

亞硫酸鹽漿 生產的新技術

〔蘇〕造紙和木材加工工業科學技術協會

輕工業出版社

15.12.7

11.10

內 容 介 紹

本書介紹了亞硫酸鹽漿蒸煮過程的理論和實踐問題，其中包括蒸煮酸對木片的作用、提高紙漿收獲率和縮短蒸煮過程；並介紹了充分利用制藥設備的方法，以及有高度生產力的新型設備如“沸騰層”焙燒爐等。可供亞硫酸鹽制漿廠工程技術人員及專業院校師生閱讀。

НОВАЯ ТЕХНИКА В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГОСЛЕСБУМИЗДАТ

本書根據蘇聯國家造紙和林业出版社1956年版譯出

亞硫酸鹽漿生產的新技术
造紙和木材加工工業科學技術協會
張學瀛等合譯

*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廠路)

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公厘幅·3張印張 80,000字

1958年9月第1版

1958年9月北京第1次印刷

印數：1—3,300 定價：(10)0.56元

統一書號：15042·287

亞硫酸鹽漿生产的新技术

[苏]造紙和木材加工工業科学技术协会
張学瀛等合譯

輕工業出版社

• 1958年 • 北京

目 录

序言	3
1. 亞硫酸鹽法蒸煮理論的新材料及其对實踐的意义 М.Г.埃利阿什別尔格著	4
2. 高产量亞硫酸鹽漿的蒸煮 Е.А.庫茲涅佐夫著	22
3. 亞硫酸鹽藥液工艺方面的新資料 И.Н.庫茲米內赫著	38
4. 浮选黃鉄矿的沸騰層焙燒 Э.Я.謝列布勒尼可娃著	58
5. 綜合回收硫酸鹽廢液和亞硫酸鹽廢液时 用鈉鹽基酸进行亞硫酸鹽紙漿的蒸煮 Ю.Н.聶伯宁著	73
6. 棚式焙燒爐工作的強化 М.М.科潘采夫著	100

序 言

請讀者注意，本書所收集的是有关亞硫酸鹽漿生产中运用新技术和先进工艺問題的論文。每篇都是根据造紙与木材加工工業科学技术协会和制漿造紙工業管理局于1955年6月在塔林綜合厂召开的亞硫酸鹽制漿厂、科学技术研究机关、总局、部等职工代表會議上的演講稿編写的。

在这些論文中闡明了蒸煮过程的理論和实践問題，其中包括含有大量游离 SO_2 的、能促进木片滲透、提高紙漿收获率和縮短蒸煮过程的濃蒸煮酸的作用。也研究了最大限度地利用蒸煮車間和制藥車間的主要設備的方法。一部分报告是講述在生产中运用新型而具有高度生产能力的設備，如焙燒含硫物質的“沸騰層”爐，制备原酸以及淨化或冷却用的小型起泡塔。

經驗和技术报导的交流，有助于执行苏联共产党中央委员会七月全会上的決議。該決議登載在“关于进一步發展工業、提高技术和改善生产組織的任务”的資料中。

造紙工作者科学技术协会制漿工艺部請讀者把对本書的批評、建議和要求，寄交莫斯科祖波夫斯卡雅街3号造紙和木材加工工業科学技术协会。

亞硫酸鹽法蒸煮理論的新材料 及其對實踐的意義

工學博士 M. Γ. 埃利阿什別爾格著

由於採用了濃蒸煮酸，也就是提高了溶解 SO_2 （不化合成亞硫酸氫鹽）的含量的酸，亞硫酸鹽制漿工業取得了很大的成就。使蒸煮酸中溶解的 SO_2 起良好作用的原因，到現在還沒有十分令人滿意的解釋。因此，關於蒸煮酸液的必要成分和繼續改進亞硫酸蒸煮的途徑，也就沒有明確的概念。弄明白這些問題，就是我們進行試驗研究的主要任務之一。

