

ZHIJIANG

HEIYE DE
JIAN
HUI SHOU

制浆黑液的 碱回收

刘秉钺 © 主编



化学工业出版社

制浆黑液的碱回收

刘秉铎 主编



化学工业出版社
· 北京 ·

本书按照化学法制浆碱回收的工序：黑液的提取—黑液的蒸发—黑液的燃烧—白液的苛化—白泥的回收介绍了黑液碱回收的设备、流程、机理和影响因素。考虑到我国的黑液碱回收不仅有木浆的碱回收，而且还有竹子、蔗渣、芦苇和麦草的碱回收，所以针对非木原料黑液的特点着重介绍了黑液的除硅和降黏。本书还介绍了不凝气与塔罗油的性质、处理和利用。针对近年来碱回收的不断进步，还介绍了碱回收的新进展。全书深入浅出，通俗易懂，既有机理分析，又突出实用。

本书适合于从事化学法制浆碱回收工作的技术人员、生产操作人员、管理人员阅读，也可供相关专业大专院校的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

制浆黑液的碱回收/刘秉钺主编. —北京：化学工业出版社，2006.7
ISBN 7-5025-9073-0

I. 制… II. 刘… III. 碱法制浆-回收-方法
IV. TS743

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 076254 号

制浆黑液的碱回收

刘秉钺 主编

责任编辑：王蔚霞

文字编辑：向东

责任校对：周梦华

封面设计：福瑞来书装设计中心

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 13½ 字数 331 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9073-0

定 价：45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前 言

碱回收已成为化学浆生产过程中不可缺少的一部分。各种原料,包括木材、蔗渣、芦苇、麦草的碱法制浆均配有碱回收,它在治理黑液污染、保护环境、节约资源和能源,实现我国造纸工业的可持续发展中起到了特别重要的作用。

碱回收工艺具有显著的节能效益。首先,燃烧有机污染物可产生大量热能用于发电,其次,蒸煮白液余热还可回收。两项总计可回收 1t 烧碱,形成 0.5t 标准煤的节能能力。加上化工厂每生产 1t 烧碱,其平均能耗为 1.6t 标准煤,则造纸厂每回收 1t 烧碱,可形成 2.1t 标准煤的节能能力。另外还可节约大量用水。

碱回收工艺另一显著效益是治理污染。一般情况下,碱回收装置投产后,木浆黑液提取率达 95%,碱回收率达 90%;草浆厂黑液提取率达 85%,碱回收率达 75% 时,其排入江河的污染物也分别下降 90% 和 75%,从而使造纸厂的污染大大降低。

目前,世界上治理污染的难点在于经济效益与环保效益的矛盾。而碱回收工艺最重要的效益在于它不仅回收了资源,治理了污染,而且在经济上也是可行的。处理木浆的碱回收,其回收 1t 碱成本约 600 元;麦草浆,由于其含硅量高,碱回收难度大,成本高,按我国目前水平,其成本也可控制在 1000 元左右。商品碱价格至少 1300 元,即每回收 1t 碱,可获得 300~700 元的利润。这样仅回收烧碱一项,木浆厂和草浆厂,每年可分别获不小的利润。此外,由于燃烧黑液产生蒸汽,不仅节能、节电、节水,亦可增加一笔不小的收入。与此同时,国家绝对不会允许化学制浆厂不治污而生存。综上所述,新建日处理百吨黑液固形物的碱回收车间,总投资在 5000 万~6000 万元,每年企业可获直接和间接收益在 2000 万~3200 万元,这不仅使碱回收车间运行不存在经济问题,也使建设项目还贷成为可能。

从宏观上看,化工行业新增万吨烧碱投资为 1.2 亿元,而建造碱回收车间回收万吨碱平均投资为 6000 万元。这样国家可以节约 50% 的投入,还可实现烧碱资源的重复利用,又可解决造纸废液对环境的污染问题。

该书从黑液的性质开始,介绍了黑液的提取、黑液的蒸发、黑液的燃烧、白液的苛化以及石灰的回收;本书不仅介绍了国际上比较先进的木浆碱回收,也介绍了我国具有特色的草浆碱回收,还介绍了不凝气和塔罗油的回收和利用;最后介绍了碱回收的最新发展动态。近些年关于碱回收的专著不多见,希望此书的出版能够为我国造纸工业的发展做出贡献,为造纸工作者提供帮助。

本书由大连轻工业学院刘秉钺教授主编,并编写第 1 章、第 2 章、第 10 章;齐齐哈尔大学吴学栋老师编写第 3 章和第 8 章;齐齐哈尔大学王志敏老师编写第 4 章;大连轻工业学院尉志萃老师编写第 5 章;大连轻工业学院鲁杰老师编写第 6 章、第 7 章和第 9 章。由于时间仓促及编者的学识水平有限,编写过程中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

