

# 第三章 化学法制浆



# 第一节 概述

## 一、制浆方法简介

### 1、制浆方法：

化学法：→化学浆：**40~55%**

半化学法→半化学浆：**55~85%**

化学机械法→化学机械浆：**85~95%**

机械法→机械浆：**95%**



## ■ 2、制浆方法简介

- 化学法是指采用化学药液在高温高压下**蒸煮**植物纤维原料，脱除木素，使其**离解**成浆的过程。
- 半化学法：是将原料先经适当的**预蒸煮**，然后再**撕磨**成浆的方法。
- 化学机械法：与半化学法相似，原料先用化学**药液浸渍**，然后**撕磨**成浆，但化学处理的程度比半化学法缓和。
- 机械法制浆，是原料在磨木机或盘磨机内**撕磨**成浆的过程。



## ■ 二、化学法制浆分类

■ 化学法制浆的**实质**是通过化学药液与植物纤维原料在高温下的反应，使胞间层和细胞壁中的木素尽可能多的溶出，原料**离解**成浆。

■ 主要方法:

■ (一) 碱法

■ (二) 亚硫酸盐法



- (一) 碱法制浆

- 石灰法

- 烧碱法 (烧碱+蒽醌法)

- 硫酸盐法

- 氧碱法、纯碱法、多硫化钠法等

- (二) 亚硫酸盐法

- 酸性亚硫酸盐法

- 亚硫酸氢盐法

- 中性亚硫酸盐法

- 碱法亚硫酸盐法



## ■ 碱法制浆分类及特点

### ■ 石灰法:

■ 脱木素能力较差，但脱色、去污能力强。

■ 适用于处理木素含量低的草类原料，生产箱纸板用浆；以及蒸煮破布，废棉和旧麻袋配抄特种纸。

■ 有时还配加少量碳酸钠混合蒸煮；



## ■ 烧碱法

■ 脱木素能力比石灰法强，但生产化学浆时仍要加入蒸煮助剂提高脱木素能力。

■ 它的优点是成浆颜色较浅，易漂白。国内草浆厂大部分采用烧碱法蒸煮。



## ■ 硫酸盐法

■ 硫酸盐法蒸煮对原料适应性强。脱木素能力强，生产的浆强度高。

■ 蒸煮的针叶木浆又称为牛皮浆，适用于抄包装用牛皮纸及纸袋纸等高强度纸张。

■ 黑液污染重，成浆颜色深，难漂白。



方法特点	石灰法	烧碱 (AQ) 法	硫酸盐法
蒸煮液成分	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{NaOH}+\text{AQ}$	$\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{S}$
脱木素能力	弱, 但脱色去污能力强	较强	强
适用原料及纸种	处理草类生产纸板, 处理破布抄高档纸	蒸煮阔叶木及草类, 生产文化、生活用纸或纸板	可处理各种原料, 但浆的颜色深难漂白, 通常蒸煮针叶木生产高强度纸张



石灰法

制浆方法： 化学法 → 碱法 → 烧碱法



亚硫酸盐法

硫酸盐法



半化学法



化学机械法



机械法



### 三、碱法蒸煮工艺流程

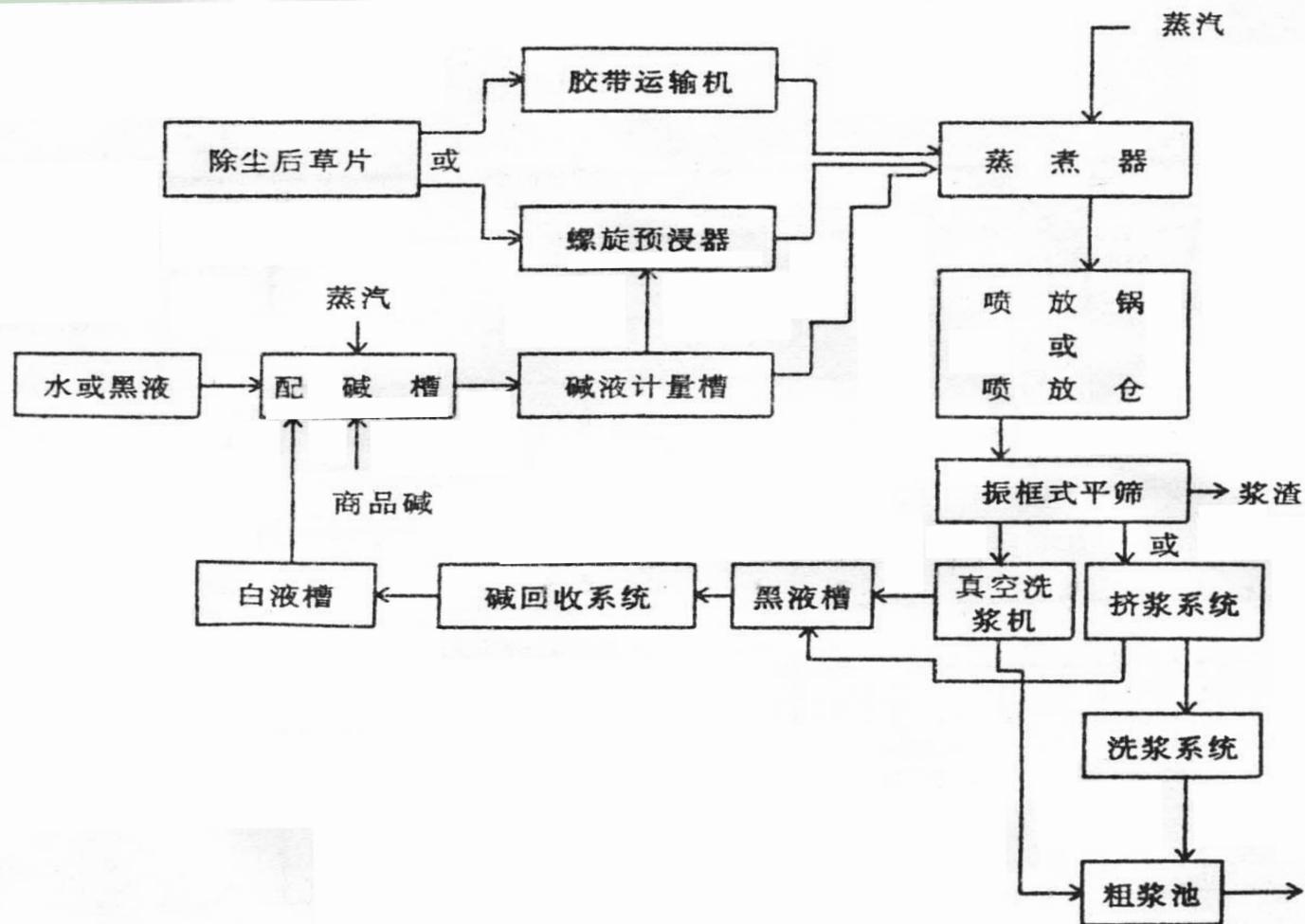
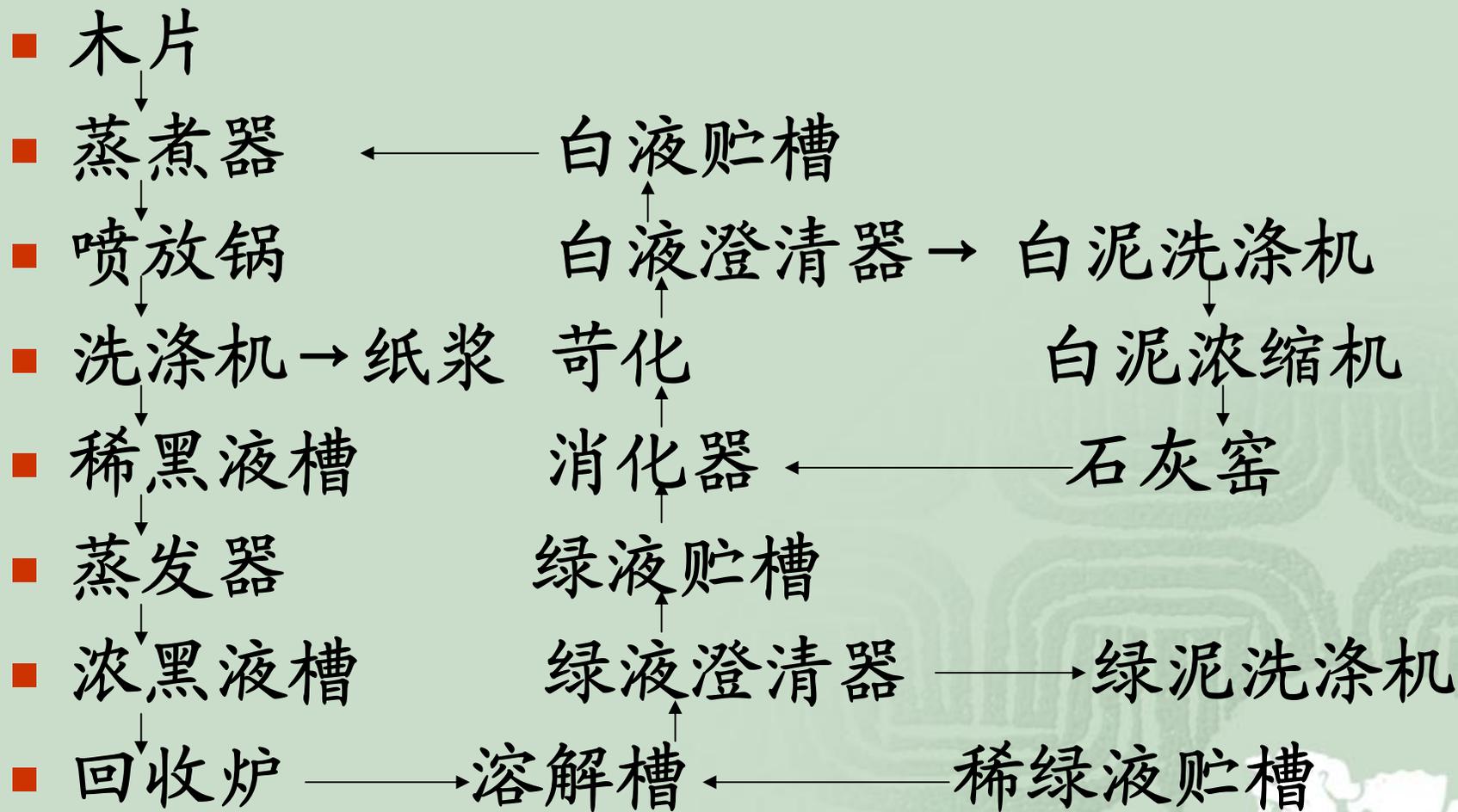


图4-1 硫酸盐草浆生产流程示例

# 三、碱法蒸煮工艺流程



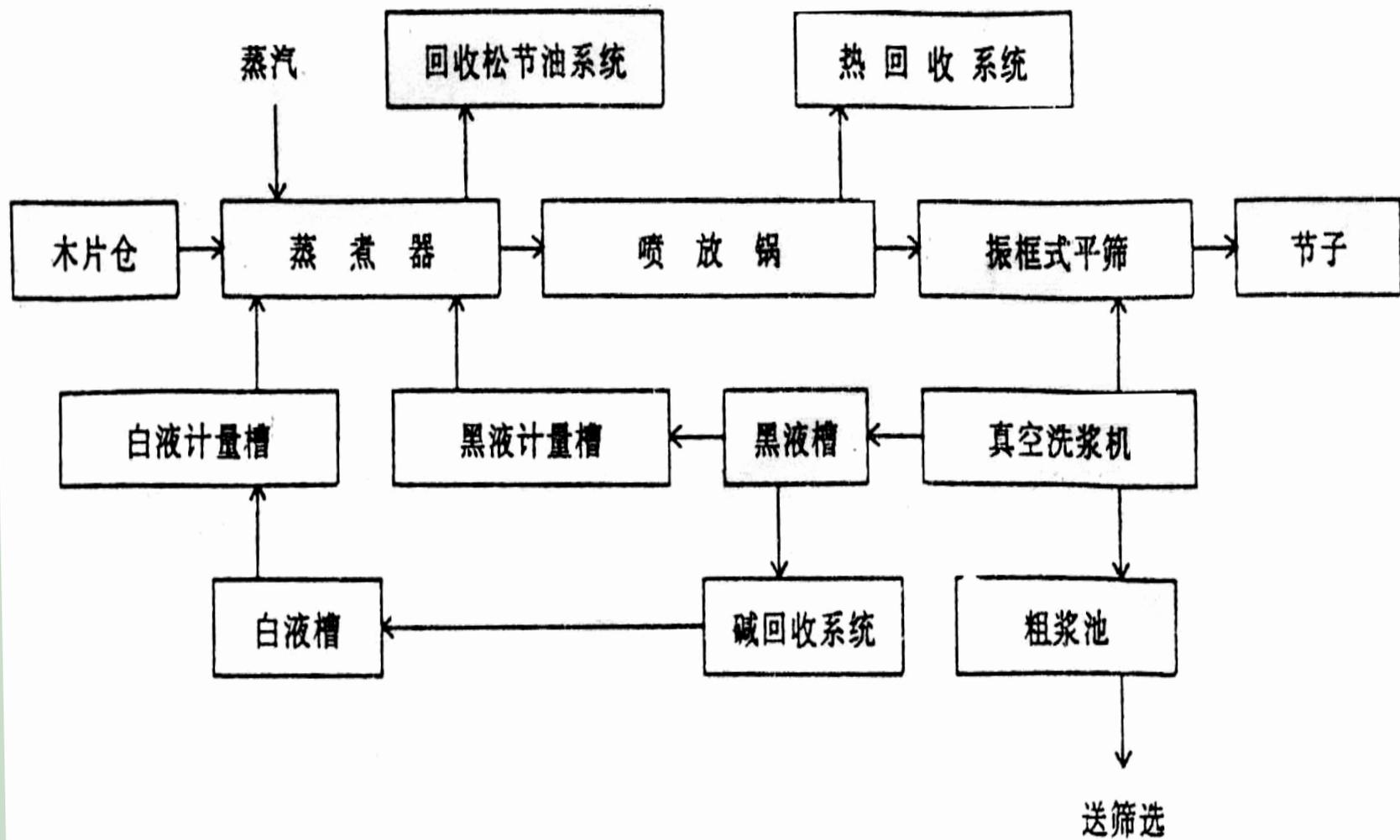


图4-2 硫酸盐木浆生产流程示例

## ■ 四、制浆术语及计算

### ■ (一) 有关原料的术语及计算

- 1、绝干原料：指不含水分的植物纤维原料。
- 2、风干原料：指含水分10%的原料。



- (二) 有关蒸煮液的术语及计算
- 1、总碱量:
  - 指蒸煮液中全部有活力的碱性钠化合物,
  - 烧碱法指蒸煮液中 $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的含量。
- 硫酸盐法指蒸煮液中
- $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的
- 含量, 以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计。



- 2、总滴定碱:

- 烧碱法

- 是指蒸煮液中  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  的含量;

- 硫酸盐法

- 是指  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  的含量。



### 3、活性碱:

烧碱法蒸煮液中NaOH的含量

硫酸盐法中指NaOH+Na<sub>2</sub>S的含量

### 4、有效碱:

指烧碱法蒸煮液中NaOH的含量

硫酸盐法中指NaOH +  $\frac{1}{2}$  Na<sub>2</sub>S的含量



## ■ 5、活化度：

■ 活性碱与总滴定碱之比。

## ■ 6、白液与蒸煮液：

■ 白液是指碱回收系统所得色泽浅淡的碱液。将白液或在白液中加入适当比例的黑液配成蒸煮用的药液称为蒸煮液。

## ■ 7、苛化度：

■  $\text{NaOH}$ 与 $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 之比



## ■ (三) 与蒸煮有关的术语及计算

### ■ 1、用碱量:

- 蒸煮时活性碱用量对绝干原料重量的百分比。



## ■ 2、硫化度：

- 为硫酸盐法专用的术语，表示蒸煮液（或白液）中所含硫化钠的量对其活性碱重量的百分比。
- 计算公式如下

$$\text{硫化度} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \times 100\%$$



### ■ 3、液比：

- 指蒸煮时总蒸煮液体积（包括原料水分、碱液中含水量、补充水量等）对绝干纤维原料重量之比。

### ■ 4、纸浆硬度：

- 表明原料被蒸解的程度，亦即衡量纸浆中木素等非纤维素物质除去的程度。木浆多用贝克曼价而草浆多用高锰酸钾值表示。



- 5、得率（粗浆收获率）：
  - 指蒸煮后所得纸浆绝干重量与蒸煮前纤维原料绝干重量之百分比。
- 6、黑液：
  - 蒸煮后浆中分离出的黑褐色废液。
- 7、残碱：
  - 黑液中碱的浓度（g/L）。



## ■ 8、用碱量及碱浓的计算:

- 例题1. 已知 $25\text{m}^3$ 蒸球，装球量4000千克/球，麦草水分12%，用碱量12%，硫化度15%，液比3 : 1
- 求：每球装绝干草多少千克？
- 带入水分是多少？
- 每球应加NaOH和 $\text{Na}_2\text{S}$ 各多少千克？（以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计）
- 每球应加碱液多少 $\text{m}^3$ ？
- 



- 解：①每球装入绝干原料重量为：
  - $4000 \times (1 - 10\%) = 3600 \text{ (kg)}$
- 每球应加活性碱的量为：
  - $3600 \times 15\% = 540 \text{ (kg)}$  (以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计)
- 其中 $\text{Na}_2\text{S}$ 的量为：
  - $540 \times 15\% = 81 \text{ (kg)}$  (以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计)
- 故 $\text{NaOH}$ 的量为： $540 - 81 = 459 \text{ (kg)}$  (以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计)
- ②蒸煮总液量为： $3600 \times 3 = 10800 \text{ (L)}$
- 应加碱液： $10800 - 400 = 10400 \text{ (L)}$



## ■ (四) 有关碱回收的术语及计算

### ■ 1、绿液:

- 回收炉中流出的熔融物溶入稀白液或水中产生的黑绿色的液体。主要成分是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$

### ■ 2、白液:

- 绿液苛化后产生的色泽浅淡的液体，主要成分是 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$

### ■ 3、苛化度:

- $\text{NaOH}$ 与 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 之比



## 第二节 碱法制浆蒸煮理论

- 主要内容:
- 讨论碱法蒸煮中发生的物理变化、化学变化以及脱木素反应历程。
- 进一步讨论蒸煮中的各影响因素
- 制订出合理的工艺条件。



## ■ (一) 蒸煮中的物理变化

- 在碱法蒸煮时，主要的物理变化是：
- 碱液与料片接触并渗透到原料内部，细胞间及细胞壁中的木素溶出，纤维之间连结减弱，相互分离。
- 在高温的碱液中细胞壁润胀，由原料变成纸浆。

渗透



溶出



- 1、渗透的方法（两种方式）
- 一种是毛细管渗透，它是由于料片中存在大量毛细管，药液通过毛细管渗入原料内部，这种作用在干料片中起主导作用。
- 另一种是扩散作用，在水分含量较高的料片中，药液中的离子在离子浓度差的作用下扩散到料片内部。
- 蒸煮开始至升温前对料片进行的各种预处理，都是为了加快这两种渗透。



## ■ 2、药液在不同原料中的渗透

- 植物纤维原料品种繁多，结构相差较大，渗透的途径也不一样。
- 针叶木是由开口纤维的末端进入细胞腔，横向穿过纹孔，侧向通过木射线，在相邻的细胞间流动。
- 而阔叶木是由导管内部，通过纹孔进入纤维。
- 草类原料除了和阔叶木一样，存在大量导管外，还有更多的薄壁细胞，结构疏松，药液很容易渗入。

■ 蒸煮中强调药液的渗透！



## ■ (二) 蒸煮中的化学变化

- 碱法蒸煮的主要化学反应包括:
- 原料 ( 木素、纤维素、半纤维素、其它
- 少量组分) + 碱 ( $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ )

- 焦点: 在尽量少损伤纤维素和半纤维素的
- 前提下加快木素的脱除



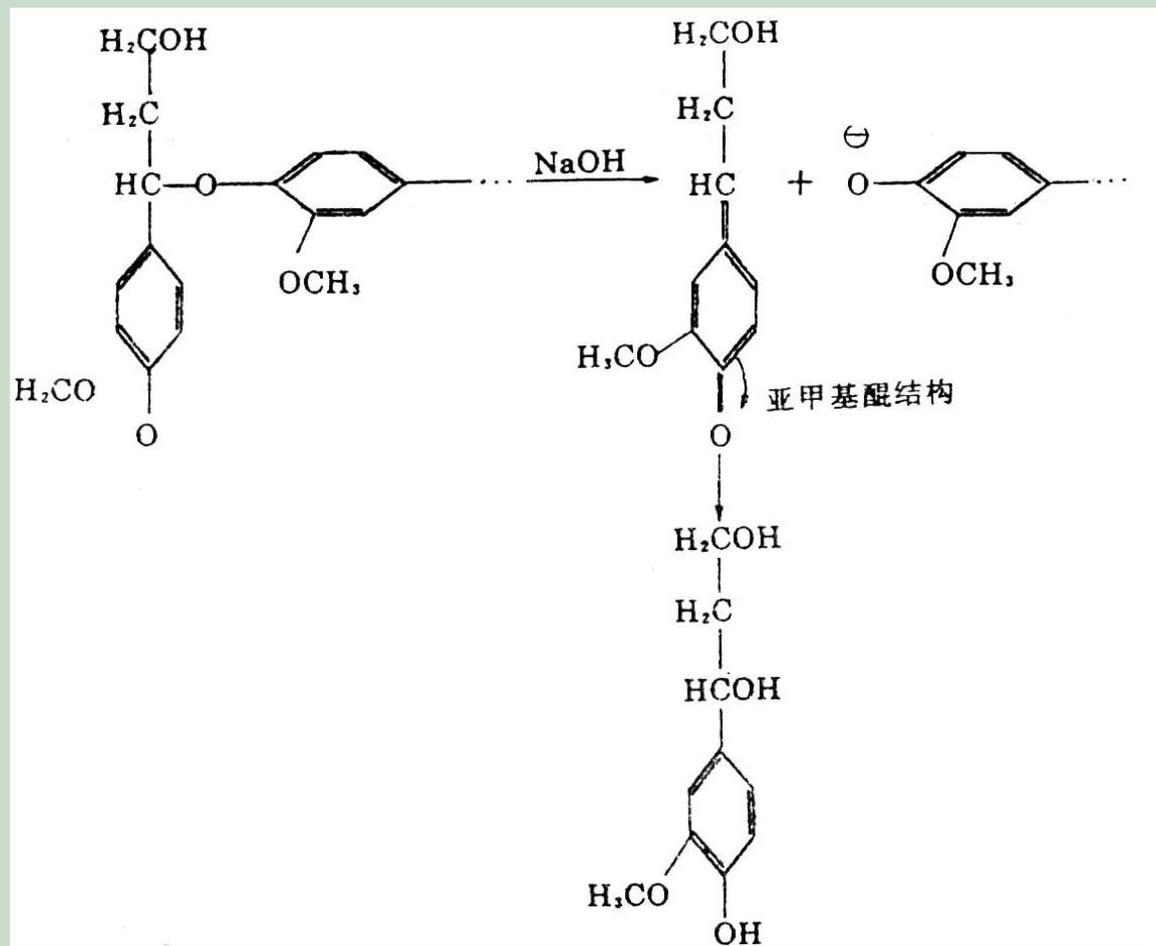
# ■ 1、木素与碱的反应

## ■ ①木素与NaOH的反应

■ 木素是由许多苯丙烷结构单元通过醚键、碳-碳键和其它键型联接而构成的立体网状高分子化合物。碱法蒸煮主要就是NaOH与之反应，使木素结构单元间的联接断裂并使之溶出，同时尽量防止断裂了的木素分子碎片再缩合而变成大分子。由于烧碱法和硫酸盐法药液化学成分不同，在蒸煮过程中，化学反应有相同点，也有不同之处。

