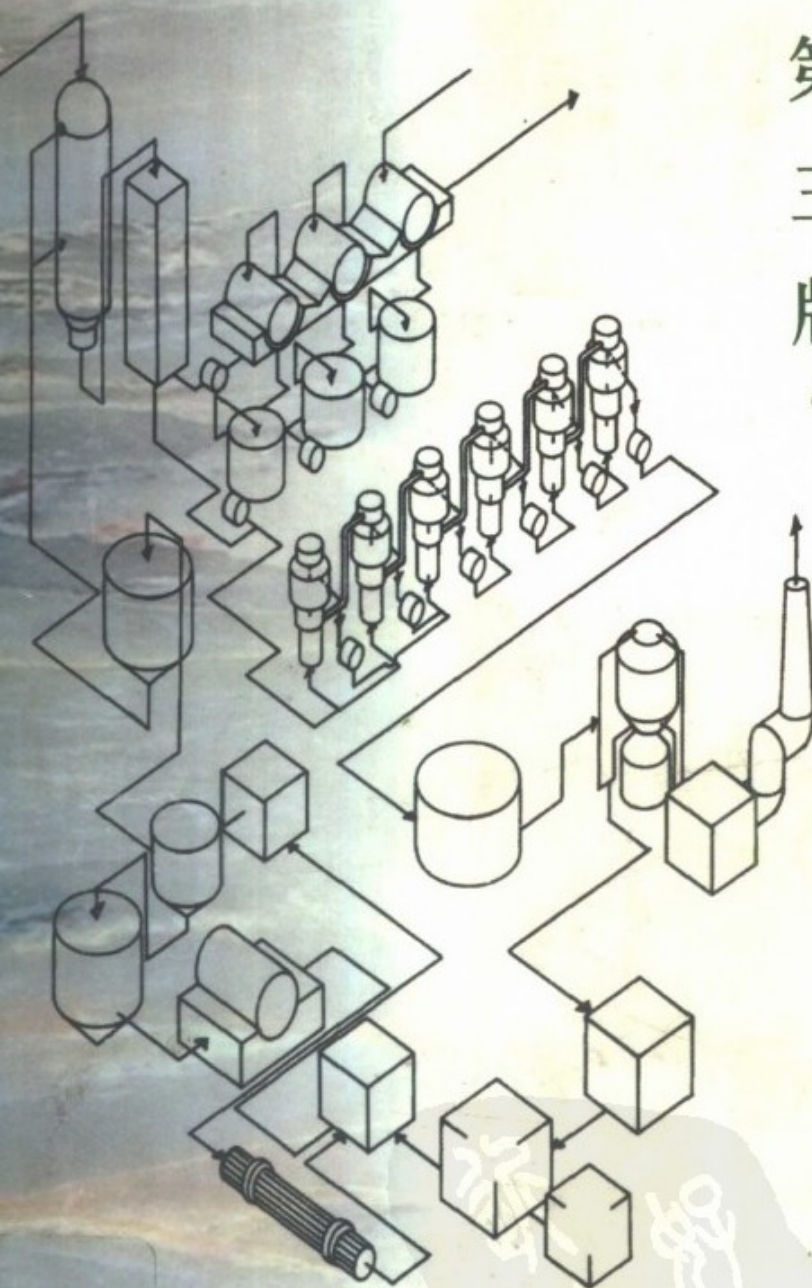


[美] R. P. 格林 G. 霍夫 编
潘锡五 译

• 第三版 •

碱法制浆化学药品的回收



 中国轻工业出版社

PDG

碱法制浆化学药品的回收

第三版

〔美〕 R. P. 格林 G. 霍夫 编
潘锡五 译

中国轻工业出版社

资源号
PDG

图书在版编目 (CIP) 数据

碱法制浆化学药品的回收: 第三版/〔美〕R. P. 格林 (R. P. Green) 等编; 潘锡五译. -北京: 中国轻工业出版社, 1998. 3

书名原文: Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes

ISBN 7-5019-2158-X

I. 碱… II. ①格… ②潘… III. 碱法制浆-废液回收
IV. X793

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 26070 号

Chemical Recovery In The Alkaline Pulping Processes, Third Edition

Robert P. Green, Gerald Hough

TAPPI PRESS, 1992

TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industries)

