

摘 要

本文着重讨论了红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆、亚硫酸氢镁法红麻浆及苇浆 H_2O_2 漂白的工艺条件。论文通过正交实验,探讨了红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆的蒸煮工艺,同时对 M 助剂对红麻浆及金城苇浆的 H_2O_2 漂白预处理效果进行了研究。

红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆的最佳蒸煮工艺为:总酸 4.6%、酸比 1.45、最高温度 160°C 、保温时间 2.5h、液比 1:5。该条件下的浆料性质为:粗浆得率 50.29%、细浆得率 49.84%、kappa 值 27、粘度 1002.3ml/g、浆料白度 46.2%ISO,此时浆料柔软,白度较高,粗渣率低。研究结果表明,红麻全秆是一种优良的造纸用纤维原料,适宜用酸性亚硫酸氢镁法制浆生产文化用纸。

用次氯酸盐漂白亚硫酸氢镁浆,当有效氯用量为 2%时,红麻浆白度可由 46.2%提高至 53.2%,即提高 7 个百分点;金城苇浆在有效氯用量为 4%的情况下,白度可由 38.2%ISO 上升至 56.5%。

单段 H_2O_2 可以将亚硫酸氢镁法纸浆漂至一定白度,但是在未使用任何预处理助剂的情况下,单靠提高 H_2O_2 用量,并不能有效提高纸浆白度。

M 助剂预处理对 H_2O_2 漂白具有明显的改善效果。在预处理条件为 pH 值 3.0、浆浓 8%、时间 60min、温度 40°C 时, M 助剂用量为 4%和 3%时,可以将红麻浆和苇浆白度分别提高到 80.97%ISO 和 81.21%ISO。此时过氧化氢漂白的适宜条件均选为:浆浓 12%、 H_2O_2 用量 2%、漂白时间 2h、温度 80°C 、碱比 0.75。

M 助剂预处理过程中加入有效氯 0.5%的次氯酸盐漂液可以将浆料白度有效的提高 2~3 个百分点。

实验表明,用 HMP 三段漂白亚硫酸氢镁浆,在适宜的工艺条件下可以使浆料白度提高到 82%ISO 以上。

通过对红麻浆 HMP 三段漂后各段浆的红外光谱分析发现,经 M 助剂预处理和过氧化氢漂后,浆料中不饱和双键诸如酮基等发色基团减少,含氧基团增加。

该论文为辽宁省教育厅重大项目:黄红麻纺织造纸综合开发技术研究,项目编号:202071007。

关键词: 亚硫酸氢镁 红麻全秆 H_2O_2 漂白 次氯酸盐 有效氯

Abstract

Magnesium bisulfite pulping of whole stalk kenaf and HMP Bleaching for high brightness of the pulp is studied in this paper. It includes testing and discussing the cooking technical parameters of kenaf pulp, and discussing the effect of M as preconditioning additive for H_2O_2 bleaching of kenaf and reed pulp.

After series of experiments , the optimal cooking parameters of magnesium bisulfite kenaf pulp was gotten as follows: TA 4.6%, maximal temperature 160℃, time 150min at 160℃, CA/FA 1.45, liquor ratio 1:5, and the yield of screened pulp 49.84%, kappa number 27, viscosity 1002.3ml/g, brightness 46.2% ISO. As we can see, in this condition, the pulp was very soft and white. It's proved that kenaf is a potential kind material for paper making, it can be used for magnesium bisulfite pulp.

In hypochlorite bleaching, the brightness of kenaf pulp can rise from 46.2% to 53.2%ISO when active chlorine is 2%, also the brightness of reed pulp can rise from 38.2% to 56.5% as active chlorine is 4%.

The brightness of magnesium bisulfite pulp can be increased under the optimal conditions of single stage peroxide hydrogen. But higher brightness would not get only in single stage peroxide hydrogen without any preconditioning additive.

After M preliminary treatment, the effect of stage of H_2O_2 bleaching is becoming better. The parameters of preconditioning are pH 10.0、consistency 8%、time 60min、temperature 40℃ and the parameters of H_2O_2 beaching are consistency 12%、 H_2O_2 2%、time 120min、temperature 80℃、the rate of NaOH to H_2O_2 0.75. Under these conditions, the brightness of kenaf pulp is 79.97%ISO at the dosage 4% of M, and reed pulp rise to 80.21% ISO at the dosage 3% of M.

Adding hypochlorite of which active chlorine is 0.5% in the M preliminary treatment, the brightness of kenaf pulp and reed pulp all rises 2~3%.

The results of infrared spectrum analysis of each stage of HMP indicate that the content of the lignin remainder removed much more after HMP bleaching.

Key words: magnesium bisulfite, whole stalk kenaf, peroxide hydrogen bleaching, hypochlorite, active chlorine

目 录

└─┬─ 文摘

└─┬─ 英文文摘

└─┬─ 第一章绪论

└─┬─┬─ 1.1 金城纸业改造必要性

└─┬─┬─ 1.2 制浆原料——红麻

└─┬─┬─┬─ 1.2.1 红麻纤维

└─┬─┬─┬─ 1.2.2 红麻特点及其用途

└─┬─┬─┬─ 1.2.3 国内外红麻制浆造纸研究概况

└─┬─┬─┬─ 1.2.4 利用红麻制浆造纸的必要性与原料保障

└─┬─┬─ 1.3 制浆方法——亚硫酸氢镁法制浆

└─┬─┬─┬─ 1.3.1 亚硫酸氢镁法制浆简介

└─┬─┬─┬─ 1.3.2 酸性亚硫酸盐法制浆机理

└─┬─┬─ 1.4 漂白工艺

└─┬─┬─┬─ 1.4.1 漂白近况

└─┬─┬─┬─ 1.4.2 次氯酸盐漂白

└─┬─┬─┬─ 1.4.3 过氧化氢漂白

└─┬─┬─ 1.5 本论文的研究目的与意义

└─┬─ 第二章实验

└─┬─┬─ 2.1 红麻原料化学成分分析

└─┬─┬─┬─ 2.1.1 原料来源及备料

└─┬─┬─┬─ 2.1.2 化学成分分析

└─┬─┬─ 2.2 蒸煮

└─┬─┬─┬─ 2.2.1 原料准备

└─┬─┬─┬─ 2.2.2 酸液准备

└─┬─┬─┬─ 2.2.3 蒸煮方法

└─┬─┬─┬─ 2.2.4 浆料处理

└─┬─┬─┬─ 2.2.5 浆料分析

└─┬─┬─ 2.3 漂白

└─┬─┬─┬─ 2.3.1 次氯酸盐漂白

└─┬─┬─┬─ 2.3.2 pH 值测定

└─┬─┬─┬─ 2.3.3 预处理段、过氧化氢漂白段

└─┬─┬─┬─ 2.3.4 光谱分析

└─┬─┬─ 2.4 抄片

└─┬─ 第三章结果与讨论

└─┬─┬─ 3.1 红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆生产文化用纸的研究

└─┬─┬─┬─ 3.1.1 红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆蒸煮条件实验

└─┬─┬─┬─ 3.1.2 红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆蒸煮正交实验

└─┬─┬─┬─ 3.1.3 再现性实验

└─┬─┬─ 3.2 亚硫酸氢镁盐浆 HMP 三段漂白的探索

□3.2.1 次氯酸盐漂白	
□3.2.2 亚硫酸氢镁盐浆 MP 漂白实验	
□3.3 不同预处理试剂的对比	
□3.4 红外光谱分析	
□第四章结论	
□参考文献	
□发表论文	
□致 谢	

第一章 绪 论

中国是全球经济高速发展地区之一。中国造纸业在过去的十几年中以 10%以上的高速度增长。而在这高速发展中,中国造纸工业正面临一个现代化技术改造的艰巨任务。

纤维原料的供应是一个全球性突出的问题,但中国更突出。按人均资源而论,中国是一个木材缺乏的国家,2002 年木浆(包括进口浆在内)占整个造纸工业原料的比重只有 21%。非木材原料的比重仍很大,从企业的经济效益、品种和质量,环境保护等历史的经验看,这是影响造纸工业发展的根本因素。要积极开发速生林,扩大木材资源,培养木片市场,提高木片利用率,加强废纸回收,同时有选择的进一步开发非木材资源,尽快的解决纤维原料的供应,是一个很重要的课题。

随着社会发展和生活水平的提高,人们对环保的要求也日益高涨。造纸业作为资金和技术密集型产业,尽管我国已具备了一定的规模和水平,也形成了一批大型造纸骨干企业,但由于历史的原因,仍有很多投入不够,生产设备老化,技术水平落后,能耗与物耗偏高,尤其是在浆料漂白方面仍然沿用常规 CEH 三段漂和次氯酸盐单段漂白工序,造成大量污染,严重影响着企业的生存和发展。而作为国有企业的金城造纸集团股份有限公司就是其中代表之一。新时期,应加速技术进步、节约能源,实施清洁生产,采用无氯或者少氯的新型 ECF、TCF 漂白工艺,形成具有相当生产规模的技术水平先进、管理水平高、竞争能力强的大型造纸企业集团,已成为加快我国造纸工业发展的有效途径。

本论文开发利用自然界生长最快的红麻作为原料,研究其利用酸性亚硫酸氢镁法制浆生产文化用纸的可行性,同时探讨亚硫酸氢镁浆 HMP 三段漂白工艺,以达到文化用纸所需高白度的要求,为金城造纸集团技术改造,扩大生产规模提供一条高效、合理的技术路线和理论依据。

1.1 金城纸业改造必要性

锦州金城造纸集团股份有限公司是我国最大的书刊印刷纸生产企业之一。目前公司拥有 7 口蒸煮锅、9 条纸及纸板生产线,员工 2900 人,其中专业技术人员 600

人。主要从事机制纸浆、纸及纸板、粘合剂的制造与销售，电、汽的生产与销售，兼营造纸技术的咨询与服务。作为老国有企业，多年来，由于技术进步和产品更新换代慢和治污压力大等原因，造成企业生产经营步履艰难，市场占有率逐渐萎缩。在中国已加入 WTO 的情况下，面对日趋激烈的市场竞争，改变公司原有机制，扩大生产规模，走集团化、集约化、现代化、高效化的道路已迫在眉睫，开发新的原料来源和制浆方法已成当务之急。

金城造纸厂多年来，采用芦苇作为主要原料，以亚硫酸氢镁盐法制浆，单段次氯酸盐漂白来生产文化用纸。随着生产规模的扩大，原有单一原料模式已远远不能满足生产的需求。何况近几年来，以非木材纤维为主要造纸原料的山东造纸业有了突飞猛进的发展，对原料的迫切需求以促使其触角延伸到金城纸厂附近盘锦芦苇群，严重威胁着金城纸业的发展。新的历史条件下，寻找一种新的原料来源已成为大势所趋。而作为新型原料的红麻，具有耐旱、耐涝、耐盐碱的特性，若充分利用辽西地区贫瘠土地，种植红麻，并以此作为造纸原料，将对金城纸业的发展大有裨益。

目前，金城纸业集团已与我校造纸专业的专家们正在为改良金城制浆造纸系统而进行大量研究，且已初见成效。然而，金城纸业仍在沿用污染较为严重的常规次氯酸盐单段漂白方式。正如我们所知，次氯酸盐漂为含氯漂白，漂白药液用量大，漂白浓度低，而漂后白度仅达 75% 左右，且有大量三氯甲烷等有害物质产生。在环保要求日益呼涨的今天，其漂白方法必然也要走改革之路。

自 2002 年起，该公司制定了企业发展与治污相结合、稳定国内市场与重新征战国际市场并重的发展战略，使企业迅速步入健康成长道路。当年，曾经多年出口一片空白的金城造纸企业实现了产品出口 35000 吨，创汇 220 万美元，走出了摆脱困境的第一步。

1.2 制浆原料——红麻

红麻—Kenaf, 学名 *Hibiscus Cannabinus*, 是一种双子叶锦葵科木槿属一年生植物^[1], 由占全秆约 35% 的长纤维韧皮部与占全秆约 65% 的短纤维木质芯部所组成。红麻生长快, 5~7 个月即可收获, 而速生阔叶木种植桉树需要 7 年成材。红麻产量高, 为 16~20t/hm², 是制浆造纸工业的潜在纤维资源^[2]。它对于加速发展制浆和造纸工业, 提供纤维原料, 保护森林, 减少采伐木材, 改善生态环境以及降低造

纸用材费用具有十分重要的意义。

1.2.1 红麻纤维

1.2.1.1 红麻的生长结构

通常红麻具有一个直立茎秆，茎秆高度一般是 3~5m，直径 1~3cm，下部粗上部细。红麻茎秆由韧皮部、木质部及髓部三部分组成，三种成分在茎秆上、中、下各部位所占比例不同。韧皮部比例是下小上大，木质部及髓部相反，髓部组织是上段比下段发达。红麻密度较小，约为 $0.14\sim 0.17\text{g/cm}^3$ ，仅为一般造纸用针叶木的 1/2。

红麻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，受力后容易破碎脱落，在碱性介质中高温下可分解成单细胞和可溶性物质，在酸性或中性介质中不易分解。因此在备料时筛除一部分，对降低药品消耗，减少纸面尘埃极有好处，尤其是亚铵浆及机械半化学浆。

从茎秆的横、纵、弦切面上看，红麻属于一种具有异常结构的草本植物，主要表现在：(1)它具有同心圆式的多层木质部和多层韧皮部结构；(2)具有一层内生韧皮部组织^[3]，同心圆式的多层木质部和韧皮部。韧皮部由许多呈方形断面的韧皮纤维束组成，按同心圆的方式排列，约3~4层，有的还多一些。而一般麻类植物只有一层，这是红麻韧皮纤维含量较高的主要原因。在韧皮纤维束与束之间由薄壁细胞隔开，薄壁细胞中含有较多的果胶质及淀粉，用碘氯化锌染色剂染色显深兰色。

同心圆式的木质部结构，是指木质部的厚壁细胞带与薄壁的细胞带交替出现，形成同心圆式的木质部结构，形状略似木材的年轮。红麻木质部组织结构不是十分均匀。在制浆时一些区域容易渗透，一些区域相对不容易渗透。

红麻具有一个内生韧皮部也是个特殊现象，即在木质部内含有一部分韧型纤维，它是初生木质部内的初生韧皮部，也称木内韧皮部或环髓韧皮部，它在髓的边缘形成一层不同大小的独立的韧型纤维束。因此在单独使用秆芯(木质部)制浆时，浆料中往往会含有部分韧型纤维。在将髓部与本质部分离时往往在界面上出现若干韧型纤维束。

红麻木质部，结构略似阔叶木散孔材，导管散布在纤维和薄壁细胞间，1~3个为一组，在靠近髓部，导管直径变小，数量增多，多作链状排列，这个部位的导管多为螺纹导管。

红麻的木射线组织特别发达，尤其是在木质部、薄壁细胞众多，从弦切面及径切

面上看,木射线组织出现频繁,中间宽处细胞最多,每排约含6~8个木射线细胞,在一般造纸用针叶木和阔叶木中最宽处每排也只含1~3个细胞。另外红麻中还有大量的轴向薄壁细胞及髓细胞,因此红麻木质部的杂细胞含量远比针叶木和阔叶木多,而近乎草类原料。

1.2.1.2.红麻的纤维特性

红麻全秆是由韧皮部、木质部和髓组成。韧皮部约为全秆重量的35~40%,木质部约为60~65%,髓的含量低于1%(主要是非纤维性杂细胞)。表1-1是红麻的纤维形态与其他纤维原料的比较。

表 1-1 红麻纤维形态与其它原料对比^[4]

Table 1-1 Comparison of kenaf fibre morphology with other raw materials fibre

原料	纤维平均 长度/mm	纤维平均 宽度/ μm	纤维双壁 厚度/ μm	纤维胞腔 直径/ μm	壁腔比	柔 性 系 数
红麻全秆	1.427	30.80	—	—	—	—
红麻木质部	0.710	37.37	3.58	22.86	0.157	61.2
红麻韧皮部	2.284	23.08	7.08	10.49	0.675	45.5
荻	1.360	17.10	12.34	3.70	3.34	21.6
稻草	0.92	8.10	6.60	1.50	4.4	18.5
麦草	1.32	12.9	10.4	2.5	4.16	19.4
红松	3.62	54.3	8.6	14	0.61	25.8
马尾松	3.61	50	17.4	16.6	1.05	33.2
意大利速生杨	1.130	24	4.76	12.5	0.38	52.1

注: 柔性系数 = $\frac{\text{胞腔直径}}{\text{纤维宽度}} \times 100$

从表 1-1 可以看出,红麻韧皮部的纤维平均长度为 2.284mm,其壁腔比与红松相当,而其柔性系数比红松高。木质的纤维平均长度很短,只有 0.71mm,比稻

草纤维还要短，但是它的壁腔比则是已知造纸原料中之最小者，其纤维的壁腔比越小，则纤维越柔软，其横向的可压缩性也就越好。红麻韧皮部纤维和木质部纤维的细胞壁比一般草类纤维薄好多，属薄壁纤维，其初生壁很薄，在打浆过程中，易于松动破裂，产生细纤维化。红麻韧皮部及木质部的纤维胞腔都比较大，纤维柔软可塑，在打浆时易于压溃、扭曲、分丝、帚化，加速了细纤维化，增大了纤维外比表面，使纤维的结合力大大增加，在抄纸的干燥过程中，能产生更多的氢键结合，故成纸的强度高。而一般草类纤维不但长度短而且壁厚腔小(壁腔比大)，纤维僵硬，打浆时不易分丝帚化和细纤维化，彼此间结合力差，故成纸强度较差。

红麻秆中长纤维约占 40%，短纤维约占 60%，其平均纤维长度为 1.427mm，大致与芦苇相当，但其成纸的强度却大大高于芦苇而接近于针叶木，其原因除上述以外，在抄纸过程中，细长的韧皮纤维在成纸时构成了一个大的网络，且本身已具有一定的强度，且短的木质纤维则比较均衡地填充于网眼之间，这种长短纤维合理的搭配，增加了纸页的密度，从而提高了强度。

红麻由于纤维形态的特点，在打浆抄纸过程中大大提高了纤维的结合力，从而提高了纸张的抗张强度、撕裂度和耐破度。加以红麻纤维柔软可塑具有弹性，故成纸耐折度高。这些都使红麻具有优良的造纸性能。

