

陈庆蔚
编

轻工业出版社

纸浆漂白

纸 浆 漂 白

陈庆蔚 编

轻工业出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了氯化、碱处理、次氯酸盐漂白、二氧化氯漂白、氧气漂白、过氧化物漂白、还原漂白等漂白方法，还分别介绍了漂白纸浆的光学性质、漂白设备、漂白系统的腐蚀和防腐蚀、漂白纸浆的返黄、漂白系统的仪表控制和电子计算机控制、漂白系统的污染和处理以及漂白的辅助部分、劳力和安全等。本书还对近些年来漂白技术上的新发展作了概要介绍。

本书可供从事制浆造纸的生产、科研技术人员和有关院校师生参考。

纸 浆 漂 白

许庆 著

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

轻工业出版社印厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

750×1168毫米1/3 印张：20¹²/₃₂ 字数：521千字

1985年11月 第一版第一次印刷

印数：1—5,000 定价：4.95元

统一书号：15042·1926

前 言

漂白是制浆造纸过程中的一个重要环节。正是由于人们掌握了漂白技术并不断地改革、提高,才能使当今纸的品种得到发展,这对人们日益增长的物质和精神文化生活的需要来说,是必不可少的。

纸浆漂白技术本身也经历了一个从简单到复杂,从低级阶段到高级阶段的发展过程。四、五十年以前,人们对纸浆漂白技术的掌握仅仅局限于制备一些较简单的漂白剂(如次氯酸盐)和采用一些较简单的漂白工艺。近些年来,由于整个科学技术的飞跃发展,纸浆漂白技术也逐步发展成为一门复杂的综合性的技术。它不但要对各种纸浆的不同漂白剂的漂白,进行更广泛而又深入的研究,还要研究各种漂白剂对纸浆各化学成分的影响,研究各种新的漂白工艺和设备的应用、漂白过程的腐蚀和防腐蚀、漂白废水对环境的污染和处理、漂白过程的仪表控制和电子计算机控制等等。

我国的纸浆漂白技术近年来有了一定的发展,但距世界先进水平尚有较大差距。为了适应造纸工业发展的需要,必须提高漂白技术,逐步采用经济发达国家目前已经普遍采用的,适合我国需要的先进生产技术。本书就是根据这一精神编写的。希望通过本书对近一、二十年国际上纸浆漂白技术发展的介绍,能对我国漂白技术和造纸品种的发展有所裨益,对实现我国造纸工业社会主义现代化有所帮助。

本书共十七章。第十四章“漂白对纸的特性的影响”和第十七章“辅助部分、劳力和安全”,直接取材于TAPPI 1979年出版的《纸浆漂白》(第三版)一书。特别是第十七章中的安全部分,内容丰富,虽然所叙述的是国外的一些情况和章程制度,但

对我国漂白过程中，维护工人的身体健康，加强安全维护工作，还是有着重要的参考意义的。本书其它章节的内容也有不少取材于《纸浆漂白》（第三版）一书。

本书在编写过程中，承蒙曹光锐教授在百忙中抽出时间代为审阅，指出了不足和差错之处，使编写工作得以更好地完成。张俊同志也为本书作了抄写整理等工作，在此谨表示深切的谢意。

由于本人的水平有限，错误和不足之处难免，请读者给予指正和帮助。

编 者

目 录

第一章 概论	(1)
一、漂白的历史.....	(1)
二、漂白的概念.....	(7)
三、漂白的方法和段数.....	(9)
四、纸浆的光学性质.....	(11)
五、关于漂白剂.....	(20)
第二章 氯化	(27)
一、氯水系统.....	(27)
二、氯和木素、木素模型物的化学反应.....	(31)
三、氯与碳水化合物的反应.....	(38)
四、氯化过程的反应动力学.....	(40)
五、氯化工艺.....	(45)
六、氯化中助剂的应用.....	(56)
七、氯化废水的构成及其毒性.....	(58)
第三章 碱处理	(71)
一、碱处理在第一漂白段的应用.....	(72)
二、氯化后的碱处理.....	(75)
三、第二段的热碱处理.....	(83)
四、碱处理中氯化木素的除去.....	(87)
五、热碱处理中纤维素的降解.....	(88)
六、纸浆的去脂.....	(94)
七、碱处理中的还原剂、氧化剂和抗氧剂.....	(96)
第四章 次氯酸盐漂白	(98)
一、次氯酸盐漂白液的制备.....	(99)
二、次氯酸盐与木素的反应.....	(106)

三、次氯酸盐和纤维素的反应·····	(108)
四、次氯酸盐漂白的工艺参数·····	(109)
五、高温次氯酸盐漂白·····	(116)
第五章 二氧化氯漂白·····	(120)
一、二氧化氯的制备·····	(121)
二、二氧化氯与木素及碳水化合物的反应机理·····	(148)
三、作为单一漂白剂应用的二氧化氯·····	(150)
四、氯化段氯和二氧化氯的配合使用·····	(153)
五、二氧化氯漂白的工艺参数·····	(168)
六、两段二氧化氯漂白·····	(175)
七、高白度纸浆·····	(181)
八、二氧化氯与其他漂白剂的配合使用·····	(183)
第六章 氧气漂白·····	(191)
一、氧和木素的化学反应·····	(196)
二、氧和纤维素的化学反应·····	(198)
三、氧气漂白的工艺流程·····	(200)
四、氧气漂白和各漂白段的配合使用·····	(213)
五、氧气漂白的工艺参数·····	(216)
六、酸预处理·····	(228)
七、保护剂·····	(232)
八、不同纸浆的氧气漂白·····	(238)
九、液、碱平衡及氧漂段对碱回收系统的影响·····	(247)
十、氧气漂白的安全问题·····	(250)
第七章 过氧化物漂白·····	(253)
一、过氧化物漂液的制备·····	(255)
二、过氧化物的漂白机理·····	(258)
三、高得率纸浆的过氧化物漂白·····	(267)
四、化学木浆的过氧化物漂白·····	(277)
五、过氧化物漂白在工业生产上的应用·····	(282)

六、近期过氧化氢漂白工艺的进展	(287)
第八章 还原漂白	(293)
一、连二亚硫酸锌(钠)	(294)
二、连二亚硫酸钙	(305)
三、硼氢化物	(307)
第九章 各种不同纸浆的漂白	(308)
一、亚硫酸盐木浆(钙盐或可溶性盐基)	(308)
二、硫酸盐法木浆	(310)
三、高得率亚硫酸盐木浆	(314)
四、中性亚硫酸盐半化学浆	(316)
五、冷碱浆	(318)
六、机械木浆	(320)
七、木片磨木浆	(323)
八、热磨木片磨木浆	(325)
九、甘蔗渣浆	(328)
十、竹浆	(331)
十一、苇浆	(331)
十二、棉短绒浆	(332)
十三、破布浆	(332)
十四、亚麻浆	(332)
十五、大麻浆	(333)
十六、黄麻浆	(333)
十七、稻麦草浆	(334)
十八、废纸浆	(335)
十九、溶解木浆	(340)
第十章 漂白技术的新发展	(341)
一、气态漂白	(341)
二、置换漂白	(385)
三、低能耗漂白硫酸盐浆生产线	(404)

四、全封闭管道漂白·····	(405)
第十一章 漂白设备 ·····	(408)
一、纸浆输送设备·····	(408)
二、混合设备·····	(411)
三、漂白塔·····	(418)
四、气态漂白的专用设备·····	(426)
第十二章 漂白系统的腐蚀和防腐蚀 ·····	(436)
一、腐蚀的分类·····	(436)
二、漂白系统的腐蚀·····	(438)
三、耐腐蚀材料·····	(443)
四、耐腐蚀材料在漂白系统的应用·····	(462)
第十三章 漂白纸浆的返黄 ·····	(471)
一、返黄值的测定·····	(471)
二、发色的原因·····	(473)
三、纤维素中各种基团对返黄的影响·····	(476)
四、半纤维素对返黄的影响·····	(482)
五、木素对返黄的影响·····	(484)
六、树脂对返黄的影响·····	(485)
七、钙离子和钠离子对返黄的影响·····	(487)
八、其他金属离子对返黄的影响·····	(488)
九、pH值对返黄的影响·····	(489)
十、工业用漂白剂对漂白浆返黄的影响·····	(490)
十一、商品浆的返黄·····	(498)
十二、纸浆处理过程的返黄·····	(500)
第十四章 漂白对纸的特性的影响 ·····	(502)
一、概述·····	(502)
二、纸的特性·····	(503)
三、影响纸的特性的因素·····	(505)
四、漂白剂的影响·····	(506)

五、纸浆成分的影响·····	(507)
六、纤维基本造纸质量的影响·····	(508)
七、同一基础比较·····	(510)
八、一定打浆时间后的比较·····	(510)
九、一定滤水率或抗张力条件下的比较·····	(515)
十、漂白影响纸特性的例子·····	(519)
第十五章 漂白系统的仪表和电子计算机控制·····	(521)
一、漂白系统的仪表控制·····	(522)
二、漂白系统的电子计算机控制·····	(539)
第十六章 漂白系统的污染和处理·····	(548)
一、漂白系统污水的厂内处理·····	(549)
二、漂白废水的厂外处理·····	(589)
第十七章 辅助部分 劳力和安全·····	(596)
一、供水·····	(596)
二、供热·····	(600)
三、供电·····	(604)
四、通风·····	(605)
五、压缩空气·····	(606)
六、人力·····	(607)
七、维修·····	(607)
八、安全·····	(608)
参考文献·····	(634)

第一章 概 论

一、漂白的历史

我国是世界上发明造纸的国家，同时，早在明代之前，我国劳动人民用100%青檀皮制造宣纸时，即发明了“日光漂白法”。具体方法是常压蒸煮、发酵制成的纸浆，用“雨过天晴太阳晒，晒完以后再雨淋”来进行反复处理，从而使纸浆由黄变白。还有在纸浆经过日晒之后再用纯碱（或桐碱*）蒸煮一次，以溶解或除去日晒过程中产生的氧化物。经日光漂白后的纸浆（如宣纸用的檀皮浆）白度很好，用它制成的纸张，耐光耐热性能均很好，长期放置也不变色，这主要由于日光漂白是一种缓和的氧化作用，对纤维素的破坏较小。

西方国家在1774年瑞典科学家卡尔·威尔赫姆·舍利（Karl Wilhelm Scheele），发现氯以前的几个世纪中，也一直沿用着类似我国日光漂白的“草原漂白”方法，以将植物纤维漂白。植物纤维在木材灰或其他植物灰的碱液中水煮，以除去所含有的脂肪类和蜡类物质，从而使植物纤维变得柔软，经过反复煮泡以及在煮泡之间将植物纤维放在草原上进行长时间的日晒，天然的有色物质即逐渐褪去并使纤维变白。英文的漂白一词“bleach”即来源于盎格鲁撒克逊语言的blaecan，后者的意思是“发白”“褪色”。

舍利发现，氯对植物纤维的有色物质具有强有力的漂白作用，并从此用氯作为漂白剂，应用在纺织工业中。但过量的氯会产生强烈的降解作用，使布料强度受到严重影响，因此在漂白中

* 油桐树的压榨出桐油后的桐子饼，古人将它当燃料，把烧后的灰用水溶解过滤后，因其碱性类似纯碱，古人把它用在制浆漂白中。

必须十分小心地进行掌握。

以后苏格兰的查尔斯·坦南特 (Charles Tennant) 发现氯气可溶于石灰乳溶液中, 经沉淀后, 上面澄清的溶液具有十分满意的漂白作用。为此他在1798年取得了专利, 但因涉及到诉讼事件而放弃了对这方面的进一步探讨。1799年, 他进一步发现了氯气可被干的熟石灰所吸收而制成漂白粉。从此漂白粉即成为理想的漂白剂而被推广至除英国以外的法国、德国以及美国等国家。

早期工厂的纸浆漂白, 是放在荷兰式洗浆机内进行的。但当碱法制浆和亚硫酸盐法制浆开始引进造纸工业时, 情况即发生了变化。这两种浆比原先漂的破布浆, 在荷兰式洗浆机的低浓度下需要的漂白时间要长得多。为了加快木浆的漂白, 当时往往将六个到八个有搅拌器的罐子串连起来, 使正在漂白的3~4%浓度的纸浆从一个罐子流往另一个, 为了加快反应速度, 往往将纸浆加热至50℃。

1895年, 德国的贝尔麦兄弟 (Bellmer) 发明了贝尔麦漂白机。他们将椭圆形机槽的内部分隔成三部分。纸浆从外面的两格流至槽的一端, 并借这一端底部的泵送装置将纸浆送至中间一格, 以此不断循环直至漂白完成。贝尔麦漂白机可使纸浆漂白的浓度提高到5~7%。

贝尔麦漂白机推广后不久, 德国柏林的伯吉斯 (Burgess) 亚硫酸盐浆厂, 发展了高浓漂白的工艺。他们把立式罐搅拌器的轴和臂予以加固, 并加设螺旋输送器, 以将纸浆从一个立罐送往另一个立罐。这样的漂白浓度可达12%, 可在较短的时间内取得较清洁较白的纸浆并节省了大量的热量。

沃尔夫 (Wolf) 发明的卧式漂白机, 进一步将漂白浆浓度提高到25%。第一台沃尔夫漂白机安装于1921年。

不久, 佛列切尔造纸公司的佛列切尔 (Fletcher) 设计了一种立式高浓间断漂白机。纸浆漂白公司将佛列切尔漂白机进行一系列改造后, 制造了一种新设计的VW型漂白机, 它能漂15~

18%浓度的纸浆，这种漂白机有很多装置在间断漂白系统，有些至今尚在使用。

与此同时，里奥顿纸浆公司的桑恩 (Thorne) 设计了一种连续的高浓漂白机。它是一个内衬磁砖的塔，纸浆停留时间约 3 小时。纸浆、漂液和蒸汽经充分混合后送至塔顶。当塔充满时，底部的搅拌器开始搅动，并借一螺旋输送机将纸浆送至一稀释槽，由此用泵送往洗浆机洗涤。

第一次世界大战期间，由于大量需要制造无烟炸药的确化纤维素所需的高纯度纸浆，促进了三段漂白工艺的发展。在第一段漂白中，加入不足量的漂白剂并在较短的时间内消耗掉，纸浆经过洗涤和碱处理后在最后一段中得到充分的漂白。这一方法所得纸浆的纯度足以制备硝化纤维素。此时，人们发现第一段漂白可用间歇的方法在低浓下完成，并注意到第一段漂白中形成了大量的可溶性有色物质，它必须在第二段开始之前洗去。

由于1898年克劳斯和贝文 (Cross & Bevan) 在取得纯纤维素的分析方法中应用了氯气，从而启发了不少制浆造纸工作者将氯化作为多段漂白中第一段。其中有法国的德·凡斯 (DeVains)、意大利的卡塔尔德 (Cataldi)、波米里奥 (Pomilio) 以及美国的德留逊 (Drewson)。生产上首先是在美国威斯康辛州的尼可萨·爱德华造纸公司中应用，该公司的工厂中设有一型式为VL的低浓漂白装置，该装置是一个衬砖的容器，中部有一降流管，管径大约为池体直径的一半，降流管上至池顶部1.2米的地方中断，管的下部逐渐缩小，至离池底0.9米左右的地方为止。紧接此缩小部的下方装设有一包胶的搅拌器，使纸浆通过降流管在池内流动循环，纸浆则借重力重新通过降流管至搅拌器。一条25.4毫米左右直径的玻璃管或铅管以6.81~8.1公斤/分的速度导入氯气。这是一台间歇操作的氯化设备，氯化时间大约一小时。

由于氯化反应迅速，不久即设计了连续氯化塔。设计者有加

拿大的电气漂白气体公司、美国的崔克电气化学公司以及瑞典的卡米尔公司。这些氯化塔都是按一小时停留时间设计的。塔装置有泵或搅拌器以保证氯气的充分混合。纸浆和氯混合后从塔底泵入，在塔内一面反应一面上升而后从塔顶流出至耐酸的洗浆机，随后进行碱处理和次氯酸盐漂白。对于以次氯酸盐形式存在的氯价格要比元素氯贵得多，因而这种漂白方法要比单一次氯酸盐漂白便宜的多。由于第一次世界大战中大量液氯的应用，也促进了造纸工业中液氯的应用。过去用次氯酸盐难以漂白的亚硫酸盐法硬浆，只要第一段用氯化并经碱后，再加入以用氯量为1%的次氯酸盐就可以把纸浆漂白了。

硫酸盐法木浆显然不同。它的被氯化的木素残留物不溶于酸性溶液中而必须在碱处理中予以抽提。即使如此，氯化后的漂白用量也已降低到原来用量的一半左右。为了漂白硫酸盐法木浆，许多使用氯和次氯酸盐的工厂不得不将次氯酸盐漂白分为两段或更多的段数，以使次氯酸盐保持必要的低浓度以防止纤维的降解，而每段次氯酸盐漂白之后必须随之而采用碱处理和纸浆的洗涤。这样的多段漂白大大增加了设备、动力和费用，因而至第二次世界大战末期，采取新的漂白剂已十分必要，以使硫酸盐法纸浆工厂能生产出高白度和高强度的纸浆。

早在一世纪之前，二氧化氯就普遍为人们所知，但由于它浓缩状态具有爆炸性，只能在使用地点制造。此外，二氧化氯的强腐蚀性和剧毒性也限制了它的应用。直至二十世纪五十年代，制浆厂才知道如何制备二氧化氯并使用它。目前二氧化氯已在全球范围内取得了广泛的应用。加拿大、美国、瑞典等国先后发明了各种制备二氧化氯的方法。所有这些方法均基于用二氧化硫、甲醇、盐酸或食盐以还原氯酸钠的强酸溶液。

不同浓度的二氧化氯对纤维强度差不多没有任何影响，但能破坏留存于纤维内的色素，这样使硫酸盐木浆工厂能生产出高白度、高强度而又具有白度稳定性高的纸浆。

过氧化物漂白早在二十世纪初期就开始研究了，但到1941年才将过氧化物的漂白工艺应用于生产上。目前过氧化氢（或过氧化钠）已被用来漂白机械木浆以及在多段漂白中作为最后一段以提高纸浆白度和减少泛黄。由于过氧化物的价格较高，二氧化氯的广泛使用使过氧化物的应用受到了一定的限制。但在当前特别强调环境污染的时候，过氧化氢的无污染特性重新引起了人们的重视。近来即有提出OP和POP*等方法进行纸浆漂白的。

连二亚硫酸盐作为还原漂白剂，1932年正式在工厂中用于漂白制造新闻纸的机械木浆。五十年代的后期，人们采用了过氧化物和连二亚硫酸盐两段漂白的方法，将机械木浆漂到75~85G.E的白度。

其它漂白剂诸如过硼酸盐、过醋酸盐、过硫酸盐、臭氧等，直至近期的氧化锇（OsO₄）、三价铀（U³⁺）等，均为不少学者研究和探讨的对象。这些漂白剂不是由于价格高昂、供应量少，就是因为对纤维素损伤太大，到目前为止，尚缺乏在生产上推广的价值。

表1-1列举了纸浆漂白历史进程的主要事件。

表1-1

纸浆漂白历史大事记

1774年	瑞典化学家威尔赫姆·舍利发现氯及其强漂白作用
1789年	法国化学家伯托列特 (Bertholet) 在嘉瓦尔 (Javelle) 将氯通入氢氧化钾制成所谓“嘉瓦尔”漂白液出售。数年后，法国化学家拉巴纳克 (Labarrague) 以氢氧化钠代替氢氧化钾制成漂白液出售
1799年	苏格兰的查尔斯·坦南特取得了制造漂白粉的专利
1804年	北美吉尔平 (Gilpin) 造纸厂是美国第一家使用氯漂白纸浆的工厂
1875年	德国贝尔麦兄弟发明贝尔麦漂白机，漂白浓度可达到7%

• 本书所用的各种漂白方法的代号如下：C=氯化，E=碱处理，H=次氯酸盐漂白，D=二氧化氯漂白，O=氧气漂白，P=过氧化物漂白，HS=连二亚硫酸盐漂白，Cg=氯的气态漂白，Eg=氮气的碱处理，Dg=二氧化氯气态漂白，M=一氧化氯气态漂白，A=酸预处理，Z=臭氧漂白，N=二氧化氯气态漂白，S=以SO₂酸化。

续表

1907年	美国的罗姆·哈斯 (Rom & Hass) 公司提出使用连二亚硫酸盐作为漂白剂
1905年	发表了用过氧化钠和氯的多段漂白方法漂白机械木浆的德国专利
1919年	介绍了用液氯制备次氯酸钙漂白液的方法
1920年	开始了多段漂白
1921年	R.B. 沃尔夫发明了卧式漂白机, 进一步把漂白浓度提高到15~25%
1924年	美国的里赫特和舒阿 (Richter and Schur) 和德国的奥佛曼 (Opfermann) 报道, 当次氯酸盐漂白全过程在碱性条件下进行能得到白度较好和得率、强度较高的纸浆
1925年	采用了新的立式连续和高浓漂白的设备
1930年	美国尼可萨·爱德华 (Nikosa-Edwards) 造纸公司在—个漂白段中采用了元素氯, 即采用了纸浆的连续氯化
1930年	加拿大魁北克蒙特魁 (La Tuque) 公司首次在市场上供应白度为70%的漂白硫酸盐木浆
1932年	赫斯金特 (Hirschkind) 介绍了单独使用连二亚硫酸盐以及连二亚硫酸盐类用来漂白机械木浆
1937年	发表了第一个使用二氧化氯在碱性条件下, 对经过预漂的纸浆进行漂白的专利 (瑞典专利89,292)
1938年	发表了第一个建议用二氧化氯在酸性条件下对经过预漂的纸浆进行漂白的专利 (瑞典专利118,790)
1940年	提出了用过氧化物漂白机械木浆的方法
1946年	二氧化氯作为漂白剂在生产规模上用于多段漂白
1952年	苏联学者尼基金和阿基姆 (Nikitin and Akim) 发明氧气漂白
1960年	硫酸盐木浆漂到90°度白度
1964年	法国科学家罗伯特·里罗尔、维阿里脱和马丁·波里脱 (Robert, Rerole, Viallet and Martin-Borret) 发现用镁盐作为氧气漂白的保护剂
1968年	由TAPPI、法国爱·里李特 (Air Liquid) 和瑞典卡米尔 (Kamyr AB) 公司建造的一座氧气漂白试验工厂投入使用
1971年	南非恩·格腊 (Enstra) 工厂的世界第一座220吨/日氧气漂白车间投产
1972年	美国司各脱 (Scott) 纸业公司制浆厂的一座12吨/日臭氧漂白中间工厂 (配置有废汽全封闭循环系统) 投入使用

续表

1975年	辛 (Singh) 提出了第一个无氯漂白和回收工艺生产方法的专利 (加拿大专利966, 604)
1975年	世界上第一座生产性的置换漂白装置 (漂白方法 CEDED, 生产能力 600 气干吨/日) 在美国得克萨斯的汤佩拉-爱斯坦克斯 (Temple-Eastex) 公司投产
1977年	世界上第一座无污染漂白车间 (包括氯化钠回收系统等) 由加拿大环保部门资助, 大湖造纸公司建造, 于1977年3月投产

关于七十年代漂白技术的新发展, 我们将在第十章中予以详细叙述。

二、漂白的概念

纸浆纤维, 不论它们由化学蒸煮或机械方法制得, 均有一定的色泽。由于木材品种以及制浆方法的不同, 色泽的差别可从深黑棕色至乳白色。究竟是什么原因使得未漂纸浆具有一定的色泽, 并且各种纸浆在色泽深度上为什么不同, 如硫酸盐木浆、冷碱法浆颜色深以及机械木浆、亚硫酸盐木浆色较浅, 尚未能得到全部完满的解答。我们知道, 不论纤维素还是半纤维素都是白色的, 它们不大容易转化为有色的化合物, 除非处在碱的强烈作用之下, 此时它们开始变得发黄。即使是木素本身对人的眼睛也产生无色的感觉, 因为它的吸收光谱在280纳米的紫外光区。但是生产实践表明, 当木素从未漂纸浆中被除去或者木素与强氧化剂或还原剂作用时, 纸浆即变白。因此, 人们认为, 在蒸煮过程中, 木素分子的酚基由于化学反应生成了一些发色的或助色的络合物, 从而将波长移向可见光谱的范围。这些物质如同其他一些树脂类的有色物质一样需要在漂白的过程中予以消除。因此, 为了使纸浆变白, 或者用化学方法改变这些固态物质的可见光吸收特性, 或者是采取氧化、还原以及水解等方法将它们溶于纸浆中