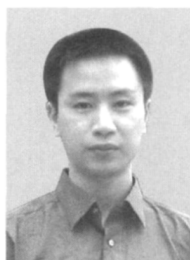


• 污染治理 •

# 我国制浆造纸污染治理科学技术 的现状与发展



作者简介：张 勇先生，博士；主要研究方向：制浆造纸污染控制技术、天然纤维资源高值化利用技术。

张 勇 曹春昱 冯文英 林乔元  
(中国制浆造纸研究院, 北京, 100061)

**摘 要：**主要介绍了我国制浆造纸污染治理科学技术的发展现状，包括近两年我国制浆造纸污染治理科学技术的研发与应用，及其在生产发展中所起的作用和取得的成果；同时从制浆造纸原料结构、污染治理技术研发体系、污染治理装备水平和造纸废水排放标准等几个方面就国内外发展现状进行了分析比较；最后，对我国制浆造纸污染治理科学技术的未来发展趋势，从新型混凝沉淀技术、膜分离技术、高级氧化法和人工湿地技术等新技术方面进行了前景展望，并针对碱法制浆过程、废纸制浆过程及造纸过程提出了应对当前污染治理科学技术快速发展的相应对策。

**关键词：**制浆造纸；污染治理；现状；发展

中图分类号：TS7 文献标识码：A 文章编号：0254-508X(2012)02-0057-08

## Advances in Pollution Control Science and Technology of China's Paper Industry

ZHANG Yong CAO Chun-yu\* FENG Wen-ying LIN Qiao-yuan

(China National Pulp and Paper Research Institute, Beijing, 100061)

(\* E-mail: caocy@cnppi.com.cn)

**Abstract:** This paper mainly introduced the current situation and development of pollution control science and technology in China's paper industry including its research and development, applications and achieved results in recent two years, the differences between China and foreign countries were compared in terms of fiber material structure, pollution control technology research and development, applied equipment and effluent discharge standard. Finally the development trend of China's paper industry pollution control technology was discussed, novel coagulation sedimentation technology, membrane separation technology, advanced oxidation technology, constructed wetland technology and laccase treatment technology in particular. Solutions for pollution control in alkaline pulping process, recycled paper making process and paper making process are put forward.

**Key words:** pulp and paper making; pollution control; current situation; development

造纸工业是国民经济的重要基础原材料工业，是资金密集型、技术密集型产业，是耗能、耗水大户，也是节能减排、污染治理的重点行业<sup>[1]</sup>。

近年来，我国已成为世界造纸工业的生产、消费和贸易大国，造纸产量以每年10%以上的速度递增，预计到2012年造纸产量将达到1亿t以上<sup>[2]</sup>。与此同时，制浆造纸工业对自然环境所造成的污染仍比较严重，尤其是对水环境的污染，已成为工业污染防治的难点，其重要原因是由于国内除大型竹浆企业以外的大部分非木材纤维化学制浆企业，仍然存在产业布局、企业规模、原料结构不合理，技术装备、生产工艺落后，碱回收率低等问题<sup>[3]</sup>。

进入21世纪，我国的制浆造纸工业正式步入高

速发展期。与此同时，制浆造纸污染治理技术的研究与应用也呈现出十分活跃的态势。国家“十一五”期间，造纸工业节能减排、综合治理的新技术和新方法大量涌现，环保科技创新平台建设加快，相关人才队伍培养壮大，这一系列成果为今后制浆造纸污染治理技术的快速发展夯实了基础。站在新的历史起点上，要把握好“十二五”这个重要的战略机遇，不断开拓进取，为实现我国制浆造纸污染治理技术达到国际先进水平，实现我国制浆造纸工业的可持续发展做出新的贡献。

收稿日期：2011-10-28

## 1 我国制浆造纸污染治理科学技术的发展现状

### 1.1 近两年我国制浆造纸污染治理科学技术的研发与应用

制浆造纸工业对水环境的影响相对比较严重。统计数据显示,造纸工业 2009 年废水排放量为 39.26 亿 t, 占全国工业废水总排放量 209.03 亿 t 的 18.78%, 排放废水中化学需氧量 (COD<sub>Cr</sub>) 为 109.7 万 t, 占全国工业 COD<sub>Cr</sub> 总排放量 379.2 万 t 的 28.93%, 万元工业产值 (现价) COD<sub>Cr</sub> 排放强度为 25 kg。我国水污染的主要特征仍是结构性污染, 而作为行业用水大户之一的制浆造纸工业仍然是结构性污染的主要贡献者<sup>[4]</sup>。

我国的空气污染中, 锅炉燃煤的影响尤为重要。我国的能源结构是以煤为核心的, 且该能源结构在今后相当长的时期内都很难改变。制浆造纸工业也一直以煤为主要能源, 制浆造纸厂向大气排放的废气中的有害物质包括 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、悬浮粒子和恶臭等, 对大气环境的污染是不可避免的。

在制浆造纸生产过程中产生的固体废物包括动力车间的灰渣, 备料车间的树皮、木屑、蔗髓和草末, 造纸车间的细小纤维和填料, 碱回收车间的白泥、绿泥, 废水处理系统的污泥及废纸脱墨过程中产生的脱墨污泥等。这些固体废物若不加以处理或利用, 不仅会造成资源上的浪费, 还会对环境产生不利影响。

