

1958年11月

全國造紙廠廠長會議資料

利用碱法紙漿廢液的經驗

輕工業部造紙工業管理局編

輕工業出版社

中国政法大学
政法图书情报研究所

政法图书情报研究所图书馆藏

中国政法大学图书馆藏

政法图书情报研究所

政法图书情报研究所图书馆藏

政法图书情报研究所

15.13.8

14.3-7

內 容 介 紹

在1958年11月輕工業部召開的全國造紙廠廠長會議上，各單位提出了不少通過發動羣眾大搞技術革命和大辦小型紙廠的先進經驗。這些資料業已分類彙編專冊出版。

本書包括5篇資料，主要介紹了从紙漿蒸煮廢液中提取鹼木質素及其他化工原料如多縮木糖、戊醣、糠醛等的經驗。除介紹了制取方法外，并簡單地敘述了它們的功用，如鹼木質素可代替甲醣、石炭酸制酚醛塑料用以制成各種塑料制品，大至汽車、飛機零件，小至鈕扣、燈口、開關、收音機外壳等日用品；在橡膠工業上作補強劑；在冶金工業上多縮木糖可代飴糖作結晶劑；棉紡工業和印染工業上可漿紗或作染料載體；在農業和食品工業上更可由戊醣制糠醛再制食用和飼料酵母等等。這樣不僅把紙廠廢液合理利用，以免它放流廢棄，影響居民健康為害農田水利；而且為化學工業開辟資源，緩和其他化工原料進口供應的緊張局面以及降低紙漿成本等有很大好處。同時在制取方面設備簡單，操作并不困難。因此推廣這些經驗，具有重大的政治經濟意義。本書適合于全國各鹼法制漿工廠及有關科學研究機關、學校工作人員參考。

利用鹼法紙漿廢液的經驗

(1958年11月全國造紙廠廠長會議資料)

輕工業部造紙工業管理局編

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証出字第089号

輕工業出版社印刷廠印刷

新华書店發行

787×1092公厘 1/32 · 24 印張 · 14,000字

1959年2月第1版

1959年2月北京第1次印刷

印數：1—6,000 定價：(19) 0.18元

統一書号：16042·569

·利用碱法紙漿廢液的經驗·

(1958年11月全國造紙廠廠長會議資料)

輕工業部造紙工業管理局編

輕工業出版社

1959年·北京

目 錄

前言

- 一、从硫酸盐紙浆蒸煮廢液中提取碱木質素的經驗
..... 益羣造紙厂 (4)
- 二、从硫酸盐紙浆蒸煮廢液中提取碱木質素合成酚醛
树脂簡介..... 六〇一造紙厂 (7)
- 三、利用紙浆蒸煮廢液提取碱木質素方法簡介
..... 广州人民造紙厂 (11)
- 四、利用龙須草的蒸煮廢液提取碱木質素、多縮木糖与
戊醣..... 天章造紙厂 (12)
- 五、利用芨芨草的蒸煮廢液提取碱木質素后, 進一步提
取糠醛..... 天章造紙厂 (19)

前 言

随着全国工农业生产大跃进和文化革命、技术革命的深入开展。纸张需要量急剧增加。虽然今年纸张的增产量超过了过去五年增产的总和。但是还远远跟不上需要，目前仍然面临着纸张供应严重不足的局面。随着文化革命和技术革命的进一步深入开展，1959年纸张需要量将更加扩大。

为了大力发展生产，满足需要，轻工业部在本年十一月召开了全国造纸厂厂长会议。会议认为要保证完成明年生产任务，必须贯彻“大洋群”和“小土群”两条腿走路的方针。在现有企业中，要大搞技术革命，同时要在人民公社大办小型纸厂。

