

二氧化氯与制浆造纸废水排放新标准

谢慧芳^{1,2} 贺启环³ 范 祥⁴

(1. 南京林业大学化学工程学院环境工程系, 南京市, 210037;
2. 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 南京市, 210037;
3. 南京理工大学化工学院, 南京市, 210094; 4. 南京华源水处理工业设备厂, 南京市, 239236)

摘 要 指出2008年国家颁布实施的新的《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544- 2008) 中, 将可吸附有机卤素(AOX)和二噁英指标增列为强制性标准, 这要求原来的纸浆漂白工艺由元素氯漂白升级为环境更友好的漂白技术, 而二氧化氯漂白被认为是目前较好的选择。介绍了国内外这方面的概况, 分析了国内二氧化氯生产和纸浆漂白存在的问题, 提出了解决问题的途径与方法, 为实施新的排放标准提供了前瞻性的参考意见。作者认为二氧化氯漂白工艺的全面推广应用任重道远, 还有许多工作要做, 但同时对国内二氧化氯行业来说是一个极好的发展良机。

关键词 二氧化氯; 制浆造纸废水; 二噁英

1 前言

制浆造纸工业作为国民经济支柱产业之一, 近年来环保问题常成为其发展的瓶颈。2008年8月1日起开始实施的新的《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544- 2008) 将可吸附有机卤素(AOX)和二噁英指标增列为强制执行指标, 浓度限值及相应的基准取水量以国际领先水平

为参照。新标准的实施说明中国制浆造纸行业环境管理的范围已扩展到强化控制“重点污染物”方面, 旨在对中国造纸行业的生产工艺进步带来明显的促进作用, 意味着国内制浆造纸企业将面临着更为严格的环保要求。对现有浆纸联合企业而言, 要在2011年7月1日达到排放标准要求(见表1), 则意味着其必须完成漂白工艺和/或废水处理工艺的升级改造, 否则很难达到新的排放标准的要求^[1~4]。

表 1 车间或生产设施废水排放口 AOX 和二噁英排放限值 (强制性)

排 放 限 值	现 有 企 业		新建企业	特别排
	2009. 5. 1~ 2011. 6. 30	2011. 7. 1 起	2008. 8. 1 起	放限值
可吸附有机卤素(AOX) / mg/l	15	12	12	8
二噁英/ pgTEQ/l	-	30	30	30

AOX(可吸附有机卤素)指在常规条件下, 可被活性炭吸附的结合在有机化合物中的卤族元素(包括氟、氯和溴)的总量(以氯计), 是总有机卤化物的一部分。AOX 具有致畸、致癌、致突变等危害, 属剧毒化学物质, 因此新标准要求对其在车间或生产装置排放口采样。新标准要求新建制浆企业 AOX 排放浓度限值为 12mg/

l, 相当于污染负荷在 0.6~ 1.1kg AOX/t 风干浆, 而传统的制浆和元素氯漂白工艺 AOX 的排放量超过 3kg/t 风干浆。

传统氯漂工艺除了产生 AOX 污染物外,

作者简介: 谢慧芳, 女, 南京林业大学化学工程学院博士、副教授。本课题由江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金资助(200911)。

还会产生二噁英污染物。二噁英的前驱体主要来源是被多氯化物污染的木材或芦苇、麦草等原料以及用来消除泡沫的油性消泡剂,采用氯漂工艺这些物质会转化为二噁英。由于严格了 AOX 的排放限值,在很大程度上减少或取消元素氯漂,从而相应的控制了二噁英的产生,如果采用非油性的消泡剂进行废水泡沫消除,可以使二噁英污染进一步降低;此外,我国目前只有少数单位可以进行二噁英的监测,且监测费用相当昂贵,尚不具备常规监测的能力。因此,对现有企业,标准中暂不列入二噁英污染物的控制指标。

研究表明,导致 AOX 产生以及对漂白废水急性毒性贡献最大的是氯气、次氯酸和次氯酸根(统一俗称“元素氯”,是沿用制浆造纸行业说法,下同)。显然传统的以元素氯为主的漂白工艺无法满足新标准的要求,需要寻求新的环境友好的漂白技术^[1~4]。

