



制浆造纸行业 二噁英污染防治与控制技术

陈 亮 程言君 等编著



化学工业出版社

制浆造纸行业 二噁英污染防治与控制技术

陈 亮 程言君 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书基于“中国制浆造纸行业二噁英减排项目”的实践,按照基础篇、管理篇、技术篇、实践篇,分别介绍了二噁英概况、《斯德哥尔摩公约》及我国履约概况、制浆造纸行业二噁英排放情况、我国制浆造纸行业二噁英污染防治政策法规及技术标准、我国制浆造纸行业二噁英污染防治技术支撑情况、二噁英削减清洁生产生产工艺、二噁英监测技术、相关工程案例及运行经验等内容,并系统介绍了二噁英污染防治的背景、路径以及经验等。

本书具有较强的知识性和技术性,可供从事制浆造纸、环境保护等领域的工程技术、科研和管理人员参考,也可供高等学校环境工程、化学工程及相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

制浆造纸行业二噁英污染防治与控制技术 / 陈亮等
编著. —北京:化学工业出版社, 2018.5
ISBN 978-7-122-31825-1

I. ①制… II. ①陈… III. ①制浆废水—二噁英—有机污染物—污染防治 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 058321 号

责任编辑:刘兴春 刘 婧

文字编辑:刘兰妹

责任校对:王素芹

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京瑞禾彩色印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张14 $\frac{1}{4}$ 字数228千字 2018年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:148.00 元

版权所有 违者必究

《制浆造纸行业二噁英污染防治与控制技术》

编委会

主 任：陈 亮

执行主任：程言君

副 主 任：余立风 肖学智

编 委 (按姓氏笔画为序):

孙 慧	孙阳昭	吕竹明	吕泽瑜	任 永
苏 畅	李 珊	宋博宇	陈 晨	高 山
郭逸飞	蒋 彬			



前言

持久性有机污染物具有高毒性、持久性、易于生物积累并能够在环境中长距离迁移等特点，对全球环境和人类健康构成了极大的潜在危害。为了减少或消除持久性有机污染物的排放，2001年国际社会共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（以下简称《斯德哥尔摩公约》或《公约》），开启了全球防控持久性有机污染物的联合行动。二噁英是《斯德哥尔摩公约》中首批受控的持久性污染物之一。在制浆造纸行业，纸浆的元素氯漂白工艺是该行业二噁英主要排放源之一，其产生的二噁英主要通过水体、产品和残渣等途径向环境中释放。

2012年，环境保护部环境保护对外合作中心与世界银行联合启动实施了“中国制浆造纸行业二噁英减排项目”，项目通过开展针对蔗渣浆、草浆、竹浆和苇浆4种典型非木浆制浆造纸企业的最佳可行技术和最佳环境实践（BAT/BEP）示范改造，制订全行业BAT/BEP改造行动计划，推动行业对BAT/BEP相关的技术和管理理念的引进和推广，完善相关法律法规和标准规范体系。通过项目的实施，提升了全行业污染物控制管理能力，减少了制浆造纸行业二噁英的形成和排放，并促进了行业的节能减排和可持续发展。

本书基于“中国制浆造纸行业二噁英减排项目”的实践，按照基础篇、管理篇、技术篇、实践篇，分别介绍了二噁英概况、《斯德哥尔摩公约》及我国履约概况、制浆造纸行业二噁英排放情况、我国制浆造纸行业二噁英污染防治相关法律法规及技术标准、我国制浆造纸行业二噁英污染防治技术支撑情况、二噁英削减清洁生产生产工艺、二噁英监测技术、相关工程案例及运行经验等内容，并系统介绍了二噁英污染防治的背景、路径以及经验，可供从事制浆造纸、环境保护等领域的工程技术、科研和管理人员参考，也可供

高等学校环境工程、化学工程及相关专业师生参阅。

本书的第1章由孙阳昭、宋博宇编著；第2章由任永、苏畅编著；第3章由陈晨、宋博宇编著；第4章由孙慧、蒋彬编著；第5章由吕泽瑜、程言君编著；第6章由吕竹明、程言君、郭逸飞编著；第7章由宋博宇、蒋彬编著；第8章由苏畅、吕竹明、李珊、陈晨编著；第9章由蒋彬、高山、苏畅编著。全书最终由苏畅、陈晨、蒋彬、宋博宇校核，由陈亮、程言君统稿、定稿。