現在可以肯定地說，亞硫酸蒸煮的主要過程，是木材中木質素的磺化。磺酸根進入木質素，提高了木質素的親水性，並且，因此引起了它的膨潤，而終於溶解。

正如由亞硫酸蒸煮各階段所選出的木片橫切面的顯微照象圖（圖 1）所看到的一樣，從這個過程一開始，就可以觀察到細胞組織中的大部木材木質素集中處的中間薄膜部分的膨脹。根據在 110° 下用總 SO_2 7.7% 和 CaO 0.9% 的酸液進行蒸煮的過程，這種膨脹不斷地增長，並以細胞間隙物的明顯分散和溶解為終結。這一現象非常象將植物糝料的不溶沉淀物和亞硫酸鈉或亞硫酸氫鈉溶劑一起加熱時，在它們的膠溶作用下所觀察到的現象。

因為上述的顯微照片是經過極化顯微鏡照下來的，所以在照片上可以看出：只有在中間薄膜大大松化了以後，蒸煮作用才能由中間薄膜往細胞壁的厚處發展。單獨的試驗證明，中間薄膜分子的膨潤與木質素的磺化有直接的聯繫。在圖 2 上

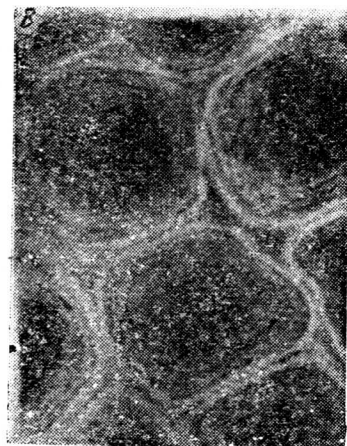
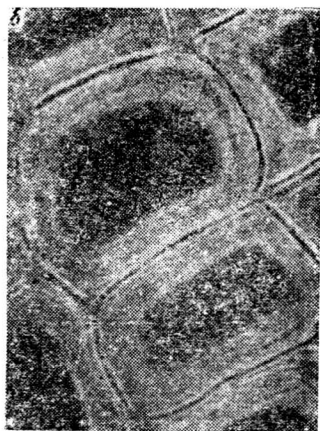
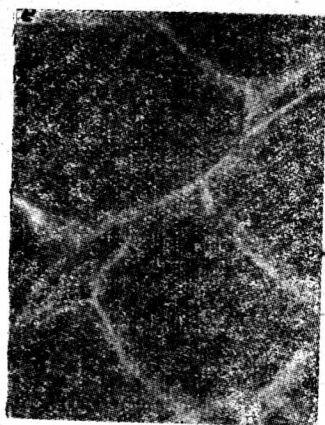
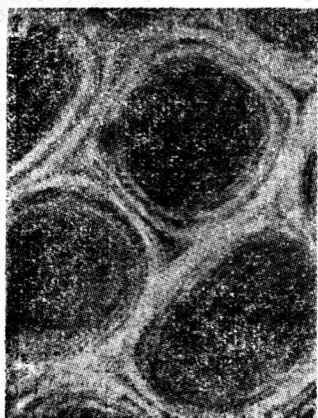


圖 1 在亞硫酸鹽蒸煮
 a—原來的木材, 含 29.7% 木質素, b—蒸煮后 3 小时, 含木質
 时, 含木質素 20%; c—蒸煮后 11 小时, 含木質



