

Shuichuli

制浆造纸工业废水处理

杨学富 主编

实用水处理技术丛书



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

制浆造纸工业废水处理/杨学富主编. —北京:化学
工业出版社,2001.5
(实用水处理技术丛书)
ISBN 7-5025-2822-9

I. 制… II. 杨… III. 造纸工业-工业废水-废水
处理 IV. X793

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 15995 号

实用水处理技术丛书
制浆造纸工业废水处理
杨学富 主编

责任编辑:孟嘉 郎红旗
责任校对:马燕珠
封面设计:于兵

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)
发行电话:(010) 64918013
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 295 千字
2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷
印数:1—4000
ISBN 7-5025-2822-9/X·41
定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

序

当今，制浆造纸工业废水污染治理在世界范围内都是水环境保护工作的热点。尤其是在我国，制浆造纸工业所用原料种类多、工艺类型多、企业平均生产规模较小、技术与装备水平较低。因此，我国的制浆造纸废水对环境的污染程度比国际上其他国家和地区更为严重，治理难度更大。

为控制制浆造纸废水污染环境，引导造纸工业废水处理，逐步实行清洁生产和可持续发展，推广应用先进的制浆造纸工业废水处理技术是个重要途径。

《制浆造纸工业废水处理》一书密切结合制浆造纸生产工艺，介绍了制浆造纸工业废水的产生、特征及其对环境的危害，重点阐述了制浆造纸废水的物理化学处理法、好氧生物处理法、厌氧生物处理法以及污泥处置等内容。其中包括与各种方法相关的基础理论、基础知识、处理工艺、设备特点及其设计计算等。所涉及到的资料大多来自国内外的近期文献及编著者的研究成果，一定程度上反映了制浆造纸废水处理的新技术和发展的新趋向。本书比较详细地论述了剩余污泥减量化技术，内容新颖，理论与实用价值都很大。同时还编入了制浆造纸废水处理的8个工程实例，比较翔实地介绍了各工程实例的工艺流程、典型设备、运行经验及技术经济情况，理论与实践密切结合，是难得的工程设计与生产运行参考资料。此外还比较全面地介绍了我国制浆造纸工业清洁生产的潜力和机会，对实现我国制浆造纸工业的清洁生产有重要的参考价值。

相信本书出版后，对从事制浆造纸工业废水处理研究、设计及

生产管理的广大读者将会有很大的帮助，对在其他领域从事环保工作的读者也将会有很大的益处。

A handwritten signature in black ink, appearing to read '刘辉' (Liu Hui), written in a cursive style.

2001年3月

前 言

以工业文明为特征的 20 世纪,工业污染和生态破坏以前所未有的速度发展;但与此同时,也唤醒了人类拯救地球、保护家园的意识,实现可持续发展已成为人类共同的选择。在中国,环境保护已被规定为一项基本国策,受到高度重视。制浆造纸工业为中国国民经济的发展作出了重要的贡献,然而也付出了重大的环境代价。制浆造纸工业废水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。因此,解决制浆造纸废水污染问题已受到全社会的普遍关注。

过去的二三十年间,中国投入大量人力、物力及财力研究开发制浆造纸废水治理新技术,同时也引进国外的不少新工艺、新设备,在制浆造纸废水处理的理论与实践上都取得了长足进步。

带着对 21 世纪的无限憧憬,造纸环保事业将开始新的征程,在此之际,编著本书以期对制浆造纸污染控制有所裨益。

本书编写过程中参考和研究了国内外较新的文献资料、生产实践及研究成果。本书主要内容包括制浆造纸废水的物理化学处理法、好氧生物处理法、厌氧生物处理法以及污泥处置等。结合制浆造纸废水污染物的性质,重点介绍处理工艺及设备特点,也在一定程度上阐述了与某些方法相关的物理、化学、物理化学及生物化学的理论基础,以供不同读者的需要。本书用较大篇幅介绍了 8 个工程实例,其中既有经过多年生产运行考验,证明其技术是成熟的,也有刚刚从国外引进的新工艺及新设备,已取得相当好的环境经济效益的。

