

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2014.06.011

蔗渣浆全无氯清洁漂白生产实践



HE Shui-lin

何水淋, 李 军, 李 智, 徐 峻*, 莫立焕

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要: 总结了蔗渣浆清洁漂白生产线运行全无氯(OpQPo)流程时的小试实验、流程设计及生产实践经验。结果表明:未漂蔗渣浆经强化氧脱木质素处理之后,卡伯值从14.0~15.0降至7.0~7.3,脱木质素率达到50%~51%,白度则从42%~45%(ISO,下同)提高至58%~60%,生产运行效果优于小试实验;经后续预处理和压力过氧化氢漂白之后,纸浆产品白度达到80%以上,黏度在

800 mL/g以上,产品质量明显优于传统氯气漂白-碱处理-次氯酸盐漂白(CEH)漂白;漂白过程不产生有毒有害的可吸附有机卤化物(AOX),且仅整合预处理(Q)段有废水排放,废水色度低、污染负荷轻,易处理,可达标排放;相对传统漂白,新技术的实施并不会增加运行费用,主体设备投资约为1355万元人民币。

关键词: 蔗渣浆;全无氯漂白;生产实践;可吸附有机卤化物

中图分类号:TQ35;TS745

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2014)06-0069-06

Production Practice of Total Chlorine Free Clean Bleaching Bagasse Pulp

HE Shui-lin, LI Jun, LI Zhi, XU Jun, MO Li-huan

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The experimental research, process design and production practice of total chlorine free OpQPo bleaching bagasse pulp were introduced in this paper. The results showed that Kappa number decreased from 14.0 – 15.0 to 7.0 – 7.3 with a 50% – 51% removal of residual lignin, and pulp brightness increased from 42% – 45% (ISO) to 58% – 60% (ISO) after a strengthened oxygen delignification. The production practice showed a better performance than that in lab. After subsequent pretreatment and pressurized hydrogen peroxide bleaching, the final pulp brightness was beyond 80% and the viscosity was over 800 mL/g. The pulp quality was much better than traditional Chlorine-Alkali Extraction-Hypochlorite (CEH) bleached pulp. Moreover, adsorbable organic halides (AOX) was not generated any more in the bleaching process. The wastewater was only discharged in chelating pretreatment (Q) stage and easily treated to meet the critical discharge standard due to its lower chromaticity and lower pollution load. In contrast to the traditional bleaching, no additional investment was needed in this new technology. Besides, the production procedure was flexible and the operation was stable. The investment of main equipments was about ¥13.55 million yuan.

Key words: bagasse pulp; OpQPo bleaching; production practice; AOX

蔗渣是制糖工业的副产物,其用于制浆造纸具有易煮易漂的特点。同时,蔗渣有较好的制浆性能,化学品用量相对木材少,硅含量低于其它草类原料,是我国制浆造纸工业中非常重要的非木材纤维原料^[1],但目前多数蔗渣制浆厂仍采用传统低浓含氯漂白方法,废水排放量大并且含有大量有毒有害的可吸附有机卤化物(AOX),是制浆造纸工业的重要污染源。随着我国《制浆造纸工业废水污染物排放标准》(GB3544—2008)的颁布实施,传统含氯漂白方法无论是废水排放量还是废水污染负荷都无法满足新标准的要求。因此,实施纸浆清洁漂白生产技术以取代低浓氯气漂白-碱处理-次氯酸盐漂白(CEH)三段漂白已成为解决制浆造纸工业水污染问题的关键。国际上,针对木材原料的纸浆清洁漂白

收稿日期:2013-10-21

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2010CB732205);华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(201356)

作者简介:何水淋(1987—)女,广西桂林人,硕士生,主要从事纸浆清洁生产技术的研究

* 通讯作者:徐 峻,男,博士,硕士生导师,主要从事制浆造纸新技术与植物资源利用方面的研究工作;E-mail: xujun@scut.edu.cn.

