

我国造纸工业对环境的污染及解决方法

陈克复

(华南理工大学造纸与环境工程学院 广州 510641)

摘要 本文论述造纸工业的主要污染源及解决造纸工业对环境污染问题的关键技术和方法, 提出我国造纸工业环境保护的基本对策, 认为我国的造纸工业也能成为洁净工业。

关键词 造纸工业 环境污染 对策

Environmental Pollution and Its Solvable Method of the Paper Industry in China

Chen Kefu

(Paper & Environment Engineering College of South
China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract Main pollutant sources of paper industry are cooking black liquid and bleaching waste water. This paper discusses key technology and methods to solve environmentally pollutant problems, and it also introduces basic countermeasures suitable to environmental protection of paper industry in China.

Key words paper industry; environmental pollution; countermeasures

一、造纸工业的主要污染源

我国造纸工业对环境的污染主要在于所排放的有害废液, 1994年排放有害废液50亿吨, 占全国废水排放量的16.6%, 其中有机污染物约占16.4%, 名列第三。还有废气和固体废物的污染, 但与有害废液相比不是主要的。有害废液来源于以下三方面:

(1) 煮浆工段的废液, 即碱法煮浆(制浆)的黑液和酸法煮浆(制浆)的红液。

目前我国只有个别造纸厂采用酸法制浆, 绝大部分造纸厂采用碱法制浆, 所排放的黑液主要是木素和碳水化合物的降解产物。例如硫化木素、甲酸醇、二甲硫醚和二甲基二硫化合物等是木素的降解产物, 都是有臭味甚至有恶臭的化合物, 是造成废液中COD值高的主要污染物; 碳水化合物的降解产物则呈异变糖酸状态存在, 是造成废液中BOD值高的主要污染物。

酸法蒸煮废液的污染物, 也是木素和碳水化合物的降解产物, 是形成COD和BOD高的主要原因。

(2) 含氯漂白废液的污染物

造纸厂污染最严重的要算含氯漂白废液的排放, 废液中不但含有COD和BOD, 而且还

含有其它剧毒物质。

我国造纸厂生产漂白纸浆的原有数千家,除个别厂外,均采用含氯漂白技术,例如氯化漂白、次氯酸盐漂白等。次氯酸盐漂白时产生的三氯甲烷,每漂白一吨蔗渣浆所排出废液约含 150-250g,每漂白一吨木浆约含 700g。氯化漂白除了产生三氯甲烷外,废液中还含有 40 多种有机氯化物,其中以各种氯代酚为最多,如二氯代酚、三氯代酚,还产生二(dioxins)和呋喃(furans)产物,有 10 多种是剧毒的。

(3) 制浆造纸过程中段废水的污染

与蒸煮制浆黑液和含氯漂白废液的污染相比,制浆造纸过程其他工段的废水污染尚不严重,这一部分废水一般称为中段废水。

由于技术及经济上的原因,现在的碱法纸浆生产过程还不能做到全封闭、零排放。还有其他工段所排出废液废物,也含有各种污染物质,例如备料中产生的含污废水、纸机白水、工厂设备管线的滴、漏、跑、冒等引起的含污废水等。这些废水如不处理也会对环境造成污染,但这些废水一般经过适当物理处理就能达标。另外,可采用半封闭循环系统,前一工序尽量用下一工序的废水,以减少废水的排放量。

二、解决制浆造纸工业对环境污染的方法

11 碱回收系统是现代碱法制浆生产中不可分割的重要组成部分

国内外的研究和实践证明,碱回收系统就是碱法制浆黑液中化学药品和热能的回收系统。把黑液中的碱充分回收回来,为本厂碱法制浆生产使用,把黑液中的有机物转化成为能源,生产热和电,从而使排放的废水达标。它的主要流程为:从蒸煮后的纸浆提取黑液—黑液蒸发前预处理—黑液蒸发—黑液燃烧(浓度 60%—75%)—绿液苛化(绿液为黑液在碱回收炉内燃烧后流出熔融物用稀白液或水溶解后的液体)—碳回收(苛化反应生成主要成分为 CaCO_3 的白泥和 NaOH ,可从白泥中回收碳)。

国外的碱法纸浆生产厂均配有碱回收系统,在我国近些年才引起重视,一些大中型造纸厂已建立或正在建立碱回收系统。据统计,已有近 90 家制浆厂建立了碱回收系统,其中木浆厂 40 家。

