

紙漿廢液的回收和利用

陳仁悅 編

輕工業出版社

紙漿廢液的回收和利用

陳仁悅 編

輕工業出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

隨着我國制漿造紙工業的飛躍發展，每年要產生大量的紙漿蒸煮廢液。這些廢液中含有殘余葯劑和多種有機物，色棕黑而臭。如果將它作為廢物順水流排出，將不利於附近的工業和居民用水，並危害漁業；反之，如果加以適當處理和利用，就能製出酒精、糠醛、酵母和其他很多化工葯品，有利於工農業生產的發展，並避免了对其他方面的危害。因此，紙漿蒸煮廢液的回收和利用是當前制漿造紙工作者的重要課題。但這方面的工作在我國還是初創，經驗不多。本書的編寫就是要向讀者介紹一些這方面的常識，以期有助於工作的迅速促進與發展。書的內容主要包括：廢液的成份，亞硫酸和鹼性廢液的綜合利用，木素的利用，廢液的回收、燃燒等几个方面，可供各地新從事這方面工作的同志們參考。

紙漿廢液的回收和利用

陳 仁 悅 編

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099號

北京市印刷一廠印刷

新華書店發行

787×1092 公厘 $\frac{1}{32}$ - 2 $\frac{14}{32}$ 印張 - 2 插頁 - 52,000 字

1959 年 7 月第 1 版

1959 年 7 月北京第 1 次印刷

印數：1—1,700 定價：(10)0.40 元

統一書號：15042 759

目 录

前 言	(4)
一、紙漿廢液的成份	(5)
二、亞硫酸廢液的綜合利用	(15)
(一) 亞硫酸油的成份、性質及用途	(15)
(二) 亞硫酸廢液中糖的利用	(17)
(三) 利用亞硫酸廢液制酒糟、增殖酵母和木素磺酸鹽濃縮物的濃縮	(21)
三、鹼性廢液的綜合利用	(42)
(一) 氣體回收	(43)
(二) 粗松香皂	(44)
(三) 鹼木素	(45)
(四) 鹼回收	(51)
四、木素的利用	(55)
(一) 木素的成份和性質	(55)
(二) 木素分解物的利用	(59)
(三) 木素縮合物的應用	(67)
(四) 木素在其他方面的應用	(70)
五、紙漿廢液的回收燃燒	(71)
(一) 亞硫酸鹽法廢液的濃縮燃燒法	(71)
(二) 噴霧懸浮分解法	(75)
(三) 濕燃法	(77)
(四) 廢液制沼氣	(78)
六、紙漿廢液的回收和利用圖解	(78)

前 言

随着我国制漿造纸工业的飞跃发展，全国各造纸厂每天都有大量制漿后的廢液排入河中，仅以日产一百吨紙漿的亞硫酸鹽漿厂而言，每天就有一千吨左右的廢液。这种廢液中含有亞硫酸鹽、無机鹽类、木素、以及各种有机物质，而碱法漿厂的黑液中还含有大量碱性鈉鹽。这些残余葯剂和有机物质，不但污染河床，严重地影响下游居民生活用水，也有碍于魚类的生長。因此，如何將这些制漿蒸煮廢液合理地加以回收、利用和处理，是摆在我們面前的重要課題。

解放以来，在党的正确领导下，有关部門曾大力开展这方面的工作，收到了良好的效果。如利用亞硫酸鹽廢液制造酒精、酵母，廢液濃縮后用于水泥塑化剂、“六六六”杀虫葯扩散剂、軟水剂、型砂粘結剂等，以及从黑液中提取木素，用于橡膠工业与乳膠共沉作为补强剂，或酚醛塑料的原料；有的紙厂已設立車間回收残余碱。但是这些工作只是近几年才逐渐开展起来的，还没有积累很多的經驗，也还没有把全国各紙漿厂所有的廢液普遍地予以利用，这项工作有待于今后进一步地改进与提高。本書搜集了一些这方面的資料，目的在于向新从事这方面工作的同志，介紹一下有关紙漿蒸煮廢液回收、利用和处理上的一般常識，提供一些綫索，作为工作中的参考。但由于時間倉促，再加上作者写作經驗不足，在編排和提法上，錯誤之处在所难免，尚希讀者同志們随时指正。

