

造纸工人技术读本

白漂浆纸

丁忠柱 编

轻工业出版社

造纸工人技术读本

纸 浆 漂 白

丁 忠 柱 编

轻工业出版社

内 容 提 要

本书是《造纸工人技术读本》之一。书中介绍了纸浆漂白所用各种漂白剂的物理化学性质与制备方法、漂白基本原理以及各种漂白方法的具体工艺条件、漂白设备的结构与性能、操作方法、生产中易发生的问题及解决办法等,对漂白新技术也作了扼要介绍。

本书可作从事纸浆漂白工人的自学用书,也可作为造纸工人的培训教材。

造纸工人技术读本

纸 浆 漂 白

丁忠柱 编

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张: 4 $\frac{21}{32}$ 字数: 101千字

1983年11月 第一版第一次印刷

印数: 1—13,000 定价: 0.44元

统一书号: 15042·1820

出版说明

为了适应当前造纸工人学习技术的需要，我社组织编写了一套造纸工人技术读本。这套读本按造纸生产工序分册出版，主要介绍各工序的基本原理、工艺条件、生产设备的结构与性能、操作方法以及生产中易发生的问题与解决办法等。这套读本可供造纸工人自学，也可作为培训造纸工人的教材。

《纸浆漂白》是造纸工人技术读本之一。本书由丁忠柱编写，其中漂白浆洗涤部分由缪非编写。有关章节由顾大慈供稿，并经其校阅。

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 漂白目的.....	(1)
第二节 漂白技术发展简述.....	(3)
第三节 常用术语.....	(5)
第四节 漂白浆的返黄.....	(6)
第二章 漂白剂	(9)
第一节 氯气.....	(10)
第二节 次氯酸盐.....	(16)
第三节 二氧化氯.....	(35)
第四节 过氧化物.....	(44)
第五节 连二亚硫酸盐.....	(47)
第三章 漂白工艺	(48)
第一节 概述.....	(48)
第二节 氯化.....	(61)
第三节 碱处理和碱精制.....	(64)
第四节 次氯酸盐漂白.....	(70)
第五节 二氧化氯漂白.....	(74)
第六节 过氧化物漂白.....	(76)
第七节 连二亚硫酸盐漂白.....	(80)
第八节 氧气漂白.....	(82)
第九节 置换漂白.....	(85)
第十节 漂白浆的洗涤.....	(89)

第四章 漂白设备	(95)
第一节 间歇式漂白机	(95)
第二节 多段漂白设备	(98)
第三节 漂白浆洗涤设备	(115)
第四节 漂白仪表	(119)
第五章 多段漂白操作	(121)
第一节 概述	(121)
第二节 多段漂白操作规程	(122)
第三节 工艺计算	(125)
第六章 车间生产检验	(134)
第一节 检验项目与目的	(134)
第二节 检验方法	(135)
第三节 车间内简易测定	(139)

第一章 概 论

第一节 漂白目的

纸浆是用机械的方法或化学的方法从植物中把纤维分离出来制成的。无论是用什么方法所制得的纸浆，或无论是用什么植物原料所制得的浆（木浆、竹浆、苇浆、草浆等），都呈淡黄色或褐色。这种浆叫本色浆。主要生产本色纸、本色纸版，如包装纸、水泥袋纸、瓦楞纸等。

但是大多数的纸浆都需要有一定的白度，这是因为洁白的纸，会给人以一种愉快的感觉，在印刷和书写中会使字体清晰，即使是颜色纸也要求有一定的白度，因为这样才会使色泽鲜艳。漂白还会进一步的除去纤维表面的木素和杂质，改善打浆条件，以达到某些纸张的特殊性能。

对于作为特种用途的纸浆，如硝化纤维、醋酸纤维、粘胶纤维等也是通过漂白来达到纯化的要求，也就是获得 α 纤维素高和木素、树脂、半纤维素、灰分等含量低的纸浆。

因此，漂白需根据纸浆品种要求，选择一种或几种漂白剂。这是因为植物原料是纤维素、半纤维素、木素、碳水化合物的各种抽出物及树脂、丹宁等组成。除棉麻外，其它用于造纸的植物纤维素含量约40~50%、木素约20~30%、半纤维素20~30%，其它成分5%。纤维素和半纤维是白色的，其它杂质只要有一点就会使全部浆料变色。化学制浆就是要保留纤维素及半纤维素将其它杂质溶去，但在现有制浆方法中还不能完全除去杂质。供化学加工用的纸浆，某些产品也

