

⇒ 废水处理技术及工程实例丛书 ◆

造纸工业废水

处理技术及工程实例

ZAOZHI GONGYE FEISHUI  
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

万金泉 马邕文 编著



化学工业出版社

⇒ 废水处理技术及工程实例丛书 ◆



造纸工业废水

处理技术及工程实例

ZAOZHI GONGYE FEISHUI  
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

万金泉 马邕文 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书结合当前我国造纸工业实际情况，系统而详细地介绍了各类制浆造纸废水（包括备料工段废水、蒸煮工段废水、制浆中段废水、抄纸废水、机械浆及化学机械浆废水、废纸回用过程的废水和漂白废水）的来源与特性、物理处理方法、化学处理方法、好氧处理方法、厌氧处理方法以及有关废水的资源再利用技术等。书中所涉及的资料大多来自国内外近期文献及编著者的研究成果，全面反映了造纸工业废水处理的新技术和发展的新动向。同时，本书结合大量制浆造纸废水处理的工程实例，重点介绍了各种治理工艺流程和设备，理论与实践相结合，让广大读者对制浆造纸产生的水污染问题及其治理技术有一个全面而系统的了解，从而选择最好的治理措施，实现最佳的治理效果。

本书对从事环境保护、制浆造纸的研究人员及其工程技术人员具有一定的参考价值，也可作为高等院校相关专业本科生和研究生的教材使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

造纸工业废水处理技术及工程实例/万金泉, 马邕文  
编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 2  
(废水处理技术及工程实例丛书)  
ISBN 978-7-122-02122-9

I. 造… II. ①万…②马… III. 造纸工业-工业废水-  
废水处理 IV. X793.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 020311 号

责任编辑: 刘兴春

文字编辑: 荣世芳

责任校对: 陶燕华

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: 北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 317 千字 2008 年 4 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

环境问题是当今世界上人类面临的最重要的问题之一，可供人类生存的地球只有一个，如果这个地球遭到了毁坏，不但当代人要自食其果，而且还将殃及子孙后代，因此，可持续发展战略成为了世界各国的共识。我国政府历来重视环境保护工作，1983年正式把环境保护定为我国的一项基本国策。1994年我国政府制定的《中国21世纪议程》中明确提出了跨世纪人口、经济、社会、环境和资源协调发展的奋斗目标。1996年我国政府对实施可持续发展战略进行了具体部署。在“十五”计划中更强调要促进人口、资源、环境协调发展，把实施可持续发展战略放在更突出的位置。

制浆造纸工业为中国国民经济的发展做出了重要的贡献，然而，也付出了巨大的环境代价，制浆造纸工业排放的废水量、COD负荷量居我国各行业的首位。制浆造纸的污染使许多地区农业、水产业的发展及人民健康受到严重危害。特别是近十年来我国的造纸工业得到了迅猛发展，由此也导致造纸工业对环境的污染越来越严重，因此，解决制浆造纸污染问题已受到全社会的普遍关注。随着国家对环境保护执法力度的加大，许多造纸厂也采取了污染治理措施，但制浆造纸工艺过程复杂，每一个工艺过程产生的废水特点不尽相同，由于缺乏对制浆造纸废水问题全面系统的了解，造纸厂采用的治理措施往往较为片面，效果不尽如人意。作者以多年从事环境保护工作的研究成果和实践为基础，结合最新的资料和工厂运用实例编著此书，以让广大读者对制浆造纸所产生的废水问题及其治理技术有一个较为全面和系统的了解，从而选择最好的治理措施，实现最佳的治理效果。希望本书能够为保护我国的自然环境、发展我国的制浆造纸工业做出贡献。

在本书的编写过程中，邓超群、程可红等同志做了大量的工作，在此表示衷心感谢！

本书适合制浆造纸、环境保护及其相关行业的工厂与研究单位的技术人员阅读，也适合作为有关高等院校教学研究人员的参考书以及本科生、研究生的教学用书。

鉴于编著者水平有限，书中不妥之处恳请读者批评指正。

编著者

2008年1月于广州



# 目 录

<b>1 造纸工业废水的来源与污染特征</b> .....	1
1.1 造纸工业污染存在的问题 .....	1
1.2 造纸废水的水质指标 .....	2
1.3 备料工段废水来源与特征 .....	3
1.3.1 原木备料废水来源与特征 .....	3
1.3.2 非木材原料备料废水来源与特征 .....	4
1.4 蒸煮工段废水的来源与特征 .....	5
1.4.1 蒸煮工段废水来源 .....	5
1.4.2 蒸煮工段碱法制浆黑液的特征 .....	5
1.4.3 蒸煮工段酸法制浆红液的特征 .....	5
1.5 造纸中段废水和漂白废水污染特征及危害 .....	6
1.5.1 造纸中段废水污染特征及危害 .....	6
1.5.2 造纸漂白废水的污染特征及危害 .....	6
1.6 造纸白水污染特征及危害 .....	8
1.6.1 造纸白水来源与污染特征 .....	8
1.6.2 造纸白水中DCS的危害 .....	9
1.7 化学机械浆制浆废水污染特征及危害 .....	9
1.7.1 化学机械浆废水的来源与污染特征 .....	9
1.7.2 化机浆的危害 .....	13
1.8 废纸回用过程废水污染特征及危害 .....	13
1.8.1 废纸回用过程的废水来源 .....	13
1.8.2 废纸造纸废水的污染特征 .....	13
1.8.3 废纸造纸废水的危害 .....	15
1.9 造纸工业废水处理方法 .....	15
1.9.1 造纸工业废水物理化学处理法 .....	15
1.9.2 制浆造纸废水的生物处理技术 .....	22
1.9.3 生物处理技术在制浆造纸废水处理中的应用 .....	22
1.9.4 利用特种微生物处理技术 .....	26
参考文献 .....	27
<b>2 蒸煮工段废水处理技术与工程实例</b> .....	28
2.1 制浆黑液处理技术发展趋势 .....	28
2.2 蒸煮工段废水处理方法 .....	29
2.2.1 黑液碱回收法处理蒸煮工段废水 .....	29
2.2.2 物理化学法处理蒸煮工段废水 .....	33

