

制浆造纸清洁生产 新技术

武书彬 何北海 平清伟 钱丽颖 编著



化学工业出版社

制浆造纸清洁生产新技术

武书彬 何北海 平清伟 钱丽颖 编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

制浆造纸清洁生产新技术/武书彬等编著,一北京:
化学工业出版社,2003.8
ISBN 7-5025-4716-9

I. 制… II. 武… III. ①无污染制浆 ②造纸-无污
染工艺 IV. TS7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 072162 号

制浆造纸清洁生产新技术

武书彬 何北海 平清伟 钱丽颖 编著

责任编辑:陈丽 王秀鸾

责任校对:郑捷

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 14 字数 339 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4716-9/X·323

定 价:36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

内 容 提 要

采用生态环境友好的原料、工艺与装备,实现纤维原料的高效清洁利用,减少生产过程污染的产生与排放,从源头控制消除污染,是造纸工业可持续健康发展的重要措施。本书从速生杨木的制浆特性、溶剂法制浆、纸页高浓成型新技术、生物技术在制浆造纸中的应用、造纸过程白水的循环利用与节水技术等方面,对造纸清洁生产技术进行了较系统的介绍与论述。本书可供造纸工业技术研发和管理人员、造纸与环境保护工作者以及高校相关学科师生阅读参考。

前 言

纤维原料短缺、能源消耗较高与环境污染严重是我国造纸工业面临的三大问题，且在今后相当长时间内一定程度上制约着造纸工业的良性健康发展。近 20 年来，我国纸和纸板年总产量从 1985 年的 540 万吨增长到了 2002 年的 3200 万吨，生产总量居世界第 2 位，但年人均纸与纸板消费量仅为发达国家的十分之一。随着我国社会与国民经济的快速发展，对纸张的需求快速增长，据预测，2005 年到 2015 年间我国纸与纸板年生产量将由 3800 万吨增长到 6500 万吨。显示了我国造纸工业的巨大发展空间。

如何在发展中协调解决好造纸工业的原料与污染问题，使我国造纸工业走持续发展之路，是经济与社会发展的必然要求。提升造纸工业的整体技术与装备水平，发展造纸用速生丰产林，提高原料的利用率和废纸回用率，从生产过程的源头削减污染物的排放量，同时积极采取有效的末端治理措施是解决造纸工业原料短缺与污染问题的有效途径。

本书主要从速生杨木制浆特性，制浆造纸新技术、新工艺（如溶剂法制浆，生物制浆、漂白、脱墨，中高浓成型等）及造纸过程用水循环节水技术几个方面较为系统地介绍了国内外造纸清洁生产技术的研究进展。

本书第 1、2 章由平清伟副教授编写，第 3、6 章由武书彬教授编写，第 4、5 章由何北海教授、钱丽颖老师编写，全书由武书彬教授统稿。书中部分内容是作者近年来的相关研究成果，这些研究工作得到了国家自然科学基金（20246005、29904002）、教育部骨干教师基金、广东省自然科学基金团队项目等资助，在此一并表示感谢。

赵光磊、孙广卫、李梦实、张久政同学等协助整理了本书的部分内容。

由于作者学识与时间有限，编写中难免有不完善与差错之处，谨请予以指教。

编著者

2003 年 5 月

目 录

第 1 章 溶剂法制浆	1
1.1 有机溶剂制浆的历史与现状	2
1.1.1 化学制浆的现状	2
1.1.2 有机溶剂制浆的历史	2
1.1.3 用于制浆的重要有机溶剂	2
1.1.4 有机溶剂制浆研究现状	3
1.2 几种接近工业化生产的有机溶剂制浆方法	3
1.2.1 MD organocell 法 (MD 有机溶剂法)	3
1.2.2 ASAM 法	4
1.2.3 ACETOSOLV 法 (乙酸法)	5
1.2.4 Alcell 法	5
1.2.5 碱性乙醇法制浆	6
1.2.6 溶剂法制浆工艺参数比较	6
1.3 溶剂法与其他制浆方法的比较	7
1.3.1 当今主导制浆方法	7
1.3.2 溶剂法制浆的优缺点	7
1.3.3 几种制浆方法的具体比较	8
1.4 ASAM 制浆	10
1.4.1 ASAM、 CaCl_2 + ASAM 与硫酸盐法制浆的比较	10
1.4.2 获 ASAM + CaCl_2 脱木素历程及碳水化合物的溶出规律	11
1.5 乙醇法制浆	13
1.5.1 自催化乙醇法制浆	13
1.5.2 碱性乙醇法制浆	29
1.5.3 盐催化乙醇法制浆	31
1.5.4 酸催化乙醇法制浆	31
1.5.5 乙醇/氧气制浆	31
参考文献	31
第 2 章 速生杨制浆	34
2.1 我国造纸原料概况	34
2.1.1 2001 年我国造纸业的数据统计	34
2.1.2 我国造纸原料的调整战略	35
2.2 速生杨的种类	37
2.2.1 评价杨树造纸材的标准	37
2.2.2 国内外杨树造纸材良种及其研究历史	38
2.2.3 造纸速生杨的种类及其分布	39

