

高效清洁制浆漂白新技术

陈嘉翔 编著

TS74
/

中国轻工业出版社

序

造纸工业的废水污染问题,是举世瞩目的,也是促进制浆造纸技术发展的重要动力。通观近20年的技术进展,已使人们可以相信:造纸工业的污染,即使是近年才受到特别关注的含氯漂白废水,也不是不可避免的,更不是不可治理的。

我国1994年纸及纸板产量已突破2000万吨,但由于原有经济基础薄弱,技术起点甚低,造纸工业的污染却随着产量的增长而日益严重,成为制约行业进一步发展的重要因素。研究与采用少污染的制浆与漂白新技术以及经济有效的治理技术,来改造旧企业和建设新企业,是我国造纸工作者的紧迫任务。

本书比较系统全面地介绍了近20年来世界制浆、漂白和污水治理的新技术,内容丰富新颖,既阐明技术原理,更以大量的图表数据,详细介绍了技术流程、工艺参数和效果比较。这对于掌握有关技术发展动态,寻求解决行业污染问题的广大造纸工作者来说,是一本极有价值的科技专著,可以从中得到重要启示,去研究开发、选择和运用这方面的先进技术。

余贻骥

前 言

造纸工业的发展,已经到了需要规模大、得率高和污染低甚至无污染的建厂条件与生产环境。

目前,我国造纸工业的情况,绝大多数还是没有脱离规模小、得率低和污染严重的状况。严重的污染,已经影响了生态环境和人类的健康。但是,造纸工业的污染不是不可避免的,也不是不可治理的。

本书主要介绍了现有制浆和漂白技术的污染状况,减少或消除制浆污染和纸浆漂白污染的新技术,以及相应的废水处理的方法等。

这些高效无污染或少污染的制浆与漂白新技术,多数已经在80年代和90年代初为一些生产厂所采用,少数还处于试验阶段,预计在不久的将来,都会对生产作出重大贡献,值得广大造纸企业根据自己的具体情况推广应用。

由于这些技术都比较新,作者虽进行过其中一些技术的研究工作,但很可能理解不深,有错误之处,谨请各位读者批评指正。

本书各章节经余贻骥教授级高级工程师审阅,提出了宝贵的意见,特此表示衷心的感谢。

编著者

1994年12月

内 容 提 要

本书首先介绍了制浆与漂白技术方面目前存在严重污染的来源和污染物。然后从制浆与漂白两方面介绍了目前行之有效的少污染和清洁制浆新技术及其发展方向。最后介绍了纸厂综合废水和各种制浆与漂白废液厂外治理的传统方法和新兴技术。

本书可供高等院校、科研和生产单位从事制浆造纸工作的同志进修参考。也可作为高等院校制浆造纸工程专业高年级学生和研究生选修教材。

目 录

第一章 现有制浆和漂白技术的污染状况

第一节 造纸工业的主要污染源	(1)
第二节 造纸工业的主要污染物	(3)
一、硫酸盐法浆厂蒸煮废液的污染物	(3)
二、亚硫酸盐法浆厂蒸煮废液的污染物	(4)
三、含氯漂白废液的污染物	(5)

第二章 减少或消除污染的制浆新技术

第一节 超高得率制浆技术	(21)
一、CMP和CTMP的制浆技术	(22)
(一) 冷碱法化机浆的制浆技术	(23)
(二) SCMP的制浆技术	(24)
(三) CTMP的制浆技术	(45)
(四) 化机浆的消潜	(94)
二、APMP的制浆技术	(95)
(一) APMP生产流程以及与BCTMP的比较	(95)
(二) 影响APMP生产的主要因素	(102)
(三) APMP的制浆机理	(103)
(四) APMP的开发研究	(105)
三、BioMP制浆技术	(110)
四、SEI制浆技术	(112)
(一) 预浸渍	(113)
(二) 汽相蒸煮与爆破	(113)