在本书编著和出版过程中，环境保护部环境保护对外合作中心余立风副主任和肖学智副主任做了大量的沟通协调与指导工作，加拿大新布伦瑞克大学倪永浩教授给予了大力支持，中国制浆造纸研究院冯文英教授提供了相关技术数据，履行斯德哥尔摩公约技术转移促进中心的吴昌敏老师提供了宝贵的意见，在此一并表示感谢。

同时，本书的编著和出版得到了全球环境基金“中国制浆造纸行业二噁英减排项目”的支持，在此对世界银行项目团队给予的帮助表示感谢。

限于编著者的编著水平和时间，书中不足和疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编委会

2018年2月

第一篇 基础篇

第 1 章 二噁英概况

2

1.1 二噁英定义	2
1.2 二噁英理化性质	4
1.3 二噁英毒理性质	6
1.4 二噁英排放源和暴露途径	8
1.5 国内外二噁英排放污染概况	13
1.5.1 二噁英总体排放量及排放趋势	13
1.5.2 环境及人体中的水平及趋势	13
1.5.3 主要行业分析	14
1.6 典型二噁英污染事件	16
1.6.1 越南战争美国军队大量喷洒“橙剂” 事件	16
1.6.2 意大利塞维索二噁英污染事件	17
1.6.3 比利时“二噁英鸡污染事件”	18
1.6.4 中国台湾地区“湾里二噁英污染事件”	19
1.6.5 美国 Bliss 公司废油污染事件	20
1.6.6 德国鸡蛋污染事件	21
1.6.7 德国二噁英毒饲料事件	21
参考文献	22

第 2 章 《斯德哥尔摩公约》及我国履约概况

25

2.1 《斯德哥尔摩公约》概况	25
-----------------------	----

2.2 我国履约概况	26
2.2.1 我国履约重要进程	26
2.2.2 我国履约工作总体进展	28
2.2.3 我国二噁英减排履约工作进展	36
参考文献	41

第3章 制浆造纸行业二噁英排放情况

43

3.1 我国制浆造纸行业发展现状	43
3.2 行业二噁英排放情况	44
3.2.1 制浆造纸行业二噁英主要来源	44
3.2.2 制浆造纸行业二噁英释放途径	48
3.2.3 制浆造纸行业二噁英排放量	49
3.3 行业主要 BAT/BEP 措施的原理	50
3.3.1 二噁英的消除机理	50
3.3.2 主要 BAT/BEP 措施	52
参考文献	52

第二篇 管理篇

第4章 我国制浆造纸行业二噁英污染防治相关政策法规及技术标准

56

4.1 政策文件	58
4.1.1 造纸工业污染防治技术政策	58
4.1.2 关于加强二噁英污染防治的指导意见	58
4.1.3 产业结构调整指导目录	60
4.1.4 水污染防治行动计划	61
4.1.5 重点行业二噁英污染防治技术政策	62
4.1.6 关于开展火电、造纸行业和京津冀试点城市 高架源排污许可证管理工作的通知	63
4.1.7 轻工业发展规划 (2016 ~ 2020 年)	63

4.1.8	《“十三五”生态环境保护规划》 (国发〔2016〕65号).....	64
4.1.9	《关于实施工业污染源全面达标排放计划 的通知》(环监〔2016〕172号).....	65
4.2	技术标准.....	65
4.2.1	制浆造纸工业水污染物排放标准.....	65
4.2.2	制浆造纸行业清洁生产评价指标 体系.....	66
4.2.3	制浆造纸厂设计规范.....	67
4.3	技术文件.....	68
4.3.1	制浆造纸行业现场环境监察指南(试行).....	68
4.3.2	造纸行业污染防治最佳可行技术指南 (征求意见稿).....	69
4.3.3	造纸行业排污许可证申请与核发技术 规范.....	69
	参考文献.....	71

第5章 我国制浆造纸行业二噁英污染防治技术 支撑情况

72

5.1	我国制浆造纸行业二噁英污染防治能力水平.....	72
5.2	我国二噁英检测服务情况.....	73
5.3	我国制浆造纸科研和工程咨询设计单位 情况.....	74
5.4	我国制浆造纸装备供应情况.....	76
5.4.1	我国制浆造纸工业新增生产线主要装备 配置概况.....	76
5.4.2	我国制浆造纸工业国产装备发展情况.....	77
5.4.3	我国制浆造纸装备制造业面临的机遇和 挑战.....	81
	参考文献.....	81

