

第一章 绪 论

造纸工业是以植物纤维为主要原料的化学加工工业，在纸张的生产过程中需要加入很多化学品，其中一类属于基本化工原料，如烧碱、矾土、硫化钠、氯气、次氯酸钙、瓷土等；另一类则属于添加量较少的化学品，如施胶剂、消泡剂、染料、助留剂、增强剂、特种纸加工用化学品等，该类化学品大部分是属于精细化学品的范畴，具有用量小、附加值高、生产技术要求高、功能性强，对提高纸张的最终质量和功能、保持纸机的清洁都有非常重要的作用，可称为造纸（专用）化学品。造纸工作者一般把造纸化学品中用量在1%~2%的化学品也称为造纸助剂。

造纸工业使用造纸助剂有着悠久的历史，但近年来随着纸机车速、自动化程度的提高，环境保护力度的加大，新的造纸助剂品种越来越多，造纸化学助剂的使用也越来越普遍。特别是我国以草浆为主要原料的国家，要以草类原料生产出高质量的纸张、提高生产效率，就必须借助造纸化学助剂的使用。例如，在用草浆生产高强度纸张时就必须使用增强剂以提高纸张的强度，使用助留剂时可大大降低细小纤维和填料的流失，废纸造纸中使用脱墨剂可大大提高再生纸的白度和质量，如证券纸要使用湿强剂、书写纸要使用施胶剂以及涂布纸需要更多的造纸助剂。特种加工纸需要的化学品就更多。总之，造纸化学品在纸的生产和加工过程中已经越来越重要，已引起了造纸工作者和化学品生产人员的高度重视。

1.1 造纸化学品的分类

除了前面提到的第一类基本化工原料外，对于第二类造纸化学品根据造纸工艺过程可分为制浆用化学品、造纸化学品和加工纸用化学品三大类。

1.1.1 按制浆造纸过程分类

(1) 制浆化学品

蒸煮助剂：用于加快化学制浆蒸煮的速度和得率，常用的一般有萘醌及醌类衍生物、表面活性剂添加剂等。

消泡剂：用于制浆、造纸、涂布等过程的消泡，主要品种有煤油或乳化煤油类、脂肪酸酯类、低碳醇类、有机硅类、酰胺类等。

脱墨剂：用于废纸的回收再制浆中的脱墨，提高纸浆的白度、消除各种杂质等，主要由表面活性剂、螯合剂、漂白剂、洗涤剂，抗再沉淀剂等组成。

漂白助剂：主要用于纸浆漂白过程中，起到提高白度、防止漂白纸浆的返黄等目的，一般品种有氨基磺酸、DTPA、EDTA，过氧乙酸，防止返黄的羟甲基次磷酸等。

树脂控制剂：用于制浆造纸的整个过程，防止树脂产生沉淀、结垢等，一般有阴离子、阳离子表面活性剂、滑石粉、硫酸铝等物质。

纸浆防腐剂：防止制浆造纸过程中出现腐浆等目的，一般有异噻唑啉酮类、有机卤素类、阳离子表面活性剂类。

(2) 造纸化学品

浆内施胶剂：施胶剂添加于纸浆内，以起到施胶作用，一般有松香皂化胶、强化松香胶、分散松香胶（阴离子分散

松香胶、阳离子分散松香胶），合成中性施胶剂、石油树脂施胶剂、反应性施胶剂（AKD、ASA 等）。

表面施胶剂：用于纸张的表面施胶，改进纸张表面强度，减轻掉粉、掉毛等现象，主要有改性淀粉类如氧化淀粉、醋酸淀粉、交联淀粉；改性纤维素类如羧甲基纤维素；合成高分子类如聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物；蜡乳液等；天然高分子类如壳聚糖、明胶等。

增湿强剂：用于抄造湿强度的纸张时使用，一般有三聚氰胺甲醛树脂类、脲醛树脂类、聚酰胺环氧氯丙烷树脂类、双醛淀粉类、乙二醛聚丙烯酰胺类等。

干强剂：用于提高纸张物理强度和造纸车速，一般有聚丙烯酰胺类如阴离子、非离子、阳离子、两性离子型等；淀粉及其改性物如阳离子淀粉、磷酸酯淀粉、两性淀粉等；聚酰胺类；聚丙烯酸类；天然胶及其改性物如阳离子瓜尔豆胶、槐胶等；丙烯酰胺接枝淀粉类；壳聚糖及其改性物如壳聚糖交联阳离子淀粉、壳聚糖交联聚丙烯酰胺、壳聚糖接枝丙烯酰胺等。

