

环境工程
实用技术丛书

HUANJIANGONGCHENG SHIYONG JISHU CONGSHU

造纸工业水污染控制与治理技术



武书彬 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环境工程实用技术丛书

造纸工业水污染控制与 治理技术

武书彬 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

造纸工业水污染控制与治理技术/武书彬编著. —北京:
化学工业出版社, 2001.5
(环境工程实用技术丛书)
ISBN 7-5025-3209-9

I. 造… II. 武… III. 造纸工业-废水处理
N. X793

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 17555 号

环境工程实用技术丛书

造纸工业水污染控制与

治理技术

武书彬 编著

责任编辑: 路金辉 陈丽

责任校对: 蒋宇

封面设计: 郑小红

*

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

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14 $\frac{1}{4}$ 字数 386 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 7-5025-3209-9/X·92

定 价: 30.00 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

前 言

我国古代发明的造纸术为世界文明史的发展起到了积极的推动作用，是中国对世界文明最伟大的贡献之一。现代造纸工业虽然带有几分传统工业的色彩，但已发展成为技术和资金密集型的重要制造业。造纸工业在北美和欧洲许多工业发达国家，如加拿大、美国、芬兰、瑞典、挪威等的工业经济体系中占有举足轻重的地位。造纸工业的发展速度和水平与社会经济发展是同步的，纸和纸板的产量及人均消费量在一定程度上反映了一个国家的综合经济实力。

造纸工业以植物纤维资源为主要原料，生产过程水消耗量大，产生的污染物多。我国造纸工业虽然在总产量上已跃居世界第三位，但存在着原材料短缺、资源与能源消耗高、企业生产规模小、总体技术与装备较落后等问题。造纸工业是对环境污染较严重的行业之一，其主要污染来自制浆造纸过程产生的各种废水。能否解决好我国造纸工业的水污染问题，不仅关系到造纸工业自身的生存与发展，也关系到我国生态环境质量的改善。

采用清洁生产工艺，从生产过程的污染源头削减污染物的排放量，同时积极采取切实可行的末端治理措施，是造纸工业走清洁生产的可持续健康发展之路，解决废水污染问题的有效途径。

本书结合我国造纸工业实际情况，从造纸废水污染来源与特性、清洁生产工艺技术及其最新研究进展、造纸废水处理技术及制浆造纸工业废水有关分析方法四个方面作了较系统的阐述。

书中部分内容是作者近年来的相关研究成果。这些研究工作得到了国家自然科学基金、教育部骨干教师基金、广东省自然科学基金团队项目及制浆造纸工程国家重点实验室、中科院有机地球化学国家重点实验室、中科院纤维素化学开放研究实验室开放研究基金等的资助，在此一并表示感谢。

本书在写作过程中得到了陈嘉翔教授、刘焕彬教授、梁文芷教授、陈克复教授、詹怀宇教授、黄干强教授、何北海教授、陈港副教授等的支持和帮助。书中疏漏之处在所难免，谨请读者批评指正。

武书彬

2001年2月于广州

内 容 提 要

本书共分4章,第1章介绍了制浆造纸工业废水的来源与污染特征;第2章介绍了制浆造纸过程的清洁生产技术;第3章介绍了制浆造纸废水治理技术,包括化学法蒸煮废液的碱回收技术、资源化综合利用技术、生物法处理技术以及化学机械浆制浆废水的厌氧、好氧生物处理技术等;第4章介绍了制浆造纸工业废水的有关分析检测方法。本书内容实用、新颖,并介绍了部分工业处理实例。

本书可供水处理工程技术人员、造纸行业环保技术人员及大专院校相关专业师生参阅。

作者简介



武书彬 副教授，1965 年出生。1990 年获工学硕士学位，1995 年获工学博士学位，1995~1997 年在中国科学院生态环境研究中心做博士后研究。1997 年 6 月至今在华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室与轻化工程系从事科研与教学工作。主要研究方向为造纸工业污染控制与废弃物资源化及特种纸新技术，目前，负责的主要科研课题有：国家自然科学基金资助项目（29904002）、教育部骨干教师基金项目（教技司 [2000] 65）、广东省基金团队项目（20003011）等。在国内外学术刊物和学术会议上发表论文 40 多篇，近 3 年有 6 篇论文被 SCI、EI、ISTP 收录。