时木材变化的显微图片

素28.8%；*a*—蒸煮后5小时，含木质素26.9%；*z*—蒸煮后7小时
素9.6%；*e*—蒸煮后13小时，含木质素6.8%

可以看到：木質素磺化度的曲綫有象把木头(木粉)和亞硫酸蒸煮液一起加热时，木头的膨潤曲綫一样的特征。

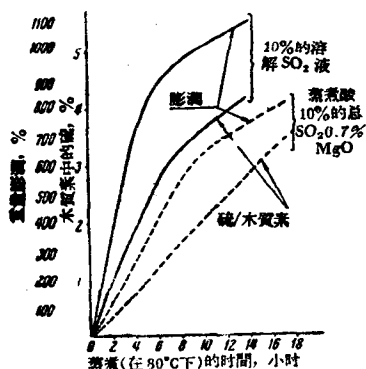


圖 2 在亞硫酸鹽蒸煮时木質素磺化与木材膨潤的关系

过程。因此木質素縮合得越少，它的磺化越完全，蒸煮时它就越容易溶解。

現在認為木質素的磺化，只有在亞硫酸氫根 HSO_3^- 的作用下才能發生。因为亞硫酸不容易分解成离子，特別是在高温下，所以在亞硫酸蒸煮中，亞硫酸氫鹽被用作磺化剂。溶解 SO_2 对磺化差不多沒有作用。早就知道：提高蒸煮酸中溶解 SO_2 的濃度时，木材中木質素磺化的速度就要增加。这一般說来，既是由于由亞硫酸所生成的、極活潑的氫离子加速了亞硫酸氫鹽离子向木片內滲透，也是由于 H^+ 离子加速碳水化合物和木質素之間的縮醛鍵和醚鍵的水解所致，而且，在木質素中也因此增加了能磺化的官能基(羟基)的数目。

溶解 SO_2 可加速亞硫酸氫鹽对木片的滲透，但是这个因素的作用，在加速木質素的磺化中，大概是不会很大的。这可由下列事实来証明：在使用提取过的木粉的时候，木粉的滲透进

木質素的膨脹对于亞硫酸蒸煮的正常进展，有很大的作用。因为它的大分子，讓磺化剂通过的能力提高了。在磺化剂的濃度够而它与木質素的大分子接触充分时，木質素的磺化过程便进行得非常快，并且几乎没有伴随着在氫离子的作用下可能發生的、木質素縮合的逆向

行得很快,提高蒸煮酸中溶解 SO_2 的濃度,可加速木質素的磺化,其程度同应用普通的木片一样。

在木材中木質素的磺化过程中,溶解 SO_2 的水解作用是比較不明显的。許多事实証明木質素和碳水化合物之間存在着化学鍵,然而有关該化学鍵坚固性的足够材料还没有。

溶解 SO_2 在木質素磺化过程中的作用問題,我們已經詳細研究过。

在第一組試驗中,曾分別用总 SO_2 濃度相同的(10%) SO_2 水溶液、蒸蒸酸和亞硫酸氫鹽溶液(沒有溶解 SO_2)比較了木材(用 100 号篩子篩过的脫脂云杉木粉)中木質素的磺化速度。木粉处理是在一个焊接的長頸玻璃瓶內进行的,处理时液比为 10,温度为 80° 。

正象由所得的材料中看到的(圖 3)一样,在上述試驗条件下,虽然 H_2SO_3 离子濃度的差別很大, SO_2 的水溶液对木質素的磺化,还是要比亞硫酸氫鹽强得多。在 SO_2 的水溶液中即使是加少量鹽基,那也会使木質素磺化的速度显著地降低。

用 SO_2 的水溶液和亞硫酸氫鹽溶液磺化木質素时,其速度的差別如此之大,未必可以由这两种溶液的酸度不同来解釋。假設木質素被溶解 SO_2 磺化,倒是这些試驗結果的較為自然的解釋。

