

造 紙 譯 丛

高 得 率 紙 漿

上海造紙学会筹委会編譯委員会編

上海市科学技术編譯館

前 言

提高紙漿的制造得率，是節約制漿原料、提高紙漿產量的一項積極措施。百余年來，紙漿的原料主要是針葉樹木材，因而世界造紙中心局限于北半球寒帶的蘇聯北部、美國北部、加拿大、芬蘭和斯堪的納維亞半島的針葉林區并造成制漿原料資源不敷應用的趨勢。近二三十年來，為了擴大制漿原料的品種，利用闊葉樹材和草類纖維制漿的生產技術已有了較大的發展。由于闊葉材和草類纖維的纖維長度相對地短小，僅用原有的适用于針葉材的制漿方法，不能完全符合造紙產品質量的要求，因而既需擴大原材料品種，又需相應地改進現行制漿技術以提高制漿得率并保證紙漿質量。

為了達到上述技術要求，近十年來，世界各主要造紙國家對采用非針葉樹材制造高得率紙漿的工作作了很大的努力。采用非針葉樹制造高得率紙漿將涉及到各種不同的闊葉材和草類莖葉的不同處理問題、涉及到采用機械處理和化學處理相結合的生產工藝問題和涉及到得出紙漿的不同性能問題。采用非針葉樹制造高得率紙漿，在生產方法上大部份都是在原有生產方法的基礎上進行較大的革新，并創制了新的設備，使原有的設備進一步得到有效的利用。

國外期刊中介紹高得率制漿的文獻較多，本譯叢不能一一報導。為了使讀者對某些重點問題了解得較詳細，前三篇反映了有連貫性、概括性的專文；后六篇着重就幾種制漿方法、漂白工藝和紙漿的性能、用途等作了進一步的介紹。

限于水平又缺乏經驗，錯誤之處，謹希讀者批評指正。

編 者 1963年1月

目 录

1. 化学机械制浆法——过去、现在和将来	1
2. 漂白冷碱法纸浆的最新发展	17
3. 化学机械浆的比较和用途	26
4. 制造高得率亚硫酸盐纸浆的成就及其发展方向	34
5. 应用冷碱法制造漂白半料浆	42
6. 麦草冷碱法制瓦楞纸用纸浆	45
7. 冷碱法纸浆的过氧化物漂白	52
8. 在冷碱法制杨木浆中应用表面活性剂	58
9. 各种高得率纸浆的特性和用途	72

1. 化学机械制浆法——过去、现在和将来

A. X. Koeppen

近十年来,在美国和海外对阔叶树的高得率化学机械浆的发展,进行了很多工作。

契台斯特(Chidester)对化学机械浆下的定义为:用任何品种的木材,先经过不使其木质素起主要变化的温和化学处理,然后再经机械处理以分离其纤维所产生的纸浆,其得率一般在 80~95% 范围之间。

化学机械浆的得率高于化学浆和半化学浆,而接近于磨木浆。由于资源上的可能,大多数化学机械浆是使用阔叶树多于针叶树,阔叶树价格一般较针叶树低,大多数阔叶树比重较高,因之在相同得率下,每体积单位*的木材可获得较高数量的纸浆。

针叶树树种来源有限,现在的新途径是发展有丰富资源的阔叶树种。以阔叶树来制备磨木浆、化学浆或中性亚硫酸半化学浆(简称 NSSC)是经济的。将各种化学机械浆与一般磨木浆和化学浆质量的比较归纳于本文的另一部分中。

作者认为用 NSSC 制浆法来解决阔叶树的利用问题尚未成功,因为存在着废液回收困难、漂白费用较高和污水水源等问题未获解决;而用不同化学机械法(冷碱法、化学-磨木浆法、Stora-Brite 法等)制造阔叶树浆却有广阔的园地。

在这些新的制浆法中,冷碱法的产量与一般常用制浆法比较(如硫酸盐、亚硫酸盐、NSSC、磨木浆)还是较低的,但正在提高中。1960 年美国冷碱法纸浆产量为 214,000 吨(参阅图 1),根据作者估计 1961 年约为 387,000 吨。