生产技术主要有无元素氯 (ECF) 漂白或全无氯 (TCF) 漂白,已有几十年的历史,具有良好的环境效益,工艺较成熟^[2-4]。然而相对于木材原料,蔗渣等非木材原料制浆生产规模相对木浆生产线小很多,因此用于木浆的漂白工艺,特别是漂白装备并不能完全适用于蔗渣浆的漂白。在消化吸收和自主创新的基础上,华南理工大学制浆造纸新技术与装备研发中心推出的中浓短序氧脱木质素-螯合预处理-压力过氧化氢漂白 (OpQPo) 清洁漂白流程于 2008 年在年产 5 万吨的麦草浆生产线上实施^[5];之后又推出了全无氯过氧化氢强化氧脱木质素-螯合预处理-压力过氧化氢漂白 (OpQPo) 兼顾无元素氯氧脱木质素-二氧化氯漂白-压力过氧化氢强化碱抽提 (ODEop) 的清洁漂白流程,于 2011 年在年产 5 万吨的蔗渣浆生产线上实施。该生产线具有 1 套装置运行两种漂白流程的特点,可适用不同产品生产。从运行情况来看,各项技术指标达到预定目标,综合运行成本低于传统 CEH 漂白生产线,废水排放量少,易处理,可达标排放,具有重大的环保示范意义。现将该项目运行 OpQPo 流程时的小试实验及生产实践的经验介绍如下,对新厂设计和旧厂漂白改造具有一定的参考意义。

1 小试实验

1.1 原料

未漂蔗渣浆由广西某制浆厂提供,原浆的卡伯值 14.2,黏度 1 065.3 mL/g,白度 44.4% (ISO,下同)。

1.2 漂白工艺实验

过氧化氢强化氧脱木质素 (Op) 及压力过氧化氢漂白 (Po) 在带有搅拌器的 FYXD 型高压釜中进行;螯合预处理 (Q) 在聚乙烯密封袋中进行,恒温水浴锅调节温度,每隔 15 min 揉搓浆料,使化学品与浆混合均匀,待到规定的时间后取出洗净。为研究合适的漂白工艺,先以主要化学品用量,反应时间,反应温度为主要参数,进行三因素三水平正交试验,得出初步合适参数,并结合前期研究成果^[6-7],最后确定的工艺参数如下:

Op 段:浆浓 10 %,温度 90~100 ℃,反应 60 min,NaOH 2.0 %,MgSO₄ 0.5 %,H₂O₂ 0.5 %,氧压 0.4 MPa; Q 段:浆浓 10 %,温度 65 ℃,反应 60 min,螯合剂 DTPA 0.1 %,H₂SO₄ 1.5 %; Po 段:浆浓 10 %,温度 100~105 ℃,反应 120 min,H₂O₂ 2.5 %,NaOH 1.0 %,MgSO₄ 0.5 %,螯合剂 DTPA 0.1 %,活化剂 0.1 %。

1.3 小试实验结果

OpQPo 小试实验结果如表 1 所示,单段氧脱木质素率达 50 %,终漂浆白度为 82.5 % (ISO),两段漂白浆得率大于 92 %,达到工艺目标白度 >80 % (ISO) 的要求。根据小试实验结果可知采用如 1.2 节所述的漂白工艺参数可生产出符合目标白度的浆料,据此确定了 OpQPo 全无氯漂白工艺参数,然后根据实验结果设计漂白生产工艺流程,并选择合适的设备。

表 1 OpQPo 漂白实验结果¹⁾
Table 1 Results of OpQPo bleaching

漂段 stage	白度/% (ISO) brightness	卡伯值 kappa number	脱木质素率/% ratio of delignification	黏度/(mL·g ⁻¹) viscosity	得率/% yield
未漂浆 unbleached	44.4	14.2	—	1065.3	—
Op	56.4	7.1	50	967.8	95.4
QPo	82.5	—	—	873.4	92.5