在这一方针的鼓舞下，来自全国各地的造纸厂代表向大会提出了二百余件技术革命和办小型纸厂的先进经验，这些经验都是各厂工人同志们在总路线的光辉照耀下，发挥了敢想，敢干的精神，创造出来的。这些经验如果能及时地和普遍地加以介绍和推广，对于各现有纸厂进一步地大搞技术革命和各地人民公社大量地创办小纸厂，将会起巨大的推动作用。这些资料，在会议期间，因时间关系，只印发了一小部分，而且印数有限，不敷分配，为便于向全国范围内广为传播起见，我局现将在会议期间所收到的交流经验资料，凡适于出版的，全部交与轻工业出版社分类专册出版，其中有需补充一些资料，使其内容更为充实的，亦经酌予补充。希望这几本资料对全国造纸工业的从业和有关人员能有一些帮助和启发，使先进经验在全国范围内开花结果从而把造纸工业的技术革命与小厂建设工作推向更高潮。

轻工业部造纸工业管理局

1958年11月25日

一、从硫酸鹽紙漿蒸煮廢液中提取

碱木質素的經驗

益羣造紙厂

木質素是植物纖維中主要成份之一，不論草本植物或木材纖維中，木質素含量均达15%以上，而造紙工业絕大部份仅提取其纖維素部份，其他木質素等均廢弃不用，成了廢物从地沟里排走。这不但大批財富沒有很好利用，且影响居民卫生。木質素中含有活性酚羟基、醛基、酸基和烯醇基，具有酸酐特性，可代替甲醛（目前均靠進口）、石炭酸制造酸酐塑料。此外可作活性炭、橡胶补强剂、高級絕緣物等，用途广泛，实有提取使用之必要。据此，为了貫徹党勤儉办企业，破除迷信，大胆革新的精神，自1953年七月底起，我們即着手从廢液（黑液）中提取碱木質素的試驗研究工作。在党政的正确領導及工团的天力支持与鼓舞下，并参考了上海利用廢液的經驗，终于在八月初旬試驗碱木質素成功。八月底业經“八一”塑胶厂以碱木質素代替甲醛，石炭酸試制酚酞塑料証实良好。碱木質素試驗正式获得全面成功。現把碱木質素提煉的过程和体会初步总结如下：但限于时间与水平关系仅就实际方面談談。

木質素是高等植物細胞組成之一，由于提取方法的不同，有碱木質素、硫酸木質素、盐酸木質素、硝酸木質素等之多。我厂是硫酸盐法蒸煮，所提取的为碱木質素。

（一）碱木質素的特性

外觀为黃褐色粉末，是具有三度結構的高分子化合物，溶于碱、氨、醇、酮而不溶于苯、二氯乙烷以及其他溶剂。

(二) 碱木質素的制法

流程：黑液→中和→酸化→加热→沉淀→殘液回收→洗滌
→干燥→成品

技术条件：

1. 黑液濃度 $8\sim 11^{\circ}\text{Bé}$ (24°C)
2. 黑液含固体物 $6\sim 9\%$
3. 黑液殘碱—%
4. 酸化 加酸配比 8% ；酸液加入濃度 $10\sim 15\%$ 。
5. 加热 加热溫度 $84\sim 86^{\circ}\text{C}$ ，加热時間 $15\sim 20$ 分鐘。
6. 殘液收回 殘液濃度 4% ，回收殘液量 4.5% 。
7. 干燥溫度 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$
8. 碱木質素收获率 3.5% （以黑液計）
9. 耗酸量为 $1:1.2\sim 1.3$

工艺操作及經驗教訓：

中和酸化：因我厂黑液殘碱極少，我們一般忽略不計，把中和、酸化两个工序合并为一。中和酸化用硫酸、盐酸均可，但酸的配比（即加入量）、酸液的加入濃度、加入操作都是决定提炼碱木質素产質量的重要关键，現分別討論如下：

酸的配比問題，即每100公斤黑液应加入多少酸为合适。根据經驗加入量为 $6\sim 8\%$ 最好（即每100黑液加100純度酸 $6\sim 8$ 公斤），酸多加些是能促進收获率的提高，但不是按正比增加而是有一定限度的，加酸过多是不必要的，相反造成浪費；但另一方面加酸过少，收获率将大大降低。

酸液加入濃度問題，不宜过高或过低，一般在 $10\sim 15\%$ 最适宜，濃度过高加入操作不易控制，稍为攪拌不均，即易結团成焦粒，特别是酸的加入初期最为显著，主要是局部作用过于激烈所致；若濃度太低，作用較慢，木質素收获率降低。