本书参编人员分工如下。杨学富:第一章(1~5节)、第二章(1,3~7,9,10节)、第三章、第四章、第五章(1~5节)、第七章(6节)、第八章(1,5节)、第九章(4节);崔莉凤:第一章

(6节); 曹宪斌: 第二章(2节)、第七章(8节); 张锐: 第二章(8节)、第七章(1节); 钱学江: 第五章(6节); 刘雨: 第六章; 李增良: 第七章(2, 5节); 李晓东: 第七章(3节); 田旭中、周焕祥: 第七章(4节); 张玮: 第七章(7节); 李汉平: 第八章(2, 3, 4节); 王荣选: 第九章(1~3, 5节)。

中国工程院院士刘鸿亮先生欣然为本书作序。本书编写过程中, 还得到了中国著名造纸专家钟香驹教授的支持和帮助, 我的学生李伟等人也做了许多工作。在此一并表示感谢!

由于编著者水平所限, 本书缺点和错误在所难免, 热忱欢迎读者批评指正。

杨学富

2001年3月于北京

内 容 提 要

本书为《实用水处理技术丛书》之一，首先介绍了制浆造纸工业废水处理的概况，进一步阐释了物理化学、好氧、厌氧方法处理造纸废水的基本原理和操作方法，讲解了污泥处置的方法、设备以及清洁生产等内容；同时用较大篇幅介绍了8个工程应用实例，基本反映了我国目前应用的国内、国外工艺和设备的现状。

本书理论与实践结合，国内经验与国外技术兼顾，内容丰富，实用性强。可供制浆造纸工业从事水污染治理的技术、管理人员，从事环境保护、水处理工程的其他人员，以及相关专业的院校师生参考使用。

目 录

第一章 概述	1
第一节 制浆造纸工业水污染概况	1
第二节 制浆造纸工业废水的产生	2
一、备料过程中的废水	2
二、蒸煮废液	3
三、污冷凝水	5
四、机械浆及化学机械浆废水	5
五、洗浆、筛选废水	6
六、废纸回用过程的废水	7
七、漂白废水	7
八、造纸废水	8
第三节 制浆造纸工业废水中的污染物对环境的危害	8
一、需氧物质	8
二、合成有机物	10
三、有机卤化物	11
四、颜色	13
五、植物营养物	13
六、pH 值	13
七、悬浮物	13
第四节 主要污染参数及污染负荷分布	14
一、制浆造纸废水的污染参数	14
二、制浆造纸废水污染负荷	14
第五节 厂内治理与厂外治理	17
第六节 制浆造纸废水污染的河水自净模式	17
一、污染物在河水中的行为	17
二、水质预测模式	19
三、某制浆造纸废水污染的河流自净过程	21

参考文献	28
第二章 制浆造纸工业废水物理化学处理法	30
第一节 重力沉降法	30
一、沉降理论	30
二、沉淀池	38
第二节 气浮法	41
一、高效气浮器	42
二、CXQF 高效气浮器的设计计算	44
第三节 调节池	45
一、调节池的作用	45
二、两种常见的调节池	46
三、调节池的设计计算	47
第四节 混凝法	47
一、混凝法基础	47
二、混凝剂与助凝剂	50
三、加药混合与反应	50
四、混凝剂的选择及最佳混凝工艺的确定	51
五、混凝法在制浆造纸废水处理中的应用	53
第五节 化学氧化法	54
第六节 电絮凝法	56
第七节 化学沉淀法	60
第八节 黑液碱回收	62
一、碱回收系统简介	62
二、碱回收的意义	63
三、黑液燃烧过程及化学反应	64
第九节 吸附法	66
一、吸附过程原理	66
二、影响吸附的因素	69
三、竞争吸附	73
四、有效扩散系数	76
五、吸附操作方式及设备	80
六、吸附装置设计	82
七、吸附剂的再生	85

