

最新

碱法制浆技术

〔美〕 E. W. 马科隆

T. M. 格雷

编

曹邦威

译



中国轻工业出版社

原 书 序 言

这本书是1964年S.Rydholm的《制浆工艺》出版以来,目前在硫酸盐和碱法制浆方面最好的技术书。本书已输入到计算机存储器中。

本书的各篇体现了任何技术书在基本原理和工厂生产实践方面最完整的内容。这套首次出版,但其历史可追溯到50年前的系列丛书,内容深入浅出,其文字和图表资料具有最大的应用价值。

为满足工业上对碱法制浆工艺最新资料的需求,本书编写工作历时8年。第一篇讨论工艺过程的化学原理;第二篇讨论工厂的实际运行;第三篇漂白;第四篇碱回收;第五篇纸浆用途。

感谢共同编辑者Earl Malcolm和Tom Grace以及为本书出版做出贡献的主要作者: T.Adams, D.W.Clayton, B.Cowan, D.Easty, D.Einspahr, D.E. Fletcher, T.M. Grace, A.W. Hooper, O.V. Ingruber, W. Lonsky, E.W. Malcolm, T. McDonough, L. Nordman, J.K. Perkins, D.W.Reeve, L. Schroeder, G.A.Smook, N. Thompson, S. Van Fleet和B.Wikdahl。特别感谢Catharine Findly作为业务编辑和我们一起做了大量的组织工作。

年轻的造纸专家和学生们将理解理论与应用实践的明确区分。不论从何种意义上说,本书不愧是一本经典性的著作。

M.A.Kocurek

目 录

第一篇 碱法制浆化学原理

第一章 总论	(1)
第一节 引言	(1)
第二节 碱法制浆的历史	(2)
第三节 硫酸盐法工艺简述	(6)
第四节 硫酸盐法制浆的标准术语	(8)
第二章 硫酸盐法药液	(13)
第一节 硫酸盐法药液的成分	(13)
第二节 硫酸盐法药液的分析	(16)
第三章 木材成分的化学反应	(22)
第一节 木材的结构和成分	(22)
第二节 木材碳水化合物的反应	(28)
第三节 木素的反应	(39)
第四章 硫酸盐法制浆的动力学和模型化	(47)
第一节 化学动力学	(48)
第二节 物质传递方式	(67)
第三节 实验模型	(73)
第五章 工艺变数	(80)
第一节 概述	(80)
第二节 实验室结果的分析	(82)
第三节 罗斯(ROSS)图	(83)
第四节 与木材有关的变数	(85)
第五节 与工艺有关的变数	(93)
第六节 与制浆生产运行有关的变数	(104)
第六章 硫酸盐法工艺的改进	(120)
参考文献(第一章至第六章)	(129)

第二篇 制浆厂的生产运行

第七章 制浆厂的总运行方针	(138)
第一节 引言	(138)
第二节 厂址选择	(139)
第三节 工艺设计和工厂布局	(139)

第四节 工厂的运行(生产控制)·····	(141)
第五节 库存量控制·····	(143)
第六节 经济分析·····	(143)
第七节 成本控制·····	(145)
参考文献·····	(147)
第八章 碱法蒸煮系统 ·····	(148)
第一节 间歇蒸煮器及其操作·····	(149)
第二节 连续蒸煮器及其操作·····	(160)
第三节 间歇蒸煮与连续蒸煮的比较·····	(183)
第四节 蒸煮器的结垢和腐蚀·····	(184)
参考文献·····	(189)
参考书目·····	(190)
第九章 蒸煮器的优化运行与控制 ·····	(191)
第一节 运行对策和核查·····	(191)
第二节 硫酸盐法间歇蒸煮·····	(202)
第三节 连续蒸煮器的控制·····	(239)
参考文献·····	(257)
第十章 硫酸盐浆的后处理 ·····	(259)
第一节 引言·····	(259)
第二节 喷放锅及其搅拌·····	(260)
第三节 纸板用浆的预洗涤·····	(267)
第四节 中得率浆的预洗涤·····	(275)
第五节 可漂浆的预洗涤·····	(279)
第六节 本色浆的洗涤·····	(280)
第七节 中浓操作·····	(283)
第八节 浓缩·····	(287)
第九节 纸浆贮存·····	(290)
第十节 高浓贮浆塔·····	(291)
第十一节 外销浆的制备·····	(294)
参考文献·····	(295)
第十一章 本色浆的洗涤 ·····	(300)
第一节 洗浆目的·····	(300)
第二节 一般性资料·····	(300)
第三节 基本洗涤方式·····	(302)
第四节 鼓式洗浆机能力及效率·····	(321)
第五节 经济目标·····	(323)
第六节 数学计算特性·····	(323)
第七节 关于“碱损”的报告·····	(329)

第八节 洗浆系统的试验分析及事故处理	(329)
参考文献	(339)
第十二章 化学浆筛选	(340)
第一节 筛选的目的及理论	(340)
第二节 筛选系统的工艺设计	(361)
第三节 筛选操作和故障排除	(373)
参考文献	(391)
第十三章 浆料的离心净化	(393)
第一节 引言	(393)
第二节 基本原理	(393)
第三节 前向式水力旋沉器	(396)
第四节 反向式水力旋沉器	(410)
参考文献	(414)

