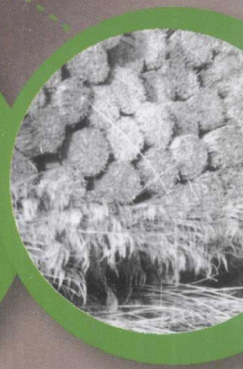
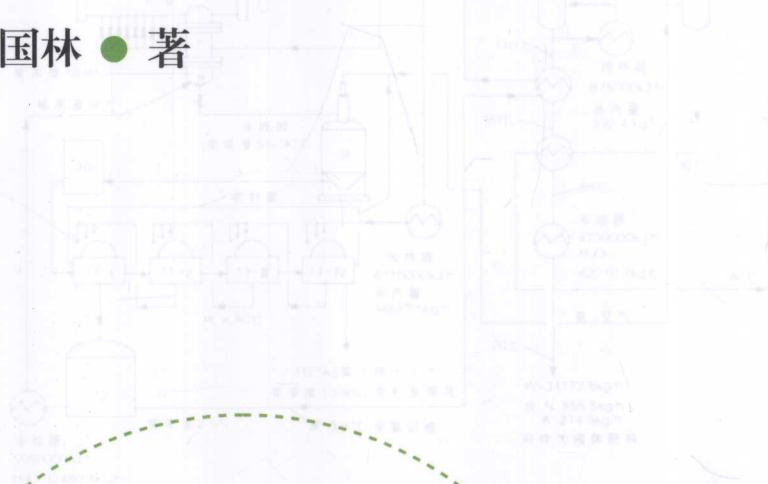


非木材造纸 清洁生产新工艺

黄国林 ● 著



化学工业出版社

非木材造纸 清洁生产新工艺

黄国林 ● 著



化学工业出版社

· 北京 ·

TS75
H833

本书介绍以氨水为主,添加少量苛性钾碱对非木材(稻草、麦草、甘蔗渣)进行蒸煮,少量钾碱作为强碱不仅能减少氨量、缩短蒸煮时间,而且可为氨木质素提供钾源。钾与钠不同,它是农作物的营养元素。氨通过精馏回收。蒸煮黑液经回收氨后因含有农作物生长所需的多种成分,可作为农业生产的肥料资源加以综合利用,使非木材浆生产实施清洁工艺。本书共分为七个章节,内容主要包括非木材新氨法制浆工艺研究,稻、麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮反应历程和机理,稻、麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮动力学,蒸煮黑液中过量氨的回收,麦草及甘蔗渣 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮黑液的处理,麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 制浆清洁工艺等。

本书涉及制浆过程的清洁生产,可供制浆造纸、化工、环境污染治理等行业的工程技术人员阅读,也可作为高等院校及科研院所从事相关专业教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

非木材造纸清洁生产新工艺/黄国林著. —北京:化学工业出版社, 2010.4
ISBN 978-7-122-07827-8

I. 非… II. 黄… III. 造纸-生产工艺-无污染技术 IV. TS75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 032041 号

责任编辑:王苏平

装帧设计:关 飞

责任校对:洪雅姝

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 11 1/4 字数 156 千字 2010 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

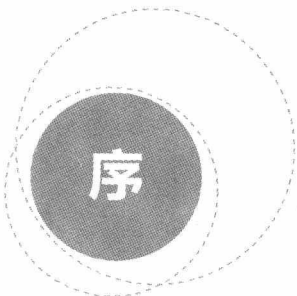
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究



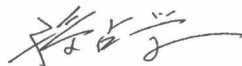
序

由于我国森林资源匮乏，森林覆盖率只有 16.35%，使造纸业越来越重视非木材原料的利用。非木材原料能否成为人类可持续发展的造纸原料，关键问题是如何减轻蒸煮黑液污染。从制浆过程的清洁生产来分析，对蒸煮黑液的有效处理，理应采用碱回收技术。但非木材原料中的硅含量高，在碱法蒸煮过程中大量的硅转化成硅的衍生物进入黑液，使化学品的回收出现很多难以克服的问题。这导致对非木材黑液进行碱回收的方法难以在我国全面施行。因此，开发非木材纤维原料新型制浆工艺，寻求低污染、低消耗、资源综合利用程度高的制浆技术显得十分必要。

