

纸浆绿色漂白

Green Bleaching Technologies of Pulp

技术

钱学仁 安显慧 编著



化学工业出版社

纸浆绿色漂白

Green Bleaching Technologies of Pulp

技术

钱学仁 安显慧 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

纸浆漂白是制浆造纸过程中的重要工序,纸浆漂白绿色化是制浆造纸业可持续发展的必然要求。本书在简要介绍纸浆漂白的基本知识和原理的基础上,分章详细论述了纸浆环境友好漂白技术及其最新进展,包括二氧化氯漂白、氧漂白、臭氧漂白、过氧化氢漂白、过氧酸漂白、还原性漂白(连二亚硫酸盐漂白、甲脒亚磺酸漂白等)、生物漂白及新型漂白方法与工艺(选择性水解、多金属氧酸盐脱木素、仿酶脱木素、过氧化尿素漂白、单线态氧漂白、光化学漂白、电化学漂白等),最后介绍了漂白浆的返黄及其抑制。

本书适合制浆造纸及其相关行业的生产与科研单位工程技术人员阅读,也可作为有关高等院校的教学与研究人员的参考书以及本科生和研究生的课程用书。

图书在版编目(CIP)数据

纸浆绿色漂白技术/钱学仁,安显慧编著. —北京:化学工业出版社,2008.5

ISBN 978-7-122-02809-9

I. 纸… II. ①钱…②安… III. 纸浆-漂白-无污染技术
IV. TS745

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 060180 号

责任编辑:成荣霞 梁 虹

文字编辑:杨欣欣

责任校对:王素芹

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 22¼ 字数 590 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

漂白 (bleaching) 是指通过化学或生物作用使物质变白的工艺过程, 它是某些工业领域十分重要的生产环节。譬如, 制浆造纸业的纸浆漂白、纺织印染业的织物漂白、木材加工业的木材漂白、珠宝加工业的珍珠漂白等。众所周知, 制浆造纸业是目前对环境尤其是水体污染较严重的行业之一。传统的纸浆氯系漂白过程 (如氯化、次氯酸盐漂白等) 是制浆造纸业的主要污染物排放工序。1977 年, Ander 发现针叶木硫酸盐浆漂白中氯化段废液含有强烈致癌物质; 1980 年, Stockman 等进一步对氯化段废液中的一些致癌物质进行了鉴定; 1985 年, 瑞典科学家发现造纸厂下游的河流中的鱼类含有可测定的二噁英 (dioxine), 随后被证实是来源于纸浆漂白过程。二噁英是目前发现的最毒的一类化合物, 其中最毒的一种化合物毒性高于氰化钾 1.7 万倍。因此, 开发与环境相协调的纸浆漂白技术, 合理解决漂白与环境之间的矛盾, 对促进制浆造纸业的可持续发展意义重大。

进入 20 世纪 90 年代, 绿色化学取得了可喜的进展。绿色化学又称为环境无害化学、环境友好化学、清洁化学等, 相应的技术称为绿色技术、环境友好技术、清洁生产技术等。绿色化学是指以绿色意识为指导, 研究和设计没有或尽可能小的环境负作用, 并在技术上、经济上可行的化学品与化学过程。因此, 绿色化学的目标是研究与寻找能充分利用的无毒害原材料, 最大限度地节约能源, 在各环节都实现净化和无污染的反应途径的工艺。绿色化学的最大特点, 在于它是在始端就采用实现污染预防的科学手段, 因而过程和终端均为零排放或零污染。

以绿色化学为基础, 对纸浆环境友好漂白技术的研究与开发方兴未艾, 取得了十分丰硕的成果。特别值得一提的是, 1999 年美国总统绿色化学挑战奖的学术奖授予了 Carnegie Mellon 大学的 Collins 教授, 因为他发明了纸浆过氧化氢漂白的活化剂—— Fe(III) 配合物。有鉴于此, 作者编著本书, 旨在总结近年来国内外在纸浆绿色漂白化学与技术方面取得的最新科研成就, 以推动纸浆绿色漂白技术的研发与应用。

全书共 10 章, 包括: 绪论; 二氧化氯漂白; 氧漂白; 臭氧漂白; 过氧化氢漂白; 过氧酸漂白; 还原性漂白; 生物漂白; 新型漂白方法与工艺; 漂白浆的返黄及其抑制。本书适合制浆造纸及其相关行业的生产与科研单位工程技术人员阅读, 也可作为有关高等院校的教学与研究人员的参考书以及本科生和研究生的课程用书。

本书的第 1、3、4、5、6、8、9 章由钱学仁编写, 第 2、7、10 章由安显慧编写, 全书由钱学仁统稿。编写过程中曾参考了国内外大量文献, 在此谨对这些文献的作者表示衷心感谢。