2006 年 5 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 碱回收发展的历史	1
1.1.1 硫酸盐法制浆与碱回收	1
1.1.2 中国造纸工业的碱回收	2
1.2 国际上碱回收炉的发展趋势	5
1.3 碱回收系统概要	6
1.4 碱回收是实现全行业清洁生产的基础	7
参考文献	8
第 2 章 黑液的性质	9
2.1 纤维原料与黑液的组成	9
2.1.1 纤维原料的化学组成	9
2.1.2 黑液的组成	9
2.2 黑液的一般性质	11
2.2.1 黑液的浓度	11
2.2.2 黑液的沸点升高	12
2.2.3 黑液的比热容	14
2.2.4 黑液的黏度	14
2.2.5 黑液的表面张力	16
2.2.6 黑液的传热系数	17
2.2.7 黑液固形物的发热量	18
2.2.8 黑液的溶解度	18
2.2.9 黑液的 VIE 值	18
2.3 黑液的除硅和降黏	20
2.3.1 草浆黑液的除硅	20
2.3.2 黑液降黏	21
参考文献	23
第 3 章 黑液的提取	24
3.1 黑液提取的原理	24
3.1.1 概述	24
3.1.2 黑液在浆料中的分布情况	25
3.1.3 黑液的提取方式和原理	25
3.1.4 有关黑液提取和纸浆洗涤的常用术语	28
3.2 黑液提取设备与工艺	29
3.2.1 低浓洗涤提取设备	29
3.2.2 中浓洗涤提取设备	29
3.2.3 高浓洗涤提取设备	34

3.2.4 扩散洗涤提取设备·····	38
3.3 草浆黑液的提取·····	41
参考文献·····	42
第4章 黑液的蒸发 ·····	43
4.1 蒸发概述·····	43
4.1.1 黑液蒸发的目的·····	43
4.1.2 黑液蒸发的方法·····	43
4.1.3 黑液蒸发过程的传热及传热速率·····	43
4.1.4 蒸发过程的主要经济指标·····	46
4.2 黑液蒸发的设备·····	48
4.2.1 蒸发器·····	48
4.2.2 蒸发器系统的辅助设备·····	60
4.3 黑液蒸发的流程·····	67
4.3.1 黑液蒸发流程的一般特点·····	67
4.3.2 草浆4效短管蒸发站工艺流程·····	68
4.3.3 硫酸盐木浆5效长管升膜蒸发站工艺流程·····	70
4.3.4 6效板式降膜蒸发站工艺流程·····	73
4.3.5 草浆板式降膜蒸发站工艺流程·····	73
4.3.6 多种蒸发器组合的蒸发系统·····	75
4.4 黑液蒸发的操作·····	78
4.4.1 正常操作条件·····	78
4.4.2 蒸发器的除垢及预防·····	80
4.5 黑液蒸发的计算·····	88
4.5.1 蒸发器的热量衡算·····	88
4.5.2 多效蒸发系统蒸发器的设计计算·····	89
参考文献·····	90
第5章 黑液的燃烧 ·····	92
5.1 黑液燃烧原理·····	92
5.1.1 烧碱法黑液燃烧·····	92
5.1.2 硫酸盐法黑液燃烧·····	93
5.1.3 黑液液滴的燃烧·····	94
5.1.4 黑灰的垫层燃烧·····	96
5.1.5 粒子的挟带与积灰和堵灰·····	98
5.1.6 硫的释出和捕集·····	101
5.1.7 麦草浆黑液燃烧的特点·····	102
5.1.8 腐蚀作用·····	103
5.2 黑液燃烧设备·····	104
5.2.1 碱回收炉工作的工艺流程·····	105
5.2.2 碱回收炉的结构·····	107
5.2.3 草浆碱回收炉·····	117
5.3 碱回收炉的辅助系统·····	121

5.3.1	辅助燃料燃烧器	121
5.3.2	熔融物溶解系统	121
5.3.3	供风系统	122
5.3.4	排烟净化系统	123
5.4	影响黑液燃烧的因素	126
5.4.1	黑液性质对燃烧的影响	126
5.4.2	喷液	127
5.4.3	供风	128
5.4.4	炉温	129
5.4.5	垫层	130
5.5	碱回收炉的运行和操作	130
5.5.1	点火前准备	130
5.5.2	开炉	130
5.5.3	常规操作和运行	131
5.5.4	故障及处理	132
5.5.5	停炉	134
5.5.6	检查和维修	135
参考文献		136
第6章 白液的苛化		138
6.1	苛化原理	138
6.2	苛化设备	139
6.2.1	绿液澄清设备	139
6.2.2	绿泥洗涤设备	140
6.2.3	消化设备	141
6.2.4	苛化设备	142
6.2.5	白液澄清设备	143
6.2.6	白泥洗涤设备	147
6.2.7	膜泵	149
6.3	苛化工艺	149
6.3.1	苛化工艺流程	150
6.3.2	影响苛化反应的主要因素	153
6.4	苛化操作	154
6.4.1	绿液澄清操作	154
6.4.2	石灰消化操作	155
6.4.3	苛化反应的操作	156
6.4.4	白液澄清操作	156
6.4.5	白泥洗涤操作	157
参考文献		158
第7章 不凝气		159
7.1	不凝气的成分和分类	159
7.1.1	不凝气的成分	159