2.2.3	生物法处理蒸煮工段废水	35
2.2.4	超声波-厌氧生化处理蒸煮工段废水	39
2.3	制浆黑液中木素的提取及综合利用	39
2.3.1	制浆黑液中木素的提取	39
2.3.2	制浆黑液提取木素的综合应用	41
2.4	蒸煮废液处理工程实例	43
2.4.1	木浆黑液碱回收工程实例	43
2.4.2	草浆黑液碱回收工程实例	48
2.4.3	亚硫酸盐浆红液提取工程实例	52
2.4.4	亚硫酸盐苇浆红液提取系统的生产实践	55
	参考文献	57
<b>3</b>	<b>造纸中段废水和漂白废水处理技术与工程实例</b>	<b>59</b>
3.1	造纸中段废水处理方法	59
3.1.1	物化法处理中段废水	59
3.1.2	生物法处理中段废水	60
3.1.3	改进型生物法处理中段废水	62
3.1.4	物化-生化相结合法处理中段废水	62
3.2	造纸漂白废水处理	63
3.2.1	物化法处理漂白废水	63
3.2.2	化学法处理漂白废水	67
3.2.3	生化法处理漂白废水	70
3.3	造纸中段废水脱色	75
3.3.1	造纸中段废水吸附脱色	75
3.3.2	造纸中段废水混凝脱色	75
3.3.3	造纸中段废水生物法脱色	76
3.3.4	造纸中段废水膜分离法脱色	76
3.3.5	造纸中段废水化学氧化法脱色	76
3.3.6	造纸中段废水电絮凝法脱色	77
3.3.7	造纸中段废水脱色处理技术发展趋势	77
3.4	造纸中段废水处理工程实例	77
3.4.1	SBR+絮凝沉淀法处理造纸中段废水	77
3.4.2	Carrousel 氧化沟工艺处理造纸中段废水	79
3.4.3	纤维回收-沉淀-Carrousel 氧化沟工艺	83
3.4.4	生物絮凝沉淀-氧化沟工艺处理造纸中段废水	85
3.4.5	用生物膜法-化学絮凝法组合工艺处理造纸中段废水	87
3.4.6	活性污泥-混凝气浮法处理碱法草浆中段废水	89
3.4.7	草浆造纸中段废水处理与回用技术分析	91
3.4.8	造纸工业废水深度处理工程设计	94
	参考文献	97

<b>4 造纸白水废水处理技术与工程实例</b> .....	99
<b>4.1 造纸白水回用方式与回用技术</b> .....	99
4.1.1 回用方式 .....	99
4.1.2 白水回用回路的定义 .....	100
4.1.3 回用技术 .....	100
4.2 造纸白水回用的可行性和潜力 .....	101
4.3 造纸白水回用的对策 .....	102
4.4 白水封闭循环使用 .....	103
4.4.1 白水封闭循环使用的途径和方法 .....	103
4.4.2 白水封闭回用后产生的不良影响 .....	104
4.4.3 减小白水封闭循环不良后果的应对措施 .....	105
4.4.4 纸机湿部化学的控制 .....	106
4.4.5 解决白水封闭循环带来的问题 .....	108
4.5 造纸白水处理技术工程实例 .....	108
4.5.1 圆盘过滤机在汉阳晨鸣纸业的运行实践 .....	108
4.5.2 白水回收多圆盘过滤机的选型及计算 .....	110
4.5.3 芬兰 Metsa-Serla Kirkiemi 纸厂纸机白水的处理 .....	114
4.5.4 茶纸板厂白水处理循环回用实现废水零排放实例 .....	118
参考文献 .....	121
<b>5 化学机械浆废水处理技术与工程实例</b> .....	123
5.1 化学机械浆废水处理方法 .....	123
5.1.1 好氧生物法处理化学机械浆废水 .....	123
5.1.2 厌氧生物法处理化学机械浆废水 .....	127
5.1.3 特定微生物法处理化学机械浆废水 .....	131
5.1.4 臭氧氧化法处理化学机械浆废水 .....	137
5.1.5 膜分离技术处理化学机械浆废水 .....	138
5.2 化学机械浆废水处理工程实例 .....	140
5.2.1 IC 反应器简介 .....	140
5.2.2 厌氧污水处理站简介 .....	141
5.2.3 调试和实际运行情况 .....	143
5.2.4 经验与教训 .....	143
参考文献 .....	144
<b>6 废纸回用过程废水处理与工程实例</b> .....	147
6.1 废纸回用过程废水的处理方法 .....	147
6.1.1 废纸回用过程废水处理方法分类 .....	147
6.1.2 物化法处理废纸回用过程废水 .....	148
6.1.3 化学法处理废纸回用过程废水 .....	149
6.1.4 生化法处理废纸回用过程废水 .....	150
6.1.5 废纸造纸脱墨废水处理方法 .....	151



6.1.6	废纸造纸废水处理最新研究进展	153
6.2	废纸回用过程废水处理工程实例	160
6.2.1	混凝沉淀法废纸造纸废水	160
6.2.2	微滤-悬挂链生物曝气塘处理废纸造纸废水	162
6.2.3	气浮加沉淀-(Plug-Flow 工艺)-化学法三级处理废纸脱墨废水	165
6.2.4	一体化-生物接触氧化法处理废纸造纸废水	167
	参考文献	170
<b>7</b>	<b>污泥处置</b>	<b>173</b>
7.1	造纸工业废水中污泥的产生	173
7.2	造纸工业废水中污泥的调理	173
7.3	造纸工业废水中污泥的浓缩	174
7.3.1	重力浓缩造纸工业废水中的污泥	174
7.3.2	气浮浓缩造纸工业废水中的污泥	174
7.3.3	离心浓缩造纸工业废水中的污泥	175
7.4	造纸工业废水中的污泥稳定	175
7.4.1	厌氧分解法稳定造纸工业废水中的污泥	175
7.4.2	好氧分解法稳定造纸工业废水中的污泥	176
7.4.3	石灰分解法稳定造纸工业废水中的污泥	176
7.5	造纸工业废水中污泥的脱水	176
7.5.1	污泥的脱水	176
7.5.2	造纸工业废水中污泥脱水的方法与特点	176
7.6	造纸工业废水中污泥的最终处置	179
7.6.1	焚烧法处置造纸工业废水中的污泥	179
7.6.2	土地填埋法处置造纸工业废水中的污泥	180
7.6.3	土地利用	180
7.6.4	造纸工业废水中污泥处置的最新技术	181
7.7	造纸工业废水中污泥的利用	182
7.7.1	从木材加工废料和一段制浆污泥研制高强复合材料	183
7.7.2	从制浆造纸一段污泥研制乳酸	183
7.7.3	制浆造纸二段污泥和二次纤维及脱墨污泥超临界水氧化	184
7.7.4	从二次污泥回收能量和材料	184
7.7.5	脱墨污泥的利用	185
	参考文献	188



