流粒径(nm)	>100	2.0~100	>1.0	>0.06
带电否	否	否	负电	负电
运行压力 ($\times 10^5$ Pa)	0.1~4	0.2~10	3.0~20	10~100
截留物	悬浮物、颗粒纤维	胶体和超过截留相对分子质量的分子	多价离子、有机物	溶质和盐
透过物	水、溶剂、溶解物	水、溶剂、小分子	水、一价离子	水、溶剂
膜类型	多孔膜	非对称性膜	复合膜	非对称性膜及复合膜

收稿日期:2006-06-04

有机物)较多,为避免废水污物堵塞薄膜,减少清洗难度和频率,不宜直接采用一段膜分离法,最好在膜分离前进行絮凝和常规过滤等预处理。

2.1 制浆废液的处理

汪永辉等人应用超滤技术从制浆黑液中提取木素制备活性炭,该方法是黑液综合治理的一条新途径,适合于中、小型纸厂。经超滤处理后的黑液,COD去除率达(60~65)%,BOD₅去除率达80%以上,黑液中木素提取率达(80~85)%,由木素制成的活性炭得率高,吸附容量大。

芬兰 Rauma 纸厂用面积 336m² 的超滤元件浓缩亚硫酸盐浆废液,日处理量可达 2 500t;我国东北某亚硫酸盐厂也在 20 世纪 90 年代引进超滤装置,日处理 378.5t 亚硫酸盐废液,据称与蒸发方法比较,投资可节约 70%,每去除 1m³ 水的操作费用可节约 60%;挪威 Borregard 公司利用超滤技术纯化分级木素磺酸盐,后续生产香草醛,可将废液 TDS 由 (8~10)% 浓缩到 22%,膜寿命长达 1 年以上。另外,英国 Kronospan 纸业公司在北威尔士的 Chirk 纸厂,曾于 1995 年利用膜分离技术处理盘磨机械浆废水,并实现了零排放。谭绍早等以聚丙烯腈为基膜,壳聚糖为改性剂采用紫外辐射法制备了一种新型纳滤膜,处理 CTMP 废水,其对钠的截流率为 40.1%,且浓缩液中的固形物含量、燃烧热比原废液大大增加,可满足碱回收工段的要求。

薛建军等人研究用 MAE 单阳膜技术控制制浆黑液的污染,研究表明 MAE 单阳膜技术不但能回收有用的化学品,还可将黑液中的 COD_{Cr} 从 112 000mg/L 降到 2 000mg/L 左右,COD 去除率达 98% 左右。

对脱墨浆废水传统的处理方法为浮选法,但浮选法难以有效除去柔版印刷的水基油墨,而用超滤技术可达到较高的去除率。超滤处理柔版印刷水基油墨已在印钞废水处理中得到实际应用,废水回用率可达(80~90)%。

对超滤处理柔版印刷水基油墨废水的研究结果表明:膜通过量可达 53.5L/m²·h 以上;当油墨浓度高于 0.4% 时,通过率与油墨浓度呈对数关系,膜通过量稳定且污染少;低油墨浓度时,通过率与膜污染有关,而与油墨浓度无关。

电渗析适于离子选择性的透过,达到分离的目的,可用于碱回收困难的中小型草浆厂,采用电渗析

法可以从黑液中回收一部分碱,还可用于水的净化等。采用单阳膜电渗析从造纸废液中回收碱,陈长春等人做了相关研究,结果为回收碱的电耗在 3 000~3 500 kW·h/t 碱(其中水电解消耗部分能量),比氯碱厂生产烧碱和黑液燃烧回收碱的能耗都低,当回收终点黑液 pH 值是 7 时,Na⁺回收率为 50%,阳极黑液含 Na⁺ 5 000~7 000mg/L,可直接用于蒸煮。罗菊芬等采用中性膜和传统电渗析结合回收碱后,再将黑液酸析提取木素,避免了水的电解,回收碱的电耗在 1 000 kW·h/t 碱左右。

中科院冰川所与兰州造纸厂合作研究反渗透法处理草浆黑液,结果为膜与黑液接触 504h 未见水解现象,有机物去除率 93.4%,无机物透过率 82.5%,膜通过量 120L/m²·h。D. Pepper 等人采用 12m³ 的反渗透膜,施加压力为 4 000~6 000kPa,可将 11% 的亚硫酸盐蒸煮液浓缩到 22%,能耗和生产成本均比多效蒸发要低。