对木类纸浆生产所排出的黑液国外已有很成熟的碱回收技术。但对草类纸浆生产,由于草类浆强度低,过滤性能差,加上黑液中的硅干扰和黑液的特性,如细小纤维多,多糖含量高,木素结构复杂等,使黑液较难提取。黑液浓度低,蒸发所需能耗就太大;而浓度稍为升高,粘度就很大,给输送和贮存均带来困难。因此,只能降低进入碱回收炉的黑液浓度,从而使黑液干固体发热量低,无法充分燃烧。这样,草浆碱回收在黑液提取、蒸发、苛化、白泥洗涤等工段均存在一系列困难,尤其在黑液提取及蒸发上难度更大,使我国草浆黑液碱回收技术虽然取得了一定经验,但至今还没有一个值得推广的示范工程。

鉴于上述原因,并考虑到我国目前制浆造纸厂以草类原料比重较大,我国已决定关闭年产 5 000 吨以下纸浆的小厂并将关停并转年产 1 万吨以下纸浆的制浆造纸厂,不再建年产几万吨以下的新纸浆厂,使制浆黑液量达到碱回收系统的要求,并把解决草浆黑液碱回收的问题列入“九五”国家科技攻关项目。总结国内草浆黑液碱回收的经验,借鉴国外木浆黑液碱回收技术,对黑液的提取、增浓、降粘、去垢、苛化等关键技术进行攻关,相信草浆黑液的污染同样可以解决。

21 用中高浓无氯漂白或少氯漂白纸浆的新技术取代全氯漂白纸浆的传统方法

无氯漂白(TCF)也称无污染漂白,是用不含氯的物质如 O_2 、 H_2O_2 、 O_3 等作为漂白剂对纸浆在中高浓条件下进行漂白;少氯漂白(ECF)是用 ClO_2 作为漂白剂对纸浆在中浓条件下进行漂白。采用无氯和少氯漂白以代替目前我国造纸厂还在使用的严重污染环境的低浓纸浆氯化漂白和次氯酸盐漂白。

(1) 无氯漂白

氧漂白

采用氧漂白是为了环境保护。由于氧无毒,本身对环境没有污染,经氧脱木素后,后段的漂白剂和漂白废水量可降低50%。近年来,鉴于对环境保护的要求,国外对氧漂白的兴趣与日俱增。瑞典政府把氧脱木素作为新建漂白纸浆厂控制污染的一种措施。已证明氧漂白可大大降低漂白废水中的BOD、COD、色度和总有机氯的含量,它对减少现代纸浆漂白废水的污染起了重要的作用。

氧漂白还可以节省其他化学药品的消耗,与有氯漂白剂漂白纸浆相比,可以提高纸浆得率。氧漂白工艺可分为高浓氧漂白(25%—28%)、中浓氧漂白(7%—15%)。最初的氧漂白系统采用高浓,由于高浓系统附属设备较多,投资成本大,后来发展就逐渐走向中浓。发展中浓的原因是中浓漂白流程较简单、安全可靠、容易上马、投资成本低。中高浓氧漂白均在压力0.16—0.18MPa条件下进行。图1表示了中浓氧漂白流程及设备。

过氧化氢漂白

过氧化氢经常用于化学浆多段漂白的后段以提高纸浆的白度和漂白后纸浆白度的稳定性以及机械浆的漂白。碱性过氧化氢能除去木素侧链上的大部分发色基团,还能使木素结构破裂而生成无色的酯族化合物,但又不使木素降解到可溶的程度,从而使过氧化氢在磨木浆、预热磨木浆、化学磨木浆、中性亚硫酸盐半化学浆以及木素含量高的废纸浆漂白处理中发挥愈来愈重要的作用。除减少污染外,使用过氧化氢漂白能降低成本,并改进了纸浆质量。

过氧化氢漂白工艺也有中浓和高浓之分,从国内外资料报道来看,两种漂白各有其优点。图2表示了高浓过氧化氢漂白流程及设备。

臭氧漂白

臭氧是一种优良的强氧化剂,在工业上已有广泛的应用,而在造纸工业上作漂白剂是这些年才见有报道。臭氧的脱木素和漂白作用均很强,在纸浆漂白系统中,可单独使用,也可与过氧化氢、氧气等其他漂白剂结合组成多段漂白。臭氧漂白的最大吸引力在于对环境无污染,如能用无氯漂白流程O—Z—E—P漂白纸浆,那对于任何制浆造纸厂都是最理想的。臭