助留助滤剂：用于增加填料、细小纤维、施胶剂等助剂的留着，一般有矾土；高相对分子质量（以下简称分子量）的聚丙烯酰胺（阴离子、阳离子、非离子型等）；淀粉改性物如阳离子淀粉、接枝共聚淀粉；壳聚糖改性物如壳聚糖接枝丙烯酰胺等，聚二烯丙基二甲基氯化铵；海藻酸钠、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂等。

纸张柔软剂：用于提高某些纸种的柔软性和手感舒适等目的，一般有阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、高碳醇、高分子蜡、有机硅高分子、硬脂酸聚乙烯酯等。

纤维分散剂：用于生活用纸的生产，促使纤维分散均

匀，使其膨松柔软，一般有聚氧化乙烯、阴离子聚丙烯酰胺、海藻酸钠等。

纸张染料：用于色纸的染色，一般有酸性染料、直接染料、活性染料三类。

荧光增白剂：为了提高纸张的白度和光学性能而加入，一般有 VBL、BC、ABP 等各种荧光增白剂。

毛毯清洗剂：用于造纸机的铜网清洗，一般由阴离子、非离子表面活性剂、助洗剂组成。

(3) 加工纸用化学品

涂布胶乳：天然高分子如阿拉伯胶、骨胶、明胶、干酪素、皂胶、豆胶；改性天然高分子如淀粉改性物（羧甲基淀粉、羟乙基淀粉等）、纤维素改性物如羧甲基纤维素；合成高分子乳液如丁苯胶乳、丁腈胶乳、聚乙烯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、改性醇酸树脂、聚氨酯等。

涂布助剂：消泡剂如 MPO、OTD 消泡剂；润滑剂如硬脂酸钙分散液；防腐剂如异噻唑啉酮、对氯间甲苯；分散剂如六偏磷酸钠、粘度调节剂聚丙烯酸等。

其他化学品：防油剂如有机氟施胶剂；防粘剂有机硅等；防水剂如乳化蜡、乳化聚乙烯蜡等，防锈剂，隔离剂，烘缸防粘剂如乳化蜡；阻燃剂；显色剂等。

1.1.2 根据其使用目的分类

根据使用目的，可将造纸化学品分为过程助剂和功能助剂两大类。

(1) 过程助剂

过程助剂有助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、树脂控制剂、毛毯清洗剂、烘缸防粘剂、铜网寿命延长剂等，以提高纸张成形过程效率为主，达到纸机清洁、防止生产波动的

目的。

(2) 功能助剂

功能助剂有干强剂、湿强剂、施胶剂、染料、增白剂、柔软剂、防油施胶剂、涂布加工纸助剂、抗静电剂、防水剂、隔离剂、防锈剂、阻燃剂等，以提高纸张质量和改善最终使用性能。

1.2 造纸化学品的发展

随着社会进步和人类生活水平的提高，对纸张和纸制品的需求量愈来愈大。纸的品种不断增加，质量逐步提高，应用范围日益扩大。这一切对造纸原料、工艺设备、化学助剂等提出了更高的要求。我国 1996 年纸和纸板年产量 2000 万吨，500 多个品种，占世界第三位。我国森林资源较少，造纸纤维原料中木纤维不足 25%，今后造纸工业仍然必须以草浆为主要原料。要制得高质量的纸张，必须配合高质量的化学添加剂。造纸工业对造纸化学品将提出更多更高的要求，适时地研制、开发造纸化学品对我国造纸工业的发展是至关重要的。

1.2.1 我国造纸化学品生产与应用存在的问题

造纸化学品通常指纸和纸板加工制造过程中应用的所有化学品，也包括填料、苛性钠、液氯、石灰和硫酸铝等常用化学品。本书所介绍的造纸化学品是指除这些大量通用的化学品以外的各种造纸专用化学品，用量约占纸张总产量的 1%~2%。它们的用量少，但对纸张质量和性能却能起到决定性的作用。国外这方面的发展十分迅速，如美国 60 年代造纸化学品仅 66 个品种，到 70 年代就增加到 211 个品种，