长期以来，东华理工大学黄国林教授一直从事化学工艺过程的改进工作，并潜心制浆新技术的开发，在这一领域其学术造诣颇深。本书系统介绍了他提出的以氨水为主，添加少量苛性钾碱对非木材（麦草、稻草、甘蔗渣）进行蒸煮的新氨法蒸煮技术，该方法与传统氨水制浆工艺相比，具有明显的优越性。少量钾碱作为强碱不仅能减少氨量、缩短蒸煮时间，而且可为氨木质素提供钾源。蒸煮黑液经回收氨后，在碱性条件下絮凝沉降，生成的絮凝沉降物经化学改性，制备出含钾这种农作物营养元素的功能性肥料用于农业生产；上层清液呈碱性，可补加 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 后，作为工艺水循环重新用于蒸煮。这样从根本上消除了非木材浆蒸煮黑液的污染问题，这是非木材纸浆生产的清洁工艺，具有重要的推广价值。

本专著是黄国林教授多年研究工作的结晶，是一前沿性和实用性兼备的优秀成果，我相信本书的出版，为富有中国特色的非木材原料的综合利用、有机质返田和农业的持续发展提供可供借鉴的实验数据和理论基础，也将有助于推动这一领域研究工作的深入开展。

东华理工大学副校长



2009 年 9 月 16 日

前言

随着木材资源问题给造纸行业造成的压力加大,人们越来越重视非木材原料的利用,非木材纤维原料制浆在世界范围内可望由现在的10%~12%提高到2015年的15%~18%。我国森林资源匮乏,森林覆盖率只有16.35%,加上人口众多,一直以非木材为造纸主要原料。非木材原料能否成为人类可持续发展的造纸原料,关键问题是如何减轻蒸煮黑液污染。

从制浆过程的清洁生产来分析,对蒸煮黑液的有效处理,理应采用碱回收技术。传统制浆工艺碱回收过程十分复杂,投资巨大,增加操作费用。我国非木材浆厂多为中、小型企业,技术落后,资金短缺,难于一次性高投入进行污染治理。而且非木材原料中的硅含量高,在碱法蒸煮过程中大量的硅转化成硅的衍生物进入黑液,使化学品的回收出现很多难于克服的问题。所以,对非木材原料黑液进行碱回收难于在我国全面施行。

自1994年以来,在联合国环境署亚太办的资助下,国家环境保护总局先后在造纸工业的重污染地区淮河、海河流域进行了两轮清洁生产审计并将逐步拓宽范围,取得了明显的社会、经济和环境效益,有力地推动了我国造纸工业不断向更清洁的生产水平发展。本专著介绍以氨水为主,添加少量苛性钾碱对非木材(麦草、稻草、甘蔗渣)进行蒸煮,少量钾碱作为强碱不仅能减少氨量、缩短蒸煮时间,而且可为氨木质素提供钾源。钾与钠不同,它是农作物的营养元素。氨通过精馏回收。蒸煮黑液经回收氨后因含有农作物生长所需的多种成分,可作为农业生产的肥料资源加以综合利用,使非木材浆生产实施清洁工艺。一种方法是将黑液直接作为液体肥料用于农田灌溉;另一种方法是将黑液在碱性条件下絮凝沉降,生成的絮凝沉降物经化学改性,制备功能性肥料用于农业生产;上层清液呈碱性,可补加 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 后,作为工艺水循环重新用于蒸煮。这样从根本上消除非木材原料浆产生黑液的污染问题,建立起造纸工业和农业之间物质良性循环新模式。

本书共分为七章,具体内容是:第一章,概述;第二章,非木材新氨法

制浆工艺研究；第三章，稻、麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮反应历程和机理；第四章，稻、麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮动力学；第五章，蒸煮黑液中过量氨的回收；第六章，麦草及甘蔗渣 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮黑液的处理；第七章，麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 制浆清洁工艺。

