



张美云 徐永建 著

The Principles and Techniques of Non-Wood Ethanol Pulp

非木材纤维乙醇法制浆 原理与技术



中国轻工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助

非木材纤维乙醇法 制浆原理与技术

张美云 徐永建 著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

非木材纤维乙醇法制浆原理与技术/张美云, 徐永建
著. —北京: 中国轻工业出版社, 2012. 8

ISBN 978-7-5019-8844-0

I. ①非… II. ①张…②徐… III. ①非木材纤维-制
浆 IV. ①TS743

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 127574 号

责任编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 灵思舞意·刘微
版式设计: 王超男 责任校对: 晋 洁 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京君升印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2012 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720×1000 1/16 印张: 19

字 数: 383 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-8844-0 定价: 58.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

120126K4X101ZBW

前 言

在科技日新月异和人民生活需求日益提高的形势下,制浆造纸工业也取得了极大的发展。其中,制浆造纸工业中非木材原料清洁生产研究取得了长足的发展。乙醇法制浆作为一种新型、低污染的制浆方法,是制浆领域的研究热点之一。

1996年开始,作者及其团队一直从事乙醇制浆领域的研究工作,先后承担了陕西省科技厅项目非木材纤维自催化乙醇法制浆和非木材纤维乙醇制浆中试技术培育以及国家自然科学基金项目非木材无害化乙醇法制浆工艺及机理的研究和非木材纤维乙醇法制浆区域化学行为及表面木素的研究。在乙醇制浆工艺及机理的研究方面积累了一些经验,取得了一些成果,非木材纤维自催化乙醇法制浆技术的研究获陕西省科学技术二等奖,“荻苇自催化乙醇制浆工艺”获国家发明专利及多项乙醇制浆设备方面的实用新型专利。

目前国内还没有有关乙醇制浆领域的专著出版,但乙醇制浆技术的研究日显重要,受到了国内同行的高度关注。为此,经过长期的研究、酝酿和思考撰写了本书,旨在为读者提供一本乙醇制浆研究领域系统的专题研究框架。本书首先根据国内外相关领域的研究进展在非木材乙醇法制浆蒸煮历程、纤维分离点、蒸煮动力学以及废液回收方面等做了大量的研究,发现并归纳提出了乙醇制浆领域不能用传统制浆理论解释的几个问题,并就工艺和机理问题进行了研究和论述。本书可作为高等学校制浆造纸专业博士生、硕士生和本科生的参考书籍,也可作为其他专业的参考书。

本书由陕西科技大学(陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室)张美云教授和徐永建教授合著。分为上篇和下篇,上篇由张美云完成,下篇由徐永建完成。笔者的硕士研究生平清伟、李翠珍、蒋学、李长亮、蒲文娟、岳晓鹏和陕西科技大学尚久浩教授及其硕士研究生陈海峰、张勇、姬俊伟等参与了相关的工作。在本书的撰写过程中,参考了国内外前辈和同行撰写的期刊论文资料,在此一并表示衷心的感谢。

希望本书对制浆造纸专业的相关教学及研究工作能有所帮助,也恳请读者对本书出现的不当之处给予指正。

张美云 徐永建

陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室

2012年2月于西安

目 录

上 篇

第一章 绪论	1
第一节 有机溶剂法制浆的历史与现状	1
一、有机溶剂法制浆的由来	1
二、用于制浆的主要有机溶剂	2
第二节 几种接近工业生产的有机溶剂制浆方法	2
一、MD Organocell 法	3
二、ASAM 法	3
三、ACETOSOLV 法	3
第三节 Alcell 法制浆	4
一、乙醇法制浆方法的比较	4
二、Alcell 介绍	5
第四节 纸浆漂白技术及其研究进展	10
一、含氯漂白及其存在问题	10
二、氧脱木素技术	12
三、全无氯漂白	12
四、新型漂白技术	15
第五节 自催化乙醇浆的全无氯 (TCF) 漂白	16
第六节 木素结构的研究进展	16
第七节 课题来源与选题意义	19
一、课题来源	19
二、选题意义	19
第二章 麦草自催化乙醇法制浆工艺及机理的研究	21
第一节 实验方法	21
一、原料	21
二、蒸煮	21
三、纸浆洗涤	22
四、筛选	22
五、漂白	23
六、打浆	23
七、抄片	23
八、物理性能及黏度的测定	23