■ 碱法蒸煮过程NaOH与木素反应主要是酚型-烷基-芳基醚键联接经过形成亚甲基醌结构的碱化断裂反应，反应过程参见下图。





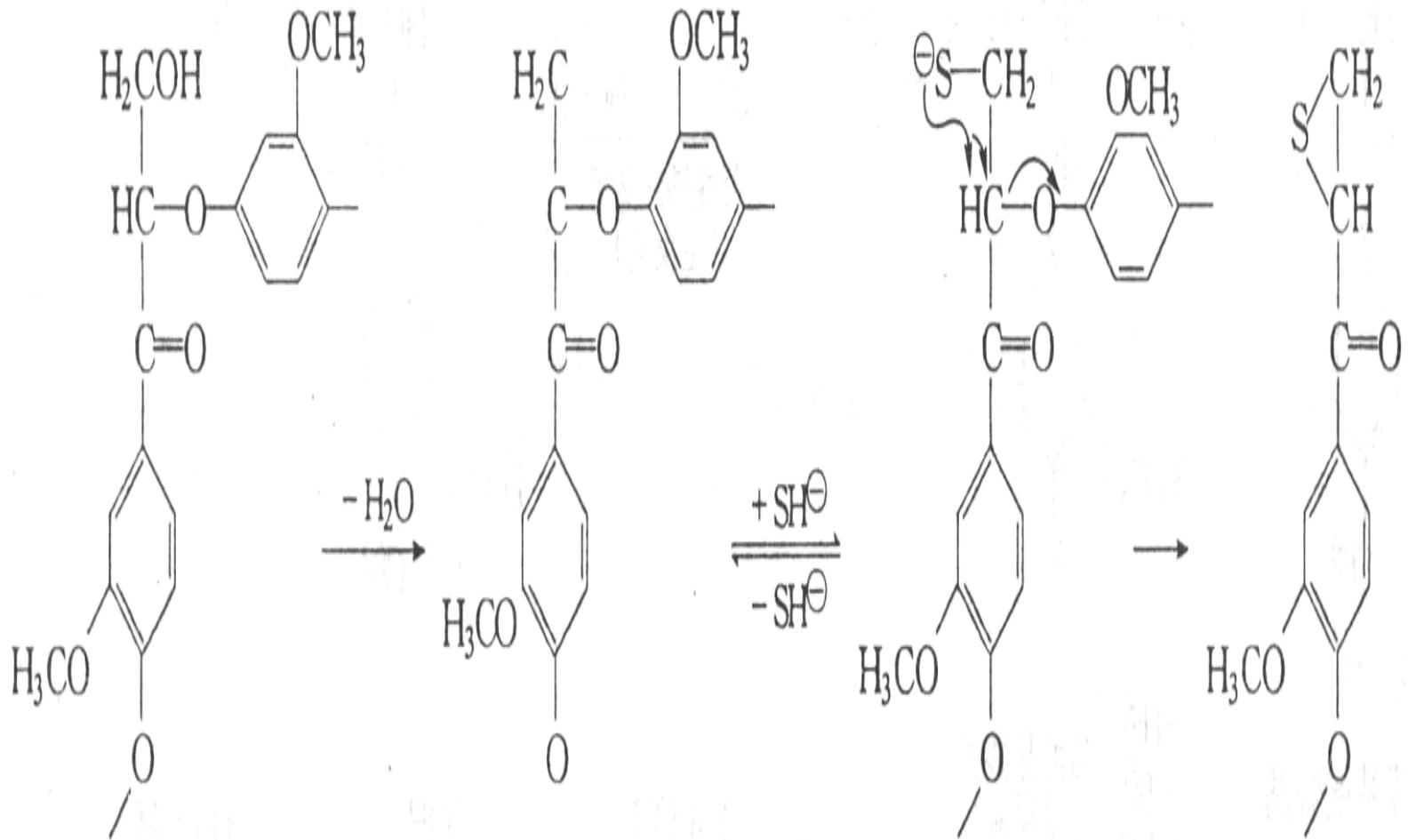
- 这是由于NaOH促进了酚盐结构的重排，从而使-烷基-芳基取代物在形成亚甲基醌结构的过程中从木素的大分子上断裂下来，形成断裂的木素碎片，再是酚型-烷基-芳基醚联接的碱化断裂，而非酚型的-烷基-芳基醚不能形成亚甲基醌结构，仅在位上有羟基的非酚型-芳基醚键才能进行碱化断裂。C-C键的联接比较稳定，在蒸煮后部分的断裂，从而使木素大分子逐渐变成小分子而溶解，同时在脱木素过程中所断裂的木素在碱浓低、温度高等条件下，会发生相互的缩合反应变成木素的大分子，如果要把缩合了的木素再溶解出来，则需要更多的碱和更剧烈的蒸煮条件。因此碱法蒸煮的后期，要防止木素的缩合。



## ■ ②木素与硫化钠的反应

- 在硫酸盐法蒸煮中还存在 $\text{Na}_2\text{S}$ 与木素的反应， $\text{Na}_2\text{S}$ 水解生成 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NaHS}$ ，蒸煮初期溶液中 $\text{NaOH}$ 浓度高，使 $\text{Na}_2\text{S}$ 的水解受到抑制。随着蒸煮的进行， $\text{NaOH}$ 逐渐消耗，浓度降低， $\text{Na}_2\text{S}$ 逐渐水解。硫酸盐法制浆中，用 $\text{Na}_2\text{S}$ 代替部分 $\text{NaOH}$ ，相应地降低了 $\text{NaOH}$ 的浓度，使蒸煮反应较缓和，从而减轻对纤维素和半纤维素的降解；同时由于 $\text{Na}_2\text{S}$ 水解后生成 $\text{NaHS}$ ，而 $\text{NaHS}$ 中的 $\text{HS}^-$ 离子能与木素迅速反应，特别是它能使木素大分子中存在较多的烷基-芳基醚键断裂，生成硫化木素，从而使木素脱除比单一的氢氧化钠快，缩短了纤维原料与高温碱液接触的时间，有利于保护碳水化合物。因此，与烧碱法比较采用硫酸盐法蒸煮，不仅可以缩短蒸煮时间，而且还能提高成浆得率和物理强度。





- 另外，木素与 $\text{Na}_2\text{S}$ 的反应除生成硫化木素和碱木素外，木素大分子上的甲氧基可部分脱除生成甲硫醇及其钠盐。
- 甲硫醇 ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) 的生成量，除了与树种有一定的关系外，与蒸煮的条件亦有很大的关系。主要表现在蒸煮用碱量及硫化度等方面。硫化度高，甲硫醇产量相对增加。在蒸煮硬浆与软浆时的情况亦有区别，煮软浆用碱量高，有较多的过剩 $\text{NaOH}$ 存在，甲硫醇可变为不易挥发的甲硫醇钠盐，也有少量变成二甲硫醚：



- 甲硫醇为具有特殊恶臭的气体，沸点 $5.8^{\circ}\text{C}$ ，易污染大气。二甲硫醚沸点为 $38^{\circ}\text{C}$ ，因在常温下是液体，臭味较甲硫醇小。因此，煮硬浆较煮软浆臭味大；蒸煮液硫化物用量高，较硫化物用量低，臭味大。不同植物原料臭味不同，其中以阔叶材臭味最大，针叶材次之，草类最小。硫酸盐蒸煮臭气除上述原因外， $\text{NaSH}$ 水解产生微量 $\text{H}_2\text{S}$ 也是原因之一。在很少情况下，甲硫醇经氧化后生成二甲二硫醚。



二甲二硫醚沸点 $112^{\circ}\text{C}$ ，臭味小



## ■ 2、纤维素与碱的反应

- 一般说，在碱中纤维素比较稳定。但是，在纤维胞间层的木素已被除去，半纤维素也被溶出较多时，继续脱除细胞壁中的木素时，纤维素将受到降解，结果降低纤维素的聚合度和浆的得率，影响纸浆的物理强度。因此，在蒸煮后期，要严格控制终点。
- NaOH对纤维素的作用主要有三个反应：剥皮反应、终止反应（即稳定反应）和碱性水解。

- 剥皮反应——纤维素大分子的还原性葡萄糖末端基对碱不稳定，被逐个的剥离而溶于蒸煮液中，剥去的还原性葡萄糖末端基重排为异变糖酸。当纤维素大分子的一个还原性葡萄糖末端基剥去后，在大分子链上又出现另一个还原性葡萄糖末端基，继续进行剥皮反应，剥去还原性葡萄糖末端基。这种还原性葡萄糖末端基逐个剥落的反应，称为剥皮反应。



- 随着剥皮反应的不断进行，纤维素聚合度变小，纸浆的得率下降，碱耗增加。所以，剥皮反应是有害的。
- 纤维素大分子剥皮反应中损失的部分，在碱液中其最终降解产物主要是葡萄糖异变糖酸及2,5-二羟基戊酸，还有相当量的乳酸、甲酸、乙酸及少量乙醇酸。
- 终止反应 → 在剥皮反应进行的同时，还发生终止反应，即在碱法蒸煮条件下，对碱不稳定的纤维素大分子的还原性末端基，转变为对碱稳定的偏变糖酸末端基，使剥皮反应终止。



- 剥皮反应与终止反应在碱法蒸煮过程中是既互相对立又互相联系、互相制约的一对反应，为了增加纸浆的得率，提高纸浆质量，应设法促进终止反应的进行并抑制剥皮反应。这可以通过下面的几个主要途径来实现：①将末端羰基还原为伯醇羟基；②将末端羰基氧化成为羧基；③加入能与羰基起反应的化合物，将还原性末端基封锁。



- **碱性水解**——纤维素大分子的苷键的碱性水解在蒸煮升温阶段，一般进行较慢，而在高温作用下，葡萄糖苷键碱性水解裂开加速，使纤维素的聚合度迅速下降。碱性水解的结果增加了新的还原性末端基，为剥皮反应的进行提供了新条件，而如果碱性水解裂开的部位在靠近大分子链的端部，则水解所产生的短链分子可直接溶于碱液，可见碱性水解危害很大。



### ■ 3、半纤维素与碱的反应

- 与纤维素相似，半纤维素在碱法蒸煮中也会发生剥皮反应，终止反应，碱性水解，由于半纤维素分子链短，支链多，且为无定形结构，因此，比纤维素稳定性差，更易与碱反应，通过蒸煮，浆中半纤维素的量和结构都有较大变化。



## ■ 4、少量组分与碱的反应

- 原料中含有某些少量组分，如草类中的灰分，木材中的树脂，都能与碱反应，草类中的灰分，60%是 $\text{SiO}_2$ ，与 $\text{NaOH}$  反应生成 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 溶于黑液中，即造成碱回收蒸发和燃烧过程的结垢，又妨碍白液的澄清；木材中的树脂与碱反应生成皂化物，也影响黑液碱回收，因此，碱回收前黑液要除硅、除皂。另外，原料中的色素、淀粉、果胶等与碱反应生成带色物质，使浆的颜色加深，难漂白，要加强洗涤。



### ■ (三) 碱法蒸煮反应历程

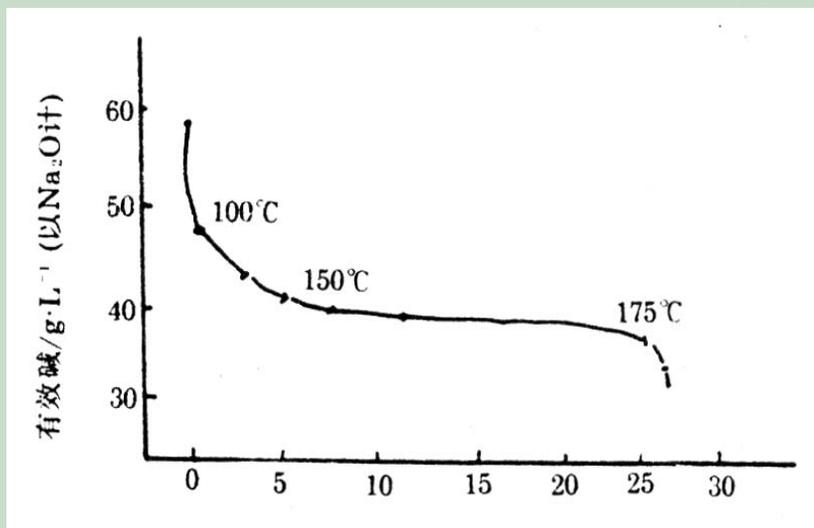
■ 碱法蒸煮中脱木素以及碳水化合物与碱的反应在不同时期反应速度不同，蒸煮反应历程的研究就是通过实验方法，找出脱木素及碳水化合物与碱反应的变化规律，指导生产中工艺条件的制订，生产高质量纸浆，木材和草类中不论是木素含量还是结构都有较大差异，因此，反应历程不同。

#### ■ 1、木材碱法蒸煮反应历程

■ 研究表明木材碱法蒸煮脱木素分三个阶段



- (1) 初始脱木素阶段: 从蒸煮开始至升温到150℃以前, 为初始脱木素阶段, 溶出的木素占木素总量的26.6%, 大部分为碱易溶木素。
- (2) 大量脱木素阶段: 从150℃ ~ 175℃为大量脱木素阶段



木素溶出量/% (对木材)

图3-3马尾松硫酸盐法蒸煮脱木素三个阶段



木素占原料中木素的63.5%到175℃时，大部分木素溶出，木片已经成浆。

### (3) 残余木素脱除阶段:

从175℃保温开始的保温期间为残余木素脱除阶段，保温100min溶出原料中木素的8%。这一阶段溶出的木素属“难溶木素”。用烧碱法蒸煮木材，在木材品



- ①在初始脱木素阶段: 碳水化合物溶出较多, 升温到 $150^{\circ}\text{C}$ , 溶出碳水化合物 $17.5\%$ , 占原料中碳水化合物的 $25.16\%$ , 由于碳水化合物和木素的溶出, 纸浆的得率不断下降至 $74\%$ 。
- 在以上脱木素过程中, 碳水化合物变化规律是:
- ②在大量脱木素阶段: 溶出碳水化合物 $8.79\%$ , 占原料中碳水化合物的 $12.56\%$ , 由于木素大量溶出和其他组成的溶出, 纸浆得率显著下降, 到 $175^{\circ}\text{C}$ 时, 纸浆得率只有 $47\%$ 。
- 在这个阶段中, 蒸煮液中残碱浓度下降并不多, 说明木素的大量溶出并不需要消耗很多碱, 溶出的木素已在第一阶段和碱起反应。
- ③在残余木素脱除阶段: 碳水化合物的溶出一直是直线增加, 延长保温时间, 碳水化合物的降解加剧, 因而, 虽然木素溶出很少, 纸浆的得率却不断下降, 保温 $100$ 分钟时, 纸浆得率下降到 $37.52\%$ 。



- 在残余脱木素阶段中，蒸煮液中碱的浓度继续下降，碱主要消耗于碳水化合物的溶出以及中和黑液中的有机酸，因此，过分延长保温时间，不仅对纸浆质量产生不良影响，而且使碱耗增加。

## ■ 2、草类原料碱法蒸煮反应历程

- 我国近年来对芦苇、甘蔗渣和麦草等草类原料硫酸盐法和烧碱法蒸煮反应历程进行了许多研究，基于草类原料木素含量低，半纤维素含量高，组织结构疏松，因此比较容易蒸煮，其蒸煮反应历程与木材和竹子蒸煮反应历程有所不同。
- 草类原料硫酸盐法蒸煮反应历程可以分为以下几个阶段，即主要脱木素阶段、补充脱木素阶段和残余脱木素阶段。

- 研究表明，麦草的主要脱木素阶段在升温到100℃以前，此时木素的脱除率约为总木素量的60%左右，耗碱量和碳水化合物溶出量分别为50%和45%。烧碱-蒽醌法蒸煮在主要脱木素阶段，木素脱除量比烧碱法高1~2%，碳水化合物溶出量基本与烧碱法相同，而碱耗却少1/5。补充脱木素阶段为升温至160℃，此阶段木素脱除量为总木素量的25%~30%，而碱耗量仅为10%~15%，聚戊糖溶出量为10%左右，此阶段的脱木素速度也明显减慢。残余脱木素阶段为160℃后的保温阶段，此阶段脱木素量仅为总木素量的5%~10%，而碱耗却为总碱耗的20%左右，此时的碱耗除继续消耗于木素和碳水化合物溶解外，主要消耗在溶出木素和碳水化合物的进一步分解。



## ■ (四) 蒸煮中的影响因素

■ 如果我们把浆的质量看做函数，影响浆的质量的自变量因素有原料质量、用碱量、碱液浓度，时间温度等，这些自变量的变化对浆的质量的影响各自有一定规律，之间又相互关联，讨论这些变化的规律，制订出合理工艺，并使之稳定，才能确保生产出质量高并且稳定的纸浆。

### ■ 1、原料的影响

■ 原料的影响主要包括材种，料片质量等。





## ■ 2、用碱量的影响

- 用碱量的大小对蒸煮的影响很大。确定用碱量的依据为原料中木素含量以及成浆的硬度要求，在实际生产中，必须加入过量的碱，用来保证蒸煮后期的反应，否则不能把料片煮成纸浆；同时还要保证后期有适当的碱，使生成的碱木素溶出。
- 增加用碱量有利于加快蒸煮速度，降低纸浆硬度和提高纸浆的可漂性。但用碱量过高却会降低成浆得率和物理强度。但如果用碱量过低时，成浆较硬而色暗，不易漂白，而且筛渣增多，即使延长蒸煮时间，有时也难以保证脱木素反应的进行，难以成浆。
- 实际生产中，木材用碱量为15~28%（硬浆为15~18%；软浆为24~28%）；竹材、芦苇等为13~18%；蔗渣为11~15%；稻草为8~15%。一般在生产纸板用浆时可取其下限值，本色浆取其中间值，漂白浆则取上限值。



- 蒸煮开始时碱液的浓度与用碱量和液化有关，用碱量一定，液比变小，碱浓提高，脱木素快。但液比过低，会导致蒸煮不匀的现象，如某草浆厂曾出现蒸煮粗浆得率高但细浆得率偏低的现象，原因之一是液比小，碱浓大，蒸煮不匀，粗浆筛浆渣量大。
- 在蒸煮过程中，碱液浓度是不断地在变化着。在蒸煮初期碱液浓度变化最大，这由于大量的碱消耗于中和由蒸煮反应所生成的有机酸。因此，只有在采用最初浓度较高的碱液时，碱液浓度所起的作用才会显示出，不过，要制取强度大、纯度高而易漂白的纸浆时，一般却要采用低限的碱液浓度，当然也应要求在一定的合理时间内完成蒸煮过程。否则浓度过低会延长蒸煮时间，并且增加蒸煮和碱回收的耗汽量。
- 3、碱浓的影响



- (1) 原料品种：对于木材、竹材、芒秆等原料，组织紧密，吸水性差，宜用低液比高浓度的碱液，有利于渗透；而稻草、蔗渣等原料，组织疏松，可采用较大的液比，以保证蒸煮均匀。
- (2) 生产条件：在采用回转式蒸煮器时，宜用小液比；一般为3：1，而立式蒸煮锅要用稍大的液比，为5~6：1。
- 生产中，碱浓一般为，木材50 ~ 60g/L，竹、苇、芒秆40 ~ 50g/L，稻、麦草30 ~ 40 g/L。
- 碱液浓度还与下列条件有关：



#### ■ 4、硫化度的影响

- 实践证明，在用碱量相同和一定的蒸煮温度条件下，采用硫酸盐法或烧碱法，其碳水化合物溶解速度基本相同，但木素的溶出速度却相差较大。一般在硫酸盐法蒸煮的整个过程中，木素的溶出速度都是很快的，而烧碱法蒸煮则在蒸煮开始时，木素的溶出速度较快，随后就大大减缓。从而说明在药液中有硫化钠时，有利于脱木素。为此，在一定范围内，提高硫化度不但可以加速木素的溶解，降低纸浆中的木素含量，并且还可以缩短蒸煮时间，有利于提高成浆得率和物理强度。



- 但在硫化度超过一定限度时，其效果很小。如硫化度从15.6%增至31%时，增加硫化度的意义已经不大了。如果硫化度进一步提高到40%以上，不但不能促进蒸煮速度，并且开始减缓蒸煮速度。这主要是因为在活性碱用量一定时，提高硫化度意味着有效碱含量的降低，当降低到不足使硫化木素溶出时，将影响脱木素反应的进行。同时硫化度过高必将加剧药液的腐蚀性，增加操作的困难。
- 在实际生产中，木材蒸煮采用的硫化度一般为15~30%，但以20~25%较为适宜；草类蒸煮常用的硫化度为15~25%，但也可低至10%左右。