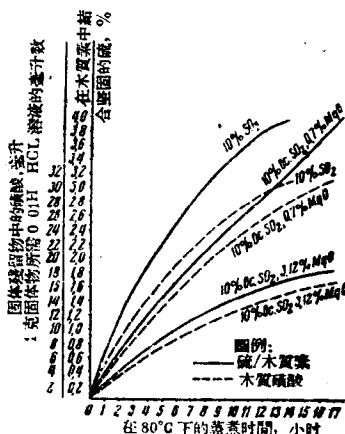


圖 3 蒸煮液成分对木材木質素磺化速度的影响

在下一組試驗中，闡明了水解作用對木材中木質素磺化速度的影響。為了這個目的，在用蒸煮液處理木粉之前，先將它用2%的沸騰鹽酸水解3小時。由於這樣的預水解，去掉了木材中的一切多醣類，也就是水解的條件，在這兒要比普通的亞硫酸鹽蒸煮強得多。十分明顯，一切在亞硫酸鹽蒸煮時被水解的木質素鍵，在上述的木材預水解之後，應該被分解了。正如大家所知道的一樣，木材的水解處理，引起了木質素的縮合。從大體上說，這種縮合帶有膠體化學的特徵，但有一部分是化學過程（木質素分子的縮合）。木質素的縮合，可使它被磺化的能力有所降低。但是，它仍然有把不同酸度的各種蒸煮液的磺化作用加以比較的可能。在磺化預水解過的木材時，蒸煮液的酸度不可能影響木質素被磺化的能力。在這種情況下，磺化劑濃度較高的溶液，應該磺化得最快。

現在所敘述的試驗和上面所敘述的試驗一樣，都將曾經仔細洗過而烘乾了的預水解木粉，分別同 SO_2 的水溶液、蒸煮酸和亞硫酸氫鹽溶液一起加熱。三種溶液中的總 SO_2 含量都相同，而鹽基含量卻依次序增加為 Na_2O 0.1、2和7.2。加熱是在液比為10和溫度為 50° 時進行的。

茲將所得材料列於圖4和圖5。同時，在 50° 下用15% SO_2 的水溶液處理未經預水解的木材時，木質素磺化程度的變化曲線也列入圖4。

這些試驗的結果證明：用 SO_2 的水溶液處理預水解的木材時，木質素的磺化要比用亞硫酸氫鹽時快得不可比擬。由此得出結論，蒸煮時主要的磺化劑不是亞硫酸氫鹽，因而也不是亞硫酸氫鹽所提供的 HSO_3^- 離子，而是溶解 SO_2 。溶解 SO_2 在不離解的狀態中，顯示出自己的磺化作用。

繼而，用具有溶解 SO_2 含量相同而亞硫酸氫鹽濃度不同

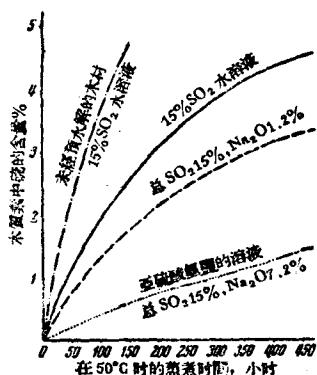


圖 4 蒸蒸液的成分对經過預水解的木材中的木質素磺化速度的影响

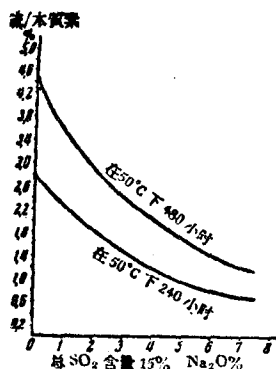


圖 5 酸的成分对預水解云杉木粉磺化速度的影响

的蒸蒸液,在 50° 和 100° 下进行了几批木材中木質素磺化作用的試驗。在各批試驗中,溶液的酸度几乎是一样的。脱脂的云杉木粉經受了磺化作用。

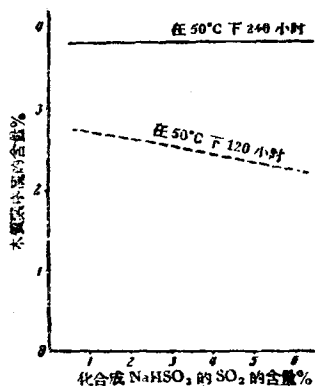


圖 6 在 50° 下 5% 的 SO_2 水溶液中跟硫酸氫鹽的濃度对木材中木質素磺化速度的影响

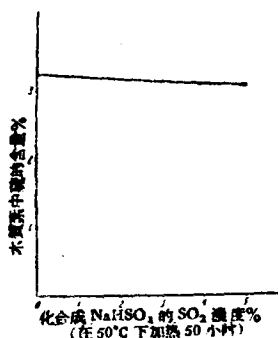


圖 7 在 50° 下 15% 的 SO_2 水溶液中亞硫酸氫鹽的濃度对木材中磺化速度的影响

在 50° 下进行的試驗中, 蒸煮酸含有 5% 和 15% 的溶解 SO_2 , 和由 0 到 5.5% 化合成亞硫酸氫鈉的 SO_2 。这几次試驗的結果如圖 6、圖 7 所示。

