

## 摘 要

本论文用红麻全秆 APMP 代替木材纤维抄制轻质纸,可节约木材资源,缓解目前造纸业木材原料的紧缺局面。轻质纸被视为新纸种,具有很好的市场潜力,并有较好的适印性。

本论文对黑龙江省大庆地区种植的红麻进行了全秆 APMP 制浆的研究,且对其形成的浆料进行轻质纸的配抄研究。

论文对影响“第一段浸渍”主要因素、对影响“第二段浸渍”主要因素以及补充漂白就进行了研究,得出了红麻 APMP 制浆的较优条件。

在优化条件下,对全秆红麻进行 APMP 制浆得到较理想的结果。一段浸渍较优工艺条件:NaOH 用量为 4%、 $H_2O_2$  用量为 2%、温度为  $80^{\circ}C$ 、时间为 40 min。浓度为 25%; EDTA 用量为 0.2%;  $Na_2SiO_4$  用量为 2.0%;  $MgSO_4$  用量为 0.05%。成浆经过一段处理后浆的白度为 46.3%ISO、裂断长为 ( $60^{\circ}SR$ ) 4000m。二段浸渍较优工艺条件:NaOH 用量为 3%、 $H_2O_2$  用量为 3%、温度为  $90^{\circ}C$ 、时间为 40 min。浓度为 25%; EDTA 用量为 0.2%;  $Na_2SiO_4$  用量为 2.0%;  $MgSO_4$  用量为 0.05%。成浆经过二段处理浆的白度达到 63.5%ISO、裂断长达到 ( $60^{\circ}SR$ ) 6380m、得率为 80.1%。对其进行  $H_2O_2$  补充漂白实验,对不同  $H_2O_2$  加入量所得的纸浆白度进行检测。结果表明,  $H_2O_2$  用量在 4% 时,其漂白效果最好达到 76%ISO、裂断长达到 5876 m。

对不同打浆度的浆料进行纸张物理性能检测,发现打浆度为  $40^{\circ}SR$  时效果较好,白度达到 73.0%ISO、裂断长为 3400 m。

对加入不同量滑石粉的浆料的成纸性能进行检测。发现加入量为 12% 时得到既经济又符合纸张物理强度的良好配比。

配抄针叶材化学浆(落叶松)的实验结果表明,加入量为 6% 可达到目标。

最后得出合理的配比:红麻 APMP 94%,针叶材化学浆 6%,滑石粉 12%,阳离子淀粉 1.5%,AKD 0.15%~0.20%,CPAM 0.02%。

其手抄片主要物理指标为:白度  $\geq 75\%$ ISO,松厚度  $2.52cm^3/g$ ,不透明度 92.03%,裂断长 3.3km,耐折度 11 次,主要指标超过了国内企业的质量标准。

关键词: 红麻全秆; APMP; 轻体纸; 配抄

## Abstract

Paper about the munken offset paper made from kenaf APMP pulp. The application of kenaf APMP pulp could save the wood resource and reduce the shortness of wood resource. The munken offset paper is seen a new kind of paper, it has great market potential and preferable printability.

The APMP of kenaf which planted in Daqing, Heilongjiang province has been studied in this Paper. And then studies on the possibility of making light weight paper with APMP of kenaf.

First, the artical are the study on main influential factors of the first, the second immersion and study on complementary bleaching. At last, Optimum making pulp conditions were found out. Conditions of the first immersion are followed: Dosage of NaOH 4%、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2%、Temperature: 80°C、Time:40 min. Other conditions are followed ---Consistency: 25%、Dosage of EDTA: 0.2%、Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 2.0%、MgSO<sub>4</sub>: 0.05%。Brightness of pulp is 46.3%ISO、Tension strength is 4000m. Conditions of the second immersion are followed: Dosage Of NaOH 3%、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%、Temperature: 80°C、Time:40 min. Other conditions are followed Consistency: 25%、Dosage of EDTA: 0.2%、Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 2.0%、MgSO<sub>4</sub>: 0.05%。Brightness of pulp is 63.5%ISO、Tension strength is 6380m、Yield is 80.1%. Then making supplement bleaching for it, and got brightness with different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> level. The effect of bleaching is best when the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> level is 4%. Brightness of pulp is 76.0%ISO、Tension strength is 5876m

This paper firstly made from APMP of kenaf with appropriate beating degree. Testing physical property of handsheet at different beating degree, Beating degree 40 SR is best condition. Brightness of pulp is 73.0%ISO、Tension strength is 3400m .

Testing physical property of handsheet with different talc powder level to got the economical and feasible adding level. It's optimal content is 12%.

Comparing the physical property of handsheet added chemical wood pulp of needlebush with enterprise standards to modify the proportioning. The dosage is 6%

The optimal proportioning dose is followed. APMP:94%、chemical wood pulp of needle bush:6%、talc powder:12%、cationic starch :1.5%、AKD :0.15%-0.20%、CPAM :0.02%。physical property of handsheet is followed: Brightness of pulp is 75.0%ISO、Tension strength is 3300m、density: 2.52cm<sup>3</sup>/g,opacity is 92.03%,folding endurance is 11 times.

Keyword:kenaf;APMP; Lighter basic weight offset paper (munken) ; Dose

## 目 录

### └─┬─┐ 文摘

### └─┬─┐ 英文文摘

### └─┬─┐ 关于硕士学位论文使用授权的说明

### └─┬─┐ 第一章绪论

#### └─┬─┐ 1.1 关于红麻原料的情况

##### └─┬─┐ 1.1.1 红麻资源在造纸业应用情况

##### └─┬─┐ 1.1.2 红麻原料的特点

###### └─┬─┐ 1.1.2.1 红麻的结构特性

###### └─┬─┐ 1.1.2.2 红麻的纤维形态特征

###### └─┬─┐ 1.1.2.2 红麻的化学成分

#### └─┬─┐ 1.2 关于 APMP 制浆

##### └─┬─┐ 1.2.1 APMP 制浆的历史与现状

##### └─┬─┐ 1.2.2 APMP 制浆的主要生产过程

###### └─┬─┐ 1.2.2.1 备料(原料的切削、筛选、净化)

###### └─┬─┐ 1.2.2.2 原料的化学与机械预处理

###### └─┬─┐ 1.2.2.3 原料的磨浆与筛选工段

##### └─┬─┐ 1.2.3 关于 APMP 制浆工艺的环境与社会效益的介绍

##### └─┬─┐ 1.2.4 APMP 制浆的基本理论

###### └─┬─┐ 1.2.4.1 APMP 制浆中 $H_2O_2$ 与 $NaOH$ 的作用原理

###### └─┬─┐ 1.2.4.2 APMP 制浆中保护剂的作用与原理

###### └─┬─┐ 1.2.4.3 APMP 制浆中其他因素的作用原理

##### └─┬─┐ 1.2.5 非木材纤维的 APMP 制浆的研究现状

##### └─┬─┐ 1.2.6 关于 APMP 制浆的前景与需解决的问题

#### └─┬─┐ 1.3 关于轻质纸

##### └─┬─┐ 1.3.1 新型轻质印刷纸介绍

##### └─┬─┐ 1.3.2 轻质纸的特点及质量技术标准

###### └─┬─┐ 1.3.2.1 轻质纸的优点

###### └─┬─┐ 1.3.2.2 轻质纸技术要求及质量标准

##### └─┬─┐ 1.3.3 生产轻质纸的工艺

###### └─┬─┐ 1.3.3.1 生产轻质纸的纤维原料

###### └─┬─┐ 1.3.3.2 轻质纸的施胶工艺

###### └─┬─┐ 1.3.3.3 轻质纸的填料

###### └─┬─┐ 1.3.3.4 轻质纸的表面施胶剂

#### └─┬─┐ 1.4 本项目提出的必要性及依据

#### └─┬─┐ 1.5 本研究的内容及创新之处

#### └─┬─┐ 1.6 选题在该领域的水平和当前国内外研究动态

### └─┬─┐ 第二章实验

#### └─┬─┐ 2.1 实验原料及药品

##### └─┬─┐ 2.1.1 实验原料

|          |                     |
|----------|---------------------|
| □2.1.2   | 实验用药品               |
| □2.2     | 实验流程                |
| □2.2.1   | 目前实际 APMP 经典工艺流程    |
| □2.2.2   | 实验工艺流程(模拟流程)        |
| □2.3     | 实验方法                |
| □2.3.1   | 原料的预处理              |
| □2.3.2   | 实验的主要步骤             |
| □2.3.3   | 主要的物理处理过程           |
| □2.3.3.1 | 原料的挤压疏解             |
| □2.3.3.2 | 磨浆处理                |
| □2.4     | 浆的物理指标测定            |
| □第三章     | 结果与讨论               |
| □3.1     | 红麻 APMP 制浆工艺条件的优化   |
| □3.1.1   | 第一段浸渍正交试验           |
| □3.1.1.1 | 第一段浸渍工艺条件的确定        |
| □3.1.1.2 | 第一段浸渍工艺条件的优化        |
| □3.1.2   | 第二段浸渍正交试验           |
| □3.1.2.1 | 第二段浸渍工艺条件的确定        |
| □3.1.1.2 | 第一段浸渍工艺条件的优化        |
| □3.1.3   | 再现试验                |
| □3.1.4   | H2O2 补充漂白条件试验       |
| □3.1.4.1 | 试验条件                |
| □3.1.4.2 | 试验结果及分析             |
| □3.1.5   | 经济分析                |
| □3.2     | 全秆红麻 APMP 浆配抄轻质纸的研究 |
| □3.2.1   | 挤碾对成浆的影响            |
| □3.2.2   | 磨浆对成浆的影响            |
| □3.2.3   | 填料对纸张性能的影响          |
| □3.2.4   | 加入针叶材化学浆配抄对成纸性能的影响  |
| □3.2.5   | 原料成本分析              |
| □3.2.6   | 全秆红麻 APMP 制浆对环境的影响  |
| □第四章     | 结论                  |
| □        | 参考文献                |
| □        | 致谢                  |

# 关于硕士学位论文使用授权的说明

论文题目：红麻APMP制浆工艺的优化及配抄轻质纸的研究

本学位论文作者完全了解大连轻工业学院有关保留、使用学位论文的规定，大连轻工业学院有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

是否保密（ 否 ），保密期至        年    月    日为止。

学生签名： 刘永双      导师签名： 杨汝男

2006 年 4 月

## 第一章 绪论

公元 105 年,我国东汉的蔡伦总结了当时已存在于民间的造纸术,将其进一步提高,形成了较成熟的造纸技术,从此使纸正式步入人类社会。由于纸薄而轻,便于携带,便于保存,便于书写,便于印刷,所以它的出现,首先在文化领域中,有了记录文字、传递并储存信息的优良材料。这使人类的几千年的文明得以记载,源源流长,发扬光大,才形成了今天这样的人类文明。可见中华民族这一发明,为人类做出了极其伟大的贡献<sup>[1]</sup>。在蔡伦以后,我国历代的造纸技术不断发展,开发了草、麻、竹等造纸原料,直到十七世纪我国的造纸术始终处于领先的地位。从公元 345 年开始我国的造纸术开始向外传播,作为当今世界造纸大国之一的加拿大,十九世纪才引进造纸术。由于历史的原因,18 世纪后我国的造纸术处于停滞不前的状态,中国的造纸业落后了,新中国成立后,我国的造纸业发展出现了转机,近年来我国的造纸业更是飞速地发展。

当今的纸,不仅是文化领域和包装领域的支柱,而且多达 2000 多个品种的纸张,已遍及人类活动的各个领域。造纸工业在全球工业中一直占据重要的地位,现代化的造纸业决不是传统意义上的“轻工业”而是国民经济的基础产业。大力发展造纸业将成为新的经济增长点,将对我国的经济产生强有力的拉动作用。

当今造纸业的发展受到以下三个问题的制约:一是面临着资源枯竭的问题;二是面临能源涨价;三是环保要求越来越高。近年来出现的新工艺、新技术都是从不同的角度来解决这些问题,这也决定了今后制浆工艺的发展方向。各种原料的 APMP 制浆技术的出现也是为了克服造纸工业三大问题而出现的。

纤维原料是制浆造纸工业的基础,也是制约我国纸业发展的障碍之一。有资料表明,在过去的四十年间,世界范围内纸浆的生产奠定了以木浆为纤维原料的基础,木材占纤维原料的 90%,而非木材纤维原料仅占 6%,非木材纤维原料主要在中国、印度等发展中国家采用,发达国家制浆所用原料几乎都是木材,大约占 99%<sup>[2]</sup>。我国目前造纸原料的现状是草多木少,而且原料短缺,今后一段时间内我国造纸业“草木并举”的方针不会改变。

红麻作为一种造纸原料在我国已大面积种植,其生长量大,周期短,全国各地均可种植。从种植到收获只须 110~130 天。美国红麻生产量是制浆用材南方松的 3~5 倍,

生产成本约为木材的一半。目前红麻全秆抄造新闻纸已取得成功。研究其新的制浆技术很有现实意义。

## 1.1 关于红麻原料的情况

### 1.1.1 红麻资源在造纸业应用情况

我国木材资源贫乏,造纸用材严重不足,造纸原料主要以非木材纤维为主。但草类纤维短,杂细胞多,制浆污染大。因此,开辟非木材长纤维原料代替长纤维木浆,是造纸工业急待解决的问题。研究表明红麻是较好的非木材长纤维造纸原料<sup>[3]</sup>,将其用于造纸优于阔叶木而与针叶木相当。红麻造纸确实有很大潜力,可采用现有的一般生产工艺生产硫酸盐浆,苏打-AQ 浆,机械半化学浆等。可用以生产很多常用纸及特种纸,可以配合其他纤维使用,也可以单独使用,亮度可达 80%~85%,碱回收和木浆性质差不多,制浆的综合成本比一般针叶木便宜 20%~40%。目前国内外都早已有纸厂正式把红麻作为造纸原料,其中国外红麻化机浆抄造新闻纸技术已相当成熟。

红麻、洋麻、葵麻、槿麻以及安得利麻等共同拥有一个英文名字——Kenaf,其学名为: *Hibiscus cannabinus* L.。《中国造纸植物原料志》称为“芙蓉麻”属葵科草本一年生植物。红麻起源于印度和非洲,分布于世界各地,但主要集中于亚洲和非洲地区,种植面积较大的国家有中国、泰国、印度、前苏联、越南。此外,巴西、日本、美国、澳大利亚、埃及、伊朗等国家也种植一定的面积。红麻耐寒及抗病能力强,生长不择土地,可利用田边、草地,汗涝保收。红麻对外界的最佳条件是生长适宜温度 20℃~34℃之间,降水量不少于 500mm,土壤水量保持 50%以上有较好的收成。

我国台湾于 1908 年引入红麻,吉林 1929 年引种红麻,1941 年浙江开始种植红麻。红麻开始在我国主要作为粗纺原料,后来应用于造纸工业。我国南方红麻多引种于印度,质量较好,北方红麻多引种于前苏联。我国南起海南岛,北至黑龙江,东起台湾,西达新疆,除青海省、西藏自治区外都有种植,其种植面积和产量居世界之首,其中以河北、山东、河南、江苏、安徽、湖南、湖北、广东宁夏、广西等省种植面积较大。种植红麻经济效益较高,亩产红麻约 1.2~1.5t<sup>[4]</sup>,早在二十年前的 1985 年我国红麻的种植面积已达到了一千万亩。

美国伊利诺斯州北方研究所从一九五四年对红麻进行研究,得出红麻是最具有潜力的造纸原料。一九八二年,泰国在联合国开发署的帮助下,建成世界上第一家红麻秆浆

厂—凤凰制浆有限公司 (KHON KAEM) 年产漂白浆 5 万 t, 未漂浆 2 万 t。我国湖南省造纸研究所从一九八三年开始对红麻全秆制浆进行了全面的研究与开发。目前, 沅江已建成或筹建日产 50t 与 40t 红麻全秆化机浆抄造新闻纸车间, 在沅江于 1996 年成立了中国红麻协会<sup>[5]</sup>。1 我国目前在河南武陟、湖南华容、江西永丰、山东渔台, 湖南遂宁等地建有红麻浆厂, 新疆计划近期与美国合资建一红麻化浆厂。由此看来红麻造纸原料是有潜质的。

### 1.1.2 红麻原料的特点

#### 1.1.2.1 红麻的结构特性

红麻具有一个直立茎秆, 在收籽、落叶后此直立的茎秆可供作造纸原料。茎秆的高度一般 3m~5m, 直径 10mm~30mm, 下部粗上部细。红麻茎秆由韧皮部, 木质部和髓部组成, 三部结构在茎秆上、中、下各部所占比例不同, 韧皮部的比例是下小上大, 木质部及髓部相反, 髓部组织是上部比下部发达。红麻含有两种不同性质的纤维, 一是长而细的韧皮纤维, 二是短而宽的木质纤维, 这两种纤维交织在一起有较高的强度<sup>[6]</sup>。按质量计算, 各种组织的质量比例平均大约是韧皮部 30%~40%, 木质部 40%~50%, 髓部 10%~20%。红麻木质部纤维长度在 0.5mm~0.8mm, 属短纤维原料范围, 红麻韧皮部纤维平均长 2.5mm, 从造纸角度看是细长、壁薄、胞腔大、柔软性好的纤维, 属于长纤维原料。全秆红麻长纤维含量占 50%~60%。红麻即可全秆制浆, 又可分制长纤维浆和短纤维浆; 即可做为短纤维的配料, 又可单独使用。红麻密度较小, 均为 0.14~0.17g/cm<sup>3</sup> 仅为一般造纸针叶木的二分之一<sup>[7]</sup>。

红麻的韧皮部的最外层有一层结构紧密的表皮膜, 浅棕色, 不含纤维成分, 受力后容易脱落, 在碱性介质中高温条件下, 可分解成单细胞和可溶解物质, 在半化学法与机械法制浆中增加药品的消耗, 因此应尽量除去。红麻的细胞种类有: 表皮细胞、韧皮纤维细胞、木纤维细胞、木射线薄壁细胞与导管等。

红麻属于一种具有异常结构的草本植物, 主要表现在: 一是它具有同心圆的多层木质部和多层韧皮部结构; 二是它具有内生韧皮组织。一般说来红麻的木质部目前应用于造纸业较多, 木质部的结构类似于阔叶木的散孔材, 导管散布于纤维和薄壁细胞间<sup>[8]</sup>。红麻的这些结构特点决定全秆红麻制 APMP 浆的可能性。

## 1.1.2.2 红麻的纤维形态特征

红麻全秆纤维比大麻的纤维短(大麻韧皮纤维平均长达  $16\text{mm}^{[9]}$ ), 但与阔叶木的平均纤维长(阔叶木纤维一般长  $0.7\text{mm}\sim 1.7\text{mm}^{[10]}$ )相当, 比针叶木的纤维平均长度短(针叶木纤维长  $3.0\text{mm}\sim 5.0\text{mm}^{[11]}$ )。其纤维形态特性随产地不同而有较大的差距, 如表 1—1 所示三种红麻纤维长宽比各不相同。

表 1—1 三类红麻纤维结构<sup>[12]</sup>

Table 1—1 The structure of the three species fibre of kenaf

| 产 地                  | 四川彭水    | 湖南      | 山东禹城   |
|----------------------|---------|---------|--------|
| 纤维平均长/mm             | 1.44    | 1.33    | 2.0    |
| 纤维平均宽/ $\mu\text{m}$ | 27.49   | 30      | —      |
| 长宽比                  | 52      | 46.3    | —      |
| 分析单位                 | 四川造纸研究所 | 湖南造纸研究所 | 山东轻工学院 |

红麻的韧皮部纤维与木质部纤维形态差异较大, 正是由于其不均匀性决定了全秆造纸的困难, 过去红麻一直用于配抄中低档的纸张, 本论文目的就是为了解决这个问题。红麻韧皮、木质两部分的纤维长度、宽度及壁腔比见表 1—2。

红麻的韧皮部是由纤维、薄壁细胞、形成层组织等组成。从表 1—2 中可以看出, 红麻韧皮部的纤维较长, 接近于针叶木的纤维长度, 但其宽度仅约为针叶木纤维的一半, 细胞壁上有明显的横节纹, 胞腔直径较小且不匀, 大者约占纤维宽度的三分之一, 纤维两端尖锐, 韧皮部木素含量低。薄壁细胞的壁极薄, 受外力后极易变形损坏或卷曲, 细胞壁上纹孔明显, 薄壁细胞的直径为纤维直径的  $2\sim 3$  倍, 形状有椭圆、圆形、方形、长方形等, 不如纤维易分散, 常连成片。形成层组织为一些半透明的膜状组织, 常与若干未成熟的、仅初现轮廓的薄壁细胞或韧皮纤维或木质部纤维连成片状, 这些初形成的细胞一般具有膜状的初生壁组织。红麻的韧皮部无明显的导管成分。表皮膜在碱性条件下可溶出。

表 1-2 红麻纤维长、宽及壁腔比<sup>[6]</sup>

Table 1-2 The Ratio length to width of kenaf fiber and ratio of wall to qiang

| 指 标        | 部 位     | 算术平均值     | 最大值       | 最小值       | 重量平均值     | 长宽比            |
|------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| 纤维长度       | 韧皮部     | 2.47~2.99 | 4.45~8.22 | 0.63~1.60 | 2.64~3.42 |                |
| /mm        | 木质部     | 0.6~0.84  | 1.12~1.84 | 0.20~0.47 | 0.65~0.89 |                |
| 纤维宽度       | 韧皮部     | 17.1~19.8 | 30.0~34.8 | 8.3~12.4  |           | 128~168        |
| /μm        | 木质部     | 20.1~25.9 | 33.0~41.7 | 8.3~12.4  |           | 25~39          |
| kajaani 纤维 |         | 算术平均值     | 量平重均值     | 二重量平重均值   |           | <0.2mm 细小纤维含量% |
| 长度         |         |           |           |           |           |                |
| /mm        | 韧皮部     | 1.41~1.85 | 2.03~2.35 | 2.47~2.87 |           | 0.73~2.99      |
|            | 木质部     | 0.4~0.60  | 0.46~0.98 | 0.64~1.83 |           | 5.89~22.69     |
|            |         | 韧皮部       |           |           | 木质部       |                |
| 壁腔比        | 壁厚      | 胞腔        | 壁腔比       | 壁厚        | 胞腔        | 壁腔比            |
|            | 3.7~5.3 | 4.7~10.6  | 0.72~2.09 | 0.9~2.1   | 18.2~31.0 | 0.06~0.20      |

红麻的木质部由纤维、薄壁细胞、导管分子等组成,其中纤维有三种即:韧性纤维、木纤维、纤维管胞。红麻的薄壁细胞来源于三个部分:一是横向生长的木射线薄壁细胞;二是轴向生长的薄壁细胞;三是壁上有纹孔的细胞。红麻木质部的导管分子较为复杂,有环纹导管和纹孔导管两种。具体的红麻的其纤维形态如图 1-1 所示:

### 1.1.2.2 红麻的化学成分

红麻全秆的化学成分也随产地、品种的不同而有差异。具体的情况见表 1-3 红麻分别为宁夏六品红麻、湖南沅江的青皮三号、与山东阳谷红麻。红麻各个部分的化学组成也不一样,具体情况见表 1-4。从红麻的化学成分及纤维形态来看,它的确是一种优质的非木材纤维的造纸原料。红麻木素含量较针叶木、阔叶木低,多戊糖含量高于针叶木而低于阔叶木,可溶出物高,纤维素的含量高于草类原料而接近木材,故红麻制浆容易,得率较高,可以生产化机浆。红麻的灰分高于木材,低于草类原料,果胶含量高。红麻的杂细胞很少,纤维柔软可塑,红麻全秆浆的质量相当于优质的阔叶木,是非木材纤维中的佼佼者。红麻韧皮浆与针叶木浆相比,具有更好的强度,其价格也远高于木浆,1990 年这种浆每吨 1000 美元,过去皮秆分离制浆,皮秆分离较麻烦,皮秆分离技术在我国