联系地址：广州五山华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室

邮 编：510640

E-mail: ppsbwu@scut.edu.cn

目 录

第 1 章 制浆造纸工业废水的来源与污染特征	1
1.1 备料工段废水	1
1.1.1 原木备料废水	1
1.1.2 非木材原料备料废水	2
1.2 化学法制浆废液	5
1.2.1 碱法制浆黑液的物理化学性质	5
1.2.2 碱法制浆黑液的组成与特性	12
1.2.3 酸法制浆废液	15
1.3 高得率制浆废水	18
1.3.1 纤维原料种类、制浆工艺条件与废液污染负荷的关系	18
1.3.2 化学机械法制浆废水的组成与物理化学特性	20
1.3.3 预热木片磨木浆 (TMP) 废水的特性与化学组成	23
1.4 废纸浆车间废水	25
1.5 纸浆漂白工段废水	27
1.5.1 漂白废水的基本特性	28
1.5.2 废水中有机污染物的相对分子质量分布	34
1.5.3 废水中主要组分的化学特性	40
1.6 造纸过程白水	46
1.6.1 造纸白水中的总有机碳 (TOC) 与总溶解性固体 (TDS)	48
1.6.2 造纸白水中溶解及胶体物质 (DCS)	48
1.7 来自制浆工艺过程的其他废水	50
第 2 章 制浆造纸过程的清洁生产技术	52
2.1 化学法制浆污染控制技术	52
2.1.1 制浆新工艺、新技术	52
2.1.1.1 溶剂法制浆	52
2.1.1.2 氧碱法 (OA) 制浆	62
2.1.1.3 深度脱木素技术	65

2.1.2	非木材纤维备料过程的清洁生产	76
2.1.3	蒸煮废液提取与浆料洗涤过程的清洁生产技术	79
2.1.3.1	影响废液提取与浆料洗涤效果的关键因素	80
2.1.3.2	我国蒸煮废液提取的技术装备现状及改进的措施	80
2.2	高得率制浆的清洁生产工艺	86
2.2.1	BCTMP、SCMP 与 APMP 制浆技术	87
2.2.1.1	漂白热磨化学机械浆 (BCTMP)	88
2.2.1.2	磺化化机浆	90
2.2.1.3	碱性过氧化氢化机浆	99
2.2.2	生物机械法制浆 (Bio-MP)	102
2.2.3	汽蒸爆破法高得率制浆新技术	109
2.2.4	新型磨浆技术及其在高得率制浆中的应用	117
2.3	纸浆漂白工艺的改进	120
2.3.1	氧脱木素技术	120
2.3.1.1	氧脱木素前的预处理技术	122
2.3.1.2	氧脱木素技术的应用与研究新进展	124
2.3.1.3	非木材纤维的氧漂技术	130
2.3.1.4	氧脱木素工艺对环境的贡献	133
2.3.2	纸浆漂白中的酶处理新技术	134
2.3.2.1	聚木糖酶促进纸浆漂白的机理及其对漂白废水污染 控制的贡献	134
2.3.2.2	聚木糖酶预处理技术在纸浆漂白中的应用	139
2.3.2.3	白腐菌及木素降解酶的生物漂白技术	149
2.3.3	纸浆传统含氯漂白工艺的改进	160
2.3.4	其他无氯漂白新技术	165
2.4	废纸回用过程清洁生产技术	172
2.4.1	废纸制浆新工艺	172
2.4.2	环境友好的废纸脱墨技术	173
2.4.2.1	酶法脱墨技术	173
2.4.2.2	废纸 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原性脱墨技术	179
2.4.2.3	脱墨浆生产中水的合理循环利用	180
第3章	制浆造纸废水治理技术	183
3.1	化学法蒸煮废液的处理	183

