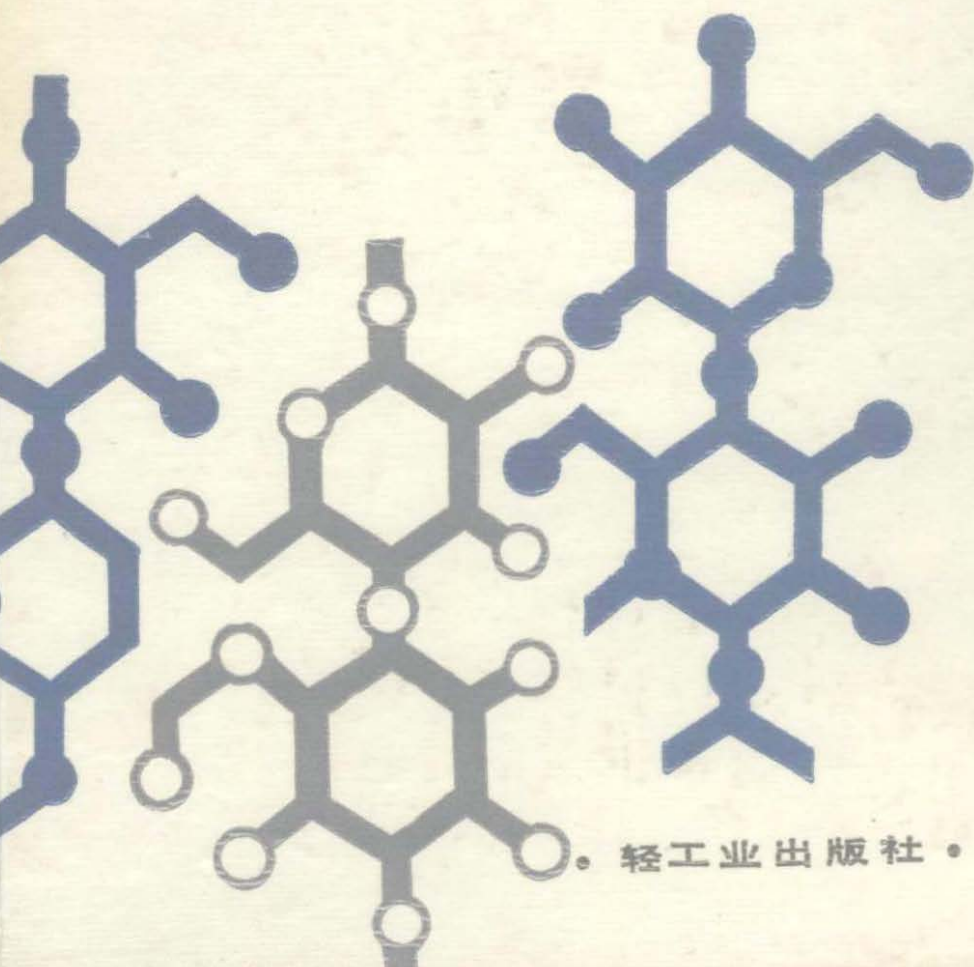


陈嘉翔 • 编著

制浆化学

PULPING CHEMISTRY



• 轻工业出版社 •

制浆化学

陈嘉翔 编著

轻工业出版社

内 容 提 要

本书着重从化学方面介绍国内外制浆方面的研究成就和生产经验。对近代研究手段如色谱、质谱、光谱、核磁共振和X-射线衍射等的具体应用也作了大量的介绍。

本书可供高等院校、科研和生产单位从事制浆造纸工作和人纤浆粕工作的同志进修参考。也可作为高等院校制浆造纸工程专业高年级学生和研究生的选课教材。

制 浆 化 学

陈嘉翔 编著

轻工业出版社出版

北京广安门南滨河路25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

850×1168毫米 印张：15.5 插页：4 字数：337千字

1990年6月 第一版第一次印刷

印数：1—3,000 定价：12.70元

ISBN7-5019-0720-X/TS·0464

前 言

制浆工艺的发展，必然要求制浆化学能够先行，为制浆工艺指明发展的方向和具体的途径。

制浆工业的范围很广，牵涉的化学反应，既有无机的，又有有机的；既有低分子的反应，又有高分子的反应；既有单相反应，又有多相反应。而且，还有许多错综复杂的反应。这些都给研究工作带来一定的困难。但是，由于研究方法和工具（包括仪器设备）的不断改进，制浆化学已经能够作为一门新兴的科学为制浆工艺服务。

