

碱法造纸 - 黑液 - 氧化铝联产的工业共生模式研究

张林浩 梁日忠^{*} 宋金涛

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072)

摘要 应用生态工业和系统工程原理,以碱法麦草化学制浆造纸黑液为研究对象,对其资源化过程开展研究。在归纳造纸黑液资源化多产品工业共生方案基础上,通过物质流、能量流定量分析,通过环境、经济、技术和市场诸因素的综合评价,提出了碱法造纸-黑液-氧化铝联产的工业共生模式。该工业共生模式不仅消除了传统造纸黑液的处理方法对环境的污染,而且将造纸黑液变废为宝,由污染源直接变成生产原料加以利用,为造纸黑液资源化提供了一种可以借鉴的发展模式。

关键词 造纸黑液 资源化 工业共生模式

造纸工业废水是世界公认的主要环境污染源。造纸黑液是造纸过程中最主要的污染源,约占整个造纸工业污染的90%。造纸黑液的资源化对整个造纸工业发展具有决定性的作用。

目前,国内外对于造纸黑液的处理方法主要有碱回收、水煤浆(复合)添加剂、酸析法、生化法、电渗析法、絮凝沉淀氧化法、膜处理技术、水煤浆技术和集成膜技术等^[1]。其中,最普遍、应用最多的技术是碱回收,最近几年还有人提出了蒸发燃烧一体化的碱回收系统^[2]。当前,国外对造纸黑液处理的研究较多集中在气化技术上,主要是将造纸黑液气化来发电或制取燃料,目前该技术在外国已较成熟^[3]。也有人研究用电凝法处理造纸黑液,实验证明电凝法能在短时间内大幅降低造纸黑液的COD,该法耗费低、见效快^[4]。目前为止,对于造纸黑液的处理较多的是治理方法研究,而对其资源化的多产品工业共生研究还未见报道。

笔者以碱法麦草化学制浆造纸黑液为研究对象,对其资源化途径开展研究。综合技术、环境、经济、市场等因素,提出造纸黑液联产氧化铝的多产品工业共生模式。通过分析多产品工业共生模式中造纸黑液与其他废物的综合利用途径,提出共生模式的实施计划,并对共生模式进行生态环境风险等的综合评价。

1 碱法造纸黑液资源化的工业共生模式

碱法麦草化学制浆造纸是将植物纤维原料与碱液混合后送入蒸煮器中进行蒸煮,形成混合浆液,再通过分离洗浆得到粗浆液,粗浆液经过浓缩、洗涤和

抄纸后得到纸板成品。

碱法麦草化学制浆造纸过程中产生的污染物主要有蒸煮废液(即造纸黑液)、制浆中段废水、漂白废水和抄纸白水以及含硫废气等。其中,制浆中段废水、漂白废水和抄纸白水虽然量较大,但相对整个造纸工业废水污染物的贡献度相对较少,且其含有的可回收利用的物质也较少,因此对它们的处理多采用传统的污水处理方法。

碱性造纸黑液固形物的主要成分为有机物(约占65%(质量分数,下同)~70%)和无机物(约占30%~35%),其中木质素约为20%~30%,有机酸约为6%~10%,总钠约为20%~26%。造纸黑液中的有机酸和脂肪酸的钠盐等均具有表面活性功能,可以作为表面活性剂的生产原料。木质素也是一种很好的化工原料,可以制水煤浆添加剂、减水剂、化肥等。而且,造纸黑液中的钠盐还可以通过回收得到碱液用于造纸生产,降低造纸成本。

1.1 造纸黑液资源化工业共生模式

由于造纸黑液是碱法麦草化学制浆造纸过程中产生的最主要的污染源,造纸黑液的资源化利用方案无论在经济和环境角度对整个碱法麦草化学制浆造纸副产品工业共生模式的可行性都具有决定性的影响。