由所得的材料可以看出: 在 50° 时加热的条件下, 亞硫酸氫鹽几乎沒有显出对木材中木質素的磺化作用。提高蒸煮液中亞硫酸氫鈉的濃度 (溶解的 SO_2 的含量不变), 在这里不但不能加快木質素的磺化, 甚至反而使它变慢了。这在使用含 15% 溶解 SO_2 的蒸煮液时, 看得特別清楚 (圖 7)。

有亞硫酸氫鹽存在时, 木質素的磺化变慢, 显然可以由亞硫酸氫鹽的选择性吸离作用 (сорбция) 以及在木材内部溶解 SO_2 和化合 SO_2 对周圍溶液中的比較起来, 另有一种比例来解釋。这一点在有关溶解 SO_2 含量相同 (15%) 的各种溶液中亞硫酸氫鹽的濃度, 对在 50° 时木材中碳水化合物水解的影响的材料中就已指出了 (圖 8)。正如从这个圖上看到的一样, 在溶液中有亞硫酸氫鹽时, 能水解的碳水化合物量減少了。

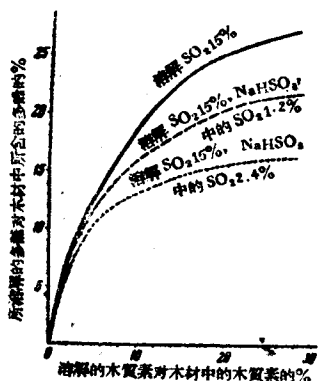


圖 8 蒸煮溶液中亞硫酸氫鹽濃度对 50° 下木質素的水解的影响

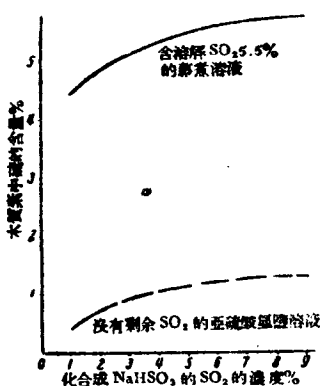


圖 9 在 100° 下蒸煮液中亞硫酸氫鹽濃度对木材中木質素磺化速度的影响

在 100° 下进行的試驗中, 蒸煮液含有溶解 SO_2 5.5%、化合成 NaHSO_3 的 SO_2 由 1.0% 到 9.0%。所得結果列于圖 9。

正如由曲綫上所看到的一样, 在 100° 下亞硫酸氫鹽的磺化作用已經变得明显起来, 但它比溶解 SO_2 的作用还是要弱得多。如果考虑到蒸煮酸中化合 SO_2 (成为亞硫酸氫鹽的) 的濃度一般不超过 2%, 那就很明显, 在正常的亞硫酸鹽蒸煮条件下, 木質素的磺化差不多只在溶解 SO_2 的作用下發生。

圖 9 中除用溶解 SO_2 含量相同而亞硫酸氫鹽含量不同的蒸煮液磺化木質素的材料以外, 还列有在同样的温度条件下 (在 100° 以下 1 小时, 100° 下 6 小时), 用不含溶解 SO_2 的亞硫酸氫鹽溶液处理木材的試驗結果。兩根曲綫是平行的。由此得知: 兩根曲綫之間的縱座标区段, 表示溶解 SO_2 的磺化作用。

以不含剩余 SO_2 的亞硫酸氫鹽溶液磺化木材中的木質素, 还曾在 145° 下 (145° 以下 4 小时, 145° 下 1 小时) 进行过。就象从所得的材料中看到的 (圖 10) 一样, 在上述的处理条件下, 用亞硫酸氫鹽溶液磺化木質素的速度, 差不多与亞硫酸氫鹽溶液的濃度成直綫关系。但是, 即使在亞硫酸氫鹽蒸煮液中含有亞硫酸氫鹽那样的濃度, 它的磺化作用仍然显得非常微弱。