在本书即将付梓之际，我谨感谢江西省自然科学基金项目 (No. 0520003) 及江西省重点建设学科《应用化学》的经费资助。特别感谢的是我的导师，华东理工大学张成芳教授以及他的科技创新团队，老师们渊博的理论知识，严谨的治学态度，锐意创新的精神给我留下深刻的印象，为本专著的形成给予了诸多的帮助和指导。东华理工大学的同事们，多年来给予了极大的关注和鼓励，在此致以真诚的感谢。我也将不停止自己人生积极上进的脚步，以不辜负大家寄予的厚望。

由于笔者学识水平和能力有限，书中在撰写处可能存在不妥之处，恳请各位同仁及读者指教，笔者将不甚感谢！

黄国林

2009年8月

目录

第一章 概述	1
1.1 非木材纤维原料制浆的特征	3
1.2 非木材纤维原料蒸煮技术的研究进展	4
1.2.1 传统碱法的改进	4
1.2.2 亚硫酸盐法的改进	7
1.2.3 溶剂制浆	9
1.2.4 生物制浆	11
1.2.5 高得率制浆	13
参考文献	14
第二章 非木材新氨法制浆工艺研究	19
2.1 原料与实验方法	21
2.1.1 原料	21
2.1.2 原料、浆料及黑液的分析方法	22
2.2 实验室制浆过程	27
2.2.1 预浸渍方法	27
2.2.2 蒸煮方法	28
2.2.3 蒸煮主要作用	29
2.3 蒸煮工艺条件的确定	31
2.3.1 禾草	31
2.3.2 甘蔗渣	40
2.4 小结	45
参考文献	45

第三章 稻、麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮反应历程和机理 47

3.1 前言	48
3.1.1 麦草蒸煮脱木质素反应机理和动力学的研究进展	48
3.1.2 稻草蒸煮脱木质素反应机理和动力学的研究	50
3.1.3 甘蔗渣蒸煮脱木质素反应机理和动力学的研究	51
3.1.4 大麻等其他非木材原料蒸煮脱木质素反应机理和 动力学的研究	53
3.2 实验过程和方法	55
3.2.1 实验原料	55
3.2.2 蒸煮设备	55
3.2.3 蒸煮条件	55
3.2.4 分析方法	55
3.3 蒸煮过程反应历程	56
3.3.1 蒸煮过程中木质素和二氧化硅含量的变化	57
3.3.2 麦草蒸煮过程中碳水化合物和纸浆得率的变化	58
3.3.3 麦草蒸煮过程中苯醇抽提物和硬度 (KMnO_4 值) 的变化	59
3.3.4 稻、麦草蒸煮过程中有效碱和 pH 值的变化	60
3.3.5 红外光谱分析	62
3.4 稻、麦草蒸煮反应历程	63
3.4.1 木质素结构单元及化学反应性能	63
3.4.2 蒸煮反应历程	64
3.4.3 木质素的缩合	66
3.5 小结	67
参考文献	68

第四章 稻、麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 蒸煮动力学 71

4.1 实验方法	73
4.1.1 实验原料	73
4.1.2 蒸煮设备	73
4.1.3 蒸煮工艺条件	73

4.2 蒸煮过程的步骤	73
4.3 蒸煮过程脱木质素动力学	74
4.4 稻草蒸煮过程脱硅反应动力学	82
4.5 小结	86
参考文献	86

第五章 蒸煮黑液中过量氨的回收 89

5.1 实验分析方法	91
5.1.1 黑液钾的测定	91
5.1.2 黑液黏度的测定	91
5.1.3 黑液固形物的测定	92
5.1.4 黑液 COD_{Cr} 的测定 (GB/T 11914—1989)	92
5.1.5 黑液 SS 的测定 (GB/T 11901—1989)	92
5.1.6 黑液色度的测定 (GB/T 11903—1989)	93
5.1.7 黑液相对密度测定	93
5.1.8 黑液残碱的测定	93
5.1.9 蒸出气氨的分析	93
5.2 蒸煮黑液成分	94
5.3 实验室过量氨回收试验	95
5.3.1 间歇蒸馏装置	95
5.3.2 间歇蒸馏的操作条件	96
5.4 工业规模黑液氨回收过程设计	98
5.4.1 黑液氨回收精馏系统	98
5.4.2 精馏的设备和操作条件	100
5.4.3 回流比和理论板数的确定	101
5.4.4 塔径和塔高估算	103
5.5 小结	105
参考文献	106