第二节 无硫制浆技术	(120)
一、助剂制浆技术.....	(120)
二、溶剂制浆技术.....	(121)
(一) 溶剂制浆法的种类与特点.....	(122)
(二) 乙醇法的制浆机理.....	(123)
三、氧碱脉冲连续蒸煮技术.....	(124)
(一) 生产总流程.....	(125)
(二) 氧碱脉冲连续蒸煮系统.....	(126)
(三) 氧碱脉冲连续蒸煮的影响因素和纸浆特性.....	(129)
 第三章 减少或消除污染的纸浆漂白新技术	
第一节 低硬度纸浆的生产技术	(133)
一、卡米尔连续蒸煮的MCC和EMCC或ITC 技术.....	(134)
二、立锅间歇蒸煮的RDH、Super - Batch和 Ener Batch技术.....	(140)
第二节 氧脱木素技术	(144)
一、氧脱木素的基本原理.....	(144)
二、氧脱木素的技术条件.....	(144)
(一) 用碱量和氧压.....	(145)
(二) 反应温度和时间.....	(146)
三、氧脱木素的强化.....	(148)
(一) 氧脱木素前进行木素的活化处理.....	(148)
(二) 氧脱木素时或后添加 H_2O_2	(149)
第三节 少氯漂白技术	(150)
一、采用 ClO_2 替代部分或大部分 Cl_2 的少氯 漂白技术.....	(150)
(一) 对减少AOX和有毒物质及纸浆质量的影响.....	(150)
(二) 对浆中树脂含量的影响.....	(155)

二、采用少量有效氯的OXODED漂白程序	(159)
(一) 氧脱木素Eo段的技术条件与结果	(159)
(二) 不同用氯量的CXO脱木素结果	(160)
(三) 不同氯化温度和时间OXO脱木素结果	(161)
第四节 无元素氯(ECF)漂白技术	(161)
一、ODEopDD漂白系统	(162)
二、O(DO)DED漂白系统	(173)
三、OZ(Eo)D漂白系统	(177)
第五节 全无氯(TCF)漂白技术	(180)
一、臭氧漂白的研究和工厂应用的成功	(181)
(一) 臭氧的制备与性质	(181)
(二) 影响臭氧漂白的因素	(184)
(三) 臭氧漂白废气的处理	(190)
二、化学浆的过氧化氢漂白	(191)
(一) 影响 H_2O_2 脱木素的主要因素	(191)
(二) H_2O_2 用量和 $NaOH/H_2O_2$ 比值对脱木素的影响	(192)
(三) H_2O_2 脱木素的强化	(194)
三、全无氯(TCF)高白度漂白程序的组合与发展	(194)
(一) 含氧漂白剂与含氯漂白剂作用原理的比较	(194)
(二) 含氧漂白剂的组合	(197)
四、全无氯漂白废液的回收处理	(206)
第六节 生物漂白技术	(207)
一、生物漂白的目的与流程	(207)
二、生物漂白用菌类与酶及其作用	(208)
(一) 生物漂白常用的真菌及其作用	(208)
(二) 生物漂白常用的细菌及其作用	(213)
(三) 生物漂白常用的其他菌类及其酶	(215)
三、酶的制备与纸浆酶预处理条件和结果举例	(216)
(一) <i>Aureobasidium pullulans</i> 所产聚木糖酶的制备	

和实验室预处理的条件与结果·····	(216)
(二) 褐腐菌 <i>Postia placenta</i> 所产聚木糖酶的 制备与纯化·····	(221)
四、纸浆酶预处理与漂白举例·····	(224)
(一) <i>Cartazyme</i> TM HT 预处理及其对漂白的影响·····	(224)
(二) <i>Pulpzyme HA</i> 预处理及其对漂白的影响·····	(226)
(三) <i>Iogen</i> 聚木糖酶预处理及其对漂白的影响·····	(228)
(四) <i>Streptomyces lividans</i> 聚木糖酶的预处理及其 对漂白的影响·····	(231)
(五) <i>Trichoderma reesei</i> 聚木糖酶和聚甘露糖酶 预处理及其对针叶木硫酸盐浆漂白的影响·····	(234)
(六) 桉木和蔗渣硫酸盐浆酶预处理全无氯漂白试验·····	(237)
五、纸浆酶预处理生产试验与运行·····	(245)
(一) 生产流程·····	(245)
(二) 酶预处理条件·····	(245)
(三) 酶预处理与否对第一段有效氯氯比(ACM)的影响·····	(246)
(四) 酶预处理与否对整个结果的影响·····	(247)
六、酶处理防止机械浆的返黄·····	(247)
(一) 浆样·····	(248)
(二) 酶·····	(248)
(三) 菌丝抽提液(mycelial extracts)的制备·····	(249)
(四) 菌丝抽提液中邻-苯二酚-O-甲基转化 酶活性的测定·····	(249)
(五) 纸浆酶处理与手抄纸制作·····	(251)
(六) 光照射·····	(251)
(七) 纸浆PC值计算·····	(251)
(八) 葡萄糖氧化酶(GLOX)在空气中处 理云杉PGW对返黄的影响·····	(252)
第七节 超高得率纸浆的漂白技术·····	(255)