表 1-2 是红麻与其它原料化学成分分析比较。

表 1-2 红麻与其它原料化学成分比较^{[5][6]}

Table 1-2 Chemical composition of kenaf and other raw materials

	红麻全秆	麦草	芦苇	桦木	马尾松
灰 份 (%)	2.74	3.04	4.40	0.32	0.33
热水抽出物 (%)	12.07	23.15	5.65	3.46	6.77
1%NaOH 抽出物 (%)	34.34	44.58	32.29	15.61	32.87
苯醇抽提物 (%)	4.36	—	2.63	—	—
硝酸乙醇纤维素 (%)	50.07	40.40	44.00	43.24	51.86
木 素 (%)	18.34	22.34	21.17	17.1	28.42
聚 戊 糖 (%)	17.99	25.56	21.17	22.6	8.54
果 胶 (%)	2.28	0.30	—	1.76	1.94

从表中可以看出,红麻全秆纤维素含量较高;灰份含量虽高于木材,但比草类纤维低;木素含量较低。红麻秆的聚戊糖含量比较高,而且其纤维较短,细胞壁薄,壁腔比小,因此容易打浆,且有助于改善成纸的均匀性和柔软性。而红麻皮部纤维较长,细胞壁厚,壁腔比大,有利于提高纸的撕裂度、抗张强度、耐破度和挺度。

从原料分析比较结果来看,红麻原料的纤维素含量要高于一般草类原料及阔叶木原料;多戊糖含量高于针叶木而低于阔叶木;总木素含量接近麦草。这证明红麻全秆是一种很具潜力的造纸原料,利用它生产文化用纸将大有可为。

1.2.2 红麻特点及其用途

1.2.2.1 红麻的生长环境及特性

红麻产量大,生长周期短,每亩地年产约 1~1.5t,当年播种,当年收获,在亚热带地区生长期约 120~150 天,能开花结籽。在温带地区开花不结籽,生长周期 140~180 天。生产一吨化学浆约需要原料基地 2 亩左右,显著低于木浆。美国试种经验表明,同样的土地面积红麻产量是南方松的 26 倍^{[7][8]}。

红麻的适应性很强,主要表现在:

1. 不怕冷,不怕热,热带、温带、亚寒带都可种植。这就给就地生产就地制浆创造了有利条件,从而可使制浆成本降低。
2. 耐盐碱能力强,耐盐力比棉花、小麦、玉米要强,苗期在 0~15 厘米的土层内含盐量 0.25%以下时,能正常生长;含盐量 0.25~0.42%时,幼苗有盐害,但仍可生长。
3. 抗洼抗涝能力强,苗高 50 厘米时,水淹没五天不死,仍能正常生长。生长后期抗涝力更强。
4. 耐贫瘠、抗旱力强,盐碱地、低洼涝地、丘陵山地皆能种植,可不与粮、棉争田。

我国耕地资源少,不可能利用现有耕地大面积种植红麻,但是辽宁西部地区有大量的荒滩、荒地、河地,如能充分用其种植红麻作为造纸原料基地,将会对新型造纸纤维原料的开发推广利用,对发展该地区的造纸工业乃至全国造纸工业,拉动农业生产和改善农业种植结构都具有十分重要的意义。

1.2.2.2 红麻的主要用途

红麻是纺织工业的主要原料之一,红麻纤维可以纺织麻布、麻袋、地毯、粗帆布、窗帘、壁布、麻绳、麻线等,自然纤维经变性处理还可与其他纤维混纺成高中档麻纺织品。红麻也是造纸工业的重要原料,既可以生产精麻浆、麻秆浆,也可以生产全秆麻浆,配抄各种纸张。麻秆还是制造爆竹、火药、活性炭的主要原料。红麻骨是制作高质量装饰门板及其系列产品的良好填充材料,该产品在建筑市场上有良好的应用前景。红麻的嫩叶、嫩稍是良好的饲料,其中蛋白含量分别为 14.3%、29.7%,脂肪含量分别是 8%、3.1%,其种子含油量达 20%左右,可食用或做肥皂,也可作皮革工业的脂肪乳剂。总之,红麻浑身是宝,用途十分广泛。

1.2.3 国内外红麻制浆造纸研究概况

红麻全秆制浆造纸的研究始于美国。50 年代美国农业部农业研究所对 387 种非木本一年生植物进行制浆造纸潜在资源的筛选,确定出红麻是最有希望的一种。1960—1978 年美国对红麻开展了多种制浆技术研究,用不同纸机抄造证券纸、涂布原纸、表面施胶纸和新闻纸。1970~1985 年美国新闻出版协会(ANPA)和国际造纸(International Paper)决定继续进行新闻纸抄造和印刷试验。1981 年红麻国际(Kenaf International)成立,加强了红麻商品种子、红麻制浆造纸工业、农艺和农业经济工作。1985 年美国农业部和红麻国际对美国得克萨斯州的红麻生产新闻纸及其它纸张产品的工业情况进行了评价。美国的重点是研究红麻全秆生产新闻纸,设计年产 22 万吨的新闻纸厂,并于 1991 年投产。美国农业部门预测,美国的新闻纸最终将有 10%或更多的数量以红麻为原料。

澳大利亚联邦科学和工业研究组织(CSIRO)对红麻全秆制浆造纸进行了研究。对今后造纸需要的长短两种纤维大体上是相等的,而红麻全秆制浆正适应了这一需求。他们重点研究红麻全秆化学浆,重视将红麻韧皮纤维和木质纤维分别进行制浆。

泰国盛产玫瑰麻和红麻,在联合国工业发展组织支持下,1967—1973 年进行了红麻全秆制浆研究。1974 年 5 月,1975 年 4 月泰国凤凰制浆公司先后进行了两次工厂规模试验,证明 100%或 25%配用红麻原料均可生产质量良好的纸张。1982 年,该公司组建的世界第一家大规模全秆红麻浆厂正式投入生产,年产量 7 万吨,采用的是硫酸盐法制浆^[9]。

1952 年,日本就把红麻粉碎后用水浸泡再抄造日本和纸^[10]。日本环境厅则将开

发红麻制浆造纸列为保护热带森林资源的措施之一。日本非木材纤维制浆普及协会还从我国引种红麻进行试验。

我国种植红麻始于1908年,主要利用其纤维生产麻袋和绳索,也有少量废麻袋废绳索和原麻皮制化学浆用于卷烟纸生产。应用红麻全秆制浆造纸起步较晚,1983年湖南省造纸公司召开了红麻全秆制浆造纸座谈会,此后红麻全秆制浆造纸在我国形成了一股热潮。湖南省造纸研究所、浙江省造纸研究所、上海造纸研究所、山东省造纸研究所等单位及天津轻工业学院、西北轻工业学院、华南理工大学等高等院校,对红麻全秆制浆造纸应用和基础理论方面做了大量研究,对红麻全秆的收割、加工和保管的应用研究已取得较好的进展。制浆方法研究较多的是硫酸盐法,少数烧碱—蒽醌法。漂白浆用于试验生产文化用纸,包括打字纸、双胶纸、胶印书刊纸、凸版纸和邮封纸等,个别用于配抄卷烟纸。未漂硫酸盐浆代替木浆用于配抄牛皮箱板纸。亚铵法红麻全秆制浆方法在我国也有较多的研究,代替木浆用于配抄牛皮箱板纸。山东禹城曾建年产一万吨亚铵法红麻全秆浆厂,于1990年第一季度末投产。红麻全秆化机浆和冷碱法机浆试制新闻纸的研究已取得试验室成果。基础理论方面,天津科技大学进行的“红麻硫酸盐法蒸煮反应历程的研究”、“红麻纤维尺寸和化学组成的特性”等成果,对指导生产有积极的作用^[11]。

在农业技术研究方面,“七五”期间,中国农业科学院麻类研究所从适宜造纸用红麻品种筛选,每公顷产干茎 12t 以上的适宜栽培密度,施肥技术,红麻对不同类型盐碱地的反应到红麻茎秆打捆机进行了系列研究,取得阶段性成果。

“八五”期间,中国农业科学院麻类研究所与浙江省农科院经济作物研究所、安徽省农业技术推广总站、淮南市农业推广中心等科研、推广单位协作,开展了造纸用红麻品种的选育、高产栽培技术、病虫害防治,及打捆设备、打包工艺与贮存防霉变技术的研究与推广。育成的造纸红麻新品种比主栽品种青皮 3 号增产 20%左右,硫酸盐浆得率提高 1.3~1.5 个百分点;形成的红麻模式化栽培技术比常规栽培法增产 25%,研制成功的 DK—180 型红麻秆打捆机工效为 1.6t/h、打捆密度为 129kg/m³,研究提出了红麻全秆、秆、皮三种料片的打包工艺;利用红麻贮存防虫蛀和防霉变技术,可使红麻原料贮存 1 年的损失率控制在 5%以下。

在红麻生物制浆方面,中国农科院麻类研究所和华中农业大学开展了实验室试验,获得一些厌氧菌株,红麻干皮发酵 96h 可分离出单纤维,经 5 天发酵可使红麻皮成浆^[12]。

1.2.4 利用红麻制浆造纸的必要性与原料保障

我国由于林木的过量采伐,使生态环境遭到了严重破坏,造成洪涝灾害频频发生,特别是1998年长江流域和松花江、嫩江流域发生的特大洪涝灾害给我们再次敲响了警钟。为了保护生态环境造福人类,国务院已决定对长江、黄河上游各省林区实行禁伐,封山育林;对东北林区也要逐步实行减伐、停伐以致禁伐。这一重大决策将为我们的子孙后代留下一个青山绿水的锦绣河山提供有力保障,但对造纸工业也将带来各种影响,促使其调整原料结构和产品结构。鉴于此,开发和利用新的造纸原料资源日显重要,意义重大。

国际上现代造纸工业90%以上采用木浆造纸。我国由于木材资源缺乏,2002年木浆仅占纸浆总量的21%^[13],其中国产木浆包括阔叶木化机浆在内仅为6.15%。几十年来都是以非木材纤维原料制浆为主。处于世纪之交的中国造纸工业在逐步增加木材纤维比重的同时,仍需合理利用非木材原料造纸,这是由我国造纸工业的具体国情决定的。非木材纤维造纸原料主要是指蔗渣、芦苇和稻、麦草,但这些原料生产的浆只能配抄中低档纸张。国内外研究结果表明,在非木材纤维原料中,红麻是一种优质的造纸原料,更为重要的是红麻适应性强,丘陵、盐碱、低洼易涝地均可种植。而目前我国尚有各类低洼易涝地2458.2万公顷,盐碱地772.5万公顷。分布在黄淮海地区的洼地233.34万公顷,盐碱地333.34万公顷,分布在长江中下游的涝洼地130万公顷。在这些地方种植红麻,不与粮、棉、油等大宗作物争地,不仅为耕地条件较差地区的农民提供了脱贫致富的途径,同时又可保证红麻制浆造纸有足够的原料来源。

因此,开发和利用红麻制浆造纸,可弥补我国造纸中长纤维原料不足,减少进口纸浆,并逐步改变对进口纸浆及纸板、纸制品的依赖,增强民族工业的自我发展能力。可以说红麻制浆造纸有着广阔的市场前景,特别是可以利用红麻纤维的优良特性,研究开发生产特种纸,提高其附加值。

1.3 制浆方法——亚硫酸氢镁法制浆

1.3.1 亚硫酸氢镁法制浆简介

亚硫酸盐法制浆技术发明于1866年,8年以后世界上建立了第一个以木材为原料的亚硫酸盐法制浆厂。这第一个亚硫酸盐法制浆厂使用的药液恰恰就是亚硫酸氢

镁^[14]。但是随着亚硫酸盐法制浆的大规模发展,采用的盐基绝大部分是钙盐基,可能是由于在制药原料中以石灰石最便宜。用亚硫酸盐法制浆的浆料色泽较浅,易于漂白,得率较高。上世纪初期,亚硫酸盐法制浆曾经是世界上制造漂白浆的主要方法,在 40 年代以前,曾经相当迅速地发展过,但亚硫酸盐法制浆也存在着适用材种狭窄,强度较低,特别是解决蒸煮废液的污染进展较慢等问题。30 年代以后,硫酸盐法制浆在技术上突破了难于漂白的关键,不但可以漂至较高白度,而且强度高于亚硫酸盐浆,加之材种的适应性广泛,碱回收技术也日益成熟,因此硫酸盐制浆逐渐迅猛发展,取代了亚硫酸盐法制浆的主导地位。

但是亚硫酸盐制浆在经过一段时间的徘徊之后,通过对可溶性盐基如铵、镁、钠等进行大量研究工作,从 40 年代开始已有一些钙盐基的纸厂改用铵、镁、钠盐基。其中 50 年代铵盐基曾有一度发展,但由于成浆质量不理想,在 60 年代又有改产趋势。钠盐基从 60 年代开始有所发展。它的优点是得率较高,易于漂白,浆料质量良好。它的蒸煮废液回收技术虽然已经过关,但比较复杂,影响了它的大幅度推广。而亚硫酸镁盐制浆,在进行了 10 年左右的试验基础上,从 1948 年开始成功地解决了从蒸煮废液中回收镁、硫、热能的技术。随后不但有钙盐基和钠盐基的制浆厂改为镁盐基,而且有新建的镁盐基制浆厂投入生产。

必须看到,亚硫酸盐法制浆尽管在 20 世纪 50 年代至 60 年代有所突破、有所发展,但是不论从绝对量的增长或发展速度都远远落后于硫酸盐法。60 年代由于亚硫酸盐法废液回收技术,特别是镁盐废液回收技术突破后,关于“酸法制浆复兴”的估计和期望,在很大程度上并没有实现。近年来国际上由于对环境污染的控制进一步严格,而亚硫酸盐法废液的回收效率依然偏低,加以在投资、成本、质量等各方面的权衡下新建厂仍以硫酸盐法为多。

尽管如此,亚硫酸盐法制浆仍因其独特的特点而在存在着。比如讲,酸性亚硫酸盐法浆比常规硫酸盐法浆有以下优点:①由于无剥皮反应,因而浆的得率比硫酸盐浆高^[15];②本色浆颜色较浅(一般情况下白度可比硫酸盐法制浆高 5~6 度)^[16],易于生产漂白浆,漂白剂用量相对较低而且纸浆白度高;③浆料柔软易打浆;④制取精制浆时不必预水解^[17];⑤有良好的纸页平滑度和适印性能

1.3.2 酸性亚硫酸盐法制浆机理

(1) 酸性亚硫酸盐法制浆反应过程:

酸性亚硫酸盐法制浆，蒸煮过程具有明显的阶段性，主要分为两个阶段：

第一阶段：药液浸入原料，与木素发生反应，即浸透磺化阶段。在该阶段，药液中成分向料片中扩散，木素中的羟基或醚氧结构被亚硫酸盐药液中的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 所代替，使浆中含硫量增加，但蒸煮液中木素磺酸盐并无明显增加，药液与木素反应后并未马上溶出。

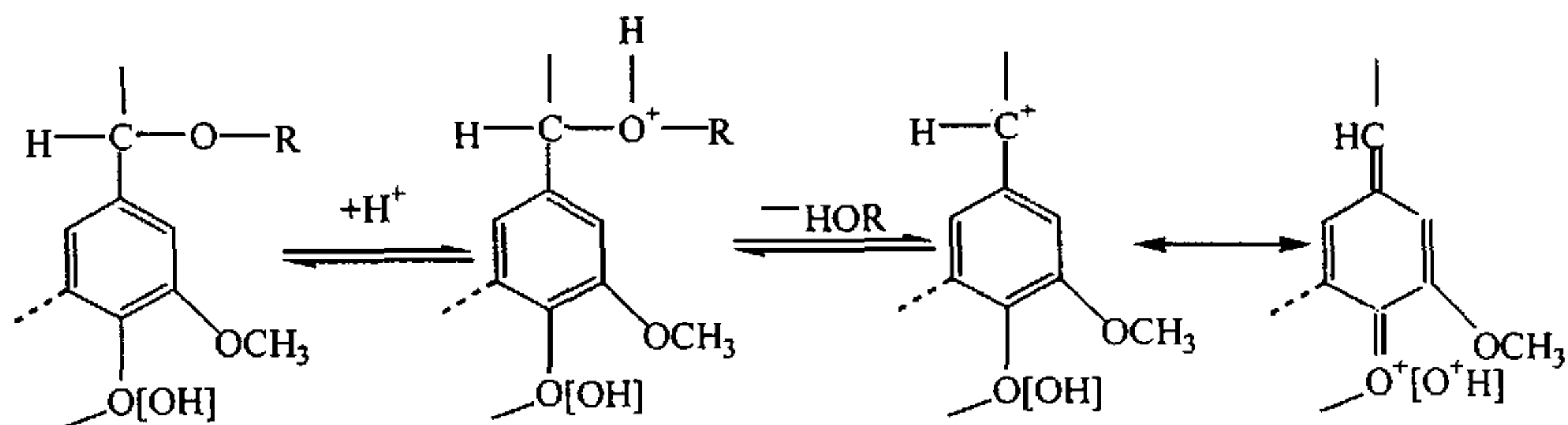
第二阶段：反应生成的固体木素磺酸，通过溶解和扩散而进入蒸煮液中，即溶出阶段。此时蒸煮液中木素磺酸增多，蒸煮液比重增大。另外，化合酸明显降低，说明盐基与木素磺酸结合，成为可溶性磺酸盐。在此阶段的前期，总酸持续下降，但浆中含硫量并没有随着木素磺酸盐的溶出而立即下降，说明该段的前期，木素的反应和溶出是同时进行的。

由于用亚硫酸盐法蒸煮，木素的反应和溶出不是完全同时进行的，而是反应生成固体木素磺酸后，才水解溶出的，因此为了加快反应，并获得蒸煮反应的均匀性，保证反应前的浸透是十分必要的，尤其对于酸性亚硫酸盐蒸煮，由于游离酸渗透迅速，造成反应区内 pH 下降，导致木素水解。水解后产生的活性基团，如不能立即磺化，便会发生不可逆的缩合反应，使蒸煮反应不能进行。强酸和高温是木素发生缩合的主要条件。药液中所含盐基的作用，首先就是为药液提供足够的 HSO_3^- 离子浓度，以便为木素磺化创造条件。同时它对所生成的具有强酸性质的木素磺酸又可起到缓冲或中和作用，避免反应物质在局部甚至在整体中酸度过分增高，酸度的急剧增高会导致未磺化的木素发生缩合反应或过分的增加水解反应。

(2) 酸性亚硫酸盐蒸煮时的脱木素化学反应：

在酸性亚硫酸盐蒸煮时，脱木素的进行主要是由 H^+ 和 SO_2 在 C_α 促进的反应，也就是说，磺化反应主要在 C_α 上进行，偶尔也能在 C_γ 上进行，其反应过程如下^[18]：