不希望含有半纤维素，在制浆中也不能除去。用机械法生产的浆颜色也比原来的深，这是因为在处理过程中受到氧化，木素分子中生成若干发色团。漂白就是利用漂白剂与着色的化合物或杂质发生作用，使他们发生化学变化，这变化的结果就是变为无色的或白色的新物质，或者是变为可溶性物质而从纸浆中除去。

漂白浆根据产品的要求，可以分为下列几类：

制造一般白色纸的漂白浆；

制造高级纸的漂白浆；

制造人造纤维的漂白浆粕；

制造化学加工用的漂白浆粕。

一般的白色纸，白度要求在65~75%，如新闻纸、凸版纸等。

高级漂白纸，白度要求在80%以上。一般用于书写纸、钞票纸、邮票纸、海图纸、胶版纸、打字纸，以及照相原纸等。

制造人造纤维或化学加工用的漂白纸，其白度及强度的要求只是次要的，主要的就是对纯度及化学加工性能的要求。表1为各种本色浆与漂白浆白度值。

表1 各种浆白度表

白度(%)	磨木浆	酸性亚硫酸盐与 亚硫酸氢盐法	中性亚硫酸 酸盐法	冷碱法	硫酸 盐法	造纸品种
15~30			未漂 (NH_4 盐)		未漂	粗包装纸
40~50		未漂 (NH_4 盐)	未漂 (Ca 、 Na 盐)	未漂		
55~65	未漂	未漂(Ca 、 Na 盐)	半漂	半漂	半漂	新闻纸、薄页纸

续表

白度(%)	磨木浆	酸性亚硫酸盐与 亚硫酸氢盐法	中性亚硫酸 酸盐法	冷碱法	硫酸 盐法	造纸品种
70~85	半漂	半漂	全漂		全漂	涂料纸
87~93		全漂			精漂	高白度薄纸
95~99		精漂				特漂薄纸、漂 白纸版

第二节 漂白技术发展简述

勤劳智慧的中国人民，不但是造纸术的发明者，同时也是纤维漂白技术的最早应用者。我国最早的麻织物漂白，就是利用空气、日光进行的。古时所用的纸大都是用破布、麻头、树皮和渔网等原料制成的，这些纸，如名扬中外的宣纸也是暴露在空气及日光中进行漂白的。但是这种漂白方法，花的时间很多，劳动强度大，生产量也低，不适于大规模生产。

1774年瑞典化学家发现氯与植物纤维接触具有显著的破坏色泽的特点。稍后一些时间，又发现了用气体氯通过氢氧化钠溶液或石灰乳可制造漂液，但这种溶液不易贮藏和运输，因此就用氯气处理熟石灰，制成了漂白粉。于是第一次有商品漂白剂生产，这才摆脱了原始的漂白方法。

1930年左右，由于解决了运输及贮存等问题，气体氯才被运用到造纸工业上来。氯气的被采用，可以被视为漂白技术的第一次重大革新。因为硫酸盐木浆是非常难漂的一种纸

浆，只用次氯酸盐是不易漂白的，在采用了氯气的三段漂后才获得了半漂浆。到40年代采用多至九段漂，硫酸盐木浆白度可达85度。

为了进一步提高漂白浆的白度及强度，希望找到一种能除去浆中残留的木素，又不损伤纤维的漂白剂。1921年发现了二氧化氯具有这样的特性，但因当时工业化生产的二氧化氯价格较贵，同时二氧化氯有毒、易爆炸以及具有腐蚀性，以后一直在研究解决这些问题的方法。所以直至1947年才开始在生产上采用，至60年代已非常普遍。由于二氧化氯的应用，进一步提高了硫酸盐浆的白度、强度，减少了漂白的段数，使硫酸盐木浆在产量上占绝对优势。可以说应用二氧化氯漂白是漂白技术上的第二个突破。

由于制浆工业的发展与造纸原料之间的矛盾日趋突出，因此高得率浆、木片磨木浆、机械浆、化学机械浆等生产方法逐渐被推广。这些制浆方法的特点是脱木素不彻底或根本没有脱木素，如果采用一般的氧化性漂白剂来脱木素，在技术上、经济上都是不合适的。后来找到了过氧化物和连二硫酸盐漂白剂，既保留了木素，又达到了漂白的目的。用过氧化物与连二亚硫酸盐漂白机械浆，白度已可以达到80度左右。

目前，化学浆的漂白基本上还是以含氯漂白剂为基础，因而漂白废水污染严重。为了加强环境保护，于是发展了氧碱漂白以及洗涤水封闭循环等技术。氧碱漂白是60年代以后发展的较新的漂白方法，它具有漂白费用低，污染少，漂白浆得率高的特点。它应用于漂白前段，代替氯化与碱处理段，到70年代已成功的用于生产。