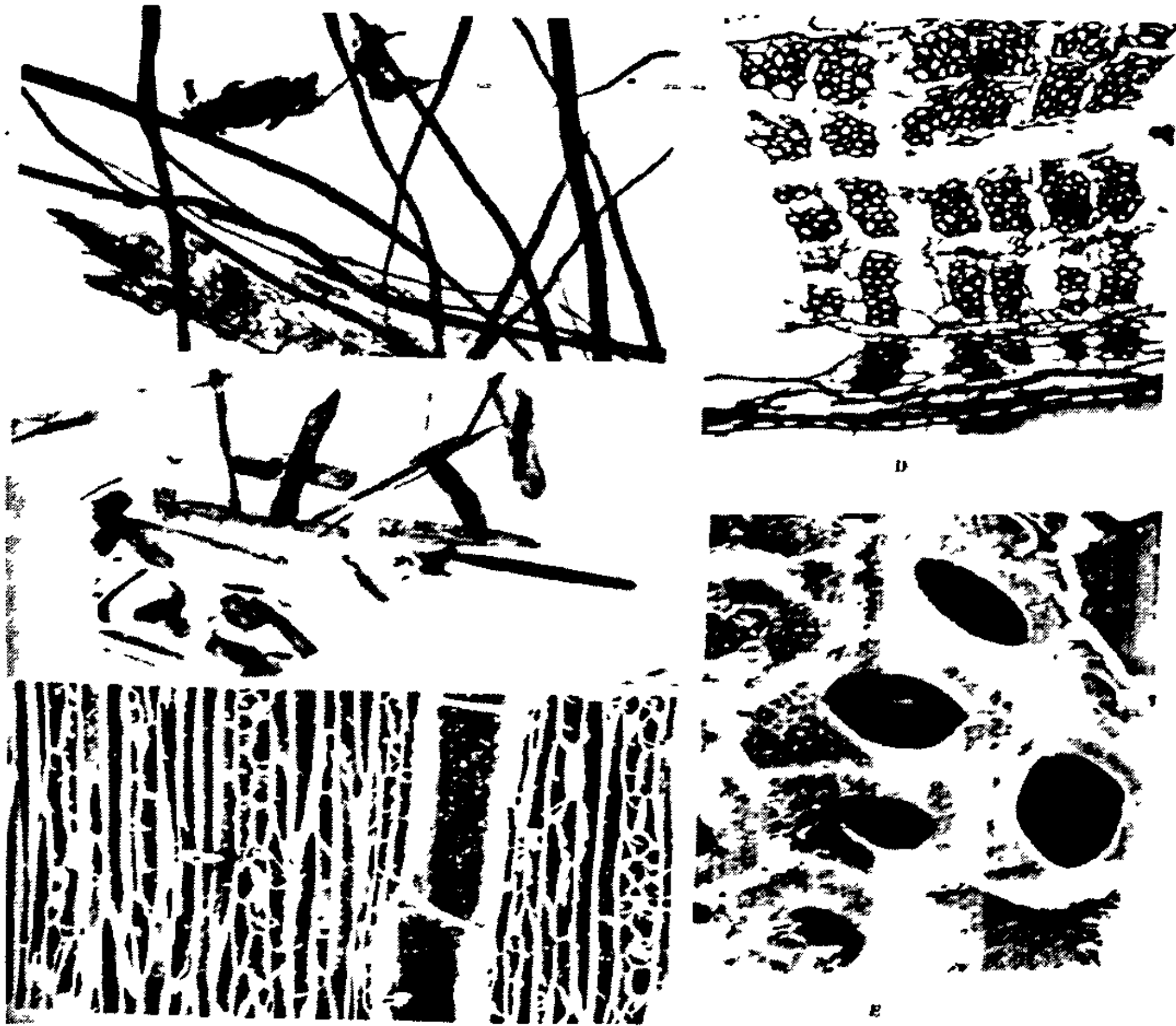


图 1-1 红麻纤维形态特征图

Figure 1—1 Fiber configuration of red kenaf

A-红麻韧皮纤维 (LM×80) B-红麻木质部纤维 (LM×80)

C-红麻木质部弦切面 (LM×80) D-红麻韧皮部横切面 (LM×80)

E- 红麻韧皮纤维横切面：纤维有圆形或椭圆形细胞腔及多角形 (SEM×800)

还没有推广，但红麻全秆生产化浆已成功，不必皮秆分开来制取化学浆。在我国过去对红麻作为造纸原料的分析研究中，对红麻的木质部研究较多，生产木质部短纤维浆厂家较多，红麻纤维木质部纤维细胞的木素浓度为：细胞角>复合胞间层>次生壁，其比值为 3.01 : 1.65 : 1<sup>[11]</sup>，但由于次生壁的容积远大于细胞角和复合胞间层。因此，纤维中木素大部分还是存在于次生壁中。

表 1—3 红麻全秆的化学成分<sup>[12,13]</sup>

Table 1—3 The chemical compositions of all kenaf

| 项目           | 宁夏六品麻 1 | 宁夏六品麻 2 | 山东阳谷红麻 | 湖南沅江青皮三号 |
|--------------|---------|---------|--------|----------|
| 灰分/%         | 3.27    | 5.54    | 4.40   | 2.41     |
| 冷水抽出物/%      |         |         |        | 3.45     |
| 热水抽出物/%      | 20.21   | 16.82   |        | 8.18     |
| 1%NaOH 抽出物/% |         |         |        | 24.35    |
| 苯醇抽出物/%      | 5.12    | 3.96    | 5.50   | 1.85     |
| 多戊糖/%        | 11.92   | 12.21   |        | 15.80    |
| 硝酸乙醇纤维素/%    | 39.37   | 41.85   | 43.95  | 46.83    |
| Klason 木素/%  | 13.21   | 12.49   | 19.49  | 79.21    |
| 综纤维素/%       |         |         |        | 18.83    |
| 酸溶木素/%       |         |         |        | 3.56     |
| 果胶/%         | 2.4     |         |        | 1.96     |

表 1—4 红麻各部化学成分<sup>[14]</sup>

Table 1—4 The chemical compositions of parts kenaf

| 项目  | %1NaOH 抽出物 | 木素%   | 纤维素%  | 多戊糖%  | 灰分%  |
|-----|------------|-------|-------|-------|------|
| 全秆  | 36.35      | 19.68 | 50.40 | 17.83 | 3.53 |
| 韧皮部 | 25.62      | 13.75 | 68.30 | 8.2   | 4.6  |
| 木质部 | 30.98      | 22.42 | 45.20 | 24.1  | 3.4  |

国内外对红麻的化机浆的研究才刚开始,  $H_2O_2$  是化机浆的理想漂剂, 有着漂白选择性好, 废水污染少的优点, 本论文《红麻的 APMP 制浆工艺的优化及配抄轻质纸的研究》的一个重要内容是研究碱性过氧化氢红麻机械制浆, 寻找出最优化的制浆的工艺条件, 是下一步研究配抄轻质纸的先期工作。

红麻由于本身的生物结构特征和一些外界条件的影响, 在贮存过程中因温度、湿度过高和贮存条件不当, 而极易发生腐朽霉变, 从而降低其制浆造纸的使用价值, 给企业造成损失。所以, 建议收购后的红麻应检测水分, 适当晾晒, 并将其压溃再贮存<sup>[15]</sup>。

## 1.2 关于 APMP 制浆

APMP 是九十年代发展起来的一种新的化学机械浆。目前对于杨木、桦木等速生阔叶材研究较多。APMP 的特点是制浆得率高, 成纸强度好、白度较高; 常温常压磨浆, 流程简单; 能耗低, 降低了投资成本和操作费用; 尤其是污染少, 污水负荷低, 不含硫化物, 在环境压力日趋紧迫的今天, 引起了人们的普遍的关注和重视, 并成为当今世界最富有竞争力的制浆方法之一。APMP 被誉为“九十年代最具有发展潜力的制浆工艺”。红麻制 APMP 虽未见报道, 但根据本试验所得数据, 可以预计它将成为很有发展前途的、并具有较好经济效益、社会效益及环境效益的浆种。

### 1.2.1 APMP 制浆的历史与现状

为了克服造纸业的三大问题, 各个方面一直进行着努力, 化学机械制浆的研究及应用就是其中之一。化学机械制浆是非常灵活的制浆工艺, 它比半化学制浆的化学处理更为温和。化学机械制浆可采用不同的化学处理流程, 原料使用范围广。目前, 生产上采用的有几种化机制浆方法: 一种用碱液(苛性钠)或亚硫酸盐在一定温度与时间浸渍后磨浆的制浆方法; 另一种是 SCMP、BCMP、TCMP 等几种制浆方法; 再一种就是较新的 APMP 制浆所也就是碱性过氧化物预处理后磨浆的制浆工艺, 其中碱性过氧化氢化学机械制浆(APMP)被誉为“90 年代最具发展潜力”的制浆工艺。是 15 年前出现的, 它是在 BCTMP 制浆工艺基础上发展起来的, 集 CTMP、BCTMP 等制浆工艺设备之优点而创立的新型制浆方法, 是由 Sprout—Bauer 公司在 1989 年 6 月份的国际机械制浆会议公布的<sup>[16]</sup>, 此后迅猛地发展。APMP 法制浆具有化机浆得率高、纸强度好、污染少、能耗低等优点外, 还具有原料适用范围广等优点, 符合制浆造纸工业的发展方向。木材原料的 APMP 制浆已成功应用于工业生产, 随着理论与工艺设备的不断完善, 非木材纤维 APMP 的制浆将成为制浆技术的发展的一个新方向。

在我国近年来, 对 APMP 的研究不仅停留在理论研究上, 而且已有多家工厂相继引进了多套 APMP 生产线。具体情况见表 1—6。投产较早的吉林纸厂、鸭绿江纸厂的

APMP 制浆因原料短缺被迫停产, 所以研究杨木的替代原料(红麻)的 APMP 制浆相当必要。全秆红麻 APMP 制浆给原料紧张的 APMP 厂家以新的发展机会。

表 1-6 APMP 生产线概况<sup>[17]</sup>

Table1-6 An outline of APMP productive

| 生产厂家                                   | 国 家   | 产 量 | 生 产 原 料 | 生产纸种        | 筹建时间 |
|----------------------------------------|-------|-----|---------|-------------|------|
|                                        |       |     | t/d     |             |      |
| Millar<br>western, whitecourt          | 加拿大   | 600 | 云杉松木    | 商品浆         | 1989 |
| Appleton Paper, Combined               | 美国    | 180 | 杨木      | 涂布类纸品       | 1984 |
| Scott Paper                            | 哥斯达黎加 | 15  | 桉木      | 薄纸          | 1990 |
| Australian Forest<br>Ind, Mayrilleford | 澳大利亚  | 150 | 桉木      | 薄页纸         | 1990 |
| Malette Paper<br>Mill, St. Raymond     | 加拿大   | 200 | 杨木 云杉   | MFC 及新闻纸    | 1991 |
| Millar Western, Meadow<br>Lake         | 加拿大   | 810 | 杨木      | 商品浆         | 1993 |
| 岳阳纸业集团                                 | 中国    | 75  | 杨木      | 新闻纸         | 1995 |
| 四川宜宾纸业集团                               | 中国    | 200 | 杨木 松木   | 胶印新闻纸       | 1997 |
| 云南保山地区造纸厂                              | 中国    | 75  | 桉木      | 书写纸         | 1998 |
| 鸭绿江纸业集团                                | 中国    | 130 | 杨木      | 新闻纸         | 1997 |
| 吉林纸业集团                                 | 中国    | 250 | 杨木      | 新闻纸         | 2001 |
| 齐齐哈尔黑龙股份                               | 中国    | 200 | 杨木      | 新闻纸         | 1999 |
| 山东泉林纸业集团                               | 中国    | 150 | 杨木      | 铜版纸         | 2002 |
| Charb Paper Ind Co., Ltd               | 伊朗    | 150 | 杨木      | 印刷用纸        | 2001 |
| Maragheh Pulp and Paper                | 伊朗    | 150 | 杨木      | 印刷用纸        | 2001 |
| 宁夏美丽纸业集团                               | 中国    | 150 | 杨木      | 涂布纸及微涂<br>纸 | 筹建中  |
| 山西襄汾纸业集团                               | 中国    | 200 | 杨木      | LWC         | 筹建中  |

### 1.2.2 APMP 制浆的主要生产过程

APMP 制浆工艺与传统制浆的方法不同，它兼具有化学与机械制浆于一体，将蒸煮和漂白在单一的化学处理过程中被同时完成，大大简化了制浆工艺流程，它是造纸业的一大技术进步，使设备、基建投资费用降低四分之一左右<sup>[18]</sup>。现在我国各个厂家采用比较典型的两段预浸渍 APMP 制浆的生产工艺流程主要分为洗涤、预处理、挤碾、浸渍、磨浆、筛选和削潜等工序。各个厂家根据实际情况对工艺进行合理的改动。具体情况如下所述。具体流程如下：

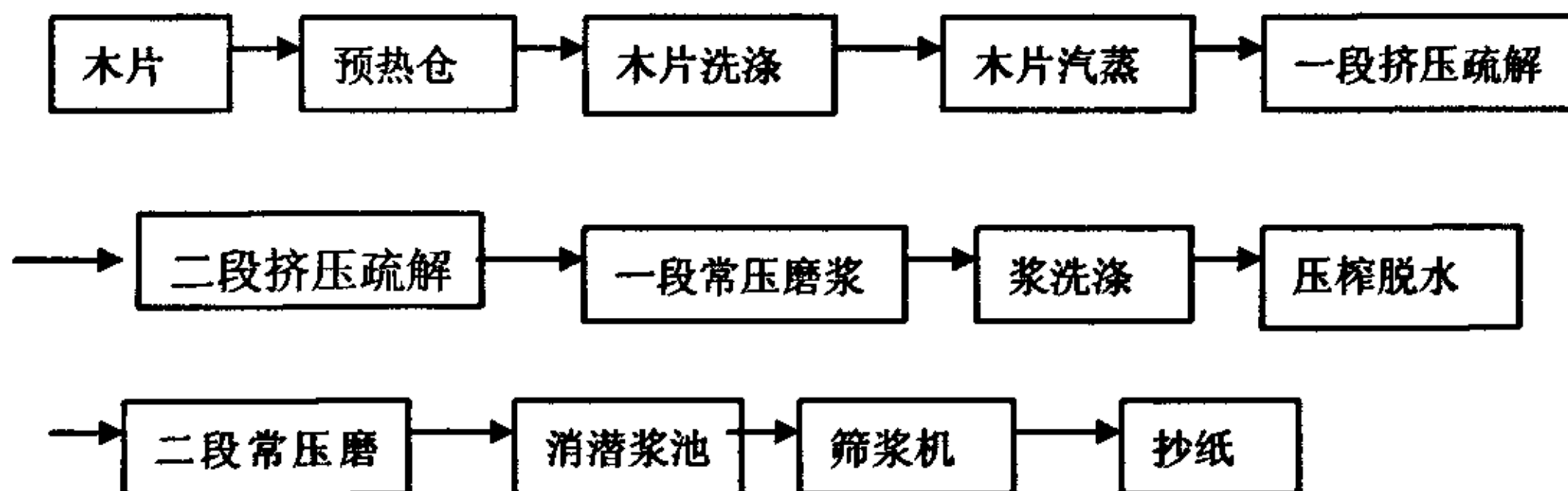


图 1—2 经典 APMP 制浆工艺流程<sup>[41]</sup>

Table1—2 Typical APMP pulping process

#### 1.2.2.1 备料（原料的切削、筛选、净化）

与其他制浆方法一样，制浆前原料必须切削、筛选和净化。现在国内工厂采用的工艺流程是：自备料系统来的原料进入料仓，为了取得较好的洗净化效果，原料在仓中被加热至一定温度，并停留一定的时间，原料经水洗后，送至斜脱水螺旋，脱水后进入第一段预汽蒸仓。原料在洗涤器中被搅动以除去表面杂物，这些杂物件均沉淀在原料洗涤器底部，可定期除去。洗涤过的原料通过泵送至脱水螺旋，脱水螺旋带有孔状的筛板，可将原料和水分开，原料洗涤系统产生的水通过一斜筛来分离碎屑和其它杂物，洗涤水中的渣子可自行沉淀下来，再定期排出，洗涤原料后的洗涤水，一部分作为原料洗涤器补充用水，其余的送至污水处理场。用红麻 APMP 制浆，因为红麻原料较为干净，红

麻较易切削,可利用切草机对红麻进行切削,备料后的红麻进行筛选与净化,筛选与净化分为干法与湿法两种,湿法备料在某种成度上远远优于干法备料。缺点是投资与水耗高。

#### 1.2.2.2 原料的化学与机械预处理

化学预处理的目的是软化原料,机械预处理的目的是使药液易于渗透与磨浆顺利进行。东北某厂的 APMP 化学与机械预处理过程是:自备料来的原料进入常压预汽蒸仓,(温度约  $80^{\circ}\text{C}$ ,停留时间约 10min),采用常压预汽蒸以排除木片的空气和软化木片。汽蒸后的木片随后送入螺旋撕裂机(MSD)又称之为挤碾机,压缩比是此道工序的重要参数,它是指进出口的体积比,红麻的压缩比应大于 7(木片的为 6),挤碾对成浆的强度与白度有重要的影响<sup>[19]</sup>,挤碾后的木片送入浸渍器中,在浸渍器中停留一段时间后,预浸渍螺旋将木片提升至预浸渍器上部以除去多余药液,通过常压螺旋送至第一段反应仓(温度  $70^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$ ,停留 5min),以便使浸渍后的丝团与化学药液充分作用。出第一段反应仓的料丝团经常压输送螺旋至第二段螺旋撕裂机(MSD),将挤碾后的原料丝团送至第二段浸渍器,然后将浸渍后的原料丝团送至第二反应仓(停留时间 40min~45min,温度  $70^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$ ,相当于  $\text{H}_2\text{O}_2$  高浓漂白)。根据红麻的物理结构,红麻的 APMP 制浆也可采用上述的类似的工艺流程。

#### 1.2.2.3 原料的磨浆与筛选工段

原料的磨浆对成浆质量影响较大,其中磨浆浓度、磨浆比压、动力分配等是磨浆的重要参数。APMP 制浆工艺一般采用常压磨浆,常压磨浆其磨区压力较低,以减少  $\text{HOO}^{\cdot}$  无效分解,对提高浆料的白度有利。磨浆流程一般采取两段串联。第一段磨浆有与 CTMP 制浆的机械作用是一样的:利用木片破碎、粗磨成纤维束、单根纤维,小碎片;均匀地分布化学药液;提高浆料的白度。第二段磨浆也与 CTMP 和 TMP 一样是以精浆为主,一是将纤维束进一步分解成单根纤维,并帚化,将完整的纤维部分变成比表面积很大的小纤维化的纤维,以提高纤维间的结合力,使纤维成浆强度得到提高,二是及时调整第一段磨浆浆料的游离度,第二段磨浆具有较大单位磨区和磨片切割长度,以保证纤维强度性质能具最佳水平<sup>[20,21]</sup>。

如果不是 P—RC APMP(初磨后有一个高浓停留阶段)制浆,第一段盘磨磨浆以后的浆料送到常压扩散器,大量白水加入扩散器中,用冷凝浆内的蒸汽,并稀释浆料达一定的浓度,在中间浆池中贮存一段时间后,泵送至螺旋脱水机,进行洗涤并浓缩到较高浓

度，经双辊计量螺旋进入第二段常压盘磨磨浆。磨后的浆在消潜池内停留一段时间进行消潜，消潜的温度与时间对成浆的质量也有一定的影响，一般浆浓为 4.0% 左右。消潜后的浆料去筛选与净化。

筛选可以采用孔筛与缝筛两种设备。孔径与缝宽为 0.10mm~0.25mm 的缝筛，对浆料进行精选。良浆以 1.5% 的浓度送入低浓浆池，再经圆盘浓缩机浓缩至 12%~18% 后送高浓贮浆塔贮存，在其底部用纸机的白水稀释至 3.0%~4.0% 的浓度送到成浆池，这样就完成了 APMP 浆的生产。红麻 APMP 制浆没有成熟的生产流程，研究中只能参考目前已运行的 APMP 与有关的资料。

### 1.2.3 关于 APMP 制浆工艺的环境与社会效益的介绍

APMP 制浆是八十年代末提出的，90 年代才发展起来的新型制浆方法，兼具有以前几种化机浆在制浆工艺及生产设备上的优点。目前，APMP 制浆与其它化学制浆相比具有不可替代的优点，其具体表现如下<sup>[22,23,24]</sup>：一是其经济规模比小，产量在 100~150 的范围内仍具有很好的经济性，故选址受资源的限制小，这正符合中国当前的国情；二是的制浆方式，APMP 因漂白和制浆同时进行，故无需建造漂白车间，节省了大量的设备投资和基建投资；三是生产流程的优点，木片预汽蒸和化学浸渍都是在常压下进行，操作简单且能耗低，磨浆也在常压下进行，无需建造回收系统，又可节约设备投资；四是原料适用范围广，采用高压螺旋挤碾机将原料挤碾成疏松的料丝团，增大比表面积，增强了药液的吸收能力，从而使原料适用范围进一步拓展了，既适用于高密度硬木如桉木、金合欢等，也适用于较低密度硬木如杨木、桦木与非木材原料如红麻等。

APMP 制浆的另一个优点是污染少，这正是造纸业的三大问题之一。APMP 制浆污染少的主要原因有如下几种原因：

- (1) APMP 制浆得率高达 80%~90%，与得率只有 40%~50% 的化学浆相比，溶入废液中的有机污染物少得多。例如，得率为 90% 的 APMP 废水的 COD 为 10000mg/L 左右；而制浆总产量占绝对优势的硫酸盐木浆和亚硫酸盐木浆的得率分别为 47% 和 51% 时、蒸煮废液的 COD 比 APMP 制浆排放的 COD 高 16 倍之多。
- (2) APMP 污水排放量少，只有 20m<sup>3</sup>/t 左右，而一般的漂白硫酸盐木浆废水的排放量高达 150~180t/t 浆，漂白硫酸盐草浆废水的排放量更高，达到 150~180m<sup>3</sup>/t 浆。所以 APMP 制浆的废水处理量相对其他浆种要少得多。
- (3) APMP 制浆兼制浆、漂白为一体的新工艺，所用的化学药品为氢氧化钠与过氧化

氢，废水中不含硫化物与氯化物等有毒物质。APMP 的废水一般采用厌氧-好氧处理流程，废水处理投资少、废水净化效果好。

#### 1.2.4 APMP 制浆的基本理论

APMP 制浆是在纤维分离点以上获得的浆，属于超高得率浆的一种，又属于两种方法结合的制浆方法，即包含化学预处理和机械磨浆后处理<sup>[25]</sup>。化学预处理的目的概括起来是<sup>[26]</sup>：一是在保证纸浆的得率的基础上，制造出满足某些产品性能的高得率纸浆；二是为了降低生产成本，少用或不用高价的或缺少的长纤维木浆；三是开辟制浆原料的来源，充分利用其他制浆方法不太适宜或较少使用的原料；四是 APMP 的化学预处理比半化学浆更为温和，主要区别在于预处理对纤维原料中的木素无明显溶出，只是溶出抽提物和部分短链半纤维素。化学预处理的目的只是使纤维实现柔软化，同时改变木素发色基团的结构如木素结构中的醌型结构、羰基结构、侧链上的共轭双键等，使它们氧化，转化为无色的木素分子，达到在蒸煮的同时纸浆被漂白的效果。APMP 经过温和的化学预处理后，部分物质的溶出只是在某种程度上疏松了纤维组织结构，但基本上仍呈原来的木片或草片状态，需进行机械处理来完成制浆。机械处理的作用主要有三：一是利用处理时相互摩擦产生的热量加热经过化学取预处理后的木片和草片，进一步削弱纤维的连接；二是裂开或断裂纤维的连接，离解单根纤维；三是单根纤维的细纤化，将完整的纤维部分变成比表面积很大的小纤维化的纤维，以提高纤维间和结合能力。

##### 1.2.4.1 APMP 制浆中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 NaOH 的作用原理

1940 年，过氧化氢首次在一家工厂用于机械浆的漂白，到了 1960 年有 50 家工厂用过氧化氢漂白机械浆<sup>[27]</sup>，APMP 的制浆和漂白也是通过碱性过氧化氢来完成的。根据原料种类和浆料所要求的强度和白度等质量指标来选择制浆的具体方式。碱性过氧化氢 APMP 制浆在一定程度上与过氧化氢漂白相似，但是碱性过氧化氢 APMP 制浆并不完全等同于过氧化氢漂白，碱性过氧化氢 APMP 制浆的 PH 值较高。在 APMP 制浆过程中，碱性过氧化氢实际上包括两个作用：其一是用碱润胀纤维，使其软化，减少磨浆时的机械损伤，提高成浆强度；其二是用过氧化氢漂白原料，提高成浆白度。为了达到一定的成浆强度，氢氧化钠用量一般比较高。单段碱性过氧化氢用碱量高达 5.5%，而在纸浆过氧化氢漂白时用碱量一般为 1%~2%<sup>[28]</sup>。

过氧化氢是非挥发性的水样液体<sup>[29]</sup>，在碱性过氧化氢溶液体系中存在下列平衡：



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 1.55 \times 10^{-12} \quad (20^\circ\text{C})$$

过氧氢根离子在水溶液中有如下的平衡关系：



其中上式的平衡常数分别为  $K_*$  与  $K_{\text{OOH}^-}$

$$K_* = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{OOH}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

由上面的几个式子得到： $[\text{OOH}^-] = K[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{O}_2]$

这表明溶液中过氧氢离子 $[\text{OOH}^-]$ 与氢氧根离子浓度除与温度有密切的关系外，与 $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 成正比关系。增加二者会提高过氧化氢的漂白的能力。由于在过氧化氢漂白中，真正起漂白作用的是 $\text{OOH}^-$ ，其浓度高有利于提高漂白速度，但同时增加它的分解速度。如果分解速度相对大于漂白速度。那么过氧化氢会在漂白尚未完成时就消耗殆尽，从而难以达到预定的漂白效果。所以，过氧化氢漂白药液的碱度必须控制在一定的范围，既要有利于生成足够的过氢氧离子，又要防止其碱性分解速度过快。

在 APMP 制浆中  $\text{H}_2\text{O}_2$  主要用于提高纸浆的白度， $\text{H}_2\text{O}_2$  在 APMP 系统的碱性条件下离解出过氧化氢离子  $\text{OOH}^-$ 。 $\text{OOH}^-$  是一种温和的氧化剂，它并不改变木素的分子结构和骨架，主要与木素的发色基团反应，以改变木素发色基团的结构如醌型结构、羰基结构、侧链上的双键等，使木素氧化转变为无色的分子。

实际上<sup>[30]</sup>，在 APMP 制浆工艺中，第二段浸渍  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对成浆白度影响最大。但第一段预浸渍中添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  与否对成浆白度也有一定程度的影响，一般认为是以  $\text{H}_2\text{O}_2$  来抑制第一段化学处理使木片白度不降低。据具体情况的不同，对有些原料，第一段浸渍对成浆的白度影响也相当大，值得重视，根据具体实际情况， $\text{H}_2\text{O}_2$  的总用量可以一