第三篇 硫酸盐浆漂白

序言	(415)
第十四章 漂白技术	(415)
第一节 漂白在工业上的重要性	(415)
第二节 漂白浆的性能	(417)
第三节 漂白工艺	(433)
第四节 漂白工段	(437)
参考文献	(451)
第十五章 漂白化学原理	(453)
第一节 漂白用化学品	(453)
第二节 二氧化氯的制造方法	(461)
第三节 漂白中的化学反应	(465)
参考文献	(475)
第十六章 脱木素作用的工艺变数	(477)
第一节 脱木素作用工艺过程	(477)
第二节 工艺流程	(477)
第三节 氯化的工艺条件	(478)
第四节 碱抽提的工艺条件	(481)
第五节 CE段脱木素作用的控制	(484)
第六节 氧脱木素	(485)
参考文献	(488)
第十七章 增白作用的工艺变数	(490)
第一节 增白作用工艺过程	(490)
第二节 工艺流程	(490)

第三节	二氧化氯段的工艺条件	(491)
第四节	次氯酸盐漂白的工艺条件	(494)
第五节	E ₂ 碱抽提段	(496)
第六节	过氧化氢漂白的工艺条件	(497)
第七节	增白段化学品的混合	(498)
	参考文献	(498)

第四篇 硫酸盐法碱回收

第十八章	硫酸盐法碱回收概述	(500)
第一节	引言	(500)
第二节	工艺过程简述	(500)
第三节	化学品回收的重要性	(503)
第十九章	黑液蒸发	(504)
第一节	黑液	(504)
第二节	黑液蒸发	(505)
	参考文献(第十八章至第十九章)	(561)
第二十章	黑液燃烧	(564)
第一节	引言	(564)
第二节	碱回收炉设备	(565)
第三节	物料和能量平衡	(568)
第四节	黑液液滴的燃烧	(582)
第五节	炉膛燃烧工艺过程	(587)
第六节	上炉膛的积灰和堵塞	(594)
第七节	最新的发展趋势及改进	(597)
	参考文献	(598)
第二十一章	白液制备	(600)
第一节	概述	(600)
第二节	消化和苛化的化学机理	(603)
第三节	分离工艺	(610)
第四节	工艺操作过程	(614)
	参考文献	(627)
第二十二章	石灰再烧	(628)
第一节	白泥的焙烧	(628)
第二节	回转式石灰窑	(629)
第三节	流化床焙烧炉	(644)
	参考文献	(647)
第二十三章	副产品回收	(648)
第一节	引言	(648)

第二节	硫酸盐法制浆的塔罗油皂化物回收	(649)
第三节	塔罗油皂化物的酸化	(651)
第四节	硫酸盐法制浆的粗硫酸盐松节油回收	(651)
参考文献		(654)

第五篇 纸浆用途

第二十四章	化学浆的应用	(655)
第一节	纸张的特性	(655)
第二节	纤维的性能	(655)
第三节	打浆	(657)
第四节	纸页成形和结合键	(657)
第五节	造纸用浆	(658)
第六节	纸浆的评价	(660)
第七节	不同用途的纤维配比	(662)
第八节	结语	(668)
参考文献		(668)
原书作者小传		(669)
附: 各章审稿人简况		(672)
译后记		(673)

第一篇 碱法制浆化学原理

作者: DAVID CLAYTON, DWIGHT EASTY, DEAN EINSPAHR, WERNER LONSKY, EARL MALCOLM, THOMAS MCDONOUGH, LELAND SCHROEDER, NORMAN THOMPSON

第一章 总 论

第一节 引 言

碱法制浆是指用碱溶液处理含纤维素的植物纤维原料的所有制浆方法。这些植物原料包括:

- (1) 针叶木(软木), 木素含量27%~33%。
- (2) 阔叶木(硬木), 木素含量16%~24%。
- (3) 非木材纤维, 诸如禾草、蔗渣、竹子和西班牙草, 木素含量11%~20%。

碱法制浆的主要目的是尽量除去木素, 使纤维彼此容易分离开来, 从而生产出纸浆来。

制浆条件的范围从开始煮沸的pH 13~14到蒸煮终了的pH 12~13。据1983年统计, 几乎所有化学浆是用木材为原料并使用硫酸盐法的(图1)。硫酸盐法是在170℃以上温度用氢氧化钠和硫化钠溶液处理木材的制浆方法。本章将详细介绍硫酸盐法。至于另外一些方法, 诸如更广泛的机械处理与化学处理相结合的制浆方法, 将在这套丛书的另外几册中讨论。

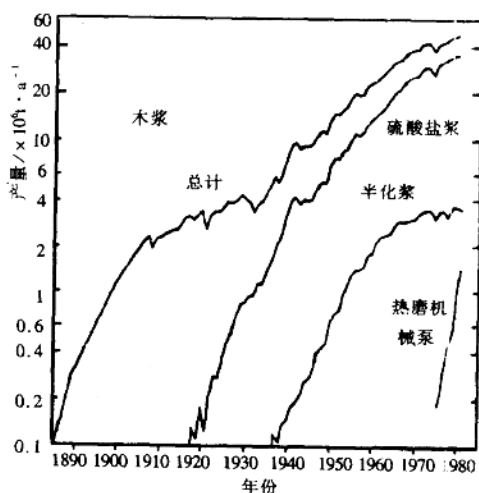


图 1 硫酸盐法在木浆中的优势地位

第二节 碱法制浆的历史

用烧碱制取造纸浆的历史可追溯到公元750年以前,那时阿拉伯人从撒马尔罕的中国俘虏那里学到了造纸的技巧。中国是以桑树内皮作为造纸原料的主要来源;但因在撒马尔罕不易得到桑树,阿拉伯人就用破麻布,泡在水中发酵使其分离,然后在树木灰抽提水溶液中蒸煮。残剩的木灰碱用水冲洗掉。