“十一五”期间, 随着国民环保意识的日益增强以及国家对造纸行业环境管理和整治力度的加强, 与造纸行业相关的产业政策、标准和法规相继出台, 这一方面促使国家对造纸环保研发支持力度不断加大, 同时企业也自主加大治污资金投入, 从而使我国制浆造纸污染治理技术的研究与应用步入了一个新的历史时期。从制浆造纸废液、废水的处理, 到固体废物的资源化利用, 再到废气、噪声的处理、用水的控制及能量的回收, 大量的新技术不断涌现, 且相当一部分已陆续进入产业化应用阶段。以下为近两年我国制浆造纸污染治理科学技术在研发和应用领域的最新发展概况。

#### 1.1.1 化学制浆废液处理技术

##### 1.1.1.1 碱法化学制浆黑液

碱法化学制浆黑液的 COD<sub>Cr</sub> 高达 200 g/L, 若不经处理直接排放, 对水环境危害极大, 可视事故排放。国内外目前对制浆黑液的主流处理技术都是采用碱回收法, 但不同制浆纤维原料产生的黑液提取率和

碱回收效率显著不同, 从而直接造成了差别巨大的 COD 产生量<sup>[5]</sup>。在我国, 除竹浆外的许多非木浆, 尤其是禾草浆, 由于其纤维自身特性和制浆装备的不同, 导致制浆黑液提取率较木浆低, 而造成碱回收效率低, 因此企业所面临的治污压力比木浆造纸企业要大得多。近两年, 国内典型的大中型碱法化学制浆企业在碱回收技术方面有如下进展<sup>[6]</sup>。

(1) 木材制浆碱回收生产线: ①海南金海浆纸公司 100 万 t/a 漂白硫酸盐木浆生产线项目。日处理固形物 5500 t 的碱回收炉, 为世界上最大的碱回收炉, 蒸汽参数 8.4 MPa、480℃, 可提高能源利用率, 排烟中降尘和 SO<sub>2</sub> 含量不超过 50 mg/m<sup>3</sup>。采用美国公司盘式过滤机, 白泥干度 65%, 白泥得率 94%, 碱回收系统采用集散控制系统 (DCS)、生产管理系统和质量控制系统 (IMS), 黑液提取率 99%, 碱回收率 98% 以上, 全年回收烧碱量 34 万 t 以上。制浆生产过程中产生的臭气输送到碱回收炉进行燃烧, 有效回收硫, 石灰回转窑烟气经过高效静电除尘器处理后排放。为了平衡生产, 该公司新增 2200 t/d 的碱回收炉, 于 2008 年 4 月 25 日投产。喷枪黑液浓度 79%, 黑液温度 140℃, 过热蒸汽产量 303 t/h, 过热蒸汽温度 480℃, 过热蒸汽压力 8.4 MPa。②亚太森博浆纸公司从芬兰 Ahstrom 公司引进碱回收工艺技术, 包括八体六效板式蒸发器和结晶蒸发, 黑液浓度达到 73%~76%, 1204 t/d 单汽包低臭型碱回收炉, 预挂式白泥过滤机, 节能型白泥回收石灰窑。黑液提取率近 100%, 碱回收率 99%, 年回收烧碱量 18 万 t。水循环利用率 90%, 使公司能源自给率达 72%, 吨浆耗蒸汽 1.2 t 左右, 吨浆排水量 25 t。③泰格林纸集团骏泰浆纸公司 40 万 t/a 漂白硫酸盐木浆项目, 九体七效板式降膜蒸发器, 配套黑液结晶蒸发技术, 出蒸发站黑液浓度达到 80%, 日处理黑液固形物 2200 t, 蒸汽温度 490℃, 压力 9.2 MPa, 单汽包低臭型碱回收炉, 复合钢管水冷壁, 高低二次供风系统, 高低臭气燃烧等技术, 使碱炉具有较好的运行效率。苛化工段采用国内首次引进的绿液压力过滤机。白泥洗涤采用盘式真空过滤机, 白泥干度 75%, 石灰回转窑煅烧石灰, 循环利用。

(2) 竹子制浆碱回收生产线: ①贵州赤天化纸业有限公司 20 万 t/a 漂白硫酸盐竹浆生产线, 碱回收系统有西班牙 HPD 公司的九体六效管式降膜蒸发器, 蒸发水量 370 t/h, 配套黑液纯化技术, 降低黑液黏度, 纯化易结垢离子, 黑液浓度达 70%。由武汉锅炉有限公司提供日处理黑液固形物 1500 t 的碱回

收炉, 蒸汽参数为 6.8 MPa, 480℃, 采用单汽包、低臭燃烧, 复合钢管水冷壁, 高低二次供风系统, 臭气燃烧等技术, 低臭碱炉具有较好运行效率。苛化二段引进美国 DOE 公司技术设备, 日产浓度为 105 g/L (有效 Na<sub>2</sub>O 计) 的白液 4000 m<sup>3</sup>, 采用双列四电场静电除尘器, 预挂式绿液过滤机、压力盘式白液过滤机、真空盘式白泥洗浆机和卧式石灰回转窑。②金光集团雅安浆纸有限责任公司以竹子为原料生产漂白硫酸盐竹浆, 采用五效板式蒸发器, 300 t/d 碱回收炉系统生产线, 黑液提取率 95%, 碱回收率 93.6%, 年回收烧碱量约 2 万 t。③中竹邵武纸业有限责任公司以竹子为原料生产漂白硫酸盐竹浆, 采用五效板式蒸发器, 国产 110 m<sup>3</sup> 立式蒸煮锅 5 台、280 t/d 碱回收炉和先进苛化系统等, 黑液提取率 98.2%, 年回收碱 2 万多 t。