进入 80 年代后已增加到 400 多个品种。我国目前生产造纸化学品的有 60 多个厂家，生产 30 多个品种，有 200 多个牌号，年产量仅 10 万吨，与发达国家相比，仍处于落后状态。与国外造纸化学品生产比较，我国造纸化学品生产与应用主要差距体现在如下方面：

(1) 品种少、产品老化、质量差

我国目前可生产 200 多个牌号的造纸化学品，阴离子分散胶近几年才开始在我国造纸厂应用，而国外中性施胶剂、乳液松香胶及阳离子松香胶已经大量应用，施胶工艺已经由酸性向中性施胶过渡。国外在各道工序都有相应的造纸助剂，而我国则存在品种少、缺乏高档造纸助剂的问题，这样生产的纸的质量多为中、低档，且品种有限，难以和国外竞争。在涂布剂和涂布助剂方面，我国生产的品种很少，而国外的这类化学品品种较多，能够赋予纸及各种纸制品不同风格和优良的品质。例如仅西欧就有 190 多家公司生产造纸化学品，有 200 多种牌号，几乎覆盖所有种类和品种。

我国大多数中小型厂家以生产低档纸为主，大中型厂家设备老且更新慢，生产纸张的质量和品种有限，各种新型助剂未得到应用和推广。例如助剂不配套，这就限制了各种加工纸的研制和生产；中性施胶剂品种和性能不稳定，也就使得中性施胶工艺难以实施。

(2) 基本化工原料质量差、品种少

用于造纸化学品生产的基本化工原料，如 $C_{15} \sim C_{30}$ 高碳醇、高碳酸酯、二异氰酸甲苯酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚丙二醇(PPG)、阴离子型和两性离子型表面活性剂、烃类(液蜡、聚乙烯蜡)、氧化石蜡、有机硅、有机氟等，都不能保证供应。这归因于我国基础化工实力尚不雄

厚，可提供给造纸化学品生产各种原料及中间体较少，有很多原料目前尚不能生产。

(3) 科研力量薄弱、开发投入少

我国造纸助剂的研制和开发大多数是模仿国外同类产品，在创新方面则投入更少。研究造纸化学品的人员数目少，又对造纸工艺和湿部化学不熟悉，特别是企业对新型造纸化学品的性能、使用方法缺乏基本的了解，对应用工作重视不够。

1.2.2 主要造纸化学品发展趋势

(1) 制浆化学品

蒸煮助剂：采用醌类与表面活性剂复配来提高蒸煮效率，将蒽醌及其衍生物改性来改善水溶性。

脱墨剂：将向浮选法和浮选-洗涤法过渡，相应的浮选法脱墨剂将从硬脂酸盐（如钠盐）向脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪醇聚氧乙烯醚为主发展。洗涤法脱墨剂在相当一段时期内仍占我国脱墨剂的主流地位，在加快油墨解离和抗再沉积、提高浆料白度方面，高分子表面活性剂、分散剂以及漂白稳定剂将发挥重要作用。将有机溶剂和表面活性剂复配制成乳状液，也是成功之道。

消泡剂：乳化煤油等烃类消泡剂仍将大量使用，但酰胺型（如硬脂酸乙二酰胺）和聚酯型（如硬脂酸环氧乙烷酯）其消泡效果是乳化煤油的10倍以上，且用量少，所以，今后消泡剂的发展应以更快更好的消泡效果受到重视。