1. 酚型或非酚型的质子化作用形成正碳离子或互换的 Oxoniumion 离子（四价氧离子，）



R=H, 芳基或烷基

图 1-1 质子化作用

Fig 1-1 Protonation

2. 正碳离子或 Oxoniumion 离子的磺化或缩合

酸性亚硫酸盐蒸煮，往往磺化反应和缩合反应同时进行，且这两个反应基本上都是在一个位置上进行。因此，若已进行了磺化，则可能避免缩合的进行。

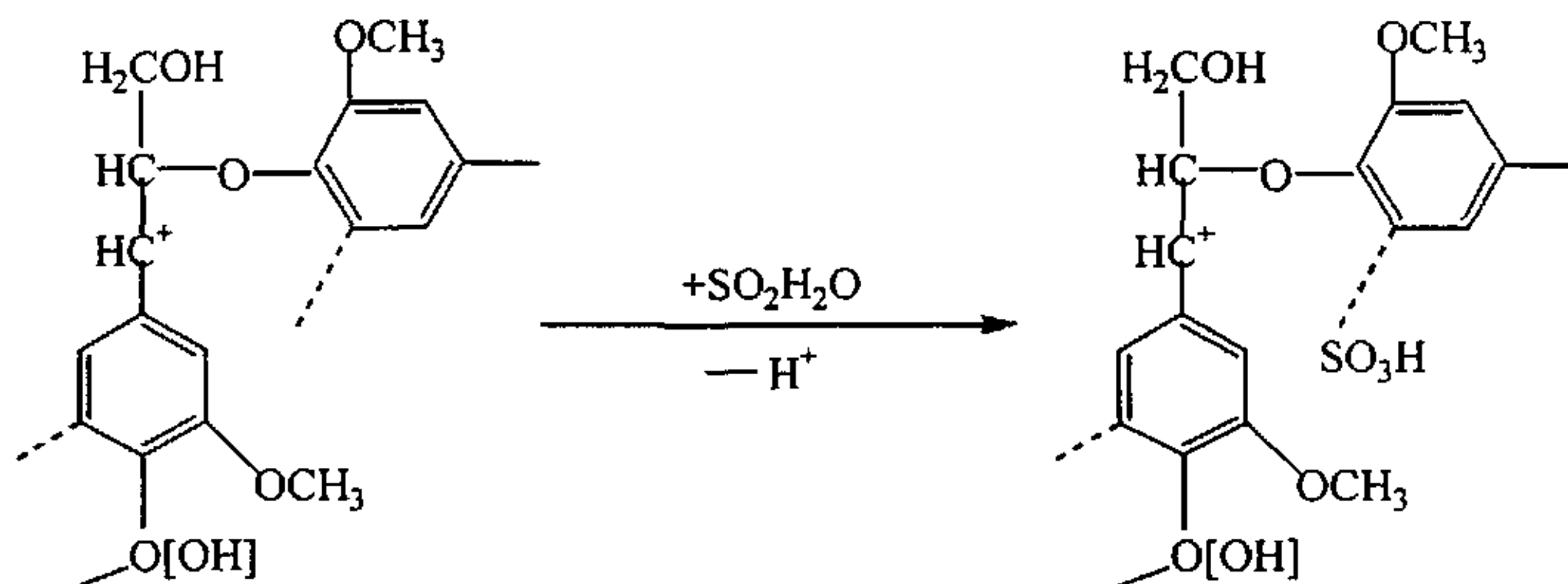
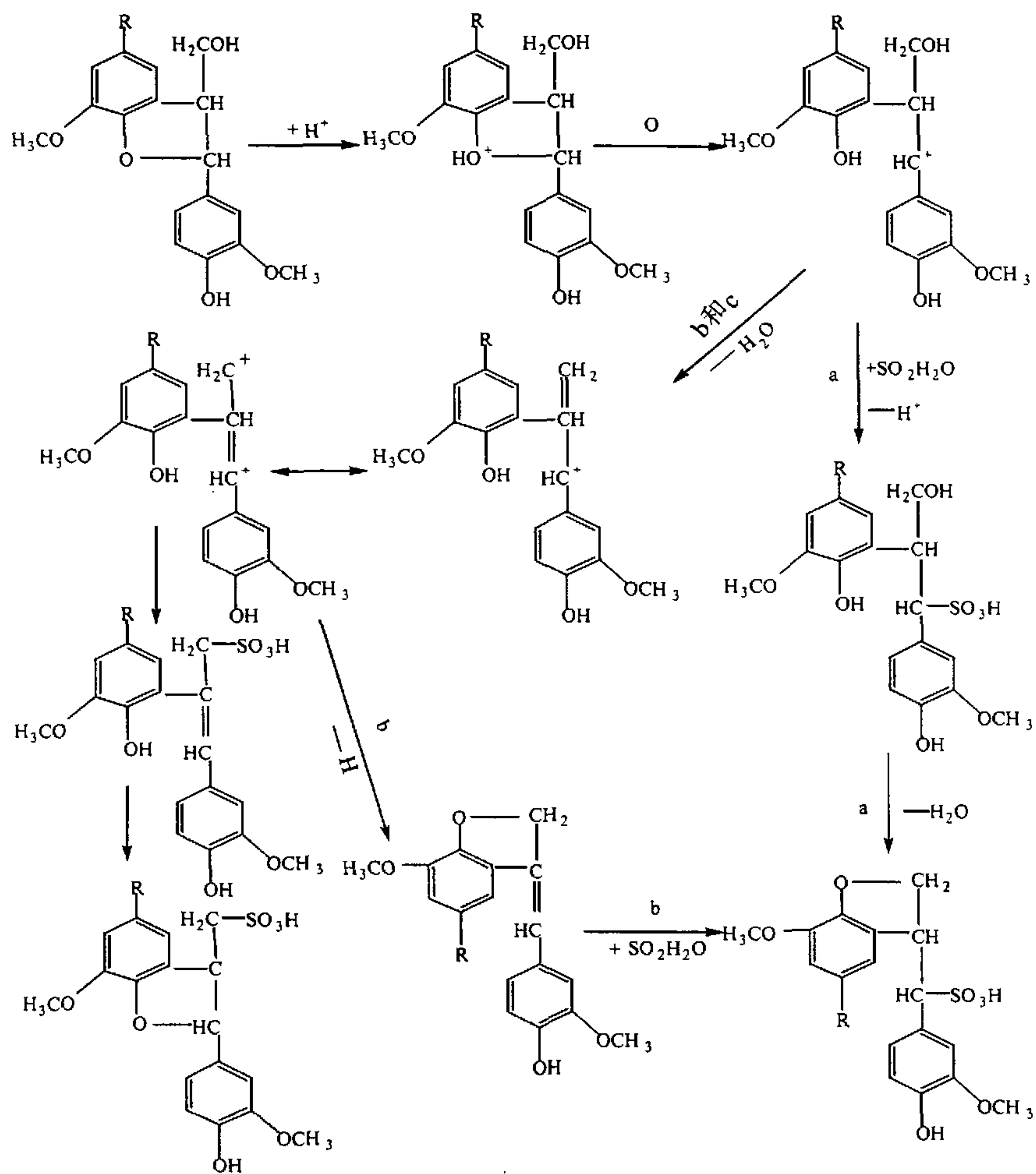


图 1-2 C_α 的磺化反应

Fig 1-2 Sulfonation of C_α-hydroxybenzene

图 1-3 C α 和 C γ 的磺化反应Fig 1-3 Sulfonation of C α and C γ -hydroxybenzene

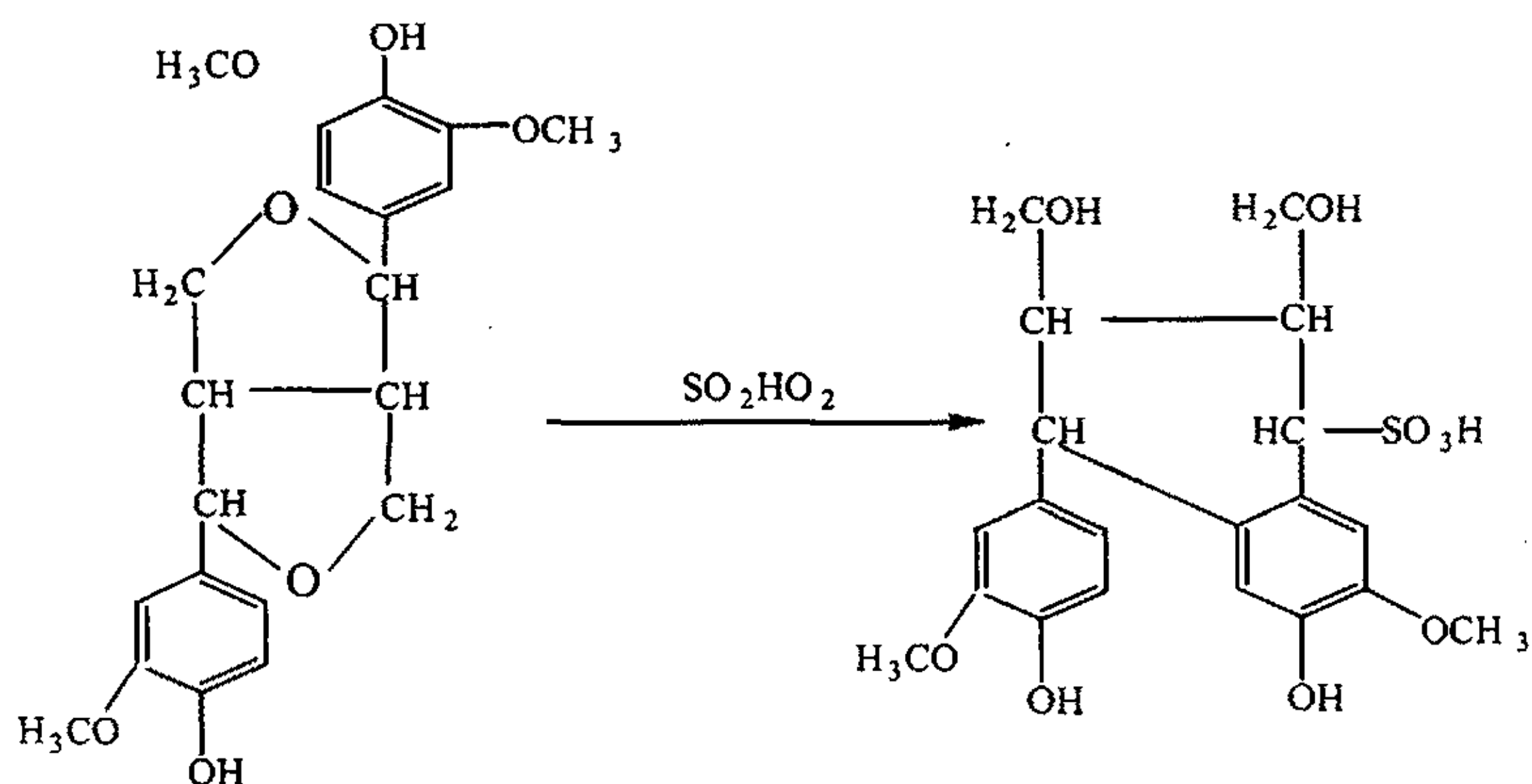


图 1-4 C_α 的磺化反应和 $\text{C}_\alpha - \text{A}_\gamma$ 的缩合反应的

Fig 1-4 Sulfonation of C_α and condensation polymerization of C_α with A_γ

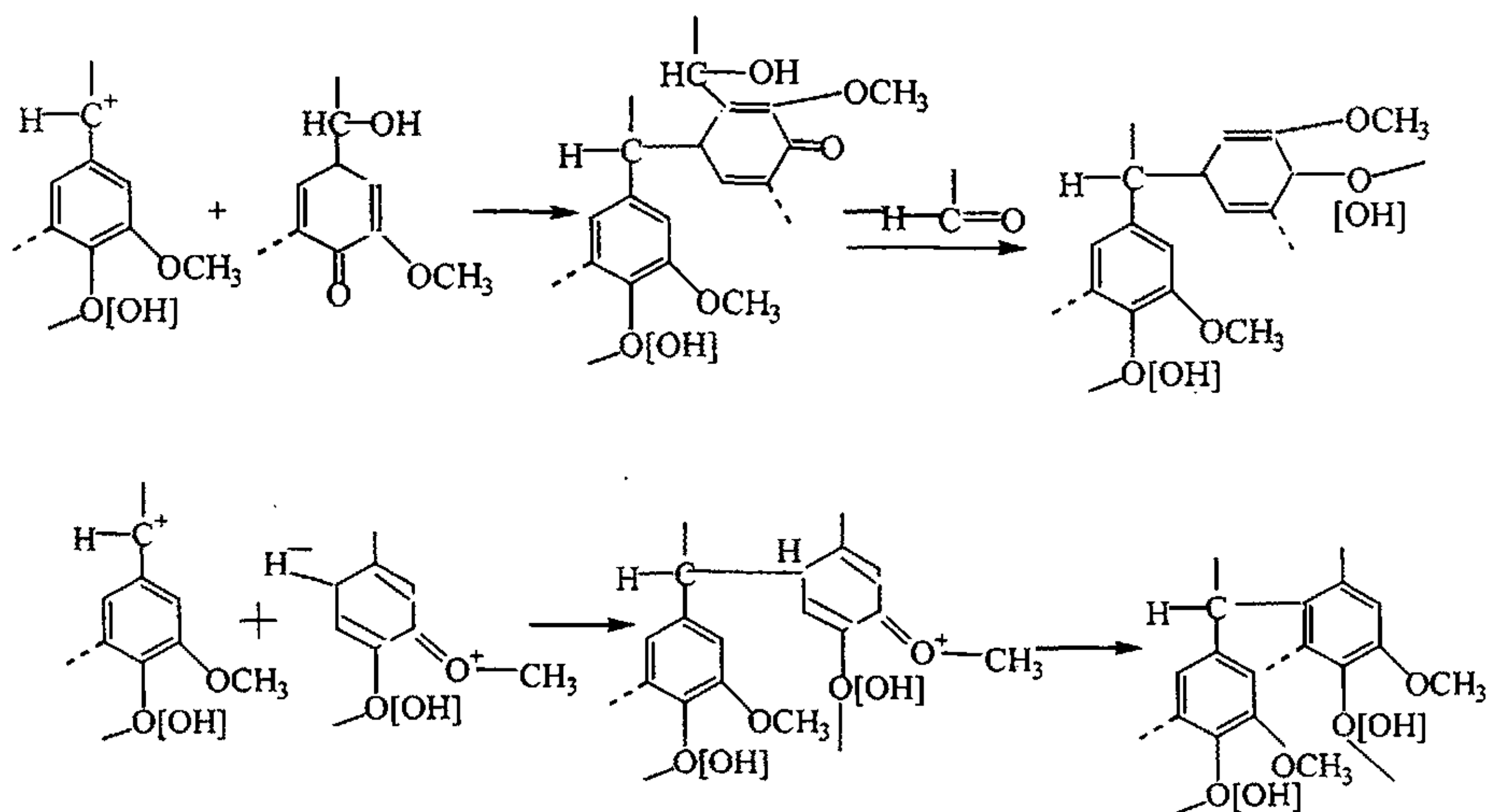


图 1-5 $\text{C}_\alpha - \text{A}_\gamma$ 的缩合反应

Fig 1-5 Condensation polymerization of C_α with A_γ

从以上的式子中可以看出： β -芳基醚和甲基-芳基醚在酸性亚硫酸盐蒸煮时是很稳定的，一般不会断裂，这是与中性亚硫酸盐蒸煮和碱性蒸煮最大的区别所在。因此，木素大分子的溶出就不能期待大分子的变小，而是期待于 C_α 的磺化程度，增加亲水性而得以溶出。

在蒸煮过程中，如果磺化不能及时进行，就会发生一系列的 $C_\alpha - A_\gamma$ 缩合反应。结果是木素分子变大，亲水性降低，木素不能溶出。由此可见，木素的磺化是至关重要的。如能保证和加速磺化，蒸煮就能顺利进行，否则就有“黑煮”的可能。“黑煮”是木素严重缩合的结果。

1.4 漂白工艺

1.4.1 漂白近况

含氯漂白废水的污染和其中大量致癌物质等有机氯化物的发现，引起全球的关注，近年来世界各国，特别是欧美等造纸发达的国家，以巨大的投资集中于研究与开发无元素氯 (ECF，多段漂白中取消CE和H漂段) 和无氯 (TCF，漂白流程中取消二氧化氯在内的所有含氯漂段) 的漂白新技术，其特点是采用深化脱木素为基础的先进制浆技术，改进纸浆的洗涤，采用氧、臭氧、过氧化氢、酶与还原剂相结合，而且不含任何氯漂段的新工艺。实现制浆和漂白过程全封闭的少污染和无污染的纸浆漂白。

但在我国现有的纸厂中，漂白的工艺和技术却十分落后，漂白仍以次氯酸盐单段或CEH三段为主。在资金不多的情况下应根据不同地区，原料与浆种等的不同，因地制宜地进行技术改造；结合草浆的特点开发新的漂白工艺与设备，逐步实现少氯和无氯漂白则是十分重要的，从减轻污染逐步实现无氯无污染漂白的考虑，可采用以下措施。

1. CEH三段漂白流程的技术改造

我国有相当数量的日产30~100吨规模，用于草浆和木浆的三段漂白。氯化的浓度低，用氯量大。废水多且含有甚多的有机氯化物等有毒成份，漂白硫酸盐浆仅达75~80%白度，漂浆的强度也不高。对于CEH三段漂白，应首先改进蒸煮工艺。适当增加蒸煮药品的用量。增加木素的溶出进入黑液，降低未漂浆的硬度，以减少漂白药品的用量。重视氯化段的操作，增加氯化的均匀性，减少氯化用氯量、碱处理用碱量，减轻氯化物和碱处理废水的排放和污染。同时注意相应减少H段有效氯的用量，既降低废

水污染又保持浆料具有高的强度。投入部分资金结合上规模,增加第四段 H_2O_2 漂段,在 H_2O_2 消耗1.5%左右时,可使漂浆提高7~10度而获得白度85%和白度稳定性好的浆料^[19]。我国已可提供高浓 H_2O_2 漂白化学浆的设备。在E段通氧的技术和设备较简单,国外已普遍使用,可以进一步降低C、H段药品的用量。在CEoHP四段漂白流程的基础上,可逐步发展成为EoPP、OQP 或OZEoP的漂白流程,即不经过采用二氧化氯D段,在CEH三段的基础上实现无氯高白度的漂白。

2. 研究开发草浆OP两段漂白工艺与设备

草类浆容易漂白,在改进蒸煮方法,实现深化脱木素的基础上,保持未漂浆具有40~50%的白度,通过施加助剂改进低压中浓氧漂达到60%左右的白度。经适当的预处理和高浓 H_2O_2 漂白,在 H_2O_2 用量1.5~2.0%的情况下达到80%左右的白度。采用上述漂白的工艺路线,用于麦草浆与蔗渣浆已获得小试成功,实现OP短序无氯漂白。