第三篇 技术篇

第6章 二噁英削减清洁生产技术工艺

84

6.1 化学制浆工艺概况	84
6.2 直接影响工序清洁生产技术	85
6.2.1 漂白工段清洁生产技术	85
6.2.2 外部添加剂的使用	97
6.3 间接影响工序清洁生产技术	99
6.3.1 低卡伯值蒸煮技术	99
6.3.2 高效纸浆洗涤技术	100
参考文献	102

第7章 二噁英监测技术

103

7.1 二噁英监测技术概况	103
7.1.1 二噁英仪器分析方法	105
7.1.2 二噁英生物学检测方法	107
7.1.3 二噁英检测方法分析比较	108
7.2 制浆造纸行业二噁英监测样品采集与制备技术	110
7.2.1 采样对象	110
7.2.2 采样频率	110
7.2.3 样品采集	111
参考文献	113

第四篇 实践篇

第8章 工程案例

116

8.1 竹浆造纸企业案例	116
8.1.1 示范企业概况	116
8.1.2 示范项目基本情况	116

8.1.3	示范项目工艺流程	117
8.1.4	示范项目二噁英减排措施分析	118
8.1.5	项目实施效益总结	118
8.2	草浆造纸企业案例	118
8.2.1	示范企业概况	118
8.2.2	示范项目基本情况	119
8.2.3	示范项目工艺流程	119
8.2.4	示范项目二噁英减排措施分析	119
8.2.5	项目实施效益总结	121
8.3	苇浆造纸企业案例	122
8.3.1	示范企业概况	122
8.3.2	示范项目基本情况	122
8.3.3	示范项目工艺流程	123
8.3.4	示范项目二噁英减排措施分析	123
8.3.5	项目实施效益总结	124
8.4	蔗渣浆造纸企业案例	125
8.4.1	示范企业概况	125
8.4.2	示范项目基本情况	125
8.4.3	示范项目工艺流程	125
8.4.4	示范项目二噁英减排效果分析	126
8.4.5	项目实施效益总结	127
	参考文献	128

第9章 运行经验

129

9.1	二氧化氯制备运行经验	129
9.1.1	工艺操作要点	132
9.1.2	设备维护要点	137
9.1.3	操作注意事项	140
9.2	ECF 漂白运行经验	141
9.2.1	工艺操作要点	142

9.2.2	设备维护要点	144
9.2.3	操作注意事项	145
9.3	安全环保要点	146
9.3.1	风险源分析	146
9.3.2	安全环保注意事项	146
	参考文献	148

附录

附录 1	名词英文缩写索引表	150
附录 2	制浆造纸工业水污染物排放标准	151
附录 3	关于加强二噁英污染防治的指导意见	159
附录 4	重点行业二噁英污染防治技术政策	165
附录 5	造纸行业排污许可证申请与核发技术规范	169
附录 6	制浆造纸行业清洁生产评价指标体系	197
附 件	禁止使用的染料	222

第一篇 基础篇

- 第1章 二噁英概况
- 第2章 《斯德哥尔摩公约》及我国履约概况
- 第3章 制浆造纸行业二噁英排放情况

第 1 章

二噁英概况

1.1 二噁英定义

二噁英 (Dioxin), 又称二氧杂芑, 是一种无色无味、毒性较强的脂溶性物质。二噁英实际上是二噁英类 (Dioxins) 的一个简称, 它指的并不是一种单一物质, 而是结构和性质都很相似的、包含众多同类物或异构体的两大类有机化合物, 是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》或《公约》) 中首批受控物质之一。

二噁英主体含有 210 种化合物, 是指含有 2 个或 1 个氧键连接 2 个苯环的含氯有机化合物, 由于氯原子在 1 ~ 9 的取代位置不同, 每个苯环上都可以取代 1 ~ 4 个氯原子, 从而形成 75 种异构体多氯二苯并二噁英 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, 简称 PCDDs) 和 135 种异构体多氯二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, 简称 PCDFs)。PCDDs 及 PCDFs 的化学结构如图 1-1 所示。