2 国内外制浆造纸业二氧化氯制备与应用概况

2.1 国外概况

上个世纪四十年代后期,加拿大 Toronto 大学的 Howard Rapson 博士将 ClO_2 引入到造纸工业中,从而生产出强度和亮度都很高的纸张,使纸张强度和亮度达到了前所未有的统一^[6]。上个世纪八十年代, Rapson 博士又认识到用 ClO_2 漂白生产纸张后产生的废水中不含诱变物质。这个发现导致了在美国和其他地区 ClO_2 几乎完全取代了氯气在漂白领域中的地位^[5]。

美国环保局(Environmental Protection Agency, EPA)公布的经济上可实现的最适用技术(Best Available Technology Economically, BAT)包括有采用 100% ClO_2 替代元素氯漂白,配合封闭筛选、碱抽提过程中用氧和过氧化氢强化、高效的生化废水处理等技术措施,目的是将 AOX 的排放控制在 0.448 kg/t 浆范围内。美国环保局(EPA)认为 ECF(无元素氯)

漂白可解决有毒污染问题,但瑞典、德国等欧洲国家则存在不同意见^[7]。目前 ECF 浆已主导世界漂白化学浆市场^[1,5]。

在这种背景下,结合国内技术水平,制浆造纸企业采用全部或部分二氧化氯取代元素氯进行漂白就成为较好的选择之一。

2.2 国内概况

我国在 20 世纪 90 年代中期,兴建了内蒙扎兰屯、福建邵武、广西贺达、广西凤凰、四川雅安和云南云理等具有一定规模的化学浆厂,从国外引进了二氧化氯发生系统。21 世纪后我国新建的较大规模制浆生产线中采用二氧化氯(ECF)漂白的企业有近 20 家。但目前国内制浆造纸行业所用的二氧化氯发生系统全部自国外引进,主要有加拿大 Sterling 纸浆化学品公司(现改名为 ERCO Wideworld)的 R8 法(如福建越秀邵武制浆造纸有限公司、广西南宁造纸厂、贺县纸浆厂等),加拿大 Kvaerner Chemetics 公司的综合法(又称联合法, R6 法)(如山东森博浆纸有限公司、四川雅安中竹纸业有限责任公司)和瑞典 EKA 公司的 SVP 法(江苏镇江金河纸业有限公司中试)。其中 R8 应用较多,其特点是工艺流程简单,不需要催化剂,投资省,生产效率高,但需要消耗大量硫酸,运行费用较高,副产品回收应用存在一定问题。综合法一次性投资较大,含有的三大系统互相制约,技术要求水平高。

进口设备运行较好,有成熟的运行经验,但存在造价高(数百万美元/套),售后服务慢,备件价格很贵的缺点。这在一定程度上加重了国内浆厂的经济负担,且技术上也受制于人。如国内某大型浆厂引进设备时,外方未提供任何关于二氧化氯发生器的图纸资料,使得厂方在实践中遇到诸多难题。这些问题严重阻碍了二氧化氯漂白技术在国内的推广。

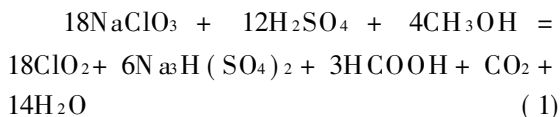
总之,为了达到更高的产品质量和环保要求,大规模的二氧化氯制备系统国产化势在必行,目前国内一些企业也开始着手研制大规模的二氧化氯发生器。二氧化氯制备系统国产化

首先需要明确的问题是需要满足 AOX 等废水排放指标要求和符合漂白质量要求的二氧化氯漂液的质量指标,从而可以有目标地选择制备工艺及调控方法。

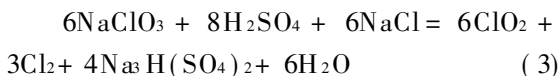
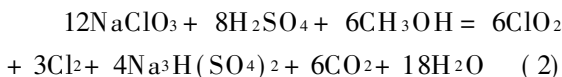
3 国内二氧化氯生产工艺分析