## ■ 5、蒸煮温度和时间的影响

- 蒸煮温度和蒸煮时间是两个互相关联的参数。蒸煮温度即指蒸煮过程最高的温度。蒸煮时间主要包括升温时间和保温时间。
- 随着温度的升高，能加快蒸煮的反应速度，并促进木素的溶出。通常在蒸煮的最高温度范围内，随着蒸煮温度的提高，蒸煮时间也就可以缩短。
- 随着蒸煮温度的提高和保温时间的延长，虽有利于脱除木素，但也将加剧对碳水化合物的损害；因此，成浆得率低，物理强度也小，漂率也低。
- 生产中，木材蒸煮最高温度为 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，芦苇、竹子、芒秆为 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ ，其它草类 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 连蒸系统最高温度比间歇蒸煮高。



- 6、H因子
- H因子是表示在蒸煮过程中的相对反应速率和蒸煮时间的关系。它是以不同蒸煮温度下的反应速率对其相应的蒸煮时间所作出的曲线下面的面积，亦即反应速率与蒸煮时间的乘积。
- 在蒸煮过程中，对应于蒸煮温度的反应速率K的计算如下式：

$$\ln K = C - \frac{E}{RT}$$

式中：E——活化能（对于硫酸盐木浆的蒸煮，E=133760焦耳/摩尔）  
R——气体常数（8.3焦耳/摩尔） T——绝对温度（K） C——反应常数。

- 设100℃时的反应速率K为1时，则上述方程式可变为：

$$0 = C - \frac{16113}{273 + 100}$$
$$\therefore C = 43.2$$

代入上式得：

$$K = \ln^{-1}\left(43.2 - \frac{16113}{T}\right)$$

由此就可以计算出在各种不同温度时的K值，如表4-2所示



$^{\circ}\text{C}$	$K$	$^{\circ}\text{C}$	$K$	$^{\circ}\text{C}$	$K$	$^{\circ}\text{C}$	$K$
100	1	127	18	155	260	168	777
104	2	128	19	156	281	169	854
109	3	130	20	157	305	170	921
112	4	131	28	158	336	171	1000
114	5	132	31	159	364	172	1089
116	6	135	41	160	401	173	1180
117	7	140	66	161	435	174	1279
119	8	145	105	162	471	175	1387
122	11	150	165	163	511	176	1503
123	12	151	182	164	563	177	1619
124	14	152	197	165	610	178	1766
125	15	153	217	166	661		
126	17	154	236	167	716		



- 关于H因子的计算如表3-3所示。
- 从表3-3可知，两者虽然升温和保温时间不同，而且最高蒸煮温度也不同，但总的H因子却相同，所以仍可制取木素含量和得率相同的纸浆。这从下图4-4中也可以看出，尽管蒸煮最高温度不同，但H因子相同，而成浆的得率和木素含量大致相同。
- 为此，在生产上可以通过H因子的控制，以制取合乎质量要求的纸浆。尤其在生产过程中由于某种原因需要调整温度时，则可按照总的H因子调整蒸煮时间，而保证成浆的质量。如图4-5（ I ）（ II ）表示按相同H因子调整蒸煮时间来控制生产的示例。



表4-5 H因子的计算

	升温时间 (小时)	温度 (°C)	相对反应速率	H因子【平均速率×间隔时间 (小时)】
I	0.00	80	0	0×0
	0.25	95	0	0×0.25=0
	0.50	110	3	2×0.25≈1
	0.75	125	15	9×0.25≈2
	1.00	140	66	41×0.25≈10
	1.25	155	260	163×0.25≈41
	1.50	170	921	590×0.25≈148
	...			总升温期间共计202
	3.00	170	921	921×1.5=1382 总计全周期为1382+202=1584
II	0.00	80	0	升到共计202
	...	170	921	1489×0.17=253
	1.50	...	...	总升温期间共计202+253=455
	...	180	2057	2057×0.55=1131
	1.67	...	...	总计全周期为1131+455=1586
	...	180	2057	
	2.22			

注： I ——升温时间1.5小时；保温时间1.5小时；最高蒸煮温度为170°C。

II ——升温时间1.67小时；保温时间0.55小时；最高蒸煮温度为180°C。

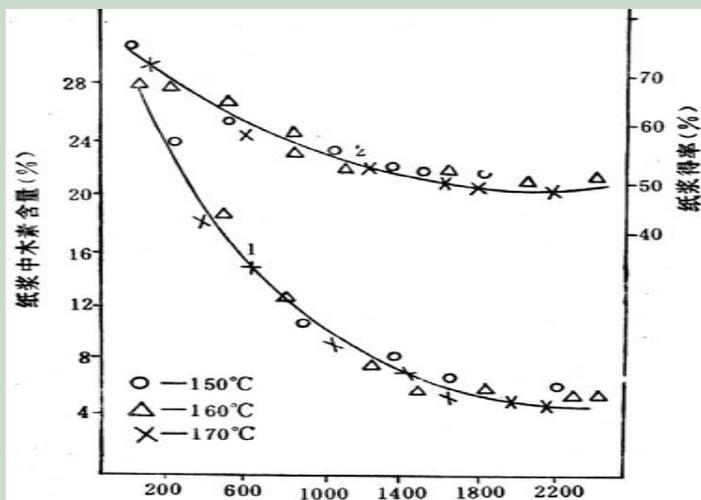


图3-4 H因子与纸浆得率和木素含量的关系  
1—纸浆中木素含量% 2—纸浆得率%

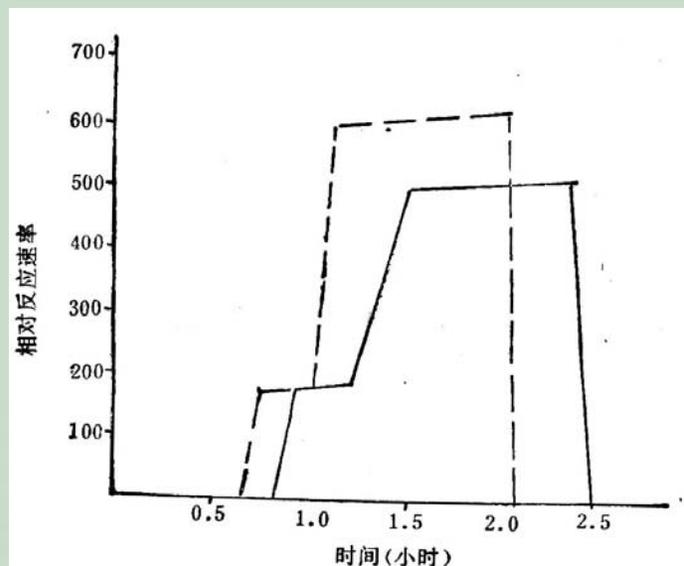


图3-5 H因子调整蒸煮(速度-时间)

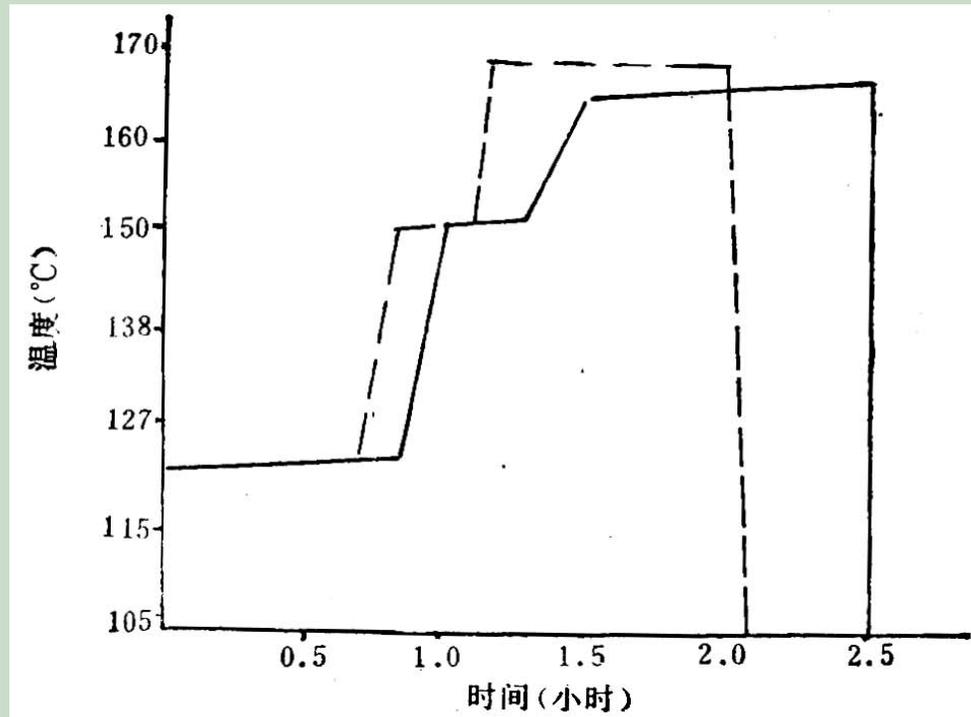
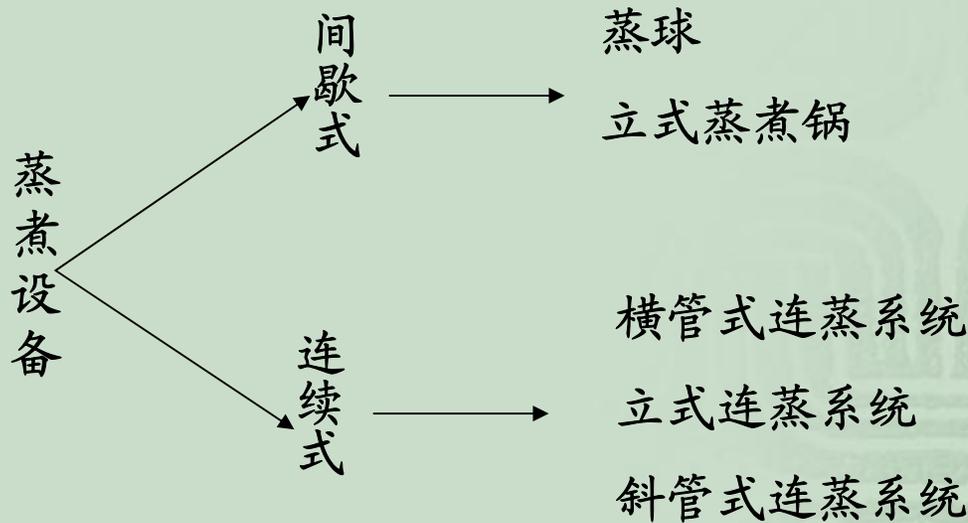


图4-5 H因子调整蒸煮（温度-时间）（2）



## 第三节 蒸煮设备

按照蒸煮方式不同，碱法蒸煮可分为间歇式蒸煮和连续式蒸煮，不同的蒸煮方式采用的设备及操作过程也不一样，间歇式蒸煮设备有蒸球和立锅，连续蒸煮系统包括立式，横管式和斜管式连蒸系统。



- (一) 蒸球
- 蒸球属回转、间歇式蒸煮器，是中小型草浆厂主要蒸煮设备。
- 1、蒸球的结构
- 蒸球是由球体，底座和传动系统三部分组成，如图3-6所示。



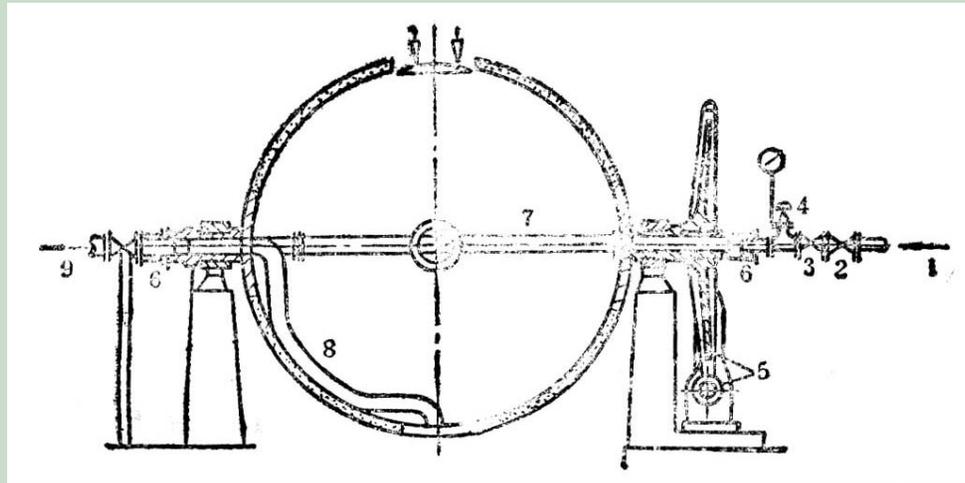


图4-6 蒸球的结构

1, 7—进气管 2, 3—截止阀 4—安全阀 5—蜗轮蜗杆传动系统  
6—逆止阀 8—喷放弯管 9—喷放管



球体是用锅炉钢板焊成的球形的薄壁压力容器，在其中心轴垂直线上，球体两端通过法兰盘与两个铸钢制的空心轴颈相连接，轴颈在铸钢式钢筋混凝土的底座上。两端空心轴颈的轴颈分别连有进气管和喷放管，进气管在传动装置的一侧，轴颈内侧装有圆孔挡板，以防止浆料堵塞压气管，在球外进汽管上依次装有止逆阀，安全阀位置，以力表，截止阀，止逆阀应在最靠近球体的位置，进气管当球内压力高时，黑液“回窜”到主气管，进气管在球内呈十字交叉，以利均匀布气。在另一侧，轴颈与喷放弯管相连，喷放弯管在球内沿球壁延伸到球体的正下方，距球壁50mm，在球外与喷放阀相连。



- 有的蒸球内壁焊上若干16~20mm的齿状金属棒，以利料片与碱液均匀混合，并减小球内壁的磨损，球壁外包保温层，外面用铁皮包裹，以减少蒸煮时的热损失，球壁上还有取小样管，以便取样化验。



## ■ 2、特点

- 蒸球结构简单，操作方便，相同的容积，表面积小，节省材料，热量散失少，且由于回转，碱与料片混合均匀，可采用较小的液化。但直接通汽，球内碱浓变化大，占地大产浆量低。

## ■ 3、蒸球操作

- (1) 装球: 装球时要求“多、快、匀”。多就是要尽量多装，一般情况下，植物纤维原料、特别是草类松散，装球困难，碱法蒸煮采用装球前用碱液预浸料片或采用装球器可提高装球量。快，就是在保证料片与碱液混合均匀的前提下，缩短装球时间，尽量使料片与碱液接触时间一致。匀就是碱与料片混合要匀，最好是先装完料，用剩余的部分碱液压料。
- (2) 封盖空运转: 封盖后升温前，使蒸球转动15分钟左右，以保证球内碱液分布均匀。



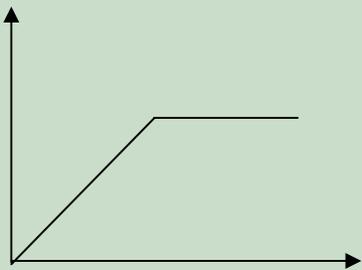
### ■ (3) 升温

- 打开进汽阀，通汽升温。当球内压力升至0.2~0.3MPa时，关闭进汽阀，将装料孔转到球体正下方，打开喷放阀，使球内压力降为0.05MPa，关闭喷放阀，打开进汽阀重新升温至最高温度。小放汽的目的是排除球内空气产生的假压，均匀蒸煮，但浪费了蒸汽，使操作复杂化。

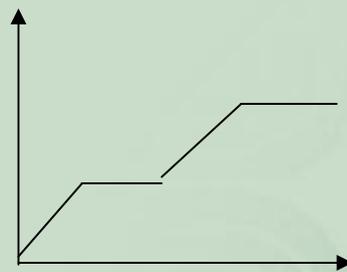
### ■ (4) 保温

- 保温是在最高压力下保持球内反应一定时间，保证脱木素的量。以利纤维充分分离成浆，但此时，也容易导致碳水化合物降解，降低得率，因此，要视对生产浆的要求合理制订升温及保温曲线，图4-7为生产中的三种情况：横轴表示时间，纵轴表示温度，总蒸煮时间相同，但保温时间不同。

温度



(a)



时间  
(b)



(c)

图4-7 三种升温曲线



## ■ (5) 化验喷放

- 在接近蒸煮终点时，取小样化验纸浆的硬度和残碱，合格后喷放，一般草类原料采用全压喷放，它省时间，且有利于纤维分离，但如棉麻类的长纤维浆，不能采用全压喷放，而要先大放汽，再常压倒料。

## ■ (二) 立式蒸煮锅

- 立式蒸煮锅按其加热方式不同，可分为直接加热和间接加热强制循环两种。我国硫酸盐浆厂则多采用间接加热强制循环，并辅以直接加热的方法。



## (二) 立式蒸煮锅

### ■ 1、立式蒸煮锅的结构

- 立式蒸煮锅的结构主要包括锅体、药液循环系统和支架三大部分，如图4-8。



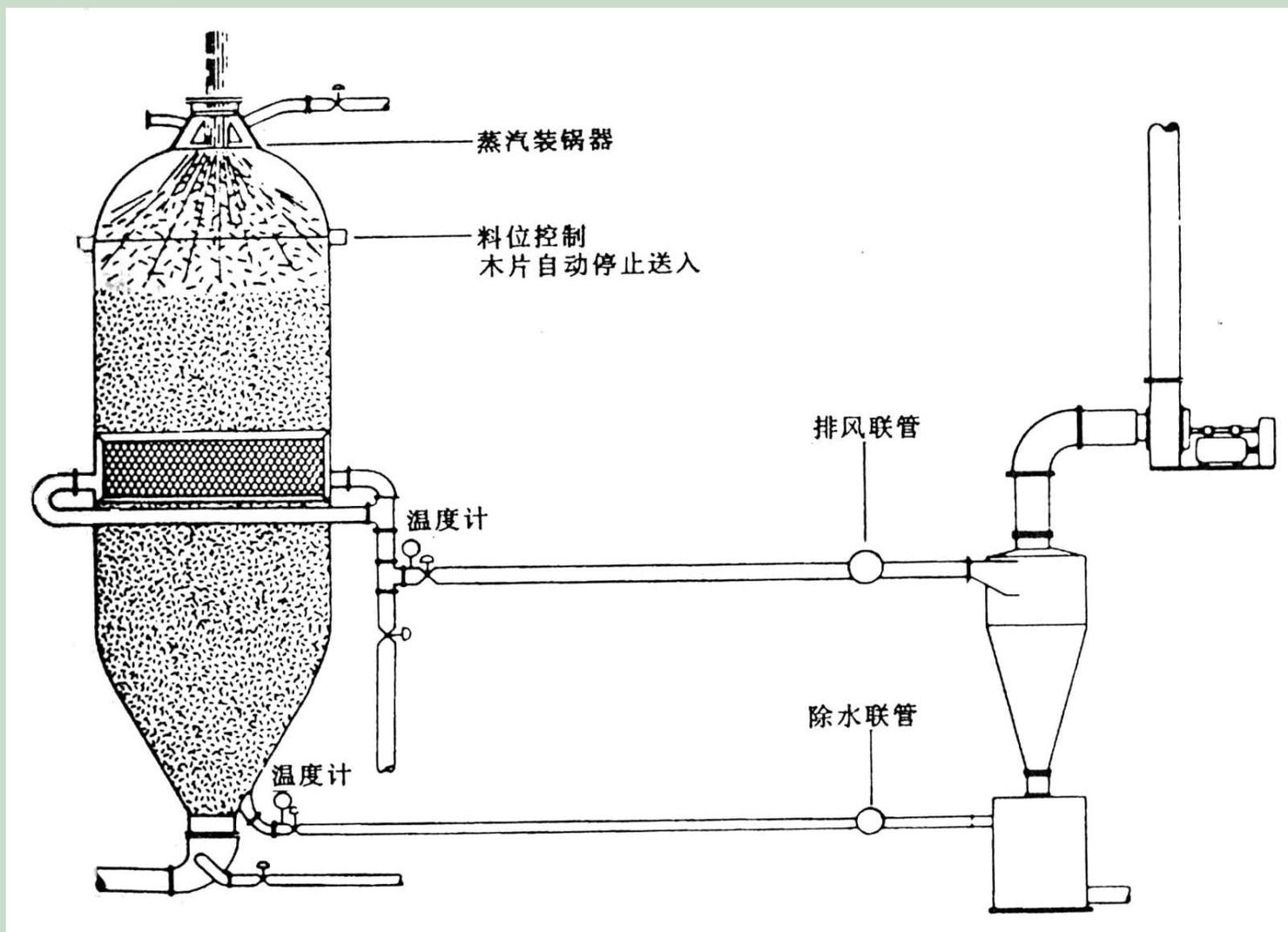


图4-8 硫酸盐法蒸煮锅及药液循环系统

## ■ 锅体

- 由圆筒部和上、下锥部组成。锅体由锅炉钢板焊接而成。上锥部的锥顶角约 $90^\circ$ ，而下锥部的锥顶角大多为 $60^\circ$ 。蒸煮锅的高度通常为其直径的 $3.0 \sim 3.5$ 倍，也有达到 $4.0$ 倍。
- 锅体外表面敷设有厚度约为 $50 \sim 75$ 毫米的石棉保温层。在圆筒体内壁中部或底部（按其抽液部位）装设有圆筒形带状滤板，而与锅体内壁构成环状空间，并在其对应的锅壁上相对两侧开有抽液口，连接循环泵以便抽液循环。



■ 在上锥部内部设有两组锥形滤板，上组滤板供小放气时防止浆料随气排走，下组滤板则作为蒸煮液进锅的滤板。上锥部上面锅颈连有法兰盘，并装有绞链螺栓，用以固定锅盖，同时依靠推动支臂进行移开或放盖。由于这种结构操作笨重，有的工厂已改为自动开关锅盖，较为迅速方便。下锥部下锅颈内部也装有滤板，以过滤下循环进液。下锅颈另侧装有直通汽管，以供直接加热的需要。下锅颈下端又连接着放料弯管和放料阀。



## ■ 循环系统

- 主要包括加热器、循环泵和循环管道。蒸煮药液从锅体中部或底部抽出，由循环泵送入加热器，经加热后大部分由下循环进入蒸煮锅底部，而小部分由上循环进入蒸煮锅上部。加热器多采用列管式。其加热面积应稍大些，一般要达到 $0.7 \sim 0.9\text{m}^2/\text{m}^3$ 锅容。循环泵应用耐碱材料制成的离心泵，其叶轮和轴等部件要用不锈钢制成。循环泵的扬程和流量应考虑在一小时内能使药液循环 $8 \sim 12$ 次，每分钟循环量约为锅容的 $9 \sim 10\%$ 。