2.3 三倍体毛白杨的化学组成	41
2.3.1 化学组成对比	41
2.3.2 三倍体毛白杨木素结构	42
2.4 三倍体毛白杨的生物结构与纤维形态	45
2.4.1 三倍体毛白杨的显微镜生物结构	45
2.4.2 三倍体毛白杨纤维细胞超微结构	45
2.4.3 三倍体毛白杨的纤维形态	47
2.5 速生杨制浆	49
2.5.1 三倍体毛白杨制备普通化学浆	49
2.5.2 三倍体毛白杨制备高得率浆	50
参考文献	59
第3章 生物技术在制浆造纸中的应用	61
3.1 生物法制浆	61
3.1.1 白腐菌引起的纤维细胞壁结构变化和脱木素作用	61
3.1.2 木素降解的酶系及其作用机制	62
3.1.3 生物机械浆	64
3.1.4 酶法化学浆 (Bio-CP)	69
3.1.5 生物制浆技术工业化应用存在的技术难点	71
3.2 生物酶助漂	72
3.2.1 半纤维素酶用于纸浆漂白	72
3.2.2 白腐菌及木素降解酶生物漂白	83
3.3 废纸生物酶脱墨技术	92
3.3.1 酶法脱墨的机理	92
3.3.2 影响酶脱墨的主要因素	95
3.3.3 酶脱墨浆的特性	100
3.3.4 酶脱墨工艺的环境与经济效益分析	101
3.4 生物技术用于造纸工业树脂控制	102
3.4.1 树脂的化学组成及导致树脂障碍发生的关键物质	102
3.4.2 脂肪酶在树脂控制中的应用	103
3.4.3 真菌用于树脂控制	105
参考文献	106
第4章 纸页高浓成形技术	110
4.1 高浓成形技术及其特点	110
4.1.1 节水	110
4.1.2 节能	111
4.1.3 提高填料和细小纤维的留着率	112
4.1.4 高浓成形纸页的结构特性和强度特性	112
4.2 高浓成形技术的研究进展	113
4.2.1 研究历程	113
4.2.2 主要研究进展	113

4.2.3 国内高浓成形技术的研究进展	115
4.3 高浓成形原理	116
4.3.1 高浓纸浆的流送特性	116
4.3.2 高浓纸浆流送过程中的流体动力学	117
4.3.3 高浓成形的理论	118
4.3.4 高浓湍流发生器	118
4.3.5 高浓流浆箱	119
4.3.6 高浓成形器	119
4.4 高浓成形的中试研究	120
4.4.1 中试研究方案	120
4.4.2 高浓成形纸页的物理特性	121
4.4.3 高浓成形纸页微观特性及其结构成因	123
4.5 高浓成形技术的应用	124
4.5.1 高浓成形技术及其适用特性	124
4.5.2 高低浓结合成形技术在高定量纸板生产中的应用	125
4.5.3 高浓成形技术应用展望	126
参考文献	126
第5章 造纸系统白水封闭与循环回用技术	127
5.1 造纸清洁生产与白水封闭回用	127
5.1.1 水与造纸生产	127
5.1.2 造纸清洁生产与水系统封闭	127
5.1.3 造纸过程的白水封闭循环回用	129
5.2 造纸系统白水封闭回用的研究进展	129
5.2.1 白水封闭回用的基本概念	129
5.2.2 国内外白水封闭回用的研究及应用	132
5.2.3 白水封闭回用后的问题分析	136
5.3 白水封闭回用系统的湿部化学	142
5.3.1 白水封闭对助留助滤的影响	142
5.3.2 PEO/CF 二元助留体系	144
5.3.3 PEO/CF 二元助留体系的絮凝动力学	152
5.3.4 PEO/CF 二元助留体系在封闭系统中的应用	155
5.4 白水封闭回用与非过程元素的积累	156
5.4.1 白水系统中的DCS组分的来源分析	156
5.4.2 白水系统中的非过程元素的积累规律	162
5.5 含机木浆新闻纸白水封闭系统的模拟	165
5.5.1 含机木浆系统的特点	165
5.5.2 含机木浆系统的白水封闭模拟	168
5.5.3 含机木浆系统的“自清洁”机制及其调控	170
5.6 白水封闭回用的管理理念和技术对策	170
5.6.1 “瓶颈理论”与用水管理的理念	170

5.6.2 用界定参数评价回用水质	173
5.6.3 白水回用工艺的高效分离净化技术	177
参考文献	181
第6章 制浆造纸过程节水技术	183
6.1 制浆造纸工业用水质量要求	183
6.1.1 生产用水水质参数	183
6.1.2 水回用的潜在问题	184
6.2 化学浆厂的节水途径与措施	184
6.2.1 化学浆厂节水的途径	184
6.2.2 浆厂水耗	185
6.2.3 制浆厂的节水措施	185
6.3 高得率浆生产中的节水技术	192
6.3.1 高得率浆生产过程的水流类型	192
6.3.2 高得率浆生产过程水的使用	194
6.3.3 高得率制浆废水零排放的思考	198
6.4 废纸浆生产中的节水	198
6.4.1 废纸浆生产工艺概况	198
6.4.2 废纸浆生产系统中“垃圾”类物质的去除	199
6.4.3 节水措施	202
6.5 造纸车间节水措施	202
6.5.1 白水的来源与特性	202
6.5.2 白水的处理与使用方案	204
6.5.3 造纸车间节水的主要途径与措施	207
参考文献	212