阔叶木的去皮

用以生产漂白的化学机械浆的原木,必须具有良好的质量,并适当

* 木材体积单位为 Cord, 合 128 呎³——译者注。

的去皮,但在制造未漂紙浆(9-点*紙板用)时可例外。

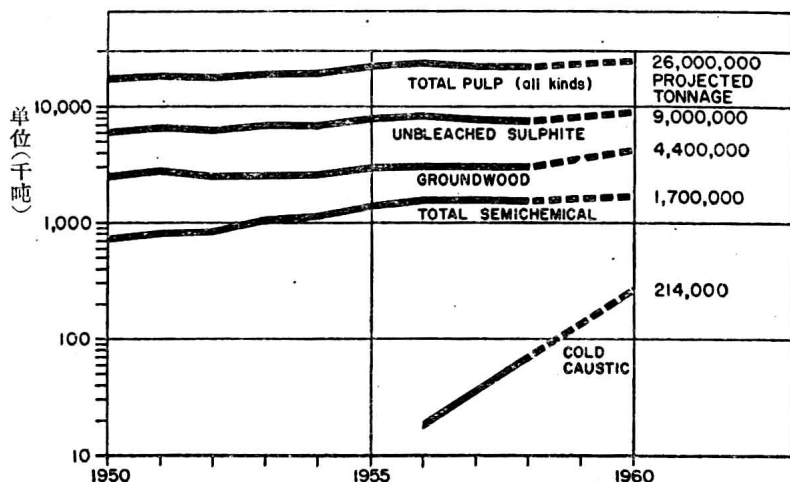


图1 美国冷碱法紙浆的迅速发展,并与其
他各类紙浆消耗量的比較

Total pulp 各类紙浆总数	Projected tonnage 计划产量
Unbleached sulphite 半漂亚硫酸浆	Groundwood 磨木浆
Total semichemical 总的半化学浆	Cold caustic 冷碱法

在不同工厂中有多种剥皮方法、剥皮机械等,其結果也不同。在质量、产量和費用方面将各种操作法进行比較后所得結果如下:在原木中去除树皮、木节和尘埃,使以后操作易于掌握,硫酸盐法較亚硫酸盐、磨木浆或化学机械法可允許留有較多的树皮和尘埃点。

在硫酸盐或 NSSC 工厂中使用新的化学机械法时,应注意闊叶木的选择和剥皮,安裝較大的化学机械浆的设备时,需要特殊的剥皮机及特殊的备木室。

美国和欧洲所使用的四种主要剥皮設備:

1. 摩擦式剥皮机

a. 圓鼓式剥皮机:分干法和湿法两种

* 美国对紙板厚度的計量标准——譯者注

b. 袋式剥皮机

湿法和干法剥皮的區別,在于木材用湿法剥皮时,使用相当量的噴水,而干法剥皮則不用水;袋式剥皮机是使用湿法剥皮的原理。

2. 刀式剥皮机

在剥皮系統中,美国和欧洲一些国家广泛应用至少装有 12 把不同刀的剥皮机。

3. 水力式剥皮机

4. 圓鼓式和水力式联合剥皮机

使用摩擦式剥皮設备可节约原木和人工;目前仅在需要质量很高的紙浆时才使用刀式剥皮机。

圓鼓式剥皮机能成功地应用于針叶树种,但对大多数的闊叶树种(櫟树、楊木、樺木等)是不甚适宜的。从实用角度来看,闊叶树的去皮問題并未得到完全解决;应根据当地木材价格和需要的质量来选择适当方法和机械。

削片和木片的压碎

用冷碱法制化学机械浆前,木材去皮后,应用一般方法削片。在冷碱法中使用的木片,用长度为 $1/4 \sim 3/8$ 吋来代替过去的 $1/2 \sim 5/8$ 吋。研究人員和操作工人一般认为規格較小的木片可使其具有良好的渗透性、增加总的强度以及在最后产品中减少廢片量。