由于学识有限, 加之时间仓促, 本书不当之处在所难免, 敬请广大读者不吝指正。

编著者

2008 年 4 月于哈尔滨

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纸浆漂白技术发展简史	1
1.1.1 前氯时代	1
1.1.2 氯时代	2
1.1.3 后氯时代	2
1.2 纸浆漂白化学品和漂序	3
1.2.1 纸浆漂白所用的化学品	3
1.2.2 漂序(漂白程序、漂白流程)	3
1.2.3 漂白化学品的特性	3
1.3 纸浆漂白的一般原理	5
1.3.1 纸浆颜色的产生	5
1.3.2 纸浆的光学性质	6
1.3.3 纸浆漂白的基本化学反应	8
1.4 纸浆的可漂性	8
1.4.1 化学浆的可漂性	9
1.4.2 机械浆的可漂性	12
1.4.3 废纸浆的可漂性	13
1.5 常规含氯漂白及其危害	14
1.5.1 氯-水体系的性质	15
1.5.2 CEH 漂白过程中的化学反应	15
1.5.3 CEH 漂白工艺	19
1.5.4 CEH 漂白的危害	20
1.6 漂白技术绿色化是造纸工业可持续发展的方向	21
1.6.1 可持续发展的含义及在造纸工业中的重要意义	21
1.6.2 开发利用环境友好纸浆漂白技术的重要性	22
1.6.3 国际纸浆漂白的特点	22
参考文献	25
第 2 章 二氧化氯漂白	27
2.1 二氧化氯的性质和制备	27
2.1.1 二氧化氯的性质	27
2.1.2 二氧化氯的制备	28
2.2 二氧化氯漂白化学	32
2.2.1 二氧化氯化学概述	32
2.2.2 二氧化氯脱木素段(D ₀)	33
2.2.3 碱抽提段	36

2.2.4 二氧化氯增白段 (D_1 、 D_2)	37
2.3 二氧化氯漂白动力学	39
2.3.1 Germgard 模型	39
2.3.2 Savoie-Tessier 模型	39
2.3.3 Barroca 模型	39
2.3.4 Yoon 经验模型	40
2.4 二氧化氯漂白过程变量	41
2.4.1 二氧化氯脱木素段 (D_0)	41
2.4.2 碱抽提段 (E 、 E_0 、 E_P 和 E_{OP})	42
2.4.3 二氧化氯增白段 (D_1 、 D_2)	43
2.5 制约二氧化氯漂白发展的因素	43
2.5.1 投资因素	43
2.5.2 成本因素	43
2.5.3 设备腐蚀因素	44
2.6 降低二氧化氯漂白过程中 AOX 形成的途径	44
2.6.1 二氧化氯段添加过氧化氢	45
2.6.2 二氧化氯段添加亚氯酸钠	46
2.6.3 二氧化氯段添加氨基磺酸和二甲亚砜 (DMSO)	47
2.6.4 二氧化氯的分次添加	48
2.7 二氧化氯漂白技术的新发展	49
2.7.1 高温二氧化氯漂白 (D_{HT})	49
2.7.2 气相二氧化氯漂白	50
2.7.3 快速二氧化氯漂白 (D^R)	52
2.7.4 二氧化氯催化漂白	53
2.7.5 有机溶剂介质中的二氧化氯漂白	54
参考文献	55

第3章 氧漂白	57
3.1 氧的性质和制备	57
3.1.1 氧的性质	57
3.1.2 氧的制备	58
3.2 氧漂白化学	60
3.2.1 氧物种	60
3.2.2 氧漂白期间的脱木素化学	63
3.2.3 氧漂白期间的碳水化合物降解化学	66
3.3 氧漂白期间的质量传递和动力学	70
3.3.1 氧漂白期间的质量传递	70
3.3.2 氧漂白动力学	71
3.4 氧漂白工艺流程	75
3.4.1 纸浆中浓氧脱木素的优势	75
3.4.2 中浓氧脱木素的工艺流程	76
3.5 氧漂白过程的影响因素	76
3.5.1 初始卡伯值	76

3.5.2	时间和温度	76
3.5.3	碱浓	76
3.5.4	氧压	77
3.5.5	浆浓	78
3.5.6	混合	78
3.5.7	黏度保护剂	78
3.6	氧脱木素过程的选择性及其改善	78
3.6.1	氧脱木素的选择性	78
3.6.2	金属离子对氧脱木素选择性的影响	79
3.6.3	改善氧脱木素过程选择性的措施	80
3.7	两段氧脱木素技术	88
3.7.1	两段氧脱木素的理论基础	88
3.7.2	两段氧脱木素的工艺流程和操作条件	88
3.7.3	影响两段氧脱木素的因素	89
3.7.4	两段氧脱木素的益处和实例	90
3.8	氧脱木素技术的新进展	90
3.8.1	POM催化的氧脱木素	90
3.8.2	氨基多羧酸锰催化的氧脱木素	91
3.8.3	卟啉和酞花青的金属配合物催化的氧脱木素	92
3.8.4	还原剂强化的以镁盐为碱源的氧脱木素	92
参考文献		93

