

我国几种工业废水治理技术研究

● 第一分册 **造纸工业废水**

● 国家环境保护局科技处
北京轻工业学院化工系 编

化学工业出版社



我国几种工业废水治理技术研究

第一分册

造纸工业废水

国家环境保护局科技处
北京轻工业学院化工系 编

化学工业出版社

内 容 提 要

《我国几种工业废水治理技术研究》有三个分册：《造纸工业废水》、《纺织印染废水》、《高浓度有机废水》。对这三类废水的治理技术的研究已列为国家科技攻关项目。为了解这项工作的开展情况和研究水平，推动和促进本行业的技术交流，国家环保局科技处组织编写了这套书。

《造纸工业废水》分册收集了我国造纸废水治理工作的科研成果，将其研究报告汇编成书，内容归纳为工艺设备改进、碱回收、生物处理法、物化处理法、综合利用法等五大部分。每篇报告包括研究单位、废水类别和来源、废水主要水质指标、研究期限及规模、主要研究内容及工艺流程、主要技术经济指标、成果应用范围及推广前景、成果获奖情况、题目负责人及研究人员等内容。是一本非常实用的技术交流书。

适用于从事造纸废水研究和治理工作的科研、设计人员，特别是各大、中、小型造纸厂环保技术和工程设计人员，以及大专院校有关专业的师生。

我国几种工业废水治理技术研究

第 一 分 册

造纸工业废水

国家环境保护局科技处 编
北京轻工业学院化工系

责任编辑：张婉如

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 787×1092 1/32印张 43/8 字数 99 千字

1988年9月第1版 1988年10月北京第1次印刷

印 数 1—8 350

ISBN 7—5025—0350—1/TQ·256

定 价 1.50元

《我国几种工业废水治理技术研究》

编委会名单

主 编：雍永智 张崇华
副主编：周思毅 施家佩 胡纪萃 毕国典
编 委：余贻冀 张 珂 杨书铭 汪凯民
 玄以涛 钱 易 秦裕珩

· 40588

序

工业废水是造成我国水环境污染的主要污染源。据统计，1986年我国废水排放总量为339亿吨，其中工业废水的排放量为260亿吨，约占77%。近年来，环境监测结果表明，城市地表水中主要污染物是有机物。造纸废水、纺织印染废水和高浓度有机废水不仅数量大，分布面广，而且含有大量有机物及有毒物质，因而对水环境构成严重威胁。

近一、二十年以来，这三种废水对环境的危害越来越为人们所认识，相继开展了各种治理技术的研究。随着生产建设的发展，有些企业也相应建立了各种废水处理设施。但是由于技术或经济的原因，这些废水还未能得到根本的治理；而造纸、纺织、印染、食品、石油化纤、农药等行业的生产规模和生产工艺在不断发展，废水的数量在逐步增加，废水的成分也更加复杂，原有的治理技术也需要不断地发展和改进。更由于近年来乡镇企业的兴起，在全国各地创办了大量小造纸、小印染和小食品工厂。这些小厂的生产工艺落后，对排放的废水又缺乏实用的治理技术，绝大多数废水不经处理就直接排入水体，由此对环境造成的危害尤应引起我们的高度重视。

为治理污染，保护环境，对上述三种废水治理技术的研究已列为国家科技攻关项目。《我国几种工业废水治理技术研究》一书的编者为了配合这方面的研究工作开展了广泛的调查，把我国已经从事过这方面研究的单位、研究课题内容和效果等情况收集起来，按造纸废水、纺织印染废水和高浓度有机废水分别

编纂成册，出版交流，我认为这是一件十分有益的事。这样做不仅可以了解我们已经作过的科研工作及其水平，使研究工作有较高的起点，也可以促进同行间的学术交流；同时这也是一种有效的宣传方式，以利于科技成果的推广和为工厂企业所采用。