八、吸附法在制浆造纸废水处理中的应用	87
第十节 膜分离法	90
一、反渗透法	91
二、超滤法	103
三、造纸废水处理中的膜技术	104
参考文献	107
第三章 好氧生物处理法	109
第一节 微生物处理基础	109
第二节 细菌增长动力学	113
一、动力学方程	113
二、影响细菌生长的因素	114
第三节 废水好氧处理系统数学模式	115
一、悬浮生长系统的数学模式	115
二、曝气稳定池的简单数学模式	116
三、活性污泥系统的数学模式	118
四、复杂化的数学模式介绍	122
第四节 氧传递与曝气器	122
一、氧传递	123
二、曝气器	124
第五节 各种不同生物处理系统运行经验	125
一、贮存氧化池	125
二、曝气稳定塘	126
三、活性污泥法	135
四、活性污泥系统的进展	138
五、纯氧曝气活性污泥法	150
六、两级生物处理法	151
七、生物滴滤池	151
八、土地处理法	152
参考文献	159
第四章 厌氧处理法	160
第一节 概述	160
第二节 厌氧法中生物化学与微生物学基础	161
第三节 废水特性与可厌氧性	162

第四节 厌氧处理过程动力学	165
一、基质去除	165
二、生物质产量	166
三、温度对动力学常数的影响	166
第五节 生物气产量及组成	167
第六节 营养物质	168
第七节 pH 值与碱度	168
第八节 抑制性和毒性	170
第九节 废水可厌氧性的实验研究实例	172
一、研究的基本情况	172
二、可厌氧降解性研究	172
三、结论	175
第十节 厌氧塘	175
第十一节 厌氧接触法	177
第十二节 上流式厌氧污泥床	179
一、UASB 的特点	179
二、三相分离设计	181
第十三节 厌氧滤池	188
第十四节 厌氧流化床	190
第十五节 混合系统	192
第十六节 去除无机硫化物方法	194
第十七节 厌氧-好氧结合法漂白废水脱氯	196
第十八节 厌氧法在造纸废水处理中的应用前景	197
参考文献	198
第五章 污泥处置	200
第一节 概述	200
一、污泥的产生	200
二、污泥处置	200
第二节 污泥浓缩	202
一、重力浓缩	202
二、气浮浓缩	205
第三节 污泥稳定	207
一、厌氧分解	207

二、好氧分解	208
三、石灰分解法	208
第四节 污泥脱水设备	208
一、真空过滤机	208
二、V型压滤机	209
三、卧螺离心机	211
四、压力过滤机	213
五、带式压滤机	213
六、螺旋压滤机	216
第五节 污泥最终处置	217
一、焚烧	217
二、土地填埋	219
三、土地应用	219
第六节 超临界水氧化法	220
一、超临界水及其化学反应	220
二、超临界水氧化法	222
三、SCWO法处理制浆造纸厂污泥	224
四、超临界水氧化技术中的工程问题	229
参考文献	231
第六章 剩余污泥减量化技术	232
第一节 剩余污泥现状	232
第二节 好氧-沉淀-厌氧工艺	233
第三节 能量代谢解耦联技术	236
第四节 高溶解氧活性污泥系统	238
第五节 臭氧-活性污泥系统	240
第六节 控制污泥泥龄	241
第七节 膜-热稳定-活性污泥系统	242
第八节 系统的温度控制	243
参考文献	244
第七章 制浆造纸工业废水处理几种典型的工程实例	246
第一节 木浆黑液碱回收	246
一、工厂概况	246
二、碱回收工艺	246

三、综合评价	258
第二节 草浆黑液碱回收	259
一、黑液提取工段	259
二、黑液蒸发工段	261
三、燃烧工段	264
四、连续苛化工段	266
第三节 生物接触氧化法处理中段废水	268
一、工程概况	268
二、处理工艺	268
三、运行综合评价	271
第四节 Carrousel 氧化沟处理麦草浆中段废水	272
一、工程概况	272
二、处理工艺	273
三、主要构筑物及设备简介	274
四、调试运行情况 & 处理效果	274
五、处理工艺及运行情况总结与分析	275
六、工程投资、占地面积及运行成本	280
七、结语	280
第五节 完全混合式活性污泥法处理造纸废水	281
一、概况	281
二、废水处理前后水质指标 & 处理工艺流程	281
三、主要构筑物及设备特征	282
四、设备布置	284
五、运行情况及处理效果	284
六、运行情况分析 & 讨论	286
七、处理设施改造情况	287
八、动力消耗 & 运行成本	288
第六节 高温厌氧法处理纸浆厂废水	288
一、基本情况	288
二、工艺	289
三、主要设备	290
四、操作管理	291
第七节 厌氧法处理半化学草浆废液	291

