

# 制浆漂白废水的环境影响及控制

解 天 民

(轻工业部环境保护科学研究所)

## 摘 要

本文对有关制浆造纸工业漂白废水对环境的影响及其污染控制研究现状进行综述。制浆造纸工业废水是重要工业污染源,使用氯漂的制浆漂白废水全有毒、致突变、难降解的有机氯化物。对该废水的环境影响及污染控制的研究目前集中于木浆多段漂。我国制浆工业以非木材为主,工厂小、技术落后,多采用次氯酸盐单段漂。研究草浆漂白废液之组成、环境危害、致毒因素,为治理提供依据,是我国环境化学工作者今后的一项重要课题。

纸对人类的文明发展一直起着重要作用,然而造纸工业在给人类带来巨大利益的同时也造成了严重的环境污染,它是国际关注的,也是我国的重要工业污染源。我国造纸工业废水排放量占全国工业污水排放总量的六分之一,其中 BOD<sub>5</sub> 占全国工业废水中 BOD<sub>5</sub> 总排放量的四分之一<sup>[1]</sup>。造纸工业对水环境的影响主要来自两部分:蒸煮废液及漂白废液。蒸煮废液中有机物含量占总有机物排放量的90%,是造纸工业的主要污染源。目前我国制浆工业多数采用碱法制浆,国际上碱法蒸煮废液(俗称黑液)一般以浓缩、燃烧、回收碱及热能进行处理。先进造纸工业国家黑液回收利用率高达99%,但在我国,占全国纸浆总产量60%以上的小厂由于技术落后,又大量使用草类纤维原料,黑液回收技术不易推广,而应当发展因地制宜、多形式的木素综合利用治理技术。目前我国已有不少成功回收利用木素的例子<sup>[2]</sup>。

制浆漂白废水由于含有毒、致畸、致突变,难降解的有机氯化物而受到国际上的高度重视<sup>[3]</sup>。近年来,随着人们对采用氯化传统漂白工艺产生的废水的环境危害的认识不断加深,工业化国家投于漂白废水环境危害及其治理研究的资金急剧增加。而我国目前由于黑液污染的掩盖,漂白的废液的污染尚未得到重视。随着黑液污染的控制及人们对漂白浆需求量的增加,我国制浆漂白废水的环境问题必将日益突出。本文通过对制浆漂白废水的环境影响及其污染控制研究现状的综述,试议我国环境化学工作者在今后制浆漂白废水污染控制方面的研究内容,并以此作为环境化学工作者为工业污染控制服务的一个例子。

## 1. 有关制浆漂白废水环境问题的研究现状

目前有关制浆漂白废水的研究集中在以木浆分段漂为主的工业化国家,其研究也主要限于木浆多段漂。

### 1.1 制浆漂白废水中的有害物质

制浆原料（木材或非木材）的主要成份是纤维素、半纤维素、木素及所谓抽提物（脂肪、腊、树酯酸等）。化学法制浆过程的本质是脱木素，而漂白是将残余木素由未漂白浆中分离出。传统漂白工艺是由氯化（C），碱抽提（E），次氯酸盐漂（H）等几段组成。在漂白过程的氯化段，氯气的氯化氧化使木素降解，并在其结构中引入氯原子及羧基<sup>[4]</sup>。木素的结构相当复杂，它是由三种不同的对羟基苯丙烯醇混合物经酶引发脱水聚合而成<sup>[6]</sup>。显然如此复杂的木素分子的降解产物是非常多的，它们主要在氯化段及碱抽提段排出<sup>[6]</sup>。这些排出物中对环境危害最大的是有机氯化物。每吨漂白针叶木硫酸盐浆C段和E段废水中大约含有机氯5kg，其中大部分以高分子有机氯化物存在。在C段废水中分子量大于1000的有机氯化物占70%，而E段废水中则占95%<sup>[7]</sup>。这些高分子有机氯化物的结构尚不清楚，其对环境的危害主要是色度高，降解产物有害（已知降解产生六十余种有机氯化物）<sup>[6]</sup>。废水中已鉴定的低分子化合物超过200种<sup>[6]</sup>，可分为三类：

