

造纸黑液的 CWO 技术处理工业应用试验研究

孙石¹, 王树东², 王向荣², 李富华², 杨英², 钱彪², 原田吉明³

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明环境工程技术研究中心, 云南 昆明 650032;
3. 日本大阪煤气公司, 日本 大阪 554)

摘要: 采用 200 L/d CWO 小型工业试验装置对造纸黑液进行处理试验研究, 结果表明 CWO 技术装置对处理造纸黑液(COD_{cr}50 048 mg/L, NH₃- N 385 mg/L) 具有良好的技术可行性, 该废水经处理后(催化反应时间 50~ 60 min), 废水中 COD_{cr}, NH₃- N 的去除率即可达到 99% 以上, 处理水中的 COD_{cr}, NH₃- N 浓度均可达到国家排放标准(COD_{cr}< 100 mg/L, NH₃- N < 15 mg/L), 且废水的脱色、除臭效果明显. 国产化 20 m³/d CWO 工业装置对造纸黑液的连续处理运行结果表明, CWO 技术在国内已达到工业化应用水平, 并具有较好的经济性.

关键词: 造纸黑液; CWO 处理技术; 工业应用 试验研究

中图分类号: X 703. 1 文献标识码: A 文章编号: 1007- 855X(2003)04- 0101- 04

Industrial Application Test Research on the CWO Technology for Treating the Black Liquor Papermaking

SUN Pei shi¹, WANG Shu dong², WANG Xiang rong²,

LI Fu hua², YANG Ying², QIAN Biao², Harada Yoshiaki³

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Environmental Engineering Technology Research Center of Kunming City, Kunming 650032, China;
3. Osaka Gas Co. Ltd, Osaka 554, Japan)

Abstract: By using the 200 L/d CWO tester, the black liquor of papermaking was treated. In the treatment tests, the CWO technology displayed its good technique applicability for treating the wastewater (COD_{cr} 50 048 mg/L, NH₃- N 385 mg/L). After the treatment by using the CWO test plant (catalytic reaction time 50 ~ 60 min), more than 99% COD_{cr} and N H₃- N could be removed from the wastewater. The treated wastewater could meet the emission standard (COD_{cr}< 100 mg/L, NH₃- N < 15 mg/L). And the wastewater could be decolorized and deodorized effectively in the CWO treatment process. The 20 m³/d CWO industrial installation was run continuously and steadily for treating the black liquor of papermaking with lower cost in this research. The results indicated that the application research of CWO technology had reached the level of industrialization use in China.

Key words: black liquor of papermaking; Catalytic Wet Oxidation process (CWO); industrial application test research

0 引言

造纸黑液是现阶段的一种难处理高浓度工业废水, 其特点是废水量大、色度及碱度高、污染物浓度高

收稿日期: 2003- 04- 28; 基金项目: 国家高技术产业化推进项目(项目编号: 99- 257); 云南省“九.五”重点科技攻关项目(项目编号: 97- 023); 昆明市重点科技攻关项目(项目编号: 98- 016).

第一作者简介: 孙石(1957~), 男, 工学博士, 教授; 主要研究方向: 环境工程专业的教学及生物法工业废气净化、高浓度工业废水和废渣综合利用技术. E-mail: sunps@ynmail.com, sunps@km169.net

(一般 COD_{Cr} 浓度高达数万 mg/L) 且成分复杂(其中的有机氯化物还有致癌作用), 采用当前的生物法净化技术一般难以将其快速处理达标. 目前对造纸黑液的处理和综合利用方法已有许多研究, 但至今尚无可以大范围推广应用的实用处理技术及装置. 许多造纸企业长期受这一难题的困扰. 因此, 研究开发这类高浓度生化难处理工业废水的净化处理技术, 仍是目前废水处理技术研究领域内的一个热点^[1-3].