第4章	臭氧漂白	95
4.1	臭氧的性质和制备	95
4.1.1	臭氧的性质	95
4.1.2	臭氧的制备	96
4.2	臭氧在纸浆漂白过程中的应用	98
4.2.1	富兰克林纸厂漂白生产线	98
4.2.2	美卓造纸机械公司的 ZeTrac™ 高浓臭氧漂白系统	100
4.3	臭氧漂白化学	102
4.3.1	臭氧脱木素化学	102
4.3.2	臭氧漂白期间碳水化合物降解化学	105
4.4	臭氧漂白质量传递和动力学	108
4.5	臭氧漂白过程变量	112
4.5.1	pH 值的影响	113
4.5.2	浆浓的影响	113
4.5.3	臭氧用量的影响	115
4.5.4	臭氧浓度和气体流量的影响	115
4.5.5	温度的影响	116
4.5.6	时间的影响	116
4.5.7	单段与多段臭氧漂白	116
4.5.8	臭氧漂段在多段漂白的位置	116
4.6	臭氧漂白过程的选择性及其改善	117

4.6.1 臭氧漂白选择性差的原因	117
4.6.2 改善臭氧漂白选择性的措施	117
4.6.3 碳水化合物保护剂的作用机理	121
参考文献	122
第5章 过氧化氢漂白	124
5.1 过氧化氢的性质和制备	124
5.1.1 过氧化氢的性质	124
5.1.2 过氧化氢的制备	124
5.2 过氧化氢漂白化学	125
5.2.1 碱性过氧化氢漂白体系中的反应物种	125
5.2.2 过氧化氢漂白期间木素的反应	126
5.2.3 过氧化氢漂白期间碳水化合物的反应	128
5.3 过氧化氢漂白动力学	130
5.4 过氧化氢漂白过程变量	131
5.4.1 H_2O_2 用量	132
5.4.2 NaOH 用量	132
5.4.3 浆浓	132
5.4.4 温度和时间	133
5.4.5 漂白液与纸浆的混合	133
5.4.6 纸浆的洗涤	133
5.5 过氧化氢的无效分解及其抑制	134
5.5.1 过氧化氢的无效分解	134
5.5.2 减少过氧化氢分解的途径	135
5.6 过氧化氢在纸浆漂白中的应用	139
5.6.1 过氧化氢在机械浆漂白中的应用	139
5.6.2 过氧化氢在化学浆漂白中的应用	140
5.6.3 过氧化氢在废纸浆漂白中的应用	141
5.7 过氧化氢漂白技术的新发展	143
5.7.1 纸浆 H_2O_2 漂白的新型稳定剂	143
5.7.2 活化(催化) H_2O_2 漂白(脱木素)	148
5.7.3 改变工艺条件的 H_2O_2 漂白	158
5.7.4 添加硼氢化钠的机械浆 H_2O_2 漂白(P_R 法)	164
5.7.5 改良的 H_2O_2 漂白(P_M 法)	164
5.7.6 连二亚硫酸钠辅助的整合处理(Q_y 法)	166
5.7.7 P_{N_2} 法	167
5.7.8 DTPA 喷淋	167
5.7.9 机械浆氢氧化镁基 H_2O_2 漂白	168
参考文献	171
第6章 过氧酸漂白	175
6.1 过氧酸的种类和性质	175
6.1.1 过氧酸的种类	175

6.1.2 过氧酸的性质	175
6.2 过氧酸的制备及其活性氧含量的测定	176
6.2.1 过氧酸的制备	176
6.2.2 过氧酸活性氧含量的测定	178
6.3 过氧酸在纸浆漂白过程中的应用	179
6.3.1 过氧酸用作化学浆的脱木素剂	179
6.3.2 过氧酸用作活化剂	180
6.3.3 过氧酸用作氧化性漂段的漂白剂	181
6.4 过氧酸漂白化学	182
6.4.1 过氧酸与木素的反应	182
6.4.2 过氧酸与碳水化合物化合物的反应	186
6.5 过氧酸漂白动力学	187
6.5.1 Yuan 模型	187
6.5.2 Jämskeläinen 模型	188
6.5.3 Chaivichit 模型	188
6.5.4 Petit-Breuilh 模型	188
6.6 过氧酸脱木素和漂白的影响因素	189
6.6.1 纸浆类型的影响	189
6.6.2 金属离子的影响	190
6.6.3 过氧酸用量的影响	190
6.6.4 pH 的影响	191
6.6.5 温度的影响	192
6.6.6 反应时间的影响	193
6.6.7 浆浓的影响	193
6.7 过氧酸漂白过程的强化	194
6.7.1 过氧酸的分解和自由基的形成	194
6.7.2 改善过氧酸漂白选择性的途径	195
参考文献	196
第7章 还原性漂白	198
7.1 连二亚硫酸盐漂白	198
7.1.1 连二亚硫酸盐的制备和性质	198
7.1.2 连二亚硫酸盐的漂白原理	200
7.1.3 连二亚硫酸盐漂白的主要过程变量	201
7.1.4 连二亚硫酸盐漂白的典型工艺流程	202
7.1.5 连二亚硫酸盐漂白中存在的问题及解决措施	204
7.1.6 H_2O_2 -保险粉 (PY) 两段漂流程	205
7.1.7 保险粉漂白的技术经济 and 环境影响分析	205
7.1.8 Borol 法漂白	206
7.2 甲脒亚磺酸漂白	208
7.2.1 甲脒亚磺酸的制备方法	208
7.2.2 甲脒亚磺酸漂白与连二亚硫酸钠漂白的比较	208
7.2.3 甲脒亚磺酸用于废纸浆漂白	210

