

刘培,唐国民,赵光磊. 农村秸秆废弃物清洁制浆技术研究及应用进展[J]. 江苏农业科学,2015,43(10):446-448.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.10.138

农村秸秆废弃物清洁制浆技术研究及应用进展

刘培¹,唐国民¹,赵光磊²

(1.南京理工大学泰州科技学院,江苏泰州 225300;

2.华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室/造纸与污染控制国家工程研究中心,广东广州 510640)

摘要:阐述了已有一定规模工业化应用的秸秆清洁制浆技术的研究及应用进展,并对其优势、问题及发展趋势进行评述,对国内秸秆清洁制浆技术研究和地方政府上马秸秆清洁制浆项目具有积极的借鉴意义和参考价值。

关键词:秸秆废弃物;清洁制浆;研究进展;应用进展

中图分类号: S141.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)10-0446-03

我国造纸原料极其紧缺,木材、木浆、商品浆、废纸等造纸原料大量依赖进口,严重影响到造纸工业的安全性;而我国秸秆资源非常丰富(年产量在7亿t左右),用于制浆造纸可极大缓解我国造纸原料紧缺的局面,但传统秸秆制浆造纸技术的能耗高、污染重,被国家和多地明令禁止,致使两者形成相当尖锐的矛盾。为了化解困境,在“鼓励采用清洁生产工艺,生产以秸秆为原料的非木纸浆”的政策指导下,国内制浆造纸界和环保工作者在秸秆清洁制浆技术的研发及工业化应用方面进行不懈的努力和实践,一些技术(被国家相关主管部门认可/推广)已用于规模化工业生产,表现出较好的经济性和适应性,起到一种新技术应用示范的作用。本文着重介绍近年来已规模化工业应用的秸秆清洁制浆技术的研究及应用进展,并对其今后的研究及工业化应用方向进行展望,以期对

国内秸秆清洁制浆技术研究和地方政府上马秸秆清洁制浆项目提供有益借鉴和启发,起到抛砖引玉的作用^[1-5]。

1 概述

1.1 秸秆造纸原料组成与特点

从表1可以看出,这些秸秆原料具有结构疏松、木素含量较低、灰分含量较高等特点,从而导致使用秸秆原料制浆浆料得率低、成纸强度差、滤水性差、不透明度低、有黏着性、颜色深,对碱回收不利。但由于秸秆原料来源广泛,且非木材纤维原料浆成纸匀度好、平滑度好、吸墨性好、易蒸煮、易施胶,一旦突破其制浆过程中的污染难题,就会极大地缓解我国造纸原料紧缺的矛盾,有着巨大的经济效益和环境效益^[6]。

表1 部分秸秆造纸原料组成

| 类别 | 纤维 | | 灰分含量 (%) | 木素含量 (%) | 纤维素含量 (%) | 聚戊糖含量 (%) | 原料结构 |
|------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|------|
| | 平均长度(mm) | 平均直径(μm) | | | | | |
| 麦草 | 1.1~1.5 | 9~13 | 6~8 | 17~19 | 33~38 | 27~32 | 疏松 |
| 稻草 | 0.5 | 8.5 | 14~20 | 12~14 | 28~36 | 23~25 | 疏松 |
| 茎秆芦苇 | 1.0~1.8 | 8~20 | 3~6 | 18~22 | 33~43 | 28~32 | 疏松 |
| 韧皮纤维 | 20.2~25.0 | 16~22 | 1~2 | 1~6 | 60 | 2~6 | 疏松 |
| 叶子纤维 | 6.0~9.0 | 16~18 | 1 | 7~10 | 53~64 | 16~21 | 疏松 |

1.2 清洁制浆途径

制浆过程就是将纤维从原料中软化、分离、提取并予以漂白(视情况而定)的过程,在这些过程中,凡是能使污染物减少的途径(技术、方法)都可以称为清洁制浆,清洁制浆可以是针对这些过程中某一环节,也可以是这些过程的全部环节。

