

中国科学院 应用化学研究所集刊

第三集

(纤维素化学专号 II)

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

第三集

(纤维素化学专号Ⅱ)

編輯者 中国科学院应用化学研究所

出版者 科 学 出 版 社

北京朝阳門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中国 科学院 印刷 厂

总經售 新 华 书 店

1959 年 12 月第 一 版 书号：2028 字数：174,000

1959 年 12 月第一次印刷 开本：787×1092 1/16

(京) 0001—3,200 印张：8 1/2

統一书号：13031·1246

定 价： 1.20 元

前 言

应化集刊第三集收集的主要是 1953—1955 年期间中国科学院应用化学研究所第二室和独立组完成的研究工作报告。其中绝大部分当时没有公开发表；只有一篇曾刊载于“造纸技术”^{*}。

1958 年大跃进以来，造纸和纤维工业有了进一步发展，这方面的科学研究机构也越来越多。不少单位来函索取有关氯化法制造草类纸浆、梢头木制水泥袋纸、亚麻醱酵精炼以及铜纸等方面的资料，使我们感到这些报告仍有公开发表的必要。

这一集发表的研究结果，其中有一些已经在我国国民经济建设上起了一定的作用，例如铜纸与铜纸管已经开始生产，氯化法制造草类纸浆完成了中间试验，正在建厂。现在把这些研究报告重新整理发表，希望大家批评指教，以求提高工作更好地为生产服务。

編 者

1959 年 4 月 8 日

^{*} 因该刊属于内部刊物，发行范围不广，此篇仍列在本集中。

中国科学院应用化学研究所集刊

第三集

纖維素化学专号 II

目 录

氯硷法制造草类紙浆的試驗

- 第一报 前处理条件試驗 陈东霖 謝洪泉 席与清 (1)
何瑞亭 刘福諒 孙成芳

氯硷法制造草类紙浆的試驗

- 第二报 氯化条件試驗 陈东霖 謝洪泉 席与清 (9)
何瑞亭 刘福諒 孙成芳

氯硷法制造草类紙浆的試驗

- 第三报 氯吸收速度試驗 陈东霖 謝洪泉 席与清 (18)
何瑞亭 刘福諒 孙成芳

氯硷法制造草类紙浆的試驗

- 第四报 后处理及漂白条件試驗 陈东霖 謝洪泉 席与清 (30)
何瑞亭 刘福諒 孙成芳

氯硷法制造草类紙浆的試驗

- 第五报 氯化塔操作試驗 陈东霖 謝洪泉 席与清 (36)
何瑞亭 刘福諒 孙成芳

氯硷法制造草类紙浆的試驗

- 第六报 稻草、小麦稈及甘蔗渣的中間試驗 陈东霖 謝洪泉 席与清 (45)
何瑞亭 刘福諒 孙成芳

- 氯硷法制造甘蔗渣紙浆中間試驗报告 陈东霖 何瑞亭 (58)

- 原紙吸水性和胶化液氯化鋅浓度对鋼紙性质的影响 张自成 张維綱 (64)

- 用氯酸鉀除鉄法回收鋼紙工业中氯化鋅的几个問題 张維綱 张自成 (69)

- 鋼紙管卷管之研究 张自成 张維綱 (76)

- 利用針叶树梢头木制造水泥袋紙之試驗 刘鑫业 何瑞亭 刘浣良 (85)

- 利用白樺制造包装紙的試驗結果 刘鑫业 刘浣良 唐学明 何瑞亭 (92)

- 樺木硫酸盐紙浆的漂白試驗 刘鑫业 刘浣良 唐学明 胡昌明 (94)
邓澧儒 齐庆蕙 宋名实

- 辽阳棉絨制塑料用硝酸纖維素的試驗 张震亚 周杏茂 周玉瑄 (104)
林哲夫 梁 鋒 岑翼南

亚麻加菌浸漬法

- 第一报 果胶分解菌的分离与选择 季鳴时 刘 肃 刘期松 韓靜淑 (116)

亚麻加菌浸漬法

- 第二报 果胶分解菌在工厂中的应用 季鳴时 刘 肃 刘期松 韓靜淑 (121)

- 酸性亚氯酸盐法制备蔗渣綜纖維素 齐庆蕙 张維綱 (127)

氯硷法制造草类紙浆的試驗

第一报 前处理条件試驗

陈东霖 謝洪泉 席与清
何瑞亭 刘福諒 孙成芳

一、引 言

在社会主义經濟建設中,木材有比用作造紙更为重要的用途,故利用草类制造化学紙浆,以节约木材,在国民經济上具有重大意义。

以草类纖維原料制造紙浆的方法甚多,例如硫酸盐法、曹达法、中性亚硫酸盐法等,可根据不同的資源情况采用不同的方法。氯硷法*与其他方法相較,除紙浆的品质較好以外,它对資源的要求仅是草、食盐和电力,在工艺过程上,可以省却一般硷法草浆的废液回收过程,以避免由于草类,尤其是稻草含灰分太高、回收率低、燃烧值低和沉降速小等一系列技术上与經济上的不利因素。由于可与电解食盐的方法相結合,可用廉价的制浆葯剂以降低制造成本。

按照制浆原理,氯硷法实质上就是曹达法与多段漂白法相結合的方法,从原料制成紙浆須經過(1)硷液前处理(或称蒸煮);(2)氯化;(3)硷液后处理;(4)漂白等四个主要步骤。它在制造过程上的特点是:(1)蒸煮条件比較緩和;(2)制浆所需的一部分硷为氯所代替,氯用量的比例較其他任何方法为高;因之而得氯化法的名称。由于这些特点,可以使整个制造过程連續化,并有可能使这个方法与电解食盐相結合,而平衡其所产生的硷与氯。

