

教育部高职高专制浆造纸技术专业  
教学指导分委员会规划教材

# 制浆造纸助剂及其应用技术

刘一山◎主编 刘一山 张俊苗 刘连丽◎编

PAPERMAKING

ADJUVANTS

AND ITS

APPLICATION



中国轻工业出版社

教育部高职高专制浆造纸技术专业教学指导分委员会规划教材

# 制浆造纸助剂及其应用技术

刘一山 主编

刘一山 张俊苗 刘连丽 编

 中国轻工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

制浆造纸助剂及其应用技术/刘一山主编. —北京:  
中国轻工业出版社, 2010. 8

教育部高职高专制浆造纸技术专业教学指导分委员  
会规划教材

ISBN 978-7-5019-7720-8

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 128416 号

## 内 容 简 介

本教材介绍了蒸煮、废纸脱墨、纸浆漂白、抄纸、纸张(板)加工、废水处理等生产上所用的化学助剂。通过常用化学助剂的功能、作用原理、影响因素、使用方法等方面的讲述,使学员掌握制浆造纸生产上常用化学助剂的使用方法,能正确地使用。本教材内容注重基本理论和基本技能,并突出了思想性、科学性、先进性和适应性。另外,从专业技术发展的观点出发,本书还注入了新工艺、新技术、新产品等科技前沿的相关内容。

责任编辑:林 媛

策划编辑:林 媛 责任终审:滕炎福 封面设计:锋尚设计  
版式设计:王超男 责任校对:杨 琳 责任监印:张 可

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:2010年8月第1版第1次印刷

开 本:787×1092 1/16 印张:13.5

字 数:345千字

书 号:ISBN 978-7-5019-7720-8 定价:30.00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](mailto:club@chlip.com.cn)

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

070906J2X101ZBW

## 前 言

随着我国高等教育的深化改革,高等职业技术教育迎来了发展的良好机遇。国家教育部于2006年3月成立了高职高专专业教学指导委员会,旨在新时期进一步推动我国高等职业技术发展,为我国经济的持续发展奠定坚实的基础。自2000年前后,国内一些职业院校先后开办制浆造纸技术专业的高等职业技术教学,但与之相配套的专业课程的教材却为空白,使教学受到了一定的影响,因此组织编写适应高职高专教学的教材迫在眉睫。《制浆造纸助剂及其应用技术》是在轻化类教学指导委员会、制浆造纸技术专业教学指导分委员会的组织领导下,根据2007年教学指导委员会工作会议精神,组织相关院校编写的。

本教材以培养高等技术实用型人才为目标,贯彻实际、实践、实用的原则,内容注重基本理论与生产实践紧密结合,力求由浅入深、循序渐进。教材结构紧凑,内容充实、全面。

本教材的编写单位为四川工商职业技术学院,第一章、第二章、第四章和第五章由刘一山编写,第三章由张俊苗和刘连丽编写,全书由刘一山主编。

本书作为制浆造纸技术专业高职院校的教学用书;也可用于本专业的中职、技校及其他形式职业教育的教学用书,内容可根据教学要求消减;也可作为从事造纸行业的工程技术人员、企业管理人员的参考书。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误,敬请读者批评指正。

编者

2010年2月

# 目 录

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 第一章 绪论 .....            | 1  |
| 一、制浆造纸化学助剂的概念 .....     | 1  |
| 二、造纸化学助剂的重要作用 .....     | 1  |
| 三、造纸化学助剂的分类 .....       | 2  |
| 四、制浆造纸化学助剂行业的发展概况 ..... | 5  |
| 五、化学助剂的应用 .....         | 7  |
| 复习思考题 .....             | 8  |
| 第二章 制浆化学助剂 .....        | 9  |
| 第一节 蒸煮助剂 .....          | 9  |
| 一、概述 .....              | 9  |
| 二、有机类蒸煮助剂 .....         | 10 |
| 三、无机类蒸煮助剂 .....         | 14 |
| 第二节 漂白助剂 .....          | 16 |
| 一、概述 .....              | 16 |
| 二、无机类漂白助剂 .....         | 17 |
| 三、有机类漂白助剂 .....         | 20 |
| 四、生物漂白助剂 .....          | 23 |
| 第三节 脱墨助剂 .....          | 27 |
| 一、脱墨试剂的组成 .....         | 27 |
| 二、脱墨剂 .....             | 29 |
| 第四节 制浆过程其他助剂 .....      | 32 |
| 一、树脂障碍控制剂 .....         | 32 |
| 二、消泡剂 .....             | 35 |
| 复习思考题 .....             | 40 |
| 第三章 抄纸助剂 .....          | 41 |
| 第一节 造纸湿部化学概论 .....      | 41 |
| 一、概述 .....              | 41 |
| 二、纸料的组成及其特性 .....       | 42 |
| 三、造纸湿部化学的基本理论 .....     | 44 |
| 四、湿部化学与抄纸 .....         | 50 |
| 第二节 施胶剂 .....           | 52 |
| 一、浆内施胶剂 .....           | 52 |
| 二、表面施胶剂 .....           | 61 |
| 第三节 助留剂、助滤剂和增强剂 .....   | 65 |
| 一、无机类抄纸助剂 .....         | 65 |
| 二、天然高分子聚合物 .....        | 73 |
| 三、合成高分子聚合物 .....        | 89 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第四节 其他助剂 .....           | 96  |
| 一、纤维分散剂 .....            | 96  |
| 二、纸张柔软剂 .....            | 98  |
| 三、阴离子垃圾捕捉剂 .....         | 101 |
| 四、防腐剂 .....              | 104 |
| 五、阻燃剂 .....              | 105 |
| 六、耐热剂 .....              | 108 |
| 七、抗静电剂 .....             | 109 |
| 八、烘缸剥离剂 .....            | 110 |
| 九、纸张挺硬剂 .....            | 110 |
| 复习思考题 .....              | 111 |
| 第四章 纸加工化学助剂 .....        | 113 |
| 第一节 颜料涂布加工化学助剂 .....     | 113 |
| 一、颜料 .....               | 113 |
| 二、胶黏剂 .....              | 119 |
| 三、添加剂 .....              | 125 |
| 第二节 信息记录纸加工化学助剂 .....    | 131 |
| 一、无碳复写纸 .....            | 132 |
| 二、晒图纸 .....              | 133 |
| 三、照相纸 .....              | 134 |
| 四、氧化锌静电复印纸 .....         | 138 |
| 五、热敏记录纸 .....            | 139 |
| 六、电敏记录纸 .....            | 142 |
| 七、磁性记录纸 .....            | 143 |
| 第三节 其他加工化学助剂 .....       | 143 |
| 一、铸涂纸 .....              | 143 |
| 二、树脂涂布纸 .....            | 144 |
| 三、浸渍加工纸 .....            | 146 |
| 四、变性加工 .....             | 147 |
| 五、复合加工纸 .....            | 149 |
| 六、防黏纸 .....              | 152 |
| 七、压敏纸 .....              | 155 |
| 八、纸加工中的憎水剂、防水剂和吸水剂 ..... | 157 |
| 九、防锈纸加工化学助剂 .....        | 162 |
| 十、真空镀铝纸 .....            | 166 |
| 十一、砂纸 .....              | 167 |
| 复习思考题 .....              | 167 |
| 第五章 其他化学助剂 .....         | 168 |
| 第一节 废水处理剂 .....          | 168 |
| 一、制浆造纸废水的来源和特点 .....     | 168 |
| 二、废水的处理方法概述 .....        | 168 |
| 三、废水处理剂 .....            | 171 |
| 第二节 表面活性剂 .....          | 178 |