作 者

1959 年 4 月

一、紙漿廢液的成份

制漿造紙工厂用化学葯剂在高温度高压力下，处理木材和非木材纖維原料，如竹、蘆葦、荻、麻以及农副產品如稻草、麦草、棉稈、豆稈、高粱稈、蔗渣，及多种树皮和野生植物等而得紙漿。木材主要成份为纖維素 40~60%，半纖維素 10~25%，木素 20~33%；非木材植物含纖維素 35~55%，半纖維素 15~25%，木素 15~30%。葯液將部份半纖維水解成單糖或酯酸类，同时溶解木素等非纖維物質而分离出纖維素这就是所謂紙漿。造紙，工業，一般紙漿收获率为 45~55%。如果生产一吨紙漿而不回收廢液就要失掉一吨原料，其中就包括有木質素近半吨。廢葯液中溶有原料的一半，連同殘葯剂，排入河流。液量很大，每生产一吨紙漿約有 4~10 吨蒸煮廢液，而这些廢液含有殘余葯剂和多种有机物，色棕黑而臭，排入水中，染污河流，影响下游工業及居民用水。且糖及其他非木素有机物，在水中借生物作用，进行無机化过程时，消耗水中的溶解氧，影响魚类的繁殖为害頗大。因此，紙漿廢液的綜合利用和处理，是目前急待解决的問題。

用化学葯剂蒸解纖維原料，主要有酸法及碱法两大类：酸性蒸解，主要是亞硫酸鹽法；碱性蒸解，分硫酸鹽法及苛性鈉法兩種。另外有中性鹽法、氯化法、石灰法等方法很多。茲介紹几种主要制漿法的廢液成份如下：

硫酸鹽法紅松木漿黑液成份

成 份	含 量
全碱量(Na_2O)(克/升)	31.12
硫化鈉(克/升)	11.85
亞硫酸鈉(克/升)	0.56
硫代硫酸鈉(克/升)	5.056
氫氧化鈉(克/升)	6.79
碳酸鈉(克/升)	28.00
硫酸鈉(克/升)	3.59
全硫(克/升)	8.05
乙醚抽出物(克/升)	38.6
薩尾酸(克/升)	41.5
蠟酸(克/升)	8.63
醋酸(克/升)	12.30
木素(克/升)	143
甲氧基(克/升)	13.00
氧消耗量(克/升)	57.8
pH 值	11.855
比重. (20°C)	1.1315
全固形物 %	26.05
粘度 (20°C)	70.1 秒
表面張力 (20°C)	30.0 达因/厘米

硫酸鹽法竹漿黑液成份

蒸餾藥液礆化度(%)		25	33.3
比重 (15°C)		1.122	1.148
固体物含量 (克/升)	247.2	为黑液重量的 22.54%	246.9 为黑液重量的 20.88%
灰 份 (克/升)	113.03	为固体物重量的 45.75%	129.34 为固体物重量的 48.71%
硫酸鈉(以Na ₂ O計)(克/升)	0.58	为灰份重的0.49%	1.34 为灰份重的1.02%
硫化鈉(以Na ₂ O計)(克/升)	3.86	为灰份重的2.55%	5.63 为灰份重的4.36%
氫氧化鈉(以Na ₂ O計)(克/升)	10.20	为灰份重的9.02%	11.23 为灰份重的8.67%
总 碱(以Na ₂ O計)(克/升)	52.50	为灰份重的 46.50%	61.08 为灰份重的 47.24%
氧化鋁及氧化鐵(以Na ₂ O計)(克/升)	0.44	为灰份重的0.39%	0.24 为灰份重的0.19%
二氧化矽	3.30	为灰份重的2.92%	3.85 为灰份重的2.98%
全 碱 份 (%)		2.13	2.94
碳 (%)		62.95	62.95
氫 (%)		7.13	7.53
氧 (%)		29.40	29.0
氮 (%)		0.52	0.45
發热量大卡/公斤		3500	3630

註：上表中碳氫氧氮的和以100%計

硫酸鹽法竹漿黑液的粘度及沸点

比重(15°C)	濃度%	沸 点		粘 度	
		礆化度25%	礆化度33.3%	礆化度25%	礆化度33.3%
1.17	30	107.5	106	42	43
1.24	40	111.0	107.8	84	80
1.31	50	114.5	109.6	202	205

硫酸鹽法稻草漿黑液成份

成 份	含 量
全固体 (%)	13.96
灰 份 (%)	5.34
二氧化矽 (%)	1.46
总碱量 (以NaOH計) %	0.6
游离碱 (以NaOH計) %	0.1—0.57
硫酸鈉 (%)	0.27
硫化鈉 (%)	0.12
木 素 (%)	2.93
比 重	1.07

