

工業漿紙硫酸亞 藥液的製造

蘭德伯格 著

輕工業出版社

亞硫酸紙漿工業 藥液的製造

蘭德伯格 著

馮啓基 譯

輕工業出版社

1958年•北京

內 容 簡 介

本書主要以亞硫酸制漿各種回收方法為重點，通過理論計算，介紹和討論各種主要回收流程（包括蒸煮鍋和放鍋廢氣的回收）。本書共分四章，其中第二、第三兩章分別敘述了“制藥和回收系統的討論”和“放鍋廢氣的回收”為本書的主要部份，尤其是第二章的制藥和回收系統的討論佔了全書篇幅的半。這裡介紹了一些目前我國亞硫酸紙漿廠還沒有採用的回收流程，可供造紙工程技術人員、工程師以及專業院校師生參考閱讀。

A. H. LUNDBERG
ACID MAKING IN THE SULPHITE
PULP INDUSTRY

G. D. JENSSEN CO., INC., NEW YORK.

本書根據美國 G. D. 詹生公司翻譯出

亞硫酸紙漿工業藥液的製造

關 德 伯 格 著

馮 啓 基 譯

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 099 号

北京市印刷一廠印刷

新 華 書 店 發 行

787×1092 公厘 $\frac{1}{32}$ · $8\frac{1}{2}$ 印張 · 142,000 字

1958 年 10 月第 1 版

1958 年 10 月北京第 1 次印刷

印數：1—2,900 定價：(10) 1.18 元

統一書號：15042·381

目 录

譯者說明	8
第一章 一般知識和計算	10
第一節 原料	12
第二節 原料的規格	14
第三節 二氧化硫气体的制造	17
第四節 爐气的計算	24
第五節 硫黃的熔化	28
第六節 工艺气体数据	30
第七節 燃燒計算	33
第八節 爐气的冷却	41
第九節 二氧化硫在水中的溶解度	61
第十節 二氧化硫在亞硫酸氫鈣溶液的溶解度	65
第十一節 二氧化硫飽和圖表	70
第十二節 制藥的热化学	71
第十三節 气体的体积	75
第十四節 廢气計算	79
第二章 制藥和回收系統的討論	78
第一節 影响对药液要求的条件	79
第二節 原木水份含量对送液量和药液濃度的影响	80
第三節 装鍋密度对送液量和药液濃度的影响	81
第四節 不同的蒸煮方法对送液量和药液濃度的影响	81
第五節 不同的回收系統对送液量和药液濃度的影响	82
第六節 一般对药液的要求	83
第七節 制藥所需的主要設備單元	84
第八節 蒸煮鍋的回收气体	93

第九节	原液和回收工段各种生产流程的分析	99
第十节	总结	171
第三章	放鍋廢气的回收	173
第一节	可回收 SO_2 气体的数量	173
第二节	可回收的热量	174
第三节	回收系統	175
第四节	用原液或儲备的藥液吸收 SO_2 气体	187
第五节	用傾放代替噴放	190
第四章	气体吸收理論和吸收塔計算	192
第一节	气体吸收的理論	192
第二节	气体吸收設備	194
第三节	填充物	195
第四节	填充塔內液体的分佈	200
第五节	通过填充物的压力降	201
第六节	液体和气体的容許速度	203
第七节	吸收塔計算(用水吸收二氧化硫)	205
第八节	石灰石吸收塔計算	214
附录 1	空气和飽和水汽混合的性質	220
附录 2	各种气体的热容量	221
附录 3	各种气体的热容量	222
附录 4	在标准溫度和压力下, 干燥爐气的重量和容积 (以燃燒硫黃 100 [磅] 为基础)	223
附录 5	在 0°F 以上, 1 [磅] 干燥爐气加上飽和水份的总热量。 [英热單位]	224
附录 6	在各种不同溫度下 SO_2 在水中的溶解度	225
附录 7	在各种不同的溫度和压力下 SO_2 在水中的溶解度	226
附录 8	SO_2 水溶液上面的总压力	227
附录 9	在大气压力下用 100% SO_2 气体飽和的亞硫酸氫鈣溶液	228