7.1.2 不凝气的分类	160
7.2 不凝气的性质	161
7.3 不凝气的处理	161
7.3.1 不凝气的输送	162
7.3.2 不凝气的洗涤	164
7.3.3 不凝气的燃烧	164
7.3.4 不同工段不凝气的控制	166
参考文献	168
第8章 塔罗油回收	169
8.1 皂化物的分离	170
8.1.1 在稀黑液槽中分离皂化物	170
8.1.2 在蒸发系统中分离皂化物	171
8.1.3 皂化物分离的影响因素	172
8.2 皂化物的输送和处理	173
8.3 粗塔罗油的回收	174
8.3.1 皂化物的洗涤	174
8.3.2 酸化	175
8.3.3 粗塔罗油的得率	176
8.3.4 废液处理	177
8.4 粗塔罗油的精制	177
8.5 塔罗油的用途	178
参考文献	179
第9章 石灰的回收	180
9.1 石灰回收工艺过程概述	180
9.2 石灰回收设备	182
9.3 石灰回收操作	189
9.3.1 石灰回收的影响因素	189
9.3.2 石灰回收工艺条件的控制	190
9.4 石灰回收空气污染控制	192
参考文献	192
第10章 碱回收的新进展	193
10.1 非传统式苛化技术	193
10.1.1 自动苛化技术	193
10.1.2 直接苛化技术	196
10.1.3 非传统苛化技术应用的可能性	199
10.2 用于非木材原料的碱回收技术	202
10.2.1 流化床碱回收技术	202
10.2.2 绿液除硅技术	205
参考文献	207

第 1 章 绪 论

1.1 碱回收发展的历史

当今碱法制浆已基本占领整个化学浆生产领域，碱回收成了化学浆厂组成中不可分割、不可缺少的一部分。各种原料，包括木材、蔗渣、芦苇、麦草的碱法制浆均配有碱回收，它在治理黑液污染、保护环境、节约资源和能源，实现我国造纸工业的可持续发展中起到了特别重要的作用。

1.1.1 硫酸盐法制浆与碱回收

最早的烧碱法制浆是由英国人 Hugh Burgess 和 Charles Watt 提出的，于 1853 年取得专利；虽然工业革命后对纸张的需求大大增加，但英国政府没有采纳这项建议。万分失望的 Burgess 来到美国，于 1854 年 7 月 1 日在美国取得该法的专利，并在美国宾夕法尼亚州于 1866 年采用了这种方法开办了 Manayunk 纸浆厂，工厂规模为日产 15t 木浆。Burgess 和 Watt 的方法遭到英国政府拒绝的原因，可能是由于他们的专利虽然有将黑液蒸发、燃烧然后再回用的设想，但他们并没有提出详尽办法来回收所耗用的碱。因为正如目前那样，一个有效的化学品回收方法是生产运行获得商业成功的基本要素。Burgess 在美国又与 Keen 一起，于 1865 年取得燃烧废液以回收 85% 所耗用碱的方法的专利。现在，烧碱法除了和设备上有所更新外，基本上沿用至今没有大的改变。

1.1.1.1 硫酸盐法制浆

据说德国人 C. F. Dahl 发明了硫酸盐法制浆 (Kraft pulping)。在碱法制浆蒸煮过程中，在烧碱溶液中添加硫化钠，可以加速脱木素作用，缩短蒸煮时间，生产强韧的纸浆 (“Kraft” 一词，在德文和瑞典文中，是强度很高的意思)。1879 年 Dahl 的硫酸盐法制浆取得了德国专利，但由于资金问题，厂名叫 Munkajo Mill 的第一个硫酸盐法木浆厂建于瑞典，1891 年首产硫酸盐法木浆。Dahl 用硫酸钠代替碳酸钠，补充碱的损失。硫酸钠是化学工业的副产品，很容易取得，由于用硫酸钠作为补充化学药品，这个制浆方法就叫做硫酸盐法制浆。

北美洲的硫酸盐法纸浆，在 1907 年首产于加拿大魁北克省的 Brompton Paper 公司。经过较短的时间，1909 年，美国北卡罗来纳州的 Roanoke Rapids 造纸公司，生产了硫酸盐法木浆，规模为日产 12t 纸浆。另一个在佛罗里达州名叫 Pensacola 的工厂，差不多在相同的时期开始生产硫酸盐法木浆。

硫酸盐法制浆生产有两个重要的发展期。第一个发展期是 1934~1942 年，特别在北美，当时由于将货物从散装改为单个包装，需要大量强力而廉价的包装纸箱。而未漂牛皮浆由于下面两个原因正适应了这方面的需要。①在 1928 年和 1934 年间发展起来的碱回收炉，应用化学工程原理，并在全厂采用了适合于药液连续化工艺的单元设备，使生产成本大大降低。这样，低成本的未漂浆，带来了包装领域硫酸盐纸和纸板产量的飞速增长。②硫酸盐法浆实

际上适用于所有材种，甚至树皮、朽材、锯末等也能被碱法工艺制成浆（虽然得率较低，质量稍差）。

第二个发展期是由漂白技术，特别是二氧化氯漂白的应用所推动的。硫酸盐法制浆与氯和二氧化氯相结合提供了生产强力漂白浆的最经济的制造流程。该法迅速成为生产纸浆的最主要方法，并持续到 20 世纪 80 年代。