第 1 章 溶剂法制浆

我国制浆造纸行业虽然近几年有了突飞猛进的发展,但总体上看,仍然存在着中小型企业多、草浆比重大、一些企业设备落后、污染比较严重等诸多问题。污染问题已引起社会各界的广泛关注。我国众多的制浆造纸企业中,对蒸煮废液进行回收治理的只占 1/3 左右,并且多数集中在规模较大的制浆企业。对于大的硫酸盐法木浆厂而言,碱回收技术日臻成熟,而中小型草浆厂,其蒸煮废液的治理至今仍未找到切实可行的办法,制浆废液不加以处理就直接排放,造成了较严重的环境污染,往往一个厂污染一条河。针对这种污染现状,国家已经下定决心整顿“小造纸”,规模小污染大的小制浆厂一律关闭,规模较大的制浆厂应逐步上马废液的回收、利用系统,否则将关停并转。众所周知,燃烧法碱回收是目前治理黑液的最佳工艺,但对草浆黑液却表现出很大的不适应性。因为草浆黑液热值低、黏度大,并有硅干扰等问题存在,不利于碱回收系统的正常运行。虽然近几年,一些大型草浆厂采用诸如湿法备料等除硅技术手段,碱回收也能勉强运行,可是回收效率很低,经济效益比较差。所以研究开发污染小的清洁制浆技术迫在眉睫。

其实,关闭“小造纸”是迫不得已的措施,也不是解决问题的根本办法。这有如下几个方面的原因:一是我国的制浆能力原本就小于总需求,每年都要从国外进口大量的商品浆,如果关闭中小型浆厂,进口商品浆、废纸浆的数量必然急剧加大,需要花费大量的外汇;二是我国森林资源极度匮乏,一直以来,造纸植物纤维原料都以草类原料为主,草浆占据很高的比重,而草类原料收割季节性强,收集和贮存都不方便,想把草浆厂的规模搞大也十分困难。这些客观因素加之解放初期一些主管部门主观决策失误导致了我国制浆造纸企业规模小、数量多的格局。虽然进入 20 世纪 90 年代后,我国筹建了几个规模较大的制浆厂,像湛江、海南、南宁等地陆续建成了规模在 10 万吨以上的大浆厂,一些规模更大的制浆厂(包括化机浆等高得率浆厂)正在规划或建设中。但是,这些大浆厂都以木材为原料,我国的森林资源又极其有限,依靠木材进口更非长久之计,因为就全球范围而言,森林资源也在不断锐减。据估算,全球每年森林面积净减少量约为 1600 万公顷,而造纸行业是木材的消耗大户。鉴于此,制浆业发达的国家,在大力倡导废纸回收利用、积极营建造纸林的同时,也正在不断开发利用非木材植物纤维资源。可以肯定地说,就目前局面而言,我国制浆造纸行业不使用草类原料是根本行不通的。

这样,既要充分利用非木材植物纤维资源,又要减少污染、保护环境,传统的制浆方法已无力承担这样的重任,必须开发新的制浆工艺。R. Mline 指出^[1],推动制浆发展的主要动力是:环保因素、纤维原料的使用、产品的质量和技术/经济指标(包括规模、投资、生产成本等)。因此,制浆发展的新趋势也许最好用这句话来概括,即“纤维原料精炼概念”^[2]。此概念所依据的基本原理不同于诸如硫酸盐、亚硫酸盐等传统的制浆工艺,在这里,纤维原料不再简单地被视为纤维素纤维的来源,而是作为一种复合材料,从中可以分离诸多有用的产物,纸浆只是其中之一。

有机溶剂制浆便是“纤维原料精炼”的典型代表,用植物纤维原料“精炼”出纸浆、木素和半纤维素等产品,并尽量减少环境污染。

1.1 有机溶剂制浆的历史与现状

1.1.1 化学制浆的现状

在过去的一百多年中,虽然真正具有商业价值的制浆方法并不多,但人们尝试新制浆方法的努力却从未间断过。毫无疑问,在各种制浆方法的竞争中,化学制浆领域的硫酸盐法制浆是真正的获胜者。可如今制浆领域正在发生一些变化,硫酸盐法制浆的统治地位正面临挑战。就硫酸盐法制浆而言,一直伴随着它的大气污染问题一直没有得到很好的解决,所以,硫酸盐法制浆自从其在德国诞生之日起,便遭到德国当局的禁止。另外,硫酸盐法制浆对非木材原料也表现出一定的不适应性(主要是黑液回收方面)。所以,造纸业为保持高速度发展不得不毁坏大片森林。Punya^[3]曾说过,人们已经对制浆造纸商完全失去信任,由于这些人破坏了伊甸园似的森林,不顾多种生物的定居和自然界之美,留在他们身后的是冒烟的烟囱和恶臭的气味。硫酸盐法制浆除了污染大气和破坏森林资源外,巨额的投资和较高的能耗也是其致命的缺点。虽然硫酸盐法制浆工艺在不断地改进,但由于其自身存在众多难以克服的缺点,现在剩下的优点可能仅仅是其优良的成浆品质了。溶剂法制浆凭借其自身的众多优点,逐渐成为一种被行家看好的、具有广阔发展前途的制浆方法。