对于金城造纸厂,多年来一直采用次氯酸盐单段漂白,漂白浓度低,用氯量大,混合不均匀,废水多其中含有较多致癌性的三氯甲烷等有毒物质。漂浆白度也仅限制在75%以下,浆强度低,易返黄。目前国内虽然有采用施加尿素或氨基磺酸等保护剂或采用变温漂白等处理方法,收效甚微。基于以上因素考虑,同时结合金城自身的特点,本论文在适当保留次氯酸盐漂段的基础上,走HMP三段漂的道路。试验中,同时探讨了国内市场最近出现的一种新型M助剂预处理对 H_2O_2 漂白的的影响。

1.4.2 次氯酸盐漂白

次氯酸盐漂白,现广泛用于白度要求在80%以下的化学纸浆中,特别是草浆的漂白。它是利用次氯酸盐的氧化作用,氧化纸浆中的木素和有色物质,使其溶解除去。因此,在某种意义上可以说,漂白是蒸煮的继续。但是由于木素在纤维结构中的部位不同,因此在次氯酸盐与木素作用的同时,也使纤维素和半纤维素受到氧化降解。

1. 次氯酸盐与木素的反应

次氯酸盐与木素的反应主要是氧化降解,并伴随有氯化取代反应^[20]。反应是在木素的游离酚羟基和连于苯丙烷侧链上 α 及 β 位置上的酚醚键处进行的。其结果使木素大分子氧化降解而变小,成为可溶物,最后的分解产物是 CO_2 和有机酸,因而使漂白的pH值不断下降。与此同时,次氯酸盐还可与浆中的有色物质发生氧化作用,使其褪色。

2. 次氯酸盐与碳水化合物的反应

在次氯酸盐漂白过程中,由于纸浆中的残余木素逐渐被溶出,纤维中的纤维素与半纤维素分子失去了木素的保护作用,因而也受到氧化作用,这种作用在漂白后期尤为严重,所以在实际生产中严格控制漂白终点是非常重要的。另外,纤维素和半纤维素所受到的氧化作用还与漂白pH值有关。在中性和酸性介质中主要是生成醛基和羟酮基,他们积聚在纤维中会降低纤维素的化学稳定性,表现为纸浆粘度、 α -纤维素的降低和铜价的增加,因而导致纸浆的物理强度下降和纸浆易于返黄。在碱性介质中则主要生成羧基,纤维素比较稳定,受到的降解小。因此,次氯酸盐漂白的pH值应控制在10以上,此时溶液中主要是 OCl^- 离子,氧化能力较小。

1.4.3 过氧化氢漂白

1.4.3.1 过氧化氢漂白的应用

过氧化氢在较长一段时间内曾被主要用作所谓“表面活性剂”^[21],一般用于高得率浆的漂白或化学浆多段漂中的终段漂。其漂白作用主要是利用过氧化氢在碱性条件下所生成的 HOO^- 的亲核性,与浆料残余木素中的醌式结构以及与苯环共轭的羟基结构等发生反应,破坏这些发色基团的结构,从而使浆料的白度和白度稳定性得到一定的提高和改善。由于常规漂白条件下 H_2O_2 对残余木素的氧化能力不足,对木素的降解、溶出作用少,因而不可能较大幅度地提高浆料白度。

用过氧化氢漂白,纸浆白度稳定性好,不易返黄;漂白过程对纤维的损伤少、收率高;工艺适应性强,漂白废水中不含有机氯化物,废水少易处理,可实现漂白段废水的全部循环使用。

国内许多大型造纸厂,像广州造纸有限公司、吉林造纸股份公司、宜宾纸业公司、岳阳纸业集团等一大批大型新闻纸制造企业先后引进采用 H_2O_2 漂白的CTMP, BCTMP, APMP制浆生产线和废纸脱墨浆生产线,极大地促进了 H_2O_2 在造纸业的使用。过氧化氢在漂白的同时还具有消毒、杀菌作用,特别适合卫生用纸、医学上特殊用纸的生产。我国报业彩印广告的发展需要高白度新闻纸以增加色彩的对比度,将促使各新闻纸厂采用 H_2O_2 漂白。为节约木材,今后将加强废纸的回收利用,也将增加 H_2O_2 用量。

1.4.3.2 过氧化氢漂白机理

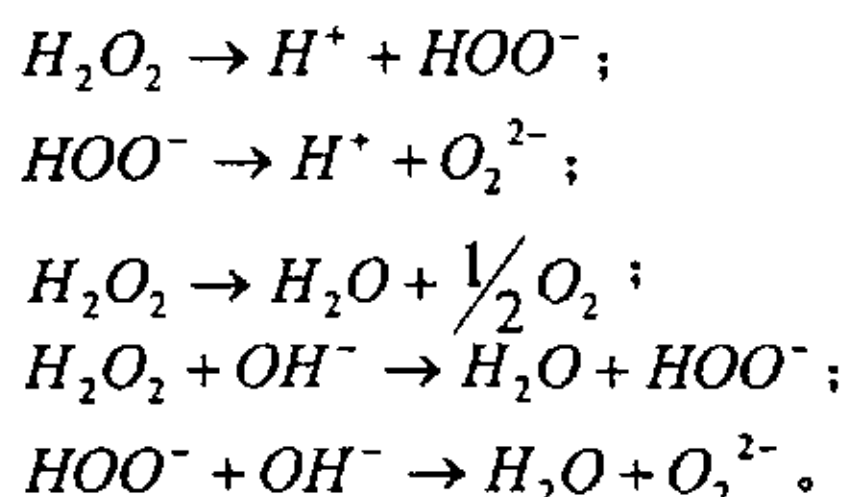
1. 过氧化氢的氧化还原性

过氧化氢具有强氧化性, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 两个氧原子之间的键结合的不牢固,引起

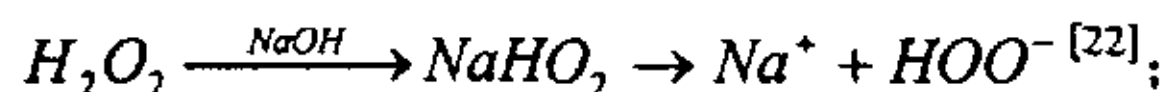
H_2O_2 分子的不稳定, 易分解。酸性介质中, H_2O_2 是一种强氧化剂, 而在碱性介质中是中等强度氧化剂。酸性介质中, 过氧化氢的还原性很弱, 但遇到强的氧化剂也可作还原剂, 如: $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 \uparrow + 8H_2O$ 。在碱性介质中过氧化氢的还原性稍强些, H_2O_2 氧化还原反应的行为受动力学因素影响, 如试剂性质、产物的稳定性、酸度和溶液的温度等, 在许多溶液中 H_2O_2 的反应不单是简单的电子转移过程, 还包含游离基的反应。

2. 过氧化氢的漂白机理

H_2O_2 漂白是在一定的碱性介质中进行的, 在碱性条件下, H_2O_2 和 OH^- 发生反应产生 HOO^- , HOO^- 基在漂白时起关键作用。一般认为, 当 H_2O_2 用作氧化剂时, 起漂白作用的有 HOO^- 、 O_2^{2-} 、 O_2 , 这里既可发生离子型氧化, 也可发生自由基型氧化, 只要控制介质, 便可使反应按照希望的方向进行:



一般来讲, 碱使 H_2O_2 充分活化, 平衡向生成 HOO^- 方向进行, 过氧氢离子浓度提高:



控制反应在活化阶段不引起激化、催化而产生原子氧或游离基等, 否则 H_2O_2 来不及发挥漂白作用。在强碱介质中有利于生成 O_2^{2-} , 在弱碱介质中有利于产生 HOO^- 。 HOO^- 离子主要与共扼羰基结构反应破坏其发色基团。在升高温度(到 90°C)和升高 pH 值时, 过氧化氢能够解聚木素和产生羰基, 导致木素溶解。过氧化氢的最后分解产品是氧和水。氢氧根和过氧离子是作为中间产物生成的, 它们是过氧化氢能进行脱木素反应所要求的物质。

氢氧根是一个非常强和非选择性的氧化剂。虽然它优先与酚型化合物反应, 但也会有一些不希望的反应出现, 例如多糖链的分裂(纤维素破坏)。如果氢氧根的浓度不加以控制, 碳水化合物将被破坏。控制过渡金属离子的量, 特别是在纸浆中的镁、铜、铁和选择一个合适的 pH 值来减少过氧化氢分解。酸和螯合剂预处理段可用来减少金属离子的有害作用。pH 值必须足够高以达到一个合适的增白反应率, 但不能高到分解过氧化氢或损失纸浆粘度的程度。

1.5 本论文的研究目的与意义

造纸是我国轻工领域里的一个重要行业，其产品广泛用于工业包装，文化信息和日常生活的各个方面。经过几十年的发展，我国造纸业已经达到了相当规模，但同发达国家相比，在纸的品种、质量和人均用纸量等方面还有相当大的差距。在现有的众多的造纸企业中，多数都存在生产技术和设备落后，产品档次低，环境污染和资源浪费的问题。而作为国有大中型企业的金城造纸厂就是这方面的代表之一。面临环保要求、市场竞争压力，企业要生存，要发展，就必须走体制改革技术创新的道路。本论文就是在结合金城造纸厂实际情况的基础上，提出了一条合理、科学的制浆漂白生产工艺路线之一。

辽宁西部地区现有 600 万亩瘠薄干旱土地，农业种植粮食产出能力低下，而红麻却具有耐旱耐涝、耐盐碱的能力，若将这些地区集中种植红麻，并用于制浆造纸，形成一条麻类生产—加工—造纸产业链项目；同时改变金城原有的次氯酸盐单段漂白流程，采用低污染，高效率的 HMP 三段漂工艺，对于金城造纸厂的生存发展将会提供一个全新的发展路线。

第二章 实 验

2.1 红麻原料化学成分分析

2.1.1 原料来源及备料

实验用红麻产地为朝阳地区,贮存期不少于6个月,茎秆高3~4m,粗2~4cm。无腐败,少杂质。

将风干后的红麻原料剥皮,分别将皮、秆芯以及全秆切碎,置入粉碎机中磨碎至成为能全部通过40目筛的细末。过筛,截取能通过40目筛,但不能通过60目筛的部分细末,贮于具有磨砂玻塞的广口瓶中备用。

2.1.2 化学成分分析

按照文献《制浆造纸实验》^[23] 分别对红麻全秆、秆芯和皮部进行原料分析。

2.2 蒸煮

2.2.1 原料准备

将取自朝阳的全秆红麻在实验室备料切成规格为30~50mm长的麻段,置于大塑料袋中平衡水分备用。

2.2.2 酸液准备

实验所用亚硫酸氢镁药液取自金城造纸厂,其药液成分如下:总酸5.10%;游离酸2.53%;化合酸2.57%。用时根据蒸煮的总酸和酸比,按照《制浆造纸原理与工程》一书^[24]的计算方法,添加氧化镁和水,配制所需的蒸煮酸液。

2.2.3 蒸煮方法

蒸煮在ZQS-1型15升电热回转蒸煮锅中进行。制浆方法采用亚硫酸氢镁法,

固定装锅量为风干原料 500g，于 105℃小放汽，保温结束后将锅内压力放至零后，排出锅内浆料与残液。。首先根据金城造纸厂亚硫酸氢镁法苇浆的工艺条件，进行探索性条件实验，然后根据条件实验的结果进行正交实验，以得到红麻全秆亚硫酸氢镁法蒸煮的最佳工艺条件。

2.2.4 浆料处理

将蒸煮排出的浆料与残液一并装入布袋，挤干废液，人工将浆料用水搓洗干净，然后于 ZQS-1 型振动式平板筛浆机（筛缝 0.35mm）进行筛选，分离出粗渣与细浆。

2.2.5 浆料分析

2.2.5.1 蒸煮得率测定

将筛选后的粗渣与细浆撕成小块，装入塑料袋中均衡水分，称湿重，并测水分含量，计算粗浆得率及细浆得率。

2.2.5.2 纸浆粘度测定

本试验采用铜乙二铵方法测定粘度。按照《造纸工业化学分析》^[25]一书介绍方法进行。

2.2.5.3 纸浆硬度测定

用高锰酸钾测定浆料的卡伯值来表示。

2.2.5.4 纸浆打浆度的测定

称取磨浆后的绝干浆料 2g，用浆料打散器打散，稀释至 1000ml，用肖伯尔式打浆度仪进行测定。

2.3 漂白

2.3.1 次氯酸盐漂白

纸浆白度：手抄片用布氏漏斗抄取。自然风干后，用 SBD—1 型白度计测定其白度。同时，将另抄的手抄片置于 105±1℃烘箱中老化 12 小时，在测其老化后白

度, 计算返黄值。

有效氯、残氯: 按参考文献^[23]介绍方法进行。

漂损测定: 称取 5g 绝干浆, 按规定条件漂白后, 全部转移至备有滤布和衡重滤纸一(各一层)的布氏漏斗中, 洗净后移入称量瓶中, 恒重, 并根据平行试样所测重量计算漂损。

2.3.2 pH 值测定

用奥立龙 868/ISE 型酸度测定仪在指定温度下测定。

2.3.3 预处理段、过氧化氢漂白段

浆料放置在聚乙烯袋中, 按顺序加入配置好的药液, 充分揉搓, 使药液与浆料均匀接触。然后放入已调好温度的恒温水浴中, 进行漂白。期间, 每十分钟揉搓一次浆料以保证药液的均匀作用。

2.3.4 光谱分析

2.3.4.1 二氧六环木素制取^[26]

- A. 浆料经苯醇抽提 6 个小时, 置于真空干燥器, 干燥 5 小时;
- B 干燥后试样转入锥形瓶中, 加 8 倍量的二氧六环—水(9:1)溶液, 用浓盐酸调节盐酸浓度至 0.2mol/l, 在 90~95℃回流 8 小时;
- C 用布氏漏斗过滤, 抽出液经旋转蒸发器浓缩, (真空度 60kPa, 温度 80℃);
- D 浓溶液注入水中, 得絮状沉淀, 用离心分离器分离沉淀;
- E 将得到的沉淀用 90%冰乙酸和二氯乙烷—乙醇(2:1)净化、过滤, 真空干燥后即得二氧六环木素。

2.3.4.2 二氧六环木素的红外光谱检测

测试仪器: 采用的是傅立叶变换红外光谱仪, 光谱仪型号: Spectrum One-B 型
测试方法: 溴化钾压片法^[27]

2.4 抄片

称取一定量的浆料（控制纸页定量在 50g/m^2 左右），在打散器中分散均匀，然后在 FRANK 抄片器中抄制手抄片。

纸页各种物理强度性能均按国家相关标准，参照《制浆造纸实验》^[23]一书进行实验。

第三章 结果与讨论

3.1 红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆生产文化用纸的研究

亚硫酸氢盐法蒸煮木材纤维的制浆方法,国内外均有成熟的生产技术和成功经验。红麻制浆作为开发造纸原料资源的一种途径,近一二十年来也有大量的研究和实践,我国山东地区有不少制浆造纸企业亦以红麻为主要原料进行制浆,但以亚硫酸氢镁法蒸煮红麻制浆的几乎没有。木材的亚硫酸盐法蒸煮需要较高的蒸煮酸浓度,大多在 6.0%^[28]以上,并且有较高的液比,一般在 1:6 以上。金城造纸厂亚硫酸氢镁法蒸煮苇浆,在总酸浓度为 3.4%~3.8%有较好蒸煮效果。而大量实践证明,影响亚硫酸氢镁法蒸煮的因素,诸如总酸、酸比、液比、最高蒸煮温度和压力、蒸煮时间等都对纸浆的得率和质量起着重要作用。为探求红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆最佳工艺条件,首先进行了探索性条件试验。

3.1.1 红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆蒸煮条件实验

亚硫酸氢镁法蒸煮过程中,药液与木素起着两个主要反应。蒸煮初期,起决定作用的是药液对纤维原料的充分渗透,在此发生的主要是木素的磺化反应。亚硫酸盐药液的浓度、压力、温度的作用,首先就是要为木素的充分磺化创造尽可能好的条件。在蒸煮后期,起决定作用的是磺化木素的溶出。这时起控制作用的将是水解或溶解速度,适当增强蒸煮后期的酸度有助于加快脱木素的速率。因此如何有效控制木素的磺化和溶出,以求得到较好的浆料成为蒸煮的关键技术。

为了初探亚硫酸氢镁法制浆的蒸煮条件,选择在蒸煮最高温度 165℃和最高温度下保温时间 120min 条件下,对总酸和酸比进行了简单的条件实验,结果列于表 3-1 中。

从表 3-1 中可以看出,在亚硫酸氢镁法制浆过程中,增加总酸用量,蒸煮药液的浓度提高,起到磺化作用的 SO_3^{2-} 离子增多,有利于加速木素磺化和抑制木素缩合,同时,也有利于蒸煮液对红麻秆片的浸透,而粗浆得率随着总酸用量的增加而相应下降。

表 3-1 亚硫酸氢镁法制浆条件实验结果

Table 3-1 Result of conditional experiment of magnesium bisulfite pulping

试验号	总酸 /%	酸比	温度 /℃	保温 时间 /min	粗浆 得率 /%	细浆 得率 /%	卡 伯 值	白度 /%,ISO	粘度 / ml/g
1	3.6	2.7	165	150	63.4	28.7	56	24	1041.3
2	4.2	2.2	165	150	59.4	36.1	44.5	34.7	1020.5
3	4.5	1.8	165	150	51.5	41.9	36.3	40.2	994.7
4	5.5	1.4	165	150	46.1	44.8	27.6	45.4	945.6

在酸性亚硫酸氢镁法制浆蒸煮的过程中，酸比对纸浆质量的影响也是比较大的。总酸相同，降低酸比，蒸煮液中亚硫酸氢根离子的浓度就大，参与木素磺化的亚硫酸氢根离子就多。从表 3-1 中还可以看出，随着总酸增加，在同时降低酸比的同时，粗浆得率虽然下降，但细浆得率却明显的提高，同时浆料粘度，kappa 值明显降低。实验选取正交实验因素水平总酸用量 5% 左右，酸比 1.6 左右，蒸煮最高温度 160℃ 左右，保温时间在 150min 左右为正交实验因素水平。

3.1.2 红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆蒸煮正交实验

(1) 正交实验各因素水平的确定

实验采用四因素三水平。四因素分别选择对蒸煮影响较大的总酸、酸比、最高温度及保温时间。在液比 1: 5、升温时间 2h、40℃ 空转 20 分钟的固定条件下，采用如表 3-2 所示各因素水平进行正交实验，以优选出适合于红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆条件。