## ■ 支架



## ■ 支架

■ 蒸煮锅全部重量（包括原料、药液以及蒸煮锅本身的重量）是由4~6个支柱支承着。蒸煮锅的托耳支座与支柱不能完全固定，以适应热胀冷缩的变化。通常在有四个托耳支座时，其中仅有一个托耳用螺栓固定在支柱上，而其他三个托耳支座则放置在滚动式托耳支柱上，使托耳支座能在支柱上移动。



## ■ 2、特点

- 立式蒸煮锅的优点在于：锅容较大，单位产浆量大，劳动生产率高；与同产量的蒸球比较，其占地面积小。但其缺点在于：构造复杂，制造技术要求高；附属设备多，动力消耗大；设备投资和维持费用大。
- 常用立式蒸煮锅规格有 $75\text{m}^3$ 和 $110\text{m}^3$ 、 $220\text{m}^3$



### ■ 3、操作

■ 采用立锅碱法蒸煮的操作过程是：

#### ■ (1) 装锅送液

■ 通常采用装锅器装锅，以提高装锅量，蒸汽装锅还能除去木片中的空气，有利于药液渗透。

■ 送液时要求时间短，送液量要准确，一般立锅的送液量为锅溶的45~60%，采用碱回收的白液和黑液混合成蒸煮液时，一般先送白液、后送黑液。



- (2) 升温 and 保温
- 升温操作主要是通入蒸汽使蒸煮器内的料片与药液的温度提高到蒸煮所须温度。随着温度的提高，加快了药液的渗透，加速了化学反应的进行。升温时间一般在1~2小时。
- 在升温过程中，通常在升到125~130时要进行小放气。其目的在于排除蒸煮器内的空气以及松节油等挥发性物质。排除锅内的假压，并能减少对纤维素的氧化。
- 保温是指在最高温度下保持一定时间，以保证脱木素，原料离解成浆。
- 保温时间视生产条件和浆种而定。生产本色浆为0.5小时，漂白浆须1.5~2.0小时，特种浆有的达6小时。
- (3) 放汽 and 放锅
- 蒸煮终点化验合格后，采用常压放锅或高压喷放。



## ■ (三) 间歇式蒸煮的辅助设备

### ■ 1、装锅器

- 装锅器的作用是帮助装锅，提高装料的速度和装量，常用的装锅器有蒸汽装锅器和机械装锅器，蒸汽装锅器是由弯管和环形分配室构成如图4-9。装料时将其安装在锅口，装料的同时，蒸汽通过弯管进入分配室，再经过环形分配室上的20~24个小孔，沿与锅口呈 $22^\circ$ 角的方向喷入锅内压缩软化料片，驱赶料片中的空气。
- 机械装锅器是利用离心力的作用，将落入装锅器上的料片甩向四周，增加料片在锅内的密度，另外，草类原料装球还广泛采用装球器或人工压料。

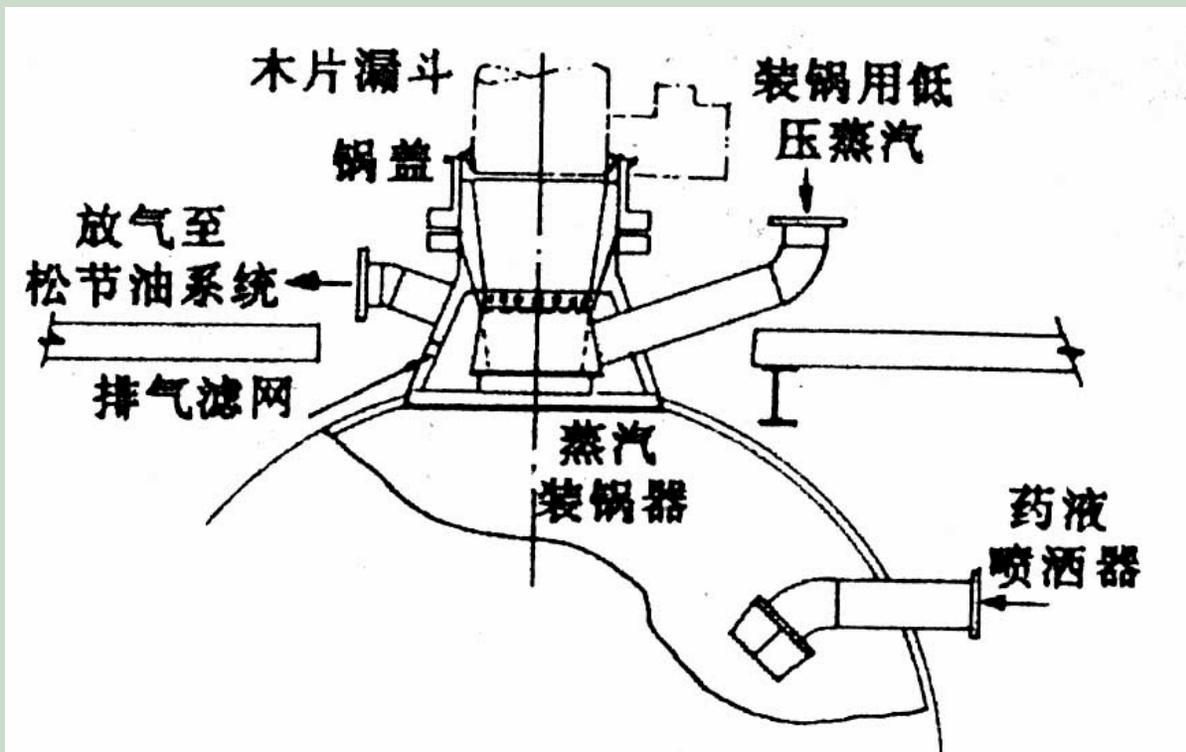


图4-9 蒸汽装锅器



## ■ 2、喷放锅

■ (1) 锥底喷放锅：其结构如图4-10所示。浆料由喷放管沿切线方向进入喷放锅顶部喷口，锅内气体由顶端排气管排出，可送至热回收系统。在锥形底部上端的环形管上装有若干喷嘴，以便喷入黑液，供稀释浆料。在锥底下端装有螺旋式搅拌器，则改由锥底下端排浆，通过相连的螺旋输送机排出。

■ (2) 平底喷放锅：其结构如图4-11所示。由于结构简单，近年来被广泛采用。平底喷放锅圆筒体可以坐落地面，在其底部设有锥芯而构成环形浆道，并附有叶轮搅拌器。浆料由环形管的黑液进行稀释，并经底部一端的出料口，用泵抽出。

■ 我国生产的ZJP-1型平底喷放锅，有效容积为80m<sup>3</sup>，其规格为3350×13317mm，

■ (3) 喷放仓：其结构上部为圆筒形而底部则呈锥形，锥底装有出料螺旋输送机，多为中小型草浆厂所选用。

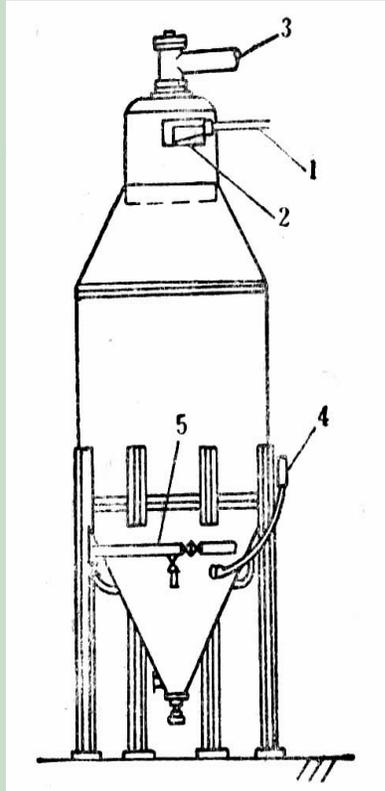
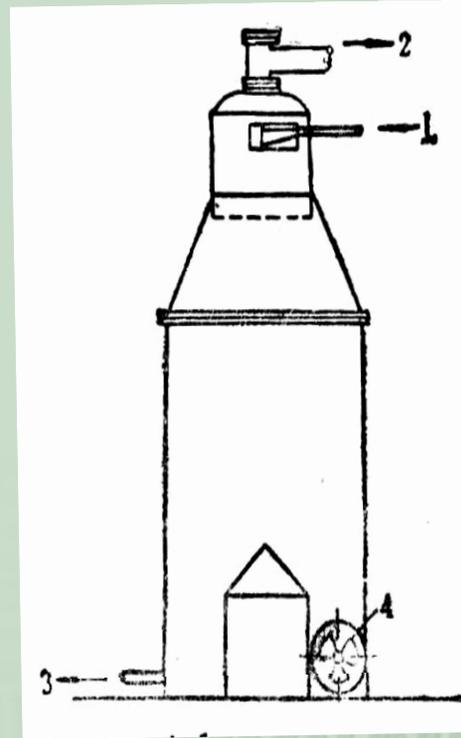


图4-10锥底喷放锅图

- 1—喷放管 2—喷放锅顶部开孔  
3—排气管 4—回流管 5—环形水管



4-11平底喷放锅

- 1—浆料进口 2—排气管  
3—浆料出口 4—搅拌器

### ■ 3、热回收系统

- 不论是蒸球还是立锅蒸煮，全压喷放时产生大量废汽，如果不进行回收，会造成热能的浪费并污染环境，生产中通常采用喷射冷凝器热回收系统，如图4-12所示。
- 喷放出来的废蒸汽进入喷射冷凝器，而将冷水加热至 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ ，顺流至冷凝水聚集槽上部。槽内具有隔板，分成两部分；热污水经过滤器滤去纸浆，用泵送至热交换器，冷污水从槽底用泵抽送至喷射冷凝器，以冷却废蒸汽。产生的污热水可用于配碱或洗浆。



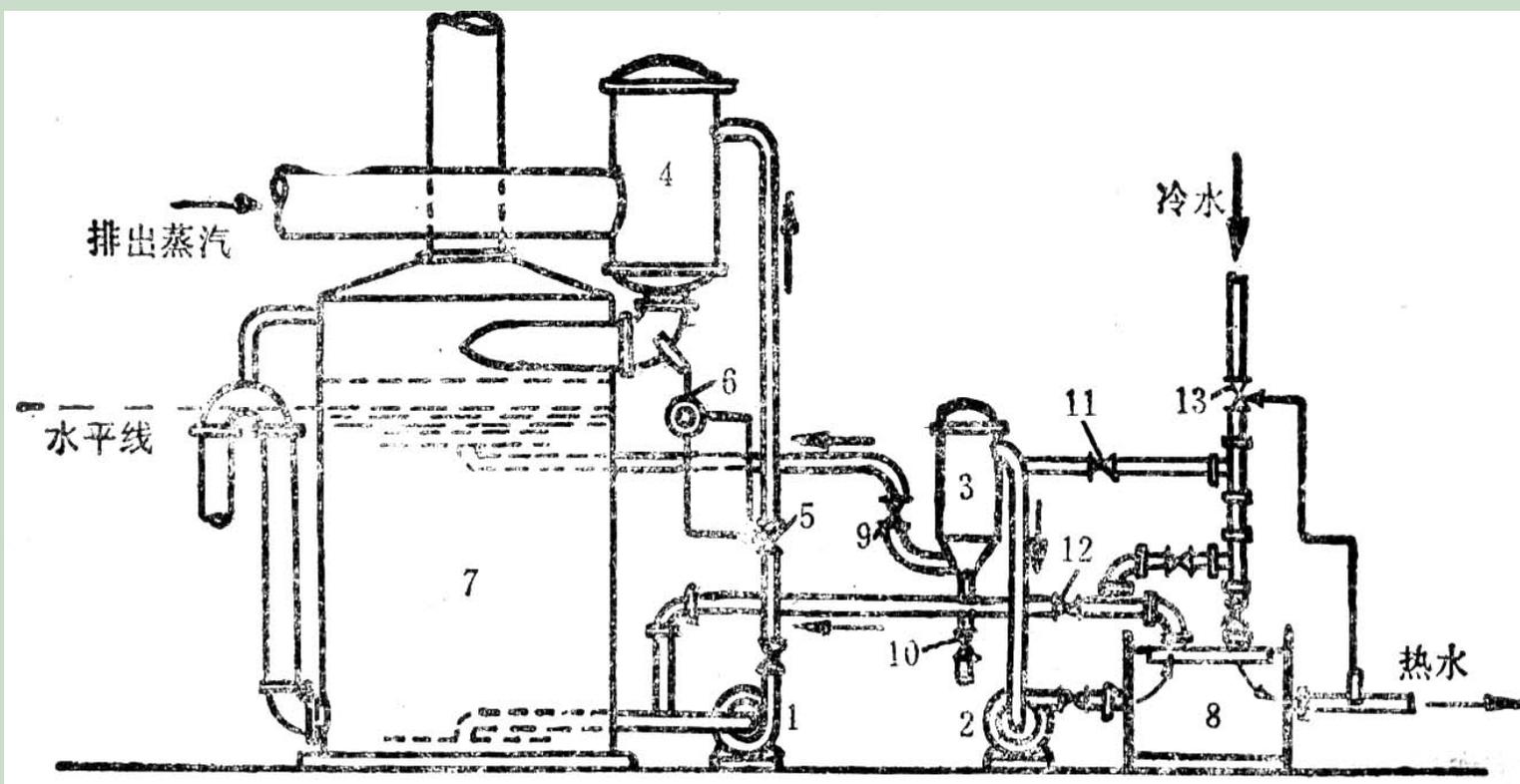


图4-12 喷射式冷凝器热回收系统  
 1, 2—黑液泵 3—过滤器 4—喷射冷凝器  
 6、7—黑液槽 8—热水槽



## ■ (四) 连蒸系统

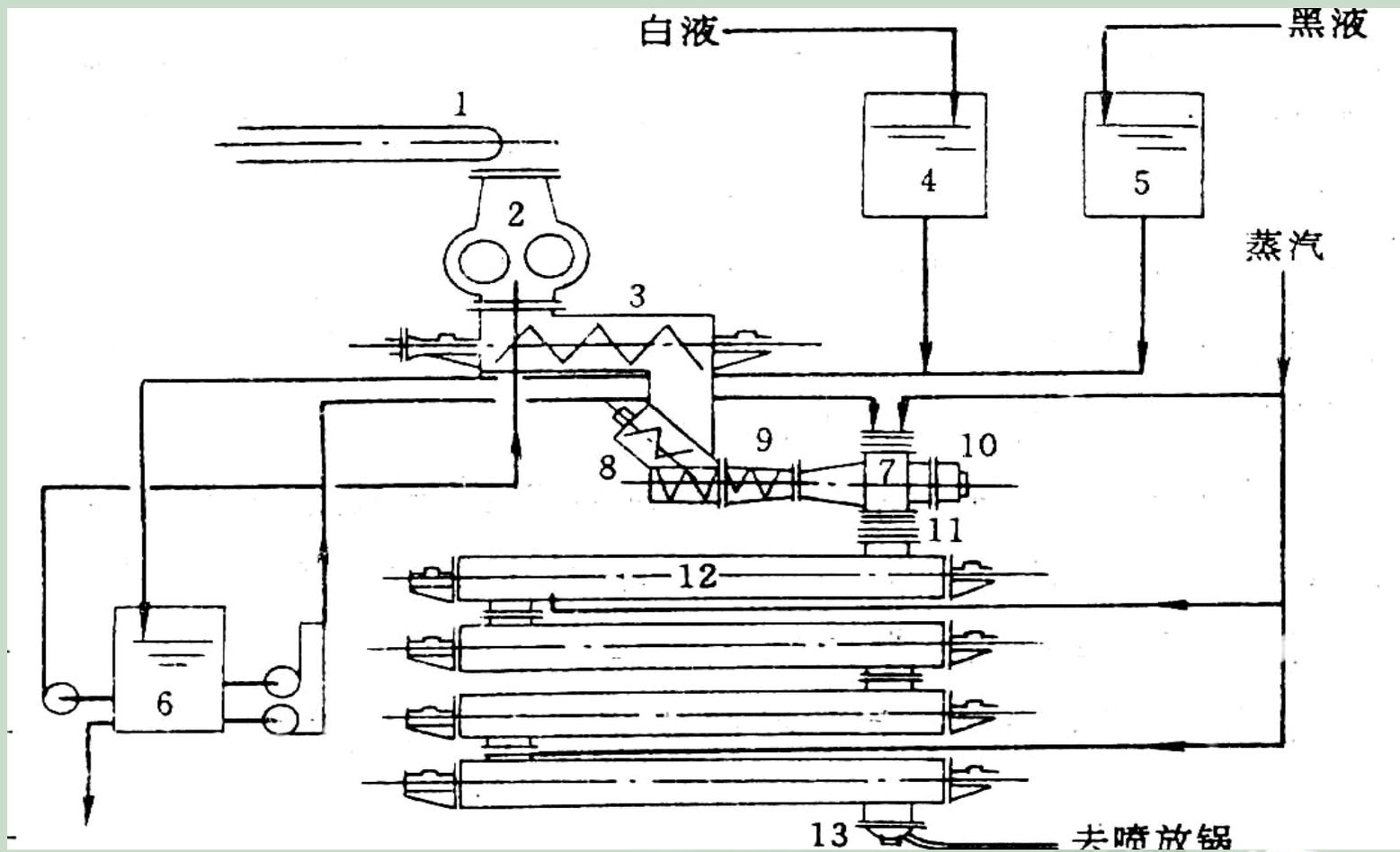
- 连蒸是指连续进料和连续出浆的生产过程。其特点是：产量高，生产中工艺参数稳定，成浆质量均一，自动化程度高，运行费用较低，

### ■ 1、横管式连蒸系统

#### ■ (1) 特点

- 横管式又称潘地亚式连蒸系统，它的主体部分为2~8根横管构成的蒸煮器，其特点是在横管内连续运动的原料被气相高温蒸煮成浆。八十年代后期，天津轻工机械厂从瑞典引进了50~150t/a横管蒸煮器设计制造技术，近年该系统迅速国产化。





潘地亚式连蒸系统



## ■ (2) 流程

- 该系统流程为，料片经皮带输送机1，送入双辊计量器2，实现连续定量喂料，再落入双螺旋预浸渍器3中，在此与碱液混合；料片被浸渍，来自碱回收和洗浆的白液和黑液分别引入贮槽4和5中，在混合槽6混合后送入浸渍器或直接泵入竖管7的顶部，供蒸煮用。原料在预压螺旋8初步压实，该螺旋螺距250mm，与水平面倾斜45°，可调速。原料再送进螺旋进料器9中经挤压，最后由螺旋末端挤入料塞管，形成密封料塞，以密封蒸煮空间的蒸煮压力，螺旋挤出的多余药液，由螺旋进料器外壳上的开孔流出。螺旋末端有一实心轴延伸到料塞管中，用于消除形成的料塞中央部分较软的现象，防止反喷。同时，压缩比的大小也很重要，草类原料更需要大的压缩比，一般为1：8，因为草类料塞要封住0.7~0.8MPa的蒸煮压力，需要500~600kg/m<sup>3</sup>密度，而草类原料密度小，只有60~80kg/m<sup>3</sup>。芒秆为90~110 kg/m<sup>3</sup>。

- 此外，为了防止原料打滑，螺旋外壳内表面设有防滑条。螺旋与外壳防滑条间隙通常为0.8~2.0mm。近来国外在料塞管上也设了防滑槽沟，据称，效果良好。在进料器料塞管对面装在气动止逆阀10，其作用是便于原料成塞，保持料塞一定的紧密度，防止螺旋进料器的反喷，当料塞过松时，螺旋进料器的电流低于限定值，装在止逆阀气缸压缩空气管路上的电磁阀，在时间继电器与电流继电器的作用下关闭止逆阀。在正常生产时，止逆阀退回气功装置一侧，以使原料连续进入蒸煮管。第一根蒸煮管与竖管7之间设有补偿器11。



- 料塞经扩散落入蒸煮管12就开始恢复到正常密度，同时由直接蒸汽加热升温。四根蒸煮管结构相同，管内有螺旋输送机。蒸煮器的充满系数一般为0.5~0.7。成浆由最后一根管落入翼式出料器13，经可调节的喷放阀喷放到喷放锅。翼式出料器里面装有翼式搅拌器，转速300r/min左右，用以将浆料初步破碎并刮至喷放器。翼式出料器的外壳上装有两个喷放阀，其中一个为备用，浆料通过其闸门的可调孔口喷入喷放锅。近几年已开始采用冷喷放，这种喷放是在最后一条蒸煮管至翼式出料器之间的竖管上注入85℃左右的稀黑液，将浆料稀释至8%左右的浓度，并保持竖管内料位稳定，利用蒸煮管压力喷放。冷喷放能提高浆料物理强度，并阻止蒸煮管内蒸汽随浆料一同喷放至喷放锅。该系统关键部件为螺旋给料器，其结构如图4-14。

