

研究报告

造纸提取黑液污染零排放新工艺研究

黄立新¹, 钟运猷¹, 韩磊¹, 王占军¹, 唐金鑫¹, 王宗濂¹, 周瑞君², 周荣²

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042;

2. 无锡市林洲干燥机厂, 江苏 无锡 214181)

[摘要] 通过对造纸工业中黑液污染治理的研究, 提出了制浆造纸提取黑液的蒸发浓缩+喷雾干燥的新工艺, 对已在实践中运用过的蒸发+喷雾干燥工艺加以研究、归纳, 并对蒸发+喷雾干燥的新工艺进行了经济分析。实践证实, 运用该工艺不仅能实现制浆造纸黑液零污染排放的达标治理, 而且可获得木质素类副产品, 为企业增强了活力。

[关键词] 造纸黑液; 浓缩蒸发; 喷雾干燥; 经济分析

在工业水污染中, 造纸黑液的污染占了很大的比重, 小型造纸厂由于技术力量薄弱, 资金短缺, 大部分造纸黑液直接排放江湖, 引起大量污染, 正因为如此, 国家关停了 10 000 t 及以下制浆能力的小型造纸厂, 并要求大型造纸厂限期进行废水治理, 达到有关的排放标准。由于对木质素及木质素磺酸盐类产品的不断开发利用^[1], 以及随之带来可观的经济效益和明显的社会效益, 近年来, 通过小试、中试研究, 先后在国内多家造纸厂投产了一批木质素制造的工程装置^[2]。人们已经开始从单一的环境治理, 逐渐认识到多种资源的合理利用。从纤维素类单一造纸业的生产过渡到多种产品的开发, 多元的产品结构扩大了企业的生存空间, 增强了竞争力, 不仅达到了污染治理的目的, 实现了零污染排放, 而且为工厂产生了良好的经济效益。

过去国内对于造纸黑液的治理有很多论述^[3,4], 大都采用碱回收或者生化处理, 而真正实现零排放达标的工程很少。笔者在分别研究黑液的蒸发、浓缩和黑液喷雾干燥的基础上, 在多家造纸厂经过实践(大部分为规模在年产 10 000 t 木质素以上的工厂), 提出制浆造纸黑液的蒸发浓缩+喷雾干燥的新工艺路线。在此对黑液治理装置的工艺流程进行讨论, 旨在能使更多的造纸厂了解并利用该工艺, 不仅达到治理造纸黑液实现达标排放的目的,

同时又可获得碱木素或者木质素磺酸盐等产品, 为企业重新恢复生机提供理论及实践依据。

1 造纸黑液治理零污染排放新工艺

由于我国制浆的原料大部分为非木材纤维原料(约占 50% 以上), 大部分造纸厂的黑液治理采用碱回收方法。全国有 60 余套碱回收装置在运行, 但由于禾草类浆的滤水性能较差, 黑液中杂细胞多, 黑液的粘度大且含硅量高等特点, 使得碱回收法实际运行效果不佳, 平均碱回收率仅 60% 左右, 且热效率低, 运行成本高, 管理难度大。因此, 难以彻底解决草浆厂的黑液污染问题。笔者在多年研究开发喷雾干燥、蒸发浓缩的基础上, 结合我国引进国外黑液蒸发浓缩的单一系统的设计、运行经验, 提出并实现了黑液治理零污染排放工艺流程(如图 1)。

从流程图中可见, 由蒸发器中出来的只有冷凝水和浓黑液, 冷凝水可以作为洗涤水回用, 而浓黑液进入喷雾干燥; 在喷雾干燥过程中, 从干燥系统排出的废气中, 含尘量小于 100~150 mg/m³, 完全可以达到国家的排放标准, 没有废液排放, 同时获得木质素产品。黑液处理全过程不难发现, 整个过程中没有废气、废液排放, 从而实现了黑液治理的零污染排放目的。