姜海龙等人采用 0.2μm、0.8μm 无机陶瓷膜对碱法草浆黑液进行微滤。结果表明这两种陶瓷膜透过液 COD 截留率达 60% 以上,木素截留率达 75% 以上,微滤后木素浓缩比为 2.7。

2.2 漂白废水的处理

超滤技术处理漂白废水,特别是碱处理段(E段)废水,选用透过 6 000~8 000 相对分子质量的膜,COD、AOX、色度去除都可达到满意的效果。陕西科技大学张珂等利用透过相对分子质量不同的膜已进行了草浆 CEH 漂白废水的超滤处理研究,取得了较满意的效果。

F. Zhang 进行了草浆 CEH 漂白废水的超滤处理研究,选用透过相对分子量分别为 3 000(A)、10 000(B)、30 000(C)、60 000(D)4 种平板 PS 膜(操作压力 0.3MPa,单膜有效面积 0.33cm²)进行对比研究,结果表明 A、C 膜具有较明显的分离效果和膜通量,分别以 C、A 膜为一级、二级联合处理 CEH 漂白废水,膜通量为 16.6L/m²·h,BOD₅ 去除率 66.0%,COD_{Cr} 去除率 85.1%,TOC 去除率 71.6%。

据文献介绍,草浆 CEH 三段漂白废水经超滤后透过液的特性为 COD_{Cr} 浓度 136.8mg/L(COD 去除率为 88%)、BOD₅ 浓度为 91.4mg/L(BOD 去除率 60%)、TOC 含量为 0.41 mol/L(去除率为 76.8%),且在透过液中加入 0.1%EDTA 后可用于膜的清洗,清洗后水通过量恢复率达 90% 以上;日本大王造纸公司三岛

工厂在 1981 年采用超滤技术处理硫酸盐木浆漂白 E 段废液,处理废水量为 4 000m³/日,COD_{Cr} 去除率达 78.7%,色度去除率达 93.7%,总固形物去除率达 35.5%,渗透液作为洗涤水回用,浓缩液则送碱回收系统。

在造纸工业中,L.P. Raman 等人用纳滤膜对木浆漂白废液进行处理,去除氯化木素和 COD 高色度物质 90%以上。

2.3 造纸白水的处理

造纸过程白水的排放量取决于造纸系统中白水的封闭循环程度。白水中含有细小纤维、填料、胶料等,白水封闭循环程度越高,越易造成金属离子、无机盐、小分子溶解胶体物的过度蓄积及微生物的繁殖、生长等,从而影响纸机的正常运行与产品质量,因此,去除造纸白水中的胶体及各种溶解物质对实现造纸用水全封闭循环使用是非常必要的。对于造纸白水的处理,由于白水中含悬浮物较多,应先经初级处理(如用格栅、斜网过滤等),再利用微滤技术进行预处理,目的是尽可能地除去白水中的各种悬浮

物、胶体物质等,最后利用超滤技术,为实现造纸白水全封闭循环创造条件。

Sierka 等人采用透过不同等级分子质量的 UF、MF、NF 及 LPRO(低压反渗透膜)对三种白水进行了试验,结果如表 2 所示。从处理后 TOC、COD 及电导率变化指标来看,微滤处理效果的三项指标均在 5%左右,所以,微滤处理仅适合于去除白水中的悬浮颗粒物或不溶有机物。采用低压反渗透膜处理(BW-30)对白水中 TOC 的去除率最高达(78.0~96.7)%,对白水中的 COD 去除率也高,达(88~94.2)%,电导率下降了(95.1~97.3)%。采用纳滤膜(DESAL-5)处理对白水中 TOC 的去除率居第二位,高达(78.0~93.6)%,对白水中的 COD 去除率高达(87.6~95.2)%,电导率下降了(63.6~74.0)%。超滤膜 G-10 处理白水的效果较好,而 G-50 膜处理后三种指标变化最高不超过 40%,处理效果一般。NTR-7410 膜带有负电荷及离子交换能力,而白水中的细小纤维带有负电荷,该膜应有较好的有机物截留效果,而电导率变化不大。