以下对造纸黑液潜在的资源化利用途径进行物质流、能量流定量分析比较,以确定最佳共生方案。具体方法为:将造纸过程与黑液资源化方案进行有机组合得到不同的共生方案,在此基础上,分析每一方案的物质、能量、资源输入输出情况,计算各方案的环境与效率指标,并综合考虑各方案的技术

第一作者:张林浩,男,1988年生,硕士研究生,研究方向为生态工业和环境工程。^{*} 通讯作者。

成熟度和市场情况,以确定造纸黑液的资源化途径。

以年产10万t的纸板成品为例,按1:10的质量比计算,约产生100万t 10%(质量分数,下同)~20%的造纸黑液,以15%的造纸黑液计算。造纸黑液的利用途径很多,通过技术、市场和经济状况调查,造纸黑液主要有以下较成熟的资源化利用途径:(1)通过蒸发、浓缩、苛化进行碱回收;(2)经过浆液分离、洗水精滤、净化、真空浓缩、配料、干燥制得木糖粉^[5];(3)经挤浆、分离、过滤、浓缩后再加入改性剂制得减水剂^[6];(4)替代水和添加剂,经过提取、蒸发、浓缩后与煤粉混合,燃烧后制得黑液水煤浆^[7];(5)与铝土矿、纯碱、石灰、碳分母液混合在一起生产氧化铝^[8]。

综合以上资源化途径,考虑经济、市场等因素,将各种途径有机组合,提出以下工业共生方案:(1)方案A,造纸-黑液-氧化铝;(2)方案B,造纸-黑液-黑液水煤浆-木糖粉;(3)方案C,造纸-黑液-黑液水煤浆-减水剂;(4)方案D,造纸-黑液-木糖粉-减水剂;(5)方案E,造纸-黑液-碱回收-黑液水煤浆;(6)方案F,造纸-黑液-碱回收-木糖粉。

以上方案都较好地实现了造纸黑液的资源化利用。不管哪一种方案,均是将造纸黑液的处理变成生产性直接利用,避免了造纸黑液对环境的巨大污染,而且资源化产品对环境几乎无危害,如木糖粉(即碱木素)是一种用途广泛且对环境无毒无害的化工原料;黑液水煤浆由于具有良好的流动、雾化性能,着火容易、燃烧稳定,污染物排放量极低,是一种可替代原煤的燃烧效率较高且污染低的廉价的洁净

燃料;减水剂是一种很好的建筑用原料,其稳定性极好,储存在建筑材料里面几乎对环境不会造成任何影响;氧化铝由于其自身结构稳定对环境几乎不造成任何污染。除了方案A外,其他方案均是选择将黑液分开处理以达到最大的经济效益和环境效益。在定量计算过程中,考虑到市场需求等因素,方案B、C采用将20%黑液用于制黑液水煤浆,80%用于制木糖粉或减水剂;方案D采用将60%黑液用于制木糖粉,40%用于制减水剂;方案E采用将80%黑液用于碱回收,20%用于制黑液水煤浆;方案F采用将20%黑液用于碱回收,80%用于制木糖粉。

1.2 造纸黑液资源化工业共生方案的物质流、能量流分析

计算出每一种处理方案的物料平衡和能量平衡,并在此基础上作出各方案的物质流图和能量流图。将各方案产品的产量、产值、成本、资源消耗量、废物产生量、能源消耗量(以标煤计,下同)等指标进行汇总,结果见表1。

从表1可以看出,在资源消耗量方面,方案B、C最多,方案D最少;在废物产生量方面,方案A最多,方案C、D最少;在能源消耗量方面,方案C最多,方案F最少。

1.3 多产品工业共生方案的比较、评价

根据表1计算原料有效利用率、废物产生率、吨产品能源消耗量、万元产值资源消耗量、万元产值废物产生量、万元产值能源消耗量、资金投入产出比、利税等系统效率指标,结果见表2。