7.2.4	甲脒亚磺酸用于机械浆漂白	211
7.2.5	甲脒亚磺酸用于化学浆漂白	211
7.3	硼氢化钠漂白	212
7.3.1	硼氢化钠的制备和性质	213
7.3.2	硼氢化钠用于纸浆漂白	214
7.4	烷基胺硼烷漂白	215
7.4.1	烷基胺硼烷的性质	215
7.4.2	烷基胺硼烷漂白纸浆的基本原理	215
7.4.3	烷基胺硼烷在纸浆漂白中的应用	216
	参考文献	216
第8章	生物漂白	218
8.1	纸浆的木聚糖酶辅助漂白	218
8.1.1	木聚糖酶概述	218
8.1.2	木聚糖酶辅助漂白的机理	221
8.1.3	木聚糖酶辅助漂白的影响因素	224
8.1.4	木聚糖酶辅助漂白对纸浆和漂白废液性质的影响	227
8.1.5	木聚糖酶辅助漂白技术的应用	227
8.1.6	木聚糖酶辅助漂白技术的发展趋势	231
8.2	纸浆的微生物直接漂白	233
8.2.1	白腐菌的类型、降解木素酶系及其降解木素的机理	233
8.2.2	纸浆白腐菌漂白的应用效果	235
8.2.3	纸浆白腐菌漂白的影响因素	236
8.2.4	白腐菌的培养装置及纸浆漂白系统	238
8.2.5	白腐菌应用于纸浆漂白的前景	239
8.3	纸浆的木素酶漂白	240
8.3.1	木素酶概述	240
8.3.2	纸浆的木素过氧化物酶 (LiP) 和锰过氧化物酶 (MnP) 漂白	246
8.3.3	纸浆的漆酶/介体系统 (LMS) 漂白	256
8.4	新一代的酶脱木素与漂白	269
8.4.1	新一代酶脱木素与漂白技术的特点	269
8.4.2	新一代酶脱木素与漂白的实验结果	270
	参考文献	272
第9章	新型漂白方法与工艺	275
9.1	选择性水解	275
9.1.1	硫酸盐蒸煮过程中己烯糖醛酸的形成	275
9.1.2	己烯糖醛酸的选择性水解	276
9.1.3	选择性水解对纸浆漂白的影响	277
9.1.4	己烯糖醛酸选择性水解 (A* 段) 在工业化 TCF 漂白中的应用	281
9.2	多金属氧酸盐脱木素	282
9.2.1	多金属氧酸盐概述	282
9.2.2	多金属氧酸盐厌氧脱木素漂白	283

9.2.3 多金属氧酸盐脱木素的机理和动力学	284
9.3 仿酶脱木素	285
9.3.1 金属卟啉配合物	285
9.3.2 非卟啉金属配合物	287
9.4 过氧化尿素漂白	291
9.4.1 过氧化尿素的合成	291
9.4.2 过氧化尿素中过氧化氢含量的分析	291
9.4.3 纸浆过氧化尿素漂白	291
9.5 过碳酸钠漂白	294
9.5.1 过碳酸钠的结构和性质	294
9.5.2 过碳酸钠的生产方法	295
9.5.3 过碳酸钠用于纸浆的漂白	295
9.6 过硼酸钠漂白	296
9.6.1 过硼酸钠的结构和性质	296
9.6.2 过硼酸钠的生产方法	297
9.6.3 过硼酸钠用于纸浆漂白	297
9.7 二甲基二环氧乙烷漂白	298
9.7.1 二甲基二环氧乙烷的结构	298
9.7.2 二甲基二环氧乙烷的制备	298
9.7.3 二甲基二环氧乙烷漂白时与木素反应的机理	300
9.7.4 二甲基二环氧乙烷在纸浆漂白中的应用及效果	300
9.8 单线态氧漂白	301
9.8.1 单线态氧及其结构	301
9.8.2 单线态氧的生成	302
9.8.3 单线态氧的特性	303
9.8.4 单线态氧与木素的化学反应	303
9.8.5 单线态氧在纸浆漂白中的应用	303
9.9 光化学漂白	304
9.9.1 基于自由基机理的光化学漂白	304
9.9.2 基于单线态氧机理的光化学漂白	305
9.9.3 基于电子-空穴对机理的光化学漂白	309
9.10 电化学漂白	310
9.10.1 纸浆电化学漂白的基本原理	310
9.10.2 电化学不可逆漂白	311
9.10.3 电化学可逆漂白	313
9.10.4 电化学漂白阳极材料的选择	316
9.10.5 光电协同漂白	317
参考文献	317