附录 10	在 760 (毫米-汞柱)(14.7 (磅)) 绝对压力下, 用 100% SO_2 气体饱和的亚硫酸氢钙溶液	229
附录 11	在绝对压力 2 (气压) 下, 用 100% SO_2 气体饱和的亚硫酸氢钙溶液	230
附录 12	在绝对压力 3 (气压) 下, 用 100% SO_2 气体饱和的亚硫酸氢钙溶液	231
附录 13	在绝对压力 4 (气压) 下, 用 100% SO_2 气体饱和的亚硫酸氢钙溶液	232
附录 14	在绝对压力 5 (气压) 下, 用 100% SO_2 气体饱和的亚硫酸氢钙溶液	233
附录 15-A	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $15^\circ\text{C}(59^\circ\text{F})$, 表压 0 (磅)	234
附录 15-B	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $15^\circ\text{C}(59^\circ\text{F})$, 表压 5 (磅)	235
附录 16-A	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $20^\circ\text{C}(68^\circ\text{F})$, 表压 0 (磅)	236
附录 16-B	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $20^\circ\text{C}(68^\circ\text{F})$, 表压 5 (磅)	237
附录 16-C	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $20^\circ\text{C}(68^\circ\text{F})$, 表压 10 (磅)	238
附录 16-D	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $20^\circ\text{C}(68^\circ\text{F})$, 表压 15 (磅)	239
附录 17-A	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $25^\circ\text{C}(77^\circ\text{F})$, 表压 0 (磅)	240
附录 17-B	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $25^\circ\text{C}(77^\circ\text{F})$, 表压 5 (磅)	241
附录 17-C	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $25^\circ\text{C}(77^\circ\text{F})$, 表压 10 (磅)	242
附录 17-D	在各种气体浓度下, 饱和药液的总酸和化合酸的关系, 温度 $25^\circ\text{C}(77^\circ\text{F})$, 表压 15 (磅)	243

附录 18-A	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 30°C(86°F), 表压 0 [磅].....	244
附录 18-B	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 30°C(86°F), 表压 5 [磅].....	245
附录 18-C	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 30°C(86°F), 表压 10 [磅].....	246
附录 18-D	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 30°C(86°F), 表压 15 [磅].....	247
附录 19-A	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 35°C(95°F), 表压 0 [磅].....	248
附录 19-B	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 35°C(95°F), 表压 5 [磅].....	249
附录 19-C	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 35°C(95°F), 表压 10 [磅].....	250
附录 19-D	在各种气体濃度下, 飽和葯液的总酸和化合酸的关系, 溫度 35°C(95°F), 表压 15 [磅].....	251
附录 20	塔酸的总酸和化合酸的关系, 制成塔酸的溫度 20°C, (68°F) 大气压力.....	252
附录 21	塔酸的总酸和化合酸的关系, 制成塔酸的溫度 25°C, (77°F) 大气压力.....	253
附录 22	塔酸的总酸和化合酸的关系, 制成塔酸的溫度 30°C, (86°F) 大气压力.....	254
附录 23	塔酸的总酸和化合酸的关系, 制成塔酸的溫度 35°C, (95°F) 大气压力.....	255
附录 24	塔酸的总酸和化合酸的关系, 气体濃度 10% SO ₂ , 固 定气流量, 变更水量和溫度.....	256
附录 25	塔酸的总酸和化合酸的关系, 水溫 10°C (30°F) 大气 压力.....	257
附录 26	塔酸的总酸和化合酸的关系, 水溫 15°C, (50°F) 大气 压力.....	258

附录 27	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 25°C (77°F)	
	大气压力	259
附录 28	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 30°C (86°F)	
	大气压力	260
附录 29	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 35°C (95°F)	
	大气压力	261
附录 30	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 40°C (104°F)	
	大气压力	262
附录 31	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 60°C (140°F)	
	大气压力	263
附录 32	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 70°C (158°F)	
	大气压力	264
附录 33	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 80°C (166°F)	
	大气压力	265
附录 34	饱和蒸煮液的总酸和化合酸的关系, 温度 80°C (166°F)	
	4 (气压)	266
附录 35	填充塔的安全流量	267
附录 36	SO ₂ 水溶液上的 SO ₂ 气体分压	268
附录 37	石灰石药塔中 SO ₂ 的吸收率(用 10%SO ₂ 炉气)	269
参考文献		270
单位换算表		272

譯 者 說 明

1. 本書虽名为“亞硫酸紙漿工業葯液的制造”，但是实际上並沒有討論一般制葯的工艺过程和有关設備的具体內容，而是以亞硫酸制漿各种回收方法为重点，通过理論計算，来介紹和討論各种主要回收流程的(包括蒸煮鍋和放鍋廢气的回收)。在我国制漿造紙工業中，制葯是指原液的制造，而回收則是蒸煮操作的一部份。所以从習慣的观点来看，把这本书定名为“葯液和廢气的回收”似乎更确切些。但是原著者認為回收是蒸煮液的制造过程，是葯液制造的主要組成部份。也許这就是原書定名的本意。因此原名虽然容易引起对內容的誤解，但还是照原名譯出，不作更改，仅在这里說明。