3.1.1	碱回收技术	183
3.1.1.1	国内 100t/d 麦草浆黑液碱回收工程运行实践	185
3.1.1.2	碱法草浆黑液的除硅与降粘技术	186
3.1.2	蒸煮废液资源化综合利用技术	189
3.1.2.1	木质素的分离与提纯	190
3.1.2.2	工业木质素的利用	197
3.1.3	生物法处理化学制浆废液	213
3.1.3.1	化学法制浆黑液的厌氧处理技术	213
3.1.3.2	光合细菌处理化学法制浆废液的研究	227
3.1.3.3	利用酸法制浆废液生产单细胞蛋白	243
3.2	化学机械浆制浆废水处理技术	245
3.2.1	厌氧生物处理技术	245
3.2.1.1	化机浆废水中的毒性物质及其毒性消除措施	245
3.2.1.2	化机浆废水厌氧生物处理可行性	249
3.2.1.3	化机浆废水动态连续厌氧处理效果	253
3.2.2	好氧生物处理技术	260
3.2.2.1	氧化塘处理 CTMP 废水	260
3.2.2.2	活性污泥处理 CTMP 废水	265
3.2.2.3	序列活性污泥处理 APMP 制浆废水	267
3.2.3	光合细菌用以处理化机浆废水	270
3.2.3.1	光合细菌处理尾叶桉 SCMP 制浆废水的主要影响因素	270
3.2.3.2	兼性厌氧预处理与光合细菌两段处理尾叶桉化机浆废水	276
3.2.3.3	无机含硫化合物对光合细菌处理化机浆废水毒性抑制作用	281
3.2.4	化机浆废水生物法处理后的化学絮凝处理	285
3.2.5	化学机械浆制浆造纸混合废水工厂处理实例	286
3.2.5.1	国内某造纸厂 BCTMP 制浆造纸废水处理技术	286
3.2.5.2	国外某造纸厂 TMP、CTMP 废水处理工艺	292
3.3	废纸浆生产过程废水处理技术	293
3.3.1	物理化学法处理工艺	293
3.3.2	生物法二级处理工艺	304

3.3.3	废纸制浆造纸废水处理实例	309
3.3.3.1	100%废纸生产新闻纸废水处理系统	309
3.3.3.2	废纸浆生产涂布白板纸废水处理系统	311
3.3.3.3	采用过滤-气浮-吸附工艺处理箱板纸生产废水	316
3.3.3.4	采用涡凹气浮处理牛皮箱纸板生产废水	319
3.4	纸浆洗涤、筛选、漂白废水的处理技术	321
3.4.1	物理化学法处理	322
3.4.1.1	化学混凝沉淀法或化学混凝气浮法	322
3.4.1.2	化学氧化处理	326
3.4.1.3	超滤处理	335
3.4.2	生物二级法处理	336
3.4.2.1	新型氧化沟处理山东某碱法麦草浆中段废水	336
3.4.2.2	活性污泥法处理山东某碱法麦草浆中段废水	339
3.4.2.3	活性污泥法处理浙江某碱法草浆厂中段废水	341
3.4.2.4	活性污泥法处理硫酸盐木浆厂综合废水	343
3.4.2.5	活性污泥法处理松木硫酸盐浆厂中段废水	345
3.5	造纸白水的处理	347
3.5.1	气浮法处理技术	348
3.5.2	多盘真空过滤机用于处理造纸白水	353
3.5.2.1	芬兰奥斯龙公司多盘真空过滤机用于国内某造纸厂 白水处理实例	353
3.5.2.2	国产多盘真空过滤机处理造纸白水实例	356
3.5.3	化学混凝法处理	357
3.5.4	膜分离技术用于处理造纸白水	360
第4章	制浆造纸工业废水分析与检测方法	364
4.1	常规指标的分析与检测	364
4.1.1	水样的采集与保存	364
4.1.2	制浆废液的分析	365
4.1.2.1	制浆废液相对密度的测定	365
4.1.2.2	制浆废液中固形物含量的测定	366
4.1.2.3	碱法浆黑液总碱的测定	366
4.1.2.4	碱法浆黑液有效碱的测定	368
4.1.2.5	制浆废液中还原物含量的测定	369

4.1.2.6	制浆废液中有机物和无机物的测定	371
4.1.2.7	制浆废液中 SiO ₂ 含量的测定	371
4.1.2.8	碱法制浆黑液中碱木质素含量的分析	372
4.1.2.9	酸法制浆红液中木质素磺酸盐含量的测定	373
4.1.2.10	制浆废液中总糖含量的分析	374
4.1.2.11	黑液中挥发性有机酸的测定	377
4.1.3	造纸工业废水的分析	378
4.1.3.1	废水中悬浮物的测定 (GB 11901—89)	378
4.1.3.2	废水色度的测定	380
4.1.3.3	废水浊度的测定	383
4.1.3.4	化学耗氧量 (COD) 的测定	384
4.1.3.5	溶解氧的测定	387
4.1.3.6	生化需氧量 (BOD) 的测定	391
4.1.3.7	硫化物的测定	394
4.1.3.8	挥发酚的测定	397
4.2	毒性污染物特征与分析技术	402
4.2.1	废水中可吸附有机卤素 (AOX) 的测定	402
4.2.1.1	AOX 标准分析方法 (GB/T 15959—1995)	402
4.2.1.2	AOX 分析仪测定仪	405
4.2.2	废水中无机氯、总氯、总有机氯的测定	409
4.2.2.1	废水中无机氯的测定	409
4.2.2.2	废水中总氯和总有机氯的测定	410
4.2.3	废水毒性的测定	411
附录	413
一、	制浆造纸工业水污染排放标准	413
二、	草浆造纸工业废水污染防治技术政策 (环发 [1999] 273 号)	414
三、	全国工业及纸业部分企业环境统计摘录	422
四、	国内部分造纸企业蒸煮废液回收或综合利用调查汇总 (碱法木浆厂)	423
五、	国内部分造纸企业蒸煮废液回收或综合利用调查汇总 (碱法草浆厂)	426
参考文献	430