第10章 漂白浆的返黄及其抑制

10.1 漂白浆返黄程度的表征及测试方法	320
10.1.1 漂白浆返黄程度的表征	320
10.1.2 漂白浆返黄的测试方法	321

10.2 漂白浆返黄的机理.....	321
10.2.1 漂白高得率浆返黄的机理.....	322
10.2.2 漂白化学浆返黄的机理.....	326
10.3 影响漂白浆返黄的因素.....	328
10.3.1 影响漂白高得率浆返黄的因素.....	328
10.3.2 影响漂白化学浆返黄的因素.....	331
10.4 漂白浆返黄的抑制.....	335
10.4.1 漂白高得率浆返黄的抑制.....	335
10.4.2 漂白化学浆返黄的抑制.....	341
参考文献.....	343

第 1 章 绪 论

经化学法和机械法等制得的纸浆,叫做本色浆,本色浆都有一定的颜色(一般为黄色或褐色)。为满足纸张的使用要求,必须对纸浆进行漂白处理,使纸张具有较高的白度。漂白就是用适当的漂白剂通过氧化、还原或分解等化学作用,使纸浆中残余的木素溶出(化学浆),或在保留木素的情况下使有色物质褪色(机械浆),使纸浆纤维发亮或变白的工艺过程。

漂白通常有如下部分或全部目的:①增加白度;②改善白度稳定性;③改善洁净度;④脱除半纤维素;⑤降低树脂含量。

纸浆漂白在制浆造纸生产过程中占有十分重要的地位,与纸浆和成纸的质量、物料和能量消耗及对环境的影响有密切的关系。

纸浆漂白的方法有两类:

① 溶出木素式漂白 即通过化学品的作用溶解纸浆中的木素,使其结构上的发色基团和其他有色物质受到彻底的破坏和溶出。此类溶出木素的漂白方法常用氧化性漂白剂,如氯、次氯酸盐、二氧化氯、过氧化物、氧、臭氧等,这些化学品单独使用或相互结合,通过氧化作用实现除去木素的目的,常用于化学浆的漂白。

② 保留木素式漂白 即在不脱除木素的条件下,改变或破坏纸浆中属于醌结构、酚类、金属螯合物、羰基或碳碳双键等结构的发色基团,减少其吸光性,增加纸浆的反射能力。此类漂白方法仅使发色基团脱色而不是溶出木素,漂白浆得率的损失很小,通常采用氧化性漂白剂过氧化氢和还原性漂白剂连二亚硫酸盐、亚硫酸盐、二氧化硫脲(FAS)等,常用于机械浆的漂白。

当然,在漂白实践中采用一种方法不能将纸浆漂到较高白度,往往是多种漂白方法并用,即所谓的多段漂白,如三段漂、五段漂等,以便使纸浆漂白到符合使用要求的白度。

1.1 纸浆漂白技术发展简史

一个多世纪以来,所使用的主要漂白剂是氯基的。在近几十年来,纸浆业排放的氯有机物受到越来越多的关注,因为它们可能危及公众健康。因此,完全无氯化合物的漂白方法正在越来越多地被利用。虽然我们并不完全了解在工作场所这些变化潜在的健康影响,但在其历史背景下更好地了解目前的技术可以提高我们应对这一新挑战的能力。下面简述用于生产纸张的纤维漂白的历史^[1]。

1.1.1 前氯时代

在西半球,早期的纸几乎完全由破亚麻布和破棉布生产。因此,织物和纸漂白的早期历史重叠。在中国,自 1 世纪纸由不同植物的纤维制成。在欧洲,19 世纪中叶,木材用作纸的纤维供应终于步入大的工业化规模。纤维漂白的早期方式可追溯到圣经时代,范围从洗衣和清洁到真正的化学漂白过程。在 18 世纪中叶,植物纤维织物漂白已演变为用碱液或黑麦粉麸在布料上淋洒,然后用水和碱液蒸煮,接着在阳光充足的地方进行阳光漂白的多段过程。最后织物用由酸奶和肥皂衍生来的乳酸(酸洗)处理。