硫酸鹽法竹、蘆葦、荻漿黑液成份

蒸 煮 方 法	楠 竹		蘆 葦		荻	
	單 級	分 級	單 級	分 級	單級	分級
水 份 (克/升)	902.78	929.16	921.68	935.75	937.42	943.72
灰 份 (克/升)	30.87	27.80	28.93	29.21	31.26	20.95
二氧化矽 (克/升)	0.60	0.90	5.74	2.61	2.20	1.05
氧化鉄及氧化鋁(克/升)	0.13	0.16	0.44	0.28	0.49	0.27
硫酸鈉 (克/升)	2.20	1.12	1.55	1.87	1.20	1.41
全 硫 (克/升)	7.44	4.55	5.71	4.68	4.83	3.03
全 碱 (克/升)	39.93	27.46	31.07	22.65	25.22	15.30
硫化鈉 (克/升)	1.43	0.93	3.45	0.07	3.76	0.01
游离碱 (克/升)	5.25	2.18	4.28	2.12	3.38	1.65
亞硫酸鈉 (克/升)	2.77	2.77	1.86	2.16	1.70	1.04
硫代硫酸鈉 (克/升)	10.31	3.82	7.96	3.82	7.64	4.38

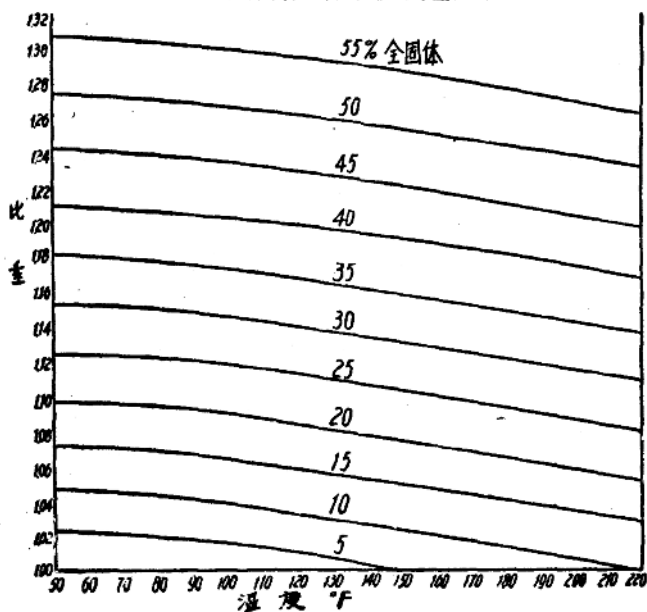
一般亞硫酸法木漿或草漿廢液成份

組 成 名 稱	含 量 (%)
易揮發物: 二氧化硫	0.03—0.26
丙 酮	0.01—0.02
醌醇及同系物	0.02—0.03
萜烯類	<0.01
甲 醇	0.02—0.03
香蘭素	微 量
羧 酸	0.04—0.07
酯 酸	0.26—0.42
總揮發物	0.4—0.9
不揮發無機物: 氧化鈣	0.35—1.00
氧化鈣	0.01—0.40 (亞硫酸鎂法不在此例)
無機性化合二氧化碳	0.25—0.45
氯	0.0024
硫 酸	0.12—0.60
二氧化矽	0.0002
氧化鐵及氧化鋁	0.001—0.012
鈉、鉀	0.002
總無機物	0.75—1.65

(接上表)

不揮發有機物: 多糖類	0.02—1.00
單糖類: 五碳糖	0.65—1.20
六碳糖	1.10—2.20
木素醡酸	3.5—5.50
樹脂和脂肪	0.05—0.15
丹 宁	2.9—3.90
總有機物	8.0—13.0
總干物質	9.0—15.0