有机硅高分子在抑泡方面有极佳效果，水乳性硅油或硅油和其他消泡组分的复合乳液将值得开发。但有机硅的价格较高，限制了其应用。

(2) 抄纸化学

施胶剂：松香乳液特别是细微乳液（乳胶颗粒尺寸 $\leq 0.3\mu\text{m}$ 仍是目前研究的热点。阳离子分散松香胶、各种中性施胶剂的应用，将使造纸过程能少用甚至不用矾土，而改用廉价的碳酸钙作填料，可提高纸张白度和表面适印性能，节约纤维原料，降低生产成本。阴离子松香胶的生产成本较低，且配方技术和生产工艺已经成熟，施胶时不需要改变现行工艺，特别是阴离子松香胶的中性施胶，目前已经取得了很大的进展，在生产中已有所应用，相信其会有很强的生命力。中性施胶剂开发的品种有反应性和阳离子性两种。前者如双烯酮（AKD）、烯基丁二酸酐（ASA）、脂肪酸酐、异氰酸酯等。这些施胶剂活性高，乳液贮存期短，对其改性以提高施胶效果和乳液稳定性仍值得研究。后者有脂肪酸、多乙烯多胺与环氧丙烷缩聚物以及通过游离基共聚反应生成的阳离子树脂等（如苯乙烯-二甲氨基乙基丙烯酸酯共聚物，苯乙烯-马来酸酐共聚后，再与多乙烯多胺及环氧氯丙烷反应来改性）。

增湿强剂：热固性聚酰胺环氧氯丙烷树脂系列产品将继续得到开发。阳离子型的三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂、双氰胺缩醛树脂主要应解决其贮存期间易凝胶的问题。由于以聚酰胺环氧氯丙烷树脂（PAE）为代表的聚酰胺适用于中性施胶，且不含甲醛，所以在各种食品包装纸、化妆品用纸和餐巾纸方面将大有作为。聚乙烯亚胺作为阳离子型湿强剂具有特别好的效果。聚乙烯亚胺在其他方面的应用也将引起高度重视，今后其单体的制备及聚合反应的研究将会日益深入。聚丙烯酰胺和乙二醛混合，在浆内可形成交联结构，亦具有理想的湿增强效果。

助留、助滤和增干强剂：各类改性淀粉和聚丙烯酰胺仍

为主要品种。两性离子 PAM 和两性淀粉、聚酰胺、聚乙烯亚胺、壳聚糖及其衍生物、各种改性纤维素、聚丙烯酰胺接枝淀粉（各种离子型）将日益增多。国内淀粉改性物系列产品无论从数量上、品种上将稳步增加。将逐渐从阴离子型为主向以阳离子型为主过渡，两性淀粉目前已进入应用阶段，但制备方法有待于改进，品种会不断增多。

聚丙烯酰胺由于价格昂贵，故和改性淀粉共聚或共混是适合我国国情的。另外，研究聚丙烯酰胺系列产品分子量及其他结构因素对增强、助留、助滤甚至表面施胶性能的影响，也具有理论和实际价值。

（3）加工纸用化学品

涂布粘合剂：除应用酪素、丁苯胶、丁腈胶外，应研制和开发各种改性酪素、改性纤维素、丙烯酸树脂、乙酯树脂、聚氨酯、聚酰胺等。

涂布助剂：需要开发的是各种有机助剂和高分子助剂，如流动性调节剂（降粘剂如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、尿素、双氰胺等）；增稠剂则有甲基纤维素、聚氧化乙烯、聚丙烯酰胺、羟乙基纤维素等），润滑剂（高分子蜡、硬脂酸聚乙烯酯等），颜料，分散剂（如聚丙烯酸钠、羟乙基纤维素等）等。

其他加工纸用化学品：这将是今后开发的重点，事关造纸业的长远发展。随着环境保护日益受到重视，各种纸质包装材料、纸质餐具都需要防水、防污、防油处理，所以各种防水剂（各种蜡乳液、有机硅高分子等）、有机氟施胶剂的使用将会大大增加，离型剂（有机硅乳、乳化蜡、乳化聚乙烯蜡等）、剥离剂（有机硅高分子）、防锈剂（胺类、酰胺、咪唑啉等）等，都有许多空白点等待去开发。

我国是造纸的大国之一，目前仍以非木材纤维为主要造纸原料，目前纸和纸板的年产量约为 2600 万吨，每年约需造纸化学品 20~40 万吨，而实际产量只达 10 万吨左右；到 2000 年，纸和纸板的产量将达 3000 万吨左右，对造纸化学品需求量将达到 30~50 万吨。另外在废纸再生工程和各种化机浆配抄优质纸的生产过程中，更需要加入各种化学品以提高质量。

加工纸对各种化学品的依赖性更大，并且加工纸的性质在很大程度上取决于所添加的化学品。加工纸用化学品的结构和性能对纸的物理、机械性能有决定性的作用。但我国在这一领域与先进国家相比有着较大的差距，在品种、质量及用量等方面都有巨大的开发潜力。

