

---

# 造纸行业污染排放和治理概念

中国造纸协会

2009年

# 概述 (1)

- 造纸工业污染物的来源
- 污染物发生量恒算的概念
- 主要纸浆品种的原料、备料-成浆的工艺、对应的浆纸品种、得率、污染物来源成份及发生量、治理方法（机械浆、化学机械浆、化学浆、废纸浆）
- 纸的品种、抄纸的工艺、添加剂、污染物来源成份及发生量、治理方法
- 涂布及污染物来源成份及发生量、治理方法

## 概述 (2)

- 上述的不同废水的概念、废水的浓度、治理方法回顾总结
- 计算实例
- 国内行业的总体概念和排放现状
- 现行的政策
- 生产流程中的减排技术举例
- 核查中可能遇到的问题
- 产排污系数的使用问题

# 第一部分 污染物的来源

# 制浆造纸工业生产中产生的主要污染物

- 1、制浆过程：制浆过程中提取纤维细胞后剩余的木质素、蒸煮和漂白过程溶解的糖类等有机物、植物预处理和生物处理中产生废渣和污泥，洗涤筛选过程流失的植物残余物和纤维细胞等。
- 2、废纸制浆：废纸回收处理过程中产生的废渣、脱除的油墨有机物和合成有机物、溶出的淀粉等糖类、流失的细小纤维细胞等。
- 3、造纸过程：备浆和抄纸中自筛选、脱水、损纸回用过程流失的细小纤维、化学助剂等。
- 制浆造纸工业生产中产生的主要污染物表现为BOD、COD、氨氮、挥发酚、悬浮物、二恶英等。

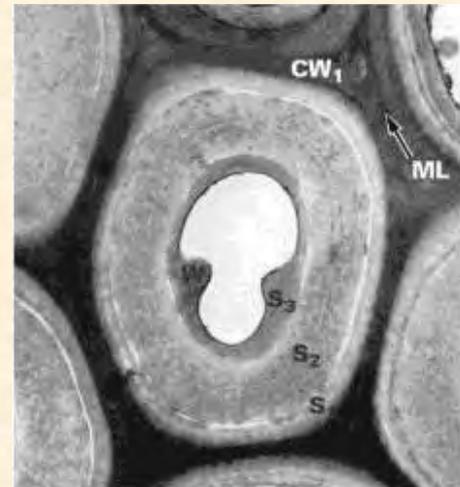
# 制浆造纸行业污染物的来源

- 造纸的纤维原料是从植物中提炼游离出的具有纤维素细胞壁的细胞
- 植物的细胞壁由被木素粘合在一起的纤维素和半纤维素组成

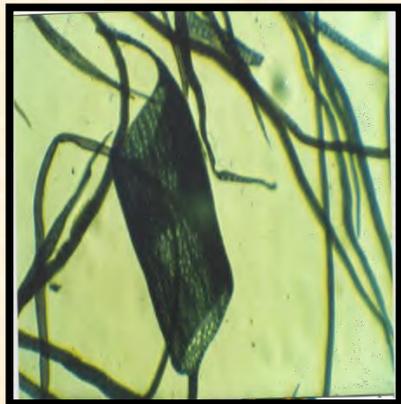
表 1-3 从悬浮培养的械细胞分离的细胞壁的组成

(J. Bonner, J.E. Varner, Plant Biochem., 1976)

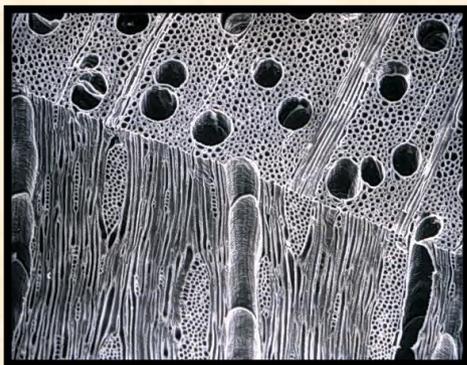
成分	重量组成 (%)	占总碳水化合物的摩尔数 (%)
鼠李糖	3.1	3.9
岩藻糖	1.3	1.7
阿拉伯糖	21.0	28.2
木糖	7.6	10.2
甘露糖	0.3	0.3
半乳糖	12.8	14.5
葡萄糖 (非纤维素的)	3.7	4.2
葡萄糖 (纤维素的)	23.0	24
半乳糖醛酸	13.4	13.2
蛋白质 (总)	10	
羟脯氨酸	2	



# 植物原料的成分



造纸植物纤维原料



主要组分

碳水化合物

纤维素

半纤维素

淀粉、果胶和一些多糖

木素：芳香族化合物

少量组分

溶剂抽出物：芳香族化合物（酚类）

、萜烯类（松节油）、

脂肪酸、脂肪与蜡、醇类

无机物：灰份

# 木素

木素和其降解物是COD污染物发生量主要来源之一

定义：由苯丙烷结构单元通过C-C键和醚键连接而成的具有三度空间结构的高分子聚合物，分子量未知。

不同原料木素结构是不相同的，同一原料不同产地木素结构不同，同一原料不同部位木素的结构不同。

木素主要存在于纤维的胞间层和细胞壁中，起到粘结纤维的作用。化学制浆的实质就是将部分木素暂时性溶解，过滤出不溶于水的纤维细胞。所以，木素含量↑，蒸煮难度↑化学药品消耗量↑，污染物发生量↑。

不同品种纸张生产中纸浆中木素含量不同：

高级复印纸 < 水泥袋纸及瓦楞纸等 < 新闻纸

# 半纤维素

半纤维素是COD污染物的主要来源之一

定义：①由两种或两种以上单糖基组成的不均一聚糖；②大多数带有支链；③主链糖基有：木糖，葡萄糖，甘露糖；侧链糖基有：木糖，葡萄糖，半乳糖，阿拉伯糖，葡萄糖醛酸等。

半纤维素在水中易吸水润胀，有利于打浆。

在一般制浆过程中半纤维素应尽量保留以提高纸浆得率。但是在制造人造纤维及纤维素衍生物（纤维素酯和纤维素醚等）时半纤维素应尽量除去，否则影响产品的质量性能。

# 其他少量成分

## 污染物COD的来源之一

### 1. 树脂、脂肪和蜡（有机溶剂抽出物）

针叶木：树脂酸、萜烯类化合物（松节油）、脂肪酸和不皂化物。含量为4%左右。

阔叶木：酯化的脂肪酸、中性物（萜、萜醇、萜醛等混合物）、少量松香酸。含量为1%以下。

草类：脂肪和蜡。含量在3~6%。

### 2. 灰分

灰分：植物纤维原料燃烧和灰化后的物质称为灰分。存在部位：胞间层果胶质中的金属离子带来的，果胶质是灰分的载体。

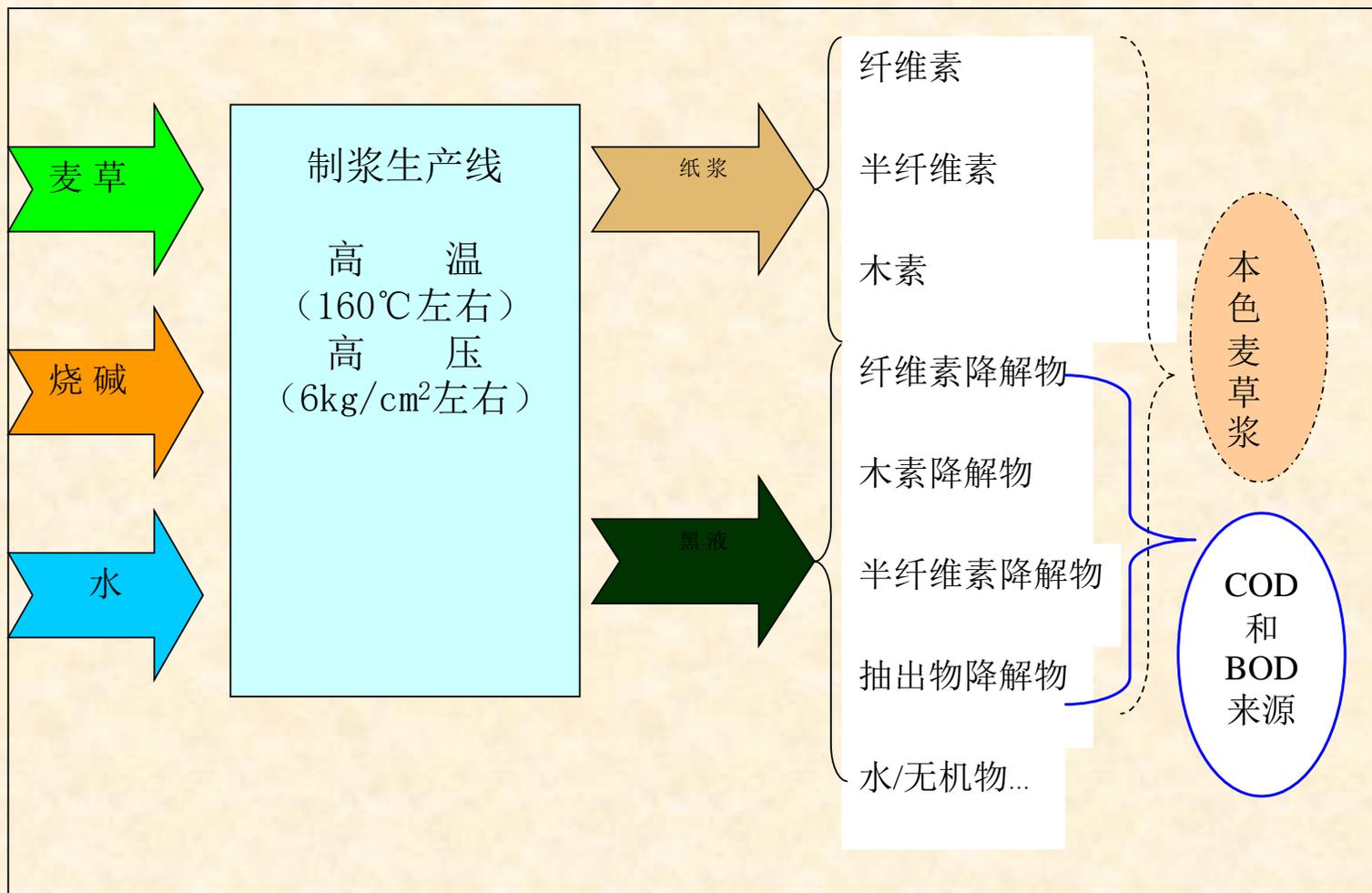
木材灰分含量少，在1%以下，主要成分：钙、钾、镁。

草类灰分含量较高，2%以上。麦草6-9%，稻草高达15%，主要成分是二氧化硅。主要存在于植物的叶、穗、节部位。

# 流失的细小纤维和辅料

## 污染物COD的来源之一

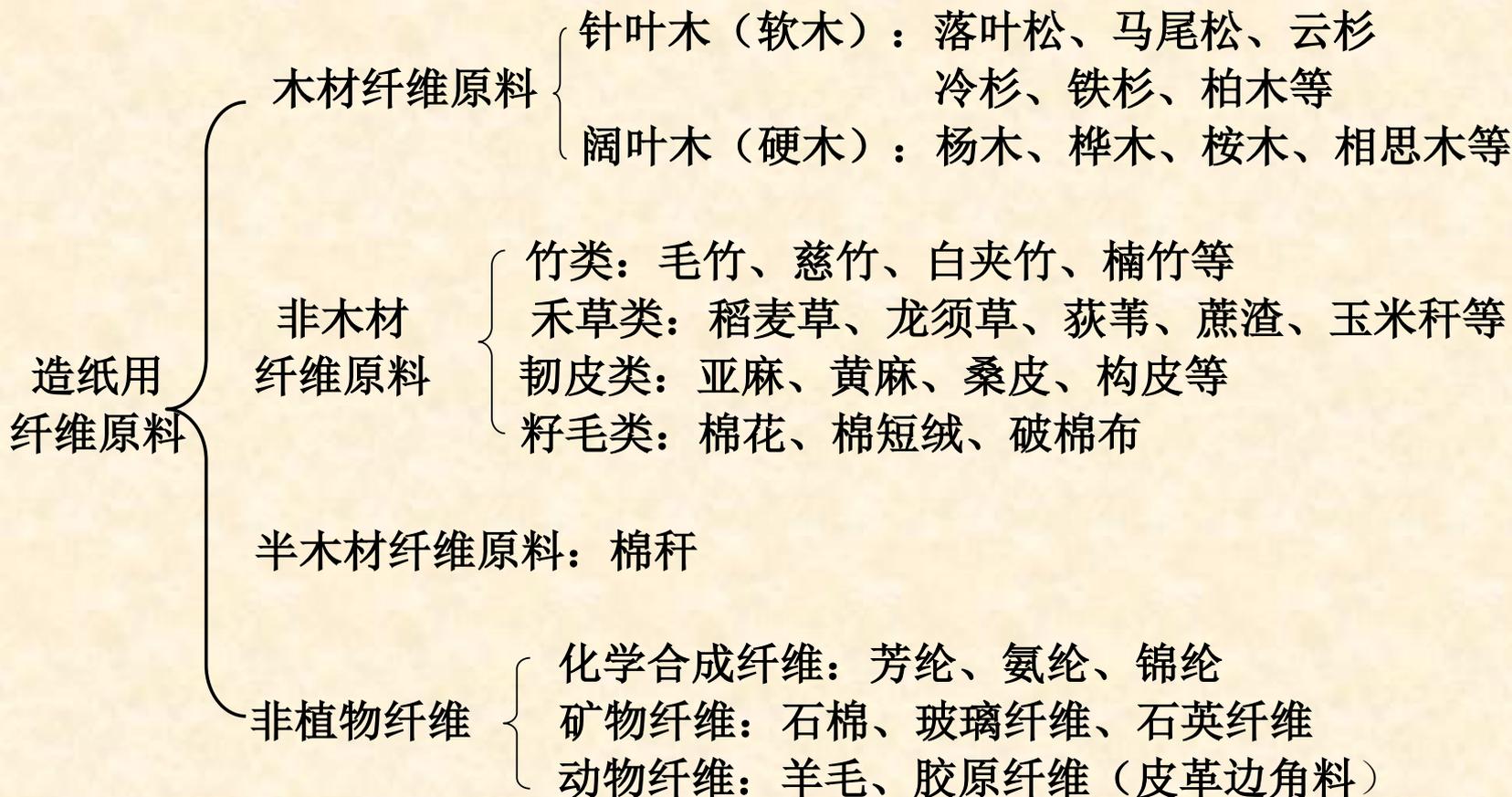
- 在制浆、洗浆、漂白、造纸过程中大量使用过滤网，不可避免的会流失纤维素纤维细胞，并会以COD的数值体现。
- 在造纸、纸加工过程中会大量使用淀粉、变性淀粉、胶乳、松香等多种辅料，并会有部分流失进入废水，或在废纸制浆中进入废水。



# 第二部分

## 植物纤维原料

# 造纸用植物纤维原料



# 原料的分布

# 苇（荻）

- 全国17个省（区）有苇（荻）资源，苇田面积约150万公顷，长苇面积约50万公顷，年收芦苇荻量约270万吨。
- 主要产区：辽宁、新疆、湖南、黑龙江、内蒙古等省（区）。
- 目前芦苇单产较低，约370公斤/亩，经科学育种后，单产有提高30~50%的潜力。

# 甘蔗渣

- 我国甘蔗种植面积约140万公顷，产量9000万吨，蔗糖产量950万吨左右，相应蔗渣量约900万吨。
- 主要产区：广西、云南、广东和海南，四个地区种植面积约占总种植面积90%。
- 目前造纸甘蔗渣利用率较低，占总蔗渣量约15%，其中广西甘蔗种植面积占总种植面积50%以上，蔗渣量500万吨左右，造纸利用率23%，经过调整蔗渣用途结构和糖厂规模结构，提高蔗渣利用率有很大潜力。

# 竹子

- 全国竹材总面积484万公顷（毛竹林327万公顷，杂竹林157万公顷）。
- 毛竹蓄积量9350万吨，杂竹蓄积量4210万吨。
- 竹材产量约2800万吨（毛竹1700万吨，杂竹1300万吨），目前造纸用竹材约占竹材总产量的12%。
- 主要产区：四川、云南、贵州、广西、福建、江西、浙江、广东、湖南等省（区）。
- 目前竹资源开发利用率较高的是四川省，其他主要产区利用率较低，有开发利用潜力。

# 秸秆和其他非木纤维资源

- 小麦、玉米、水稻、棉花四种农作物种植面积约8100万公顷，秸秆产生量估计4亿吨左右，其中麦秆是造纸重要的非木纤维资源，其他秸秆目前尚未大量使用。棉秆和稻草仍有较大开发利用空间。
- 全国小麦产量约9200万吨，估计麦草产生量5500~6000万吨，造纸用麦草占麦草总量的30%以上，麦草造纸的利用率较高。
- 麦草主要产区：河南、山东、河北等省。
- ⑤、其他非木纤维资源：如芒秆、芦竹、皇竹草、龙须草、麻类等也有一定的开发利用空间。

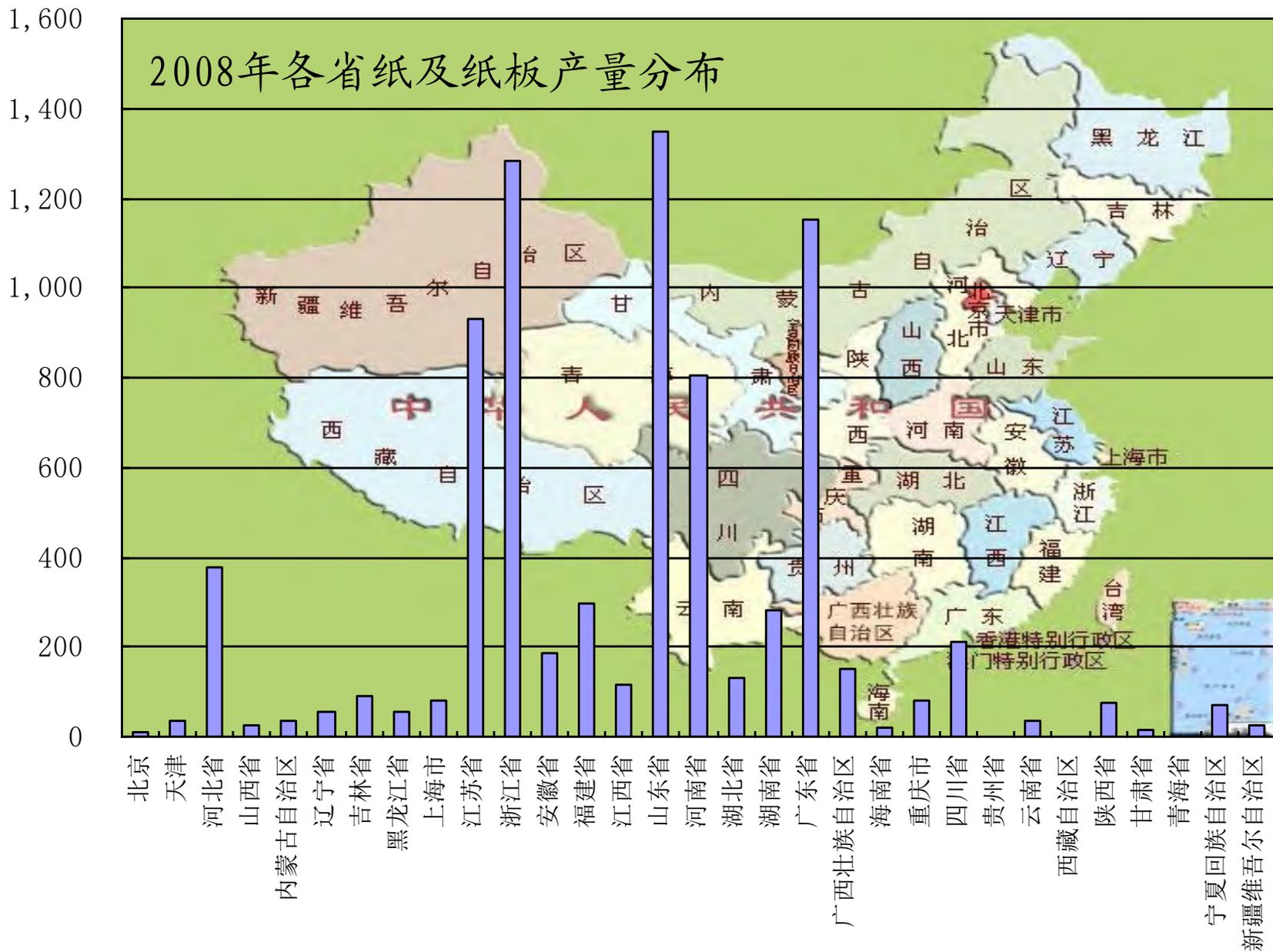
# 废纸资源情况

- 2008年，我国废纸资源约进口约占44%，进口废纸2420万吨。
- 国内回收约占56%，2008年我国共回收各类废纸3157万吨，废纸回收率39%。
- 国内各地废纸资源与当地GDP、社会商品消费情况，工农业商品进出口情况，城镇人口比例等有较强的相关性。