造纸工业是一个与国民经济息息相关的行业，同时也是一个能源及化工原料消耗高、用水量大、对环境污染严重的行业，这是由于造纸工业废水排放量大，废水中又含有大量的纤维素、木质素、无机碱以及单宁、树脂、蛋白质等，致使废水色度深、碱度大，难降解物质含量高、好氧量大。它能造成整个水体的污染和生态环境的严重破坏。美国的六大公害和日本的五大公害均有造纸工业，而西欧国家如瑞典、芬兰造纸工业有机负荷已占全部工业污染负荷的80%。我国造纸工业污染更为严重，据统计，我国造纸工业排放的废水量占全国工业废水总排放量的20%~30%。

# 1 造纸工业废水的来源与污染特征

造纸工业是一个与国民经济息息相关的行业，同时也是一个能源及化工原料消耗高、用水量大、对环境污染严重的行业，这是由于造纸工业废水排放量大，废水中又含有大量的纤维素、木质素、无机碱以及单宁、树脂、蛋白质等，致使废水色度深、碱度大，难降解物质含量高、好氧量大。它能造成整个水体的污染和生态环境的严重破坏。美国的六大公害和日本的五大公害均有造纸工业，而西欧国家如瑞典、芬兰造纸工业有机负荷已占全部工业污染负荷的80%。我国造纸工业污染更为严重，据统计，我国造纸工业排放的废水量占全国工业废水总排放量的20%~30%。

## 1.1 造纸工业污染存在的问题

1997年以来，是造纸工业污染控制投入最大、收效最明显的几年。全国工业废水排放情况以及造纸工业水污染排放情况见表1-1和表1-2。表1-1和表1-2显示了1995年、1997年和2003年造纸行业的污染情况，显然主要矛盾仍然集中在对水体的污染。虽然排放总量有所降低，废水排放达标量也有明显提高，从13.8%增到37.3%（执行GB 3544—92标准），但COD<sub>Cr</sub>排放仍占全国工业废水COD<sub>Cr</sub>排放的35%以上。

表 1-1 全国工业废水排放情况

年 份	废水量/×10 <sup>4</sup> t	COD <sub>Cr</sub> /×10 <sup>4</sup> t	SS/×10 <sup>4</sup> t
1995	222.5	768.0	822.0
1997	188.5	664.5	659.9
2003	166.9	554.6	564.8

表 1-2 造纸工业水污染排放情况

年份	废水量 /×10 <sup>4</sup> t	占工业总 排放量/%	达标量 /×10 <sup>4</sup> t	占工业总 排放量/%	COD <sub>Cr</sub> /×10 <sup>4</sup> t	占工业总排 放量/%	SS/×10 <sup>4</sup> t	占工业总 排放量/%
1995	23.9	10.7	3.3	13.8	321.0	41.8	148.0	18.0
1997	21.9	11.6	5.5	25.0	256.5	40.1	104.5	15.8
2003	19.9	11.9	7.4	37.3	196.0	35.3	84.6	15.0

我国造纸工业污染主要存在着以下的问题。

(1) 废水排放量大 据统计，每生产1t化学浆要排放150~350m<sup>3</sup>废水，而由纸浆每生产1t纸约排放20~70m<sup>3</sup>废水。目前我国每吨浆纸综合排放废水在300~600m<sup>3</sup>，其中化学木浆排放废水200~300m<sup>3</sup>，草浆产每吨纸综合排放废水300~400m<sup>3</sup>，远远超过工业化国家的废水排放量。

(2) 废水成分复杂、浓度大 依据造纸的生产过程，其废水大体上可分为制浆废液（黑液、红液等）、中段废水（包括洗涤净化与漂白废水）及纸机白水三种。但由于原料（针叶木、阔叶木或麦草等非木材原料）、制浆方法（化学法、半化学法、化学机械和机械法等）不同及各种化学药品（漂白剂、填料、施胶剂、增强剂和涂料等）的添加，造成不同的纸厂

其废水性质相去甚远。废水中含有大量的溶解性有机物、无机物或以悬浮物存在的细小纤维等,据统计,我国每年排放的造纸废水中 COD<sub>Cr</sub> 为 327.4 万吨,占工业 COD<sub>Cr</sub> 总排放量的 42%,居第一位。

(3) 废水中有毒物质含量高。造纸废水中的毒性物质种类很多,其中典型的有机物有树脂类化合物、单宁类化合物、氯代酚及其他有机氯代物、有机硫化物等。无机的毒性化合物以含硫化合物为主,如硫酸盐、硫化氢等。北欧、北美等地的工业化国家已采用改良制浆和 TCF(total chlorine free, 全无氯)或 ECF(elemental chlorine free, 无元素氯)漂白工艺,每吨浆的用氯量降低到 0.5%~1%,使废水中毒性物质的浓度降低到了一定的限度。我国大多数的工厂用氯量仍高于 7%,因此漂白废水中 AOX(adsorbable organic halides, 可吸附有机卤化物)类物质含量仍然很高。