因此, 这一連串的試驗証明了上述的結論, 肯定在亞硫酸鹽蒸煮时, HSO_3^- 离子几乎不

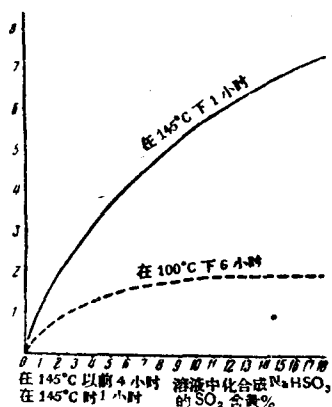


圖 10 在 145° 下, 蒸煮液中亞硫酸氫鹽濃度, 对木材中木質素磺化的影响

参加木質素磺化的过程;同时在这种情况下,主要的磺化剂是不离解成离子的溶解 SO_2 。

因为要确定溶解 SO_2 不离解成离子,能將木質素磺化,曾經进行了以不含亞硫酸氫鹽的 SO_2 溶液,磺化木材中木質素的試驗。

为了降低 SO_2 溶液的高酸度对木材中木質素縮合的影响,这些試驗是在低温(60 及 80°)下进行的。 SO_2 的水溶液含亞硫酸酐 5% , 10% , 15% , 20% 。象前几次的試驗一样,經受磺化作用的,是在熔接的長頸玻璃瓶內处理过的云杉木粉。

从这些試驗的結果可以看出(圖11a和б):在同样的处理

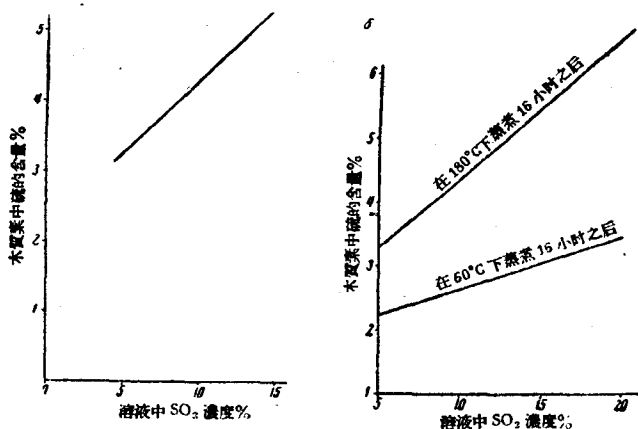


圖 11 在不同蒸煮低溫下, SO_2 水溶液的濃度, 对木質素磺化的影响

a—在 80° 下蒸煮 12 小时; б—在 60° 下蒸煮 12 小时

時間內,溶液中 SO_2 濃度的提高和木質素中硫含量的增加,兩者之間存在着直綫关系。这种直綫关系,一直到溶液中 SO_2 濃度达到最高限度时,都不曾破坏。同时,正如从吉什列尔(Гишлер)和馬斯(Маас)所作的,关于在 90° 以下 SO_2 濃度 6%

以下的 SO_2 水溶液中 HSO_3^- 和 H^+ 离子含量的試驗数据看出的一樣, 随着 SO_2 濃度的增加, 离子含量的曲綫, 在逐漸接近最終数字的同时变得比較傾斜。在温度超过 50° 以上时, 这种現象表現得特別厉害。以这

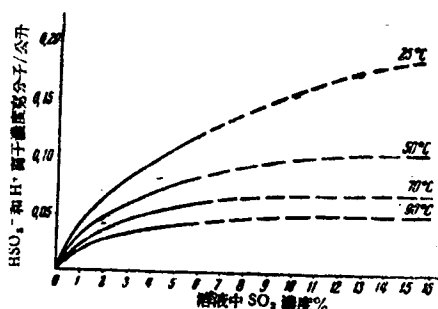


圖 12 SO_2 水溶液中 HSO_3^- 和 H^+ 离子的濃度(馬斯)