---

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 一、概述 .....           | 178 |
| 二、表面活性剂的特点 .....     | 178 |
| 三、表面活性剂的作用 .....     | 179 |
| 四、表面活性剂在造纸中的应用 ..... | 184 |
| 第三节 生物处理剂 .....      | 187 |
| 一、制浆方面 .....         | 187 |
| 二、纸浆漂白 .....         | 188 |
| 三、改善纤维性能 .....       | 188 |
| 四、控制树脂障碍 .....       | 188 |
| 五、废纸脱墨 .....         | 188 |
| 六、废水处理 .....         | 189 |
| 七、化学助剂的合成和改性 .....   | 189 |
| 第四节 毛毯清洗剂 .....      | 190 |
| 一、毛毯的污染 .....        | 190 |
| 二、毛毯污染物的化学组成 .....   | 190 |
| 三、毛毯污染产生的危害 .....    | 191 |
| 四、毛毯的洗涤 .....        | 192 |
| 第五节 阻垢剂 .....        | 195 |
| 一、垢层的产生及其影响 .....    | 195 |
| 二、结垢的控制方法 .....      | 196 |
| 三、阻垢剂 .....          | 197 |
| 复习思考题 .....          | 198 |
| 参考文献 .....           | 199 |

# 第一章 绪 论

## 本章主要内容

本章介绍了化学助剂在现代制浆造纸工业中的重要作用，并介绍了制浆造纸化学助剂的种类和纸浆造纸化学助剂行业的发展情况。

### 一、制浆造纸化学助剂的概念

纸张（板）实际上是由纤维素（植物）纤维构成的薄层状材料，纸张最初的用途是书写、绘画和印刷，但随着使用范围的扩大、用途的延伸，传统的造纸工艺和配方已经不能满足产品性能和纸机高速生产的要求。现代制浆造纸技术发展的重要特征之一，就是通过大量使用化学助剂，解决生产当中的问题，并改善产品的质量、改变产品的性能。

制浆造纸生产是一个以植物纤维为原料的化学过程，生产实践证明，在纸浆制造、纸浆处理、纸张（板）抄造、纸张加工和污水处理等都离不开化学试剂，化学试剂在生产上发挥着非常重要的作用。通常，把用在制浆造纸生产上所用的化学试剂称为制浆造纸化学品或制浆造纸化学助剂。按照大的范围，生产中所使用的烧碱、硫化钠、液氯、双氧水等化工原料也应计入制浆造纸化学品中，但通常所说的制浆造纸助剂（或化学品）是指制浆造纸专用的精细化学品。

### 二、造纸化学助剂的重要作用

#### （一）造纸化学助剂在解决行业危机中的作用

造纸工业是国民经济的重要组成部分，到了 21 世纪，全球造纸工业又发展到一个新的水平。我国造纸行业也是少数消费量增长大于生产量增长的行业之一，具有巨大的发展前景。我国的造纸工业自建国以来已有较大的发展，特别是改革开放以来的 30 年得到了前所未有的发展，我国现已成为世界第二大纸张生产和消费国。但是由于多种原因，长期以来我国造纸工业存在的产品档次低、结构失调、环境污染严重及效益低下等问题仍然没有解决。要解决这些问题，促使造纸工业更快地发展，必须改变原料结构，实施“林纸一体化”工程；增加再生纤维纸浆比例，合理利用非木材原料；改变产品结构，增加高中档纸的研究和生产；开发各种加工纸；提高设备水平，扩大生产规模；同时要大力发展造纸化学助剂，促使其向精细化、商品化和规模化发展。