(4) 工业废水治理水平落后。我国造纸企业以中小厂居多,大多采用以麦草为原料的碱法工艺,由于草浆黑液碱回收存在技术问题及受企业生产规模或资金的限制,国内具有碱回收装置的企业所占的比例并不高,废液治理的比例低,相关的科研与技术的推广仍停留在较小规模和较低水平,与当前造纸工业废水污染亟待根治的迫切形势不相适应。

制浆造纸生产中的废水主要是蒸煮废液、中段废水和造纸白水三部分。蒸煮废液的污染负荷约占全部制浆造纸废水的 80%,是最主要的污染源,其次是中段废水。造纸白水回收技术在我国已普遍推广,大型纸机一般都采用了多圆盘过滤机,中小企业则采用气浮池或多圆盘过滤机进行白水回收,使造纸白水得到了充分的回用,有的已实现封闭循环。造纸白水的污染治理在技术上已没有障碍。中段废水由于其自身的特点给治理带来许多不便,目前有各种各样的处理方法在使用,但都存在不同程度的二次污染或者成本问题,因此,寻求一种经济可行、运行稳定的工艺去除中段废水中的有机物具有积极的环境和社会意义。

## 1.2 造纸废水的水质指标

水质指标是对水体进行监测、评价以及污染治理的主要依据。包括物理指标(悬浮物含量、总固含量、浊度、温度、色度、电导率等)、化学指标(生化耗氧量、化学耗氧量、总有机碳、总有机氯等)、生物指标(细菌总数、大肠杆菌数),其中悬浮物含量、生化耗氧量、化学耗氧量是目前国家控制的最主要的指标。下面介绍与造纸废水相关的几个废水水质指标。

(1) 需氧物质 在备料、蒸煮与漂白过程中,溶出的原料组分,如纤维、甲醇、甲酸及糖类,这些物质易被微生物降解,如果它们随废水排入水体,将消耗水中的溶解氧,在耗氧速度大于水体的复氧速度时,会引起水中缺氧。当水中氧浓度小于 4mg/L 时,鱼类则会死亡,小于 1~2mg/L 时,兼性微生物与厌氧微生物则会大量繁殖,进而使水体腐败。

在一定条件下,消耗水中溶解的可被微生物降解的有机物的量所需的溶解氧量称为生化需氧量(BOD),一般以 20℃下、5d 的生化需氧量作为水质参数,可写成 BOD<sub>5</sub>,单位为 mg/L。

在制浆造纸工业废水中,所含有的木质素及大分子碳水化合物一般均难以生物降解,所以也常用化学需氧量(COD)来表示废水中的有机物浓度,即在高温与强酸性条件下,用强氧化剂来催化氧化水中的有机物,测定所消耗的氧化剂中的氧量,以此表示废水中的有机物浓度。

(2) 合成有机物 制浆造纸工业废水中的合成有机物是指清洁剂、杀虫剂、油脂及工

业化学物质等，它们的共同特点是具有潜在的毒性。清洁剂多用于洗涤机毛毡。表面活性剂在造纸工业中作为分散剂，防止系统有沉积物。在造纸工业中，杀虫剂是广义上讲的，实际上是杀黏菌剂，其作用是控制造纸工业废水系统微生物密度，防止黏菌增长。油脂主要来自废润滑油及燃料油滴漏。工业化学物质主要是指在制浆、漂白过程中产生的化学物质。

造纸工业废水中主要有有机氯化物包括氯仿及二噁英。氯仿是漂白过程中产生的污染物，具有毒性和致癌作用。但氯仿在某些条件下能分解，对环境不会产生长期影响。二噁英是人们十分关注的氯化物，是氯化多核芳香化合物的总称，也是制浆漂白过程中产生的。

(3) 有机卤化物 可吸附的卤化物 (absorbable organic halides, AOX) 一般用德国标准 (DIN 39-409) 或其他类似的方法测定。氯是制浆厂大量应用的唯一卤族物质，测定结果以卤族元素的质量表示，而不是以整个有机物分子的质量表示。

(4) 颜色 在各种不同化学制浆过程中，木质素及其衍生物都会溶出，洗浆过程中，使清洗水带有很深的颜色。当然水中的颜色与悬浮物也有关。

(5) 植物营养物 与植物营养有关的是废水中的氮、磷及微量金属离子。除了亚硫酸盐法制浆厂外，一般制浆造纸工业废水中氮与磷的含量很少，因此生物法处理这些废水时必须补充这些物质。

(6) pH 值 制浆造纸厂废水中的 pH 值取决于制浆与漂白的方法以及产品的类型。亚硫酸盐制浆排水是高酸性的，硫酸盐法制浆是高碱性的，但在生物处理或排放前都调整到 pH=6~8。

(7) 悬浮物 悬浮物 (suspended solids) 是水中未溶解的非胶态的固体物质，简称 SS。SS 的测定方法一般为，采集一定体积的水，用过滤法截留悬浮固体，过滤介质截留悬浮物质前后的质量差就是悬浮固体的量，再折算成每升水样的含悬浮固体量，单位为 mg/L。

造纸废水中的 SS 是指全部的悬浮固体，即包括可沉的与不可沉的。悬浮固体主要成分是纤维与纤维细料，它们随废水排入接纳水体后，有一部分沉到水底，形成淤泥，影响水生生物的生存，还可能发生厌氧分解，使水体腐败；还有一部分漂在水面上，会影响氧气向水中的传递；此外，水中悬浮物或漂浮的固体物质还会影响光向水中透射。

SS 中也包括耗氧物质，即去除 SS 后，BOD 会明显下降。例如去除 SS 后，漂白硫酸盐浆厂废水的 BOD 去除率可达到 20%，漂白纸厂废水的 BOD 去除率可达到 65%。

### 1.3 备料工段废水来源与特征

制浆造纸厂通常储存一定数量的原料，以满足生产工艺和连续生产的需要，所用原料主要是木材和各种草类原料。在投入制浆主要生产工序以前，首先要对原料进行不同程度的预处理，使其达到工艺加工和产品质量方面的要求，这一过程称为备料。备料过程包括原木树皮剥去、洗涤、切片、筛选，以及草类原料的除尘、除杂（如草籽、草叶）、除髓（如蔗渣和高粱秆的髓）等。备料有干法和湿法两种。