九、浆料的化学分析	23
十、KP 法和烧碱-AQ 法蒸煮条件	23
十一、KP 浆和烧碱-AQ 法浆漂白条件	24
第二节 结果与讨论	24
一、乙醇法制浆工艺条件初探	24
二、乙醇法制浆蒸煮反应历程	32
三、蒸煮过程中制浆选择性的变化	36
四、碳水化合物溶出及纸浆得率	37
五、pH 对蒸煮的影响	38
六、乙醇浆可漂性的研究	39
七、漂白乙醇浆的强度性质	40
第三节 结论	41
第三章 荻自催化乙醇法制浆工艺及机理的研究	43
第一节 实验方法	43
一、原料	43
二、蒸煮	43
三、洗涤与筛选	43
四、浆料化学分析	43
五、反应机理研究方法	44
六、几个问题的说明	44
七、可漂性实验	44
八、成浆性能对比	45
第二节 结果与讨论	45
一、荻原料的分析结果与说明	45
二、蒸煮锅的改造与应用	46
三、洗涤方式与效果	47
四、工艺参数的确定与优化	49
五、反应历程的研究	57
六、反应动力学的研究	63
七、反应机理探讨	67
八、漂白性能对比	71
九、打浆性能的对比研究	75
十、成纸强度对比	77
十一、性能评价小结	79
第三节 结论	79
第四章 龙须草自催化乙醇法制浆工艺及机理的研究	81
第一节 实验方法	81
一、原料	81
二、蒸煮	81

三、洗涤与筛选	81
四、分析	81
五、打浆	82
六、抄片及物理性能检测	82
第二节 结果与讨论	82
一、龙须草原料分析	82
二、保温温度范围的探索	83
三、洗涤方式探讨	83
四、制浆工艺条件的探讨	84
五、龙须草自催化乙醇法制浆机理	92
六、乙醇浆的打浆性能及成纸强度	102
第三节 结论	105
第五章 龙须草自催化乙醇浆漂白工艺与机理的研究	107
第一节 实验	107
一、设备、仪器及实验药品	107
二、实验方法	107
三、漂白机理探讨	110
第二节 结果与讨论	111
一、未漂浆的性质	111
二、漂白工艺	111
三、漂白机理研究	121
第三节 结论	131
参考文献	132

下 篇

第一章 绪论	140
第一节 自催化乙醇法制浆研究进展	140
一、乙醇法制浆的分类及基本原理	140
二、自催化乙醇法制浆工艺研究进展	141
三、乙醇法制浆的其他特点及乙醇浆的特性	143
四、自催化乙醇法蒸煮工艺历程及动力学研究进展	145
五、麦草木素特性及自催化乙醇法制浆机理研究进展	148
第二节 XPS 在纤维表面化学分析方面的应用	154
一、XPS 的工作原理	154
二、XPS 在纸浆纤维表面木素分析中的应用	155
三、XPS 在纸浆及纸张其他表面性质分析中的应用	158
第三节 AFM 在纤维表面形貌学特征研究中的应用	159
一、AFM 的工作原理	159

二、AFM 在纸浆及纸张其他表面性质分析中的应用	161
第四节 本篇研究的主要内容、目的和意义	163
第二章 快速冷却自催化乙醇法制浆木素沉淀现象与机理的研究	167
第一节 实验部分	168
一、实验原材料	168
二、蒸煮和洗涤	168
三、吸附实验	169
四、乙醇水溶液中木素的溶解性能测定	169
五、乙醇浆纤维形貌学特征观察	169
六、乙醇浆纤维表面化学分析	169
第二节 结果与讨论	170
一、快速冷却乙醇法蒸煮和洗涤过程中木素沉淀现象的研究	170
二、乙醇木素在乙醇水溶液中溶解度的研究	179
三、快速冷却乙醇法制浆过程中木素沉淀机理的研究	181
第三节 小结	194
第三章 快速冷却法自催化乙醇浆纤维残余木素的碱脱除	196
第一节 实验部分	197
一、乙醇法制浆和纸浆洗涤	197
二、1%氢氧化钠抽提	197
三、纸浆指标	198
四、SEM 分析	199
五、AFM 分析	199
六、XPS 分析	199
七、内结合强度分析	200
第二节 结果与讨论	200
一、乙醇浆纤维表面残余木素	200
二、碱抽提脱除纤维表面木素的化学法研究	202
三、碱抽提过程中纤维表面形貌学特征的 AFM 分析	205
四、XPS 研究碱抽提对纤维表面木素的影响	208
五、碱抽提对纤维间结合力的影响	210
第三节 小结	210
第四章 热置换乙醇浆洗涤工艺	211
第一节 实验部分	211
一、实验原料	211
二、仪器及设备	212
三、实验方法	212
第二节 结果与讨论	213
一、蒸煮工艺的优化	213

