

麦草化肥制浆新工艺研究

何秀院^{1,2}, 吕永康¹, 何敏¹, 王锐¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024; 2. 山西省稷山县农业技术推广中心, 山西 稷山 043200)

摘要:通过对传统麦草化学制浆工艺的研究改进, 探索试验使用对生态环境有益的无机化肥(氮磷镁复盐)代替钠碱蒸煮麦草、制浆造纸, 提出了有机麦草+无机化肥的“麦草化肥制浆”新工艺和“三挤两置换”分离提取的无害化黑液+蒸发浓缩+改性复合+喷雾干燥的黑液资源化新技术。实践证明, 采用此新工艺技术, 不但能消除传统麦草制浆造纸黑液的污染源, 而且可利用联产的无害化黑液制备新型环保肥料, 用于治理荒漠沙化土地。

关键词:麦草; 化肥; 制浆; 研究

中图分类号: X712; X793

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0075-04

Study on a new process of wheat straws pulping with fertilizer

HE Xiu-yuan^{1,2}, LU Yong-kang¹, HE Min¹, WANG Rui¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Jishan Agricultural Technology Center, Shanxi Province, Jishan 043200, China)

Abstract: Through the improvement of the traditional technology of wheat straws chemical pulping, the environment friendly inorganic fertilizers (nitrogen phosphorus magnesium double salt) are chosen to replace the sodium alkali for wheat straws pulp-cooking in pulping and papermaking process. the new combined process of chemical fertilizer pulping with wheat straws and inorganic fertilizer is proposed, and a new resource technology for black liquid separated and extracted by the process of 'three extrusion and two replacement' is also put forward, which includes: evaporation concentration, modified hybrid and spray drying process, the practical result shows that this new technology can not only eliminate the pollutants of black liquids from chemical pulping and papermaking, but also use the black liquids to produce a new environment friendly fertilizer which can harness deserts.

Key words: wheat straw; chemical fertilizer; pulping; research

我国是一个农业大国, 每年副产的农作物秸秆(干物质)约7亿t, 其中1/3为麦草秸秆^[1]。加之我国木材资源短缺, 全国55%以上的原浆造纸企业大都采用麦草等农作物秸秆作为原料^[2]。但是, 制浆造纸只利用了占麦草成分40%的纤维素, 其余60%的木质素、腐殖酸、半纤维素等^[3]既是宝贵的有机质资源, 又可用作农业上的吸湿保水剂、缓释剂和工业上的分散活性剂、粘结剂, 然而, 在我国传统的麦草制浆过程中, 由于使用氢氧化钠、亚硫酸钠等钠碱蒸煮麦草、制浆造纸(即传统的麦草化学制浆), 所产生的黑液碱性强、泡沫多、耗氧量大。不仅对水质环境和生态环境会造成严重的污染, 而且还限制了黑液中大量木质素、腐殖酸等有机质的回收利用, 浪费了大量的有机质资源, 已成为造纸企业能否生存和发展的决定因素。我国现有造纸企业3500家, 造纸行业的生产规模达到了6000万t/a, 麦草浆造纸黑

液的污染量占我国水污染量的32.2%^[4]。目前国内外对于造纸黑液的处理主要是碱回收法。此法对于规模大、以木材为原料的碱法制浆厂的污染处理问题可行, 但对于我国广大以麦草纤维为原料的制浆造纸厂的黑液却很难适应, 且该法一次性投资在数千万元, 一般企业难以承受。为此, 我国关闭了众多的环保不达标的造纸厂, 致使国内纸张市场供应紧张, 只能大量进口产品。

该研究旨在探索一种投入低、效率高的麦草制浆造纸黑液资源化新工艺技术。近年来, 笔者在麦草资源丰富的晋南制浆造纸企业, 通过对传统麦草化学制浆工艺的研究改进, 探索试验使用对生态环境有益的无机化肥(氮磷镁复盐)代替对生态环境有害的钠碱蒸煮麦草、制浆造纸, 试验初获成功。利用新工艺技术对造纸黑液进行无害化、资源化改进后, 对环境不再构成污染, 不但可实现生产过程的清洁

收稿日期: 2008-12-04; 修回日期: 2009-02-25

基金项目: 山西省专利推广实施计划资助项目(071033)