1.1.2 有机溶剂制浆的历史

用含水乙醇溶液从木材中提取木素的试验始于1893年^[4]。1929~1937年间,Aronovsky和Gortner等人在用醇类制浆的研究领域做了大量工作,积累了一些经验。他们研究发现,正丁醇和正戊醇所生产的纸浆比乙醇和甲醇生产的纸浆硬度低、得率高,但乙醇和甲醇更容易回收^[5]。第二次世界大战前后,奥地利人Theodore Kleinert和Tayenthanl等人以木材为原料,在乙醇水溶液脱木素方面取得了突破性进展,并于1932年取得了美国专利局的专利^[6]。在后续的研究中,他们对原专利进行了修改和完善,于1972年取得了乙醇制浆方法的新专利^[7]。Kleinert等人当时的研究,采用的方法是直接用乙醇水溶液蒸煮木片,重点考察这种方法能否成浆以及成浆质量等方面的问题,并没有考虑安全操作、乙醇回收和副产品的综合利用等相关问题。1978年,加拿大造纸协会的Diebold等人全方位考虑了乙醇水溶液制浆工艺问题,克服了以往研究中的一些缺点,完善了工艺,并申请了专利。经过上述科学家的不懈努力,乙醇水溶液制浆取得了令人鼓舞的成果:浆的得率比硫酸盐法高2~7个百分点,浆的性能也与硫酸盐法接近。受此鼓舞,在后续的几十年中,特别是近20年,许多科学家纷纷投身到有机溶剂制浆领域,硕果累累^[8~13],有一些方法已接近工业化生产水平,而所采用的有机溶剂也不仅仅局限于醇类溶剂,已有多种有机溶剂被尝试用于制浆。

1.1.3 用于制浆的重要有机溶剂

曾被用于制浆的有机溶剂种类很多,这里只列举被研究者认为具有发展前途或已经取得较好效果的溶剂品种。它们主要有如下6大类。

● 醇类有机溶剂:单羟基醇中的甲醇、乙醇、正丁醇、正戊醇,双羟基醇中的乙二醇、丙二醇等。

● 有机酸类溶剂:甲酸(蚁酸)、乙酸(醋酸)、甲酸+乙酸等。

● 酯类有机溶剂:乙酸乙酯。

● 复合有机溶剂:甲醇+乙酸、乙酸乙酯+乙醇+乙酸等。

● 酚类有机溶剂:苯酚、甲酚、混合甲酚。

● 活性有机溶剂:二甲亚砜、二噁烷、二乙醇胺等。

在以上 6 类有机溶剂中, 有机醇类和有机酸类溶剂是研究中最常用的有机溶剂。在醇类有机溶剂中, 甲醇和乙醇被研究得最早, 至今也被认为是最重要的制浆溶剂。

1.1.4 有机溶剂制浆研究现状

在所有的有机溶剂中, 乙醇是被研究得最多的一种有机溶剂, 现在世界上有包括中国在内的十几个国家的研究人员投身于此项研究之中, 比较成熟的工艺是加拿大 Repap 公司的 Alcell 工艺, 他们也占据该研究领域的前沿位置。

研究甲醇制浆的代表人物是加拿大人 Paszner 以及德国人 Rudolf Patt 和 Othar Kordsachia。这方面的研究工作始于 1976 年, 1982 年获得专利。代表方法是德国 Techell 公司的有机溶剂法 (Organocell)^[14]、德国 Kraftanlagen Heidelberg 公司的 ASAM 法以及荷兰和瑞士人联合开发的“Alpulp”法^[15]。

研究有机酸制浆的学者也很多, 美国的 Pennsylvania 州 Jannon 大学的 Jordan 等人^[16]研究甲酸制浆, 并于 1982 年获得专利; 美国威斯康辛州立大学的 R. A. Young 和德国的 Nimiz 在 1985 年同时公布了他们在乙酸制浆方面的研究成果^[16,17]。代表方法是 Kemiraoy 与 Finishish 制浆造纸学院联合研制成功的 Milox 法^[17,18], 德国 KunzHolding 公司的 ACETOSOLV 工艺也取得了很大成功。近几年, 巴西、埃及、日本、波兰、俄罗斯等国都有科学家在从事有机酸溶剂制浆的相关研究工作。