亞硫酸法紙漿廢液的比重與全固體

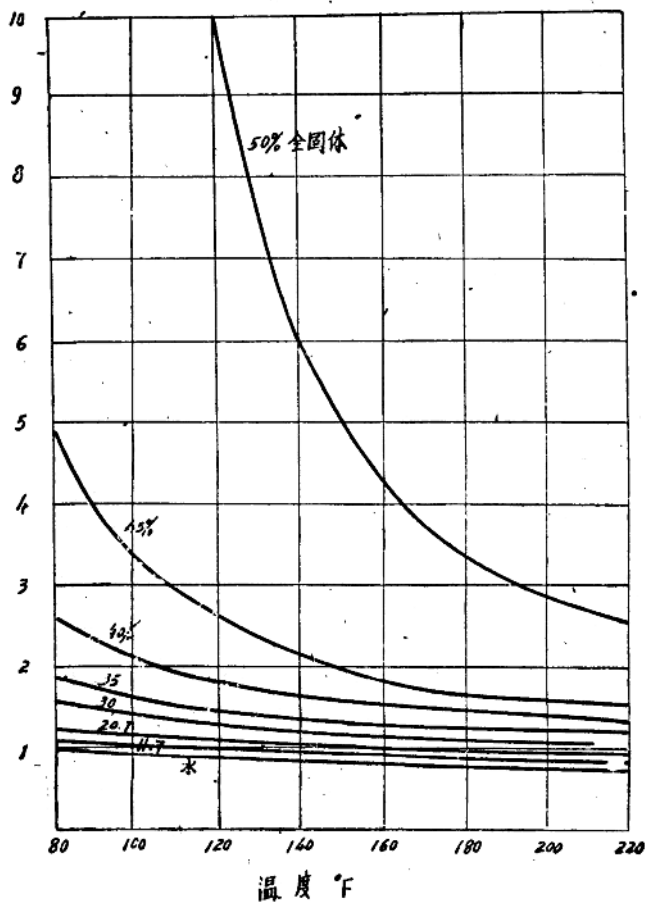


亞硫酸法紙漿廢液成份

顏 色	葦 漿 廢 液		木 漿 廢 液
	黑 褐 色	黑 褐 色	棕 褐 色
比重 (15°C)	1.058	1.068	1.067
pH值 (27°C)	5.40	5.56	4.02
酸度 (N)	0.1968	0.1892	0.1568
全固体 (克/升)	92.21	134.03	162.56
灼燒減量 (克/升)	71.85	114.10	147.48
灰份 (克/升)	—	19.96	15.08
硫酸鹽灰份 (克/升)	42.56	42.42	41.56
氧化鈣 (克/升)	—	—	8.09
氧化鉄、氧化鋁 (克/升)	2.27	3.12	2.32
氧化鎂 (克/升)	11.72	12.27	—
二氧化矽 (克/升)	0.85	1.10	—
全硫量 (克/升)	13.54	14.01	9.66
三氧化硫 (克/升)	9.00	5.85	1.14
游离二氧化硫 (克/升)	11.42	3.46	0.27
半結合二氧化硫 (克/升)	1.08	3.07	—
結合二氧化硫 (克/升)	7.38	16.81	14.61
高錳酸鉀量 (克/升)	46.50	54.54	108.0
木素磷酸 (克/升)	25.27	26.67	76.57
全糖 (克/升)	—	10.14	38.0

亞硫酸廢液的比黏度

(以 60°F 時水的黏度為 1)。



亞硫酸法草漿廢液成份

	1	2
比 重 (20°C)	1.095	1.077
pH 值	—	4.85
总固形物 (克/升)	165.0	159.9
灰 份 (%)	9.15	8.77
硫酸鹽灰份 (%)	10.74	—
酸不溶物 (%)	1.02	—
二氧化矽 (克/升)	—	0.050
氧化鉄及氧化鋁 (%)	0.18	0.23
氧化鈣 (%)	0.78	0.53
氧化鎂 (%)	2.36	7.77
全 硫 (克/升)	18.12	—
全二氧化硫 (克/升)	4.93	10.04
游离二氧化硫 (克/升)	1.63	2.04
緩結合二氧化硫 (克/升)	3.30	8.00
結合二氧化硫 (克/升)	—	18.14
硫酸根 (克/升)	3.47	3.11
还原物 (克/升)	12.00	15.82
戊 糖 (克/升)	10.35	8.18
糠 醛 (克/升)	0.28	0.12—0.36
糠 酸 (克/升)	—	7.75
酯 酸 (克/升)	—	7.25
甲 醇 (克/升)	—	0.40
乙 醇 (克/升)	—	7.32
丙 酮 (克/升)	—	0.82
五氧化二磷 (%)	0.015(0.025克/升)	—
氮 (%)	0.20 (0.33 克/升)	—
銅 (毫克/升)	—	0.05

註: % 系对总固体而言

亞硫酸法木漿廢液成份

	原 液	酒精發酵后廢液
比 重 (15°C)	1.077	1.036
全固形物 (%)	18.85	19.47
灼燒殘余量 (%)	8.27	15.46
硫酸鹽灰份 (%)	12.23	22.91
CaO (%)	5.50	9.30
全 S (%)	4.50	4.45
全 SO ₂ (%)	1.58	1.21
還原物 (%)	21.7	10.7
木素磺酸 (%)	45.4	40.0
甲氧基 (%)	—	7.73
pH 值 (%)	2~3	5.5
耗氧量 (KMnO ₄ 法)(克/升)	6.72	6.45