自工业革命伊始，亚麻是主要的漂白纤维。因为当时纸由破布制成，白纸只能由白纺织品衍生的破布得到，而漂白破布太困难、太昂贵。尽管在 18 世纪增加了纺织品生产，但漂白工艺不能满足纸的生产对漂白纺织纤维日益增长的需求。1756 年，Francis Home 建议使用稀硫酸代替传统的酸奶。该方法将酸洗时间减少至以前所需要的约 4%。这一创新预示着仅仅几年以后由氯气所带来的漂白技术的未来革命。

1.1.2 氯时代

在 1774 年，取得了一项重大的技术突破。瑞典化学家 Scheele 发现了氯气，它在当时被称为氧化了的盐酸。他观察到其漂白性质，在他的原始论文中提到，当短时间暴露于这种物质中时，红色、蓝色和黄色鲜花及绿色植物被漂白。不过，他并没有试图把这些性质投入商业使用。法国化学家 Berthollet 建议氯实际应用于商业漂白。起初他以中性水溶液的形式使用氯气，后来转移到碱性溶液。这一发现的商业价值很快变得明显。

不幸的是，因为氯气的释放，这些氯溶液不稳定，不易运输和处理。在 1799 年，苏格兰的 Charles Tennant 开始由氯与消石灰作用生成次氯酸盐来生产漂白粉。这是一个大的改进，完全干的漂白粉的生产解决了运输困难。到 20 世纪初，次氯酸盐成为纺织品和木浆的主流漂白剂。在 20 世纪 20 年代，当漂白设备由不锈钢制造后，用氯气多段漂白重新引入纸浆厂，从而减少了氯气的腐蚀作用。不过，仍然存在着寻找不依赖氯气漂白的替代方法的动力，因为正如 Scheele 已经观察到的那样，氯气与纤维素反应积极，而且往往破坏造纸原料。

二氧化氯就是氯气的一种替代品，它的合成在 1811 年首次由 Humphrey Davy 报道。然而，直到 20 世纪 20 年代，其商业漂白性能才被发现。证明二氧化氯能够脱木素，而对纤维素本身无任何负面影响。

1.1.3 后氯时代

早在 1868 年，人们就已对臭氧与纤维素基纺织纤维（如棉花和亚麻布）的作用进行了研究，并于 1889 年漂白纸浆的臭氧基方法取得了专利。在 20 世纪 20 年代，人们还进行了过氧化物和臭氧漂白的小规模的进一步实验，但它们一般都被放弃了，因为成本太高。但是，过氧化氢的使用在一些漂白步骤中被保留下来，特别是对于机械浆的漂白。在 20 世纪 50 年代初，俄罗斯科学家发现，氧气可用作漂白和脱木素剂。到 20 世纪 60 年代末，使用臭氧、过氧化物和烧碱的一种新的漂白工艺在美国被开发出来。1972 年，第一个臭氧基商业漂白工艺被安装在密歇根的 Kuskegon。尽管美国领先，但该技术大多用于斯堪的纳维亚半岛。截至 1996 年，在瑞典已有五个纸浆厂使用臭氧基漂白。

各种无氯漂白剂已在实验室规模使用和试验。商业上，我们知道使用过醋酸（CH₃COOOH）和氰胺（H₂NCN）。另一种方法是使用生物漂白，要么用酶如木聚糖酶，要么用某些真菌进行纸浆的直接脱木素。上述两种方法都在斯堪的纳维亚半岛使用。

表 1-1 列举了纸浆漂白历史进程的主要事件。

表 1-1 纸浆漂白工艺年表

时 间	技 术 进 步	时 间	技 术 进 步
工业化前	阳光-钾碱(或尿)	1815 年	Davy 合成二氧化氯
18 世纪初	用碱液、阳光和乳酸多段漂白	20 世纪 20 年代	氯气再次作为漂白剂
1756 年	硫酸缩短漂白过程	1946 年	第一个商业二氧化氯漂白车间开业
1774 年	Scheele 发现氯气	1970 年	第一个商业氯漂车间开始
1785 年	Berthollet 建议氯气作为漂白剂	1972 年	第一个用臭氧漂白车间开始
1799 年	采用漂白粉	20 世纪 90 年代	完全无氯漂白工艺引入

1.2 纸浆漂白化学品和漂序

1.2.1 纸浆漂白所用的化学品

纸浆漂白使用各种化学品及工艺条件在一系列段（统称为漂序）进行。缩写造在造纸界普遍使用以描述漂序。举例来说，C代表使用元素氯的漂段，E代表碱抽提段等。纸浆漂白使用的各种化学品及典型的工艺条件如表1-2所示^[2]。