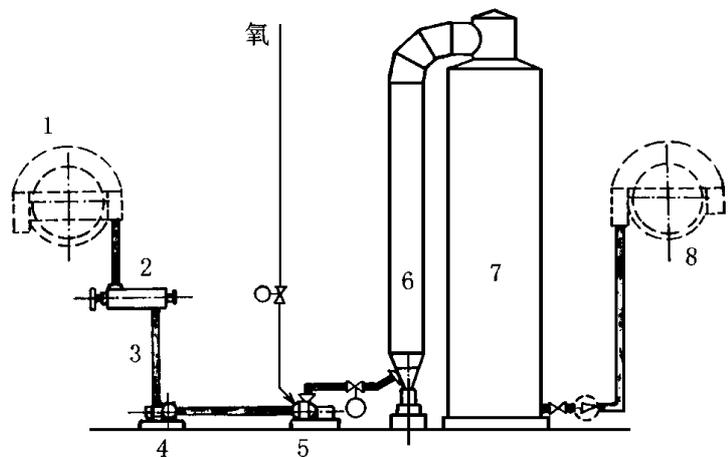


图1 中浓氧漂白升流式流程

11 浓缩机 21 螺旋送浆机 31 供浆立管 41 中浓浆器
51 中浓混合器 61 氧漂白反应塔 71 洗浆机 81 纸浆送去洗涤

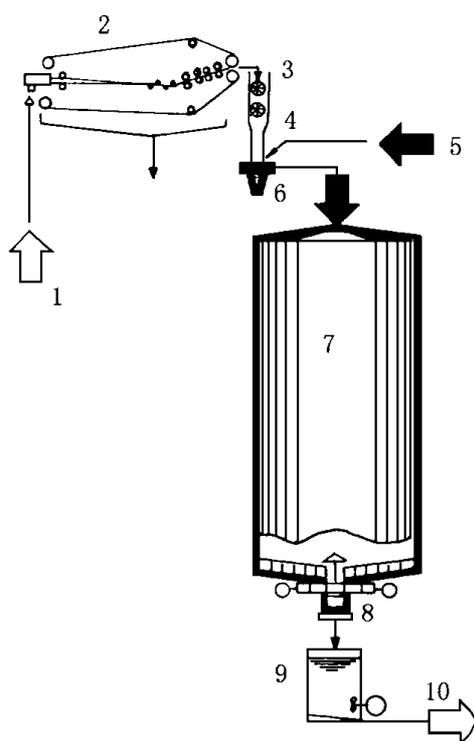


图 2 高浓过氧化氢漂白流程图

11 进浆 21 双网挤浆机 31 疏解机 41 螺旋输送机 51 漂白剂 61 高浓混合器 71 反应塔
81 下料器 91 中和器 101 纸浆送去洗涤

氧漂白段的纸浆浓度也有中高浓之分, 即中浓臭氧漂白和高浓臭氧漂白。

在技术上, 可把上述几段无氯漂白串联起来, 采用多段漂白流程, 就可使纸浆白度达到预定指标。例如, 经过中浓常压 O_2 漂白和高浓常压 H_2O_2 漂白, 亚硫酸盐木浆可达到 85% ISO 白度, 机械木浆可达到 90% 以上, 用一段中浓常压 H_2O_2 漂白可将特别难漂白麦草化机浆从 2218% ISO 漂白到 7015% ISO 白度, 其废水均可达到国家排放标准。

我国经过多年研究, 无污染纸浆漂白技术的主要问题已基本解决, 目前的关键是研制保持连续生产的漂白系统设备。到现在为止, 一半以上的单机我们已研制成功。相信我国自己研制的适合国内造纸工业特点的无污染漂白技术与装置不久即可应用于生产。