作者对硫酸盐法中普遍采用的瑙倫 (Nolan) 木片压碎处理进行了研究,发现将各种闊叶树經温和压碎对紙浆总的强度并无不利影响,相反的,在研究所中将木片压碎后,在很多情况下,由于被液体良好渗透,而获得較高耐破度、耐抗張力、耐折度的紙浆。研究結果証实,木片經温和的預压碎,能成功地应用于冷碱法中,并帮助克服存在于冷碱法中的浸漬問題。

为了使木片分裂得更小更匀,有几种型式的設备适用于压碎木片,如用 100~150 馬力傳动的单盘具有穗状齿的精浆机,木片分选机,和 Jones 压碎机 (Vertiflex) 等。所有設备均应用单盘精选机的原理,并且均使用特殊的齿輪盘。

应用其他压碎原理制成的压碎机称为“Stacomizer”，它包括三个旋轉构件——輔助輥、傳动工作輥和浮选环，在各輥間可自由旋轉，各輥子使用水压加重。

經削片和压碎后，使用于化学机械法的木片通常輸送至紙厂的貯藏倉庫中。

各种化学机械制浆方法的流程

在美国和欧洲，生产化学机械紙浆有五种方法：

1. 冷碱法
2. 化学磨木浆法
3. Stora-Brite 法
4. ALB 法
5. Blandin 法

上述五种制浆方法的主要特点如表 1 所示：

表 1 各种制浆方法的主要概况

制浆方法使用原料	冷碱法 闊叶树木片 (均系闊叶树, 除了山胡桃树等外)	化学磨木 浆闊叶树原木 (楊木、樺木、 櫟木、槭木等)	Stora-Brite 闊叶树木片 (樺木)	ALB 法 闊叶树和 針叶树原木 (或木片)	Blandin法 針叶树木片 (香冷杉)
得率% (經精浆 或研磨后)	85~95	88	85	80~85	超过 90 (在制浆后)
制浆化学药剂	NaOH	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$	中性半化学药液	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$ (4:1)
浸漬使用設備	間歇蒸煮器, 連續蒸煮器, 閉压碎浆机, (Im pressafiner) 常压浸透用的槽。	眞空压力浸漬用的蒸煮器 (間歇法)	連續上流式蒸煮器	眞空压力浸漬用的蒸煮器 (間歇法)	Messing-Durkee (Bauer 式) 蒸煮器

續表

制浆方法使用原料	冷碱法 闊叶树木片 (均系闊叶树, 除了山胡桃树等外)	化学磨木 浆闊叶树原木 (楊木、樺木、櫟木、槭木等)	Stora-Brite 闊叶树木片 (樺木)	ALB法 闊叶树和 針叶树原木 (或木片)	Blandin法 針叶树木片 (香冷杉)
使用浸漬条件	在常压浸透時間自10~15分至2小时, 經閉压碎浆机后, NaOH濃度在室溫下15~50克/升。	蒸煮器真空度26~28吋30分钟。 压力150~200磅/吋 ² 時間6小时 溫度150°C	在浸漬容器內預蒸汽处理5~15分钟, 以去除空气(80~100°C)。在蒸煮器制浆条件: 時間30~60分, 压力110~130磅/吋 ² 。在蒸煮器溫度下进行盘磨机处理。	蒸煮器真空度29吋, 30分钟。 压力85~200磅/吋 ² , 溫度100~140°C。 時間5小时, 經处理后貯藏。	在280°F和85磅/吋 ² 条件下, 处理15分钟。
化学药剂消耗量 (对絕干 原木量)	4~10% 以NaOH計		10% 以 Na ₂ SO ₃ 計	9% 以 NaOH計 3.5% 以 S計	12% 以 Na ₂ SO ₃ 計
精浆机 或研磨机 使用的力 率(需用 馬力/时)	20~60	30~40		35	80
使用的 精浆机或 研磨机	精浆机 (Bauer式 和 Sprout- Waldron 式)	研磨机 (Great Northern 式)	精浆机 (Asplund Raffinator 式)	研磨机 (或精浆 机)	Bauer式 精浆机