酸的加入操作：开始时必須慢慢加入，頻頻攪拌，使加入的酸立即分散于黑液中，否則局部作用过烈，易产生結团焦化現象，到后期酸的加入速度可稍为加快。

加热：經過以上中和酸化作用一天后，即行加热，目的是促使其反应更完全。加热溫度不能高于 90°C ，以 $84\sim 86^{\circ}\text{C}$ 最适宜。加热時間以 $84\sim 86^{\circ}\text{C}$ 保持 $15\sim 20$ 分鐘合适。以木質素顆粒与廢液易于分离为終点。加热过程必須頻頻攪拌，特別在加热的后期更为重要，直到停止加溫，溫度回降至 70°C 以下，才能停止攪拌。若加溫过高或加热時間过长，或者攪拌不良，即产生結团硬化變質。

沉淀、回收、洗滌：經以上加热后，即可靜置，使碱木質素粒子迅速沉淀。沉淀好后，即把上层残余酸液回收，残余酸液一般濃度达 4% 左右，回收总酸量可为加入量的 45% ，即实际黑液用酸量由 8% 减少至 4.5% ，即每百斤黑液仅耗酸 4.5 公斤，亦即每提炼一公斤木質素，仅耗酸 $1.2\sim 1.3$ 公斤。这样即可大大降低成本，节约用酸量。

殘液回收后，即用清水進行洗滌，目的是把附着在碱木質素顆粒上的殘酸洗滌干淨，使呈中性反应 ($\text{PH}6.5\sim 7.5$)，洗滌不淨将影响塑胶質量。洗滌方法，可采取沉淀法，或过滤法两种，但各有所长，应視厂的条件而定。用沉淀法需地方大，容器多，洗滌速度慢，但省劳动力；而过滤法，需地方小，洗滌速度快，但費劳动力。

干燥：木質素洗淨后，即可送到太阳下或烘房干燥，但干燥溫度必須严格控制，不宜过高或过低。过低干燥速度慢，需时长；过高即易焦化變質。干燥溫度一般应在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 最为适宜，干燥过程中須經常把木質素翻动，把大顆粒压散，以促進干燥效率及提高木質素質量，干燥至呈黃褐色粉末即为成品。

(三) 碱木質素的用途

代替甲醛、石炭酸制造酚醛塑料，制成各种电木、汽車、飞机等零件（武汉八一塑胶厂已試制成功），此外可作活性炭，高質絕緣物，橡胶补强剂等。

(四) 成本

提炼一公斤碱木質素仅需1.3公斤硫酸，亦即是說一公斤碱木質素成本仅需七角錢左右，而所代替的甲醛每公斤六元多（100%計），石炭酸每公斤五元多。我厂每天黑液量达4吨多，即每天可提取碱木質素300多公斤，若碱木質素单价仅以四元計，每天即可为国家創造財富壹千貳百多元，每年即为国家創造財富四十三万貳千元。

(五) 結 論

碱木質素的提取，不仅具有重大經濟意义，而且具有重大政治意义。不但把廢液廢物变成有用的东西，且为国家节约了大量的外汇，降低了成本，为塑胶工业原料开辟了新的資源，緩和了甲醛進口供应緊張的局面。同时碱木質素的提取，設備簡單，成本低，有大力推广的必要。

二、从硫酸鹽紙漿蒸煮廢液中提取

碱木質素合成酚醛樹脂簡介

六〇一造紙厂

目前制漿、造紙工业中，有关蒸煮黑液的回收利用，是較长期存在的問題，不少造紙工作者，曾針对此一問題進行了系列的研究，但对蒸煮黑液及其产品在工业上如何应用，尚未获得較完滿的結果。在生产大跃进中，为了充分挖掘資源，以加速

工业建設，在党的号召下，我們初步考虑到从蒸煮黑液中提~~益~~碱木質素的問題，从而使流向长江的廢物变为国家建設有用的資源，以利于其他企业，并進一步地降低了浆料成本。