第二章 制浆化学品

2.1 概 述

目前，造纸主要的蒸煮方法有：烧碱法、硫酸盐法、碱性亚硫酸钠法、中性亚硫酸钠法、亚硫酸氢盐法和酸性亚硫酸氢盐法几种。烧碱法的蒸煮主要使用苛性钠，硫酸盐法的蒸煮液为氢氧化钠和硫化钠的混合液；碱性亚硫酸钠法的蒸煮液为氢氧化钠和亚硫酸钠的混合液，中性亚硫酸钠法的蒸煮液主要为碳酸钠和亚硫酸钠，亚硫酸氢盐法则为亚硫酸氢镁和亚硫酸氢钠。新的制浆方法虽有相当进展，但完善推广仍需较长时间，短期内不会成为主要制浆方法。

为了加速脱木素速率或保护纤维素和半纤维素使之不降解，或同时达到这两个目的，造纸工作者发展了添加蒸煮助剂的蒸煮技术。主要有：

添加无机氧化性助剂，如多硫化钠的硫酸盐法和添加亚硫酸钠的碱法蒸煮技术等。用添加多硫化钠或亚硫酸钠蒸煮可提高得率，由于多硫化钠的氧化作用，它能使纤维素和半纤维素的醛末端基氧化成各种稳定的糖酸末端基，从而停止剥皮反应，提高蒸煮得率。

添加无机还原性助剂，如硼氢化钠和连二亚硫酸钠的碱法蒸煮技术。硼氢化钠和连二亚硫酸钠是较强还原剂，能使纤维素和半纤维素的羰基还原为羟甲基，从而避免了纤维

素和半纤维素的剥皮反应，提高得率。

添加有机氧化性助剂，如蒽醌及其衍生物二氢二羟基蒽二钠盐(DDA)等的蒸煮技术。在碱法和硫酸盐蒸煮中，蒽醌在蒸煮中的作用首先是氧化碳化合物的还原性醛末端基，使之变成羧基从而避免剥皮反应，蒽醌本身则还原成蒽氢醌。在碱性溶液中，蒽氢醌电离成蒽氢醌离子，然后互换为蒽酚酮离子与木素亚甲基团结构反应，起到硫化钠的作用，反应后蒽酚酮离子变回蒽醌，继续对碳水化合物进行氧化作用。这样，氧化还原作用的结果，既保护了碳水化合物，提高了得率，又促进了脱木素反应。因此，蒽醌可代替硫化钠，与硫酸盐比，它还能有效地促进胞间层木素的脱除和细胞壁中残余木素的脱除，从而缩短了蒸煮时间。蒽醌以及衍生物蒸煮助剂的优点是无臭，对环境污染小，制浆速度快，耗能小，碱和漂白化学品用量小，纤维得率高，缺点是抄造的纸和纸板中蒽醌含量达 25mg/kg，不能用于食品包装。

添加表面活性剂及其复配物的蒸煮技术。表面活性剂对蜡质、蛋白质和脂肪等具有很强的乳化、分散、脱除作用，同时，表面活性剂还可在蒸煮过程中，降低蒸煮液的表面张力，促进蒸煮液向纤维的渗透、润湿、分散作用。氨基磺酸则能防止剥皮反应、提高纸浆得率。

蒸煮的过程，实际上包含着很多物理过程和化学反应，依据蒸煮进行的程度，各个时期所进行的物理过程和化学反应均有很大差别。在纤维与碱液接触的初期，主要是以扩散、渗透为主的物理过程，扩散和渗透虽同为促使纤维与药液接触的两个方法，但其作用机理却有本质的差别。渗透是借助于自然表面张力和外部施加的压力，使化学药液通过纤

维的毛细管而充分与纤维接触，而扩散只有在纤维原料被药液饱和后，依靠药液的浓度梯度而推动有效成分与纤维充分接触。这一过程进行的快慢在某种程度上决定了成品浆的均匀性和蒸煮时间的长短。研究工作者一直在努力寻找措施加快扩散、渗透过程，以使其第一步能尽快完成。