（1）有机酸 包括脂肪酸、树酯酸、羧基酸、二元酸等，其中含量较高的是甲酸、乙酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、酒石酸等。其发生量约数十至数百克/吨绝干浆不等。值得注意的是，虽然酸组份中检出的有机氯含量是低分子化合物中有机氯总量的70%，而目前从废水中检出的氯代有机酸的量却不多（已报导的有十七种）<sup>[6]</sup>。

（2）酚类化合物 迄今为正在采用氯漂白制浆的漂白废水中已检出四十余种氯代酚类化合物<sup>[6]</sup>。针叶木浆C段氯酚的发生量约130克/吨绝干浆，而E段氯酚的发生量约70克/吨绝干浆<sup>[8]</sup>。已检出的氯酚有氯代愈疮木酚、儿茶酚、香草醛、紫丁香醛、邻二甲氧基酚、三羟基酚及苯酚等，其有机氯含量占低分子化合物中有机氯总量的25%<sup>[6]</sup>。除浆种外，氯化用氯量、氯化终了pH等条件对废水中氯酚的种类及含量有明显影响<sup>[8]</sup>，一般认为氯代酚类化合物是漂白废水的重要致毒因素。

（3）中性有机氯化物 漂白废水中已检出近百种中性有机氯化物，包括氯化烃、醛、酮、酯、苯衍生物、含硫有机物等。其中含量较高的有：氯代丙酮，二氯及三氯甲烷、二氯二甲基砜，其发生量最高的为数十克/吨绝干浆<sup>[6]</sup>。中性化合物中有机氯含量约占低分子化合物中有机氯总量的5%<sup>[6]</sup>。次氯酸盐漂（H）产生较多的氯仿（0.3公斤/吨浆）<sup>[6,9]</sup>。中性有机氯化物是漂白废水致突变的重要因素<sup>[10]</sup>。

应当指出，目前C段废水中已鉴定的低分子有机氯化物只有10%，E段只有35%<sup>[10]</sup>。

## 1.2 制浆漂白废水的危害

大量的研究表明，未经处理或只经一级澄清处理的制浆漂白废水对水生物有强烈的毒性<sup>[11]</sup>。例如，不同硫酸盐浆的漂白废水对红鲢的96小时半致死浓度（LC<sub>50</sub>）为5—74%（静态法）<sup>[12]</sup>，而氯化段及碱抽提段对水蚤的48小时半致死浓度分别为10%及19%（静态法）<sup>[13]</sup>。一般讲静态法测出的废水毒性要比动态法测出的低2—4倍<sup>[11]</sup>。

制浆漂白废水对水生物的慢性毒害影响也是相当明显的。瑞典对波罗的海波的尼亚湾的研究表明，在离排放点11公里以内海域，鱼类、贝类等海洋生物显著减少，鱼死亡率高，鱼的繁殖减少。0.5%浓度的硫酸盐漂白浆厂废水即能使鱼产卵减少，并使鱼卵破坏，鱼的生理受到干扰而发生畸变<sup>[14]</sup>。使用传统五段漂白工艺的制浆造纸厂总排水稀释约6000倍后仍可观察到对鱼类的影响<sup>[15]</sup>。废水中有机氯化物在鱼体里显著富集，在

