

亚铵及亚铵法 制浆漂白技术

李学良 刘书钗 主编 / 任维羨 主审



中国轻工业出版社

亚铵及亚铵法制浆 漂白技术

李学良 刘书钗 主编

任维羨 主审

参编人员: 张瑞富 薛素芬 王方林

中国轻工业出版社

内 容 简 介

本书全面论述亚铵制造及亚铵法制浆与漂白技术。其中包括亚铵的制造及检测方法,用亚铵进行蒸煮的条件和针对亚铵法浆的漂白技术,尤其对废液的综合利用也作了必要解说。

图书在版编目(CIP)数据

亚铵及亚铵法制浆漂白技术/李学良等编著。—北京:中国轻工业出版社,1996.10

ISBN 7-5019-2012-5

I.亚… II.李… III.①亚铵-制浆-方法②亚铵-纸浆-漂白-方法 IV.TS74

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第15901号

中国轻工业出版社出版发行

(100740北京市东长安街6号)

责任编辑:张松培 林媛

三河市宏达印刷厂印刷

新华书店经销

96年10月第1版 96年10月第1次印刷

开本:787×1092毫米 1/32 印张:7.625

字数:173千字 印数:1-3000册

定价:20.00元

前 言

亚铵制造及亚铵法制浆是70年代中发展的新工艺,而其漂白技术是80年代初发展起来的新工艺,是原轻工业部、化工部、国家环保局因地制宜重点推广的新技术。

亚铵主要由回收硫酸生产中排出的废气(SO_2)来制备,它是代替烧碱作蒸煮剂的代用化工原料。它不仅消除或减少了烧碱蒸煮所排放黑液对水域的污染,而且用亚铵法制浆所排放的废液还是一种很好的有机复合肥料。每制1t亚铵法纸浆所排出的废液经浓缩固化后,可得1t固体肥料,其中含有机碳(C)398kg,氮(N)96.7kg,钾(K)26.6kg,肥效与硫酸铵相似,且亚铵法制浆可大大降低成本。

为了因地制宜地推广亚铵法制浆,中央有关部门曾三次召开全国性亚铵法制浆会议,但由于亚铵生产工艺及亚铵法制浆技术没有得到一定普及等原因,致使亚铵法制浆的发展受到阻碍,没有得到因地制宜的推广。原轻工部副部长王毅之亲自发动有关科研、设计、生产单位及大专院校等密切协作,全面配合,搞样板厂,推广这一工艺。

为适应我国发展亚铵生产与亚铵制浆的需要,提高亚铵制浆的技术水平,在有关工厂、科研单位的全力支持下,我们收集了近10多年来亚铵生产与亚铵制浆的成果与经验,汇编成这本书,以满足广大亚铵生产和亚铵制浆工作者工作和学习的需要,也可供轻工院校造纸专业的学生学习参考。

本书由李学良、刘书钗主编,参加编写的还有张瑞富等

人，由任维溪审阅。限于编者水平，难免存在缺点、错误与疏漏，敬请读者给予指正。

目 录

第一章 概 论	(1)
第一节 亚硫酸铵的性质和用途	(1)
一、亚铵的化学性质	(1)
二、亚铵的物理性质	(2)
三、亚铵的用途	(5)
第二节 亚铵生产及亚铵法制浆造纸的基本过程	(6)
一、亚铵生产的基本过程	(6)
二、亚铵法制浆造纸的基本过程	(7)
第三节 亚铵及亚铵法制浆造纸的发展概况	(8)
第二章 亚铵的制造	(13)
第一节 制造亚铵的原料	(13)
一、含硫原料	(13)
二、氨原料	(15)
第二节 原料的焙烧	(16)
一、原料的焙烧反应	(16)
二、硫铁矿的焙烧速度	(17)
三、沸腾焙烧	(18)
四、沸腾焙烧炉	(21)
第三节 炉气的除尘和降温	(23)
一、集尘器除尘	(24)
二、旋风除尘	(24)
三、文氏管洗涤器	(25)