多段漂白的应用，取得了提高纸浆白度以及减少返黄的

效果，但实际多段漂需要较多设备，增加投资和厂房占地面积。为了克服上述弊病，国外经过多年研究，发展了置换漂白技术，即在一个塔内完成多段漂白，基本上取消了中间洗浆过程。目前国外已有一些厂在采用。

第三节 常用术语

有效氯 最常用的氯和含氯的漂白剂中都含有“有效氯”。有效氯是指与未漂白浆中的残余木素和有色物质起反应的氧化当量。漂液中有有效氯的含量可用碘量法进行测定，其单位用克/升（或%）表示。有效氯含量高，漂白能力大。

残氯 在漂白结束时，仍然存在于浆中的有效氯。

加入氯的百分率 在一个漂白段中，被加入的有效氯量对纸浆绝干重量的百分率。

氯消耗百分率 在一个漂白段中，有效氯消耗量对纸浆绝干重量的百分率。

漂率 纸浆漂白到预定的白度时，所需要的有效氯量对纸浆绝干重量的百分率，它也是衡量纸浆质量的一个指标。

硬度 表示纸浆蒸煮的程度。我国常用高锰酸钾值表示浆料的硬度，此外还有用卡伯价表示的。所谓高锰酸钾值或卡伯价是指1克绝干浆（经过洗涤）在特定的酸度、温度和时间等条件下，所消耗的0.1N高锰酸钾标准溶液的毫升数。高锰酸钾值高，即硬度高，表示浆中木素含量高。硬度高的浆难以漂白。

白度 是指纸浆漂白的程度。纸浆的白度是用白度计测定的。我国规定以氧化镁板作为测定白度的标准板，把此板对光的反射率定为100%，或称为100度。纸浆的白度是指纸

浆对光的反射率，相对于氧化镁标准板对蓝光反射率比值的百分数。如果纸浆的反射率是标准板反射率的80%，则试样的白度为80%，或称为80度。国外一般用电子反射计测定，测得的白度以%G.E.表示。

第四节 漂白浆的返黄

漂白浆存放一段时间后，白度会下降。严重时返黄后的白度达不到质量要求。

返黄值的表示方法有两种：一种是返黄前的白度减去返黄后的白度，另一种用返黄率表示：

$$\text{返黄率} = \frac{\text{返黄前白度} - \text{返黄后白度}}{\text{返黄前白度}} \times 100\%$$

引起返黄的原因很多，大致如下：

- (1) 纸浆中有残余木素；
- (2) 纤维素和半纤维素中的羰基；
- (3) 纸浆中所含的抽出物；
- (4) 金属离子；
- (5) 纸浆急剧的干燥；
- (6) 纸浆的纤维形态：如亚硫酸盐木浆的细小纤维，以及草类浆中的杂细胞；
- (7) 纸浆受光、热和温度的影响；
- (8) 漂白浆洗涤后仍含有残氯。

一般来说，含木素多的纸浆易返黄。对于纯度较高的纸浆，或经充分漂白的纸浆，木素含量很少，但它仍对纸浆返黄产生影响，其主要原因是一些木素降解的低分子物构成的。

纤维素和半纤维素大分子带有较多的羟基(—OH)和少数醛基(—CHO)，在漂白过程中得到氧化后，羟基和醛基都能够转化为羰基或羧基(—COOH)。当羟基、羧基、醛基、羰基并存于纤维素和半纤维素大分子中，即会发生较显著的返黄现象。一般认为，羰基活性最大，是导致返黄的主要根源。

正常的氯化一般不会影响纸浆的返黄，但由于氯加入量过多，温度过高，时间过长或混合不均匀而产生“过氧化”，则导致纤维素和半纤维素中羟基氧化为羰基，增加了返黄。

次氯酸盐漂白中控制pH值是很重要的。当pH值在7以下，羟基被氧化转变为羰基，使纤维素发生降解，并增加纸浆的返黄。pH值在8~9以上，羟基和羰基均会受氧化而生成羧基，返黄现象减轻。所以次氯酸盐漂白应在碱性范围内进行。

热碱抽提对减轻纸浆返黄有显著效果。它既可以除去树脂、半纤维素，又可破坏纤维素中的羰基。碱抽提的温度高，用碱量多，时间长对减少返黄有利。

浆料中的金属离子，特别是重金属离子，对纸浆的返黄也有很大影响。这些金属离子在漂白中会起催化作用，加速漂白过程氧化反应。因而应减少浆料中混入的金属离子，注意生产用水的处理。