本书着重介绍国内外制浆化学方面的研究成果。为了避免与有关教材发生不必要的重复，凡是教材里介绍较多的资料，这里就不再介绍。在遇到一些现代化的研究手段，如气相色谱法、液相色谱法、凝胶色谱法、质谱法；紫外、红外光谱法；核磁共振波谱法、电子自旋共振法；X-射线衍射法和电子显微镜法等时，将从应用的角度加以介绍，而不对仪器本身加以描述。读者如对仪器有兴趣，可查阅有关书籍。

本书共分五章。第一章为制浆原料主要成份的化学结构。主要介绍纤维素、半纤维素和木素的化学结构及其在原料纤维细胞壁中的分布情况。第二章为硫酸盐法蒸煮化学。主要介绍蒸煮液的性质、蒸煮脱木素化学和碳水化合物降解化学、添加助剂的蒸煮化学和预水解硫酸盐蒸煮化学。第三章为亚硫酸盐法蒸煮化学。主要介绍亚硫酸盐蒸煮的脱木素化学、碳水化合物降解化学和添加助剂的蒸煮化学。第四章为纸浆漂白化学。主要介绍各种含氯漂白和含氧漂白的脱木素化学、碳水化合物降解化学和添加助剂的漂白化学，最后介绍了漂白废液的处理。第五章为纸浆改

性化学。主要介绍纸浆接枝共聚和交联的方法、原理和产品的特性与应用。

编 著 者

目 录

第一章 制浆原料主要成分的化学结构	(1)
第一节 纤维素的化学结构与物理结构	(1)
一、纤维素的化学结构	(2)
(一) 纤维素大分子链的构型	(2)
(二) 纤维素大分子链的构象	(3)
(三) 纤维素大分子功能基的红外光谱分析	(5)
二、纤维素的物理结构	(11)
(一) 微细结构	(11)
(二) 结晶结构	(16)
第二节 半纤维素的化学结构及其在纤维细胞壁中的 分布	(45)
一、半纤维素及其各组分的分离与鉴定	(46)
(一) 半纤维素的抽提与各种聚糖的分离	(46)
(二) 聚糖中糖类组分的分离与鉴定	(49)
(三) 半纤维素中酸性基团的测定	(57)
二、半纤维素中各种聚糖的化学结构	(61)
(一) 聚戊糖的种类及其化学结构	(61)
(二) 聚己糖的种类及其化学结构	(65)
(三) 聚戊糖或聚己糖的结构分析	(70)
三、各类植物半纤维素中聚糖的种类及半纤维素在纤维细胞 壁中的分布	(80)
(一) 针叶木半纤维素中聚糖的种类	(80)
(二) 阔叶木半纤维素中聚糖的种类	(81)
(三) 禾本科植物半纤维素中聚糖的种类	(81)
(四) 半纤维素在纤维细胞壁中的分布	(82)
第三节 木素的化学结构及其在纤维细胞壁中的分	

布	(83)
一、木素的分离	(84)
二、木素的化学结构	(85)
(一) 木素结构单元及其生物合成过程	(85)
(二) 木素母体合成木素二聚体、三聚体…多聚体(木素大分子)的过程	(89)
(三) 不同原料中的木素结构模式	(95)
三、木素-碳水化合物复合体	(101)
(一) 木素-碳水化合物复合体的结构	(101)
(二) 木素-碳水化合物复合体的研究方法	(106)
四、木素在纤维细胞壁中的分布	(107)
(一) 木素在纤维细胞壁中的分布情况	(107)
(二) 木素在纤维细胞壁中分布的研究方法	(108)
参考文献	(116)
第二章 硫酸盐法蒸煮化学	(125)
第一节 硫酸盐蒸煮液的性质	(125)
一、硫酸盐蒸煮液中各组分的溶解度	(125)
二、硫酸盐蒸煮液中各组分的电离与水解	(126)
三、多硫化钠蒸煮液的制备与性质	(128)
(一) 多硫化钠蒸煮液的制备方法	(128)
(二) 多硫化钠蒸煮液的性质	(132)
四、硫酸盐蒸煮液和多硫化钠蒸煮液新的分析方法	(138)
(一) 离子选择性膜电极的电位滴定	(139)
(二) 离子选择性膜电极的直接电位测定	(144)
(三) 连续电位滴定法	(146)
第二节 硫酸盐法蒸煮的脱木素化学	(149)
一、硫酸盐法蒸煮时脱木素的化学反应	(149)
(一) 硫酸盐法蒸煮时木素结构单元间联接的断裂反应	(149)
(二) 木素结构单元的缩合反应	(156)
二、硫酸盐法蒸煮时脱木素的顺序	(159)