PO BOX 5113

15 technology Pky South

Atlanta, GA 30348-5113

Tel: +1770-446-1400 Fax: +1770-446-6947

[http: //www. tappi. org](http://www.tappi.org)

责任编辑: 林媛

中国轻工业出版社出版发行

(100740 北京市东长安街 6 号)

中国人民警官大学印刷厂印刷 新华书店经销

1998 年 8 月第 3 版 1998 年 8 月第 1 次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 13.125

字数: 341 千字 定价: 34.00 元

ISBN 7-5019-2158-X/TS · 1356

著作权合同登记 图字: 01-98-1116 号

原著前言

本书由美国造纸学会 (TAPPI) 碱法制浆委员会编写。它是《碱法制浆化学药品回收专辑》的第三版。专辑的第一版首发于 1968 年。实践证明, 这本书对造纸工业是有参考价值的。1985 年进行了修订, 以反映在 20 世纪 70 年代, 由于环境保护和能源价格上涨的影响, 碱法制浆化学药品回收进行的改进和发展。在 1988 年的制浆会议上, 为了保持专辑与现代的发展情况相适应, 委员会决定对本专辑再进一步修订。

本次修订请 Bob Green 担任主编。第二版的编辑 Jerry Hough 担任技术编辑。1989 年, 在 Seaffle 开的制浆会议上, 选定了题材和新的志愿作者。

现在的这本专辑, 充分重视环境保护方面要求, 增加了不凝气和塔罗油回收这两章。关于碱回收炉的运行操作, 分为碱回收化学工艺学和黑液燃烧设备等两章。

黑液蒸发及浓缩、石灰回收和苛化等章节也经修订, 大多数完全重新编写, 删去了第二版中的“白液氧化”一节。

为了保持本专辑的实用性, 本书未涉及外来的和经验性的报导。在这一方面, 可能会有失察。我们努力使本书成为工程师和技术人员操作指导的实用书。

许多人为本专辑投稿。我们诚恳地感谢各位作者和校审为本专辑的出版付出了大量的劳动; 设备制造厂为本书提供设备说明; 特别感谢 TAPPIPRESS 的 Kay Masfere 为本专辑做了长期的和有益的工作。

Robert P. Green

Gerald Hough

新华书店
PDG

内 容 提 要

本书由美国造纸学会 (TAPPI) 碱法制浆委员会编写。它是《碱法制浆化学药品回收专辑》的第三版。内容包括：碱回收的基本原理、黑液蒸发、不凝气体、塔罗油肥皂回收、碱回收的化学工艺学、黑液燃烧设备、蒸煮药液的制备和石灰回收等八个部分。

本书充分吸收了 1990 年前后，碱回收发展、开发取得的各项先进技术，特别是对黑液蒸发、不凝气体、塔罗油肥皂回收、碱回收化学工艺学和黑液燃烧设备等方面的先进技术和设备作了比较详实的叙述。

本书内容丰富，可供造纸工业碱回收的工程技术人员和生产工人阅读，也可供造纸厂一般技术和管理人员，以及大专院校制浆造纸专业师生参考。



目 录

第一章 碱回收的基本原理	(1)
本章作者: Arthur Boniface	(1)
一、早期开发.....	(1)
二、20 世纪 80 和 90 年代的发展	(2)
三、碱回收系统概要.....	(3)
参考资料.....	(8)
第二章 黑液蒸发与浓缩	(9)
本章作者: Venki Venkatesh and Xuan N. Nguyen	(9)
一、概述.....	(9)
二、黑液的一般性状	(10)
三、传热基本原理	(26)
四、黑液蒸发的工艺和设备	(30)
五、多效蒸发器系统	(46)
六、黑液蒸发与纸浆厂的相互关系	(57)
七、仪表和工艺过程控制	(67)
八、蒸发工段的辅助操作	(68)
参考资料	(76)
第三章 不凝气 (NCG)	(83)
本章作者: Tom Burgess	(83)
一、概述	(83)
二、不凝气 (NCG) 的成分	(84)
三、不凝气 (NCG) 的性状	(85)
四、火源	(87)

