

第 16 章

臭氧应用专述 生产流程中的应用

16.1 纸浆漂白

16.1.1 概要

纸浆漂白主要用氯、二氧化氯等氯系氧化剂，漂白纸浆或工程清洗排水中含有有机氯化物，当残留成品纸里的氯作为纸垃圾在焚烧炉处理时，会成为二噁英等环境污染物质的发生源而令人担忧，且排水中的有机氯化物需要处理成本等，急需解决对策。由此开发了臭氧漂白技术，纸浆技术会誌上介绍了欧美的相关动向^{1~3)}。

臭氧作为一种能有效解决氯漂白问题的纸浆漂白剂而广受关注，但担心臭氧的高制造成本及会降低纸的品质等，而未得到应用。近 10 年里，北欧、加拿大等在纸浆漂白上应用臭氧的工作活跃起来。这与臭氧制造技术的发展实现高浓度臭氧、高性能使能耗降低、臭氧制造成本得到大幅降低及降低环境负荷需求的增强有关。表 16-1⁴⁾ 所示，世界各国已有大约 23 家纸浆工厂引进了臭氧漂白技术且运行正常。日本继 2001 年日本造纸勇弘工厂及 2002 年王子造纸日南工厂运行臭氧漂白设备之后，2003 年日本造纸八代工厂也应用了。现在约有 30 家纸浆漂白工厂正在运行，纸浆漂白有望逐渐由氯漂白转向臭氧漂白。

16.1.2 臭氧漂白的理论

以木材为原料的硫酸盐纸浆制造工程，用高压蒸煮锅中在木片上加碱，以溶解除去木材中的木质素，这样便可得到植物纤维素及半植物纤维素的纤维质。为保持造纸所需的洁白度与强度，用氯等氧化剂（漂白药品）漂白纤维里残留的百分之几的木质素。臭氧与氯一样也能氧化漂白这些残留的木质素。表 16-2⁵⁾ 所示的是纸浆漂白药品的氧化当量。表中可见，臭氧具相当于氯 4.4 倍、二氧化氯 1.69 倍的氧化能力。因臭氧的氧化力强，仅几分钟即结束漂白反应。为使漂白均匀，需用高速混合器搅拌反应槽。

纸浆在水中分散悬浮成淤浆状，水分量因纸浆漂白方法而不同，可分为低浓度纸浆（3.5% 以下）、中浓度纸浆（10%~15%）、高浓度纸浆（20%~50%）。臭氧漂白的臭氧浓度最大为 12% 左右（从经济性考虑），因不能像氯那样的高浓度漂白反应，所以很难在多水分的低浓度纸浆进行臭氧漂白。即使漂白中浓度纸浆，也要臭氧浓度为 12wt%，约 13 大气压的加压中进行。因高浓度纸浆水分较少，故纸浆与臭氧更易接触，约在大气压下即可反应。中浓度纸浆的臭氧漂白反应所需臭氧量约为 5kg/p. t。

表 16-1 引进臭氧漂白设备的工厂

No.	启动时间	公司名称	地点/国家	规模 t/日	纸浆 浓度	O ₃ 容量 (kg/h)	漂白对象
1	1992	Lenzing	Lenzing/奥地利	400	MC	40	TCF sulfite (DISS)
2	1992	Union Camp	Franklin, Va/美国	900	HC	280	ECF Kraft
3	1992	Sodra Cell	Monstreras/瑞典	1000	MC	210	TCF Kraft
4	1992	Srora Billerud	Skoghail/瑞典	200	MC	40	ECF/TCF Kraft
5	1993	Modo Paper	Husum/瑞典	1000	MC	200	ECF/TCF Kraft
6	93/94	Kymmene	Pietarsaari/芬兰	1000	MC	100	ECF/TCF Kraft
7	1993	Metsa-Bornia	Kaskinen/芬兰	1450	MC	300	ECF/TCF Kraft
8	1994	Peterson Saffle	Saffle/瑞典	135	MC	30	TCF sulfite (DISS)
9	1995	SAPPI Ltd.	Ngodwana/南非	585	HC	270	TCF Kraft
10	1994	SCA Ostrand	Ostrand/瑞典	915	HC	100	TCF Kraft
11	1996	Metsa-Rauma	Rauma/芬兰	1700	MC	420	Recycled Mkt Pulp
12	1995	Ponderosa	Memphis/美国	200	MC	70	TCF sulfite (DISS)
13	1995	BACEL	Camacaraj/巴西	350	MC	65	TCF Kraft
14	1996	Consolidated	Wis, Rapid/美国	650	HC		ECF Kraft
15	1996	VCP Votorantim	(CELPV)/巴西	1000	MC	190	ECF Kraft
16	1997	VCP Votorantim	(Simao)/巴西	800	MC	190	ECF Kraft
17	1998	Klabin	Parana/巴西	400	MC	65	ECF/TCF Kraft
18	1999	Domtar	Espanola, Ont/加拿大	500	MC	150	Recycled Mkt Pulp
19	2000	Rosenthal	Blankenstein/德国	900	HC	110	ECF Kraft
20	2000	Burgo Ardenes	Harnoncourt/比利时	830	HC	200	ECF Kraft
21	2001	日本造纸(株)	勇弘/日本	520	MC	120	ECF Kraft
22	2002	王子造纸(株)	日南/日本	690	HC	185	ECF Kraft
23	2003	日本造纸(株)	八代/日本	620	MC	130	ECF Kraft