(一) 木材硫酸盐法蒸煮时纤维细胞主要部位脱木素的顺序.....	(159)
(二) 草类原料硫酸盐法蒸煮时纤维细胞主要部位脱木素的顺序.....	(181)
三、硫酸盐法蒸煮时脱木素的反应历程和蒸煮曲线的制订.....	(162)
(一) 木材硫酸盐法蒸煮时脱木素的反应历程和蒸煮曲线的制订.....	(162)
(二) 草类原料硫酸盐法蒸煮时脱木素的反应历程和蒸煮曲线的制订.....	(186)
(三) 竹子硫酸盐法蒸煮时脱木素的反应历程和蒸煮曲线的制订.....	(171)
四、硫酸盐法蒸煮时的脱木素反应动力学和蒸煮质量的控制.....	(172)
(一) 硫酸盐蒸煮的脱木素动力学.....	(172)
(二) 硫酸盐蒸煮脱木素反应速率常数 (K) 和活化能 (E) 的计算.....	(174)
(三) 硫酸盐蒸煮时 H 因子的计算及其应用.....	(180)
五、硫酸盐纸浆中残留木素的特性.....	(185)
六、硫酸盐蒸煮黑液中木素的特性及其降解产物的种类.....	(186)
七、硫酸盐蒸煮黑液中木素的利用.....	(190)
(一) 提取纯木素作染料分散剂.....	(190)
(二) 浓缩黑液直接制取胶合板粘合剂.....	(190)
(三) 制减水剂.....	(191)
第三节 硫酸盐法蒸煮的碳水化合物降解化学.....	(192)
一、硫酸盐法蒸煮时碳水化合物降解的化学反应.....	(192)
(一) 剥皮反应.....	(192)
(二) 碱性水解.....	(197)
二、硫酸盐法蒸煮时碳水化合物降解动力学.....	(198)
三、硫酸盐法蒸煮时碳水化合物的降解历程.....	(199)
四、硫酸盐蒸煮黑液中的木素-碳水化合物复合体.....	(200)

五、硫酸盐蒸煮时蒸煮液中半纤维素在纤维素纤维上的吸回.....	(200)
(一) 吸回的形式.....	(200)
(二) 影响吸回的条件.....	(201)
第四节 添加助剂的硫酸盐法(和烧碱法)蒸煮化学.....	(201)
一、添加无机氧化性助剂的蒸煮化学.....	(202)
(一) 添加多硫化钠(铵)的硫酸盐法蒸煮化学.....	(202)
(二) 添加亚硫酸钠的硫酸盐法(和烧碱法)蒸煮化学.....	(202)
二、添加无机还原性助剂的蒸煮化学.....	(203)
三、添加有机氧化性助剂的蒸煮化学.....	(204)
(一) 添加蒽醌及其类似物的蒸煮化学.....	(204)
(二) 添加硝基苯的蒸煮化学.....	(213)
(三) 添加羟胺的蒸煮化学.....	(213)
(四) 添加甲醇的蒸煮化学.....	(214)
四、添加有机还原性助剂的蒸煮化学.....	(214)
五、采用助剂预处理的硫酸盐法(和烧碱法)蒸煮化学.....	(217)
(一) 采用多硫化钙预处理的硫酸盐法(和烧碱法)蒸煮化学.....	(217)
(二) 采用 H_2S 预处理的硫酸盐法(和烧碱法)蒸煮化学.....	(218)
(三) 采用紫外线照射预处理的硫酸盐法蒸煮化学.....	(220)
第五节 预水解硫酸盐法蒸煮化学.....	(220)
一、预水解化学.....	(221)
(一) 预水解反应历程和动力学.....	(221)
(二) 预水解反应速率与预水解因子.....	(232)
(三) 预水解液中碳水化合物和木素降解产物的分离与鉴定.....	(236)
二、预水解半料的硫酸盐蒸煮化学.....	(240)

