

造纸工业蒸煮废液 的综合利用与 污染防治技术

张珂 周思毅 主编

ZAOZHIGONGYEZHENGZHU
FEIYEDEZONGHELİYONGYU
WURANFANGZHISHU

● 中国轻工业出版社

造纸工业蒸煮废液的综合 利用与污染防治技术

张珂 周思毅 主编

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

内 容 提 要

本书以“七五”重点科技攻关专题“造纸工业废水治理技术研究(中试)”的研究成果为基本素材,结合我国众多小造纸厂环保工作的实际,全面系统地介绍了“最佳适用技术”——技术简单实用、易掌握、易操作、投资省而且见效明显。全书共分21个章节。组织了行业内外几十名专家、学者执笔、汇编成册。本书内容丰富,涉及了多种可选择的技术,可供广大造纸工作者环保工作者及有关的科技与管理有关人员参考。本书同时还为轻工业部软科学研究课题“轻工业资源综合利用及环境保护的研究”(部科软90-001号)提供了有关背景材料和有关政策的依据。

造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术

张 珂 周思毅 主编

中国轻工业出版社出版

(北京市东长安街6号)

河北省新城县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米¹/32印张:49.75字数:613千字

1992年12月 第1版第1次印刷

印数:1—3000定价:精装:29.60元平装25.60元

ISBN7—5019—1230—0/TS·0825

主编 张 珂(北京轻工业学院)

周思毅(国家环保局)

主审 余贻骥 曹光锐 张 珂

各章执笔人

- | | | | |
|-------|------------|-----|---------|
| 第一章 | 张 珂 | 周思毅 | 汪 赓 |
| 第二章 | <u>陈仁悦</u> | 汪 赓 | 张 珂 |
| 第三章 | 王慈荫 | | |
| 第四章 | 张陶芸 | | |
| 第五章 | <u>曹光锐</u> | | |
| 第六章 | 王文久 | | |
| 第七章 | 张作汉 | 张国华 | 孙 赤 |
| 第八章 | 文方尚 | 梁光东 | 刘文一 |
| 第九章 | <u>杜子林</u> | 孔 涛 | |
| 第十章 | 向公舆 | | |
| 第十一章 | 谭 龙 | | |
| 第十二章 | 卢今怡 | | |
| 第十三章 | 陈衡宙 | | |
| 第十四章 | 张陶芸 | 夏都细 | 黄 正 孙希文 |
| 第十五章 | 兰家声 | | |
| 第十六章 | 谭光照 | 佟凤兰 | |
| 第十七章 | 兰家声 | 张 珂 | |
| 第十八章 | 雷寤初 | 李彦春 | |
| 第十九章 | 王祖宜 | 郭建中 | |
| 第二十章 | 陆炎培 | | |
| 第二十一章 | 吴强 | 兰社益 | 张 珂 |

参加有关各章科研工作的主要人员还有*

- 第七章** 黄伊春 黄建兴 王惠明等
第八章 王兴庆 刘永才 向泽金等
第九章 马俊哲 李元安 高粉娥等
第十章 胡建英 黄铸练 周雄远 曾晓冬 熊席昌等
第十二章 李开畅 刘南杰 阚妙英 赖燕明 李小文等
第十三章 陈玉川 苗仲福 杨育斌等
第十四章 王锡忠 韩文等
第十六章 潘永久 黄文钗 冯幼英等
第十八章 刘忠南 林锐等
第二十章 杨瑞金 王玮玮 钱建林 王有伦 袁惠新
石秀东等
第二十一章 施家佩 李锡香 李天阳 杨学富 汪 蘋
王 琪 郭丽坤 崔丽凤 王德忱等

* 本名单如有漏误，以原单位原研究报告为准

序 言

近年来我国造纸工业发展迅速，对国家的经济建设做出了重要贡献。1986年至1989年四年间，纸和纸板总产量累计增加422万吨，与1985年相比，平均年增11.58%，1990年估计总产量可与1989年持平，即使如此，5年间年增长率仍在9%以上。1988年纸和纸板总产量已由1985年居世界第6位跃居第4位，纸浆总产量保持第7位，成绩显著。