些数据推論到溶液中較高的 SO_2 濃度时, 便可以看到: 从 SO_2 为 10% 时开始, 繼續增加溶液中 SO_2 的含量, 則 HSO_3^- 和 H^+ 离子的濃度不起变化(圖12)。

因此, 上面見到的、随着溶液中 SO_2 含量的增加而增加的、木質素磺化度的增長, 对超过 10% 以上的 SO_2 濃度來說, 是与 HSO_3^- 离子無关的。

以下一組木質素磺化的試驗, 是在类似的条件下进行的(在 80° 蒸煮 16 小时), 但采用的不是 SO_2 的水溶液, 而是 SO_2 的 1 当量的鹽酸溶液。1 当量鹽酸溶液中, SO_2 的濃度为 10%、15% 和 20%, 这些溶液的 pH 小于 0.1。十分明显, 在上述条件下, 亞硫酸实际上不能离解成离子。但是, 正象从結果列在圖 13 的試驗中所見到的一樣, 在这种情况下, 可以看見到: 在溶液中 SO_2 的濃度和木材中木質素的磺化程度之間, 有和前几次試驗所表現出来的直綫关系相同的直綫关系。不但如此, 在这些溶液的濃度相同时, 用 SO_2 的水溶液和 SO_2 的 1 当量鹽酸溶液磺化木質素时, 其速度是一样的, 这可以从圖 14 看出来。这些材料可以看作, SO_2 在沒有 HSO_3^- 和 H^+ 离子参加

下,磺化木質素的証明。

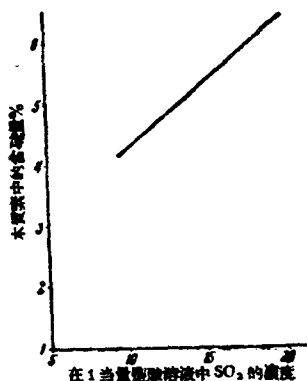


圖 13 在80°下, 1当量强酸溶液中SO₂的浓度, 对木材中木質素磺化的影响

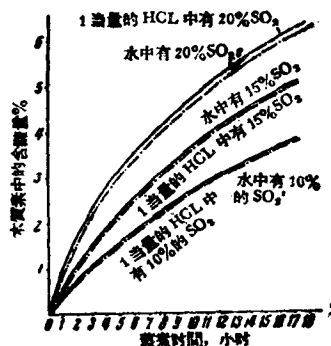


圖 14 用SO₂的水溶液和SO₂的1当量的强酸液, 磺化木材中木質素的速度的比較

所取得的材料說明了濃蒸煮酸能起良好作用的原因, 并且为进一步改进亞硫酸鹽蒸煮过程开辟了途徑。同时, 它从根本上改变了有关亞硫酸鹽蒸煮时木質素磺化机理以及在这一过程中蒸煮酸各种成分所起作用的概念。由于木質素磺化时沒有离子参与, 所以, 这一过程只有在游离基或反应絡合物以同族的型式^①参与时, 才有可能發生。

- ① 同族型式一詞, 俄文是“гомолитический тип”。根据苏联造纸和木材加工工业科学技术协会付主席M.莫洛澤維伊的解釋如下: “根据現代概念, 在絕大多数化合物中的原子是被共价鍵保持着的, 而且是由一对电子如A:B結合着的。在化学反应时, 共价鍵裂解。同时, 裂解可能在下列两种情况下發生: 或者生成两个中性根, 每个根各帶有一付連系着的电子中的一个, 如A:B→A·+B·; 或者, 生成两个离子, 离子之一保持着一对电子, A:B→(A)⁺+(B)⁻。

鍵裂解的第一种型式叫做同族的(гомолитический)裂解型式, 或根的裂解型式, 其第二种型式叫做異族的(гетеролитический)裂解型式, 或离子的裂解型式。——校者註。