

沸石净化剂制备及治理造纸废水应用试验*

葛学贵

(中国地质大学, 武汉 430074)

左玉明 李大好

(河南省地矿厅第三地调大队, 信阳 464000)

倪礼俊 王玉清

(湖北马坪造纸厂, 马坪 432400)

主题词 沸石净化剂 制备 治理 造纸废水

提 要 将 80 目信阳上天梯斜发沸石岩经水润湿后, 与水解后能形成多核、多羟基、带高正电的铝盐、铁盐按一定比例混合, 同时加入适量的反应助剂充分搅拌; 然后将混合物的 pH 值调至 4~5 并陈化数小时; 最后将混合物在 200~250 °C 的温度下烧结制成“沸石净化剂”。用该净化剂处理 pH ≈ 9、COD_{Cr} < 3 500 mg/L 的草浆型造纸终端废水, 若重量比为 1:900, 则可使 COD_{Cr} 降低到 450~960 mg/L, 达到国家造纸行业 2~3 级排放标准。试验证明, 沸石净化剂有一定的应用前景。

1 引 言

造纸工业废水是最大的环境污染源之一, 特别是以稻草、麦秸、芦苇、蔗渣等草本植物为原料的中、小型造纸厂所排放的污水, 以其成分复杂、量大、色深、恶臭、浓度高对人类生态环境造成了灾难性的破坏。虽经多年的研究, 提出了一系列的治理方案, 但除适用于以木材为原料或年产 18 000 t 以上的较大型造纸企业的“碱回收法”外, 尚无十分完善的治理草浆型中、小型造纸企业废水的技术。笔者欲将天然沸石应用到该方面, 为治理草浆型造纸废水提供一点新思路。

天然沸石是当今世界各国十分重视的新兴非金属矿产资源。它以优异的吸附、离子交换性能正越来越广泛地被应用在“三废”治理中。在用其除去废气中的 SO₂、H₂S、NH₃、CO, 消除废水中的放射性元素¹³⁷Cs、⁹⁰Sr, 去除 Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺ 等金属离子方面, 国内外学者已有一些研究^[1], 但较少见到用其治理造纸废水的报道。笔者近年来以河南信阳上天梯斜发沸石岩为基体原料, 选择合适的配位化合物在一定条件下对其改型、改性、复合, 制备出笔者所称的“沸石净化剂”。通过在马坪造纸厂的试验, 证明该净化剂对草浆型造纸废水中的污染成分有交换、吸附、络合、絮凝等多重作用, 可使无机和有机污染物同时从废水中分离出来, 达到净化废水的目的。本文将扼要介绍净化剂的制备工艺及治理造纸废水的应用试验。

2 沸石净化剂制备工艺

——将河南信阳上天梯斜发沸石岩破碎至 80 目左右, 加入计量水搅拌, 使其充分润湿; 随

* 本文由国家自然科学基金重点项目(编号: 49832005)及原地质矿产部非金属应用项目(编号 94-07)资助

第一作者简介 葛学贵, 女, 1946 年生, 副研究员, 现主要从事非金属材料研究。

收稿日期 1999-04-08, 改回日期 1999-06-14

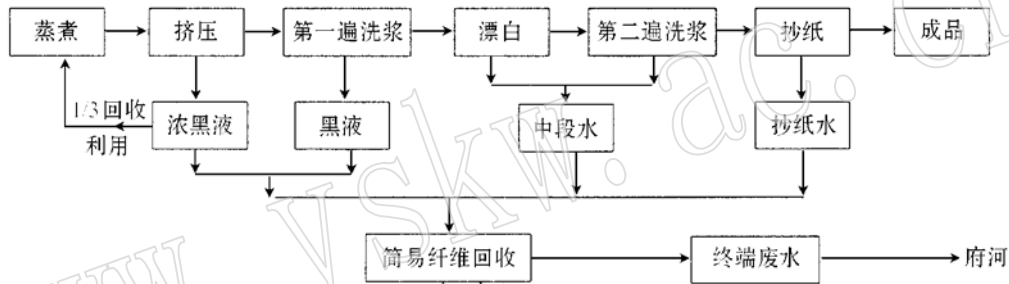
后,按比例投入水解后能形成多核、多羟基、带高正电的铝盐和铁盐继续搅拌混合均匀,与此同时,逐步加入适量的反应助剂;然后,用无机酸调 pH 值至 4~5;将上述混合物陈化数小时后置入烧结炉中,在 200~250 ℃ 的温度下反应一定时间;最后,将发泡、结构疏松的块状物自然降温后粉碎至 80 目即成“沸石净化剂”成品。

该净化剂为灰白色粉末状固体,无毒、无臭、化学性质稳定。其制备流程全部在常压和较低的温度下进行,能源消耗小,设备简单,且无尾渣、无污染。

3 治理造纸废水的应用试验

3.1 试验工厂基本情况

沸石净化剂的应用试验主要在湖北马坪造纸厂进行。该厂以稻草、麦秸为造纸原料,总生产能力为 8 000 t/a。其主要生产流程及各工序排水情况见以下框图:



各工序排水 COD 浓度、pH 值见表 1。马坪造纸厂废水排放水域——府河被污染情况见表 2。

表 1 马坪造纸厂各工序排水 COD 和 pH 值

Table 1 The COD and pH value of Maping Papermaking Works

| 项 目 | 工 序 和 排 水 | | | |
|-------------------------|-----------|---------|-------|-------|
| | 挤压浓黑液 | 第一遍洗浆黑液 | 中段水 | 终端排放水 |
| COD _{cr} /mg/L | > 12 000 | 11 400 | 1 170 | 2 587 |
| pH | > 12 | 10~11 | 7 | 9 |

表 2 马坪造纸厂上、下游水质 COD 监测

Table 2 COD monitoring of water quality at upper and lower streams of Maping Papermaking Works

| 监测项目 | 地点(距废水出水口) | | | |
|-------------------------|------------|---------|---------|----------|
| | 上游 14 km | 上游 8 km | 下游 8 km | 下游 40 km |
| COD _{cr} /mg/L | 138 | 96 | 144 | 96 |

从表 1、表 2 可见,马坪造纸厂废水对府河有一定的污染,对其治理十分必要。

3.2 净化效果试验

用沸石净化剂对表 1 中的几种废水进行处理,其结果是:

(1) 对挤压浓黑液,不论怎样加大净化剂用量,处理效果均不好。净化剂投入量少时,没有明显反应;加大净化剂用量后,析出大量絮状物并发泡、放热,浓黑液呈深褐色糊状,絮状物无法简单分离出来。

(2) 对第一遍洗浆黑液,单纯用沸石净化剂处理,效果仍不理想,COD去除率仅44.5%(若与酸析等其它方法配合使用效果较好)。

(3) 对终端排放水,使用沸石净化剂,净化效果较明显。表3列出了用不同比例的沸石净化剂处理终端废水时的COD去除情况。

表3 不同比例沸石净化剂处理终端废水效果

Table 3 The results of using zeolite purificant at different ratios to treat the terminal waste water

| 沸石净化剂与废水重量比 | COD _{cr} /(mg·L ⁻¹)(处理前) | COD _{cr} /(mg·L ⁻¹)(处理后) | 去除率/% |
|-------------|---|---|-------|
| 1: 800 | 2 480 | 424 | 82.90 |
| 1: 900 | 2 480 | 448 | 81.94 |
| 1: 1 000 | 2 480 | 528 | 78.71 |
| 1: 1 100 | 2 480 | 976 | 60.65 |

由表3可见,既能使终端废水达到450 mg/L(GB3544-92)的国家二级排放标准,又有合理的投入产出经济效益的沸石净化剂与废水的重量比是1:900。这一比例较宋文东等人^[2]提出的以200:10的比例,使COD_{cr}从1 259 mg/L降至736 mg/L的技术有了长足的进步,使沸石净化剂具备了一定的实用性。

笔者按1:900的比例用沸石净化剂对武汉市汉南造纸厂、荆州造纸厂等5家企业的终端废水进行了处理,其结果见表4。

表4 沸石净化剂处理5家造纸企业终端废水效果

Table 4 The comparison of the results of using zeolite purificant to treat the terminal waste water in five papermaking works

| 企业名称 | 造纸原料 | 使用水源 | 废水存放时间/h | COD _{cr} /(mg·L ⁻¹) | | 去除率/% |
|----------|-------|------|----------|--|-----|-------|
| | | | | 处理前 | 处理后 | |
| 武汉市汉南造纸厂 | 稻草 | 长江水 | 48 | 2 460 | 455 | 81.45 |
| 湖北荆州造纸厂 | 芦苇 | 长江水 | 36 | 2 150 | 375 | 82.55 |
| 山东牟平造纸厂 | 麦秸、稻草 | 地下水 | 120 | 1 838 | 378 | 79.43 |
| 湖北郧县造纸厂 | 龙须草 | 汉水 | 360 | 1 580 | 345 | 78.16 |
| 河南信阾造纸厂 | 麦秸、稻草 | 狮河水 | 4 | 3 280 | 820 | 75.00 |
| | | | 192 | 2 420 | 780 | 67.77 |

由表4可见,沸石净化剂对处于不同地区,采用不同原料,使用不同水源,存放不同时间的造纸终端废水均有较好的净化作用。

3.3 净化效果放大试验

为了使沸石净化剂能进入实际生产中,起到真正意义上的废水治理作用,笔者在3.2节试验的基础上,做了进一步的放大试验。放大试验的主要设备是:水池、水泵、搅拌机、板框压滤机等。采用的净化流程是:截流终端废水→加沸石净化剂→搅拌→絮凝→沉淀→排上