参考文献	(240)
第三章 亚硫酸盐蒸煮化学	(244)
第一节 亚硫酸盐法蒸煮的发展前途	(244)
第二节 亚硫酸盐法蒸煮的脱木素化学	(245)
一、亚硫酸盐法蒸煮的脱木素化学反应	(246)
(一) 碱性和中性亚硫酸盐法蒸煮时的脱木素化学反 应	(246)
(二) 酸性亚硫酸盐蒸煮时的脱木素化学反应	(248)
(三) 亚硫酸盐法蒸煮和碱法蒸煮时形成的无色发色基团 及其变成有色基团的反应	(251)
二、亚硫酸盐法蒸煮脱木素的反应历程	(257)
(一) 木素碘化阶段	(257)
(二) 碘化木素溶出阶段	(258)
三、亚硫酸盐法蒸煮脱木素的动力学	(260)
四、亚硫酸盐法蒸煮脱木素的顺序	(262)
第三节 亚硫酸盐法蒸煮的碳水化合物降解化 学	(264)
一、酸性水解反应	(264)
二、酸性氧化反应	(265)
三、单糖的氧化和分解反应	(265)
四、酸性条件下碳水化合物的降解反应历程	(267)
第四节 添加助剂的亚硫酸盐法蒸煮化学	(267)
一、添加蒽醌的中性亚硫酸钠和碱性亚硫酸钠蒸煮	(268)
(一) 中性亚硫酸钠-蒽醌 (NSAQ) 蒸煮	(268)
(二) 中性亚硫酸盐半化学法-蒽醌 (NSSC-AQ) 蒸煮	(273)
(三) 碱性亚硫酸钠-蒽醌 (ASAQ) 蒸煮	(274)
二、添加有机溶剂的亚硫酸盐法蒸煮	(278)
第五节 亚硫酸盐纸浆的性质	(280)
第六节 亚硫酸盐法蒸煮废液的利用	(286)
参考文献	(288)

第四章 纸浆漂白化学	(290)
第一节 纸浆漂白的历史和发展趋势	(290)
第二节 氯化化学	(291)
一、氯-水系统的性质	(292)
二、氯化的脱木素化学	(295)
(一) 氯化脱木素化学反应	(295)
(二) 氯化脱木素的反应历程	(301)
(三) 氯化脱木素的反应动力学	(305)
三、氯化时碳水化合物降解化学	(306)
(一) 氯对碳水化合物的氧化降解机理与动力学	(306)
(二) 氯化时添加助剂的阻止降解反应	(311)
四、烧碱-蒽醌浆和硫酸盐-蒽醌浆的氯化漂白特性	(313)
五、氯化工艺条件的改进与新发展	(316)
第三节 碱处理化学	(317)
一、碱的种类对碱处理的影响	(318)
二、氯化木素的碱性水解化学	(319)
(一) 化学反应	(319)
(二) 反应历程和反应动力学	(320)
三、碱处理的碳水化合物降解化学	(321)
(一) 溶解	(321)
(二) 剥皮反应	(321)
(三) 碱性水解	(322)
四、添加助剂的碱处理	(323)
(一) 添加 KBH_4	(323)
(二) 添加 Na_2SO_3	(323)
(三) 添加 Cl_2 或 H_2O_2	(324)
(四) 添加有机抗氧化剂	(325)
五、碱处理工艺条件的讨论	(325)
第四节 次氯酸盐漂白化学	(328)
一、次氯酸盐漂白液	(328)
二、次氯酸盐漂白的脱木素化学	(331)