續表

制漿方法使用原料	冷 碱 法 闊叶樹木片 (均系闊叶樹,除了山胡桃樹等外)	化學磨木 漿闊叶樹原木(楊木、樺木、櫟木、槭木等)	Stora-Brite 闊叶樹木片 (樺木)	ALB 法 闊叶樹和 針叶樹原木(或木片)	Blandin法 針.叶 樹 木片(香 冷 杉)
未漂紙 漿白度% (G. E.)	35~50	45~64 (楊木和黃 樺木是 20)	60~65	60~64	52~59
漂 白	使用過氧化氫一級或二級漂白。或使用過氧化物-亞硫酸氫鹽法二級漂白。未漂紙漿可以一定配比使用于新聞紙或瓦楞版紙等。	可直接使用未漂紙漿。通常可用過氧化物漂白紙漿白度至 70% (G. E.)。	可直接使用未漂紙漿。	可直接使用未漂紙漿,通常可用過氧化物漂白紙漿白度至 70% (G. E.)。	可使用亞硫酸氫鹽-過氧化物二級漂白。Richardson 叙述:以 0.4% NaHSO_3 和 1.2% H_2O_2 可使白度自 59% 增加至 69% (G. E.)

1. 冷 碱 法

在冷碱法中(圖 2),木片是在水压、机械压力或常压下处理的。

通常回收集中处理后的制浆液,用新鮮的 NaOH 溶液补充不足的濃度后再使用。紙漿經两段或三段盘磨机精浆、篩选、离心式除渣、洗滌和濃縮。使用于印刷紙或紙版的漂白漿,經一級或兩級高濃度漂白,最后处理后,則紙漿可准备使用于造紙机。

在某些情況下,可不經漂白直接使用未漂冷碱法紙漿。

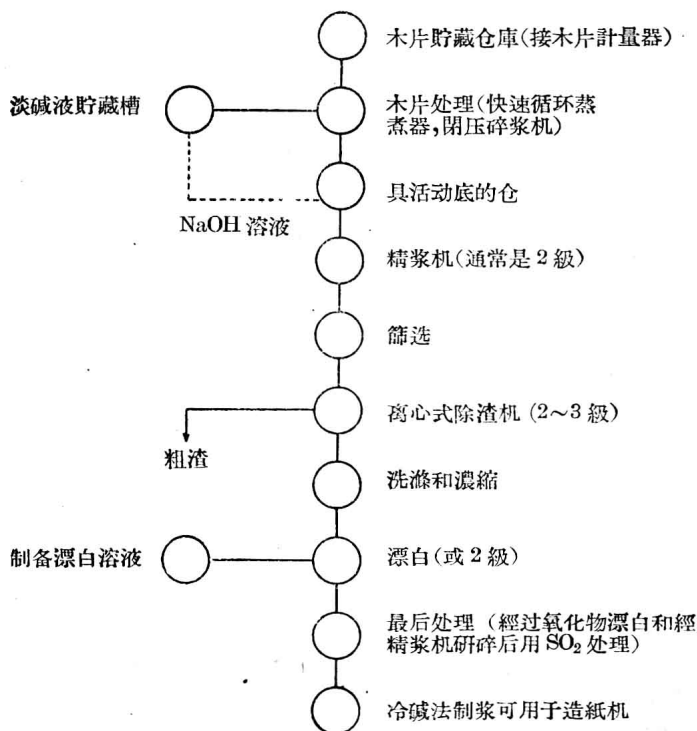


图 2 冷碱法制浆的主要程序

2. 化学磨木浆法

在化学磨木浆法中(图 3), 原木用 Na_2SO_3 和 NaHCO_3 的混合物处理。先将蒸煮器抽成真空度水銀柱 27 吋, $1/2$ 小时; 然后在抽成真空的蒸煮器內, 泵压注入加热的蒸煮液; 处理完成后, 将原木急傾入水池內, 用正规的磨木机磨細, 最后將紙漿直接通过正规的研磨篩选机、精漿机、初段和二段的篩选, 在濃縮前除渣。