# 木材纤维原料资源情况

- 根据国家林业局公布的第六次全国森林资源清查结果显示，全国森林覆盖率由上一次清查时的16.55%上升到18.21%；年消耗资源3.65亿立方米，年林木蓄积生长量约为4.97亿立方米以上，有的年份要超过5亿立方米以上。我国木材总供给和总需求可以说基本平衡。
- 在全国现有林业用地面积26329万公顷中，规划商品林经营面积8181万公顷占31%。在400毫米雨量线以东的黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古、河北、山东、河南、江苏、浙江、安徽、江西、湖南、湖北、福建、广东、广西、海南和云南等18个省（区），商品林经营区面积约6357万公顷，其中有林地面积4530万公顷，未成林地面积140万公顷，宜林地面积1100万公顷。

# 2008年各省纸及纸板产量分布



# 各类原料可发生COD的成分比例

类 别	纤 维		灰 分 (%)	木 素 (%)	$\alpha$ 纤维素 (%)	聚 戊 糖 (%)	原 料 结 构
	平均长度 (毫米)	平均直径 (微米)					
1. 谷草和草	1.1~1.5	9~13	6~8	17~19	33~38	27~32	疏松
稻草	0.5	8.5	14~20	12~14	28~36	23~25	疏松
2. 茎秆和芦苇	1.0~1.8	8~20	3~6	18~22	33~43	28~32	疏松
除髓蔗渣	1.7	20	2	19~21	40~43	30~32	疏松
3. 带有韧皮纤维的木质秆							
木质茎秆	0.2~0.3	10~11	2~3	23~27	31~33	15~22	致密
韧皮纤维	20.2~25.0	16~22	1~2	1~6	60 <sup>+</sup>	2~6	疏松
4. 叶子纤维	6.0~9.0	16~18	1	7~10	53~64	17~24	疏松
5. 竹子	3.0~4.0	14	1~3	22~30	50 <sup>+</sup>	16~21	致密
温带针叶木	2.7~4.6	32~43	1	26~30	40~45	10~13	致密
温带阔叶木	0.7~1.6	20~40	1	18~25	38~49	19~23	致密

# 造纸工业主要纤维原料消耗结构

	1990		1995		2000		2005		2008	
	万吨	%								
纸浆消耗量	1393	100	2259	100	2790	100	5200	100	7359	100
（一）木浆	204	14.6	283	12.5	535	19.1	1130	21.7	1623	21.9
其中： 国产木浆	150	10.7	201	9.2	200	7.1	371	7.1	672	9.1
进口木浆	54	3.9	82	3.3	335	12	759	14.6	952	12.9
（二）非木浆	797	57.2	1136	50.3	1115	40	1260	24.2	1297	17.6
其中： 苇（芒）浆	86	6.1	87	3.9	100	3.6	138	2.7	150	2.03
竹浆	15	1.1	32	1.4	30	1.1	85.6	1.6	146	1.98
蔗渣浆	26	1.9	29	1.3	30	1.1	63.3	1.2	97	1.31
禾草浆	602	43.2	870	38.5	862	30.9	929	17.9	808	11
棉、麻浆	44	3.2	19	0.9	20	0.7	-	-	-	-
其他浆	24	1.7	99	4.3	73	2.6	44	0.8	97	1.32
（三）废纸浆	392	28.2	840	37.2	1140	40.9	2810	54.0	4439	60.3
其中：国产 废纸制浆	731	26.7	767	34	843	30.3	1448	27.8	2502	34

# 第三部分

## 各类制浆方法的污染物发生量

本部分内容介绍制浆主要品种的:

原料

备料-成浆的工艺

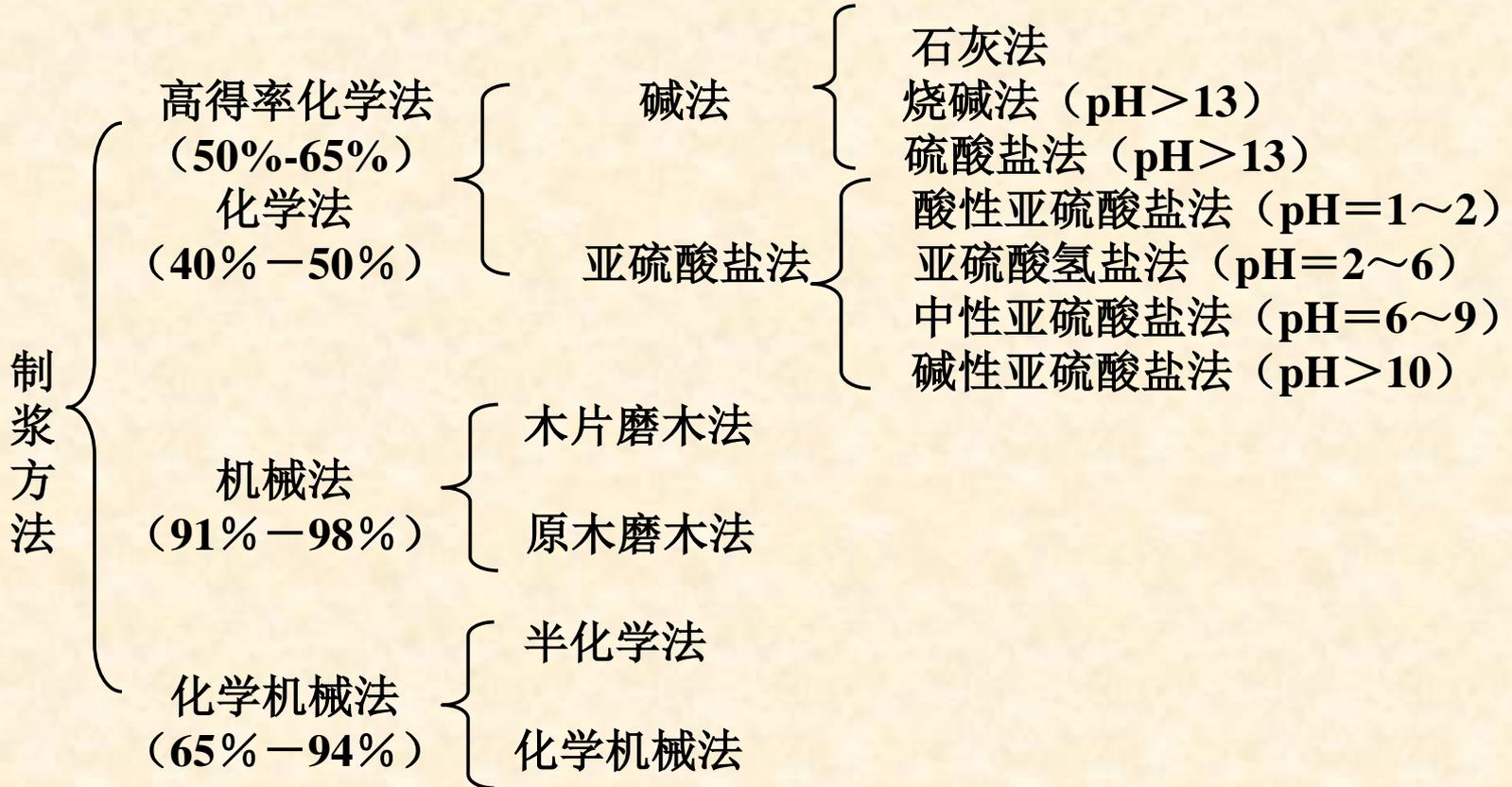
对应的纸品种

制浆得率

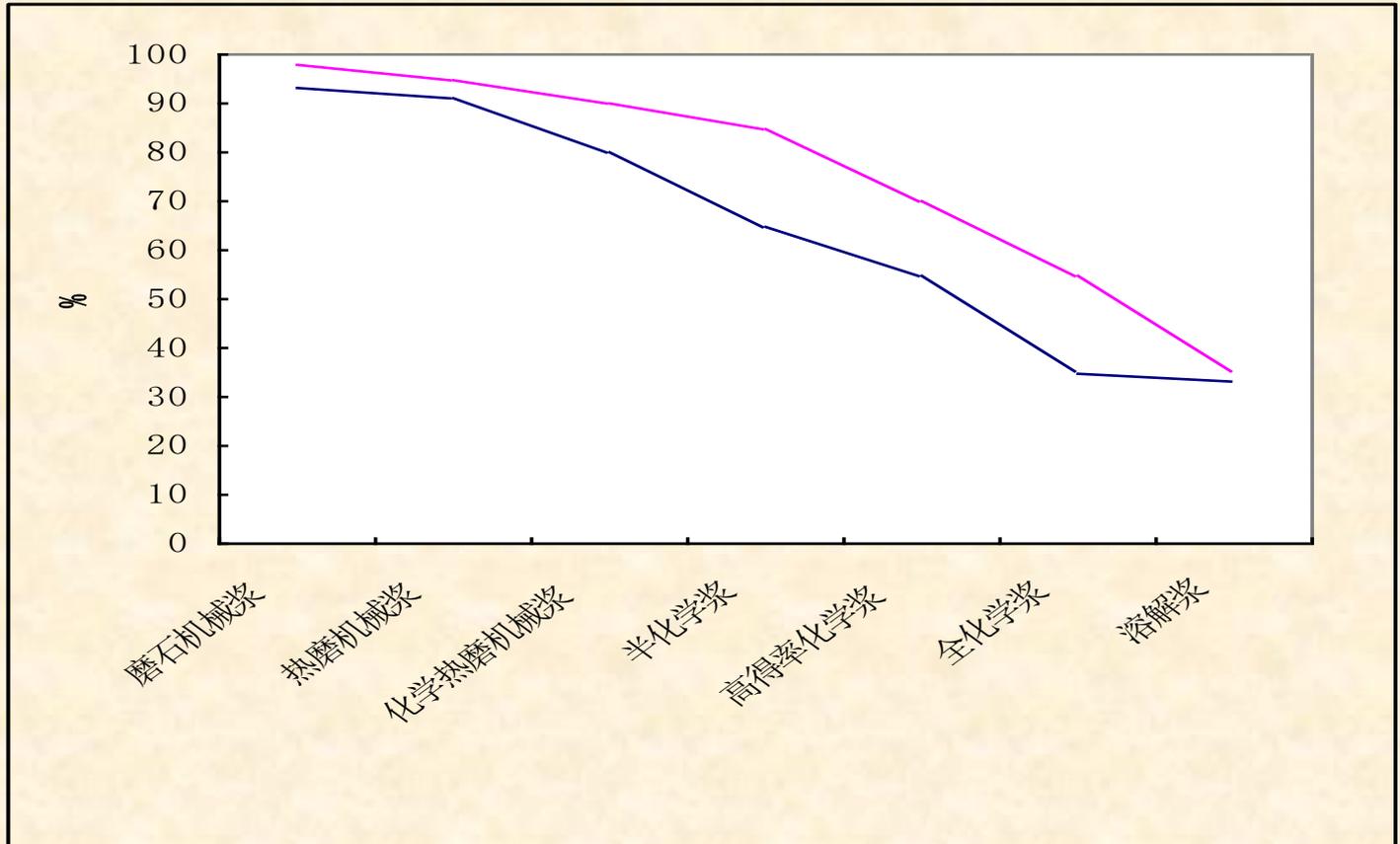
污染物来源成份及发生量

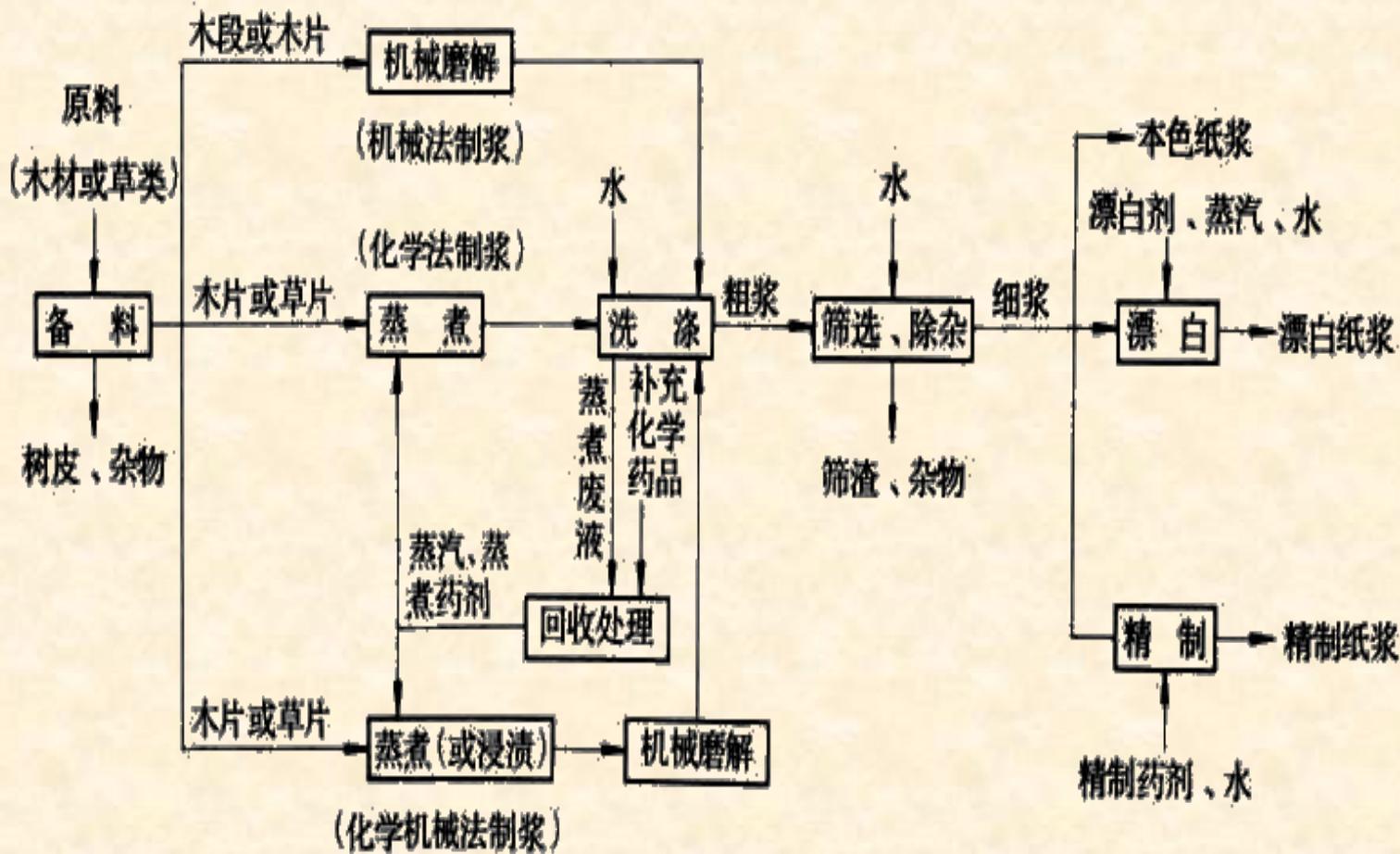
治理方法

# 制浆方法的分类



# 纸浆和制浆得率的概念





制浆流程

# 手工制纸工艺及污染物

- 棉、麻（破布）、麦草、竹、檀皮等

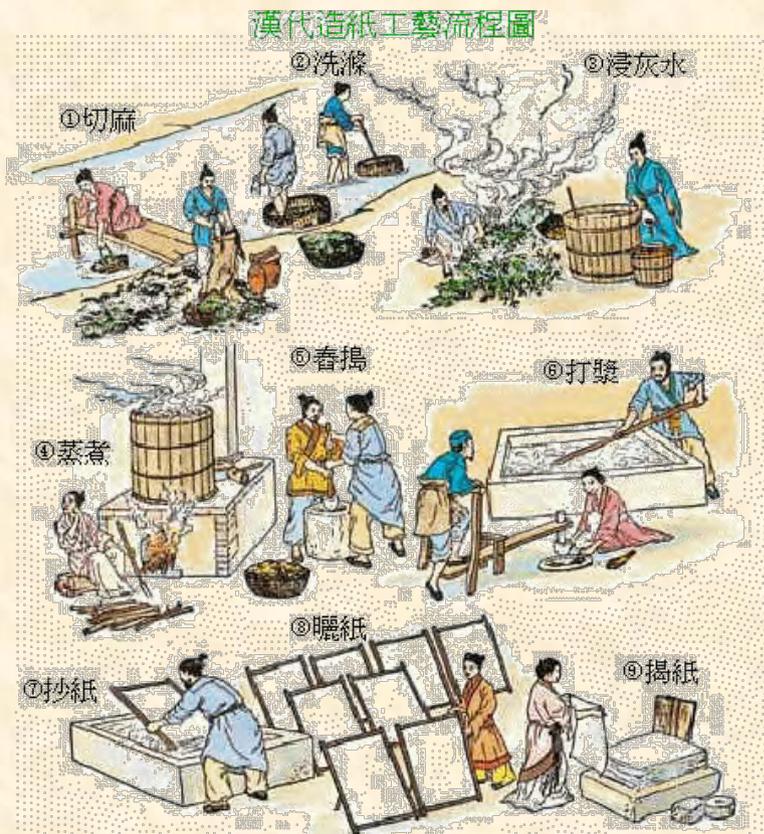
- 原始的手工制浆污染物发生量：

化学浆COD发生量200-1300kg/吨浆

半化学浆COD发生量400-600kg/吨浆

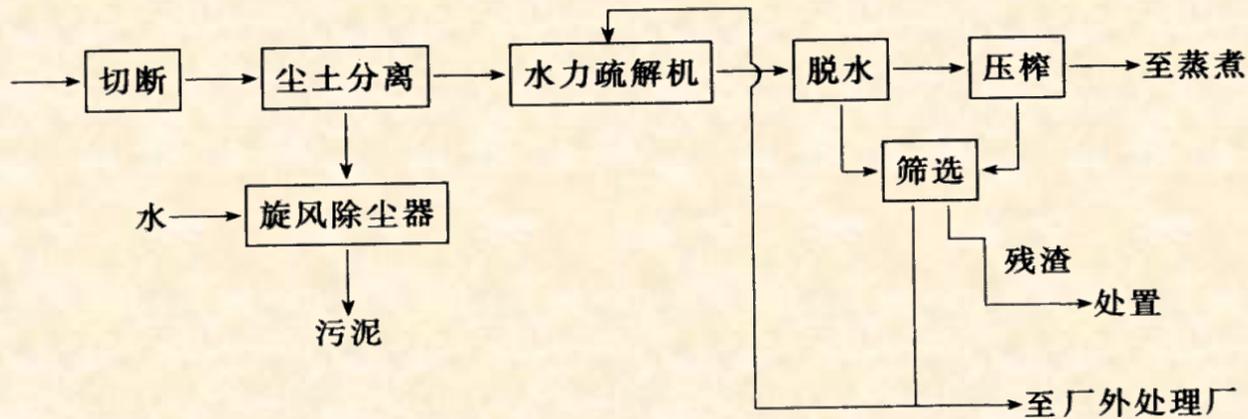
- 现代手工制纸已大部分使用商品纸浆

宣纸的加工过程是将韧皮纤维和禾本科茎秆纤维经过水泡浸渍、石灰发酵、缓和蒸煮、日光漂白、石碓打浆、竹帘捞纸、榨帖炕焙等18道主要工序，100多项操作，费时300天抄造而成。



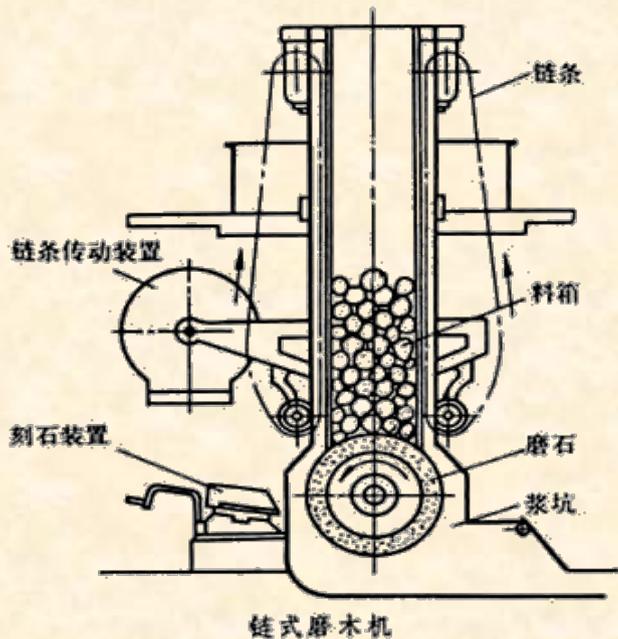
# 备料废水

- 取决于水的回用程度，用水量2-50M<sup>3</sup>/原料
- COD发生量：木竹类5-25KG、稻麦草及蔗渣30-100KG，成份为水溶出的糖类果胶等



# 机械法制浆

单纯利用机械磨解作用制成纸浆的方法。其产品统称为机械浆。机械法制浆几乎不溶出原料中的木素，故制浆得率很高，一般在93-98%，废水中污染物的来源：洗涤水中溶解性有机物、流失的细小纤维。漂白剂一般使用价格较贵的过氧化氢（双氧水）和连二亚硫酸钠。产品用于生产新闻纸