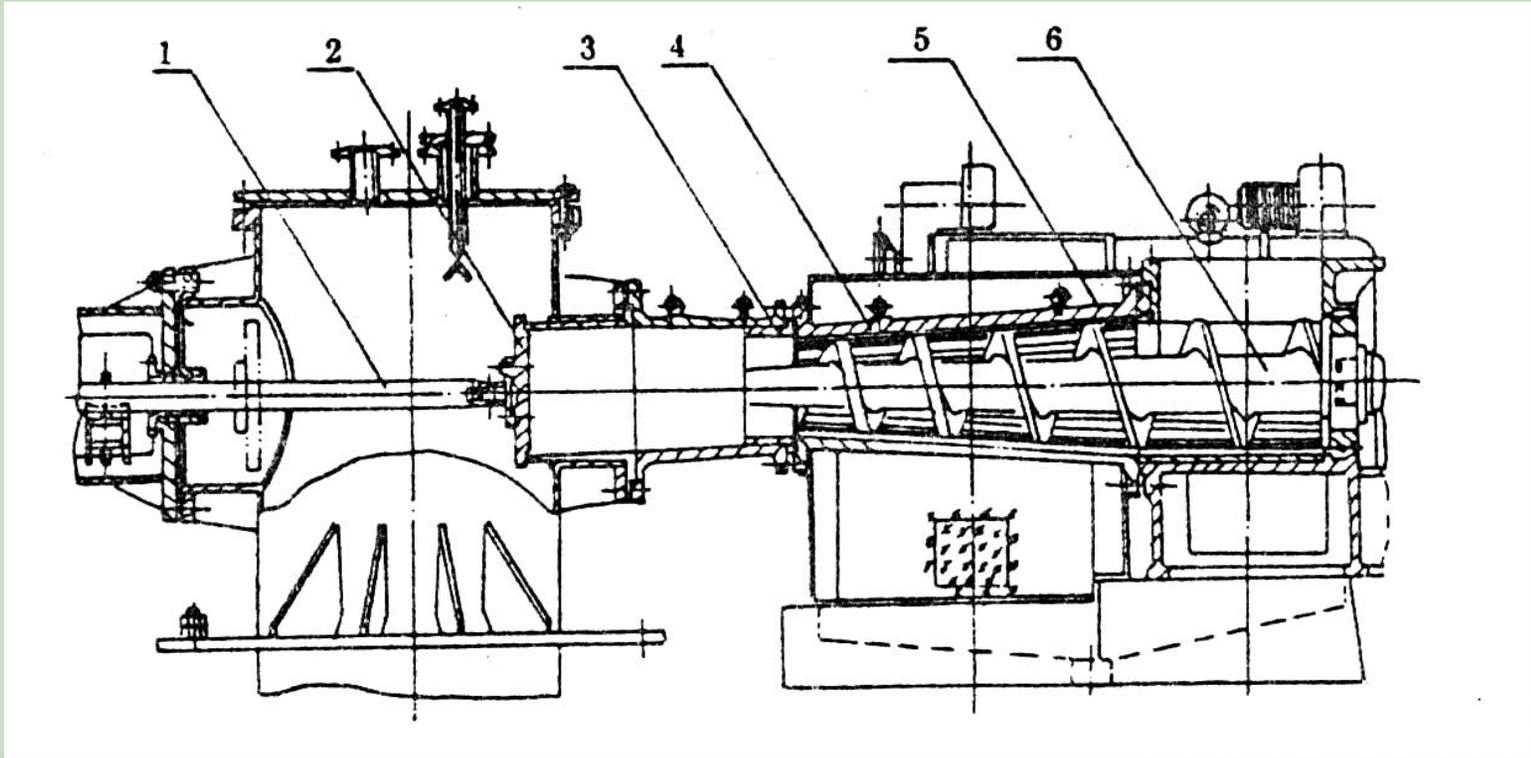


图4-14 螺旋给料器

1—阀杆 2—阀头 3—料塞管 4—防滑条 5—锥形壳体 6—进料螺旋



- 由进料螺旋、锥形壳体 and 料塞管等部件组成，螺旋进料器的作用是连续均匀地送料，并挤压多余药液，使得原料逐步压缩成密封料塞而进入蒸煮管。经验证明，调整塞管的长度和压缩比，是重要的参数，要根据不同的原料，通过实验来确定，压缩段较长的螺旋，适应性较强。压缩比的选择主要根据原料的自然堆积容重和可压缩性，即物料密度的变化率。据报道，堆积容重大于 $170\text{kg}/\text{m}^3$ 的原料压缩比可采用 $1.8:1$ ，堆积容量小于 $25\text{kg}/\text{m}^3$ 的原料可以采用 $3.5:1$ ，介于 $75\sim 175\text{kg}/\text{m}^3$ 的原料，可用差补法确定。



- (3) 工艺条件:
- 横管式连系统蒸煮草类工艺条件为: 蒸煮时间10~12min, 蒸煮压力为0.6MPa, 活性碱用量为13% ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 液比为1:3.5, 蒸煮得率为50%,  $\text{KMnO}_4$ 值9.5, 筛选与除渣损失大约1.5~2.0%.
- 芒秆和竹子蒸煮条件如下: 蒸煮用碱量15.5% ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 硫化度10%~16%, 液化1:2.5, 蒸煮压力0.6MPa, 蒸煮时间35~40min, 浆料 $\text{KMnO}_4$ 值14~18, 漂白浆得率43%.



## ■ 2、立式连蒸系统

### ■ (1) 特点:

- 立式连蒸系统最典型的是卡米尔式，该系统1950年投入工业生产，几十年来经过不断改进，目前已发展为先进、高效的木浆生产系统，如：冷喷放技术，即向蒸煮器底部注入70~80℃左右的稀黑液使纸浆喷放时的温度降低至85℃，提高了浆料的强度。另外，还采用锅内高温逆流洗涤，提高了洗涤效率，简化了洗涤设备。



- (2) 流程：卡米尔立式连续蒸煮系统的基本流程，如图4-15。木片仓中的木片经木片计量器和低压给料器进入汽蒸管。在这里，木片受到预汽蒸，汽蒸压力49~98KPa，温度100~120℃，历时2~3min，以排除木片中的空气。汽蒸后的木片经高压给料器，进入蒸煮锅，木片由蒸煮锅顶部缓慢地下降到高压浸渍区，在115℃的温度下，浸渍约40min而进入加热区。在此处，药液从滤带抽出，加热后经中心分配管送回蒸煮器内，使得在加热区木片的温度由115℃上升到170℃而进入蒸煮区，在蒸煮区木片通过的时间约为60min，根据需要调整蒸煮区的温度、药液浓度及通过的时间。通过蒸煮区后即进入热扩散洗涤区，冷却后排放。

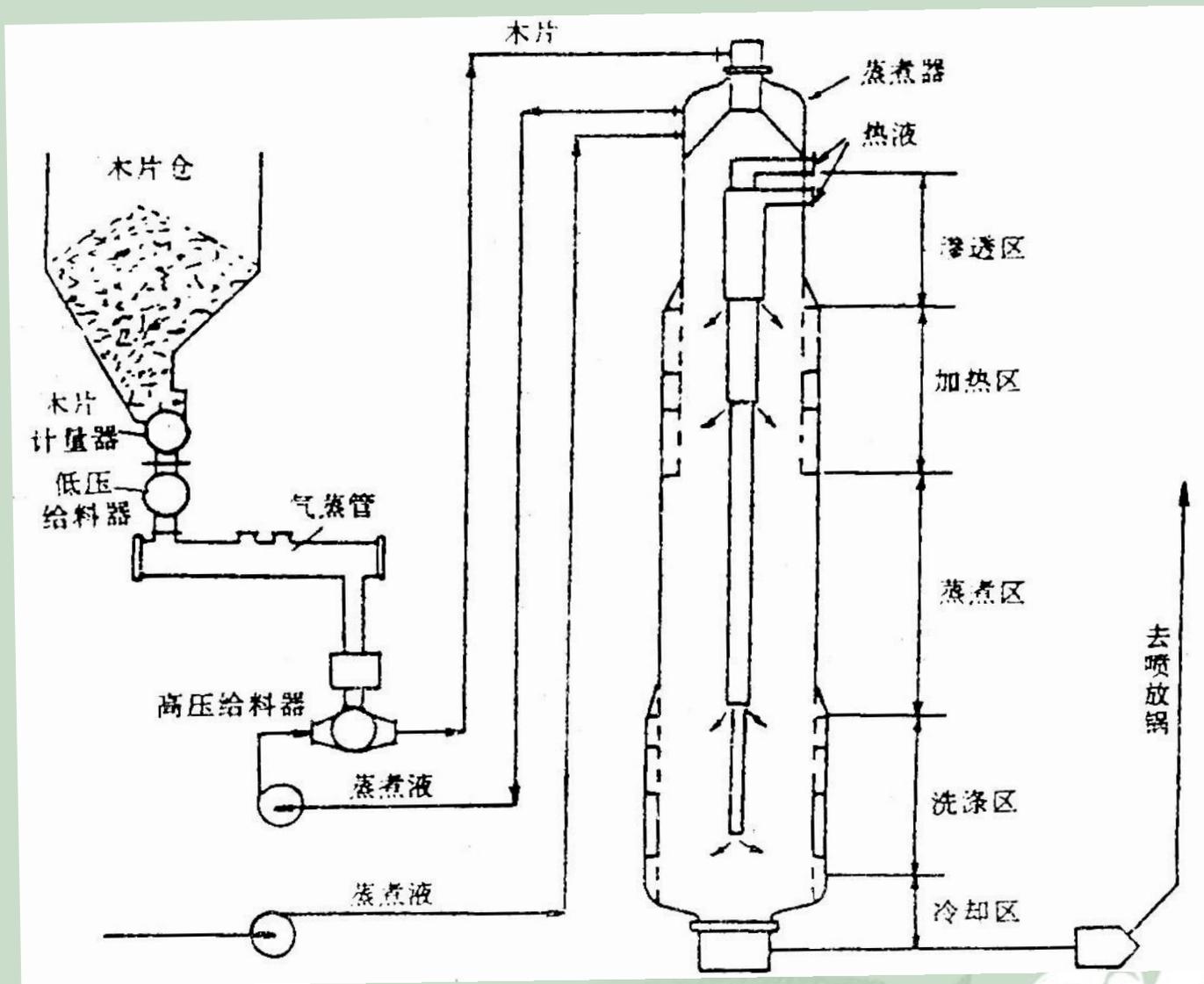
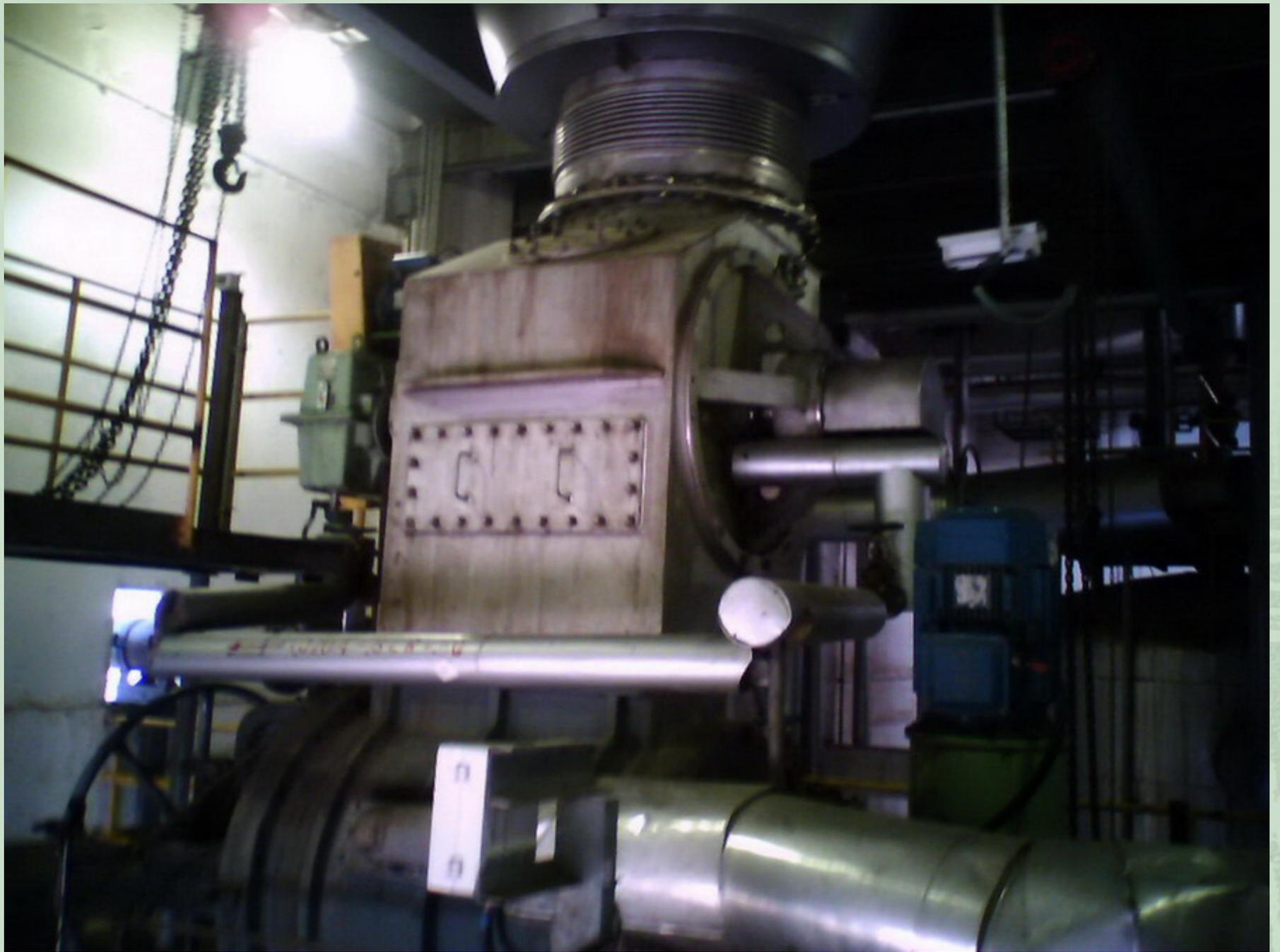