祝贺这套书的出版，更希望广大环境科技工作者能取得更多更好的研究成果，以保护环境，造福人民。

金鉴明

1988年3月21日

目 录

制浆造纸废水治理技术的现状和发展动态.....	(1)
一、工艺、设备改进.....	(20)
10m ² 水平真空带式洗浆机洗涤麦草浆生产试验研究.....	(20)
尿素法制草浆生产本色纸.....	(21)
折带式过滤机过滤草浆白液的研究.....	(22)
低BOD降膜板式汽提蒸发装置.....	(24)
预挂式多盘白水过滤机处理造纸白水.....	(26)
降膜式蒸发器蒸发草浆黑液.....	(27)
二、碱回收.....	(31)
碱法草浆黑液电渗析法治理技术研究.....	(31)
小型草浆厂黑液闪急蒸发回收碱技术.....	(32)
纸浆废液回收碱.....	(33)
小型草浆厂的碱回收.....	(34)
造纸黑液萃取处理电渗析回收碱.....	(37)
碱法麦草预处理对后期黑液性质的影响.....	(37)
制浆碱回收污冷凝水汽提净化的研究.....	(39)
制浆造纸重污水在碱回收系统中的治理.....	(42)
三、生物处理法.....	(43)
碱法草浆厂废水处理工艺及设备的研究.....	(43)
棉短绒制浆造纸废水处理.....	(45)
生物吸附曝气-塔滤工艺处理化纤棉浆中段废水.....	(47)
生物转盘法处理碱法草浆中段废水.....	(48)
硫酸盐漂白木浆废水表面曝气生化处理.....	(49)
生物硫化床法处理造纸中段废水的试验研究.....	(52)
射流曝气活性污泥法处理造纸中段废水的研究.....	(53)
草浆中段废水处理中型试验研究.....	(55)
亚铵蔗渣浆中段废水处理.....	(56)

酸法制浆厂废水生物处理中型试验.....	(59)
生物接触氧化法处理硫酸盐法制浆中段废水	(60)
草浆废水氧化塘处理技术的研究.....	(61)
半化学草浆蒸煮黑液的厌氧消化研究.....	(63)
上流式厌氧消化器处理造纸黑液-糠醛废水中间试验	(64)
小型碱法草浆蒸煮废液的厌氧处理技术研究	(66)
碱法草浆黑液微生物酸化与甲烷发酵的研究	(68)
石灰法制浆黑液厌氧处理技术.....	(69)
石灰法稻草浆浓黑液沼气发酵.....	(71)
石灰法稻草浆浓黑液沼气发酵工艺研究.....	(72)
造纸黑液的微生物酸化和厌氧发酵处理的工艺研究	(74)
上流式厌氧污泥床反应器处理棉浆黑液中型试验.....	(77)
接触氧化法处理棉浆废水中型试验研究.....	(78)
四、物化处理法	(81)
硅藻土在造纸工业废水中的应用研究	(81)
絮凝剂在板纸废水处理中的应用.....	(83)
纸机封闭循环用水.....	(85)
白水回收.....	(86)
棉浆废水凝聚浮上处理工艺研究	(88)
采用封闭循环治理油毡纸废水.....	(90)
造纸白水气浮法处理.....	(91)
株洲淦田造纸厂废水化学沉淀-炉渣过滤吸附处理	(92)
中段洗浆废水的化学絮凝处理	(93)
小型造纸厂废水回用处理方法研究	(94)
中小草浆厂造纸废水深度处理	(95)
YJH 型高效气浮喷头在处理造纸白水中的应用	(97)
纸厂草浆黑液自动分层法的研究.....	(97)
纸厂草浆黑液常压过滤法的研究.....	(99)
斜板沉淀法处理棉浆废水.....	(101)
五、综合利用法.....	(102)
造纸黑液湿裂化法回收利用.....	(102)
中性亚硫酸铵制浆废液制肥料研究.....	(103)
草浆黑液制取糠醛.....	(105)