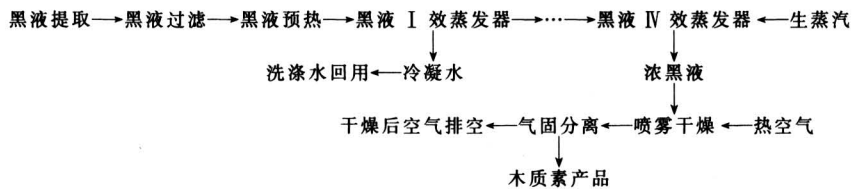


图 1 提取黑液零排放工艺流程

Fig.1 Technological Process of Zero Pollution Discharge of Black Liquid

2 黑液蒸发浓缩

黑液蒸发浓缩的主流程如图 2 所示。采用四效逆流蒸发器，蒸发器为管外喷淋膜式蒸发器，即稀

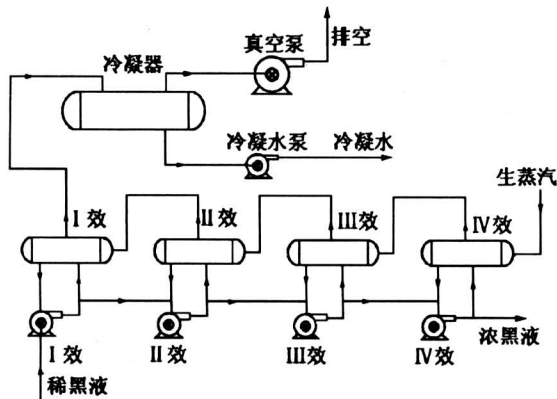


图 2 稀黑液的蒸发浓缩工艺流程

Fig.2 Technological process of evaporation of thin black liquid

黑液经过滤、预热后连续进入第 I 效蒸发器，通过第 I 效的循环泵不断将黑液循环喷淋，喷淋的黑液在蒸发管外形成黑液膜，同时来自第 II 效的二次蒸汽作为第 I 效的加热蒸汽，从而在第 I 效内使得黑液蒸发，经 I 效蒸发的黑液送入第 II 效蒸发器，从第 I 效出来的二次蒸汽经主末冷凝器冷凝，冷凝水

可以作为洗涤水回用；后面的 II、III、IV 效的黑液蒸发以此类推，只是在第 IV 效内进入的蒸汽为新鲜蒸汽，从该效排出的黑液为蒸发浓缩后的浓黑液，贮存后待进入下一道喷雾干燥工序。

笔者推荐使用的蒸发器为水平管外喷淋薄膜空间蒸发器，该种蒸发器完全可以适合于多泡、易结垢、粘度大的黑液的蒸发浓缩，性能优于国内目前常用的管式升降膜蒸发器或者板式蒸发器^[5]，蒸发器性能的好坏可以用蒸发器的蒸发强度和蒸汽消耗来体现，蒸发站的平均蒸发强度可以用式 (1) 表示：

$$\sigma = \frac{E_w}{A \times H_r} \quad (1)$$

式中： σ 指蒸发站内多效蒸发器的平均蒸发强度 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)， E_w 指计量时间内的蒸发站多效蒸发器总的蒸发水量 (kg)， A 指参与蒸发的蒸发站的多效蒸发器总面积 (m^2)， H_r 指具体计量的时间 (h)。蒸汽消耗可用式 (2) 计算：

$$q = \frac{V_s}{E_w \times H_r} \quad (2)$$

式中： q 指蒸发站中蒸发单位水所消耗蒸汽量 (kg 蒸汽/ kg 水)， V_s 指计量时间内的蒸发站所需新鲜蒸汽量 (kg)。

表 1 提供了引进国外蒸发器系统和国内自行研

表 1 黑液蒸发器的性能比较

Table 1 Comparison of characteristics of different evaporators of black liquid

蒸发器形式	效数	蒸发总面积/ m^2	蒸发强度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	蒸汽消耗/ kg 汽· kg^{-1} 水	备注
管式蒸发器 ^[6]	五效	3 000	16.7	3.10	苏联引进
芬兰蒸发器 ^[6]	五效	3 540	16.7	4.00	芬兰 Rosenblad
管板蒸发器 ^[6]	六效	11 000	18.7	5.20	芬兰 Ahlstorm
卧式水平喷淋薄膜蒸发器	四效	1 600	22.0	3.90	美国 Aqua-Chem
管式蒸发器 ^[7]	五效	1 500	8~9	2.59	国产
板式蒸发器 ^[5]	五效	1 500	11~12	2.90	国产
水平管外喷淋薄膜蒸发器	三效	750	18~22	2.73	国产