#### 1.3.1 原木备料废水来源与特征

原木的机械化剥皮多在剥皮鼓中进行，分为干法和湿法两种。在回轮的剥皮鼓中依靠与原木之间或原木与剥皮鼓之间的摩擦，将树皮剥落，或者利用水力剥皮。表 1-3 列出了原木



采用干法和湿法剥皮处理时用水情况的比较。原木备料车间剥皮工段废水中含有一定量的木材抽出物成分，它们以溶解胶体物质的形式存在，是废水重要的毒性来源。

表 1-3 木材采用干法与湿法剥皮处理时的用水量及其污染负荷

处理方法	用水量/(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	固体悬浮物量/(kg/m <sup>3</sup> )	BOD/(kg/m <sup>3</sup> )
干法剥皮	0~2	0~2	0~3
湿法剥皮			
开放系统	5~30	3~10	3~6
封闭系统	1~5	0.5~3	2~3

注：表中测量结果均为实积木材的值。

从表中可以看出，湿法剥皮虽可获得较好质量的原木，但会产生一定数量的废水和污染物。目前，国内一些造纸厂新建的化学法制浆生产线采用人工干法剥皮，减少了备料工段的废水排放量。图 1-1 为湿法剥皮系统的主要流程，但污染依然存在。采用封闭循环系统是一种比较彻底的方法，但会造成污染物在循环系统的不断积累，必须对循环水进行处理。

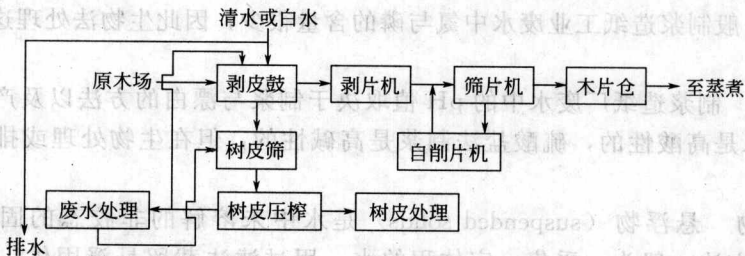


图 1-1 木材湿法备料流程

### 1.3.2 非木材原料备料废水来源与特征

在我国制浆造纸行业广泛应用的非木材原料有麦草、稻草、蔗渣、竹子、芦苇等，与木材相比，在备料工段有其特殊性。

草类原料的备料多采用干法备料流程。为了防止大量尘土和草屑飞扬，造成大气污染，多数工厂在集尘和除尘设备中增设对排风的喷淋装置，以达到降尘的目的。这样做的结果，减轻了大气的污染，但大量的悬浮物转入水中，即由对大气的污染转为对水体的污染。同时草屑及原料中的部分水溶性物质进入备料废水中，增加了废水的 BOD<sub>5</sub> 和 COD<sub>Cr</sub>，因此对备料工段的喷淋等废水应进行澄清、净化，并对分离出来的污泥进行填埋处理，同时对废水中的 BOD<sub>5</sub>、COD<sub>Cr</sub> 含量进行必要的处理。当草类原料含有大量杂质和泥土时，采用干、湿法相结合的备料工艺可改进成浆质量，工艺流程如图 1-2 所示。其用水量决定于水的回用程度，一般在 2~50m<sup>3</sup>/t 绝干草之间。该流程可较好地解决工厂大气环境污染的问题，提高

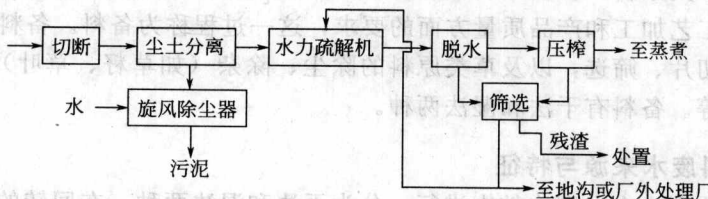


图 1-2 干湿法草类原料备料流程



了草片质量，同时减少了黑液中  $\text{SiO}_2$  的含量。

蔗渣备料的主要目的在于尽可能多地除去蔗髓。我国蔗渣的除髓多采用干法，蔗渣经过疏解，在一定形式筛选机上进行除髓。干法除髓过程一般不对水体产生显著污染。

湿法除髓一般是在经过储存后进行。质量浓度为  $20\sim 40\text{g/L}$  的蔗渣在疏解机内分离筛选，使其质量浓度达到  $150\text{g/L}$ ，以便进行蒸煮。湿法除髓的效果最好，可获得非常干净的蔗渣纤维原料，但会造成相当的水污染。湿法除髓所造成的污染如表 1-4 所列。如果将湿法除髓用水系统封闭循环，则可显著地降低排污量，减少污染。

表 1-4 湿法除髓所造成的污染

项 目	湿法除髓污染负荷/( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
SS	20~60
$\text{BOD}_5$	10~30

竹子的备料与木材相似，在竹子的削片、洗涤和筛选过程中，一部分溶出物溶解于水中，造成水污染。竹子备料的用水量变化较大，可达  $2\sim 30\text{m}^3/\text{m}^3$  实积竹材。竹子备料废水的污染负荷较低，除去水中的沙石、碎屑等之后，可以回用。

芦苇的备料过程主要以除去灰尘和苇屑（苇叶、苇穗等）为主。在备料过程中，通过喷淋洗涤后，风机排出的苇尘对大气的污染有所减少，但大量苇尘排入水体又造成对水体的污染。芦苇备料废水中含有一定的胶体性物质及浓度较高的悬浮物，其具体的组成和化学特性尚未有系统的研究报道。

## 1.4 蒸煮工段废水的来源与特征

### 1.4.1 蒸煮工段废水来源

蒸煮废液是制浆蒸煮过程中产生的超高浓度废液，包括碱法制浆的黑液和酸法制浆的红液。

### 1.4.2 蒸煮工段碱法制浆黑液的特征

碱法制浆就是用碱性化学药剂的水溶液处理植物纤维原料，将原料中的木质素溶出，尽可能地保留纤维素与不同程度地保留半纤维素（根据浆种而定），使原料纤维彼此分离成浆。按所用蒸煮化学药剂的不同，目前常用的方法有硫酸盐法、烧碱法、石灰法等，以硫酸盐法和烧碱法为主。