3. Stora-Brite 法

此法是瑞典 Stora 发明的, 是最新的化学机械法紙漿之一。可自

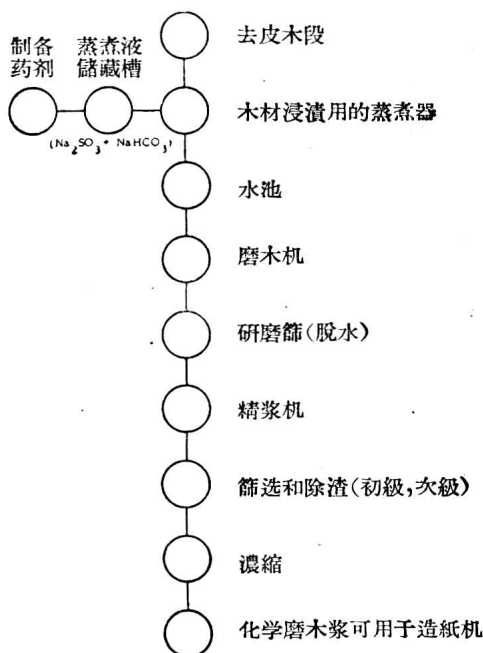


图3 化学磨木浆法的主要程序

樺木中制得高白度(未漂紙漿白度 60~65 G. E.)、高得率的紙漿,其强度类似亚硫酸盐紙漿的强度。木片經蒸汽預处理后,浸漬并在連續直立式蒸煮器中蒸煮。用旋风机將紙漿吹出,經压榨机脫水,离心式除渣,濃縮后使用于造紙机。Stora-Brite 法的主要流程如图 4 所示。

4. ALB 法

在 ALB 法中(图 5),將原木切成特殊的規格,在蒸煮器內处理不少于 5 小时,將蒸煮液回收并再度使用。將处理后木片貯藏过夜,于 70°C 在一般磨木机內研磨。要求得率是 80~90% (对絕干木材量)。此法与化学磨木漿法相类似,其主要区别是:

預处理用的木材,不是切成成段形式,而是切成成块形式的。

不仅可使用木块,也可使用木片。

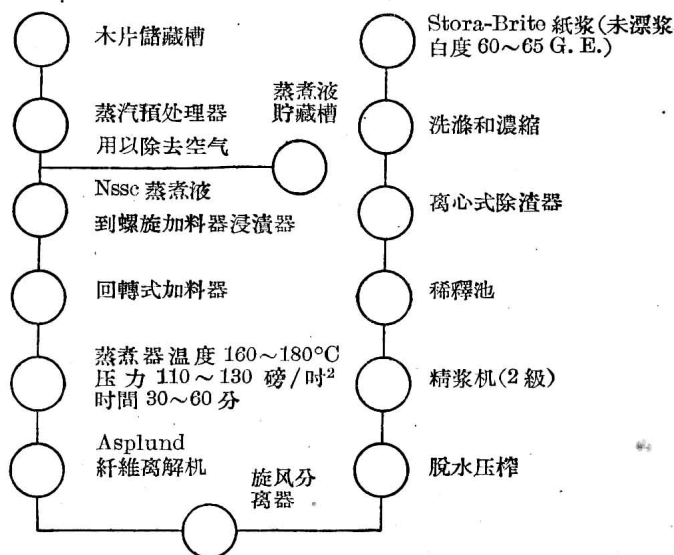


图 4 Stora-Brite 法的主要程序

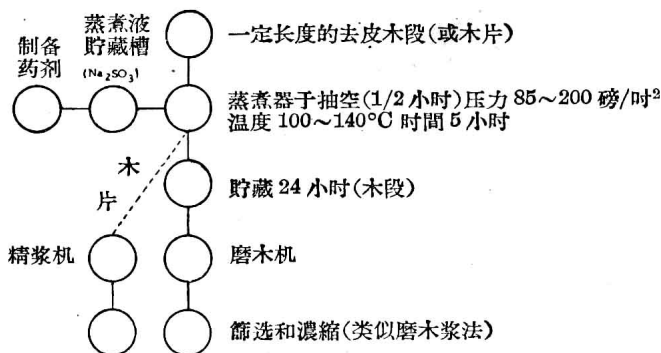


图 5 ALB 法的主要程序

針叶树与闊叶树相同,也能使用。

浸漬用的 Na_2SO_3 , 不需要加入緩冲剂。

5. Blandin 法

Blandin 法是波兰的 Richardson 所提出的,用香冷杉可获得 90% 的紙浆。作者认为此法也可应用于針叶树。在操作中,将小規格木片用連續中性亚硫酸法制浆,它包括衡重木片帶式自动进料,并有进料和出料閥的連續蒸煮器。木片在含有 Na_2SO_3 和 NaHSO_3 混合物的蒸煮液內浸漬,在 280°F 和 85 磅/吋² 压力下处理 15 分钟。用加压精浆机除去过多的蒸煮液,并在盘磨机中进行二級精浆处理,获得紙浆約为加拿大游离度 (C. S. F.) 425 毫升,在低濃度上流漂白塔中用 0.4% NaHSO_3 pH 4.5 进行漂白、洗滌、稀釋后在三段离心除渣机中除渣,然后用过氧化物漂至白度 69% (G. E.), 用泵抽压通过精浆机,經精浆处理后的紙浆游离度約为 350 毫升 (C. S. F.), 最后用泵压至儲浆池,按一定的比例使用。

用此法生产的化学机械浆以 20% 替代亚硫酸木浆或磨木浆和化学浆各 10%, 在两台車速为 1150~1450 呎/分的紙机进行生产。抄造的紙具有較高松度和不透明度,与原来未配有化学机械浆抄造的紙比較,則耐破度是相同的,而耐撕度稍有降低。

冷碱法的化学

通常叙述的冷碱法为: 先将木片在室温中用稀淡 NaOH 溶液处理,然后将已处理木片在盘磨机內精浆。燒碱溶液在常温中能溶解一些半纖維素和木质素,当使用較高温度和碱液濃度时,其浸蚀性会增加。

Welch 用不同无机溶液(包括 NaOH) 对 26 种树种的影响进行了研究,使用了 10 种化学品种: H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 、 NaOH 、 NH_4OH 、 CH_3COOH 、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 。其結果显示了 NaOH 具有最高的膨潤率(除燒碱外),其次則为冰醋酸。

Morath 报告: 在 pH 值 3~11 範圍內,經酸或碱处理后湿弯曲强

度損失，針葉樹種如松木、雲杉和落葉松木等低於 10%，櫟木、樺木和菩提木則低於 30%。

Brown 和 McGovern 研究了楊木片在常壓下用不同溫度和 NaOH 濃度對浸透的影響。在一系列試驗中，明顯地發現無論是木質素或紙漿的 α -纖維素含量對這些處理均有影響。這些作者認為，得率的降低主要是由於半纖維素的損失。後來，Klauditz、Koeppen、Runkel 和 Schambach 等發現，不僅半纖維素（失水戊醣）受影響，同時乙醯基和部分木質素也可能去除。Klauditz 研究了乙醯基對闊葉樹抗張強度的影響，他發現 20°C 時用 0.2% NaOH 溶液處理樺木和楊木，大多數的乙醯基被分裂，木材的抗張強度較原有值約降低 50~60%。這種現象被 Klauditz 解釋為多縮糖醛酸半纖維素的乙醯基裂解。當乙醯基自多縮糖醛酸中去除時，纖維細胞壁增加水化容量，而強度相應的降低，不僅除去了乙醯基，並且發現在半纖維素和木質素間的結合也有所降低，如果要使羧基游離，就會使闊葉樹木材組織的結合強度進一步降低。