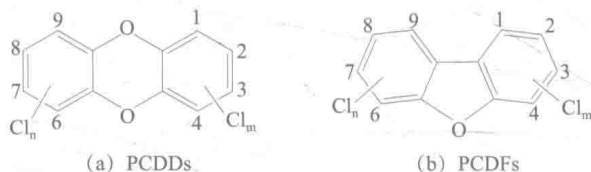


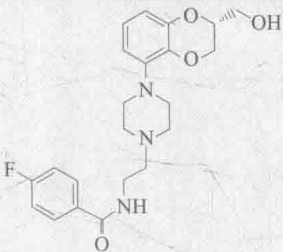
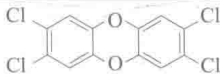
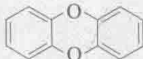
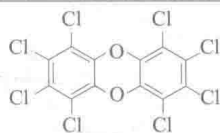
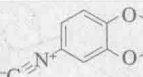
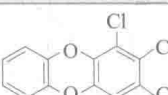
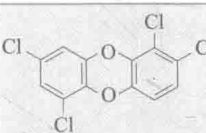
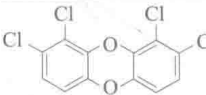
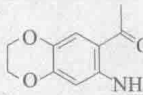
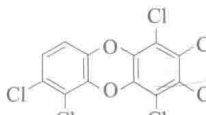
图 1-1 PCDDs 及 PCDFs 的化学结构

目前有 419 种类似二噁英的化合物被确定, 但其中只有 30 种被认为具有相当的毒性, 当中包括 7 种 PCDD 同系物、10 种 PCDF 和 13 种多氯联苯 (PCB) 同系物, 其中以 TCDD (2,3,7,8- 四氯二苯并对二噁英)

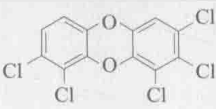
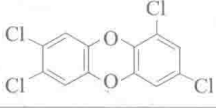
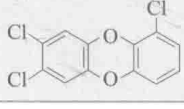
的毒性最大。被认为有毒的 PCDD 和 PCDF 同系物当中至少在 2 位、3 位、7 位和 8 位都有氯元素替代。

典型二噁英类物质 CAS 登录号及分子结构式如表 1-1 所列。

表 1-1 典型二噁英类物质

CAS 号	分子结构式	分子式
98206-10-1		$C_{22}H_{26}FN_3O_4$
1746-01-6		$C_{12}H_4Cl_4O_2$
262-12-4		$C_{12}H_8O_2$
3268-87-9		$C_{12}Cl_8O_2$
174092-82-1		$C_9H_7NO_2$
54536-17-3		$C_{12}H_5Cl_3O_2$
67323-56-2		$C_{12}H_4Cl_4O_2$
116889-69-1		$C_{12}H_4Cl_4O_2$
164526-13-0		$C_{10}H_{11}NO_3$
58200-66-1		$C_{12}H_2Cl_6O_2$

续表

CAS 号	分子结构式	分子式
71925-18-3		$C_{12}H_3Cl_5O_2$
50585-46-1		$C_{12}H_4Cl_4O_2$
82306-65-8		$C_{12}H_5Cl_3O_2$

1.2 二噁英理化性质

二噁英物质非常稳定，熔点较高，极难溶于水，可以溶于大部分有机溶剂，是无色无味的脂溶性物质，所以非常容易在生物体内积累。自然界的微生物和水解作用对二噁英的分子结构影响较小，环境中的二噁英很难自然降解而消除。

二噁英具有极强的稳定性和难降解性，主要体现在其高熔点、高 K_{ow} 值（化学品在正辛醇相中的浓度 / 化学品在水相中的浓度）和长半衰期。

二噁英的熔点在 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度区间，使其在一般条件下很难分解。可以肯定，在自然界中二噁英类物质主要以固体形式存在。土壤、沉积物、固体废物、食物、水体悬浮物、空气扬尘及颗粒物均可能是其移动的载体。

二噁英的低溶解性和高 K_{ow} 值反映出二噁英具有亲水性弱和亲脂性强的特点。二噁英的强脂溶性意味着其进入人体或生物体内会发生生物富集积累效应。

此外，二噁英的性质很稳定，具有很长的半衰期，从几小时到几十年不等。其中二噁英在土壤等固体物质中最稳定。土壤中的二噁英半衰期为 12 年，气态二噁英光化学分解的半衰期平均为 8.3d。因此，一片区域一旦发生二噁英类物质污染，对该地区的土壤和地下水将会产生巨大的威胁，进一步影响农业生产和饮食饮水健康。