第四章 废水(废液)处理技术

第一节 综合废水或各种制浆废水厂外处理

传统技术.....(259)

一、预处理.....(263)

二、一级处理.....(263)

三、二级处理.....(263)

(一) 活性污泥法.....(264)

(二) 生物转盘法.....(268)

(三) 曝气塘法.....(269)

(四) 滴滤池法.....(269)

(五) 厌氧处理法与厌氧/好氧处理法.....(269)

第二节 含氯漂白废水(废液)处理新技术.....(275)

一、超滤法.....(275)

二、化学沉降法.....(275)

三、离子交换法.....(276)

四、氧化法.....(276)

(一) 超声氧化(Ultrasonic oxidation).....(276)

(二) 臭氧、紫外线照射和粉状活性炭单独或结合 进行氧化.....(276)

(三) 氧气氧化.....(278)

五、碱性水解法.....(278)

(一) NaOH或Ca(OH)₂降低AOX的作用.....(279)

(二) Na₂S、NaOH和Ca(OH)₂组合对降低AOX的作用.....(281)

六、电解处理法.....(284)

七、非传统的生物降解法.....(284)

(一) 白腐菌*Phanerochaete Chrysosporium* F-1767

降解法.....(285)

(二) 白腐菌*Phlebia radiata* 79 (ATCC 64658)降解法.....(288)

(三) IZU-54降解法	(288)
(四) 其他菌种降解法	(288)
第三节 超高得率制浆废水处理新技术	(289)
参考文献	(290)

第一章 现有制浆和漂白技术的污染状况

现阶段,我国造纸工业的污染是严重的。造纸工业的污染,主要来自蒸煮工序和漂白工序,其污染源和污染物的情况介绍如下。

第一节 造纸工业的主要污染源

蒸煮工序的污染,主要来自蒸煮的废液和废气,即碱法蒸煮的黑液和酸法蒸煮的红液以及蒸煮放锅时的废气。

黑液中化学药品和热能的回收系统(简称碱回收系统),对木浆来说是很成熟的技术,而且有成熟的设备;对草浆来说,黑液中的硅干扰虽存在一定的困难,但还是有了解决的办法或途径。不过,与木浆黑液的碱回收系统相比,草浆黑液的碱回收系统还是问题较多的。尽管如此,只要能达到碱回收所需的一定的生产规模,可以说,黑液的污染是可以避免的,至少是可以减轻的。当然,如果是硫酸盐法蒸煮,多少还有一些臭气污染,这也是可以改进的。如果达不到碱回收所需的最小的生产规模,则黑液的污染是严重的,而且很难完全避免。因为即使进行黑液的综合利用,也很难保证综合利用的产品一定有长期的市场销路。在这种情况下,最好是考虑改变生产的浆种和纸种,以减轻或避免严重的黑液污染。例如一些小型纸厂,就不一定生产漂白的和不漂的化学浆,可以改产漂白的或不漂的化机浆,制浆得率在80%以上。这种浆一样可以用来配抄

文化用纸和纸板。这样，废液中的有机物就少多了，可以不进行碱回收而只进行废水处理后达标排放。当然，小型纸厂应用的原料不同，能生产的化机浆种类也有所不同。例如，以阔叶木(如杨木和桉木)为原料时，生产漂白化机浆比较容易。以针叶木(如马尾松和湿地松)为原料时，生产漂白化机浆也是可能的，但要比阔叶木生产漂白化机浆困难些。以草类为原料时，蔗渣化机浆比麦草化机浆容易漂白，但白度不容易提得很高。麦草化机浆很难漂白，现在正在研究如何活化化机浆的木素和其他有色物质，使随后的过氧化氢漂白技术有所突破。当然，生产不需漂白的麦草化机浆用来抄造纸板是很理想的。