目前国内引进的制备系统都是基于制备纯的漂白用二氧化氯溶液,而实际在二氧化氯制备中,由于原料、反应条件、二氧化氯本身物性等因素影响,制备得到的二氧化氯溶液中成份较复杂,含有以氯为主的一些副产物。以国内外应用较多的 R8 法二氧化氯制备系统为例,二氧化氯溶液中就会含有相当量的氯。R8 法是用甲醇为还原剂,在酸性条件下还原氯酸钠:

主反应为:



副反应为:



从以上反应可以看出,工业上制备出的二氧化氯水溶液中将含有一定量的元素氯,将对漂白效果、漂白废水中 AOX 的含量产生一定的影响。虽然在二氧化氯的技术指标中标明 R8 法可生产出浓度为 8.5~10g/l 的二氧化氯溶液,其中氯的浓度 $\leq 0.2\text{g/l}$ 。但数据显示在目前国内企业所制备的工业二氧化氯溶液中,所含元素氯占总有效氯量的 3~5%。根据经验公式估计,由二氧化氯段生成的 AOX 中,大约 21% 左右是由其中的氯产生的有机氯化物所贡献。而国内引进的综合法生产的二氧化氯溶液中氯的含量更高,在二氧化氯浓度为 8.0 $\pm 0.5\text{g/l}$ 时,氯的浓度达到 2.0 $\pm 0.3\text{g/l}$ ^[8]。

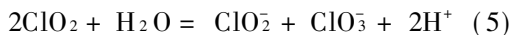
除了副反应外,二氧化氯本身还易发生分解(式 4)、歧化(式 5)等反应,使漂白效果下降,

并产生出次氯酸根、氯酸根等。

分解反应:

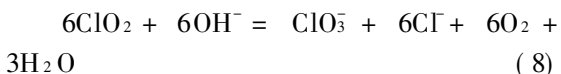
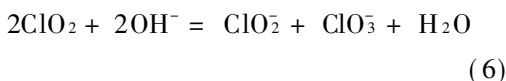


歧化反应:



如山东森博浆纸有限公司在生产中就发现二氧化氯分解是二氧化氯制备过程中对生产影响最大且原因不易查找的最常见的现象^[9]。

若漂白是在碱性、高温条件下进行,也会发生二氧化氯在碱性条件下的歧化反应(式 6)和其它副反应(式 7 和 8):



据报道,如果工艺过程控制不好,在脱木素过程中会有高达 40% 的 ClO_2 转变成元素氯,二噁英的生成可能减少,但不能完全消除^[1]。可见,工业上制备的二氧化氯漂液中常常含有部分亚氯酸根、氯酸根、氯等,另外在漂白操作过程中也会导致二氧化氯的无效分解,这些均可能造成漂白效果下降,排放废水中 AOX 或二噁英超标,产品中二噁英含量过高等不良后果。当元素氯含量达到一定比例时,采用二氧化氯漂白提高产品质量,降低排放废水和纸产品中的 AOX 和二噁英含量的初衷将无法实现。即使采用纯二氧化氯制备工艺,其中以氯为主的副产物也是不容回避的事实,对于技术管理水平不是特别高的企业,很可能有违选择该类工艺的初衷。而对中国一些规模较小的制浆生产线而言,二氧化氯部分取代元素氯则被认为是经济可行的改进工艺^[10]。从制备和使用过程综合考虑,目前急需明确的问题之一就是氯的形态对浆产品质量、废水中污染物种类、浓度和毒性的影响。

4 二氧化氯与氯气的混合漂白问题

目前国内关于二氧化氯用于漂白、消毒方

面的优点宣传较多,但其可能发生的各种副反应及由此带来的副产物及其毒性认识不足。因此,急需明确的问题是在目前技术条件(即漂白和废水处理工艺)下,采用不同二氧化氯漂白工艺时,二氧化氯漂液中所允许的元素氯的含量。