般控制在 2.0%~5.0% 左右比较合理。

一般来说,在 APMP 制浆过程中,NaOH 的作用主要有两个方面。一方面是润胀和软化纤维,使纤维在后面的磨浆操作过程中受到的损伤减少,以提高纸张强度,并降低磨浆消耗。APMP 制浆使用 NaOH 的原则是其用量应控制在只溶出某些抽提物及短链的半纤维素,增加纤维间的结合力,而几乎不脱出木素。因此,NaOH 的用量不能太高,否则将使木素溶出增加,碳水化合物受到较大的降解,得率达不到化学浆的要求。其二是保证预处理药液有一定的碱度,促使过氧化氢离解出起漂白作用的过氧氢根离子,充分发挥  $\text{H}_2\text{O}_2$  的漂白作用,以提高纸浆的白度。当然为了达到这一目的,溶液中的碱度又不能太高,否则会加大过氧氢根离子的分解速度,造成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的漂白失效而造成浪费。

从经验与理论上知道,NaOH 用量特别是第一段预浸渍用量是影响浆强度的主要因素。因此,在总碱量一定的情况下,第一段预浸渍液中 NaOH 用量应较高,以提高强度,而第二段预浸渍中 NaOH 主要为  $\text{H}_2\text{O}_2$  提供碱性漂白环境,NaOH 用量应较低。NaOH 用量可根据原料不同及生产的产品不同而调整,一般总用量在 6% 左右。当然,红麻 APMP 制浆的具体情况是否符合此规律,需进一步进行研究,这也是本论文研究的一个重要方面。

#### 1.2.4.2 APMP 制浆中保护剂的作用与原理

APMP 制浆具有白度增值高、白度稳定性好、纸浆得率高等优点,同时漂白中不产生有害的副产物等优点。但  $\text{H}_2\text{O}_2$  本身不稳定,在高温和有重金属离子存在的情况下易分解。为避免漂白随原料和生产用水带入的铁、锰、铜等重金属离子对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无效分解,提高漂白效果并减少返黄,需加入螯合剂和保护剂。

过氧化氢水溶液易受某些金属离子和酶的影响而分解,其稳定性随 pH 值提高而下降,分解的结果是放出氧。分解式为<sup>[31]</sup>:



为了保证过氧化氢足够的电离,同时又尽可能地减少其分解,通常选择在过氧化氢的水溶液中加入硅酸钠作为缓冲剂的方法,同时,在加入硅酸钠之前,先加入少量的镁离子,这样可以形成硅酸镁的胶体液,胶体的硅酸钠能有效地保护过氧氢根离子不受金属离子的影响。过氧氢根离子与胶体可形成络合物<sup>[32]</sup>,配制的过氧化氢浓度一般是 1%~3% 左右。一般情况下,  $\text{NaSiO}_3$  用量可控制在 2% 左右,  $\text{MgSO}_4$  用量控制在 0.05%~

0.1%左右。过多的加入保护剂会引起白度的下降,保护剂的加入量在一定的范围内会提高浆料的白度。一般在 APMP 制浆中第一段预浸渍过程中,金属离子较多,碱度比较高,pH 在 12 以上,在高用碱量条件下,添加少量的保护剂难以对药液起到有效的络合作用,对提高成浆白度没有明显作用,大量添加会增加成本,并对成浆的强度性能有不利影响。因此大量添加硅酸钠和硫酸镁来做保护剂是不可取的。所以第一段只需添加适量的保护剂,而尽量用螯合剂来保护过氧氢根离子。

螯合剂的作用原理与保护剂不同,它与金属离子形成络合物而减少金属离子对漂白的影晌作用,提高纸浆的白度。常用的螯合剂有:多磷酸盐、EDTA、DTPA 等。有研究表明 DTPA 对锰、铜离子络合效果好,但价格较贵;多磷酸盐对铁离子的络合效果好;而 EDTA 对多种离子均有络合作用,价格较 DTPA 便宜得多。由于上述原因与红麻的原料特点,本实验选择 EDTA 为螯合剂。螯合剂的用量一般为浆料的 0.2%~0.5%左右,用量超过 3%时,再增加用量,络合能力提高很少。当然除去金属离子也可利用酸的预处理,这在草浆的过氧化氢的漂白中得到证实<sup>[33]</sup>,本研究对此没进行具体研究。

#### 1.2.4.3 APMP 制浆中其他因素的作用原理

##### (1) 原料的挤碾作用原理

APMP 制浆中挤碾的作用是对原料的挤碾、揉搓、撕裂、剪切作用,挤碾的作用。结果是把原料中的空气和多余的水分及部分水溶物和细小杂物等被挤出,这样可以提高化学药液的浸渍效果。另外经挤压后的原料结构变得疏松,红麻被撕扯开,变成一种立体网状结构呈疏松状的丝团。浸渍时,原料膨胀有如在水中握紧海绵松开后的情形,可把药液吸入原料中的每个孔中,使化学药液的渗透充分<sup>[34]</sup>。因此经过挤碾的原料不仅可以充分吸收化学药液,以提高处理的效果,还可节约药品的用量,缩短反应的时间。目前,挤压设备均是国外进口的单螺旋挤压疏解机,最近有报道 APMP 制浆中可采用 120 型的双螺旋挤压机,它能实现磨前纤维物料与漂白纸液的高浓混合反应,进而控制反应和磨浆浓度,降低能耗和设备投资费用。它对实现 APMP 设备国产化有重要意义<sup>[35]</sup>。

##### (2) 温度、时间、磨浆浓度及消潜情况

一般来说,温度和时间在化学制浆过程中也同样是 APMP 制浆中的两个互相关联的因素。APMP 制浆中在浸渍时为了使纸浆达到一定的质量要求,就会提高反应温度,同时反应时间也就可能减少一些。在 APMP 制浆过程中,浸渍时的反应温度和反应时间的控制好坏直接影响药液的反应效果,浸渍温度和反应时间对本研究红麻的 APMP 制浆来说也是很重要的。研究中选择了二者为主要的二个因素。

在磨浆的过程中,磨浆的比压、温度、时间与浓度等是磨浆重要的工艺参数,尤其是在第一段的磨浆浓度更为重要,为了使纤维分离且保持纤维的长度,应采用高浓磨浆(第一段磨浆浓度控制在20%~30%,第二段磨浆浓度控制在20%~25%)和加大磨盘的间隙<sup>[36]</sup>,以产生高度的纤维与纤维之间的研磨作用而使纤维分离,从而减少纤维被切断的机会,保持纸浆的强度。另外,磨浆时反应的温度和时间对APMP的磨浆质量起着一定的作用。生产实际中有时由于反应仓料螺旋的电机功率小,故料位控制在反应30min左右时电机负荷将过大,引起电机不正常工作的现象,这将给磨浆质量及磨片寿命带来非常不利影响。为了在一定时间内使反应彻底,应提高温度。当温度升高时,有利于药液浸透及促进NaOH与原料的反应,但过高的温度则会引起H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解加快,造成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浪费,因此温度一般控制在75℃~85℃,反应时间控制在20min~40min。磨浆的压力一般控制在70Kpa~120Kpa左右能得到较好的磨浆效果。

在APMP高浓磨浆中的脉冲摩擦作用,使纤维承受热应力与机械应力,导致将原料解离成扭曲或卷曲变形的纤维。另外,在高温下这些应力引起木素和半纤维素的流变,也促使纤维解离或变形。因此磨浆后的浆料需在一定的温度下进行消潜,以恢复纤维的强度,消潜温度保持在80℃左右,温度太低则达不到纤维松弛变直、提高纸浆强度的目的<sup>[37]</sup>。消潜的时间一般为半个小时左右,浆的浓度为12%左右。

### 1.2.5 非木材纤维的APMP制浆的研究现状

APMP制浆工艺在我国并不陌生,国内学术界早已开始了广泛的研究,并有数家企业引进设备进行生产。目前,国际上对APMP的研究颇多,云杉、杨木、松木、桉木以及非木材纤维原料如烟杆、蔗渣等APMP制浆技术都已比较成熟。总的说来,目前对各种原料的APMP制浆的研究对推动各厂家利用当地硬木资源开发APMP制浆起到积极作用,同时也提供了现实可靠的技术依据。

但我国木材资源缺乏,在短时间还不能实现向以木材为主的过渡,寻找可代替木材为主的过渡,寻找可代替木材纤维原料,一直是人们关注的热点。麻类的造纸引起人们的广泛关注<sup>[38,39]</sup>,麻类的种植可专供造纸与纺织。纺织不用麻类的芯秆一般作为废料用作烧材,如果用于造纸,则可将废料变为资源。从麻类的纤维形态来看,皮是极长的纤维,长宽比高,是十分优良的长纤维。去皮芯秆的纤维短,类似于阔叶木。大麻的APMP制浆实验研究表明<sup>[40]</sup>,造纸大麻木质芯秆分别经过热水浸洗和化学预处理后在GNM-300型磨浆机上磨解,即可获得得率78%以上,裂断长超过3km、撕裂度指数达

到  $3.4\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 、白度不低于 56.6%ISO 的可抄新闻纸的 APMP。热水浸渍的条件是：液比 1:6,  $70^\circ\text{C}$ , 30min。化学预处理的工艺条件是：NaOH 用量 6.0%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 3.0%, 时间为 50min  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  用量 2.0% EDTA 用量 0.05%  $\text{MgSO}_4$  用量 0.05%, 液比为 1:3。而大麻全秆采用 APMP 制浆工艺, 则不利于有效发挥大麻韧皮纤维的作用。但红麻韧皮部的纤维比大麻的短许多, 可以推测, 红麻全秆 APMP 制浆具有比大麻 APMP 制浆更有条件。这一点虽未见报道, 但本论文将进行研究。

蔗渣 APMP 制浆的研究表明：采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 6.0%, NaOH 用量为 4.0%,  $70^\circ\text{C}$  下保温 120min, 可获得得率为 87%左右, 裂断长超过 3km, 不透明度为 95%, 白度达到 60%ISO 的可配抄新闻纸的 APMP。蔗渣的 APMP 需经过 0.5%的多聚磷酸钠的前处理, 两段化学预处理。预处理的工艺条件是：一段 NaOH 用量 2.0%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 2.0%, 时间为 60min 温度  $70^\circ\text{C}$ 。二段：NaOH 用量 2.0%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 4.0%, 时间为 60min 温度  $55^\circ\text{C}$ , 化学预处理后, 还需经 1%的草酸在常温下处理 30min。

麦草的 APMP 研究表明, 麦草在  $70^\circ\text{C}$  用水浸泡 1 小时 (液比 20:1), 脱水后加入 NaOH 用量 3.0%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 3.0%, 时间为 50min,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量 2.0, EDTA 用量 0.05%, 在  $60^\circ\text{C}$  下保温 2.5h。浸过的麦草经过精磨机分离纤维, 使游离度约为 200CSF, 洗涤酸化至 pH 值 5.5, 筛除浆块和细料, 浆得率达到 85%, 白度为 46.2%ISO。再采用  $\text{O}_3$ -过氧化酸两段漂白处理, 可是白度达到 61.2%ISO。

烟秆的 APMP 制浆的研究表明：烟秆先热水浸泡, 再经过化学预处理, 然后在磨浆机上磨解, 浆料的得率为 87%。手抄纸页具有良好的物理强度, 抗张指数达  $28.6\text{N}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ , 白度达 50.2%ISO。化学预处理工艺条件是：NaOH 用量 4.0%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 3.5%, 时间为 30min, 温度  $80^\circ\text{C}$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 用量 2.0%, EDTA 用量 0.05%,  $\text{MgSO}_4$  用量 0.05%, 液比为 1:4。如白度太低, 可用过氧化氢补充漂白。烟秆含髓较多, 不仅消耗药品, 对浆的质量也有不良的影响, 所以在 APMP 制浆之前应进行除髓工作。

#### 1.2.6 关于 APMP 制浆的前景与需解决的问题

APMP 制浆技术的出现便于开发和利用速生阔叶材 (如杨木、桉木和金合欢树) 和针叶木 (南方松和白松), 可作为解决纤维原料短缺的途径之一, APMP 制浆技术, 非常适合于我国这样的发展中国家, 有利于解决我国当前木材纤维原料紧缺的问题, 其发展和推广已成为不可逆转的时代潮流。APMP 制浆技术的性能与市场情况, 从原料看, 除了传统的针叶材和阔叶材, 国内的速生林已有较大的发展, 而且林区的枝丫材还没有

充分得以利用,利用林区的速生林和林区的“次、小、薪”材,生产 APMP 制浆是完全具备条件的。但我国的森林资源毕竟有限,供需矛盾十分突出,因此国内 APMP 制浆不得不考虑利用非木材纤维原料。国内现在正研究利用各种非木材纤维原料制 APMP 浆,例如,我国的红麻资源相当的丰富,其生产 APMP 浆的潜力是十分巨大的。

APMP 制浆应用方面尚待解决的问题有:一是探索提高和稳定白度的技术,APMP 制浆由于其白度的稳定性的限制,其应用范围有一定的限制,对于我国,深入研究适宜与非木材纤维的化学机械浆的漂白技术,在保持高得率、高不透明度的条件下,提高白度,减少返黄,扩大其应用范围,对于我国制浆造纸工业具有重要的意义。二是设备国产化的问题,目前国内的 APMP 设备均是从国外进口,为了促进我国造纸工业发展设备国产化是十分必要的。三是拓展浆料的用途,在国外,APMP 浆可代替 BCTMP 抄造纸板、文化用纸、吸收类产品和一些高附加值的纸种,而国内 APMP 浆的用途比较单一,我国的造纸行业应通过调整产品结构,开发新技术、新产品,以适应国内多层次的需要。

### 1.3 关于轻质纸

#### 1.3.1 新型轻质印刷纸介绍

轻质印刷纸是西方国家近几年发展较快的一个纸种,一般含有 70%以上的机械木浆和 30%以下的漂白化学浆。纸质松厚、挺括,具有良好的吸墨性和不透明度,在强度方面又可满足高速轮转印刷机的印刷要求,白度一般不高于 80%,其作为书刊印刷纸的一种,被大量用于图书、期刊、学生课本、广告宣传等。由于机械浆的制浆用材少、化学药品消耗少及污水易处理、纸张色调柔和等,被称作环保纸。我国在以高得率浆为主生产胶印纸方面,尚处于研究、开发阶段。

近几年,我国的造纸工业得到了快速发展,成为继美国之后的第二造纸大国,且预计今后几年,仍将保持较好的增长态势。随着人们环保意识的增强和文化水平的提高,视觉环保和视觉舒适的概念,会被越来越多的人所接受,对印刷纸的花色品种和不同档次的要求,会越来越强烈。从医学的角度和光学原理来讲,使用高白度的纸张,对人体视觉不利。而且,越来越多的研究资料显示,白纸黑字是造成青少年近视的主因。

轻质印刷纸以高得率机械浆为主要原料,外观呈原白色或浅米黄色,符合视觉环保和环境保护、节能降耗的世界造纸发展趋势,纸张质量和印刷效果达到胶版纸的水平,

而且可以

丰富我国印刷纸花色品种、满足不同消费层次的需求,所以轻质纸的开发和生产,有着良好的社会效益和经济效益。近几年,我国林浆纸一体化建设取得了实质性进展,多数大型造纸企业有自己的原料林基地和与之配套的高得率浆生产线,为今后轻质纸的生产,打下了坚实的原料基础。

### 1.3.2 轻质纸的特点及质量技术标准

#### 1.3.2.1 轻质纸的优点

轻质印刷纸与普通双胶纸相比,有以下特点优点:

1. 在纸张色泽方面,顺应国际上纸张白度不高于 84%ISO 的环保潮流,采用原色调或浅米黄色,不需添加荧光增白剂,表面色彩柔和,无反光,视觉舒适,不刺眼。即使长时间阅读,也不会引起视觉疲劳,对保护视力有利。

2. 采用中性施胶,纸张不易返黄,质感好,利于书籍的长期保存,可以减轻对造纸企业设备、管道的腐蚀。

3. 以高得率化机浆为主要原料,几乎不用草浆,不但可以缓解目前草类原料紧缺的状况,而且木材化机浆得率高,用材少、成本低、用水量少、污水易于处理。

4. 纸质松厚,不透明度高。用  $60\text{g/m}^2$  的轻质纸可以替代  $80\text{g/m}^2$  的普通双胶纸印制中小學生课本等书籍,可以减轻读者和学生的载重负担,降低纸张、印刷品的运输费用和造纸企业的原材料消耗,增加印刷厂的经济效益。

5. 重量轻。轻质纸松厚度在  $1.40\sim 1.80\text{g/cm}^3$  之间任意控制和普通双胶纸相比,出书成本低,用  $60\text{g/m}^2$  轻质纸能代替  $80\text{g/m}^2$  普通双胶纸,因此出书多;

6. 印刷效果好。适用于多色印刷,色泽感好,柔和,用于图书、刊物印刷,纸面挺,手感柔和,对书刊的外表感观,阅读、使用等均达到理想的效果;

#### 1.3.2.2 轻质纸技术要求及质量标准

众所周知,双面胶版纸主要供印刷书刊、图片、插页、杂志和需要长期保存的文献、资料等,采用胶版印刷方式。近几年,胶版纸和胶印技术得到较大发展,印刷速度越来越快,对纸张要求更加严格。轻质印刷纸应符合高速轮转胶印机的印刷要求。其技术要求如下:

1. 要有较高的纸张表面强度。纸张表面强度大,才能在印刷时抵抗粘度较大油墨

的吸附力，不致于发生掉毛掉粉，避免糊版现象的发生。

2. 纸页表面应平整细腻。纸张表面细腻才能使印刷时，反映图案的精细网点，使印刷品线条图案清晰。

3. 纸张的伸缩变形应尽量少。纸张尺寸稳定性是胶版纸的一个重要指标。伸缩变形大，会导致印刷过程中，套印不准确，影响图案的美观和完整。

表 1-5 新型轻纸印刷纸产品质量标准

Table1-5 The criteria of production quality of light weight paper

| 指标名称                                                 | 单位                          | 规格                                                                                        |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 定量                                                   | $\text{g/m}^2$              | $55 \pm 2.75$ 、 $60 \pm 3.0$ 、 $70 \pm 3.5$ 、 $80 \pm 4.0$ 、 $90 \pm 4.5$ 、 $100 \pm 5.0$ |
| 松厚度                                                  | $\text{g/cm}^3$             | $\geq 1.4 \sim 2.0$                                                                       |
| 白度                                                   | %ISO                        | $\geq 70$                                                                                 |
| 不透明度                                                 | %                           | $\geq 78$ 、80、82、84、86、87                                                                 |
| 表面吸收重量<br>(Cobb 60s)                                 | $\text{g/m}^2$              | 30.0                                                                                      |
| 抗张指数横向                                               | $\text{N} \cdot \text{m/g}$ | 30.0                                                                                      |
| 纵向                                                   | $\text{N} \cdot \text{m/g}$ | 40.0                                                                                      |
| 横向耐折度                                                | 次                           | $\geq 15$                                                                                 |
| 平均平滑度                                                | S                           | $\geq 45$                                                                                 |
| 正反面差                                                 | %                           | $\leq 35$                                                                                 |
| 伸缩率                                                  | %                           | $\leq 2.5$                                                                                |
| 表面强度                                                 | m/s                         | $\geq 1.2$                                                                                |
| pH 值                                                 |                             | 7                                                                                         |
| 尘埃度<br>$0.2\text{mm}^2 \sim$<br>$0.5\text{mm}^2$ 不多于 | 个                           | 60                                                                                        |
| $0.5\text{mm}^2 \sim$<br>$1.5\text{mm}^2$ 不多于        | 个                           | 5                                                                                         |
| 大于 $1.5\text{mm}^2$                                  | 个                           | 不许有                                                                                       |
| 水分                                                   | %                           | $4.0 \sim 8.0$                                                                            |

4. 高的松厚度和不透明度,适宜的白度。与普通双胶纸相比,轻质印刷纸应具有较高的松厚度和不透明度,以充分体现其重量轻、经济实用的特点,以原白色或浅米黄色的色调,体现视觉环保、视觉舒适的优势。

5. 技术指标的要求。轻质印刷纸主要用作出版图册、学生课本、广告宣传等方面,要求能适应高速轮转胶版印刷机的印刷要求,技术指标要求达到 Q/ZHS001—2004 标准。主要技术要求如表 1-5。

### 1.3.3 生产轻质纸的工艺

#### 1.3.3.1 生产轻质纸的纤维原料

根据轻质印刷纸的特点,应选用以高得率机械浆为主,配以部分漂白化学木浆的原料结构。使用化机浆的目的,主要是增加纸张的不透明度和松厚度;配用化学漂白浆的目的,是增加纸页的机械强度,改善纸机抄造性和印刷运转性。所以机械浆的质量直接决定了轻质纸的质量。

APMP 是当今最重要的化学机械浆。它是用化学药品对木片进行处理,通过磨浆、漂白而成的纸浆,其得率在 85%~90%,几乎比漂白化学浆高一倍。与漂白化学浆相比,具有投资生产成本低,得率高,松厚度好,不透明度和挺度高,并可减少对环境的污染等优点,其用途日趋广泛,不仅在包装纸板芯层和新闻纸中应用,而且已在生活用纸、低定量涂布纸中被大量采用。

#### 1.3.3.2 轻质纸的施胶工艺

根据轻质纸的性质和印刷方式,纸张必须进行适度的施胶。酸法施胶生产的纸张易反黄,对生产设备腐蚀大,而中性施胶的纸张质量和耐久性好于酸法施胶,已是不争的事实。中性施胶赋予纸页的松厚性和表面细腻性,更符合轻质印刷纸的特性要求。另外,中性施胶技术日渐成熟,与之配套的多元助留体系,增加了纤维的结合,使纸张强度和表面强度得到提高,细小纤维和填料留着率的提高,使纸张表面更为细腻,平滑度提高。所以研究中轻质纸的施胶方式定为中性施胶。

#### 1.3.3.3 轻质纸的填料

加填的目的是纸张的不透明度、亮度、纸面细腻程度、降低成本等等,加入量与加

入填料种类要适当应根据纤维原料结构与纸的质量要求等选定。虽然中性施胶多采用碳酸钙作填料, 但根据上述所确定的以 APMP 为主的原料结构, 应选定滑石粉为填料。滑石粉可以产生紧密、细致的纸页表面, 与 APMP 结合使用, 可以起到相得益彰的效果, 而填加轻质碳酸钙虽然纸松厚性好, 但纸页机械强度和纸面细腻程度不如滑石粉, 重质碳酸钙不透明度和留着率低, 纸机磨耗大。故确定滑石粉为填料。

#### 1.3.3.4 轻质纸的表面施胶剂

传统意义上的表面施胶目的, 是提高纸张表面强度, 防止印刷过程中的掉毛掉粉。常用的施胶剂是氧化淀粉和 PVA (聚乙烯醇)。因氧化淀粉的成膜性差, 常与 PVA 配用。这类施胶剂的浓度一般 3%~5%, 浓度大于 5%, 易粘脏干燥部的毛布和烘缸。浓度太低时, 往往达不到施胶的目的。20 世纪后期, 随着印刷技术的不断改进和进步, 印刷行业对纸张表面性能提出了更高要求, 从而大大推动和促进了表面施胶剂的研究和发展。聚合物表面施胶剂, 在近几年一直保持 7%~8% 的增长速度。现在比较盛行的是 SAE 类表面施胶剂与氧化淀粉配用, SAE 原液与氧化淀粉比例一般在 1: 5~1: 10, 胶液浓度可达 8% 以上。使用合成施胶剂的纸张, 其表面强度、平滑度大大好于传统的表面施胶, 而且纸张施胶度和印刷品质, 也得到很大改善。现在, 国内外造纸企业, 都在尽量降低浆内施胶剂用量, 而将施胶不足部分由表面施胶来加以弥补。所以合成表面胶与氧化淀粉配用, 除可改善纸张表面性能和印刷性能外, 还有降低浆内施胶剂用量、节约生产成本、减少机械玷污等生产障碍等优点。

### 1.4 本项目提出的必要性及依据

近年来由于造纸原料的短缺, 造纸工业面临着巨大的挑战, 因此降低生产成本拓展原料使用范围势在必行。红麻作为一种重要的造纸原料具有产量大, 生长期短, 生长区域广等特点。很多人将红麻视作一种很有潜力的原料, 在制浆和造纸工艺方面作了大量的研究工作。结果表明: 红麻造纸确实具有很大的潜力。

目前, 红麻的制浆方法一般采用化学法或机械半化学法, 红麻浆可单独使用或配合其他纤维使用。而红麻 APMP 制浆工艺的研究较少。APMP 制浆具有很多优点: 一是制浆得率高达 80%~90%, 溶入废液中的有机污染物较化学制浆少得多; 二是污水排放量少, 只有 20m<sup>3</sup>/t 浆左右, 而漂白硫酸盐草浆废水的排放量高达 150~180m<sup>3</sup>/t, 所以 APMP 制浆方法废水处理量少, 对环境污染小, 具有良好的环保效益; 三是 APMP 是