蒸煮过程的第二步是纤维间木素的溶出和纤维的分离过程。随着扩散、渗透的进行，纤维间的木素很快与 NaOH 作用，变得疏松易于分离。

虽然 NaOH 的加入能够促使木素溶出，但同时在碱法蒸煮中，纤维、半纤维素与蒸煮液也同时发生化学作用并降解成可溶的低分子量产物，从而使制浆收率降低，因此，制浆的第三步是如何控制、限制碳水化合物（纤维素和半纤维素）与碱液的反应。

一般来讲，蒸煮助剂的开发方向是如何加快纤维的分离，并能尽可能地保护纤维素尤其是半纤维素不致于水解破坏。对于蒸煮过程来讲，第一、第二步均要求进行的愈快愈好，而第三步则要求尽可能完善地保护纤维。一般来讲，蒸煮助剂对纤维的离解作用愈强，对木素的溶出能力愈强，对碳水化合物的破坏性就愈强，这是一对相互关联的矛盾。研究工作者正是基于这一出发点，在进行着长期不懈的努力。

就碱法制浆来讲，硫酸盐法实际上是烧碱法为了加速第一、二步和延缓第三步反应的改良发展，它是德国化学家 Dahl 于 1879 年发现的。早期的烧碱法因为制碱工艺（苛化法）的缘故，所用烧碱均不同量地含有 Na_2CO_3 。当用部分 Na_2CO_3 补充烧碱法损失的碱时，在废液燃烧时硫酸盐还原成硫化物。“硫酸盐法”这个名称很容易使人产生误解，以为硫酸盐是蒸煮的活性物质，实际上，活性物质仍然是

NaOH 内部的硫化物、硫酸盐均起到加速渗透、扩散和减少碳水化合物降解的作用。一般学者认为，烧碱法比较成熟的改良可分为三个时期：单纯的烧碱法、硫酸盐法、蒽醌或硼氢化钠烧碱法。但最近几年在西方国家发展起来的高分子表面活性剂—碱法，很有可能成为新一种改良烧碱法，因为该种方法是由德国的化学家 L.Hal 首先提出来的。

对于蒸煮的第一步来讲，渗透是非常重要的，一般来讲它遵循 Pouseulle 方程：

$$\frac{V}{T} = \frac{nr^2\Delta p}{L\eta}$$

式中 V ——在时间 T 内通过毛细管的液体体积；

n ——毛细管的数量；

r ——毛细管的半径；

η ——液体的粘度；

Δp ——压力降；

L ——毛细管长度。

从上述方程可以看出，对于一定的原料纤维来说， n 、 r 均为定值， L 虽有变化，但不能无限减小。对于蒸煮工艺来说，比较容易变化的是 Δp 和 η 值， Δp 由于受设备制造材质和经济因素的局限，不可能无限增大。对蒸煮助剂来说，改变蒸煮液体的粘度 η 值就成为关键。从这一点来讲，表面活性剂可以在蒸煮方面发挥以下几方面的作用：

运用表面活性剂的润湿性能。在蒸煮液中加入表面活性剂可增加蒸煮液对原料的润湿能力，从而加速蒸煮液的渗透、扩散以及对原料的溶胀作用，使蒸煮液能有效、快速地

发挥作用。

由于蒸煮是在一定浓度的烧碱溶液中进行，而 NaOH 溶液的界面张力很高，很难渗透到纤维内部，故在蒸煮过程中可加入表面活性剂，降低溶液的界面张力来加快碱液的渗透，所以蒸煮所用表面活性剂取决于它降低界面张力的能力和渗透作用速度。

同时蒸煮原料所含的油脂、蜡质均为脂肪类物质，从结构的相似性出发，宜采用脂肪醇聚氧乙烯醚与烷基苯酚聚氧乙烯醚配合使用，且前者的润湿力又超过后者，有利于降低气 - 液界面张力和液 - 固界面张力，从而提高润湿效果。阴离子和非离子表面活性剂复配后界面张力明显地下降，在 NaOH 溶液中，由于离子型表面活性剂受电解质的作用压缩了扩散双电层的厚度，降低了离子之间的排斥作用，使溶液界面的离子表面活性剂排列更加紧密，因而有利于界面张力的降低。