(3) 芦苇制浆碱回收生产线: ①泰格林纸集团岳阳纸业有限责任公司以芦苇、马尾松等生产漂白硫酸盐浆, 拥有 150 t/d、70 t/d、78 t/d 的碱回收炉各 1 台、碱回收率 72%, 年回收烧碱 2.8 万 t, 并以白泥生产轻质 CaCO<sub>3</sub>, 解决了碱回收产生的白泥二次污染的难题。②山东京博集团海韵生态纸业有限公司 10 万 t/a 漂白苇浆和 390 t/d 碱回收配套系统工程, 七体五效板式蒸发器, 预挂式过滤机, 白泥干度 56%, 残碱 0.5% 以下。

(4) 麦草制浆碱回收生产线: ①泉林纸业集团研发的具有自主创新的非木材纤维的“二次置换蒸煮”新工艺, 蒸发后黑液固形物含量可达 60% 以上, 其物化性能接近木浆黑液, 燃烧过程产生电和蒸汽回用于生产过程, 最终实现水、电、汽和碱系统的平衡。②中冶银河纸业有限公司碱回收采用三管二板多效蒸发器, 大型麦草浆专用碱回收炉, 改进的连续苛化流程。白液浓度达 120 g/L, 经二段洗涤, 白泥残碱控制在 0.6% 以下, 日处理黑液固形物 450 t, 回收碱 75 t/d。

(5) 甘蔗渣制浆碱回收生产线: ①广西贵糖集团有限公司以甘蔗渣为原料, 碱法制浆, 有七体五效板式蒸发器, 225 t/d 的碱回收炉及先进的苛化系统, 黑液提取率 93%, 碱回收率 85%, 碱自给率 85%, 年回收碱 3 万多 t。②南宁邕宁蒲庙造纸厂 3.4 万 t/a 漂白蔗渣浆生产线, 七体五效板管结合蒸发器, 其中 III 效、IV 效、V 效为长管升膜蒸发器, II 效及冷凝器为板式降膜蒸发器, I 效为 A、B、C 三室, 130 t/d 碱回收炉, 入炉黑液浓度 52% ~ 56%, 3 台连续苛化器。

### 1.1.1.2 亚硫酸盐法制浆红液

由于投资较大, 亚硫酸盐法制浆红液目前一般不采用传统燃烧法回收亚硫酸盐蒸煮药剂。红液的主要成分为木素磺酸盐, 具有一定表面活性, 易溶于水, 不易形成胶束, 且分子质量小。由于木素磺酸盐结构中存在磺酸基, 使其易溶于各种 pH 值的水溶液, 增加了从红液中提取木素磺酸盐的难度。红液处理方法多是将红液浓缩后, 进行喷雾干燥或是将浓缩红液直接用作胶黏剂的生产原料。近年来, 我国的酸性亚硫酸盐法制浆造纸企业积极研发采用新技术对红液进行处理, 在提高生产效率的同时减少其对环境的污染: ①金城造纸股份有限公司从奥地利安德里兹公司引进国内首套自动化红液蒸发和提取系统主体设备, 并对其设备进行改造和工艺优化, 用于处理亚硫酸盐苇浆红液, 使外排废水量和 COD 污染负荷大幅降低, 同时日产亚硫酸氢镁型黏合剂产品 400 余 t, 随后建立木素磺酸镁干粉生产车间, 年产木素磺酸镁干粉 3 万 t。②江门甘蔗化工厂(集团)股份有限公司以甘蔗、竹子作为主要原料, 采用亚硫酸氢镁法制浆。近年分别从奥地利安德里兹和美国 AQUA-CHEM 引进红液提取生产线和五体四效蒸发浓缩系统, 并建成了国产先进的喷雾干燥生产线。引进的关键技术有高提取性能的红液提取技术, 卧式喷膜蒸发技术, 木素磺酸盐改性技术, 高浓度、高黏度液体的雾化干燥技术和自动化控制技术。通过采用这些先进的技术和设备对生产过程中产生的红液进行有效的综合治理, 生产木素磺酸盐产品, 不但解决了废液环境污染难题, 还带来了较好的社会效益和经济效益。此外, 江门甘蔗化工厂(集团)股份有限公司还进行了采用膜分离技术浓缩酸法制浆红液的可行性研究, 分别采用纳滤管式和卷式膜, 对酸法蒸煮废液进行为期 1 个月的连续运行试验。结果表明, Suntar-362 纳滤管式膜的效果较好, 膜分离过程中能去除单价的阴、阳离子, 使木素磺酸镁干粉中的盐分含量减少, 这对于提高其特定性能十分有利。

### 1.1.2 制浆造纸废水处理技术

制浆造纸过程产生的废水包括除黑液、红液等制浆废液以外的备料废水、洗选漂废水、蒸发站污冷凝水、造纸白水以及机械浆、化学机械浆、半化学浆、废纸制浆废水等。制浆造纸废水排放量大, 主要污染物为各种木素、纤维素、半纤维素降解产物和含氯漂白过程中产生的有毒物质, 是目前造纸企业污染治理的重点<sup>[7]</sup>。近两年国内制浆造纸企业废水处理以及技术进展情况概括如下。

### 1.1.2.1 化学法制浆造纸(中段)废水

(1) 混凝沉淀法: 是目前制浆造纸企业最常用的化学法制浆过程废水处理方法, 混凝法通常与生物法或化学法组合使用, 是组合工艺中的重要部分。混凝沉淀法的关键问题是混凝剂的选择, 目前国内常用的混凝剂为无机混凝剂和有机混凝剂两大类。无机混凝剂以铁盐和铝盐类为主, 有机混凝剂为聚丙烯酰胺类。混凝沉淀法投资少、运行费用低、设备简单, 可以用于废水的一级处理和深度处理。