第六章 麦草及甘蔗渣 NH_4OH - KOH 蒸煮黑液的处理 109

6.1 麦草及甘蔗渣黑液综合利用研究进展	110
6.1.1 碱回收法	111

6.1.2	絮凝处理法	113
6.1.3	其他方法	118
6.2	蒸煮黑液成分及分析方法	123
6.2.1	蒸煮黑液物化指标	123
6.2.2	木质素含量的测定	123
6.2.3	改性膨润土的制备	124
6.3	黑液絮凝处理方法	125
6.3.1	麦草蒸煮黑液絮凝处理工艺条件的确定	126
6.3.2	甘蔗渣蒸煮黑液絮凝处理工艺条件的确定	134
6.4	絮凝黑液机理	138
6.4.1	胶体的结构	138
6.4.2	胶体的稳定性	140
6.4.3	混凝机理	142
6.5	小结	146
	参考文献	146

第七章 麦草 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 制浆清洁工艺 151

7.1	黑液直接作液体肥料的清洁工艺	153
7.1.1	工艺特点	154
7.1.2	75t/d 绝干麦草浆清洁工艺流程 I	156
7.1.3	工艺数据及消耗指标	158
7.2	黑液絮凝后返回作工艺水使用的清洁工艺	161
7.2.1	工艺特点	162
7.2.2	75t/d 绝干麦草浆清洁工艺流程 II	163
7.2.3	絮凝清液循环蒸煮结果	165
7.2.4	工艺数据和消耗指标	166
7.3	小结	168
	参考文献	169

第一章

概 述

造纸行业采用的植物纤维原料分为木材纤维原料与非木材纤维原料两大类。用木材原料制浆造纸,因其成本低,质量优良,技术成熟,在世界范围内普遍使用。西方发达国家,造纸用的纤维原料90%以上是木材。而大部分欠发达国家和地区,非木材纤维原料制浆占了很大的比例。随着木材资源问题给造纸行业造成的压力加大,人们越来越重视非木材原料的开发利用。我国森林资源匮乏,森林覆盖率只有16.35%,人均占有森林面积相当于世界人均占有量的21.3%,计划到2015年达到24.3%^[1],现有林木不能作为制浆原料。再加上人口众多,不得不以非木材为主要制浆造纸原料。禾草纤维原料多为废料,替代木材用来制浆,有利于生态平衡,并为废料找到出路,用焚烧的办法同样污染环境。我国是农业大国,草类原料来源丰富,如小麦年产在亿吨以上,而用于制浆造纸的麦草大约仅15%^[2],资源广阔,发展潜力很大。我国应用“废弃”的草类原料和甘蔗渣制浆造纸是世界上造纸技术的一大发明,也是我国独具的特点。但伴随着廉价物料和技术而来的是草浆黑液中硅和木质素分离的困难,因而影响碱的回收和木质素的利用,进而造成对环境的严重污染。

非木材原料能否成为人类可持续发展的造纸原料,关键问题是如何减轻环境污染。非木材造纸的污染主要来源于制浆黑液。蒸煮黑液中,由于含有大量难于降解的有机物质而使其处理困难。从制浆过程的清洁生产来分析,对非木材蒸煮黑液的有效处理,理应采用碱回收技术。传统制浆工艺碱回收过程十分复杂,投资巨大,增加操作费用。由于甘蔗渣原料的天然缺陷,我国已建成的多数非木材碱回收系统绝大多数未能投入正常运行,而且非木材浆厂多为中、小型企业,技术落后,资金短缺,难于一次性高投入进行污染治理。所以,对甘蔗渣黑液进行碱回收难于在我国全面施行。