集制浆与漂白于一体的新工艺,无需建造漂白车间,节省了大量的设备投资和基建投资,因此具有良好的经济和社会效益。

APMP 制浆是在纤维分离点以上获得纸浆,属于超高得率浆(85%~95%)的一种又属于两段制浆方法,即包括化学预处理和机械磨浆后处理。APMP 的化学预处理比半化学浆更温和,主要区别在于预处理对纤维中的木素无明显溶出,只是溶出涂抽提物和部分短链半纤维素。化学预处理的目的是使纤维软化,同时改变木素发色集团结构如木素结构中的醌型结构、 $\alpha$ -羰基结构、侧链上的共轭双键等,使它们氧化,软化为无色的木素分子,达到在蒸煮的同时纸浆被漂白。APMP 经过化学预处理后,红麻仍呈片状,需机械处理来完成制浆,机械处理的作用是利用处理时产生的热软化红麻,消弱和断裂纤维的连接并进一步使单根纤维细纤维化,提高纤维间的结合力。

轻质纸是近年来纸品中的一枝新秀,与普通双胶纸相比它拥有色泽柔和,纸质松厚,不透明度高,以及定量低等优点,另外,它以高得率化机浆为主要原料,用材少,成本低,并且采用中性施胶,纸张不易返黄,得到广大用户欢迎。轻质纸的定量在  $60\sim 90\text{g/m}^2$  之间,比普通双胶纸减少定量  $20\sim 30\text{g/m}^2$ ,成本下降 30%左右;书本相对重量减轻,能节约运输和邮购费用,而且它纸质松厚,不透明度高,可以用  $60\text{g/m}^2$  的轻质纸代替  $80\text{g/m}^2$  的普通双胶纸印制中小學生课本等书籍,可减轻学生书包重量,有益身体健康。轻质纸质感好,松厚度高,不透明度高,柔和耐折,印刷适应性和印刷后原稿还原性好,无荧光增白剂。轻质纸呈奶白色、米白色、谷白色,色泽柔和、舒适,对视力有一定的保护作用。

轻质纸又名“蒙肯纸”目前还属于一种全新的纸种,但是由于它的特性使得它得发展十分迅速,市场占有率不断得上升。生产轻质纸具有较大的经济和社会效益。红麻 APMP 制浆工艺的优化及配抄轻质纸的研制将进一步拓宽红麻原料在造纸工业的应用,解决我国造纸原料短缺具有特别重要的意义。用红麻生产轻质纸的应用进一步减少了我国造纸业对木材原料的使用这具有重要的现实意义。

## 1.5 本研究的内容及创新之处

本论文包括红麻 APMP 制浆的工艺优化,根据优化出来的红麻 APMP 制浆的最佳工艺条件,生产出浆进行配抄轻质纸的研制,由此来研究红麻 APMP 配抄轻质纸的最佳条件。

本论文首先对红麻 APMP 进行研究,研究中采用了正交实验并做分析研究来优化

出制浆的较佳工艺条件。正交实验采用四因素三水平的正交实验，四个因素是：NaOH 的用量、过氧化氢的用量、浸渍时间和浸渍温度，其它条件为次要条件。根据正交实验结果进行极差及理论分析的出红麻 APMP 制浆的最佳工艺条件。

优化出较佳红麻 APMP 条件后，对红麻 APMP 的成浆性能进行研究和用其配抄轻质纸的可能性及配抄轻质纸时加入的相关的其他浆种的配抄量，加入化学品的种类和用量，和配抄过程进行研究。此研究过程主要找到红麻配抄轻质纸的抄造条件。

目前对阔叶木 APMP 制浆技术的研究已经成熟，但阔叶木在我国资源十分有限。吉林纸厂、鸭绿江纸厂的 APMP 工程都因原料问题而停产。而我国红麻资源丰富，并且红麻的原料特性适合 APMP 制浆条件，现在对此研究停在实验上。

随着轻质纸在国内被逐渐认识并被广泛的应用，对该纸种加工的研究也应当日益深入。本论文立足于轻质纸的特殊性质，对红麻 APMP 浆配抄轻质纸问题进行具体的研究。

本论文研究的创新之处在于对红麻 APMP 制浆工艺的优化及用红麻 APMP 配抄轻质纸的研究。目前，各个刊物没有确切报道，也没有确切的数据可供参考。

## 1.6 选题在该领域的水平和当前国内外研究动态

目前，国际上对 APMP 的研究颇多，云杉、杨木、松木、桉木以及非木才纤维原料如烟杆、蔗渣等 APMP 制浆技术都已比较成熟。跨国公司 ANDRITZ 不仅销售 APMP 制浆设备，而且对各种 APMP 制浆的研究也走在世界之前列，并取得较为显著的成果。设于美国春田的科研开发中心在这方面做了大量的工作，并为购买设备的用户进行中间试验，还为引进的生产线提供可靠的技术依据。另一 APMP 设备销售公司为加拿大的 HYMAC，也拥有自己的研发中心，从事同样的工作。杨木 APMP 制浆工艺由 SCOTT 纸业集团开发并申请专利。自 1988 年以来，加拿大阿尔培塔省的 MILLARWESTEN 商品浆厂使用该工艺进行生产。

在国内，各大专院校、科研院所先后对 APMP 展开了深入广泛的研究，研究主要

集中在木材纤维原料上。80年代后期,中国制浆造纸研究所对麻类 APMP 制浆技术进行了研究。另外近年来,几所大学对草类 APMP 进行了研究,对于轻质纸这种新型的纸种,尽管在国外对于这种纸的研究已经很多,但在国内的研究还刚刚起步,未见相关的研究报道。而对于利用红麻 APMP 浆配抄轻质纸是一个新课题,更无报道。红麻 APMP 制浆工艺的优化出适合配抄轻质纸的浆料及配抄条件的研究是该论文的研究核心。

## 第二章 实 验

### 2.1 实验原料及药品

#### 2.1.1 实验原料

红麻取自黑龙江大庆地区。储存时间一年以上。将红麻全秆切成 30~50mm 的料片；筛去细屑；分袋密封，并平衡水分备用；同时测定原料水分。

#### 2.1.2 实验用药品

实验所用的药品主要有：NaOH(浓度 % 工业)， $H_2O_2$ ，(浓度 % 工业) EDTA (浓度 % 工业)， $MgSiO_4$  (浓度 % 工业)， $Na_2SiO_3$ ， $H_2SO_4$  (浓度 % 工业)，抄纸用的填料、施胶剂、助剂（工业用）等。

### 2.2 实验流程

#### 2.2.1 目前实际 APMP 经典工艺流程

一般经典的 APMP 制浆工艺流程图见下面的图 2—1，当然各个生产厂家根据具体情况的不同，流程会有所不同，总体差别不会太大。

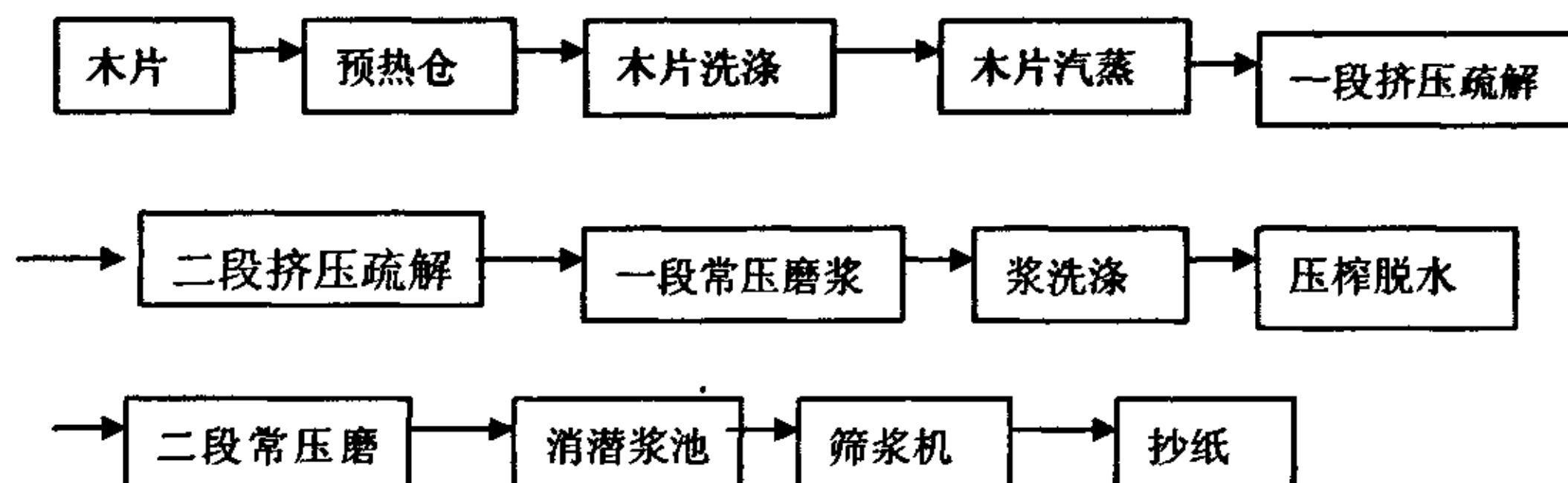


图 2—1 经典 APMP 制浆工艺流程<sup>[41]</sup>

Table2—1 Typical APMP pulping process

### 2.2.2 实验工艺流程（模拟流程）

实验室模拟的 APMP 的经典流程见上面的简单的流程图 2—2，实验由于实验室基本上具备经典流程中的各种仪器和设备,因此实验室 APMP 制浆工艺流程和经典的 APMP 制浆工艺流程基本是一致的。实验的结果与实际上的差别不大，实验结果可用于实际生产。

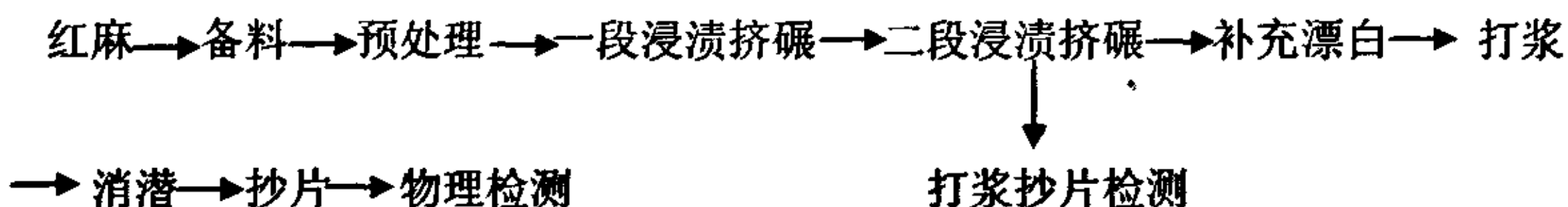


图 2-2 模拟 APMP 制浆工艺流程<sup>[41]</sup>

Table2-2 Simulated APMP pulping process

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 原料的预处理

- (1) 原料经水洗后放置 18h，平衡水分；
- (2) 将原料放入蒸煮锅（预处理设备 ZQS-1 型蒸煮锅）中进行热水浸泡，条件为：  
80°C、30min；
- (3) 立即用挤碾机进行挤碾；挤碾设备为 JS10 型螺旋挤碾机(大连轻工业学院自制)
- (4) 将挤碾后的浆料混合均匀，用塑料袋密封，平衡水分后进行水分测定

### 2.3.2 实验的主要步骤

在进行红麻 APMP 制浆实验时，原料经过预处理后，进行浸渍处理。由于本阶段需探讨的因素较多，本试验采用四因素三水平的正交试验方法进行。根据参考文献确定 EDTA 的用量、硫酸镁的用量、硅酸钠的用量、pH 值等次要因素。四个主要因素为氢氧化钠的用量、过氧化氢的用量、浸渍温度与浸渍的时间由试验优化。

浸渍时以水浴锅为加热热源，不锈钢锅为反应器进行试验。在反应过程中经常进行搅拌，并注意加盖密封。预浸后立即用挤碾机进行挤碾，平衡水分，测试打浆度，并用盘磨机（磨浆设备为 ZNM—300 型盘磨机）磨浆，打浆设备（打浆设备为 PFI 磨）打浆调节打浆度至  $60^{\circ}\text{SR} \sim 65^{\circ}\text{SR}$  的范围内，然后进行抄片，并测定白度（WSB—2 型白度仪）、不透明度和各项物理强度指标。

打浆度采用国家标准 GB/T 3332-1982

厚度采用国家标准 GB/T 451.3-1989

不透明度采用国家标准 GB/T 1543-1988

裂断长采用国家标准 GB/T 453-1989

耐折度采用国家标准 GB/T 457-1989

为避免碱性返黄，试验中白度的测定均为用硫酸调节 pH 值为中性后，抄片（抄片机，德国制），风干后在进行白度测定。

经过两段浸渍及机械处理全秆红麻 APMP 后进行  $\text{H}_2\text{O}_2$  补充漂白条件试验，补充漂白仍采用水浴锅为加热热源，用高强度塑料袋为反应器进行试验。

优化实验结束后，将不同打浆度的漂白纸浆所抄的纸片进行物理检测，包括：定量，松厚度，白度，不透明度，裂断长，耐折度，z-向强度等。

找出三种打浆度中成纸效果最好的一个，并以它为准进行下一步实验。抄造轻质纸用下列的辅料

#### （1）填料：

|       |         |
|-------|---------|
| 滑石粉   | 10%~15% |
| 阳离子淀粉 | 1.5%    |
| AKD   | 0.20%   |
| CPAM  | 0.02%   |

（以上用量均指对绝干纤维计）

将阳离子淀粉用量定为 1.5%，AKD 用量定为 0.20%。将滑石粉的用量进行调节做平行实验，有 6 组数据。

在所有检测数据中，与企业标准进行比较，选出一组实验结果最好的滑石粉用量。

此数据如果仍然不能满足企业标准，以最优组合为基准进行下一步实验。

#### （2）加入其它纤维原料

由数据比较后得，纸张裂断长和耐折度均与标准有一定距离，所以在纸中加入不同比例的长纤维，以提高纸张的裂断长和耐折度，并再次选出最佳比例。

### 2.3.3 主要的物理处理过程

#### 2.3.3.1 原料的挤压疏解

实验中采用的,螺旋挤压疏解机是大连轻工业学院机械厂制造的,螺旋挤压疏解机是 APMP 生产过程的关键设备。挤压疏解不但使红麻被压缩成均匀快状,而且红麻在进入浸渍器之前均匀快疏解开,这样,有利于药品的渗透。

#### 2.3.3.2 磨浆处理

经预浸渍的红麻段,带药液进行磨浆。

### 2.4 浆的物理指标测定

成浆经实验室用纸样抄取器抄片后,经 72%的硫酸平衡水分 48 小时后,用 WSB—2 型白度仪器测定白度,用抗张强度仪、耐折度仪、撕裂度仪测定抄片的强度。用划线法测定施胶度。

#### Z 向抗张强度的测量

**Z 向抗张强度的测量:**切取  $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  的纸片,用不干胶粘附在两个一端有挂钩的立方光滑木块之间。将一端钩在固定的弹簧秤上,另一端挂钩瞬间施加 50kg 的重锤,将两立方木块拉开,读取弹簧秤滑标的读数。

最佳的配比手抄片测得的 Z 向抗张强度结果为  $44\text{N}/\text{cm}^2$ 。有很强的纤维交织力,适合快速印刷用。

在表面适印性无法测定的情况下(用力和速度均为最大时),仍然无法出现拉毛现象的情况下测得的结果。

## 第三章 结果与讨论

### 3.1 红麻 APMP 制浆工艺条件的优化

#### 3.1.1 第一段浸渍正交试验

##### 3.1.1.1 第一段浸渍工艺条件的确定

原料经过备料与预处理后,进行第一段浸渍处理。由于本阶段需探讨的因素较多,参考有关资料,本试验采用四因素三水平  $L_9(3^4)$  的正交试验方法进行。四个主要因素: NaOH 加入量、 $H_2O_2$  加入量、浸渍温度和浸渍时间。其它因素为次要因素,作为固定条件。为了确定这四个主要因素的各个水平,必须从理论与实际两个方面来决定。表 3—1 是一些种类原料的 APMP 制浆时一、二段浸渍时的 NaOH 加入量、 $H_2O_2$  加入量、浸渍温度和浸渍时间的情况。

表 3—1 APMP 制浆的四因素情况

Table 3—1 The four factors of APMP pulping

| 单位                   | 原料  | NaOH/% |     | $H_2O_2$ /% |     | 浸渍温度/ $^{\circ}C$ |    | 浸渍时间/min |    |
|----------------------|-----|--------|-----|-------------|-----|-------------------|----|----------|----|
|                      |     | 一段     | 二段  | 一段          | 二段  | 一段                | 二段 | 一段       | 二段 |
| 大连轻院 <sup>[42]</sup> | 棉秆  | 3.0    | 3.0 | 1.0         | 4.0 | 90                | 80 | 30       | 30 |
| 华南理工 <sup>[43]</sup> | 白毛杨 | 4.0    | 3.0 | 2.0         | 4.0 | 70                | 50 | 50       | 20 |
| 北方某厂                 | 桦木  | 4.0    | 3.0 | 1.5         | 4.0 | 80                | 80 | 50       | 30 |
| 某厂                   | 蓝桉  | 4.0    | 2.5 | 0.5         | 2.5 | 65                | 75 | 30       | 30 |

从红麻的物理与化学的结构来看,红麻的韧皮部的结构与棉秆的相似,而其木质部的结构则与杨木的结构相仿。红麻全秆的结构与阔叶木相近,在某些方面红麻的性质更接近于桦木的性质,但其没有桦木硬,比桦木易成浆。因此红麻 APMP 浆的四因素的水平主要参照表 3—1 的各种原料的 APMP 制浆确定四个主要因素的范围。由于一段浸渍主要目的是提高浆的强度,而 NaOH 的主要作用正能提高浆料的强度,因此 NaOH 加入量在一段浸渍应大些。 $H_2O_2$  的主要作用是防止浆料的白度下降,其主要的目的不在于提高浆料的白度,

对浆的强度也有提高，但不如 NaOH 的影响大，加上其比较昂贵，因此其用量在一段浸渍时应小一些。综合上述的分析，定出了四个主要因素的各个水平，具体见表 3-2。

表 3-2 第一段浸渍 L<sub>3</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验因素水平表

Table 3-2 The factors and levers of the first immersion

|   | A(NaOH/%) |   | B(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /%) |   | C(浸渍温度/°C) |    | D(浸渍时间/min) |    |
|---|-----------|---|-------------------------------------|---|------------|----|-------------|----|
| 1 | A1        | 3 | B1                                  | 1 | C1         | 70 | D1          | 30 |
| 2 | A2        | 4 | B2                                  | 2 | C2         | 80 | D2          | 40 |
| 3 | A3        | 5 | B3                                  | 3 | C3         | 90 | D3          | 50 |

因为有 NaOH 漂白时的不稳定性，应加一些保护剂，例如硅酸钠和硫酸镁一起作为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的稳定剂，抑制浆中的金属离子 (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) 等对过氧化氢的催化分解<sup>[44]</sup>。在过氧化氢的漂白中，硅酸钠与硫酸镁选用这两种药品不用怀疑，理论上已经成熟，关键是如何确定其用量。本研究中选择螯合剂时选用了 EDTA，而没有用 DTPA 与多磷酸盐具体的原因已在绪论中进行了讨论。参考理论与某些理论与实际经验，确定固定条件如下所示：

浓度：25%；                    EDTA 用量：0.2%；

Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 用量：2.0%；    MgSO<sub>4</sub> 用量：0.05%

### 3.1.1.2 第一段浸渍工艺条件的优化

一段浸渍挤碾的正交方案及结果见表 3—3，对实验结果的极差分析表见表 3—4 与极差分析趋势图见图 3—1~3—8。由于实验的条件、时间的关系，成浆的打浆度没有作为一个因数来考率，实验中尽量使打浆度控制在 60°SR 左右。

实验中，浆料抄片后，测量纸张的白度、裂断长、撕裂度和不透明度，这四个指标大体说明了成浆的质量，表 3—3 的结果是实验条件下的，实际生产的情况与此区别不大，从表 3—1 结果来看，第一段预浸渍挤碾、磨浆后浆料（打浆度 60°SR）的平均白度 46.65%ISO，与杨木一段的结果相当；裂断长平均是 4000m 左右，这好于杨木的同段结果，这说明红麻 APMP 制浆从一段浸渍挤碾磨浆看，是完全可行的，实验条件的选择也是合理的

表 3—3 全籽红麻试制 APMP 第一段浸渍 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验及结果

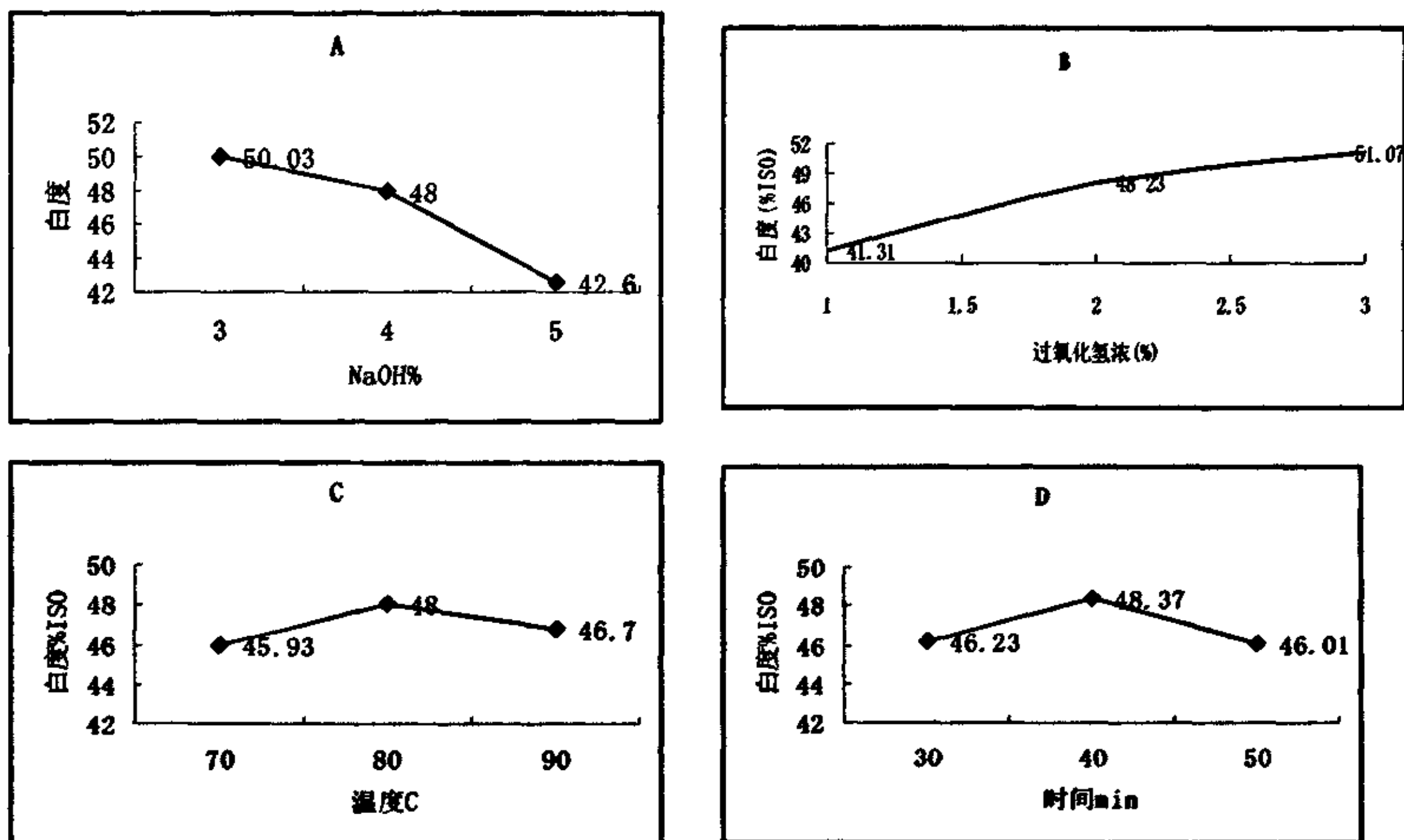
Table3—3 The result of the first stage immersion experiment

| 序号 | NaOH/% | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /% | 温度<br>/°C | 时间<br>/min | 打浆<br>度<br>/°SR | 白度<br>/%ISO | 定量<br>g/m <sup>2</sup> | 裂断<br>长 m | 撕裂指数<br>mN · m <sup>2</sup> /g | 不透<br>明度% |
|----|--------|----------------------------------|-----------|------------|-----------------|-------------|------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| 1  | 3      | 1                                | 70        | 30         | 61.5            | 42.9        | 60.16                  | 3902      | 3.32                           | 98.70     |
| 2  | 3      | 2                                | 80        | 40         | 60.5            | 54          | 60.16                  | 4033      | 3.66                           | 97.34     |
| 3  | 3      | 3                                | 90        | 50         | 56.4            | 53.2        | 60.16                  | 3327      | 4.19                           | 96.70     |
| 4  | 4      | 1                                | 80        | 50         | 60.0            | 42.8        | 61.75                  | 4421      | 4.11                           | 96.43     |
| 5  | 4      | 2                                | 90        | 30         | 55.5            | 48.5        | 60.16                  | 3811      | 3.49                           | 96.30     |
| 6  | 4      | 3                                | 70        | 40         | 57.5            | 52.7        | 60.80                  | 4075      | 4.11                           | 96.75     |
| 7  | 5      | 1                                | 90        | 40         | 61.4            | 38.4        | 60.79                  | 4161      | 3.87                           | 97.53     |
| 8  | 5      | 2                                | 70        | 50         | 63.1            | 42.2        | 58.25                  | 4715      | 3.74                           | 95.81     |
| 9  | 5      | 3                                | 80        | 30         | 65.5            | 47.3        | 56.66                  | 4032      | 3.92                           | 94.71     |