1) Op 浆为过氧化氢强化的氧脱木质素浆 Op pulp is reinfoired oxygen delignification of hydrogen peroxide pulp; QPo 浆为终漂浆 QPo is bleaching pulp; 得率以未漂浆为基准进行计算 calculating yield was based on unbleached pulp

2 漂白工艺流程设计

生产线的漂白工艺流程,在设计上采用筛前氧脱木质素,即由提取工段来得的未漂浆先经过单段氧脱木质素,然后再进行封闭筛选;筛选后的浆料经两台鼓式真空洗浆机洗涤浓缩,之后进行 Q 预处理和 Po 漂白,最后漂白浆经压浆机挤压挤至质量分数约 30 %~40 % 后送到周边造纸厂使用。

工艺流程简图如图 1 所示。

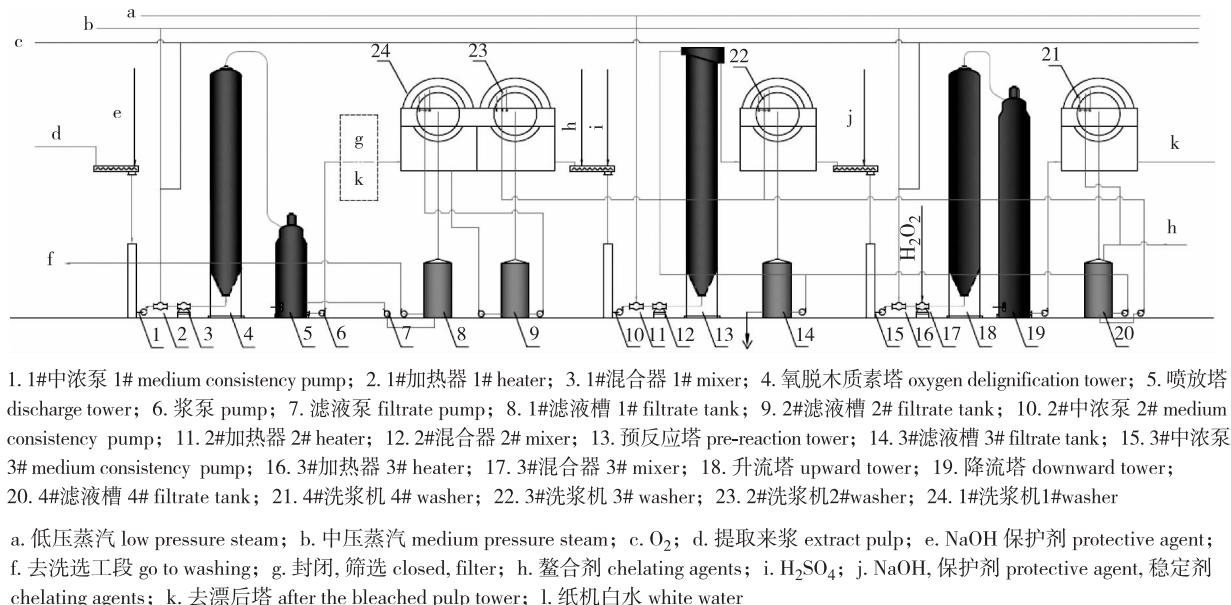


图 1 OpQPo 漂白流程简图

Fig.1 Technological process diagram of OpQPo bleaching

2.1 过氧化氢强化氧脱木质素段 (Op)

氧脱木质素是对蒸煮后的粗浆进行进一步的脱木质素^[8],从而减少后续漂白段的化学品用量,进而减轻整个制浆系统的污染负荷,其具有环境污染少,漂白费用低,纸浆质量优,容易操作等优点^[9]。过氧化氢强化的氧脱木质素可使氧脱木质素浆的白度大幅提升,并且能够提高纸浆后续可漂性和高白度的稳定性^[10]。由于蔗渣浆经单段氧脱木质素后卡伯值已经降至 7 左右,白度也达 55%,因此采用单段氧脱木质素即可。此外,由于氧脱木质素所需温度较高,因此将筛选净化放置在氧脱木质素段后,以减少蒸汽的使用量。