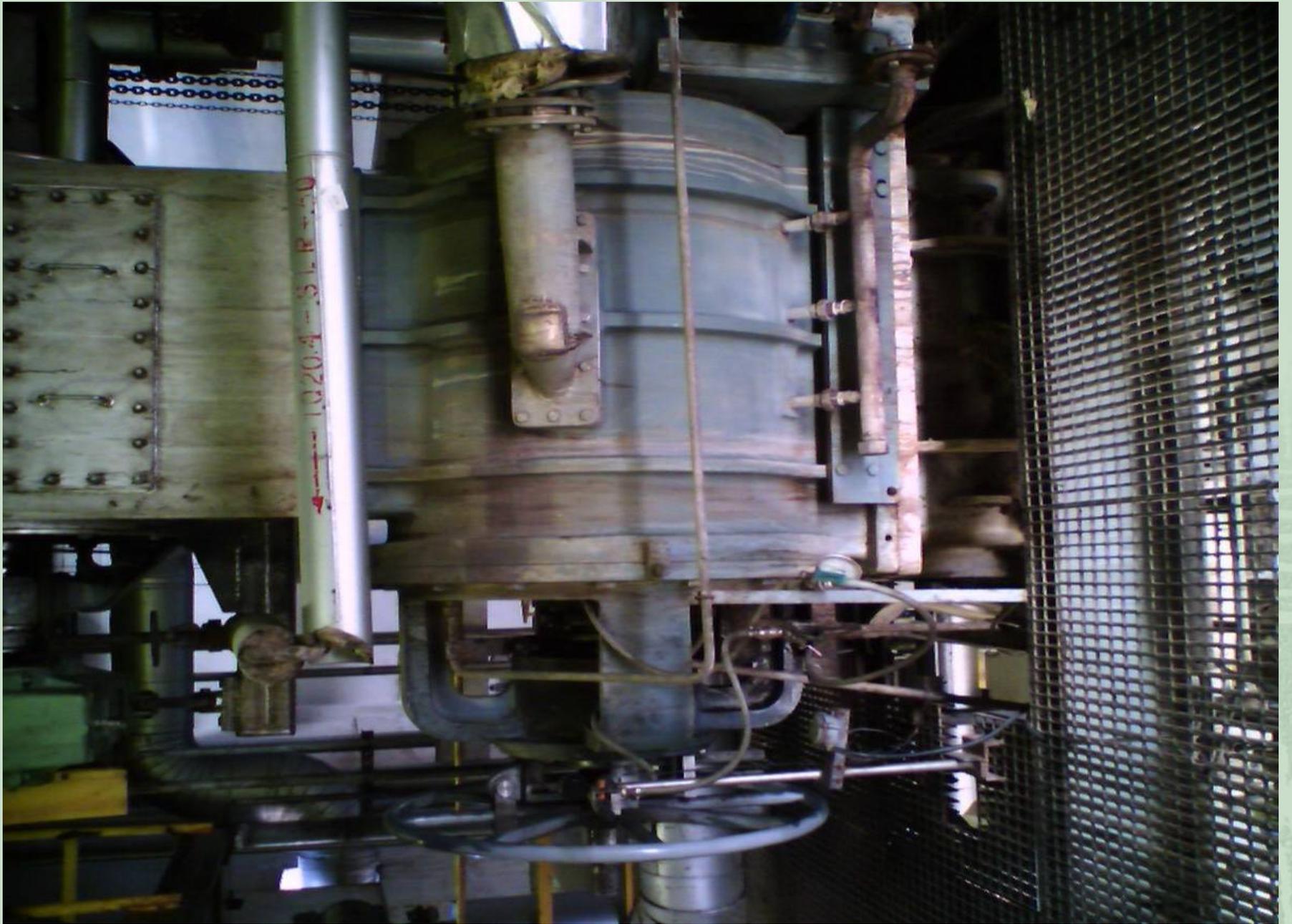
图4-15 卡米尔连续蒸煮器系统

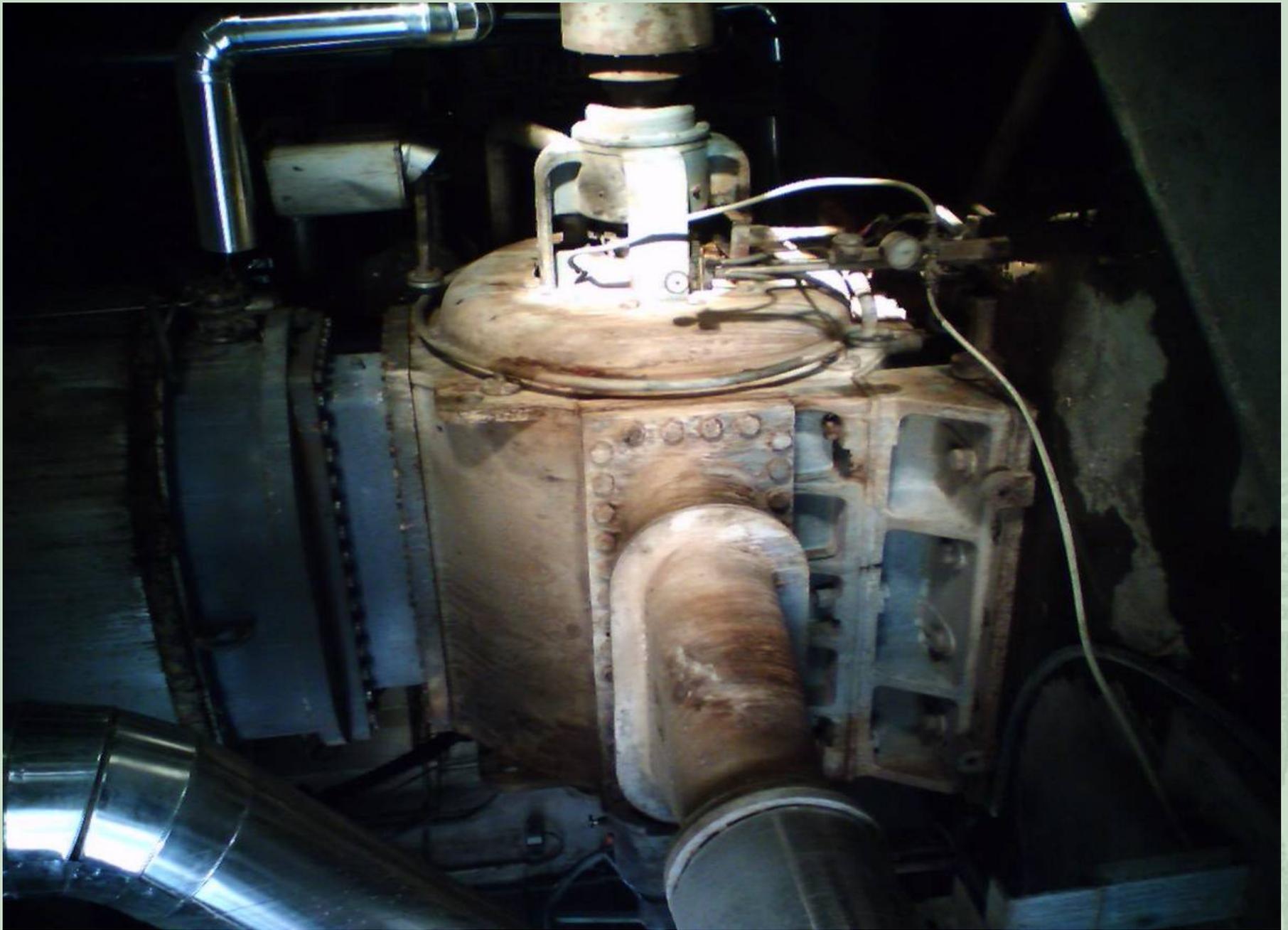


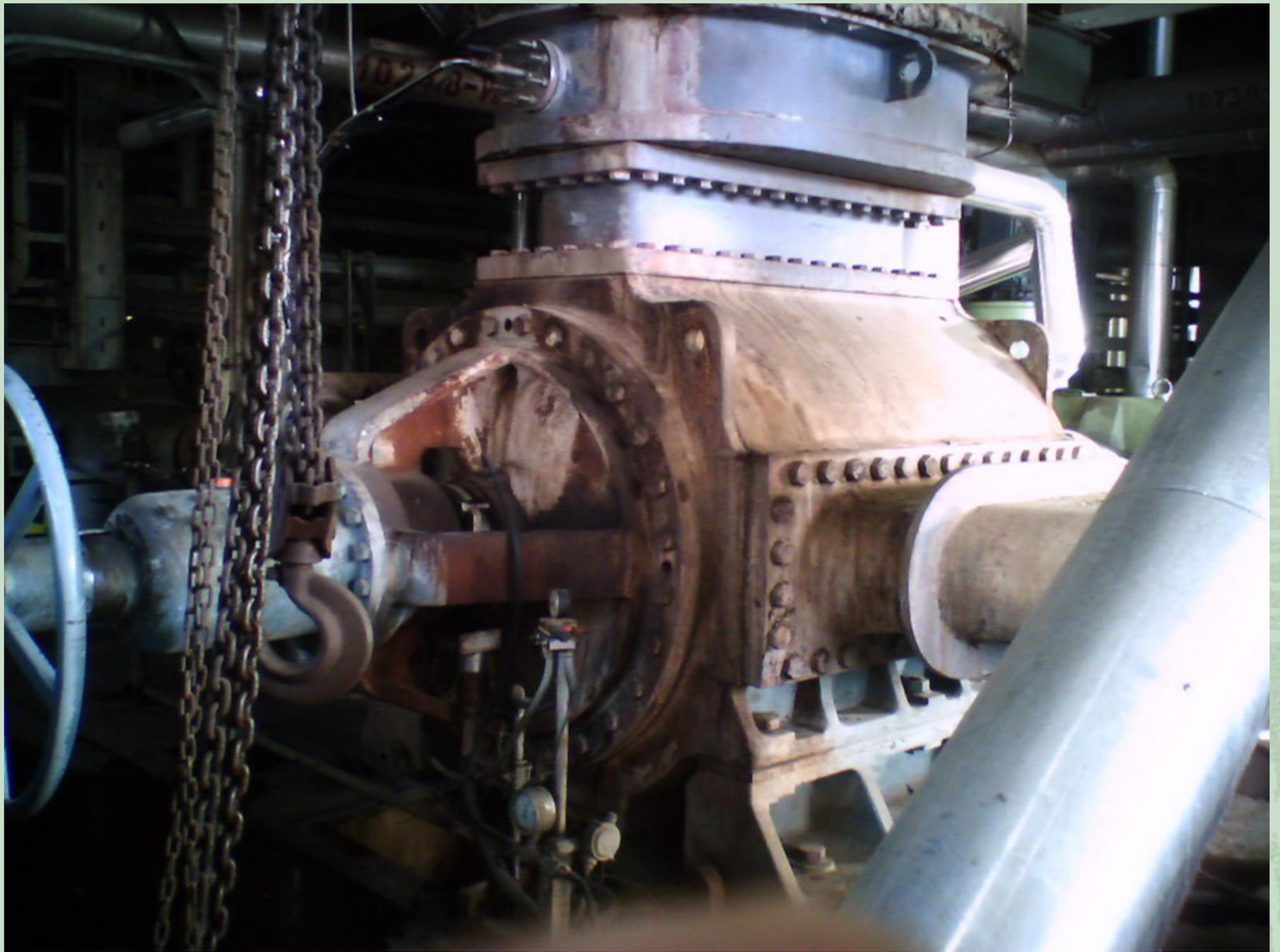


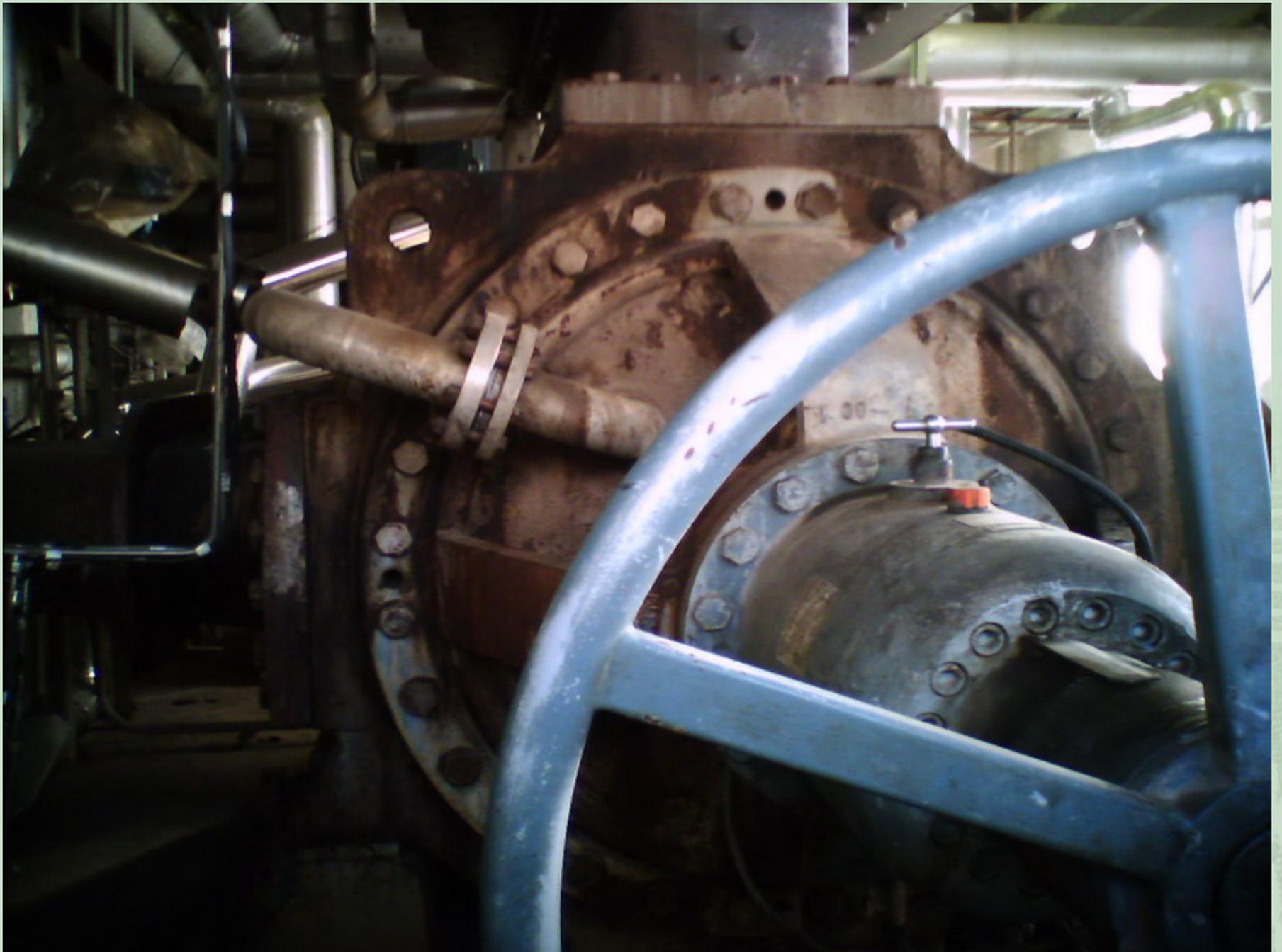
























## ■ 高压给料器

- 是该系统关键部分如图4-16，它的作用及原理是：当高压给料器位于垂直方向时，木片借重力和循环的药液送入其空腔内，药液通过空腔底部的滤网被抽走，当高压给料器的转子旋到水平位置时，木片被顶部循环泵送来的药液送到蒸煮器的顶部分离器内，在这里大部分药液通过分离器的滤网由顶部循环泵送回高压给料器，木片和部分药液被螺旋送入蒸煮器内。



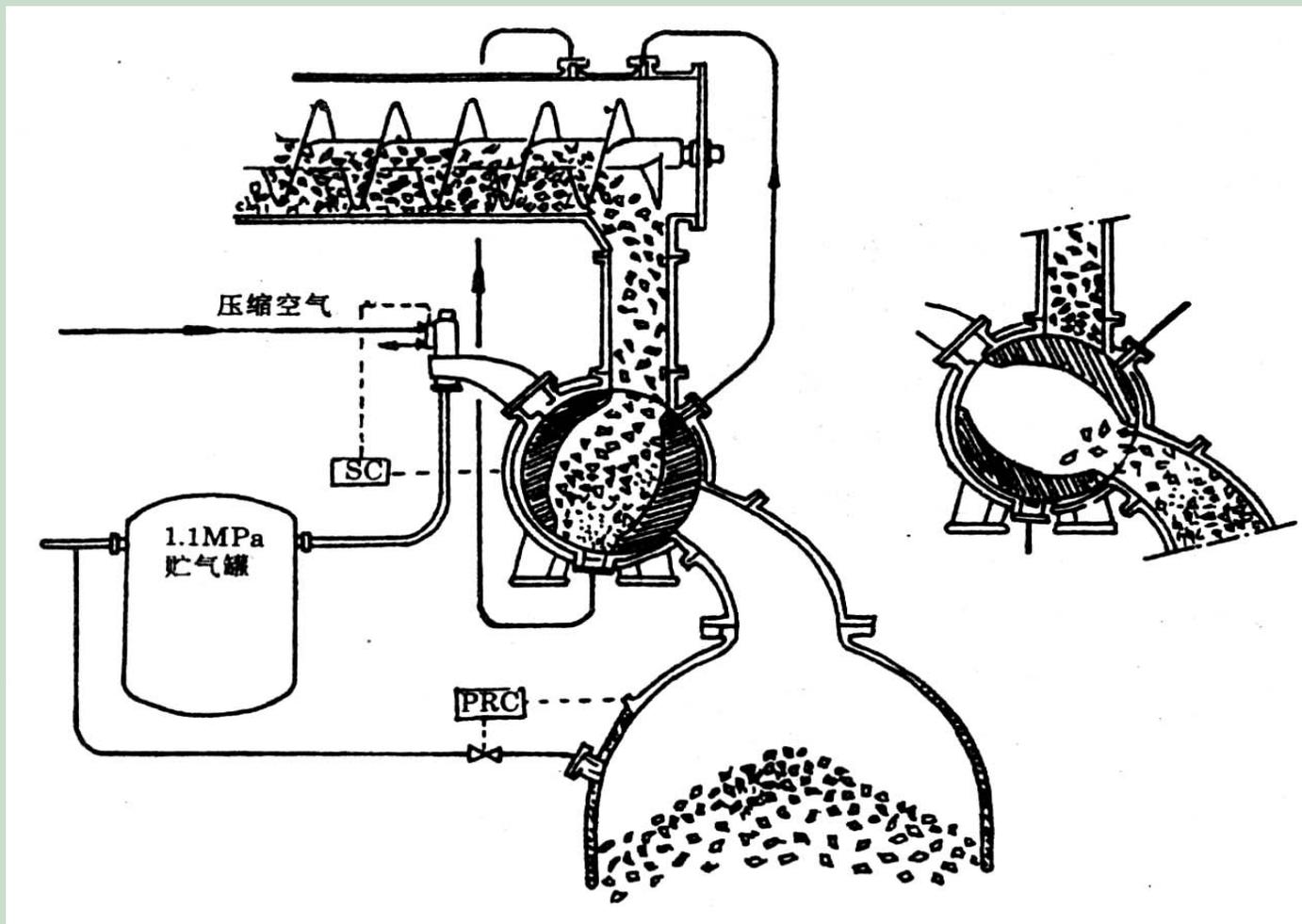


图4-16高压喂料器工作原理图



## ■ 扩散洗涤是该系统先进的技术

■ 木片进入扩散洗涤区时仍基本保持原状，温度为70~80℃的稀黑液（洗液），由泵打入锅底冷却区，一部分浆料冷却至90~100℃，从排料装置排出；另一部分由泵从锅底的滤网抽出，经加热到120~130℃由中心分配管回到原来抽液的区段内，然后以相对于木片移动的方向上升，进行逆流扩散洗涤。当洗涤液上升到洗涤区上端的下节滤网时，固形物最高，用泵由下节滤网抽出，再经锅中心管送到蒸煮区下端，将与浆料一起下行的浓黑液置换出来，而由上节滤网排出至闪蒸罐，扩散洗涤需时1.5~4h。

## ■ (3) 工艺条件:

■ 卡米尔连蒸系统硫酸盐法蒸煮松木工艺条件：浸渍温度105℃、时间2 : 20，用碱量16%，最高压力0.88 Mpa，得率50%。

### 3、斜管连续蒸煮设备

斜管连续蒸煮设备的主要特点是采用快速汽相蒸煮。蒸煮管的安装角与水平线呈 $45^\circ$ 倾斜，斜管连续蒸煮器的生产流程如图4-17。经计量的木片或锯屑从运输机进入立塔型预蒸煮喂料器，喂料器设有料位指示器，根据料位的变化，自动调节底部的螺旋速度，正确地控制木片的流量。木片从喂料器进入脱气装置，利用高压转子喂料器的乏气进行脱气与预热，预热温度为 $100\sim 130^\circ\text{C}$ ，时间为 $3\sim 5\text{min}$ ，脱气时挥发出的松节油经捕集器回收。脱气预热后的木片经高压转子喂料器进入蒸煮管，管子通过隔板分隔成上下两个半圆形并装有特制的无端链条刮板将木片由上刮下，再由下刮上，完成汽相—液相蒸煮过程。浸渍温度一般为 $140\sim 160^\circ\text{C}$ ，浸渍时间为 $15\sim 35\text{min}$ 。可直接加热或间接加热。

- 汽相蒸煮的温度一般为 $180^{\circ}\text{C}$ ，时间为20min。液相蒸煮的温度一般为 $150^{\circ}\text{C}$ ，时间约20min。木片经过底部之后，由刮板向上移动，最后从上部的出料口排出进入二次反应器。底部设有冷喷放装置，冷喷放装置的结构为圆柱形的容器内设一个导流塔，当浆料落下的同时被从切线方向喷入的稀冷黑液冷却和稀释，最后从可调的孔形阀门喷出。冷喷放装置还设有液面自控指示器和温度记录控制器，以保持喷放装置的正常运行条件，经冷喷放之后的浆料改善了其物理性能。这种设备的排列布置有较大的灵活性，能够适用于多种制浆法，例如硫酸盐法、中性亚硫酸盐法、化学机械法、半化学法和冷碱法制浆等。原料可使用针叶木、阔叶木和锯屑。



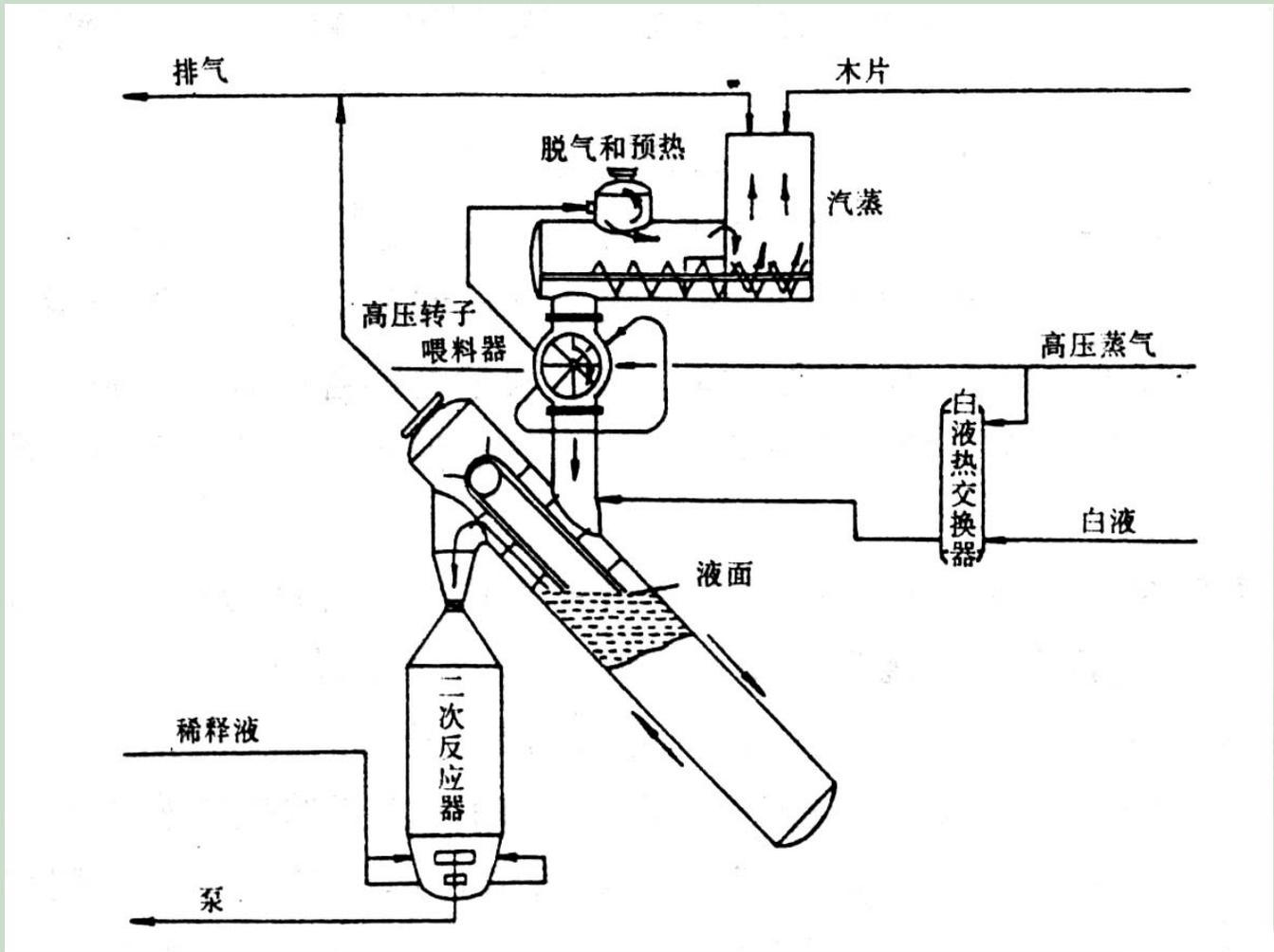


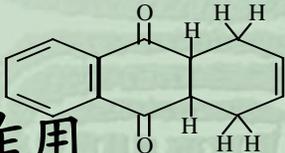
图4-17 斜管连续蒸煮器

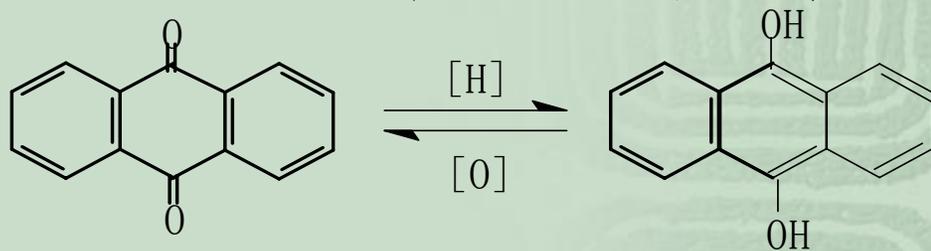
## ■ 六、碱法制浆的特点及发展

- 在各种制浆方法中，化学法占的比重较大，而化学法中又是碱法为主，占纸浆总产量的70-75%，大部分草浆的生产采用烧碱法（或加入少量AQ的烧碱+AQ法），而木材生产化学浆主要采用硫酸盐法，特别是随着多段漂白的不断发展，解决了硫酸盐法浆颜色深，难漂白的问题，碱回收技术的日趋完善，解决了黑液的污染问题，因此，碱法制浆被广泛采用。另外，随着制浆造纸工业的发展，各种新技术、设备不断涌现碱法蒸煮有了许多改进和发展，主要表现在如下几个方面。



- (一) 添加助剂加快脱木素
- 为了提高碱法蒸煮的脱木素速率，特别是烧碱法，因为单一的烧碱蒸煮液脱木素能力较差，势必要提高反应温度延长蒸煮时间，这样又会导致浆的强度的降低，尤其是生产草浆时，草类原料纤维本身又细又短，蒸煮中高温对碳水化合物的降解使其缺陷更明显，导致生产高档文化用纸时必须配用木浆，提高成本。
- 实验发现，烧碱蒸煮液中加入少量蒽醌 (AQ) 或AQ衍生物，可以加快脱木素，提高得率和强度。

常用助剂有蒽醌 及四氢蒽醌 ，作用原理是利用它的氧化还原催化作用。

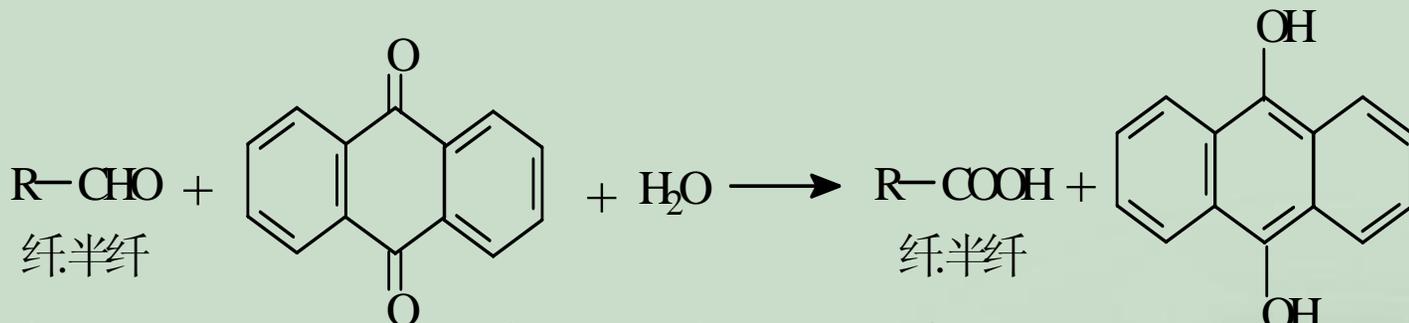


蒽醌 (AQ)

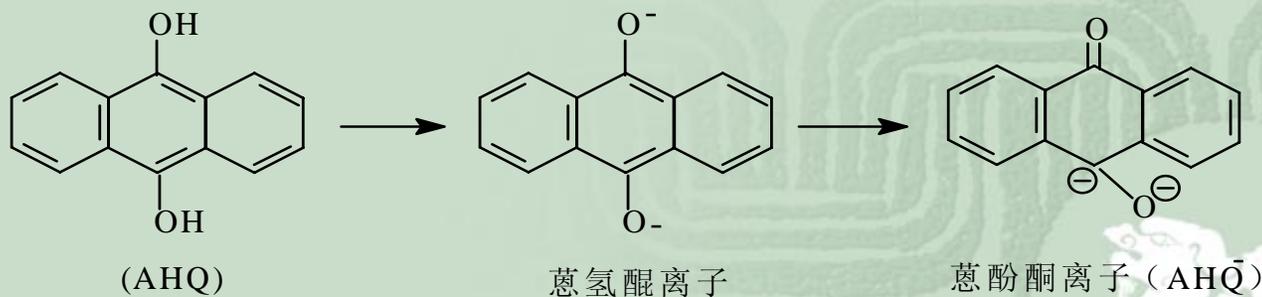
蒽醌 (AHQ)