二、麦草乙醇法热置换洗涤工艺研究	215
三、热置换洗涤与快速冷却洗涤的比较	223
四、乙醇麦草浆卡伯值高的原因分析	224
第三节 小结	226
第五章 热置换洗涤乙醇麦草浆性能评价	227
第一节 实验部分	227
一、实验原料	227
二、实验原理及方法	228
第二节 结果与讨论	228
一、筛分各组分卡伯值的研究	228
二、筛分各组分的纸浆强度研究	230
三、筛分各组分的纤维形态研究	231
四、乙醇麦草浆纤维强度性能评价	234
五、乙醇浆氧脱木素的研究	237
第三节 小结	240
第六章 热置换乙醇法制浆蒸煮历程及脱木素机理研究	241
第一节 实验部分	241
一、原料	241
二、设备、仪器	242
三、实验药品	242
四、实验方法	242
第二节 结果与讨论	245
一、热置换洗涤各因素对聚戊糖及木素含量的影响	245
二、热置换麦草乙醇法制浆蒸煮历程的研究	248
三、热置换麦草乙醇法制浆脱木素机理的研究	252
四、溶出木素结构的研究	268
第三节 小结	278
第七章 总结	280
一、快速冷却法乙醇浆木素吸附/沉积现象及机理	280
二、乙醇浆碱抽提适应性研究	280
三、热置换乙醇法制浆洗涤工艺研究	281
四、热置换乙醇麦草浆评价	281
五、热置换乙醇法制浆蒸煮历程的研究	282
六、热置换乙醇法制浆脱木素机理研究	282
参考文献	284

上 篇

第一章 绪 论

在过去的一百多年中,虽然真正具有商业价值的新制浆方法并不多,但人们的尝试与努力却从未间断过。无疑,在各种制浆方法的竞争中,化学浆领域中的硫酸盐法(以下简称 KP 法)是真正的获胜者。可如今制浆领域正在发生一些变化,KP 法浆的地位正面临挑战。R. M Linen 指出,推动制浆发展的主要动力是:环保因素、纤维原料的使用、能耗、产品质量和技术/经济指标(包括规模、投资、生产成本等)。就 KP 法而言,一直伴随着它的大气污染问题,至今仍未得到很好的解决,KP 法从其在德国首创之日起,便遭德国当局的禁止,原因就是大气污染问题。KP 法对非木材原料表现出的不适应性(黑液回收方面),使造纸业为保持高速发展不得不毁坏大面积的森林,Punya 曾说^[1],人们已经对制浆造纸企业完全失去信任,由于这些人破坏了伊甸园的森林,不顾多种多样生物的定居和自然界之美,留在他们身后的是冒烟的烟囱和恶臭的气味。KP 法除大气污染和毁坏森林外,巨额投资和能耗高也是其致命的弱点,仅靠其优良的成浆品质是难以长久站稳脚跟的。溶剂法制浆是一种被看好的、具有发展前途的制浆方法。

第一节 有机溶剂法制浆的历史与现状

一、有机溶剂法制浆的由来

1893 年,科学文献报道了用含水乙醇从木材中提取木素的试验。1929—1937 年,Arónsky 和 Gortner 等人在该方面做了大量的研究工作^[2]。第二次世界大战前后,奥地利人 Theodore Kleinert 和 Tayenthal 在用乙醇水溶液脱木素方面取得了突破性进展,并于 1932 年取得了美国专利局的专利。在后续的研究