研究酚类溶剂制浆的是瑞士人 Battelle 和芬兰人 Rintekno Oy, 他们正准备建立一个中试厂。制浆时使用酚和盐酸, 反应温度 100℃, 在常压下进行。制浆后的废液冷却后分成两层, 水溶液层中含半纤维素, 酚层中含有木素, 酚类的损失由木素氢裂解补充, 含半纤维素的水溶液层经进一步水解还会得到聚戊糖等副产品。

日本专利报道了用二甲亚砜制浆的成果^[16]。将木片用二甲亚砜在 120℃ 左右处理 1h, 二甲亚砜慢慢将木素及树脂类物质溶出, 除去溶剂后, 再加入醋酸乙醇混合液, 低温下放置 12h 后, 洗去混合液后木片即变成柔软的纸浆。回收二甲亚砜时, 还能得到木素等副产品。

近些年, 有机溶剂制浆工艺研究是目前一个比较热门的研究领域, 随着技术的不断成熟, 预计在不远的将来, 有机溶剂制浆会实现工业化生产。

1.2 几种接近工业化生产的有机溶剂制浆方法

文献 [19] 介绍了几种接近工业化生产的有机溶剂制浆方法, 参阅近几年的研究情况, 简要介绍如下。

1.2.1 MD organocell 法^[20] (MD 有机溶剂法)

该制浆方法从 20 世纪 70 年代末开始研究, 1985 年 10 月在原联邦德国召开的国际清洁技术讨论会上, 联邦德国 MD 公司介绍了在原联邦研究与技术部的支持下, 有多家研究单位合作开发的 MD 有机溶剂制浆技术, 重点介绍了研制的进展极其前景。MD 有机溶剂制浆的技术专利归 MD 公司所有, 后来该技术被 Technocell (或 Thyssen) 公司购买。但整套工艺仍沿袭过去称谓, 称为 MD Organocell 法。

MD Organocell 法蒸煮是在 Kamyr 连续蒸煮器中进行的, 所用原料是针叶木和阔叶木的混合木片。MD organocell 法制浆工艺总体上可分为两个阶段: 第一段用 50% (v/v, 体积比) 的甲醇水溶液在 190℃ 抽提木片 20~50min, 该段完成后, 约有 20% 的木素、大部分半纤维素和可抽提物进入蒸煮液; 第二段可视为纯脱木素段, 根据所需浆的硬度加入不定量

的碱,一般用 18%~22% (对木片) 的 NaOH 和少量蒽醌 (AQ) 以及 30% (V/V) 的甲醇在 160~170℃ 温度下抽提 60min 左右。整个反应时间约 80~120min。第一段废液用降膜式蒸发器蒸发,蒸发出绝大部分甲醇后木素沉淀下来,用离心分离机把沉淀下来的木素从含半纤维素和抽提物的水溶液中分离出来,第二段废液的回收,也是先回收有机溶剂,残液可以用碱回收或其他方法进行处理。所得浆卡伯值为 20~30,采用 ODED (氧漂、二氧化氯、碱处理、二氧化氯四段漂) 可达到较高白度。一个日产 5t 的中试厂,于 1987 年在德国的 Pasing 投产,中试取得了令人满意的结果。于是,Technooell (或 Thyssen) 公司决定在 Kelheim 用该方法建造一座年产 15 万吨的漂白针叶木浆厂。该厂在 1992 年开始投产。不幸的是,该公司因费用超支、药剂回收系统问题较大以及工厂建厂之初存在一些合作问题而宣告破产。

1.2.2 ASAM 法

ASAM 法碱性亚钠蒽醌甲醇法^[2,17,19],德国 Kraftanlagen Heidelberg (KH) 公司的工作人员,在 20 世纪 80 年代初,得知汉堡大学的科学家 Rudolf Patt 和 othar Kordsachia 在碱性亚硫酸盐制浆过程中结合溶剂制浆方面取得的成果,研究出一种新型制浆方法,经过考察、论证,决定与两位科学家合作,继续开发该项制浆技术。该制浆工艺以亚硫酸钠为主剂,辅以碳酸钠、苛性钠或两者并用,再加入蒽醌作为催化剂,初步碎解木素,最后使用不等量的甲醇作为有机溶剂将木素溶出。该工艺之所以称为 ASAM 法,是取该技术所用化学药品英文名的第一个字母——A (Alkaline, 碱)、S (Sulfite, 亚硫酸盐)、A (Anthraquinone, 蒽醌) 和 M (Methanol, 甲醇) 合并而成的。

汉堡大学的研究成果主要包括以下几点:

- 纸浆得率有较大增加;
- 裂断长较高;
- 德国的各种木材均可用此工艺制浆;该工艺对树木剥皮的要求也不高;
- 按比例放大系统所要用的设备和化学品都是已在碱性亚硫酸盐工艺中使用多年,比较成熟的传统设备,仅需增加甲醇回收设备;
- 未漂 ASAM 浆有较好的白度;可用较少的化学品漂白而且无需采用氯漂;
- 由于漂剂可不用氯,因此工艺过程不会释放 AOX (可吸附有机卤化物),漂白段的污水可同黑液一起蒸发、燃烧,其余的排水则可回收再用,这样就可以减少废水量,并且由于废水 BOD 值较低,所设污水处理站的投资也低;
- 没有恶臭气体排空,酸性亚硫酸盐法排出的游离二氧化硫,硫酸盐法排放的还原性硫化物都会产生恶臭气味。