在碱法蒸煮过程中，加入的碱与纤维原料中木质素、碳水化合物反应，生成有机物的钠盐，通常纤维原料中有  $50\%\sim 56\%$  的有机物溶解于蒸煮废液中，通称为黑液。所排放的黑液是制浆过程中污染物浓度最高、色度最深的废水，呈棕黑色。它几乎集中了制浆造纸过程 90% 的污染物，其中含有大量木质素和半纤维素等降解产物、色素、戊糖类、残碱及其他溶出物。每生产 1t 纸浆约排黑液 10t ( $10^6\text{Be}$ )，其特征是 pH 值为  $11\sim 13$ ，BOD 为  $34500\sim 42500\text{mg/L}$ ，COD 为  $106000\sim 157000\text{mg/L}$ ，SS 为  $23500\sim 27800\text{mg/L}$ 。

### 1.4.3 蒸煮工段酸法制浆红液的特征

亚硫酸盐法制浆主要是指酸性亚硫酸盐法和亚硫酸氢盐法，所用盐基为钙或镁，蒸煮 pH 值一般在 5 以下，有关设备均需防腐，通称酸法制浆。酸法制浆废液呈褐红色，故又称红液，杂质约占 15%，其中钙、镁盐及残留的亚硫酸盐约占 20%，木素磺酸盐、糖类及其他少量的醇、酮等有机物约占 80%。

## 1.5 造纸中段废水和漂白废水污染特征及危害

### 1.5.1 造纸中段废水污染特征及危害

#### 1.5.1.1 造纸中段废水来源

制浆中段废水是造纸工业废水治理的重点。制浆中段废水是经黑液提取后的蒸煮浆料在洗涤、筛选、漂白以及打浆中所排出的废水。

#### 1.5.1.2 造纸中段废水污染特征

① 制浆中段废水生化处理性很差，制浆中段废水的主要污染物质是制浆过程中纤维原料的降解溶出产物。化学制浆的目的是尽可能地溶出木素，保留纤维素和半纤维素，导致制浆中段废水具有较高的  $COD_{Cr}$  和较低的  $BOD_5$ ，生物降解性较差；尤其是漂白过程中含氯漂白剂的使用，会产生大量的有机氯化木素，这是中段废水难生化降解的主要原因。常规的活性污泥法能有效降低废水的  $COD_{Cr}$ 、 $BOD_5$ 、SS，但对废水的脱色效果不理想，甚至会导致木浆中段废水色度上升。

② 中段废水的色度和溶液 pH 值有密切关系，主要因为中段废水中含有大量酚型结构的木素降解产物，当废水的 pH 值升高， $OH^-$  在溶液中增多，酚羟基离子化作用以及废水中金属离子（如  $Fe^{2+}$ ）的络合作用，引起紫外吸收峰向长波方向移动，产生了深色效应，从而使溶液的颜色加深。这说明，废水 pH 值变化引起的色度变化主要与废水中酚型结构木素降解产物有密切关系。

③ 中段废水中相对分子质量大的有机污染物是废水色度和溶解性  $COD_{Cr}$  的主要来源。

④ 制浆中段废水中有机污染物以胶体形态存在，其 Zeta 电位为负值，其带负电的原因是形成胶粒的有机污染物分子表面的基团（如羟基、羧基、甲氧基等）产生离解或氢键作用，而导致胶粒表面呈现负电性质，生化处理后废水的 Zeta 电位降低。

#### 1.5.1.3 造纸中段废水危害

急性中毒：江河中的水生物，如鱼类依靠水中含有一定浓度的溶解氧而生存。在极少受污染的水域，水中溶解氧浓度接近饱和状态。但是当大量  $BOD_5$  浓度高的造纸废水排入接受水体时，水中好氧微生物氧化分解废水中可生物降解的有机物（如糖类物质），使其转化成  $CO_2$ 、 $H_2O$  和少量新生的微生物，同时迅速消耗水中的溶解氧。当水中溶解氧消耗量大于水体表面的自然充氧能力时，水中溶解氧浓度将逐渐降低，当其降至  $4mg/L$ ，鱼会窒息，浮到水面，降低至  $1mg/L$ ，大部分鱼类将死亡，如果溶解氧为零，水体中厌氧菌开始起作用，造成河水变臭，鱼虾绝迹，俗称急性中毒，公众容易察觉，极受重视、关注。

积累性慢性中毒：纸浆用氯排出含氯化有机物的废水，鱼食进水中的氯化有机物会在体内积累。人长期通过饮水、食鱼，这类物质也同样在体内慢慢积累，诱发病变，对人体健康造成危害，这种现象称积累性慢性中毒，公众不易觉察，但存在严重的潜伏性危害。在国外这种危害作用日益被人们所重视。

### 1.5.2 造纸漂白废水的污染特征及危害

#### 1.5.2.1 含氯漂白废水的污染特性

纸浆大体上分为两类，一类是化学浆，一类是机械浆。其中经过化学蒸煮得到的化学浆均具有一定的颜色，依原料或制浆的方法不同，浆的颜色从灰白色到暗褐色不等。纸浆的颜色主要来自浆中的木素，为了扩大纸浆的用途，提高纸浆的白度，必须经过漂白、精制处理，以除去纸浆中的有色物质，并赋予纸浆所需的物理化学特性。用于纸浆漂白的主要方法

就是用氧化性的漂白剂，氧化破坏木素及有色物质，使其降解，提高纸浆的纯度和白度。工业应用的氧化性漂白剂主要有两大系列，其一是含氯漂白剂，包括氯气、次氯酸盐和二氧化氯；其二是含氧漂白剂，包括氧气、过氧化物和臭氧。其中氯气是最先用于造纸行业漂白的。随着含氯漂白剂的开发和工业上的应用，人们也越来越关注由其而产生的污染。