CWO 技术是专门用于高浓度工业废水处理的湿式催化氧化处理技术(Catalytic Wet Oxidation Process 简称为 CWO), 是一种废水的深度处理技术^[4-6]. CWO 技术是现阶段用于处理高浓度生化难降解工业废水的有效方法之一. 日本及其它发达国家, 已趋向于把 CWO 技术视为第二代工业废水处理的高新技术之一, 专用于处理采用第一代常规技术(如生物处理、物理化学处理等)难以处理或无法处理的高浓度生化难降解工业废水. 经过不断的发展与完善, CWO 技术将会成为 21 世纪工业废水处理的替代新技术之一.

本研究通过引进、消化吸收及试验应用日本大阪煤气公司先进的 CWO 高浓度工业废水处理技术及其 200 L/d 小型工业试验装置, 在昆明完成了对该技术工业应用装置(20 m^3/d) 的国产化设计制造以及试验运行, 目前已使之初步形成了一项适合我国国情的解决高浓度生化难降解工业废水处理难题的实用工业新技术. 本文主要介绍采用 CWO 技术及装置处理造纸黑液的工业试验研究成果情况, 以显示 CWO 技术处理这类高浓度工业废水的可行性.

1 CWO 处理技术工艺概要

CWO 处理技术工艺即在一定温度(170~300 $^{\circ}\text{C}$) 和压力(1.0~10 MPa) 条件下, 在填充专用固定催化剂的反应器中, 利用氧气(空气, 不经稀释) 一次性对高浓度工业有机废水中的 COD, TOC, 氨、氰等污染物进行催化氧化分解的深度处理(接触时间 0.1~2.0 h), 使之转变为 CO_2 , N_2 和水等无害成份, 并同时脱臭、脱色及杀菌消毒, 从而达到净化处理废水的目的^[4]. 该工艺不产生污泥, 只有少量装置内部的清洗废液需要单独处置. 当达到一定处理规模时, 还可以热能形式回收大量能量. CWO 技术典型工艺流程如图 1 所示.

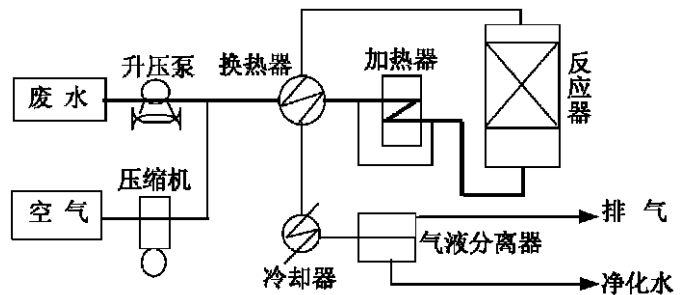
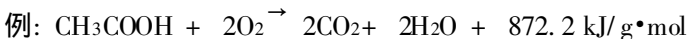


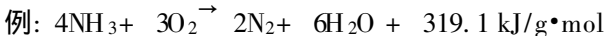
图 1 CWO 技术工艺流程示意图

CWO 工艺技术处理高浓度工业废水是一个涉及液、气、固三相的复杂反应过程, 在固体催化剂填充的反应器中主要发生下列氧化放热反应^[4]:

1) 有机物(碳水化合物、BOD, COD)



2) 氮化物(NH_3 , 有机氮化物)



3) 硫化物(硫化氢、有机硫化物)



采用 CWO 工艺处理高浓度工业废水, 根据需要可由一个独立的废水处理系统操作将废水直接处理达标, 也可通过催化氧化使废水中的有机污染物低分子化处理后, 再与常规活性污泥法或厌氧消化法组合使用达到所需排放标准. 经处理达标后的废水可以直接排放, 也可以循环利用.

2 CWO 技术处理造纸黑液的试验研究

应用 CWO 技术处理高浓度工业废水, 一般要采用小型试验装置试验研究确定处理工艺条件参数, 而后进行工业处理装置的设计和建设.

本项目从日本大阪煤气公司成套引进到昆明的 200 L/d CWO 小型装置是现阶段日本大阪煤气公司专

用于研究确定废水处理设计条件的小型工业试验装置(见图 2), 其主要由一个加热器和三个反应器组成, 设备制作材料具有良好的耐腐蚀性. 试验操作时, 废水先经加热器升温, 而后进入三个串联的反应器进行催化氧化处理.