(一) 次氯酸盐漂白脱木素化学反应.....	(331)
(二) 次氯酸盐漂白脱木素反应动力学.....	(333)
三、次氯酸盐漂白的碳水化合物降解化学.....	(334)
(一) 次氯酸盐漂白时纤维素的氧化降解.....	(334)
(二) 次氯酸盐漂白时半纤维素的氧化降解.....	(337)
四、次氯酸盐漂白工艺的讨论与新发展.....	(338)
(一) 次氯酸盐用量.....	(338)
(二) 漂白时的pH值.....	(340)
(三) 漂白时的温度.....	(341)
(四) 漂白时的漂液浓度.....	(343)
(五) 漂白时的浆液.....	(343)
(六) 漂白时间.....	(343)
第五节 二氧化氯漂白化学.....	(343)
一、二氧化氯的制备与性质.....	(344)
二、二氧化氯漂白的脱木素化学.....	(347)
(一) 二氧化氯与木素的化学反应.....	(347)
(二) 二氧化氯漂白动力学.....	(349)
三、二氧化氯漂白的碳水化合物降解化学.....	(350)
四、二氧化氯漂白工艺的讨论与新发展.....	(351)
(一) 影响二氧化氯漂白的因素.....	(351)
(二) 二氧化氯单段漂.....	(358)
(三) 二氧化氯预漂的作用.....	(359)
(四) 氯作为二氧化氯漂白的助剂.....	(362)
(五) 五氧化二砷作为催化剂的二氧化氯漂白.....	(362)
(六) 二氧化氯与过醋酸混合漂白.....	(363)
第六节 氧碱漂白化学.....	(364)
一、氧碱漂白的脱木素化学.....	(365)
(一) 脱木素化学反应.....	(365)
(二) 脱木素反应历程和动力学.....	(369)
二、氧碱漂白的碳水化合物降解化学.....	(371)
(一) 碳水化合物降解化学反应.....	(371)
(二) 碳水化合物降解动力学.....	(376)

(三) 添加助剂的保护作用	(376)
三、氯碱漂白工艺条件的讨论	(380)
(一) 用碱量	(380)
(二) 碱液浓度	(381)
(三) 浆料浓度	(383)
(四) 温度	(386)
(五) 氧压	(388)
(六) 反应时间	(388)
(七) 酸预处理和添加保护剂	(388)
四、氯碱蒸煮	(390)
(一) 一级蒸煮	(390)
(二) 二级蒸煮	(393)
第七节 过氧化氢和过醋酸漂白化学	(394)
一、过氧化氢的性质与漂白液的组成	(395)
二、过氧化氢漂白的脱木素化学反应	(398)
(一) 过氧化氢漂白时发色基团的改变与脱木素化学反应	(398)
(二) 过氧化氢漂白动力学	(402)
三、过氧化氢漂白的碳水化合物降解化学	(403)
四、过氧化氢漂白工艺的讨论	(403)
(一) 木材种类	(403)
(二) 过氧化氢用量	(405)
(三) 漂液的碱度(或pH)和稳定性	(406)
(四) 浆料浓度	(406)
(五) 漂白温度与时间	(406)
五、过醋酸(过氧醋酸)漂白化学	(408)
第八节 臭氧漂白化学及氧化性漂白化学的总结	(412)
一、臭氧的性质	(412)
二、臭氧漂白时的脱木素化学	(413)
(一) 木素苯环的臭氧氧化反应	(414)

(二) 木素侧链双键、醇羟基、醚和醛的臭氧氧化反应	
应	(414)
三、臭氧漂白时的碳水化合物降解化学	(416)
四、臭氧漂白工艺条件的讨论	(417)
(一) 臭氧用量	(418)
(二) 臭氧浓度	(418)
(三) 浆料浓度	(418)
(四) pH值	(418)
(五) 温度	(420)
(六) 时间	(420)
五、氧化性漂白剂脱木素化学反应总结	(420)
第九节 低亚硫酸盐漂白化学	(425)
一、低亚硫酸盐的制备与性质	(425)
(一) 低亚硫酸盐的制备原理	(425)
(二) 低亚硫酸盐的性质	(426)
二、低亚硫酸盐的漂白原理	(429)
三、低亚硫酸盐漂白工艺的讨论	(430)
(一) 低亚硫酸盐的用量	(430)
(二) 漂白时的pH值	(431)
(三) 浆料浓度	(432)
(四) 温度与时间	(432)
(五) 添加助剂	(432)
第十节 置换漂白	(433)
一、置换漂白原理	(433)
二、置换漂白生产流程	(434)
第十一节 漂白过程的组合和不同纸浆的漂白	(438)
第十二节 纸浆的返黄	(439)
一、纸浆返黄程度的测定方法	(440)
二、纸浆返黄的原因	(441)
三、防止纸浆返黄的方法	(442)
第十三节 漂白废液的组成与处理	(443)