	BOD	COD	得率%
磨石机械浆	10~22	22~50	93~98
盘磨机械浆	12~25	23~55	95~98
热磨机械浆	15~30	25~70	91~95
洗涤水	1~4	2~6	
漂白	10~25	15~40	

# 化学机械法制浆

采用化学预处理和机械磨解后处理的制浆方法。化学机械法制浆的化学预处理温和，对原料的脱木素作用较小，对纤维素的破坏也少，分子量较低的半纤维素溶出较多，根据需要也可采用过氧化氢、连二亚硫酸钠和次氯酸盐等漂白剂对化机浆进行漂白。

因其废水化学组分中溶解性有机物较多。用水量小浓度较高，比较适宜生物法污水治理，但存在一定难生物降解的有机物，有可能需有预酸化，在厌氧-好氧联合处理后，有必要进行进一步深度处理。

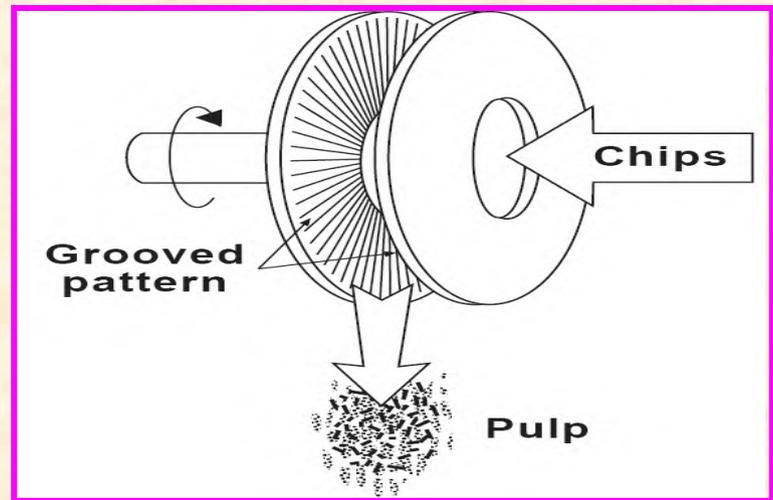
高得率浆漂白前污染物负荷

浆种*	污染物	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	SS	目前废水处理情况
		(kg/t浆)	(kg/t浆)	(kg/t浆)	
高得率浆	TMP	20-60	10-30	10-50	并入中段废水处理
	CTMP	115-180	33-60		并入中段废水处理
	BCTMP	120-210	40-60		并入中段废水处理
	APMP	130-200	65-95	15-20	并入中段废水或单独厌氧-好氧处理

# 化学机械法制浆

化学机械法制浆过程的废液排放量为 $20\sim 30\text{m}^3/\text{t}$ 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和较深的色度。生化耗氧量和化学耗氧量的主要成分是木素降解产物、多糖类和有机酸类。

其中木素降解产物占 $30\sim 40\%$ ，多糖类占 $10\sim 15\%$ ，有机酸类占 $35\sim 40\%$ 。废水采用厌氧-好氧两级或三级处理 可以达到排放标准



# APMP化学机械浆工艺

- 原木 → 剥皮机 → 拉木机 → 削片机 → 胶带输送机 → 木片筛 → 木片仓 → 木片洗涤器 → 脱水螺旋 → 一段预汽蒸仓 → 一段木片压榨机 → 一段木片预浸器 → 二段预汽蒸仓 → 二段木片压榨机 → 二段木片预浸器 → 一段盘磨 → 双螺旋压榨机 → 二段盘磨 → 消潜池 → 一段压力筛 → 圆盘过滤机 → 储浆塔 → 湿浆工段（挤浆机） → 外售（送造纸车间）

APMP废水 → 机械格栅 → 纤维回收 → 沉淀池 → 冷却塔 → 预酸化池

↓  
循环罐

↓↑  
厌氧塔

造纸废水 → 机械格栅 → 纤维回收 → 筛选池 → 曝气池

↑  
生活废水

↓  
二沉池

↓  
← 城市污水处理厂 ← 加药气浮处理

# APMP水处理厂

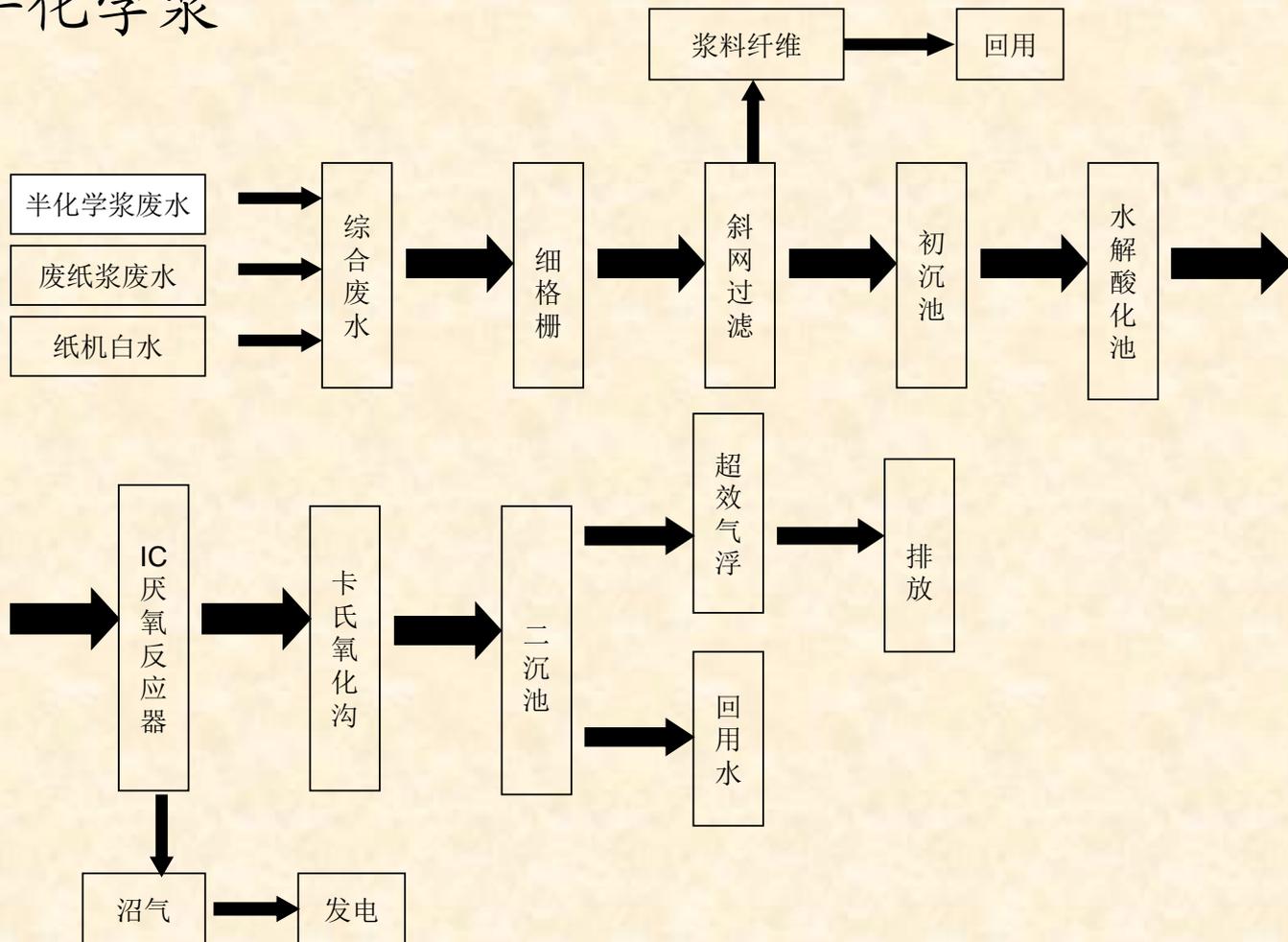
名称	TCOD(mg/l)	TBOD(mg/l)	TSS(mg/l)
集水井进水	≥15000	≥4500	≥2800
纤维回收后	≤13000	≤4200	≤1800
此段去除率	≥13%	≥7%	≥35%
初沉池出水	≤12000	≤4100	≤1000
此段去除率	≥1%	≥2.4%	≥30%
预酸化调节池出水	≤11000	≤3100	≤800
此段去除率	≥1%	≥24%	≥15%
IC塔出水	≤4000	≤900	≤800
此段去除率	≥63%	≥71%	≥1%
好氧二沉池出水	≤800	≤80	≤90
此段去除率	≥78%	≥88%	≥86%
气浮出水	≤280	≤60	≤80
此段去除率	≥62%	≥25%	≥10%
成本	3.89元		

# 半化学机械法制浆

化学机械浆的一种，其中得率在65~85%之间的，常称为半化学浆，在我国提到半化学浆，主要是用于生产瓦楞原纸的半化学竹浆、苇浆、稻麦草浆，得率在65%-77%左右，由于大部分工厂规模较小，产品档次和售价较低，经济上难度较大，废液原液COD<sub>Cr</sub>浓度在5000~10000mg/L之间。大型半化学非木材浆厂通过厌氧+好氧+化学的方法可以做到达标排放

项目	温度	PH	COD	BOD	SS	TN	TP	碱度	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
单位	℃	—	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mmol/L	mg/L
废水	30	7.8	6500	2000	1500	95	8.5	12	80
	~ 40	~ 8.5	~ 7500	~ 2500	~ 2000	~ 120	~ 10	~ 14	~ 250

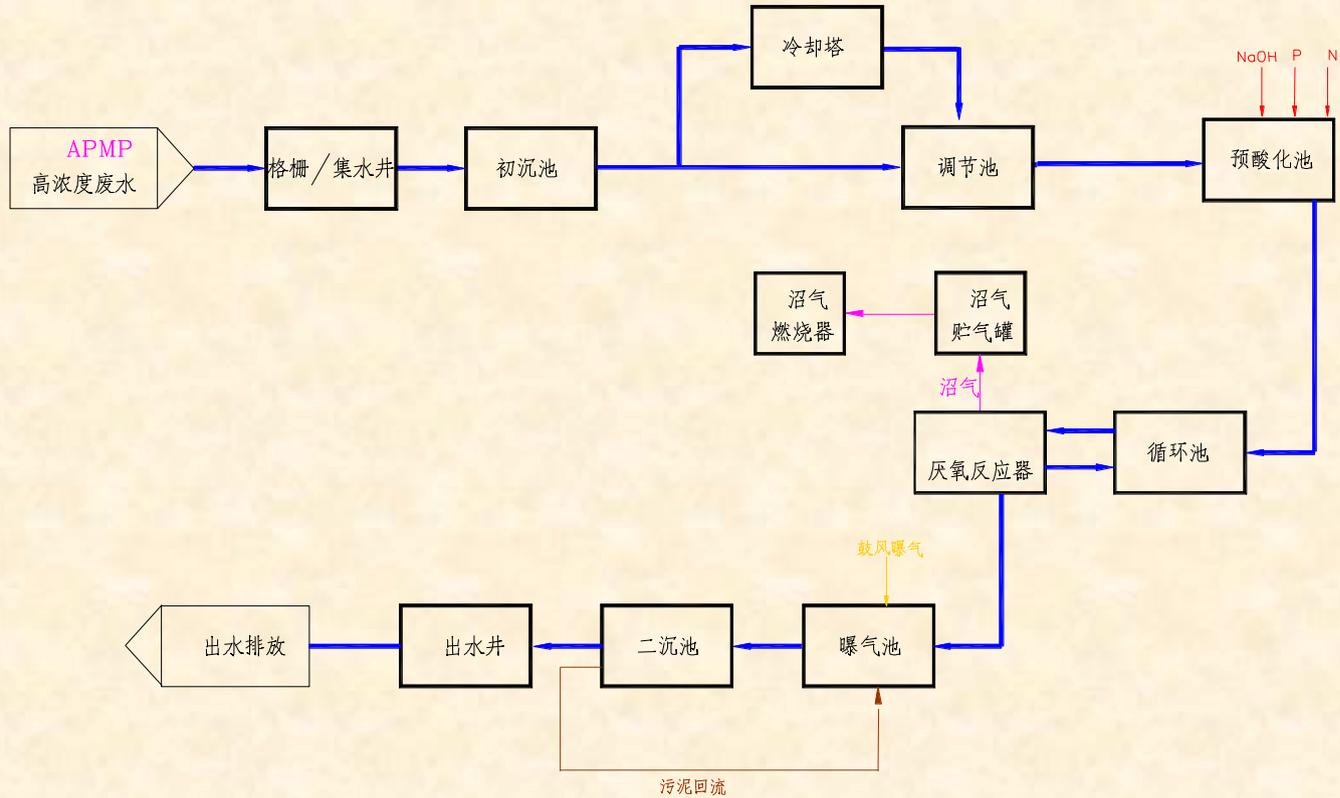
# 半化学浆



项目	水量	COD	BOD	SS	PH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	备注
单位	m <sup>3</sup> /d	mg/ L	mg/ L	mg/ L	-	mg/ L	
原水	30000	6574	2037	2017	7.8	190	
回用水	18000	623	53	70	7.2	110	
排水	12000	247	35	35	6.5	—	

半化学浆废水		COD (mg/l)	BOD (mg/l)	SS (mg/l)
预处理	进水	6574	2037	2017
	出水	4897	1823	803
	去除率 (%)	25.5	10.5	60.1
厌氧处理	进水	4897	1823	803
	出水	2629	432	903
	去除率 (%)	46.3	76.3	-12.45
好氧处理	进水	2629	432	903
	出水	623	53	110
	去除率 (%)	76.3	87.8	87.8
气浮处理	进水	623	53	110
	出水	247	35	35
	去除率 (%)	60.4	34	68.2
总去除率	进水	6574	2037	2017
	出水	247	35	35
	去除率 (%)	96.2	98.3	98.3

# 化学机械浆的废水处理

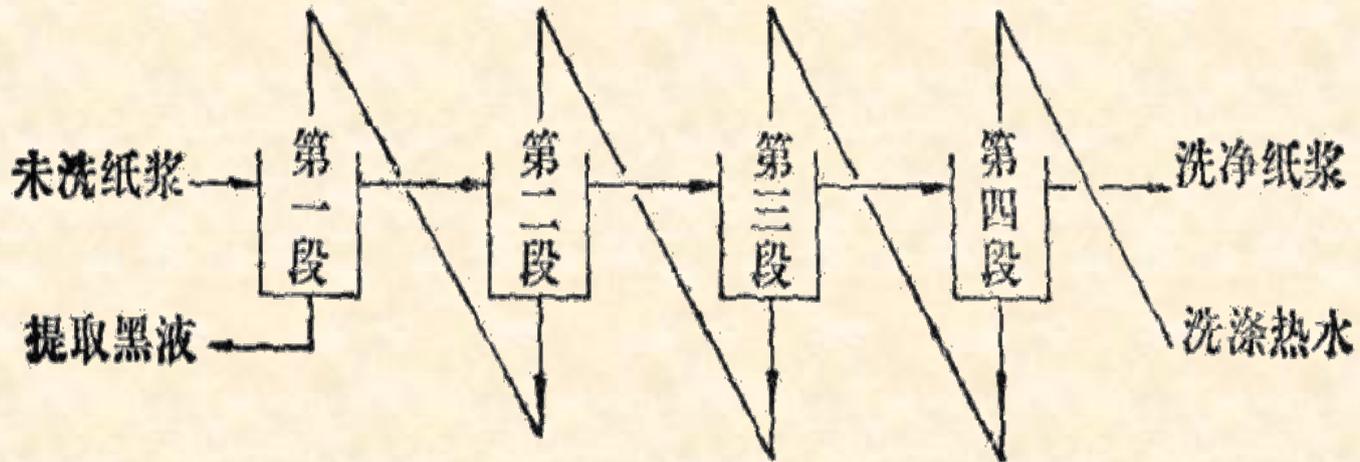


# 化学法制浆

- 工业生产上常用的有碱法制浆及亚硫酸盐法制浆两大类。碱法制浆主要包括硫酸盐法和烧碱法。碱法制浆约占世界浆产量的90%。
- 以纤维植物（主要是植物茎秆）为原料，利用某种能与原料中所含木素发生选择性化学反应的化学药剂，使大部分木素暂时溶解并洗出，并使原料中的单根纤维细胞充分分离的过程。

# 废液的提取

洗选工序废液的提取是最终影响进入水处理厂COD量的关键



# 碱法化学法制浆废液

成 分	原 料							
	红松	落叶松	马尾松	蔗渣	苇	稻草	麦草	
W(固形物) /%	71.49	69.22	70.33	68.36	69.72	68.70	69.00	
W(有机物) /% 木素	41.00	43.90	37.00	34.10	42.40	—	31.60	
挥发酸	7.84	11.48	11.35	16.20	12.68	17.70	13.30	
其他	51.16	44.62	51.62	49.70	45.02	—	52.70	
W(无机物) /%	89.60	90.60	87.00	60.80	85.00	—	—	
总碱	3.64	1.89	2.25	3.30	5.30	—	—	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.75	1.89	0.75	7.44	8.83	15.00	23.90	
SiO <sub>2</sub>	6.01	7.51	10.00	28.46	0.87	—	—	
其他								

黑液指用烧碱法和硫酸盐法直接蒸煮原料而产生的废水。

黑液中含有有机物和无机物两大类物质。有机物主要是碱木素、半纤维素和纤维素的降解产物，如挥发酸、醇等；无机物中绝大部分是各种钠盐，如硫酸钠、碳酸钠、氢氧化钠以及硫化钠等。

# 大型硫酸盐木（竹浆厂）发生量

硫酸盐法制浆工艺，且规模较大，因此都配有碱回收系统。通过高效的洗浆系统提取98%以上的黑夜送回碱回收，这不但可以回收碱和能源，还可以极其有效地消减绝大部分污染物；中段废水再通过处理，废水可以达标排放，现有的漂白技术可使进入水处理厂的废水负荷大幅度减低。

产品	废水量 m <sup>3</sup> /t	SS kg/t	BOD <sub>7</sub> kg/t	COD <sub>Cr</sub> kg/t
未漂硫酸盐浆	20 ~ 60	12 ~ 15	5 ~ 10	20 ~ 30
传统漂白 硫酸盐浆 <sup>1</sup>	60 ~ 100	12 ~ 18	18 ~ 25	60 ~ 120
ECF和TCF 漂白硫酸盐浆 <sup>2</sup>	30 ~ 50	10 ~ 15	14 ~ 18	25 ~ 40

# 非木材制浆的特点

## 11种原料碱法蒸煮黑液总固形物的组成

分析项目	原 料 品 种										
	红松	马尾松	落叶松	慈	甘蔗渣	龙须草	茅	荻	稻草	麦草	棉秆
有机物/%	71.49	70.33	69.22	68.05	68.36	77.38	69.72	66.90	70.30	69.00	65.60
木素/%	29.20	26.18	30.40	22.30	23.40	21.80	29.60		24.00	23.90	21.50
挥发酸/%	5.61	8.00	7.95	10.85	11.08	7.80	8.80	11.61	9.95	9.40	11.60
无机物/%	28.31	29.67	30.78	31.95	31.64	22.62	30.28	33.10	29.70	31.00	34.40
总钠/%	21.80	22.80	23.20	25.50	24.19	18.40	21.30				26.00
总硫/%	2.88	2.90	2.51	2.78	2.59	2.01	2.08				3.46
总碱/%	25.60	25.80	22.08	22.20	19.20	16.00	25.65	28.40	29.80	28.20	30.42
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /%	1.84	1.79	1.03	2.16	1.86	1.53	2.84	1.56			1.79
SiO <sub>2</sub> /%	0.21	0.22	0.58	0.52	2.36	2.98	2.68	2.38	5.80	7.48	0.21
有机物： 无机物	2.50	2.37	2.26	2.13	2.14	3.41	2.30	2.02	2.36	2.22	1.91