在制浆蒸煮、洗涤、筛选、漂白和黑液碱回收等领域里，技术和环境保护方面的优势加强了硫酸盐法制浆在纸浆生产中的地位。1979 年世界硫酸盐法纸浆产量占世界纸浆总产量的 61%，1989 年世界硫酸盐法纸浆产量占世界纸浆总产量的 65%。2002 年虽然高得率纸浆的发展非常迅速，但世界硫酸盐法纸浆产量仍占世界纸浆总产量的 63%。

1.1.1.2 碱回收

造纸工业碱回收，是伴随着硫酸盐法制浆而逐步发展起来的。国外从 19 世纪 80 年代开始，用燃烧法从烧碱法制浆黑液中回收碱，它的发展过程是与碱回收炉的发展和改进相联系的，最早的燃烧炉曾用过平型反射炉，再改进为转炉，然后又发展为立式喷射炉，这才奠定了现代碱回收炉的基础。碱回收炉的炉型发展，大致可以分为 4 个阶段。

第一阶段是用回转炉，1880 年开始采用，生产能力为处理日产 20~50t 浆的黑液。1916 年开始有余热锅炉，对余热加以利用。其后又设水冷壁熔炉，也有采用盘式蒸发器利用烟气余热的。

第二阶段，1925 年 Wagner 发展了从炉顶喷射黑液的立式喷射炉，并在炉后设立了沉降室和余热锅炉、尾气淋洗塔等。在此基础上 1929 年 Tondison 设计出立式喷射炉。1929 年在立式喷射炉的基础上产生了炉壁干燥方式的“B & W”型喷射炉。

第三阶段从 20 世纪 30 年代末期起，随着硫酸盐法制浆的迅速发展和工厂规模的进一步扩大，碱回收炉也相应地向大型发展。喷射炉能充分利用黑液有机物燃烧产生的热，加上炉子的能力增大，更注意了热的利用，出现了利用烟气余热的除尘蒸发设备。到 40 年代初建成了“G. E”型喷射炉，这种炉子，采用圆盘蒸发器，利用烟气的余热，将黑液直接蒸发浓缩到 65% 左右固形物（木浆黑液），而且黑液喷入炉内呈悬浮干燥。40 年代末，北欧制造了炉尾不同设备流程的“JMW”型喷射炉。这个时期的特点是尽量减少烟囱飞失的碱尘和充分提高锅炉热效率，以及利用烟气中的热来直接蒸发黑液，减轻间接蒸发的负担。1940 年一般单台碱炉能力为处理日产 100t 浆的黑液，1948 年已达到处理日产 350t 浆的黑液。

第四阶段从 20 世纪 50 年代中期起，喷射炉能力随着纸厂规模的扩大而增加，结构上、防爆措施上也有改进，如改进了水冷壁管、过热器、油燃烧系统、紧急排水设施、静电除尘等。对节能、环保、安全考虑得更加细致。规模从处理日产 300~400t 浆的黑液，扩大到处理日产 500t, 700t, 800t, 1000t, 1500t 浆的黑液以上。

1.1.2 中国造纸工业的碱回收

中国造纸工业的碱回收也与我国的造纸工业一样，在十分困难的条件下，包括改革开放前的那种几乎与世隔绝，信息资料极度缺乏的年代，进行了因地制宜、自力更生的开拓。通过大量实践，包括土法碱回收、第一台国产喷射炉、石灰回收流化床及闪急炉、稀黑液烟道气除硅等，付出了学费，经历了曲折，也从中获取了经验与教训。

我国碱回收炉经历了反射平炉、转炉、土喷射炉、圆炉、方炉等几个过程。现在已能自行设计制造较先进的碱炉了。

反射炉回收碱始于 1956 年四川中元纸厂，该厂利用原有的制碱反射炉做试验。黑液先

用烟道气浓缩后,拌上锯木屑成块,送入反射炉燃烧,烧成的碱块在逆流浸提池中浸出绿液,用间歇苛化器制成碱液。试验成功后新建了反射炉,日产碱 2.4~2.6t。只是设备太简陋,劳动强度高,回收效率较低。

20 世纪 50 年代初,前苏联援华的 156 个项目中,佳木斯造纸厂工程,配有碱回收车间(包括蒸发、燃烧、苛化及石灰回收),它为我国正规碱回收技术设备的消化吸收创造了条件,并为后续建设的木浆、苇浆碱回收工程国产化提供了范例,实现了我国碱回收的起步。

1956 年佳木斯造纸厂引进的是转炉,当时该厂装了 5 台 $\phi 3000\text{mm} \times 7500\text{mm}$ 的转炉。每台配有双熔炉一套和 5.2t/h 的中压蒸汽余热锅炉一台。5 套每天共同处理 180t 浆的黑液。其后国内有些大中型纸厂的碱回收车间也曾采用过转炉。但转炉运行不稳定,劳动强度高,车间环境差,余热锅炉吹灰很吃力,现已被喷射炉所取代。

小型土喷射炉(又称立式简易燃烧炉)在 20 世纪 60、70 年代全国各地小型厂上得很多。例如江苏东台、福建顺昌、四川中川、贵州华一等厂就是在当时建的立式简易燃烧炉,并坚持使用到 90 年代。因当时条件差,多数设备简陋,碱回收率和热效率低,但在当时的历史条件下,曾经发挥了积极的作用。