目前国内较成熟的小规模二氧化氯发生器广泛采用以氯酸钠和盐酸为原料制备二氧化氯为主、氯气为辅的混合气体,得到的二氧化氯溶液中含有一定量的氯,理论上 ClO_2/Cl_2 (摩尔比) = 2,但目前商业化小型二氧化氯发生器一般为 1.2^[11]。如果能够将制备得到的二氧化氯溶液直接(D/C 氯化)或经纯化或改性^[11,12]后用于纸浆漂白,则生产成本、运行费用等将远低于纯二氧化氯制备系统。目前,对于规模较小的生产线而言,在原来漂白系统的氯化或次氯酸盐漂白段采用 ClO_2 取代(或部分取代)元素氯,以提高产品质量,降低排放废水中 AOX 浓度更具吸引力^[10],用部分二氧化氯取代氯气用于 CEpH 漂白有利于提高纸浆强度、白度、得率,并可降低漂白废水中有机氯化物(AOX)的含量。但必须对混合漂液组成或部分取代在漂白过程中所需的工艺条件、产生的副产物、排放废水中 AOX 等指标有明确的认识。有实验结果表明:小型二氧化氯发生器适合于制浆产能相对较低,又期望短期使用二氧化氯的制浆造纸企业。这对于二氧化氯行业来说也是一个极好的发展良机。

因此,需要建立不同形态氯含量与浆产品质量、废水中 AOX 等污染物间的对应关系,明确在目前废水处理技术水平及排放标准要求下所允许的元素氯的含量,制定适合于纸浆漂白的二氧化氯溶液的指标体系质量及技术保证体系。

5 目前应解决的主要问题

要解决这些问题,首先必须了解在不同操作条件下所制备的二氧化氯溶液中二氧化氯的有效含量、氯的不同存在形态,即对生产工艺进

行调整;其次必须了解不同比例组成的漂液对漂白过程及效果的影响,所需的操作工况及由此产生的 AOX 及二噁英量及其归趋;最后,需要建立能有效准确进行二氧化氯漂液产品性能评价的指标体系、检测方法及相应漂白工艺参数,确保漂白工段的正常生产,降低二噁英的生成,确保所排废水经生化处理后其 AOX 等各项指标符合 GB3544-2008 规定浓度限值。

因此目前研究工作应首先分析测定不同工况条件下制备的二氧化氯漂液中不同氯的存在形态;然后选择有代表性的漂液进行不同漂序的漂白试验,考察其对漂白效果的影响,重点表征所产生废水及浆中的 AOX 和二噁英对漂液组成的影响;最后结合较先进成熟的污水生化处理技术,从而最终确定能够满足要求的元素氯的允许浓度,提出适合于纸浆漂白的二氧化氯溶液的质量指标体系及技术保证体系。对于经生化处理未能达到排放标准要求的废水,则对其残留的 AOX 性质进行系统分析研究,考虑采用降解有机氯化物的优势菌进行进一步强化处理,研究其降解机理,为进一步提升废水处理效率提供理论和技术储备。

6 结论

目前,国内二氧化氯行业正在积极开发具有自主知识产权的适用于纸浆漂白的大型二氧化氯发生设备(日产 8 吨及以上)。国产化过程中一方面应该加强新工艺的研发,以求制备出高纯度的二氧化氯漂液;同时也应加强对国内应用较成熟的工艺(如盐酸法,必要时进行纯化或改性)适用性研究,通过配套调整漂白工艺及参数,提高企业废水处理水平,从而在较大程度上降低企业的一次性投资和生产成本,从而更有利于二氧化氯漂白技术在中国的推广,特别是对于中小型企业而言。

二氧化氯行业应立足于大型二氧化氯制备系统的国产化,重点解决国产化过程中工艺选择的关键问题,建立适合新排放标准的质量及

技术保证体系,对提升国内制浆造纸企业清洁生产水平、消减污染物特别是有毒污染物的排放发挥积极作用。一套大型的二氧化氯发生装置平均价格在 60 万元以上,显然这也为二氧化氯带来了巨大的国内市场,是二氧化氯行业发展的一个良机。当然,二氧化氯漂白还得面对全无氯漂白工艺的挑战和竞争,二氧化氯漂白工艺的全面推广应用仍是任重道远。