针对秸秆传统化学法制浆过程中的污染严重难题,近年来国内制浆造纸界和造纸环保界通过自主研发(国外造纸以木材为主,因此国外在秸秆清洁制浆方面基本上没有经验可供借鉴),在秸秆清洁制浆技术方面取得了突破性进展,并在

很多地方实现了一定规模的工业化生产,为农村秸秆的资源化利用打开了有利局面。

2 秸秆清洁制浆技术

2.1 膨化制浆技术

膨化制浆技术是从爆破制浆技术基础上演化而来的,该技术属于物理法制浆,采用高压高温蒸汽,对麦秆、棉秆等造纸原料进行蒸煮,污染负荷相近呈中性,该技术在生产过程中不需要添加任何化工原料,属无化学环保制浆。但是爆破制浆过程中蒸汽压力较大,很容易让浆料出现高温碳化和木素的缩合,使制浆麦草的纤维受到很大的破坏。这样生产出来的纸品颜色发黑、拉力发脆,直接导致高强瓦楞纸达不到质量要求。针对上述问题,徐州华清环保科技有限公司将爆破改为膨化,他们经过小试、中试和生产性试验,把蒸汽压力控制在8kg左右,即使制浆麦草在适量的冲击波下得到了很好的

收稿日期:2014-10-21

基金项目:华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(编号:200926)。

作者简介:刘培(1982—),男,江苏徐州人,硕士,讲师,从事污染防治技术研究。Tel:(0523)86150058;E-mail:lpinjustz@163.com。

膨化,也不会使麦草纤维遭到破坏。

徐州铜山星光造纸厂于2005年上马1条5万t/年膨化制浆生产线,运行良好,纸品4项主要测试结果显示,星光造纸厂生产的高强瓦楞纸全部达标,生产的高强瓦楞纸可达GB/T 13023—2008《瓦楞芯(原)纸》B级以上标准,该技术得浆率能达到85%左右,废水产生量比传统的化学法减少50%以上,废水达标处理成本节约40%^[7-8]。

2.2 氧化法清洁制浆技术

氧化法清洁制浆是用含氧或有氧化机制的化学品来完成制浆的技术方法,如用碱性过氧化氢、氧气加碱性过氧化氢以及利用特殊技术手段产生含氧自由基作为制浆药剂等方法都属于氧化法制浆技术范围。羟基自由基的强氧化性使其分离漂白效果很好,但对纤维的破坏力也强。目前,多选用氧碱、氧碱过氧化氢来进行制浆,以避免上述问题的发生。由于氧化法制浆过程中污染物产生少、排放少,因此成为很多浆纸企业和研发单位的研究重点。

山东泰安金山环保科技有限公司的碱性过氧化氢清洁制浆,目前1个年产30万t的示范生产线运行连续正常,山东省环保厅批准的1座年产1万t的漂白浆生产线正在建设中。

山东沾化海韵生态纸业公司对碱性过氧化氢制浆,2009年已取得小试、中试成功。该公司对碱性过氧化氢所生产的纸浆与该厂用传统的碱法化学法蒸煮后经CEH漂白后的纸浆进行了对比,结果显示,碱性过氧化氢纸浆返黄值很小,在烘烤3h时试验基本无返黄现象出现,而传统浆则返黄4.7%;经过6h烘烤,氧化法纸浆仅返黄1%,而传统纸浆则返黄6%,且漂白得浆率高达63%。目前,该公司正组织建设1条年产1万t的试验生产线。

北京国力源高分子科技研发中心针对草类纤维原料制浆开发了一种氧脱木素和漂白一体化的新型清洁制浆方法,经专家调研论证后,于2008年取得中国环境标准认证中心的环保护造纸技术推荐证书。2010年7月全国首个棉秆氧化法清洁生产漂白纸浆项目(产纸浆10万t/年)落户新疆维吾尔自治区。