从表2可以看出,在原料有效利用率和吨产品

表1 各方案物质、能源、资金利用情况汇总

项目	方案A	方案B	方案C	方案D	方案E	方案F
年产量/万t	15	33	29	18	25	18
年产值/万元	60 000	69 000	65 800	58 400	57 000	57 000
年总成本/万元	37 000	50 600	49 000	45 200	38 500	43 600
年资源消耗量/万t	53.7	61.0	61.0	44.0	54.8	45.2
年废物产生量/万t	38.7	27.0	26.0	26.0	29.8	27.2
年能源消耗量/万t	12.55	15.38	17.30	9.49	15.58	8.50
投资估算/万元	8 000	10 500	7 800	6 100	16 500	8 700

表2 各方案物质、能源、资金效率指标计算结果

指标	方案A	方案B	方案C	方案D	方案E	方案F
原料有效利用率	0.279	0.541	0.175	0.409	0.456	0.398
废物产生率	0.721	0.442	0.426	0.591	0.544	0.602
吨产品能源消耗量/t	0.837	0.466	0.597	0.527	0.623	0.472
万元产值资源消耗量/t	8.950	8.084	9.271	7.534	9.614	7.930
万元产值废物产生量/t	6.450	3.913	3.951	4.452	5.228	4.772
万元产值能源消耗量/t	2.092	2.229	2.629	1.625	2.733	1.491
资金投入产出比	1.622	1.364	1.343	1.292	1.481	1.307
年利税/万元	23 000	18 400	16 800	13 200	18 500	13 400

表 3 造纸黑液各方案综合评价结果

指标	权重	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D	方案 E	方案 F	
环境效率分指标归一化	原料有效利用率	1/6	0	1.000	0.748	0.496	0.676	0.454
	废物产生率	1/6	0	0.945	1.000	0.441	0.600	0.403
	吨产品能源消耗量	1/6	0	1.000	0.647	0.836	0.577	0.984
	万元产值资源消耗量	1/6	0.319	0.736	0.165	1.000	0	0.810
	万元产值废物产生量	1/6	0	1.000	0.985	0.788	0.482	0.661
	万元产值能源消耗量	1/6	0.516	0.406	0.084	0.892	0	1.000
环境效率综合指标			0.139	0.848	0.605	0.742	0.389	0.719
环境效率综合指标归一化值		1/4	0	1.000	0.657	0.850	0.353	0.818
经济评价分指标归一化	资金产出投入比	5/10	1.000	0.218	0.155	0	0.573	0.045
	利税	3/10	1.000	0.531	0.367	0	0.541	0.020
	投资	2/10	0.817	0.577	0.837	1.000	0	0.750
经济综合指标			0.963	0.384	0.355	0.200	0.449	0.179
经济综合指标归一化值		1/4	1.000	0.261	0.224	0.027	0.344	0
技术评价指标归一化值		1/4	0.500	0.500	0.250	0.500	0.500	0.750
市场评价指标归一化值		1/4	1.000	0.500	0.500	0.750	0.250	0.500
综合评价			0.625	0.565	0.408	0.532	0.362	0.517

能源消耗量方面,方案 B 最佳;在废物产生率方面,方案 C 最佳。

表 2 中的指标数量级不同,为了对不同方案的各类指标进行综合比较,数值越大越好的指标采用式(1)、越小越好的指标采用式(2)分别进行归一化处理。经过归一化处理,则同类指标中最佳值为 1.000,最差值为 0,其他介于 0~1.000。

$$I' = 1 - \frac{\max(I) - I}{\max(I) - \min(I)} = \frac{I - \min(I)}{\max(I) - \min(I)} \quad (1)$$

$$I' = \frac{\max(I) - I}{\max(I) - \min(I)} \quad (2)$$

式中: I' 为各类指标的归一化值; I 为各类指标的原始值。

表 2 中前 6 个指标属于环境效率指标,后 2 个属于经济指标。经济评价除考虑投入产出、利税外,还需要考虑技术成熟度和产品市场情况。由于对各方案的投资、技术成熟度和产品市场情况难以进行定量评估,因此采用分等级评价方法,评价共分好、较好、一般、较差、差 5 个等级,对应的评判分数为 1.000、0.750、0.500、0.250、0。综合评价结果如表 3 所示。