作者简介: 何秀院(1956-), 男, 博士, 高级工程师/高级农艺师, 主要从事农副产品清洁加工生产与节能减排工程、工农业有机废弃物资源化综合利用与生态环境工程、沙化荒漠治理与农业水土保持等技术领域的研究开发, 0351-8919535, hexiuyuan1956@163.com。

化,同时副产的新型环保肥料资源化综合利用还具有较好的经济效益和较大的适用范围。

1 试验材料与工艺技术方案

试验地点选择在麦草资源丰富的山西鸿昌农工贸有限公司制浆造纸生产线。试验材料:麦草秸秆和对生态环境有益的液氨、碳铵、尿素、重钙、磷酸、氧化镁、亚硫酸等化肥。

麦草化肥制浆新工艺技术方案:首先改进麦草蒸煮液和蒸煮工艺,使用液氨、尿素、碳铵、氧化镁、亚硫酸钾、重钙、磷酸等对生态环境有益的无机化肥,经过反复吸收制备成亚硫酸铵磷镁钾复盐蒸煮液,代替传统蒸煮工艺中使用的对生态环境有害的亚硫酸钠和氢氧化钠蒸煮液;这样就使黑液的化学成分由原来有害的木质素磺酸钠变为无害的木质素磺酸铵磷镁钾复盐,实质上变成为有机液态复合肥;其次,改进浆液分离提取工艺,利用纸浆本身热能及回收热冷凝水、热污水使黑液黏度降低,采用先进的“三挤两置换”工艺技术分离提取蒸煮制浆黑液,使黑液提取率达到 90% 以上,这样不但消除了有害黑液的污染,而且减轻了中段水处理负荷,同时为黑液中的资源再生利用备足了原料;三是利用此无害化黑液中大量有机质和木质素的粘结性,采用先进的板框式四效蒸发器将其蒸发浓缩、改性复合、喷雾干燥后制备成新型环保肥料^[5],用于固沙保土,治理沙化土地^[6];同时采取中高浓度黑液封闭筛洗,如鼓式真空洗涤机逆洗,“三段生化二段物化”及超滤脱色(膜技术处理)减少黑液流失,达到回用及循环利用。

2 麦草化肥制浆新工艺流程及试验方法

2.1 $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2$ 蒸煮液制备

原料组分配比(质量分数,下同):麦草秸秆 80.0%;液氨 4.2%;尿素 2.0%; MgO 5.2%;磷酸 4.6%;硫磺 4.0%; $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2$ 蒸煮液制备流程如图 1 所示。

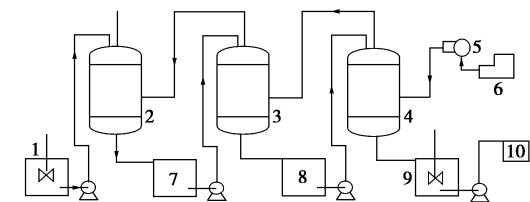


图 1 $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2$ 蒸煮液制备流程图

由图 1 可知,首先将碳铵或液氨与 MgO 等以一定比例加入混合槽,经过泵从顶部打入吸收塔,与硫磺经焙烧炉产生的 SO_2 通过风机送入反应吸收塔底部,在 3 个吸收塔中逆流反复进行反应吸收,生成的 $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2$ 复盐蒸煮液流到调碱池用磷酸或尿素调 pH 后再泵送至计量贮池。 $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2$ 液质量浓度为 90~120 g/L,通过 3 个吸收反应塔反复吸收,使 SO_2 几乎全部吸收^[7]。

2.2 麦草蒸煮工艺

麦草蒸煮工艺为: $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2$ 复盐蒸煮液→通入蒸汽→高温、高压定时蒸煮→制成浆液(粗浆与黑液);蒸煮工艺条件:25 m^3 蒸煮反应罐, $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_3)_2$ 复盐蒸煮液质量分数 14%;蒸煮过程:蒸煮升温 50~60 min,保温 3 h,喷放 15 min,全周期约 5.5 h。粗浆收率为 50%,蒸煮汽压 0.6 MPa,装球量 160 kg/m^3 ,每球黑液固形物 2 560 kg,生产 1 t 浆喷放黑液量 6.3 m^3 ,喷放黑液质量浓度 203.7 g/L,蒸球内纸浆质量分数 14.28%,进入喷放仓纸浆质量分数 15.80%。