ASAM 法对外公布的工艺条件为:亚硫酸钠用量 20% (对绝干木片,以 NaOH 计), 5% NaOH, 0.1% 蒽醌,甲醇浓度 20%,液比 1:4,最高温度 175℃,保温时间 3h 左右,所得的浆卡伯值 30 以上。但浆易漂白,成纸物理性能优于硫酸盐浆。1985 年, KH (Kunz Holding) 公司买下了此工艺,并按比例扩大了系统的能力。Feldmuhle 公司随后与 KH 公司合作进一步扩大了试验。一个日产 5t 浆的 ASAM 法制浆中试车间,于 1989 年 11 月在德国 Baienfurt 所属的 Baienfurt 厂的场地和设施上进行,所得浆料的质量与小试结果相似。Patt 教授也参加了此项中试,并提供科技咨询。中试的结果一样令人满意,于是 KH 公司最近在世界各国申请了应用此项工艺的专利。

在后面的章节 (1.4) 中将重点介绍我国草类原料 ASAM 制浆的研究成果。

1.2.3 ACETOSOLV 法 (乙酸法)

1984 年, Nimz 申请了使用醋酸制浆的专利。Nimz 是德国汉堡的林业和木材联邦研究院所属的木材和化学研究所的教授。几乎与此同时, 美国威斯康星大学林业学教授 R. A. Yunog 也在该领域从事相关研究工作。1985 年在加拿大召开的国际木材与制浆化学研讨会上, 两人都发表了这方面的研究成果。之后, 德国的 KH 公司购得了 Nimz 教授的专利, 在其所属的 Gschwend 厂建成了一个日产 150kg 浆的中试车间。工艺条件为: 93% 纯度的醋酸和 0.1%~0.2% 的盐酸 (催化剂) 作为萃取液, 常压条件下, 在 140℃ 保温, 处理木片 3h 左右。反应完了, 向所得浆中 (内含 70% 浓度的醋酸溶液) 加入对木材量 3%~5% 的过氧化氢, 在 80℃ 下, 作用 8h 后即可得到性质优良的纸浆。反应所用设备是一个旋转的抽提器。因为过氧化氢与醋酸化合而成的过氧化乙酸本身就是一种强效的漂白剂, 所以该浆不需要再加以漂白。该工艺剂有以下优点:

- 醋酸和盐酸通过蒸馏的方法回收;
- 木素、半纤维素可以回收并且不含硫;
- 原料中所含的乙酰基在反应过程中水解生成醋酸, 生成的醋酸量基本上可以补充制浆时醋酸的消耗量;
- 洗浆用水量大大降低;
- 可以减少漂白工序;
- 基本上不产生废水。

1.2.4 Alcell 法

1978 年, Diebold、Katzen、Howard 及 Gowan 改进了 Kleinert 的方法, 取得了专利, 即著名的 APR (Alcohol Pulping and Recovery) 工艺。1981 年, 美国 BEC (Biological Energy Corporation) 购买了该专利, 并在美国 Pennsylvania 州 Vally Forge 建了一个中试厂, 将木片放在一个抽提器中用高温乙醇水溶液进行高温置换抽提, 使浆达到较低的硬度。1984 年加拿大的 Repap 公司购得 BEC 公司技术所有权后, 在加拿大政府的支持下, 共投资二亿多加币用于该技术的研究和开发工作。1989 年, 一个日产 30t 的试验工厂在加拿大 New-Brunswick 省 Miarmichi 市建成, 标志着 Repap 公司为这项事业做出的努力达到一个新的高峰。之后的几年运作中, 该公司一直试验并优化 APR 工艺, 以便为其工业化做好准备。至 1996 年, 该厂共生产了 3500 匹优质漂白木浆, 并回收了高附加值的副产品, 副产品主要是木素和糠醛。

Repap 国际企业集团于 1993 年成立了 ALCELL 技术公司, 并将 APR 工艺正式命名为 ALCELL^[21,22] (自催化乙醇法中的一种)。ALCELL 技术公司致力于在全球推广该技术, 帮助设计、建造 ALCELL 工厂, 并提供产品销售支持。今天在许多国家, ALCELL 技术公司已获得十多项有关 ALCELL 工艺及其副产品的专利, 并有数项专利正在审批之中。此研究项目的关键技术和工艺问题已得到解决。ALCELL 木素已在市场上销售, 其环境评估也已圆满结束。在 1994 年, ALCELL 技术公司成功地收购了 Noranda 林产品公司下属的一个停产的亚硫酸盐浆厂, 该厂位于加拿大 New Brunswick 省 Atholville 市。ALCELL 公司接管该厂后, 即着手将其改造为现代化的 ALCELL 制浆企业该厂的产量情况如下 (单位: t/a):

- 漂白木浆 144000;
- 高纯度木素 50000;