因氯硷法的資源要求适合我国国情,紙浆品质較好,又能使用劳动生产率較高的連續化生产方式,我所在 1949 年冬,即开始对这个方法进行試驗^[1],并建立了中間工厂^[2],进行了初步运轉試驗^[3]。通过初步运轉試驗,发现葯品消耗、成品质量及氯化塔操作方法等尚不合乎理想。为了解决上列問題,决定对各制造过程的主要变数所产生的影响和氯化塔的通氯方法等加以研究,以寻找解决的办法,并在此基础上进行了稻草、小麦稈等原料的中間試驗,找出了工业上可以应用的生产技术条件及工艺过程,肯定了氯硷法制造草类紙浆

* 氯硷法又名氯化法,二者均通用,但以硷在制造过程中的作用而言,称之为氯硷法較妥。

(注) 本报告第一至第六报工作起迄日期为 1954 年 7 月至 1955 年 12 月。

的技术可能性。茲將試驗結果分別報告。本報系前处理条件試驗的結果。

氯化紙漿的前处理, 實質上就是緩和的硷法蒸煮, 所以它的变数基本上与曹达法相同, 但一般文献上关于曹达法蒸煮的規律, 不完全适用于氯化法硷液前处理, 因为曹达法蒸煮的目的, 是要在这个过程中一举而做成紙漿, 必須用較剧烈的条件除去絕大部分木质素, 因而也必然除去了部分半纖維素和損害部分纖維素。氯化法硷液前处理的目的, 只是为了替氯化創造条件, 只須在这个阶段除去蜡質和脂肪、部分木质素和水溶性物質, 而尽量保存纖維素和半纖維素。主要除去木质素的过程, 将由氯化阶段来担任。目的既然不同, 条件的变化范围当亦有所不同, 而变数間的相互关系也就不尽相同, 所以就对这个过程, 进行了較全面的了解。

我們进行这个試驗时, 分成两个步驟, 第一个步驟是按照一般的、正規的方法对蒸煮时的主要变数, 如全硷量、温度、液比和时间进行了解; 第二个步驟是总结第一个步驟所得結果, 将其中有利于降低药品耗量和提高成品质量的变数加以利用, 找出有效而工业上又可能利用的条件和方法。

二、試驗部分

(一) 原料

試驗系以稻草为原料, 品名黃金珠, 所用的試料系 1953 年收割, 第二步驟中温度試驗的試料系 1954 年收割。稻草的外觀分析如表 1:

表 1

	最长(厘米)	最短(厘米)	平均(厘米)	莖部重(%)	叶部重(%)
1953 年收割	108.0	28.0	82.4	53.4	46.6
1954 年收割	113.9	59.9	86.0	58.8	41.2

化学組成分析如表 2:

表 2

	灰分 (%)	冷水抽出物 (%)	热水抽出物 (%)	苯乙醇抽出物 (%)	1%NaOH 抽出物 (%)	糠醛生成率 (%)	全纖維素 (%)	α -纖維素 (%)	全纖維中糠醛生成率 (%)	木质素 (%)
53 年收割	14.65	17.08	21.41	13.60	53.01	13.38	40.67	—	17.93	15.43
54 年收割	13.37	—	18.68	7.86	51.72	13.55	44.36	33.23	—	13.67

(注) 化学分析的操作方法參閱参考文献[4]。

用作試料的稻草, 在小型圓盘切草机中切断, 长度分析为: 2—3 厘米約占 65%, 3 厘米以上者約占 31%, 2 厘米以下者約占 4%。

(二) 前处理試驗設備及操作方法

試驗系在小型立式蒸煮罐内进行, 該罐容积为 0.65 米³, 附有強制循环及間接与直接汽加热設備。每次用料 30 公斤, 一次装鍋, 加水及硷液后, 用間接汽加热(浸漬法时用直接汽加热), 温度升至 90—100℃ 时放汽 10 分钟。然后升至所需温度, 升温时间一般为 1

小时,恒温时间一般为 2 小时,处理时液比一般为 8:1,煮完后放汽,然后加水放料。

(三) 分析方法

1. 收率:将相当于绝干重 500 克的试料,装入 12 目的铜丝网筛子中,筛子放在蒸煮锅的中部,放料时取出,洗滌(洗滌时有若干薄壁细胞流失)至不呈硷性,抄成浆板,从浆板的重量及其绝干率算出收率。

2. 残硷:在处理过程中可从循环管随时取出废液,以测定硷量的消耗,测定的方法参阅文献[5]。

3. Roe 价:将试料粉碎后测定 Roe 价,测定的方法系按照 TAPPI T202m—进行(维持试料浓度,系用水浸然后压榨的方法,而不用喷汽法,以避免试料因飞扬而引起的损失)。

4. 蒸煮度:为了鑑定半浆熟烂的程度,取相当于绝干重 260 克的半浆,加入水 3000 克(包括半浆中所含水分)后,在小型粉碎机(Kneader 容量 20 升,每分钟 60 转)中粉碎 30 分钟,取出后加水在小型平板筛中筛选,将筛出之未蒸解而又未能粉碎的残渣烘至恒重,设其重为 B,则蒸煮度可按式计算:

$$\left(1 - \frac{B}{260}\right) \times 100 = \text{蒸煮度}(\%)$$

(四) 试验结果

1. 主要变数的影响:

A. 全硷量¹⁾的影响:

表 3

试 验 编 号	(硷) 006	(硷) 007	(硷) 008	(硷) 009	(硷)0105	(硷) 012
全硷量(%NaOH) ²⁾	6.0	7.0	8.0	9.0	10.5	12.0
耗硷量(%NaOH)	5.62	6.08	7.08	7.20	7.90	7.59
收率(%)	65.7	64.2	62.3	58.9	54.5	53.5
蒸煮度(%)	61.2	72.8	86.9	87.9	85.5	91.9
Roe 价(%Cl ₂)	9.98	8.60	7.75	6.04	5.49	5.87
全纤维素 ³⁾ (%对原料) 对半浆	43.96 66.91	43.19 67.33	43.36 69.60	41.16 69.76	—	39.65 74.11
糠醛生成率 (""")	10.76 16.37	10.67 16.64	10.50 16.36	9.67 16.39	—	9.53 17.81
苯乙醇抽出物 (""")	1.48 2.26	1.53 2.38	1.53 2.45	1.21 2.05	—	1.22 2.23
灰 分 (""")	10.16 15.46	9.53 14.93	8.83 14.18	9.12 15.46	—	4.76 8.90

1) 其他处理条件均为温度 110°C, 液比 8:1, 升温时间 1 小时, 恒温时间 2 小时。

2) 对原料的百分率, 下同。

3) 半浆中对原料的全纤维素百分率, 较表 1 所列数值为高的原因, 或系由于在原料分析过程中, 氯化前的硷处理(二克试料用 1%苛性钠溶液 100 毫升在沸腾的水浴锅中煮半小时)较半浆的硷处理更为剧烈的缘故。

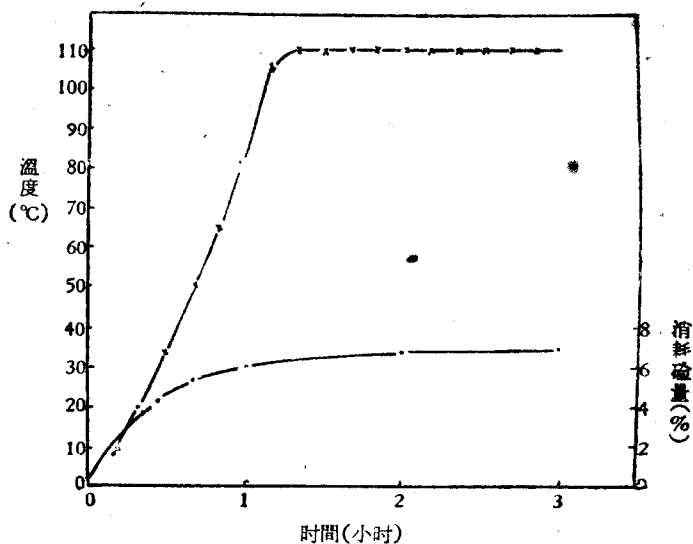


图 1

B. 温度*的影响

表 4

試驗編號	(溫)0095	(溫)0100	(溫)0105	(溫)0110	(溫)0120
溫度(°C)	95	100	105	110	120
耗硷量(%NaOH)	6.42	6.65	6.63	7.08	7.18
收率(%)	63.1	62.4	61.2	62.3	58.0
蒸煮度(%)	63.6	71.2	70.5	86.9	82.3
Roe 价(%Cl ₂)	10.2	8.70	8.09	7.75	7.26

* 其他处理条件均为全硷量 8% NaOH, 液比 8:1, 升溫時間 1 小时, 恆溫時間 2 小时。

B. 時間*的影响

表 5

試驗編號	1181	1182	1183	1184	1185
恆溫時間(小时)	0	1	2	3	4
耗硷量(%NaOH)	5.67	6.74	6.90	7.10	7.20
收率(%)	68.0	64.4	62.8	61.4	61.4
蒸煮度(%)	60.6	65.5	76.3	77.4	88.6
Roe 价(%Cl ₂)	—	8.08	7.05	6.41	6.00

* 其他条件均为全硷量 8% NaOH, 溫度 110°C, 液比 8:1,

升溫時間 1 小时。

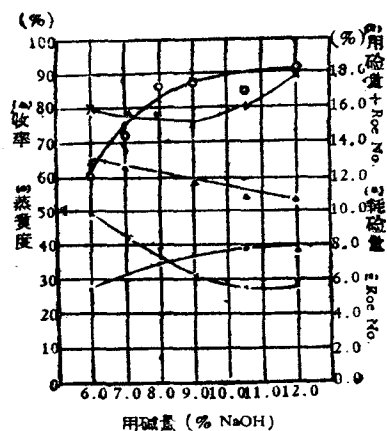


图 2

2. 浸漬法*蒸煮:

A. 用硷量的影响:

表 6

試驗編號	(浸) 013	(浸) 012	(浸) 014	(浸) 011
全硷量(%NaOH)	6.52	7.76	8.32	9.53
液 比	4.9:1	5.0:1	3.8:1	5.3:1
耗硷量(%NaOH)				
收 率(%)	59.2	58.5	59.8	55.2
蒸煮度(%)	85.3	85.9	87.0	92.1
Roe 价(%Cl ₂)	7.23	6.30	6.04	5.26