关于从蒸煮黑液中提取碱木質素的問題，我們亦曾進行了一系列的試驗。开始时系采用简单的硫酸沉淀法提取。但是考虑到硫酸消耗量大，差不多提取碱木質素一公斤所需硫酸的量亦将近一公斤左右。同时因目前工业全面大发展，硫酸購置不易，所以又考虑到烟道廢气的利用。先使用碳酸气進行初沉，繼用硫酸沉淀。但因設備較為复杂，生产周期較长，亦放弃了这一方法。目前我厂是利用味精厂的二道廢盐酸廢液沉淀，虽沉淀情况不如硫酸，但因其購置較易，成本亦較低，操作簡便，采用簡易設備即可進行生产。

使用硫酸法制取碱木質素，根据我們的試驗，大致制得4.2公斤碱木質素（未洗滌，沉淀碱木質素固体粉末未尚呈酸性，其中雜質亦較多，木質素含量仅61.9%），即需要純硫酸4.02公斤，将近一与一之比。据初步核算，我厂蒸煮黑液，如全部皆用以提取碱木質素，即每日大致可以生产碱木質素5000公斤左右，而所需硫酸量亦将近5000公斤，如不考虑其他的廢酸液，那是难以实现的。

其次，关于采用碳酸气先進行初沉，据我們試驗，其代替硫酸之量亦有限（可沉淀25%左右之碱木質素），沉淀不易，过滤亦較困难，如大型生产，亦感到非常的困难。

根据以上情况，我們又采用硫酸、盐酸、廢盐酸之比較試驗。所采用之蒸煮黑液系硫酸盐木浆蒸煮黑液，比重为1.164（30°C），含碱量以氧化鈉計为35.06克/升，其具体情况如下表所示：

編 号		I	II	III	备 註
項 目					
試样重量(克)		229	234	236	
采用酸名称		硫酸	盐酸	废盐酸	废盐酸系指味精厂二道
酸液加入量(%)		7.51	8.13	7.97	酸,其中含有部分氨基酸。
加入酸液浓度(%)		50	27	26	
洗滌次数(次)		3	3	3	
80±1°C干燥后重量(克)		10	13	12.5	
得 率(%)		4.37	5.56	5.30	系对黑液总重量而言。
碱木質素顏色		黃色	土黃色	黑黃色	憑肉眼观察
碱木質素分析	木質素含量(%)	78.74	79.70	86.16	
	4%氢氧化鈉抽出物(%)	100.00	100.00	98.94	
	乙醇抽出物(%)	55.25	60.60	48.80	
	固体殘渣(%)	0.72	0.708	0.624	

註: 1. 木質素測定係采用72% H_2SO_4 法;

2. 4% NaOH抽出物, 抽出時間为2:30, 溫度常溫, 未溶解殘渣係用蒸餾水洗滌三次后干燥;

3. 乙醇抽出物, 抽出時間为2:30, 溫度常溫, 未溶解殘渣, 係用95%乙醇洗滌三次, 每次乙醇量为20毫升。

目前我厂已正式为重庆塑料厂提取碱木質素, 其制造流程如下所示: 碱法黑液→沉淀→中和→酸化→过滤→洗滌→干燥→粉碎(褐色粉末状碱木質素)

操作方法:

1. 紙浆蒸煮完毕将黑液傾入假底倉內, 由地沟流送至黑液沉淀桶, 沉淀約8小时以除去其中杂质及部分纖維。

2. 将沉淀后的黑液放入大缸中中和(中和所使用盐酸系采用味精厂廢盐酸, 濃度一般在24~26%, 呈黑褐色), 加入酸量为黑液殘碱量(氢氧化鈉)的150%, 加入后不停地攪拌。

3. 待中和、酸化后无泡沫繼續产生时(約3~5小时),即進行过滤。过滤器原采用布袋,讓其自然过滤約7~8小时。

4. 将过滤后的沉淀物用清水洗滌2~3次,待滤干后即取出進行干燥。

5. 經过干燥,将顆粒状的碱木質素粉碎即可。

根据这样操作,大致可获得4~5%碱木質素(对黑液而言),木質素的含量一般在60%以上,經重庆塑料厂試驗,用碱木質素可直接代替75~100%的酚醛树脂,以制电木用品,而其絕緣性能亦与酚醛树脂所获得者无多大差別。現將重庆塑料厂用硫酸法沉淀蒸煮黑液所获得的碱木質素鑄模树脂試驗結果列于下表:

編 号		I	I	II	IV	V	备 註
項 目							
塑料粉組成	树脂(%)	21	—	10	—	—	
	碱木質素(%)	21	37	32	43	50	
	松香(%)	—	5	—	—	—	
	填充剂(%)	58	58	58	57	50	
塑料鑄模板檢驗結果	冲击强度 (公斤/厘米 ²)	2.66	—	3.04	3.51	—	画“—” 符号者未 作測定
	弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	4.31	—	454	435	—	
	击穿电压 (千伏/毫米)	16.54	—	14.5	18.9	—	
	比容积电阻 (欧姆)	5.38×10^9	—	5.03×10^1	1.46×10^1	—	
	比体积电阻 (欧姆·厘米)	2.95×10^1	—	2.14×10^1	8.7×10^1	—	
	收縮率(%)	0.51	—	0.71	0.59	—	
	耐 热 性 (°C)	133	—	140.5	158	—	酚醛树脂 为120°C 左右
	吸水性(%)	0.649	—	—	0.649	—	
	比 重	1.41	—	—	1.396	—	

根据重庆塑料厂試驗結果証明，采用碱木質素所合成之塑料鑄模質量达到要求。其耐热性特佳，远超过于酚醛树脂（酚醛树脂一般为 120°C 左右，碱木質素鑄模板已达到 158°C ），其他項目一般与酚醛树脂鑄模无多大差异。最近采用味精厂廢盐酸廢液所获得的碱木質素，呈黑褐色，送塑料厂試驗（塑料組成爲碱木質素48%，树脂7%，填充剂45%，并使用7%促進剂六次甲基四胺）結果尙佳，据該处鉴定可列为甲級品。

通过以上試驗說明，碱木質素完全可以代替树脂以制备一般的鑄模塑料，其成本較酚醛塑料低得多，而質量上其热抵抗性还較酚醛塑料为佳。故我們認为碱木質素应用于塑料工业是大有前途的。但是，由于我們試驗時間还比較短，对碱木質素試驗，还不十分全面。根据若干文献記載，碱木質素在工业上是有着較广泛的用途，而且在某些方面，已获得初步成果，但如何使其更迅速实现，尙需造纸工作者的進一步努力。

1958年9月10日

三、利用紙漿蒸煮廢液提取

碱木質素方法簡介

广州人民造纸厂

（一）生产流程

苛性鈉法或硫酸盐法蒸煮的廢液→80目网过滤→加酸中和→加入过量酸→加热水解→澄清→水洗→澄清→吸去上层清液，取出下层沉淀物干燥→碱木質素。

（二）各阶段的控制条件

1. 加酸时的溫度，需严格控制在 35°C 以下。如溫度过高

就要有碳化現象，在底部結成黑色硬塊，不能提取；如溫度过低就要延長反應時間。理想溫度是20~30°C。

2. 加酸數量：採用工業用粗硫酸，稍加稀釋逐步加入并同时進行充分的攪拌，至全部溶液用試紙檢查達到中性，然后再根據廢液的比重（1.05~1.10）加入為廢液1.0~1.5%的過量酸液，最後再充分攪拌，約5~10分鐘可作用完全。

3. 水解：加熱至95~100°C即停止，讓其冷卻自然沉淀約經20~24小時，使沉淀物自然下降後，即可用吸管將上層清液吸出（另有用途）。以上均在耐酸設備中進行。

4. 加清水洗去殘酸同樣吸出上層清液後，取出下層沉淀物曬干或用間接加熱干燥，溫度控制在80°C以下，即為所製取的黃褐色極細小的粉末鹼木質素。

（三）木質素除能製造鈕扣、燈頭、開關、收音機外殼等等日用品外，最近經配入生膠中作為微孔膠的增強劑，加入40—60%，可節省生膠50%，對節約外匯價值很大。從木質素中提香精有關部門正在研究中，每噸廢液可提取木質素50公斤，每公斤值1.2—1.5元，可收回全部燒鹼成本。