由提取工段来的浆浓度为 15 % 左右的未漂浆,在出口螺旋处加入 NaOH 和 MgSO₄,经回用洗涤水稀释至 10 %~12 % 后由中浓泵泵出,在蒸汽加热器中通入中压蒸汽和 O₂,在这里纸浆被加热至约 90~100 °C 左右的温度,然后再加入 H₂O₂,经中浓混合器充分混合后的纸浆在带有压力的升流氧脱木质素塔内反应约 60 min,塔顶压力约 0.3~0.4 MPa,然后由塔顶喷放到喷放锅。氧脱浆经筛选净化系统后再经 2 台真空洗涤后送入螯合预处理段。

本段洗涤废水呈碱性,并且色度较大,化学性质与提取段黑液相似,因此可逆流回到提取工段作为洗涤水使用,最终进入碱回收系统,此处无废水排放。

2.2 螯合预处理段 (Q)

纸浆中含有的过渡金属离子对高温过氧化氢漂白的影响至关重要^[11]。螯合预处理的目的是去除纸浆中的铁、锰、铜等过渡金属离子,对促进过氧化氢的利用率,保护碳水化合物,提高白度都有显著效果。

由 2#洗浆机来的浆浓度为 12 % 左右的浆料,在出口螺旋处加入螯合剂 DTPA 和 H₂SO₄ 进行初步混合,再经中浓泵泵、蒸汽加热器、中浓混合器进一步充分混合加热之后,送入常压升流式预处理塔反应 60 min,温度约为 65 °C。预处理后的纸浆在塔顶经稀释后,利用高度差,自动溢流至 3#洗浆机洗涤浓缩。通过这一设计,可减少 1 次浆料贮存、泵送过程,降低了设备和基建投资。实践证明本设计经济科学,运行中未出现浆料堵塞和稀释不均的现象。

由于此段废水呈酸性,且含有螯合分离的金属离子,因此除回用于本段塔顶浆料的稀释外,约 50 % 的滤液由此排出,送废水处理系统进行厂内处理。本段也是整个漂白流程中唯一的中段废水排出口。

2.3 压力过氧化氢漂白段(Po)

过氧化氢既可作脱木质素剂,也可作漂白剂^[12]。其漂白机理主要是消除纸浆中的发色基团,直接提高漂白浆的白度,它具有投资成本低,不产生 AOX,容易操作等特点,特别适用于非木浆的漂白。与传统常规过氧化氢漂白相比,压力过氧化氢漂白反应体系中含氧自由基增多,在 HO·和 O₂⁻·自由基的协同作用下可以与木质素的酚型和非酚型结构反应,使木质素的侧链断裂碎解,提高脱木质素效果,可大幅提高白度和白度的稳定性^[13-14],因此在本生产线中起主要漂白作用。由中浓过氧化氢漂白的反应动力学可知,在反应开始后的 10~20 min 内,过氧化氢消耗约 50 %,随后需一定的反应时间才能保证漂到目标白度。此外,为防止过氧化氢在初始阶段反应时还未与纤维产生接触便产生无效分解,需要给纸浆施加一定的静压,以便减少无效分解^[15],因此过氧化氢漂白塔在结构上采用升降流相结合模式,反应初始 60 min 在升流式塔内完成,随后 60 min 在降流塔内完成。