### 1.5.2.2 漂白废水的污染性质

(1) 漂白废水中 COD、BOD 负荷较大。主要是因为漂白废水中含有大量的溶解性有机物，它们在水体中消耗大量的氧，降低水中的溶解氧，危及鱼类及其他水生生物的生存。

(2) 毒性强，漂白废水中含有毒性较强的物质，主要为氯代有机物，它们对水生生物都有急性毒性。

(3) 致畸致突变性。研究表明，漂白废水中含有多种生物诱变物质，能够改变生物的遗传因子，最为有害的是有些物质可能是潜在的致癌物。

### 1.5.2.3 漂白废水中的污染物质和毒性物质

近几年来国外对漂白废水中氯代有机物的排放控制也越来越严格，德国废水法规定，排入地表水的废水中的 AOX 最高含量为  $100\mu\text{g/L}$  或  $10\text{kg/a}$ ，污水中的 AOX 含量标准为  $1\text{mg/L}$ 。瑞典曾经计划到 2000 年 AOX 少于  $0.5\text{kg/t}$ (浆)，2005 年达到  $0.1\text{kg/t}$ (浆)，在英国 Columbia 及 Ontario 甚至不允许 AOX 的排放。荷兰、比利时、挪威、澳大利亚等也相继制定了用水、废水中的 AOX 的含量标准。在我国制浆造纸行业废水排入标准 (GB 3544—92) 中规定 AOX 少于  $1.5\text{kg/t}$ (浆)。

目前在已确定约 50 种据认为可影响内分泌系统的化学物质中，约有一半是氯化物 (如二噁英和多氯联苯等)，这些与生物激素结构相似的化学物质摄入人体后，会破坏人体的激素平衡，导致内分泌紊乱，严重的还会导致发育与生殖功能出现异常。而纸浆含氯漂白废水由于含有大量氯代有机物，随着人们对水环境的重视及对有毒物在生物体内富集的认识，它带来的污染越来越引起人们广泛的关注。

目前，我国绝大多数造纸企业仍主要使用氯气、次氯酸盐等传统的含氯漂剂对纸浆进行漂白，漂白过程中大量的木素氯化降解产物进入废水中，致使漂白废水中含有大量的有剧毒性的有机氯化物 (AOX)，对水体造成严重污染。由于这些物质大部分具有不可代谢性，非常难以被生物降解，因而危害性极大。

纸浆漂白处理产生的污染，主要来自采用含氯药剂漂白产生的废水。传统的单段次氯酸盐漂白和三段漂白工艺即氯化、碱处理和次氯酸盐漂白，产生的废水污染最为严重。二氧化氯漂白产生的废水，虽然也有一定程度的污染负荷，但是尚未发现极毒污染物质存在。

(1) 三氯甲烷 含氯漂白工艺产生废水的污染负荷，不仅反映在生化耗氧量和化学耗氧量方面，更为严重的是废水中存在的毒性物质。例如氯化、碱处理和次氯酸盐漂白过程产生的三氯甲烷，已经证实具有强烈的毒性和致癌作用，慢性中毒表现在对肝肾的损害并引起一系列症状。传统三段漂白中以次氯酸盐处理产生的三氯甲烷数量最多 (表 1-5)。

表 1-5 传统三段漂白产生的三氯甲烷数量

漂白段	氯化段	碱处理段	次氯酸盐漂白段
三氯甲烷生成量/(g/t 绝干浆)	5~280	10~80	100~700

(2) 氯代酚类化合物 用含氯药剂漂白纸浆除产生三氯甲烷之外，还有多种有机污染物质产生，其中相当部分是毒性物质。这些毒性物质都是木素降解产生的氯化有机物，包括氯代酚类化合物，其中主要以二氯代酚、三氯代酚、四氯代酚和五氯代酚的形式存在，此外还有氯代愈疮木酚、氯代香草醛、氯代儿茶酚等。这些污染物质不仅具有毒性，而且不易进行



生化或者非生化降解，排放到自然水体中会对生物产生毒害作用，浓度低时慢性积累产生病变，浓度高时会直接导致死亡，并且会通过食物链富集或者通过饮水直接作用于哺乳动物和人类。

漂白废水与纸厂其他类型废水相比，治理的难度关键在于其中存在着难降解的有机氯化污染物，主要为氯代酚类化合物，包括 2-氯-4-羟基苯甲醛、3,5-二氯-2-羟基苯甲醛、2-氯-3-羟基-4-甲氧基苯甲醛、3-氯苯酚、对氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、4,5-二氯愈疮木酚、4,6-二氯愈疮木酚、5,6-二氯愈疮木酚、3,4,6-三氯愈疮木酚、5-氯苯酚等。这些氯代酚类化合物均为优先污染物类，具有一定的毒性，对环境能够造成较大的危害。

(3) 二噁英和呋喃 20 世纪 80 年代中期在制浆造纸工厂附近水体中发现了具有强烈致癌、致突变、致畸形和多发性脑神经病变的毒性物质二噁英 (dioxins)、呋喃 (furans)，引起了人们的普遍关注。这类氯化衍生物基本上包括两个系列：PCDD (polychlorodibenzo-*p*-dioxins)，称为多氯二苯并二噁英；PCDF (polychlorodibenzo-*f*uran)，称为多氯二苯并呋喃。研究工作证实，存在 75 种不同的含有 1~8 个氯原子的二噁英，毒性和性质各不相同。目前，检测出的毒性最强的氯化有机物是 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins)，称为 2,3,7,8-四氯二苯并二噁英。医学和病理学的研究表明，这种氯化有机物对于皮肤、消化和免疫系统具有显著的危害作用，并且会导致细胞组织突变的发生。近年来，关于制浆造纸工业污染问题频频谈及的二噁英，从狭义上来说主要就是指的这种化合物。