不同的方案在不同的评判因素方面各有优劣:从环境效率指标考虑,方案 B 最佳;从经济指标考虑,方案 A 最佳;按综合评价结果,优劣排序依次为方案 A、B、D、F、C、E。可见,方案 A 为最佳方案。

1.4 造纸-黑液-氧化铝联产的工业共生模式中其他废物资源化

造纸-黑液-氧化铝联产的工业共生模式尽管

能将造纸黑液全部利用,但在其生产中仍然有许多副产物产生,对这些副产物也应进行资源化处理,以达到最大的环境效益和经济效益。该方案还会产生赤泥、硅渣、苛化白泥等副产物,在水处理中还会产生大量的污泥。对于赤泥,可将其与石灰石、砂岩等按一定比例混合,磨制成生料,再经过煅烧成熟料后加入一定量的高炉渣和石膏用于生产普通硅酸盐水泥^[9];硅渣中还含有大量的氧化铝和氧化钠,可将其洗涤过滤后通过配碱配钙再烧成熟料,再溶出回收氧化铝和氧化钠^[10];苛化白泥经过过滤、烘干后与砂子、生石灰按一定比例搅拌混合烧成后可用于生产蒸压灰砂砖^[11];造纸污泥经过堆肥处理后与氮、磷、钾肥料混合在一起经过转鼓、干燥、冷却、筛分后,可生产番茄专用有机肥^[12]。综合对以上这些副产物的处理,提出如图 1 所示的碱法造纸-黑液-氧化铝联产的工业共生模式。

工业共生模式不仅有效地利用了造纸黑液,而且还对氧化铝生产过程中产生的大量固体废物进行资源化处理,实现废物的减量化,本质上实现一种循环经济发展模式。从资源利用深度和广度上扩展了产业结构,从而延伸和深化了资源加工产业链。

2 造纸-黑液-氧化铝联产工业共生模式的实施

在造纸-黑液-氧化铝联产的工业共生模式中,将黑液代替煤粉和部分纯碱加入氧化铝生料浆中,在熟料烧结过程中,黑液有机物中的 C、H 元素最终全部燃烧生成 CO₂ 和 H₂O(窑气),黑液中的氢氧化