- 低分子量木素 4500;
- 醋酸 8500;
- 半纤维素 14500;
- 糠醛 2500。

ALCELL 工艺是一项与传统的化学制浆方法有本质区别的全新技术。简单的工艺过程如图 1.1 所示。

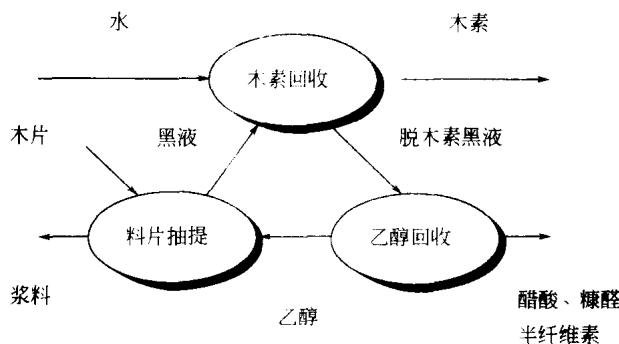


图 1.1 Alcell 工艺原理图

传统方法使用无机化合物（硫化钠和烧碱）作为蒸煮剂。相反，ALCELL 只使用乙醇和水来溶解和分离纤维素中的非纤维素物质。大部分木素、抽出物和半纤维素溶解于乙醇和水的混合液之后，纸浆被输送到洗浆机，洗浆之后再送漂白和除渣工序进行处理，良浆泵送去抄纸。从植物纤维料片到纸浆的转变过程，发生在一个高压（ $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ ）、高温（一般 190°C 以上）的抽提器中，将木片“抽提”成浆后，处理所得黑液，并回收木素、糠醛、醋酸和乙醇。乙醇回收后再循环用于蒸煮，经过处理，高纯度不含硫的木素从黑液中分离出来。

在后面的章节（1.5）中将结合 Alcell 制浆技术重点讨论自催化乙醇法制浆。

1.2.5 碱性乙醇法制浆

详见后面章节（1.5.2）中的内容，这里不再赘述。

1.2.6 溶剂法制浆工艺参数比较

表 1.1 列出了几种接近工业化生产的溶剂法制浆的工艺参数。除了 Alcell 法外，其他方法对目前广泛使用的造纸原料都适用。

表 1.1 溶剂法制浆主要工艺参数

项目	MD organocell	Alcell	ASAM	ACETOCELL	Alkali-ethanol
段数	两段	多段	单段	单段	单段
适用原料	针叶木 阔叶木 草类原料	阔叶木 草类原料	针叶木 阔叶木 草类原料	针叶木 阔叶木 草类原料	针叶木 阔叶木 草类原料
溶剂	甲醇+水	乙醇+水	甲醇	乙酸+水	乙醇+水
无机盐	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$		$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$		NaOH
助剂	AQ		AQ	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{HCl}$	
溶剂浓度/%	50	50	15~25	93	50
温度/ $^\circ\text{C}$	第一段:190 第二段:160~170	185~200 (共3段)	170	80~150	165~170
时间/h	1.6~2.0	2.5~3.0	1.6~3.0	2.0~3.0	2.5~3.0

1.3 溶剂法与其他制浆方法的比较

1.3.1 当今主导制浆方法

在过去的很多年间,亚硫酸盐法制浆一直是一种受青睐的方法,特别是用木材原料生产化学浆时更是这样,与未漂硫酸盐浆比较,未漂酸性亚硫酸盐浆的色泽浅淡,并且易于漂到较高白度。但是,与硫酸盐浆相比,浆的强度较低,限制了浆的用途。可当时的情况是,硫酸盐浆由于色泽较深,难以漂到可与亚硫酸盐浆相比的白度,因而在使用上受到一定限制。

由于二氧化氯漂白剂的发现,削弱了亚硫酸盐法制浆在制浆工业中的优势,而硫酸盐法制浆则成为生产全漂化学浆的首选。从一种方法到另一种方法的转变,还受到其他许多因素的促进作用,这就是:硫酸盐法制浆可适用的纤维原料包括高树脂含量的松木,而酸性亚硫酸盐法制浆则适用树脂含量较低的材种,并且由于碱回收可以回收蒸煮用的大部分碱、热量,这就使得硫酸盐法制浆成为当今广泛使用的制浆方法。但硫酸盐法制浆也有一些明显的弱点,这在近几年才被人们意识到,并将成为今后潜在的问题。其中最明显的是硫酸盐浆厂对环境的影响,特别是生产过程所释放出的臭味以及在要求严格控制环境保护的地区建厂投资的经济性问题。尽管在现代化硫酸盐浆厂,只要增设适当处理设施,便可以大大减少这类含硫化学品,但必然会有含硫副产物的出现。这类含硫副产物虽然臭味很轻,但终归还是会跑到环境中的。

显而易见,通过碱回收处理黑液的工艺方法并不能彻底解决硫酸盐浆厂的环境污染问题。增加处理设施意味着增加投资,碱回收所需费用在总投资额中有占较大的份额。为收回投资,有可能需要扩大制浆生产能力,即生产的规模必须很大工厂才能盈利。这又牵连到原木的来源和供应问题。