表2 部分秸秆DMC制浆项目

| 项目名称 | 阶段 | 规模(万t/年) |
|---|-------------------|----------|
| 江苏思源蓝天纸业有限公司 DMC 制浆年产 9.2 万 t 漂白草浆项目 | 2009 年底完成环评 | 9.2 |
| 富锦圣世纸业公司年产 9.9 万 t DMC 清洁制浆项目 | 2010 年完成环评 | 9.9 |
| 河南省信阳市恒顺纸业公司年产 9.9 万 t DMC 清洁制浆造纸项目 | 2009 年 1 月省级立项批复 | 9.9 |
| 瑞通(江西)环保纸业公司 DMC 法清洁制浆年产 9.9 万 t 高档文化用纸项目 | 2008 年 12 月省级立项批复 | 9.9 |
| 天津市玖仟纸业公司年产 9.5 万 t DMC 制浆项目 | 2008 年完成环评 | 9.5 |

2.4 生物制浆技术

生物制浆是在制浆过程如中纤维素软化、脱胶、分离、提取、漂白等环节用生物作用来替代传统的化学药品,从而使得生产过程的污染物产生量减少,产生的废水可生化性好、易处理回用,使废水外排量极少,达到低污染制浆的目的。

目前用于生物制浆的主要有白腐菌和褐腐菌,它们通过分泌漆酶、木素过氧化物酶、锰过氧化物酶、纤维素酶和半纤维素酶等降解植物的生物质。白腐真菌能在木素细胞腔内产生胞外酶,这种酶具有很强的酶促降解木素大分子的能力。用于生物漂白的真菌基本上白腐菌和褐腐菌,其所产生的酶如木聚糖酶、聚甘露糖酶、木素酶等对生物漂白能起到一定的辅助作用。

治区石河子市,该项目用相互渗透的氧自由基取代传统制浆工艺中的氯、碱、酸和硫等化学品,打破了“无碱不制浆,无氯不漂白”的传统制浆理念,从源头上消除污染源^[9-10]。

2.3 DMC 制浆技术

DMC (digesting wish material cleanly) 技术是造纸工作者、高级工程师程相武发明的。DMC 技术将麦草、稻草、玉米秸、竹子、芦苇等原料切短,在常温常压下加入 DMC 催化剂,经过渗透软化、分解纤维素,再经疏解、磨浆、漂白、脱水成浆。每道工序的水均分段回收,将各段废水分别利用高效率的絮凝剂和金属膜过滤器处理,生产用水逐级处理,循环回用,只须要适量补充生产水。

DMC 制浆技术的核心就在于 DMC 催化剂和 DMC 絮凝剂。DMC 催化剂是用常规药品配制的(主要为有机物和无机盐),对人体和皮肤及金属物无腐蚀作用,在低浓度、大液比下软化纤维素和半纤维素、改性木质素、分离出胶体和灰分。通过机械处理即可获得达标纸浆,纸浆分离后去除水中胶体杂质,含 DMC 催化剂的水继续回用,适量补水。DMC 絮凝剂由果胶和淀粉配制而成,将水溶性粗纤维、灰分、色素、胶质等有机氧化物动态絮凝,从而分离去除。

DMC 技术得浆率高(80%),吨浆耗水量不到 4 t,与传统制浆技术相比,节电 18%,节省投资 70%。纸张经山东省纸张质量监督检测站检测,达到了国家标准。该技术 2003 年完成 1.7 万 t 中试,于 2007 年在山东金乡县马庙镇建设了 1 条年产 5 万 t 的示范生产线,经过不断试验与修正,逐步实现连续化工业生产的要求。

该技术 2008 年 10 月获得原国家环保总局科技标准司颁发的环保科技成果证书,2009 年 2 月被中国环境保护协会评为实用技术推广项目,2010 年被国家科技部列入 2010 年火炬计划,表现出良好的经济性和适应性。中承纸业以该技术为依托于 2008 年在山东单县建设了一座年产 10 万 t 的麦草制浆项目,2010 年初试运行,2010 年 5 月正式成功投产。目前,多地政府以该技术为依托,上马农村秸秆清洁制浆项目(表 2)^[11]。