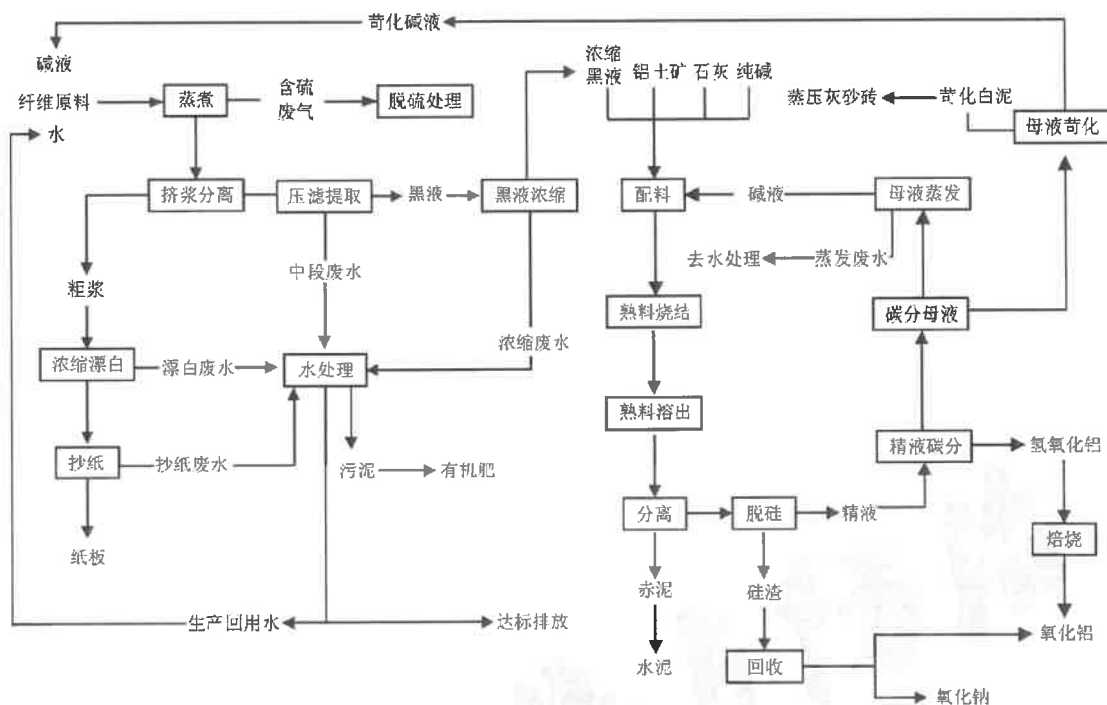


图1 碱法造纸-黑液-氧化铝联产的工业共生模式

钠则与窑气中的 CO_2 反应转化为纯碱，纯碱进一步与生料浆中的氧化铝、 Fe_2O_3 等反应成为氧化铝熟料的有效成分；铝土矿、浓缩黑液中的 SiO_2 与石灰反应，生成不溶物硅酸钙，成为赤泥排出。造纸黑液完全进入氧化铝生料系统，通过熟料煅烧过程得到处理并 100% 被利用。

由黑液带入氧化铝生产系统的无机碱最后进入碳分母液中。将部分或全部碳分母液苛化制取苛性碱液，返回制浆系统，满足制浆用碱要求，实现无机碱的循环利用。

此外，造纸生产过程中产生的其他废水经水处理后部分回用到生产用水中，同时产生的造纸污泥用于生产番茄专用有机肥。而氧化铝生产过程中产生的赤泥用于水泥生产，通过回收工艺回收硅渣中的氧化铝和氧化钠，利用苛化白泥生产蒸压灰砂砖。在整个生产系统里最大限度地利用了废物，实现了废物排放的最小化。各种废物通过资源化利用产生的产品又能为企业带来可观的经济效益。

3 造纸黑液资源化工业共生模式生态环境风险分析

工业共生模式通过新产品、新技术、新工艺的开发和应用，生产环境友好的产品，通过废物资源化利用和生态工业链网构建，减少生产过程中的原料消耗和废物排放，充分利用产生的废物，减轻自然生态

的制约影响，为经济快速发展提供可能。通过利用氧化铝生产过程处理造纸黑液，将造纸黑液的处理变成生产性直接利用，实现了黑液的 100% 处理和利用，彻底消除造纸黑液对环境的污染，同时也避免传统碱回收工艺中黑液含硅量高对燃烧及苛化工序的不利影响。

以年产 10 万 t 的纸板成品为例，在工业共生方案实施后，通过联产方式每年可处理约 100 万 t 造纸黑液；通过废气脱硫、除尘装置，每年可处理约 15 万 t 含硫废气和 1.4 万 t 含尘废气，废气经处理后达到国家排放标准；通过充分利用产生的废物，每年可减少排放赤泥 7.5 万 t，苛化白泥 4.5 万 t，硅渣 1.3 万 t，造纸污泥 7 万 t；通过苛化工序、水处理等方式每年可减少原料碱液消耗 3.6 万 t；减少新鲜水消耗约 711 万 t。整个工业共生模式不仅实现了黑液的“零”排放，而且也较好地利用了氧化铝生产过程中产生的废物，最大限度地利用了资源，减少了对生态环境的破坏。

4 结 语

以碱法麦草化学制浆造纸黑液为研究对象，遵循生态工业理念，通过产品的横向耦合共生和产业链的纵向延伸发展，以及废物的循环利用，对多种造

(下转第 83 页)