红液中化学药品和热能的回收系统，国外有成熟的经验。但由于酸法制浆厂已经不多，故红液回收投产的不多。我国酸法制浆厂不多，有红液回收系统的只有天津造纸总厂一家。由于经济上的原因，该厂红液回收系统自国外引进后没有全面投产。但红液浓缩后的综合利用产品市场上销路很好。已形成该厂经济效益的主要支柱。其他一些酸法制浆厂，也都进行了红液的综合利用，但限于设备条件未能利用完的，则造成了一定程度的污染。

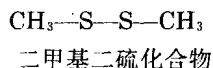
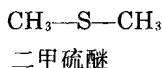
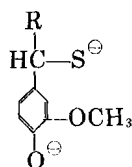
漂白废水的污染，主要是指含氯漂剂漂白废水的污染。特别是氯化、碱处理和次氯酸盐漂等各段漂白废水的污染是严重的。二氧化氯漂白废水虽然也有一定程度的污染，但还未发现有极毒的污染物产生。国外发达国家已基本上不采用次氯酸盐漂白了(只有在人纤浆粕漂白时用次氯酸盐来调节纸浆的粘度)，氯化的用氯量也已降至极少，基本上实现了少氯和无元素氯的漂白系统。1992年以来，世界上已有好几家浆厂连二氧化氯也不用了，实现了全无氯的漂白程序。1993年全无氯漂白浆的产量已达200万t，预计1995年全无氯漂白浆的产量将达到400~500万t。这是一个很重要的突破，它意味着漂白污染的状况即将结束。因为从全无氯漂白系统来的废液可以浓缩后进入黑液回收系统一起处理。

第二节 造纸工业的主要污染物

不同的污染源,其污染物是不同的。例如:来自蒸煮的废液和漂白的废液其污染是不同的。不同的蒸煮废液和不同的漂白废液,其污染物也是有差别的,甚至有很大的差别。现将造纸工业主要的污染物介绍如下。

一、硫酸盐法浆厂蒸煮废液的污染物

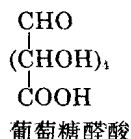
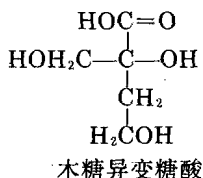
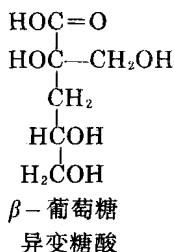
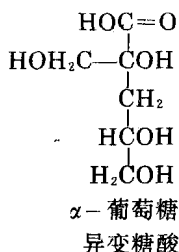
硫酸盐法蒸煮废液即黑液中的污染物,主要是木素和碳水化合物的降解产物,其中木素降解产物有呈硫化物状态存在的。它们是:硫化木素、甲硫醇、二甲硫醚及二甲基二硫化合物等。它们都是有臭味甚至有恶臭的化合物。



硫化木素

木素的降解产物是形成废液中COD高的主要污染物。

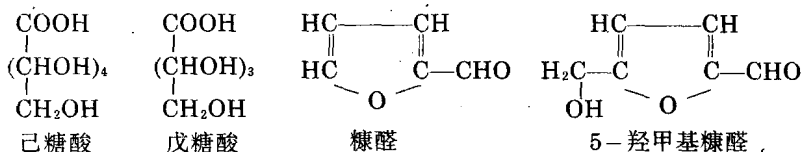
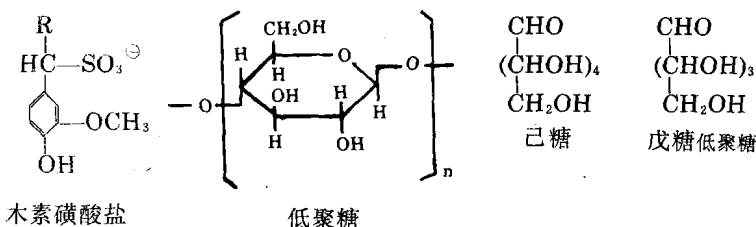
碳水化合物(指纤维素和半纤维素)的降解产物则呈异变糖酸(盐)和糖醛酸(盐)状态存在,如葡萄糖异变糖酸、木糖异变糖酸和葡萄糖醛酸等。