第 1 章 制浆造纸工业废水的来源与污染特征

制浆造纸工业是我国国民经济的重要产业之一，然而其对环境所造成的环境污染问题也日益突出。制浆造纸工业对我国水环境所造成的严重污染，已成为工业污染防治的焦点、热点和难点问题，要研究造纸工业废水及其污染特性，对症下药，才能取得理想的防治效果。本章着重论述了各种制浆造纸工业废水的物理化学组成与特性。

1.1 备料工段废水

制浆造纸厂通常贮存一定数量的原料，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。

1.1.1 原木备料废水

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。在回转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 1-1 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。

从表 1-1 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。例

如，福建某新建日产 150t BCTMP 浆生产线改为干法剥皮后备料工段废水排放量减少了 4000m³/d。图 1-1 为湿法剥皮系统的主要流程。许多工厂使用造纸车间白水作为剥皮用水，这样可减少清水用量，但污染依然存在。采用封闭循环系统是一种较彻底的方法，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。

表 1-1 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 ³ /m ³)	固体悬浮物量/(kg/m ³)	BOD/(kg/m ³)
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：表中测量结果均为对实积木材的值。

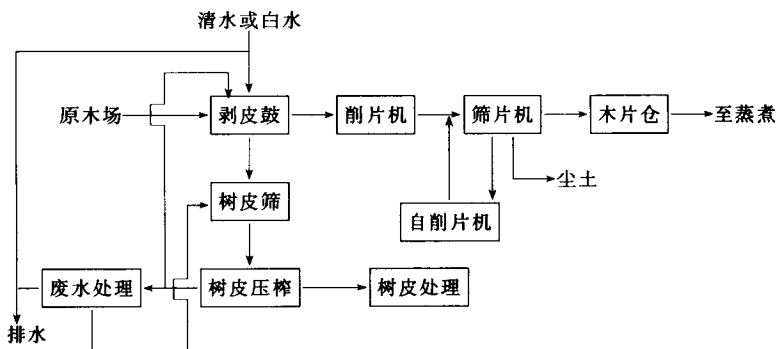


图 1-1 木材湿法备料流程

1.1.2 非木材原料备料废水

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，其与木材相比，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

废水中的 BOD_5 和 COD_{Cr} 。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池处理。同时对废水中 BOD_5 、 COD_{Cr} 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。其用水量决定于水回用程度,一般在 $2\sim 50m^3/t$ 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,提高了草片质量,同时减少了黑液中 SiO_2 的含量。

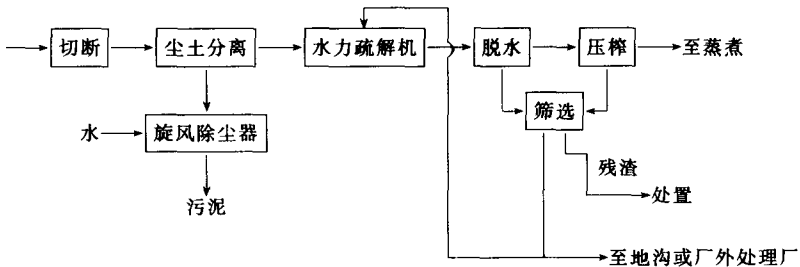


图 1-2 干湿法草类原料备料流程

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,在一定型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贮存后进行。质量浓度为 $20\sim 40g/L$ 的蔗渣在疏解机内分离筛选,使其质量浓度达到 $150g/L$,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。图 1-3 和图 1-4 分别为广东某纸厂采用的湿法除髓工艺流程与国外一种湿法除髓工艺流程^[1]。湿法除髓所造成的污染如表 1-2 所示。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 1-2 湿法除髓所造成的污染