中^[3]，他们对原专利进行了修改和完善，于1971年取得了乙醇水溶液制浆的又一个专利。Kleinert等人当时的研究，虽然只考虑能否成浆和浆的质量问题，并未考虑安全操作、乙醇及副产品回收等问题，但他们的研究成果确实是令人鼓舞的：浆的得率比KP法高2~7个百分点，浆的性能也接近硫酸盐浆。受此鼓舞，在后续的几十年中，许多研究者投身到有机溶剂制浆领域，尝试了多种有机溶剂，取得了丰硕的研究成果。

二、用于制浆的主要有机溶剂

曾被研究用于制浆的有机溶剂种类很多，这里只列举被研究者们认为具有前途或取得较好效果的有机溶剂。它们主要有如下五大类^[4-6]：

- (1) 醇类有机溶剂：单羟基醇中的甲醇和乙醇、乙二醇、丙二醇。
- (2) 有机酸类溶剂：甲酸（蚁酸）和乙酸（醋酸）。
- (3) 酯类有机溶剂：乙酸乙酯。
- (4) 酚类有机溶剂：苯酚、甲酚。
- (5) 活性有机溶剂：二甲亚砜、二噁烷、二乙醇胺等。

这些有机溶剂中，研究最多的是有机醇类和有机酸类溶剂。研究甲醇制浆的代表人物是加拿大人Paszner，以及德国人Rudolf Patt和Othar Kordsachia。这方面的研究始于1976年，并于1982年获专利，代表方法是德国Techell公司的有机溶剂法（Organocell法）^[7]，德国Kraftanlagen Heidelberg公司的ASAM法以及荷兰和瑞士的“Alpulp”法^[5]。乙醇是被研究的最多的一种制浆溶剂，始于奥地利人Kleinert，后来包括中国在内的几十个国家都有人投身此项研究之中，其中代表方法是加拿大Repap公司的Alcell法^[3,8-10]。

研究有机酸制浆的学者也很多：美国的Jordan等人研究甲酸制浆，并于1982年获得专利；美国的R. A. Young和德国的Nimz在1985年同时公布了他们在乙酸制浆方面的研究成果^[5]。代表方法是Kemiraoy与芬兰制浆造纸研究所联合研究的Milox法^[4-5]以及德国KunzHolding公司的ACE-TOSOLV工艺。其后巴西、捷克、埃及、日本、韩国、波兰、俄罗斯等国在该领域都进行了广泛的研究。研究酯类溶剂制浆的代表人物仍然是美国的R. A. Young，最近的研究取得了很大的进展。研究苯酚溶剂制浆的是瑞士人Battelle和芬兰学者Rinteknooy^[5]，日本和韩国也有人从事该方面的研究，所用的药剂为混合甲酚。

第二节 几种接近工业生产的有机溶剂制浆方法

除Alcell法（将在本章第三节中详细介绍）外，还有几种有机溶剂制浆法接近工业生产水平。

一、MD Organocell 法^[3,5,7]

MD Organocell 法^[3,9,11]研究始于 20 世纪 70 年代末, 技术专利归 MD 公司所有, 后转为 Technocell 公司。但仍沿袭过去称谓, 称为 MD Organocell 法。

反应在卡米尔连续蒸煮器中进行。蒸煮分两个阶段: 一段为体积分数 50% 的甲醇在 190℃ 抽提 20~50min; 二段为用 18%~22% (对木片) 的 NaOH 和少量蒽醌 (AQ) 存在下, 在 160~170℃ 用体积分数 30% 的甲醇抽提 60min 左右, 整个反应时间约 120min。日产 5t 的中试厂于 1987 年在德国的 Pasing 投产, 中试结果令人满意。于是, Technocell 公司拟在 Kelheim 厂用该方法建造一座年产 15 万 t 的漂白针叶木浆厂。该厂在 1992 年开始动工, 遗憾的是该公司因费用超支以及工厂建厂之初的一些问题而告破产^[1]。