HC (high Consistency): 高浓度纸浆臭氧漂白, MC (Medium Consistency): 中浓度纸浆臭氧漂白, ECF (Elemental Chlorine Free): 无氯气漂白, TCF (Totally Chlorine Free): 完全不用氯、硫代硫酸钠、二氧化氯等氯系药品的漂白。

表 16-2 漂白药品的氧化当量

药品	分子量 g/mole	每个分子的 电子数	氧化当量 (每个 电子的分子量) g/mole	1kg 二氧化氯相当的 药品重量 kg	1kg 臭氧相当的药 品重量 kg
氯	71	2	35.5	2.63	4.44
硫代硫酸钠	133*	2	66.5	4.93	8.31
二氧化氯	67.5	5	13.5	1.00	1.69**
氧	32	4	8	0.59	1.00
过氧化氢	34	2	17	1.26	2.13
臭氧	48	6	8	0.59	1.00

* $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, 因此, 硫代硫酸钠的分子量为 NaOCl 与 NaCl 的合计 (参考文献 5, P16)。

**臭氧与二氧化氯的氧化能力之比=13.5/8=1.69 (也说其置换率=1.69), 即臭氧具有相当于二氧化氯 1.69 倍的氧化能力。

16.1.3 臭氧漂白程序

纸浆漂白工程根据木材种类、造纸用途有各种程序。如日本造纸勇弘工厂在用氯漂白时, 采用 C/D-E/OP-D (C: 氯, D: 二氧化氯, E: 苛性钠, O: 氧, P: 过氧化氢) 程序, 用臭氧漂白时, 则用 ZD-E/P-D (Z: 臭氧, D: 二氧化氯, E: 苛性钠) 程序。这种部分使用二氧化

氯的臭氧漂白为 ECF (Elemental Chlorine Free, 不用氯气漂白), 将氯换成臭氧, 再配用二氧化氯的漂白程序受到关注。将来可能会采用不使用氯、二氧化氯等氯系药品的 TCF (Totally Chlorine) 法。