碳水化合物的降解产物是形成废液中BOD高的主要污染物。如果有健全的碱回收系统,则木素和碳水化合物降解产物都可以在碱回收炉中燃烧变成热能和化学药品(主要是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$)进行回收。因此,黑液的污染不是不可避免的。

二、亚硫酸盐法浆厂蒸煮废液的污染物

亚硫酸盐法浆厂蒸煮废液的污染物,主要也是木素和碳水化合物的降解产物。其中木素降解产物呈磺酸盐状态存在,碳水化合物降解产物呈低聚糖、单糖和糖醛酸状态存在,有些还氧化成糖酸状态存在,有些则进一步分解成糠醛、羟甲基糠醛等。



亚硫酸盐蒸煮废液中的木素和碳水化合物的降解产物也是形成COD和BOD高的主要污染物。这些污染物,虽有完善的酸回收系统可以回收化学药品和热能,但由于钙、镁、硫等的原始化工原料价格便宜,酸回收系统在经济上不一定合算。因此,采用废液的综合利用可能较为有利。例如,废液中的糖类物可发酵制酒精、酵母。木素磺酸盐则可以制成适合很多用途的各种表面活性剂和粘合剂,也可以制香兰素等产品。因此,有完善的酸回收系统或综合利用系统,亚硫酸盐浆厂蒸煮废液的污染也是可以避免或大大减轻的。

三、含氯漂白废液的污染物

制浆造纸厂污染最严重的要算是含氯漂白的废液。过去,对这种废液污染的严重性认识不足,特别是我国,目前还没有得到应有的重视。

含氯漂白废液污染最严重的原因不止在BOD和COD的问题上,而是废液中含有剧毒物的问题。例如:次氯酸盐漂白时产生的三氯甲烷,每吨绝干蔗渣浆约含150~250g,每吨绝干木浆可高达700g。三氯甲烷(氯仿)已明确对人类有致癌作用,其慢性中毒主要表现在呕吐、消化不良、食欲减退、虚弱,严重者出现精神异常。慢性过量暴露能引起肝、肾和心脏的损害。在饮水时,氯仿对人的致死浓度是20mg/L。浓度为10mg/L时,对最敏感的水生生物有致死作用。浓度大于50mg/L时对废水生物净化设施都有害。纸浆氯化 and 碱处理时也有三氯甲烷生成,但数量较少,见表1-2-1。

表 1-2-1 木浆CEH三段漂时三氯甲烷的生成量

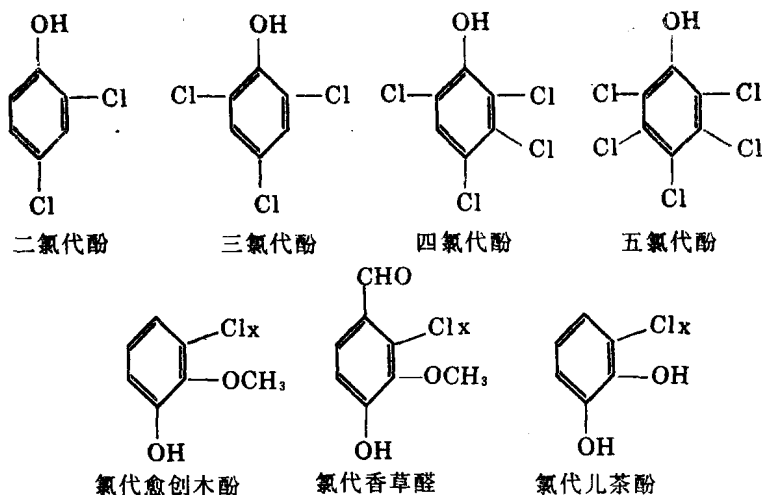
漂 白 条 件	C	E	H
pH	1.5~3.0	9~12	10~12
温度(°C)	10~49	66~77	29~71
时间(min)	5~90	60~120	30~180
浆浓(%)	3~4	10~12	10~12
化学药品用量(kg/t绝干浆)	49.5~67.5 ^a	18~31.5 ^b	13.5 ^a , 15.8 ^b
CHCl ₃ 生成量(g/t绝干浆)	5~280	10~80	100~700