表 2 三种白水的超滤、微滤、纳滤及反渗透处理结果

膜类型及型号	测定指标	进 出 去除率 1 [#] 白水 (%)			进 出 去除率 2 [#] 白水 (%)			进 出 去除率 3 [#] 白水 (%)		
UF(G-10)截流相对分子质量 500 至 2 500	TOC(mg.L ⁻¹)				22.2	3.3	85.1			
	COD _{Cr} (mg.L ⁻¹)				49.6	12.8	74.2			
	电导率(10 ⁻³ s.m ⁻¹)				150.0	70.0	53.3			
UF(G-50),截流相对分子质量 15 000	TOC(mg.L ⁻¹)	10.0	8.8	12.0	22.2	14.2	36.0	82.3	59.9	27.2
	COD _{Cr} (mg.L ⁻¹)	27.5	21.6	21.5	49.6	30.5	38.5	208.0	126.0	39.4
	电导率(10 ⁻³ s.m ⁻¹)	155.0	126.5	18.4	150.0	130.0	13.3	316.0	285.0	9.8
UF(NTR-7410)负电荷膜,有离子交换能力	TOC(mg.L ⁻¹)							82.3	47.8	41.9
	COD _{Cr} (mg.L ⁻¹)							208.0	97.6	53.1
	电导率(10 ⁻³ s.m ⁻¹)							316.0	295.4	6.5
MF(MF-0.22μm)	TOC(mg.L ⁻¹)				22.2	21.6	2.7	82.3	77.9	5.3
	COD _{Cr} (mg.L ⁻¹)				49.6	38.4	22.6	208.0	198.4	4.6
	电导率(10 ⁻³ s.m ⁻¹)				150.0	145.0	3.3	316.0	300.0	5.1
NF(DESAL-5)	TOC(mg.L ⁻¹)	10.0	2.2	78.0	22.2	1.42	93.6	82.3	5.7	93.1
	COD _{Cr} (mg.L ⁻¹)	27.5	3.4	87.6	49.6	2.4	95.2	208.0	14.4	93.1
	电导率(10 ⁻³ s.m ⁻¹)	155.0	55.3	64.3	150.0	39.0	74.0	316.0	115.0	63.6
LPRO(BW-30)	TOC(mg.L ⁻¹)	10.0	2.2	78.0	22.2	0.74	96.7	82.3	4.2	94.9
	COD _{Cr} (mg.L ⁻¹)	27.5	3.3	88.0	49.6	2.9	94.2	208.0	12.0	94.2
	电导率(10 ⁻³ s.m ⁻¹)	155.0	4.4	97.2	150.0	4.0	97.3	316.0	15.5	95.1

瑞典 Arctic 纸厂在 1999 年安装了超滤膜装置(其生产能力为 40m³/h,膜面积 462m²,透膜压力 100~400kN/m²,膜能耗 1.5~2kW·h/m³),处理了 50%的纸机排放白水,经超滤后,悬浮物除去率达 95%以上,20%的渗透水可作为原水在工厂重复使用,其浓

缩液返回到生物系统处理。该厂于 2002 年在白水循环系统安装了超滤系统(其生产能力为 10m³/h,膜面积 270m²,透膜压力 100~400kN/m²,膜能耗 1.5~2kW·h/m³),经超滤后,悬浮物除去率也超过了 95%,且净化后的水可代替清水用于纸机网部的喷淋,这些超滤系

统使该纸厂的清水用量在 2003 年低于 $3\text{m}^3/\text{t}$ 纸。

韩怀芬等应用好氧 MBR 处理造纸综合废水(黑液、中段水、白水),并与传统的活性污泥法与生物接触氧化法进行比较,结果表明,用 MBR 处理造纸废水,出水 COD_{Cr} 可以降低到 100mg/L 以下(系统水力停留时间为 18h),整个反应器的总去除率最高达 90%以上;而与之相对的活性污泥法和接触氧化法控制水力停留时间近 40h 后,出水 COD_{Cr} 还是达不到实验的要求,分别是 149.3mg/L 和 197.3mg/L ,这充分说明了 MBR 对难降解废水的处理效果比活性污泥法和生物接触氧化法要好。国外有研究用 MBR 及传统的活性污泥法分别处理制浆废液,结果表明 MBR 法比活性污泥法更能有效地去除浆料中的 COD、TOX 及 SS。MBR 处理造纸废水与其他的生物法相比,具有以下优点:①分离效率高;②有利于生物反应器中微生物浓度提高;③有利于提高微生物反应效率;④可提高传氧效率。另外该系统还具有易于实现自动控制、操作管理方便、处理效果好、出水水质稳定、占地空间小等优点。