第四节 二氧化硫的吸收	(27)
一、吸收原理	(27)
二、影响吸收过程的因素	(29)
三、吸收工序的主要设备	(34)
第五节 母液的中和、结晶与分离	(36)
一、中和结晶原理	(36)
二、中和结晶器	(39)
三、亚铵的分离	(40)
第六节 亚铵生产的几种工艺过程	(40)
一、以硫磺、氨水为原料制造液体亚铵的生产工艺过程	(40)
二、以硫铁矿、氨气为原料制造固体亚铵的生产工艺过程	(43)
三、以硫酸尾气制造固体亚铵	(48)
第七节 影响亚铵质量的因素	(52)
一、炉气中的三氧化硫被吸收生成硫酸铵	(52)
二、吸收过程中亚硫酸盐被氧化生成硫酸铵	(53)
三、成品贮运过程的氧化变质	(54)
四、碳酸氢铵对产品质量的影响	(55)
第八节 亚铵的贮运	(56)
第九节 亚铵生产分析测定	(57)
一、硫铁矿有效硫的测定	(57)
二、炉气中二氧化硫含量的测定	(60)
三、吸收循环母液的分析	(63)
四、液体亚硫酸铵含量的测定	(64)
五、液体亚铵pH值的测定	(66)
六、固体亚铵分析的取样方法	(66)
七、固体亚铵中一水亚硫酸铵含量的测定	(67)
八、固体亚铵中硫酸铵含量的测定	(68)

九、固体亚铵中亚硫酸氢铵含量的测定	(70)
十、固体亚铵中碳酸氢铵含量的测定	(71)
十一、固体亚铵中游离水的测定	(72)
第三章 亚铵法蒸煮	(73)
第一节 概述	(73)
一、亚铵法制浆的分类	(73)
二、亚铵法纸浆的特点及用途	(74)
第二节 蒸煮原理	(75)
一、亚铵蒸煮中常用名词术语	(75)
二、亚铵蒸煮过程的物理作用	(76)
三、蒸煮过程中各成分的变化	(78)
四、蒸煮过程的影响因素	(84)
五、亚铵蒸煮中的几个有关问题	(92)
六、中性亚硫酸盐蒽醌法制浆(NS-AQ)	(98)
第三节 蒸煮设备	(99)
一、蒸球	(99)
二、蒸球的附属设备	(103)
第四节 蒸煮操作	(106)
一、装锅送液	(107)
二、升温、保温	(108)
三、放气和放锅	(110)
第五节 各种原料的亚铵法制浆	(110)
一、麦草亚铵法制浆	(110)
二、稻草亚铵法制浆	(115)
三、蔗渣亚铵法制浆	(119)
四、棉秆亚铵法制浆	(122)
第六节 蒸煮工段的分析测定	(125)

一、碱液浓度的测定方法	(125)
二、亚铵药液成分的分析	(126)
三、纸浆高锰酸钾值的测定	(132)
四、粗浆得率的测定	(132)
五、亚铵法蒸煮废液的测定	(133)
第四章 废液提取及综合利用	(135)
第一节 废液的提取与纸浆洗涤	(135)
一、概述	(135)
二、废液提取原理	(137)
三、废液的提取方法和提取工艺流程	(143)
第二节 亚铵废液	(151)
一、废液的性质	(151)
二、废液的浓缩和固化	(153)
第三节 废液作农业肥料的应用	(157)
一、废液作农业肥料的肥效	(157)
二、施用方法	(160)
三、废液肥料对土壤的影响	(162)
四、废液肥料对农业生态的影响	(163)
第四节 废液的综合利用	(163)
一、制粘合剂	(164)
二、废液生产沼气	(165)
第五章 亚铵法纸浆的筛选、净化与浓缩	(166)
第一节 筛选与净化	(166)
一、筛选与净化的目的	(166)
二、筛选与净化流程	(167)
第二节 筛选与净化设备	(170)
一、粗选设备	(170)