北京先导植物纤维制品研究所针对制浆过程中所用生物菌繁殖时的环境条件难以控制,容易被杂菌感染而达不到生物降解的难题,自主创新对 FYR6 软腐菌进行诱变提纯,使得菌种具有强大降解木素的能力,结合机械方法经上万次试验突破生物制浆产业化的难题;同时,还解决了用生物菌对纸浆进行漂白的难题。单位研发试制纸浆纤维长、得浆率高、耐折性强,且 1 t 生物纸浆成本大大低于化学纸浆成本。

台湾永丰余造纸(扬州)有限公司近年来也致力于农村秸秆的生物制浆技术研发与应用研究,2010 年 6 月该公司就已达到 200 t/d 的中试规模。利用自主研发的农村秸秆生物制浆技术,2011 年上半年公司投资兴建的 6.6 万 t/年农业秸秆生物制浆项目已通过江苏省环保厅的环评审批,并在扬州

经济技术开发区开工建设,2013年9月正式投产。

山东德州沪平永发造纸有限公司近年来一直致力于秸秆的生物制浆资源化技术研究,开发出的无污染生物制浆生产高强瓦楞原纸技术从根本上解决了农村秸秆制浆的污染难题,公司研发的鲁6号菌群(特效工程菌群)为该公司秸秆生物制浆技术的核心。早在2000年就在实验室里用生物化学技术成功改变了麦草制浆造纸黑液的性质,使其成为多种有机溶剂能够直接用于麦草制浆蒸煮的原材料,初步实现了制浆污染物的资源化生态循环利用。企业以自主研发的鲁6号菌群替代传统制浆工艺所用的化学助剂生产高强瓦楞原纸。基本原理是:利用鲁6号菌群代谢的产物,在一定压力和温度下使麦草原料中的木素结构改变、软化,小分子量木素溶出,并使原料中的果胶、原糖类物质溶出,再利用常规制浆设备制得合格的浆料。鲁6号菌群由长链菌、单链菌、多形态菌等组成。由于蒸煮过程产生的黑液含有大量半纤维素、木素、半糖等有机物质,为鲁6号菌群提供养分和生存条件,且代谢旺盛,产生大量作为制浆成分的生物物质和液态游离COD成分。经过生物转换,使蒸煮过程中产生的黑液得到自行消化,并转化为能够蒸煮制浆的生物液。2004年年底,企业用新的生物制浆工艺技术生产出了首批合格的高强瓦楞原纸。之后,企业又投资数千万元相继完成了10条生产线的制浆技术工艺改造,最终形成了一套优化、完善、成熟的生物制浆工艺,在国内外首家实现了生物制浆技术的规模化大生产。从2008年7月17日至今,这家企业基本做到了废物“零排放”,企业地下水的提取由原来的1t纸50m³减少到现在的2m³。由于该技术不使用任何化学助剂,在生产的过程中不产生任何有害气体,1t纸可减少SO₂排放0.298t。同时相较于传统制浆工艺,该技术粗浆得浆率提高了15%左右,可达到75%以上。

无污染生物制浆生产高强瓦楞原纸技术前后经过山东省科技厅、国家发改委组织的专家审核,2006年被列入第5批节能减排示范项目,2007年通过国家环保部组织的验收,2010年被国家科技部列入2010年火炬计划。以无污染生物制浆生产高强瓦楞原纸技术为依托,2010年该企业农村秸秆生产能力为20万t,高强瓦楞纸30万t,表现出良好的经济性和适应性,是目前国内规模最大的以自制草浆为原料生产高强瓦楞原纸的造纸企业^[11]。

3 农村秸秆清洁制浆技术的发展趋势

上述农村秸秆清洁制浆技术在工业化应用中表现出较好的经济性和适应性,吸引着众多制浆造纸界和造纸环保界人员的关注,以下方向是关注的重点。

3.1 进一步开发(完善)秸秆清洁制浆技术

制浆造纸过程是个对生产连续性和稳定性要求极高的流水线式作业,对于上述清洁制浆技术,虽然已在某些企业实现工业化生产,但规模还不是很大,因此上述清洁制浆技术应在大规模工业化生产适应性方面继续提取相关数据并予以改进完善,以满足更大规模的工业化生产。