3 结语

膜分离技术作为 21 世纪与光纤、纳米、超导等技术并列的 6 大新技术之一,在当前实际应用中还存在着许多弊端,如膜的劣化、浓差极化、膜污染及膜组件价格高等问题,限制了膜分离技术的发展,这些问题都有待于科研工作者去探索,去改进。随着对膜分离技术研究、开发及应用的不断深入,膜分离技术在制浆造纸工业废水治理和综合利用方面必将具有更加诱人的广阔发展前景。

参考文献

- 刘锐,黄霞,刘若鹏等.膜生物反应器与传统活性污泥工艺的比较[J].环境科学,2001,22(3):20.
- Dufresne. R Comparative study of the performance of a system of MBR and that of a conventional activated sludge for treatment of pulping effluents[J]. pulp & paper Canada,1998,99(2):51.
- 汪永辉,蒋志贤,曹德身.超滤法从造纸黑液中提取木质素制备活性炭[J].上海环境科学,1994(2):10~13.
- Jonsson A S, et al. Desalination [M],1985,53:181.
- Steve Finnemore, Tony Hackney. Eero discharge at Kronospan Mill—Recent advances in wood pulp effluent treatment [J]. Paper Technology,2000(2):132~134.
- 谭绍早,陈震华.聚丙烯腈纳滤膜的制备及对造纸废水的截流性能[J].中国造纸学报,2002,(2):63~66.
- 薛建军,何婷婷,狄挺.膜技术在处理造纸黑液污染中的应用[J].膜科学与技术,2005,25(8):74~78.
- 周承军.膜分离技术在环境工程中的应用研讨会文集[C].井冈山,1997:101.
- Upton BH, Gopal A, et al. Ultrafiltration deinking of flexographic ONP: The role of surfactants [J]. Tappi, 1999,82(11):104.
- Chabot B, Gopal A, et al. Effect of Ultrafiltration Permeate Recycling on Deinking Efficiency of Flexo-printed Newspapers [J]. Progress of Paper Recycling,1998:26.
- 陈长春,刘建,方建够.电渗析法处理造纸黑液回收碱的实验研究[J].环境污染与防治,1997,19(21):7~10.
- 罗菊芬,周海清.第三届全国膜和膜过程学术报告会论文集[C].北京:1999,25(1):28.
- 张珂等.造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术[M].北京:中国轻工业出版社,1992:187.
- Pepper D., et al. Reverse Osmosis and Ultrafiltration for Energy Conservation and Pollution Control [J].Pulp & Paper, Canada,1983,84(10):219~221.
- 姜海龙,瞿振山,刘梅城等.陶瓷膜微滤技术用于草浆黑液浓缩[J].纸和造纸,2005;5(3):68~70.
- Papermaking Science and Technology. Book19:Environmental [M], Helsinki, FPEA and TAPPI PRESS,1998:65.
- Fang Zhang. Ultrafiltration of bleachery effluent. 3rd International Nonwood Fiber Pulping and Papermaking Conference [C],1996:637.
- 武书彬.造纸工业水污染控制与治理技术[M].北京:化学工业出版社,2001:335.
- Roman L.P. et al. Consider NF for membrane Separation[J]. Chemical Engineering Progress,1994(4).
- Sierka R A, et al. The treatment of whitewater by adsorption and membrane techniques [C].1994 International Environmental conference Proceedings,1994:249~256.
- 曹邦威.膜分离技术及其用于造纸废水处理 [J].纸和造纸,2005;8 增刊:66~69.
- 韩怀芬,金漫彤.膜生物反应器处理造纸废水试验[J].水处理技术,2001,27(2):96.
- 何毅.膜生物反应器废水处理组合工艺的研究进展[J].工业水处理,2001,21(7):5.
- 李秀芬,傅学起,胡国臣.膜生物反应器在废水处理中的优势[J].工业水处理,2001,21(8):9.

作者简介:李文俊,男,副教授,主要从事制浆造纸方面的教学与科研工作。