经过生产实践证明造纸化学助剂的应用能明显提高纸和纸板的质量档次，降低生产成本，消除生产障碍，减轻废水污染，促使纸厂的生产效益提高。国内造纸厂商们也愈来愈深刻地意识到，并不仅仅只有通过追加投资、技术改造和增加新设备才能提高生产效率、获得良好投资回报；同时通过合理选用造纸化学助剂也会起到投资小、见效快的效果，具有很好的经济效益。化学助剂只占纸张总质量的 1%~2%，但对纸张的质量和性能及经济效益起着十分明显的作用。因此，加强造纸化学助剂的开发及造纸新技术的推广应用对调整产业结构、提高产品档次及增加经济效益有着十分重要的意义。

## （二）造纸化学助剂的功能

造纸化学助剂具有实用、方便、见效快的特点。造纸化学助剂的使用，一般加入较少的数量即可收到显著效果，而若通过技术改造、添加生产设备和改进工艺流程等来达到相同的效果，往往需要对生产系统进行较大的变动和投资。随着造纸化学助剂的不断开发和应用，在纸张生产的各个工序中，都要使用化学助剂，这些种类繁多的化学助剂，其使用功能各不相同，但归纳起来主要表现为以下几个方面：

（1）改善最终纸张产品或生产中间产品的某些性质。如，增强剂是为了提高纸张的强度；施胶剂是为了改善纸张的抗水（及其他液体）性能；蒸煮助剂是为了加速木素脱出、降低纸浆硬度和提高黏度、强度等。这类化学助剂又称为功能性化学助剂。

（2）改善生产操作条件和过程，使生产过程优化，提高设备运行效率。如，使用消泡剂是为了消除抄纸过程纸浆中的泡沫，提高纸浆处理效率、改善抄纸条件；助滤剂是为了加快纸张成形过程中的滤水速度，提高纸张的抄造速度等。这类化学助剂又称为过程化学助剂。

（3）造纸化学助剂中，有一些品种还可以减少生产过程对环境的破坏，对环境保护的意义体现在以下几个方面：①制造过程不产生有害排放，应用过程对环境无危害；②节省原生木材，减少森林砍伐量；③可提高生产效率、减少浪费、节省能源；④可增加水的回用率，减少污水和污泥排放等。

总之，化学助剂对纸浆、纸张和纸板产量的提高、质量的改善，降低污染以及提高经济效益等方面均起着举足轻重的作用。制浆造纸化学助剂能帮助制浆造纸工厂改善生产条件，用劣质纸浆生产出高质量的纸张，能够降低生产消耗、减少环境污染，并在开发新品种提高效益方面发挥重要作用，从某种意义上讲没有化学助剂，就没有现代造纸。我国造纸产业要发展，要实现现代化，要面对日益激烈的国内外市场竞争，除改善技术装备外，还应该重视高新技术和管理机制的应用，其中充分运用新型高效制浆造纸化学助剂以提高生产效率与产品质量，降低物料消耗与环境污染，是日益受到当前造纸业重视的一环。

## 三、造纸化学助剂的分类

### （一）造纸助剂的种类

根据用途，制浆造纸生产中所用的化学助剂大致可分为制浆化学助剂、抄纸化学助剂、纸加工化学助剂及其他化学助剂 4 大类。

制浆过程所用的化学助剂主要有蒸煮助剂、废纸脱墨剂、漂白助剂等。抄纸过程所用的化学助剂有：抄纸过程添加剂，如助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、分散剂等；纸张功能性添加剂，如施胶剂、干强剂、湿强剂、表面处理剂、柔软剂、解键剂、阻燃剂、防水剂、防锈剂、抗静电剂、增白剂等。纸加工过程所用的化学助剂主要有颜料、胶黏料、分散剂、消泡剂、润滑剂、隔离剂、防腐剂、光亮剂。除此之外，制浆造纸生产所用的其他化学助剂还有毛毯清洗剂、水处理剂、纸机设备防蚀剂等。

通常，对于化学助剂的命名有两种方法：一是根据它的主要功能来命名，如上面的分类里所介绍的；另一种是用它的化学名称，如淀粉、聚丙烯酰胺等，是其化学名称。

### （二）常用化学助剂的作用及功效

#### 1. 蒸煮助剂

蒸煮助剂可以促进蒸煮过程中蒸煮液对纤维原料的渗透，增进蒸煮液对原料中树脂的脱出，并起加快木素脱出的作用。常用的蒸煮助剂有蒽醌、四氢蒽醌、氨基蒽醌、绿氧等。

如,在碱法制浆中加入原料绝干质量的 0.02%~0.05% 蒽醌可以加快脱木素速度,缩短蒸煮时间、提高纸浆得率、降低碱用量。在芦苇碱法本色浆中,可节省烧碱 12.9%,节省原料 4.2%,缩短蒸煮时间 28.6%,节省打浆能耗 40%,保温时间缩短 50%,浆得率提高 2% 左右,减少废液排放。

## 2. 脱墨剂

在废纸再生利用的生产中应该根据要求将其中的油墨脱除。废纸脱墨的基本原理是借助表面活性剂使纤维表面的油墨湿润、渗透、膨胀,使其乳化分散、发泡、絮凝和捕集,最后将油墨从纸浆中分离除掉。废纸脱墨过程是一个物理和化学反应,所用的化学药品叫做脱墨剂。脱墨剂主要为表面活性剂的复合配方产品,根据不同废纸种类和油墨,其脱墨方法、工艺配方也各不相同。一般采用的药品及其用量为 NaOH 1%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1%,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  3%~5%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  2%~3%,表面活性剂 0.5%~1%。使用脱墨剂回收废纸再生利用的经济及社会、环境效益巨大,同时也关系到中小型纸厂的生存问题。

## 3. 漂白助剂

纸浆的漂白大多数是利用具有氧化性的漂白剂将纸浆中的残留木素氧化脱除,但其缺点是漂损大,纸浆强度下降严重。为了减轻漂白纤维素的损伤,可使用一些漂白助剂。如在次氯酸盐漂白过程中加入 0.1%~0.2% 的氨基磺酸盐作为纤维保护剂,减轻纤维的降解,降低耗氯量,降低漂损提高得率,如可使半漂浆漂白得率提高 2.1%~3.7%,全漂浆提高 2%。在新的漂白工艺中,也使用了较多的化学助剂,以优化漂白条件、提高纸浆质量,如木素酶、半纤维素酶、氧脱木素中的镁盐 ( $\text{Mg}^{2+}$ )、过氧化氢漂白中的络合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 等。

## 4. 消泡剂

在制浆、纸浆处理、抄纸、涂布加工及废水处理等生产中,因树脂、碱、脂肪皂、胶料、木素及各种有机物的存在,物料在泵送过程中会产生大量泡沫。泡沫在制浆生产中使纸浆清洗和漂白效率降低;在抄纸过程中会阻碍脱水,导致干燥传热不良形成泡沫斑、树脂斑,降低纸张干湿强度,成纸匀度差,纸面出现透光点,施胶度差,多层纸分离,在涂布时会使颜料不均匀,导致外观差、印刷适应性差。使用消泡剂,可改善生产环境,提高生产效率和产品质量,减少洗浆流失,保持成形网、压榨毛毯清洁,缩短洗浆时间;延长网、毯的使用寿命,贮浆池不浮浆提高产量,增加经济效益。消泡剂品种较多,分油基和水基两类,在制浆部分一般选用亚乙基脂肪酰胺类和有机硅;在抄纸部分一般选用聚乙二醇酯、聚醚多元醇等表面活性剂。

## 5. 施胶剂

施胶剂是重要的抄纸化学助剂,其作用是使纸和纸板获得抗水性能,大多数纸种均要使用。施胶剂有天然松香类施胶剂和合成类施胶剂两类。

历史最久和用量最大的是松香施胶剂,在松香施胶剂中分散松香是第四代产品,分散松香又分阴离子分散松香胶和阳离子分散松香胶两种。分散松香胶优于皂化松香胶、白色松香胶和强化松香胶,与这 3 种松香胶相比分散松香胶可节约松香 50% 以上,成本低使用方便,不改变原施胶工艺,省去了纸厂熬胶工艺设备,提高了施胶度,克服夏季施胶障碍;使用分散松香胶可提高上网 pH,提高纸张(板)耐久性、减轻设备腐蚀;降低硫酸铝用量,减少污染,提高纸品质量。

合成类施胶剂,主要有烷基烯酮二聚体 (alkyl ketene dimer, 简称 AKD) 和烯基琥珀

酸酐 (alkenyl succinic anhydride, 简称 ASA)。这两类施胶剂由于均含有活性基团, 可以与纤维的羟基起反应而保留在纤维上, 故也称为反应型施胶剂。由于这类施胶剂可以适应较高的 pH 条件 (pH 为 7.5~8.5), 可以使用廉价的碳酸钙作为填料, 而提高纸张的强度、白度, 改善抄造性能, 受到造纸行业的欢迎。

#### 6. 增干强剂

干强度是纸和纸板的结构特性之一, 干强度主要是随着纤维网络的形成和干燥之后纤维之间的键合而获得的。事实上, 纸和纸板的强度主要取决于单根纤维的强度和纤维之间的键合程度、数量、键合分布等。增干强剂能够提高上述一个或几个方面, 但是, 不能提高单根纤维的强度。长纤维木浆资源短缺, 如仍利用草浆、废纸浆和机械浆等成纸强度弱的纸浆抄造, 常常采用增干强剂以保证纸张的强度质量。

淀粉是一种使用广泛的增干强剂, 除了具有增干强度外, 还是很好的纤维分散剂, 可以提高纸张的匀度和施胶度。原淀粉的使用效果较差, 所以常用的产品是淀粉的衍生物, 如氧化淀粉、阳离子淀粉、阴离子淀粉和两性淀粉。水溶性纤维素衍生物, 如羧甲基纤维素、甲基纤维素和羟乙基纤维素等, 均能有效地提高纸张的干强度。人工合成的高分子聚合物、水溶性树脂应用于造纸工业, 也具有很好的增强作用, 如聚丙烯酰胺、聚胺和聚酰胺型阳离子增干强剂等, 尤以聚丙烯酰胺效果更为突出。另外, 也有关于壳聚糖作为增干强剂使用的报道。甲壳素 (chitin) 是甲壳类动物的壳经处理得到的, 是自然界中产量仅次于纤维素的占第二位的天然高分子, 壳聚糖 (chitosan) 是甲壳素脱乙酰的产物, 也是甲壳素最重要的衍生物, 由于壳聚糖的化学结构和纤维素相似, 所以也受到了造纸工作者的重视。

#### 7. 增湿强剂

普通纸张被水浸湿后其强度仅为干燥时的 5%~10%, 对于照相纸, 海图纸, 地图纸, 证券纸, 纸袋纸, 招贴纸, 婴儿纸尿布, 手帕纸, 医用外罩衣, 纱布代用纸及包装蔬菜、水产品、冷冻食品的瓦楞箱板纸等, 被水浸湿仍应具有较高的强度以满足使用要求, 这些纸也叫湿强纸。湿强纸的生产需要用增湿强剂, 常用的增湿强剂有三聚氰胺甲醛树脂 (MF)、脲甲醛树脂 (UF)、聚酰胺环氧氯丙烷树脂 (PAE)。

#### 8. 助留助滤剂

非木材草类纤维纤维短、非纤维细胞含量高、滤水困难, 抄造过程中存在细小纤维流失大、滤水性差、车速难以提高、成纸强度低等问题。而纸页成形过程中的脱水性能及细小纤维的留着情况, 将会直接影响成纸质量和纸机的运行, 因此提高非木材草类纤维的滤水性及留着率, 改善抄造性能, 是近年来造纸行业研究的主要方向之一。

早期使用铝酸盐、硅酸钠等无机试剂, 效果不明显。后来采用淀粉衍生物、羧甲基纤维素等, 具有一定的效果, 但用量较大。近年来主要使用阳离子型高分子聚合物, 如聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、聚胺、聚酰胺等; 也可以使用阴离子型高分子聚合物, 如水解聚丙烯酰胺等。用高分子聚合物, 用量少, 效率高, 经济效益显著。

#### 9. 柔软剂和解键剂

生活用纸, 如卫生纸、餐巾纸、擦手纸以及擦镜纸等产品, 纸张需要有良好的柔软性和手感, 可在纸浆中加入适量柔软剂满足人们的需求。柔软剂有非离子型、阴离子型、阳离子型和两性 4 种类型, 其中以阳离子型效果为佳, 在阳离子型中又以双烷基季铵盐效果最好。PS 型柔软剂就是这一类型的产品, 在卫生纸和餐巾纸上使用效果很明显, 其用量一般在 1% (有效成分相对于绝干纸浆质量) 左右。它可使纤维之间结合力减弱, 纸张的手感和柔

软性改善,吸水性增加,但机械强度却相应降低。

解键剂实际上是柔软剂的一种,它的作用除改善纸张的柔软性外还赋予纸张较好的吸水性。常用的解键剂以两性表面活性剂较为适宜,它可以阻挠、削弱纤维间结合强度,降低纤维绒毛化的能耗,减少纤维起绒时损伤、拉断,使之蓬松柔软、舒适、吸液性好,绒毛浆板解键效果随着解键剂用量增加而提高,一般用量为绝干浆质量的 0.5%~1.5%,纸张的耐破指数降低 50%~60%、撕裂度降低 30%~50%、裂断长降低 25%~35%,是生产卫生纸绒毛浆板等生活用纸不可缺少的助剂。

#### 10. 阻燃剂

全国每年发生大小火灾十多万起,伤、亡人员达数万,损失达数亿元,其中与纸品有关的火灾占相当部分。目前全国房地产业发展迅速,室内装修成为一个巨大的市场,对阻燃纸、阻燃装饰材料的需求量巨大,是造纸行业一个新的机遇和挑战。国外 20 世纪 60 年代阻燃纸品已大量用于产品包装、壁纸、家具、室内装修材料和工业绝缘板。阻燃剂大体上分可溶性和不溶性两大类,它们的阻燃机理有吸热作用、遮蔽作用、稀释作用、脱水作用和防止燃烧反应等几种。常用的阻燃剂有含磷化合物、含卤化合物、胍盐和金属化合物 4 种。

总之,制浆造纸生产上所用的化学助剂的品种非常多,随着科技的进步,还会有更多的新的化学试剂用于造纸行业,有关这些化学助剂的详细情况在后面的章节中将详细介绍。

### 四、制浆造纸化学助剂行业的发展概况

为了促进我国的造纸工业更好更快地发展,科技工作者也在化学助剂的研发方面做出了很多的工作。原国家化工部和国家轻工业部早在“七五”开始就将制浆造纸化学助剂的开发、应用作为全国十大重点精细化工门类之一进行规划发展。“八五”期间,制浆造纸化学助剂的开发研究被列入国家科技攻关项目。之后,经过十多年的共同努力,我国开发的制浆造纸化学助剂有近百项通过技术鉴定,并获得国家有关部门及各省、市科技进步奖,有的申请了发明专利。到 20 世纪 90 年代中期,我国的制浆造纸化学助剂行业得到长足的进步。新型施胶剂、干(湿)增强剂、助留助滤剂、分散剂、絮凝剂、消泡剂、润滑剂、胶黏剂、防水剂、阻燃剂、柔软剂、废纸脱墨剂等经过研究开发,在行业得到了广泛的应用。进入 21 世纪,我国的制浆造纸化学助剂新的品种不断涌现,并已出现一批规模较大的制浆造纸化学助剂企业。目前,我国造纸化学品工业协会拥有会员单位 256 家,包括了国内一些主要的从事制浆造纸化学品研究、开发、生产、销售的企事业单位。

为了适应我国加入国际世贸组织(WTO)后的新形势,国内各科研院所、大专院校及制浆造纸化学助剂生产企业面对造纸行业生产规模化、产品高档化、生产清洁化的发展趋势,注重科研开发和技术创新,取得重大进展。2002 年仅化学工业(全国)造纸化学品工程技术中心(杭州市化工研究所)就获国家发明专利 5 项、国家级重点新产品 5 个,“非木材纤维造纸用变性淀粉系列产品”获浙江省科技进步一等奖、中国石油和化学工业协会技术发明一等奖。近十年来,我国制浆造纸用精细化学品在总体技术水平上已有了很大的提高,从一些量大而面广的主要品种来看,我国大体上都有开发性生产,总产量达 5 万 t 左右,销售额 3 亿元以上。相继建设了一些造纸化学品合资企业,如上海氯碱股份有限公司与美国 Hercules 公司合资建设造纸化学助剂生产装置;德国 BASF 公司与上海助剂厂合资项目中也包括乳液松香和 AKD 等造纸化学助剂。

2008 年,我国纸和纸板的产量已达到 7980 万 t,比 2007 年增长 8.57%,消费量更达到

7935 万 t, 比 2007 年增长了 8.85%, 产量和消费量均居世界第一位。尽管纸业生产增长速度首次超过消费增长速度, 但在未来相当长的时间内, 我国的造纸工业发展空间仍极为广阔, 为我国造纸化学品工业的发展提供了难得的机遇。而这种机遇和日渐开放的市场、世界知名企业的竞争等, 又对造纸化学品企业在产量规模、工艺连续性保障等方面提出了更高的要求。到目前已有十多个门类数十个品种的造纸助剂 (不包括通常大宗用量的烧碱、液氯、滑石粉等), 初步形成了造纸化学助剂行业。

我国制浆造纸化学助剂行业尚处于初始阶段, 与国外相比存在很大的差距, 具体表现在以下几个方面:

### 1. 品种少、产量少、产品专用性差

1987 年西欧就能提供 4 538 个牌号的造纸用精细化学品, 美国 1984 年的品种就达到 400 余种, 而我国目前仅有约 30 个品种, 而且其中不少品种尚处于开发应用阶段, 还未达到产品成熟期。我国目前批量生产的品种主要以仿制为主, 基本是在引进国外产品的基础上或在外国文献报导、专利说明书的基础上, 根据我国国情进行仿制。

从产品专用性看, 存在的主要问题为: ①把国外以木浆为体系研制的造纸助剂用以非木材纤维体系, 其效果差; 缺少适用于非木材纤维的专用助剂。②产品品种单一, 未形成系列化, 产品开发速度较慢, 且只停留在有限的品种上。

### 2. 产品应用技术的研究工作十分薄弱跟不上市场的需求

发达国家的制浆造纸助剂厂家非常重视应用研究, 一般均有自己产品应用技术开发部门, 如美国的 Hercules 公司, 不仅在总公司而且在英国的分公司也拥有应用研究实验室, 而我国已建成的造纸化学助剂生产装置都未真正达到大规模批量生产的水平, 其原因是受到应用技术的制约。

### 3. 主要品种在技术水平和科研开发方面与国外发达国家的差距仍很大

除涂布助剂与国外差距较小且基本上实现国产化外, 其他品种 (如浆内施胶剂、干增强剂、湿增强剂、助留剂、助滤剂等) 比国外落后 10~20 年, 不少品种还正在开发。

为了缩小与国外差距, 促进我国制浆造纸工业和制浆造纸化学助剂行业的继续发展, 业内人士针对我国造纸化学品的现状, 关于今后发展趋势提出如下建议:

(1) 配套草浆用化学助剂 我国造纸工业以非木材纤维为主要原料, 非木材纤维比例高达 60%, 由于大量使用纤维短强度差的草类纤维, 以致在纸和纸板的产品质量上受到很大影响。因此, 以草木并用制高档纸和其他纸品配套的造纸化学助剂结构将转向以草浆为主或全草浆制高档纸及其他纸品配套的造纸化学助剂结构。重点是增强剂、助留助滤剂、增白剂、施胶剂等系列草浆配套化学品。

(2) 研制纤维再生专用化学助剂 由于木材纤维资源的缺乏, 纤维的再生利用已逐步受到重视, 国内引进了几套利用进口废纸再生制高档纸的生产设备。因此, 应大力组织生产其配套用废纸脱墨剂, 尤其是浮选法脱墨剂。另外, 应做好废纸再生纤维制高档纸所需化学品如增强剂、施胶剂等助剂研制、开发和应用推广工作。

(3) 中性施胶剂用化学助剂的开发 顺应造纸工业从酸性施胶转向中性施胶这一发展趋势, 应开发生产中性施胶剂及其配套的各类化学助剂。由于我国松香资源丰富, 发展分散松香胶及近中性乳液松香施胶剂仍为现阶段主要任务, 在今后中性施胶剂应逐步发展。为了推广中性施胶的需要, 应重点发展助留剂、助滤剂、增强剂、施胶剂等。主要品种包括变性淀粉、中性施胶剂 (AKD)、湿增强剂、松香乳液, 以及氧漂工艺相配套的化学品如乙二胺四

乙酸(EDTA)、二乙撑三胺五乙酸(DTPA)等。

有关专家预测,我国制浆造纸用精细化学品的未来发展将呈现以下几个特点:

(1) 密切结合我国国情开发生产系列化产品 我国造纸工业有四大特点:①纸厂大量使用非木材纤维造纸(重点发展芦苇、竹子和蔗渣),木浆比例很低;②目前尚有大量中小型纸厂,技术装备水平差,抄纸系统水质不好,同时在“十一五”期间会建立若干家10万t/a以上的大型纸厂与浆厂,技术装备将接近国际水平;③企业资金普遍紧张;④天然资源如松香、原淀粉较为丰富。因此开发适用于非木材纤维造纸用的精细化学品和具有特殊功能的新型精细化学品,可避免大规模投资改造现有设备,生产出高品质的纸张。如化工部造纸化学品技术中心正在开发的“新闻纸专用变性淀粉”就是一例。为提高新闻纸质量,国外一般采用改造纸机及生产工艺的办法来解决,由于投资很大,不适宜我国国情,开发这一适用助剂将可以利用原有设备生产出高档新闻纸。

(2) 从小型化向集约化、专业化发展 鉴于我国造纸用精细化学品行业还很年轻,各专业生产厂均在初创期,不少新产品还刚刚开发或投产,因此生产规模均不大,一般的年生产规模为数百吨至数千吨,只有少数达上万吨。随着市场竞争的日益激烈,不少小的生产作坊将被淘汰,或迅速发展壮大向集约化、专业化发展。近几年来已有不少国外的跨国公司来华扩展业务,兴办合资或独资企业,这在一定程度上将进一步促进我国造纸用精细化学品生产企业向集约化发展的进程。

(3) 强化应用技术与售后服务 鉴于我国使用造纸精细化学品的时间还很短,许多产品对造纸工作者来说还不熟悉,因此强化应用技术与售后服务对于我国造纸用精细化学品企业发展来说是至关重要的。

(4) 开发“绿色新产品” 目前,国内在新品种的科研开发方面十分活跃,国外现在大批量使用的品种,国内都有单位在研制开发,并有不少品种已经达到国外先进水平,少数品种已开创出适合于我国国情的新路。但大部分品种与国外的先进技术相比仍然存在较大差距,我国造纸用精细化学品的开发工作依然任重而道远。

## 五、化学助剂的应用

如上所述,化学助剂在制浆造纸生产上起到非常重要的作用。正确地使用化学助剂,能够改善生产工艺条件、提高产品质量、提高产量、降低消耗、增加效益、减轻环境污染等;但是,如果化学助剂使用不当,非但达不到预期的目的,反而会起到相反的作用。所以,在使用化学助剂时,要注意以下事项:

### 1. 正确选择化学助剂

现在,市场上的造纸化学助剂种类繁多,名称也很混乱,这给制浆造纸厂家的正确选用带来一定的困难。在选用化学助剂前,供应、使用双方最好能够进行技术交流,使用方详细介绍所提供化学助剂需达到的预期目的和生产的条件,供应方详细介绍自己产品的种类,以及各类产品的作用、使用范围、使用条件等,以供使用方选择理想的产品。另外,同样一道工序,有时要同时使用几种化学助剂,在选用新的助剂时,要考虑与其他助剂的兼容性。

### 2. 正确使用化学助剂

在使用化学助剂时,要认真阅读产品说明书,了解产品的特点、适用条件和使用方法,然后严格按照使用的方法使用。多数的固体产品,不能直接使用,常常先将其进行溶解,制

成分散液；液体产品如需要稀释，也要按照要求稀释到一定的浓度方可使用。另外，化学助剂在使用时，合理确定用量是非常重要的，用量少，达不到最佳实用效果；用量过高，会产生浪费，或带来副作用。如造纸湿部化学助剂，用量增大时，容易引起白水变质以及产生糊网、黏毯等问题，给生产带来麻烦。

### 3. 注意应用条件

在造纸厂，人们常常说“化学助剂是造纸过程的味精”，可再好的味精在使用时也要掌握好火候，这里“火候”正是应用的条件。对于化学助剂来说，要达到理想的使用效果，条件是非常重要的，如纸浆浓度、化学助剂的用量、温度、压力、环境的 pH、Zeta 电位等，这些条件会影响化学助剂与纤维的反应。所以，在使用化学助剂时，应加强这些条件的监测和控制，创造最佳的应用条件，这样才能充分发挥化学助剂的作用。

### 复习思考题

1. 简述化学助剂在制浆造纸工业中所起的重要作用。
2. 制浆造纸化学助剂有哪些类型，举例说明。
3. 简述我国制浆造纸化学品行业的发展情况。

## 第二章 制浆化学助剂

### 本章主要内容

制浆的过程包括将原料加工成纸浆（如蒸煮、磨浆、废纸制浆）和纸浆的处理（洗涤、筛选、漂白等）工序，在这个过程中，为了提高纸浆得率、改善纸浆质量、降低生产消耗和减轻环境污染等，常常也使用一些化学助剂。按照制浆和纸浆的处理工序，可将这些化学助剂分为蒸煮助剂、漂白助剂、脱墨剂、消泡剂和树脂障碍控制剂等。本章主要介绍这些助剂的基本结构、特点、作用原理和使用方法等，通过学习使读者了解制浆各工序中常用的助剂的名称和作用，熟悉这些助剂的使用方法。

### 第一节 蒸煮助剂

蒸煮是指化学制浆的过程，利用亲核或亲电性的化学药剂（如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{SH}^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_3\text{H}^-$  等）在一定条件下对木素大分子进行降解、溶出，从而使植物纤维原料的纤维细胞彼此分离开来而成为纸浆的过程。但蒸煮过程也会对植物纤维原料中的纤维素和半纤维素碳水化合物类造成一定程度的降解，使其变成分子质量较低的物质，这样造成纸浆的黏度下降、强度损失、得率降低，化学品的耗量增加和生产成本的提高。为此，在实际生产上，常常添加蒸煮助剂来减少碳水化合物的降解，以提高脱木素的选择性和深度脱除木素。在蒸煮过程中加入蒸煮助剂能有效地增加纸浆得率，提高纸浆强度，减少蒸煮液用量，缩短蒸煮时间，降低生产成本，因而受到越来越多的重视。

#### 一、概 述

##### （一）蒸煮助剂的作用原理

蒸煮的目的是适当地将原料中的木素除去，使原料中纤维分离成浆。在除去木素的同时，原料中的纤维素和半纤维素亦会不同程度地受到降解。其他成分如树脂、蜡、脂肪、松节油、单宁等也会发生某些化学反应。这些反应有的对蒸煮有利，但也有的对蒸煮不利，应尽量加快有利于蒸煮的反应，减少或防止对蒸煮不利的反应发生。

蒸煮过程大致可分为两个阶段：第一个阶段为渗透与反应阶段，即蒸煮液浸入料片中，并与木素等发生反应；第二阶段是溶出阶段，即反应后的木素进入蒸煮液中。当然这两个阶段也不能截然分开。作为蒸煮助剂在这两段的主要作用有：加快蒸煮液的浸透，加速蒸煮反应，改善蒸煮和溶出非纤维素物质的条件。

蒸煮助剂可加速蒸煮液的渗透，参与各种化学反应，加速脱木素的作用，从而缩短蒸煮时间和降低蒸煮温度，减少蒸煮药剂用量，特别是碱的用量，相应地改善了蒸煮条件，使纤维原料在相对较低碱度、较低温度下蒸煮较短的时间就达到目的。具体如下：

（1）加速蒸煮液的浸透作用 蒸煮是一个非均相反应的过程，蒸煮液的浸透对脱木素起着重要的作用。如在酸性亚硫酸氢盐的蒸煮中，药液的浸透显得尤为重要，浸透不均匀、不

完全,则筛渣量增多,细浆得率低,漂白得率和尘埃度增高,降低纸浆的质量。严重时则出现“黑煮”。若添加少量蒸煮助剂可增加浸透作用,防止上述现象发生。常用的有长链不饱和脂肪酸——二甲基酰胺为主体的非离子型表面活性剂、烷基碳酸盐类阴离子表面活性剂,可达到浸透、分散之目的。

(2) 参与蒸煮反应,保护碳水化合物 有些蒸煮助剂可与木素进行化学作用,使大分子木素降解,或引入一些极性基团,从而加快木素的溶出,以提高蒸煮反应速度,缩短蒸煮时间,增加蒸煮设备的产量。另外,有些蒸煮助剂还可以与纤维素发生反应,往往使纤维素分子中的还原性末端基氧化或还原,改变还原性末端基的结构,使其化学性质趋于稳定,从而防止或减少还原性末端基脱除,对纤维素起到保护作用。这样不仅可以提高纸浆得率和强度,还可减少蒸煮液消耗,提高蒸煮效益。

## (二) 蒸煮助剂的分类

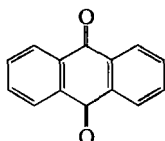
根据化学组成的不同,蒸煮助剂可分为有机类助剂和无机类助剂,各类蒸煮助剂又有多种不同的化学物质。

## 二、有机类蒸煮助剂

有机类蒸煮助剂很多,既有氧化性的,又有还原性的,有的助剂既有氧化性又有还原性。在这些助剂中,有些对加快脱木素速率有帮助,有些对保护碳水化合物有帮助,有些则两者兼有。目前,蒸煮中加入有机助剂已成为主要发展趋势,现常用的有机类蒸煮助剂有蒽醌及其衍生物类、羟胺、绿氧和表面活性剂类等。

### (一) 蒽醌及其衍生物类蒸煮助剂

蒽醌的分子式为  $C_{14}H_8O_2$ , 其结构式为:



纯的蒽醌为淡黄色针状晶体,密度  $1.438\text{g/cm}^3$ 、熔点  $286^\circ\text{C}$ 、沸点  $379\sim 381^\circ\text{C}$ 。工业品为黄绿色结晶粉末,微溶于水、乙醇、乙醚和氯仿,难溶于冷苯,较易溶于热苯、热的浓硫酸,但不溶于稀硫酸。从蒽醌的结构看,其分子中中间一环是对醌结构,环上两个氢键被两个苯基保护着。因此不易被氧化,但能被硝化、溴化、磺化等。

国内外的造纸工作者对蒽醌类蒸煮助剂的作用机理进行了研究。研究普遍认为,蒽醌首先氧化碳化合物的还原性醛末端基使之变成糖醛酸末端基,从而减少蒸煮过程的碳水化合物的剥皮反应;同时,蒽醌被还原为蒽氢醌(AHQ)溶解于蒸煮液中变成蒽氢醌离子( $AHQ^{2-}$ )。在  $OH^-$  存在的条件下,木素酚型结构单元的  $C_\alpha$  活化而显正电性。由于蒽氢醌结构上醌氧负电性的诱导,  $AHQ^{2-}$  引入到木素酚型单元的  $C_\alpha$  使  $\beta$ -芳基醚键减弱而断裂,蒽氢醌又被氧化成蒽醌。因此,蒽醌作为蒸煮助剂在使用过程中不只是起到催化剂的作用,同时也起到了反应剂的作用,它既能氧化碳化合物还原性的醛末端基,使之避免或减少剥皮反应,提高纸浆的得率与改善纸浆黏度,又能与木素反应,促进木素的降解和脱出,缩短了蒸煮时间,提高了蒸煮效率。

目前,利用蒽醌作为蒸煮助剂的制浆方法有:烧碱-蒽醌(NaOH-AQ)法、硫酸盐-蒽醌(KP-AQ)法,多硫化物-蒽醌(PS-AQ)法,中性亚硫酸盐-蒽醌(NSSA-AQ)法、碱