现在,在我国草类原料广为采用的碱法(以烧碱法、碱性亚钠法、硫酸盐法为主)制浆。药品回收存在的问题更多。为此,人们正在寻找一种新制浆方法,它能适用于纤维原料,可以取得可与硫酸盐浆相比拟的强度,制浆所用化学药品必须易于回收,对环境污染较小。最有可能的新制浆方法就是溶剂法。

1.3.2 溶剂法制浆的优缺点

1.3.2.1 溶剂法制浆的优点

溶剂法制浆与传统制浆方法相比,有很多优点。

(1) 投资省、成本低

与同等规模的硫酸盐浆厂相比,投资可节省 40%~50%,吨浆成本降低 15%~20%。节省投资的原因主要是药品回收系统比较简单,投资省。低投资,加之从副产品所获利益,因此浆的成本低。

(2) 盈亏平衡点所需规模小

在发达国家,建一个硫酸盐浆厂,能获利的最小规模是年产 15 万吨浆。而有机溶剂制浆厂盈利的规模只是年产 1~3 万吨浆。这样,用草类纤维作原料,投入少量资金,可以建造规模比较小的浆厂。这对资金短缺、森林资源匮乏的国家发展造纸业意义很大。

(3) 污染小

没有令人厌烦的含硫气体放出,整个制浆过程用水量非常少,生成的残液量也少,残液量少,污染物浓度就小,处理起来也比较容易。实际上,经过实际测量,有机溶剂法制浆从

蒸煮到漂白的整个过程中，产生水污染物总量较硫酸盐法、亚硫酸盐法和烧碱法都低，因此，总体上看有机溶剂法制浆的污染很小。

(4) 副产物的回收与利用

传统硫酸盐法制浆黑液中的有机副产物多被燃烧掉了，有机化学家对这种野蛮的做法非常不满。比如说木素，除非将木素留在纸浆中，否则，碱法制浆所得木素可供选择的可能只有作燃料一种。而有机溶剂抽提出的木素，特点是憎水、基本不含糖分、含的灰分也很少、结构破坏小，结构中仍含有大量的活性基因，故改性和利用相对容易。这样，副产品木素可作为制备表面活性剂、高分子树脂的原材料，成为市场上的抢手货。此外，还可以生产出糠醛、醋酸、半纤维素糖浆等副产品，给企业带来很大的利润。

(5) 浆的得率高，成浆性能好

大多数有机溶剂制浆方法，浆的得率均比硫酸盐浆约高 2~5 个百分点，浆的性能接近或优于硫酸盐浆。一般情况下，有机溶剂浆的打浆适应性、漂白适应性都要优于硫酸盐浆。纸张挺度、不透明度、吸收性能都好，其他指标接近硫酸盐浆，可用来抄造高档纸或纸板。

1.3.2.2 溶剂法制浆的缺点

溶剂法制浆也有一些缺点。

(1) 有些有机溶剂制浆方法不是对所有的原料都适合

比如自催化乙醇法制浆，对针叶木的适应性差，对不同种类的阔叶树适应性也不同，如白杨脱木素效果好，赤桉和桉树则较差。让木片加工厂将这些木片区分开来是比较困难的。

(2) 木素等副产品的进一步研究、开发利用也是十分紧迫的任务

因为溶剂法制浆一旦推广，必然伴有大量木素等副产品上市。但目前大多数研究多集中在工艺优化方面，对机理的研究很少，对副产品的开发利用研究也比较少。这种现状对溶剂法制浆的进一步发展必然带来不利影响。

(3) 相关设备的研发比较滞后，技术不够成熟

大多数溶剂法制浆处于中试阶段，对设备的研发的投入较少，随着研究的进一步发展，此项缺点可以克服。

1.3.3 几种制浆方法的具体比较

1.3.3.1 几种制浆方法优点分

瑞典高级顾问 Punya Chaudhurl 从多个方面比较了烧碱/硫酸盐法、碱性亚硫酸盐法、乙醇法、乙二醇法的优点分。其结果列于表 1.2 中。

表 1.2 几种制浆方法的比较(优点分)

比较项目	制浆方法				比较项目	制浆方法			
	烧碱/ 硫酸盐	碱性亚 硫酸盐	乙醇	乙二醇		烧碱/ 硫酸盐	碱性亚 硫酸盐	乙醇	乙二醇
蒸煮方法的选择性	5	6	6	6	需要能量: 蒸煮	5	5	6	6
纸浆得率	5	6	6	6	碱回收	7	7	6	4
药品消耗: 蒸煮	4	3	6	5	投资费用: 制浆线	6	4	4	5
漂白	6	6	5	5	碱回收线	3	4	6	5
化学药品回收	8	7	7	6	操作简易性	5	5	4	6
排污: 固体	5	5	6	6	工艺成熟状况	8	6	5	3
液体	5	6	6	6	设备技术状况	8	8	3	5
气体	4	5	4	6	得分总计	84	83	80	80