2.3 黑液分离提取工艺流程

黑液分离提取直接关系到黑液的综合利用和后面中段水的处理负荷,要求黑液提取率大于 90%,进入中段水污染负荷为黑液污染负荷的 5%~6%。为此笔者选用了先进的“三挤两置换”黑液分离提取工艺(如图 2)。喷放仓加稀黑液进入第一螺旋压榨纸浆浓度 10%,出第一螺旋压榨纸浆浓度 32%,进第二螺旋压榨纸浆浓度 10%,出第二螺旋压榨纸浆浓度 32%,进第三螺旋压榨纸浆浓度 10%,出第三螺旋压榨纸浆浓度 32%,高浓除渣器进浆质量分数 3.8%~4.0%;出浆质量分数 3.8%~4.0%,黑液提取率 $\geq 90\%$ 。

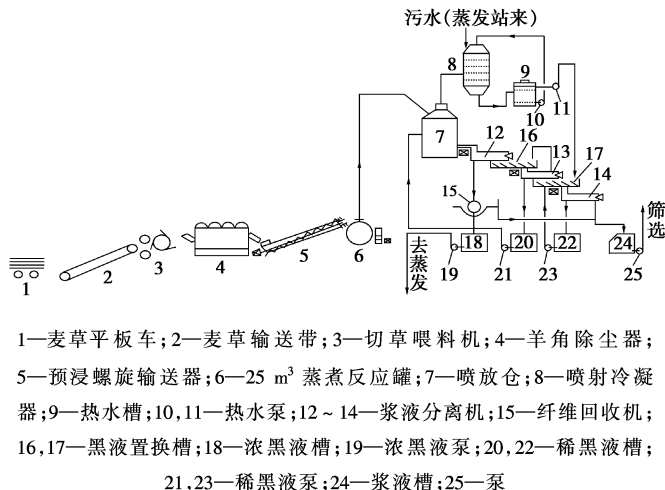


图 2 “三挤两置换”黑液分离提取工艺流程图

黑液大部分存在于纤维与纤维之间,小部分存在于细胞壁和细胞腔内。挤压提取纤维与纤维之间黑液,扩散置换提取细胞壁及细胞腔内黑液。采用高温提取是因为黑液在 90℃ 时的黏度约为 50℃ 时的 1/2 或 1/3,可相应提高黑液的流动性,加速分子扩散,以及提高黑液的滤水性。所以流程中有回收喷放蒸气热量、蒸发站冷凝水回收、二次蒸汽回收,以提高逆流置换中黑液的温度。

2.4 黑液蒸发浓缩

来自分离提取工段的稀黑液,经预热器、加热器至板框蒸发器蒸发浓缩(五效蒸发浓缩),由质量分数 10% ~ 11% 浓缩到 35% ~ 40% 后进入浓黑液池,然后由泵送到改性工段。改性压力和蒸发站蒸汽压力为 0.2 ~ 0.3 MPa。

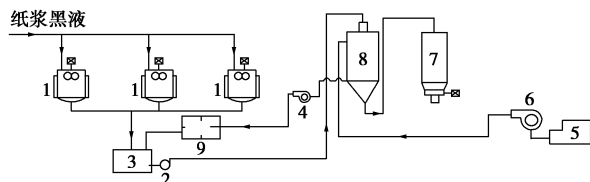
二次蒸汽经表面冷凝器回收成为热水,与预热器、板式蒸发器的冷凝水一块回收用于洗涤筛选,以保证提取工段水温度大于 90℃。

2.5 黑液改性

蒸煮过程中,由于亚硫酸盐磺化反应、主要木素 γ 基反应, β 、 γ 位置反应不是很充分,作为工业用分散活性剂,木质素磺酸盐还应适量的引入磺酸基,即进一步磺化,以增强其表面活性;作为农业用还应引入重钙等,改善其肥料性能。改性反应主要在反应釜中进行。

2.6 喷雾干燥

经过改性后的环保型黑液,其质量分数为 35% ~ 40%,固形物含量在 34% 左右。该液含有大量水分,为便于贮存、运输,特别是远距离运输,所以要干燥。采用喷雾干燥塔干燥,热煤炉作为热源供给体。喷雾干燥温度 160 ~ 220℃,干粉水分 5% ~ 7%。改性与喷雾干燥工艺流程见图 3。