制的蒸发站系统在单位时间、单位面积内的蒸发强度及蒸汽消耗。从表1中可以发现：国内研制的蒸发站性能稍逊于国外同类产品，从国内的蒸发站看，采用水平管外喷淋薄膜蒸发器来蒸发制浆造纸黑液更经济、更合理。

根据笔者采用单效蒸发换热面积为 20 m^2 的水平管外喷淋薄膜蒸发器（共两效），对多家造纸厂黑液进行中试的结果可知，对于亚硫酸铵法麦草黑液，最高蒸发强度为 $37 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ ，并对碱法麦草浆、亚硫酸铵法蔗浆、碱法稻草浆、亚硫酸氢镁法蔗竹浆等的黑液均做过中试，其平均蒸发强度大于 $22 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ ，最高蒸发后的黑液含固量可达 70%。

3 黑液的喷雾干燥

喷雾干燥在国外已较成熟^[8]，国内从 20 世纪 80 年代初也投入了开发、研制，某些方面也能和国外同类设备相媲美^[9]，但浓缩黑液的喷雾干燥与常规流程有所不同，其主要流程如图 3 所示，由蒸发车间送来的浓黑液经过中间贮槽输送到干燥塔顶部的旋转式雾化机中，雾化机把浓黑液在干燥塔内雾化成许多细小的雾滴，同时常温空气经过过滤并用风机鼓入空气加热器，被加热到一定温度的热空气在干燥塔顶的分配器中被均匀地分配在雾化机的四周；干燥塔内热空气和雾化的液滴接触，迅速蒸发水分形成干粉，随空气进入干粉分离器，被从空气中分离出来，成为产品，而废空气则由引风机抽出排空。

喷雾干燥过程中，黑液的初始含固率对能耗有很大影响。在给定干料产量，料液的含固率从 30%

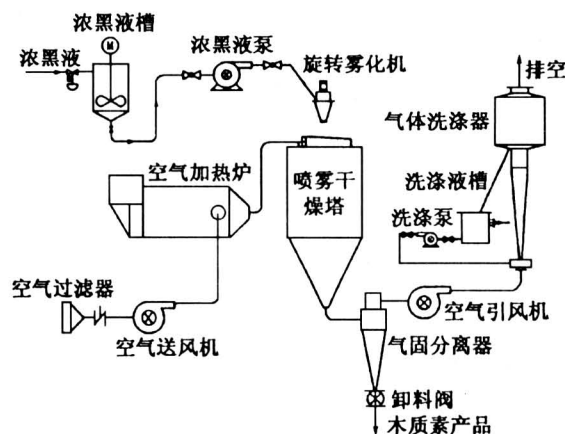


图 3 浓缩黑液喷雾干燥工艺流程

Fig.3 Technological process of black liquid spray drying

增加到 40% 时，热能消耗可以降低 54.7%^[4]。通常干燥的单位能耗（蒸发 1 kg 水所需的热能）比三效蒸发要高 7~8 倍。所以在投入喷雾干燥之前，必须尽量在蒸发浓缩工艺中多除去水分。

从表 2 中可以发现：不同的制浆原料、不同的制浆方法，喷雾干燥时的工艺参数不尽相同，如进入喷雾干燥的浓黑液浓度，干燥的进出口空气温度。尽管蒸发可以把制浆造纸黑液浓度浓缩至 60% 以上，但是实际的喷雾干燥运行不能达到这么高的浓度。其原因主要在于稻、麦草的黑液中含硅量高，且当黑液浓度提高时，会急剧地增加黑液粘度，从而使喷雾干燥过程中的黑液输送和黑液雾化发生困难，喷雾的雾距也会随着黑液的粘度的增加而增加，而且不良的雾化是产生干燥塔内粘壁的首要因素。