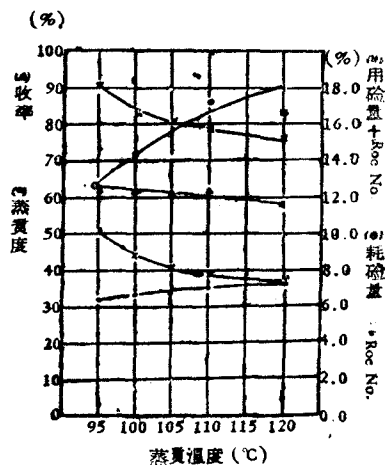


图 3

B. 温度的影响:

表 7

試驗編號 ¹⁾	110	120	130	150	600 ³⁾
全硷量 ²⁾ (%NaOH)	6.36	6.16	6.06	6.17	6.00
溫度(°C)	110	120	130	150	110
液 比	4.6:1	4.6:1	4.7:1	4.7:1	8:1
收 率(%)	67.8	61.0	60.6	57.7	75.3
蒸煮度(%)	79.1	90.2	92.5	97.7	63.3
Roe 价(%Cl ₂)	6.58	6.00	5.29	4.77	10.36

1) 本試驗試料是1954年收割之黄金珠。其他試驗条件为升温时间1小时,恒温时间2小时。

2) 操作时放出之药液不易完全控制一定,故全硷量略有参差。

3) 普通法蒸煮。

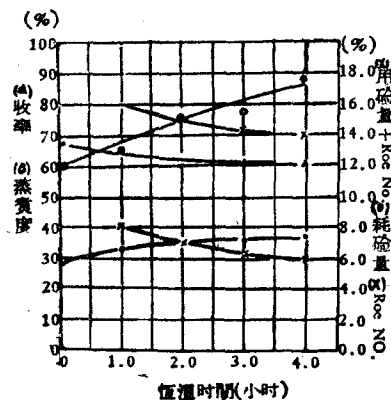


图 4

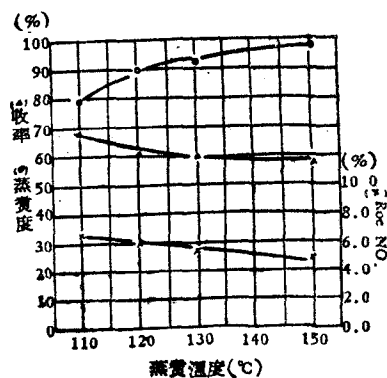


图 5

* 操作方法見結果討論。其他試驗条件为溫度110°C, 升温时间1小时,恒温时间2小时。

三、結果討論

(一) 主要变数的影响

1. 全硷量: 从硷量变化的結果(表 3, 图 2)来看, 半浆收率随硷量增加而下降的趋向, 在我們試驗的範圍內是一條直線, 但 Roe 价, 蒸煮度在硷量很低时, 其降低与升高是急剧的, 几乎是一條直線, 而从硷量为 8—9% 开始, 其趋向就变得平稳, 硷量的消耗也显示出类似的趋向. 这个結果說明了在一般情况下, 前处理硷量不应小于 8%, 因收率随硷量的增加, 以相同的速度下降, 而浆的熟烂程度(以蒸煮度表示)和木质素的含量(以 Roe 价表示, 在一定範圍內, 木质素的含量与 Roe 价成正比, 在稻草的情况下, 我們求出的二者的关系式为: $L = 1.29Roe + 4.33$, 此式为經驗式), 則并不是以相同的速度变化的, 它們在 8—9% 之間开始轉折, 以后的变化趋向就比较平稳. 这就意味着木质素除去的速度逐渐降低, 而我們所需要保留的纖維素与糖类的溶解速度, 就相对增加了.

从表 3 中所列化学分析的結果也可看出, 全硷量在 9% 以下时, 纖維素及多縮戊糖(以糠醛生成率表示)的除去(对原料)較少, 9% 以上时除去即較多.

从硷液的消耗情况亦可看出, 随着用硷量的增加, 耗硷与用硷之間的差別愈来愈大, 如以用硷量加 Roe 价对用硷量作图, 即可发现当硷量在 8—9% 时其值最低, 亦即此时的药品利用率最高.

2. 温度: 温度变化对收率, 蒸煮度和 Roe 价的影响, 一般均比硷量变化为低, 但其程度則各有差別, 在同一温度变化範圍內, 与全硷量相較, 收率变化特別小, 而蒸煮度与 Roe 价的变化与收率的变化相較則比較大些, 这个結果說明了在我們試驗範圍內, 温度是一个具有良好选择作用的制浆因素, 从用硷量加 Roe 价的曲綫来看, 其数值也是随着温度的增高而降低, 而在温度較低时其效用更大, 因此, 适当提高一些温度, 可以节省用硷量.

关于蒸煮时的温度問題, 各方面的看法不尽相同, Pomilio 最初強調温度对纖維素的破坏作用, 及便于用較簡單的方法使蒸煮連續化, 在其氯化法的流程系統上^[6], 蒸煮时的温度在塔管的上部为 100°, 而在出料前仅为 70°. W. Raith^[7] 曾对 Pomilio 忽視温度在蒸煮过程中的作用問題, 提出不同的意見, 英国获得氯化法专利并加以改良时, 除了提高硷量外, 并适当提高了蒸煮温度^[8].

根据我們試驗的結果, 由于 Roe 价在 95° 至 110°C 之間有較显著的降低, 利用常压蒸煮是不經濟的, 但温度过高, 則 Roe 价降低的趋向与收率降低的趋向趋于一致, 亦即糖类以与木质素相等的速度溶出, 也是不恰当的. 所以对 8% NaOH 前处理的浆來說, 温度在 110°C 左右較為合适.