圆形碱回收炉原是参照日本杂志上一种称为“TW 喷射式碱回收炉”的论文设计的,国内制造过 QJP20-3.5/13-A 型、TQZ40-6.5/13 型(后改称为 ZHP₃ 型)等品种。这些圆形喷射炉经过多年的实践证明,存在以下问题。

① 黑液喷枪距炉底高度不够,黑液干燥差。

② 水冷夹套热水用不完,热损失大;水循环不均匀,易局部过热使水冷壁管变形损坏;把水冷改为风冷后,热风温度可达到 250℃ 以上,有利于黑液干燥,但耐火砖——铬镁砖只能使用 6 个月。

③ 钢材耗费多,比同容积的方形炉多耗 20~30t。

20 世纪 60 年代武汉锅炉厂为佳木斯造纸厂设计制造了平衡 100t/d(以纸浆计)的 WGZ100-26/39-I 型方形喷射炉,于 1967 年投产。此外平衡 50t/d 的 WGZ50-12/13-I 型、Ⅲ型、Ⅳ型又先后在宜宾、中元、汉阳等厂投产。这批碱回收炉在设计和制造上也存在以下问题。

① 炉体高度不够,黑液喷枪位置低,干燥不良;提高喷枪位置,飞灰严重。炉顶烟温过高,碱灰黏结。

② 摇摆式黑液喷枪附壁干燥效果不佳,后均改为固定旋涡式喷枪,悬浮干燥。

③ 集灰严重,山形部、隔烟板等处更甚,吹灰门孔少及固定吹灰枪难以对付。

④ 立式钢管省煤器腐蚀快(炉水除氧不良时更甚),修换频繁。

⑤ 平底熔炉对竹、草原料不适合,熔融物流动性差,泥砂及硅酸盐会结成硬底,大修时要用石工打去。

20 世纪 60 年代后期,引进了当时较为先进的西方的蒸发站、碱炉及电除尘等若干项主体设备以及随后进行的有效的消化吸收工作,使我国的碱回收技术装备上了一个新台阶。

1978 年后,即改革开放以来 20 年,尤其佳木斯造纸厂、青州造纸厂的碱回收成套装置的引进,通过考察、交流、培训及试车投产,进一步提高了认识,缩小了与先进技术的差距,使国内碱回收总体技术水平更上一层楼。

经过总结经验并吸收国外新技术,我国在 20 世纪 80 年代先后推出了两种新型碱回收炉。一种是 WGZ-75/39、平衡 300t/d(以纸浆计)或 450t/d(以固形物计)的方形喷射炉,

于1983年在吉林造纸厂投产。产汽量65t/h, 汽压3.8MPa, 汽温458℃。这种炉具有较大的技术适应性, 最大负荷可达520t/d(以固形物计), 最低可在70%负荷运行, 不用加油助燃。其次是积灰不严重, 有灰也易清除。该炉设计的特点如下。①瘦高型炉体, 选用较高面积热负荷、低体积热负荷。长方形的炉膛断面、宽深比1.46。两支喷枪左右对喷黑液。5°倾斜的炉底。②采用了较大面积的水冷屏, 无挡灰板锅炉, 均匀布置的二次风嘴, 遍布受热面的吹灰枪。③大面积省煤器。④栽焊密集的熔炉保护销钉等。由于设计合理, 运行中调低了一次风比例、控制了管束入口温度在600℃以下, 用低垫层运行。运行效果良好。

另一种是ZHP₁₂型碱回收炉, 它是为万吨草浆厂设计生产的。该碱回收炉改进处有: ①炉膛加高约4.6m, 使喷枪到炉底有6.5m干燥段, 其上有5m的燃烧段, 上部设水冷屏使烟温降到540℃后进入锅炉管束。②不用摇摆式喷枪而用旋涡式喷枪。黑液的干燥不是采用炉壁式干燥, 而是采用悬浮式干燥。③合理调整各次风量, 一次风离炉底0.9m, 风量占35%; 二次风高2.8m, 风量占45%; 三次风高6.9m, 风量占20%, 风温150℃。④面积热负荷4306MJ/(m²·h), 容积热负荷552MJ/(m³·h)。⑤日处理固形物34~46t, 入炉黑液浓度50%。

1993年, 我国首套出口印尼的大型板式降膜蒸发站和单汽包低臭碱炉的一次试车成功并顺利投产, 标志着我们已基本掌握碱回收的先进技术。

草类制浆, 由于在环保及纸浆质量方面的原因, 西方一些发达国家和日本及我国台湾地区在内, 先后在20世纪70~80年代基本放弃。但对于我国来说, 非木纸浆还占据着非常重要的地位, 2002年的统计表明在全年的3480×10⁴t纸浆中, 废纸浆1620×10⁴t占47%, 木浆740×10⁴t占21%, 非木浆1110×10⁴t占32%。在近二十年内恐怕还难于实现由以草为主, 向以木为主的过渡。因此草浆尤其是麦草浆碱回收还是我们今后相当长一段时期内必须啃的一块硬骨头。实践已证明, 碱回收是治理草浆包括麦草浆黑液污染最有效、最经济的方法, 它是草类制浆系统不可分割、不可缺少的一个车间。