二、精选设备·····	(171)
三、净化设备·····	(174)
第三节 纸浆的浓缩与贮存·····	(178)
一、浓缩·····	(178)
二、纸浆的贮存·····	(181)
第六章 亚铵法纸浆的漂白 ·····	(184)
第一节 概述·····	(184)
一、漂白的作用·····	(184)
二、纸浆的颜色和白度·····	(187)
第二节 次氯酸盐漂白·····	(190)
一、次氯酸盐漂液的制备·····	(191)
二、次氯酸盐漂白·····	(196)
第三节 纸浆的多段漂白·····	(214)
一、多段漂的段数·····	(214)
二、纸浆的氯化·····	(216)
三、碱处理·····	(220)
四、次氯酸盐补充漂白·····	(221)
五、漂白工段的环境保护·····	(221)
六、多段漂白所用设备·····	(223)
七、亚铵法半化学浆的漂白实践·····	(227)
附录·····	(228)
一、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵溶液相对密度与质量分数 的关系·····	(228)
二、氨溶液的相对密度和浓度的关系·····	(229)
三、高锰酸钾值与有效氯用量关系·····	(230)
四、金属腐蚀性能的十级标准·····	(231)
主要参考文献·····	(231)

第一章 概 论

亚铵法制浆全称为亚硫酸铵法制浆,是亚硫酸盐法制浆中的一种方法。它是用亚硫酸铵作蒸煮剂,适用于禾草类如麦草、稻草等和阔叶木纤维原料,在加压的蒸煮器中加热处理,使植物组织的木质素等杂质溶解除去,制得亚硫酸铵法纸浆。制浆黑液是优质肥料,另外还可以综合利用。亚硫酸铵法制浆,可以根据蒸煮液的组成和pH值的不同,分为酸性亚硫酸铵法、亚硫酸氢铵法、中性亚硫酸铵法和碱性亚硫酸铵法四种。目前我国推广应用的是中性亚硫酸铵法制浆,通常称作亚铵法制浆。

第一节 亚硫酸铵的性质和用途

亚硫酸铵为无色晶体,易潮解,在空气中易被氧化,受热后分解为氨和二氧化硫,易溶于水,水溶液呈弱碱性。

亚硫酸铵在工业上称为亚铵,它有两个品种即固体亚铵和液体亚铵。固体亚铵为亚硫酸铵的一水化合物,呈白色或浅黄色结晶,分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,相对分子质量为134.15(按1983年国际原子量)。液体亚铵为亚硫酸铵的水溶液,一般呈淡黄色,分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,相对分子质量为116.14。

一、亚铵的化学性质

1. 亚铵与酸作用时放出二氧化硫

例如亚铵与盐酸的反应式如下:

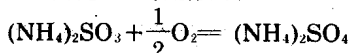


2. 固体亚铵受热分解为氨和二氧化硫



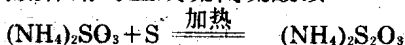
固体亚铵加热到60~70°C开始分解, 150°C时升华并大量分解。

3. 亚铵容易被氧化生成硫酸铵



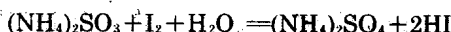
固体亚铵在常温下能够被空气中的氧气氧化, 在光线的照射下, 氧化反应加速进行。

4. 亚铵同硫作用时生成硫代硫酸铵



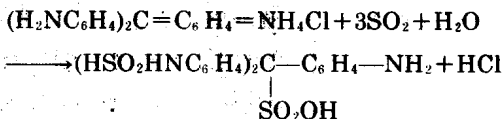
5. 亚铵具有还原性

例如还原碘生成硫酸铵:



6. 亚铵溶液或二氧化硫与某些有机物发生加成反应而褪色

例如二氧化硫与品红发生加成反应:



亚铵还能与某些有机物如烯烃化合物等发生磺化反应

二、亚铵的物理性质

1. 亚铵溶液的密度

亚铵溶液的浓度和密度之间的变化表现为线性关系。在24°C时, 可用下式表示:

$$\rho = 1 + 0.00540c(\text{kg/L})$$

式中 c ——浓度[质量分数%]