(2) 生物法: ①好氧生物处理法, 活性污泥法和生物膜法两种好氧生物处理法在制浆废水处理中都有应用, 其中以活性污泥法应用更为广泛。目前国内针对好氧生物处理法的工艺及技术改进主要集中在曝气工段和曝气方式上, 通过工艺及技术改进提高曝气动力效率, 降低能耗。并在废水中溶入更多氧气, 提高好氧生物降解的效率, 或者使废水得到深度处理, 提高出水的水质指标等。如采用供气式低压射流曝气器和倒伞形曝气器的改良式氧化沟技术, 或采用在曝气池中填入蜂窝式接触材料和进行分区曝气的 AD 技术, 以及采用新型的曝气生物滤池技术和膜生物反应器处理技术等。②厌氧生物处理法, 由于废水厌氧处理不需要曝气充氧, 运转费用低, 产生的污泥量少且性质稳定、易于处理, 厌氧处理还可产生生物能(沼气), 因而该技术得到了较快的发展。现代厌氧生物处理法不仅可以用于高浓和中浓有机废水的处理, 而且也适用于低浓度有机废水的处理。目前, 几乎各种厌氧处理技术在国内都得到了应用, 包括厌氧生物滤池、上流式厌氧滤池、上流式厌氧污泥床、厌氧流化床、厌氧附着膜膨化床、厌氧浮动生物膜反应器、内循环反应器、厌氧折流板反应器和膨胀颗粒污泥床反应器等。近两年来, 国内采用厌氧技术处理化学法制浆过程废水的企业呈逐渐增多的趋势, 传统的厌氧消化池、厌氧生物滤池等工艺正在逐渐减少, 而具备高负荷处理能力和高处理效率的厌氧反应器如内循环反应器、膨胀颗粒污泥床反应器极具发展潜力。

(3) 深度处理工艺: 由于化学法制浆造纸中段废水经过两级生化处理后出水的 COD 浓度仍高于新的排放限值, 因此, 对生化处理厂出水进行深度处理, 降低 COD 浓度和脱色十分必要。近两年来, 不少企业纷纷上马中段废水深度处理项目, 成为造纸业废水处理技术的主要进展。增设深度处理的主要目的就是去除废水中难生化降解的大分子有机物, 使出水达到新的排放标准。目前国内采用较多的深度处理方

法包括: ①混凝沉淀法, 即加药絮凝沉淀, 在废水中加入 PAC 和 PAM 絮凝剂, 絮凝过程可以将水中的 SS、胶体和部分带有色度的大分子有机物絮凝, 然后通过沉淀的方式进行分离。②化学氧化法, 目前较流行的是采用 Fenton 氧化法, 即用  $H_2O_2$  在酸性条件下, 用  $FeSO_4$  作催化剂, 将水中的有机物氧化。③吸附法, 废水经过比表面积大的多孔载体, 如活性炭和硅藻土等, 这些载体会将水中的有机物吸附。目前, 国内造纸企业采用的深度处理方法成本均较高, 并且一些方法还容易造成环境的二次污染(如混凝沉淀法产生的化学污泥)。因此, 寻找一种处理成本低、效率高、对环境友好的水处理技术已经成为深度处理技术研究的焦点。

### 1.1.2.2 高得率制浆废水

高得率制浆工艺主要包括 CMP、SCMP、BCTMP、APMP 以及 P-RC APMP 等。目前最具代表性的是 CTMP 制浆工艺。其主要工艺过程是纤维原料在进入机械磨浆之前, 先用化学药品进行温和预处理, 因此具有制浆得率高、强度好、磨浆能耗低、废水污染物产生量少等特点。废水污染物主要来源于生产过程中溶出的有机物、残余的化学药品和流失的细小纤维。其废水因含有多种有毒化学物质, 且 COD 和 BOD 浓度都很高, 废水污染问题不可忽视, 这种废水一般都必须经两级生化处理甚至是深度处理后才能回用或实现达标排放<sup>[8]</sup>。现将近两年来国内高得率制浆废水处理技术介绍如下。

(1) 生化处理技术: 由于高得率浆废水固形物浓度太低, 不适于单独采用碱回收处理技术, 但其成分比较复杂, 污染物浓度较高, 单独采用好氧或厌氧生物处理会出现处理不彻底、不能达标排放等问题。而采用厌氧和好氧联合处理的方法, 将会克服这种弊端。如用 UASB 和 SBR 组合技术, 对杨木 APMP 制浆废水进行处理, 废水  $COD_{Cr}$  去除率可达 83%。或采用 UASB-改良式氧化沟-物化工艺技术对 APMP 制浆废水进行处理,  $COD_{Cr}$  去除率可达 98%。

(2) 与化学浆厂偶合运行技术: 高得率制浆过程产生的废水浓度低, 约为 2%, 固形物热值也相对较低, 为 10.5 ~ 11.7 MJ/kg。虽然采用化学制浆黑液的碱回收技术可以大大削减污染物负荷, 但因传统的直接蒸发技术运行成本过高而未被企业所接受。山东太阳纸业将杨木 P-RC APMP 制浆废水用热泵蒸发浓缩后并入化学制浆黑液碱回收生产线与黑液进行碱回收燃烧处理, 取得了良好的效果。高得率制浆废水中的无机物作为化学浆系统碱的补充, 同时避免了单