表 3-2 亚硫酸氢镁法红麻制浆正交实验因素水平表

Table 3-2 Factors and levels of orthogonal experiment of magnesium bisulfite pulping

水平	因 素			
	A 总酸/%	B 酸比	C 最高温度/℃	D 保温时间/h
1	4.0	1.3	155	2
2	4.6	1.6	160	2.5
3	5.2	1.9	165	3

(2)正交实验结果分析

按表 3-2 所示的正交实验条件及所选定的固定条件, 排列正交实验表并将实验所得的结果列于表 3-3 中。从表 3-3 正交实验结果中可以看出, 随着各因素水平的变化, 实验所要考察的各项指标变化均比较大。总体上来看, 亚硫酸氢盐法制浆由于蒸煮比较缓和, 总酸较低时, 粗渣率较高, 随着总酸增加, 细浆得率、白度明显增加。

表 3-3 正交实验结果

Table 3-3 Results of orthogonal experiment

序号	总酸/%	酸比	最高温度 /℃	保温时间 /h	粗浆得率 /%	细浆得率 /%	kappa	粘度 /ml/g	白度 /%, ISO
1	4	1.3	155	2	61.78	40.58	50.37	1091.7	28.5
2	4	1.6	160	2.5	57.81	46.39	47.35	1029.7	32.7
3	4	1.9	165	3	55.78	48.29	40.76	909.5	34
4	4.6	1.3	160	3	53.41	51.83	43.16	847.6	41.6
5	4.6	1.6	165	2	54.72	53.25	37.7	923.6	42.5
6	4.6	1.9	155	2.5	59.07	49.29	49.9	1009	38.7
7	5.2	1.3	165	2.5	51.37	50.9	33.2	878.3	48.6
8	5.2	1.6	155	3	57.18	54.18	42.34	923.1	46.5
9	5.2	1.9	160	2	56.7	52.61	49.98	915	45.2

对正交实验结果作极差分析，见表 3-4。

表 3-4 正交实验极差分析结果

Table 3-4 Result analysis of orthogonal experiment

粗浆得率/%				细浆得率/%				kappa				
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
I/3	58.46	55.52	59.34	57.73	45.08	47.77	48.02	48.81	46.46	42.24	47.54	46.02
II/3	55.73	55.57	55.97	56.08	51.46	51.27	50.27	48.86	43.59	42.46	46.83	43.48
III/3	55.08	57.18	53.96	55.46	52.56	50.06	50.81	51.43	41.84	46.88	37.22	42.09
R	3.37	1.66	5.39	2.27	7.48	3.5	2.80	2.62	4.32	4.64	10.32	3.93
优	A1	B3	C1	D1	A3	B2	C3	D3	A3	B1	C3	D3
主次因素 C>A>D>B				主次因素 A>B>C>D				主次因素 C>B>A>D				

粘度/ml/g				白度/%,ISO				
	A	B	C	D	A	B	C	D
I/3	1010.3	939.2	1007.9	976.8	31.7	39.6	37.9	38.7
II/3	926.7	958.8	930.8	972.3	40.9	40.6	39.8	40
III/3	905.5	944.5	903.8	893.4	46.8	39.3	41.7	40.7
R	104.8	19.6	104.1	83.4	15	1.3	3.8	1.97
优	A1	B2	C1	D1	A3	B2	C3	D3
主次因素 A>C>D>B				主次因素 A>C>D>B				

从表 3-4 中各因素结果产生的极差可知，对粗浆得率影响的主次因素是：最高温度（C）>总酸（A）>保温时间（D）>酸比（B），较优组合为 A1B3C1D1；对细浆得率影响的主次因素是：总酸（A）>酸比（B）>最高温度（C）>保温时间（D），较优组合为 A3B2C3D3；对硬度影响的主次因素是：最高温度（C）>酸比（B）>总酸（A）>保温时间（D），较优组合为 A3B1C3D3。对粘度影响的主次因素是：总酸（A）>最高温度（C）>保温时间（D）>酸比（B），较优组合为 A1B2C1D1；对白度影响的主次因素为：总酸（A）>最高温度（C）>保温时间（D）>酸比（B），较优