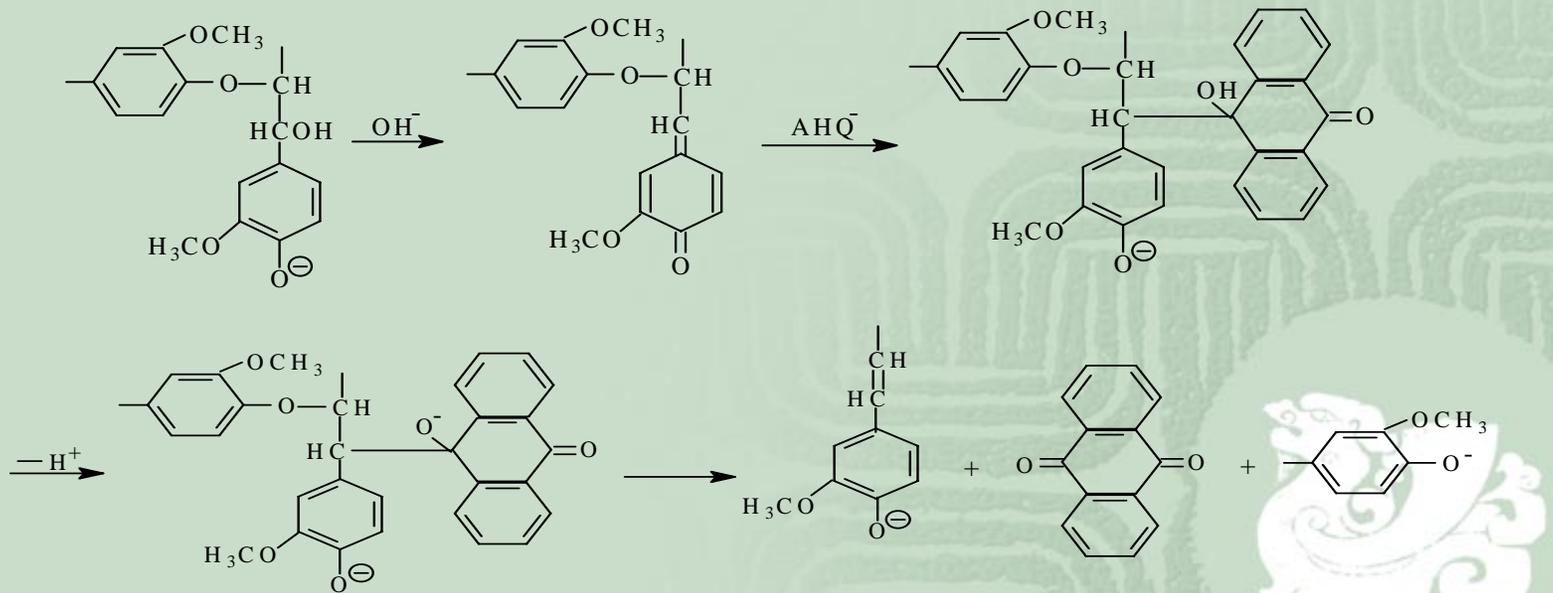
- 蒽醌首先是氧化碳水化合物的还原性末端基，使之变为羧基，从而避免了剥皮反应的发生，蒽醌本身被还原为蒽氢醌。



- 反应中生成的AHQ溶解在碱液中，变为蒽酚酮离子(AHQ<sup>-</sup>)，然后与木素起反应。



- 在碱 ( $\text{OH}^-$ ) 作用下, 首先使木素酚型单元的  $-\text{C}$  活化而显正电荷, 然后  $\text{AHQ}^-$  引入到酚型单元的  $-\text{C}$  上, 由于蒽氢醌结构上醌氧负电性的诱导, 使  $-\text{芳基醚键}$  减弱而断开, 而蒽氢醌则又被氧化成蒽醌, 蒽醌又可氧化碳水化合物的还原性末端基, 因此, 蒽醌在蒸煮中可重复循环发生作用。



- 由此可见，蒽醌作为蒸煮助剂，具有反应剂的作用，而不单纯是催化剂，它既可氧化碳水化合物的还原性末端基，使之避免剥皮反应，提高纸浆得率，同时，又可与木素反应，促进木素的降解和脱除，缩短了蒸煮时间，降低筛渣率。

- 在使用醌型化合物时，应注意它的性质。AQ为淡黄色针状结晶，微毒，不溶于水，使用时要注意其与碱的混合，加强循环，最好是使用葡萄糖等碳水化合物还原后使其溶于碱中。

- 蒽醌衍生物是在蒽醌中引入亲水基团，增加其溶解性。反应与蒽醌类似，蒸煮得率比蒽醌更高。

## ■ (二) 采用多硫化钠

- 生产中可采用多硫化钠，利用其氧化作用，使纤维素和半纤维素的醛基末端基氧化成各种稳定的糖酸末端基，从而停止部剥皮反应，提高蒸煮效率。

## ■ (三) 氧碱制浆

- 在碱性条件下用氧气脱出木素，使原料理解成浆，此法污染轻，很有发展前途。但设备投资较大。



# 第三节 亚硫酸盐法制浆

## ■ 一、概述

### ■ (一) 亚硫酸盐法制浆的概念

■ 亚硫酸盐法制浆就是采用亚硫酸及亚硫酸盐的混合液在较高的温度下蒸煮植物纤维原料，使木素被磺化后水解溶出，原料离解成浆的过程。

### ■ (二) 亚硫酸盐法蒸煮的分类

■ 酸性亚硫酸盐法: 蒸煮液中含有较多的游离 $\text{SO}_2$ ，溶液在 $25^\circ\text{C}$ 时，pH值在1~2的范围。用于制造化学木浆或化学工业用浆。盐基通常用钙盐或镁盐基。



- 亚硫酸氢盐法: 蒸煮液的主要组成为亚硫酸氢盐, 有很少或没有游离 $\text{SO}_2$ .  $25^\circ\text{C}$ 时溶液的pH值为 $2 \sim 6$ . 因此必须采用比钙盐溶解度大的镁盐基. 通常用于木浆或苇浆的生产。
- 中性亚硫酸盐法: 蒸煮液的主要组成为亚硫酸盐, 蒸煮液在 $25^\circ\text{C}$ 时, pH值在 $6 \sim 9$ 的范围内, 蒸煮液加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 或其他碱性物质调节pH值。由于蒸煮液的pH值较高, 一般用来蒸煮草类原料。蒸煮阔叶木时, 只能生产半化学浆或化学机械浆, 即在蒸煮后还必须经机械磨碎才能成浆。也常用在多段化学木浆蒸煮的第一段。盐基通常使用钠盐或铵盐, 在pH值偏向6的情况下也可用镁盐。
- 碱性亚硫酸盐法: 蒸煮液由亚硫酸盐及碱组成,  $25^\circ\text{C}$ 时, 蒸煮液的pH值在10以上。除了用于多段蒸煮外一般不采用。盐基必须是钠盐。

表4-4 亚硫酸盐蒸煮的分类

蒸煮液的组成	方法	25℃时最初的pH值
$H_2SO_3 + XHSO_3$ $XHSO_3$ $XSO_3 \quad XCO_3 + (XOH, \text{ 或 } \text{无})$ $XSO_3 + XOH \text{ (或 } Na_2S \text{)}$	酸性亚硫酸盐法 亚硫酸氢盐法 中性亚硫酸盐法 碱性亚硫酸盐法	1 ~ 2 2 ~ 6 6 ~ 9以上 10以上

注：X为盐基。



### ■ (三) 亚硫酸盐蒸煮的特点

- 1、亚硫酸盐浆与硫酸盐浆比较，在蒸解度相同时得率高一些。未漂浆有较高的白度，可不经漂白直接与机械浆混合抄造新闻纸以提高纸的机械强度。比硫酸盐浆容易漂白，容易打浆。这是因为亚硫酸盐纸浆的残余木素比较集中于纤维的表面，使漂白容易进行。纤维外层的纤维素及半纤维素聚合度都较内层低，而且半纤维素的组成与硫酸盐浆不同，含有较多的糖醛酸，因而使亚硫酸盐浆容易水化及细纤维化，容易制造透明度高的纸张。
- 2、亚硫酸盐法精制浆与聚合度相同的预水解硫酸盐法精制浆比较，纤维素分子量的分布较宽，没有碱法浆那么均匀。但是得率较高，一般可达37%左右。碱法精制浆的得率仅33%左右，制浆的工序复杂，消耗的化学药品较多。
- 3、蒸煮用的化学药品价格比较便宜，成本低，废液可进行综合利用以制造酒精、酵母、香兰素、粘合剂等。

- 但亚硫酸盐法蒸煮也存在一些缺点，因而在使用上受到一定的限制：
- 1、蒸煮药液必须在工厂自行制造，因此，一个亚硫酸盐浆厂必须配备一个规模相当的制药车间。对于中、小型工厂来说，这部分的投资或生产管理费用太高不合算，所以只适宜于大型的工业生产。
- 2、对纤维原料的适应性比碱法差，一般含心材较多或含树脂较多的木材，也不太适合于用亚硫酸盐法蒸煮。
- 3、蒸煮的时间较长，装锅量低。制酸及蒸煮设备都需要耐酸材料。生产的操作、管理水平要求较高。
- 4、钙盐蒸煮液的完全回收尚未解决，对水源及环境的污染比较严重。
- 5、中性亚硫酸铵法浆颜色深、难漂白。



- 由于硫酸盐法纸浆的强度高，对原料的选择性小，自1930年硫酸盐浆的漂白问题解决后，亚硫酸盐法制浆的发展远远不及硫酸盐法那么迅速，几乎处于停滞状态。近年来国际上纤维原料的供应紧张，高强度的包装纸用量大，亚硫酸盐法制浆的发展受到限制。但由于使用了可溶性盐基，废液的回收逐步得到改进，加上亚硫酸盐纸浆所独具的特点，该法尚未完全被淘汰。
- (四) 亚硫酸盐法蒸煮流程
- 亚硫酸盐法蒸煮部分流程包括药液制备及蒸煮两部分，流程如下图。



## ■ 二、蒸煮液的制备

### ■ (一) 蒸煮液的组成及表示方法

- 酸性亚硫酸盐及亚硫酸氢盐法蒸煮液的组成主要是亚硫酸氢盐、亚硫酸、及溶解 $\text{SO}_2$ ，其蒸煮液的组成的表示方法为100ml蒸煮液中 $\text{SO}_2$ 的克数表示。

- 在蒸煮液成分中， $\text{SO}_2$ 按存在方式分为：

- 1、化合酸 (CA)

- 是指与盐基化合形成正盐的 $\text{SO}_2$ 。

- 2、游离酸 (FA)

- 与正盐进一步形成酸式盐，与水生成亚硫酸，以及溶入水中的 $\text{SO}_2$ 。

- 3、总酸 (TA)

- $\text{CA} + \text{FA} = \text{TA}$



## ■ (二) 蒸煮液制备流程

### ■ 1、SO<sub>2</sub>的制备:

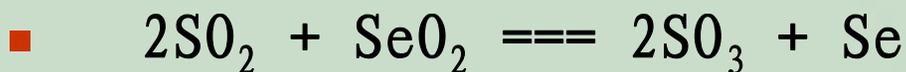
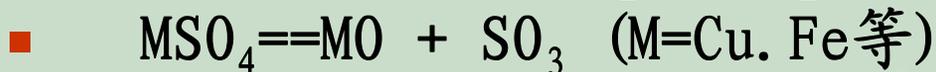
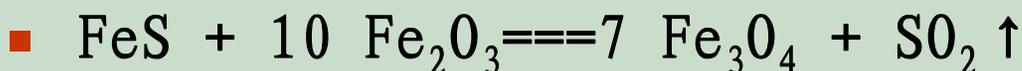
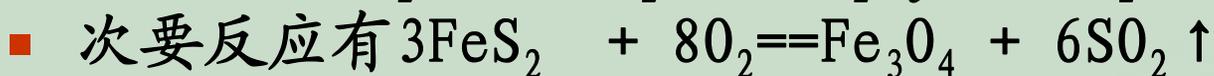
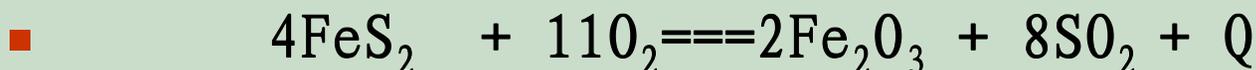
- SO<sub>2</sub>主要是通过焙烧硫铁矿或硫磺制得，纯的FeS<sub>2</sub>的含硫量53.4%，而硫铁矿由于含有杂质，其含硫量都低于此值。常用的硫铁矿有天然硫铁矿（含S大于45%），浮选矿（含S30~40%），含煤硫铁矿（含硫32~36%，含煤高6~18%）。
- (1) 选矿: 生产中，优选含硫高的矿石，杂质尽量低特别是硒含量不能超过0.012%，因为它能加快SO<sub>2</sub>转化为SO<sub>3</sub>的速度，影响蒸煮液成分。
- (2) 粉碎干燥: 硫铁矿经粉碎机破碎成矿粉，以利燃烧彻底，减少硫的损失，矿粉颗粒直径3mm，另外矿粉含水量控制在3%以下，水分大时要进行干燥，因为水分大，加料时易堵塞进料口，炉温下降，设备腐蚀。



### ■ (3) 焙烧

#### ■ ① 焙烧原理

■ 硫铁矿焙烧的基本反应是：

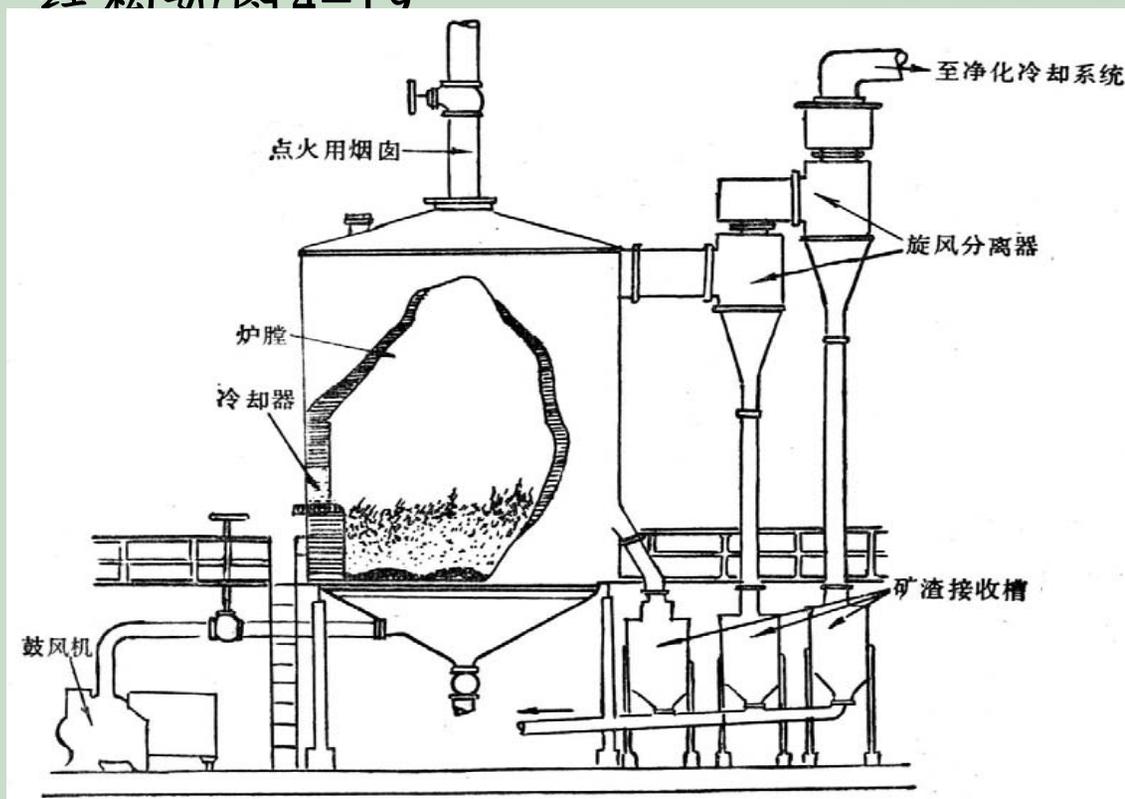


■  $\text{SO}_3$ 的生成不仅降低了 $\text{SO}_2$ 的得率，造成硫的损失，还会增加对设备的腐蚀，因此，应尽量减少 $\text{SO}_3$ 的产生。生产中要控制空气的过剩量以以硒的含量。

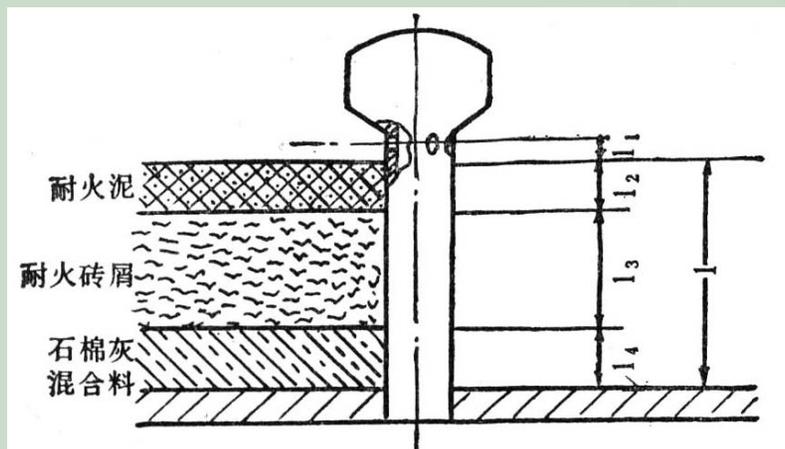


## ■ ② 焙烧设备

- 国内多使用沸腾炉沸腾焙烧硫铁矿粉，其中制浆厂使用的多为圆形炉，结构如图4-10



- 炉体由钢板焊成，内衬耐火砖，由**炉膛**、**炉床**、**风室**，进料及排渣口和冷去水箱等组成。
- **炉膛**：是炉体的空腔部分，是燃烧矿粉的地方。
- **炉床**：炉床在炉膛底部，用于承托矿粉并使空气均匀地进入炉膛，由花板和插装在花板上的风帽组成，如图4-20。



- 花板及风帽：由钢板制做，其上插装风帽，风帽按一定形式排列，空气穿过风帽上的小孔分布进入炉膛。
- 风室：花板下的空间称为风室，从风管来的空气进入风室消除动压头，转化为稳定的静压头进入风帽。风室内的风速约为 $1.5\text{m/s}$ 。
- 进料口与排渣口
- 进料口位于排渣口的对面，有倾斜式及水平式两种。倾斜式的倾斜角一般为 $45^\circ$ ，水平式可采用螺旋或平皮带。为使炉内燃烧正常，进料应均匀、连续。通常采用盘式加料器、自动秤等进行调节控制。
- 冷却水箱
- 由于沸腾床中反应速度很快，温度较高，所以必须有冷却设备除去余热以控制炉温。否则温度达到 $1000^\circ\text{C}$ 以上将导致矿粉颗粒熔化，在炉内结块、结焦，影响了正常的操作。通常都在沸腾床装设间壁式冷却水箱，调节冷却水温来控制炉内反应温度。

#### ■ (4) 炉气的净化冷却

- 从沸腾炉出来的炉气含尘量高达 $50\text{克}/\text{米}^3$ ，通常采用旋风分离器离心分离其中的矿尘。另外炉气经旋风除尘器除去部分矿尘后，温度尚高达 $800^\circ\text{C}$ 左右，炉气中还含有矿尘及少量的升华硫、砷、硒等化合物，必须除去以利于药液的稳定。同时，必须迅速降低炉气的温度，减少 $\text{SO}_2$ 转化成 $\text{SO}_3$ 的转化率，并有助于吸收。
- 吸收时，通常要求炉气的含尘量小于 $0.2\text{克}/\text{标准米}^3$ ，炉气温度应降至 $40\sim 50^\circ\text{C}$ ，并要求不含 $\text{SO}_3$ 、升华硫、砷、硒等杂质。因此，在旋风除尘器后都采用喷淋冷却的方法以达到降温 and 除尘的目的。
- 净化冷却炉气使用的设备种类较多，如喷淋洗涤塔、筛板塔、泡沫塔等，使炉气与洗涤水充分接触，以达到降温及除尘的目的。经过这些设备处理后，炉气中常带有雾沫，必须在这些设备的后面安装一台填料塔分离炉气中的雾沫。

- 目前较普遍使用的是效率高而结构简单的**文丘里除尘器**，其结构如图4-21所示。文丘里除尘器由文丘里管及旋风除沫器组成。文丘里管由收缩管、喉部、扩散管组成。炉气经收缩管以较高的速度通过喉部，将喉部周围喷入的水分散成雾状。气液两相间的接触面积很大，能迅速地使炉气的温度降至 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。炉气中的 $\text{SO}_3$ 被水吸收，矿尘被水滴润湿粘结成较大颗粒，在旋风除沫器中除去。通常使用二段文丘里除尘器可使炉气达到降温除尘的目的。
- 文丘里管喉部的水压控制在 $0.15 \sim 0.25\text{MPa}$ 。为避免设备及管路漏气，恶化车间的操作环境，通常都将炉气的风机安装在冷却系统之后，使整个系统处于负压下操作。这样，在炉气中含有在炉气温度下的饱和水蒸汽，对风机有腐蚀作用。一般是在机壳和风叶上用玻璃纤维布涂环氧树脂防腐。我国近年来已成功地制造和使用钛板叶轮，较好地解决了腐蚀问题。在风机后，吸收塔前的一段管路应用不锈钢或塑料等耐腐蚀的材料