纸浆中的树脂等，在漂白中生成氯化的碳氢化合物，在存放中是不稳定的，会分解出碳氢化合物，而变为深褐色。

草浆含有较多杂细胞，杂细胞的木素和灰分含量都比较高，杂细胞比表面又较大，较易导致返黄，在漂白前除去杂细胞可以减少返黄。

加强漂后浆料的洗涤，使残氯及浆料中降解产物去除干

淨，减少树脂含量，能减轻返黃现象。

采用二氧化氯或氧碱漂白，选择性的氧化破坏木素结构中的有色基团，不会使纤维素和半纤维素受到较大的降解，因而可减轻返黃现象。

第二章 漂 白 剂

现已有许多漂白剂用于纸浆的选择性的漂白反应，大多数的漂白剂为氧化剂，其中最重要的是单体氯、次氯酸盐、二氧化氯及过氧化氢。下面所列是一些氧化性的漂白剂：

次氯酸钙	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$
次氯酸钠	NaClO
次氯酸	HOCl
高锰酸钾	KMnO_4
过氧化氢	H_2O_2
过氧化钠	Na_2O_2
亚氯酸钠	NaClO_2
二氧化氯	ClO_2
臭氧	O_3
二氟化氧	F_2O
氧-碱	$\text{O}_2\text{-NaOH}$
氯	Cl_2

除了上述的氧化性漂白剂外，还有还原性漂白剂。常用的还原性漂白剂为连二亚硫酸盐。下面所列是一些还原性漂白剂：

硼氢化钠	NaBH_4
二氧化硫	SO_2
亚硫酸氢钠	NaHSO_3
亚硫酸钠	Na_2SO_3
连二亚硫酸钠	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

连二亚硫酸锌

ZnS_2O_4

连二亚硫酸钙

CaS_2O_4

近年来在国内常用的漂白剂有氯、次氯酸盐。随着生产的发展二氧化氯亦逐渐在使用中。

第一节 氯 气

一、氯气的性质

氯气在常温常压下是一种黄绿色气体，具有窒息气味，对人的呼吸器官有强烈刺激作用，毒害性较严重。空气中氯含量每立方米在900毫升时，人立即死亡；含量为35~50毫升在一小时内引起死亡。允许极限浓度为0.001毫克/升。氯气比空气重2.44倍，因而任何泄漏的氯气总是沉于最低的地面上。1立方米气体氯在一个大气压和0℃时重3.22公斤。

液体氯是橙黄色，比水重1.46倍，多半用氯瓶及槽车贮存和输送。

氯在水中有一定的溶解度，氯化用氯制成氯水即是利用这一特性，下面列举不同室温时氯的溶解度：

10℃时 1升水中能溶9.9克氯，

15℃时 1升水中能溶8.5克氯，

20℃时 1升水中能溶7.3克氯，

25℃时 1升水中能溶6.4克氯，

30℃时 1升水中能溶5.7克氯。

常压下氯在-33.6℃变为液体，氯气液化所需要的压力是随着温度的高低而变化的，如表2所示。

表 2

液 氯 的 蒸 汽 压

温度 (°C)	毫米汞柱	温度 (°C)	大 气 压	温度 (°C)	大 气 压
-88	37.5	-30	1.2	35	9.95
-85	45.0	-25	1.5	40	11.5
-80	62.5	-20	1.84	45	14.7
-75	88	-15	2.23	60	18.6
-70	118	-10	2.63	70	23
-65	159	-5	3.66	80	28.4
-60	210	0	3.66	90	34.5
-55	275	5	4.25	100	41.7
-50	350	10	4.95	110	50.8
-45	445	15	5.75	120	60.4
-40	560	20	6.62	130	71.6
-35	705	25	7.63	146	93.5
-33.6	760	30	8.75		

从上表可看出如果知道温度及容器内的压力，就可以知道容器内是液态氯或气态氯了。同时也可理解液氯气化时为什么要加温，为何不可靠近热的地方贮存。氯的水溶液叫氯水，如果令其冷却至 5 °C 以下，氯的水化物乃开始生成。氯的水化物是一种灰黄色结晶，系由 1 个分子氯和 8 个分子的水结合而成，可以用化学式 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 表示，如果将氯水静置，氯乃逐渐由水中逃逸在空气中。

除水以外，氯气能溶解于多种有机溶剂中，此外，氯气易为活性炭所吸收，防毒面具即是利用这种特性。

氯气的化学性质是随条件不同而变化的。例如，干的氯