秸秆清洁制浆过程中,很多工段的废水都实现了循环利用,从而使得企业废水总外排量急剧下降,实现低污染制浆目的。但是从理论上分析,在浆料蒸煮、漂白等过程中,原料中

的有机树脂、胶体物质等都会从秸秆原料中析出,溶入到水体中,这些废水循环利用后,废水中的这些物质会在浆料里积累,从而使得成浆的质量受到影响。同时,这些物质会对后续造纸过程的连续性和稳定性造成极大的障碍,也会对纸品质量造成严重影响,这是秸秆清洁制浆技术应予以高度重视的。

由于废水实现循环利用,使得废水中上述物质和成分在浆料中积累,在后续抄纸过程中会集聚在纸品中。在产品使用中会对与这类纸品密切接触人员的健康产生危害,纸品废弃时(如室外雨淋等)积聚在纸品里的这些物质会对环境产生污染,实现污染路线的变迁和污染对象的转移,这是秸秆清洁制浆技术应予以高度重视的。

上述清洁制浆技术,在小试、中试、生产性试验中都以某一秸秆为原料,但很多地方的农村是多种秸秆共存(如江汉平原的麦秆、稻秆、棉秆,东北平原的稻秆、玉米秆、大豆秆等),应拓宽清洁制浆技术的原料适宜范围。

3.2 进一步开发(完善)秸秆清洁制浆污染物的处理技术

清洁制浆并不是完全没有污染物产生,只是污染物的产生量与传统制浆技术相比少得多,但还是存在,应予以关注。特别是生物制浆技术的废水,使用了某些改性后的特效菌种,废水和污泥中含有大量的生物群,这些污泥的处理与处置中大量生物群对环境的影响应引起高度重视,确保环境安全性。

3.3 不断提升秸秆清洁制浆技术的集成度

上述清洁制浆技术,在自身工艺和参数完善前提下,应不断提升技术的集成度,不仅应从制浆工艺本身,还应从制浆设备、电气与自动控制设备、废水处理设备、设备防腐等方面进行水平提升,逐步形成项目总承包技术服务能力。

参考文献:

- [1]胡宗渊.草类原料化学法制浆污染治理新工艺技术的新思维新进展新成就新贡献:再论科学合理利用非木纤维原料[J].天津造纸,2009,31(3):2-6.
- [2]胡宗渊.利用“草类原料清洁制浆新技术”构建“农、浆、纸、肥产业链”的新模式将是我国造纸工业草浆企业发展之路——再论合理利用非木纤维原料资源[J].江苏造纸,2009(1):8-9.
- [3]胡宗渊.新型化学品药剂破解我国草类制浆治理污染的难题——再论科学合理利用非木纤维原料资源[J].江苏造纸,2009(2):9-11.
- [4]国家发展和改革委员会.造纸产业发展政策[J].上海造纸,2008(1):3-8.
- [5]李忠正.中国草类纤维制浆的理论与技术研究[J].中国造纸,2007,26(12):71-74.
- [6]黄国林,张成芳,方耀.非木材纤维原料制浆技术研究进展[J].化工进展,2001,20(5):21-25.
- [7]王双飞,杨崎峰,宋海农,等.蔗渣膨化法制浆抄造高强瓦楞纸的研究[J].中国造纸学报,1999,14(增刊1):25-29.
- [8]许菱.利用新的冲击波冲刷心头阴影“膨化法”能否改变化学制浆厄运[J].江苏环境科技,2007(6):21-25.
- [9]李连兴.草类纤维原料氧化法清洁制浆新技术机理探讨[J].中华纸业,2011,32(9):17-25.
- [10]李连兴.制浆技术与自由基[J].中华纸业,2011,32(9):24-25.
- [11]胡宗渊.科技自主创新的“草类纤维原料”清洁制浆技术是我国造纸工业重大的科技成果和创举[J].华东造纸,2010,41(5):1-6.