二、ASAM 法

德国 Kraftanlagen Heidelberg (KH) 公司的有关人员, 在 20 世纪 80 年代初, 得知汉堡大学的科学家 Rudolf Patt 和 Othar Kordsachia 在碱性亚硫酸盐法制浆方面取得很好的成果, 该工艺使用亚硫酸钠, 辅以碳酸钠、苛性钠或两者并用, 再加入蒽醌作为催化剂, 用量不等的甲醇作为有机溶剂。此制浆方法简称为 ASAM 工艺^[4,7], 是取其所用化学品名的第一个字母, 即 Alkaline (碱)、Sulfite (亚硫酸盐)、Anthraquinone (蒽醌) 和 Methanol (甲醇) 而成。此法对外公布的工艺条件为: 亚硫酸钠用量 20% (对绝干木片, 以 NaOH 计), NaOH 用量 5%, 蒽醌用量 0.1%, 甲醇浓度 15%, 液比 1:4, 最高温度 175℃, 保温 3h 左右, 所得浆的卡伯值在 30 以上, 但浆易漂, 成纸物理性能优于 KP 浆。1985 年, KH 公司买下了此工艺, 并按比例扩大了系统的能力。Feldmühle 公司随后与 KH 公司合伙进一步扩大试验。中试于 1989 年 11 月在 Feldmühle 所属的 Baienfurt 厂的场地和设施上进行, 日产 5t 浆, Patt 教授也参加了此项中试, 并提供技术咨询。中试的结果一样令人满意, 于是 KH 公司在世界各国申请了应用此项工艺的专利。

三、ACETOSOLV 法

1984 年, 设在德国汉堡的林业和木材联邦研究院所属的木材和化学研究所的 Nimz 教授, 申请了使用醋酸制浆的专利。几乎与此同时, 美国威斯康星大学林业学教授 R. A. Young 也在此领域进行研究。两人都在 1985 年加拿大召开的国际木材与制浆化学研讨会上发表了这方面的研究成果。之后, 德国 Kunz Holding 公司购得了 Nimz 的专利, 在其所属的 Gschwend 厂建了一个日产 150kg 浆的中试车间, 工艺条件为: 用 93% 纯度的醋酸和 0.1%~0.2% 的盐酸在常压和 110℃ 下处理木片 3h 左右。反应设备是一个旋转的抽提器。反应完成

后,向所得浆中(内含70%醋酸溶液)加入对木材质量3%~5%的过氧化氢,在80℃下作用8h后即可得到性质优良的漂白浆,因为过氧化氢与醋酸化合成的过氧化醋酸是强而有选择性的漂白剂。

此外,R. A. Young 教授的酯溶剂、Kemira Oy 的 Milox 法(甲酸溶剂)及 Battelle 等人的酚溶剂制浆都有中试厂,这里就不一一介绍了。

第三节 Alcell 法制浆

上述各种溶剂制浆法中,乙醇法制浆研究时间最早,报道最多。甲醇较乙醇价格便宜,浆得率更高,但有毒性。酚法、有机酸法虽可在常压下进行,但设备需用耐腐蚀材料,并且药品回收能耗较高。因此综合考虑,乙醇被认为是较优的制浆溶剂。乙醇制浆又可分为自催化、酸催化、碱催化、盐催化及乙醇/氧脱木素等几个类别。

一、乙醇法制浆方法的比较

(一) 自催化乙醇法制浆

自催化乙醇法制浆,就是用乙醇水溶液蒸煮时,不向体系中添加任何催化剂。Kleinert 等人认为,自催化乙醇法制浆木素的脱除是一个自由基反应过程,木素的溶出依赖于体系的 pH、反应温度和乙醇浓度。后来的研究者们发现^[7,11],体系的酸度是制浆的关键,反应温度、乙醇浓度和反应时间都直接影响体系的酸度。自催化乙醇法制浆过程中反应所需的酸度,是高温条件下(一般是180~210℃)碳水化合物水解产生的。据 Baimo Alen 的研究^[12],桦木乙醇制浆时,产生的酸有三十几种,其中甲酸和乙酸分别占总酸量的15%和45%左右。所以,乙酸的生成对制浆影响很大,得到公认的是半纤维素上的乙酰基高温水解产生了乙酸。这一点,已从乙酰基含量甚微的针叶木不适合采用自催化乙醇法制浆的事实中得到了证明,而大多数阔叶木和非木材原料对该法表现出较强的适应性。

(二) 碱催化乙醇法制浆^[5,13]

制浆过程中,向乙醇水溶液中加入碱性物质如 NaOH、Na₂S、(NH₄)₂S 等,由于碱性物质参与木素的脱除反应,乙醇的存在既降低了蒸煮液的表面张力,加快了药液的浸透,同时使木素的溶出能力大大加强。所以该方法所需反应温度较低,一般都在170℃以下,所得浆的性能良好,对各种原料都表现出了良好的适应性。但其存在的致命问题是化学药品的回收目前仍没找到可行的办法,如采用与传统 KP 法相同的回收系统,其潜在的优势便荡然无存了。