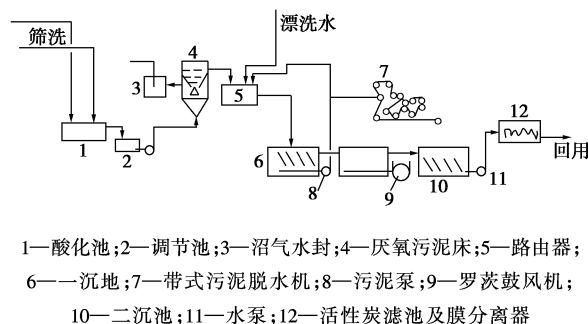


1—反应釜;2—浓黑液泵;3—改性液贮池;4—引风机;5—煤炉;
6—热风送风机;7—给料包装机;8—喷雾干燥塔;9—水浴除尘器

图 3 改性与喷雾干燥工艺流程图

2.7 中段水治理

中段水治理率 90%。剩余少量黑液进入了筛选、漂白工段,必须治理,其治理方法是“三段生化二段物化”,该工艺技术成熟,后段连接超滤器(如图 4)。



1—酸化池;2—调节池;3—沼气水封;4—厌氧污泥床;5—路由器;
6—沉地;7—带式污泥脱水机;8—污泥泵;9—罗茨鼓风机;
10—二沉池;11—水泵;12—活性炭滤池及膜分离器

图 4 中段水治理流程示意图

膜处理是浙江大学开发的新技术,进膜 COD_{Cr} 质量浓度在 400 mg/L 以下,处理效率 $\geq 90\%$,达到的脱色水回用于制浆造纸。未通过膜的浓缩液泵至蒸发站进行浓缩,可作为粘合剂、减水剂的原料。这样的处理方法就不存在胶体物质循环的积累问题,因为这些可积累的物质通过直接蒸发浓缩成为综合利用产品。同样,纸机白水通过气浮,浮渣由纸上带走。因而胶体物质积累在本工艺流程中就不再成为人们担心的问题。

2.8 新工艺对环境影响评价

工艺流程的各个环节均无污染物外排。自浆液分离提取到原始黑液后,始终都在管道或容器中运行,该工艺技术所有的泵、阀门、管道连接严密,无“跑、冒、滴、漏”现象。蒸发浓缩过程中产生的冷凝水可回用锅炉或生产中应用。喷雾干燥所需的燃煤热风炉配有废气除尘器,达到国家《大气污染综合排放标准》(GB 16297—1996)中颗粒物排放要求。由干燥塔排出的尾气,经旋风收尘器处理后,也达到排放标准^[8]。燃煤热风炉中的煤渣与纸厂其他锅炉的煤渣一并处理。黑液处理过程中无废渣产生。

3 试验结果

3.1 新旧工艺对比有害物替代及浆液变化

相对于原传统化学制浆工艺,改进后的化肥制浆新工艺有害物替代及主要浆液指标变化如表 1。

表 1 改进后的化肥制浆新工艺有害物替代及主要浆液指标

项目	麦草化学制浆 传统工艺	麦草化肥制 浆新工艺
NaOH 质量浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	14	0
亚硫酸钠质量浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	54	0
吨草用蒽醌质量分数/%	0.05	0.00
粗浆得率/%	43	45 ~ 46
漂率/%	9 ~ 10	8 ~ 9
酸碱度(pH)值	11.0 ~ 12.3	7.0 ~ 8.0
硬度(K)值	10 ~ 12	11 ~ 12
黑液治理费用	生产 1 t 纸需黑液 处理费用 300 元左右	无费用反而 有较好的效益

3.2 新旧工艺对比成品纸技术指标变化

新麦草化肥制浆与钠碱化学制浆造纸对比,纸张产品主要质量技术指标变化如表 2。

表 2 纸张产品主要质量技术指标变化

指标名称	新化肥制浆 所造文化纸	传统化学制浆 所造文化纸
造纸		
定量/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	59	59
紧度/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	0.7	0.6
施胶度/mm	0.30	0.25
断裂长度/km	4.51	4.04
平滑度/se	30	25
白度(当日)/%	78	78
尘埃度($0.5\sim 2.0\text{ mm}$ 个/ m^2)	3	4
制浆		
得率/%	45~46	43
硬度/K	11~12	10~12
pH	7.0~8.0	11.0~12.3