2. 原文最初是在“紙漿及紙”(Pulp & Paper)杂志上發表的，共分四章。各章原来都沒有标题。为了閱讀方便起見，由譯者根据各章內容加上标题。正如上面所說，这本书是以蒸煮和廢气回收为主的，因此第二章“制葯和回收系統的討論”，和第三章“放鍋廢气的回收”，是本書的重点。特別是第二章，由于它的重要性，差不多佔全書篇幅的二分之一。这里介紹了一些目前我国亞硫酸紙漿厂還沒有采用的回收流程，可供参考。

3. 对于名詞翻譯方面，由于目前我国制漿造紙工業各种專業設備和操作，還沒有标准的命名，但是有些已經有了習慣的、比較統一的称呼，所以本書对于这些專業名詞，大都服从習慣，而不一定采用科学上的标准命名。譯者認為这样更便于現場工作者的理解，而同时对于从事科学研究或教学人員

等，一般也是不会誤会的。例如这里把“亞硫酸鹽紙漿”譯为習慣的“亞硫酸紙漿”，“化合二氧化硫”譯为習慣的“化合酸”等等。但量度單位則采用标准譯名。

4. 原書全部計算都采用英制單位，这对于目前習慣了公制單位的人會感到很不方便。曾經企圖在翻譯时全部換算过来，但是由于实际的困难（特別是这里有很多圖表），沒能这样做。因此只能保持原用單位，而另附英制和公制單位換算表，供讀者換算参考。

5. 看来原書在排版和校对方面相当粗枝大叶。在計算上和排印上發現了不少的錯誤，这已經在翻譯时改正过来，但是恐怕还不能全無錯誤，如果以后繼續發現，当进一步改正。

6. 譯者理論水平和实际經驗都有限，誠懇地接受讀者的批評和指教。

譯 者

1957年10月1日国庆节

于国营錦州造紙厂

第一章 一般知識和計算

由泰尔曼(B. C. Tilghman)發明的、以后被瑞典的爱克曼(C. D. Ekman)和德国的米捷尔里希(A. Mitcherlich)等达到工業上成功的木漿制造法,是利用二氧化硫化合物,使木材的非纖維素成份变成水溶性物質的。

单独使用亞硫酸(H_2SO_3),曾經証明也可以完成这样的任务。然而,目前在工業上,还是普遍的应用含有不同比例的游离酸的重亞硫酸鹽溶液来进行蒸煮的。

所用的金屬鹽基,最普通的是鈣鹽、鎂鹽或兩者的混合物。

目前还是只有腊質或树脂質含量比較低的木材,才适用于亞硫酸法,这就限制了这种方法的应用。虽然在南方也有些亞硫酸紙漿厂,采用某些品种的松木(Pine),但是樅树(Spruce),香樅(Balsam)和帝杉(Hemlock),还是亞硫酸制漿工業最重要的原料。

也有用闊叶树如白楊(Poplar)和樺木(Birch)来蒸煮的,但是用这些原料生产的紙漿产量很少。

美洲北部白松(white Spruce)的一般成份如下:

纖維素.....	60.43%
木質素.....	29.00%
碳水化合物等.....	10.57%
	100.00%

美洲西部帝杉的一般成份如下:

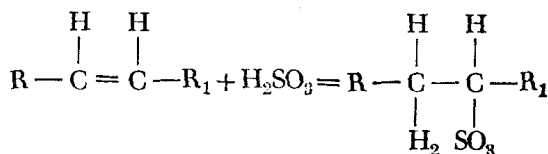
纖維素.....	59.24%
木質素.....	30.37%
碳水化合物等.....	10.39%
	100.00%

白楊和樺木纖維素的含量比較高，而木質素的含量則相應的較低。

即使在最理想的條件下，用亞硫酸鹽溶液處理木材，還是會破壞一部份的纖維素。因此，纖維素實際收穫率要降低到46%左右，46%以上的附加收穫率，是由于保留了木質素和木材的其他成份而增加的。

在蒸煮過程中，碳水化合物很容易變成水溶性物質，而木質素就不是這樣了。木質素是一種非常複雜的物質，我們現在還是只能提出它的實驗公式，而且這些實驗公式之間，彼此還存在着很大的差別。目前還沒有完整的、圓滿的亞硫酸法理論。照克拉遜 (Klason)⁽¹⁾ 的意見，木材所含的全部30%木質素當中，大約含有三分之二的 α -木質素 ($C_{20}H_{20}O_6$)，三分之一 β -木質素 ($C_{19}H_{18}O_7$)。

木質素和亞硫酸的化學反應⁽²⁾，現在還不太清楚。目前的看法認為是，亞硫酸加成在木質素的乙烯基 (ethelenic group) 上：



(1) A. W. Schorger: The Chemistry of Cellulose and Wood

(2) T. A. P. I.: The Manufacture of Pulp and Paper. Vol. III.

其中 R 和 R₁ 代表木質素分子的其余部份。

这样就生成了强木質磺酸。这种木質磺酸，以后又和鹽基反应，变成木質磺酸鹽。例如和鈣鹽变成 $C_{36}H_{38}O_{16}S_2Ca$ 。

按照克拉遜的意見⁽¹⁾，要把100〔磅〕樅木中的木質素完全溶解出来，理論上需要二氧化硫 7.91〔磅〕，氧化鈣 3.46〔磅〕。

因此，每吨干燥原木就需要硫黃 79〔磅〕。如果蒸煮收获率是 46%，那么，以制成紙漿为計算基础时：

每吨干燥紙漿需要硫黃 172〔磅〕，

氧化鈣 150〔磅〕，或石灰石 270〔磅〕。

亞硫酸法制漿所用的重亞硫酸鹽溶液，是从两个密切联系着的过程制造出来的，这就是原液和蒸煮液的制造。

这两个过程固然是相互密切地联系着，但是又各有明显分开的操作方法，因而应该分別对待。实际上，越能分开这两种操作，药液的制造就越簡單，所制成的药液也越能一致。

第一节 原 料

制造原液所用的原料是：

1. 硫黃或硫鉄矿。
2. 鈣或鎂的碳酸鹽、氫氧化物或其他鹽基。
3. 水。

1. 硫 黃

硫黃，S，是一种脆的、黄青色或黄色的元素，室温时是固体，不溶于水，但能溶于二硫化碳。硫黃有斜方和單斜結晶两种形态，分別在 $112.8^{\circ}C$ ($235^{\circ}F$) 和 $119.2^{\circ}C$ ($246.6^{\circ}F$) 熔成琥珀色流动的液体；但繼續加热会逐漸变粘；达到 $200^{\circ}C$

(392°F)左右的时候,就粘稠得不能流动,同时並变成深黑色;在 350°C(662°F)时,硫黄再恢复成流体,並保持深黑的顏色。硫黄在 248°C(478°F)着火。在 444.6°C(832°F)沸騰。可以在自然界得到接近化学純粹的硫黄。

2. 硫 鐵 矿

硫鐵矿, FeS_2 , 是一种不溶性的、黄色或棕色的、天然生成的铁的硫化物。按照分子式,硫鐵矿含硫 53.46%, 含铁 46.54%。但是天然間絕少能达到这样高的純度。

3. 石灰石或方解石

石灰石, CaCO_3 , 在自然界存在。最純粹的状态有如白色結晶的大理石。石灰石的外表, 因純度而有所不同。石灰石較难溶于水。

4. 菱 苦 土

菱苦土, MgCO_3 , 在自然界存在, 不溶于水。

5. 白 云 石

白云石是鈣和鎂的碳酸鹽。正常含有 CaCO_3 54.27% 和 MgCO_3 45.73%。但是含 MgCO_3 一份, CaCO_3 兩份的矿石, 也叫做白云石。

6. 石 灰

石灰, CaO , 从石灰石煨燒制成, 因此, 它的成份决定于石灰石的質量。

7. 氧 化 鎂

氧化鎂, MgO , 由煅燒菱苦土制成。不溶于水。

8. 其 他 鹽 基

碳酸鈉(碱灰或純碱) Na_2CO_3 , 在自然界存在。但也是
一种人工制造的鈉化合物。

氨, NH_3 , 溶于水中即变成氫氧化銨或氨的水化物,
 NH_4OH 。这三种名称大致都可以用于氫氧化銨和溶有氨气
的混合溶液。

第二节 原料的規格

1. 所用的硫黃要有最高的純度, 含硫絕不应低于 98%。
不得含有砷 As 和硒 Se 等雜質。

2. 硫鉄矿含硫应在 40% 以上。含硫 50% 的硫鉄矿可以
从浮选副产品取得。为了满足生产的要求, 硫鉄矿應該几乎
不含鉛、鋅、錫、砷和硒等雜質。对于最后这两种雜質, 即使含
量很少, 也足以引起亞硫酸蒸煮过程的严重障碍。这是大家
都知道的。

3. 由于石灰石需要滿足两个条件: 首先是供給药液所需
要的石灰質, 其次是給与 SO_2 气体的吸收表面, 因而不容易提
出一定的規格。經驗上⁽³⁾, 如果从石灰石的純度与用水的温
度相比較, 那么, 增加吸收面积, 对石灰石溶解量的影响是很

(3) Dr. W. Humm: Untersuchung an Sulfitlangeturmen Zur Ken-
ntnis der Sulfitlanfe.

小的。从化学的观点来看,石灰石需要相当純粹, CaCO_3 含量要在98%左右,鉄含量要低。

由于碳酸鎂比碳酸鈣的反应時間長, 因此, 石灰石的性質, 随着鎂的含量而变化。因而石灰石也应该保持較低的碳酸鎂含量。

慕姆(Humm)指出: 要試驗石灰石的适应性, 必需考虑石灰石的表面情况。因为来源不同的石灰石, 即使表面情况和化学成份相似, 而在实际操作上, 却会表現不同的作用。

用粒狀石灰石試样, 来反映实际情况的實驗室試驗方法, 是不值得推荐的, 因为这並不能証明和石灰石作用的 SO_2 的数量相同。慕姆曾經用大小相同的、表面磨光的方石块, 浸在一定濃度的鹽酸和亞硫酸溶液中, 进行多次的試驗。結果如下:

表 1

順序	性 狀	表 面 积		重 量 [克]	比 重
		[平方厘米]	[平方吋]		
1	大理石, 白色	159.6	24.74	364.2	2.662
2	大理石, 黑色	159.1	24.66	366.9	2.690
3	石灰石, 多孔, 無定形的	158.5	24.57	324.0	2.387
4	石灰石, 局部多孔, 細硬結晶	159.1	24.66	341.6	2.502
5	石灰石, 光滑, 均匀的	158.3	24.54	358.3	2.649
6	石灰石, 粗糙的, 硬的, 不均匀的	158.3	24.54	361.4	2.661

鹽酸的作用

以上 6 种試样, 在 15°C (60°F) 的鹽酸标准液中浸 60 秒鐘, 然后立即洗淨、干燥、称重。表 2 是鹽酸处理的数据。

試驗时, 用 0°C 的蒸餾水吸收二氧化硫气体, 制成 1% SO_2

溶液。試驗用 10 [公升] 溶液, 需要吸收二氧化硫 100 [克]。在試驗进行中, 溶液的濃度很少变化, 由于二氧化硫溶液的离解度比較低, 所以在二氧化硫溶液作用的时间, 要比在鹽酸溶液作用的时间長些。試样在鹽酸溶液浸 1 分鐘, 在亞硫酸溶液就要浸 5 分鐘。表 3 是換算成浸 1 分鐘的数据。

表 2

順序	处理前重量		处理后重量		溶解量		溶出数 [克]/100 [平方厘米]	溶出数 [磅]/ [平方呎]
	[克]	[磅]	[克]	[磅]	[克]	[磅]		
1	356.10	0.7834	352.2	0.7748	3.90	0.0086	2.44	0.0501
2	359.45	0.7908	355.8	0.7828	3.65	0.0080	2.30	0.0467
3	315.50	0.6941	311.5	0.6853	4.00	0.0088	2.53	0.0516
4	335.15	0.7373	331.8	0.7300	3.35	0.0073	2.11	0.0426
5	348.65	0.7670	343.8	0.7564	4.85	0.0106	3.06	0.0622
6	352.30	0.7751	347.8	0.7652	4.50	0.0099	2.84	0.0581

表 3

順序	浸5分鐘溶解量, [克]	浸1分鐘溶解量, [克]	[克]/100 [平方公分]
1	0.62	0.124	0.0778
2	0.55	0.110	0.0691
3	0.70	0.140	0.0884
4	0.41	0.082	0.0516
5	0.98	0.196	0.1239
6	0.81	0.162	0.1022

以上的試驗結果証明: 可以用鹽酸溶液的方法, 來說明石灰石的适用性, 因为这两种酸液对各种石灰石的侵蝕进程是一致的。

上面的試驗进一步証明: 石灰石的比重和構造, 对石灰石的溶解作用並沒有有一定的关系。然而必須認識: 对于比重相同