图 2 在昆明运行的 200L/d CWO 小型试验装置

该小型装置是目前国内唯一的一套具有国际先进水平的连续流动型 CWO 技术小型工业应用条件参数的试验装置, 其自动化控制水平高, 操作控制及紧急报警停车均为自动控制. 目前, 项目组的技术人员已经能够熟练操作和维护该引进装置, 并使其在废水处理工程装置设计条件的试验研究以及新型 CWO 专用催化剂的性能评价试验研究中发挥着重要作用.

本研究利用 200 L/d CWO 小型试验装置, 对昆明某造纸厂的造纸黑液进行了处理技术可行性试验研究, 处理试验结果如图 3 所示.

由图 3 可以看出, CWO 技术装置对高浓度造纸黑液 (COD_{cr} 50 048 mg/L, NH₃-N 386 mg/L) 中的 COD_{cr}, NH₃-N 具有良好的净化作用, 在 250 °C, 7 MPa 的条件下, 经 CWO 催化氧化处理 50~60 min, 废水中 COD_{cr}, NH₃-N 的去除率即可达到 99% 以上, 处理水中的 COD_{cr} 和 NH₃-N 浓度可低于国家排放标准 (COD_{cr} < 100 mg/L, NH₃-N < 15 mg/L). 在试验中观测到造纸黑液经处理后, 脱色和除臭效果也十分明显.

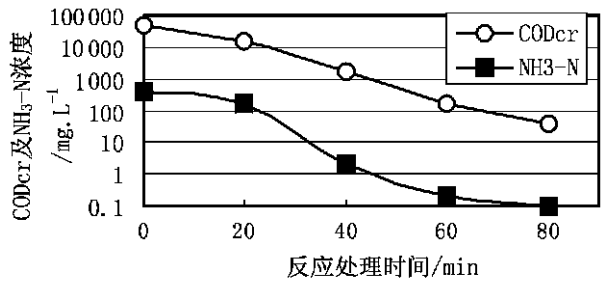


图 3 造纸黑液的处理条件试验结果
(加热器处理: 0~20min 反应器处理: 20~80min)
(处理条件: 250 °C, 7MPa. 原水 pH= 12.2, 处理水 pH= 7.5)

图 3 中的 COD_{cr}, NH₃-N 浓度变化曲线还显示了 CWO 催化剂对造纸黑液具有很强的催化分解作用. 造纸黑液经加热器(空塔)处理 20 min 时, 其中的 COD_{cr} 浓度有所下降, 但 NH₃-N 浓度几乎没有降低, 而在随后的 CWO 催化反应器(催化剂填料塔)处理 0~60 min 期间, COD_{cr}, NH₃-N 浓度均有大幅度的下降. 这说明只采用升温加压的方法不能净化去除高浓度造纸黑液中的难处理污染物, 必须使用 CWO 催化剂才能达到相对彻底的净化处理目的.

3 国产化 CWO 工业装置处理造纸黑液的试验运行

本研究于 2001 年 3 月在昆明完成了 20 m³/d CWO 技术工业化应用装置的自主国产化设计、制造、集成建设及试运行, 并进行了该装置的工业应用运行稳定性的考察, 完成了 CWO 技术在中国产业化应用示范工程项目的相关工作. 该 20 m³/d CWO 技术工业化应用装置由反应器、预热器、加热器、冷却器、气液分离器、空气压缩机、升压水泵、热媒油加热炉、自动控制器等主要设备组成(见图 4).



图 4 在昆明建成的 20 m³/d CWO 技术工业化应用装置

本研究采用高浓度造纸黑液对该 20 m³/d CWO 工业装置进行了处理性能研究. 在工业应用试验处理运行期间, 该装置中各主体设备运行状况良好, 达到设计指标要求, 试验运行结果(见表 1)表明: 该工业化应用装置对高浓度生化难降解造纸黑液具有良好的净化处理性能, 废水中的 COD_{cr}, NH₃-N 等的去除率均达 99% 以上, 且处理出水无色、无臭, 可以实现达标排放.