16.1.4 臭氧漂白设备

根据日本造纸的报导⁴⁾, 勇弘工厂所安装的臭氧漂白设备如图 16-1 所示。臭氧设备为

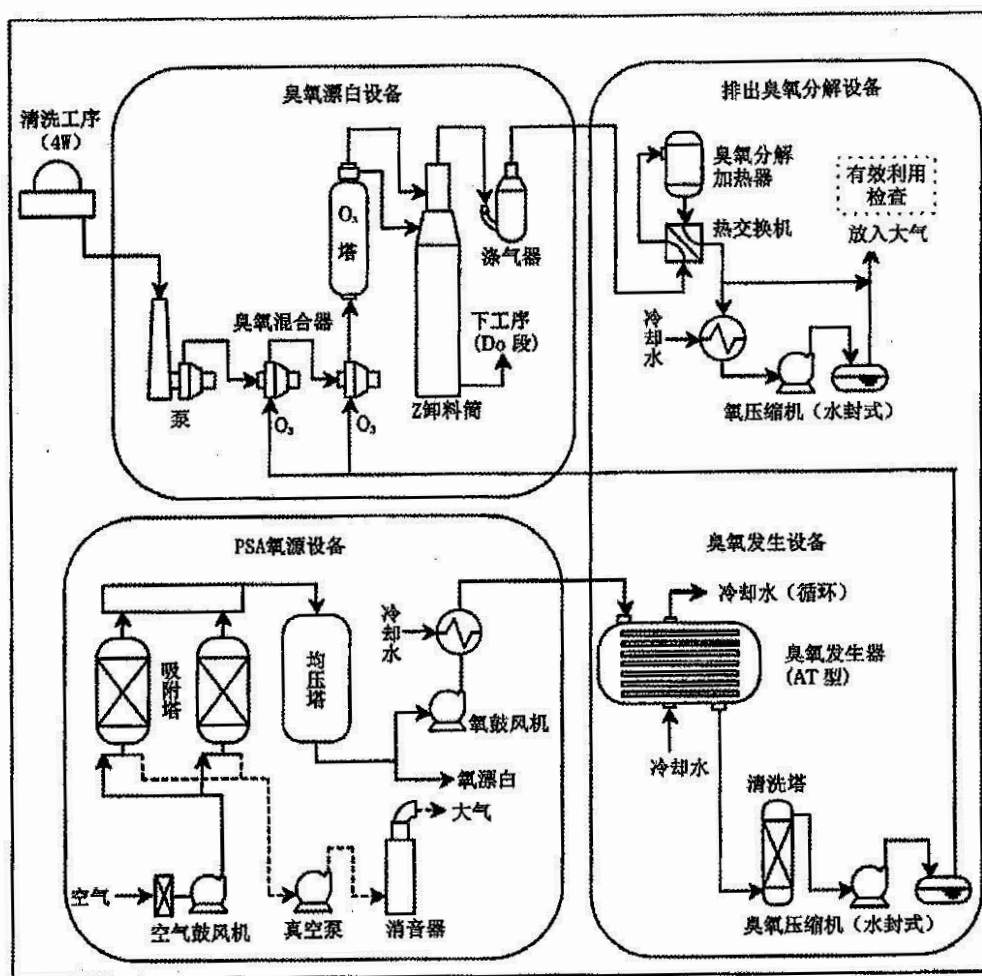


图 16-1 臭氧 ECF 相关设备

无声放电式发生装置, 发生量 120Kg/h, 臭氧浓度 12wt%, 臭氧压缩机为 1.2MPaG。氧源为双塔式 PSA 发生装置, 发生量为 30t/日, 氧浓度在 93vol%以上, 露点在 -65℃以下 (换算大气压)。排出臭氧分解装置为电热过热式, 加热在 350℃以上, 功率 40kW。臭氧漂白设备由 MC 纸浆供给泵、臭氧供给泵、臭氧混合器、臭氧反应塔 (Z 反应器)、臭氧卸料筒构成。

16.1.5 臭氧漂白条件与臭氧消耗率、耗电率

日本造纸公布了臭氧漂白的运行条件⁶⁾。

纸浆原料木材为阔叶树桉树、洋槐的木片，几乎均靠海外进口。纸浆漂白规模为 520p. t/日，纸浆为 MC (中浓度)。

表 16-3 所示的条件下，臭氧消耗率约为 97% (排出气体中的臭氧残留浓度为 2000ppm)，臭氧的耗电率如下，据公布总耗电率为 13.5kWh/kgO₃。⁴⁾

- 臭氧发生器: 10.5kWh/kgO₃
- 臭氧压缩机: 2.0 kWh/kgO₃
- 其他辅机: 1.0 kWh/kgO₃，合计

13.5 kWh/kgO₃

16.1.6 产品品质与药品成本⁶⁾

日本造纸发布了臭氧漂白纸浆与过去氯漂白纸浆的品质相对值，以氯漂白纸浆为 100 的结果，如图 16-2 所示。图 16-3 是设定氯漂白为 100，臭氧漂白、二氧化氯漂白的药品成本相对比较。如图所示，臭氧漂白的成本虽比氯漂白高，但比二氧化氯漂白明显价廉。

表 16-3 运行条件

臭氧添加量	4.5~5.5kg/Adt
处理纸浆浓度	10%~12%
温度	50~60℃
pH (添加硫酸)	3.0
臭氧气体浓度	12wt%
臭氧反应塔反应时间	30 秒

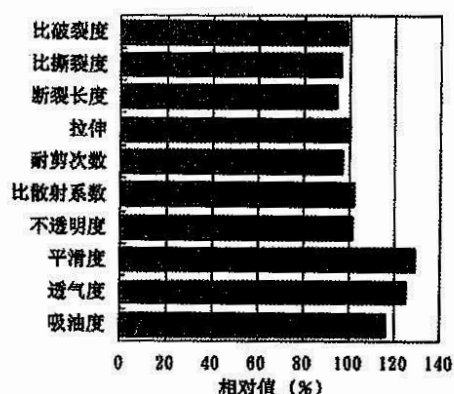


图 16-2 纸浆品质的相对变化 (书写纸)