(三) 盐催化乙醇法制浆^[5-6]

Paszner 等人的研究表明,乙醇法制浆时,向体系加入 KCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 等盐类,可显著提高浆的得率,针叶木为 54%~57%,阔叶木为 57%~62%,蔗渣为 55%。但具体工艺参数仍处于保密阶段。

(四) 酸催化乙醇法制浆^[5-6]

酸催化乙醇法制浆是向乙醇水溶液中添加无机酸或有机酸进行蒸煮。酸作为催化剂被认为在蒸煮中扮演重要角色,加入酸性催化剂可降低反应温度和压力,与自催化法相比,反应温度可下降 20~30℃,脱木素程度更深。这样的酸包括无机酸中的盐酸和硫酸,有机酸中甲酸、乙酸和草酸。反应过程中,体系酸度过低,易引起木素缩合及碳水化合物的大量水解,因此添加时,量维持在 $[\text{H}^+]$ 为 0.01mol/L 以下,即 $\text{pH} > 2$ 。该法对原料适应性好,但也存在明显的缺点,即设备腐蚀严重,无机酸回收技术仍不过关。

(五) 乙醇/氧脱木素法制浆^[5,14]

俄罗斯、葡萄牙及法国的科学家正在从事此项研究。可以说该项研究是溶剂制浆的最新方法。公开的工艺条件为:在 135~160℃ 左右,保温 2.5~4.0 h,浆中残余木素量 5% 左右,除撕裂度外,其他指标都比较好,反应过程中,用氧量为木材的 15%~20%。优点是环境污染小,缺点是工艺不成熟。但据行家预测,该方法可能是未来有机溶剂制浆研究的热门领域。

二、Alcell 介绍

从对上面 5 种乙醇法制浆的简单介绍与比较来看,自催化乙醇法制浆应该是具有发展前途的工艺方法。Alcell 法便是自催化乙醇法制浆的典型代表,Alcell 是一整套乙醇法制浆工艺的代名词。

(一) Alcell 的由来

1978 年,Diebold、Katzen、Howard 及 Gowan 改进了 Kleinert 的方法,取得了专利^[15],对抽提木素、回收乙醇,以及从黑液中分离副产品木素和糖的方法与条件提出了更为成熟的方案,即著名的 APR (Alcohol Pulping and Recovery) 工艺。1981 年,美国 BEC (Biological Energy Corporation) 购买了该专利,并在美国宾夕法尼亚州福吉谷建了一个中试厂。APR 在抽提器中用高温乙醇水溶液进行置换抽提,使浆达到较低的硬度。1984 年,加拿大 Repap 集团购买了 BEC 公司的 APR 技术所有权,在加拿大政府的大力支持下,共投资 2 亿多加元用于该技术的研究和开发。Repap 公司的 J. H. Lora 及其同事,进行了长达 5 年的中试,对原工艺进行研究、改进和开发。在 1989 年 3 月,一个中试生产厂终于在加拿大新不伦瑞克省的 Miramichi 市建成,设计生产能力为日产 30t 浆。Repap 公司将该厂的生产工艺更名为 Alcell (Alcohol Cellulose) Process。

到 1996 年, 该厂共生产了 3500 批优质漂白木浆, 并回收了高附加值的副产品, 主要是木素和糠醛。1993 年, 隶属 Repap 集团的 Alcell 技术公司成立, 该公司致力于在全球推广 Alcell 技术。1994 年, Alcell 技术公司收购了加拿大 Noranda 林产品公司下属的一个停产的亚硫酸盐浆厂, 准备将其改造成一个年产 14 万 t 的现代化 Alcell 制浆企业。

(二) Alcell 工艺简介

Alcell 工艺主要包括三个大的组成系统: 一是木素的抽提脱除, 即制浆工序; 二是溶剂乙醇的回收; 三是副产物, 即木素、降解碳水化合物、糠醛、乙酸等的回收。其简单的技术原理如图 1-1 所示。