但是对不同原料而言, 由于化学組成及物理形态的不同, 蒸煮时的温度可能是不同的, 同时在同一原料而用硷量不同时, 蒸煮温度也应有所不同. 一般而言, 硷量較低时, 温度可以略为高一些, 在硷量較高时, 温度就应低一些, 否則就与曹达法无异.

3. 液比: 稻草在蒸煮时, 能吸收为其本身重量四倍左右的药液, 在液比低于 6—7:1 时, 用正规的间接加热、强制循环的方法蒸煮不均, 我们所做的液比试验由于蒸煮不均的关系, 结果很不规则, 故未将数据列出, 但根据一般浓度高有利于反应进行的原理及文献[9]中, 关于蒸煮时浓度与反应速度成直线关系的记载, 应尽可能降低液比至最低限度。而问题的关键, 即在于如何在液比甚小的情况下, 亦能使蒸煮均匀。

4. 时间: 变更蒸煮时恒温的时间所产生的影响也比较小, 从耗硷量 Roe 价和收率的结果来看, 恒温二小时后已基本上趋于平稳。但蒸煮度则有随时间的增加而继续增高的迹象。不过, 总的看来, 要通过延长恒温时间以提高蒸煮效率, 效果不大。

(二) 浸渍法蒸煮

通过上述的条件试验, 已基本上了解了硷量、温度、液比和时间的影响, 并找出了适当的利用温度和如何降低液比以提高蒸煮效率, 从而节省硷量的可能性(至于时间, 一方面因为效果不大, 而另一方面, 在工业上延长蒸煮时间即意味着降低设备能力和劳动生产率, 故不予考虑), 所以我们考虑如何采用一种方法, 可使蒸煮时的液比降至最低, 蒸煮时的温度可以适当提高, 而不致在蒸煮的连续化上造成困难, 为了解决这个问题, 我们仔细研究了 Pomilio 连续蒸煮塔的原理与作用, 并参照苏联专家威烈基金^[10]同志的浸渍法制造半料浆的原理, 找出了预先将硷液与稻草浸渍, 然后用直接汽蒸煮的方法, 浸渍时先以过量的硷液用循环泵使稻草充分吸收硷液, 然后将剩余的硷液放出, 使稻草吸收的硷液约为液比 1:4—5 左右, 再用直接汽蒸煮, 因通入之蒸汽其压力为 100 磅/吋²左右。刚接触草片时, 其局部温度必然较一般间接汽蒸煮时为高, 故能提高蒸煮效率, 又因草片加热时已经吸饱硷液, 虽无药液强制循环, 亦无蒸煮不均之弊。再因液比降低, 药液浓度增大, 这些因素均增加了硷的有效利用的可能性。

表 6 系在不同硷量时, 用浸渍法蒸煮所得的结果。对浸渍法本身而言, 收率及 Roe 价均随硷量的增加而降低, 蒸煮度则增加。但其变化并不太大, 若以浸渍法与相同硷量而以普通法蒸煮所得结果相比较(例如(硷)008 与(浸)012, (硷)009 与(浸)014), 即可明显地看出, 浸渍法的蒸煮效率高出甚多, 可节省用硷量 1—1.5% (对原料) 左右。

为了求得温度对浸渍法的影响, 我们做了温度试验, 结果如表 7 所示。

从表 7 所列结果, 可以看出用浸渍并同时提高蒸煮温度的蒸煮方法, 可大大的提高蒸煮效率。而从 110° 到 130° 所获得效果, 要较 130° 到 150°, 所获得的又要高一些, 同时考虑到过分提高温度, 不仅增加的效果不大, 而且会在连续蒸煮设备的设计与制造上引起困难, 所以将来工业上采用的温度, 以不超过 130° 为宜。

这种蒸煮方法是否可以在工业上实现呢? 我们的答复是肯定的。因为在 Pomilio 的连续蒸煮塔前有一混合与喂料设备 (Dosing and mixing machine), 可将此设备根据我们的要求改装后, 使之起浸渍作用。而如果塔管的高度在 18 米左右, 塔中的最高温度即可达 120°, 同时塔管中也可装有通直接汽的蒸汽环。如果采用其他式样的蒸煮塔如 Chemipulper 式等, 则提高温度更不成问题, 所以在实际上应用这个方法是有可能的。

四、結 論

- (1) 前处理过程中, 硷量的作用最大, 适当利用温度等因素, 可以节省硷量。
- (2) 采用浸渍法可以提高硷的有效利用率, 能节省全硷量 1—1.5% (对原料) 左右。
- (3) 吉林省产黄金珠稻草用普通法蒸煮时, 比較适宜的条件为: 全硷量 8—9%, 温度 110°, 液比 6—7:1, 恆温時間 2—3 小时。

参 考 文 献

- [1] 志方益三等: 东北科学研究所彙报, 1, 4 期, 22—34 (1950), 2, 2 期, 26—45 (1951), 2, 3 期, 38—58 (1951)。
- [2] 陈东霖等: 紙浆与造紙, 中国科学院东北分院办公室編, 41—58 (1953 年 12 月)。
- [3] 氯化紙浆中間試驗初步报告: 中国科学院长春綜合研究所內部資料 (1954 年 1 月)。
- [4] 刘成英等: 东北产葦的化学組成分析报告“造紙技术” 10, 29 (1957)。
- [5] 志方益三等: 东北科学研究所彙报, 2, 2 期, 16 (1951)。
- [6] F. Muller: Die Papierfabrikation und deren Maschinen. Seite 143 (1940)。
- [7] U. Pomilic: The use of Chlorine gas in industrial pulp manufacture, 37th general conference of P. M. A. London. 9, March, 1938.
- [8] J. E. Atchison: P. T. J. Vol. 174, 25, 24 June 20, 1952.
- [9] L. E. Wise and E. C. John: Wood Chemistry, Vol. 2, 985 (1952)。
- [10] 威烈基金: 中国輕工业, 1, 2 (1953)。