3.3 新工艺技术产品质量检测

3.3.1 成品纸张

新工艺技术已在承试单位——晋南鸿昌公司建成 1 万 t/a 中试生产线。生产出的文化用纸于 2006 年、2007 年先后经过山西省产品质量监督检验所检验,符合国家 GB/T 12654—1990 标准规定;生活用纸 2006 年 9 月投产后,10 月、12 月 2 次经过山西省疾控中心检测,检验符合 GB 15979—2002 的规定^[8]。

3.3.2 新型环保肥料

利用此新工艺技术联产的环保型固沙保土有机肥,先后经过运城市土壤肥料测试中心、山西省农科院土壤肥料研究所、山西省土壤环境与养分资源重点实验室检验测试,符合农业部 NY525—2002 部颁标准和作者编制、质量标准局备案的 Q/SJJF001—2006 企业标准^[5];并且通过中国科学院沙漠化重点实验室小试、中试。结果表明,该有机肥具有固定流沙、防止风蚀、补充养分、肥沙养苗、吸湿保水、抗旱保墒、快速植被的多种功能^[6],达到国际先进水平。

3.4 技术成果与知识产权

该技术已通过山西省科技厅科技成果鉴定,鉴定结果表明:该成果技术填补国内空白,达到国内领先水平,经济、社会、环保效益明显,具有很好的推广应用价值和前景^[8]。同时也已获得国家发明专利证书授权^[7]。

4 新工艺技术经济分析和技术原理

4.1 麦草化肥制浆新工艺吨纸消耗与经济指标

实验结果表明,采用清洁生产新工艺后,有部分

原料分摊到联产的有机肥料中,所以生产 1 t 纸成本由原来的 3 550 元下降到 2 650 元,成本降低 25%。

4.2 纸肥联产主要经济指标

实验结果表明,采用清洁生产新工艺,每生产 1 t 成品纸的同时还可联产 1 t 有机肥。与传统工艺相比,吨纸附加产值 1 600 余元,增加综合经济效益 1 300 元左右。

4.3 新工艺技术原理

该清洁生产技术利用小麦秸秆加工制备产品。因为麦秸中 60% 的木质素、半纤维素、腐植酸等有机质成分具有固沙保土增肥功能,其余 40% 的纤维素适宜制浆造纸。所以根据其科学成分和经济效益与社会环境效益最大化的原理,将其分别加工生产成固沙保土有机肥和成品纸。同时选择此联产方式,还可实现小麦秸秆资源化完全利用以及解决制浆造纸黑液治理和沙化治理的技术难题。

5 麦草化肥制浆的特点及注意的问题

5.1 化肥制浆的特点

相对于钠碱化学制浆来说,化肥制浆可以彻底改善黑液性质、消除黑液污染,粗浆得率高,蒸煮液成本低,有利于节约水资源和有机质资源。

5.2 麦草化肥制浆需注意的问题

经试验,麦草化肥制浆比钠碱化学制浆浆粗、硬度略高,对磨浆系统要求严格;其次白度略低,注意改进漂白工艺,建议采用二段、三段漂白工艺,或采用先进的过氧化氢漂白剂,以提高白度,确保纸质。同时,在麦草蒸煮过程中注意控制 pH 在 7~8。

参考文献

- [1] 胡宗渊.我国造纸工业“十五”回顾与“十一五”展望[J].天津造纸,2007,29(1):2-7.
- [2] 杨懋暹.麦草造纸可持续发展中的一个重大问题[J].中国造纸工业可持续发展战略论坛,2000,21(6):15-17.
- [3] 路祺,钱学仁,李海朝.我国草浆黑液污染治理的现状[J].黑龙江造纸,2005(2):40-41.
- [4] 黄立新,钟运猷,韩磊,等.造纸提取黑液污染零排放新工艺研究[J].中国工程科学,2001,10(3):72-76.
- [5] 何秀院,黄俊发,何敏.环保型造纸废液固沙保土有机肥[J].中国科技成果,2006(6):33-34.
- [6] 何秀院,黄俊发,何敏.镁铵造纸废液可用于固沙保土[J].中国农村科技,2006(3):19-20.
- [7] 何秀院,上官王点,等.一种由造纸废液制备有机肥的方法:中国,03103952.9[P].2006-03-22.
- [8] 科学技术成果鉴定证书晋科监[2005]第 053 号.镁铵复盐造纸制浆技术及其黑液生产固沙保土剂的研究.■