独处理高得率制浆废水产生的操作困难和成本增加问题。但目前仍存在浓缩成本高及高得率制浆过程加入硅酸盐等造成蒸发系统结垢问题,也是制约该项技术推广的关键。目前已有报道和推介的可替代硅酸钠的助剂产品,但其对高得率浆白度的降低以及纸浆成本的提升仍是致命的缺陷,实现技术和经济的完美结合仍需时日。因此,高得率制浆废水单独采用传统碱回收的方式进行处理是值得商榷的<sup>[9]</sup>。

### 1.1.2.3 废纸制浆废水

目前国内废纸制浆企业都将重点放在废水部分循环利用和达标排放上,尤其是近两年来造纸废水封闭循环技术成为废纸制浆造纸废水处理技术的重要研究方向。以下为近年通常采用的几种典型的废纸制浆造纸废水处理技术。

(1) 混凝沉淀:是废纸制浆造纸企业常用的水处理方法,而且该方法还可以控制金属离子的浓度,这对废纸制浆造纸废水的回用有很重要的意义。

(2) 过滤:制浆造纸企业是连续性生产企业,连续过滤除去颗粒物质和细小纤维十分重要,其中较为成熟的方法有斜网和真空转鼓过滤机,用于回收废纸制浆造纸过程中流失的纤维和填料。

(3) 生物处理:对于废纸制浆造纸企业来说,由于其产生废水的 BOD/COD 比值较高,易于生化处理,且采用的生物处理方法以好氧生物处理法为主。

(4) 气浮:目前国内比较先进的气浮技术是高效浅层气浮技术,它是所有溶解空气气浮设备的一项突破,它成功地运用了“零速”原理和“浅池”原理,通过动态进水、静态出水,使得带气絮粒以最快的速度上浮,达到固液分离的目的。并且集凝聚、气浮、刮泥、排水、排泥为一体,是一种高效的废水处理装置。其水力停留时间短,表明负荷高、所得浮渣含水率低、处理效果稳定。近年国内废纸制浆造纸企业投资建设的气浮技术大都为高效浅层气浮<sup>[10]</sup>。

### 1.1.2.4 造纸白水

造纸白水回收处理的实用技术主要有气浮法、多圆盘过滤和二级生物处理。近年来国内中高速纸机广泛采用多圆盘真空过滤机处理白水用于机内循环;目前国内应用最广、效果较好的白水处理技术是浅层气浮;涂布纸的白水处理以物化+生化两级处理比较理想。

(1) 多圆盘真空过滤机:国内大中型造纸厂的造纸白水回收大多采用多盘式纤维回收机,以回收纸

机白水中的纤维和填料。多圆盘真空过滤机白水进口 SS 浓度为 0.2%~0.4%,处理后白水中的 SS 浓度可降至 40 mg/L。

(2) 浅层气浮:是目前处理效果比较好的白水回收技术,它是一种高效的固液分离设备。在不加絮凝剂时,白水中的 SS 去除率可达 70%以上;加絮凝剂,SS 去除率可达 90%~98%。每吨废水的处理成本为 0.15~0.35 元。该技术由美国 Krofta 公司开发,国内已有多家设备厂对该设备进行了消化吸收,并制造出了与国外设备水平相当的国产设备。

(3) 物化-生化两级处理:江苏某造纸厂年产高档铜版纸、双胶纸、静电复印纸等 140 万 t,造纸白水排放量约 1400 m<sup>3</sup>/h (8.15 m<sup>3</sup>/t 纸),白水 COD<sub>Cr</sub> 1500 mg/L、SS 1800 mg/L、BOD<sub>5</sub> 700~800 mg/L。废水采用厌氧-好氧两级生化进行处理。厌氧池 HRT 55 min,好氧池 HRT 13 h,排水 COD<sub>Cr</sub> 60 mg/L、SS 60 mg/L、BOD<sub>5</sub> 4 mg/L。

### 1.1.3 固体废物处理及资源化利用技术

制浆造纸行业的固体废弃物包括原生浆生产中的原料备料废渣、碱回收车间白泥、废水处理污泥以及二次纤维利用过程中产生的脱墨污泥等。

#### 1.1.3.1 生产过程中产生的废料废渣

原料备料中产生的废渣主要是树皮、草屑和尘土、砂砾等,一般采用定点焚烧、草屑锅炉和树皮锅炉进行处理。生产过程中产生的浆渣有些可用于生产低档纸,有些也进行焚烧处理。

#### 1.1.3.2 碱回收绿泥和白泥

随着排放标准的不断加严,采用碱回收处理黑液的制浆厂越来越多,绿泥和白泥量也随之大大增加,尤其是非木浆厂的白泥无法厂内循环,所以绿泥和白泥如何处理是近 10 年来越来越受到制浆厂重视的问题。

#### 1.1.3.3 废水处理系统的污泥

废水处理过程的污泥分为一级处理污泥、二级处理污泥、三级处理污泥及脱墨污泥。这些污泥经过脱水后,必须加以处理。对污泥的处理经历了填埋、堆肥、焚烧和深加工再利用等方法的处置过程。废水处理污泥生产肥料是目前应用最广泛的技术之一。污泥生产肥料的方式有几种,最简单的是直接堆肥处理,但这种方法处理周期长、占地面积大,企业使用起来有一定困难,现已有企业开发出高温好氧堆肥技术,缩短了生产周期。但由于脱墨污泥中含有重金属,如果在土壤中不断积累也会造成污染。所以脱墨污泥焚烧还是目前最好的方法。