氯硷法制造草类纸浆的试验

第二报 氯化条件试验

陈东霖 謝洪泉 席与清
何瑞亭 刘福諒 孫成芳

一、引言

在氯硷法制浆的四个主要步骤中,以前处理与氯化二个步骤最为重要。由于氯硷法的优点及特点主要须通过氯化来实现,故了解及掌握氯化时各变数所起的作用,对整个氯硷法制造草浆试验而言,具有决定意义。

因氯硷法系资本主义国家的专利,关于氯化时各变数所产生的影响,甚少资料可供参考,同时,在氯化法中氯化是起制浆作用,即通过氯与木质素的作用以提高细浆的收率,与一般多段漂白中,仅以除去已成浆的纸浆中的残余木质素为目的的氯化过程所具作用,不完全相同。故关于多段漂白方面的文献,也只能作为一般性的参考,不能对决定氯化条件起充分的指导作用。

本试验目的,就是要了解在氯化时半浆的硬度、吸收氯率、温度及时间等因素,对成浆率及漂率等的影响。

二、试验部分

(一) 试料 试料系 1954 年收割的黄金珠稻草(参阅第一报),在中間工厂的小型立式蒸煮罐中,以不同条件按普通法蒸煮后,再經洗滌、压榨、松散的半浆。除去大块櫛子及谷粒,調节浆浓度至 25% 左右。每次试验用料的重量相当于絕干重 30 克(用千分之一克的天秤称准至 5 毫克)。

(二) 氯化装置及操作方法 氯化装置如图 1 所示。

1. 氯化:操作时将装好试料的反应器 G 放入恆温槽 F 内。打开儲气瓶 J、K 上之活塞 N_1 、 N_4 、 N_2 、 N_3 ,使 J 内之液面为零, K 内之液面为 300 毫升。将活塞关闭,与反应器连接,将氯通入 D 内,并記下液面的刻度。反应开始时,打开 C_2 、 N_1 、 N_4 , D 中的氯气即压入反应器 G 中,如希望试料吸收多量氯气,可在 J 中儲有过剩气体 250 毫升左右时,关闭 N_1 ,如此试料即繼續吸收 D 中之氯,若只令吸收少量氯气,則須移动 U_2 ,使氯气成一种冲击状态

进入反应瓶与试料作用,以避免由于氯量过少而氯化不均。K瓶中的空气,系供必要时将空气通入反应瓶,降低氯的浓度,抑制反应的进行,以控制氯吸收量之用。

氯化时除温度试验外,反应开始时的温度均为 35° , 升高至 42° 左右,然后维持在 40° 左右。反应时间一般为 90 分钟。

反应完了时,记录 D、J 中的刻度,以便计算消耗氯的体积。

氯化后的半浆用自来水 5 升,分 5 次洗涤,然后再进行后处理。

2. 后处理: 所有不同条件氯化的半浆,均以相同条件进行后处理。其条件为全砷量

3% (对半浆), 浓度 5%, 温度 70° , 恒温时间 30 分钟。处理完毕后测定残砷, 浆仍用 5 升自来水, 分 5 次洗涤。

3. 筛浆: 经后处理后的纸浆, 加 10 升水稀释至浓度约为 0.2%。倒入平板震动筛筛选。将筛出之棉子再筛选一遍, 细浆用白细布过滤, 用蒸馏水 1 升洗涤、挤干。定绝对干率即得细浆收率, 残留之棉子烘干后即得棉子率。细浆收率加棉子率即为总收率 (平板筛的规格为: 筛板直径 30 厘米, 筛缝 134 条, 平均缝长 9.28 厘米, 缝宽 0.3 毫米, 振动数 375 次/分)。

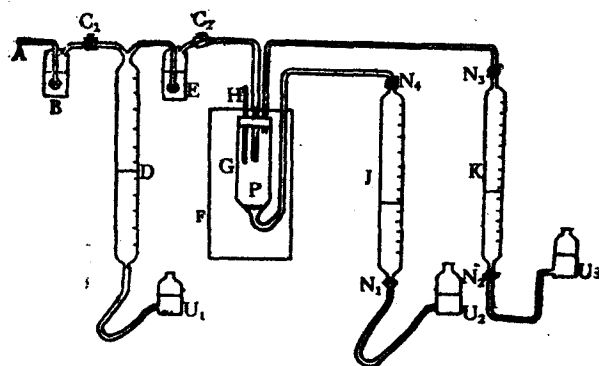


图 1

A 进氯玻璃管 B、E 洗涤瓶 C₁C₂ 螺旋夹 D 储氯瓶
F 恒温水槽 G 氯化反应器 P 玻璃滤板 H 温度计
J 过剩气体储瓶 K 空气储瓶 N 活塞 U 水平瓶 (U₁、U₂
内储氯饱和的饱和 CaCl₂ 液)