当造纸术推广到欧洲、北美时,继续使用含碳酸盐、石灰或氢氧化钠的碱性溶液,从棉麻破布制取纸浆。碱处理主要除去破布中的油污和色素物质。破布的来源很广,甚至包括包扎埃及木乃伊的麻布。在处理过程中,纤维素当然有所降解,纤维结构也有改变;但虽然很多破布极不干净,却不需要脱除木素就可将其转化为造纸用浆。

19世纪英国发明用热碱溶液降解和溶去木素,使木质植物组织的纤维分离开来。从而有可能使用很多原料造纸,包括木材和若干非木材植物。

一、非木材植物的脱木素

1800年Koops^[124]发现含16%左右木素的禾草在稀碱液中蒸煮极易脱除木素,但早期制得的草浆很脏且质量很差。又发现有一种木质化的非木材植物西班牙草可制取高级纸张,并于1861年取得西班牙草制浆专利。这种纤维现仍用以制取某些高级纸张,它的特点是在不同湿度下有极好的尺寸稳定性,并形成匀度良好的具有松厚性和高不透明度的纸页,十分适合于打字和匀称地吸墨,印字特别清晰。它的纤维直径细小,使其适用于过滤纸等特种用纸。非木材植物还继续在世界各地使用,特别是那些森林资源贫乏的国家。

二、木材的脱木素

Koops在1800年就发现含大量木素的木材,脱木素作用要比禾草难得多,但直到1851年Burgess和Watt^[226]才研制成功今天称之为烧碱法的制浆方法。因为当时英国纸张需求猛增,破布严重匮乏,激发他们进行这项研制工作。需求量增加是由于文化发达,以及在1837年降低了纸张的消费税,但最重要的起因是那场开始于18世纪的工业革命。

纸张,这个传播信息和思想以及在适应工业发展需要的大量文件资料方面的重要必需品,直到1804年还是用手工制造的。就在1804年,Fourdrineer兄弟开始在Hertfordshire建立了纸厂,用机器造出了纸张,这类纸机今天仍以他们的名字命名。这些纸机只要给够纤维就可抄出足够的纸张。Hugh Burgess和Charles Watt设法寻找一种来源丰富而又价格低廉的原料,他们发现木材有可能生产出满意的纸浆来。他们研制木浆的第一步就是用氢氧化钠溶液,在比以前更高的温度和浓度下处理木材切片。氢氧化钠的来源是外购工业用化学品——烧碱。因此该法称之为烧碱法。

虽然常把Watt和Burgess当作烧碱法的发明者,但实际上他们并没有要求以碱处理加工作为他们发明的组成部分^[226]。他们原先碱处理加工的要求是在制浆过程的后期,即先需将碱洗过的碎片暴露到氯气或暴露到含氧的氯化物中,然后再放置到苛性碱稀溶

液中加工处理,植物性物质才变成黑色浆状物质。因此,他们的制浆方法部分是基于用氯或氯化物(如次氯酸盐)脱去木材中的木素。棕黑色的纸浆再进一步用次氯酸盐漂白后,用于制造印刷纸,其成本至多只有破布浆的一半^[38]。

这个方法于1853年取得专利,发明者将此方法送呈英国政府,却遭到了拒绝。值得注意的是,1854年伦敦泰晤士报的业主还登报悬赏1000英镑征求破布造纸原料的廉价代用品(图2)。感到万分失望的Burgess来到美国,1854年7月1日在美国取得该法专利,并于1866年在Schuycill河与运河之间的宾夕法尼亚州Manayunk建立了Manayunk木浆厂。该工厂占地40468m²,生产能力为15 t/d。在工业运行中取消了中间氯化段,木材完全用最初的热碱液处理以实现纤维化。

Burgess和Watt的方法遭到英国政府的拒绝,可能是由于他们的专利虽然含有将黑液蒸发和燃烧后再回用的设想,但他们并没有提出回收所耗用碱的详尽办法。因为正如目前那样,一个有效的化学品回收方法是生产运行获得商业成功的基本要素。Burgess在美国又与Morris L. Keen一起,于1865年取得燃烧废液以回收85%所耗用碱的方法的专利。烧碱法除了在设备上有所更改外,基本上沿用至今没有改变。

1000 POUNDS REWARD.

The Proprietors of a leading Metropolitan Journal OFFER the above
REWARD to any person who shall first succeed in

INVENTING OR DISCOVERING the means of using a

CHEAP SUBSTITUTE FOR THE

COTTON & LINEN MATERIALS

NOW USED BY
PAPER-MAKERS.

Subject to the following conditions:

1. The material must be practically unlimited in quantity, and be capable of being converted into pulp of a quality equal to that which is at present used in manufacturing the best description of newspaper, and at a cost, *ceteris paribus*, not less than ten per cent. lower.
2. It must be tested, approved, and adopted by three eminent manufacturers of paper (two of them to be named by the advertiser), whose certificate shall entitle the inventor to the payment of the reward.
3. This offer will be in force only for a period of 15 months from the 26th of May, 1864.

Apply by Letter to A. B. Messrs. SMITH & SONS, 136, STRAND.