在冷鹼法中，影響紙漿質量的有下列一些因素：

1. 化學藥劑的消耗量（對絕干木材）
2. 紙漿的得率
3. 使用鹼液的濃度
4. 在處理過程中的溫度
5. 在處理過程中使用的壓力
6. 處理時間
7. 處理用機械種類
8. 木片規格
9. 使用木材的質量和品種

Brown 和 McGovern 對楊木片的大多數參數進行了研究。在常壓下，用 24~63 克/升的 NaOH 溶液處理，時間為 15 分鐘至 5 小時，溫度為 25~90°C。從紙漿得率和強度來看，在一系列參數中看出，當溫度為 25°C 時，用 24 克/升 NaOH 溶液處理 2 小時為最適宜的條件。在處理中，化學藥劑的消耗量是 5.5%，其得率約為 91%。

Brown 和 McGovern 也发现制浆速率的测量用降低纸浆得率来表示,处理的第一阶段是很迅速的,在处理过程中逐步变为缓慢,这表明在处理早期大多数可溶物是除去了。从这些结果来看,显然药剂的消耗随着时间、温度和碱液浓度的增加而增加。

Brown 对压力处理和其他强制渗透方法和除去空气程序进行了研究。他将 0.5、1 和 2 吋³ 的南方红槲心木块在常压和 150 磅/吋² 的水压下用 50 克/升的 NaOH 溶液分别处理 0.5 和 2 小时。

自上述试验结果得出如下结论:不同阔叶树种由于木材组织、形态和抽提物的不同,对温和的冷碱处理的反应也是不同的。所以我们能够假定每种阔叶树种应有其合适的制浆条件。

前述用 NaOH 渗透的研究,在 150 磅/吋² 水压下是最实用的压力。并发现 2 吋见方的红槲心木块(水分 10%) 在 150 磅/吋² 压力 0.5 小时下,较常压下能多吸收五倍的液体。试验结果也表明,含有 35% 水分的木块与增加压力有同样有利的效果,但程度上稍差些。

同时也发现,在烧碱液进入蒸煮器前,将 2 吋木块在真空度水银柱 26 吋下处理 5 分钟,对渗透作用的帮助颇大,预抽空也能改善水压处理的结果,但程度稍差。将红槲心木块规格自 2 吋减至 0.5 吋,则蒸煮液的吸收率自 60.0% 增加至 82.8% (处理条件是 150 磅/吋² 压力 0.5 小时),由此可见木块规格的重要性。

木材的质量对制浆,尤其是漂白,是相当重要的。这将在以后进行讨论。

Brown 和 McGovern 用冷碱法处理不同的树种,获得的纸浆得率和物理强度有很大的不同。例如以一定浓度的烧碱(50 克/升)处理六种阔叶树,除红槲外,所有木材的烧碱消耗量都是接近的,红槲的碱耗量较高。纸浆得率自为 87~92%,其中白槲木最高。事实上在不同的木材中间显示纸浆得率和药剂消耗间有密切的关系(见图 6)。在研究过程中也发现了杨木、棉白杨、桦木和赤杨冷碱法纸浆在相同得率下,其强度较胶皮糖香树和槲树为高。当纸浆得率降低或将纸浆打浆至较低游离度时,均能使冷碱法纸浆强度增加。