表 2 黑液喷雾干燥的主要工艺参数

Table 2 Main technical parameters of black liquid by spray drying

制浆原料	浓黑液浓度 /%	空气加热方式	热风进口温度 /℃	废气出口温度 /℃	产品回收方式	产品名称及湿含量
木材	50	过热蒸汽	160	90	布袋除尘	木质素磺酸钙, <7%
稻、麦草	35~37	燃煤热风炉	250	120	旋风分离+湿法洗涤	木质素磺酸钠, <5%
麦草	35	燃煤热风炉	280	115	旋风分离	碱木素, <5%
甘蔗、竹、芦苇	50	过热蒸汽	165	100	旋风分离	木质素磺酸铵, <7%
麦草	35	燃煤热风炉	220~240	115	旋风分离	碱木素, <6%
甘蔗	50~55	过热蒸汽	155~160	100~110	旋风分离	木质素磺酸镁, <6%
木材	50	燃煤热风炉	250	120	旋风分离	木质素磺酸钙, <7%

图 4 分别提供了不同制浆及原料的 35% 含固量黑液粘度与浓度的关系。由图 4 可以看出，在黑液温度为 40℃ 时，SFP 法麦草浆黑液的粘度最大，其次为碱法稻草和碱法麦草浆黑液，而以亚硫酸氢镁法蔗竹浆黑液和亚铵法蔗浆黑液粘度最小；随着黑液的温度升高，黑液的粘度都有显著的下降，当温度超过 70℃ 时，黑液粘度基本上都小于

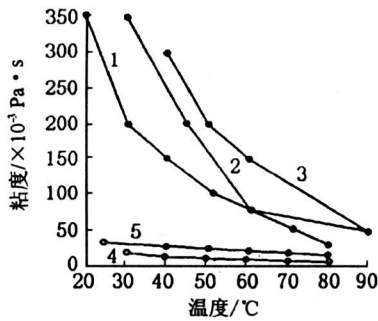


图 4 不同原料制浆黑液含固量与粘度关系曲线

Fig.4 Relation between viscosity and solid content in different black liquid

1—碱法稻草浆黑液；2—碱法麦草浆黑液；3—SFP 麦草浆黑液；
4—亚铵蔗浆黑液；5—亚硫酸氢镁法蔗竹浆黑液

0.05 Pa·s。因此，喷雾干燥时通常要求把黑液加温，一方面为了节约干燥能源，另一方面为了降低黑液粘度，有利于黑液的雾化。

根据笔者实践的多家造纸厂的黑液喷雾干燥，对于亚硫酸氢镁蔗竹浆黑液和亚硫酸铵蔗渣浆黑液喷雾干燥的初始黑液含固量可大于 50%，而其他制浆方法的稻草黑液的喷雾干燥起始含固量一般小于 40%；黑液的温度一般不低于 60℃。

4 经济分析

蒸发 + 喷雾干燥新工艺不仅可以治理黑液，同时可以得到产品。通过表 3 不难看出，企业将从中获得较好的经济效益，基本计算基准为：木质素干粉产品 10 000 t/a，提取的稀黑液含固量为 10%，蒸发后浓黑液含固量 37%，蒸发站每小时处理稀黑液 13.4 t；喷雾干燥进黑液含固量为 37%，干燥进热风温度为 250℃，出口空气温度为 100℃，采用旋转式雾化装置；蒸汽单价 70 元/t，电为 0.75 元/kW·h，水为 0.30 元/t，煤为 220 元/t，不计入土建造价。

表 3 蒸发 + 喷雾干燥工艺经济分析表

Table 3 Economic Analysis of New Technology of Evaporation and Spray Drying

蒸发设备投资 /×10 ⁴ 元	喷雾干燥设备投资 /×10 ⁴ 元	蒸发单位消耗 /元·h ⁻¹	干燥单位消耗 /元·h ⁻¹	产品量 /t·h ⁻¹	产品销售价 /元·t ⁻¹	直接投资回收期 /a
400	250	444.2	277.5	1.35	1 100	1.8