图2 对发明或发现廉价而资源丰富的造纸原料悬赏1000英镑的广告

注:原广告尺寸为此尺寸的5倍^[39]

三、硫酸盐法

在硫酸盐法中是用硫化钠和氢氧化钠的混合液进行木材制浆。硫化物促进了脱木素作用,从而使木片在热碱溶液中的处理时间比烧碱法要短,并有可能生产出比烧碱法强度更高的纸浆。在拿破仑战争期间(1805年~1814年),英国的试验工作就肯定了加入硫和硫化物可加速碱法制取草浆的进程,但在木浆中加入硫化物的第一个专利则是Eaton在美国于1870年和1871年取得的^[254]。

尽管如此,通常认为硫酸盐法是1879年由德国Danzig的C.F.Daul研制成功的。他开始用硫酸钠(芒硝)代替碳酸钠以补充蒸煮草浆时碱的流失。但最初效果并不理想,直到1884年Daul才取得了专利(图3)^[248]。该法立即应用于针叶木,并于1885年在瑞典Jonkoping的Munksjö厂生产出第一批硫酸盐法纸张。当时大概是出了差错,还没等木片煮透就放了锅,工厂经理没有将这些木片倒掉,而是将它们通过Kollergang(早期的一种磨浆机)处理以制造低级纸张。结果所抄出的纸张虽然颜色很深,其强度却比当时任何纸张要高得多。于是就称之为“kraft”(牛皮),这个词在瑞典或德国是强度很高的意思。

UNITED STATES PATENT OFFICE.

CARL FERDINAND DAHL, OF DANTZIG, PRUSSIA, GERMANY.

PROCESS OF MANUFACTURING CELLULOSE FROM WOOD, &c.

SPECIFICATION forming part of Letters Patent No. 296,935, dated April 15, 1884.

Application filed March 4, 1884. (No specimens.)

To all whom it may concern:

Be it known that I, CARL FERDINAND DAHL, a subject of the King of Prussia, residing at Dantzic, in the Kingdom of Prussia and German Empire, have invented new and useful improvements in Process for the Manufacture of Cellulose from Wood and other Vegetable Substances, of which the following is a specification.

This invention consists in a process for the manufacture of cellulose from wood and other vegetable substances.

For the purpose of dissolving the cellular mass or fibrous mass out of the bodies incrusting the same, the comminuted wood, straw, esparto, and the like are boiled under pressure in wrought-iron vessels free from lead lining, containing a hydrated solution in which are contained sodium salts, partly in the form of sulphate of soda, carbonate of soda, soda hydrate, and sulphide of sodium. One hundred kilograms (about two hundred and twenty pounds avoirdupois) of half-dried pine wood require about twenty-six kilograms of the above-named salts in solution; straw or alfa (esparto), about ten to twelve kilograms. Pine or fir wood requires five to ten atmospheres overpressure, the strength of the sodium solution being 6° to 14° Baumé, the time of boiling thirty to four hours. Straw or alfa (esparto) requires two to five atmospheres overpressure, the strength of the sodium solution being 5° to 8° Baumé, and duration of boiling eight to three hours. By the boiling process the incrustations combine with the sodium solutions; the cellular matter remains uninjured in a loose consistency. After the boiling is completed, the brownish-black lye is blown off into iron basins for the purpose of afterward recovering the sodium salts. The remaining cell matter is washed with warm water in the boiler or other suitable receptacle, and is then manufactured into paper-pulp, in the well-known way, by means of a Hollander or pulp engine, and bleached with a solution of chloride of lime. The color of the unbleached mass is yellowish gray; that of the bleached mass pure white or slightly but a clear yellowish, according to the degree of bleaching.

Sulphate of soda serves for the production of the sodium solution. The sulphate dissolved in water is boiled with about twenty to thirty percent. of burnt lime. The lye thus prepared

is already serviceable for boiling; but it receives its proper composition by the addition of the salts regained from the sulphate solution after the boiling process. The lye, after being used, is forced into an evaporating-oven for the purpose of regaining the salts, is strongly calcined, and after thus being deprived of gas is drawn from the oven as a cake-like mass, washed, and the resultant solution used for the preparation of fresh lye.

For obtaining pure salts without the admixture of carbon, the thickened lye is drawn from the evaporating-oven and is fused in a calcining-oven at a dark-red heat. The fused mass, after cooling, assumes a reddish-brown color, is readily soluble in water, and has approximately the following composition: sixteen per cent. sulphate of soda, fifty per cent. carbonate of soda, twenty per cent. sodium sulphide, four per cent. diverse non-essential matters. This composition is very variable, according to the properties of the boiled matter, but without influencing the dissolving power of the solution afterward prepared therefrom. The salt which is regained should be dissolved as soon as possible, or guarded against the influence of atmospheric air. By the process of boiling and regaining, about ten to fifteen per cent. of the salts in the solution is lost. In general practice the losses are replaced in the preparation of the lye by sulphate of soda. For the solution are taken eighty-five to ninety per cent. of regained salt and fifteen to ten per cent. of sulphate, which mixture, boiled with twenty to twenty-three per cent. of burnt lime, yields the proper lye. With ten per cent. of loss a clear watery solution is taken for the lye, in which are contained ninety kilograms of regained salt; ten kilograms of sulphate are added, and the solution in which are contained one hundred kilograms (about two hundred and twenty pounds) of salts in the already-named proportion is boiled with twenty kilograms of burnt lime. If the loss amounts to fifteen per cent., then fifteen kilograms of sulphate are added to eighty-five kilograms of regained salt, the whole being boiled with twenty-three kilograms of lime. In the case of twenty per cent. loss, eighty kilograms of regained salts and twenty kilograms of sulphate are taken for the solution, and are boiled together with twenty-five kilograms of lime. If

图 3 Dahl的硫酸盐法美国专利 (245)

当然, 硫酸钠在回收炉中已经还原成硫化钠。硫酸钠本身并不能制浆, 这个方法之称为硫酸盐法是因为通常都以硫酸钠(芒硝)来补充任何化学品损失的。硫酸盐制浆这个

术语已成标准名词,不再专指牛皮浆,后者通常指强度最高的未漂硫酸盐纸浆^[96]。

根据Grant^[96]的说法,把硫酸钠加到蒸发黑液中去,其原来用意是降低燃烧时生成的熔融物熔点。更易被接受的理由可能是,那时硫酸钠(现在也是)比碳酸钠更为便宜,Dahl主要是为了提高经济效益。不管出于什么动机,可以肯定地说,其后果是始所未料的。