五、不凝气 (NCG) 的输送	(88)
六、不凝气 (NCG) 的洗涤	(95)
七、不凝气 (NCG) 的燃烧	(96)
八、结论	(99)
参考资料	(99)
第四章 塔罗油回收	(101)
本章作者: C. Douglas Foran	(101)
一、概述	(101)
二、肥皂分离的方法	(107)
三、肥皂输送设备	(119)
四、塔罗油肥皂回收的其他因素	(124)
参考资料	(127)
第五章 碱回收的化学工艺	(130)
本章作者: T. M. Grace	(130)
一、碱回收炉	(130)
二、黑液燃烧化学概要	(135)
三、物料和能量衡算	(145)
四、黑液液滴的燃烧	(157)
五、黑灰垫层燃烧	(161)
六、积灰和堵灰	(165)
七、废气排放	(174)
八、TRS 和 SO_2 控制	(175)
参考资料	(176)
第六章 碱回收炉及其附属设备	(179)
本章作者: Barbara Lefebvre, Greg Santyr	(179)
一、概述	(179)
二、受压部件	(180)
三、空气和黑液系统	(197)
四、碱回收炉的辅助系统	(206)

五、碱回收炉的设计规范·····	(218)
六、碱回收炉的运行和操作·····	(231)
七、安全·····	(258)
八、展望·····	(264)
第七章 蒸煮药液的制备·····	(265)
本章作者: Conrad F. Cornell ·····	(265)
一、概述·····	(265)
二、工艺过程说明·····	(266)
三、苛化设备·····	(279)
四、苛化系统的设计·····	(320)
五、苛化系统的计算·····	(332)
参考资料·····	(339)
第八章 石灰回收(回转石灰窑) ·····	(342)
本章作者: Venki Venkatesh ·····	(342)
一、概述·····	(342)
二、石灰回收工艺过程概述·····	(343)
三、石灰窑的规格和负荷·····	(355)
四、石灰回收生产工艺设备·····	(359)
五、石灰窑的辅助操作·····	(388)
六、仪器仪表·····	(401)
七、石灰回收的化验分析·····	(403)
八、空气污染的防治·····	(404)
参考资料·····	(406)
附录·····	(407)

第一章 碱回收的基本原理

本章作者：Arthur Boniface

一、早期开发

工业革命对纸张的需求大大增加。这种需求量超过了用破布为原料的造纸厂的供给能力。英国人 Hugh Burgess 和 Charles Watt 提出了烧碱法木浆生产方法。不列颠政府虽然需要纸，但没有采纳这项建议。美国采用了这种方法。1866 年，Burgess 在美国宾夕法尼亚州 Manayunk 开办了 Manayunk 纸浆厂，工厂规模为日产 15t 木浆⁽¹⁾。

据说德国 Danzig 人 C. F. Dahl 发明了硫酸盐法制浆。Dahl 发现，在碱法制浆蒸煮过程中，在烧碱溶液中添加硫化钠，可以加速脱木素作用，缩短蒸煮时间，生产强韧的纸浆（“Kraft”一字，在德文和瑞典文中，是强的意思）。