5 结论

(1) 造纸黑液通过蒸发加喷雾干燥技术，可以实现黑液污染的治理，实现黑液的零污染排放。

(2) 可以得到一种或几种木质素产品，适应市场的需要。

(3) 蒸发设备采用水平管外喷淋薄膜蒸发器，其蒸发强度最高可达 37 kg/m²·h，可以节约造纸厂的设备投资。

(4) 喷雾干燥系统根据厂家对于干燥空气的加热方式不同，其干燥的空气温度一般为：进口温度 150~250℃，出口温度 85~125℃；黑液的雾化方式一般为旋转式喷雾；喷雾干燥前的黑液含固量对于不同的制浆方法、不同的原料有所不同，黑液含固量一般控制在小于 40%。

参考文献

- [1] 高洁. 木质素的化学—基础与应用[M]. 北京：轻工业出版社，1988, 38~76
- [2] 黄立新, 唐金鑫, 王宗谦. 造纸制浆黑液的喷雾干燥[J]. 南京林业大学学报, 1997, 21(增刊): 79~81
- [3] 张珂. 造纸工业蒸煮废液的综合利用与防治技术[M]. 北京：轻工业出版社，1992, 55~90
- [4] 林乔元. 麦草浆黑液治理及其中段废水达标排放技术的评价[J]. 中国造纸, 1999(1): 50~55
- [5] 赵叔浙. 大力推广板式蒸发器[J]. 中华纸业, 1999, (6): 57~58
- [6] 胡杰. 麦草浆黑液碱回收现状及有关问题的探讨[J]. 中国造纸, 1997, (3): 51~55
- [7] 靳书玉. 板式蒸发系统的运行[J]. 中国造纸, 1989, (5): 25~31
- [8] Masters K. Spray Drying Handbook[M]. 5th edition, England: Longman Scientific and Technical, 1991, 225~340

[9] 黄立新, 唐金鑫, 王宗谦. 高速离心式雾化机力学性能研究[A]. 国家环境保护局. 大气污染防治技术研

究[C]. 北京: 科学出版社, 1993, 454~464

Study on New Technology of Zero Pollution Discharge in Treating Papermaking Extracted Waste Liquor

Huang Lixin¹, Zhong Yunyou¹, Han Lei¹, Wang Zhanjun¹,
Tang Jinxin¹, Wang Zonglian¹, Zhou Ruijun², Zhou Rong²

(1. Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. Linzhou Dryer Plant, Wuxi, Jiangsu 214181, China)

[Abstract] New technology of waste liquor from papermaking was provided by researching the treatment of waste water from pulping plant. The new technology incorporates evaporation and spray drying to the treating system of waste liquor. The technology of combining evaporation and spray drying was studied, practiced and concluded. Its economic analysis was also done. It was proved that not only zero discharge of extracted waste liquor could be realized, but also the lignin products were obtained by using this new technology.

[Key words] waste liquor of papermaking; evaporation; spray drying; economic analysis

《中国工程科学》2001 年第 3 卷第 11 期要目预告

论钱学森关于科学与艺术的思想	钱学敏	数法	张承慧
钱学森的现代科学技术体系与系统集成方法论	于景元	从硫化矿高酸浸出的硫酸锌溶液中萃取提锗全流程研究	包福毅等
自然资源开发利用研究的进展	徐玖平	关于柔性航天器动力学模型降阶问题	缪炳祺等
中国农业发展现状与展望	卢良恕	表面张力辅助去核法对小鼠卵母细胞的去核研究	孟庆刚等
电刺激小脑顶核与中枢神经源性神经保护	董为伟	静液驱动二次调节扭矩加载系统实验	战兴群等
中型农业生态工程的数学模型	卞有生等	深海采矿扬矿管横向运动动态分析	刘江
板形计法的定义及实验应用	张进之等	大中功率节能调速传动的合理电压等级	马小亮
支式排烟道中主烟道横截面尺寸的确定	黄锐等	聚乙烯类废塑料制聚乙烯腊技术进展	王璇等
基于变量变换级数展开法的光波导矢量本征模分析	肖金标等		
一种工业过程时变参数估计新算法——修正目标函			