注：无机物总碱均换算为 NaOH 计。

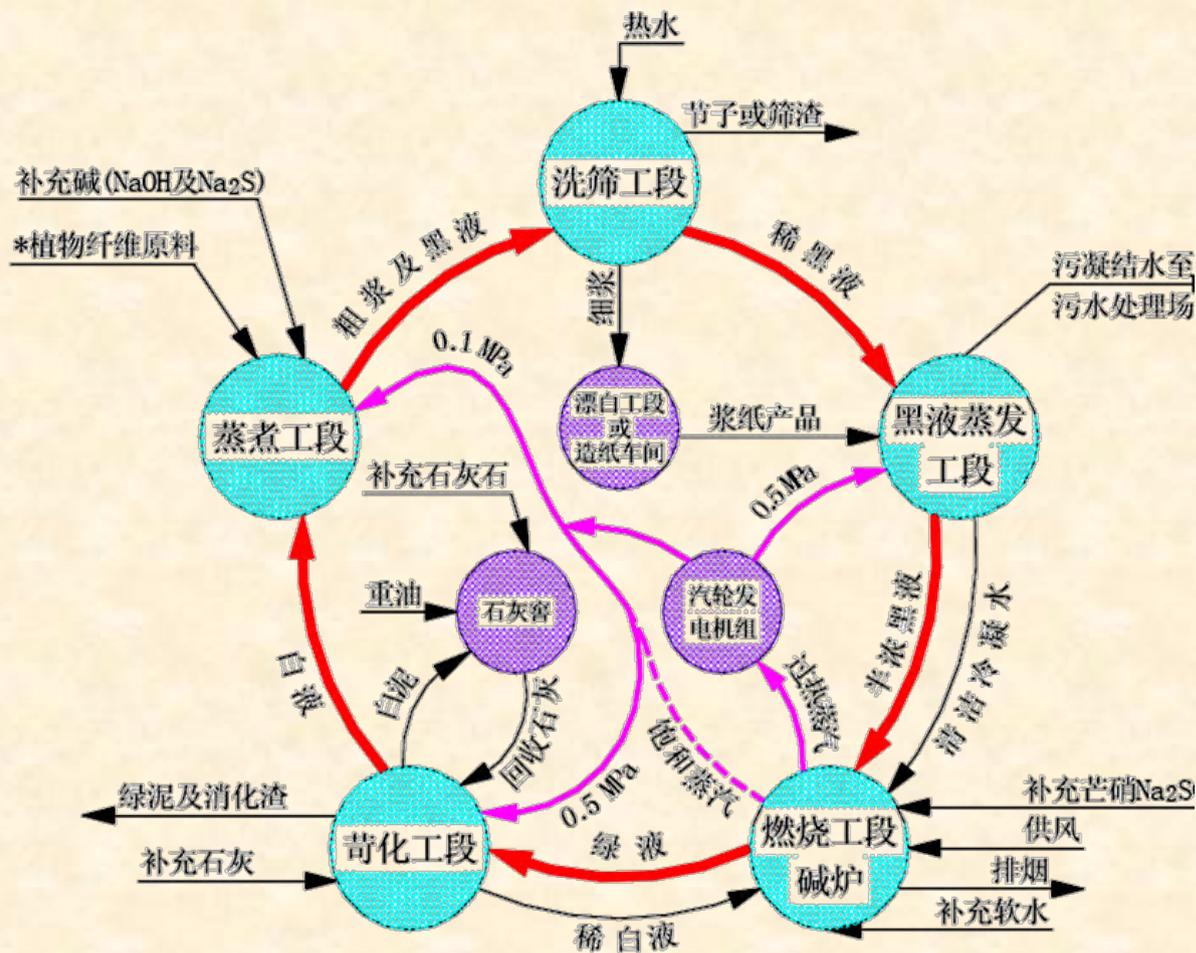
# 非木材化学浆厂

- 竹稻麦草、龙须草、荻苇、蔗渣、亚麻、黄麻、桑皮、构皮棉花、棉短绒、破棉布等。
- 多戊糖含量高、木素含量低、含硅灰分高、草类纤维细小、滤水性差。
- 制约碱法非木材化学浆厂污染物发生量的关键因素是废液的提取率，与高达95%-98%的木浆提取率而言，麦草浆的黑液提取率平均不到80%，大大提高了洗选工序进入水处理厂的污染负荷。
- 草类、蔗渣废液量高、蒸发时黏度高，化学品浓度低、发热量低。

# 碱法化学法制浆的污染负荷（黑液）

汇总项目	湿法备料	洗筛废水				漂白废水		污冷凝水		蒸煮黑(废)液 COD <sub>cr</sub> 量 占制浆 造纸全 过程 COD <sub>cr</sub> 总 量的 (%)	蒸煮液 最佳 治理 方法
		蒸煮黑液 无处理	提取黑(废)液进行 厂内处理后残留 COD <sub>cr</sub> 量			无 氧 脱 木 素	有 氧 脱 木 素	无 汽 提	有 汽 提		
			1995年 最低量 (%)	2000年 最低量 (%)	2005年 最低量 (%)						
木	5~20	1400	112 (92%)	70 (95%)	25 (98.2%)	80	31	34	10	92.0	提 取 液 浓 进 行 碱 回 收
竹	—	1300	195 (85%)	65 (95%)	26 (98%)	75	45	30	10	92.5	
芦苇	—	1350	230 (83%)	135 (90%)	108 (92%)	60	40	30	10	92.8	
甘蔗渣	30~ 100	1340	268 (80%)	160 (88%)	134 (90%)	69	40	30	10	90.0	
麦草	80	1300	325 (75%)	208 (84%)	143 (89%)	60	36	30	10	93.5	

# 碱回收



# 绿液和白液

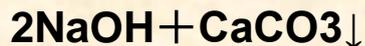
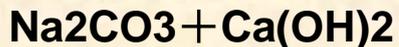
绿液成分为碳酸钠和硫化钠，烧碱法为碳酸钠。

第一步：绿液澄清（绿泥）

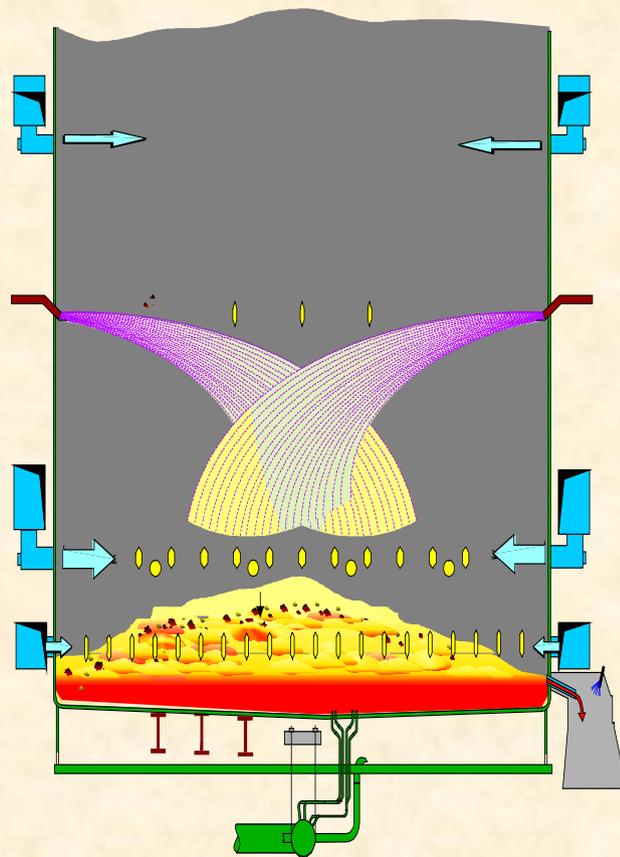
第二步：石灰消化



第三步：苛化



第四步：白液澄清（白泥）



# 我国现有大、中型碱回收系统运行效果

项目	单条碱回收 生产线规模 (t浆 /d)	黑液 提取率 (%)	碱回收率 (%)	碱自给率 (%)	碱回收成本 (元/ t碱)
木浆	> 150	95~98.5	90~98	96~100	500~800
竹浆	≥ 150	95~98	85~96	90~99.7	500~600
荻苇浆	≥ 150	88~92	85~90	≤ 90	700~1200
蔗渣浆	≥ 150	88~90	83~87	≤ 87	800~1300
麦草浆	≥ 150	80~89	70~80	≤ 79	900~1500

# 污冷凝水

污冷凝水有3个主要来源：连续蒸煮锅、间歇蒸煮可凝物的主要来源为蒸煮周期中的小放汽和浆料喷放仓的排出气体，通过热回收系统变成污热水；碱回收蒸发器是污冷凝水的又一来源；冷凝器的冷却水即成为冷凝水的第三个来源。

# 亚硫酸盐法废液（红液）

制浆所用的化学药剂是以钙、镁、钠、铵等为盐基的酸性亚硫酸盐或亚硫酸氢盐。此法的蒸煮废液，即红液。有着十分复杂的化学成分，木素和纤维素是有机物中的主要成分，糖类含量也较多，还含有制浆药剂。

W（成分）/%	原料		
	针叶木	阔叶木	非木材原料（蔗渣、芒秆混合亚硫酸氢镁法）
木素磺酸盐	54	46	55.6
总糖	19	19	
己糖	14	5	
戊糖	5	14	
糖衍生物（糖磺酸盐，糖醛酸盐）	20	22	18
挥发性有机物（醋酸、甲酸、呋喃等）	5	11	12
无机物	2	2	5

其中，酸法中的以亚硫酸铵为蒸煮药剂的亚硫酸铵法，其废液中的有机物质主要是木质素含量约占总有机物的一半。易被生物降解利用的糖类和挥发性有机酸约占总有机物的20%。回收化学药品及热能是解决红液污染的根本途径。

# 不同原料亚硫酸盐蒸煮废液污染负荷

原料	生产方法	得率/%	卡伯值	BOD <sub>7</sub> / (kg/ t浆)	COD <sub>cr</sub> / (kg/ t浆)
麦草	NSSC	48-49	18-20	280	1330
杨木	酸法	50	-	335	1233
桉木	酸法	49	12	300	1330
桦木	NSSC	80	-	120	280
云杉	酸法	51	35	300	1200
云杉	酸法	60	-	180	800
白松	酸法	48-49	-	324	1550

# 化学浆的漂白

- 一般选择性化学药品制浆溶解木素的过程结束后植物细胞壁内仍会保留一定数量的木素，需用化学药品继续进行木素的脱除
- 用化学品或氧气、紫外线等使残余的发色物质脱色或溶出

漂白过程中产生的有机物是进入水处理厂的主要污染物来源之一



# 混合(中段)废水COD<sub>Cr</sub>浓度(mg/L)

项 目	混合(中段)废水COD <sub>Cr</sub> 浓度(mg/L)			
	废液无厂内处理	提取废液厂内治理水平		
浆 种		一般*	最高*	最高**
木	6970	1118	514	807
竹	4750	1067	367	1100
芦苇	4867	1133	660	1100
甘蔗渣	4833	1260	693	1156
麦草	4700	1580	1077	1790
漂白亚硫酸铵麦草浆	4285	1500	950	
亚硫酸(钙镁)盐浆(平均值)	7320	最低2545	604	

\*\*：参考造纸产品取水量定额指标(A)级

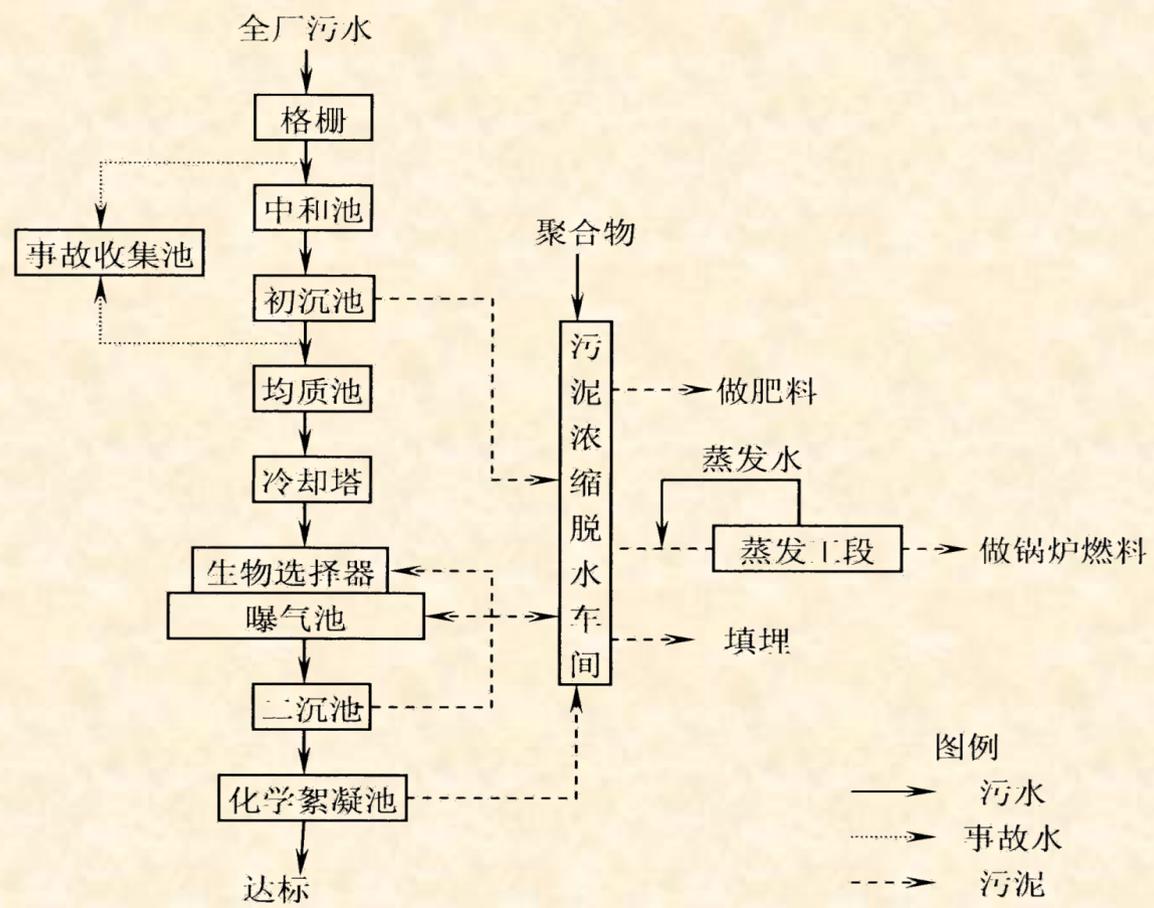
\*：按《GB3544-2001》排放标准中吨产品排水量

# 不同漂白程序每吨浆的废液特征

漂白程序	COD /kg	BOD/kg	AOX/kg	氯代酚类 化合物量/g
C90+D10EHDED	100	25	8	90
O(C85+D15)(EO)DED	65	15	3	25
O(D30C70)(EPO)D(E+P)D	50	12	2	11
Seq.C+aerated lagoon	30	3	1.3	9
OXPD (E+P) D	50	12	1.4	<0.5
Seq.C aerated lagoon+UF	15	<2	0.9	<9
OXPD (E+P) D	40	10	0.5	<1
OD100 (EPO) DD	40	10	<1	<1
Seq.H+aerated lagoon	25	2	<0.7	<1

注：漂白程序中C-氯化 D-二氧化氯漂白 E-碱处理 H-次氯酸盐漂白 O-氧脱木素 P-过氧化氢漂白 X-酶处理 aerated lagoon-曝气塘 UF-超滤 Seq. C-漂白程序O(D30C70)(EPO)D(E+P)D的废水 Seq. H-漂白程序OD100 (EPO) DD的废水

# 化学浆厂的水处理



化学法制浆、造纸厂的主要污染物来自洗浆筛选废水、漂白废水、污冷凝水，和纸机多余白水，工艺刷洗水。

# 废纸制浆

- 废纸的分类概念

混合废纸、旧新闻纸和杂志、旧瓦楞纸箱、办公废纸和书本、特种废纸共五大类

- 制浆方法

- 1、非脱墨法制浆

- 2、脱墨法制浆

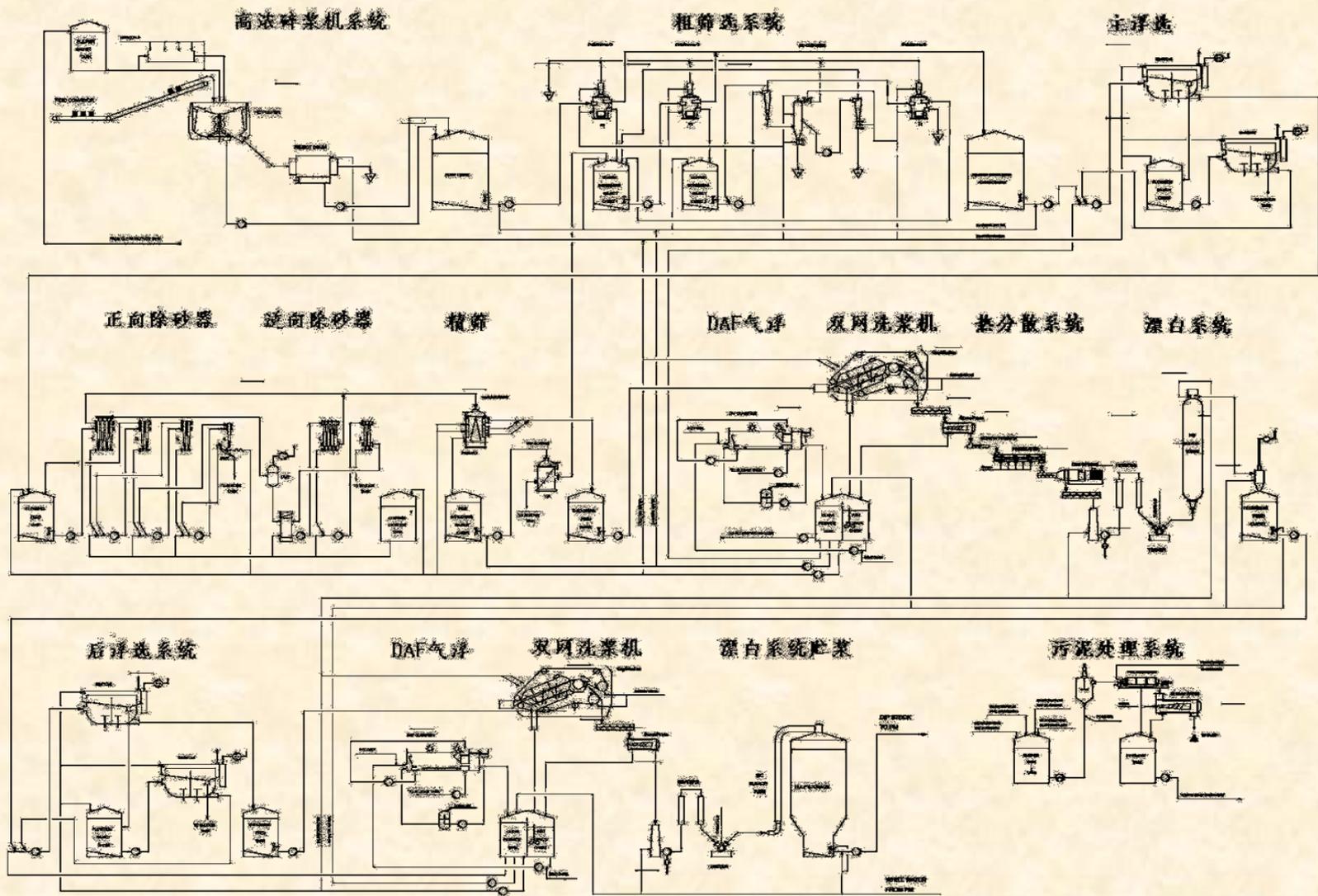
- 脱墨浆的漂白

# 废纸制浆和造纸

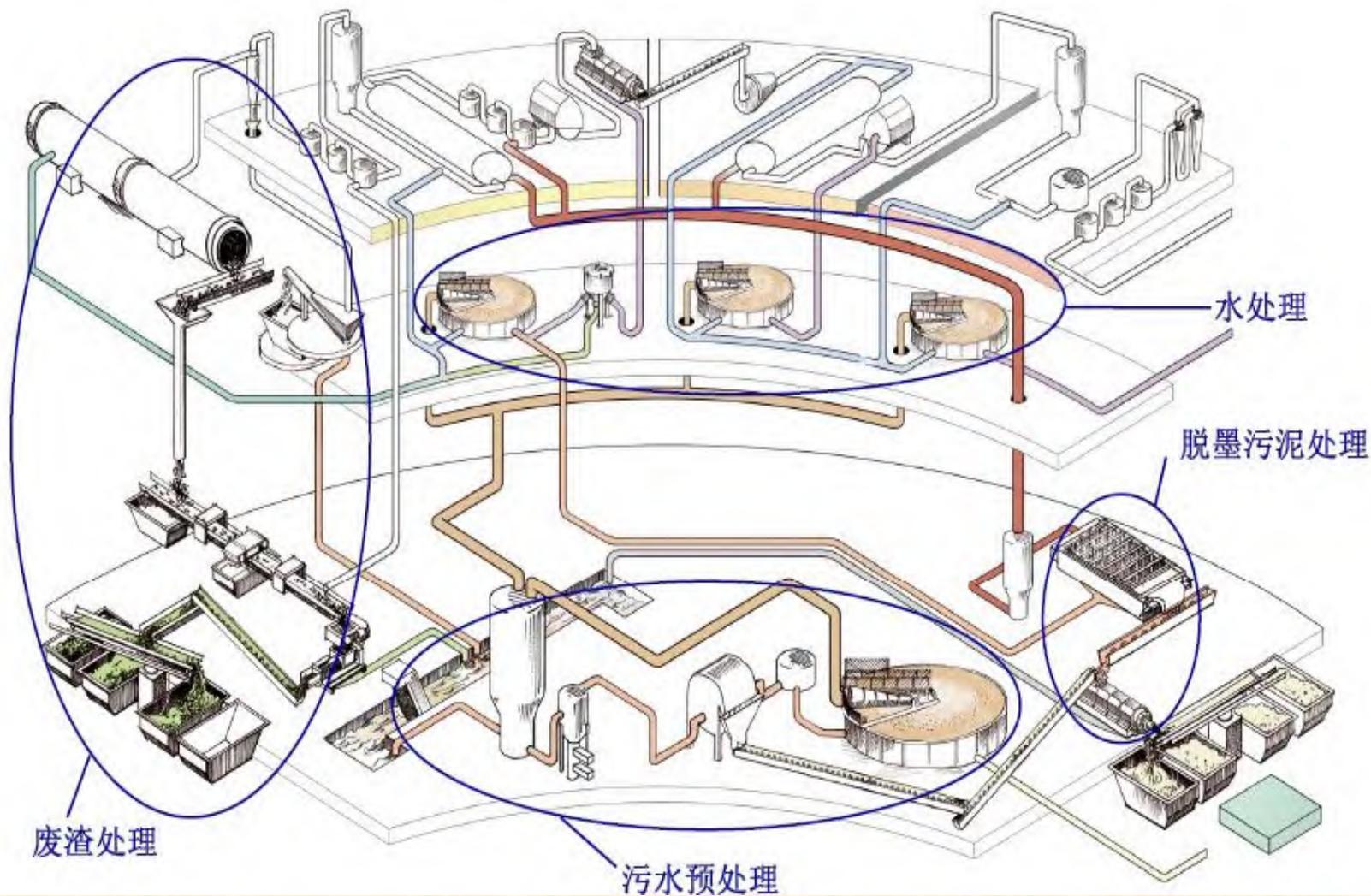
- 废纸是世界各国重要的纤维原料
- 废纸是用过的、捡来的，不是产品而且每批成份不可能一致
- 废纸是用已经制成的纸浆制成的，废纸制浆过程中绝大部分发生的污染物是原来造纸过程中加入的淀粉等有机物和流失的细小纤维，污染物发生量小，不可溶解COD比例高，易于治理。
- 废纸制浆和造纸一般在同一个企业内