但是，如此迅猛增长的物质基础，是靠何而来呢？据统计，1988年制浆造纸企业数比1985年增加了983个，达到5360家；但纳入国家计划的新建企业极少，轻工系统内只有49个。因而，新建企业主要依靠集体和乡镇企业的自筹资金和银行贷款。1986年至1988年纳入国家计划的投资总额约55亿元，主要用于扩建和更新改造，新增制浆造纸能力182.7万吨/年；而1988年实际产量比1985年增加了359万吨。因此可以推断，三年间新建和扩建的集体及乡镇企业生产能力大体约为180万吨/年，占总增产额的50%左右。从另一渠道还可看出，年产5000t以下的小造纸企业多达近5000家，其产量约占总产量的43%。这些数字虽非精确统计，但可从中看出，小造纸厂对行业的增产起到举足轻重的作用。

众所周知，小造纸厂一般设备简陋，技术管理差，资源浪费大，污染严重。国家曾经三令五申，对造成严重污染而又缺乏可行治理措施的小造纸厂，要限期关停并转迁。但为什么“禁而不止”，其数量反而不断增加？这不能不促使人们反思。在国家投资短缺而纸张需求又增长很快的条件下，小造纸厂依靠自筹资金，原材料就地取材，投资少而建厂快，不但弥补了市场的需求，而且向数以几十万计的劳动力提供了就业机会，增加了一些

乡镇地方的财政收入,因而有着自身较强的生命力。从实际出发,当务之急是因势利导,向小造纸厂提供技术服务,使之扬长避短,提高技术与管理水平,克服资源浪费、污染严重的弊端,扶助其通过技术进步的道路,健康发展,能更好地为社会主义事业服务。

在国家环保局主持下,由北京轻工业学院牵头承担的“七五”重点科技攻关专题“造纸工业废水治理技术研究(中试)”(75-59-01-01),正是为此而立项的。这一科研项目的目标不是追求什么尖端国际先进水平,而是研究开发最适合我国国情和小纸厂实际的技术。所谓“最佳适用技术”,也就是技术简单实用,投资省而易掌握,能有效解决小草浆厂的污染。然而这在世界范围内尚无成熟经验可以套用,因此其难度是相当高的,而意义又是深远的。

制浆造纸厂的主要污染源都在于蒸煮废液。该专题抓住了这一主要矛盾,团结了上百名科技人员,在全国8个省市建立了9个中试基地,经3年半的艰苦攻关,已经较好地完成了任务。本书就是以各项攻关成果为主干,同时收集了国内同期有关的、有重要参考价值的成果,组织了行业内外几十名专家、学者执笔,汇编成册,内容比较丰富,涉及多种可供选择的技术,可供有关的科技与管理人参考。应当提起注意的是,本书介绍的主要是中试成果。由中试到生产应用还要继续做出艰苦努力,如能因地制宜,选择适宜的中试成果为基础,填平补齐,配套成龙,则其生产中开花结果,是大有希望的。相信通过本书介绍与传播,会激发起更多有志于为中国造纸工业污染防治做出贡献的人们的兴趣与积极性,从而加速我国众多小造纸厂解决废液综合利用与污染防治的步伐。呼吁各级有关领导对小造纸厂的污染防治给予更多关注与支持,促进众多小造纸厂走向更新改造、健康发展的道路,为我国造纸工业做出更大贡献。

本书同时还为轻工业部软科学研究课题“轻工业资源综合利用及环境保护的研究”(部科软90-001号)提供了有关背景材料和

政策措施依据。

在本书出版之际，我们不禁回忆起我国造纸界的老专家，中国造纸学会一届理事会理事，二届理事会名誉理事，轻工环保学会一届理事陈仁悦（教授级高级工程师）。她一生从事科研工作，是我国造纸废液综合利用、环境保护技术的创始人之一。她一生光明磊落，勤勤恳恳，兢兢业业地工作。本书第二章的初稿，就是在她身患癌症手术后，自知不久于人世时，信守诺言，伏在病床之上草拟的。她为祖国科学事业顽强奋斗，临终前仍在憧憬祖国造纸工业美好未来的高尚情操，是我们学习的榜样。笔者愿与广大读者共勉，继续完成陈仁悦同志的未竟事业，为搞好我国造纸工业的环境保护事业而共同奋斗。