表 3—4 第一段浸渍极差分析表

Table3—4 The result of range analysis of first stage immersion experiment

|         | 白度/%ISO                        |       |       |       | 裂断长/m      |       |       |       |
|---------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|
|         | A                              | B     | C     | D     | A          | B     | C     | D     |
| I / 3   | 50.03                          | 41.37 | 45.93 | 46.23 | 3754       | 4161  | 4231  | 3915  |
| II / 3  | 48.00                          | 48.23 | 48.00 | 48.37 | 4102       | 4186  | 4162  | 4089  |
| III / 3 | 42.60                          | 51.07 | 46.70 | 46.01 | 4302       | 3811  | 3766  | 4154  |
| 极差      | 7.43                           | 9.70  | 2.07  | 2.36  | 548        | 375   | 465   | 239   |
|         | 撕裂指数<br>mN · m <sup>2</sup> /g |       |       |       | 不透明度<br>/% |       |       |       |
|         | A                              | B     | C     | D     | A          | B     | C     | D     |
| I / 3   | 3.72                           | 3.77  | 3.72  | 3.58  | 97.57      | 96.89 | 97.09 | 96.57 |
| II / 3  | 3.90                           | 3.63  | 3.90  | 3.88  | 96.49      | 96.48 | 96.16 | 97.21 |
| III / 3 | 3.84                           | 4.07  | 3.85  | 4.01  | 96.02      | 96.05 | 96.84 | 96.31 |
| 极差      | 0.81                           | 0.44  | 0.18  | 0.43  | 1.55       | 0.84  | 0.93  | 0.90  |



Finger 3—1 图 3—1 白度的极差分析趋势图

The tendency chart of range analysis of brightness

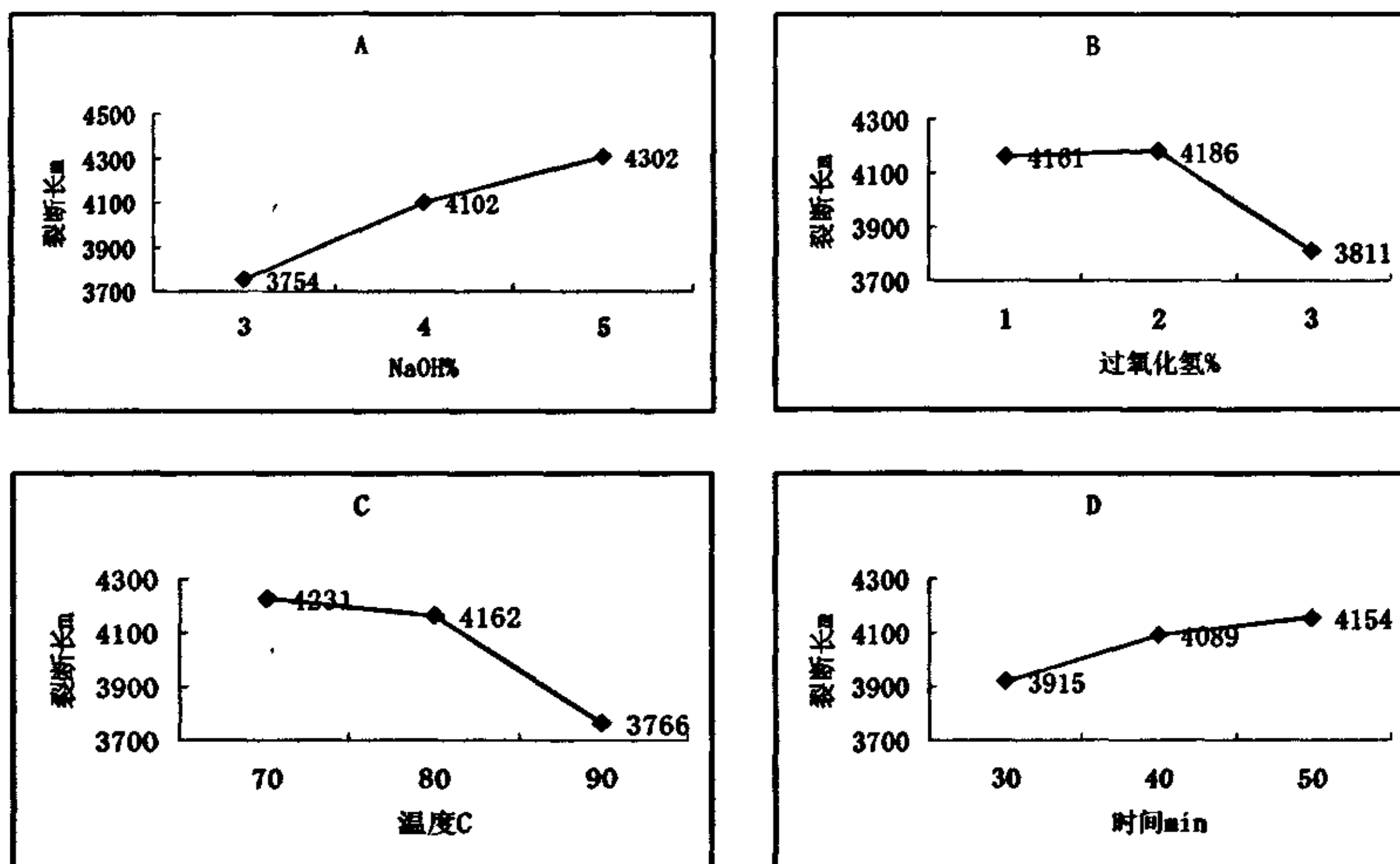
## (1) 诸因素对纸浆白度的影响

从极差结果与极差分析的趋势图 3—1 看, 影响纸浆白度的最主要因素是  $H_2O_2$  加入量, 其影响为正的影响, 当  $H_2O_2$  的由加入由 1% 升至 2% 时, 白度上升很快, 继续上升白度变化不大, 考虑到后面还有二段浸渍以及在 2% 条件下裂断长也获得较好的指标, 所以确定为加入量为 2% 一段浸渍的优化条件。这与杨木的 APMP 制浆不一样, 杨木 APMP 制浆在一段影响因素最大 NaOH 的用量, 其次才是过氧化氢的用量, 这是因为红麻较杨木更易渗透吸收药液, 白度在一开始就快速地上升, NaOH 在红麻 APMP 一段浸渍的漂白作用就显现出来了, 在一段其用量应稍高一些。影响浆的白度第二个因素是 NaOH 的用量, 随着 NaOH 的加入量由 3% 上升到 5% 时, 白度由 50.03%ISO 下降到 42.6%ISO, 这可能是因为 NaOH 的用量高时, 分解  $H_2O_2$  速度加快, 损失增加, 同时过高的碱性条件下使木素中又生成发色基团, 造成“碱性返黄”。单从白度指标来讲, NaOH 用量应少, 但必须考虑其它指标。

浸渍温度对成浆的白度影响较小为次要因素, 随温度升高浆的白度先升高后下降, 其趋势与浸渍时间相仿, 但其影响白度是这四个因素中最小的, 随温度先升后降, 因为起始反应时药液浸渍效果逐步增加, 浆的白度增加; 当药液对原料充分浸渍后, 提高温

度,药液中的碱会和半纤维素发生碱性水解反应,使得没有足够的碱为  $H_2O_2$  提供碱性条件,造成白度下降。从极差看温度  $80^\circ C$  时白度最高,因此温度  $80^\circ C$ ,对白度来说为优化条件。浸渍时间影响白度也是先升后降,当浸渍时间为 40min 时,白度达到了最高值是 48.37%ISO,因此选择浸渍时间 40min 为白度指标的优较优工艺条件。

## (2) 诸因素对纸浆裂断长的影响



Finger 3—2 图 3——裂断长的极差分析趋势图

The tendency chart of range analysis of tensile strength

影响裂断长因素的极差分析趋势图见图 3—2,从裂断长指标看,NaOH 用量是影响裂断长的主要因素,浓度由 3%上升到 5%时裂断长由 3754m 上升到 4320m,这是因为对强度的贡献主要归功于其对纤维的润胀软化作用,使纤维素大分子每个单元有三个游离的醇羟基,碱性条件下可以吸水润胀。此外,增加用碱量,半纤维素物质容易溶出,这样在细胞壁与胞间层逐渐出现小空隙,加大了水合作用,促进润胀。总之,碱使纤维素分子间内聚力下降,纤维易于离散<sup>[45]</sup>,在机械作用下易变形、细纤维化,增大接触面积,增强纤维结合力,有利于成浆强度的提高。这与杨木 APMP 制浆的氢氧化钠的影响趋势是完全一样的,其作用原理也是相同的。影响裂断长的较优加入量为 5%,由于 NaOH 用量增加,使白度下降较多,考虑到在一段红麻的 APMP 制浆中白度的因素不可

忽视,所以在 NaOH 用量为 4%时(此时抄片裂断长为 4102m),虽然裂断长不如浓度 5% (此时抄片裂断长为 4302m)但是两者相差不多,但同时考虑白度及次要指标——撕裂指数和不透明度的情况,所以选择 NaOH 用量 4%为优化条件。

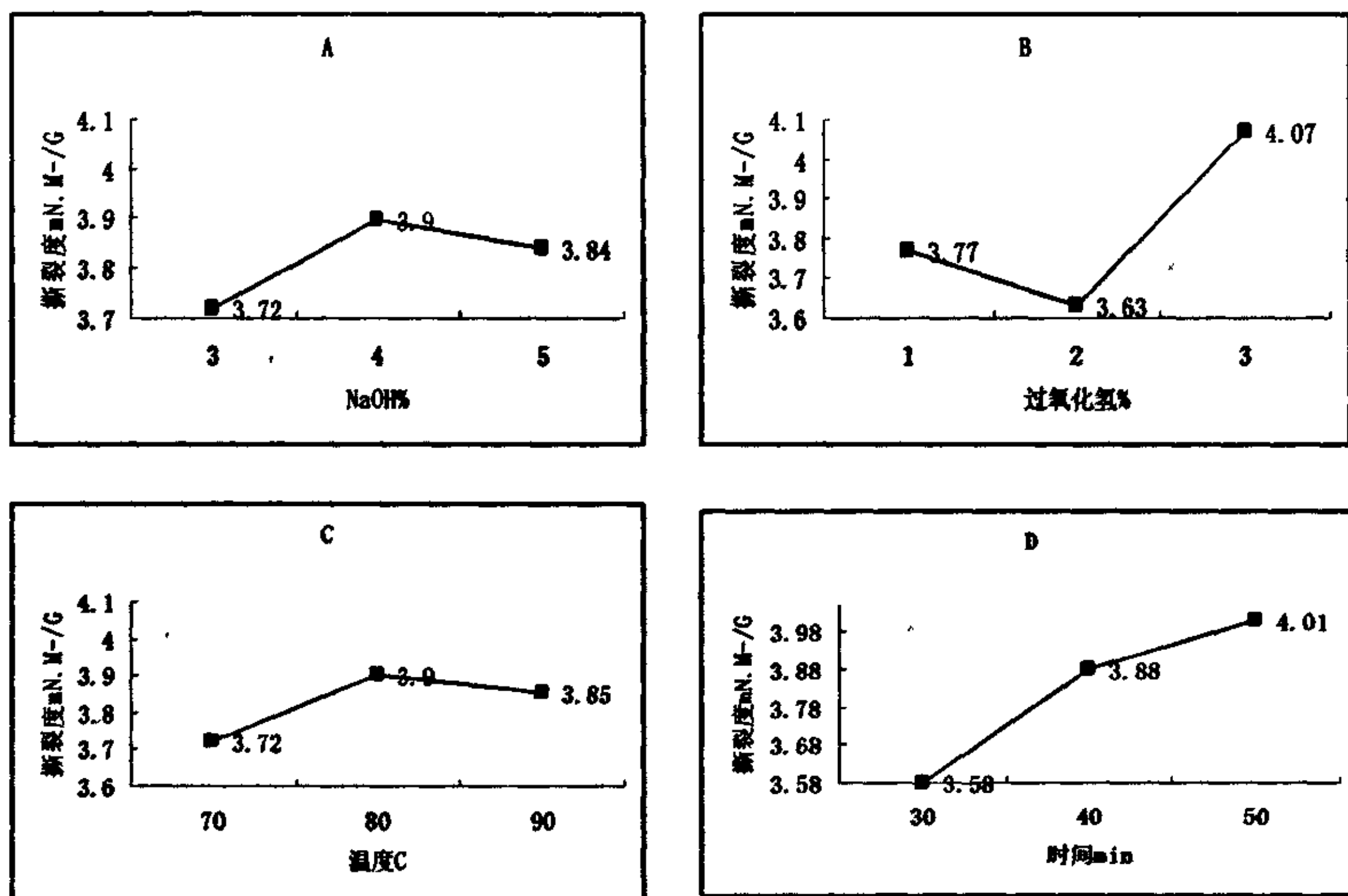


图 3—3 撕裂度的极差分析趋势图

Finger 3—1 The tendency chart of range analysis of tear strength

温度是影响裂断长的第二主要因素,这是因为升温可以促进低分子量组分溶出,同时强化碱和  $H_2O_2$  的化学作用,有利于料片的软化,从而有利于浆的强度<sup>[46]</sup>,但温度过高对裂断长不利,综合考虑白度指标,温度控制在  $80^{\circ}C$  为最优条件,本试验温度因素选择偏高,应降低  $5^{\circ}C$  比较好,但考虑反应时间,本研究温度的水平选择范围也较为合理。随  $H_2O_2$  用量增加,裂断长先升后降,先升是因为其促进原料润胀,后降可能因为一是 NaOH 吸收  $H_2O_2$  放时放出的  $H^+$  减少其对纤维的作用;二是其造成纤维素的降解,影响到了纸浆的强度,这决定了其用量不能太高。结合白度指标考虑,过氧化氢的浓度 2% 为裂断长指标的最优条件。时间因素因为极差较前三者偏小,优化工艺条件时可以不重点考虑。

### (3) 诸因素对纸浆撕裂度的影响

影响撕裂度的极差分析趋势图见图 3—3。对撕裂度影响大小的顺序是：NaOH 的用量、 $H_2O_2$  的用量，浸渍时间与浸渍温度，其中极差分别是  $0.81\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ ， $0.440\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ ， $0.18\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ ， $0.43\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 。浸渍温度的极差相比较小，优化条件可不作重点考虑。氢氧化钠、过氧化氢的用量与浸渍时间对撕裂度的影响与对裂断长的影响类似，因此裂断长的优化条件也是撕裂度的优化条件。

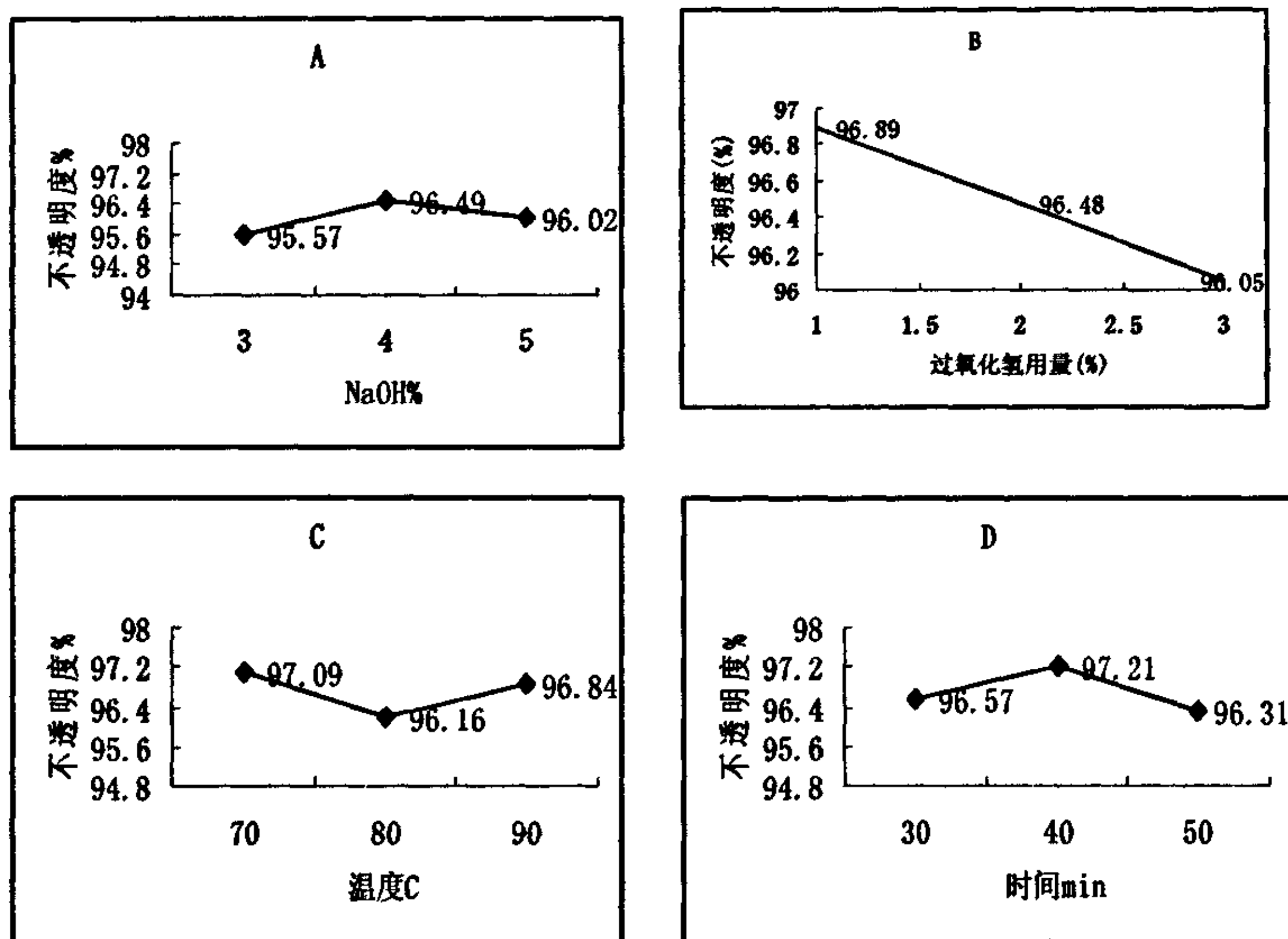


图 3—4 不透明度的极差分析趋势图

Figure 3—4 The tendency chart of range analysis of opacity

### (4) 诸因素对纸浆不透明度的影响

不透明度的极差分析趋势见图 3—4。从表 3—3 看，本试验中不透明度的最小值是 95.8%，即使这样的不透明度对造纸来说也非常理想。一段优化工艺条件时，不透明度可不予考虑。

综上所述，确定第一段浸渍的较优条件为：NaOH 用量为  $A_2(4\%)$ 、 $H_2O_2$  用量为  $B_2$

(2%)、温度为  $C_2$  ( $80^{\circ}\text{C}$ ) 以及时间为  $D_2$  (40 min)。固定的工艺条件是：浸渍浆料浓度：25%；EDTA 用量：0.2%； $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  用量：2.0%； $\text{MgSO}_4$  用量：0.05%。红麻 APMP 制浆在一段浸渍中对白度影响最大的因素是  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量，这与杨木 APMP 制浆不同，影响成浆强度的主要因素是  $\text{NaOH}$  用量。

### 3.1.2 第二段浸渍正交试验

#### 3.1.2.1 第二段浸渍工艺条件的确定

第二段的浸渍挤碾与磨浆的试验与一段的实验一样，也进行正交试验。本段试验是将原料先进行预处理，然后用优选出的一段浸渍条件进行处理并进行挤碾后进行第二段浸渍条件的优化。试验同样采用四因素三水平的正交试验  $L_9(3^4)$  方法进行，第二段浸渍主要作用之一是提高浆的白度，因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入量应大些。对于红麻 APMP 制浆来说，第二段的处理对于浆的强度影响也是不可低估的。结合第一段浸渍的结果并参考有关理论与厂家生产实际，确定四个主要因素不变，根据具体的情况改变水平的范围。其余的条件不做大的变化，其中固定条件浓度：25%；EDTA 用量：0.2%； $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  用量：2.0%； $\text{MgSO}_4$  用量：0.05%。主要因素（浸渍温度、浸渍时间、 $\text{NaOH}$  加入量和  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入量）其因素水平的确定如表 3—5 所示。

表 3—5 第二段浸渍  $L_9(3^4)$  正交试验因素水平表

Table 3—5 The factors and levels of the second of immersion

|   | E( $\text{NaOH}/\%$ ) |   | F( $\text{H}_2\text{O}_2/\%$ ) |   | G(浸渍温度/ $^{\circ}\text{C}$ ) |    | H(浸渍时间/min) |    |
|---|-----------------------|---|--------------------------------|---|------------------------------|----|-------------|----|
| 1 | E1                    | 3 | F1                             | 2 | G1                           | 70 | H1          | 30 |
| 2 | E2                    | 4 | F2                             | 3 | G2                           | 80 | H2          | 40 |
| 3 | E3                    | 5 | F3                             | 4 | G3                           | 90 | H3          | 50 |

#### 3.1.1.2 第一段浸渍工艺条件的优化

二段浸渍挤碾的正交方案及结果见表 3—6，对实验结果的极差分析表见表 3—7 与

极差分析趋势图见图 3—5~3—8。第二段浸渍挤碾磨浆后,红麻已基本成浆。研究中将从实验的分析中优化出第二段的较佳工艺条件,具体情况如下所述。

表 3—6 第二段预浸条件优化的  $L_9(3^4)$  正交试验条件结果

Table3—6 The result of the first stage immersion experiment

| 序号 | NaOH/% | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /% | 温度<br>/°C | 时间<br>/min | 打浆度<br>/°SR | 定量<br>/g/m <sup>2</sup> | 白度<br>/%ISO | 裂断长<br>/m | 撕裂指数<br>/mN·m <sup>2</sup> /g | 不透明<br>度/% |
|----|--------|----------------------------------|-----------|------------|-------------|-------------------------|-------------|-----------|-------------------------------|------------|
| 1  | 3      | 2                                | 70        | 30         | 56.5        | 59.2                    | 61.4        | 6007      | 5.22                          | 84.6       |
| 2  | 3      | 3                                | 80        | 40         | 63.0        | 61.1                    | 61.4        | 6370      | 4.06                          | 79.6       |
| 3  | 3      | 4                                | 90        | 50         | 62.8        | 61.7                    | 68.1        | 6211      | 3.92                          | 76.1       |
| 4  | 4      | 2                                | 80        | 50         | 65.0        | 62.5                    | 61.0        | 7116      | 3.14                          | 70.6       |
| 5  | 4      | 3                                | 90        | 30         | 63.5        | 60.5                    | 65.7        | 6171      | 4.46                          | 83.4       |
| 6  | 4      | 4                                | 70        | 40         | 58.8        | 61.1                    | 65.1        | 6910      | 4.42                          | 86.1       |
| 7  | 5      | 2                                | 90        | 40         | 57.5        | 60.9                    | 64.5        | 6039      | 4.28                          | 86.9       |
| 8  | 5      | 3                                | 70        | 50         | 56.5        | 60.8                    | 63.8        | 6809      | 4.16                          | 83.3       |
| 9  | 5      | 4                                | 80        | 30         | 60.75       | 59.5                    | 65.9        | 6857      | 4.35                          | 83.9       |

表 3—7 第二段浸渍极差分析表

Table3—7 The result of range analysis of second stage immersion experiment

|         | 白度/%ISO                    |      |      |      | 裂断长/m  |       |       |       |
|---------|----------------------------|------|------|------|--------|-------|-------|-------|
|         | E                          | F    | G    | H    | E      | F     | G     | H     |
| I / 3   | 65.20                      | 62.3 | 63.4 | 64.3 | 6196   | 6385  | 6575  | 6345  |
| II / 3  | 63.90                      | 65.2 | 64.3 | 65.2 | 6732   | 6450  | 6781  | 6440  |
| III / 3 | 64.72                      | 66.4 | 66.1 | 64.3 | 6568   | 6659  | 6140  | 6712  |
| 极差      | 1.3                        | 4.1  | 2.7  | 2.36 | 536    | 209   | 641   | 367   |
|         | 撕裂指数 /mN·m <sup>2</sup> /g |      |      |      | 不透明度/% |       |       |       |
|         | E                          | F    | G    | H    | E      | F     | G     | H     |
| I / 3   | 4.40                       | 4.21 | 4.60 | 4.68 | 80.13  | 80.71 | 84.64 | 83.97 |
| II / 3  | 4.01                       | 4.23 | 3.85 | 4.25 | 80.03  | 82.12 | 78.03 | 84.23 |
| III / 3 | 4.26                       | 4.23 | 4.22 | 4.07 | 84.70  | 82.03 | 81.13 | 76.33 |
| 极差      | 0.14                       | 0.02 | 0.75 | 0.59 | 4.67   | 1.32  | 6.64  | 7.64  |

从表中看出, 经过第二段的处理后, 浆料的白度已达到了平均 64.6%ISO, 裂断长平均是 6500m 左右, 从白度与裂断长的角度出发, 这样的红麻 APMP 浆可配抄新闻纸, 配抄低档的文化纸, 单独抄造瓦楞纸等。