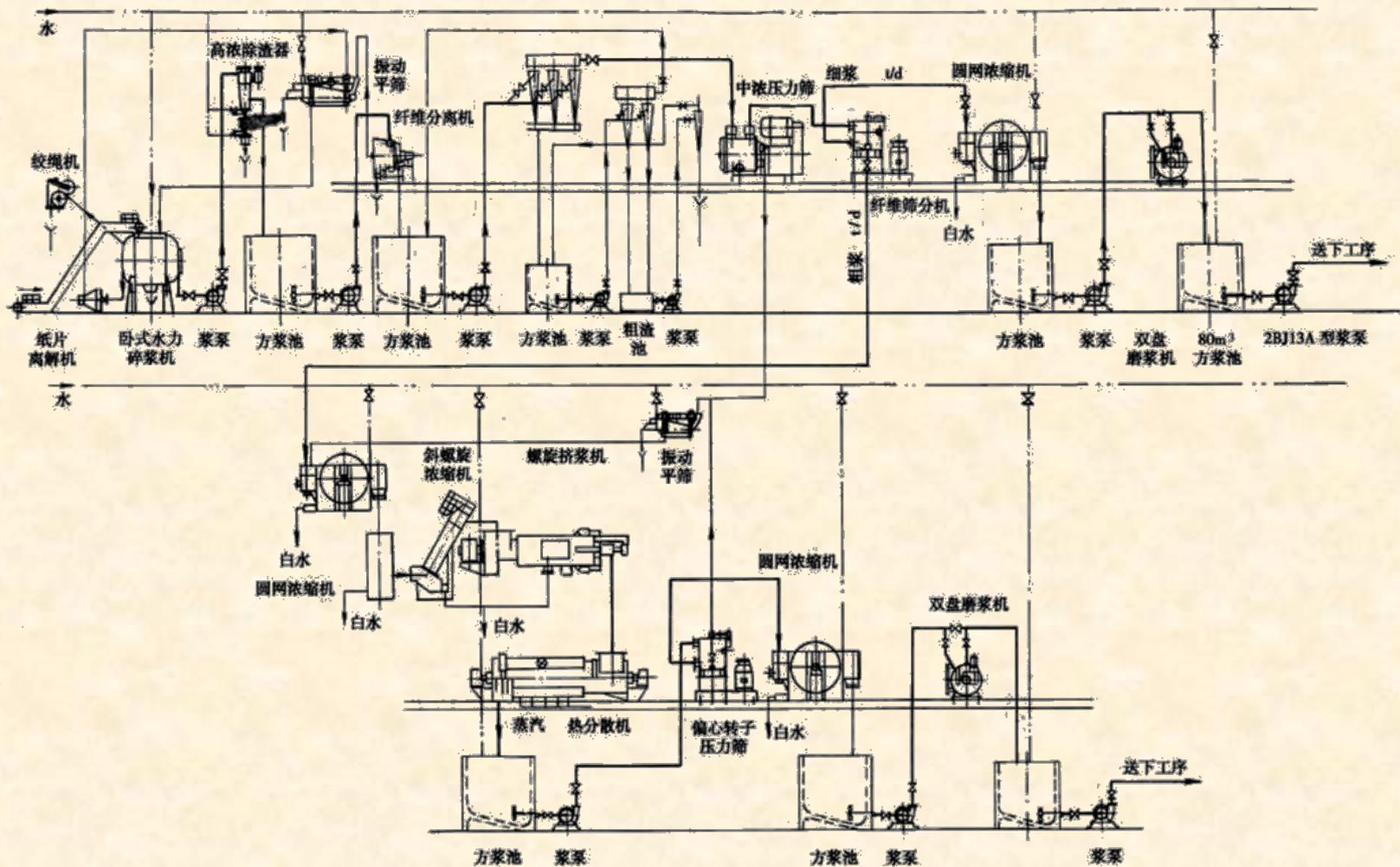
# 废纸制浆的COD发生量

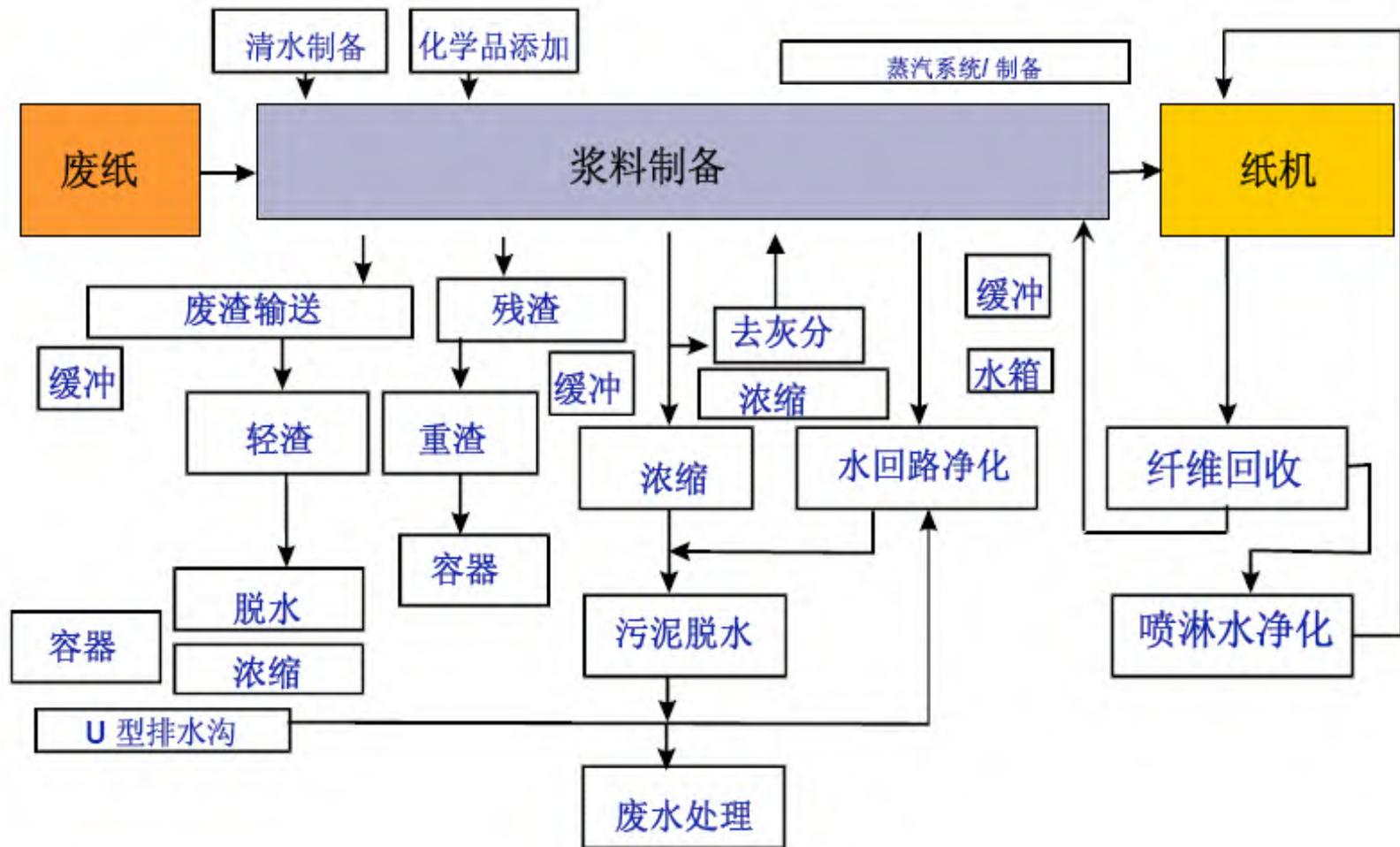
- 旧新闻纸脱墨浆 15-95KG
- 旧新闻纸非脱墨浆 10-35KG
- 混合废纸非脱墨浆 25-95KG
- 办公室废纸脱墨浆 30-90KG
- 办公室废纸非脱墨浆 25-45KG
- 旧瓦楞纸箱非脱墨浆 20-50KG



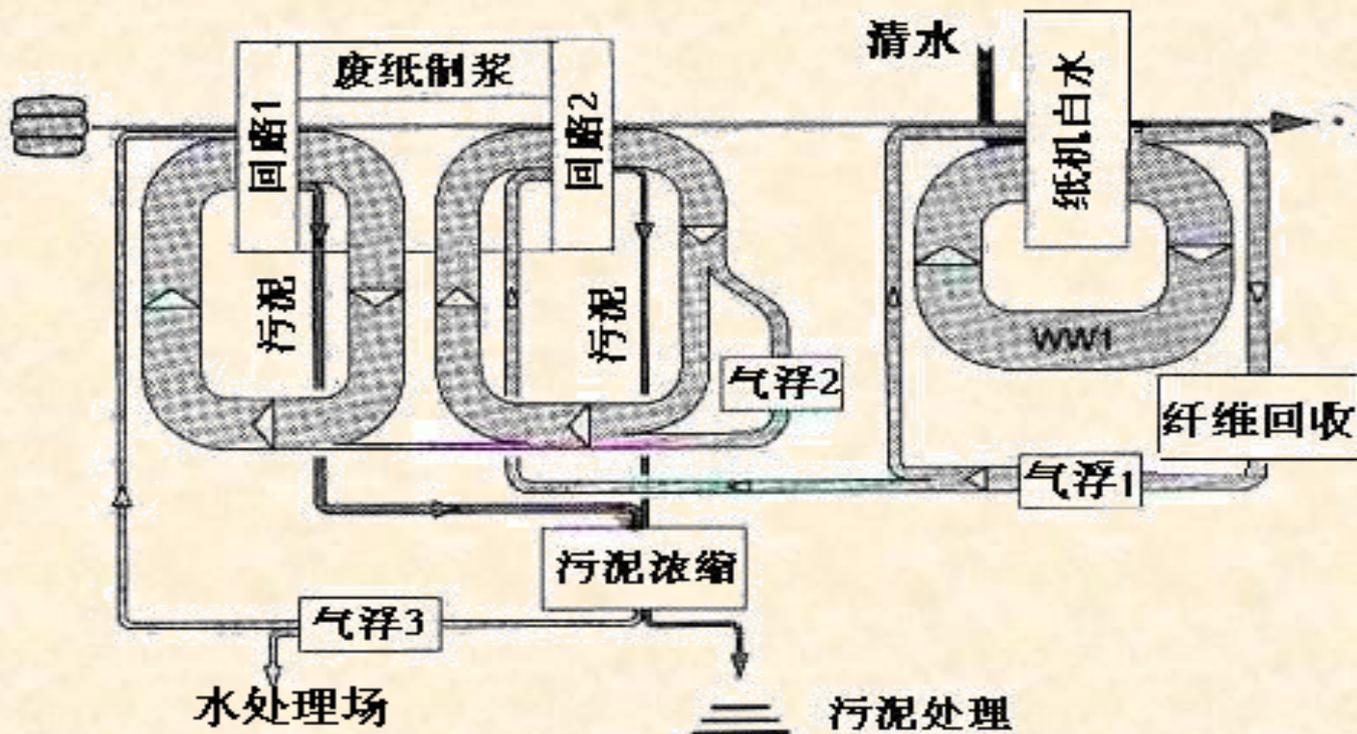




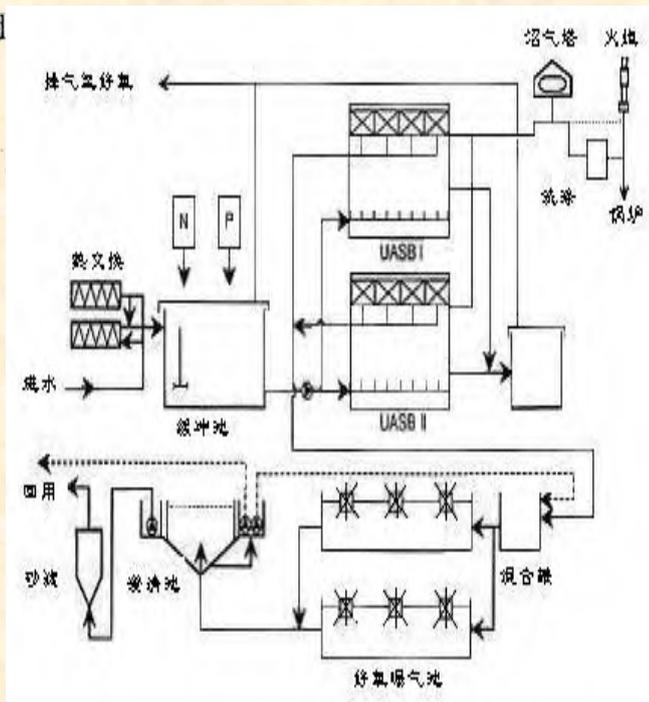
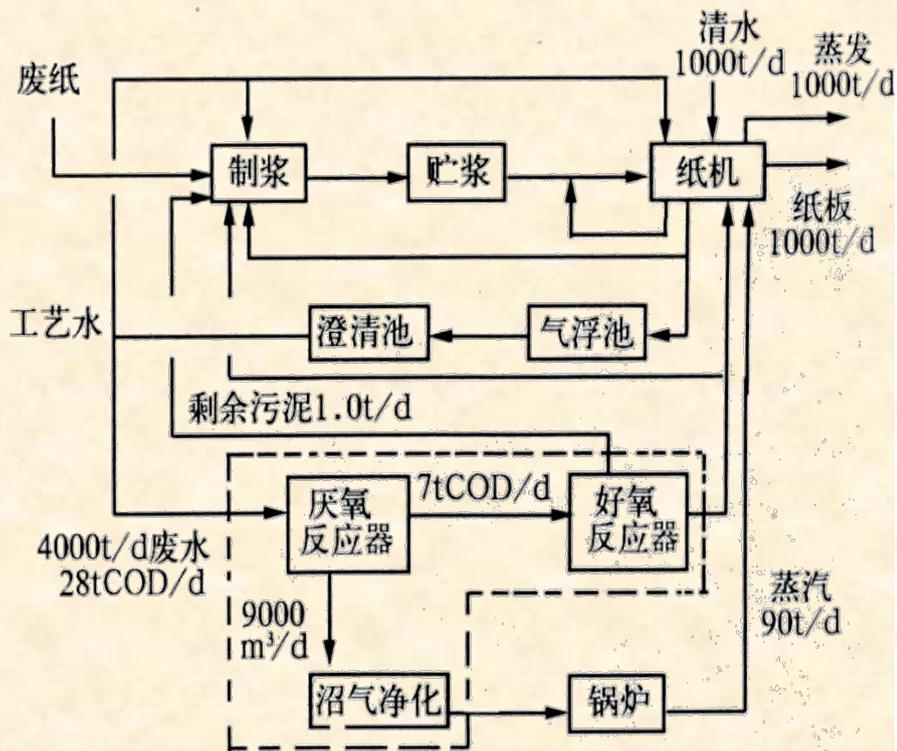




# 旧瓦楞纸箱生产的废水循环



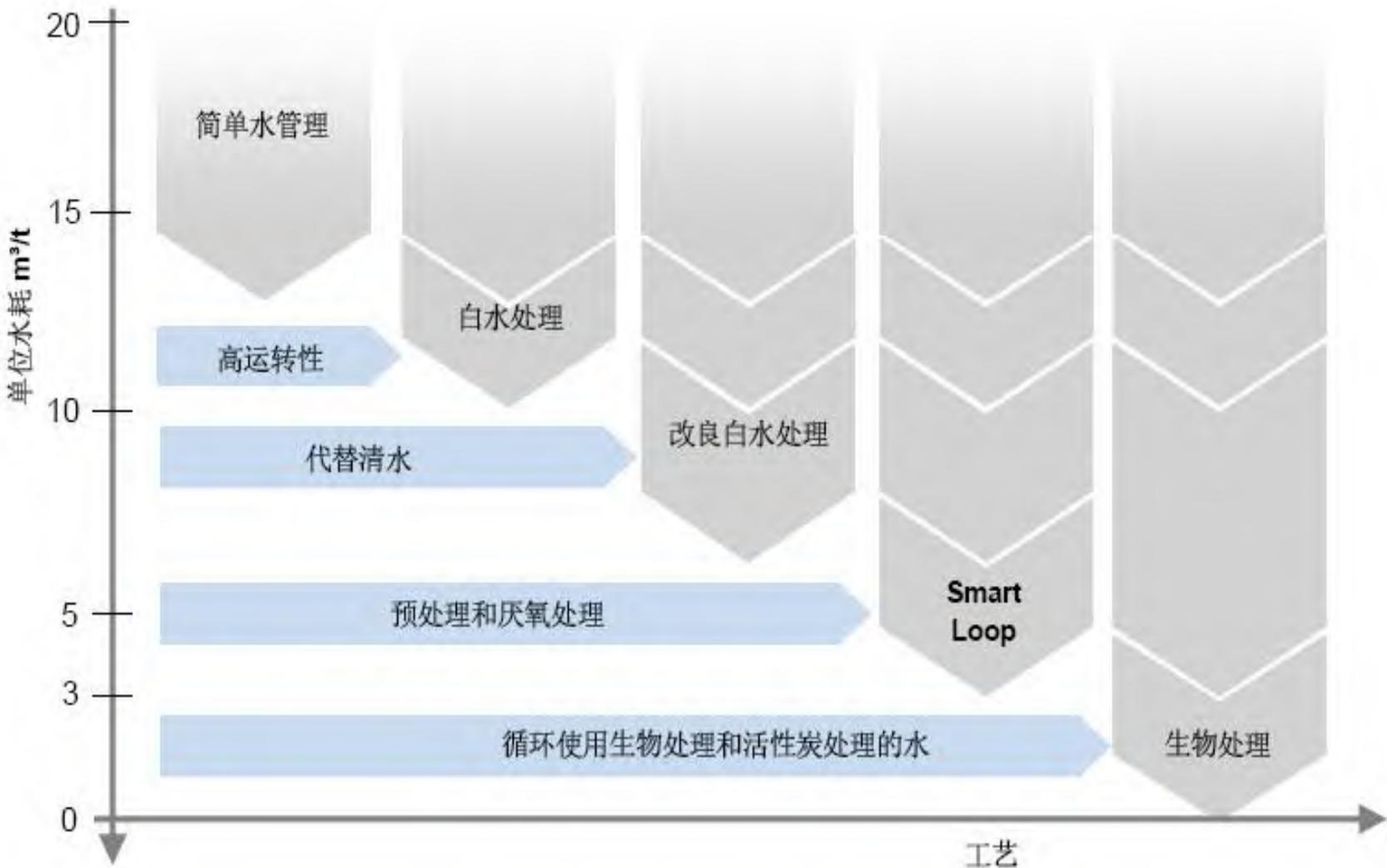
# 废纸生产瓦楞原纸的污染治理



# 旧瓦楞纸箱制浆废水中的有机酸

有机酸	浓度 mg/L	COD贡献率 %
甲酸	5000—5400	15—17
乙酸	800—900	3—4
丙酸	400—800	2—4
乳酸	3800—5700	12—18
合计	10000— 12000	32—43

有机酸		生化 处理前	生化 处理后	降低率 %
有味气 体量	单位/h	443	31	93
甲酸	Kg/h	96.6	2.8	97
乙酸	Kg/h	56.1	2.8	95
丙酸	Kg/h	17.1	0.6	96
丁酸	Kg/h	-	0.6	-
乳酸	Kg/h	-	0.6	-
COD	Kg/h	220.6	10.9	95