用造纸废黑液制取碳酸锰新方法	(106)
造纸废液综合治理试验研究	(109)
硫酸盐法草浆废水治理及综合利用	(111)
复配缩聚-封闭浓缩法治理碱法造纸黑液	(114)
利用烟道气酸析脱水-絮凝沉淀法综合治理碱法造纸黑液	(115)
酸化法回收碱木素及其作饲料添加剂的研究	(117)
小型造纸厂黑液用烟气酸析法综合治理技术研究	(119)
中小型碱法草浆厂黑液制混凝土减水剂的研究	(121)
对小型碱法草浆厂黑液的综合治理技术研究	(122)
离子交换法从亚硫酸纸浆废液氧化液提取香兰素	(123)
中性亚铵法制浆废水的综合利用	(124)
化纤棉浆黑液的综合利用	(125)
北洲子农场造纸废水的综合治理	(127)
碱法草浆黑液提取木素综合治理	(129)
化学法综合治理草浆造纸黑液的研究	(130)
草浆造纸黑液LSSF综合利用工艺研究	(131)

制浆造纸废水治理技术的现状和发展动态

施家佩 (北京轻工业学院化工系)

一、国外的现状和发展动态

在当前世界上,造纸工业系属投资大、能耗高、对环境污染严重的行业之一。其污染特点是废水排放量大,而且带色,生化需氧量(BOD)高,废水中纤维悬浮物多,有含二价硫的废水和废气排出,并有硫醇类恶臭气味。美国将造纸工业污染列为六大公害之一(钢铁、炼油、电力、石油化工、矿山和有色金属、造纸),其造纸行业的废水占工业废水总量的15%。日本造纸工业用水量占工业总用水量的60%,也将其列为五大公害之一(钢铁、电力、石油化工、冶金、造纸)。一些重要产纸国家如瑞典和芬兰的造纸工业对水源的有机污染负荷(以生化需氧量计)均占全部工业的80%以上。1975~1976年全世界造纸工业排污量的估算列于下:

	废水, $\times 10^9 t$	BOD, $\times 10^4 t$	SS, $\times 10^4 t$	废水中硫, $\times 10^4 t$	废气中硫, $\times 10^4 t$
化学浆	246.6	822.0	193	100	50
磨木浆	27.1	32.9	101	—	—
总计	271.0	851.9	294	100	50

制浆造纸废水的成份很复杂,其组分不仅取决于纸浆的制造方法,也取决于所产品种和原料种类等多种因素。从环境污染的角度来看,制浆造纸废水的主要污染物可分如下四类。

(1) 悬浮物质(SS): 主要来自备料工段的树皮、草

屑、泥沙以及随水排放的炉灰、矿渣、制浆造纸各工序流失的纤维、填料等。

(2) 生物耗氧成份 (BOD) : 主要来源于制浆蒸煮工序的可生物分解的有机物, 如纤维素分解生成的糖类、醇类、有机酸等。在化学浆中, 蒸煮废液的BOD₅发生量可占工艺全过程发生量的约80%以上。

(3) 化学耗氧成份 (COD) 和着色物质: 主要来源于制浆蒸煮工序的靠化学氧化分解的物质, 如木素及其衍生物。

(4) 制浆造纸废水中的有毒物质: 主要有蒸煮废液中的粗硫酸盐皂 (主要为硫酸盐木浆蒸煮废液中所含的树脂酸、脂肪酸的钠盐), 漂白废水中的有机氯化物 (如二氯苯酚、氯化邻苯二酚等), 还有微量的汞、酚等。这些毒性物质, 有的很少排出 (如硫酸盐皂), 有的含量甚微, 其中关于漂白废水中的有机氯化物的毒性和“三致”作用, 在发达国家中已引起越来越大的关注。

多年来, 国外造纸行业曾致力于废水中化学药品和纤维原料的回收与综合利用, 这些工作较有效地减少了排污负荷。但早期从经济上考虑较多, 而并非着重于污染的防治。60年代以来, 各国才进一步重视对环境的污染问题。采取的主要措施是:

(1) 改进生产方法和加工工艺, 以减轻工艺过程产生的污染物, 特别是有毒物质, (2) 提高化学药品、热能、纤维等的回收率; (3) 进行逆流洗涤, 封闭用水, 回收回用废水, 以减少污水排放总量。上述这些方法是消除废水污染最重要、最积极的措施和根本途径, 一般称之为“厂内处理”。这类方法, 可以消除污染于工艺过程之中, 或者化害为利, 在消除污染的同时, 创造新的物质财富, 理所当然地应当受到我们的最大重视, 作为解决水污染的首要措施。

但是，完全无污染的制浆造纸工艺技术的发展还需要较长的时间。按目前“厂内处理”的技术水平和效果还无法充分回收回用废水，其中仍含有部分达不到环境要求的污染物质，这就需要作进一步的处理，以减轻其污染程度，这些处理一般称为“厂外处理”。“厂外处理”方法虽然是比较消极的，它增加了投资负担和生产成本，但目前仍是解决废水污染问题的一个不可忽视的组成部分，具有较大的现实意义。现将这两方面的处理分别介绍如下。

（一）废水的厂内处理

制浆造纸的工艺过程所产生的废水大致可分为：制浆蒸煮废液，洗涤废水，漂白废水与纸机白水等。蒸煮废水数量少而浓度高，除悬浮物外，约占总污染负荷的80%左右，所以是制浆造纸厂水污染治理的首要关键。此外，这部分废液中的可燃有机物及可供回收利用的化学品含量高，因此，将这部分废液进行回收利用具有较高的经济价值。这既是一个环境保护问题，也是一个工业经济问题，所以往往将其作为整个生产的一部分加以考虑。

1. 硫酸盐木浆厂的厂内处理

近年来，碱法木浆厂在厂内处理方面采取的措施主要着重于以下三个方面：

（1）建立和改善纸浆蒸煮废液的提取和处理系统。改进纸浆洗涤，提高黑液（碱法纸浆蒸煮废液是制浆厂的主要污染源）提取率，并相应提高碱、硫、纤维和热能回收率。

此系统就是我们通常称为的“碱回收”系统，它早已成为碱法制浆厂不可分割的组成部分，主要采用高效率的洗浆机如真空洗浆机、扩散洗浆机或压力洗浆机等设备，使化学浆的黑液提取率达到95~98%以上，然后将黑液蒸发浓缩，燃烧，在

消除污染的同时，回收热能和化学药品。当前在造纸工业发达的国家，碱回收率已达90~95%，能源利用可满足造纸厂所需能源的45~55%，制浆排放的有机污染也降低了一个数量级，每吨浆废液中的BOD负荷可降至几十公斤以内。

(2) 加强工艺过程用水的处理和回用，减少清水用量并向封闭用水方向努力。

最大限度的回用工艺过程用水是有效降低废水量的根本途径，主要有以下五种工艺水可以收集处理和回用：来自原水水道和削皮机的水；来自液体回收工段的蒸发器冷凝液；漂白车间洗浆机的滤出液；来自造纸机的白水；来自筛选净化过程的清水。其中最大量的可回用水是纸机白水和筛选净化用水。表1列出美国的回用水量 and 百分数的估算。白水回用系统涉及到空气夹带、残渣积累和化学药品腐蚀等问题的解决，此外在白

表1 制浆造纸工业的工艺水回用

工厂类型	漂白的硫酸盐浆和纸	不漂白的硫酸盐浆和纸	漂白的亚硫酸盐浆和纸	脱墨浆和纸
(1) 新鲜水用量 (m ³ /t产品)	170	114	227	125
(2) 回用水量 (m ³ /t产品)	545	295	606	216
(3) 回用指数(%) (3) = (2) × 100 / (1)	320	260	267	172
(4) 实现水回用厂的百分数	92	78	75	80
(5) 总工艺使用的水量 (5) = (1) + (2)				
(6) 总工艺水回用的百分数 (6) = (2) × 100 / (5)	72	72	73	63