碱法制浆的早期烧碱法,与亚硫酸盐法之间存在着竞争,后者发明于1857年,1874~1881年实现商业化。而亚硫酸盐浆的强度比烧碱浆好、价格低廉且色泽更浅。因此,许多烧碱法浆厂均改为硫酸盐法,它不仅使纸浆成本降低,而且成浆强度亦优于亚硫酸盐浆,虽然颜色要深一些。如果不是后来发明了氯化钠制取氢氧化钠和氯气的电解法,烧碱法不大可能还会幸存下来。电解工业的发展使制浆厂不需太大的投资,它不仅能生产蒸煮反应剂——烧碱,还能同时生产很便宜的漂白剂——氯气作为副产品。

早期木浆漂白用单段次氯酸钙法。虽然硬木(即阔叶木)还容易漂白,但碱法软木(即针叶木)浆用这种方法漂白的白度不高。因此许多烧碱法浆厂都自建氯碱车间,用硬木生产漂白烧碱浆。硬木的纤维短,纸浆强度低,但加工成纸张的匀度很好,不透明度和松厚度亦较高。这种纸浆的主要用途是与漂白软木亚硫酸盐浆混合生产书籍纸和杂志纸之类的高级细纸(fine paper)。

由于碱法浆在漂前比未漂亚硫酸盐浆颜色要深,故其未漂浆应用范围局限于粗包装纸、纸袋纸和箱纸板,或如不想要深色纸板,可将它作为底层纸,再挂一层浅色面层纸。

烧碱浆和硫酸盐浆商业需求不同,自然地形成前者多用于生产细纸(fine paper),后者多用于生产粗纸(coarse paper)。在工艺方法和设备的自然发展中均有很大技术差别。当本书第一版在1922年出版时,烧碱法和硫酸盐法是以两种不同的工艺分开来叙述的。但后来发现,适用于这个方法的技术改进也适用于另一方法,所以生产烧碱浆的工厂逐渐变成与生产硫酸盐浆的工厂一样了。更有甚者,原来在补充化学品方面的差别也很快消失了。用硫酸盐法所获得的高强度高得率浆也可以——至少部分地——通过在烧碱法蒸煮液中加入少量硫化钠获得,所以单纯使用氢氧化钠的烧碱法工厂已经相当少了。实际上,当少量硫随着木材和燃料一起进入生产过程中使蒸煮液含有若干硫化物时,根本就不可能有纯粹的烧碱法了。

硫酸盐浆生产有两个重要的发展期。第一个发展期是1934年~1942年,特别在北美,当时由于将货物从散装改为单个包装,需要大量强力而廉价的包装纸箱。而未漂牛皮浆由于下面两个原因可能正适应了这方面的需要:

(1) 虽然碱法制木浆工艺发明伊始,烧碱法工厂就已实行化学品回收,但直到1925年左右,工厂在设计上基本没什么大的变化。许多运行装置都是间歇性的,而且一般地说,在热、化学品和人工需用量方面效率极低。这样碱法浆的生产成本就高于亚硫酸盐浆,后者虽然没有化学品回收,但所用的化学品价格很低。在1928年和1934年间发展起来的化学品回收炉,应用化学工程原理,并在全厂采用了适合于药液连续化工艺的单元设备,使生产成本大大降低,为几年以后美国南部大型纸浆厂的建设铺平了道路。这样,低成本的未漂浆,带来了包装领域硫酸盐纸和纸板产量的飞速增长。

(2) 发现硫酸盐法实际上适用于所有材种。对松木等材种特别有利,而传统的亚硫酸

盐法则一般不大适应。硫酸盐法对短纤维硬木也比亚硫酸盐法更有利,因为硫酸盐浆的强度更高些。由于树皮,特别是朽材等也能被碱法工艺制成浆(虽然得率较低,质量稍差),硫酸盐浆厂有可能利用锯木厂或亚硫酸盐浆厂的废料进行制浆。甚至如果用粗锯屑(12%)生产出来的锯末,其所制得的硫酸盐浆,耐破与撕裂强度为标准木片的80%~85%^[16]。

硫酸盐法应用于美国东南部出产的黄色松(南方松),是这两个发展期的最主要因素。烧碱法应用于松木,最先是于1903年左右在佛罗里达州的Pensacola试验的。试验不十分成功,1911年E.H.Mayo将烧碱法改为硫酸盐法而成为南方松硫酸盐制浆工业的创始人。另一些工厂开始发展较慢,但1936年,第一个大萧条后的工厂在乔治亚州的Savannah建成^[9]。其他公司很快认识到了这是南方的大好机遇,到1939年美国南方的硫酸盐工业已经满足了所有当地的需求。进一步的发展因受二次世界大战影响而暂停,但随着二次大战结束,开始了更迅速的发展,不仅发展到美国的许多地方,而且还发展到加拿大和斯堪的纳维亚半岛各国。

第二个发展期是由漂白技术的进展特别是二氧化氯漂白的应用所推动的,虽然部分地也与二次大战后工业和贸易的复苏有关。硫酸盐法制浆与氯和二氧化氯相结合提供了生产强力漂白浆的最经济制造流程。该法迅速成为生产纸浆的最主要方法,并持续到80年代。1984年全世界生产了4000万t以上的漂白和未漂硫酸盐纸浆。硫酸盐法工厂在美国和加拿大就已有169家^[13]。其在全世界的优势肯定将持续到21世纪。