纸厂下游捕获的鳊鱼脂肪中有机氯化物含量高达470ppm, 而鲤鱼脂肪中检出的三氯及四氯愈疮木酚浓度分别高达450及600ppb<sup>[15]</sup>。

对于制浆漂白的废水的Ames试验表明C段及H段废水有显著的致突变性, 中性有机氯化物是使漂白废水产生致突变性的主要原因<sup>[7,16]</sup>。

### 1.3 制浆漂白废水中有机氯化物在环境中的归宿

有害物质在环境中的归宿直接影响其环境危害性。制浆漂白废水中的树脂酸及脂肪酸易降解, 在离排放点数公里处即无检出<sup>[11]</sup>。因此, 对纸厂废水环境接纳水体中有害物质的研究主要集中于潜在危害大、难降解的氯代酚类化合物。它们在水中被吸附于纤维表面, 随其沉降到水底或传播到远处, 在离排放点50公里的水域中仍可检出, 排污点附近的底泥中含数十ppb的氯代酚类化合物<sup>[11,17]</sup>。研究表明, 废水中的氯化木素在底泥中微生物的作用下降解产生新的氯代酚, 氯代愈疮木酚可在好气细菌作用下变成更易在水生物体中富集的氯代二甲氧基苯, 而在厌气细菌的作用下转化成氯代儿茶酚<sup>[18,19]</sup>。

应当指出, 尽管国际上环境化学家对木浆漂白废水环境问题的研究已取得丰硕的成果, 但对漂白废水的了解还仅仅是开始, 研究工作正方兴未艾<sup>[20]</sup>。目前的研究方向是:

- (1) 尽可能多地检出废水中的污染物;
- (2) 研究废水的慢性毒害作用;
- (3) 研究废水的致毒因素(据报导, 废水中存在未知的, 比氯酚更重要的致毒成份)<sup>[8,21]</sup>;
- (4) 研究废水中有机氯化物在环境中的降解及生化转化。

## 2. 工业化国家制浆工业的污染控制

目前发达国家对造纸工业的污染控制的主要目标是降低漂白水中的有机氯化物。其主要途径是<sup>[3,22]</sup>:

### 2.1 内部措施

改善蒸煮条件, 延长蒸煮时间, 采用预先氧漂, 以使未漂浆的木素含量降低; 用二氧化氯代替氯气, 减少氯化段的用氯量, 在碱抽提段中加O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等漂剂, 以减少氯漂剂; 部分回用漂白废水。

### 2.2 外部措施

在沉降、絮凝、气浮等一级处理的基础上, 采用厌氧流化床加好氧生物滤器, 使用驯化的特殊菌种, 可去除约70%的氯酚及所有致变物。

### 2.3 发展新制浆技术

目前正在研究的有溶剂法制浆及无硫无氯的漂白技术, 前者是利用酒精及苯酚等溶剂将木素溶出, 取代传统的制浆方法。所得浆含木素分子小, 易漂白, 不必使用氯漂剂; 后者是过氧乙酸蒸煮及过氧化氢漂白相结合的工艺。

## 3. 结合国情开展我国制浆漂白的废水污染控制研究

由于工业化国家的制浆工业以木材原料为主, 他们对制浆漂白废水的研究主要针对木浆多段漂。我国是以非木材原料为主制浆的国家, 大多数工厂小, 技术落后, 漂白工艺多采用次氯酸盐单段漂, 显然我们应当针对这种情况发展相应的污染控制技术, 作者

认为下列几个问题应首先进行研究：

### 3.1 草浆漂白废水中有害有机物之组份分析

木素结构复杂，不同种类木素的结构不同，甚至处于植物不同部位的同种木素，结构也有差异<sup>[5]</sup>。与木材木素相比，人们对草类木素的研究十分肤浅。草类种类繁多，其木素彼此间随种类差别较大。据报导，某些草类木素结构与阔叶木木素类似，而有的草类木素则含较多的对羟基苯结构单元<sup>[23]</sup>。一般讲，草类原料所含纤维素及木素少于木材，但其所含聚戊糖、腊类蛋白质等其它成分却比木材高若干倍<sup>[24]</sup>。可以预料，草浆漂白废水中的组份比木浆更复杂，且随草类不同而有别。Folke 报导了对用小麦及裸麦草为原料的中性亚硫酸盐草浆厂废水的研究结果，认为漂白废水中氯仿、氯代环己烷、环己烯等中性有机氯化物及氯代酚类化合物是危害最大的污染物<sup>[24]</sup>。作者对麦草、稻草、蔗渣、竹苇、龙须草等六种碱法漂白浆的C、E、H三段漂及H单段漂的废水中的氯代酚类化合物的初步研究，发现草浆漂白废水中的氯代酚类化合物其氯化程度低于木浆漂白废水，而氯酚种类多于木浆漂白废水，且草浆漂白废水中含有较多的氯代苯酚<sup>[26]</sup>。然而迄今为止，国内外对草浆漂白废水中有害成份的研究仍属少见。