要想根除非木材黑液污染,一条十分有效的方法,就是发展制浆新技术^[3~7],实施制浆过程清洁生产。作者对国内外非木材蒸煮技术的改进研究已有综述^[8],其中利用氨水制浆,因蒸煮黑液中含有农作物生长所需的多种营养元素,可作为农业生产的肥料资源,一直为人们所关注^[9,10],但由于需要大量的氨水和很长的蒸煮时间,而未得到进一步的发展和应用。多年来,国内外人们对氨法

制浆进行过技术改革。俄罗斯 Loffe^[11] 采用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{O}_2$ 对桦木蒸煮, 因 O_2 能加速蒸煮进程, 大大提高木质素脱除率; 日本饭山贤治^[12] 认为, 稻草为一年生植物, 可采用 NH_4OH -催化剂蒸煮, 木质素脱除率和造纸成品率均高于烧碱法, 且蒸煮黑液中含有氮、钾和有机木质素成分, 有益于植物生长, 适合小型纸厂使用; 崔安平^[13] 将氢氧化钾代替烧碱并加入催化剤对麦草进行制浆, 工艺和传统碱法相同, 生产纸浆的同时将黑液全部转化为腐殖酸有机复合肥, 黑液实行零排放, 以上改进方法没有做进一步的深度报道。作者采用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{KOH}$ 对麦、稻草蒸煮进行了系统的研究, 确定了适宜的工艺条件, 探讨了蒸煮机理, 进一步建立了脱木质素动力学方程^[14~16]。

1.1 非木材纤维原料制浆的特征

人类使用非木材原料制浆虽有几百年的历史, 但从现代化生产的角度来看, 它的技术并没有成熟或仍不完善, 在社会经济发展到一定程度后, 则面临被淘汰的危险。但人类又拥有如此大量的可再生资源, 这是个很大的矛盾。非木材纤维资源制浆造纸的主要特征为^[17]: ①秸秆生物结构的不均匀性。即茎秆、叶、穗、鞘等部分不均匀, 而且各部分的化学成分及纤维形态差异很大, 对制浆过程的影响大; ②化学成分的差异。非木材半纤维和木质素结构的差异及其在制浆过程中溶出、机理的差异; ③纤维形态的特征。特别是细小纤维组分及杂细胞组分含量高。

和木材相比, 非木材植物纤维的特点是组织疏松、吸液量大、木质素含量低、灰分含量高, 这就导致非木材纤维浆成纸强度差、不透明度低、浆料得率低、滤水性差、有黏着性、颜色深, 对碱回收不利^[18]; 但非木材纤维原料浆成纸匀度好、平滑度好、吸墨性好、易蒸煮、易施胶, 来源丰富^[19], 在我国有着广阔的应用前景。

1.2 非木材纤维原料蒸煮技术的研究进展

要想根除非木材浆黑液污染,一条十分有效的方法,就是发展制浆新技术。因此探讨与发展适应草浆生产的新技术以提高其质量,并减轻黑液污染就显得十分迫切。国内外非木材纤维原料制浆,仍以碱法为主。亚硫酸盐法、溶剂制浆及生物制浆也有了很好的发展,有关研究陆续见有报道。

1.2.1 传统碱法的改进

传统的碱法已经很少单独用于非木材浆的生产。人们经过多年的探索,进行了大量的技术开发和工艺优化,取得了较大的进展。

1.2.1.1 通氧的碱法蒸煮

氧-碱法蒸煮时的氧,已经不是作为助剂,而是作为蒸煮剂,它能消除蒸煮时产生的废气污染。人们早已了解,分子氧可以作为脱木质素的蒸煮剂,但是由于分子氧不是选择性的氧化剂,因此,在脱木质素的同时,对纤维素和半纤维素也进行氧化降解。