余贻囡 曹光锐 张 珂 周思毅

编者后记：在本书即将出版之时，我国造纸界另一位老专家、本书的主审之一、第五章的主要编写者曹光锐教授也已逝世。曹光锐教授曾任中国轻工协会常务理事、中国造纸学会副秘书长，北京市第四届、第五届人大代表，陕西省造纸学会理事长、陕西省第六届人大代表、轻工业出版社编委、《中国造纸》和《中国造纸学报》编委会主任，轻工业部造纸专业顾问。曹光锐教授为中国造纸工业和教育事业献出了毕生精力，为我国的造纸工业技术进步做出了卓越贡献。曹光锐教授多年来编写过多种教材和著作，本书可能是其主审并亲自参予编写的最后一本，我们将永志不忘。

目 录

第一章 概论	1
1.1 世界造纸工业的基本情况	3
1.1.1 浆、纸和纸板年产量	3
1.1.2 人均纸和纸板的消费量	3
1.1.3 制浆造纸厂的数量与规模	3
1.1.4 造纸纤维原料的结构	4
1.1.5 浆种结构	5
1.2 造纸工业发达国家的污染防治	6
1.2.1 不同浆种的污染发生量与排放量	6
1.2.2 防治污染的经验	7
1.3 当代造纸工业污染防治的趋向	12
1.3.1 制浆废水中的毒性物质	13
1.3.2 降低漂白废水毒性有机氯化物发生量的措施	14
1.3.3 溶剂制浆	20
1.3.4 生物制浆	21
1.3.5 湿式氧化法回收蒸煮废液中的化学品与热能	22
1.3.6 蒸煮废液的综合利用	23
1.3.7 制浆废水的厌氧消化与沼气能源回收	30
1.3.8 制浆造纸排水的循环封闭	33
1.4 我国造纸工业的特点与污染防治对策	36
1.4.1 小厂多	37
1.4.2 小草浆厂多	38
1.4.3 污染严重	40
1.4.4 充分回收、综合利用小草浆厂的蒸煮废液是防	

	治污染的首要环节	41
1.5	小碱法草浆厂的碱回收	42
1.6	小化学草浆厂蒸煮废液的综合利用	43
1.7	蒸煮废液的厌氧消化	45
第二章	造纸工业污染防治技术的进展	46
2.1	小造纸厂污染防治综述	46
2.1.1	小造纸厂常用的生产方法	46
2.1.2	蒸煮废液的污染负荷	46
2.2	蒸煮废液的简易回收方法	47
2.3	废液的综合利用	48
2.3.1	木素的利用与分离	48
2.3.2	糖分的利用	51
2.3.3	厌氧消化	54
2.4	化学品回收方法	60
2.4.1	湿裂化法	61
2.4.2	湿式燃烧法	61
2.4.3	SCA-比勒若德 (Billerud) 热解法	62
2.4.4	电渗析法	64
2.4.5	直接苛化法——DARS法	67
2.4.6	简易碱回收法	69
2.4.7	仿常规碱回收法	74
2.5	小造纸厂废水厂外处理	83
2.5.1	废水一级处理	84
2.5.2	废水二级生化处理	85
2.5.3	氧化塘处理	87
2.5.4	废水灌溉法处理	89
2.5.5	乡镇小造纸厂应积极创造条件, 进入生态农 业的良性循环圈中	95
第三章	蒸煮废液的提取	97

3.1	废液提取的目的与要求	97
3.2	废液提取原理	98
3.3	影响提取过程的因素	100
3.3.1	浆料性质	100
3.3.2	操作温度	101
3.3.3	工作压力	101
3.3.4	浆层阻力	101
3.4	常用术语	102
3.4.1	稀释因子	103
3.4.2	洗净度	103
3.4.3	置换比	103
3.4.4	洗涤效率 (η)	104
3.4.5	废液提取率	104
3.5	提取方法与提取设备	104
3.5.1	提取方法	104
3.5.2	提取设备	105
3.5.3	不同设备提取废液的工艺与计算	106
第四章 蒸煮废液的物化性能		123
4.1	化学成分	123
4.1.1	硫酸盐法蒸煮黑液的化学成分分析	124
4.1.2	黑液固形物中有机物和无机物的主要化学成分	126
4.1.3	硫酸盐法蒸煮黑液含硅量与原料含硅量的关系	128
4.1.4	石灰法蒸煮废液的化学成分	128
4.1.5	中性亚铵法蒸煮废液的化学成分	129
4.1.6	亚硫酸氢镁法蒸煮废液的化学成分	129
4.2	相对密度	130
4.2.1	硫酸盐法蒸煮废液浓度与固形物浓度的关系	130