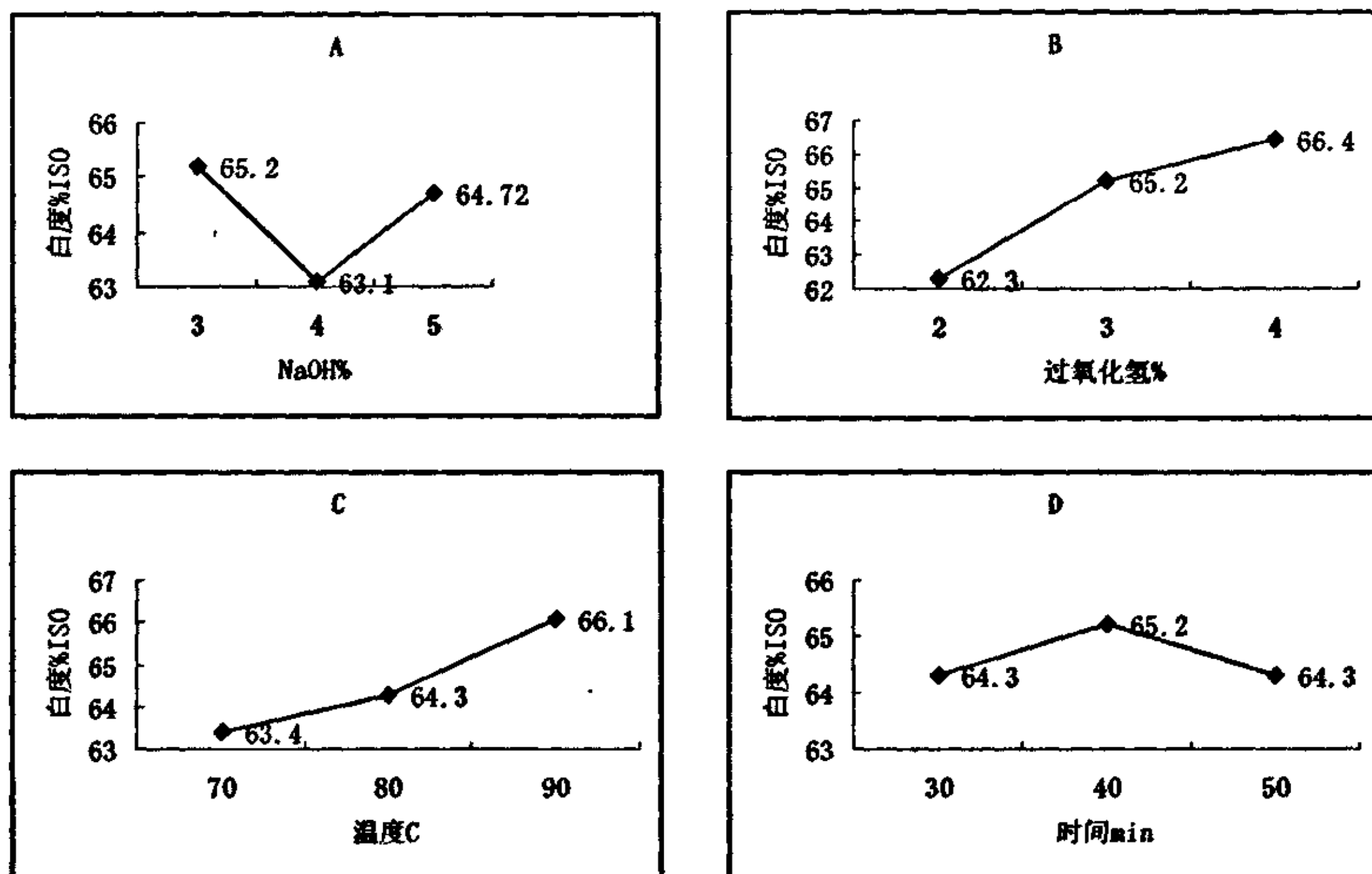


图 3—1 白度的极差分析趋势图

Finger 3—5 The tendency chart of range analysis of brightness

#### (1) 诸因素对纸浆白度的影响

白度的极差分析趋势图见图 3——5。从极差分析的结果看, 影响白度因素的顺序是过氧化氢的用量>浸渍的温度>NaOH 用量>浸渍时间。

二段浸渍挤碾对白度指标影响最大的因素依然是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的用量, 随着其由用量由 2% 增至 3%, 白度明显上升, 由 62.3% 上升到 65.2%ISO, 当由用量由 3% 升到 4% 时, 白度增加有所减缓, 仅上升了 1.8%ISO。这是因为在其漂白的过程中, 总有少量邻酚结构由于木素大分子结构的阻碍, 未被氧化而留在浆中, 使白度上升减慢或停滞不前<sup>[47]</sup>。另一个原因可能是因为反应后期, 红麻的木质纤维中的纤维素已在氢氧化钠的做用下开始降解, 减少其对白度的贡献。白度的问题将是制约红麻 APMP 制浆的一个大问题。单从白度指标看, 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量为 3% 时, 是最佳条件。

NaOH 因素对白度影响不大,这是因为其用量少时,大部分药液溶解半纤维素、中和产生的酸,并为  $H_2O_2$  漂白提供碱性条件;但是,当 NaOH 用量大时会出现“碱促返黄”。同时,选择 NaOH 用量最优条件还要从浆的强度考虑。

温度是影响白度的第二个主要的因素,随着温度的上升,纸浆的白度一直提高,当温度由  $80^{\circ}\text{C}$  升到  $90^{\circ}\text{C}$  时,白度上升了 1.8%ISO,这是因为如其他的化学反应一样,升温可促以促进反应速度。从曲线看,继续升温,白度可接着上升,但考虑到浆的得率,选择温度  $90^{\circ}\text{C}$  为第二段的优化工艺条件。时间因素极差小,优化工艺条件时可不作重点考虑。

### (2) 诸因素对纸浆裂断长的影响

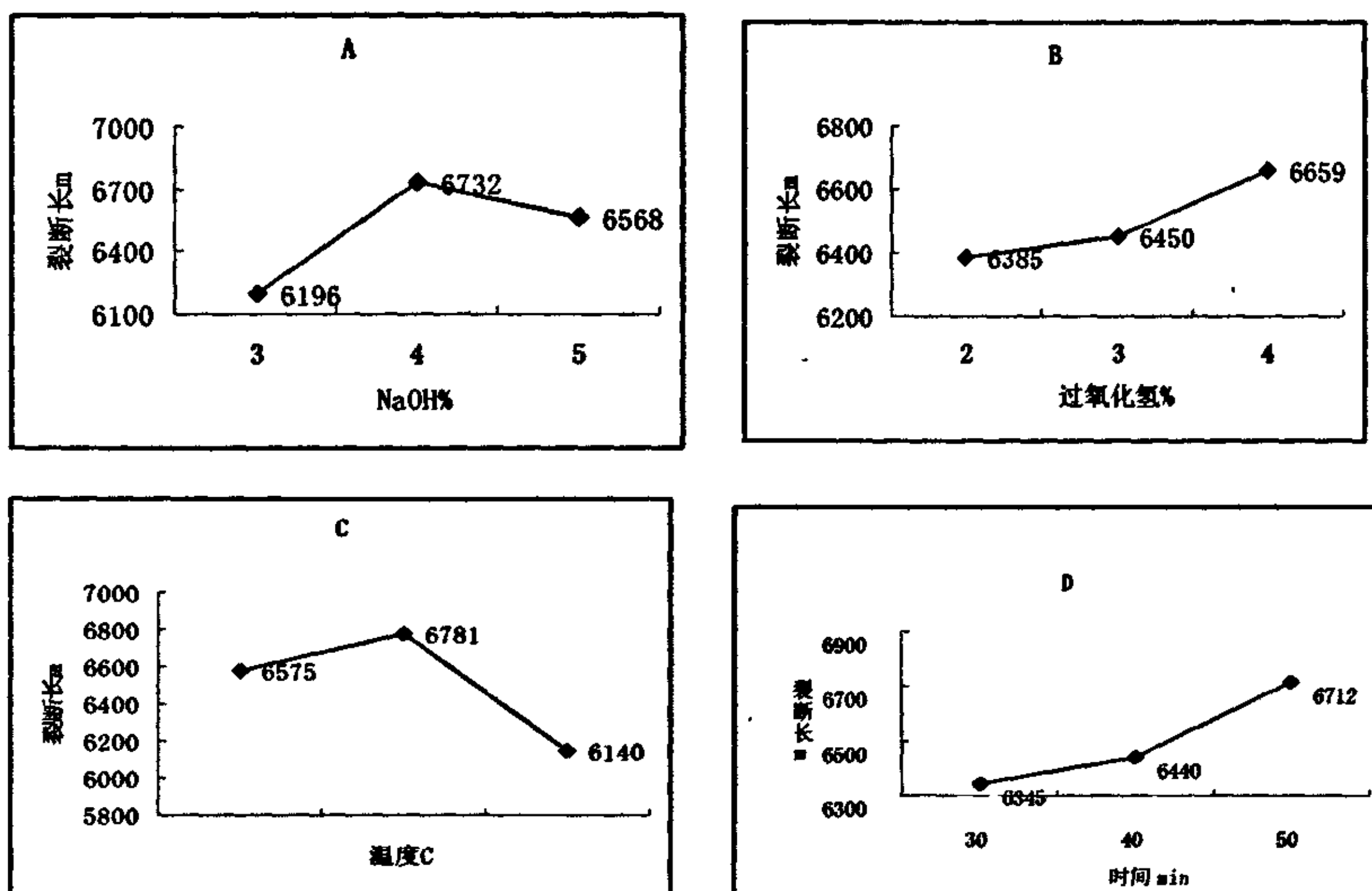


图 3—6 裂断长的极差分析趋势图

Finger 3—6 The tendency chart of range analysis of tensile strength

在二段浸渍处理时,裂断长上升了 2500m (打浆度  $60^{\circ}\text{SR}$ ) 左右,说明二段浸渍处理对浆的强度的影响也是比较大的。裂断长的极差分析趋势图见图 3—6。从极差结果看,影响裂断长的最主要因素是 NaOH 的用量与浸渍温度,且后者的影响因素要大些。

这是因为二者均对纤维的软化起重要的作用,但浓度大于 4%,温度超过 80°C 时裂断长下降,这是因为氢氧化钠的用量过大、温度过高时,红麻的纤维素已开始降解,影响到了纸浆的强度。从实验的结果看,氢氧化钠的用量不应超过 4%。在其用量为 3%时,裂断长已达到 6200m,达到高级纸浆的标准,所以选择 NaOH 用量为 3%为优化条件。温度 90°C 时裂断长为 6140m,已经比较理想,同时考虑白度及次要指标——撕裂指数和不透明度的情况,并结合浸渍时间考虑温度因素,在 90°C 时,白度与裂断长均获得好的结果,所以选择温度 90°C 为优化条件。

浸渍时间与浸渍温度是两个密切相关的因素,结合对白度的影响考虑,时间在 40min 时为优化的工艺条件。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对裂断长影响最小,其趋势图的形状与时间的类似。其影响为正的影响,其作用是木素反应,使少量木素溶出,同时在木素中引入大量的羟基,使木素亲水性增强,有利于纤维的润胀,提高纤维间的结合力,从而提高成浆的强度<sup>[48]</sup>。但其主要作用是提高白度,从裂断长看、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 3%为最优条件也是可行的,因为浓度为 3%时的裂断长为 6450m,大大高于多数草浆的裂断长,也比一些针叶木浆的裂断长高一些。

### (3) 诸因素对纸浆撕裂度的影响

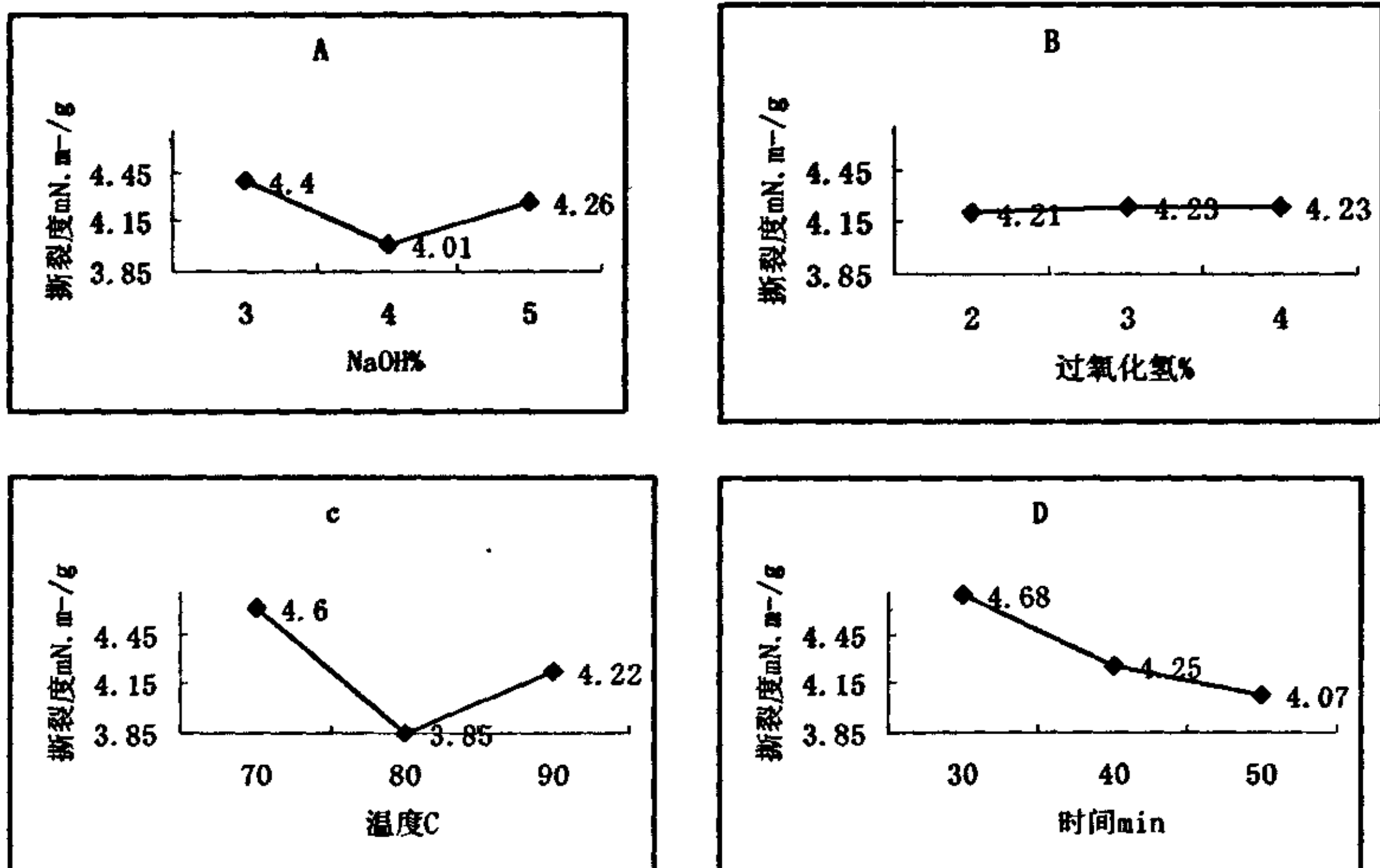


图 3—7 撕裂度的极差分析趋势图

Finger 3—7 The tendency chart of range analysis of tear strength

从极差的分析趋势图看（图 3—7），影响撕裂度最大的是温度，第二是时间，再次是 NaOH 的用量，影响最小的是过氧化氢的用量。撕裂度与纤维的长度与纤维间的结合力成正比<sup>[49]</sup>。随 NaOH 的用量增加、温度的升高，撕裂度先下降是因为部分纤维的纤维素的降解造成的，后上升是因为增加了纤维的结合力，造成撕裂度的提高。过氧化氢的用量极差值最小，仅为 0.02，并与撕裂度有一点近似正比的关系。时间对撕裂度的影响是反比的关系，这有可能是时间的延长，加速了纤维的降解作用。四个因素的极差都小，最大的是温度的撕裂度极差仅为 0.75，因此二段浸渍优化工艺条件时，对撕裂度的工艺条件的优化为参考因素。

#### （4）诸因素对纸浆不透明度的影响

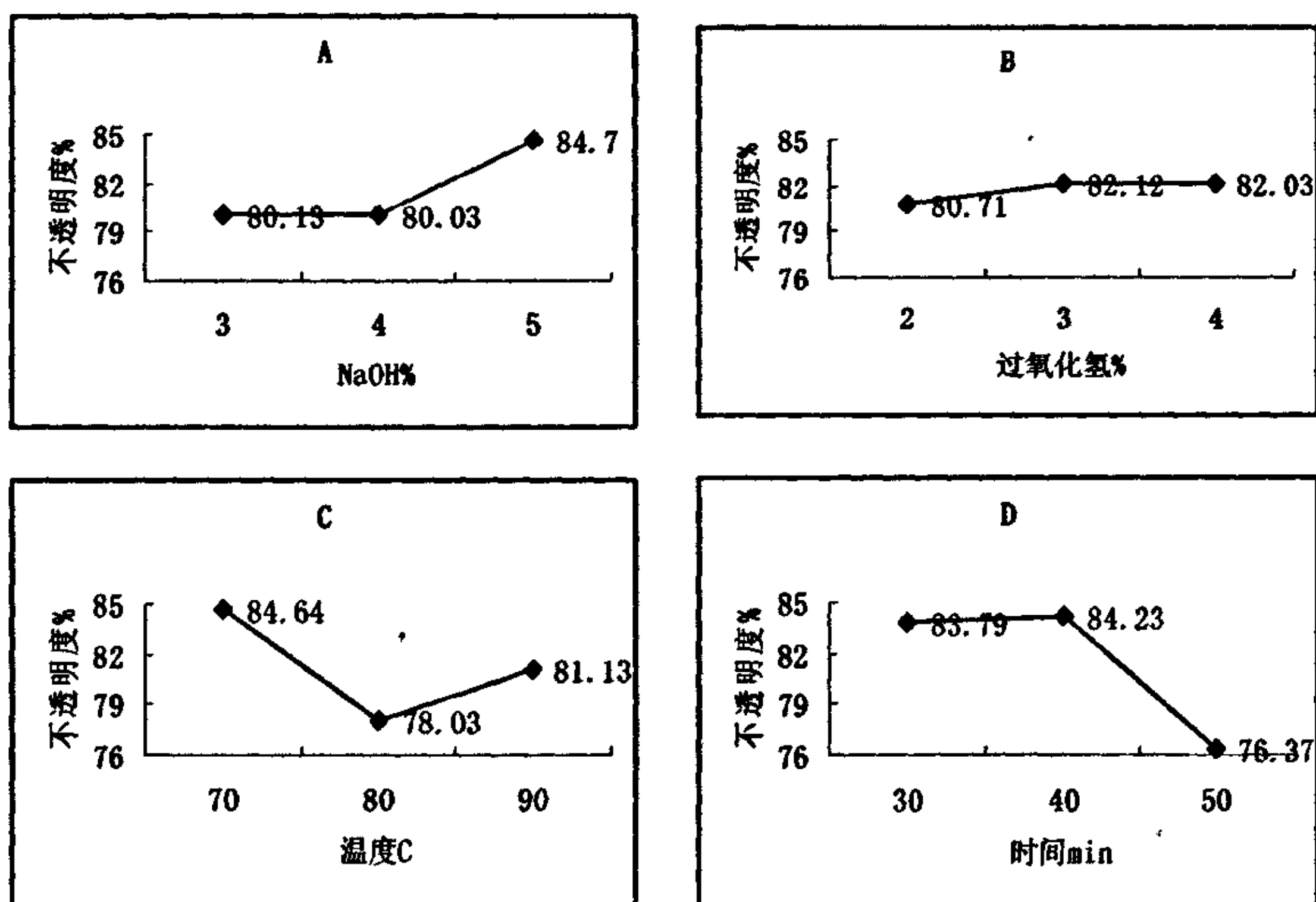


图 3-8 不透明度的极差分析趋势图

Finger 3-8 The tendency chart of range analysis of opacity

不透明度的极差分析趋势见图 3—8。从表 3—3 看，本试验中不透明度的平均值大于 80%，在加上抄片时没有加填，加填后不透明度会有很大的提高。即使这样的不透明度对造纸来说也非常理想。二段优化工艺条件时，不透明度也不予重点考虑。只作为优

化工艺条件的参考因素。

综上所述,确定第二段浸渍的较优条件为:NaOH 用量为 3%、 $H_2O_2$  用量为 3%、温度为  $90^{\circ}C$  以及时间为 40 min。

从全秆红麻 APMP 制浆的一段、二段优化出的结果看,全秆红麻 APMP 浆的质量与杨木的 APMP 浆的质量相当,但白度不如杨木的白度高,也比不上同是韧皮类的原料棉秆的白度,但浆的强度比这二者强,通过补充漂白全秆红麻 APMP 浆的白度有望达到理想的结果。

表 3-9 几种 APMP 浆的比较

Table3 - 9 The comparison of several APMP pulping

| 项目                     | 全秆红麻 | 三倍体白毛杨 | 杨木   | 棉秆   |
|------------------------|------|--------|------|------|
| 白度/%ISO                | 63.5 | 76.4   | 75.2 | 78.1 |
| 裂断长/m                  | 6450 | 5120   | 4880 | 5050 |
| 撕裂指数/ $mN \cdot m^2/g$ | 4.23 | 5.27   | 4.64 | 4.30 |
| 得率/%                   | 80.1 | 85.3   | 82.0 | 83.0 |

### 3.1.3 再现试验

为探讨全秆红麻 APMP 制浆在上述较优条件下浆的性能,在上述较优条件下进行抄造箱板纸再现性试验,除测试以上指标外,还测试其得率、紧度、环压指数。详情见表 3-8。

表 3—8 再现性试验

Table3—8 The experiment of simulasion

| 得率/%  | 打浆度/ $^{\circ}SR$               | 紧度*/ $g \cdot cm^{-3}$ | 白度/%ISO                           | 不透明度/%                              |
|-------|---------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 80.1  | 63.5                            | 0.91                   | 66.5                              | 80.2                                |
| 耐折度/次 | 环压指数*/ $N \cdot m \cdot g^{-1}$ | 裂断长/m                  | 撕裂指数/ $mN \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ | 耐破度指数/ $kPa \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ |
| 25.5  | 5.26                            | 6380                   | 4.10                              | 3.20                                |

注:紧度及环压指数是手抄片定量为  $221.54g/m^2$ ,并用油压机压榨、干燥后测定的。

表 3-9 是全秆红麻 APMP 浆与棉、杨木的 APMP 浆的对比表。从表中看出全秆红麻 APMP 浆的成浆强度较好，抄造的箱板纸与市场上出售的箱板纸质量相当。全秆红麻 APMP 浆能单独或配抄许多纸种，只是白度偏低。说明全秆红麻 APMP 制浆是完全在理论上是可行的。

#### 3.1.4 $H_2O_2$ 补充漂白条件试验

从以上试验可知，经过两段浸渍及机械处理全秆红麻 APMP 的白度并不高（为 63.5%ISO），若抄造文化用纸还需进一步漂白才能达到理想的白度，有的 APMP 制浆采用了 RC-APMP 制浆来进一步提高浆的白度，本研究采用补充漂白的方法。试验是先进行了一段浸渍（优化条件下）挤碾与二段浸渍（优化条件下）后磨浆处理后进行如下  $H_2O_2$  补充漂白条件试验。实验目的是优化补充漂白的工艺条件。

##### 3.1.4.1. 试验条件

变化条件： $H_2O_2$  用量：1%；2%；3%。固定条件：时间：40min；温度：80℃；EDTA 用量：0.2%； $MgSO_4$ ：0.05%； $Na_2SiO_3$ ：2.0%；pH：10.5~11（加 NaOH 调节）；浓度：10%。

##### 3.1.4.2. 试验结果及分析

过氧化氢补充漂白仍采与一、二段浸渍同样的实验条件进行试验。试验的结果见表 3-10。

试验结果如表 6 所示。从中可以看出，当用量为 2% 时，白度和裂断长最好；撕裂指数也位于较好的水平；耐破度指数虽然最低，但三个水平相差不大；耐折度则处于中等地位。所以，在以提高白度为目的、并使浆具有较好的物理强度的前提下，选取  $H_2O_2$  用量为 2% 为补充漂白的优化条件。

表 3-10  $H_2O_2$  补充漂白条件试验及结果

Table3-10 The result of complement bleaching experiment

|   | 得率/%  | 打浆度/ $^{\circ}SR$    | 紧度*/ $g \cdot cm^{-3}$ | 白度/%ISO                              | 不透明度/%                                 |
|---|-------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 | 76.4  | 64.1                 | 0.5669                 | 71.0                                 | 84.17                                  |
| 2 | 76.0  | 65.0                 | 0.5943                 | 75.1                                 | 82.02                                  |
| 3 | 75.3  | 63.7                 | 0.5847                 | 72.2                                 | 81.69                                  |
|   | 耐折度/次 | 定量/ $g \cdot m^{-2}$ | 裂断长/m                  | 撕裂指数<br>$/mN \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ | 耐破度指数<br>$/kPa \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ |
| 1 | 6.7   | 55.56                | 5419                   | 11.10                                | 2.68                                   |
| 2 | 17.3  | 63.95                | 5804                   | 11.59                                | 2.50                                   |
| 3 | 23.1  | 60.75                | 5220                   | 11.68                                | 2.69                                   |