注: a—Cl₂用量, b—NaOH用量

从表1-2-1可见,木浆CEH三段漂时,每吨绝干浆的三氯甲烷总生成量达到了惊人的数字: 1.06kg。难怪有些采用CEH三段漂的纸厂每年死于癌症的病人不在少数。由此可见,从避免三氯甲烷的危害出发,CEH三段漂或H单段漂的改造或彻底改革已经到了刻不容缓的时候了。

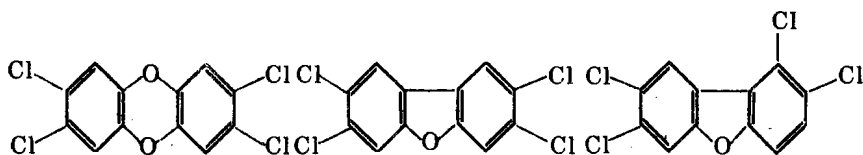
纸浆氯化 and 碱处理除了产生三氯甲烷以外,还有很多有机氯化物产生。它们都是木素降解产物的氯化物,其中以各种氯代酚为

最多,约有40多种,其中又以二氯代酚、三氯代酚、四氯代酚和五氯代酚等为代表。此外,还有氯代愈创木酚、氯代香草醛、氯代儿茶酚等,它们都是有毒污染物,且不易进行生化与非生化降解,对鱼类的毒性很强,对哺乳类动物也是有毒的。



毒物的毒性,主要以半致死浓度 LC_{50} (即一半所测试生物不能继续生存时的毒性浓度)来表示。对于哺乳动物,常以内服致死量LD或半致死量 LD_{50} 来表示药物的毒性。经研究^(1,2),鲤鱼的96h LC_{50} 值是:二氯代酚为8.3mg/kg,三氯代酚为9.2mg/kg,五氯代酚为0.2mg/kg;鳟鱼24h LC_{50} 值为:二氯代酚为1.7mg/kg,三氯代酚为1.1mg/kg,四氯代酚为0.5mg/kg,五氯代酚为0.2mg/kg,四氯代儿茶酚为1.1mg/kg。研究表明,长期在低浓度氯代酚环境下,鱼类也能慢性中毒,而且在鱼肉和鱼肝中迅速富积,使鱼类产生异味。由此看来,氯代酚对鱼类的影响是很大的。研究表明⁽³⁾,对于哺乳动物,例如鼠类,三氯代酚的 LD_{50} 为276mg/kg,四氯代酚的 LD_{50} 为130mg/kg。此外,五氯代酚对不同动物的LD为70~300mg/kg。而且发现,三氯代酚对鼠类有致癌作用⁽⁴⁾,氯代愈创木酚和氯代儿茶酚也有较强的致突变性,并可能致癌^(5,6)。

除此以外,在纸浆氯化时还产生二噁英(Dioxins)和呋喃(Furans),即PCDDs(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins,多氯二苯-对-二噁英)和PCDFs(Polychlorinated dibenzofurans,多氯二苯呋喃)两个系列。这两个系列的产物有200多种,其中10多种是有剧毒的,它们具有致癌性、致突变性、致畸胎性、多发性脑神经病变和急毒性。它们的代表产物是:2,3,7,8-四氯二苯基-对-二噁英(2,3,7,8-TCDD),2,3,7,8-四氯二苯基呋喃(2,3,7,8-TCDF)和1,2,7,8-四氯二苯基呋喃(1,2,7,8-TCDF)。其中1,2,7,8-TCDF认为是没有剧毒的。



2,3,7,8-TCDD

2,3,7,8-TCDF

1,2,7,8-TCDF

TCDD和TCDF在纸浆氯化时是怎样形成的? 已经发现的情况如下:

1. 消泡剂的影响

由于原木中的树脂在制浆过程中会引起起泡,需要添加消泡剂以消泡,这种消泡剂(一般为油剂)在纸浆氯化时会形成TCDD和TCDF,特别是TCDF产量较大。这说明消泡剂中有DBF(二苯基呋喃)和DBD(二苯基二噁英)存在,它们经氯化后变成TCDF和TCDD:

