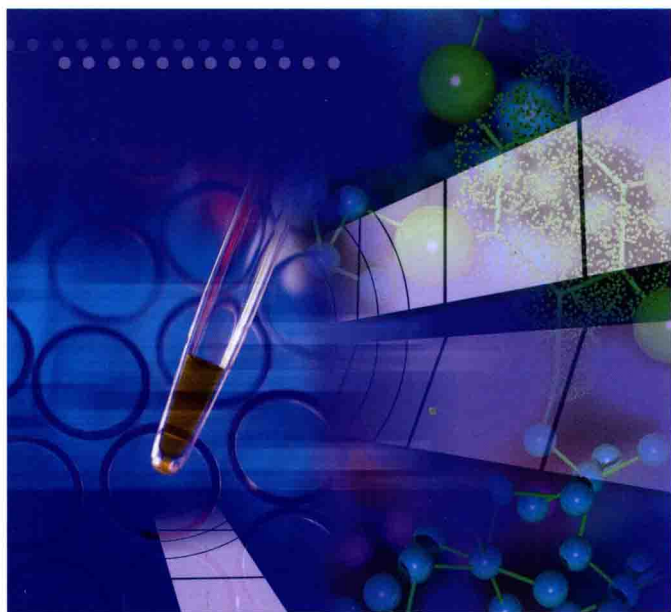


高等学校专业教材

制浆造纸助剂

安郁琴 刘忠 主编
安郁琴 刘忠 何北海 周立国 编



中国轻工业出版社

高等学校专业教材

制浆造纸助剂

安郁琴 刘 忠 主编

安郁琴 刘 忠 何北海 周立国 编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

制浆造纸助剂/安郁琴, 刘忠主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2012.8
高等学校专业教材
ISBN 978-7-5019-3925-1

I. 制… II. ①安… ②刘… III. ①制浆-助剂-高等学校-教材②造纸-助剂-高等学校-教材
IV. TS727

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 141325 号

责任编辑: 林 媛
策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 李云飞
版式设计: 丁 夕 责任校对: 李 靖 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街6号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2012年8月第1版第6次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 11

字 数: 315千字

书 号: ISBN 978-7-5019-3925-1 定价: 28.00元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

120810J1C106ZBW

前 言

全面使用助剂,是 21 世纪高速发展的制浆造纸工业的主要技术之一。本书内容除供大学本科作教材外,还可供有关部门和企业的技术人员参考。

本教材分四章,全面介绍造纸助剂方面知识,包括造纸湿部化学、制浆化学助剂、造纸过程化学助剂、纸张施胶与加工纸化学助剂等。内容编写中力求理论联系实际,便于自学。教学中可根据课时安排自行增减。

本教材由西北轻工业学院、天津轻工业学院、华南理工大学和山东轻工业学院联合编写。绪论和第一章由何北海编写,第二章由周立国编写,第三章由安郁琴编写,第四章由刘忠编写。本书由安郁琴、刘忠主编,由徐忠恺高工主审。因后期编写人员工作变动,由刘忠根据教学指导组组长谢来苏教授安排,联系编写人员,根据审稿意见修改补充,李新平协助安郁琴对其编写部分做了必要的修补。

谢来苏
2003 年 3 月

目 录

绪论	1
一、化学助剂在现代制浆造纸工业中的作用	1
二、制浆造纸化学助剂的分类	2
三、制浆造纸化学助剂的发展概况	3
第一章 造纸湿部化学	10
第一节 造纸湿部化学简介	10
一、造纸湿部简介	10
二、造纸湿部化学与现代造纸工业	15
第二节 造纸湿部化学基础理论	18
一、扩散双电层理论	18
二、胶体稳定性理论	21
三、造纸湿部化学中的界面动电现象	25
第三节 纸料中主要组分的湿部化学特性	32
一、铝离子化学	32
二、纤维素纤维的动电特性	35
三、填料的动电特性和留着	40
第四节 造纸过程控制助剂的作用原理	44
一、造纸湿部化学系统的过程控制	44
二、纸料的留着机理与聚电解质	47
三、留着的测定与动态滤水实验	51
四、助滤剂的作用原理	55
五、干强剂的作用原理	57
六、湿强剂的作用原理	58
七、其他过程控制助剂的作用原理	59
第二章 制浆化学助剂	64
第一节 蒸煮化学助剂	64

一、蒸煮助剂的分类及作用原理	65
二、重要的蒸煮助剂	69
三、蒸煮助剂应用效果与实例	83
第二节 漂白过程的化学助剂	86
一、漂白化学助剂及分类	87
二、漂白助剂的作用原理	89
三、常见的漂白助剂及应用	90
第三节 废纸制浆用脱墨剂	108
一、脱墨剂及其种类	108
二、脱墨剂各成分的作用	111
三、影响废纸脱墨的因素	117
第四节 消泡剂	122
一、消泡剂及其分类	122
二、消泡剂的作用原理	124
三、对消泡剂的要求及使用时的注意问题	125
四、几种重要的消泡剂	126
第五节 废液治理用助剂	132
一、絮凝剂	132
二、生物处理剂	141
第三章 造纸过程化学助剂和纸张增强剂	145
第一节 合成聚合物造纸助剂	145
一、聚丙烯酰胺(PAM)	145
二、聚乙烯醇(PVA)	159
三、脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂	162
四、聚乙烯亚胺(PEI)	168
五、聚氧化乙烯(PEO)	170
六、聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)	174
七、其他增湿强剂	176
第二节 改性淀粉系列助剂	177
一、淀粉及改性淀粉	177
二、阳离子淀粉	180
三、阴离子淀粉	190
四、两性淀粉	195

五、非离子型淀粉	197
六、淀粉的接枝共聚物	199
七、双醛淀粉(过碘酸氧化淀粉)	200
第三节 纤维素、甲壳素衍生物及植物胶类助剂	202
一、纤维素衍生物	202
二、甲壳素及其衍生物	205
三、植物胶类助剂	219
第四节 树脂障碍控制剂	223
一、树脂分散剂	224
二、螯合剂	227
三、生物酶制剂	229
第四章 纸张施胶与加工纸化学助剂	234
第一节 纸张施胶	234
一、施胶分类	235
二、施胶剂的类型	236
三、施胶机理	285
四、施胶影响因素	286
第二节 涂布加工纸化学助剂	295
一、涂布胶黏剂	295
二、颜料分散剂	297
三、交联剂	299
四、涂料黏度调节剂	305
五、润滑剂	306
六、染料与增白剂	308
第三节 特殊纸化学助剂	308
一、防腐剂、防霉剂	308
二、憎水剂、防水剂和吸水剂	309
三、阻燃剂、耐热剂	312
四、柔软剂	318
五、微胶囊	322
六、感光材料	325
七、其他	328

绪 论

一、化学助剂在现代制浆造纸工业中的作用

造纸工业是国民经济的一个重要组成部分,纸和纸板的消费水平已成为衡量一个国家现代化水平的重要标志。社会已经跨入 21 世纪,全球纸业已发展到一个新的水平。上个世纪末世界纸与纸板的产量已达 30101 万 t,纸浆产量达 17553 万 t。

我国的造纸工业自建国以来已有较大的发展。1949 年,我国的纸与纸板产量仅为 10.8 万 t,经过近半个世纪的发展,到上个世纪末已达到 3000 万 t。居世界第三位。但是,我国纸和纸板的人均消费量仅为 29kg,与世界平均消费水平(52kg)相比还有较大的差距,与发达国家(美国人均消费量为 335kg)的差距则更大。因此被列为我国重点发展产业的造纸工业必须有较大的增长。

在 21 世纪,资源、能源和环境仍然是世界造纸工业面临的 3 个主要问题,因而要使造纸工业得以持续发展,就必须解决好这些问题。从目前世界造纸工业的实际情况看,采用制浆造纸化学助剂无疑是比较快捷和行之有效的途径之一。因此,制浆造纸化学助剂已经成为造纸工业中一个不可缺少的重要组成部分。虽然制浆造纸化学助剂的用量只占纸张总量的 1%~2%,但对造纸的质量和成本起着非常重要的作用。在现代造纸工业中,化学助剂的作用几乎可以说是无处不在。

在节约造纸原料资源和降低能耗方面,如可采用高效蒸煮、漂白助剂,提高制浆和漂白得率和降低能耗;通过采用新型脱墨剂和增强剂,增加二次纤维的回用率和回用品质;又如采用高加填和提高留着率的方法,可减少造纸纤维原料的用量和细小纤维的流失等。为了进一步节约植物纤维资源和降低造纸生产能耗,纸张的低定量化和纸机的高速化已成为造纸工业发展的主流趋势之一,因此围绕这些方面的新型功能助剂、过程助剂和涂布助剂的开发,也是一个方兴未艾的研究

领域。

在环境保护方面,随着环保法规的日益严格,要求造纸工业实现清洁生产,也为制浆造纸化学助剂的进一步发展提供了机遇。伴随着无(少)污染制浆、漂白技术的发展,相应的新型助剂的研制和应用也越来越深入。同时在造纸工业清洁生产的进程中,造纸白水系统的全封闭和零排放过程的研究已经提到了议事日程。围绕着解决由非过程元素的积累所带来的纸机湿部失控等一系列问题,围绕着解决白水回用和脱墨系统的废水和污泥处理等问题,新型化学助剂的开发和应用也是大有可为的。

此外,随着社会的进步和经济的增长,对纸和纸制品的品质的要求也越来越高,对其功能的要求也越来越广泛,因此对相应的化学助剂的要求也越来越严格。如随着印刷用纸的轻量化和印刷方式的多样化,对纸张的原纸和涂布品质都有了更加苛刻的物理强度和印刷适性的要求。为适应这些情况,就需要不断开发新的化学助剂以适应实际生产,因此也赋予了制浆造纸化学助剂不断发展和创新的强大生命力。

综上所述,广泛开发和应用制浆造纸化学助剂已成为了造纸工业发展的必然。随着造纸工业的蓬勃发展,制浆造纸化学助剂也必将显示出其越来越广阔的发展前途。

二、制浆造纸化学助剂的分类

制浆造纸化学助剂是指在制浆造纸过程中,为了提高纸浆或纸张的某些特性、降低物料消耗和改善操作条件等,向主物料中加入的少量化学物质的总称。由于制浆造纸生产过程属于造纸工业,因此习惯上也将制浆造纸化学助剂归类为造纸化学品。当然,制浆造纸化学助剂并不完全等同于造纸化学品,其区别是后者的含义更广。后者不但包含了前者,而且还包含填料、颜料、氢氧化钠和液氯等大宗通用的造纸化学品。一般说来,本书讨论的制浆造纸化学助剂相当于除去上述大宗通用的造纸化学品后的精细造纸化学品。

制浆造纸化学助剂按不同的分类标准有不同的类别。一般按照化学助剂所加入的工艺过程来分,可分为制浆助剂、造纸助剂和涂布加工

纸助剂等(见图 1)。其中造纸助剂根据其所起的作用来分,又可分为过程助剂和功能助剂两大类。

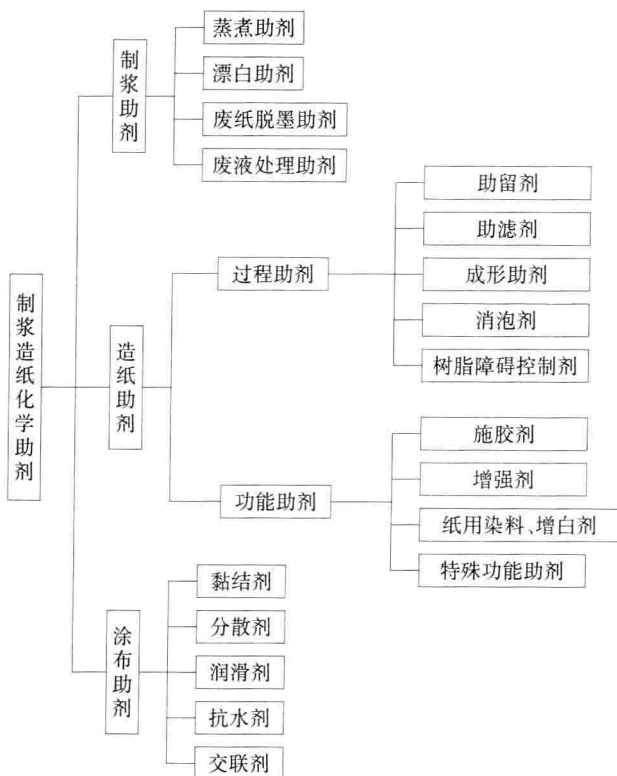


图 1 制浆造纸化学助剂分类

三、制浆造纸化学助剂的发展概况

1. 国外制浆造纸化学助剂发展概况

国外制浆造纸化学助剂发展的主要特点之一是,制浆造纸化学品行业已经从一个配角的地位发展成为精细化学品工业的主要支柱产业,并且占有很大的市场份额(见表 1)。

表 1

世界造纸化学品市场销售及份额

品 种	销售额/亿美元	占市场份额/%
功能性助剂	61	72
其中：颜料、黏料	25	41
施胶剂	9	15
染料、颜料、增白剂	8.5	14
干强剂	5.5	9
湿强剂	5.5	9
过程性助剂	17	20
其中：助留助滤剂	6.6	39
消泡剂	3.7	22
腐浆控制/杀菌剂	3.6	21
树脂障碍/沉积物控制剂	3.1	18
制浆/脱墨化学助剂	3.5	4
漂白化学助剂	3.5	4
合计	85	100

其次,造纸工业发达的国家也是化学助剂开发和应用技术先进的国家。美国、日本和西欧是世界上 3 个主要生产纸和纸板的国家和地区,同时也是造纸化学品生产和技术集中的地区(见表 2、表 3)。经过近 10 年的发展,这三个国家和地区的造纸化学品的产量和销售量有了很大的增长,这也在一定程度上反映了世界制浆造纸化学品的发展趋势。

表 2

世界主要国家和地区造纸化学品发展现状

国家或地区	功能助剂		过程助剂	
	销售额/亿美元	占世界市场份额/%	销售额/亿美元	占世界市场份额/%
美国	21	31	7	35
西欧	14	23	5	29
日本	12	20	1.5	8.8

表 3 近 10 年美国制浆造纸化学助剂的发展情况

化学助剂名称	销售额/亿美元		化学助剂名称	销售额/亿美元	
	1990 年	1998 年		1990 年	1998 年
湿增强剂	1.07	1.7	杀菌剂	0.50	0.8
干增强剂	0.97	1.9	制浆/脱墨剂	0.30	1
助留助滤剂	0.87	1.9	漂白化学品		2
消泡剂	0.72	3.7	染料、增白剂		2.3
专用施胶剂	0.66	3.6	颜料黏合剂		8.2
树脂障碍控制剂	0.08	1.8	其他助剂	0.26	
涂布添加剂	0.62	1.3	总 计	6.65	30.2

此外,上述国家和地区的造纸化学品多数由实力雄厚的大化学公司主持开发和生产,这些公司有专门从事造纸化学品研究开发的机构,具有较大的生产能力和规模,且在世界范围内占领了一定的市场,使其在开发、生产和推广应用等领域中处于世界领先的水平。

国外制浆造纸化学助剂主要品种的发展趋势是:

(1) 随着再生纤维回用率的提高,脱墨化学品的开发与应用迅速发展。如日本 1989 年脱墨剂的需求量为 9500t,到 1998 年已经增至 11300t。在废纸回用率提高的同时,世界上新制浆的产量的增长缓慢,因此制浆漂白用化学品的增加也相对缓慢。以北美为例,1998 年的制浆化学品销售额为 3.82 亿美元,预计至 2003 年的年均增长率将为 2.4%,达到 4.3 亿美元。北美的漂白化学品 1998 年的销售额为 27.9 亿美元,预计 2003 年的年均增长率为 3.9%,届时将达到 33.7 亿美元。

(2) 随着纸机向高速化和白水系统向高封闭程度发展,对湿部体系的留着、滤水和成形有了更高的要求,因此使助留/助滤剂和成形助剂的生产和应用受到更加普遍的重视。这类化学品的需求量不断增大,品种也不断增多。目前,国外开发的助留/助滤剂已向双组分和多元复配的方向发展。其中胶体硅微粒子体系发展迅速,在助留/助滤剂市场占有 35% 的份额,新的体系可以同时取得最佳的留着、滤水和纸页成形。现在的技术趋势是采用纳米级的胶体硅,这种小粒径的助剂

提供了相当大的比表面积和很高的电荷密度。

(3) 在施胶剂方面,国外发达国家已淘汰了传统的皂化松香胶,而马来酸酐等改性的强化松香胶仍有采用。在全球浆内施胶剂市场中,松香胶占 45%,产值约为 6.75 亿美元,年均下降率为 4%。从酸性造纸转化为碱性(中性)造纸的变革,使得碱性(中性)施胶剂发展迅速。据有关资料,西欧目前 60% 为碱性施胶,美国可达 50%,主要施胶剂品种为 AKD 和 ASA。其中 AKD 占有市场 45%,且以年均递增 5%~6% 的速率增长;ASA 占有市场 10%,年增长率为 2%~8%。

(4) 在干湿增强剂方面,世界造纸用湿强剂的总消费量为 22 万 t/a,金额为 2.5 亿美元。其中 PAE 占 1/3,主要用于液体包装纸板、薄页纸和面巾纸及特种用纸。在干强剂市场中,PAM 的消费额为 2.75 亿美元/a,淀粉为 5 亿美元/a。其中造纸工业淀粉市场的增长率为 2%~3%,高于造纸工业本身的增长水平(1.0%~1.5%)。西欧国家的发展趋势是以阳离子淀粉和双变性淀粉为主流产品,植物胶类的用量明显减少。在日本,PAM 系列增强剂主要用于白纸板与其他纸板中,而变性淀粉则用于印刷用纸、信息用纸、包装用纸、新闻纸和中性纸等品种。美国的干强剂则以阳离子淀粉为主,并辅以 PAM。

(5) 在涂布用黏合剂方面,世界年均消费额为 25 亿美元,其中美国为 8.2 亿美元,排在首位。据有关资料,1997 年世界合成胶乳产量为 1011 万 t(占 61%),天然胶乳产量为 642 万 t(约占 39%)。世界上涂布加工纸用黏合剂中,胶乳占 57%,淀粉类黏合剂占 28%,其他品种占 15%。涂布黏结剂的发展方向是研制适用于高速涂布用的合成胶乳以及改性淀粉等。

值得指出的是,随着制浆造纸化学助剂的广泛应用,化学助剂的生产适配性研究已成为国际上湿部化学的研究热点,且随着造纸湿部测试和装备技术的进步,随着对湿部系统进行过程优化和控制研究的深入,制浆造纸化学助剂的开发和应用也逐步走向科学化和规范化。

2. 国内制浆造纸化学助剂的发展概况

我国的制浆造纸化学助剂的研制和生产起步较晚,20 世纪 80 年代初,我国造纸企业生产上使用的多数是自制的简单化学品。直到 80

年代中期,国家才有计划地开始组织造纸化学品的开发和生产。据统计,到1987年,国内只有20多个科研单位从事造纸化学品的开发,50多家工厂生产造纸化学品,且品种单一,质量不够稳定,无系列产品。

进入20世纪90年代后,我国造纸化学品的研制生产显示出较好的开端。截止到1996年的统计,我国造纸化学品已发展到约30个品种近200个产品,从事造纸化学品生产的企业有近150家,从事造纸化学品研究开发的科研院所和大专院校有近30家。根据化学工业部的有关资料显示,1992年我国造纸化学品总产量为2.9万t(不包括制浆化学品、松香类施胶剂、PVA和丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳),比1991年增长10%以上。从产量增幅上看,过程助剂增幅较小,而功能助剂和涂布用化学品的增幅较大。其原因是功能助剂可以直接提高纸和纸板的质量,因而受到用户的欢迎。涂布化学品的增幅大是由于近年来我国涂布纸和纸板的生產发展迅速,引进了几十条涂布生产线,配套的化学品市场需求量增大,促进了这类产品的开发和生产。近几年来我国的造纸化学品发展的主要特点是,推广应用的地域及纸种进一步扩大,产品开始出现系列化,新产品不断出现,产品开发重视经济效益。一种新产品由实验室研究成果转入到工业产品投放市场的周期越来越短,这也是我国市场经济不断发展的结果。目前,我国制浆造纸化学品全行业的发展水平已经上了一个新台阶,从总体实力上基本达到国外20世纪80年代末或90年代初的水平。

当然,与世界发达国家相比,我国造纸化学品的产量、质量和品种还有较大的差距。具体表现为我国造纸化学品的生产企业大都以生产其他精细化工产品为主,并非专门生产造纸行业的化学品,专业性较差,不熟悉造纸工艺,一般推广和应用服务都不够得力。不少品种尚处于开发应用阶段,未达到产品的成熟期。此外,从产品的自身质量看,国内目前开发的绝大多数品种仍停留在仿制国外同类产品的阶段,多数厂家大多以销定产,产量较小,未能形成一定的规模。我国造纸化学品从发展到成熟,看来还要经过一段艰难的路程。近年来,一些国外的造纸化学品公司纷纷涌入中国开拓市场、发展业务,也有一些相应的造纸化学品合资企业建立。国外的先进技术和产品进入中国的市场,一

方面解决了国内的急需,填补了市场的空白,同时也激励了国内造纸化学品研制开发的积极性和紧迫感,这些将有助于促进我国造纸化学品行业更快地发展。

据有关资料,2000 年我国的纸和纸板总产量约为 3000 万 t,相应的造纸化学品的总需求量约为 15 万~17 万 t。按照年均递增 7%~8%的增长速率,到 2005 年,我国造纸化学品的需求量将达到 35 万 t。这对我国造纸化学品工业来说,无疑是一个大好的发展时机。经过“八五”和“九五”的努力,我国造纸化学品的研究和生产已打下一定的基础,为今后的快速发展创造了有利的条件,相信在 21 世纪开始的 10 年中,我国造纸化学品的开发和生产将会迅速缩小与世界发达国家的距离,以满足我国造纸工业快速发展的需要。

表 4 我国造纸化学品的需求预测(2000~2010 年)

主要品种	2000 年需求量/t	2005 年需求量/t	2010 年需求量/t
松香乳液施胶剂*	20000~25000	30000~40000	50000~80000
助留剂 PAM*	2500~3000	5000	7000~8000
变性淀粉	70000~80000	150000~200000	400000~500000
脱墨剂	3000~5000	6000~7000	10000~15000
涂布分散剂	3000~5000	5000~6000	6000~8000
湿增强剂	2500~3000	3000~3500	6000~8000
防腐杀菌剂	1000	1000~2000	2000~4000
润滑剂	4000~5000	4000~5000	10000~12000
抗水剂	1000	1000~1500	2500~3000
消泡剂	2000~3000	2500~3000	5000~7000
涂布胶黏剂	50000	100000	150000~200000
合计	156000~175000	307500~373000	648500~845000

注:* 以 100%有效成分计。

参 考 文 献

1. William E Scott. Principles of Wet End Chemistry. Atlanta: Tappi Press. 1996
2. 中国造纸学会. 中国造纸年鉴. 北京: 中国轻工业出版社. 1996
3. 化工部造纸化学品信息站. 变性淀粉在造纸中的应用(下册). 杭州: 内部资料. 1996
4. 姚献平. 跨进 21 世纪的中国造纸化学品. 造纸化学品, 2000, 1: 3~5
5. 陈根荣. 全球主要地区造纸化学品市场新动态. 造纸化学品, 2000, 4: 3~12

第一章 造纸湿部化学

第一节 造纸湿部化学简介

一、造纸湿部简介

(一) 概述

造纸湿部是指造纸生产中从纸浆流送到形成湿纸幅的部分,主要包括上浆系统、纸机网部和压榨部。由于造纸化学品多数是由造纸湿部加入的,因此研究造纸化学品及其在湿部作用机理是非常必要的。湿部化学正是这样应运而生的一门科学,它论述了造纸湿部系统中的各种组分(如纤维和细小纤维、水、填料以及化学助剂等)在纸机网部滤水、留着、成形以及在白水循环过程中的相互作用及其规律,研究了上述因素对造纸机运行和纸产品质量的影响机理。

(二) 湿部化学系统的主要组分

1. 水——造纸过程最基本的介质

(1) 羧基在水中的离子化。出现在木材纤维上的羧基是一个可离子化的功能基团,由于它会影响纤维的表面电荷,因而对湿部化学来说是非常重要的。湿部系统的 pH 值会影响羧基的电离平衡。增加 pH 值使羧基的电离平衡向右移动,因此使 $[\text{COO}^-]$ 增加而 $[\text{COOH}]$ 减少,且浓度比总保持一样,可用平衡常数 K_{eq} 表示。降低系统的 pH 值则得到相反的结果, $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{RCOO}^-]$ 均减少,平衡向左移动。当 pH 值低于 2.8 时,平衡已完全向左移动,事实上已没有 $[\text{RCOO}^-]$ 剩下。这些都对纤维的表面电荷有着重要的关联(见图 1-1)。

(2) 水的电导率。电导率的定义是空间相距 1cm 物质的导电能力。电导率是电阻率的倒数,单位 S/m(西/米)。在造纸湿部化学测量中,电导率的常用单位为($\mu\text{S}/\text{cm}$)或(mS/cm),其间的换算式为 $1(\text{mS}/\text{cm}) = 1000(\mu\text{S}/\text{cm})$ 。