一、氯化废液的组成	(445)
二、氯化废液中氯酚处理的新方法	(447)
三、碱处理废液的组成	(448)
四、碱处理废液的脱色处理	(450)
(一) 超滤法	(450)
(二) 污泥沉淀法	(451)
(三) 白腐菌脱色法	(451)
五、漂白车间逆流封闭循环和净化处理	(452)
参考文献	(453)
第五章 纸浆改性化学	(461)
一、接枝共聚	(461)
(一) 接枝共聚的方法	(461)
(二) 接枝共聚产物的鉴定	(473)
(三) 纤维素接枝共聚的大分子结构和超分子结构	(474)
(四) 纤维素接枝共聚产物的性质	(475)
二、交联	(478)
参考文献	(480)

第一章 制浆原料主要成分的化学结构

现时用来制浆的原料，主要是木材和草类纤维原料。这些原料的主要成分是纤维素、半纤维素和木素，常称为三大要素。

化学制浆的过程，就是正确地、合理地处理这三大要素的过程。处理的结果，应当是尽量保留了原料中的纤维素，适当地保留了半纤维素和尽可能多地除去了木素。这样，每条纤维就将是洁白而纯正的了。要达到这个目的，必须正确掌握制浆过程的工艺。要正确掌握制浆工艺，就必须了解三大要素在制浆过程中的变化规律。为此，必须首先对原料中三大要素的化学结构有较深入的认识。

现将三大要素的化学结构分别介绍于下。

第一节 纤维素的化学结构与物理结构

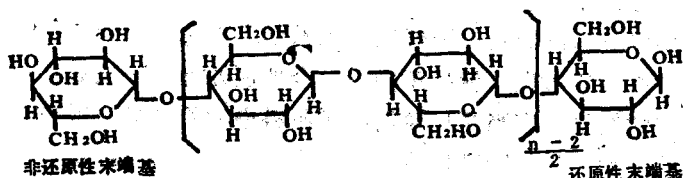
纤维素是植物纤维中最主要的成分。它是造纸和制取纤维素衍生物的基本原料。

纤维素化学创始于1838年⁽¹⁾。一百多年来，人们对它的研究已经比较成熟。近20年来，随着科学技术的发展，研究手段的进步，人们对纤维素的本质有了更进一步的认识。纤维素的本质主要表现在它的化学结构与物理结构方面。现摘要介绍于下。

一、纤维素的化学结构

(一) 纤维素大分子链的构型

纤维素的分子很大，所以一般叫纤维素大分子。纤维素大分子的化学结构，已经许多实验证明，现在是确认无疑的了。纤维素大分子的化学结构如下式(n 为聚合度)，此构型称为Haworth式。



从上式可以看出，纤维素大分子有以下几个特点：

- ① 纤维素大分子是由葡萄糖基组成的。
- ② 纤维素大分子两端的葡萄糖末端基不一样，一个是还原性的，另一个是非还原性的。还原性来源于葡萄糖基氧环式结构在一定条件下互换为开链式结构后出现的醛基。
- ③ 除两端的葡萄糖基以外，每个葡萄糖基具有三个游离的羟基。 C_2 上的羟基与 C_6 上的羟基反应能力不一样。
- ④ 每个葡萄糖基是氧环式结构而不是开链式结构。只有还原性末端的葡萄糖基，氧环式和开链式在一定条件下可以互换。
- ⑤ 葡萄糖基之间是1→4甙键联接。
- ⑥ 1→4甙键联接是 β -型而不是 α -型。
- ⑦ 葡萄糖基环是六环型而不是五环型。

上述纤维素大分子可以认为是一种线型大分子。这种线型大分子，过去一向认为是伸直链状的。但是，在发现粘胶纤维的纤维素大分子中有“弱联接”（即弱甙键）以后，就对“伸直链