### 3.1.5 经济分析

全秆红麻 APMP 浆的成本问题对于企业来说是一个大问题,它与浆的强度、白度等同样重要,它决定了实验可行的结论能否能够顺利地推广,成本是科技能否转化为生产力的关键因素之一。表 3—11 与表 3—12 是全秆红麻与杨木的 APMP 制浆的吨浆成本分析。全秆红麻 APMP 吨浆为约 2600 元,远远低于进口木浆的价格,其成本与杨木 APMP 相近,红麻的资源却比杨木丰富,原料问题不会影响其正常生产。全秆红麻 APMP 浆经补充漂白后强度与白度与木材 APMP 相近,全秆红麻 APMP 制浆的得率 80%左右。全秆红麻 APMP 制浆对于造纸业来说,既节省原料,成本又低,这种制浆方法符合目前制浆业的发展方向。

表 3—11 全秆红麻 APMP 浆的成本

Table 3—11 The cost of APMP pulp of kenaf

| 序号 | 名称                            | 单耗             |      | 单价               |       | 元/t 浆   |
|----|-------------------------------|----------------|------|------------------|-------|---------|
|    |                               | 单位             | 数量   | 单位               | 数量    |         |
| 1  | 红麻                            | m <sup>3</sup> | 1.25 | 元/t              | 1000  | 1250    |
| 2  | NaOH                          | Kg             | 70   | 元/t              | 2000  | 140     |
| 3  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Kg             | 70   | 元/t              | 7273  | 509.04  |
| 4  | EDTA                          | Kg             | 6    | 元/t              | 14000 | 84      |
| 5  | MgSO <sub>4</sub>             | Kg             | 1.5  | 元/t              | 1600  | 2.4     |
| 6  | NaSiO <sub>3</sub>            | Kg             | 60   | 元/t              | 2000  | 120     |
| 7  | 水                             | m <sup>3</sup> | 18   | 元/m <sup>3</sup> | 0.68  | 2.24    |
| 8  | 电                             | KWH            | 995  | 元/KWH            | 0.48  | 477.6   |
| 9  | 汽                             | T              | 0.6  | 元/T              | 73.18 | 43.91   |
| 合计 |                               |                |      |                  |       | 2629.12 |

表 3—12 APMP 杨木浆的成本

Table 3—12 The cost of APMP pulp of poplar

| 序号 | 名称                            | 单耗             |      | 单价               |       | 元/t 浆   |
|----|-------------------------------|----------------|------|------------------|-------|---------|
|    |                               | 单位             | 数量   | 单位               | 数量    |         |
| 1  | 杨木                            | m <sup>3</sup> | 1.25 | 元/t              | 1022  | 1280    |
| 2  | NaOH                          | Kg             | 48   | 元/t              | 2000  | 96      |
| 3  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Kg             | 42   | 元/t              | 7273  | 305.47  |
| 4  | EDTA                          | Kg             | 4.5  | 元/t              | 14000 | 63      |
| 5  | MgSO <sub>4</sub>             | Kg             | 0.4  | 元/t              | 1600  | 0.64    |
| 6  | NaSiO <sub>3</sub>            | Kg             | 33   | 元/t              | 2000  | 66      |
| 7  | 水                             | m <sup>3</sup> | 18   | 元/m <sup>3</sup> | 0.68  | 12.24   |
| 8  | 电                             | KWH            | 1620 | 元/KWH            | 0.48  | 777.6   |
| 9  | 汽                             | T              | 0.6  | 元/T              | 73.18 | 43.91   |
| 合计 |                               |                |      |                  |       | 2644.06 |

## 3.2 全秆红麻 APMP 浆配抄轻质纸的研究

### 3.2.1 挤碾对成浆的影响

经热水预处理后,全秆红麻料片趁热立刻进行第一段挤碾处理。APMP 与其它机械制浆方法相比最大的特点是使用了螺旋挤碾机,挤碾机起到破碎料片、并使其干度达到一定水平。挤碾机处理的好坏直接影响浆料的白度和纸的强度及浆中纤维束的含量,所以挤碾机是实验中的关键设备,本实验使用我校自制挤碾机。由于红麻和木材结构组织不同,木片在挤碾过程中,很容易沿纵向裂开,破碎较剧烈时呈丝状。而红麻秆则不然,在外力作用下破碎时,断面不规则,因此在选择料片的挤压比时,选择 4:1 的压缩比。

(1)药液渗透进入料片,很大程度取决于料片在浸渍时受到挤压、释压所产生的龟裂和裂缝的多少。当料片经过挤压螺旋时受到一系列机械应力,结果使料片层裂、裂解,从而使料片变薄变小,堆积密度变小。这无论是对原来尺寸比较大或小的料片都是同样改变的,只是压缩比大的比压缩比小的,挤压次数多的比次数少的要更为明显。

(2)在吸收螯合剂、去除金属离子方面,例如:采用大压缩比的比压缩比小的去除  $Mn^{2+}$  更为有效。增加浸渍挤压的段数也有利于锰离子的去除。锰离子除去得多,就可防止过氧化氢的分解,有利于纸浆白度的提高。

(3)采用大压缩比 3 段挤压预浸的主要缺点是,纤维平均长度明显降低。采用 3:1 的压缩比,在 1 至 3 段挤压间,纤维长度没有发现变化。相反地,在压缩比为 5:1 的 3 段挤压中,纤维平均长度下降 10%~23%。

### 3.2.2 磨浆对成浆的影响

挤碾过后就是第一段浸渍,然后是第一段挤碾和第二段浸渍,浸渍时使用较优条件。接下来就是磨浆。

用盘磨机破碎时,盘磨间隙的不同,破碎后的料片不仅是规格的变化,形状和粉碎程度也不同,磨浆时的磨浆效果也不同,成浆质量也就不同。实验在磨浆过程中采取了

以下不同的间隙：1.0 mm、0.1 mm、0.08 mm、0.07 mm。其得到的打浆度为：30°SR、40°SR、50°SR。

不同的打浆度对纸浆（经过消潜，但未漂白）的成纸效果都有不同的影响，（在优化试验中打浆度为 60°SR）左右其结果如表 3-13 所示。

表 3-13 不同打浆度对手抄片性能的影响

| Table 3—13 The influence of beating degree on paper property |         |       |       |
|--------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|
| 物理指标                                                         | 打浆度/°SR |       |       |
|                                                              | 30      | 40    | 50    |
| 松厚度/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>                         | 2.50    | 2.41  | 2.31  |
| 不透明度/%                                                       | 90.50   | 90.44 | 90.40 |
| 裂断长/km                                                       | 2.9     | 3.4   | 3.6   |
| 耐折度/次                                                        | 4       | 5     | 6     |

由表 3-1 数据可知，打浆度主要说明纤维被切断后的长短及分丝帚化的程度，进一步表示纤维间的自身结合力，即打浆度越大纤维越细小，分丝帚化程度愈大，纤维间可供结合的点越多，纸张的本身强度越大，但纸张的纤维间结合紧密使纸张松厚度下降，不透明度降低。如果打浆度过大的话，会使纤维自身强度下降，从而影响裂断长，即打浆度越大裂断长越大（在前面的试验中打浆度 60°SR 左右时，裂断长超过 6000m），考虑到松厚度、成浆效果和打浆时间的影响，所以与已知的企业标准相比打浆度为 40°SR 的浆料所抄造的综合效果最好，可进行下一步实验。

表 3—13 中的浆料未经过漂白，所以在白度和耐折度上手抄片的技术指标都与企业标准有一定差距，尤其是耐折度。漂白对成纸效果的影响结果，具体情况如表 3-14 所示。

由表 3-13 与表 3-14 比较得知，全秆红麻 APMP 在补充漂白后裂断长和耐折度都有很大的提高，松厚度和不透明度有所下降，因为漂白过程中木素被除去，强度提高。所得指标高于已知的某企业标准，所以，全秆红马 APMP 浆在不加任何助剂的情况下的

手抄片各项指标均优良。

表 3—14 不同打浆度的漂白浆手抄片性能的影响

| Table 3—14 The influence of bleaching pulp beating degree on paper property |                            |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------|-------|
| 物理指标                                                                        | 打 浆 度/ $^{\circ}\text{SR}$ |       |       |
|                                                                             | 30                         | 40    | 50    |
| 松厚度/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$                                      | 2.2                        | 2.1   | 2.2   |
| 不透明度/%                                                                      | 87.40                      | 89.13 | 88.66 |
| 裂断长/km                                                                      | 4.9                        | 3.8   | 4.2   |
| 耐折度/次                                                                       | 13                         | 17    | 8     |

### 3.2.3 填料对纸张性能的影响

加填的目的是改善纸张的不透明度和纸面细腻程度,加入量要适当,品种应根据纤维原料结构选定。虽然中性施胶多采用碳酸钙作填料,根据以 APMP 为主的原料结构,应选定滑石粉为填料。滑石粉可以产生紧密、细致的纸页表面,与 APMP 结合使用,可以起到相得益彰的效果,而轻质碳酸钙虽然松厚性好,但与 APMP 配合使用,纸页机械强度和纸面细腻程度不如滑石粉,重质碳酸钙不透明度和留着率低,纸机磨耗大。故确定滑石粉为填料,用量 10%~15%。

为了降低成本,在加入滑石粉后要保持纸张较好的物理性能,还要在纸张中加入一定量的其它化学药品。但加入化学药品的用量会影响纸张的物理性能。成纸效果影响如表 3-15 所示。其中其它填料的加入量依资料确定如下:阳离子淀粉 1.5%,AKD 0.15%~0.20%, CPAM 0.02%。

加入各种化学助剂后,其物理强度变化趋势如图 3-9, 3-10, 3-11, 3-12 所示。

表 3-15 不同滑石粉加入量对手抄片物理性能的影响

Table 3—15 The influence of talc content on paper property

| 物理指标                                   | 滑石粉加入量 |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                        | 10%    | 11%   | 12%   | 13%   | 14%   | 15%   |
| 松厚度/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | 2.28   | 2.30  | 2.30  | 2.41  | 2.48  | 2.53  |
| 不透明度/%                                 | 92.19  | 92.59 | 92.87 | 93.04 | 93.12 | 93.13 |
| 裂断长/km                                 | 2.4    | 2.4   | 2.3   | 2.3   | 2.3   | 2.3   |
| 耐折度/次                                  | 5      | 4     | 6     | 3     | 3     | 4     |

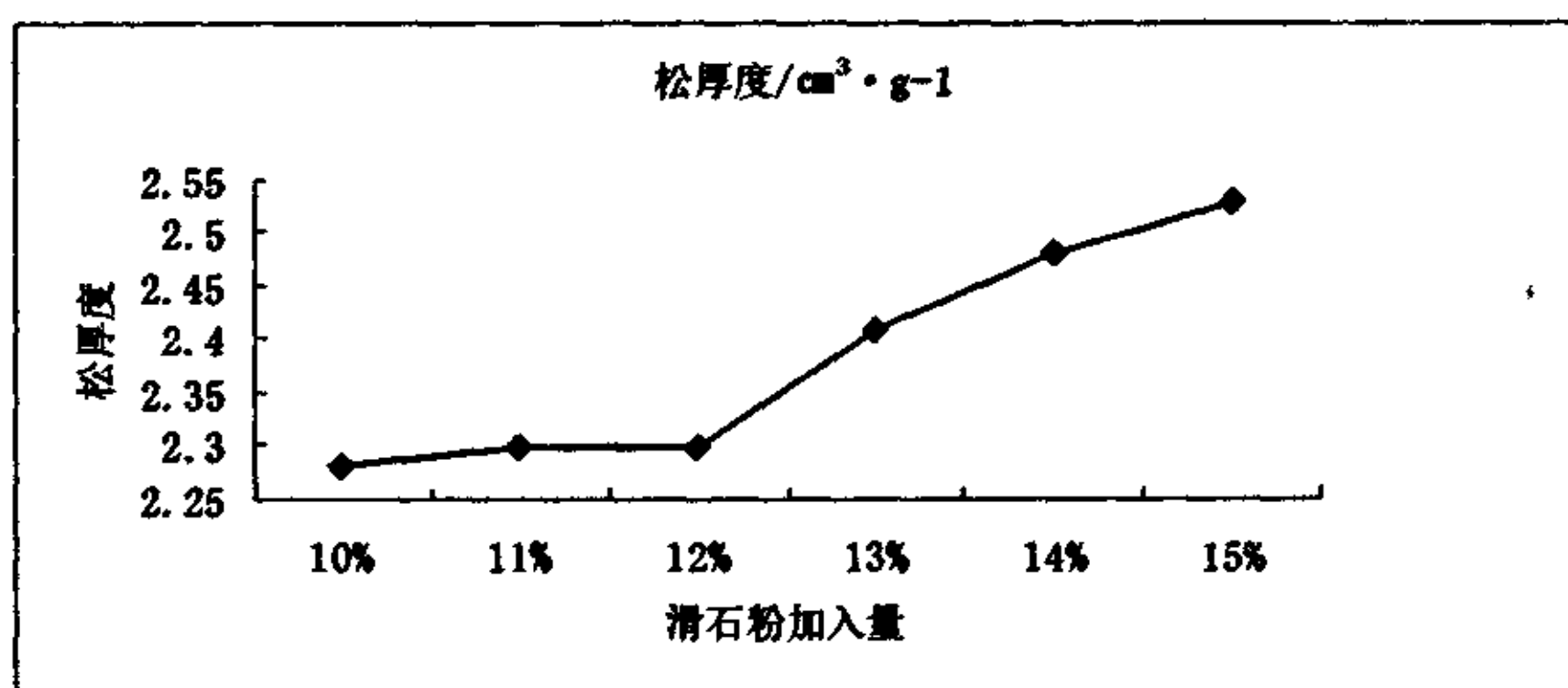


图 3-9 滑石粉用量与松厚度变化图

Figure3—9 The content of talc and variety of density

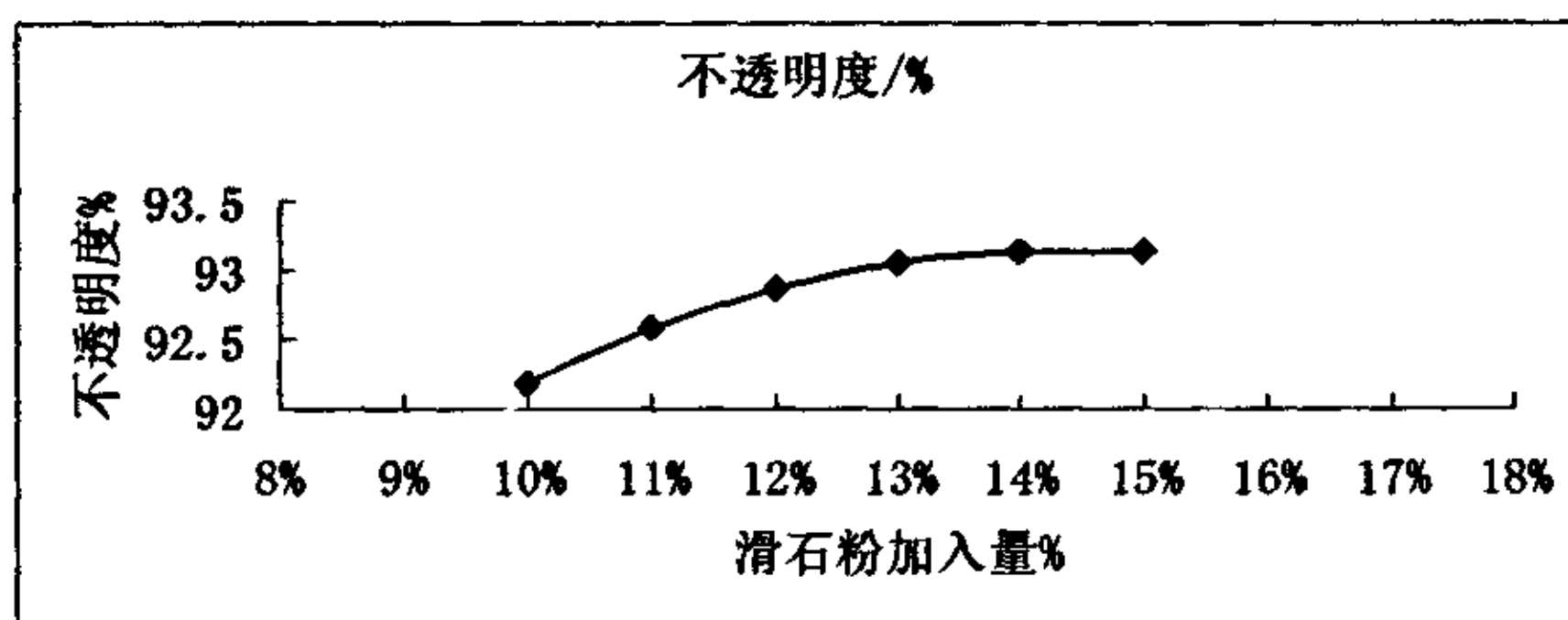


图 3-10 滑石粉用量与不透明度变化图

Figure3—10 The content of talc and variety of opacity

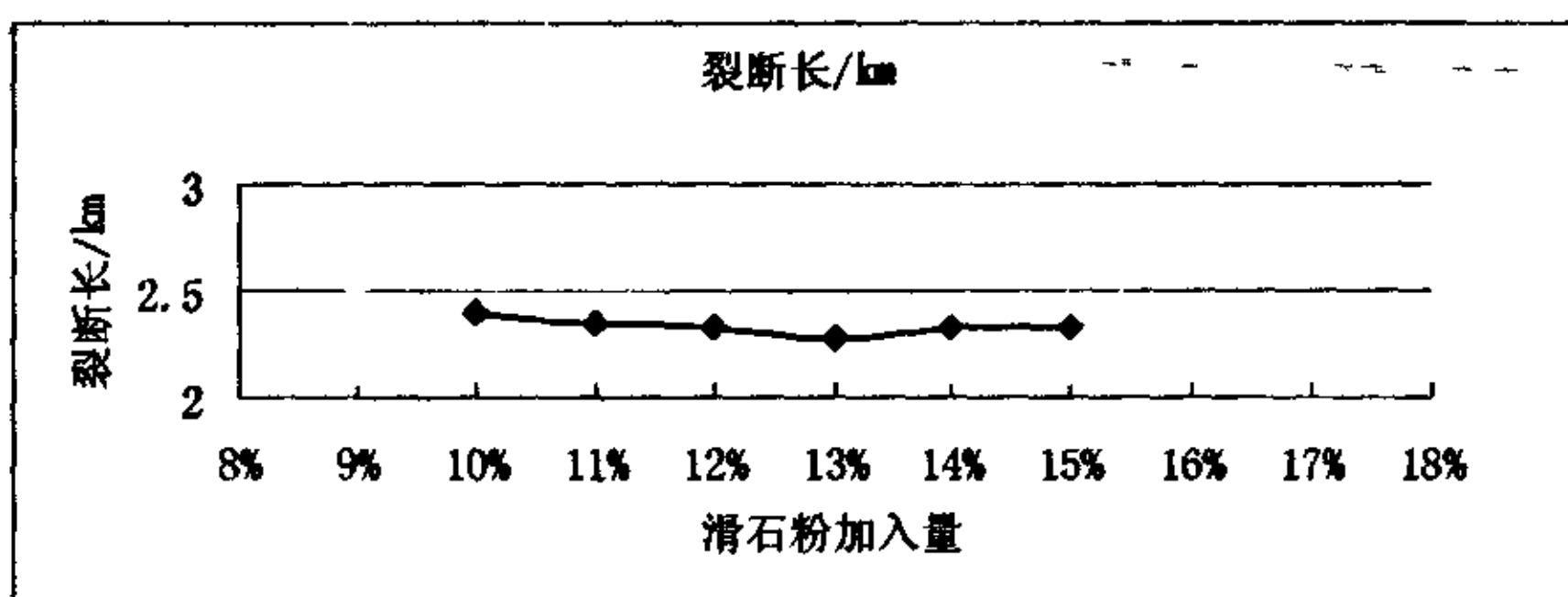


图 3-11 滑石粉用量与裂断长变化图

Figure3—9 The content of talc and variety of tensile strength

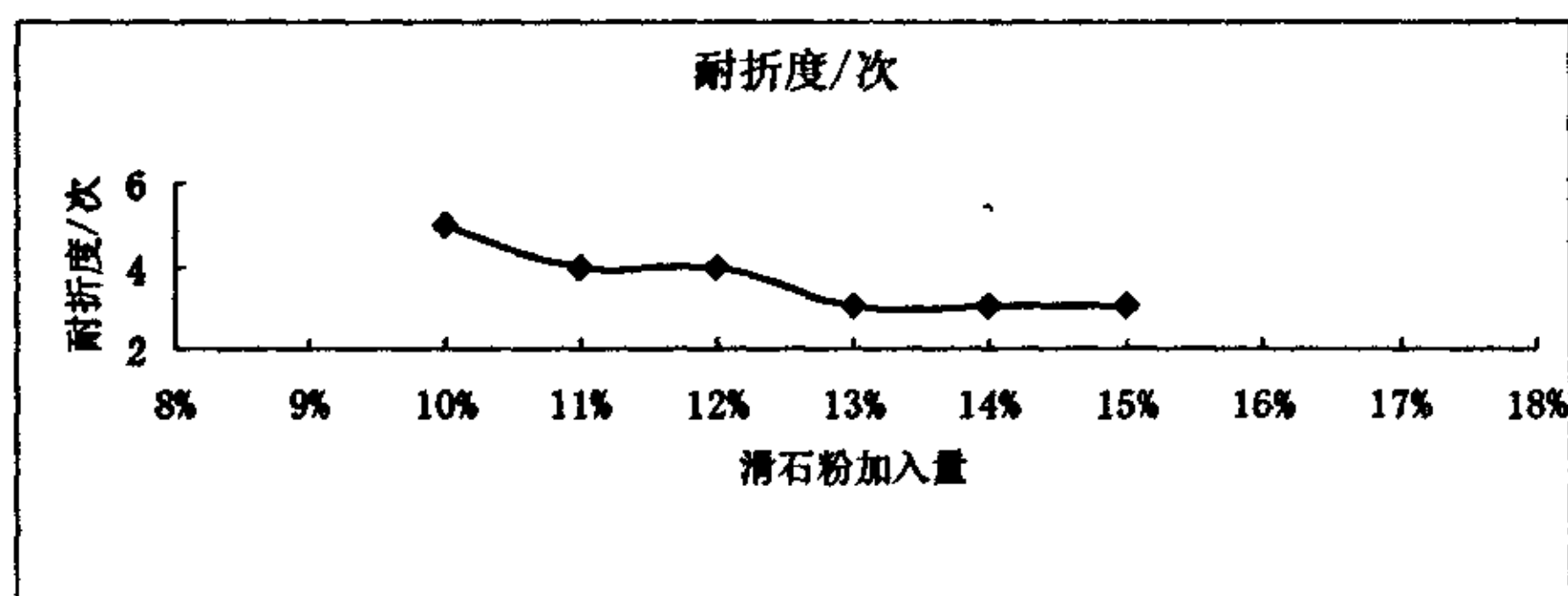


图 3-12 滑石粉用量与耐折度变化图

Figure3—9 The content of talc and variety of folding endurance

随着滑石粉用量的不断增加,纸张中纤维结合力下降,纸张的松厚度和不透明度逐步升高,但裂断长和耐折度都有较快的降低,而且大大低于已知企业标准,所以必须在原料中配抄一部分其它长纤维,才能使纸页裂断长和耐折度达到预期目标。此处配抄的纤维为落叶松漂白化学浆板。在所有的数据中,滑石粉加入量为 12% 时,在纸张物理强度较好的情况下,纸张的生产成本都可视为最低,下一步实验以滑石粉加入量为 12% 为基准,进行配抄。当然实验条件下,留着率与生产实际有较大的差距,需进一步研究,本论文的目的是看可行性。

### 3.2.4 加入针叶材化学浆配抄对成纸性能的影响

由于纸页中加入了滑石粉后降低了成本,但随着加入量的增加,纸页物理性能也有所下降,为了提高纸张的物理性能及其适印性,在纸张中配抄一定量的针叶木漂白化学浆。

由于实验室的针叶木漂白化学浆打浆度较小为  $13^{\circ}\text{SR}$ ,不适合配抄纸张,所以需对进行打浆,用 PFI 打浆仪打浆 15000 转,将打浆度升为  $40^{\circ}\text{SR}$ ,在与红麻全秆 APMP 进行配抄。

由于红麻全秆 APMP 中含有一定量的韧皮长纤维,所以在配抄是并不需要加入太多的针叶木漂白化学浆长纤维,所以将针叶木漂白化学浆配抄范围定为 3%~7%之间,分别取值为:3%、5%、6%、7%四个水平,并进行配抄,其手抄片物理指标检测结果如表 3-16 所示。

表 3-16 不同针叶木化学浆配比对手抄片物理性能的影响

Table3—16 The influence different pulp content on paper physical property

| 物理指标                                      | 针叶木化学浆配比 |       |       |       |
|-------------------------------------------|----------|-------|-------|-------|
|                                           | 3%       | 5%    | 6%    | 7%    |
| 松厚度<br>$/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | 2.32     | 2.49  | 2.52  | 2.59  |
| 不透明度<br>$/\%$                             | 91.84    | 91.91 | 92.03 | 92.12 |
| 裂断长<br>$/\text{km}$                       | 2.6      | 2.9   | 3.3   | 3.5   |
| 耐折度<br>$/\text{次}$                        | 8        | 10    | 11    | 13    |

配抄后的纸张性能指标变化趋势:如图 3-13、3-14、3-15、3-16 所示。

由于考虑到造纸企业纸张物理强度及成本等问题,长纤维可提高纸张的物理强度,可提高纸张的裂断长、耐折度。在已知的各种配比中,我选用了 6%配比。虽然其裂断长超过已知的企业标准 3.0km,达到 3.3km,而且其他指标也都有比较理想的结果。