四、利用龍須草的蒸煮廢液

提取鹼木質素、多縮木糖與戊糖

天章造紙廠

（一）情 况

本廠制漿原料除破布外，主要是龍須草，它的質量較歐洲著名的上等印刷紙原料——西班牙草——尤為優良其化學成份如下：

水份	9~14%
灰份	4.4~8.58%
(内含 SiO_2	88.338%)
溫水抽出物	9.01~15.97%
1% 氫氧化鈉抽出物	33.98~45.18%
苯醇抽出物	2.74~7.42%
乙醚抽出物	1.67%
木質素	13.35~18.6%
多縮戊醣	16.29~21.25%
纖維素	54.67~56.78%

从57年以来在草浆的收获率提高方面做了些工作，如采用了低压快速蒸煮法，細浆收获率由45%提高到55%但尚有的45%（主要是木質素与多縮戊醣）仍随黑液白白地流到黃浦江去了。龙須草来自遙远的广西，供应緊張，且价格又高，另外的45%不加合理利用实在是莫大的浪費。

黑液的回收利用是长期存在着的課題，过去仅在残余碱份的回收上考虑，但因設備条件不够，要搞一套回收設備費用很大沒有实现。另外又試驗过黑液回用，但因影响漂白，故也作罢。最近在党号召以敢想、敢說、敢做精神，大鬧技术革命的鼓舞下，又受常州薄利仁油厂綜合利用的启发，考虑到草浆綜合利用的問題。从黑液中提取碱木質素，多縮木糖与戊醣，使廢物变成宝。一方面将我們不需要的东西变成別的企业最需要最宝贵的原料；另方面也可大大降低草浆成本。在本厂党总支大力支持下我們从四月份起便進行了这个試驗研究工作。

(二) 碱木質素

甲、苏联B.M.尼基琴教授指出，“現代碱木質素虽然沒有作为化学原料而利用但在这方面大有前途”这对我們启发很大，更鼓舞試驗碱木質素的信心。

乙、碱木质素提取过程与方法

1. 碱法黑液→中和→酸化→加热水解→过滤→洗涤→干燥。

2. 黑液的收集：纸浆蒸煮完毕倒入假底仓内，将原汁黑液汇流在小池内再用泵浦抽入贮存桶。

黑液本身规格 $\left\{ \begin{array}{l} \text{比重} 1.08 \text{ 左右合 } 10 \sim 11^{\circ} \text{Be} \\ \text{含碱量 } 10 \sim 11 \text{ 克/升 (Na}_2\text{O)} \end{array} \right.$

每球可回收黑液 6 吨

3. 中和：在耐酸的大缸中加硫酸到中性。

4. 酸化：中和后用 6~7% 的硫酸作为催化剂，加时务须缓慢，否则泡沫突起，溢流缸外。

5. 水解：加酸完毕，即加热沸腾 4 小时，进行充分的水解作用，最后碱木质素从小粒逐渐的凝成软性块状。

6. 过滤和洗涤：用铜丝布筛过滤后，即将木质素捣碎成小块状，加碱液中和到 $\text{PH} = 7$ ，然后加热沸腾和搅拌，不久糖液仍旧回复到酸性，再加碱液沸腾，继续不断地反复加碱加热，始能达到洗至 $\text{PH} = 6.5 \sim 7$ 的目的，费时约三小时。它的重要点，就是碱液的加入切不可超过 $\text{PH} = 7$ ，如超过则木质素要全部溶化而前功尽弃了。

7. 干燥：洗涤至中性后，利用日光或加热干燥均可达到含水量 10~20%。碱木质素是棕褐色粉末状态。

丙、碱木质素的回收率

我厂每球蒸煮黑液可回收 6 吨，木质素提取率以 5% 计算，每球可得木质素 0.3 吨（每天蒸煮 2 ½ 球全年可得木质素约 260 吨）。

丁、解决碱木质素过滤的问题

在第一阶段试验时，遇到过滤困难的關鍵问题，虽用綢布