项 目	30~60m ³ /t 绝干脱髓蔗渣
SS	60~120kg/t 绝干脱髓蔗渣
BOD_5	10~30m ³ /t 绝干脱髓蔗渣

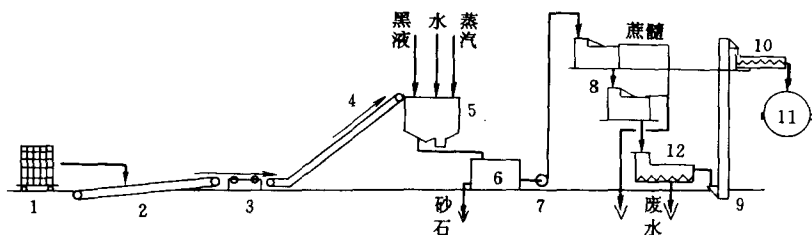


图 1-3 广东某纸厂蔗渣湿法除髓工艺流程

- 1—蔗渣包；2,4—胶带输送机；3—双辊开包机；5—水力碎浆机；
6—浆箱；7—无阻塞泵；8—偏重筛；9—斗式提升机；
10—螺旋槽；11—蒸球；12—螺旋压榨机

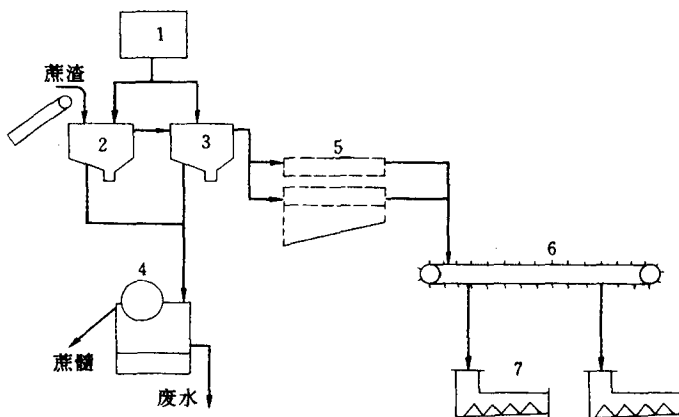


图 1-4 国外有代表性的一种湿法除髓工艺流程

- 1—热水槽；2,3—水力碎浆机；4—蔗髓浓缩机；5—脱水机；
6—刮板输送机；7—螺旋压机

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，除去水中的砂石、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较高的悬浮物，其具体的组成与化学特性尚未有系统的研究报道。

1.2 化学法制浆废液

1.2.1 碱法制浆黑液的物理化学性质

(1) 黑液的浓度 黑液浓度常用黑液中固形物的质量分数或每升黑液含固形物的克数表示。由于浓度测定过程比较慢，一般制浆厂习惯用波美计直接测黑液的相对密度来表示浓度，测得的值称波美度，用 $^{\circ}\text{Bé}$ 表示。

黑液的波美度和相对密度可按下式进行换算：

$$d = \frac{144.3}{144.3 - b} \quad b = 144.3 (1 - 1/d)$$

式中 d ——黑液的相对密度；

b —— 15°C 时黑液的波美度， $^{\circ}\text{Bé}$ 。

同一浓度的黑液，因温度不一，用波美计测得的波美度就不同，因此用波美度表示黑液的浓度时必须同时测定其温度。黑液波美度与温度的关系见图 1-5。

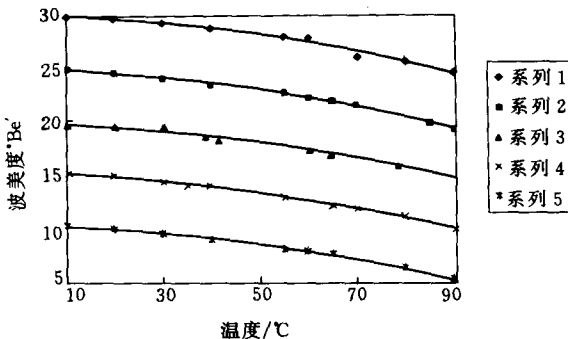


图 1-5 黑液浓度与温度的关系

注：系列 1,2,3,4,5 分别代表 $25\sim 30^{\circ}\text{Bé}$ 、 $20\sim 25^{\circ}\text{Bé}$ 、

$15\sim 19.8^{\circ}\text{Bé}$ 、 $10\sim 14.8^{\circ}\text{Bé}$ 、 $5\sim 10.1^{\circ}\text{Bé}$