乌兹别克斯坦 Saifutdinov^[20]在氧存在下,用 Na_2CO_3 溶液处理棉秆,有效地脱除木质素及其他杂质,同时保持高聚合度的纤维素。研究发现,作为催化剂的多种活性金属中,硫酸铜表现出最好的催化活性;天津轻工业学院胡惠仁^[21]用氧碱法对稻草制浆,试验结果表明,氧碱法较碱性亚钠法纸浆得率高 3%,Kappa 值低 5 个单位,且蒸煮废液的污染负荷降低;先在缓和的条件下抽提木聚糖^[22],随后用氧和 Na_2CO_3 在温度 130°C 下蒸煮西班牙草 30~60min,纸浆得率可达到 48%,纸浆 Kappa 值为 8~10,且白度高和机械强度好。

翟华敏等^[23]采用 Soda-AQ- O_2 两段氧碱蒸煮的制浆新工艺制备

麦草浆,黑液的除硅率可达80%~90%,原料中60%~80%的碳水化合物保留在浆料中,提高纸浆的得率,减少在回收中的硅。

1.2.1.2 添加助剂法

用来研究的助剂有无机还原性助剂和有机氧化性助剂。无机还原性助剂是硼氢化钠(NaBH_4)和低亚硫酸钠(连二硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)等,有机氧化性助剂主要是蒽醌及其类似物。

匈牙利 Sandor^[24]利用蒽醌-碳酸钠对麦秆、大麦秆、高粱和大麻制浆。这种蒸煮可使纸浆 Kappa 值减小2%~3%,得率提高4%~5%,物理性质改善8%~12%,而且蒸煮温度可降低15~20℃;美国 Dimwel^[25]将2,6-7-二甲基蒽醌和八面体-2,6-7-二甲基蒽醌作为催化助剂,应用于碱法对非木材纤维原料制浆,其蒸煮活性可提高两倍。

山东寿光纸业有限公司^[26]多年来利用烧碱-蒽醌法对麦草制浆,取得了蒸煮速率快,粗浆得率高,草浆白度好等成功经验。近年来又通过不断研究、改进,采用由醌型化合物和带活性环氧基团的表面活性物质组成的 CT-1 蒸煮助剂与烧碱制浆,可达到蒸煮效率高,浆料易漂白,成浆强度高效果;用0.2%~2.0% CO_2 在温度105~110℃预处理亚麻皮,随后在含0.05%~5.00%邻-苯基苯甲酸的介质中进行碱法制浆,可改善纸浆的机械强度性质。

龚光芬^[27]采用专为芦苇碱法蒸煮研制的改性 AQ (XAQ-II),在同等工艺条件下,对几种蒸煮助剂进行了对比试验,结果表明, XAQ-II 型蒸煮助剂可缩短蒸煮时间,提高得率,减少漂白液的用量。巩洪让^[28]报道了螯合剂作为一种蒸煮助剂在麦草烧碱-蒽醌法 (AP-AQ) 制浆中的应用效果。结果表明,在常规麦草 AP-AQ 蒸煮中添加适量的螯合剂不仅可以降低制浆的化学药品消耗量,而且可以提高纸浆得率,稳定浆料质量。刘振华^[29]在烧碱-蒽醌法制浆工艺中加入氧化铝,以提高硅在未漂麦草浆中的留着率,解决或减轻黑液硅的干扰。主要研究了最佳留着浆料中的灰分及二氧化硅的蒸煮工艺,实验结果证明, $\text{NaOH-AQ-Al}_2\text{O}_3$ 蒸煮体系,在用碱量为14%, Al_2O_3 用量为3%,蒽醌用量为0.05%,液比1:5的条件下,升温60min内到达155℃后保温30min卸锅,该工艺可以达到

最好的留硅效果。

石淑兰等^[30]研究了巴克曼 (Buckman) 三种新型蒸煮助剂 (Busperse2282、Busperse2262 和 BLS9011) 在芦苇、麦草、蔗渣和慈竹不同方法制浆中的应用效果。结果表明,在非木材原料的烧碱法蒸煮以及芦苇的碱性亚硫酸盐 (AS) 法蒸煮中,添加各种蒸煮助剂均可起到降低纸浆卡伯值 (3~7) 的显著效果;在达到相同纸浆硬度的情况下,可节约蒸煮用碱量 (2%~3%)。芦苇中性亚硫酸盐 (NS) 法蒸煮,添加醌类助剂也有较好的促进脱木质素的效果。在芦苇和慈竹的硫酸盐法蒸煮中,在达到相同卡伯值情况下,添加助剂可降低硫化度 5%~10%。