在几十年有效的开发及实践的铺垫下, 在治淮的压力下, 1996年麦草浆碱回收被“逼上梁山”, 由中国节能投资公司资助的一批75~100t/d麦草浆碱回收治污节能工程相继实施, 它集中了碱回收技术进步的成果(包括干湿法备料、连续蒸煮、黑液提取的成果在内)及新老几代人的经验结晶, 使之一一投产成功并基本达到预定的效果。

中国的造纸碱回收, 不仅消化吸收了世界上先进的木浆碱回收技术、设备和控制; 而且发展了适合我国非木资源丰富, 森林资源不足的草类碱回收。但是, 非木原料尤其是麦草浆碱回收依然任重道远: 黑液提取率及碱回收率有待进一步提高; 草浆白泥的二次污染及综合利用有待解决; 制浆的清洁生产技术和全厂中段污水处理及达标排放有待完善和实现。否则, 不远的将来, 也许二十年之后, 中国的草类制浆也还有可能被淘汰。

据2003年的统计, 我国造纸工业制浆碱回收企业70个, 回收烧碱94.88×10⁴t, 其中木材制浆碱回收企业24个, 年回收烧碱48.82×10⁴t; 竹子制浆碱回收企业8个, 年回收烧碱14.16×10⁴t; 芦苇、芒秆制浆碱回收企业9个, 年回收烧碱11.70×10⁴t; 蔗渣制浆碱回收企业7个, 年回收烧碱5.10×10⁴t; 麦草制浆碱回收企业21个, 年回收烧碱15.10×10⁴t。我国山东日照森博浆纸有限责任公司的木浆碱回收率98.2%, 每吨碱成本为517.30元, 已经达到世界先进的水平。非木材制浆的碱回收也已经达到比较先进的水平, 例如山东华泰纸业集团股份有限公司麦草浆的黑液提取率为88%, 碱回收率达到79.1%, 每吨碱成本为973元。

1.2 国际上碱回收炉的发展趋势

当今造纸发达国家的碱回收炉向着大型化、环保节能型、安全自控型发展。碱回收炉的设计在不断改进完善,新的炉型也在不断地开发。

(1) 当今国际上碱回收的发展趋势

① 单台碱炉生产规模不断扩大,因为一台大炉比几台小炉可以节约投资,减少操作管理人员,利于采用完备的设施和先进技术,便于产高压蒸汽发电。

② 节能措施不断完善。芬兰 Tampolla 公司生产的一种 750t/d (以固形物计) 碱回收炉,产汽量 100t/h,汽压 7.5MPa,汽温 480℃,这种大型碱炉都带透平发电机,高压蒸汽发电后降压供蒸发及制浆使用。电除尘代替文丘里旋风分离器节约了高压引风机用电,提高入炉黑液浓度以提高热效率,降低排烟温度(由 150~170℃降到 115℃),利用烟道气产生 65℃ 的热水等。

③ 开发无臭碱炉满足环保要求,利用新开发的板壳式增浓器,将进炉黑液增浓到 65%~70% 干度,取代过去的烟气直接接触蒸发。增加省煤器以增产蒸汽,供板壳式增浓器之用。现在普遍降低了一次风的比例,有利于减少 SO₂ 的产生和钠的升华,减轻对空气的污染。

④ 减轻劳动强度,改善劳动条件。现已开发出风口清理机械化装置,免除了捅风口的麻烦。在吹灰程序控制系统之后,现已有超声波吹灰器成功的用于省煤器吹灰。又研究某些添加剂降低碱灰在管上的黏着力。炉型设计和工艺操作的改进,也减少了碱灰的飞失和碱灰的高温黏结,从而减轻了吹灰清炉的艰苦劳动。溜子槽的消声、风机的隔离等措施,也减轻了车间噪声。

⑤ 防止爆炸的措施有:炉水的快速排放装置,出熔融物不再用平底溢流的方式,改用斜底多溜槽的方式,以尽量在炉底少存熔融物。溜槽冷却水由正压进水改为抽吸进水。定期检测管壁厚度。辅助燃料(油或可燃气)点火,熄火自控。

⑥ 黑液的超浓蒸发技术,通过采用结晶蒸发技术和/或热处理技术(黑液的热裂解技术),通过多效蒸发,使黑液增浓到 70% 以上,甚至达到 80% 的浓度,使碱回收炉的热效率明显提高,SO₂ 和 TRS 的排放量大大减少,芒硝还原率提高。

⑦ 黑液的结晶蒸发就是把黑液增浓到 65% 的浓度后,添加芒硝和碱灰作为晶核,再重新进行蒸发。此时黑液就不会在蒸发器的传热面上形成沉淀,而是使结晶在晶核上形成和增长。这样可以把黑液增浓成 73%~75% 的超浓黑液。

⑧ 黑液的高温热处理是把黑液在 180~185℃ 的高温环境中,处理 30min 左右,使木素和碳水化合物等长链分子降解成短链分子,减弱了黑液网络结构的强度,从而不可逆地降低了黑液的黏度。降黏后的黑液可以进一步的增浓成 75%~80% 的超浓黑液。