一、基本情况	291
二、工艺、设备与管理	292
三、效益分析	295
第八节 CXQF 高效气浮器处理造纸白水	298
一、工程概况	298
二、处理工艺流程	299
三、综合评价	301
参考文献	301
第八章 清洁生产与 ISO 14000	302
第一节 清洁生产概念	302
第二节 清洁生产审核	303
一、生产审核的定义	303
二、生产审核的核心内容	303
三、生产审核的基本方法	304
四、生产审核的基本程序	304
五、清洁生产审核步骤的主要工作内容及输出成果	304
第三节 制浆造纸过程中的清洁生产	307
第四节 我国造纸企业清洁生产审核示范活动的若干启示	310
一、我国造纸企业的清洁生产潜力与机会	310
二、简单易行的无低费清洁生产方案示例	311
第五节 ISO 14000 环境管理国际标准	313
参考文献	314
第九章 制浆造纸废水装置设计概述	315
第一节 原始资料	315
第二节 装置建设场地选择	316
第三节 工艺流程的确定	317
第四节 平面布置与高程布置	318
一、平面布置	318
二、高程布置	319
第五节 设计实例	319
参考文献	321
附录一 中华人民共和国水污染防治法实施细则	322
附录二 国家环境保护标准 (GWPB 2—1999)	330

第一章 概 述

众所周知，造纸技术是中国古代四大发明之一，是中国劳动人民对人类社会的重大贡献。造纸工业与社会发展息息相关。纸张是信息的载体之一，是文化与经济交流中不可缺乏的物质。在现代生活中，它还被广泛地用作包装材料及卫生用品。目前，世界上发达地区纸张的人年均用量为 300kg 以上，而许多发展中国家则小于 10kg，可见制浆造纸工业还有巨大的发展潜力。但与此同时，造纸工业的污染问题十分严重，制约了其自身的发展，因此受到了人们的普遍关注。

第一节 制浆造纸工业水污染概况

制浆造纸工业的整个生产过程，包括从备料到成纸、化学品回收、纸张的加工等都需要大量的水，用于输送、洗涤、分散物料及冷却设备等。虽然生产过程中也有回收、处理、再用，但仍有大量的废水排入水体，造成了水环境严重污染。

据 1995 年统计，中国造纸工业总排水量为 23.9 亿 m^3/a ，仅次于化学工业及钢铁工业的年排水量，居第三位；化学耗氧物质排放量为 321.4 万 t/a ，占全国工业排放量的 1/3；据 1994 年统计，中国造纸工业排水中，悬浮物总排放量为 128.4 万 t/a 。造纸工业水污染治理已经成为造纸行业乃至全社会关注的热点，也是造纸企业生存与发展的关键。

造纸工业污染在美国被列为六大公害之一，其排水量占全国排水量的 1/15；在日本，被列为五大公害之一；在瑞典及芬兰，造纸工业排水中的有机污染物排放量占全部工业排水中有机污染物的 80%。可见，在世界范围内，解决造纸废水的污染问题也是迫在眉睫。

第二节 制浆造纸工业废水的产生

制浆造纸工业中的制浆是指利用化学方法，或者机械方法，或者化学与机械相结合的方法，使植物纤维原料离解变成本色纸浆或漂白纸浆的生产过程。造纸是指将纸浆抄造成纸产品的过程。制浆造纸过程可概括表示如图 1-1。