(下转第 127 页)

ment und Unternehmenskultur- Konzepte in der Praxis, München und Mehring 2000. 26~ 44.

- [9] Schreyögg, Georg. Strategisches Management in Lichte der neuen Steuerungstheorie[M]. in: Welge, M.K./Allaham, A./Kajüter, P. Praxis des Strategischen Managements, Wiesbaden 2000. 389~ 406.
- [10] Hauschildt, Jürgen/schewe, Gerhard. Gatekeeper und Promotoren: Schlüsselpersonen in Innovationsprozessen in statischer und dynamischer Perspektive[J]. in: Die Betriebswirtschaft, 1997(4): 506~ 516.
- [11] Rüdiger, Mathias/Vanini, Sven. Das Tacit knowledge- Plä nomen und seine Implikationen für das Innovationsmanagement [J]. in: Die Betriebswirtschaft, 1998(4): 467~ 480.
- [12] Gaitanides, Michael. Business Reengineering / Prozessmanagement - von der Managementtechnik zur Theorie der Urnehmung[J]. in: Die Betriebswirtschaft, 1998, 58(3): 369~ 381.
- [13] Wimmer, Rudolf/Nagel, Reinhart. Der strategische Managementprozess: Zur Praxis der Überlebenssicherung in Unternehmen [J]. In: Organisationsentwicklung, 2000, 19(1): 4~ 19.

(上接第103页)

表1 国产化20m³/d CWO工业装置对造纸黑液的连续处理试验运行结果

运行时间	处理运行条件	水样类型	pH	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	去除率/%	NH ₃ -N/mg·L ⁻¹	去除率/%
0 h	250℃	进口原水	11.2	17563		104.5	
24 h	7 MPa	处理出水	7.0	57.2	99.7	0.1	99.9
48 h	同上	处理出水	6.7	55.5	99.7	0.1	99.9
72 h	同上	处理出水	7.0	77.5	99.6	0.1	99.9

(注:表中ND为浓度低于检测限值。)

本研究对国产化20m³/d CWO工业装置处理造纸黑液的处理运行进行了经济性分析估算。由分析结果可知,对于造纸黑液的处理,CWO处理技术与常规生物处理方法相比较,其投资偏高约16%,而运行费用和处理成本则比常规生物处理方法的低约6%。由于CWO处理技术的处理效果明显优于常规生物法的处理效果,因此可认为CWO技术具有较好的经济性。

4 结论

本工业应用试验研究表明,CWO技术及装置对处理高浓度造纸黑液具有良好的技术可行性。对于COD_{Cr}浓度50048 mg/L,NH₃-N浓度385 mg/L的高浓度造纸黑液,经CWO装置一次处理后(催化反应时间50~60 min),废水中COD_{Cr},NH₃-N的去除率即可达到99%以上,处理水中的COD_{Cr}和NH₃-N浓度即可低于国家排放标准,而且脱色除臭效果良好,可以实现达标排放。国产化20m³/d CWO工业装置对造纸黑液的连续处理试验运行结果表明,CWO技术在国内已达到工业化应用水平,并具有较好的经济性。本项目研究成果在国内的推广应用,将对解决高浓度造纸黑液以及其它高浓度工业废水的处理难题具有重要意义。

参考文献:

- [1] 沈壮志,程建政,兰从庆.造纸黑液的超声/絮凝联合处理研究[J].环境科学与技术,2003,26(1):8~9.
- [2] 李志建,李可成,周明.超声波-厌氧生化法处理碱法草浆黑液的研究[J].环境科学与技术,2000,23(2):42~44.
- [3] 宾月景,蒋展鹏.催化湿式氧化催化剂及处理技术研究[J].环境科学,1999,20(2):42~44.
- [4] 孙石.净化处理高浓度有机废水的催化湿式氧化法技术[J].云南化工,1996,(4):53~57.
- [5] 孙石,原田吉明.高浓度有机废水的催化湿式氧化法处理试验研究[J].环境污染与防治,1999,21(1):4~6.
- [6] 唐文伟,顾国维.废水处理中湿式氧化技术研究进展[J].上海环境科学,1999,18(5):220~222.