由预处理段洗浆机来的浆浓为 12 % 左右的浆料,在出口螺旋处按产量加入 NaOH、MgSO₄、DTPA、活化剂等化学品,落入中浓浆泵立管,并由中浓浆泵泵出,然后依次通过蒸汽加热器和中浓混合器,在蒸汽加热器中通入中压蒸汽和 O₂ 使纸浆温度达到 100~105 ℃,之后在中浓混合器前加入 H₂O₂,经充分混合后进入升流漂白塔,反应约 60 min 后纸浆进入降流反应塔反应 60 min,随后在塔底经稀释送入 4#洗浆机洗涤浓缩,然后送入漂后贮浆塔。

本段洗涤水偏碱性,残碱和色度很低,可全部逆流回用至 Q 段和 Op 段洗浆机做洗涤水,以及本段洗浆机上浆前纸浆的稀释水用,此段也无废水排出。

3 生产运行实践结果与讨论

以上工艺技术和流程组成的漂白生产线经过 1 年多的生产运行,各项指标均达到预期要求,工艺和设备运行稳定可靠。

3.1 运行效果

根据生产线现场实验室的生产记录,未漂浆卡伯值在 14.0~15.0 之间,经氧脱木质素后卡伯值下降至 7.0~7.3 左右,脱木质素率在 50 %~51 % 左右,纸浆白度也从 42 %~45 % 左右提高到 58 %~60 % 左右,生产效果略优于实验室小试结果。由此证明,氧脱木质素不仅明显地提高了纸浆的白度,而且有效地降解了木质素,为后续提高纸浆白度创造良好的条件。

另外,将本生产线漂白浆产品与另外两家企业生产的传统氯气漂白-碱处理-次氯酸盐漂白(CEH)蔗渣浆和二氧化氯预处理-碱处理-二氧化氯漂白(D₀ED₁)蔗渣浆进行对比,按 GB/T 24323—2009 进行物理特性分析,检测结果如表 2 所示。

表 2 不同漂白方式下纸浆特性对比
Table 2 Bleached pulp characteristics with different bleaching sequences

	白度/% (ISO) brightness	灰分/% ash	黏度/ (mL·g ⁻¹) viscosity	撕裂指数/ (mN·m ² ·g ⁻¹) tear index	耐破指数/ (kPa·m ² ·g ⁻¹) burst index	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹) tensile index	裂断长/km breaking length	伸长率/% elongation
OpQP ₀	83.1	0.513	888.7	4.59	5.14	76.71	7.83	3.98
D ₀ ED ₁	86.0	0.542	928.7	4.48	5.19	77.12	7.87	3.24
CEH	79.5	0.912	531.4	4.13	5.08	71.52	7.32	3.18

从表 2 可以看出,采用 OpQP₀ 漂白流程,产品的白度达到 83.1 %,高于目标白度 80 % 的要求,也高于传统 CEH 漂白浆的白度,但低于 D₀ED₁ 漂白浆白度。从灰分含量来看,OpQP₀ 浆的灰分最低,只有 0.513 %,其次是 D₀ED₁ 浆,CEH 浆的灰分最大,达 0.912 %;而且,从所得灰分残余物的颜色来看,全无氯漂白浆灰分显白色,颜色最浅,二氧化氯漂白浆灰分略显黄色。这是由于纸浆的灰分是试样经高温燃烧和灰化后剩余的矿物质,多为无机盐类,而整合预处理过程除去了大量的 Fe、Cu、Mn 等可产生颜色的金属离子,进而降低了纸浆中无机盐的含量。

纸浆黏度主要用于测定纤维素分子链的平均长度,反映了制浆生产过程中纤维素被降解破坏的程

度。从表2可以看出,OpQPo漂白浆的黏度略低于D₀ED₁漂白浆,但比传统CEH漂白浆的粘度531.4 mL/g高出67%,这主要是因为压力条件下过氧化氢漂白的选择性增强,对纤维的降解较少,而次氯酸盐漂白选择性较差,容易引起纤维素的降解,因此黏度较低。