经过无氯漂白剂漂白纸浆所产生的废水, 就可合并到碱回收系统的黑液提取段, 进入碱回收系统, 或合并到工序工段的一般废水去处理。

(2) 少氯漂白技术

采用 ClO_2 取代 Cl_2 作为漂白剂已是国外 80 年代普遍采取的措施: 在北美洲, 大部分纸浆已用 ClO_2 作为漂白剂对纸浆进行漂白; 在欧洲各国, 虽然有些厂家提倡全无氯漂白, 而且也逐步向全无氯漂白过渡, 但也还有不少纸浆厂仍然采用 ClO_2 作为漂白剂。在我国, 目前已有几个纸浆厂采用 ClO_2 漂白, 但遗憾的是有些厂目前运行状态不佳。

采用 ClO_2 漂白纸浆这一措施后, 与全氯漂白剂漂白纸浆相比, 漂白废水不仅减少了 AOX (可吸附的有机卤化物) 和极毒物质, 而且还减少了树脂障碍, 但纸浆强度基本不变。实践证明, ClO_2 替代率愈高, 废水 AOX 和有毒物质愈少, 当达到完全替代 Cl_2 时, 漂白废水达到了目前国家规定的最低排放标准。

因此, 采用 ClO_2 作为漂白剂来漂白纸浆, 也是减少漂白废水污染的有效措施之一。但少氯漂白技术的实施存在建设投资大的问题: 一是 ClO_2 发生器价格昂贵; 二是对漂白系统及后面的洗涤设备的材料要求较高, 一般要用钛钢制造。上述两方面的问题也影响到少氯漂白技术在我国制浆造纸工业的推广。

31 发展其他的无(少)污染制浆技术, 为消除造纸工业污染开辟新途径

(1) 机械法制浆的发展

用机械的方法而不是用化学的方法将纤维原料磨解获得纸浆, 生产成本低, 得率高(约 90%—98%), 不用或少用化学药品, 对环境的污染远比化学制浆法小。但是以前发展的磨木浆(MP), 由于纤维短, 木素与非纤维素组分绝大部分未被除去, 纸易发黄变脆, 不能长久保存, 从而受到限制。

70 年代末, 国际造纸界开始发展了预热木片磨木浆(TM P), 我国也于 80 年代开始发

展。TM P 技术是提高原料进入磨机前的温度(预热 115—135[°]),使纤维容易分离,既减少动力消耗,也提高浆的质量。90 年代开始,出现化学热磨机械浆(CTM P),在 TM P 的基础上,加入化学制浆法化学品用量的 5% 左右化学品,这样既可取得 TM P 的优点,即高得率、少污染,且使纸浆具有化学浆的优点,即木素含量少,纤维长又柔软。我国几家大新闻纸厂近几年开展 CTM P 项目,但设备主要靠引进。

在 CTM P 的研究方面,我们进行了艰巨的研究工作,主要是在国外 CTM P 技术基础上结合我国情况开发和推广速生材与非木材 CTM P 技术与装置,并已取得了进展。

(2) 废纸制浆方面的发展

为了减少制浆方面的污染,扩大造纸原料资源,回收废纸制浆也是有效的方法之一。国际上造纸的废纸用量日益增加,如美国的废纸回收率在 30% 以上,日本 43%,英国 45%。美国明文规定,造纸厂原料投放量必须含 25% 以上的废纸。近几年,我国废纸利用率也越来越高,广东省的废纸回收率目前已达 30% 以上。

废纸制浆技术主要难题在脱墨技术,即利用脱墨剂(NaOH、Na₂CO₃、H₂O₂等)和分散剂(Na₂SO₃等)破坏碳墨及颜料粒子在纤维上的粘附力。脱墨制浆法包括 4 个步骤,即废纸扩散与纤维离解、油墨与纤维分离、除去碳墨粒子与油墨、筛送与净化,做成未漂白纸浆。目前是采用浮选法脱墨,流程中主要用到碎浆机、浮选槽、多盘机、分散机、筛浆机等。

(3) 生化法制浆的研究

生化法制浆得率高、能耗低、污染很少,近年来已被列入生物学尖端技术研究范围,国内外均在加速进行研究。

将生物技术用于制浆造纸即是从众多的微生物中筛选出能高效、专一地分散纤维的菌种,并经过各种生物技术处理使之适应工业化大规模生产的水平。其中有浸渍法制浆(retting)和酶法制浆(enzymatic pulping)。浸渍法是将细菌直接接种于纤维原料中,细菌在生长繁殖的同时分泌产生大量的酶,在酶的催化作用下使纤维分散。这种方法简单,但需要大型发酵设备。酶法是在一定设备条件下培养某种细菌,使其产生大量的酶,经一定生物技术处理将酶浓缩后加到纤维原料中,通过酶解作用使纤维分散。两种方法均有使用,国外科研成果是 4—5 天即可成浆,国内科研成果是 10 天左右成浆。生化法制浆目前离现代化生产还有一定距离,而且还存在占地面积大的缺点。

三、对减少我国造纸工业环境污染的若干建议

(1) 根据上述的分析,制浆厂的规模,就目前情况看,日产 30 吨纸浆(年产 1 万吨纸浆)以下的制浆厂,由于没法进行碱回收和中高浓无污染漂白,国家必须采取强硬手段让其停产,更不能新建。

(2) 制浆厂要实现两个转化,即向大中型规模转化,向木浆厂转化,特别是尽量不以麦草为原料。就目前技术问题,近期内要针对麦草浆厂的污染问题和麦草浆所生产的纸张质量问题进行大量的研究工作。但也不能像国外那样,去建立年产近百万吨的木浆厂,即使建立一个年产 50 万吨的木浆厂,我认为困难也是很大的,因为受到财力及森林资源的限制(要约 90 亿人民币投资,要几十万亩森林)。

(3) 造纸工业应有统一的管理机构和管理体制,严格控制新建厂和扩建厂。目前轻工总会、林业部、农业部均管制浆造纸厂,应相互配合,制定统一的法规。

(4) 对于日产化学浆 50 吨以上的制浆造纸厂, 产品及经济效益较好的, 政府应予扶植, 建立碱回收和无污染漂白系统及“三废”处理系统, 做到达标排放, 文明生产。

(5) 对用上述的少污染制浆方法生产纸浆的厂, 虽然减少了黑液污染, 也要因地制宜, 采用中高浓无氯漂白技术, 采用有效的综合利用方法和“三废”处理措施, 做到达标排放, 暂不能达标排放的, 也应限期改造。

(6) 加强科技投入, 大力发展能控制和消除污染的新技术和设备。单纯靠从国外引进和国外贷款来建新厂、扩建厂, 我国造纸工业的实践证明, 这条路是行不通的。

目前我国已有一些靠国外贷款建新厂或扩建厂的制浆造纸厂陷入困境, 原因在于: 一是国外贷款常以国外设备顶替; 二是国外设备价格昂贵(例如日产 150 吨纸浆的二氧化氯漂白段的 ClO_2 发生器就要 600 万美元, 1 台中浓泵就要 15 万美元); 三是生产之日起就是还贷期到来, 利润还达不到贷款利息。因此, 必须大力发展国内造纸工业新设备, 特别是中高浓无氯漂白设备、废纸脱墨设备、碱回收设备和化机浆设备等。

(7) 对造纸厂环境工程资金筹集采取有力措施。向造纸厂征收的排污费, 应有相当比例用于本厂的环境工程的建设; 建立环境工程基金, 做到各厂之间相互支持, 集中资金, 分期整改; 在企业利润中, 取一定比例设立环境工程建设费。

(8) 健全造纸工业环境工程项目的审查评估制度。环境工程的设计、制造、安装单位均需要经过严格审查、考核, 建立资格证书制度, 关闭那些没有资格的环境工程承包单位。

(9) 在制浆造纸厂中, 建立环境保护监测系统, 测试废水排放负荷, 并保证环境工程设备的正常运行, 及时报告该厂废水排放达标情况和环境状况。

四、结 论

我国造纸工业对环境污染的问题迫切需要解决, 而且是可以解决的。只要认识到制浆造纸厂的污染源, 应用碱回收技术处理制浆黑液, 采用漂白新技术, 控制氯漂白污染, 建立其他废水处理系统, 控制制浆厂的规模, 健全造纸工业的管理制度, 加强对环境工程的评估及监测工作, 我国的造纸工业就一定能进入洁净工业的行列。

参 考 文 献

- [1] 陈克复, 中高浓度制浆技术与装置, 华南理工大学出版社, 1994
- [2] 潘锡伍, 福建造纸, 1996, (1), 11
- [3] 胡杰等, 中国造纸, 1997, (3), 511
- [4] 洪启清, 中国造纸, 1991, (2), 491