对废水中有害成份的分析是评价工业废水环境危害及研究其污染控制的重要基础。应从低分子化合物入手，尽量弄清不同非木材纤维原料，不同漂白工艺条件下废水的有害成份。

### 3.2 草浆漂白废水毒性、致突变性的研究

据Folke的报导及我们的初步观察，草浆漂白废水有较强的致突变性。研究表明麦草及裸麦草中性亚硫酸盐漂白浆废水致突变性与硫酸盐木浆漂白废水相当，而硫酸盐木浆的漂白废水致突变性大大高于亚硫酸盐木浆废液<sup>[24]</sup>。古巴与瑞典科学家合作对蔗渣漂白废水的初步研究认为，其漂白废水毒性较木浆多段漂废水毒性稍低<sup>[26]</sup>。我国草类制浆原料种类较多，对于不同浆种，不同漂白工艺废水的致毒、致突变性迫切需要一个明确的评价。

### 3.3 草浆漂白废水致毒、致突变因素分析

如前所述，废水致毒因素是复杂的，废水中毒性作用往往是多种因素的协同结果。在评价草浆漂白废水毒性的基础上揭示其致毒因素，这是寻求最佳治理途径的关键。

### 3.4 发展适于我国国情的制浆漂白废水治理途径

由于我国人均年耗纸量不足10kg，还远低于小康水平（30—40kg）<sup>[27]</sup>，近几十年内，提高纸产量是当务之急，而对高白度漂的需求并不迫切，走西方老路先行污染后花巨资治理的传统多段漂老路是不明智的。对广大中小厂应采用有机氯排放量少，而纸漂白度又能满足一般需要的漂白工艺路线。我们的研究发现，次氯酸盐单段漂废水中氯代酚类化合物的含量大大低于C、E、H三段漂。但废水中氯代有机酸及中性有机氯化物的含量如何？废水的毒性及致突变性怎样？尚待研究。只有回答了这两个问题，才能对H单段漂的环境影响作出全面评价，也才能确定相应的治理路线。

## 4. 结束语

制浆漂白废水是世界关注的重要工业污染源，环境化学工作者在木浆多段漂废水的环境问题研究方面已经作了，并正在作着卓有成效的研究。其成果对木浆漂白废水的污染

控制提供了依据。漂白浆污染控制是我国继黑液污染控制之后的一项重要任务,因此对于各种非木浆漂白废液的环境问题研究是我国环境化学工作者今后的一项重要研究课题。

对工业废水的危害性评价是控制工业废水污染的先导。它由三部分组成:

(1) 曝露分析,即研究水环境与废水中有害物质接触的程度,包括废水中各有害成分的鉴定及它们在水环境中的迁移转化规律;

(2) 影响分析,即研究废水中有害物质对水生物的毒性强弱;

(3) 生态系统分析,即研究环境水体对工业污水的承受能力。

正确的工业污水治理措施的选择只能建立在对该废水危害性评价的基础上,仅停留于COD、BOD的水平是远不够的。作者认为,为工业污染控制服务是我国环境化学工作者的重要职责,其途径是:对工业污染源进行危害性评价,并在此基础上提出切实可行的减少危害的工艺内部及外部措施,环境化学工作者在这个领域有着广泛的活动天地。