2. 亚铵的溶解度

亚铵在水中的溶解度曲线由三条支线组成：冰、一水亚硫酸铵和亚硫酸铵。见表1-1、图1-1所示。

表 1-1 不同温度下 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 饱和溶液的浓度

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 质量分数 %	结晶温 度 $^{\circ}\text{C}$	固 相	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 质量分数 %	结晶温 度 $^{\circ}\text{C}$	固 相
4.1	1.5	冰	28.5	13.0	冰 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7.9	2.8	冰	30.7	5.2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11.3	4.0	冰	32.5	+1.2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14.4	5.3	冰	34.1	+7.2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
17.3	6.6	冰	34.7	+9.0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20.0	-7.8	冰	35.9	13.2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
22.4	-9.2	冰	37.7	19.1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
24.7	-10.6	冰	39.2	25.2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
26.9	-12.0	冰	40.8	30.3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

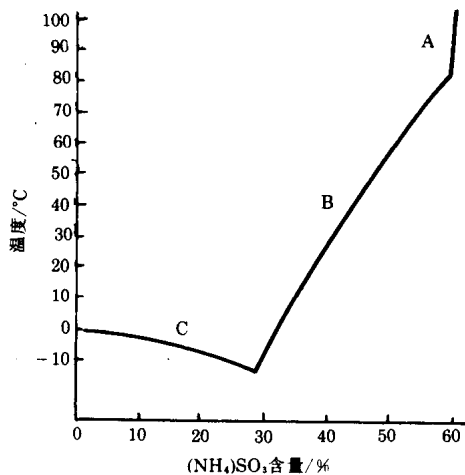


图 1-1 亚铵的溶解度曲线

A $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ B $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ C 冰

图 1-1 中, $28.5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的含量以下为冰点曲线, 溶液的冰点由 0% 时的 0°C , 下降至 28.5% 时的 -13.0°C 。 $28.5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 温度 -13.0°C 为亚铵水溶液的冰盐点, 在该点固相中同时有冰和一水亚硫酸铵存在。 $28.5\% \sim 59\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的含量范围内为一水亚硫酸铵的溶解度曲线。一水亚硫酸铵的溶解度随温度的增高而增大。 80.8°C 为一水亚硫酸铵转变为亚硫酸铵无水结晶的过渡点温度, 温度超过 80.8°C 时, 亚硫酸铵成为无水结晶, 其溶解度随温度的增高而缓慢增加。

3. 亚铵溶液的粘度

亚铵溶液的粘度, 随着浓度的增加而增加, 随温度的升高而下降。在 24°C 的温度条件下, 亚铵溶液的粘度与溶液浓度的关系见图 1-2 所示。

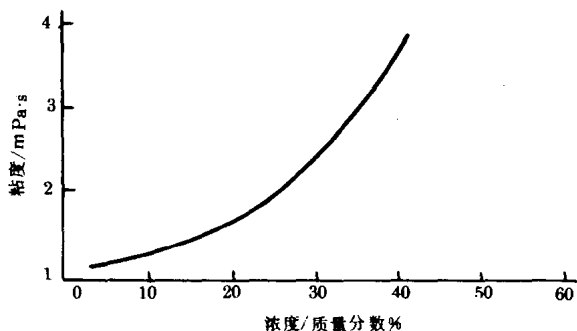


图 1-2 温度 24°C 时亚铵溶液粘度与浓度的关系

4. 亚铵溶液的比热容

亚铵溶液的比热容实测数据见表 1-2 所示。

表 1-2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液的比热容数据 单位: $\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$

温度/ $^\circ\text{C}$ 浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	32	42	55
380	3.075	3.692	3.716
228	3.435	3.726	3.830
114	3.719	4.052	4.129

三、亚铵的用途

亚铵主要应用于造纸工业的亚铵法制浆造纸,它是亚铵法制浆的主要药品,并且用量较大。目前,我国颁布有工业用亚硫酸铵国家专业标准,标准号ZBG12003-87,分固体亚铵和液体亚铵两个品种。固体亚铵技术要求见表1-3,液体亚铵技术要求见表1-4。