组合为 A3B2C3D3。可以看出各因素中，总酸，最高温度对各指标的影响最大。

(3)正交实验极差分析各因素水平趋势见图分析。

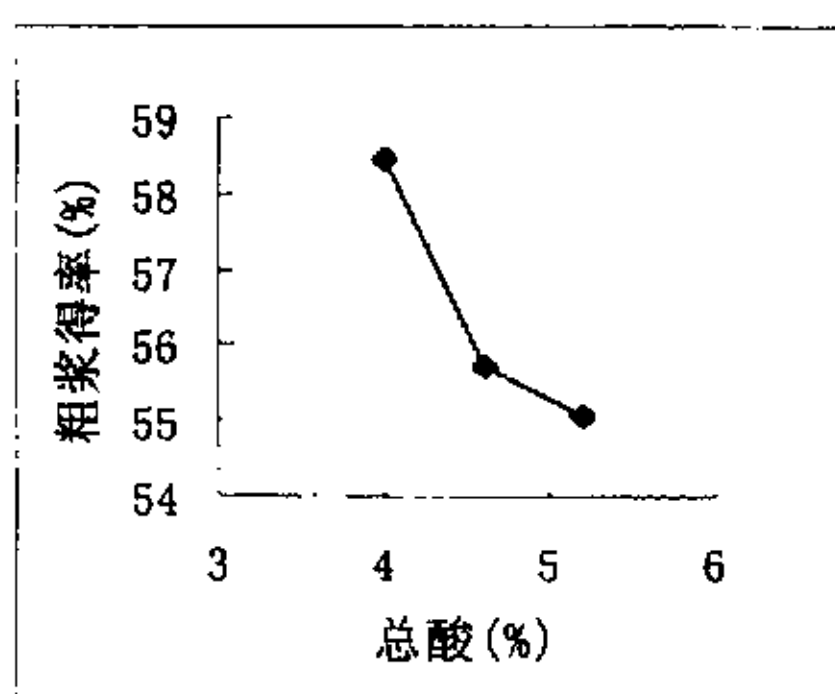


图 3-1 总酸对粗浆得率影响
Fig 3-1 Effect of TA. on coarse pulp yield

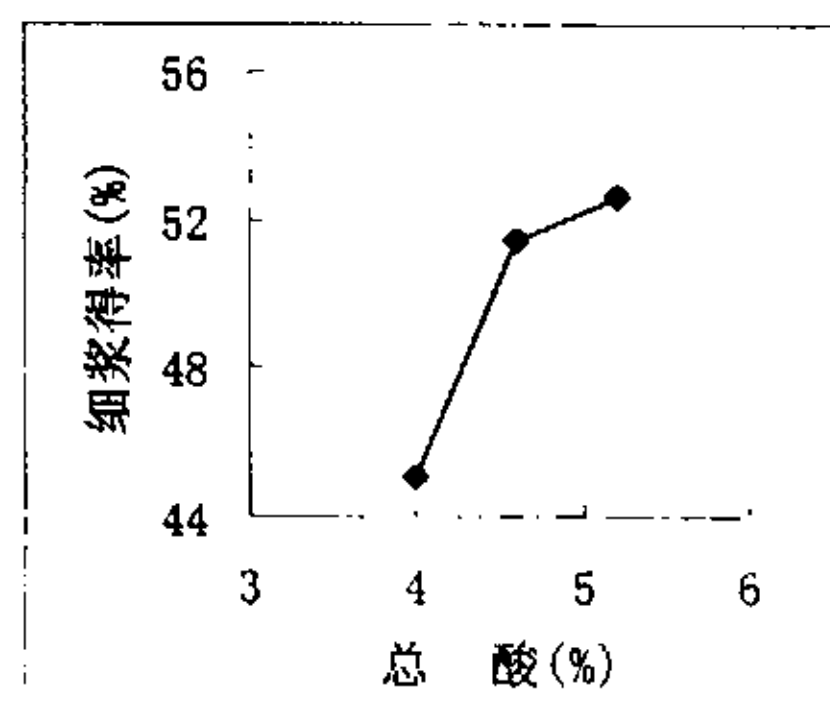


图 3-2 总酸对细浆得率影响
Fig 3-2 Effect of TA. on screened pulp yield

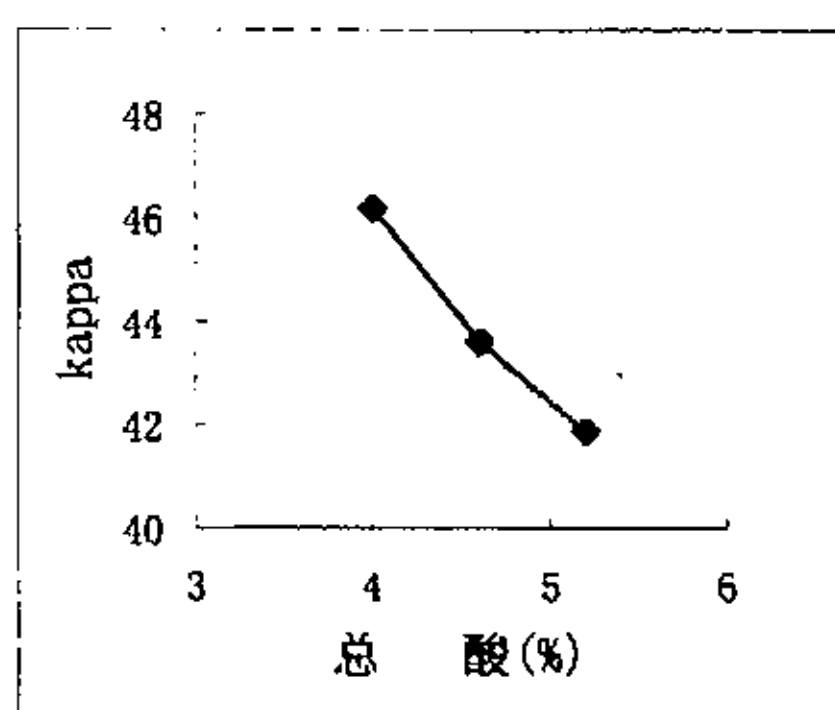


图 3-3 总酸对 kappa 值影响
Fig 3-3 Effect of TA. on kappa

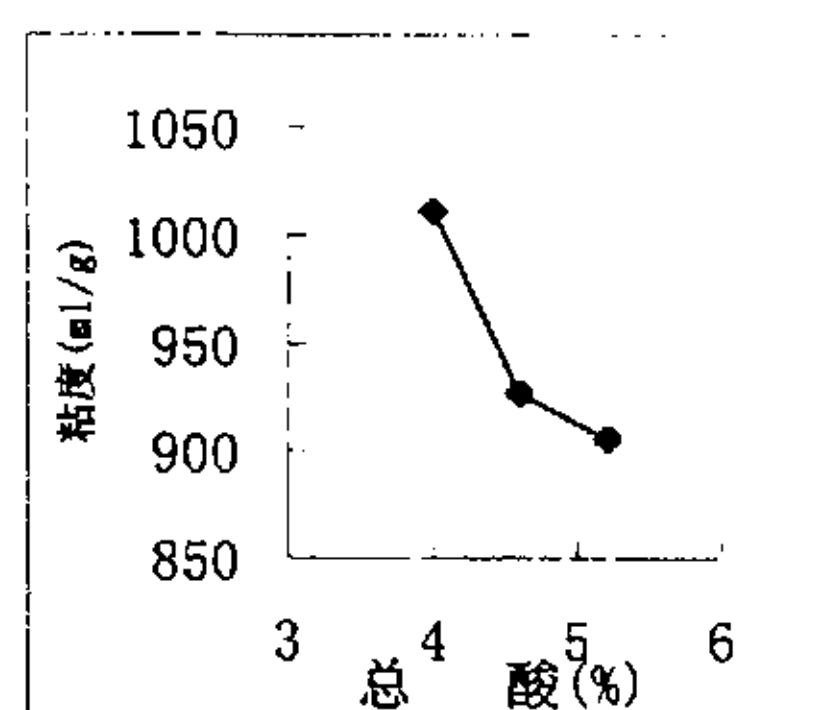


图 3-4 总酸对粘度影响
Fig 3-4 Effect of TA. on viscosity

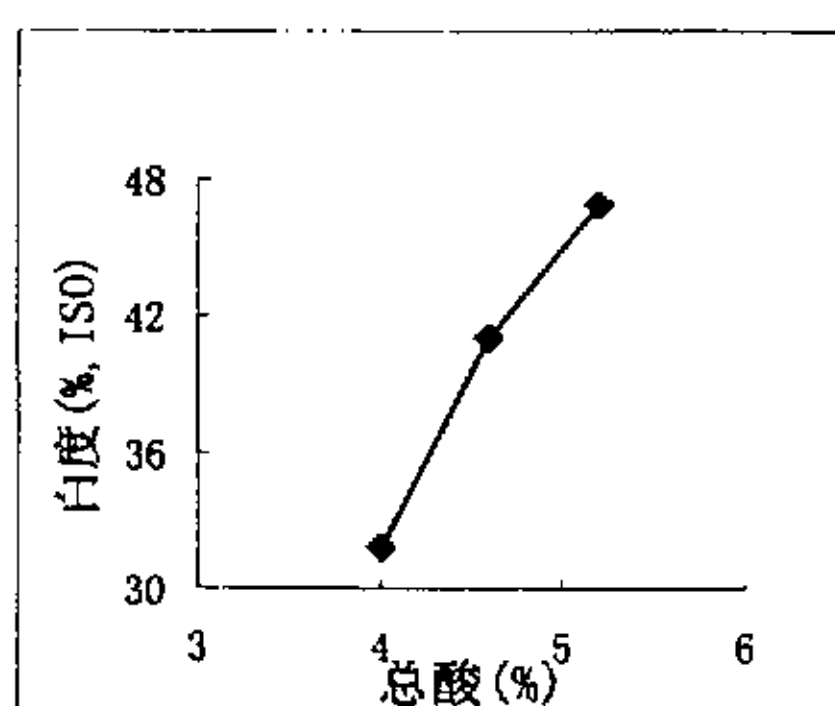


图 3-5 总酸对白度影响
Fig 3-5 Effect of TA. on brightness

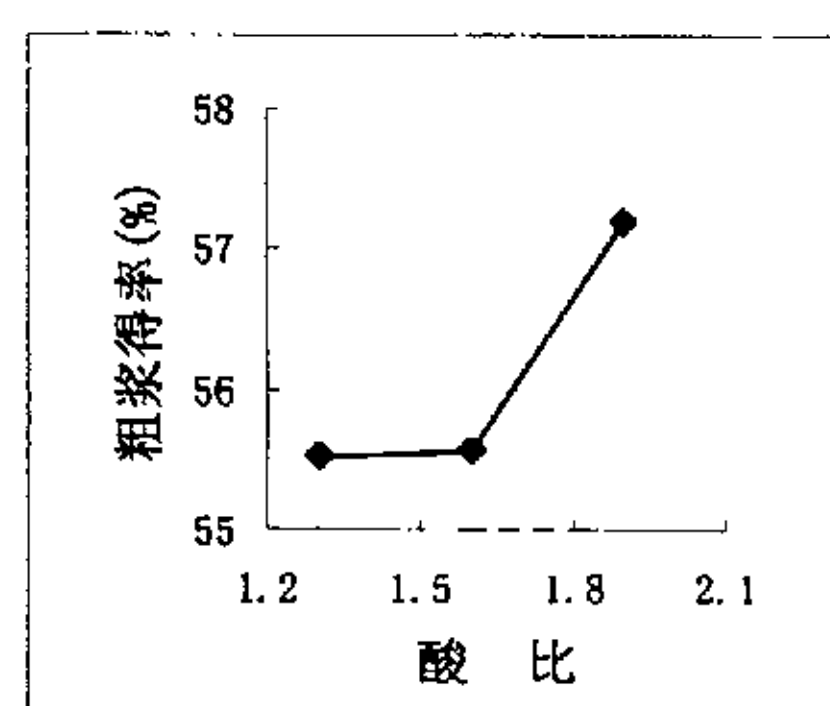


图 3-6 酸比对粗浆得率影响
Fig 3-6 Effect of TA./FA. on coarse pulp yield

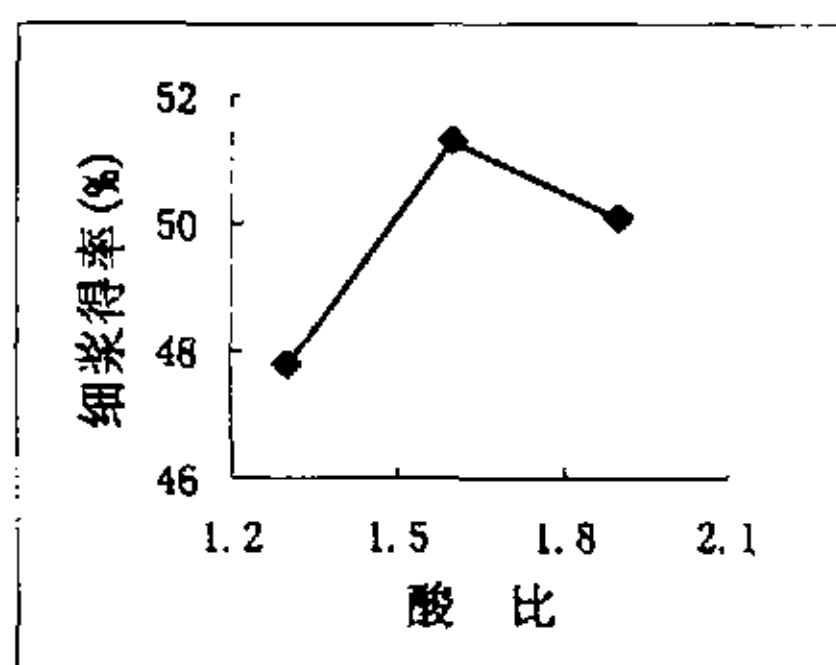


图 3-7 酸比对细浆得率影响

Fig 3-7 Effect of TA./FA. on screened pulp yield

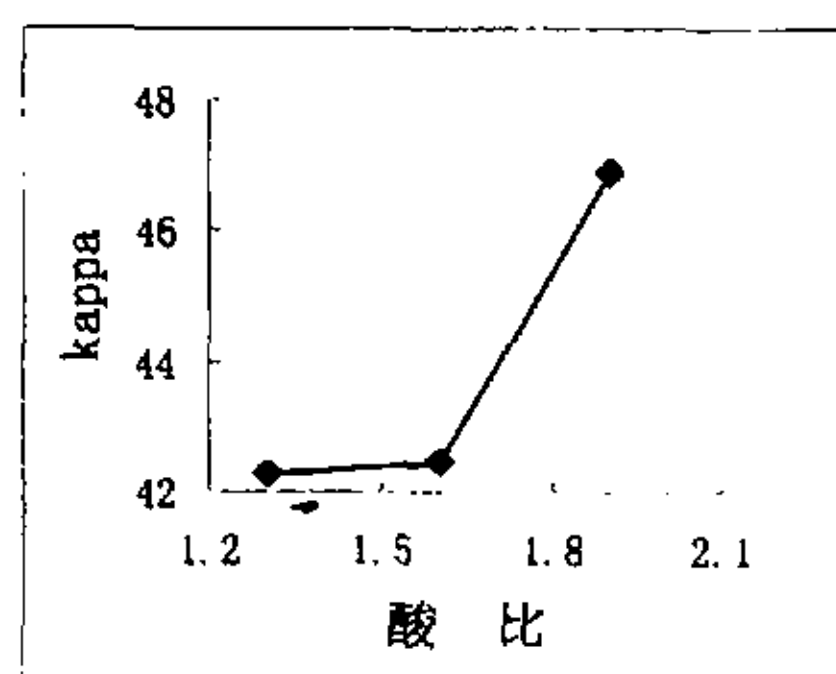


图 3-8 酸比对 kappa 影响

Fig 3-8 Effect of TA./FA. on kappa

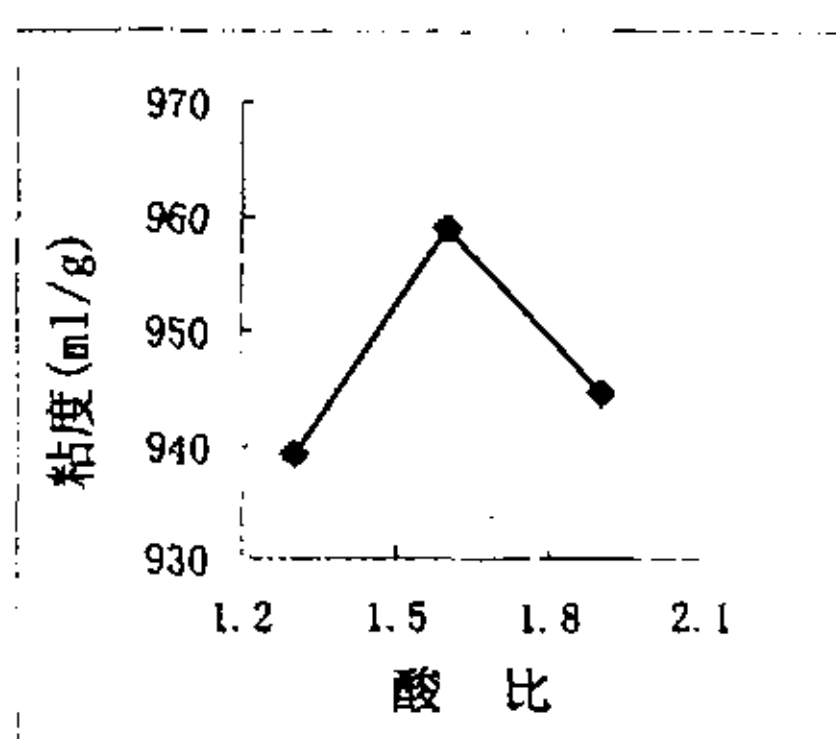


图 3-9 酸比对粘度影响

Fig 3-9 Effect of TA./FA. on viscosity

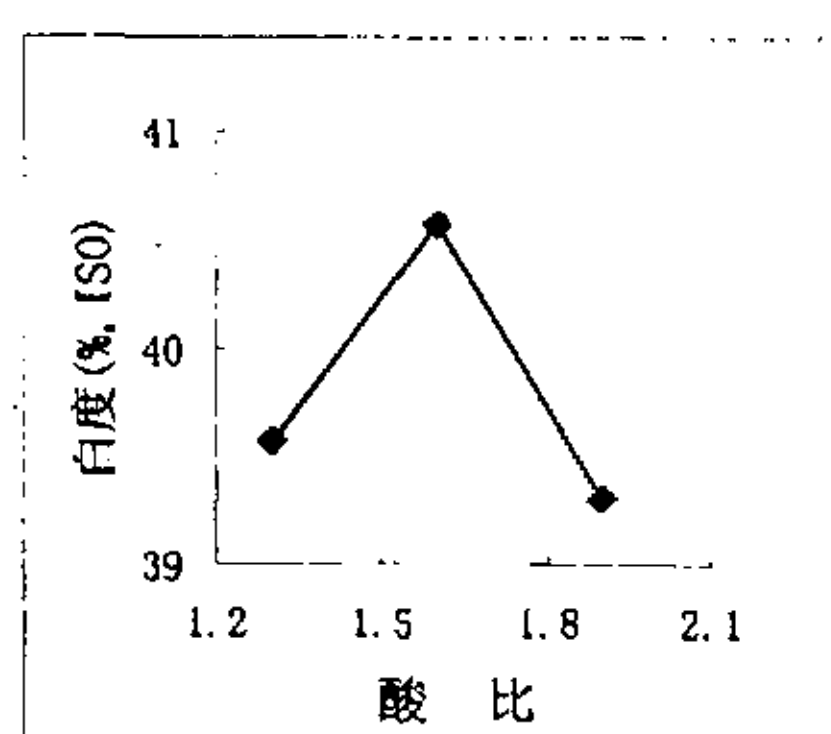


图 3-10 酸比对白度影响

Fig 3-10 Effect of TA./FA. on brightness

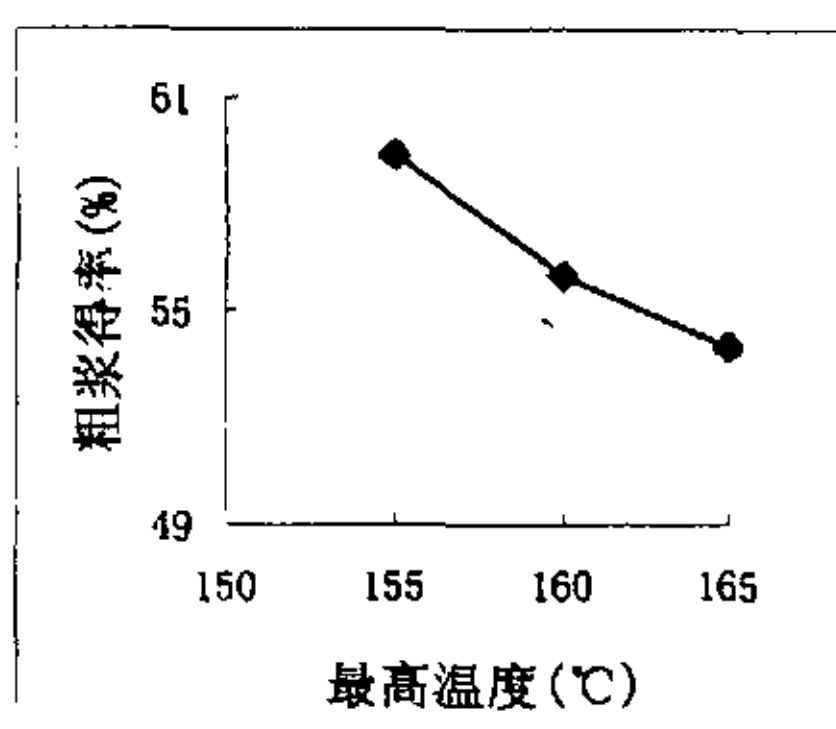


图 3-11 最高温度对粗浆得率影响

Fig 3-11 Effect of max temperature on coarse pulp yield

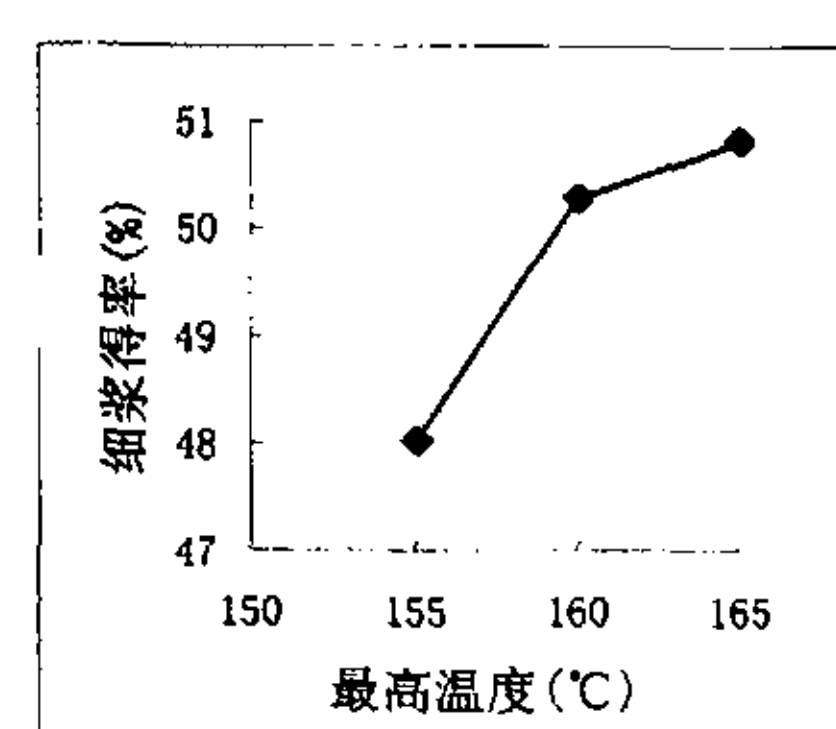


图 3-12 最高温度对细浆得率影响

Fig 3-12 Effect of max temperature on screened pulp yield

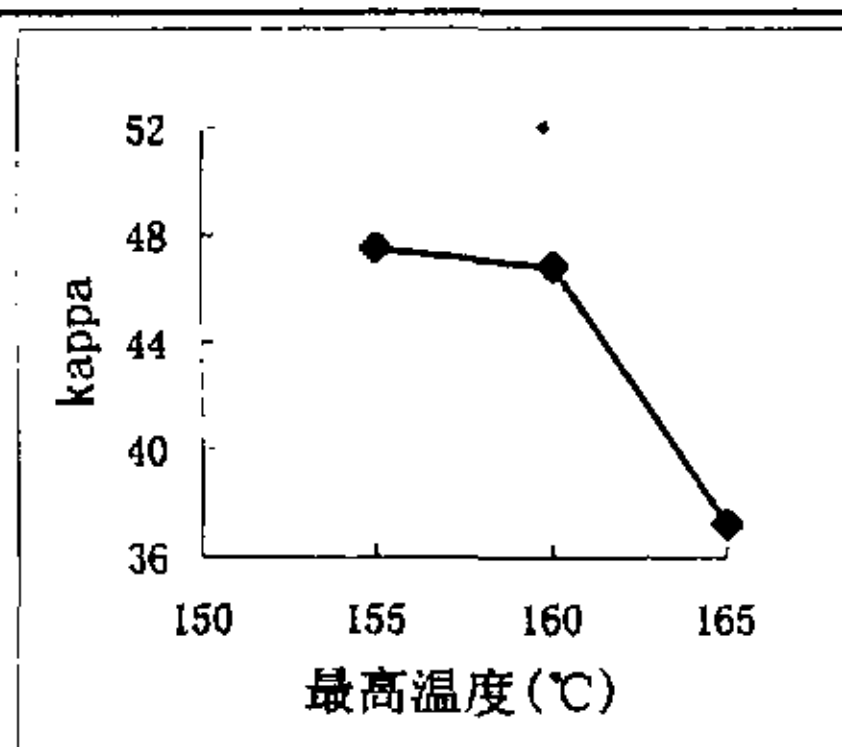


图 3-13 最高温度对 kappa 值影响

Fig 3-13 Effect of max temperature on kappa

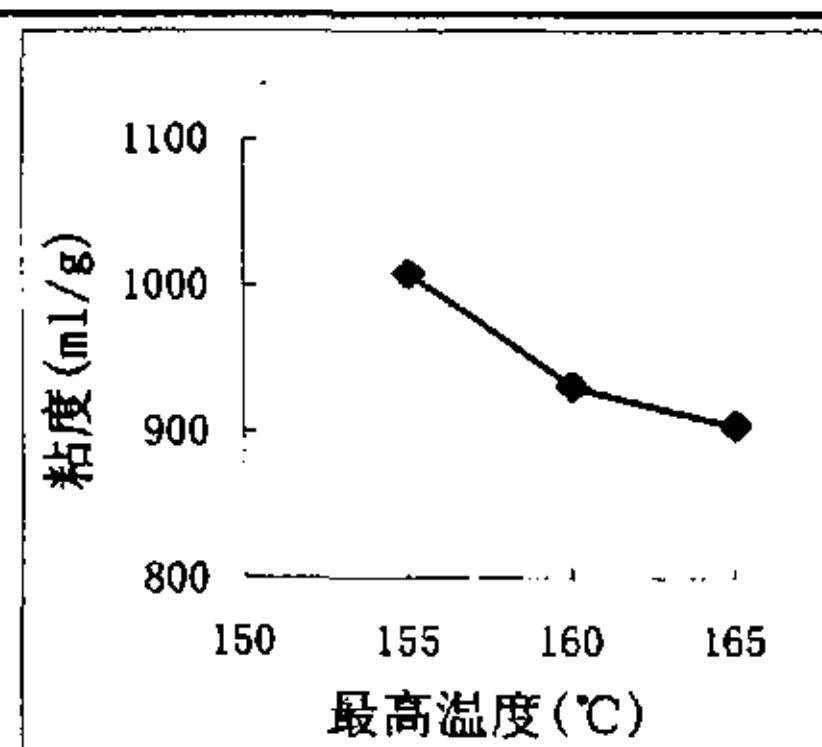


图 3-14 最高温度对粘度影响

Fig 3-14 Effect of max temperature on viscosity

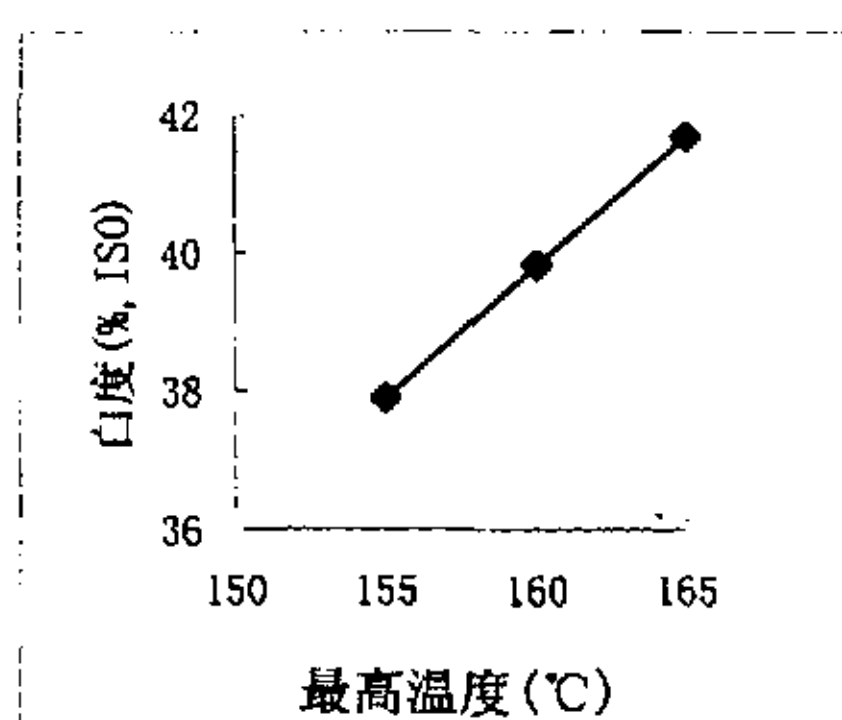


图 3-15 最高温度对白度影响

Fig 3-15 Effect of max temperature on brightness

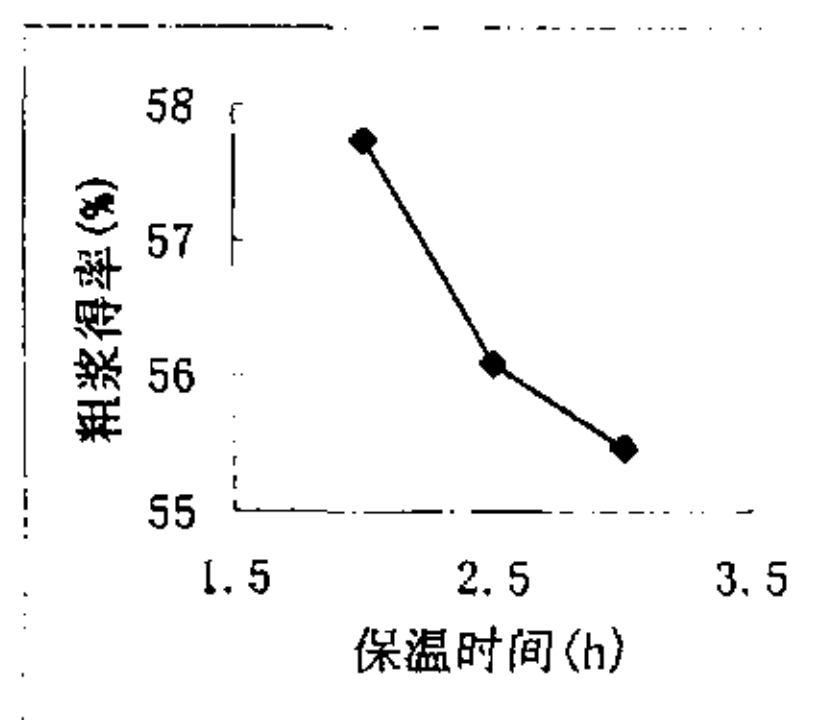


图 3-16 保温时间对粗浆得率影响

Fig 3-16 Effect of heat preservation time on coarse pulp yield

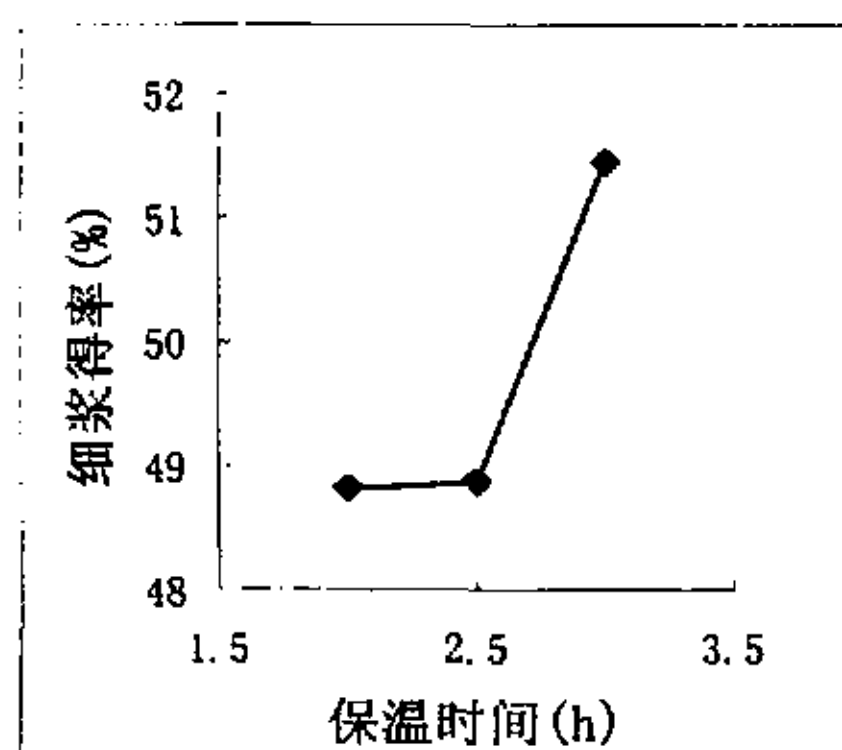


图 3-17 保温时间对细浆得率影响

Fig 3-17 Effect of heat preservation time on screened pulp yield

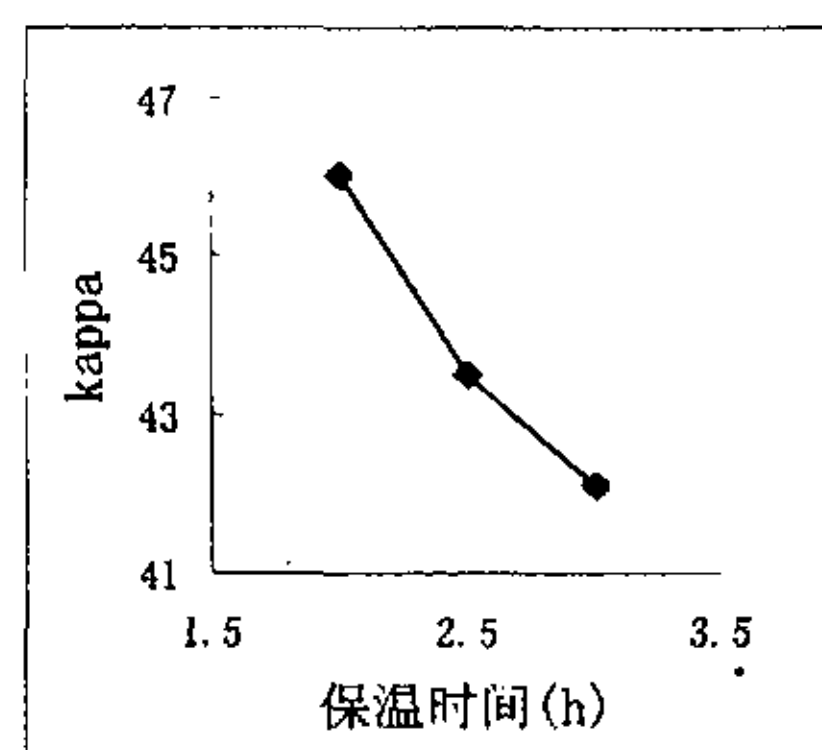


图 3-18 保温时间对 kappa 影响

Fig 3-18 Effect of heat preservation time on kappa

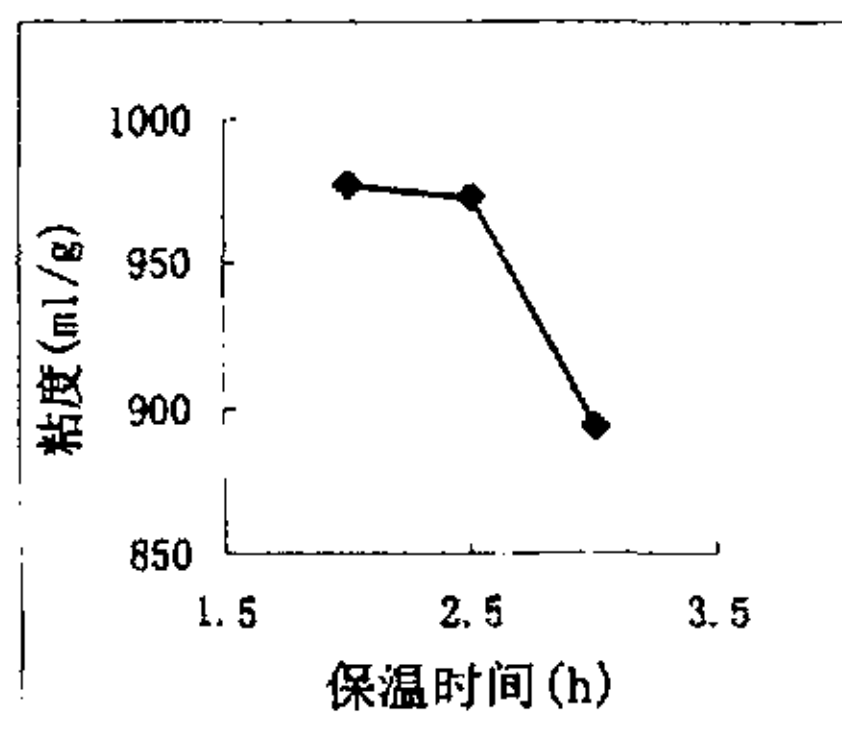


图 3-19 保温时间对粘度影响

Fig 3-19 Effect of heat preservation time
on viscosity

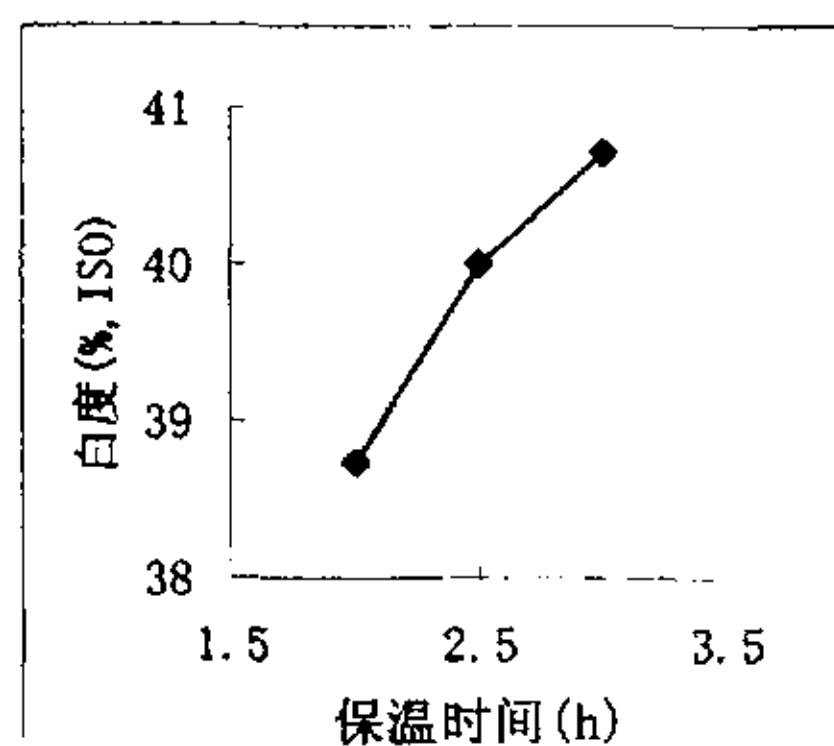


图 3-20 保温时间对白度影响

Fig 3-20 Effect of heat preservation time
on brightness

正交实验极差分析因素水平及趋势图如图 3-1~20 上, 现做以说明。

(1) 总酸与酸比的影响

亚硫酸氢盐法蒸煮, 在保证药液充分渗透的条件下, 为原料中的木素提供足够与之反应的磺酸基是非常重要的。从图 3-1~5 中可以看出, 总酸在 4% 时, 粗浆得率在 58% 左右, 而细浆得率却只有 44%, 此时煮出浆料并未完全成浆。随着总酸增加, 粗浆得率直线下降, 细浆得率却有较大提高, 同时浆料硬度、粘度下降, 白度直线上升。这说明, 蒸煮液中总酸增加, 浆料中木素生成木素磺酸溶解脱除程度加深。但如果总酸过多, 红麻中就会有较多的半纤维素多糖聚合物发生水解溶出, 导致粗浆得率有所下降。

酸性亚硫酸氢镁法蒸煮, 酸比对蒸煮效果也有非常重要的影响。当其它蒸煮条件都合适时, 通过改变酸比可以得到得率和质量不同的纸浆。从图 3-6~10 可以看出, 增加酸比, 既提高蒸煮液中化合酸比例, 粗浆得率、kappa 值有所增加; 而粘度、细浆得率和白度总是先上升后有所下降。这说明, 酸性亚硫酸氢镁法蒸煮, 若降低化合酸比例, 既适当降低酸比, 可以增加木素的磺化溶出速度, 有效的缩短蒸煮时间, 但同时也会提高硫耗, 加剧对纤维素和半纤维素的破坏, 引起多聚糖化合物水解和得率的下降, 导致纸浆强度下降^{[29][30]}。

由以上分析, 可以选择蒸煮总酸 4.6%, 酸比为 1.6。

(2) 最高温度的影响

蒸煮最高温度和压力是影响亚硫酸盐法蒸煮的一个重要因素。提高蒸煮温度和压

力是加速蒸煮反应速率的有效方法。如图 3-11~15 所示,随着最高温度增加,粗浆得率直线下降;细浆得率逐渐上升,但由 160℃升至 165℃时,已上升不大;这主要是由于在蒸煮过程中,同时进行着木素的磺化和磺化木素的溶出。较低温度下,主要进行木素的磺化,此时浆料磺化度升高,随温度升高,木素的溶出占主要地位,尤其是蒸煮后期温度越高,越有利于木素磺酸及其盐类的溶出。与此同时,纤维素与半纤维素的水解程度也会加剧,以半纤维素的损失最为明显,导致粗浆得率有所下降。从 155℃到 165℃,白度成直线上升且上升较快;粘度随最高温度增加成下降趋势,但在 165℃时,仍然保持在 900ml/g 以上。卡伯值随温度增加一直下降。根据实际生产要求,可选择最高温度为 160℃。

[3] 升温速度与蒸煮时间影响

蒸煮时间直接受总酸量、纤维原料的特性、蒸煮的最高温度和压力以及对成浆质量要求等条件的影响。在一定范围内增加总酸,降低酸比可适当缩短蒸煮时间;提高蒸煮温度和压力,可缩短蒸煮时间。纤维原料的种类不同蒸煮的时间也不同。对于亚硫酸氢镁盐法蒸煮红麻浆可以快速通汽升温,但必须充分注意药液与红麻原料的均匀接触。

保温时间在蒸煮过程中对纸浆的产量和质量有重大的意义。由图 3-16~20 中可以看出,随着保温时间延长,粗浆得率、kappa 值,粘度均有所下降。当保温时间由 2.5h 升至 3h 时,粘度由 972.33ml/g 降至 893.4ml/g,下降较大。细浆得率随保温时间延长逐渐增加,表明浆料中大量磺化木素溶解脱除,使浆料更易成浆。白度随保温时间的增加上升很快,但当保温时间由 2.5h 升至 3h 时,白度升高不是太大。由此可选择保温时间为 2.5h。

综上所述:选择红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆生产文化用纸的最佳工艺条件为总酸 4.6%,酸比 1.6,最高温度 160℃,保温 2.5 小时,液比 1:5,升温 2h、40℃空转 20 分钟。

3.1.3 再现性实验

取 400 克绝干红麻原料,按照最高温度 160℃,保温 2.5 小时,液比 1:5,同时适当调整总酸和酸比的条件下进行再现性实验。结果见表 3-5。

表 3-5 再现性实验结果

Table 3-5 Result of reappearance experiment

实验	总酸 /%	酸 比	最高 温度 /℃	保温 时间 /h	粗浆 得率 /%	细浆 得率 /%	kappa	粘度 /ml/g	白度 /%,ISO
1	4.6	1.45	160	2.5	50.29	49.84	27	1002.3	46.2
2	4.6	1.75	160	2.5	50.84	48.12	30	1016.7	43.5
3	4.3	1.6	160	2.5	52.37	49.87	27.6	999.7	44.5
4	4.9	1.6	160	2.5	49.05	48.11	25.3	976	46.6

由表 3—5 再现性实验结果可看出, 在其它条件不变的情况下, 固定总酸, 适当降低酸比, kappa 值、粘度有所降低, 白度增加, 粗浆得率有所下降, 但粗渣率较少。固定酸比, 提高总酸, 得率、粘度和 kappa 值降低, 白度上升。相比之下, 当总酸在 4.6%, 酸比 1.45, 最高温度 160℃, 保温时间 2.5h 的条件下, 得出浆料柔软, 粗渣率较低。因此实验选择此条件为红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆最佳工艺条件。在再现性实验中, 各项指标都较好的验证了正交实验方差分析所得的结果。

表 3-6 再现性实验结果及与金城浆的比较

Table 3-6 Comparison of kenaf pulp and reed pulp

浆料 种类	粗浆 得率 /%	细浆 得率 /%	卡 伯 值	粘度 /ml/g	白度 /%,ISO	定量 /g/m ²	裂断 长/m	撕裂 指数 /mNm ² /g	耐破 指数 /kPam ² /g	耐折 度 /次
红麻浆	50.29	49.84	27	1002.3	46.2	50.3	3863	11.5	1.81	60
苇浆	—	—	22.4	928.6	38.2	50.1	2987	8.9	1.56	45

从表 3—6 中可以看出, 对于未经任何打浆处理的两种浆料来讲, 亚硫酸氢镁法制得的红麻全秆浆比金城造纸厂苇浆各项物理性能指标都要高。这表明红麻纤维原料确实是一种优良的制浆造纸原料, 且可以用酸性亚硫酸氢镁盐法蒸煮红麻全秆制浆, 煮出浆料可以满足生产文化用纸的要求。

3.2 亚硫酸氢镁浆 HMP 三段漂白的探索

过氧化氢是无氯少氯漂白中常用的漂白试剂，它一般都用于漂序末段，以最终提高和稳定白度。为了实现 M 助剂预处理的 H_2O_2 漂白并达到纸浆高白度的要求，实验对红麻全秆亚硫酸氢镁浆及金城亚硫酸氢镁苇浆首先适当保留次氯酸盐脱木素段，再经 H_2O_2 强化漂白，考察 M 助剂预处理的 H_2O_2 漂白的最佳工艺条件。

3.2.1 次氯酸盐漂白

次氯酸盐漂白广泛应用于白度要求在 75% 以下的化学纸浆的漂白，是生产应用中常采用的漂白方法。次氯酸盐漂白受有效氯用量、pH 值、漂白浓度、温度和时间等因素的影响。各因素互相联系，互相制约，综合影响着漂后纸浆的得率和白度。作为 HMP 三段漂白的第一段，试验中除了有效氯用量有所变化外，其余均采用金城造纸厂次氯酸盐单段漂白工艺条件作为试验条件，即：时间 90min，温度 35℃，浆浓 8%，漂前 pH 值 11。

表 3-7 次氯酸盐漂白实验结果

浆料 种类	有效氯 用量 /%	漂后 白度 /(%,ISO)	漂后 粘度 /ml/g	漂白 得率 /%	漂后 kappa	残氯 /g/l	返黄值
红麻浆	2	53.2	944	92.9	15.7	0.0156	0.96
	2	46.5	872	93.8	14.6	0.02	1.01
	3	49.6	851	92.4	13.7	0.05	1.31
苇 浆	4	56.5	812	91.1	12.5	0.08	1.5
	6	63.4	767	88.2	8.3	0.12	2.2
	8	72.6	714	85.6	6.7	0.16	2.7

从表 3-7 中可以看出，由于亚硫酸氢镁盐红麻浆本色浆白度较高（46.2%），当有效氯用量为 2% 时，浆料提高了 7 个百分点，至 53.2%ISO。而对于金城苇浆，随有

效氯用量的增加, 残余木素脱除程度加深, kappa 值下降, 浆料白度逐渐上升; 但同时浆料粘度, 漂白得率逐渐下降, 尤其是粘度下降较大。作为 HMP 三段漂的首段, 苇浆选用 4%有效氯用量, 此时浆料白度达到 56.5%, 粘度仍在 800ml/g 以上。

3.2.2 亚硫酸氢镁浆 HMP 漂白实验

3.2.2.1 单段 H_2O_2 漂白适宜条件探讨

H_2O_2 在纸浆漂白中的作用主要是改变木素中有色基团的结构, 使之变成无色基团, 并在一定程度上使之溶解。所以, H_2O_2 被广泛用于机械浆的漂白, 而对于要求木素尽可能溶出的化学浆漂白, H_2O_2 多用于终段, 来最后改变各种发色基团的结构, 以稳定纸浆白度。 H_2O_2 是非挥发性水样液体、起漂白的主要是过氧化氢阴离子(OOH^-)的氧化作用, 所以在过氧化氢漂白中, 应尽量增大 OOH^- 浓度, 减少过氧化氢的无效分解。其工艺参数的控制尤为重要。因此实验在H段漂后, 进一步探讨了MP段漂白对浆料白度的影响。实验初, 主要研究了红麻全秆浆及金城苇浆单段过氧化氢漂白的适宜工艺条件。

探索的各因素依次为: 浆浓、用量、时间、温度、碱比($NaOH:H_2O_2$); 各因素的最佳条件用于下一段的漂白工序。根据大量文献介绍, 将初始条件定为: H_2O_2 2%、浆浓 12%、时间 2h、温度 $80^\circ C$ 、碱比1:1。其它工艺条件为: 绝干浆 10g、 $NaSiO_3$ 3%、 $MgSO_4$ 0.1%, DTPA 0.3%。

1. 浆浓对过氧化氢漂白影响

浆浓是影响过氧化氢漂白效率的主要影响因素之一, 过去常采用 3~7%的低浓范围, 但近年来研究表明, 浆浓在 10~14%左右时, 过氧化氢漂白的效果更好。过高的浆浓虽然可以使白度上升, 但对设备的要求较高。图 3-21~22 分别为浆浓对过氧化氢漂白红麻浆和苇浆的影响。