# 废纸制浆废水

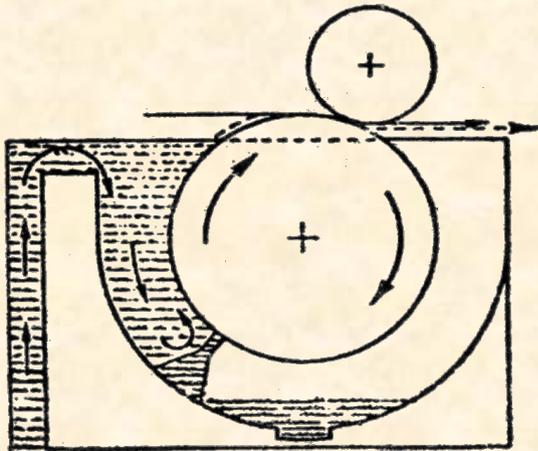
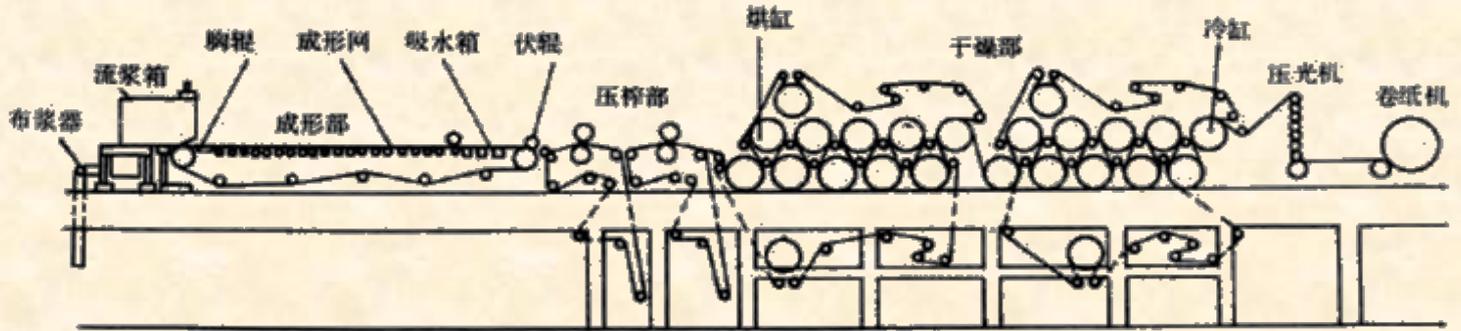
废纸制浆废水中SS、COD等污染指标较高，COD由非溶解性COD和溶解性COD两部分组成，通常非溶解性COD占COD组成总量的大部分。当废水中SS被去除时，绝大部分非溶解性COD同时被去除。废纸造纸废水中的BOD<sub>5</sub>浓度较低，可生物降解的物质含量较少，BOD<sub>5</sub>/COD值一般为0.15~0.25，溶解性BOD以纤维素分解的糖类、醇类为主体，因此，废纸造纸废水处理要解决的主要问题是去除SS和COD。

废水处理方法：气浮——好氧生化法，厌氧——好氧生化法

# 第四部分

## 抄纸和涂布废水

# 抄纸的工艺



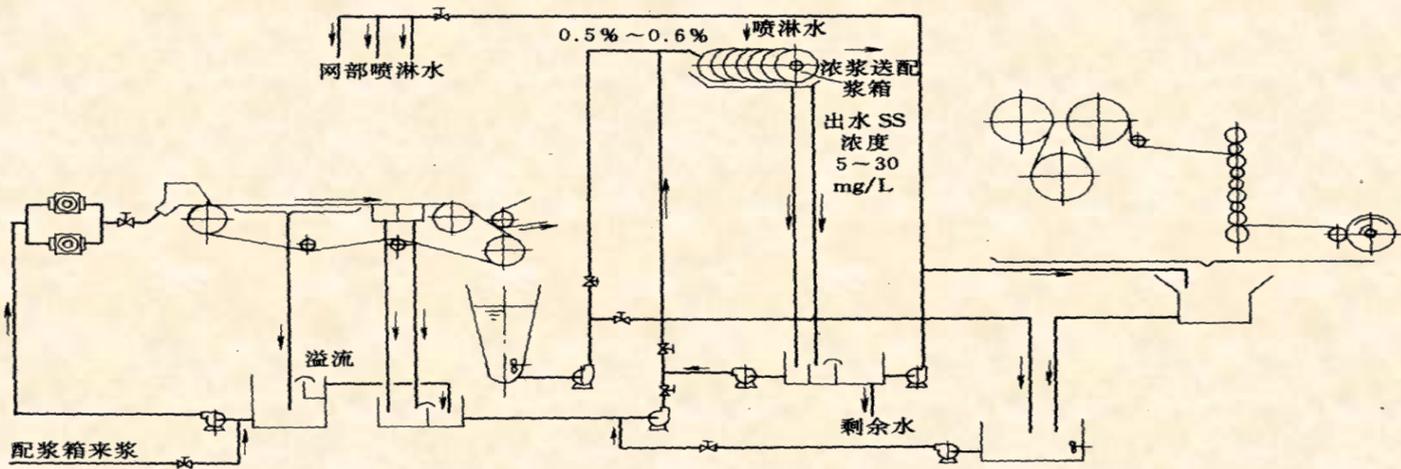
机制纸是将手工制  
纸连续化的过程

# 造纸白水

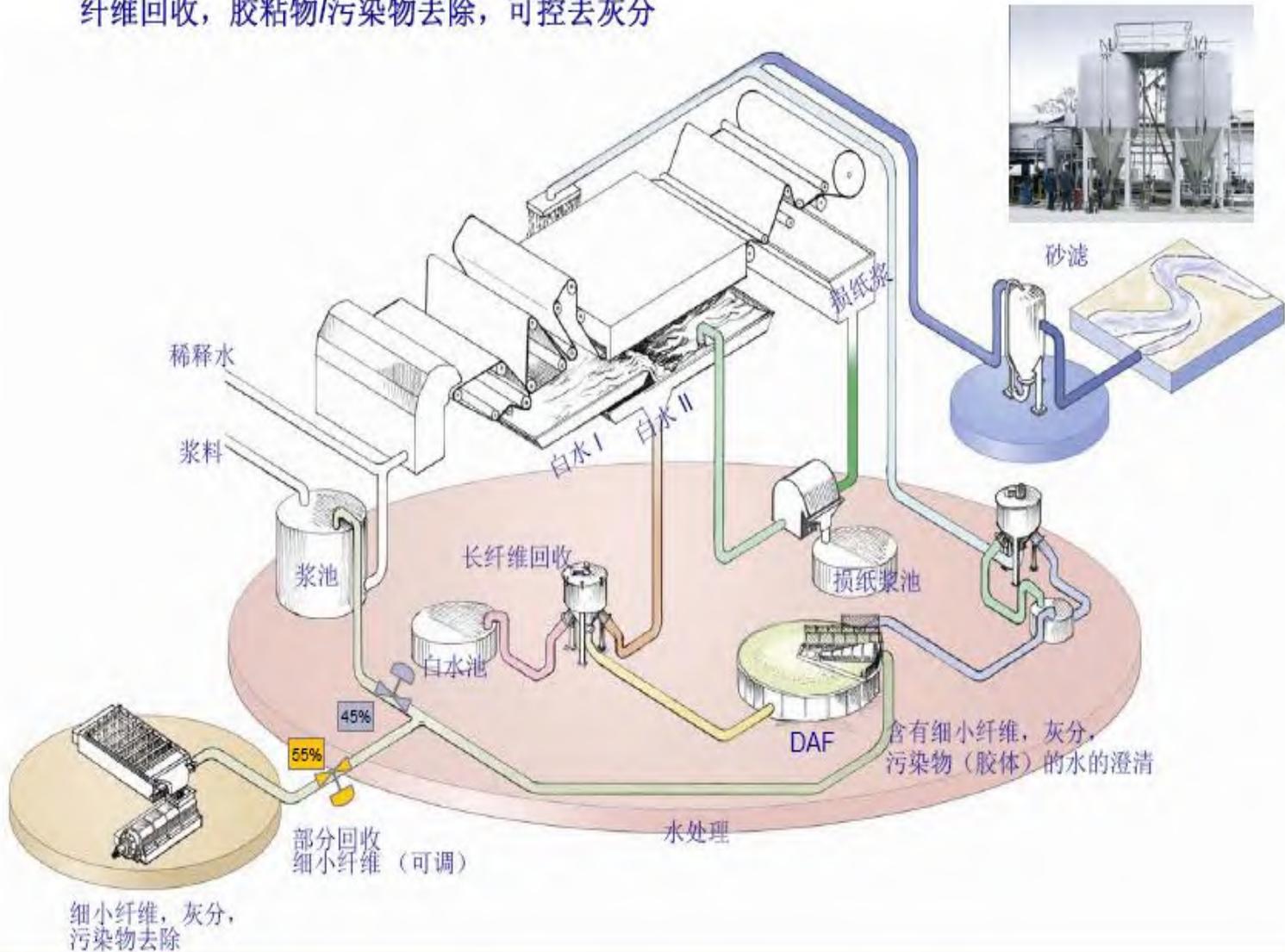
- 造纸过程的废水主要来自打浆、纸机前筛选和抄造等工序。这类废水中含有悬浮固形物如纤维、填料、涂料等，还有添加的施胶剂、增强剂、防腐剂等，COD浓度一般在300-1000mg/之间。
- 造纸机在生产过程中，从网上纸料中脱除的水称为白水。白水中含有纤维碎屑、小纤维、颜料、淀粉及染料等。纸机排水中含有溶解性物质（约5~10kg/t）和悬浮物（约5~50kg/t），这些污染物主要来自于原料、辅助化学品及助剂。辅助化学品在纸浆中保留率较高，而助剂（如防腐剂、杀菌剂、消泡剂等）在纸浆中保留率较低，相当大的一部分随白水排出。

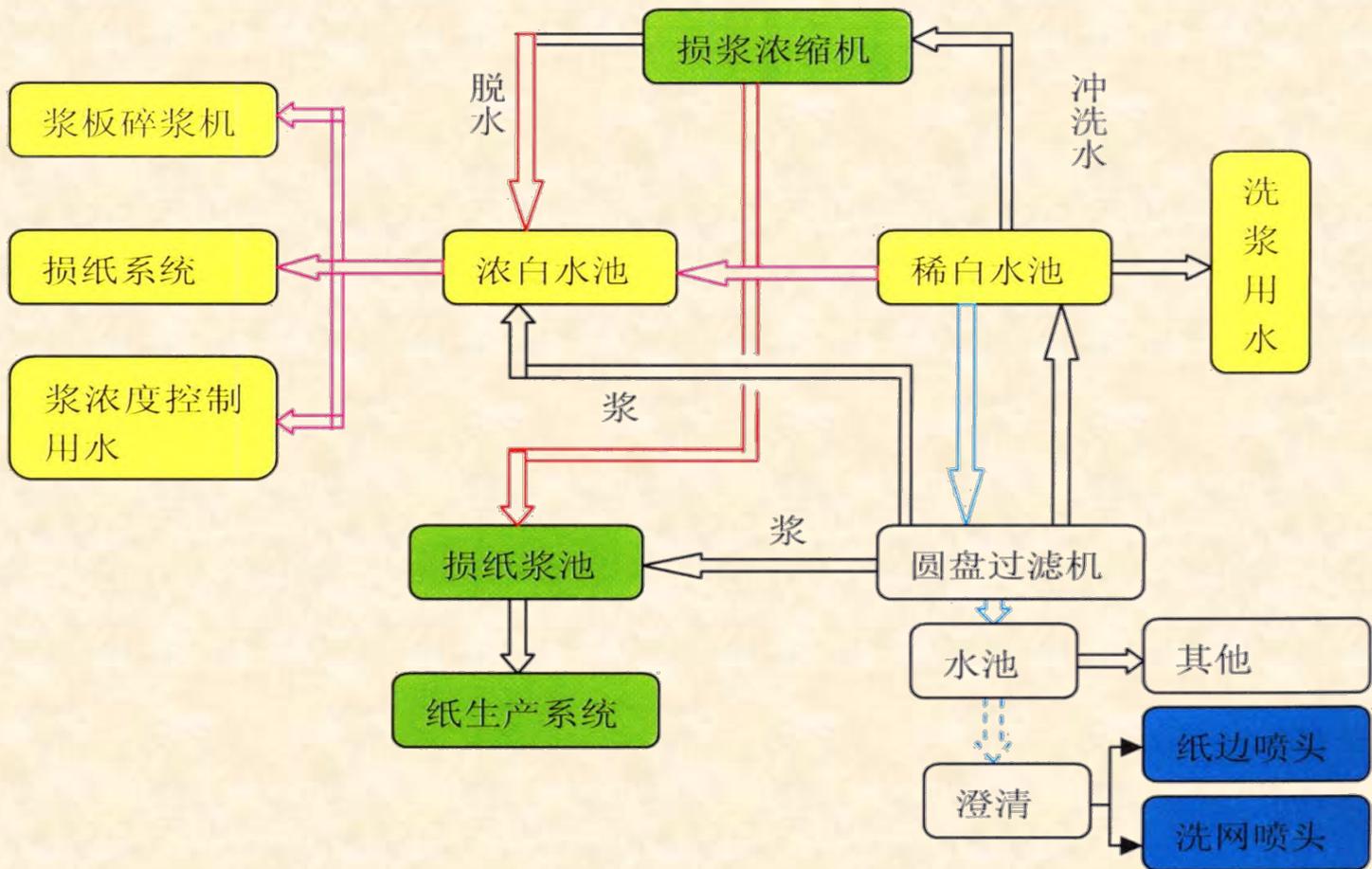
# 纸机白水的处理

- 造纸机白水处理的意义在于尽可能多的回收流失的纤维和化学品，并使其最大限度的循环使用减少排放

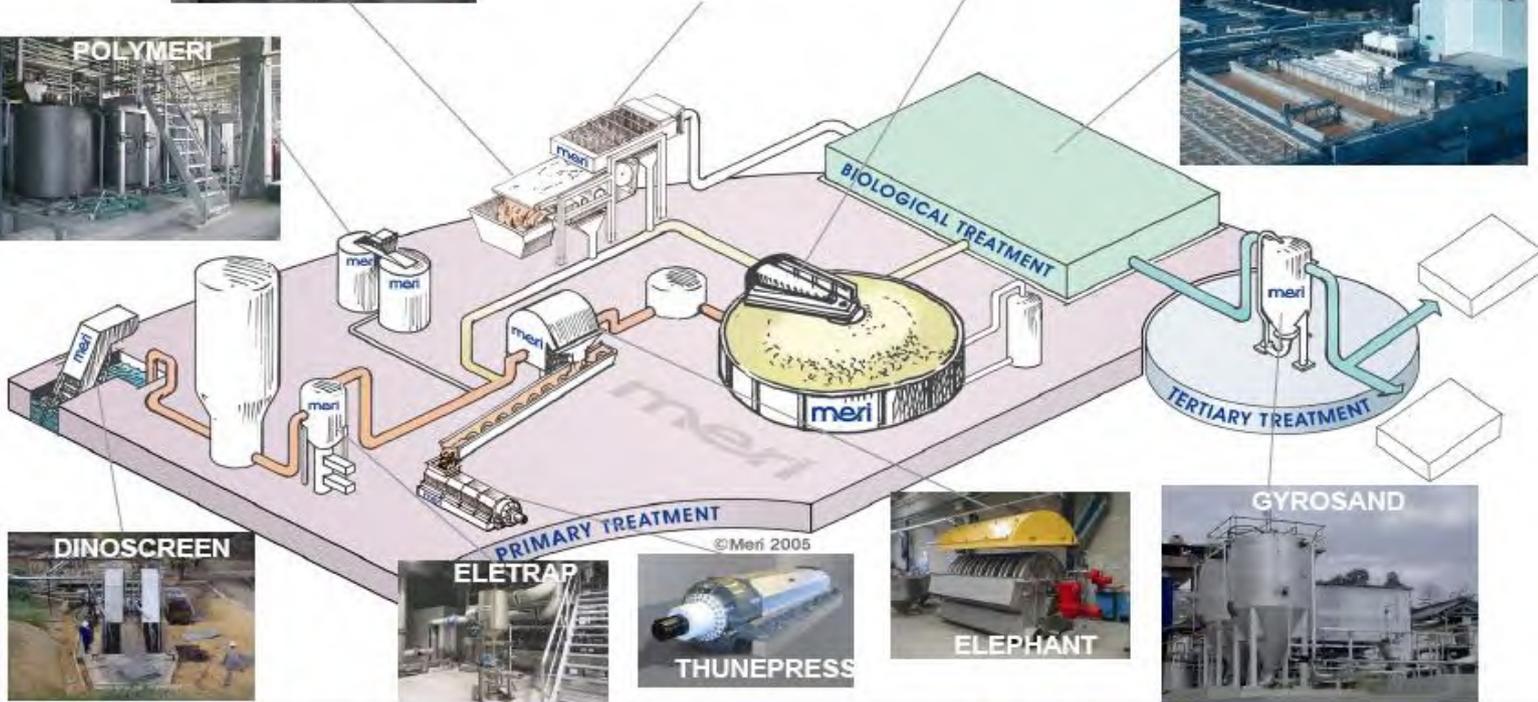


# 纤维回收，胶粘物/污染物去除，可控去灰分





# 综合的污水处理系统

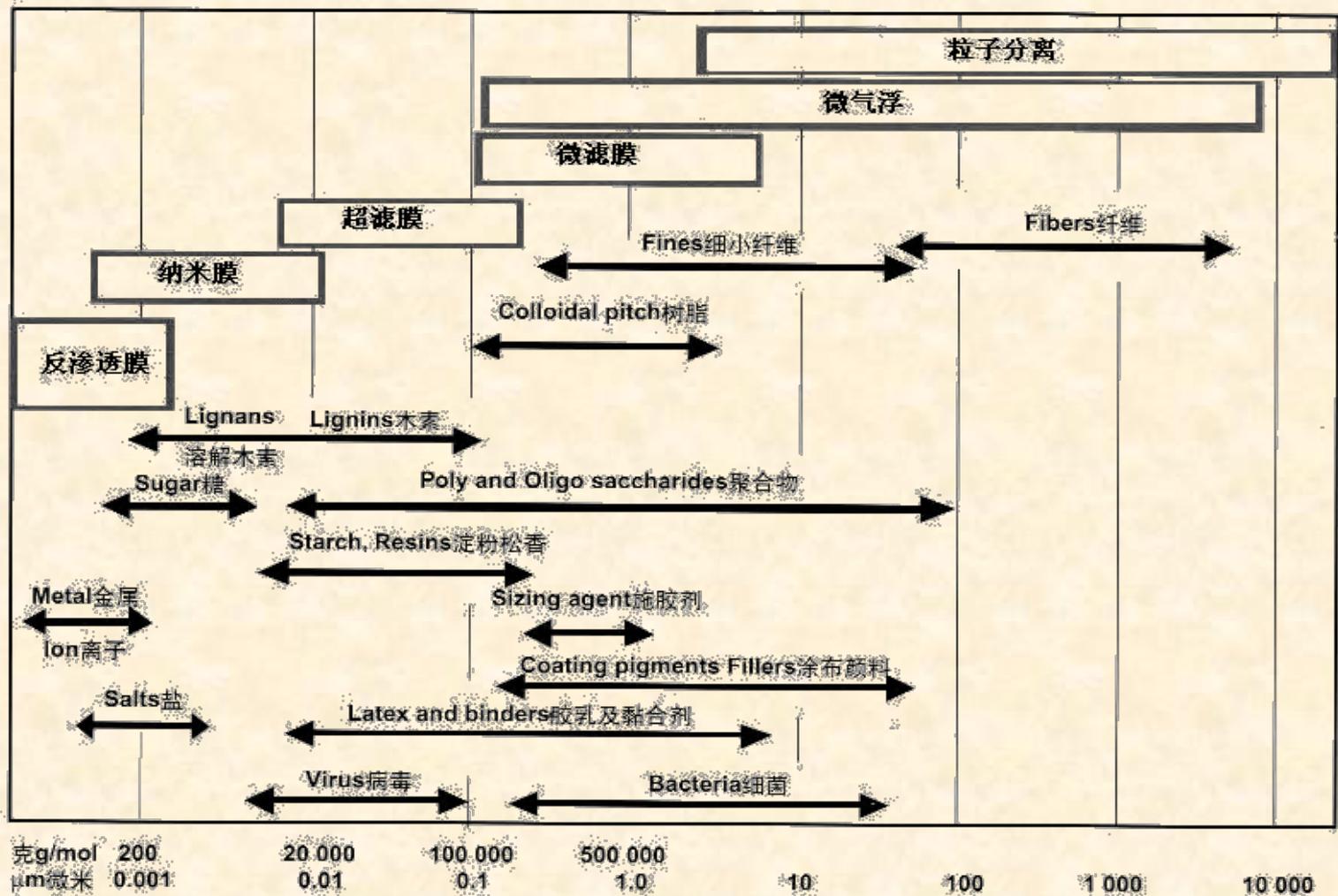


# 涂布高浓废水

- 涂布及污染物来源：
  - 涂布制备系统的废水
  - 清洗废水
- 水量小、COD、BOD浓度高
- 含有大量分散剂、防腐剂不宜生化处理和絮凝沉淀
- 膜过滤处理效率较高

# 膜过滤效率

Metro



# 第五部分

## 纸厂的末端水处理

# 纸张的品种与白水中COD发生量

- 全商品浆抄纸 6-30KG
- 新闻纸 10-50KG
- 瓦楞原纸抄纸 15-70KG
- 多层纸板 15-55KG
- 多层涂布纸板 20-60KG
- 印刷书写纸 10-65KG
- 薄型纸、卫生纸 30-85KG
- 铜版纸 15-60KG