第三节 硫酸盐法工艺简述

间歇法工艺的总流程示于图4。间歇蒸煮器示于图5。进一步的细节将在本书的其他章节叙述。木片和蒸煮液混合物在一个称作蒸煮器的大压力容器中加热。蒸煮温度通常为170~173℃范围,相应蒸煮时间约为90min。通常升温时间也需90min左右。蒸煮液是氢氧化钠和硫化钠的水溶液。这些无机盐的质量比约为5:2。还有少量其他的钠盐,包括碳酸钠、硫酸钠、硫代硫酸钠、多硫化钠、亚硫酸钠和硅酸钠等。大多数蒸煮液中含有钾盐,但比钠盐要少得多。后面的这些无机盐对制浆反应影响很小,通常称之为“静载”化学品。

蒸煮工艺可用间歇法或连续法。在间歇法蒸煮中,木片在单个蒸煮器中按次进行装锅、蒸煮和放锅。在连续法蒸煮中木片和药液以稳定速度送入蒸煮器顶部,木片向下移动,并连续地从底部排出。中间抽出的药液通过热交换器加热后又返回进入到木片区,以提供蒸煮所需的热量。总蒸煮时间取决于木片向下运动的速度。

在间歇法和连续法蒸煮中,煮好的木片均在压力下排出,喷放产生的机械作用力将木片裂解成为单个纤维,生产出供下一步加工用的木浆。机械磨浆作用可用以完成纤维化过程。

从蒸煮器放出的纸浆,含有纤维和残余蒸煮液。此时的蒸煮液因含有已溶解并降解了的木材组分,颜色很深,称之为“黑液”。黑液从洗浆机的纸浆中分离出来,送去化学品回收系统。洗涤水与黑液混合并稀释黑液。洗后纸浆通过筛选除去大块杂质(如木节或未蒸解分),并送去进一步加工。如果想获得白浆可送去漂白系统,如果是抄本色纸或纸板则直接送去纸机。

纸浆从蒸煮器喷放出来时,产生大量蒸汽和其他气体。它们在热交换器中冷凝并产出

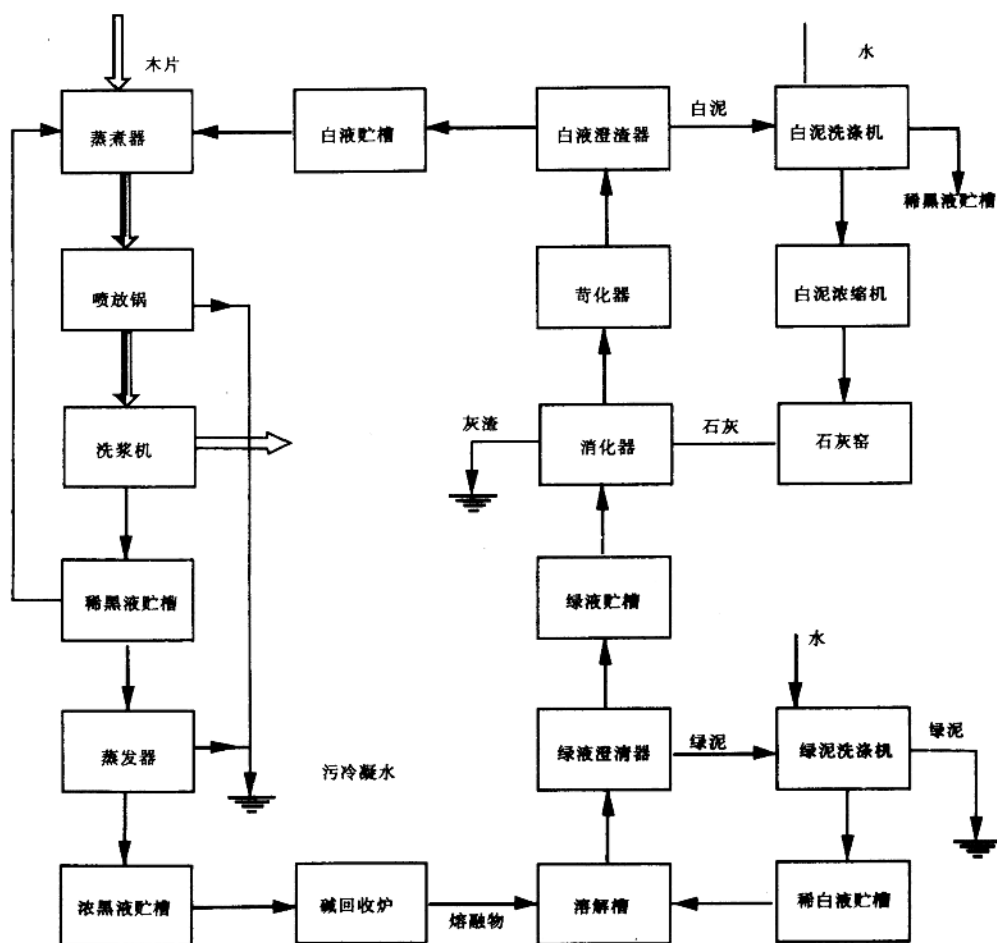


图 4 硫酸盐法工艺流程简图〔290〕

供全厂使用的热量。充分利用喷放阶段所产生的热量是硫酸盐法节约能量工作的重要组成部分。连续蒸煮一般在喷放前进行逆流洗涤。逆流洗涤(加上设备的相关压缩性)使连续蒸煮在热回收效率方面比间歇蒸煮更高。间歇蒸煮实行的药液逆流循环也是减少间歇蒸煮用热量的一条途径〔180〕。其方法示于图6。