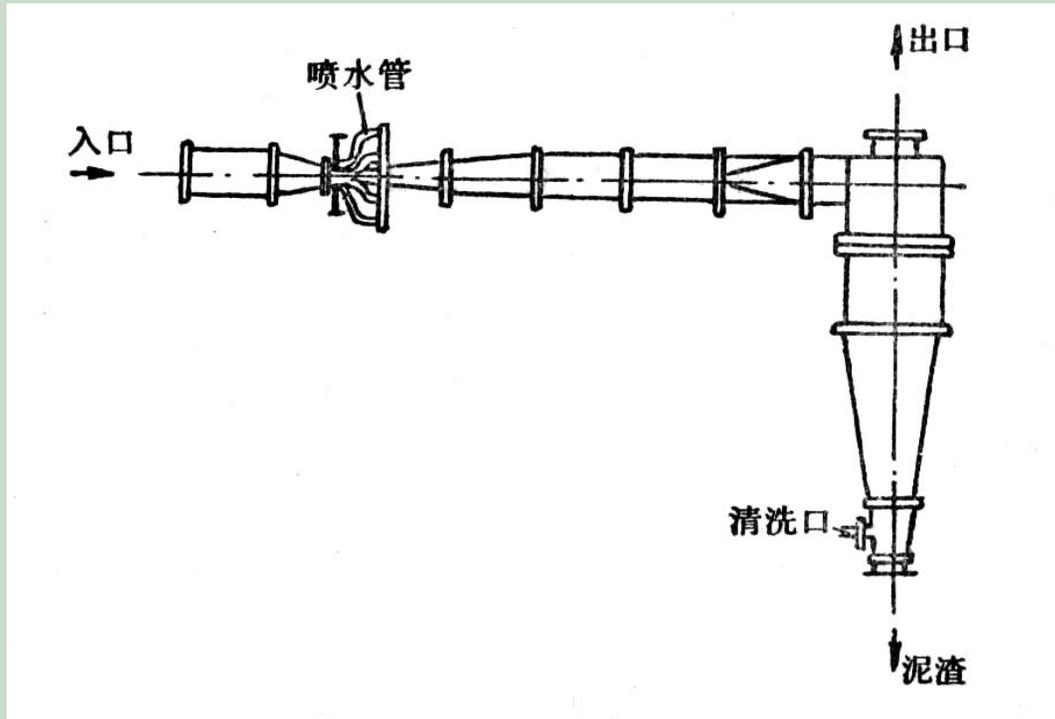


图4-21文丘里除尘器



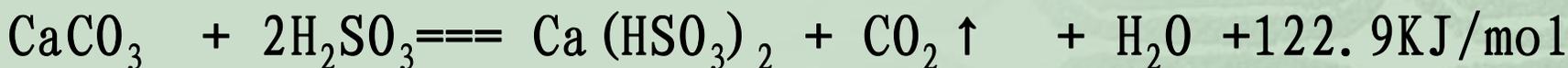
(1) 吸收的原理 二氧化硫在常温下为无色、带有特殊刺激性臭味的气体。在 $-10.09^{\circ}\text{C}$ 凝结成无色的液体。吸收 $\text{SO}_2$ 以制备塔酸，由以下三个步骤组成。

## ■ 2、 $\text{SO}_2$ 的吸收

①  $\text{SO}_2$ 溶于水生成 $\text{H}_2\text{SO}_3$

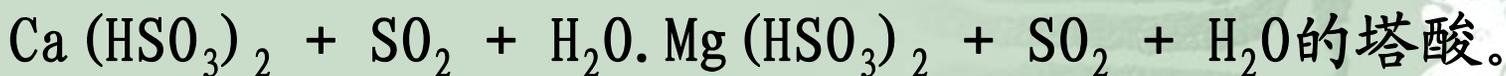


②  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 水溶液与盐基作用，生成亚硫酸氢盐：



对于钠盐或铵盐则相应地采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，或 $\text{NH}_4\text{OH}$ 进行吸收。

③ 进一步吸收部分 $\text{SO}_2$ ，而制成组成为



## ■ (2) 吸收方法

- 吸收 $\text{SO}_2$ 气体，常用块石法、乳剂法和溶液法。块石法用高塔，其余的则用低塔。
- 国内亚硫酸盐制浆厂应用高塔法吸收 $\text{SO}_2$ 仅两种流程：一为三塔制，用于制备钙盐基原酸；另一为两塔组成的单塔装置，用于制备镁盐基溶液。两种装置的应用情况如表4-5所示。

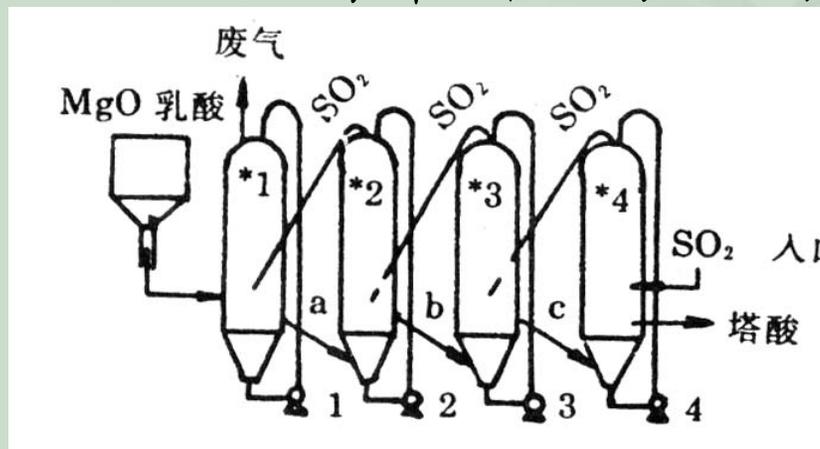


## ■ 高塔法

- 吸收效率高，生产能力强，石灰石不用粉碎，酸液不需循环，动力消耗少；缺点是塔高，建筑费用大，操作者劳动强度大。
- 采用石灰块法在生产操作中应注意：**(1)** 石灰石块不能过大过小，过大则减小吸收面积，过小则增加装料和掏塔负担，增加气体阻力，一般以200mm左右为宜。**(2)** 妥善控制塔内温度切勿过高过低。塔内温度过高则化合SO<sub>2</sub>增加，溶解SO<sub>2</sub>相对降低，废气含硫率大，一般以10~15℃为宜，故多用深井水或冷冻过的水。



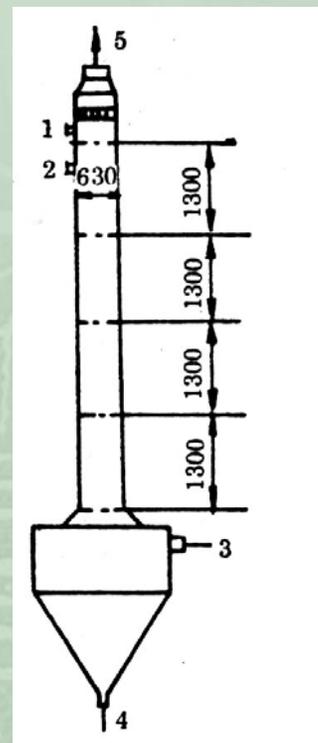
- **低塔法**：图4-23为黑格兰低塔系统，它由4~5个高5.5~7m、内径1.5m的低塔串联而成。内衬瓷砖，在靠近筒体的下部有木制篦子，以支持上部填料，填料的高度为塔径的1.5~2倍，塔间装有循环泵。SO<sub>2</sub>气体与吸收剂逆流而行，气体先入第4塔，逐次通过至第1塔放出尾气。氧化镁乳液先入第1塔，也逐次通过于第4塔出原酸。然后用泵送入贮液槽。



- 此法的**优点**为：塔身低，容易建造与维修，酸液中的化合酸容易控制，操作中劳动强度低。但其缺点是设备庞大，操作及维修费用高，动力消耗大，操作中易发生堵管事故。低塔的吸收装置特性如表4-6所示。

原酸类型	酸性亚硫酸氢钙	酸性亚硫酸氢钙	亚硫酸氢镁	亚硫酸氢镁	亚硫酸氢镁
塔的内径mm	1580	1600	1540	1925	1760
塔的总高mm	9084	5575	6000	7755	7700
填料层高mm	2040	1200	1850	4440	2000~2500
填料的材质循环泵扬程mm	瓷环	瓷环	瓷环	瓷环	瓷环
串联台数	15	22~26	15	24.5	30~35
炉气温度℃	4	6	6	5	5
SO <sub>2</sub> 浓度%	20~40	51	60	48	-
原酸温度℃	10	10~12	9~11	9	10~11
总酸%	冬10夏27	29	65	46	60~65
化合酸%	3.6~3.8	1.6	6.0	5.2	1.5~5.0
产量/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	1.44~1.60	1.6	约3.0	2.7	2.25~2.6
	40~45	22~25	35~40	27	34

- **湍动塔法**：湍动塔法是近年来发展起来的新工艺，其理论基础是液体流态化原理。图4-24是它的4层结构，用它可增浓弱酸，也可用其制造塔酸。

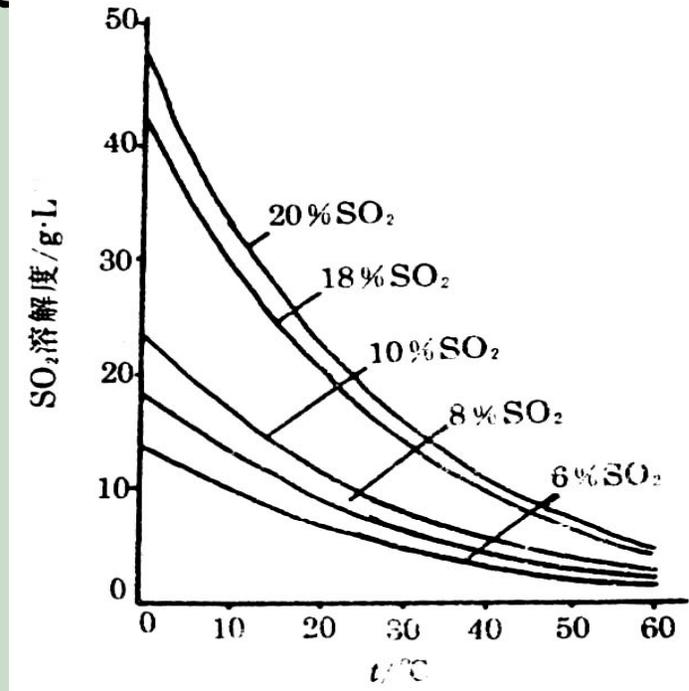


## ■ 影响吸收的主要因素

- ①温度：吸收时影响反应温度的因素，主要包括水的温度，化学反应热，炉气温度，塔外温度以及水和炉气的相对数量。其中以水温和化学反应热影响为最大。



- ②用水量：用水量直接影响酸液浓度。用水量多则总酸降低，化合酸降低；用水量少则总酸浓度升高，化合酸增大。 $\text{SO}_2$ 损失增加，而且有可能导致沉淀堵塔事故发生。所以在生产中，应根据炉气量大小来选择合适的用水量，要保持用水量均匀，以稳定酸液的组成和药液的浓度。

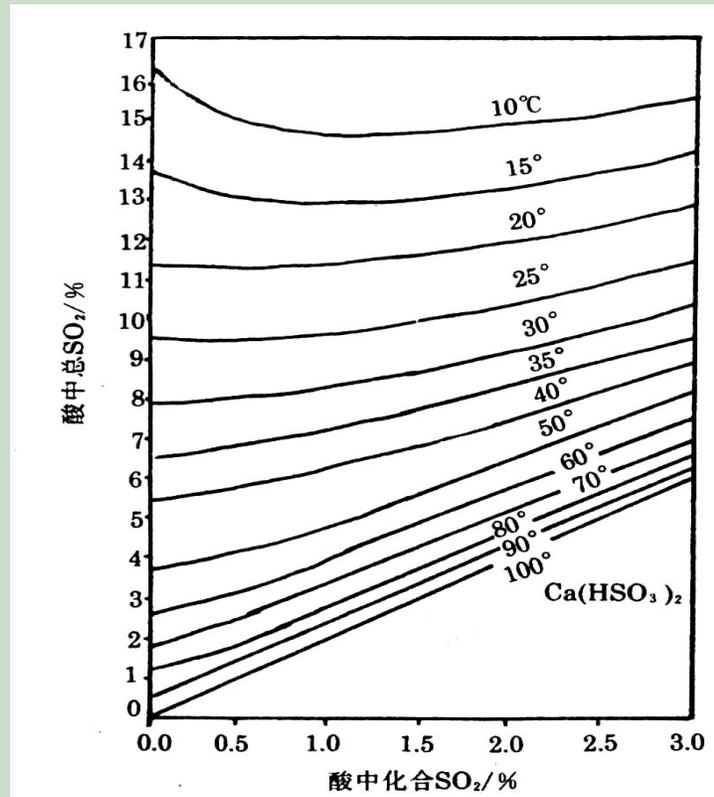


- ③  $\text{SO}_2$  的浓度：  $\text{SO}_2$  在水中及亚硫酸盐溶液中的溶解度随炉气中的  $\text{SO}_2$  浓度的增加而增大，见图4-25和图4-26，
- ④ 炉气流速： 炉气是以一定的流速从塔底经填料层与塔顶喷下的清水或乳液相遇来完成吸收的。
- ⑤ 吸收剂的质量： 盐基品种以易溶性盐基容易吸收，因此在相同条件下。  $\text{NH}_4\text{OH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  吸收  $\text{SO}_2$  较快。  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  次之，  $\text{CaCO}_3$  最慢。



### ■ 3、药液贮存

- 在吸收塔中流出的药液中含有矿粉，升华硫， $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{CaSO}_4$ ，使原酸混浊不清，因此，要过滤、沉淀；然后送入贮存槽备用。



## ■ 三、蒸煮理论

### ■ 1、木素的磺化溶出

■ 与碱法相同，脱木素是亚硫酸盐法蒸煮的主要反应，整个过程可分为三个阶段：

■ 渗透阶段

■ 化学反应阶段

■ 溶出阶段



- (1) 药液渗透途径
- 亚硫酸盐药液渗入原料内部有两种途径
- ① 毛细管作用:
- ② 扩散作用:

- (2) 加快药液渗透的措施
- ① 升高压力改进渗透



## ■ ②抽真空

- 装入木片后，抽真空以除去木片中的空气。在真空状态下泵入药液，以减小渗透的阻力，对复合耐酸钢板的蒸煮锅适用，而衬耐酸砖的锅易发生掉砖事故，对于被水饱和的木片效果不大。

## ■ ③汽蒸木片

- 用蒸汽装锅或通蒸汽进行蒸汽预处理，蒸汽将木片中的空气驱出并充满木片中的空隙。泵入药液后蒸汽冷凝形成部分真空吸入药液。此法对于风干木片的效果较好。

## ■ ④预热药液

- 将蒸煮过程的热量进行回收用于加热药液使药液加热至70~85℃，有利于渗透。这对于湿木片及风干木片都有作用。



### ■ (3) 木素的磺化

- 木素的磺化是木素与蒸煮液中的磺化剂 ( $\text{SO}_2$  和  $\text{HSO}_3^-$ ) 的反应, 这是正反应。在酸性亚硫酸盐法蒸煮中, 木素以磺化为主, 但总是存在着或多或少的缩合现象, 而且磺化与缩合都发生在木素的脂肪族侧链的碳原子上。磺化与缩合两种反应互相竞争、制约。



- 4、影响蒸煮的因素
- (1) 蒸煮液的浓度
- 主要指总酸、游离酸、化合酸的浓度及比例，因为它们的浓度及比例，影响着蒸煮液的PH以及磺化剂的成分。TA一定，提高FA/CA蒸煮液PH降低。



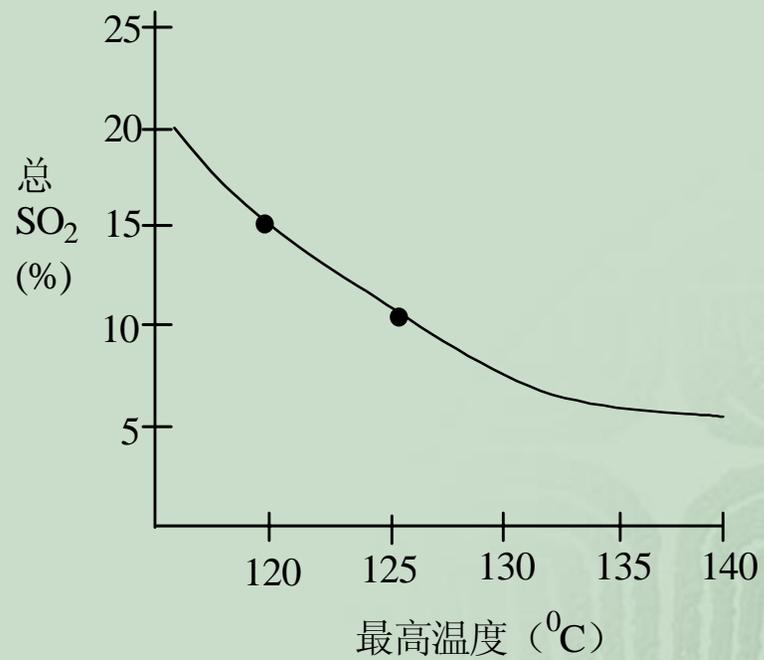


图4-27 药液中总SO<sub>2</sub>的含量与蒸煮最高温度的关系



## ■ (2) 盐基种类

- 酸性亚硫酸盐和亚硫酸氢盐法常采用难溶性的钙镁盐基，蒸煮液PH低（值2~6），采用可溶性盐基钠和铵可采用较高的PH蒸煮，但脱木素慢需高温长时间蒸煮，例如中性亚硫酸铵法草浆蒸煮的温度达170℃，全程时间长达5小时。

## ■ (3) 温度及压力

- 酸性亚硫酸氢盐蒸煮时的压力系水蒸汽压力、SO<sub>2</sub>与挥发性气体以及锅内液体的静压力所组成，改变锅内压力，则关系到温度、SO<sub>2</sub>分压以及药液中溶解SO<sub>2</sub>的浓度。一般蒸煮压力为：木浆在590~834KPa。苇浆及蔗渣浆为590-640KPa。

- 钙盐基蒸煮纸浆时，温度较低，因为温度过高，将使药液发生局部遗失大量SO<sub>2</sub>，导致盐基的沉淀，并加剧纤维和半纤维素的水解。通常亚硫酸盐蒸煮所使用的最高温度范围：
  - 酸性亚硫酸盐蒸煮 130 ~ 150℃
  - 亚硫酸氢镁蒸煮 150 ~ 160℃
  - 中性亚硫酸盐蒸煮 150 ~ 180℃
- (4) 液比
- 为了保证药液渗透，采用较大液比，但液比大，废液量大，难处理，生产中，蒸煮不同原料，采用设备不同，液比不一样。一般钙盐基蒸煮木材，液比5 : 1，镁盐基蒸煮芦苇3 ~ 4 : 1，钠、铵盐基蒸煮草类为3 ~ 4 : 1。



## ■ (5) 时间

- 亚硫酸盐蒸煮时间比碱法长得多。它主要决定于原料的品种、成浆的质量要求、蒸煮温度药液浓度及组成等。事实上它是一个受上述因素影响的非独立变数。通常溶解浆的蒸煮时间为10~12h，易漂浆的蒸煮时间为8~10h，而苇浆蒸煮的总时间为6~8h。

## ■ 四、蒸煮设备

- 亚硫酸盐蒸煮由于有庞大的制药系统，因此，一般都有较大生产能力的蒸煮设备与之匹配，而酸性亚硫酸盐和亚硫酸氢盐法常用于木浆及苇浆蒸煮，故常用的设备为立式蒸煮锅。
- 立式蒸煮锅系统包括锅体和药液循环系统。

### ■ (一) 锅体

- 锅体与碱法蒸煮锅体相似，也是分上锥部圆筒部和下锥部，如图4-28，不同之处是亚硫酸盐药液腐蚀性较重，要衬耐酸砖，或用耐酸钢板制成的复合锅壁。这样，成本自然提高。
- 用耐酸砖衬里是在锅内壁搪砌了三层耐酸砖。

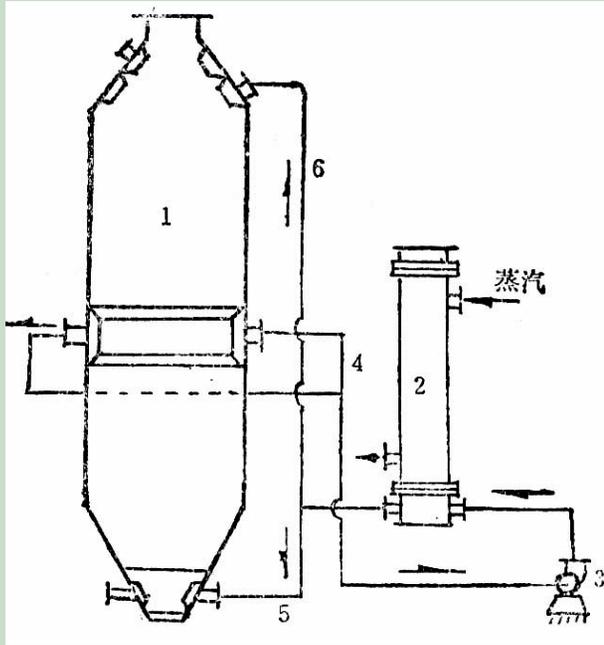


图4-28中部抽液循环蒸煮锅  
 1—蒸煮锅 2—加热器 3—循环泵  
 4—中循环 5—下循环 6—上循环

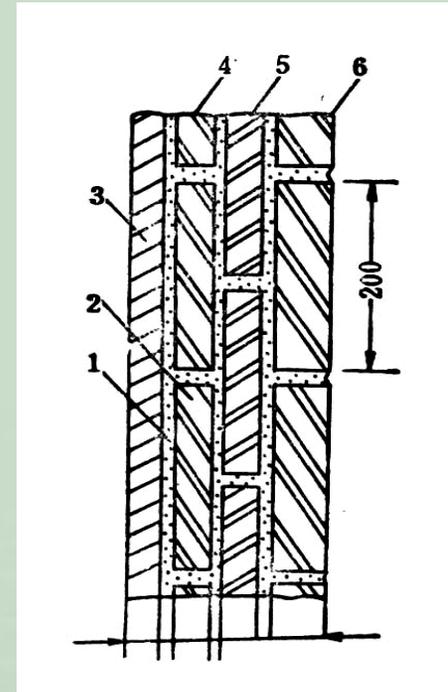


图4-29 蒸煮锅的衬里  
 1—胶泥 2—砖 3—锅壳  
 4—背砖 5—中砖 6—面砖

■ 由于锅体为圆形，另外，在操作时锅内压力变化较大，因此，要求较高的搪砌工艺，以免发生掉砖事故。而采用耐酸钢板复合而成的锅壁，锅体利用系数大，寿命长，但投资较大，国内新建的亚硫酸盐浆厂大部分采用复合锅壁的蒸煮锅。



## ■ (二) 药液循环系统

- 药液循环系统包括加热器和循环管道部分。它的作用是将蒸煮液在循环过程中升温，药液从锅内抽出，经间接加热后送回锅内，间接加热器常用的有列管式、套管式、板式加热器，由于蒸煮液中成分复杂，要注意药液的过滤以及加热器的清理，以免结垢，影响传热。
- 循环管道是指药液从抽出及泵入锅内的全部管道，为使药液在锅内分布均匀，生产中一般从锅的中部抽液，经加热后分上下两部分送回锅体。
- 某些以中性亚硫酸盐法蒸煮的工厂还采用蒸球蒸煮，但与碱法比较，蒸球腐蚀较快。可采用覆盖耐酸钢板或喷镀耐酸层防腐