清液→沉淀物中加凝聚剂→压滤(排压滤水)→清除、回收滤渣。现场实测压滤后所排水的 COD_{Cr} 值为890~960 mg/L,基本达到900 mg/L(GB3544-92)的国家三级行业排放标准,但与小型试验相比,效果相差甚远。其原因是,排完上清液后的沉淀物在压滤过程中受到板框压滤机强大的挤压作用,沉淀絮凝物破碎,部分小颗粒漏过滤布又重新分散到废水中,致使COD去除率降低。若用新的凝聚动力学理论解释^[3],则认为处于分散状态的污染成分,在起架桥作用并在体系外提供能量的沸石净化剂的作用下,主要由以下三种机理形成团块凝聚状态:①流体搅拌流动引起同向凝聚;②布朗运动导致异向凝聚;③絮凝物表面瞬间不均匀性形成机械脱水压缩作用。这样形成的絮凝物本身具有极大的不稳定性。如何将纤维素、半纤维素等有机分子为主形成的含水高、密度小的絮团较彻底地从液体中分离出来是个极其复杂的问题,笔者将作进一步的探索。目前,为了尽快解决放大试验中出现的问题,正在设计让絮凝物经多层砂床过滤、选择离心机离心浓缩液、改进沉淀水池结构等措施来取代压滤工艺流程,以期突破固液分离难题。

4 结论及存在问题

(1) 沸石净化剂制备工艺简单,无尾渣、无污染。

(2) 沸石净化剂对 $pH \approx 9$, $COD_{Cr} < 3500$ mg/L的草浆型造纸终端废水有一定的净化作用。小型试验中可使 COD_{Cr} 降至450 mg/L左右,去除率约82%,达到国家造纸行业二级排放标准。放大试验中亦可使 COD_{Cr} 降至890~960 mg/L,去除率约62%,达到国家造纸行业三级排放标准。该净化剂颇具应用前景。

(3) 放大试验中存在着因污染物凝聚团块强度不够,被压滤机挤压破坏,部分絮凝小颗粒重新分散到废水中,影响净化效果的问题。需在污染絮凝沉淀物从液体中最终分离出来的技术方法、设备选择及凝聚团块增强措施上做进一步深入的研究。

本文中大量测试、实验由黄少云讲师协助完成,王文魁教授给予过笔者许多指教,在此一并表示深深的谢意!

参 考 文 献

- 1 潘兆橹,万朴等.应用矿物学.武汉:武汉工业大学出版社,1993.
- 2 宋文东,赵文惠,杨景.用天然沸石处理造纸废水.牡丹江师范学院学报(自然科学版),1994(1):24.
- 3 李培元等编译.水处理工艺学.武汉:华中理工大学出版社,1989,150~250.

The Preparation of Zeolite Purificant and the Test for Treating Papermaking Waste Water

Ge Xuegui

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Zuo Yuming, Li Dahao

(No. 3 Geological Surveying Party, Henan Bureau of Geology and Mineral Resources, Xinyang 464000)

Ni Lijun, Wang Yuqing

(Maping Papermaking Works, Maping 432400)

Key words: zeolite purificant; preparation; treat; papermaking waste water

Abstract

The papermaking waste water of straw_pulp type is the most serious contaminate to environment and industrial water pollute difficult to handle. Using purificant made by zeolite from Shangtianti of Xinyang, the authors treated papermaking waste water and got good result. The experience obtained provides a new idea for purifying papermaking waste water. The preparation of purificant is carried out in accordance with the following process: dip the 80 mesh zeolite powder into water; after bringing about hydrolysis, the aluminate and ferrite with polynuclear, polyhydroxy and high electropositivity can be formed and are mixed in a certain proportion. At the same time, add moderate amounts of assistant preparation of reaction and fully stir them. Then this mixed substance is put into a tank with temperature 200~ 250 °C, and reacts chemically for a certain time to form sintered blocks. Finally, grind the loose sintered blocks until they become 80 mesh size, forming zeolite purificant. This purificant is nonpoisonous, scentless, stable chemically, and its preparation technique is simple, without letting tail dregs.

At the proportion of 1: 900 this purificant is used to treat the terminal waste water of the Maping Papermaking Works, Hubei, according to the following technological process: cut off the terminal waste water → add purificant → stir → form cotton_like coagulate → precipitate → drain off the upper clear water → further precipitate → filter with pressure → retrieve filtered dregs. In the small test the process can reduce COD_{cr} of waste water from 3500 mg/L to about 450 mg/L; in the large test it can also reduce COD_{cr} to 890~ 960 mg/L. Therefore, the technological process has reached the 2nd or 3rd Grade of the State Industrial Letting Criteria (GB 3544_92). The same effect has been realized in using the purificant to treat the terminal waste water of the following papermaking works: Hannan in Wuhan, Jingzhou and Yunxian in Hubei, Xinyang in Henan, and Muping in Shandong. These tests show that the zeolite purificant has good prospects in treating waste water; nevertheless, comprehensive studies are needed to strengthen the cotton_like coagulate.