1879 年，Dahl 的硫酸盐法制浆（kraft pulping）取得了德国专利。但由于资金问题，第一个硫酸盐法木浆厂建于瑞典的 Jonkoping⁽²⁾。这个工厂名叫 Munksjo Mill，1891 年首产硫酸盐法木浆。Dahl 用硫酸钠代替碳酸钠，补充碱的损失。在英国，硫酸钠是化学工业的副产品，很容易取得，由于用硫酸钠作为补充化学药品，这个制浆方法就叫做硫酸盐法制浆。

1871 年，美国纽约 Brooklyn 人 A. K. Eaton 发表了题为“纸

浆制造的改进”的专利文章^[4]。Eaton 方法的主要内容是：用硫化碱代替烧碱，它的优点是硫化钠可以用硫酸钠制造，价格比烧碱低。

北美洲的硫酸盐法纸浆，在 1907 年首产于加拿大魁北克省 East Angus 镇的 Brompton Paper 公司。经过较短的时间，1909 年，美国北卡罗来纳州的 Roanoke Rapids 造纸公司，生产了硫酸盐法木浆，规模为日产 12t 纸浆。另一个在佛罗里达州的工厂，名叫 Pensacola，差不多在相同的时期开始生产硫酸盐法木浆。

二、20 世纪 80 和 90 年代的发展

在制浆蒸煮、洗涤、筛选、漂白和化学药品回收等领域里，技术和环境保护方面的优势加强了硫酸盐法制浆在纸浆生产中的地位。1979 年，世界硫酸盐法纸浆产量占世界纸浆总产量的 61%，1989 年，世界硫酸盐法纸浆产量占世界纸浆总产量的 65%。北美洲的硫酸盐法纸浆产量，占其纸浆总产量的 78%^[5]。

1980 年，单条纸浆生产线的规模扩大。工厂规模的扩大，不仅是为了经济规模，也是为了环境保护。建设一个新厂比原有系统的扩建更为困难。1979 年，北美洲的 22 个纸浆厂平均规模为 1500t/d，其中有 5 个工厂的规模超过 2000t/d。1989 年，北美洲有 33 个纸浆厂规模超过 1500t/d，其中有 10 个工厂规模超过 2000t/d。

单条生产线的规模迅速扩大，老的、效率不高的设备停止使用。新建生产线的规模为 1000~1500t/d。近 10 年前，新建生产线的规模为 750~1000t/d。碱回收炉的燃烧能力为 2700t（黑液干固物）/d。石灰窑能力为日产 700t 石灰。

工厂的现代化，重点在于工艺和设备，必须尽量减少或消除废气和废水排放的污染。在碱回收领域里，将采用效率更高的电集尘器、苛化的压力过滤器、降膜蒸发器、更有效的气体洗涤器

和不凝气〔(NCG) noncondensable gas〕燃烧系统。一般地说,设备是在比较稳妥的负荷下运行。

20 世纪 60 年代初,工厂开始用电子模拟控制器,代替气动控制器。电子模拟控制器,更能合理地进行逻辑控制。20 世纪 60 年代末期,主控电子计算机用来控制整个工艺设备,如造纸机。早期的计算机,可以改进工艺过程的控制,但并不可靠。

20 世纪 70 年代中期,首先出现了分区控制系统〔(DCS) distributed Control System〕。这些系统用一次微机基础单回路控制网络连接到各操作控制点。当证明 DCS 比较可靠时,回路(loop)间的信息传输变得困难了。在许多情况下,控制器硬性连接在一起,以求得多回路性能的补充。

微机功能的改进推动了开发多功能多回路控制器的发展;它可以运用许多回路,数量虽不比老式的计算机主机多,但这是 100%现代化的。这些控制器,与过去的单独计算机相比,给监控系统提供了更多的补充。

控制系统的进步,减少了纸浆厂操作工人数量。在过去,纸浆厂的各部分都需要独立的控制系统,需要许多人工看管。如应用电子控制系统,工艺控制可移到中心控制室。采用现在的分区控制系统(DCS)的控制台,可以在一个控制室中,由 2~3 个工人控制几个部门。使用新系统的结果,可以减少人工,改进产品质量和降低纤维原料及化学药品的消耗。

三、碱回收系统概要

碱回收过程每个工段的目标,都在尽可能地提高效率,减少制备蒸煮药液(一般称为白液)的化学药品损失和补充量。这些化学药品是:烧碱(氢氧化钠)、硫、硫化钠和石灰(氧化钙)。

现代硫酸盐法纸浆厂化学药品的回收或回用率约为 95%~97%。硫酸盐法制浆的主要优点就是回收效率高。

碱回收过程中，各工段损失的钠和硫，传统工艺是用芒硝（硫酸钠）和烧碱（氢氧化钠）来补充。现在，由于纸浆漂白的氯耗减少，商品烧碱产量减少，因此采用其他碱类补充，如纯碱（碳酸钠）。

硫酸盐法制浆的碱回收，现在面临废气排放的严格要求，推动了 NCG 安全收集和燃烧系统的开发。收集系统用喷射器代替风机。不凝气在石灰窑和动力锅炉中燃烧，或引入燃烧器中燃烧，不在碱回收炉中燃烧。

（一）黑液的一般性状

由纸浆洗涤和黑液提取部分回收得到的黑液，浓度约为 14%~17% 固形物*。黑液中的黑液固形物，1/3 是无机物，这是从加入蒸煮器的白液中带来的；2/3 是有机物，这是从木材中溶解出来的。浓缩到浓度为 60% 的黑液，可以不用辅助燃料继续在碱回收炉中燃烧。如黑液浓度继续提高，黑液变得更粘，并且，沸点升高约达 14℃。

黑液固形物的发热值约为 13.5~15.4MJ/kg。在现代碱回收炉中燃烧黑液，1kg 黑液固形物产 3.5~4kg 蒸汽。制浆过程所需的热能，可以全部自给。

（二）黑液的蒸发

黑液蒸发过程是利用汽轮发电机抽出低压蒸汽（0.35MPa），通过多效蒸发器浓缩黑液。新式的多效蒸发器系统，一般为 6 效蒸发器系统。蒸发效率达到 1kg 蒸汽蒸发 5.4kg 水。每一效产生的二次蒸汽在下一效中冷凝。最后一效的二次蒸汽送入用水冷却的冷凝器中。蒸汽压力逐步降低，冷凝器中，蒸汽的绝对压力为 15.5kPa。

20 世纪 70 年代，黑液蒸发的标准操作是：用多效蒸发器系统，把黑液蒸浓到 50%，然后在直接接触蒸发器中，利用碱回收

* 黑液浓度为黑液中固形物的质量分数，简写为黑液浓度 14%~17%，下同——译者注。

炉烟气的余热，把黑液进一步蒸浓到 60% 以上的浓度。在能源价格昂贵情况下，黑液在多效蒸发器系统得到完全浓缩。碱回收炉的烟气余热用大型省煤器回收，生产蒸汽将更为经济。并且，为了符合严格的废气排放标准要求，必须撤销直接接触蒸发器。

浓度为 70% 的黑液是在独立的结晶增浓蒸发器，或一效结晶蒸发器中完成的。现在，超高浓增浓蒸发器，可以生产浓度为 80% 的浓黑液。

降膜蒸发器，因有黑液循环，湿润传热面，抗污垢能力较好。采用降膜蒸发原理很容易得到浓度为 75% 的浓黑液，这是最近 10 年的新发现。黑液浓度增加，粘度增加，沸点升高。这些情况，阻碍黑液浓度的提高。黑液的污垢性状，说明蒸发传热面要定期用水或稀黑液洗煮。如发现洗煮效果不好，就要用酸洗煮或机械清洗。

(三) 碱回收炉

碱回收炉是燃烧黑液的蒸汽锅炉。燃烧浓度约为 70% 的黑液。锅炉热效率约为 66%。在能源价格昂贵情况下，提高蒸汽压力，使之通过汽轮发电机，可发出更多的电力。制浆造纸工业，从汽轮发电机抽出的蒸汽，压力约为 1.1MPa。新式碱回收炉生产蒸汽的典型参数为 8.8MPa 和 482℃。