註：%對全固形物而言（全固形物本身除外）

從上列幾個表來看，紙漿廢液的主要有機物成份是木素和糖或糖酸。木素約佔總固形物的 20~50%，糖及糖酸約佔總固形物的 10~25%。一般草漿廢液的木素和糖都較木漿廢液為少。亞硫酸廢液中的木素是以木素磺酸鹽形式存在的。我國現紙漿廢液成分有鈣、鎂、鈉三種木素磺酸鹽。磺酸根是親水性，能使木素溶解於水。鹼性廢液中的木素與鈉結合成為木素鈉，每個單分子（單分子量 840~880）與 4 個以上鈉元素結合後，即能溶解於水。少於 4 個鈉時則溶解性較差。這些溶解於水的木素都是高分子粘滯性物質，在水溶液中能降低水的表面張力，提高溶液的毛細管作用。因此，紙漿廢液可廣泛應用於乳化和擴散，濕潤劑等方面；而濃縮後的廢液又呈現粘滯性，可用作各種粘合劑。

紙漿廢液中糖份主要有 5 種：即甘露蜜糖、葡萄糖、分解乳糖等三種 6 碳糖和木糖、阿拉伯糖兩種 5 碳糖。由半纖維素的准纖維素水解的產物為甘露蜜糖、木糖及少量分解乳

糖；由 α 纖維素的正纖維素水解的产物主要为葡萄糖；而由果膠水解則得阿拉伯糖及分解乳糖。由于蒸煮木材主要作用是溶解木素及水解部份半纖維素，故廢液中糖份主要是甘露蜜糖，其次是木糖。用紙層析法，可以証明亞硫酸木漿廢液中5种糖都全；而亞硫酸法葦漿廢液中仅有三种糖，即木糖、阿拉伯糖及分解乳糖，且木糖含量与阿拉伯糖很接近，是其特点。廢液中其他有机物有甲醇、乙醇、硫醇、醋酸、蟻酸、丙酮、醌醛、醌醇萜烯类、树脂、脂肪、單宁、蛋白質、酯酸等。廢液中無机物含量，要看蒸煮用药品及蒸煮工艺过程来决定。一般来講，無机物約佔全固形物的一半。不論無机或有机物，排入水中，都会染污河流，影响工業及生活用水的有害物，只有通过回收綜合利用及必要的廢水处理，才能变有害为有利或無害。

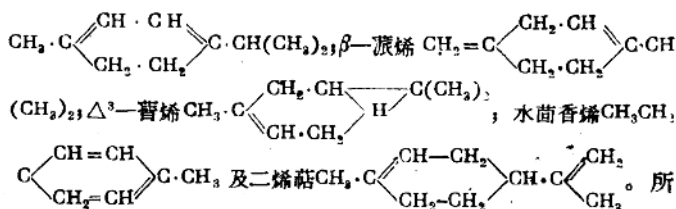
二 亞硫酸廢液的綜合利用

綜合利用亞硫酸廢液，首先应回收蒸煮末期放气时可能回收的揮發性物質，如二氧化硫及萜烯类。放鍋后，廢液中含有糖份，可借酵母作用，制造酒精及酵母。余下木素磺酸鹽及無机鹽类的溶液，可直接濃縮利用或加工后利用。亞硫酸法紙漿蒸煮中，放鍋前为了回收一部份葯液放氧至濃酸罐。这时，蒸煮鍋中揮發部份，如二氧化硫、丙酮、醌醇、萜烯、甲醇、乙醇、蟻酸、醋酸、香蘭素等也一同回送至濃酸罐。

(一) 亞硫酸油的成分性質及用途

在酸液表面部份，漂浮有萜烯类油狀物，俗名亞硫酸油，

其主要成份为異丙基甲苯，又名对位聚繖花素，或百里香。異丙基甲苯是松节油的分異構氧化生成物。故只有在蒸煮針叶树时，才有回收价值。生产每吨風干紙漿可得1.0—1.5公斤異丙基甲苯。目前我国亞硫酸法木漿厂尙未回收亞硫酸油，致大部份異丙基甲苯与酸液一起被送回到蒸煮罐，如此循环不已，会增加紙漿的树脂障碍。紙漿中所含树脂，在打漿过程中会分离出来結成黑而黏的大塊，若回收異丙基甲苯，則不但减少紙漿的树脂障碍，且可加以利用。松槿类木材含有0.2~1.75%松节油，松节油由下列萜烯类($C_{10}H_{16}$)化合物組成： α -蒎烯。



所有这些物質在亞硫酸蒸煮时都被分異構化或部分異構化而成为P-異丙基甲苯 $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} = \text{CH} \\ \searrow \text{CH} - \text{CH} \end{array} = \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$ ($C_{10}H_{14}$)，这个碳氢化合物是亞硫酸油的主要成份(80~85%)。

亞硫酸油的其他成份为 α -蒎烯，松脂烯