表 1-2 显示不同二噁英异构体的理化性质。

表 1-2 二噁英类物质重要的物理化学及环境宿命参数

化学物质	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	水溶性		蒸汽压		亨利系数 $/(\text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mol})$	半衰期		
		溶解度/ (mg/L)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	数值/mm Hg	温度/ $^{\circ}\text{C}$		大气中/h	水体中 (光解)/d	土壤中/d
2,3,7,8-TCDD	305 ~ 306	1.93×10^{-5}	25	1.50×10^{-9}	25	3.29×10^{-5}	1.2 ~ 9.6	21 ~ 118	563 ~ 7300
1,2,3,7,8-PeCDD	240 ~ 241			4.40×10^{-10}	25		2.0 ~ 14.8	456min	~ 7300
1,2,3,4,7,8-HxCDD	273 ~ 275	4.42×10^{-6}	25	3.8×10^{-11}	25	1.07×10^{-5}	2.7 ~ 12.4	6.3 ~ 22.0	~ 7300
1,2,3,6,7,8-HxCDD	285 ~ 286			3.6×10^{-11}	25		2.7 ~ 12.4		~ 7300
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243 ~ 244			4.9×10^{-11}	25		2.7 ~ 12.4	6.3 ~ 22.0	~ 7300
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264 ~ 165	2.40×10^{-6}	20	5.6×10^{-12}	25	1.26×10^{-5}	4.2 ~ 12.2	47 ~ 156	~ 7300
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	325 ~ 326	7.4×10^{-8}	25	8.25×10^{-13}	25	6.75×10^{-6}	4.8 ~ 20.4	18 ~ 50	~ 7300
2,3,7,8-TCDF	227 ~ 228	4.19×10^{-4}	22.7	1.5×10^{-8}	25	1.44×10^{-5}	2.1 ~ 11.5	1.2 ~ 6.3	~ 7300
1,2,3,7,8-PeCDF	225 ~ 227			1.7×10^{-9}	25		1.2 ~ 11.6	4.56 ~ 46.2	~ 7300
2,3,4,7,8-PeCDF	196 ~ 196.5	2.36×10^{-4}	22.7	2.6×10^{-9}	25	4.98×10^{-6}	1.2 ~ 11.6	4.56 ~ 46.2	~ 7300
1,2,3,4,7,8-HxCDF	225.5 ~ 226.5	8.25×10^{-6}	22.7	2.4×10^{-10}	25	1.43×10^{-5}	3 ~ 13.3	4.56 ~ 46.2	~ 7300
1,2,3,6,7,8-HxCDF	232 ~ 234	1.77×10^{-5}	22.7	2.2×10^{-10}	25	7.31×10^{-6}	3 ~ 13.3	4.56 ~ 46.2	~ 7300
1,2,3,7,8,9-HxCDF	246 ~ 249						3 ~ 13.3	4.56 ~ 46.2	260 ~ 7300
2,3,4,6,7,8-HxCDF	239 ~ 240			2.0×10^{-10}	25		3 ~ 13.3	4.56 ~ 46.2	~ 7300
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236 ~ 237	1.35×10^{-6}	22.7	3.5×10^{-11}	25	1.41×10^{-5}	4.3 ~ 25.0	4.56 ~ 46.2	~ 7300
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	221 ~ 223			1.07×10^{-10}	25		4.3 ~ 25.0	4.56 ~ 46.2	~ 7300
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	258 ~ 260	1.16×10^{-6}	25	3.75×10^{-12}	25	1.88×10^{-6}	13.7 ~ 29.4	4.56 ~ 46.2	~ 7300

注：1. K_{ow} ：正辛醇/水分配系数，某一化学品在正辛醇相与水相浓度之比，即化合物在辛醇相中的平衡浓度与水相中该化合物非离子形式的平衡浓度的比值。

- 溶解度：污染物在特定温度下溶解浓度的上限。当水溶性物质的浓度超过溶解度的情况下可能表示吸附在泥沙上，或者在溶剂和非水相液体中存在。
- 亨利系数：分配在空气和水之间平衡状态下污染物的一个测量。亨利系数越高，污染物越有可能挥发。
- 蒸汽压：当污染物蒸汽在一定温度下跟固态或液态保持平衡时发挥作用。它是用来计算纯物质的挥发率，其值越高，污染物越有可能呈现气态。
- 1mmHg $\approx$ 133Pa, 1atm = 101325Pa, 下同。