(2) 碱回收炉设计的改进

① 炉型趋向于瘦高型,即较大的面积热负荷和较小的体积热负荷。这种炉型有利于在较低负荷也能不用辅助燃料运行。在选单台大碱炉时负荷弹性大一些,有利于生产调度,同时炉子高则黑液喷枪及各次风好安排些。炉顶烟温也可低一些,飞失可以少一些。

② 采用长方形横断面、左右宽、前后窄,喷枪左右对喷,有利于黑液液滴分布均匀,干燥距离加长,而且增加了管束间烟气流通断面,减少了烟道堵塞的机会。

1.4 碱回收是实现全行业清洁生产的基础

化学制浆过程只将纤维原料中的不足 50% 转化为产品, 其余 50% 以上的物质连同蒸煮的化学药剂一块进入蒸煮废液——黑液。如果化学浆蒸煮废液直接排放, 那么“一个小纸厂污染一条河”的现象就不可避免。化学浆蒸煮废液是制浆造纸厂的主要污染源。目前国际上处理化学制浆废液成熟、可行的措施是制浆黑液的碱回收, 不但可回收大量宝贵资源、能源, 而且可减少污染 95% 以上。尽管黑液碱回收系统实际上是一个化工厂, 工艺复杂, 投资较大, 但在消除污染、回收资源的同时, 仍有明显经济效益。

截止至 2003 年, 我国已有 70 套碱回收系统投入运行, 其中木浆碱回收系统 24 套。目前, 各木浆厂的黑液提取率基本上都达到 95% 以上, 最高达到 98% 以上。碱回收率超过 93%, 较好水平超过 95%, 个别最高达到 98%; 碱自给率达到 100%, 基本能够实现自给。

非木材纤维制浆碱回收系统 42 套, 回收烧碱 $35.31 \times 10^4 \text{ t}$ 。其中竹浆碱回收系统 6 套, 芦苇、芒秆制浆碱回收系统 9 套, 甘蔗渣制浆碱回收系统 8 套, 麦草制浆碱回收系统 19 套。目前山东、河南、四川等省相继关闭了年产 $2 \times 10^4 \text{ t}$ 以下的小制浆厂。麦草制浆碱回收在各类制浆原料中是最困难的了, 目前黑液提取率达到 88% 左右, 碱回收率接近 78%~80%, 吨碱成本在 1000 元左右, 日产 75t 浆以上规模的碱回收系统尚有一定的经济效益。

麦草浆碱回收相当长一段时间停滞不前的原因是多方面的。一是经济方面的困难, 一个年产 $1.7 \times 10^4 \text{ t}$ 的浆厂, 建碱回收系统约需投资 4000 万元左右; 而且开车初期由于技术、管理等方面的不足而可能造成回收碱成本高于商品碱。二是技术方面的难点, 麦草浆滤水性能远逊于木浆, 且黑液由于黏度大从而导致黑液提取率低; 提取的黑液浓度低、温度低, 导致蒸发汽耗高; 而黑液含硅高, 导致蒸发器结垢频繁, 影响蒸发效率与能力; 黑液热值低, 加上蒸发器的结垢, 黑液浓度难提高, 使燃烧系统不能稳定运行, 需要补充大量助燃油, 导致回收碱成本大幅度增加等。

针对草浆碱回收的缺点, 国内曾开发众多治理技术, 诸如碱析木素、酸析木素、废液的“资源化三回收”等。但时至今日均无工业规模成功的实例可借鉴。虽然这些治理技术的投资额远低于碱回收, 但分离的木素沉淀物无销路, 大量堆积; 分离液产生的二次污染仍然需要耗费大量的资金处理。直至目前消除制浆黑液严重污染、同时回收宝贵资源的唯一可行、比较成熟的措施只有碱回收。

提高黑液提取率不仅是提高碱回收率的前提, 而且是降低中段水处理的投资和运行费用的有效手段。提高了黑液提取率, 就减少中段废水处理污染物的 COD_{Cr} 及 BOD_5 负荷。据测算, 每提高一个百分点的黑液提取率, 则每吨浆的洗涤水减少了 5kg BOD_5 及 14kg COD_{Cr} 进入中段水; 可以大大减轻中段水治理负担, 从而降低废水处理工程投资及运行费用。表 1-1 给出了黑液提取率与中段水处理费用之间的关系。通过提高稀释因子可以提高黑液的提取率, 但提取的黑液浓度低、温度低, 送到蒸发站后, 消耗的生蒸汽增多, 经济效益下降。因此, 应从蒸发燃料费、漂前洗涤/提取用水费及中段水处理费等方面综合考虑, 结合具体条件, 控制合适的稀释因子。高温高浓黑液的提取是制浆造纸综合厂清洁生产的重要前提。

表 1-1 黑液提取率与中段水处理费用之间的关系

黑液提取率/%	中段水 COD _{Cr} /(mg/L)	处 理 方 法	工程投资/万元	年运行费用/万元
90	640	一级沉淀+生化	725	145
85	870	一级沉淀+生化	1000	232
80	1100	一级沉淀+生化	1450	348
75	1340	一级沉淀+生化+物化	1800	435