关于二噁英的最早研究，是美国在 20 世纪 60 年代于 2,4,5-三氯苯氧基乙酸 (2,4,5-trichlorophenox yacetic acid, 落叶剂) 的生产中，发现其副反应为两个分子的 2,4,5-三氯苯氧基乙酸之间发生电子转移，生成一个分子的 2,3,7,8-四氯二苯并二噁英。此外，在焚烧城市垃圾以及发生森林火灾时，都会产生大量的二苯并二噁英。在制浆造纸工业中，二噁英主要是由氯与木素在漂白过程中产生的，如果漂白流程中不使用元素氯，可以大大降低能够检测出的二噁英含量。

## 1.6 造纸白水污染特征及危害

### 1.6.1 造纸白水来源与污染特征

造纸白水即是抄纸废水，是在纸的抄造过程中产生的，纸机白水中所含物质包括溶解物 (DS)、胶体物 (CS) 和悬浮物。DS 和 CS 来自木材、水和生产过程中添加的各种有机和无机添加剂及应用的化学药品。DS 和 CS 统称为胶溶物 (DCS)。有机物包括木材降解产物、添加剂的各种聚合物等；无机物包括各种金属阳离子和阴离子，如作为填料或涂料加入的  $\text{CaCO}_3$ 、滑石粉、白土、 $\text{TiO}_2$  等和作为施胶或助留、助滤剂加入的硫酸铝。悬浮物通过沉淀、过滤或气浮等方法就可以除去。CS 一般容易从白水中除去，甚至较小的胶黏物也可能在添加某些有效的助剂以后在溶气气浮时除去，但还不能全部除去。DS 是白水循环时逐渐积累的溶解性盐基，如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ，由于白水长时间循环，DS 不断增加，导致白水 pH 值逐渐降低，造成部分设备及白水管道的腐蚀，尤其是白水回用率较高的造纸厂，腐蚀问题更严重，但现有的添加剂在气浮池中很难除去。因此，除了正确选用防腐蚀材料和在白水系统中添加缓蚀剂外，还要选择恰当的白水回用率。如果对白水进行彻底处理，虽然达到了“零排放”，但成本很高，而且又会影响生产的正常运行。研究表明，纸机白水回用率在 70%~75% 时，既可以节约用水又能满足生产上的防腐蚀要求；如果将白水回用率提高到 90%，投加一定量的缓蚀剂也可达到防腐蚀的目的，在经济上也是合理的，且不影响产品质量。



### 1.6.2 造纸白水中 DCS 的危害

随着纸机白水的封闭循环程度越来越高,阴离子垃圾也随之越积越多,会产生许多负面影响,其主要危害表现如下:①DCS 中阴离子物质是“阴离子垃圾”的主要组分,在浓度较高时,会削弱阳离子型助剂的使用效果;②胶体具有黏性,易发生沉积,是产生二次胶黏物障碍的重要原因;③DCS 积累过多,导致水系统化学环境恶化和操作失常;④DCS 中 DS 是白水循环时逐渐积累的溶解性盐基,如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。由于白水长时间循环,DS 不断增加,导致白水 pH 值逐渐降低,造成部分设备及白水管道的腐蚀,尤其是白水回用率较高的造纸厂,腐蚀问题更严重,但现有的添加剂在气浮池中很难除去。

因此,除了正确选用防腐蚀材料和在白水系统中添加缓蚀剂外,还要选择恰当的白水回用率。如果对白水进行彻底处理,虽然达到了“零排放”,但成本很高,而且又会影响生产的正常运行。

## 1.7 化学机械浆制浆废水污染特征及危害

### 1.7.1 化学机械浆废水的来源与污染特征

#### 1.7.1.1 化学机械浆废水的来源

化学机械法制浆废水中有机污染物主要来源于木片汽蒸、洗涤、化学预处理及浆料的洗涤、浓缩等处理过程。

#### 1.7.1.2 几种高得率制浆废水的特性

化学机械浆等高得率制浆废水的特性随原料种类和生产条件的不同存在着相应的差异,废水排放量也随之变化。一般说来,废水污染负荷与纸浆得率、制浆工艺条件等密切相关。几种高得率制浆废水的  $\text{BOD}_5$  负荷见表 1-6。

表 1-6 各种高得率制浆废水的  $\text{BOD}_5$  负荷

项 目	木片磨 木浆 RMP	热磨机 械浆 TMP	磺化机 械浆 SCMP	低得率亚 硫酸盐浆 LySP	高得率亚 硫酸盐浆 HySP
浆得率/%	96	96	92	50	65
$\text{BOD}_5/(\text{kg}/\text{t})$	23~28	20~25	35~45	250	150

在各种高得率制浆中, TMP 由于在较高温度和压力下预汽蒸时木材中有更多物质溶出,比磨石磨木浆(SGW)的污染要重。而如果对阔叶木进行化学处理(CTMP 制浆),则污染负荷还要增大。机械浆由于细小纤维较多,所以废水中悬浮固形物(SS)通常要比化学浆多,而热磨机械浆 TMP 长纤维组分比 SGW 多,细小纤维相对较少,废水中 SS 就少些。

(1) CTMP 制浆废水特点 化学机械法制浆废水中的污染物质,主要来源于生产过程中溶出的有机化合物、残余的化学药品和流失的细小纤维。溶解的有机化合物含量取决于制浆方法和原料种类。一般来说,化机浆废水的污染负荷随制浆得率的增高而降低,随化学药剂用量的增加而增加。通常,化学机械法制浆过程的废水排放量约为  $20\sim 30\text{m}^3/\text{t}$  浆,生化耗氧量和化学耗氧量分别为  $40\sim 90\text{kg}/\text{t}$  浆和  $65\sim 210\text{kg}/\text{t}$  浆,并且含有大量的悬浮物,具有较深的色度。生化耗氧量和化学耗氧量的主要成分是木质素(简称木素)降解产物、多糖类和有机酸类等,其中木素降解产物占  $30\%\sim 40\%$ ,多糖类占  $10\%\sim 15\%$ ,有机酸类占  $35\%\sim 40\%$ 。显然,如果不加以处理就直接排放,必然会造成严重的污染。

谢益民等对制浆废液进行了红外光谱分析,发现桉木 CTMP 法制浆废液中溶有大量的多酚类化合物、木素以及多糖的降解产物。林乔元等对马尾松 CTMP 废水进行好氧和厌氧