1.2.1.3 氢氧化钾法

专利发明人崔安平将氢氧化钾代替烧碱并加入催化剂对麦草和甘蔗渣进行制浆,工艺和传统碱法相同,生产纸浆的同时将黑液全部转化为腐殖酸有机复合肥,黑液实行零的排放。该技术在山西、山东成功地进行了工业装置中试及肥料田间试验。

1.2.1.4 氨法改进

碱法蒸煮非木材纤维的最大不足是黑液黏度高,硅含量大,势必给碱回收带来困难。采用氨法制浆,由于蒸煮废液中含有农作物生长所必需的 N、P、K 等营养元素,不必进行碱回收,可直接用于农田灌溉,为农作物提供水肥资源,但由于需要大量的氨水和很长的蒸煮时间,而未得到进一步的发展和应用。

近年来人们对氨法制浆进行了技术改革。俄罗斯 Loffe 采用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{O}_2$ 对桦木蒸煮,因 O_2 能加速蒸煮进程,大大提高木质素脱除率;东京大学饭山贤治认为,使用稻草为造纸原料时,因稻草是多年生植物,并不是木材,不必使用氢氧化钠,可用苛性钾和氨的混合液代替氢氧化钠。使用这种方法,木质素的脱除率达到 85%,造纸成品率达 58%,比使用氢氧化钠高 15%。稻草黑液因含有 N、K 和木质素等成分,有益于植物的生长,可用作农田肥料。栽培试验表明,以这种废液为肥料的农作物长得健壮,迅速;刘星生^[31]采用苛性钾和氨水蒸煮剂,绿氧做助剂来对甘蔗渣进行蒸煮,

获得适宜的制浆工艺条件,阐述了甘蔗渣 $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ 法制浆工艺机理和特征。

1.2.1.5 石灰-磷酸-O 法

芬兰 Tanczoos^[32] 采用石灰-磷酸-O 对非木材纤维原料制浆,蒸煮后的黑液可直接作为肥料,施于农田,而不必进行碱回收处理,从而减轻环境压力。该工艺能降低纸浆的 Kappa 值和提高纸浆的白度。

1.2.2 亚硫酸盐法的改进

由于亚硫酸法制浆原料的适应性小,所得纸浆强度较低,故应用的原料有很大的局限性。另外,蒸煮废液污染也很难解决。20 世纪 70 年代末,蒽醌作为制浆的催化剂加入碱性亚硫酸盐制浆,取得了较好的效果。

1.2.2.1 硫酸盐-蒽醌法

轻工业部南宁设计院梁东梅^[33] 以甘蔗渣为原料,探索了少量硫化钠-亚硫酸钠-蒽醌法蒸煮的最佳工艺条件,并与碱性亚硫酸钠-蒽醌法制浆进行比较。结果表明,该法是一种得率高、硬度低、成浆色浅、可漂性好的制浆方法,其成纸后的各项物理强度均优于 AS-AQ 浆;江启沛^[34] 进行了碱性亚硫酸钾-甲醛蒸煮麦草工艺优化研究,结果表明总碱量 11%,碱比 0.8, AQ 0.2%,最高温度 165℃ 和保温 150min 是最佳蒸煮条件,所得浆的卡伯值是 15.8,粗浆得率 53.2%。本体系较传统钠基盐蒸煮优势是其经济的废液回收系统。

孟加拉国 Samar Bose^[35] 利用中性亚硫酸盐-蒽醌蒸煮黄麻,产生高得率的类似于硫酸盐法纸浆;吴南松^[36] 用氢氧化钠-亚硫酸钠-蒽醌混合物对棉秆制浆。试验中 NaOH 用量 2.5%~4.5%, Na_2SO_3 用量 8%~16%,蒽醌及其衍生物用量 0.03%~0.08%,在压力为 $3 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 5.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下蒸煮 2.5~4.5h,纸浆得率达到 65%~70%。