### 参 考 文 献

- [1] 窦汉宸, 1987. 轻工环保, (3): 1
- [2] 兰家声, 1987. 如何治理小型草浆厂废水的污染, 北京造纸学会第四届学术年会报告, 1987年8月, 北京
- [3] 解天民, 1987. 环境科学丛刊, 8(8): 1
- [4] Gierer J, 1982. *Holzforschung*, (a)36(1):43; (b)36(2):55
- [5] Adler E, 1977. *Wood Sci. Technol.*, 11:169
- [6] Sweashd Forest Product Research Laboratory, 1982. *Environmentally Harmonized Production of Bleached Pulp*, Final Report, Stockholm
- [7] Lindström K, Nordin J, Österg F, 1981. *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, Vol. 2, Keith L H, Ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1039-1057
- [8] Voss R H, Wearing J T, Wong A, 1979. CPAR Project Report 828-1, Environmental Protection Service, Environment Canada, Ottawa
- [9] Eklund G, Josefsson B, Roos C, 1978. *J. High Res. L. Chromatogr.*, 1:34
- [10] Kringstad K P, Lindstrom K, 1984. *Environ. Sci. Technol.*, 18:238A
- [11] McLeay D, 1987. Aquatic Toxicity of Pulp and Paper Mill Effluent, A Review. Report EPS 4/PF/1, Canada
- [12] Fisher J N, 1982. *TAPPI J.* 65:89
- [13] Pfister K, Sjöström E, 1978. *Svensk Papperstidning*, 6:195
- [14] Södergren A, 1986. Proceedings of EUCEPA Symposium, "Environmental Protection in the 90's", EUCEPA, Helsinki, Finland, 34
- [15] Annergren G, Kingstad K P, Lehtinen K J, 1986. Proceedings of EUCEPA Symposium (同上), 40
- [16] Rannug U, Jenssen D, Ramel C et al., 1981. *J. Toxicol. Environ. Health*, 7:33
- [17] Xie T M, 1983. *Chemosphere*, 12:1183
- [18] Neilson A H, Allard A S, Hynning P A et al., 1983. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45:774
- [19] Xie T M, Abrahamsson K, Fogelqvist E et al., 1988. *Environ. Sci. Technol.*, 20:457
- [20] Proceedings of EUCEPA Symposium, "Environmental Protection in the 90's" EUCEPA, Helsinki, 1986, May 19-22
- [21] Priha M, Talka E, 1986. 同(14), P50
- [22] 解天民, 1987. 国外造纸, 6(4):54
- [23] Harkin J M, 1973. *Chemistry and Biochemistry of Herbage*, Butler G W, Bailey R W, eds. Academic Press, New York, Vol. 1, P323.
- [24] Folke J, 1985. Environmental Impact Assessment for Marine Ecosystems of Wheat and Rye Straw Pulp Bleaching and Combined Mill Effluents, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Göteborg, Sweden, 63
- [25] 解天民, 吕志坚, 1986. 中国环境科学, 6(6):20
- [26] Landner L, 1987. 个人信息交流

- [27] Htun N, 1986. Environmental Management in Pulp and Paper Industry in Developing Countries of Asia and the Pacific. Paper Presented at the Finland/UNEP International Seminar on Environmental Management in the Pulp and Paper Industry, 14—17 May 1986 Helsinki, Finland

“全国环境化学导向问题学术讨论会”论文, 1987.11, 南京。

## ENVIRONMENTAL IMPACT OF PULP BLEACHING EFFLUENTS AND ITS CONTROL

*Xie Tianmin*

(Environmental Protection Institute of the Ministry of Light Industry)

### ABSTRACT

The present status of research on environmental impact of pulp bleaching effluents and its control is reviewed. The greatest part of these studies has so far involved the wood pulping industry. The research concerning pollution control of nonwood pulp bleaching effluents is important work for Chinese environmental chemists since nonwood fibers are the major raw materials for pulp manufacture. Some studies which should be carried out in the coming days in the field are proposed.