表 1-2 纸浆漂白使用的各种化学品及典型的工艺条件

符 号	漂 段	用量(对浆)/%	时间/min	pH	浆浓/%	温度/℃
A	酸洗涤(酸处理)	1~3	30~90	2~3	3~7	50~60
B	硼氢化钠	0.5~2	60~90	10~12	10~12	60~70
C	氯化	5~7	40~60	2	3~4	20~25
D	二氧化氯	0.6~1.0	180	3.5~4.0	10~12	60~80
E、E _O 、E _P 、E _{OP}	碱抽提	3~4	120	12	10~20	45~95
F	甲脒亚磺酸	0.3~1	30~90	8~11	3~12	40~80
H	次氯酸钠	1	60~180	11~11.5	3~15	30~60
O	氧	1.5~2.0	60	>7	10~15	85~95
P	过氧化氢	2~3	60~120	10.5	10~30	65~80
Paa	过醋酸	1~3	30~60	5~8	10~12	50~70
Q	螯合	0.2~0.4	30~60	4~5	3~10	50~70
W	洗涤					
X	木聚糖酶	3~4 ^①	60~90	5~6	10~15	50~55
Y	连二亚硫酸钠	0.5~1.2	35~60	5.5	5~8	60~75
Z	臭氧	0.1~1.0	1~5	2.5	5~15	<65

① 单位为 U/g 浆。

1.2.2 漂序（漂白程序、漂白流程）

漂序可以是各段的任意组合。漂序的近期选择已极大地受环境因素引导。在美国、加拿大及欧洲，几乎停止使用元素氯漂白。所用的两类漂序是 ECF（无元素氯）和 TCF（全无氯）。ECF 使用二氧化氯，而 TCF 排除二氧化氯。

在确定漂序时要考虑的其他问题有：

（1）纸浆类型 保留其大部分木素的高得率浆通过改性木素（而不是脱除它）漂白。大部分木素已脱除的化学浆通过脱除残余木素进行漂白。再生纤维在任何漂白前需脱除油墨。

（2）白度要求 漂序和段数大多由要求的白度水平决定。一个简单的 CEH 或 DEH 足以达到 70% 或以下的白度；对于 80%~90% 的白度需要 4~5 段；>90% 的白度需要更多段。

化学浆漂白的传统漂序包括：H、CEH、CEHH、CEHEH、CEHHD、CEHDH、CEDED、CEHDED、CEDH 等。ECF 漂序包括 DED、DEDED、(ZD)E_{OP}DD、ODEOPDD 等。TCF 漂序包括 OAPP、OZEPY、OXZEPY 等。

1.2.3 漂白化学品的特性

1.2.3.1 漂白化学品的当量和效率

氧化性漂白剂的效率可根据氧化当量（OXE）和当量氯进行比较。1OXE 等于当物质被

还原时接受 1mol 电子所需该物质的量。例如，当二氧化氯用于漂序时，1kg 的二氧化氯代表 74.12OXE。对于过氧化氢，其值是 58.79OXE/kg。因此，氧化当量是氧化能力的反度量。当量氯（亦称有效氯）是漂白化学品氧化能力的另一种表达方式，它被定义为与 1kg 漂白剂的氧化能力相同的氯的质量（kg）。例如，1kg 的 ClO_2 等于 2.63kg 的 Cl_2 。因此，当量氯是氧化能力的一种直接度量。

一种漂白剂的部分氧化能力总是浪费在副反应上。一些漂白剂比其他漂白剂更容易经历副反应；相反，一些漂白剂比其他漂白剂更有效地利用其氧化能力。效率是漂白剂的氧化能力用于所希望的木素降解反应的程度的一种度量。表 1-3 给出了几种常用漂白化学品的氧化当量和效率^[3,4]。

表 1-3 漂白化学品的氧化当量和效率

化学品	摩尔质量/(g/mol)	转移电子/mol	当量/[g/mol(e ⁻)]	氧化当量/(OXE/kg)	当量氯	效率
Cl ₂	70.914	2	35.46	28.20	1.00	高
ClO ₂	67.457	5	13.49 ^①	74.12 ^②	2.63	高
O ₂	32.000	4	8.00	125.00	4.44	低
H ₂ O ₂	34.018	2	17.01	58.79	2.09	低
NaClO	74.448	2	37.22 ^①	26.86 ^②	0.93	中
O ₃	48.000	6	8.00	125.00	4.44	高

① 35.46g（有效氯）/mol(e⁻)。

② 28.20OXE/kg（有效氯）。

在第一漂段氯气或二氧化氯的用量也经常以卡伯因子表达，有时也被称为有效氯比。卡伯因子是一个由实验确定的标准量，代表有效氯用量的百分数（对绝干浆）除以纸浆漂前的卡伯值，即：