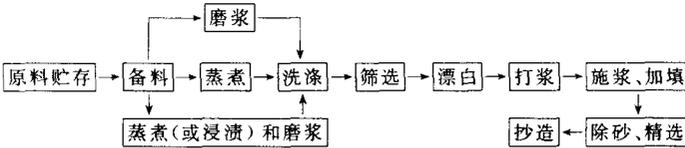


图 1-1 制浆造纸过程

目前，主要的制浆方法分类如图 1-2 所示。

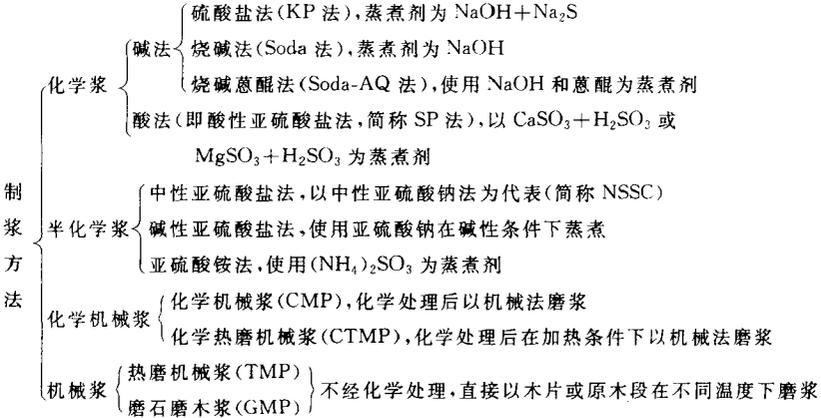


图 1-2 主要制浆方法分类

制浆造纸过程中的许多工艺环节都有废水产生。

一、备料过程中的废水

以木材为原料的制浆厂，备料废水主要包括洗涤水以及湿法剥皮机排水。此废水主要含有树皮、泥砂、木屑以及木材中的水溶性物质，包括果胶、多糖、胶质及单宁等。

湿法剥皮废水经格栅及筛网后，可基本去除木屑和树皮，但还会有细小悬浮物留在废水中。每 1m^3 实积木材的备料废水量约为 30m^3 。

为减少污染负荷，有的制浆厂改用干法剥皮机，但其剥皮能力降低 50%。

不同的制浆方法，对木片大小及厚度要求不相同，备料废水量及水质也不相同。

以稻草或麦草为原料的制浆厂，在备料时，为防止草屑与尘土造成大气污染，一般都设有除尘设施，除尘器水封及除尘器排除灰尘的洗涤都要产生废水，废水中除含有悬浮固体外，还含有一定量草屑中的可溶性有机物。

二、蒸煮废液

植物纤维原料经化学蒸煮后，一般可得到 50%~80% 的纸浆，其余的 20%~50% 的物质溶于蒸煮液中。蒸煮结束时，提取蒸煮液。在碱法制浆中，此液呈黑色，故称为“黑液”；而在酸法制浆中，此液呈红色，故称为“红液”。二者均称为制浆废液。制浆废液的主要成分是木素、糖类及蒸煮所用的化学药剂。制浆方法和所用纤维原料不同，蒸煮废液的组成也有差异。

（一）黑液

碱法制浆包括烧碱法（Soda 法）制浆与硫酸盐法（KP 法）制浆，它们所用蒸煮化学药剂不同，前者为 NaOH ，后者为 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ 。碱法中，蒸煮后的纸浆与黑液组成一个流态的悬浊物系，黑液大部分分布于纸浆纤维之间的空隙内，部分存在于细胞腔内，也有少部分浸入细胞壁孔隙中。提取黑液是靠挤压、过滤及扩散作用，这是通过多段逆流提取及高温洗涤来实现的。一般情况下，生产 1t 碱法化学浆，产生 10m^3 稀黑液，其中含有原料有机物约为 $1.0\sim 1.5\text{t}$ ，碱类物质约为 400kg 。

实际上，纤维原料不同制浆废液成分也不同，如表 1-1 所示。

由表 1-1 可见，黑液中含有有机物与无机物两大类物质。有机物主要是碱木素、半纤维素和纤维素的降解产物；无机物中绝大部分