参 考 文 献

[1] 邝仕均. 无元素氯漂白与全无氯漂白[J]. 中国造纸, 2005(3): 51~ 56

[2] 宋云,程言君,王洁等. 关于草浆漂白废水中有机氯化物的研究[J], 中国造纸, 2005(3): 51~ 53

[3] 于红霞,程静,金洪均,漂白废水中关键有毒物质鉴别实例实验[J]. 应用生态学报, 2001, 12(3): 458~ 460

[4] K. Ranganathan, S. Jeyapaul, D. C. Sharma, Assessment of water pollution in different bleaching based pa-

per manufacturing and textile dyeing industries in India, Environ Monit Assess, 2007, 134: 363~ 372

[5] 曹邦威, 减少漂白工序污染物排放的途径[J], 中华纸业, 2008(18): 12~ 15

[6] W. Howard Rapson, The Bleaching of Pulp (Tappi Monograph Series No. 27), Technical Assn Pulp and Paper Industry, 1963

[7] 曹邦威, 国外在制浆造纸废水排放立法上的经验及对我们的启示[J], 中华纸业, 2008, (15): 16~ 19

[8] 杨维强, 联合法生产 ClO₂ 的几点体会[J], 氯碱工艺, 2002(6): 31~ 33, 36

[9] 杜淮强, 二氧化氯生产过程中产生分解的原因[J], 纸和造纸, 2006, 25(2): 24~ 25

[10] 罗巨生, 戴罗根, 陈卫兵等, D/C 氯化在我国小规模纸浆漂白中的应用[J], 上海造纸, 2008, 39(3): 39~ 42

[11] 贺启环, 化学法复合二氧化氯发生器的评估与改进[J], 中国石油和化工标准与质量, 2008(1): 19~ 24

[12] 劳嘉葆, 二氧化氯在造纸工业的应用前景[J], 中华纸业, 2001, 22(8): 43~ 44

• 消息 • 关于征集《江苏省造纸学会第十一届学术年会》论文的通知

依照江苏省造纸学会五届二次理事会议审定的工作计划, 经 2011 年 3 月 7 日理事长、秘书长办公会议研究决定, 定于 2011 年 10 月在南京召开《江苏省造纸学会第十一届学术年会》(具体地点和时间另行通知)。为积极做好年会学术交流论文的征集和《江苏省造纸学会第十一届学术年会论文集》的编辑、出版工作, 确保年会高质量按期召开, 现将征集年会学术论文的有关事项通知如下:

一、征文内容

本届年会的主题是: 节能减排、低碳循环经济, 促进江苏造纸向造纸强省发展。

(1) 废纸再生利用经验与技术; (2) 造纸新材料、新原料的开发和应用; (3) 制浆造纸装备与自动化控制; (4) 造纸污水深度处理技术; (5) 制浆、造纸湿部化学和涂布加工新技术; (6) 特种纸应用技术; (7) 制浆造纸废弃物再生利用新技术; (8) 制浆造纸现场实用技术和经验交流; (9) 造纸企业经营管理。

二、投稿方式:

(1) 电子邮件: E-mail 地址: jstapi@njfu.edu.cn; (2) 书面稿件: 邮寄至“南京林业大学行政 2 号楼 310 室、江苏省造纸学会秘书处”, 邮编 210037;

三、论文截稿日期:

2011 年 8 月 20 日。作者要署明详细的联系方式(E-mail 地址和电话)

四、江苏省造纸学会秘书处将组织有关专家对参加学术交流的论文进行评选, 对优秀论文将颁发优秀论文证书; 经有关专家评选, 入选的论文将编辑出版《江苏省造纸学会第十一届学术年会论文集》。

(江苏省造纸学会)

江苏省四城市列为低碳经济试点

2011 年 2 月 23 日召开的全省低碳经济试点工作推进会议上, 江苏有 4 个城市、10 个园区和 10 家企业开展低碳经济试点。试点的城市分别为: 无锡、淮安、如皋、溧阳。试点的园区则包括南京江宁经济技术开发区、江苏宜兴经济开发区、徐州经济技术开发区、苏州工业园区、昆山国家高新技术产业开发区、扬州经济技术开发区等。此外, 江苏沙钢集团有限公司、江苏花厅酒业有限公司等企业成为首批试点企业。

(苏讯)