# 白水的单独处理

- 对于木材、废纸制浆和造纸混合的工厂，多余白水进入混合中段水；
- 对于单独的用商品浆生产纸的工厂根据废水的性质可以：

气浮或沉淀

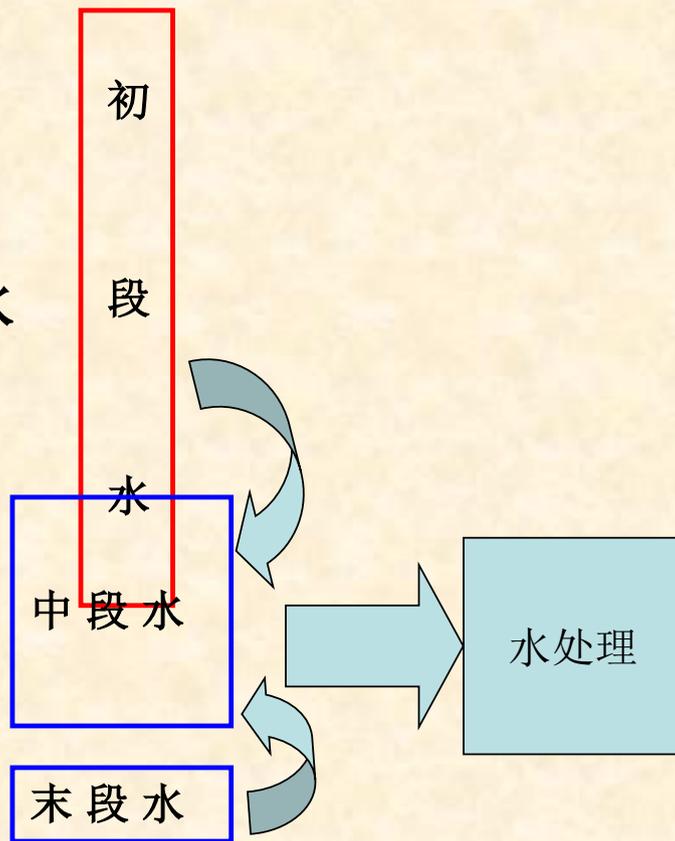
气浮或沉淀+耗氧生化

化学+气浮或沉淀

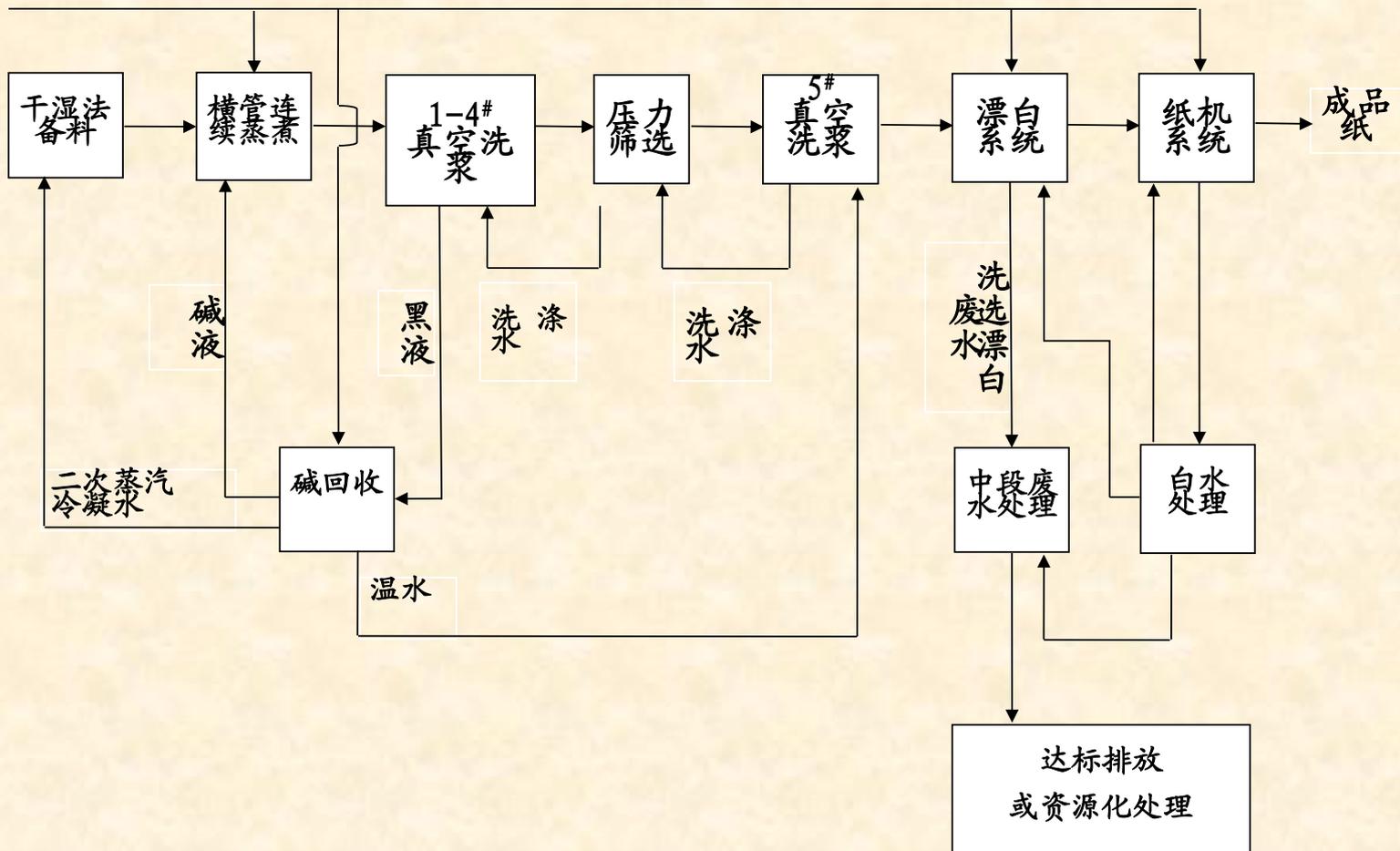
耗氧生化+化学+气浮或沉淀

# 回顾总结

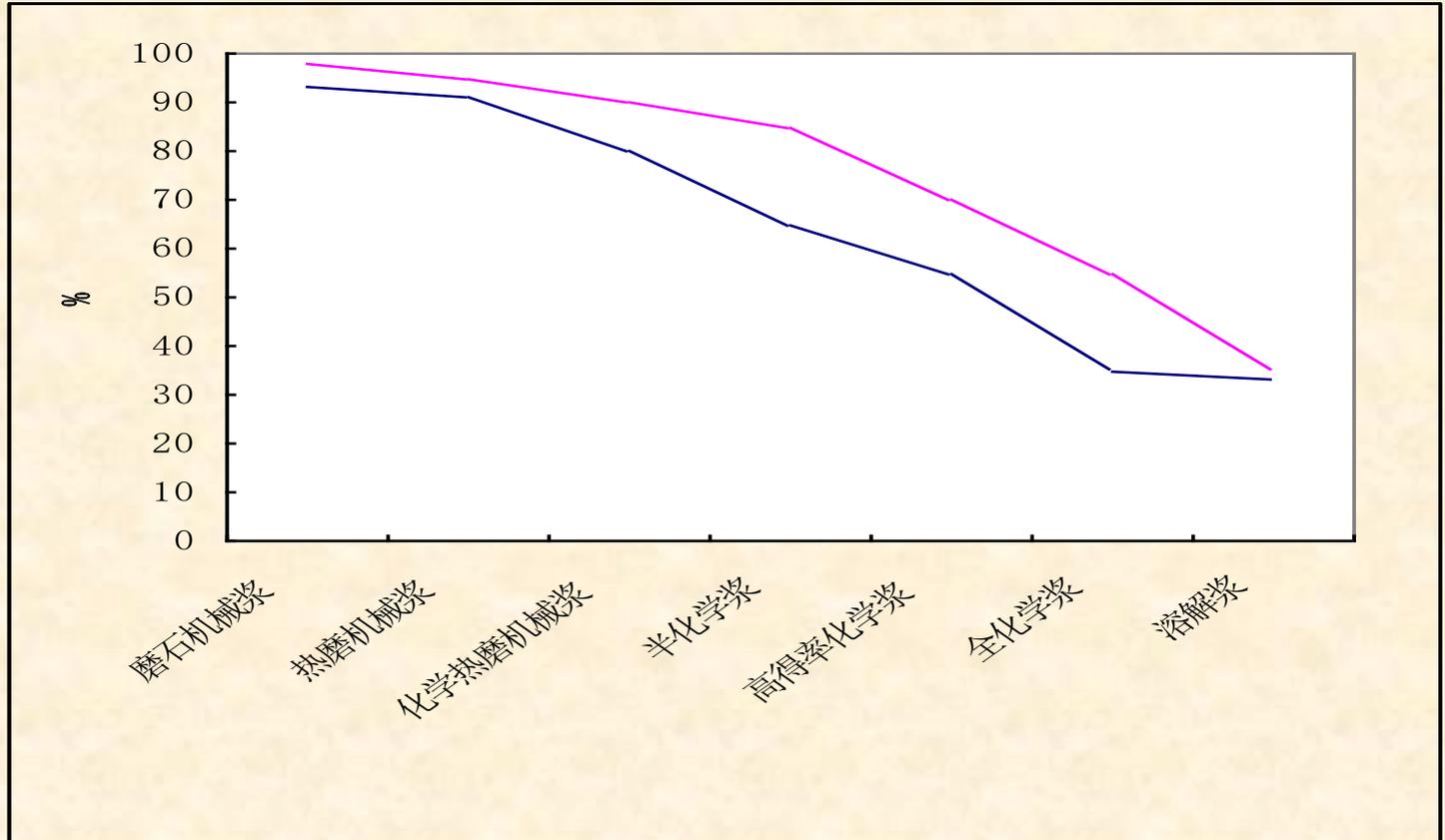
- 1 备料废水
- 2 化学法制浆废液
- 3 化学机械浆及机械浆废水
- 4 污冷凝水
- 5 废纸制浆造纸废水
- 6 洗涤、筛选、漂白废水
- 7 造纸车间白水



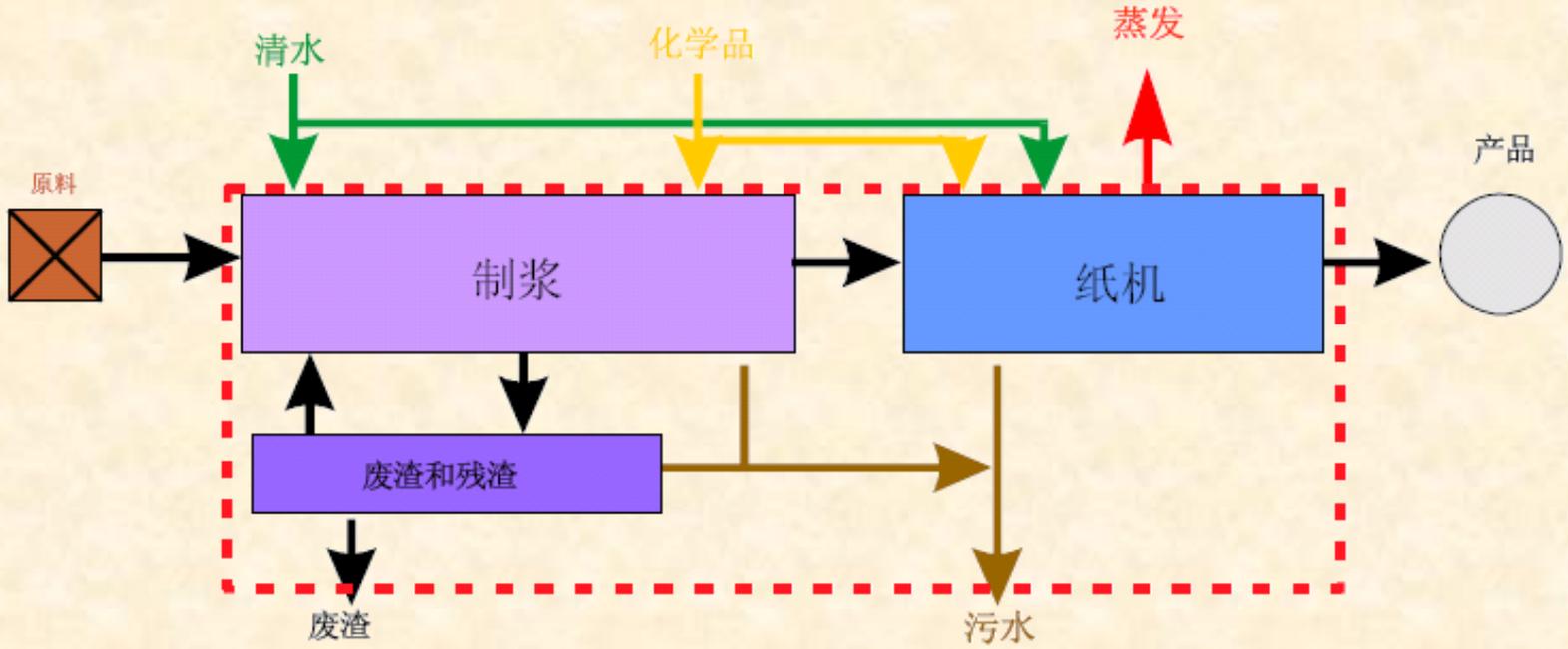
清水



# COD和制浆得率的概念



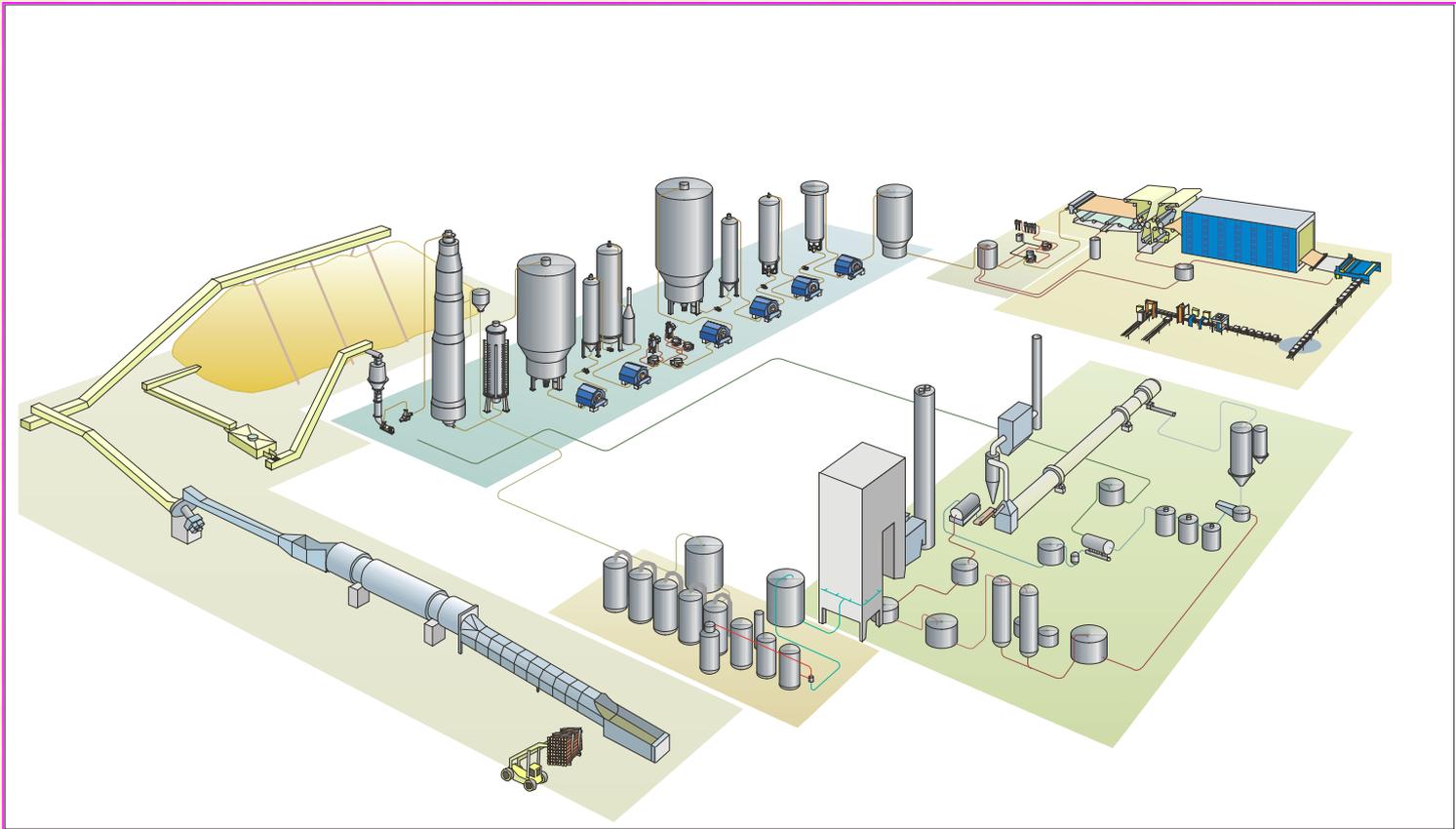
vr2



$$\text{单位水耗: } \mathbf{SWC} = \frac{\text{清水}}{\text{产量}} = \frac{\text{蒸发} + \text{产品} + \text{污水} + \text{废渣} - \text{原料} - \text{化学品}}{\text{产量}} \left[ \frac{\text{M}^3}{\text{t}} \right]$$

## 各类制浆废水的基本治理方法

- 化学浆以碱法（包括硫酸盐法）为主，产生的黑液约占制浆造纸生产线废水总污染负荷的90%以上，目前主要处理方式为基础回收。中段废水一般采用二级处理。
- 半化学浆生产线的污染物产生量低于化学浆，一般采用厌氧-好氧二级生化处理。
- 化机浆和机械浆得率较高，污染物发生量小，一般可采用厌氧-好氧二级生化处理。
- 废纸浆、废纸脱墨浆产生污染物（COD）负荷最低，采用一级或二级生化处理即可。



# 第六部分

## 案例

## 以年产10万吨麦草浆为例:

- 原料用量 2600 kg (风干)
- 备料方法 干湿法
- 干法备料除杂量 100 kg (风干)
- 工艺方法 烧碱法 (有碱回收, 无氧脱木素)
- 黑夜提取率 80%
- 筛选损失 8%
- 蒸发废水是否气提 是
- 洗选漂白损失 5%
- 漂白后制浆得率 40 (风干)
- 水处理厂COD去除率82%

# 碱法化学法制浆的污染负荷（黑液）

汇总项目	湿法备料	洗筛废水				漂白废水		污冷凝水		蒸煮黑(废)液 COD <sub>cr</sub> 量 占制浆 造纸全 过程 COD <sub>cr</sub> 总 量的 (%)	蒸煮液 最佳 治理 方法
		蒸煮黑液 无处理	提取黑(废)液进行 厂内处理后残留 COD <sub>cr</sub> 量			无 氧 脱 木 素	有 氧 脱 木 素	无 汽 提	有 汽 提		
			1995年 最低量 (%)	2000年 最低量 (%)	2005年 最低量 (%)						
木	5~20	1400	112 (92%)	70 (95%)	25 (98.2%)	80	31	34	10	92.0	提 取 液 浓 进 行 碱 回 收
竹	—	1300	195 (85%)	65 (95%)	26 (98%)	75	45	30	10	92.5	
芦苇	—	1350	230 (83%)	135 (90%)	108 (92%)	60	40	30	10	92.8	
甘蔗渣	30~ 100	1340	268 (80%)	160 (88%)	134 (90%)	69	40	30	10	90.0	
麦草	80	1300	325 (75%)	208 (84%)	143 (89%)	60	36	30	10	93.5	

# 10万吨草浆厂计算示例

COD发生量:

湿法备料 约 80kg

蒸煮黑液COD量约  $(2600-100-80) \times (1-0.4) \times (1-0.08) \times$   
系数  $(1-1.2)$  kgCOD/kg有机物=1336 (1602) kg

以下计算以系数为1.0为例

进入洗选工序COD量  $1452 \times (1-0.8) = 290.4\text{kg}$

碱回收污冷凝水 (气提后) 约10kgCOD

漂白及洗浆COD发生量  $1336 \times 0.05 = 67\text{kg}$

合计  $80+290.4+10+67=447.4\text{kg}$  (进入末端水处理厂)