表 1-3 固体亚铵标准的技术要求

指 标 名 称	指 标	
	一 级	合 格
一水亚硫酸铵含量/%	> 90.0	85.0
亚硫酸氢铵含量或碳酸氢铵含量/%	< 0.5	1.0
硫酸铵含量/%	< 5.0	7.0
游离水含量/%	< 4.5	7.0

注:含量均指质量分数%。

表 1-4 液体亚铵标准的技术要求

指 标 名 称	指 标	
	一 级	合 格
亚硫酸铵含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	> 400	350
pH值	> 7.8	7.5

亚铵还用于实验室制取二氧化硫及感光、化学工业、印染工业的还原剂，也用于日用化工品中卷发水的原料和用于生产化工中间体等。

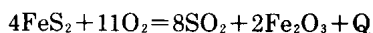
亚铵也可以作为化学肥料，用于农业生产。液体亚铵一般含氮7%、硫8%左右，固体亚铵含氮20%、硫23%，溶解于水，为速效性肥料，作为氮肥和硫肥，在各种土壤和作物上供做基肥和追肥施用。液体亚铵作追肥施用时，需用水稀释70~80倍。亚铵最适于喜氮喜硫的作物以及碱性土壤和缺氮缺硫的土壤上施用。亚铵的肥效与硫酸铵肥效相似。亚铵被氧化，硫酸铵含量较高时，失去制浆造纸价值，可以作为肥料使用。

第二节 亚铵生产及亚铵法制浆造纸的基本过程

一、亚铵生产的基本过程

工业上生产亚铵有五个主要步骤：

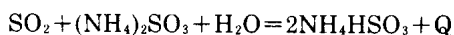
(1) 二氧化硫气体的制造 如用硫铁矿焙烧制取二氧化硫气体，其反应为：



习惯上称这一过程为原料的焙烧。

(2) 炉气的除尘降温 除去炉气中矿尘，同时将炉气温度降至下道工序要求的过程。

(3) 二氧化硫的吸收 含二氧化硫的气体与亚硫酸铵—亚硫酸氢铵循环母液接触，二氧化硫被吸收，与亚硫酸铵反应生成亚硫酸氢铵，其反应为：



(4) 母液的中和结晶 由吸收循环母液中引出的部分母液, 其中的亚硫酸氢铵与氨进行中和反应, 生成亚硫酸铵:



亚硫酸铵溶液经过结晶过程析出一水亚硫酸铵。

(5) 亚铵的分离 将含一水亚硫酸铵结晶的悬浮液进行分离, 生产出固体亚硫酸铵。

在固体亚铵的生产中, 一般来说, 上面各个步骤都是不可缺少的, 有时还需要一些别的辅助过程。使用硫铁矿为硫原料的制造工艺过程, 还需要有炉渣处理等过程, 随着亚铵法制浆造纸技术的应用, 炉气的制造及除尘降温的技术和工艺流程也在不断革新。使用硫磺为硫原料时, 在炉气的制造过程中, 所得气体比较纯净, 不必进行除尘, 硫燃烧后没有炉渣产生, 免去了排渣给生产带来的许多麻烦, 使亚铵的生产流程更加简化。使用硫酸尾气以及冶炼气做为二氧化硫气体时可以直接进入吸收步骤。在液体亚铵的生产中, 则不需要结晶和分离步骤。使用碳酸氢铵作为氨原料时, 中和步骤为吸热反应, 不需冷却降温即可达到固体亚铵结晶, 工艺过程以及设备结构比较简单。

二、亚铵法制浆造纸的基本过程

亚铵法制浆造纸, 其工艺流程及设备与传统的烧碱法制浆造纸过程基本相同, 可以分为以下步骤:

(1) 备料 造纸所用的纤维原料, 特别是禾草类原料一般收购采集是有季节性的。为了保证连续生产以及改善原料的某些性能, 必须进行原料的储存、切断和除尘, 来满足蒸煮的需要。

(2) 蒸煮 以含有亚硫酸铵为主的蒸煮液, 在加压的蒸