20 世纪 60 年代初期，碱回收炉是纸浆厂废气排放的主要污染源。废气排放的主要控制指标是：粉尘和总还原性硫化物 (TRS)。在 1970 年中期，黑液氧化是碱回收炉废气排放 TRS 控制的主要措施。

现在的方法是：黑液在多效蒸发器系统中一次完成浓缩过程。不用直接接触蒸发器，采用大型省煤器，提高碱回收炉的热效率，并且省去了黑液氧化。

适当控制燃烧条件和空气分布，可以减少碱回收炉的 TRS 排放。控制燃烧条件和采用高效电集尘器，可以减少粉尘排放。

新建碱回收项目，允许的 TRS 排放指标为 $<5\text{cm}^3/\text{m}^3$ (按气

体容积计算。并且，干气成分标准应校正到含过剩氧气 8%），相当于燃烧 450t 黑液干固体，排放 18kg TRS。粉尘排放标准为：每一标准立方英尺干烟气（校正到含过剩氧 8%），含粉尘 0.030 grains (1 grain = 0.064g)，即每标准立方米干烟气，含粉尘 0.068g。相当于燃烧 450t 黑液干固体，排粉尘 180kg。

（四）苛化

在苛化工段，制备制浆蒸煮用的药液。碱回收炉中流出的熔融物在溶解槽中加稀液溶解和稀释成的溶液，因含有二价铁，颜色是绿的，称为绿液。绿液经过均衡槽和沉清器两个大贮槽均衡稳定绿液的浓度和流量，并澄清除去从碱回收炉带来的杂质。这种杂质称为绿泥（dreg）。澄清的绿液送入消化器，添加石灰。消化器是装有搅拌器的槽罐，使绿液和石灰充分混合和消化；同时，除去从石灰带来的杂质。这种杂质称为绿砂（grits）。绿液的苛化反应，在串联的苛化器中完成。苛化器一般 3 台串联，并装有搅拌器。

苛化后的苛化乳液，含有悬浮的苛化反应产生的碳酸钙粒子。这种粒子称为白泥。苛化乳液的白泥含量约为 10%。用白液澄清器，使白液和白泥分离。白液澄清器是一个容积很大的槽罐。苛化乳液也可用低压的压力过滤器过滤。澄清或过滤得到的清白液，送往制浆蒸煮部分使用。

白液澄清器的底流是白泥泥浆，排出的浓度约为 40%；在另一个澄清器、或压力过滤器中洗涤。这两种设备的结构，与上述的白液澄清器，或压力过滤器相似。白泥在煅烧前进行最后的洗涤和脱水。脱水后的干度为 70%~80%。白泥煅烧，使白泥（碳酸钙）转化成为石灰（氧化钙）。

白泥洗涤器产生的清液（溢流液或滤液），是浓度很低的白液，称为稀液，或稀滤液。稀液用于溶解碱回收炉流出来的熔融物。如此，完成了苛化的循环过程。

（五）白泥煅烧

白泥煅烧，使白泥转化成为石灰。白泥煅烧可采用回转石灰窑，或流化床石灰窑。回转石灰窑设备制造厂为设备提供了良好的热效率。生产 1t 石灰的能耗，小于 $6.27 \times 10^6 \text{kJ}$ 。相当于早期石灰窑能耗的半数；比流化床石灰窑的能耗省 20%。

石灰窑回收的石灰量相当于苛化用量的 95%。差量的补充可用外购石灰或石灰石。用石灰石的缺点是：占用了石灰窑的生产能力。并且，任何时候，石灰窑不能停产。

石灰窑的典型燃料是低硫燃料油或天然气。可试用其他燃料，如废木料、煤、花生壳等等。但必须注意，不要因燃料含有杂质，影响石灰窑的生产和白液的质量。

石灰窑的烟气，经过除尘，然后排入大气。一般采用电集尘器、湿式洗涤器或二者结合使用。电集尘器对减少排气中的粉尘效果特别良好。但如不与洗涤器结合使用，排烟中的 SO_2 可能超标。

图 1-1 是简明表示碱回收过程各工序的流程图。

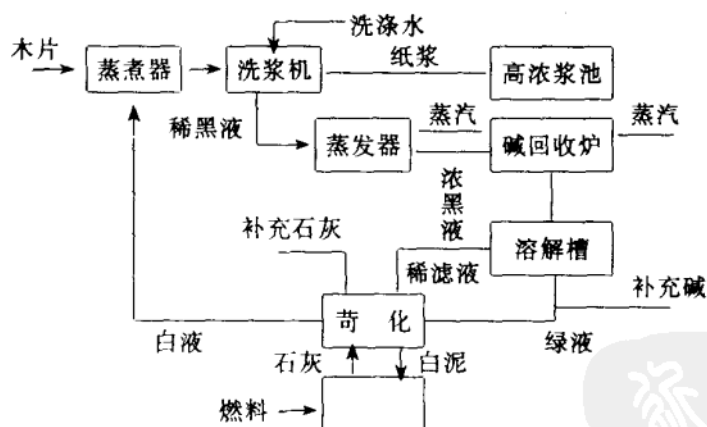


图 1-1 碱回收流程图

参 考 资 料

1. Clark, J. d'A. , "Pulp Technology and Treatments for Paper," Pulp and Paper Manufacturers Volume 5 Alkaline Pulping, Technical Editor T. M. Grace and E. W. Mallo-ry, Senior Technical Editor M. J. Kocurek, Published by the Joint Textbook Comittee of the Paper Industry, 1989, TAPPI and CPPA.
2. Stephenson, J. Newel, Pulp and Paper Manufacture, Vol. 1: The Pulping of Wood, 1st ed. , New York, Mc-Graw-Hill, Inc. , 1950, 364.
3. Witham, G. S. Sr. , "Modern Pulp and Paper Making. "
4. Eaton, A. K. , U. S. Pat. No. 119, 224 (Sept. 26, 1871).
5. Pulp and Paper, 1990 International Factbook, San Fran-cisco, Miller-Freeman Publications, Inc. , 1988.

第二章 黑液蒸发与浓缩

本章作者: Venki Venkatesh and Xuan N. Nguyen

一、概 述

碱法纸浆经过纸浆洗涤和黑液提取得到的废液, 因其颜色很深称为黑液。黑液是复杂的有机物和无机物的碱性溶液。它的化学成分是原料品种和蒸煮条件的函数。黑液的平衡性状(equilibrium properties) 决定于浓度、无机物含量和温度。不同的碱法制浆方法, 如硫酸盐法、烧碱蒽醌法或氧碱法, 得到的黑液性状也是不同的。

黑液浓度, 用质量分数表示, 是把黑液试样, 在一定条件下, 干燥测定的。稀黑液(weak black liquor) 是纸浆洗涤和黑液提取得到的浓度较低的黑液(一般浓度为 14%~20%)。浓黑液(strong black liquor) 是稀黑液经过多效蒸发器系统蒸发浓缩得到的浓度较高的黑液(一般浓度在 50% 以上)。老式的碱回收炉, 用其烟气直接接触蒸发黑液。为此, 黑液将经过黑液氧化, 使其所含的还原性硫化物稳定下来。现在, 大多数新式的碱回收炉, 已取消了直接接触蒸发器, 用增浓蒸发器(concentrators) 把黑液浓度提高到 62% 以上。

在 20 世纪 80 年代, 蒸发器系统, 已不再有蒸发器和增浓蒸发器的明显区别。典型的多效蒸发器系统具有 5~8 效蒸发器, 用