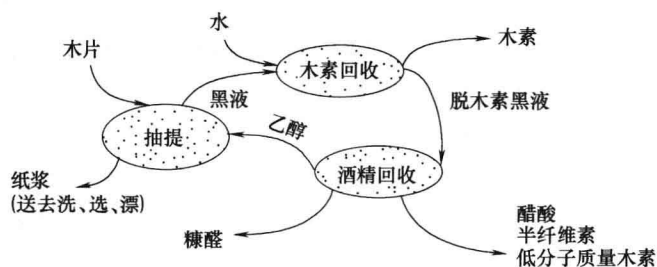


图 1-1 Alcell 的技术原理简图

Alcell 技术的基本原理就是用高温乙醇水溶液将木片中的木素、抽出物、部分半纤维素抽提出来, 所得浆送洗选漂系统。黑液先加水沉淀木素, 然后送蒸馏塔回收酒精和糠醛, 残液蒸浓, 回收醋酸和糖浆, 回收的酒精再用于抽提。Alcell 的工艺流程示意图如图 1-2 所示。

如图 1-2 所示, 这是一个典型的间歇逆流置换抽提工艺。开始, 木片进入抽提器, 用低压蒸汽预热至 70°C 左右。然后泵入第一抽提液贮存槽中的药液 (由上锅二段抽提洗出液补加一定量的新鲜乙醇组成, 浓度约为 50%), 该液作为本锅一段抽提液。药液在抽提器和高效率加热器之间循环, 在几分钟内温度就升至所要求高度 (一般为 $190\sim 200^{\circ}\text{C}$), 历经 2h 左右, 一段抽提完成。然后用第二抽提液贮存槽中的药液 (为上锅三段抽提洗出液) 置换出锅中一段抽提液 (黑液), 进行二段抽提。而黑液送回收系统回收乙醇和其他副产品, 最后用 50% 浓度的新鲜乙醇水溶液作为本锅三段抽提液。被置换出的本锅二段抽提液 (即本锅二段洗出液) 进入第一抽提液贮存槽作为下锅一段抽提液。本锅三段抽提完毕, 洗出液送第二抽提液贮存槽, 供下锅二段抽提用, 锅内浆料先汽提残留乙醇, 然后用水洗出, 送洗选系统, 含酒精的汽提蒸汽经旋风冷凝器冷凝后回收新鲜的酒精。

黑液回收系统简单易行。高温黑液经闪蒸槽闪蒸后, 绝大部分乙醇被闪蒸出来, 冷凝后得到新鲜乙醇液, 回用。黑液加适量水, 黑液中木素沉降下来, 用圆

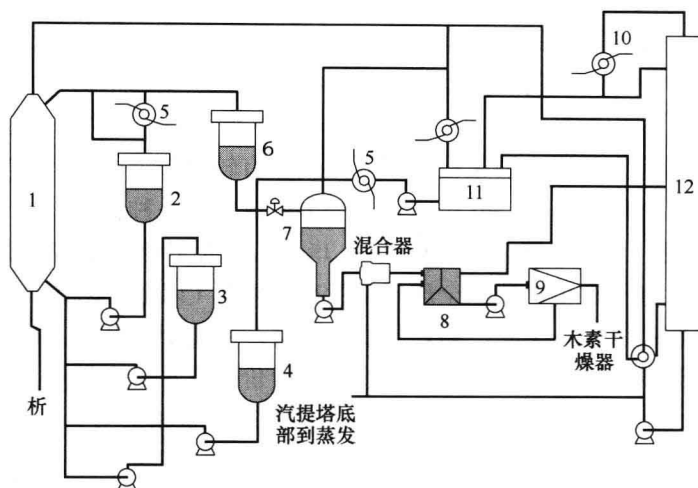


图 1-2 Alcell 工艺流程示意图

- 1—抽提器 2—第一抽提液贮存槽 3—第二抽提液贮存槽 4—新鲜溶剂贮存槽
5—高峰负荷加热器 6—回收废液贮存槽 7—闪蒸槽 8—沉淀塔 9—分离器
10—放汽冷凝器 11—回收乙醇贮存槽 12—溶剂回收塔

网浓缩分离出木素（开始用离心分离器，因费用高被淘汰），残液送溶剂回收塔，进一步回收乙醇，最后的含糖废液在增浓过程中得到醋酸和糖浆。

（三）Alcell 的优缺点

1. 投资省、成本低

Alcell 浆厂与同规模的硫酸盐浆厂相比，投资可节省 20%~40%。节省投资，主要是药品回收系统比较简单。低投资，加之从副产品所获利益，因此成本低。

2. 盈亏平衡点所需规模小

在发达国家，建一个硫酸盐浆厂，能获利的最小规模是日产 500t 浆^[7]，而 Alcell 厂盈利的规模只是年产 1~3 万 t 浆^[16]。这样用草类纤维做原料，投入少量资金，可以建造规模比较小的浆厂。这对资金短缺、森林资源匮乏的国家发展造纸业意义很大。

3. 污染小

Alcell 法具有高度的密闭性，所以没有大气污染物逸出。当然，整个反应过程中更不会产生令人厌烦的含硫气体。Alcell 法整个制浆过程中用水量非常少，生成的残液量也少。残液量少，污染物浓度就大，处理起来也就比较容易。经过实际测量，Alcell 法从蒸煮到漂白的整个过程中，产生的水污染物总量较 KP 法低，Alcell 技术公司对 Alcell 工艺的环境评估也已圆满结束。

4. 副产物的回收与利用

传统 KP 法黑液中的有机副产物大多被燃烧掉了。有机化学家对这种做法非

常不满。但事实上，除非将木素留在纸浆中，否则，KP 法木素，可供选择的可能只有做燃料一种。而 Alcell 木素由于是用有机溶剂溶出的，所以它的特点是：憎水、基本不含糖分、含的灰分也很少、结构破坏小，结构中仍含大量的活性基团，故改性和利用相对容易。Alcell 技术公司的木素已投入市场，并且该公司不断聘请包括中国在内的许多国家在木素研究领域有较高造诣的学者为其开发木素产品、开拓市场。醋酸是 Alcell 法制浆过程中生成的另一种化学物质，抽提过程中产生的稀醋酸，经浓缩精炼，纯度高于 99%，与人工合成醋酸和其他工业所产醋酸相比质量毫不逊色。醋酸全球年耗量在 350 万 t 以上，因此其销售不成问题。糠醛是 Alcell 法的一个副产物，质量与同类产品类似，其应用广泛。半纤维素的应用正在开发。经综合利用，副产物的商业价值几乎是它们作为燃料所产生价值的 10 倍。表 1-1 为副产物的收率及在美国的销售价格。

表 1-1 Alcell 法工艺副产物收率及在美国的销售价格

	木素	醋酸	半纤维素	糠醛
收率/(kg/t 风干浆)	280	50	45	25
价格/(美元/t 风干浆)	250	25	—	30

5. 浆的得率高，成浆性能好

从阔叶木 Alcell 浆来看，得率比硫酸盐浆约高 2~5 个百分点，打浆适应性、漂白适应性都要优于 KP 浆。浆料挺度、不透明度、吸收性能都好，其他指标接近 KP 浆，可用来抄造高档纸和纸板。

6. Alcell 法的缺点

操作温度和压力都比较高，同时乙醇蒸汽具有一定的危险性。这就对设备提出了较高的要求，密封性要好且耐压。据资料介绍，这些技术已圆满解决，并且 Alcell 技术公司已开发出连续抽提设备。另外，该法对针叶木适应性差，对不同种类的阔叶材适应性也不同，如白杨脱木素效果好，赤桉和桉树浆硬度则较高，而让木片厂将这些木片区分开来是比较困难的。木素等副产品的进一步研究、开发也是十分紧迫的任务，因为该法一旦推广，必然伴有大量木素上市。Alcell 法目前的研究多集中在工艺优化方面，对机理的研究还很不深入。

Punya Challdhuri（瑞典高级顾问）对几种制浆方法（烧碱/硫酸盐法、碱性亚硫酸盐法、乙醇法、乙二醇法）的比较结果列于表 1-2 中。

表 1-2 几种制浆方法的评价（优点分）

指标	方 法			
	烧碱/硫酸盐法	碱性亚硫酸盐法	乙醇法	乙二醇法
蒸煮方法选择性	5	6	6	6
纸浆得率	5	6	6	6
药品 蒸煮段	4	3	6	5
消耗 漂白段	6	6	5	5
化学药品回收	8	7	7	6