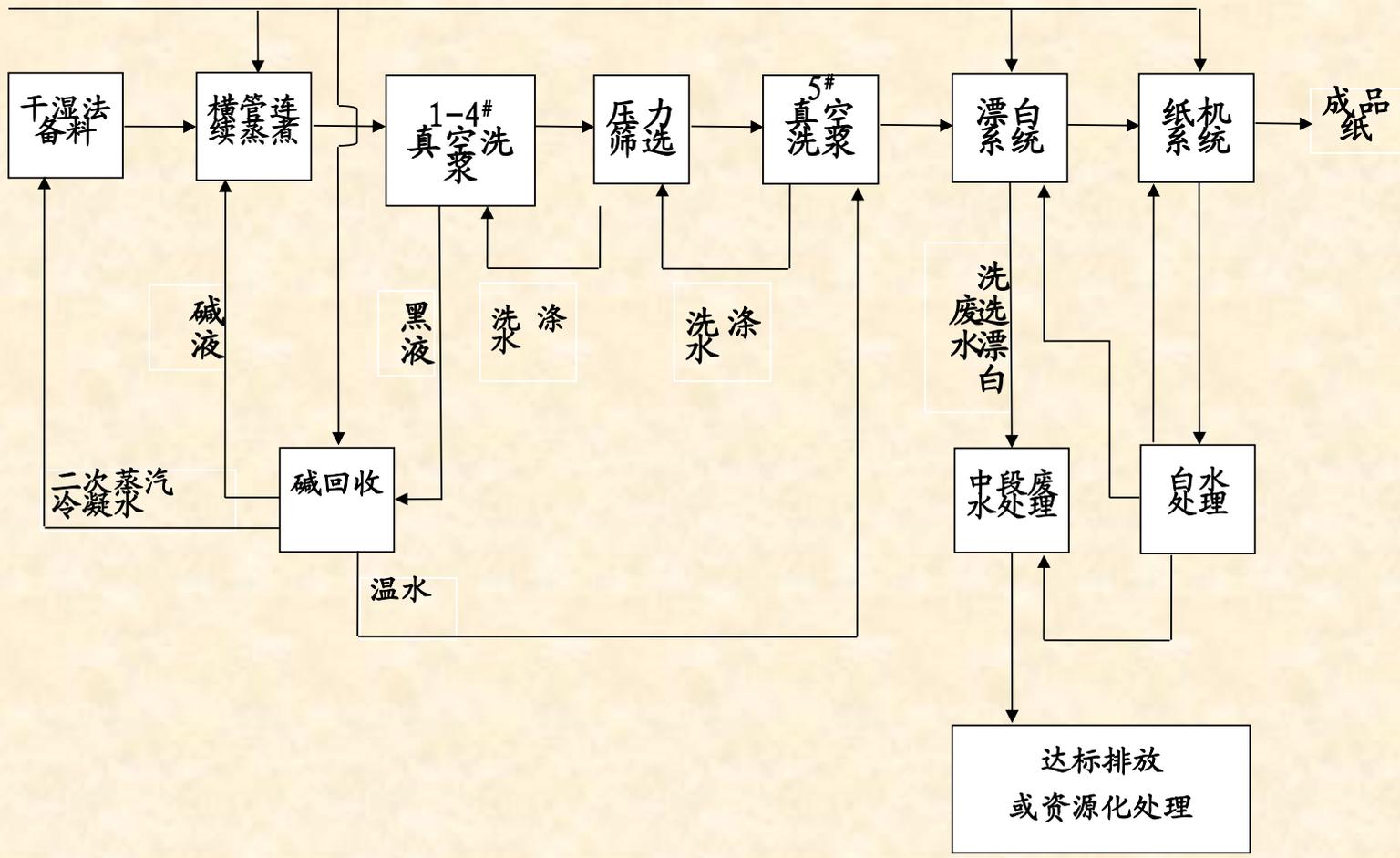
如没有碱回收  $80+1336+67+10=1493\text{kgCOD/吨浆}$ , 年排放量  $1493$   
 $\times 100000=149300000\text{kg}=149300\text{吨}$

COD排放量:

出入末端水处理厂COD量  $447.4 \times (1-0.82) = 80.53\text{kg/吨浆}$

年排放量约  $100000\text{吨} \times 80.53\text{kg/吨} = 8053000\text{kg} = 8053\text{吨}$

清水



# 第七部分

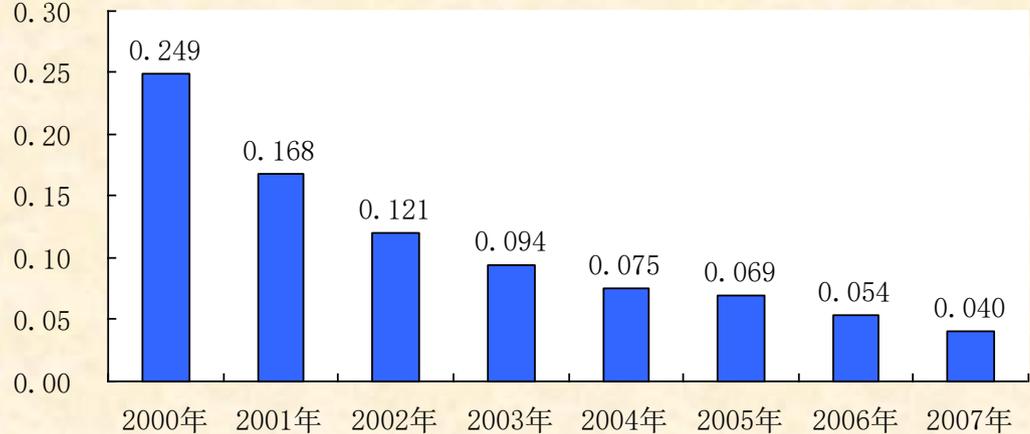
## 行业污染物治理情况

# 国内行业的排放现状

- 自90年代后期，产业结构调整将草浆化学制浆限制规模逐步由5000吨提高到1万吨，再至1.7万吨，并于2007年提高到3.4万吨，逐步加大了企业结构调整的力度，确保了草类化学浆碱回收设施具有经济的运行规模，淘汰了一大批污染严重的落后小企业。

新上马大型  
项目基本达  
到国际先进  
水平，老企  
业环保该造  
逐年加快

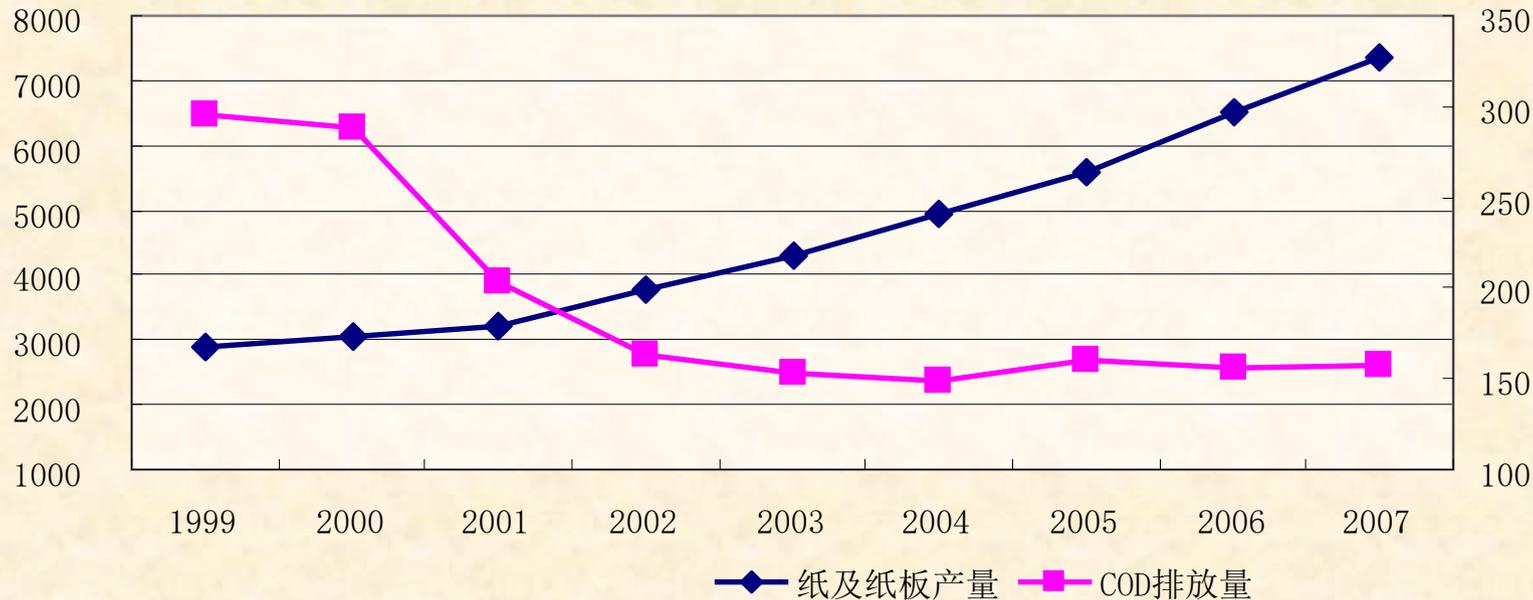
单位：吨/万元



# 企业环保治理的总体现状

- 我国新建和改造项目普遍采用了当今国外先最先进成熟的制浆造纸技术及装备，这些约占总产能1/3的新增产能，综合能耗比我国原有的能耗下降了约40-50%，水耗一般只有我国原有水耗的1/3-1/10，配套的环保设施使污染物排放达到了国际先进水平，甚至远高于国际先进水平。
- 第二档次是国内较先进的装备水平，治理水平中等，具有进一步提升改造的可能，国内一些严格管理的大中型企业可归入此类；
- 第三档次是国内一大批中小型企业，生产非必须小型企业生产的产品，装备技术和管理都较落后，产品档次很低，单位产品的排污量、取水量和能耗却很高，治理难度较大，大部分产品无力承受巨额的环保投资和运行费用；

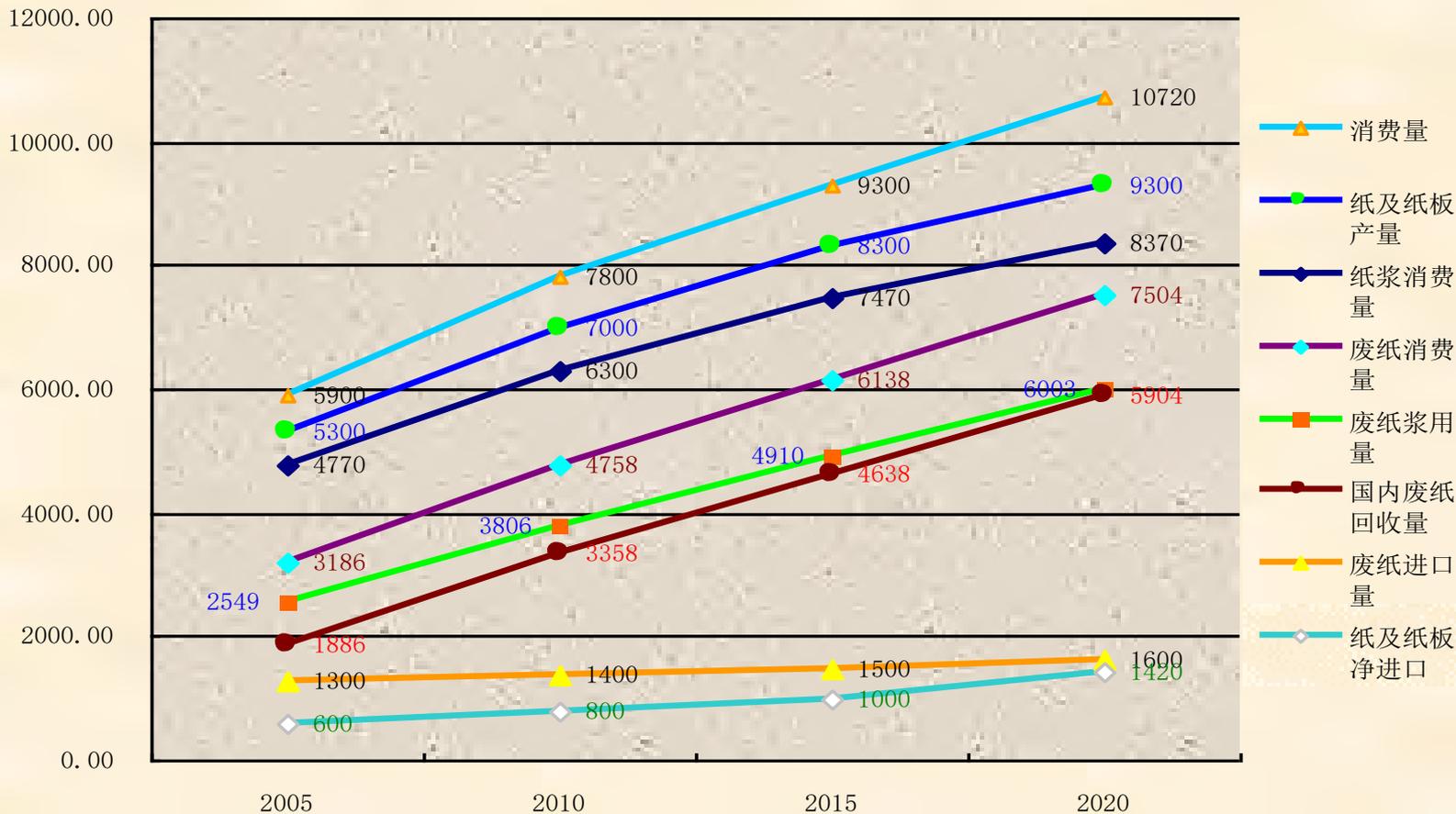
造纸行业COD排放量降低的主要原因是技术的进步、环保监管力度逐年加大，环保设施欠账的减少、小型无治理设施的退出。



# 全行业COD减排情况

- 在2000年至2007年间，纸及纸板年年产量从3050万吨提高至7350万吨，年均增产13.38%的情况下，化学需氧量（COD）排放量157.4万吨，比2000年287.7万吨减少了130.3万吨，降低了45.2%，排放占全国工业COD总排放量的33.6%，比2000年的贡献率44.0%下降了9.3个百分点；造纸工业万元产值化学需氧量排放量强度大幅降低，已由1998年的0.462吨/万元降至2007年的0.04吨/万元，下降了91.3%，治理成效突出，造纸行业环境污染得到了较大程度的缓解，正向良性的方向发展。
- “十一五”期间淘汰落后制浆造纸生产能力目标为650万吨，减少COD排放约47万吨。重点淘汰“年产3.4万吨以下草浆生产装置、年产1.7万吨以下化学制浆生产线、排放不达标的年产1万吨以下以废纸为原料的纸厂”等落后生产能力的企业。2006-2008年已完成淘汰落后生产能力547万吨。

# 2005-2020年预计

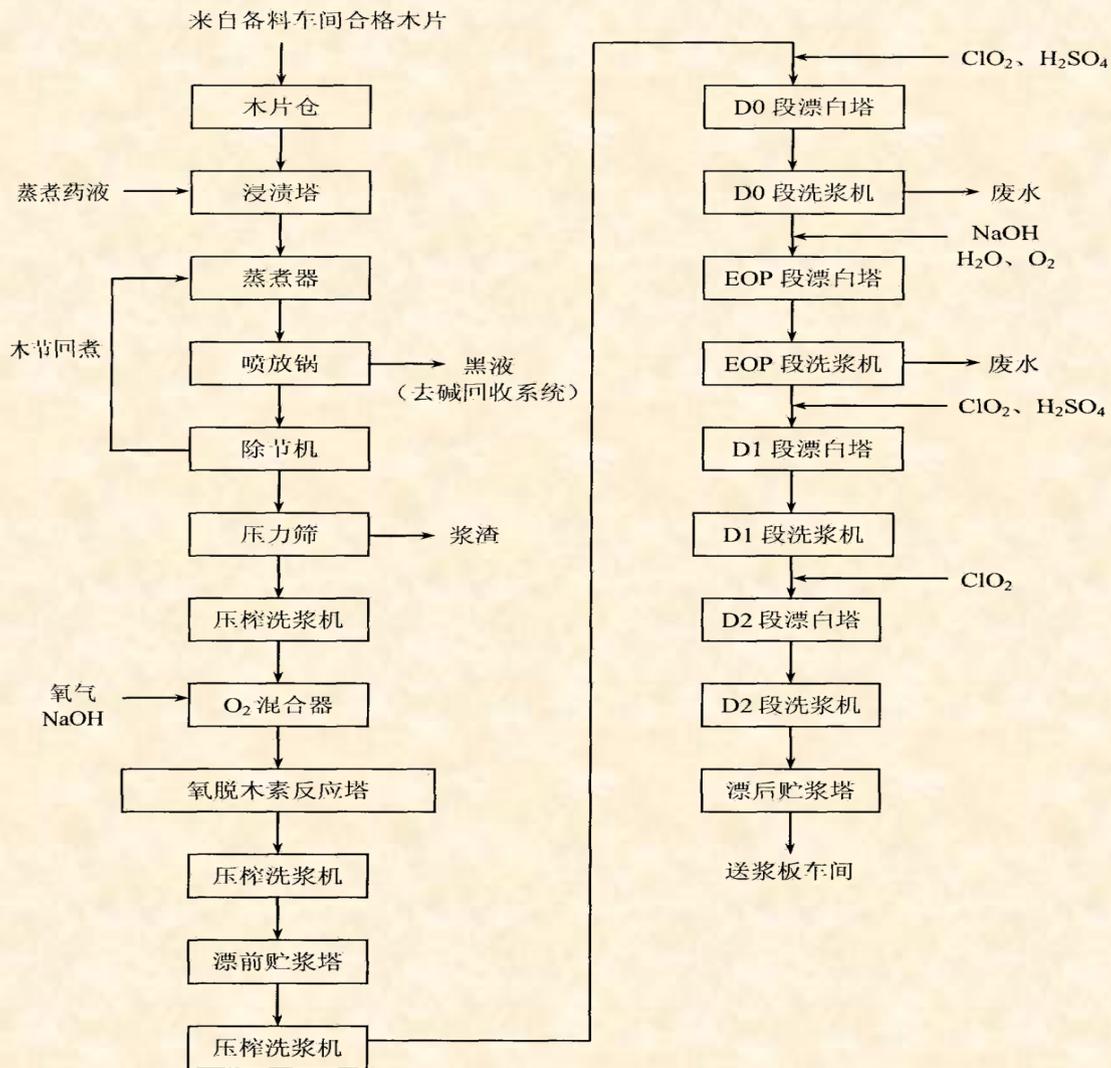


# 现行的政策法规

- 《造纸行业发展政策》淘汰年产3.4万吨及以下化学草浆生产装置、蒸球等制浆生产技术与装备。禁止采用石灰法制浆，。
- 《产业结构调整指导目录》淘汰年产3.4万吨以下草浆生产装置、年产1.7万吨以下化学制浆生产线、排放不达标的年产1万吨以下以废纸为原料的造纸厂。

# 第七部分

## 减排新技术举例



# 生产流程中的减排技术举例

氧脱木素

# 氧脱木素和无元素氯漂白 与传统元素氯漂白的比较

厂家	纤维素		半纤维素		木质素		总 COD <sub>Cr</sub> (mg/L)
	葡萄糖 (g/L)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	木糖 (g/L)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	木素 (g/L)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	
岳纸(传统CEH漂白)	0.01555	15.55	0.03692	45.67	0.089	854.75	1102.3
沅纸(氧脱加ECF漂白)	0.00862	8.62	0.01763	21.8	0.077	434.75	336.1

# 封闭式筛选系统

浆料的筛选是在较高温度及较高的浓度下于洗涤过程中完成，系统的热量和黑液的回用均在接近封闭的回路中进行，系统散热少，筛选效果好，提取黑液的浓度高、剪度高，有利于黑液后序工段的进一步处理。可大幅度降低水耗，减少造纸厂中段污水处理负荷，降低造纸厂污水处理工程投资和运行费用。

开放式和封闭式筛选系统吨浆废液量及剩余污染负荷的比较

项 目	开放系统	封闭系统
废水量/m <sup>3</sup>	30~100	6~8
BOD <sub>7</sub> /kg	10	5
色度 (C.U.)	30~50	10~20
SS/kg	5~10	3

# 核查中可能遇到的问题

- 封闭循环和零排放问题
- 纸厂各类废水的循环利用问题
- 无黑液制浆问题
- 无化学品制浆问题
- 去除率过高问题
- 深度处理问题全新的挑战（中段水的深度处理）

# 产排污系数手册的使用 注意事项

- **积木化原则**

- **排污系数**是以实测、历史数据、实验室验证、工艺核算、专家经验等多方验证的数据较为准确。
- 须注意化学制浆数据中未注明是无碱回收和综合治理的数据均为有碱回收和综合治理的数据。
- 企业的制浆生产线和造纸成产线须分开计算，有些企业的制浆生产线和造纸成产线是连在一起的（如有些废纸为原料的企业），仍需分开计算。
- 多条生产线、多种原料的综合企业要严格按照计算说明使用。
- **所有排污系数**均考虑了东西部技术差异等，以便得到符合全国平均水平的排放数据，使用时需考虑。

# 新旧标准的对比

化学需氧量 (CODCr, kg)	制浆企业	非木制浆企业	其他制浆和造纸企业	造纸企业	废纸制浆和造纸企业
表一	16	24	9	2	2.4
表二	5	9	3.6	1.6	1.6
标三	2.4	4	1.5	0.5	0.75
原标准	木浆漂白	非木	非木	造纸	废纸脱墨
	88	135	135	6	9
	木浆本色				废纸
	52				6



姓名：钱毅

单位：中国造纸协会

联系电话：010-68396646

E-mail: [qianyi@chinappi.org](mailto:qianyi@chinappi.org)