4.2.2	硫酸盐法蒸煮废液波美度与固形物浓度的关系	132
4.2.3	硫酸盐法草浆黑液中水分、固形物浓度、可溶物含量与相对密度、波美度的关系	134
4.2.4	黑液波美度与温度的关系	137
4.2.5	亚硫酸氢镁法蒸煮废液的相对密度与固形物关系	142
4.3	粘度	144
4.3.1	硫酸盐法蒸煮黑液粘度与浓度、温度的关系	145
4.3.2	亚硫酸氢镁法蒸煮废液的粘度与固形物浓度、温度的关系	151
4.3.3	烧碱法蒸煮废液的粘度与固形物浓度、温度的关系	156
4.3.4	硫酸盐法蒸煮废液的粘度与固形物浓度、温度的关系	157
4.3.5	亚硫酸盐法蒸煮废液的粘度与固形物浓度、温度的关系	158
4.4	传热系数	160
4.4.1	硫酸盐法蒸煮黑液波美度与传热系数的关系	160
4.4.2	硫酸盐法蒸煮黑液传热系数与固形物浓度、温度的关系	162
4.4.3	不同蒸煮黑液蒸发可达到的最大浓度	165
4.5	比热	165
4.5.1	硫酸盐法蒸煮黑液的固形物浓度、波美度与比热的关系	166
4.5.2	黑液比热与相对密度、波美度的关系	166
4.5.3	硫酸盐法蒸煮黑液比热与固形物浓度及温度的关系	167
4.6	表面张力	168

4.6.1	硫酸盐法蒸煮黑液浓度与表面张力的关系	169
4.7	沸点上升	170
4.7.1	硫酸盐法蒸煮黑液浓度与沸点上升的关系	170
4.7.2	黑液沸点与压力及浓度的关系	172
4.8	发热量	172
4.9	元素分析	173
4.10	其它	174
第五章 膜分离技术对蒸煮废液综合利用与处理的应用前景		
5.1	简介	176
5.1.1	膜分离过程的特征	176
5.1.2	膜分离流程	177
5.2	膜分离技术的历史背景	179
5.3	膜形成过程	180
5.4	由丹麦DDS公司供应的各种膜	181
5.5	UF膜的发展概况	185
5.6	膜分离技术在制浆造纸工业中的应用	186
5.6.1	SPS-PS-UF膜的实际应用	186
5.6.2	开山屯浆厂红液膜分离的木素磺酸盐分子量分布数据	188
5.6.3	碱性亚钠法麦草浆黑液的超滤处理	190
5.6.4	反渗透法处理碱法麦草浆黑液	191
5.6.5	挪威某纸厂膜分离技术设备的应用	192
5.6.6	瑞典漂白废液超滤中试车间	195
5.6.7	TMP、CTMP漂白废水的膜分离处理	195
5.6.8	日本以膜分离技术处理硫酸盐木浆蒸煮废液	195
5.7	膜分离工艺	197
5.8	膜分离技术的应用前景	198
第六章 小型制浆厂的碱回收		
		202

6.1	小厂碱回收的历史和现状	203
6.1.1	“土法”碱回收	203
6.1.2	“洋法”碱回收	207
6.1.3	土洋结合的碱回收	208
6.1.4	小木浆厂的碱回收	210
6.2	改进工艺、回收热线、降低成本	211
6.2.1	黑液提取	211
6.2.2	蒸发和燃烧	213
6.2.3	投资和成本问题	214
6.3	小草浆厂碱回收的设计设想	215
6.3.1	蒸发和燃烧的工艺流程	215
6.3.2	工艺计算	218
6.3.3	建设工程量	230
6.3.4	投资和成本	234
6.4	小木浆厂的碱回收	235
6.4.1	流程 I	235
6.4.2	流程 II	237
	结语	239
第七章 小型草浆厂碱回收中试实例之一——闪急		
	蒸发及直接苛化燃烧炉的设计设想	240
7.1	概述	240
7.2	移动床提取黑液	241
7.2.1	黑液提取的要求	241
7.2.2	移动床黑液提取设备原理	242
7.2.3	移动床黑液提取工艺与设备	245
7.3	闪急蒸发器	246
7.3.1	草浆黑液对蒸发的要求	246
7.3.2	闪急蒸发器原理	248
7.3.3	闪急蒸发器小型及扩大试验	252