对二种针叶树种(西方铁杉和短叶松)进行了研究,用阔叶树的标

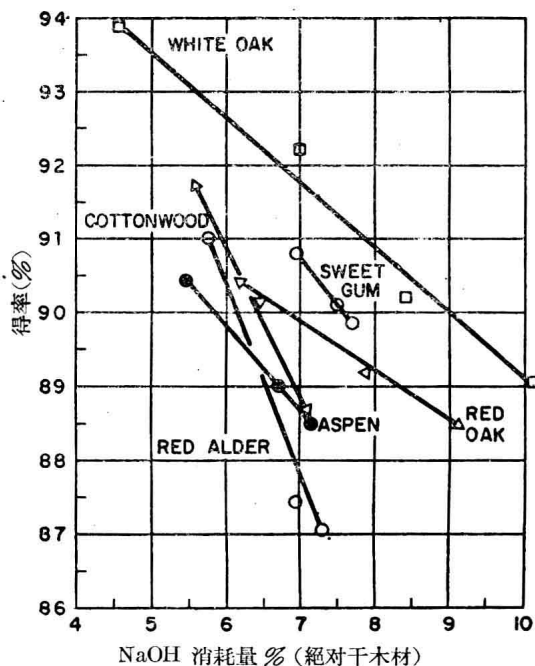


图 6 NaOH 消耗量对几种阔叶树冷碱法纸浆得率的影响

White oak	白櫟木
Cottonwood	棉白楊
Sweet gum	胶皮糖香树
Red alder	赤楊
Aspen	楊木
Red oak	紅櫟木

准冷碱法处理时，其反应是并不理想的；同时发现在冷碱法中，树皮对紙及紙版的质量均有不利的影响。

用亚硫酸鈉处理

化学磨木浆、Stora-Brite 和 Blandin 法均使用緩冲过的 Na_2SO_3 溶液，而 ALB 法使用的亚硫酸鈉溶液，則是不加入緩冲剂的。

Libby 和 O'Neil 在处理阔叶树原木时，对預抽空和水压、液体濃

度、水分和药剂渗透后贮藏时间等影响进行了相当量的工作。他们的工作清晰地表明：当木材抽去空气时，含有盐类的蒸煮液为水压强制很快渗透入木材内部。在两个相同经抽空处理的木材中，Libby 和 O'Neil 也表明：蒸煮液的渗透直接与其所含的药剂浓度成正比，同时原木的心材部分的渗透速率很少超过边材渗透的 10%；因此，心材和边材的不同渗透速率似乎很难解释用含有很多心材部分的大直径的原木能制得良好、均匀纸浆的经验。他们也发现高水分会在相当程度上抑制渗透作用，即使含有中等水分对渗透也有一定的影响，因之适当调节浸渍条件是必要的。(Libby 和 O'Neil 也发现经处理的木材，在贮藏过程中，药剂有逐步移向木材中心部分的趋势)。

Stone 和 Kallmes 用温和的脱木质化剂 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 和 NaClO_2) 对切成 $1\frac{1}{4} \times 1 \times (1/8 \sim 1/4)$ 吋的樺木块的影响进行了研究。在此工作中研究了药剂对木材中纤维结合情况的影响；若木材变为未受损伤纤维的纸浆，则必须克服纤维相互结合力；当物质被中性亚硫酸盐蒸煮液溶解时，则木材强度下降得非常迅速，得率在 98% 时，已较原有强度降低一半。

开始时，木材强度取决于温度，但当得率降低到 86% 时，则强度与温度无关。用 NaClO_2 处理木材的类似研究，可去除相当量的木质素。Stone 和 Kallmes 提议，在高得率制浆的碳水化合物中要除去的主要是木质素，使纤维中间和内部的结合力减弱。他们也发现未经处理的木材和得率为 94~96% 的纸浆，精浆或磨木时，若温度自 25°C 升到 100°C ，则动力消耗将会有颇多的降低。

使用的浸渍设备

冷碱法并不需要提高温度，所以可使用下列型式的蒸煮器：

1. 快速循环蒸煮器 2. 球形蒸煮器 3. 连续蒸煮器 4. 闭压碎浆机 5. 木片仓 6. 辊磨机

处理时间自 15 分钟到 2 小时，使用药剂浓度为 15~50 克/升 NaOH 溶液。

在生产化学磨木浆和 ALB 纸浆中，可使用固定式蒸煮器。Stora-