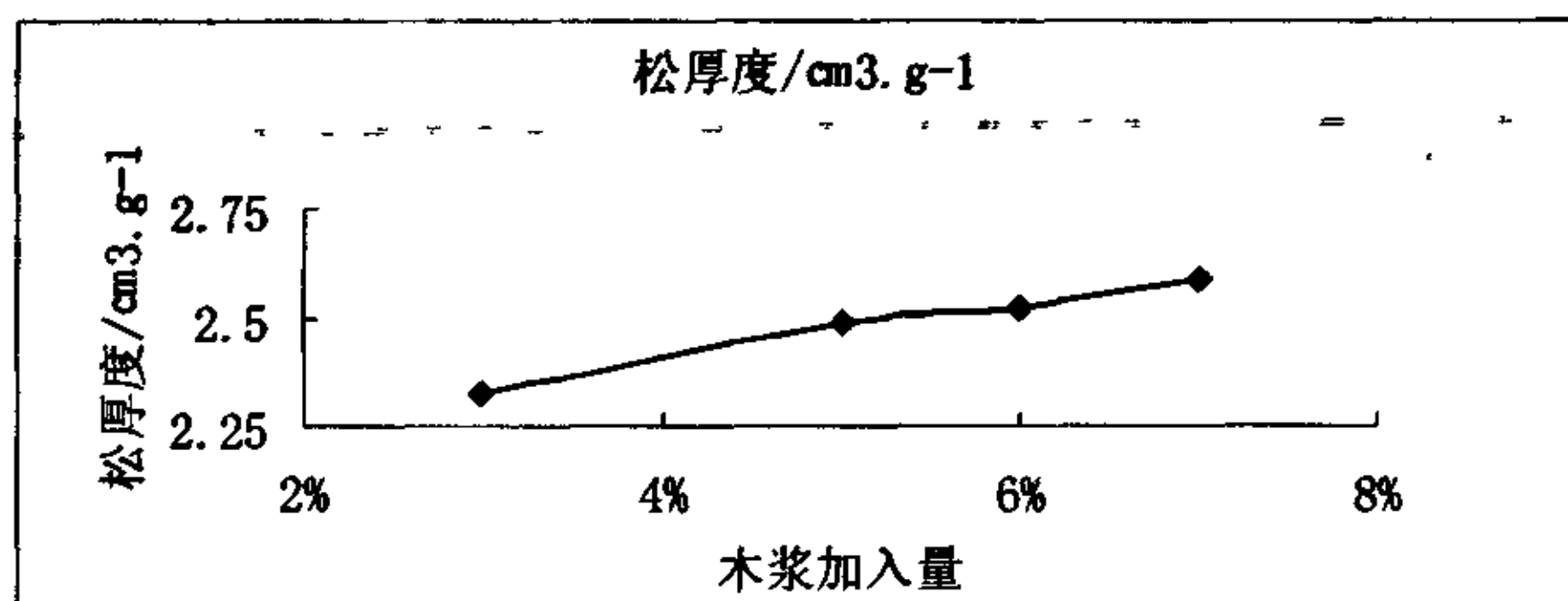


图 3-13 木浆加入量与纸张松厚度变化图

Figure3—13 The content of NBKP and variety of density

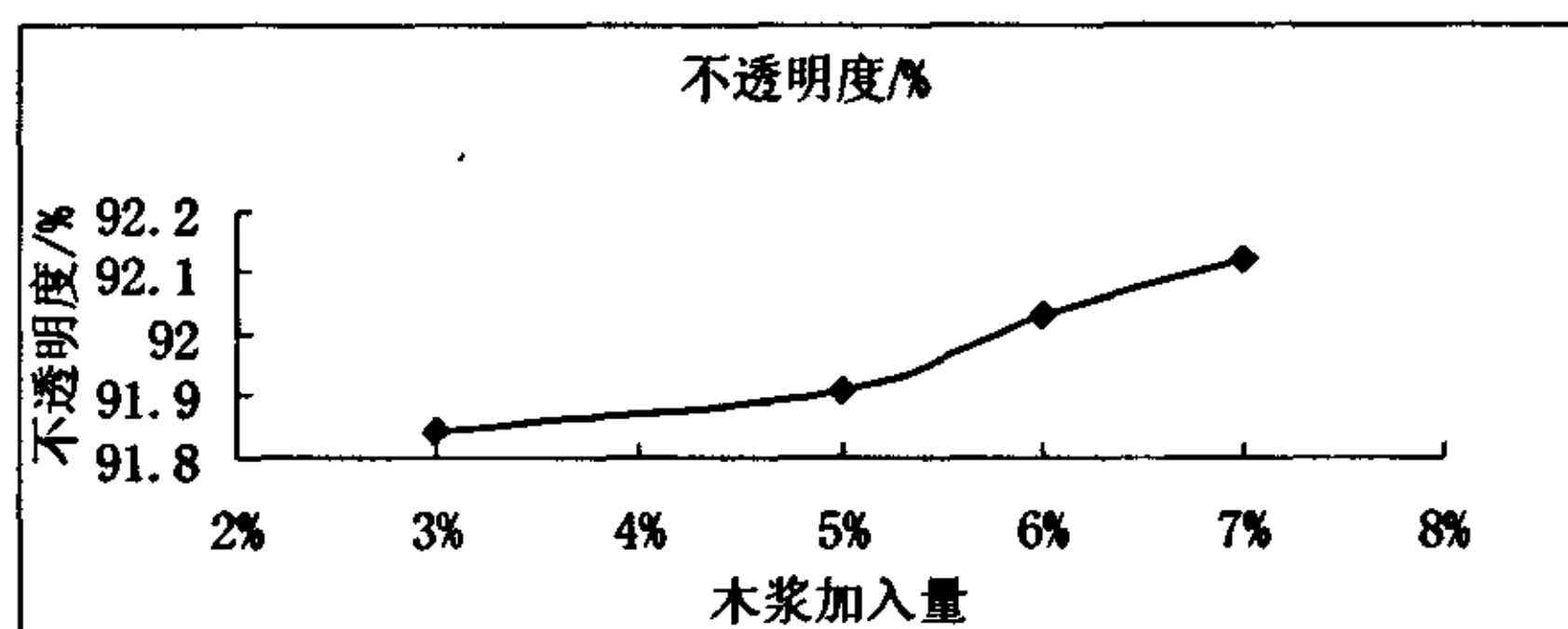


图 3-14 木浆加入量与纸张不透明度变化图

Figure3—14 The content of NBKP and variety of opacity

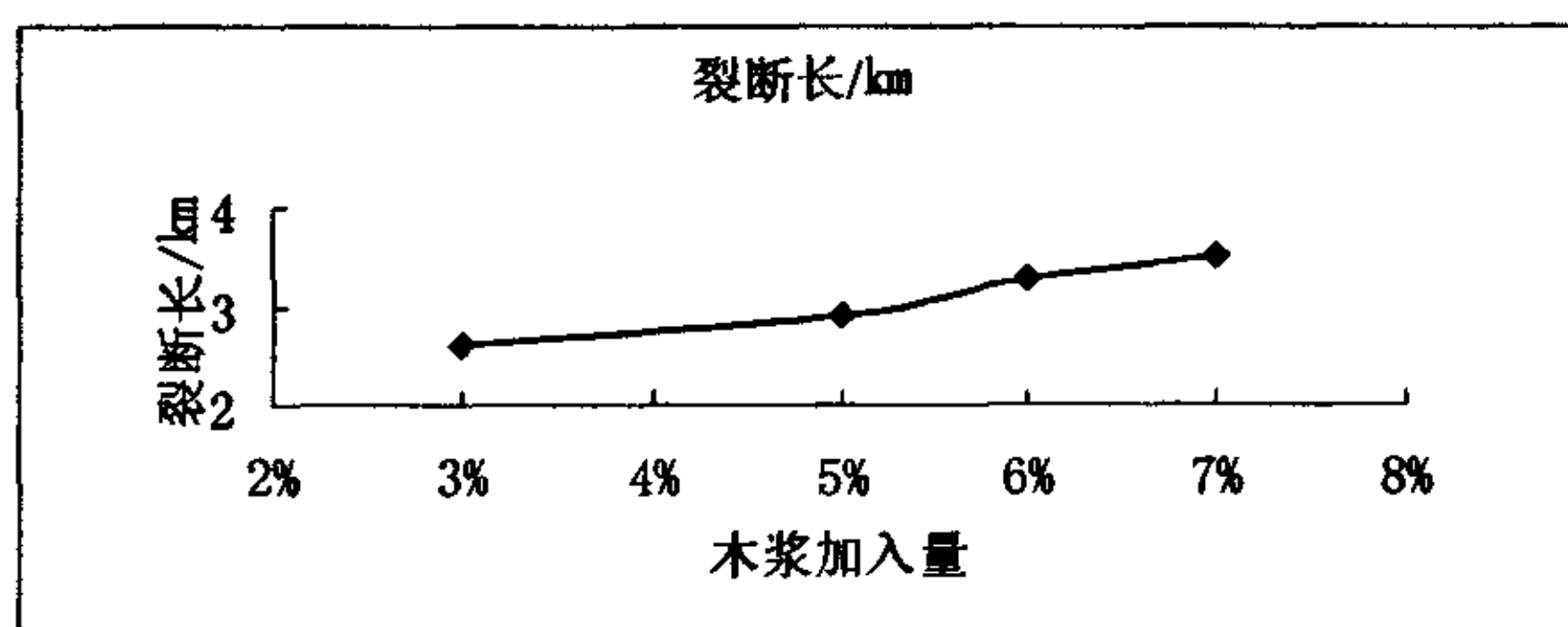


图 3-15 木浆加入量与纸张裂断长变化图

Figure3—15 The content of NBKP and variety of tensile strength

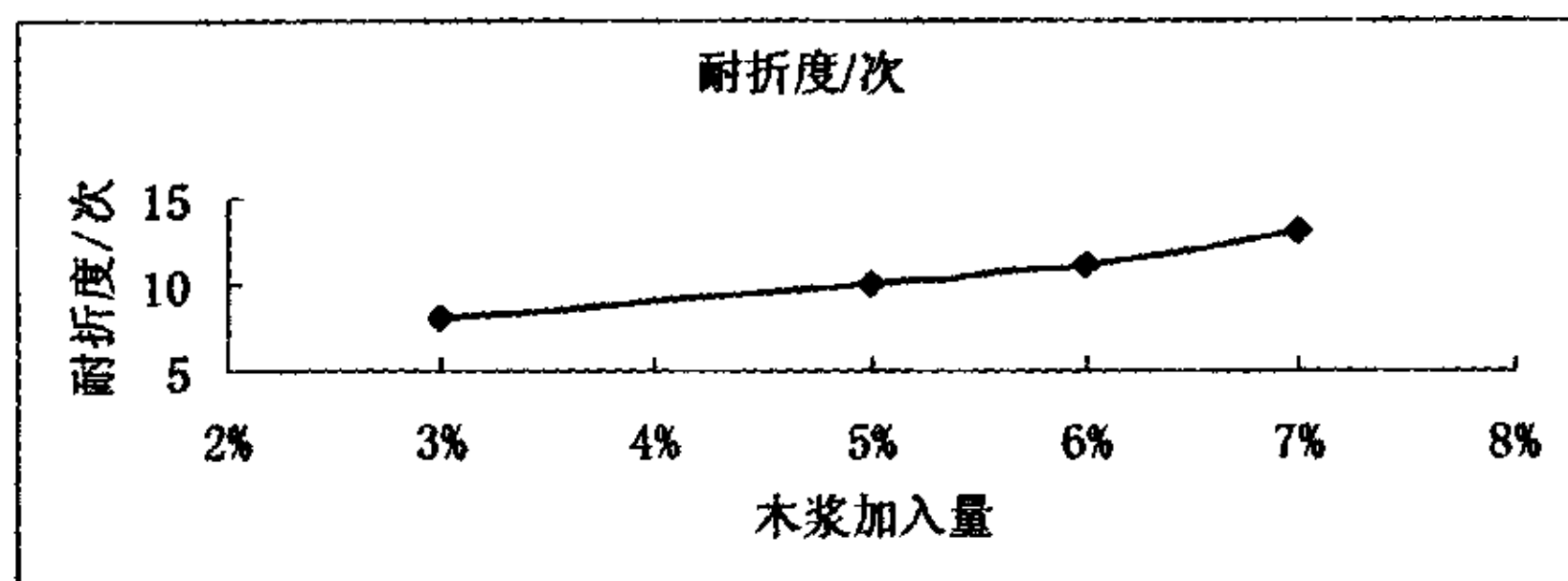


图 3-16 木浆加入量与纸张耐折度变化图

Figure 3-16 The content of NBKP and variety of folding endurance

### 3.2.5 原料成本分析

落叶松漂白硫酸盐浆价格为 5000 元/吨。俄罗斯进口机械木浆 2400 元/吨。阔叶木浆 3000 元/吨。

而红麻的市场价格为 1000 元/吨,1 吨全秆红麻 APMP 成本为 2629 元,

按已知的轻体纸配比计算其成本为: BCTMP 针叶木浆: 70%; 进口漂白阔叶木浆: 20%; 进口漂白针叶木浆: 10%。

轻质纸木浆原料成本: 2780 元/吨。

而红麻全秆 APMP 与 6% 针叶木的浆的成本为 2707 元/吨, 可节省 73 元/吨。

所以红麻在经济效益上有很大的优势, 成本低。且其为一年生, 有时间优势, 解决了造纸业的原料短缺的问题, 红麻为新的造纸原料有光明的前景, 而用红麻 APMP 浆造轻质纸更具市场的竞争力。

### 3.2.6 全秆红麻 APMP 制浆对环境的影响

红麻全秆 APMP 废液中的  $H_2O_2$ 、单宁及溶解木素等对厌氧微生物有毒害作用。预浸渍废液中的  $BOD_5$  和  $COD$  均较低<sup>[50]</sup>。对环境有一定影响。但可以对其进行处理而后排放, 有关于红麻的 APMP 制浆的环境与社会效益绪论部分已论述, 这里不在多说。

综上所述 影响红麻全秆 APMP 制浆特性的各因素中  $H_2O_2$  是影响白度的主要因素; 红麻全秆 APMP 制磨浆过程中, 打浆度应控制在  $40^\circ SR$  左右, 此时纤维离解较好, 切断较少, 能使纤维间的结合力有较好的发挥; 由于加入不同量的滑石粉, 所以纸页的

强度也不相同,从中选出强度和成本最好的为加入量为 12%的,进行配抄实验;红麻全秆 APMP 浆适合配抄轻质纸,其合理的配比:红麻 APMP94%,针叶材化学浆 6% , 滑石粉 12%, 阳离子淀粉 1.5%, AKD 0.15%~0.20%, CPAM 0.02%。其手抄片主要物理指标为:白度 $\geq 75/\% \text{ISO}$ ,白度 $\geq 75/\% \text{ISO}$ ,松厚度  $2.52 \text{cm}^3/\text{g}$ ,不透明度 92.03%,裂断长 3.3km,耐折度 11 次,主要指标超过了国内企业的质量标准。

## 第四章 结论

- 4.1 红麻全秆 APMP 制浆完全可行,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在浸渍中的作用主要是提高浆的白度, 而  $\text{NaOH}$  的主要作用是提高浆的强度。一段浸渍最优工艺条件:  $\text{NaOH}$  用量为 4%、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 2%、温度为  $80^\circ\text{C}$  以及时间为 40 min。一段的固定条件: 固定条件浓度: 25%; EDTA 用量: 0.2%;  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  用量: 2.0%;  $\text{MgSO}_4$  用量: 0.05%。成浆经过二段处理浆的白度是 46.3%ISO、裂断长 ( $60^\circ\text{SR}$ ) 是 4000m。红麻全秆 APMP 制浆在一段浸渍中对白度影响最大的因素是  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量, 这与杨木 APMP 制浆不同, 影响成浆强度的主要因素是  $\text{NaOH}$  用量。从一段浸渍挤碾与磨浆的抄片结果看, 全秆红麻 APMP 制浆是完全可行的, 具有良好的发展前景。
- 4.2 二段浸渍的最优条件: 二段浸渍的最优条件:  $\text{NaOH}$  用量为 3%、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 3%、温度为  $90^\circ\text{C}$  以及时间为 40 min。二段的固定条件: 固定条件浓度: 25%; EDTA 用量: 0.2%;  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  用量: 2.0%;  $\text{MgSO}_4$  用量: 0.05%。成浆经过二段处理浆的白度是 63.5%ISO、裂断长 ( $60^\circ\text{SR}$ ) 是 6380m 得率为 80.1%。二段浸渍挤碾磨浆  $\text{NaOH}$  的用量不能太高, 以免影响得率, 二段浸渍挤碾磨浆对成浆的强度影响也是很重。
- 4.3 补充漂白最佳工艺条件: 固定条件浓度: 10%; EDTA 用量: 0.2%;  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  用量: 2.0%;  $\text{MgSO}_4$  用量: 0.05%。 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 2%。成浆白度可达到 76%ISO。能满足许多纸的白度要求。影响红麻全秆 APMP 制浆特性的各因素中  $\text{H}_2\text{O}_2$  是影响白度的主要因素。
- 4.4 红麻全秆 APMP 制磨浆过程中, 打浆度应控制在  $40^\circ\text{SR}$  左右。此时纤维离解较好, 切断较少, 能使纤维间的结合力有较好的发挥。
- 4.5 由于加入不同量的滑石粉, 所以纸页的强度也不相同。从中选出强度和成本最好为加入量为 12%的。进行配抄实验。
- 4.6 红麻全秆 APMP 浆适合配抄轻体纸。  
轻质纸配抄的合理的配比: 红麻 APMP94%, 针叶材化学浆 6%, 滑石粉 12%, 阳离子淀粉 1.5%, AKD 0.15%~0.20%, CPAM 0.02%。其手抄片主要为: 白度  $\geq 75\%$ ISO, 松厚度  $2.52\text{cm}^3/\text{g}$ , 不透明度 92.03%, 裂断长 3.3km, 耐折度 11 次, 主要指标超过了国内企业的质量标准。

## 参考文献

- [1]潘福池主编. 制浆造纸工艺基本理论与应用. 大连理工大学出版社. 1990. 1~3
- [2]余贻驥. 世界造纸工业 40 年回顾. 纸和造纸, 1999, (5): 5~7
- [3]张志芬, 聂勋载. 宁夏印种红麻全秆原料制浆造纸分析. 北方造纸, 1995, (3): 29~32
- [4]丁忠柱. 红麻原料及种植. 纸和造纸, 1995, (3): 50~51
- [5]李敬机. 红麻制浆造纸现状及发展方向(下). 中国造纸, 1995, (2) 64~68
- [6]周春元, 徐浩然, 刘加勤. 硫酸盐红麻浆配抄普通新闻纸的研究. 黑龙江造纸, 2002, (3): 19~20
- [7]王菊华主编. 《中国造纸原料纤维特性及纤维图谱》. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 6
- [8] 邝仕均, 王菊华, 薛崇昀, 等. 红麻纤维及其造纸基本特性. 中国造纸, 1997, (1): 7~10
- [9] 宋占民, 王平, 张光. 红麻结构的研究. 辽宁造纸, 1999, (2): 24~26
- [10]郭义明主编. 植物纤维化学. 北京: 中国轻工业出版社, 1990.
- [11]陈昌华, 陈中豪, 李友明, 等. 红麻木质部高低亚钠含量预处理的 SCMP 浆性能对比. 北方造纸, 1997, (2): 42~43
- [12]张志芬, 聂青, 聂勋载. 宁夏印种红麻全秆原料制浆造纸分析. 北方造纸, 1995, (3): 29~32
- [13]刘明友, 任维熹. 红麻全秆烧碱-AQ 法连续蒸煮反应历程. 北方造纸, 1996, (1): 38~39
- [14]宋占民, 王平, 张光. 红麻结构的研究. 辽宁造纸, 1999, (2): 26~29
- [15]石淑兰, 胡惠仁. 红麻霉变对制浆造纸有害影响的研究. 中国造纸, 1997, (16): 14~19
- [16]李进轩. 碱性过氧化氢机械浆. 四川造纸, v01. 26 (2): 89~91
- [17]孙来鸿, 候彦召. 蓝桉 APMP 制浆及应用技术的现状与展望. 中国造纸, 2002, (6): 59~61
- [18] Martin JS, William LB. Alkaline peroxide mechanical pulping of hardwoods. Proceedings of international pulping conference, Vol.1, Stockholm Sweden, 1989, Sweden Forest Products Research Laboratory, 1989; 184
- [19]胡惠仁, 曹堪洲. 双螺旋挤压法 APMP 制浆新工艺. 中国造纸, 2004, (11): 8~12
- [20]李晓林, 马乐凡. 关于 APMP 制浆流程及机理的讨论. 湖南造纸, 2004, (1): 23~26
- [21]霍丽杰, 赵宏, 崔振国. APMP 制浆过程中打浆的控制. 黑龙江造纸, 2003, (2): 17~20
- [22]唐艳军, 刘秉钺. APMP 的研究及应用现状. 中国造纸, 2004, (2): 50~53
- [23]许超. 速生材的新型盘磨机械法制浆工艺及在中国制浆造纸工业中的发展潜力. 北京: 1999 年中国造纸学会学术报告会论文集, 1999. 24
- [24]刘光良. 杨木制高得率浆的技术及经济问题. 纸和造纸, 1997, (6): 4~6
- [25]李元禄编著. 高得率制浆的基础与应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1991. 41~49

- [26]陈嘉翔,李元禄,张志芬,等编.中国轻工业出版社,1990.151~155
- [27]F.L.Fennell et al.,Tappi 43 No. 11,903 (1960)
- [28]陈启新,张新平等编.制浆造纸工程.(第一集)轻工业出版社,1989.279~282
- [29]陈嘉翔.制浆化学.轻工业出版社,1989.394~408
- [30]孙来鸿,候彦召.蓝桉 APMP 制浆及配抄优质印刷纸技术的研究.国际造纸,2002,(6):26~29
- [31]G.Gellerstedt et al.,ISWPC 2:120(1981)
- [32]N.Hartler et al.,Tappi 43 No.10.806(960)
- [33]麦草 NaOH—O<sub>2</sub>/NaOH 两段蒸煮及其无氯漂白第三部分.中华纸业,2000,(10):46~47
- [34]彭再忠,刘津明.浅论杨幼树 APMP 制浆工艺.天津造纸,1996,(3):34
- [35]胡惠仁,曹堪洲.双螺旋挤压法 APMP 制浆新工艺.中国造纸,2004,(11):8~12
- [36]王艳杰,赵云友,荀玉军.高浓磨片在 APMP 制浆中的使用.西南造纸,2003,(3):31~32
- [37]徐载哲,韩刚,金丹.桦木 APMP 的生产实践.黑龙江造纸,2002,(1):23~25
- [38]齐红,张高华,罗少初.造纸工业的希望(J).辽宁造纸,2001,(1):1
- [39]周景辉,杨汝男,张高华.纤维用大麻的开发利用[J].中国造纸,2001,(5):63~64
- [40]王立朋,张运展,梁富政.大麻 APMP 制浆制新闻纸的实践[J].中国造纸,2003,(3):23
- [41]司瑞.杨木 APMP 工艺特点及应用.国际造纸,1996,(1):21~24
- [42]刘青山,刘秉越,唐艳军,等.棉秆 APMP 制浆的实验研究.中国造纸,2005,(1):66~67
- [43]孔凡功,陈嘉川,杨贵花,等.三倍体白毛杨 P-RC APMP 工艺探索.纸和造纸,2004,(5):53~57
- [44]D.H.Andrew,R.P.Singh.The Bleaching of Pulping. Tappi, 1988
- [45]陈嘉翔,李元禄,张志芬,等.制浆原理与工程.北京:中国工业出版社,1990.
- [46]王立朋,张运展,梁富政.大麻芯秆的碱-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>机械浆的研究.中国造纸学报,2002,(2):11~14
- [47]王坊杰,余家鸾,高扬等.碱性过氧化氢预处理对杨木机械浆化学成分及性质的影响[J].中国造纸,1997,16(3):33
- [48]刘秉越,唐艳军,陈昌华,芦苇 APMP 制浆工艺条件初探.中国造纸,2004,(1):4~6
- [49]隆言泉.制浆造纸工艺学.高等教育出版社,1988.30~31
- [50]文琼菊,崔先龙等.APMP 制浆过程中的影响因素分析.湖北造纸,2003,1 P 6~7

## 致 谢

在本论文是在导师的指导下与我所在的单位领导的关怀下完成的。尤其是在研究生课程的学习中，老师们不远千里来给我们授课，非常辛苦，我衷心感谢老师们。在完成论文的过程中，除了提高了自己的各种能力外，对以后养成严谨的教学风格，积极的奋斗精神和勤劳朴实的工作态度很重要。为我在日后的工作学习中打下了良好的基础。感谢老师的悉心培养与谆谆教诲。

同时在论文的完成过程中，得到了大连轻工学院许多老师与同学的支持与帮助表示感谢。

除此之外，我的同事张家祥、姜海涛、张春明、赵宝光、等都给予了我帮助，同时金纸研究所的实验员们在我的试验中给予我很大的帮助，在此表示特别感谢。此外我还要特别感谢刚毕业的本科生于菲同学在实验中给我的帮助及我的家人对我的支持。在此一并表示感谢。