7.3.4	生产性试验	257
7.4	燃烧	260
7.4.1	燃烧原理	260
7.4.2	扩大试验燃烧炉的情况	262
7.4.3	燃烧炉的设计	263
7.5	苛化	264
7.5.1	苛化工序简介	264
7.5.2	苛化工序的设计	265
7.6	直接苛化	265
7.6.1	直接苛化原理	265
7.6.2	直接苛化燃烧反应炉的设计设想	266
7.7	中试的初步结果	267
7.7.1	黑液提取	267
7.7.2	闪急蒸发	269
第八章 小型草浆厂碱回收中试实例之二——简易蒸发及碱回收炉		
	发及碱回收炉	271
8.1	小型碱回收工程的历史经验与教训	271
8.2	简易碱回收中试工艺流程	272
8.3	中试结果与讨论	275
8.3.1	黑液提取	275
8.3.2	简易蒸发	277
8.3.3	黑液燃烧	279
8.3.4	绿液苛化	281
8.3.5	简易碱回收各工序中试实绩的汇总	282
8.3.6	成本估计	284
8.4	总结	284
第九章 电渗析法处理草浆黑液并回收碱		
9.1	电渗析技术原理及工艺流程	287
9.1.1	一般电渗析器的工作原理	287

9.1.2	处理蒸煮黑液电渗析器工作原理	288
9.1.3	黑液电渗析工艺流程	288
9.1.4	黑液的特点决定电渗析器的结构	289
9.2	黑液电渗析的预处理	290
9.3	电渗析法处理碱法草浆黑液实例介绍	292
9.3.1	实例概况	292
9.3.2	运转情况	292
9.3.3	电渗析运行中其他影响因素	299
9.3.4	电渗析设备问题	302
9.3.5	经济评价与前景	304
第十章	小型硫酸盐、碱法草浆厂蒸煮黑液烟气酸析 法综合利用	306
10.1	概述	306
10.2	黑液与烟气的预处理	308
10.2.1	为什么要预处理	308
10.2.2	预处理设备及其设计	309
10.3	黑液酸析与木素分离	312
10.3.1	基本原理	312
10.3.2	酸析设备	314
10.3.3	木素的沉析与分离	315
10.3.4	操作控制及运行结果	315
10.3.5	烟气酸析硫酸盐、碱法芦苇、稻草、蔗渣浆 黑液分离木素技术参数	318
10.4	废液“碱化”回用	322
10.4.1	黑液烟气酸析净化反应	323
10.4.2	“碱化”运行结果与讨论	325
10.5	木素的性质与用途	328
10.6	经济核算	329
10.6.1	黑液烟气酸析分离木素经济核算	329

10.6.2	“碱化”部分经济核算	331
10.6.3	总效益	331
10.7	扩初设计设备投资概算	332
10.7.1	设计依据	332
10.7.2	酸析塔尺寸	332
10.7.3	木素分离、干燥和包装设备	333
10.7.4	配套设施	333
第十一章 湿裂化法处理革类蒸煮废液		334
11.1	湿裂化法简介	334
11.1.1	湿裂化原理	334
11.1.2	湿裂化法的特点	335
11.1.3	湿裂化法的应用范围	336
11.1.4	湿裂化法的研究过程	336
11.2	碱法蒸煮废液的处理	337
11.2.1	工艺流程及说明	338
11.3	湿裂化产物及其利用	343
11.3.1	湿裂化气	343
11.3.2	焦油	344
11.3.3	炭粉	344
11.3.4	黄液	344
11.4	设备特点	345
11.4.1	定型设备	345
11.4.2	非定型设备	345
11.5	主要技术经济指标及技术特征	345
11.6	建设条件	346
11.7	亚硫酸钠法蒸煮废液的处理	346
11.7.1	工艺流程	347
11.7.2	工艺条件	347
11.7.3	湿裂化产物	347