从纸浆的物理性能来看,OpQPo漂白浆的撕裂指数、耐破指数、抗张指数、裂断长和D₀ED₁漂白浆相当,均高于CEH漂白浆,表明采用现代中浓清洁漂白技术可以明显提高纸浆的品质。此外,OpQPo漂白浆的伸长率为3.98%,相比D₀ED₁漂白浆高出23%,CEH漂白浆高出25%,表明采用本流程所制取的纸浆纤维柔软性较好,因此用于生产生活用纸是非常有利的。

3.2 环境效益

整个漂白操作单元只有Q段有废水排放,每吨浆废水排放量约30 m³,远低于传统CEH漂白浆厂的60~100 m³。由于不采用含氯漂剂,漂白过程不产生有毒有害可吸附有机卤化物(AOX),加之氧脱木质素段的高浓有机废水进入碱回收系统,因此本工艺漂白废水的污染负荷也低于传统CEH漂白浆厂。经检测,中段废水的化学耗氧量(COD)约为650 mg/L,生物需氧量(BOD₅)为100 mg/L,色度约70倍。

由于暂时还没有针对AOX既经济又有效的处理方法^[16-17],现有的以氧化降解、絮凝沉淀为主要手段的废水处理方法对有机氯化物的降解或分离效果是有限的,因此传统CEH漂白废水AOX排放限量这一指标上,难以实现达标。而采用本流程,仅使用成熟的物化+厌氧+好氧处理即可达标排放,在线监测结果表明,总排放废水COD在50~70 mg/L,氨氮4~6 mg/L,远低于GB 3544—2008的排放限值。

3.3 设备投资情况

Op段:中浓浆泵1个、蒸汽加热器2个、中浓混合器1个、氧脱木质素反应塔1个、喷放浆槽1个、鼓式真空洗浆机2台、滤液槽2个、滤液泵4个、浆泵1个;Q/D段:中浓浆泵1个、蒸汽加热器2个、中浓混合器1个、预反应塔1个、塔顶卸料器1个、鼓式真空洗浆机1台、滤液槽1个、滤液泵2个;Po段:中浓浆泵1个、蒸汽加热器2个、中浓混合器1个、升流反应塔1个、降流反应塔1个、鼓式真空洗浆机1台、滤液槽1个、滤液泵1个。此外,还需配套装置制氧站和药液制备系统各一套。全部设备除中浓泵使用进口设备外,其它装备均采用国内成熟设备。另外,整合预处理段为满足酸性整合预处理和二氧化氯漂白两种流程防腐的需要,各设备与浆料接触的部件均采用耐腐蚀材料,如Q/D段洗浆机采用2205双相钢材质、洗浆机滤液槽采用玻璃钢材质。按项目建设时的物价水平,本漂白流程的主要设备投资约为1355万元。

3.4 运行成本分析

运行成本包括多个方面,这里仅从漂白化学品消耗、水、电、汽消耗,以及废水处理成本方面进行对比分析。OpQPo的化学品消耗参见1.2节,CEH漂白化学品主要包括NaOH、Cl₂、Ca(ClO)₂等^[18],按消耗量计算,前者比后者高出约80元/吨(以绝干浆质量计,下同)。从水、电、汽消耗方面,由于本流程均采用中浓升流漂白方式且漂白温度较高,因而电耗、汽耗较CEH漂白高,但水耗较传统低浓CEH漂白低,总的来看,在水电汽方面,前者比后者高出约60元/吨。从综合废水处理方面来看,新技术废水排放总量低,且采用常规处理即可实现达标排放,据统计废水处理成本约需150元/吨;传统CEH漂白废水排放大,除常规处理外,还必须采用深度处理,才能使COD指标达到100 mg/L以下,据广西环保监测站调查废水处理约需300元/吨,因此,前者比后者节约废水处理成本150元/吨。