在洗涤段排出的混合液送去化学器回收系统。回收系统不仅要回收黑液中的无机化学品,还要将可溶性有机物燃烧以回收能量(蒸汽和电)。流程示于图7。回收过程的第一步是通过多效蒸发器的蒸发作用,将稀黑液浓缩到约60%固形物。高粘度的浓缩液随后在一专用的回收炉中,燃烧有机物并生成硫化钠和碳酸钠的熔融物。因为洗后纸浆吸附了若干无机物,而且由于机械故障还损失了若干无机物,所以通常要在入炉前的黑液中,以加入

硫酸钠(芒硝)形式补充化学品。典型的硫酸盐法补充化学品量为每吨浆20~25kg

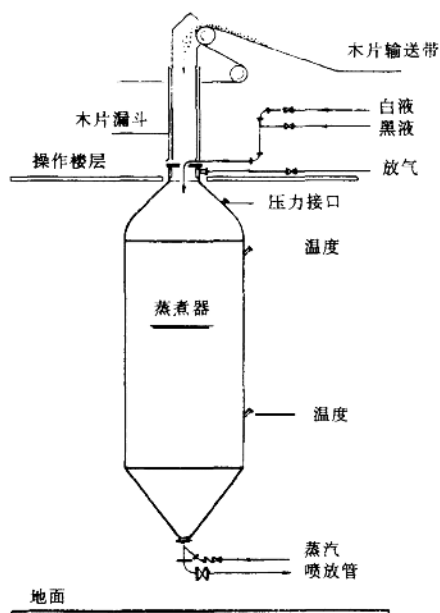


图 5 硫酸盐法间歇蒸发器^[16]

上面所制取的白液常与若干黑液混合,加入到蒸煮器中。黑液的再循环量变化很大,从10%~50%。黑液直接回用到蒸煮器中就可不需加水而得到规定的液比。系统中加入的清水量减少,使送去蒸发器的黑液中可溶性固形物浓度提高,从而减少蒸汽用量和节约能量。硫酸盐法化学品回收的具体细节将在本书的其他章节叙述。

黑液含碱量一般很低,回用黑液量多寡对纸浆强度或可漂性没有明显影响。但正如“硫酸盐法工艺的改进”一章中所述的,用硫酸盐法蒸煮制取很低木素含量的纸浆时,使可溶性木素浓度低一些是有好处的,特别在蒸煮后期^[16]。这种情况下减少黑液回用量就更为有利。

第四节 硫酸盐法制浆的标准术语

大多数传统工业,多年来形成一种常用于此工业的专有术语。硫酸盐制浆也不例外通常有好几个这类术语用以确定过程中各种化学品的定义。这些定义世界各国稍有不同读者在阅读制浆文献时应适当加以注意。专用术语如下:

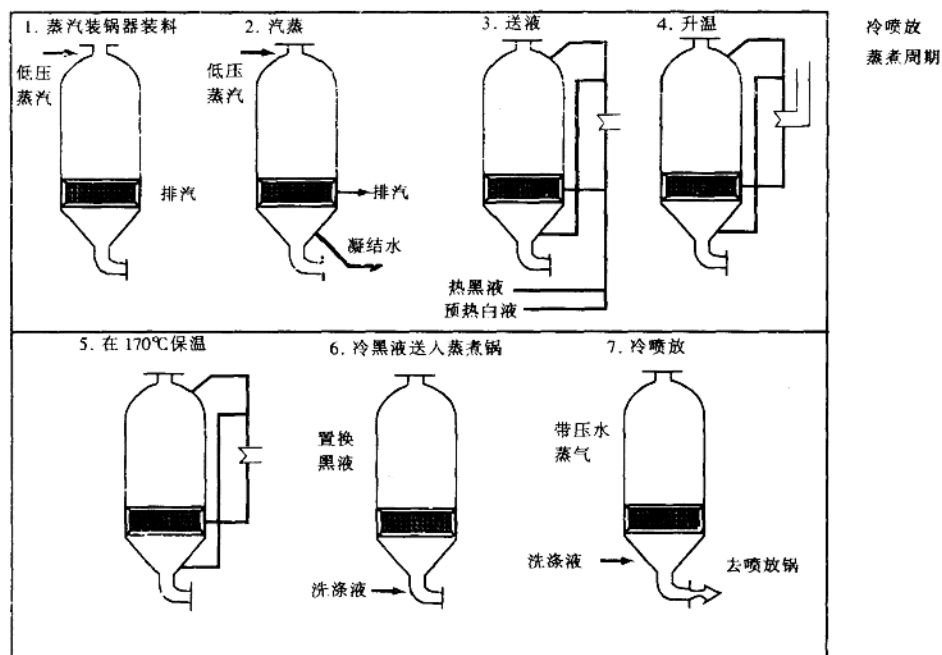
一、TAPPI(美国)定义

下述定义系根据TAPPI标准T1203 OS-61。

1. 总化学品: 所有以 Na_2O 表示的钠盐。

在燃烧过程中,木材中的有机组分,燃烧发出热量,并生成二氧化碳,二氧化碳随后被废碱液吸收生成碳酸钠。在燃烧中,硫最后转变成硫酸盐形式。在经过一系列尚不十分明了的化学反应后,硫酸盐还原成硫化钠。另一些无机硫化物则形成二硫化硫和硫化钠。后面的这些化合物实际上是暂时存在的,可视为整个化学品回收中硫的化合物转换成硫化物的中间产物。硫化物还很可能与空气中的氧起氧化作用而形成硫代硫酸盐。

燃烧过程的结果在回收炉形成无机盐的熔融物层。熔融物从炉内排出,溶于水中形成绿液。微量的铁化合物使该液体呈绿色。绿液用氢氧化钙水溶液(石灰乳液)处理,使碳酸钠转变成氢氧化钠。所产出的这个白液,送去制浆用。形成的碳酸钙沉淀则过滤并送往石灰窑以重新焙烧成氧化钙,氧化钙用水消化生成氢氧化钙供以后使用。