### 1.1.4 废气处理技术

对于制浆造纸企业来说, 废气中的污染物主要是悬浮粒子和恶臭。

#### 1.1.4.1 悬浮粒子处理技术

制浆造纸厂悬浮粒子主要是备料时的粉尘和碱回收炉、石灰窑的烟尘。备料时的粉尘主要使用机械法进行去除, 用的较多的是旋风除尘器, 除尘效率为 90% 左右。碱回收炉和石灰窑一般使用电除尘器进行除尘, 电除尘器是除尘效率最好的除尘器, 除尘效率在 99% 以上。粗大的悬浮粒子, 主要来自燃煤锅炉, 石灰窑和熔融物溶解槽排气也是其重要来源。目前我国制浆造纸企业烟气中烟尘和 SO<sub>2</sub> 的排放均须满足《火电厂大气污染物排放标准》(GB13233—1996) 的要求, 即烟尘(悬浮物)浓度 < 200 mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> 排放浓度 < 1200 mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> 排放量 < 500 kg/h。

#### 1.1.4.2 恶臭气体处理技术

恶臭主要产生于硫酸盐法制浆的企业, 包括蒸煮放气、多效蒸发器不凝气和碱回收炉排气。我国现在还没有制浆造纸企业臭气等有害气体排放的国家标准。一般的处理措施是将高浓臭气和低浓臭气分别收集并处理。而且随着低臭型碱回收炉的出现, 使碱回收炉成为处理各种臭气的集中地, 高浓臭气和汽提塔排气在碱回收炉二次风位置用臭气燃烧器烧掉, 并在碱回收炉顶部设独立的燃烧火炬作为备用; 低浓臭气送碱回收炉二次风, 作为碱回收炉的供风。

#### 1.1.5 持久性有机污染物削减技术

造纸工业中的持久性有机污染物主要是指二恶英类有机污染物。许多研究证明, 在整个制浆造纸工艺过程中, 甚至木片、纸浆和纸张的预处理过程中都可能产生二恶英类污染物。造纸工业中的二恶英类物质主要存在于制浆漂白过程、外部添加剂、含氯漂白纸浆制品、造纸厂污泥等, 其向环境中释放的途径包括大气、水体、产品和污泥废渣<sup>[11]</sup>。中国造纸协会推荐和国家履约办审定, 泰格林纸集团和华泰集团被选定为造纸行业的两家示范企业, 全程参与持久性有机污染物控制和减排的相关示范研究工作。2009 年我国造纸工业二恶英总量约为 378 g TEQ, 其中, 脱墨废纸和无脱墨废纸产生的二恶英量分别为 150 g TEQ 和 102 g TEQ, 占总量的 39.69% 和 26.99%; 采用氯气漂白纸浆, 二恶英的发生量为 85 g TEQ, 占总量的 22.49%, 这是持久性有机污染物 (POPs) 斯德哥尔摩公约中提出作为纸浆生产的副产物, 应当重点予

以控制和削减。这也是通过采用最佳可行技术和最佳环境实践, 可以实现的二恶英的控制和削减。近年来, 我国在减少或消除造纸工业生产过程中产生二恶英的技术是多层次、多方面的, 具体包括: 采用更有效的纸浆洗涤方式; 不使用被多氯化物污染的木材或芦苇生产纸浆; 减少 Cl<sub>2</sub> 的使用, 采用 TCF 漂白作为替代方法; 采用深度脱木素技术, 减少进入漂白车间的残余木素量; 使用 O<sub>2</sub> 脱木素技术, 继续脱出蒸煮后的残余木素; 采用生物酶预漂, 减少 Cl<sub>2</sub> 用量; 采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 漂白; 控制污泥的处置情况; 合理控制木浆、苇浆的碱回收燃烧工艺; 对废纸脱墨污泥进行有效处置。

### 1.2 制浆造纸污染治理科学技术在生产发展中的作用和成果

#### 1.2.1 近两年我国制浆造纸污染治理科学技术在生产发展中的作用

##### 1.2.1.1 治污技术发挥的作用<sup>[9]</sup>

(1) 湖南沅江纸业公司的 10 万 t/a 芦苇化学浆生产线, 采用干湿法备料、连续蒸煮、封闭筛选、中浓氧脱木素及 ECF 的 ClO<sub>2</sub> 取代 CEH 漂白技术, 纸浆白度达到 82% 以上, 同时降低了 AOX 对环境的污染。

(2) 广西凤凰纸业公司由原来的 D/CEOD<sub>1</sub>D<sub>2</sub> 改为 DO/EOP/D<sub>1</sub>D<sub>2</sub> 的 ECF 漂白, 采用 AU-PE89 生物酶, 提高纸浆的可漂性。将生产过程产生的树皮、木屑与燃煤混合在锅炉中燃烧。利用白泥助滤剂提高白泥干度, 吨石灰减少重油消耗 20 kg。由 ITC 常规等温蒸煮改为低固形物蒸煮工艺, 蒸汽消耗下降 8%。增加一段氧脱木素, 排水 COD<sub>Cr</sub> 降低 10%。蒸发系统增加黑液增浓器, 黑液浓度由 68% 提高到 80%, 改善黑液燃烧状态, 有利于节能减排。对碱回收炉结构、电除尘、锅炉冷渣器、污水处理工艺进行改进, 节能减排取得显著成效。

(3) 广州造纸股份有限公司采用热电冷联产, 220 t/h 的高效率锅炉取代 35 ~ 65 t/h 锅炉, 热效率提高 4% ~ 5%; 建设高温高压锅炉和配套 50 MW 机组, 节煤 1.4 万 t/a; 控制锅炉引风机、送风机, 蒸汽制冷代替电空调, 降低锅炉排烟, 节约用电。

(4) 中国林科院造纸研发中心开发了电化学和强氧化深度处理化机浆废水技术, 并提出化机浆废液碱回收装置可借鉴国外化学浆碱回收经验, 但必须充分考虑化机浆废液浓度低的特点。

(5) 华南理工大学利用电化学技术与曝气生物滤池技术联合深度处理制浆造纸综合废水, COD<sub>Cr</sub> 去



除率达到 85% 以上, 色度去除率达到 90% 以上。另外, 自主开发的高效造纸废水一级物化处理, 集混合、沉淀、吸附、过滤于一体, 克服了传统物化处理不足, 大大提高了处理效果, 并使处理设备投资和运行费用大大降低, 物化出水可生化性较好, 物化出水 80% 可以回用于生产, 其余出水经后续的生化处理达标排放。

(6) 山东大学采用磁化 + 两级反应沉淀工艺深度处理废纸制浆造纸废水, 处理规模 600 m<sup>3</sup>/d 的中型试验结果表明, 该系统在进水 COD<sub>Cr</sub> 92 ~ 131 mg/L、色度 55 ~ 65 倍、电导率 2387 ~ 2527 μS/cm、总硬度 122 ~ 138 mg/L, 满足新标准的要求。同时废水中有机污染物高效除去, 可有效拓展废水的回用途径。

(7) 南京林业大学研究了 O<sub>3</sub> 法深度处理制浆造纸废水的工艺条件, 结果表明, O<sub>3</sub> 与废水接触时间为 5 min、pH 值为 8 左右, O<sub>3</sub> 的浓度为 42.55 mg/L 时, 废水 COD<sub>Cr</sub> 的去除率为 80%, 色度的去除率为 93%。

(8) 山东省环境保护科学研究院开发了新型废水深度处理装置, 即磁格栅-储水池-磁化器-一级反应池-二级反应池-生物碳池-过滤器-脱色剂储池。具有设计科学、自动化程度高、工艺技术先进、处理效果好以及成本低等特点。

(9) 无锡沪东麦斯特推出全新一代深度处理设备——CQJ 型超效浅层离子气浮净化器, 其 COD<sub>Cr</sub>、色度、SS 的去除率分别达到 65% ~ 90%、70% ~ 95% 和 95% 以上, 且 PAC 药品的投加量相比普通浅层气浮减少 50 ~ 100 mg/kg 或无需加入。该设备已有多家造纸企业使用, 效果良好。

(10) 江苏华机集团建设院士工作站, 研制 5 万 t/a 以上 ClO<sub>2</sub> 制备系统及 5 万 ~ 15 万 t 压力苛化成套设备。

### 1.2.1.2 相关政策法规的颁布

(1) 《关于持久性有机污染物 POPs 斯德哥尔摩公约》开始履行。《关于持久性有机污染物 POPs 斯德哥尔摩公约》旨在减少、消除和预防持久性有机物 (POPs) 污染, 保护人类健康和环境。该公约含正文 30 条和 6 个附件。不仅明确规定了缔约国减少或消除 POPs 排放的措施、实施计划、信息交流、公众宣传认识和教育、研究开发和监测、报告和争端解决等内容, 而且为帮助发展中国家缔约方和经济转型国家缔约方提供及时和适当的技术和资金援助。制浆造纸行业排放的二恶英类污染物包括进入自然水体、

随污泥填埋焚烧和随产品进入废纸再生循环三部分。其中进入水体的是我国水体中二恶英类污染物的主要来源, 虽然数量很少, 但现代科学已经证实水体中的二恶英类污染物可借助生物体系中食物链的循环反应, 使其浓度在生物体内形成逐渐累积的效应。因此, 使用科学合理的技术方法减少二恶英类污染物的排放十分必要。中国政府于 2001 年 5 月在《关于持久性有机污染物 POPs 斯德哥尔摩公约》外交全权代表大会上正式签署该公约, 是公约首批签字国。按照 POPs 公约履约要求, 2007 年 5 月国务院批准了《中国履行关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约国家实施计划》, 提出的总体目标是: 2010 年对重点行业新源采取最佳可行技术 (BAT) /最佳环境实践措施 (BEP), 优先对重点区域的点源现有二恶英排放源采取最佳可行技术 (BAT) /最佳环境实践措施 (BEP), 到 2015 年基本控制二恶英排放的增长趋势。造纸行业 (有氯漂白) 在《中国履行关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约国家实施计划》列为重点行业之一。2008 年 4 月中国造纸协会主办的造纸行业环保工作和技术发展研讨会在北京召开, 主要内容包括了我国造纸行业履行《关于持久性有机污染物 POPs 斯德哥尔摩公约》的启动宣贯, 标志着我国造纸行业 POPs 减排进程的正式开始。在未来数年内, 我国制浆造纸企业将投入大量资金改变目前大量采用含氯漂白工艺的现状<sup>[10]</sup>。

(2) GB3544—2008 制浆造纸工业水污染物排放标准发布并实施。制浆造纸工业是国民经济的重要支柱产业之一, 但又是一个高能耗、高污染的行业, 是国家进行节能、节材、综合利用、减少污染物排放的重点行业。为促进区域经济与环境协调发展, 引导制浆造纸工业生产工艺和污染治理技术的发展方向, 2008 年 6 月 25 日, 环境保护部、国家质检总局联合发布了 GB3544—2008 制浆造纸工业水污染物排放标准, 并于 2008 年 8 月 1 日起开始实施, 该标准是对 GB3544—2001 的修订。相对于 GB3544—2001 标准, 新标准中 COD、BOD、SS 指标的排放限值降低了大约 50% ~ 70%, 同时增加了色度、总氮、总磷、氨氮以及 AOX 的排放限值, 对于容易发生水环境污染问题而需要重点保护的水体, 还制定了水污染物特别排放限值。制浆造纸工业是水污染物排放的主要行业, 新标准的实施将对造纸企业生产工艺和污染治理技术的改进起到很大的促进作用, 对于保护我国生态环境、促进造纸工业结构调整、实现主要污染物减排目标, 具有十分重要的意义。

### 1.2.2 近两年我国制浆造纸污染治理科学技术取得的重大成果

近年来,随着我国制浆造纸工业的快速发展以及国家环保政策对制浆造纸污染控制要求的日益严格,以制浆造纸废水处理、固体废物资源化利用、污染治理装备研发等为核心的高新污染治理技术迅猛发展,促进了多学科、多技术之间的交叉融合。2008—2009年,我国制浆造纸污染治理科学技术发展迅速、成果丰硕,涌现出一批优秀的科学成果。这些获奖成果科技含量高、经济效果好,充分体现了广大造纸环保工作者在原始创新、集成创新、引进消化吸收在创新方面所取得的成绩,为我国制浆造纸污染治理科学的持续健康发展提供了可靠的保障。2008—2009年,我国制浆造纸污染治理科学技术获得国家级奖励项目二等奖1项,获省部级奖励一等奖6项,二等奖9项,三等奖6项。(未完待续,下转2012年第3期)

#### 参 考 文 献

[1] 李威灵. 我国造纸工业的能耗状况和节能降耗措施[J]. 中国造纸, 2011, 30(3): 61.

[2] 詹怀宇, 付时雨, 李海龙. 浅述我国制浆科学技术学科现状与发展[J]. 中国造纸, 2011, 30(2): 49.  
 [3] 张震宇. 造纸工业环境保护现状、进步与发展要求[J]. 中华纸业, 2009, 30(19): 57.  
 [4] 曹邦威. 制浆造纸工业的环境治理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.  
 [5] 杨笃明, 邓天文, 袁迎凯. 提高大型竹浆黑液碱回收炉运行连续性与稳定性的探讨[J]. 中国造纸, 2011, 30(5): 42.  
 [6] 林文耀. 近期我国制浆碱回收系统生产线概况[J]. 中华纸业, 2010, 29(6): 63.  
 [7] 范立维, 卢泽湘, 海热提. 造纸废水的人工湿地处理研究进展[J]. 中国造纸学报, 2010(2): 79.  
 [8] 李志萍, 刘千钧, 林亲铁, 等. 造纸废水深度处理技术的应用研究进展[J]. 中国造纸学报, 2010, 29(1): 102.  
 [9] 中国造纸学会. 2010中国造纸年鉴[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.  
 [10] 中国造纸学会. 2009中国造纸年鉴[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.  
 [11] 孙学成. 我国造纸工业二恶英类持久性有机污染物的研究进展[J]. 中国造纸, 2010, 29(9): 56.  
 [12] 张 辉, 王淑梅, 程金兰, 等. 我国制浆造纸装备科学技术的发展[J]. 中国造纸, 2011, 30(4): 55. CPP

(责任编辑: 马 忻)

· 消息 ·

## 青山纸业制浆系统技改项目投产运行

2011年12月23日,福建省青山纸业股份有限公司发布公告称,青山纸业制浆系统技改工程年产9.6万t浆粕项目是公司中长期发展的战略规划项目。该项目于2010年10月20日开工建设,2011年9月底完成建设安装,2011年10月底投入试生

产。经过近2个月的调试生产,目前已正式投产运行。

青山纸业将进一步完善生产工艺技术,优化系统运行,积极做好产品市场的开拓和推广工作,以达到既定目标,培养公司新的利润增长点。

## 安徽泾县丁家桥镇宣纸书画纸产业园奠基

近日,安徽省“861”项目——丁家桥镇宣纸书画纸(古法宣纸)产业园举行奠基仪式。安徽泾县丁家桥镇是中国宣纸的发祥地。近年来,丁家桥镇坚持以发展是第一要务,着力发展宣纸书画纸这一主导产业、优势产业。目前全镇宣纸书画纸生产加工已初具规模,生产企业20多个,个体生产加工户200多家,年总产值近2亿元。2010年10月,丁家桥镇被中国文房四宝协会授予“中国宣纸书画纸基地”荣誉称号。为进一步促进宣纸书画纸产业集聚和可持续发展,丁家桥镇镇党委、政府根据县委、县政府

《关于加快宣纸书画纸产业发展的意见》要求,按照“产业立园、特色立园”的发展方向,强力推进宣纸书画纸产业园建设。园区建设面积约1km<sup>2</sup>,包括青弋江右岸的宣纸书画纸生产长廊和左岸(临322省道两侧)的宣纸书画纸加工销售长廊。2011年该产业园被列入省“861”项目,其中,古法宣纸产业园被列入该省独立选址项目。目前已完成宣纸书画纸产业园规划环评及土地指标报批工作,政府投入近2000万元完成产业园一期征地及园区主干道硬化、供电等基础设施建设,签约汉唐宣纸有限公司等4家入园企业。