综合考虑直接生产成本和废水处理成本,新技术和传统技术运行成本相差甚微,因此新技术的实施并不会增加运行成本。

4 结语

4.1 本生产线是国内第一条蔗渣浆OpQPo漂白生产线,经过一年多的生产运行,实践证明流程设计合理、紧凑,设备运行可靠、稳定。为推动蔗渣浆的清洁漂白起到了良好的示范作用。

4.2 较传统CEH漂白,采用现代中浓清洁漂白技术可以明显提高纸浆的品质。OpQPo漂白纸浆强度高,耐破指数5.14 kPa·m²/g,抗张指数76.71 N·m/g,灰分0.513%,伸长率3.98%,白度>80%

(ISO), 粘度 >800 mL/g。

4.3 采用本漂白流程, 用水量、废水排放量和废水污染负荷大幅下降, 废水易处理达标排放, 具有良好的环境效益; 主体设备投资约为 1 355 万元; 综合考虑废水处理费用, 采用新技术并不会增加运行成本。

参考文献:

- [1] 曹邦威. 蔗渣原料在造纸工业中的应用[J]. 纸和造纸, 2006, 25: 21-23.
- [2] FLETCHER D E, JOHANSSON N G, BASTA J J, et al. TCF bleaching of sulfite pulps: New aspects[J]. Tappi Journal, 1997, 80(12): 143-147.
- [3] FUHRMANN A L, RAUTONEN R. Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1997, 23(10): 487-493.
- [4] NORMANDEAU G M. ECF bleach plant scale solutions at DMI Peace River Pulp Division[J]. Pulp and Paper Canada, 2003, 104(4): 32-36.
- [5] 李军, 李焜, 吴绘敏, 等. 麦草浆 OQPo 清洁漂白生产实践[J]. 中国造纸, 2009, 28(6): 38-41.
- [6] 刘艳兰, 陈克复, 李军, 等. 蔗渣浆的全无氯漂白工艺[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2010, 38(2): 29-30, 66.
- [7] 王兆江, 陈克复, 李军, 等. 碱法蔗渣浆全无氯漂白技术研究[J]. 中国造纸, 2009, 28(12): 1-4.
- [8] VALCHEV I, VALCHEV E, CHRISTOVA E. Kinetics of oxygen delignification of hardwood kraft pulp[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 1999, 33(3): 303-310.
- [9] MALINEN R, FUHRMANN A. Recent trends in bleaching of chemical pulp[J]. Paper and Timber, 1995, 77(3): 78-83.
- [10] 刘艳兰, 陈克复, 李军, 等. 麦草浆过氧化氢强化氧脱木质素的研究[J]. 中国造纸, 2009, 28(9): 13-16.
- [11] ZHANG Zeng, ZHAN Huai-yu, JAMEEL H, et al. Influence and control of metal ions: An investigation into high temperature peroxide bleaching[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 2000, 28(2): 35-41.
- [12] GELLERSTEDT G, ZHANG Li-ming. Chemistry of TCF-bleaching with oxygen and hydrogen peroxide[J]. ACS Symposium Series, 2001, 785: 61-72.
- [13] STROMBERG B, SZOPINSKI R. Pressurized hydrogen peroxide bleaching for improved TCF bleaching[C]//Proceedings of the 1994 International Pulp Bleaching Conference. Atlanta: TAPPI Press, 1994.
- [14] 邱玉桂, 徐淑莺, 余莉娜, 等. 自由基与纸浆漂白(I)—自由基的产生及其在漂白中的作用[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2001, 29(1): 64-69.
- [15] 陈克复. 中高浓制浆造纸技术的理论与实践[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [16] 李玉峰, 陈嘉川, 杨桂花. 简述几种 AOX 的治理技术[J]. 上海造纸, 2007, 38(5): 57-59.
- [17] YUKIO N, SAYURI Y, AKIKO K. Adsorbable organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2001, 3(2): 126-134.
- [18] 黄毅华. 桉木蔗渣混合浆的漂白[J]. 广西轻工业, 2004(4): 24-27.