(三) 分析方法

1. Roe 价, 残砷的测定方法见前一报。

2. 高锰酸钾价: 因氯化纸浆的高锰酸钾价一般均比较低, 用普通的测定方法^[1], 常易引起较大的误差。故在操作方法上略加修改, 使之适合于本试验的具体情况。

称取相当于绝对干 1 ± 0.005 克的后处理后试料, 放入 250 毫升烧杯中, 加蒸馏水 25 毫升, 用电动搅拌机搅拌 1—2 小时, 使纸浆充分分散, 移入 600 毫升烧杯。加水 155 毫升保持 25° , 加 2N 硫酸溶液 20 毫升, 再加 0.1N 高锰酸钾溶液 50 毫升, 使之作用 5 分钟, 作用时仍须搅拌, 在 5 分钟完了时, 立即加入 0.1N 硫酸亚铁铵溶液 50 毫升, 使之与未起反应的高锰酸钾作用。过滤, 吸取 100 毫升滤液以 0.02N 的高锰酸钾溶液滴定, 并加苯胺基苯甲酸溶液数滴, 以延长呈色时间, 以便易于控制滴定终点。高锰酸钾价仍以 1 克纸浆在 25° , 反应 5 分钟时所需之 0.1N 高锰酸钾溶液的毫升数表示。

$$\text{高锰酸钾价} = \frac{(N_K - N_{Fe})50 + 3N'_{Fe}V_K}{\text{试料重} \times 0.1}$$

其中 N_K ——作用时所加的 50 毫升高锰酸钾液浓度,

N_{Fe} ——硫酸亚铁铵溶液浓度,

V_K ——滴定时所用高锰酸钾溶液的体积,

N'_K ——滴定时所用高锰酸钾溶液的浓度.

在操作时必须注意药液浓度的改变,因二种溶液逐日改变浓度的速度不同,而滴定时所用之高锰酸钾液的量又甚少,因之校正值得起相当大的作用.为此,必须逐日标定亚铁溶液的浓度,每周标定 0.1N 高锰酸钾液的浓度,每三天标定 0.02N 高锰酸钾液的浓度.

(四) 若干数据的计算方法

1. 吸收氯率: 从反应前后在储气瓶 D、J 上之刻度差,可以算出被吸收的氯气的容积,再根据当时之温度、压力,用理想气体方程式算出氯的重量,除以试料重即得氯吸收量.

2. 平均温度: 在温度试验中,结果系以平均温度表示. 平均温度的求法,为以温度为纵坐标时间为横坐标,绘出温度曲线,用图解积分法求出总面积,除以总时间,即得平均温度.

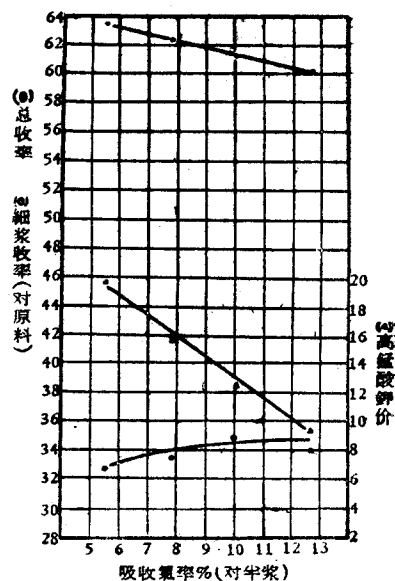


图 2

表 1

试验编号*	602	606	605	601
吸收氯率(对半浆)	5.59	7.85	10.08	12.65
吸收氯率(%对原料)	4.17	5.75	7.38	9.26
细浆收率(%对原料)	32.83	33.69	34.98	34.08
椰子率(%对原料)	30.63	28.76	26.20	26.22
总收率(%对原料)	63.46	62.45	61.18	60.30
后处理耗硷(%对原料)	1.65	1.93	2.16	2.23
高锰酸钾价	19.91	15.72	12.63	9.68

* 前处理条件: 6%NaOH, 110°C, 8:1, 1 + 2 小时, 耗硷量 5.62%, 收率 75.3%, 蒸煮度 63.3%. Roe 价 10.30% Cl₂.

表 2

试验编号*	704	701	705	707	706	702
吸收氯率(%对半浆)	4.77	6.27	7.30	8.40	9.47	10.67
吸收氯率(%对原料)	3.30	4.34	5.05	5.82	6.55	7.39
细浆收率(%对原料)	28.46	31.51	34.65	37.32	39.83	37.16
椰子率(%对原料)	30.27	26.26	22.21	18.99	14.77	16.56
总收率(%对原料)	58.73	57.77	56.86	56.31	54.60	53.72
后处理耗硷(%对原料)	1.54	1.59	1.75	1.96	>2.08	>2.08
高锰酸钾价	16.70	15.68	12.22	9.72	7.22	7.79

* 前处理条件: 7% NaOH, 110°C, 8:1, 1 + 2 小时, 耗硷量 6.70%, 收率 69.24%, 蒸煮度 71.65%, Roe 价 8.71% Cl₂.

(五) 試驗結果

1. 硬度¹⁾与吸收氯率的影响:

(a) 6% NaOH 前处理半浆吸收不同氯量后的結果.

(b) 7% NaOH 前处理半浆吸收不同氯量后的結果.