参 考 文 献

- 1 Clark, J d'A. "Pulp Technology and Treatments for Paper," Pulp and Paper Manufacturers Volume 5 Alkaline Pulping, Technical Editor T M Grace and E W Mallory, Senior Technical Editor M J Kocurek, Published by the Joint Textbook Committee of the Paper Industry, 1989, TAPPI and CPPA
- 2 Stephenson J Newel. Pulp and Paper Manufacture. Vol 1. The Pulping of Wood, 1st ed. New York: Mc-Graw-Bill, Inc, 1950. 364
- 3 联合国环境署著. 制浆造纸工业环境管理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- 4 张珂等. 造纸工业污染防治技术与环境管理. 北京: 轻工业出版社, 1988
- 5 R P 格林, G 霍夫编. 碱法制浆化学药品的回收. 潘锡五译. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- 6 张珂等. 麦草浆碱回收技术指南. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- 7 造纸工业碱回收编写组. 造纸工业碱回收. 北京: 轻工业出版社, 1977
- 8 中国造纸学会编. 中国造纸年鉴 (2004). 北京: 中国轻工业出版社, 2004
- 9 林文跃. 中国制浆工业碱回收概况和今后发展方向. 江苏造纸, 2004, (1): 2~8
- 10 E W 马科隆, T M 格雷斯编. 最新碱法制浆技术. 曹邦威译. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- 11 俞正千. 中国造纸碱回收五十年技术进步实录. 国际造纸, 1999, (1): 1~13
- 12 俞正千. 对搞好麦草浆碱回收及其污染的认识. 国际造纸, 1999, (1): 14~18
- 13 潘锡五. 小型草浆厂碱回收的工艺原理. 国际造纸, 1999, (1): 19~22
- 14 梁实梅等. 制浆技术问答. 北京: 中国轻工业出版社, 1994
- 15 杨仁党, 陈克复. 造纸黑液降粘技术. 中国造纸, 2003, (10): 48~51
- 16 张照忠, 费达. 黑液超浓技术在碱回收上的应用. 中国造纸, 2004, (9): 66~67

第 2 章 黑液的性质

黑液是碱回收的原料，它是纤维原料经过硫酸盐法或烧碱法蒸煮，粗浆经过纸浆洗涤和黑液提取得到的废液，因其颜色很深称为黑液。黑液是复杂的有机物和无机物的碱性溶液，它的化学成分是原料品种和蒸煮条件的函数。黑液的性质决定于浓度、无机物含量和温度。

2.1 纤维原料与黑液的组成

不同的制浆原料，如针叶木、阔叶木、芦苇、麦草，所得的黑液的组成和性质不同；不同的制浆方法，如硫酸盐法、烧碱蒽醌法或氧碱法，得到的黑液性状也是不同的。

2.1.1 纤维原料的化学组成

我国用于制浆的纤维原料，其化学组成见表 2-1。造纸原料的主要化学成分是纤维素、木素和半纤维素，此外还有灰分和一些其他次要成分。

表 2-1 各种造纸原料的主要化学组成

造纸原料	纤维素/%	多戊糖/%	木素/%	灰分/%	造纸原料	纤维素/%	多戊糖/%	木素/%	灰分/%
红松	53.12	10.46	27.69	0.42	芦苇	43.55	22.46	25.40	2.98
马尾松	51.86	8.54	28.42	0.33	荻	40.20	26.82	23.21	2.78
落叶松	52.55	11.27	27.44	0.36	稻草	39.12	22.45	11.66	13.39
慈竹	44.35	25.41	31.28	1.20	麦草	40.40	25.56	22.34	6.04
甘蔗渣	42.16	23.51	19.30	3.66	棉秆	51.26	20.76	23.16	3.48
龙须草	44.53	22.75	12.62	6.09					

在硫酸盐法/碱法蒸煮过程中，纤维原料与烧碱和硫化碱作用，发生如下反应：①与木素起反应，生成硫木素、碱木素；②溶解碳水化合物；③中和由碳水化合物碱性降解而产生的有机酸；④与草类纤维原料中的灰分（主要成分是二氧化硅）起作用；⑤有少量的碱为纤维所吸附。此外，在蒸煮中还要保留部分未起反应的游离碱，使蒸煮液的 pH 值在 10.5 以上，以稳定木素胶体离子，防止木素沉淀。

由此看来，蒸煮过程加入的硫化碱和烧碱，除少量被纤维吸附外，绝大部分与纤维原料中的木素、碳水化合物等物质起反应，生成有机硫化物、有机物钠盐；未起反应的部分游离碱则溶解于蒸煮液中。因此在蒸煮过程加入的碱（大部分已生成硫木素、碱木素，少部分为游离碱）和纤维原料中的部分灰分（在蒸煮过程中被溶解在黑液中的无机杂质）统称为无机物，黑液中溶解化合的木素、半纤维素（多戊糖类）及残留的少量小纤维杂细胞等称之为有机物；另外当然还有水。黑液中的有机物和无机物统称为黑液固形物。黑液固形物是碱回收工艺计算基准。一般来讲无机物即回收碱，有机物即可燃烧物。

2.1.2 黑液的组成

不同的纤维原料，采用不同的蒸煮工艺条件，所得到的黑液的组成是有所不同的。表 2-2 给出了不同的蒸煮工艺条件，表 2-3 和表 2-4 则是在此工艺条件下的黑液组成。黑液的