卡伯因子=有效氯(％)/漂前卡伯值

1.2.3.2 漂白化学品的反应性和选择性

化学浆漂白所使用的氧化性漂白剂按其反应性可分为三组：第一组，亲电剂，如 Cl_2 、 O_3 、 RCOOOH 、 H_2O_2 （酸性），与所有的芳香木素化合物反应；第二组，亲电剂，如 O_2 、 ClO_2 ，主要与含有游离酚羟基的木素结构反应；第三组，亲核剂，如 NaClO 、 H_2O_2 （碱性），只与木素的特定官能团如羰基反应。反应性可根据漂白剂实际能够脱除残余木素的分数来定义。在纸浆漂白过程中，会发生两类反应：希望的与木素的反应和不希望的与碳水化合物的反应。选择性是漂白剂在不溶解或伤害纤维的其他组分（如纤维素和半纤维素）的情况下能脱除木素的程度。表 1-4 给出了几种常用漂白化学品的反应性和选择性^[3]。

表 1-4 漂白化学品的反应性和选择性

化 学 品	反 应 性	选 择 性	化 学 品	反 应 性	选 择 性
Cl ₂	高	高	H ₂ O ₂	低	高
ClO ₂	中	高	NaClO	中	中
O ₂	低	中	O ₃	高	中

1.2.3.3 漂白化学品的粒子/尘埃脱除能力和环境影响

不同的漂白剂在脱除尘埃粒子的能力方面有所不同，这是一个很重要的特性。对于良好的尘埃脱除，与木素的化学反应必须足够慢，以使化学品有时间向粒子内扩散。此外，不同的漂白剂对环境的影响程度不同。表 1-5 给出了几种常用漂白化学品的粒子/尘埃脱除能力和环境影响^[3]。

表 1-5 漂白化学品的粒子/尘埃脱除能力和环境影响

化 学 品	尘 埃 脱 除	环 境 影 响	化 学 品	尘 埃 脱 除	环 境 影 响
Cl ₂	高	高	H ₂ O ₂	低	低
ClO ₂	高	中	NaClO	高	高
O ₂	中	低	O ₃	低	低

1.2.3.4 漂白化学品的氧化还原电位

还原型物质和氧化型物质，由于得失电子的可逆性，当处于可相互进行电子交换的溶液中，放入铂电极，溶液和电极之间就有一定的电位产生，这种由于氧化还原反应而产生的电位，叫做氧化还原电位。氧化还原电位的绝对值是无法测定的，但是它们的相对值是可以比较的，通常把标准氢电极电位作为基准，以确定各个氧化还原电位的值。

漂白利用了漂白剂的氧化还原电位的作用，漂白剂的反应、分解以及漂白作用全部基于氧化还原电位。因此，在漂白反应中，当氧化型和还原型物质处于可逆的平衡状态时，可以得出在该条件下的氧化还原电位；反之，根据氧化还原电位，又可推测出氧化还原体系的状态^[5]。

研究表明，仅仅根据氧化还原电位来说明漂白的种种现象是不恰当的。但是，这并不能否认氧化还原电位的本来意义。

1.3 纸浆漂白的一般原理

纸浆漂白的主要目的是要提高白度，减少纸面吸收可见光的能力，而纤维组成中发色基团的性质和数量，与纸浆吸收光的能力紧密相关。实际上，纸浆的漂白就是在一定条件下消除、减少或改变纤维中发色基团的过程。研究原料与纸浆中发色基团的变化规律，是研究纸浆漂白的理论基础。

1.3.1 纸浆颜色的产生

纸浆中某些化合物吸收部分可见光是纸浆显色的原因。当可见光的能量与电子从低能级轨道跃迁到高能级轨道所需的能量相当时就会产生吸收。

物质分子轨道能量的高低取决于其化学键的类型：

(1) 单键 碳-碳、碳-氢、碳-氧单键的 2 个电子均在 σ 轨道（成键轨道）上， σ^* 轨道（反键轨道）上没有成对电子，该轨道上的电子能级更高，电子从 σ 轨道跃迁到 σ^* 轨道需要吸收远紫外区光线。结构中只包含单键的化合物（如碳水化合物）外观为白色。C₂ 烃类的碳碳单键能级图见图 1-1。

(2) 非共轭双键 乙烯中两个电子配对形成 σ 键，另外一对电子形成 π 键，两者能级不同（图 1-1），同时还有两个未被电子占据的 σ^* 和 π^* 轨道。从 π 轨道激发电子到 π^* 所需的能量要小于单键中从 σ 到 σ^* 的能量，故乙烯吸收的是比远紫外线波长更长的光（如紫外线等），乙烯的吸收峰发生在 170nm 左右。

(3) 共轭双键 分子轨道理论显示，丁二烯的三个碳原子之间有三个 σ 轨道和两个 π 轨道，但共轭作用使得两个 π 轨道的能级不同（图 1-1）。和乙烯类似，丁二烯也有 5 个相应的未被占用的 σ^* 和 π^* 轨道，从 π 轨道激发电子到 π^* 轨道也比较容易，故此时的吸收已红移到 217nm。

基团中共轭双键的数目越多，化合物吸收的光其波长越长。当多烯烃含有 8 个或者 8 个以上的共轭双键时，化合物的吸收光落入可见光区范围内。需要指出的是，虽然木素也含有