②降低蒸煮液的粘度。使蒸煮液本身容易渗透和扩散到原料中去，在该方面高分子表面活性剂将有很大的潜力；德国化学家 L. Hal 从动力学入手，深入研究了氢氧化钠溶液的物理性能，合成出一种特殊的高分子表面活性剂类材料，能使氢氧化钠溶液的粘度在高温高压下，急剧下降，从而起到加速渗透、扩散的作用。

对纤维素的保护作用。在以上的蒸煮添加剂中，除表面活性剂以外，其他蒸煮助剂能保护纤维素的端羟基以防止剥皮反应的发生，以及避免氢氧化钠对半纤维素的分解等作用。

这类表面活性剂及其复配物蒸煮助剂，如利用高分子表面活性剂与蒽醌衍生物进行接枝，生产出性能优异的蒸煮助

剂是今后蒸煮助剂的发展方向之一。

随着环境保护的要求和能源利用的发展，废纸制浆将成为一种必然，所以，脱墨剂将是一种越来越重要的制浆助剂，本书将专门予以介绍。漂白化学品主要包括漂白剂如二氧化氯、过氧乙酸、过硼酸钠等；漂白助剂如氨基磺酸、金属离子螯合稳定剂 DTPA、EDTA、硅酸钠等；浆料返黄抑制剂如羟甲基次磷酸钠等。漂白助剂的作用一般是提高漂白剂的效率、纸浆白度和漂白浆收率，降低金属离子干扰、防止漂白浆返黄等，目前漂白助剂较少，有待于进一步开发。

2.2 蒽 醌

添加蒽醌蒸煮技术是 70 年代开始发展起来的新技术。蒽醌蒸煮添加剂的作用首先是氧化碳水化合物的还原性醛末端基，使之变成羧基从而避免剥皮反应的进行，蒽醌本身则还原为蒽氢醌。在碱性溶液中，蒽氢醌电离成蒽氢醌离子，然后互换为蒽酚酮离子与木素亚甲基反应，反应后的蒽酚酮离子又变回蒽醌，继续对碳水化合物起氧化作用。这样氧化—还原循环进行，即保护了碳水化合物，提高了制浆收率，又促进了脱木素反应，起到 Na_2S 的作用。

蒽醌为黄色针状结晶，可升华。熔点 286°C （升华）。沸点 $379\sim 381^\circ\text{C}$ 。密度 $1.438\text{g}/\text{cm}^3$ 。闪点 185°C （闭杯法）。不溶于水。在下列溶剂中的溶解度（ $\text{g}/100\text{g}$ 溶剂）为：乙醇 0.44（ 25°C ），乙醚 0.11（ 25°C ），氯仿 0.61（ 20°C ），苯 0.26（ 20°C ）。溶于 90% 硫酸中呈黄色，在 20% 发烟硫酸中呈红色，对眼睛、皮肤、粘膜有刺激性。

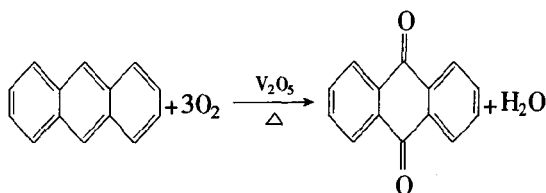
蒽醌一般用作造纸蒸煮助剂，用量约 0.02% ~ 0.05%。

其优点是无臭，环境污染小，制浆速度快，耗能小，碱和漂白化学品用量小，纤维收率高。但该法抄造的纸和纸板不能用于食品用纸和纸板。此外还大量用作染料中间体。化肥工业中用作脱硫剂等。

2.2.1 精蒽氧化法合成蒽醌

(1) 制备原理

在五氧化二钒 (V_2O_5) 催化剂作用下，以热空气在 365°C 使蒽氧化生成蒽醌，其反应式如下：



(2) 生产配方

精蒽 (86% 以上)

1149kg

(3) 生产工艺

把纯度 86% 以上的原料蒽投入气化锅，加热使之熔化，并在 $265 \sim 270^\circ\text{C}$ 下保温。

② 向气化锅中通入过热空气，使蒽鼓泡气化。

蒽蒸气和热空气混合后，进入固定床氧化反应器内，在 $365 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下，在 V_2O_5 催化剂的催化下发生氧化反应，生成蒽醌。

固定床氧化反应器内生成的蒽醌蒸气，进入薄壁冷凝器，冷凝后，收集包装即得产品。