冷喷放工艺流程

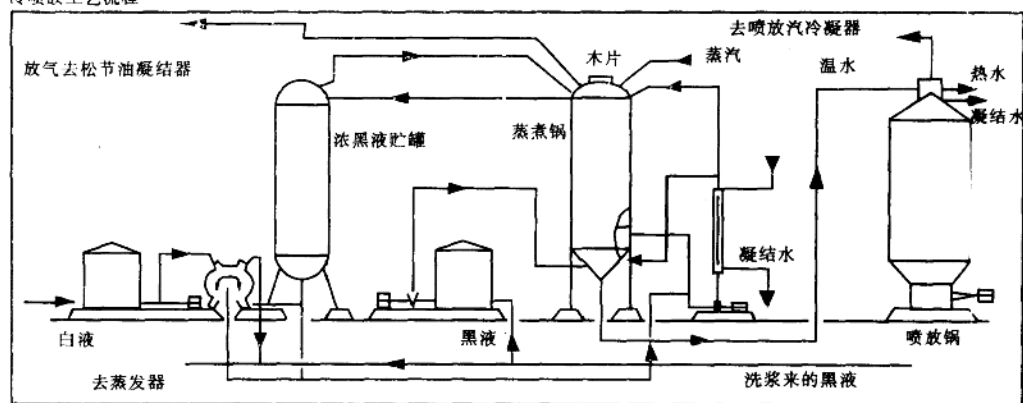


图 6 间歇蒸煮器置换蒸煮流程 (180)

2. 总碱: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{Na}_2\text{SO}_3$, 全部以 Na_2O 表示。
3. 活性碱: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$, 以 Na_2O 表示。
4. 有效碱: $\text{NaOH} + 1/2\text{Na}_2\text{S}$, 以 Na_2O 表示。
5. 活化度: 活性碱对总碱的百分率。
6. 苛化率: NaOH 对白液中 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 之和的百分率, 并对绿液中原 NaOH 含量进行修正, 以便只代表实际苛化反应中所生成的 NaOH 。

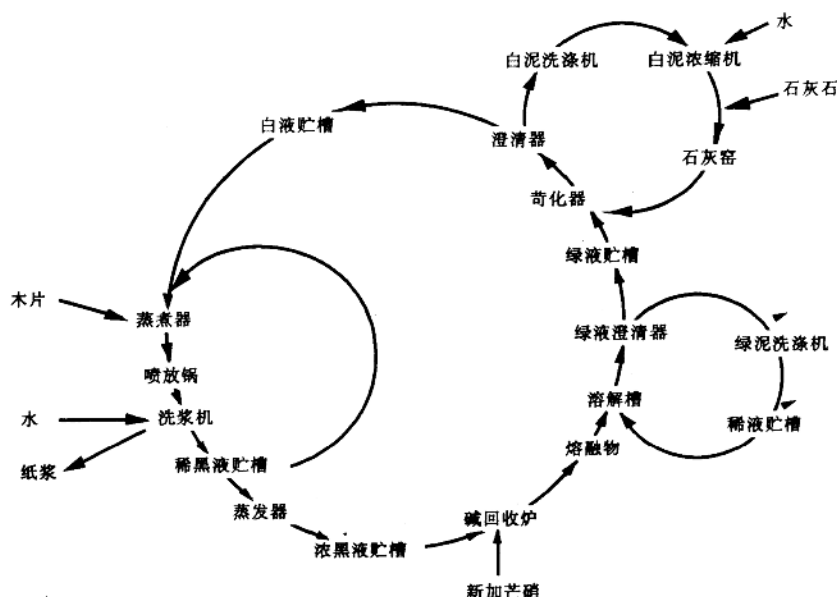


图 7 硫酸盐法回收过程循环圈示意图^{〔40〕}

7. 苛化度: NaOH 对活性碱的百分率,以 Na_2O 表示。
8. 硫化度: Na_2S 对活性碱的百分率,以 Na_2O 表示。
9. 还原率: 绿液中 Na_2S 对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ + 任何其他硫化物之和的百分率,以 Na_2S 表示。

10. 未还原的芒硝: 绿液中 Na_2SO_4 含量,以 Na_2SO_4 表示。

11. 补充化学品用量: 生产每吨风干浆加入的 Na_2SO_4 或其他钠化合物的重量。

补充说明:

在实验室报告数据中, Na_2O 通常以 g/L 表示。虽然一般推荐采用SI单位,而北美很多工厂仍用 lb/ft^3 表示。不管怎样,在印刷出版材料中应明确标明采用什么单位。

二、加拿大和北欧(斯堪的纳维亚)定义

加拿大定义(加拿大造纸学会技术部于1948年10月颁布的标准K-2,修订于1957年9月和1960年9月)只指阴离子,而不考虑阳离子是什么,因为部分阳离子实际是非钠碱金属离子。蒸煮液中通常含有少量钾和其他离子,特别在用海运木材的纸厂。加拿大还有总滴定碱这个附加术语,总滴定碱是指氢氧化物、硫化物和碳酸盐的总和,全部以 Na_2O g/L 表示。加拿大定义除了下述两个例外,其他与TAPPI定义基本相同。这两个例外是:

- (1) 苛化度,指的是氢氧化物对氢氧化物+碳酸盐之和的百分率,即
$$\frac{\text{氢氧化物}}{\text{氢氧化物} + \text{碳酸盐}} \times 100\%$$
 若是为钠盐,这个术语就是TAPPI标准中的苛化率。