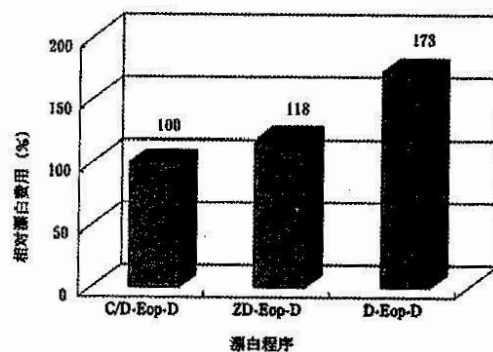


图 16-3 药品费用的相对比较

16.1.7 降低环境负荷效果

通过导入臭氧漂白 ECF，纸浆漂白工程的 AOX (活性炭吸附性有机卤化合物) 产生量降减效果如图 16-4 所示。相对于氯漂白的 AOX 产生量减少了约 90%，图 16-5 所示为相对氯漂白，二噁英产生量也降减成十分之一。且降减三氯甲烷效果更加明显 (如图 16-6 所示)，这说明臭氧能有效改善环境负荷。

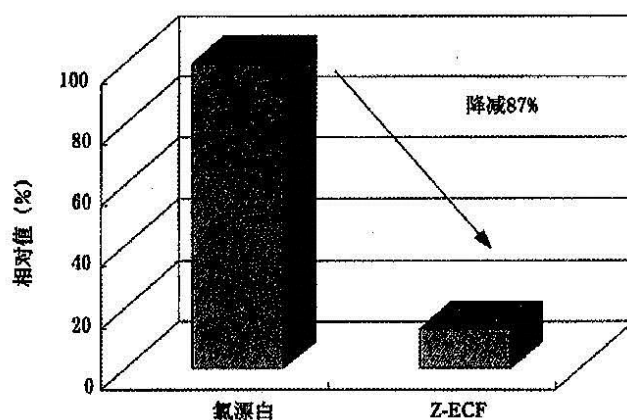


图 16-4 AOX 产生量的相对值比较

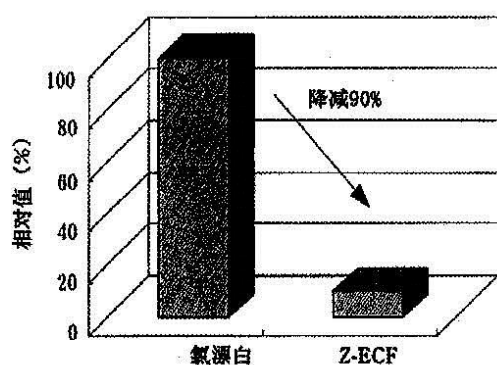


图 16-5 二噁英产生量的相对比较

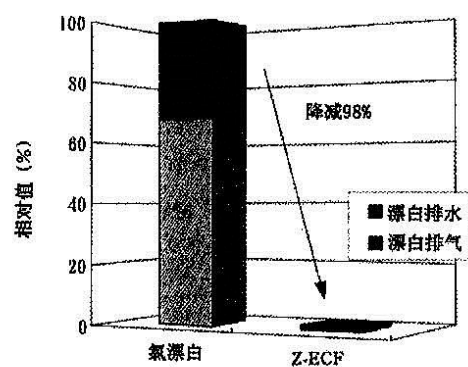


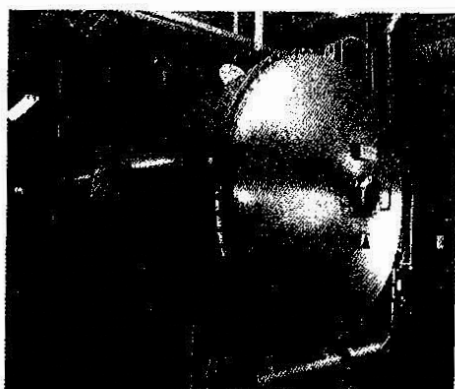
图 16-6 三氯甲烷产生量的相对比较

16.1.8 实施例

日本造纸勇弘工厂与王子造纸日南工厂所设置的臭氧漂白纸浆设备的概要如表 16-4 所示。

表 16-4 臭氧漂白纸浆设备概要

项目	日本造纸勇弘工厂	王子造纸日南工厂
• 纸浆处理量 (t/日)	520	690 (345×2)
• 纸浆浓度	MC (中浓度纸浆)	HC (高浓度纸浆)
• 臭氧发生器	120kg/h×1 台	92.5kg/h×2 台
• 臭氧浓度、供给压力	12wt%, 1.2MPaG	12wt%, 0.02 MPaG
• 臭氧添加量	5kg—O ₃ /P·t	5~6—O ₃ /P·t