水系统中添加物的降解（如淀粉和酪素）、电解质的积累和腐浆的生成有可能污染整个的浆料或造成生产的困难。因此白水回用仍有一定限度，从而导致废水排放的比例仍较高。

（3）进行技术革新，改造工艺流程，减轻环境污染。

首先采用氧气漂白新工艺。氧气漂白是采用氧气部分代替从前的含氯漂白剂的漂白方法。在七十年代，氧气漂白方法得到一定发展，在欧美各国和日本的一些工厂已经采用。氧气漂白部分的废水可以进入黑液碱回收系统加以处理，从而大大消除这一污染，尤为重要是可以减少毒性较大的氯化物的产生。最初氧气漂白法要在高压和高浓度条件下进行，设备投资费高而较难推广，但近年中（10%浆洗）氧漂技术发展之后，氧漂已得到较快的推广应用。

第二，蒸煮工艺的改进。提高本色硫酸盐木浆的粗浆得率过去一般为47%左右，近年来已提高到53%，这样有利于减轻排水的污染量。

2. 亚硫酸盐和中性盐木浆厂的厂内措施

近年来，亚硫酸钙法浆厂多趋向于改用可溶性盐（钠、镁或铵盐），从而对所产生的蒸煮废液进行蒸发、燃烧，以回收化学药品和热能。可溶性盐回收技术虽有较大进展，但回收设备投资较多，生产成本也较高，因此，亚硫酸盐的废液回收应用受到一定限制，发展缓慢。

据了解，美国自1965年以来，已有19家亚硫酸盐浆厂停产。瑞典于70年代制订了全国性政策目标，逐步减少了酸法浆的生产。

中性盐废液回收技术自50年代以来虽有较大发展，但由于所含有机物和无机物较少，回收设备腐蚀性大，回收方法又复杂，因此从技术上，经济上考虑尚存在一定问题。所以，多年

来大多数趋向于将废液送硫酸盐浆厂与黑液混合处理，回收药品作为硫酸盐法厂的补充药剂，即所谓“交叉回收”，它可以解决中性盐蒸煮工段的污染问题。真正的交叉回收，应在同一组回收系统中，既能回收硫酸盐法蒸煮药剂，又能回收中性盐法蒸煮药剂。美国现有的39家中性盐浆厂中有17家运用交叉回收法，占总厂数的43.6%，只有11家拥有自己的回收装置（其中有4套为硫化床燃烧装置），2家生产醋酸和甲酸等副产品。

3. 碱法草浆厂黑液的碱回收技术

在国外，制浆造纸的原料有95%以上是使用木材，特别是造纸工业发达的国家很少使用草类原料。因此，在开发草浆黑液的碱回收技术方面，发达国家仅协助一些发展中国家进行了少量的研究，报道较少，进展也较慢。

目前，在碱法草浆厂黑液的碱回收技术中主要存在的问题是：①草浆黑液粘度大，黑液提取和蒸发比木浆黑液困难；②草浆黑液中含硅量较高，使碱回收系统的蒸发燃烧和苛化都受到不利影响，即所谓“硅干扰”。因此，草浆黑液的碱回收，一般设备投资较大，效率较低，由于硅干扰的存在更使从白泥中回收石灰有困难。从黑液中除硅也就成为草浆黑液碱回收的一个重要技术问题。

下面仅根据有限的国外资料，介绍一些碱法草浆黑液的除硅及碱回收技术的研究情况，大致采用以下五种方法。

(1) 蒸发前用 CO_2 处理黑液。当含 CO_2 的气体注入黑液中与碱逐步中和，随pH下降硅酸盐以 SiO_2 形式沉淀即可除硅，但是如要同时达到较高的热回收率和碱回收率，这种方法还是有局限性的。