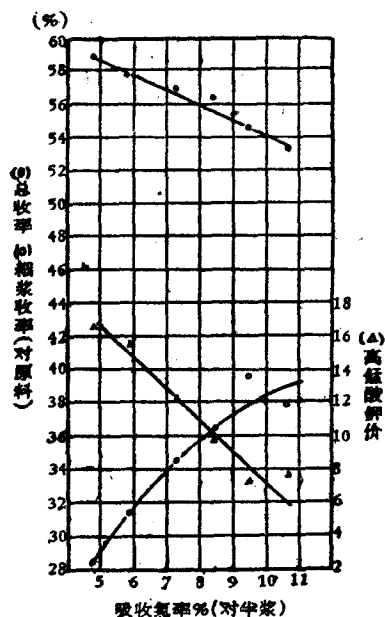


图 3

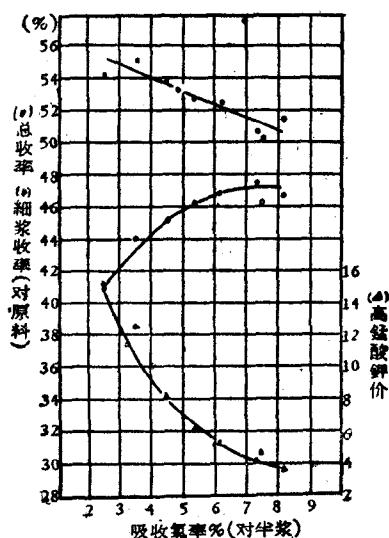


图 4

(B) 8% NaOH 前处理半浆吸收不同氯量后之結果. (見表3)

(r) 9% NaOH 前处理半浆吸收不同氯量后之結果. (見表4)

表 3

試驗編号*	801	802	803	804	814	806	808
吸收氯率(%对半浆)	2.44	3.47	4.40	5.27	6.10	7.27	8.07
吸收氯率(%对原料)	1.57	2.24	2.84	3.40	3.94	4.69	5.21
細浆收率(%对原料)	40.98	44.10	45.28	46.17	46.84	47.55	46.77
椰子率(%对原料)	13.26	11.07	8.57	6.57	5.70	3.12	4.74
总收率(%对原料)	54.24	55.17	53.85	52.74	52.54	50.67	51.51
后处理耗硷(%对原料)	1.03	1.18	1.31	1.42	1.42	1.48	1.68
高锰酸钾价	13.48	12.27	8.08	6.09	5.23	4.29	3.73

* 前处理条件: 8% NaOH, 110°C, 8:1, 1 + 2 小时, 耗硷量 7.12%, 收率 64.6%, 蒸煮度 81.2%, Roe 价 6.30% Cl₂.

1) 表示半浆中包含木质素多寡的术语, 木质素含量愈高, 硬度愈大.

試驗編號*	908	909	905	906	902	901
吸收氯率(%对半浆)	2.23	2.87	3.97	4.54	6.60	7.70
吸收氯率(%对原料)	1.40	1.80	2.49	2.85	3.73	4.84
細浆收率(%对原料)	39.76	43.02	44.19	44.73	44.61	44.34
椰子率(%对原料)	11.37	6.73	6.23	5.74	5.87	3.94
总收率(%对原料)	51.13	49.75	50.42	50.47	50.48	48.28
后处理耗硷(%对原料)	0.82	1.07	1.13	1.21	1.28	1.40
高锰酸钾价	10.66	9.98	7.65	5.89	5.44	3.17

* 前处理条件: 9% NaOH, 110°C, 8:1, 1 + 2 小时, 耗硷量 7.25%, 收率 62.9%, 蒸煮度 87.4%, Roc 价 5.20% Cl₂.

2. 氯化温度的影响:

表 5

試驗編號*	T15	T19	T37	T50	T63	T63.5	T75
氯化时平均温度(°C)	9.8	17.5	35.0	48.5	58.0	61.9	71.4
吸收氯率(%对半浆)	7.90	8.27	8.10	7.77	8.23	8.07	7.87
細浆收率(%对半浆)	56.34	59.63	63.00	65.27	65.57	66.43	66.73
椰子率(%对半浆)	25.23	21.93	14.93	11.70	6.83	5.73	4.60
总收率(%对半浆)	81.57	81.56	77.93	76.97	72.40	72.16	71.33
后处理耗硷(%对半浆)	2.73	2.80	2.70	2.73	2.30	2.33	2.00
高锰酸钾价	9.41	8.46	7.08	6.62	8.38	8.60	11.91

* 試料系 7% NaOH 前处理之半浆, 未定收率及蒸煮度, Roc 价 8.24% Cl₂.

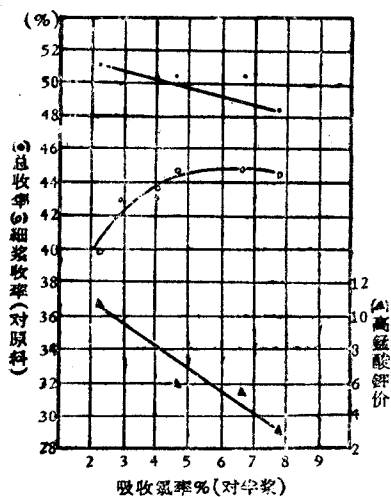


图 5

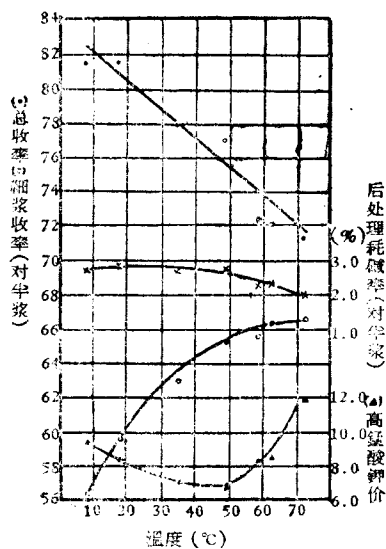


图 6