照片 16-1 勇弘工厂臭氧发生器



照片 16-2 日南工厂臭氧发生器

勇弘工厂为 MC 纸浆（中浓度），日南工厂为 HC 纸浆（高浓度）。与臭氧的漂白反应因木片原材料、纸浆浓度、漂白处理量的不同而有差异，两者都选择了最合适的条件从而实现了很好的臭氧漂白。照片 16-1、16-2 为勇弘工厂与日南工厂设置的臭氧发生器。

16.1.9 臭氧漂白的基本设计

（一）工艺概要

臭氧漂白纸浆中按含水量分为中浓度纸浆 MC（10%~15%）与高浓度纸浆 HC（20%~50%）两类。一般除供臭氧气体条件的设备有不同外，其他没有太大区别。表 16-5 所示 MC 与 HC 的臭氧气体条件。

表 16-5 MC 与 HC 的臭氧气体条件

处理条件	臭氧气体浓度	臭氧气体压力
中浓度纸浆（MC）	12wt%	1.2MpaG
高浓度纸浆（HC）	8 wt%~12wt%	0.02MpaG 左右

（二）流程

图 16-7 为代表性的流程图。在高浓度纸浆臭氧漂白时，臭氧气体无须升压，故无臭氧气体压缩机，由臭氧发生器直接供臭氧给漂白设备。如将排出氧气循环再利用到排水处理方面之中时，可设置氧压缩机。

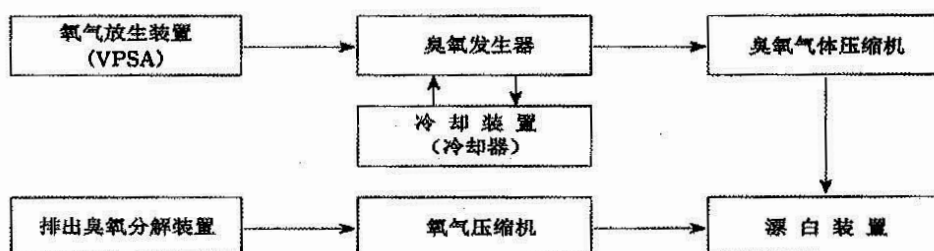


图 16-7 臭氧漂白纸浆流程图

(三) 设备大致规格

(1) 氧气发生装置

- 类型: VPSA
- 氧气浓度: 90 wt%~93wt%
- 氧气露点: -65℃以下
- 氧气压力: 0.2~0.25MpaG

(2) 臭氧发生器

- 类型: 圆筒多管式
- 臭氧气体浓度: 8 wt%~12wt%
- 冷却方式: 水冷
- 控制方式: 臭氧气体固定浓度控制方式

(3) 臭氧气体压缩机

- 类型: 水封式
- 臭氧气体压力: 1.2MpaG
- 主要材料: 不锈钢

(4) 排出臭氧分解装置

- 类型: 热分解式

(5) 氧气压缩机

- 类型: 水封式
- 氧气压力: 0.97MpaG
- 主要材料: 不锈钢

(四) 臭氧设备的设置

臭氧设备一般设置在一个两层的房屋中, 一层安装臭氧气体压缩机、氧气压缩机、冷却装置, 二层设置臭氧发生器、电源供给装置、排出臭氧分解装置、电气室等。每层地面面积在 200~250m²左右, 考虑到维护等, 顶高需 5m 左右。

(五) 漂白成本

各工厂的固定费用、可变费用诸条件不同, 需分别核算, 一般臭氧漂白的成本比二氧化氯低。

(六) 其他

在漂白中浓度纸浆时, 臭氧气体的须升压至 1.2MpaG, 因此受高压气体安全法约束。此外, 在高压气体安全上, 臭氧气体虽不在毒性气体的定义范围内, 但根据其他气体的有关规定, 仍适用毒性气体的有关规定。

16.1.10 总结

日本造纸勇弘工厂引入臭氧漂白所获之实绩与成果, 对其他纸浆漂白工厂产生了良好影

本文摘自《臭氧技术手册》 【修订版】原著〔日〕臭氧协会 津野 洋
翻译 方荣楠
主审 李汉忠 王占生