(2) 用生石灰处理去除硅。采用此法在蒸发前从稀黑液中除硅的效率是较高的。在温度为 80°C 或以上时，用生石灰处

理黑液同时发生二个反应：硅以硅酸钙形式大部分沉降，少量形成复盐；黑液中的碳酸钠大部分也被苛化。

(3) 利用镁、铝盐除硅，使废液中的硅酸盐以Mg或Al盐形式沉淀。

(4) 湿法空气氧化法 (Zimmerman)。本法代替了通常的蒸发、燃烧等步骤，黑液中的有机物完全被氧化，在高温高压下，通入空气，发生这一反应。澳大利亚联合制浆造纸有限公司的伯米 (Burnie) 造纸厂，日产浆30t，采用这一方法声称碱回收可达到95%以上，并得到较好的热回收率。

湿式空气氧化是较彻底地破坏有机物并同时回收碱和热能的技术，问题是此项技术需高温、高压、反应复杂，因此、多年来未见大规模投产的报道。

(5) 在稀黑液中保持最佳含量的游离碱。在蔗渣和麦草浆中应用此法，运行效果令人满意。此法不需增添设备或改变工艺。通常漂前洗浆机的麦浆稀黑液含有游离碱3~4g/l，而蔗渣浆为4~6g/l，在这种含量下，多效蒸发器和直接接触蒸发器中的粘度不易控制，不能有效运转和防止结垢。黑液中的硅含量在麦浆中为4~8g/l，稻草浆中为16~30g/l，芦苇浆中为2~8%。如果能使二氧化硅在黑液中的含量保持在6~8g/l，蒸煮时不会产生严重的结垢和腐蚀现象。运转试验表明，游离碱在稀黑液中最佳含量为12g/l，在此条件下可减少结垢现象，也不会影响热的传送。蔗渣粘度低、硅含量小、所以最佳游离碱的浓度可以在8~10g/l。希腊西沙林 (Thessalian) 制浆造纸厂，位于希腊拉里萨 (Lirassa) 附近，以碱法生产麦草漂白浆，日产60t，应用此法，碱回收超过87%。印度的曼达耶 (Mandya) 国家造纸公司，以蔗渣为原料制浆，碱回收率达82%。这个厂装备旋转式燃烧炉和浸析装置回收碱，采用此法，

麦草浆或蔗渣浆厂的碱回收率可以达到90%或更高。据估计，每吨麦草漂白浆的碱用量为40~50 kg，每吨蔗浆的用碱量为30~35 kg。

4. 开发低废、无废技术或称清洁技术

随着人们的物质、文化生活水平的提高，人类对环境的质量要求也越来越高。70年代初，人们已认识到开发低废、无废技术的重要性和必要性，即如何使污染源本身——生产过程减少排污，甚至不排污，同时还可节省能源和资源，从而有利于保护环境，又可提高经济效益。

在低废、无废技术的多项内容中，改革生产工艺是最基本的。调整产品结构，例如采用无害或少害原材料必然地要进行工艺改革，采用其它措施也常涉及生产工艺的改革。在制浆造纸工业中，近年来，国外有三项工艺改革已取得中间试验的成功，正在准备建立示范性的工厂。

(1) 有机溶剂法制浆。就是用有机溶剂酒精（最好是木醇）加入适量的水和苛性碱作植物原料的溶出剂。植物组分除纤维素外基本被溶解，而所用化学品（包括有机溶剂）几乎可以定量地回收。同时溶出的组分又可较容易地分级分离回收并加以综合利用。据认为该法的化学品回收较简单，使用降膜蒸发器和蒸馏组合即可。木素和碱可用电化学法回收，半纤维素可用生物工程方法加以综合利用。预期90%以上的原料可利用。所得浆料强度可达长纤维硫酸盐浆强度的90~95%，而浆的可漂性则可与亚硫酸盐法浆相似。

(2) 低污染纸浆漂白工艺。在西德的制浆厂，采用过氧化氢 H_2O_2 (P) 和氧 O_2 (O) 作为漂白剂，尽量降低氯漂白剂的使用量。其生产上已采用的最新漂白流程为G/D—O/E—P/E—P—D—P，其中O/E段和P/E段的碱性废液可回收燃