可以看出, 无论是红麻浆还是苇浆, 随着浆浓的提高, 白度缓慢上升, 当浆浓由 6%上升至 12%左右时, 两种浆白度提高大约有 1 个百分点, 但当浓度超过 12%时, 白度升高缓慢, 尤其是苇浆, 白度反而有下降趋势; 同时可以看出, 返黄值随浓度的提高先下降, 后又有上升的趋势, 这可能是由于浆浓增加, 在 H_2O_2 浓度升高的同时, 碱浓增加, 致使碱促返黄程度加深, 白度略有下降; 返黄值随着浆中隐色基团和助色基团含量的变化, 与白度变化呈现相反趋势。Kappa 值和得率随着浆浓的增加逐渐下降, 但变化程度不是太大; 说明浆浓增加, H_2O_2 浓度增加, 其作用效果进一步加深;

粘度随着浆浓的增加反而呈上升趋势,可能是由于随碱浓增加,浆中半纤维素降解溶出,导致纤维素平均聚合度上升。综上所述,两种浆均选择浆浓为 12%作为漂白浓度。

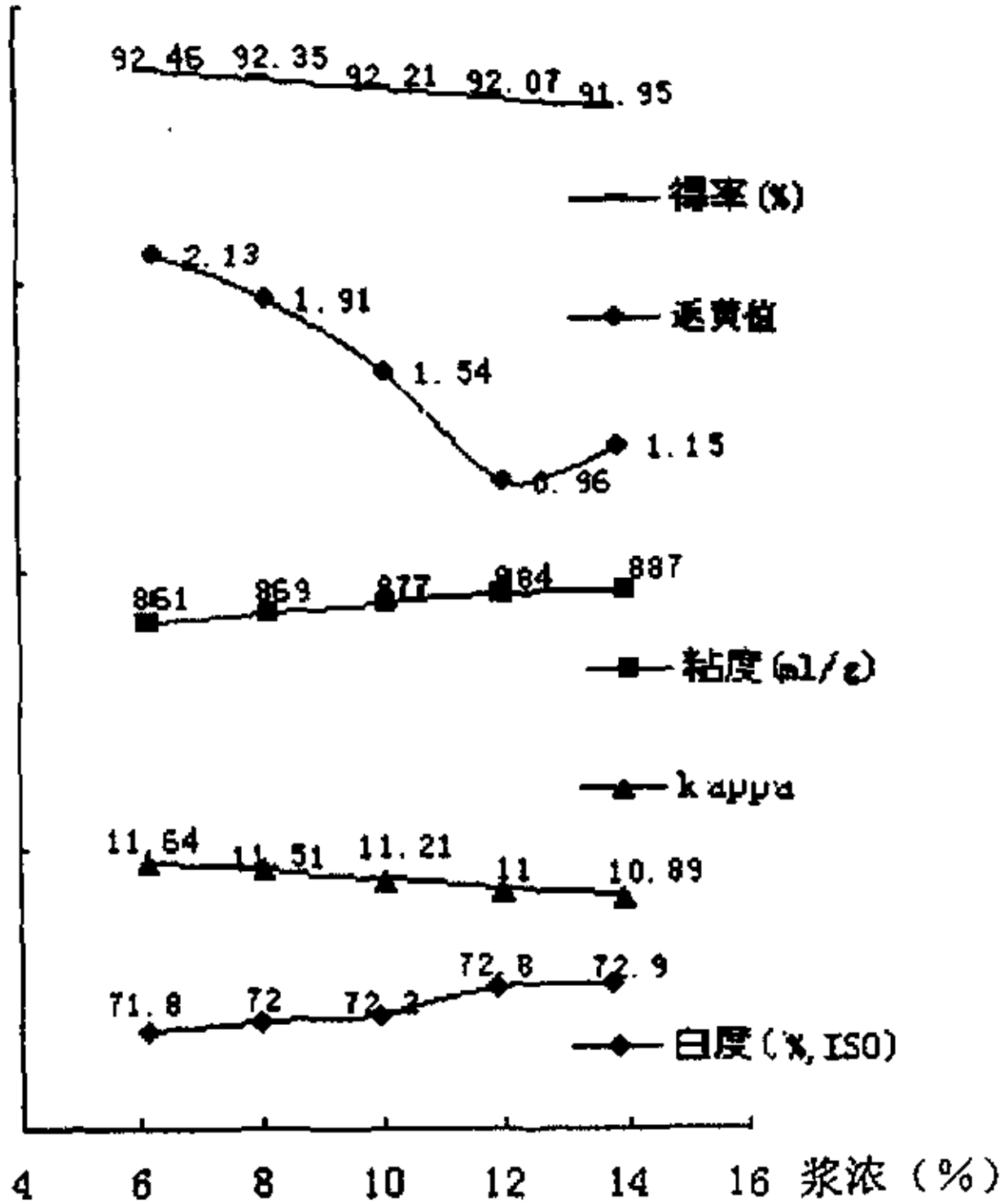


图 3-21 红麻浆浆浓对 H_2O_2 漂白影响

Fig 3-21 Effect of consistency on H_2O_2 bleaching of Kenaf pulp

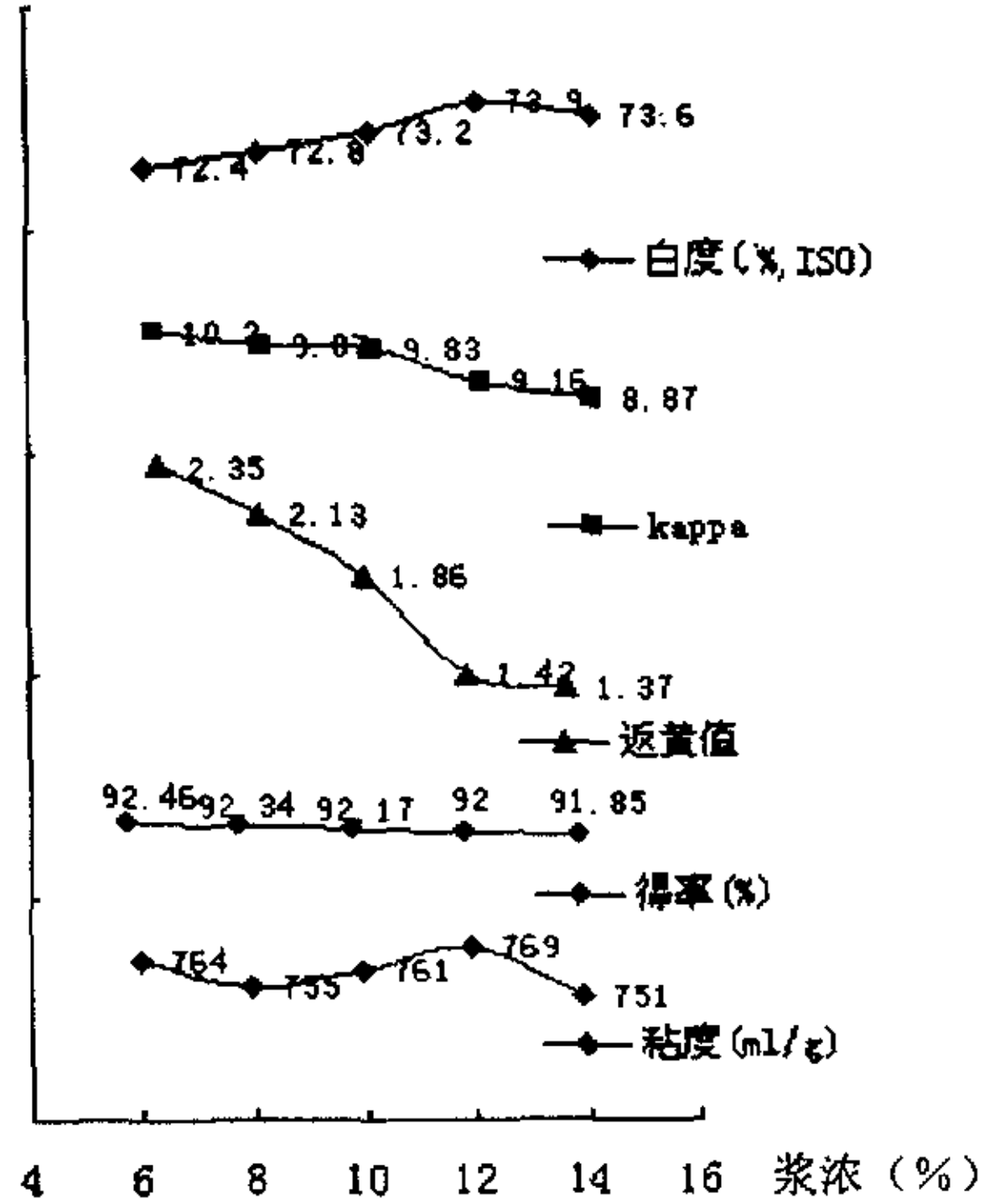


图 3-22 苇浆浆浓对 H_2O_2 漂白影响

Fig 3-22 Effect of consistency on H_2O_2 bleaching of Reed pulp

2. 过氧化氢用量对漂白影响

过氧化氢用量对纸浆漂白的影响较大,单纯提高过氧化氢的用量,漂后浆的白度可以大大提高。如图 3-23~24 所示,随着 H_2O_2 用量的增加,漂浆白度也随之增加;返黄值变化不大; kappa 值、得率下降,在 H_2O_2 用量在 4%以内时,得率保持在 91%以上。随 H_2O_2 用量的增加,木素中发色基团如酮基、不饱和醛基等被氧化而脱色,这些发色基团的减少使得浆料的白度升高,返黄值下降,相应的反应产物还会在一定程度上进一步氧化降解,使得得率和 kappa 值下降。此外, H_2O_2 用量过高,对碳水化合物作用也比较严重,导致浆料粘度下降较大。从图中可以进一步看出,随 H_2O_2 用量增加,尤其是到后期,浆料白度增幅减缓。这表明,只是靠提高 H_2O_2 用量并不能有效地增加漂浆白度。因为单段 H_2O_2 用量过大时, H_2O_2 的分解速度加快,释放出

的氧气会和碱一起与残余木素反应,生成新的有色成分——甲氧基醌,使被破坏的发色基团和新生成的发色基团达到了平衡。从而也使 H_2O_2 的漂白效率降低。因此,从白度增值及经济方面考虑,单段 H_2O_2 漂白时 H_2O_2 用量不宜过高。对于红麻浆和苇浆,实验均选择 H_2O_2 用量为 2%。

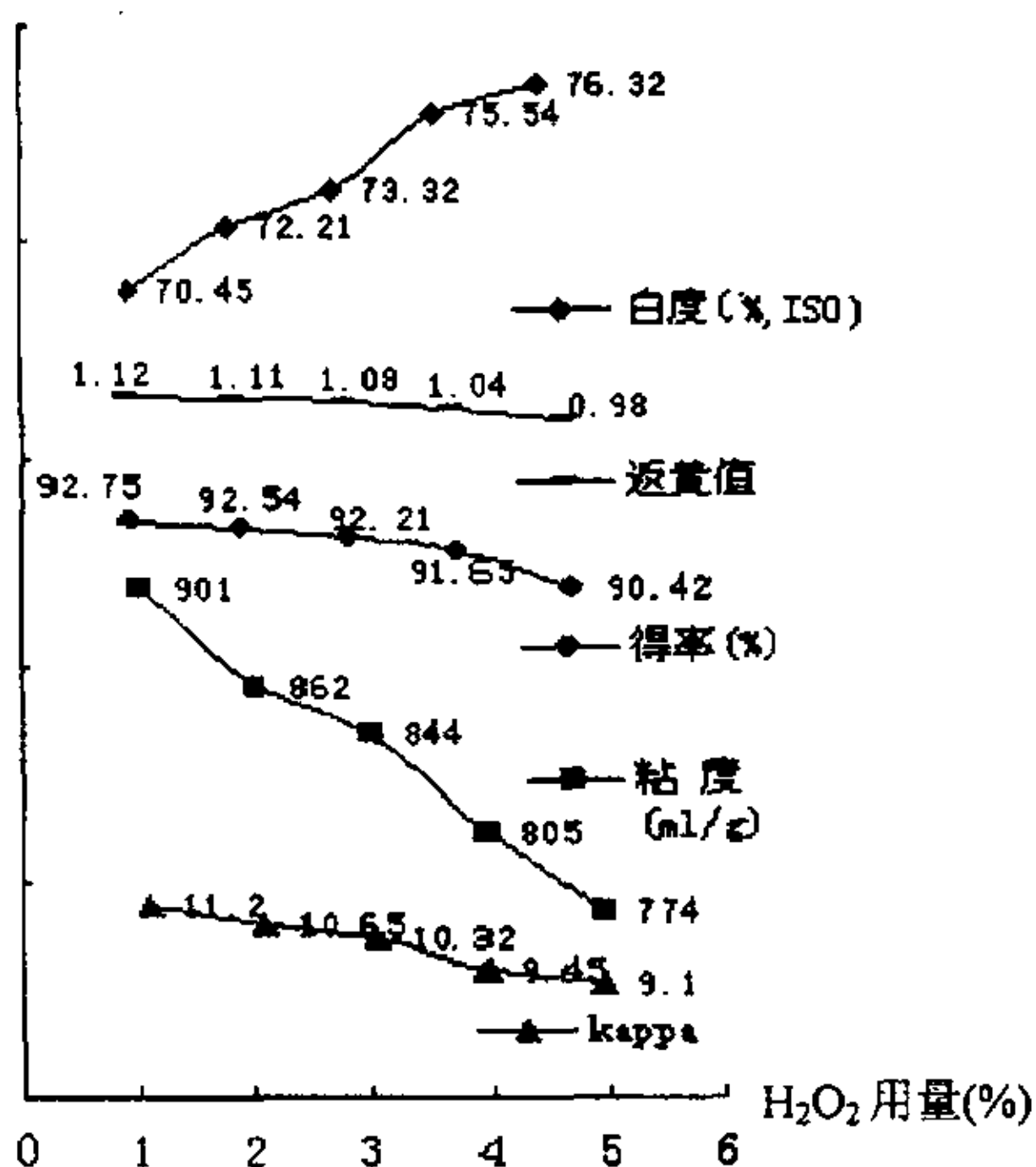


图 3-23 红麻浆 H_2O_2 用量对漂白影响
Fig 3-23 Effect of H_2O_2 dosage on H_2O_2 bleaching of Kenaf pulp

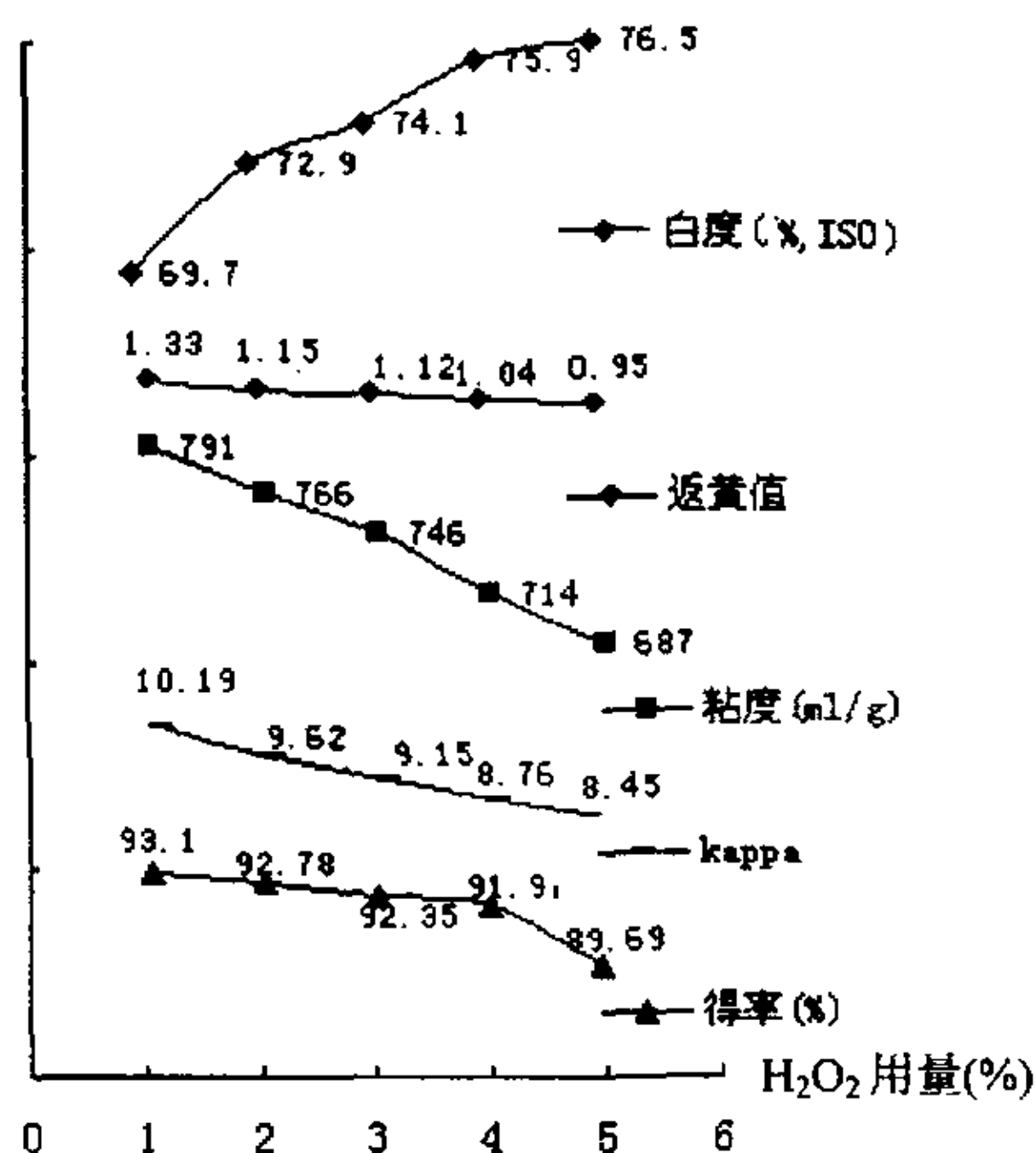


图 3-24 苇浆 H_2O_2 用量对漂白影响
Fig 3-24 Effect of H_2O_2 dosage on H_2O_2 bleaching of Reed pulp

3. 漂白时间对过氧化氢漂白影响

时间对过氧化氢漂白亦有一定影响。从图3-25~26中可以看出,随着漂白时间的延长,除了白度和返黄值以外,其余指标均呈下降趋势。在2~2.5h漂白时间内,浆料白度达到最大值,返黄值降至较低值。说明对于过氧化氢的漂白,时间的选择也要合理。漂白时间过短,反应不充分;时间过长,漂白液中残余过氧化氢量较少,而残碱则会进一步对浆料产生作用,导致浆料易返黄。对于红麻浆和苇浆,较佳效果出现在2h左右,因此选择2h作为漂白适宜时间。

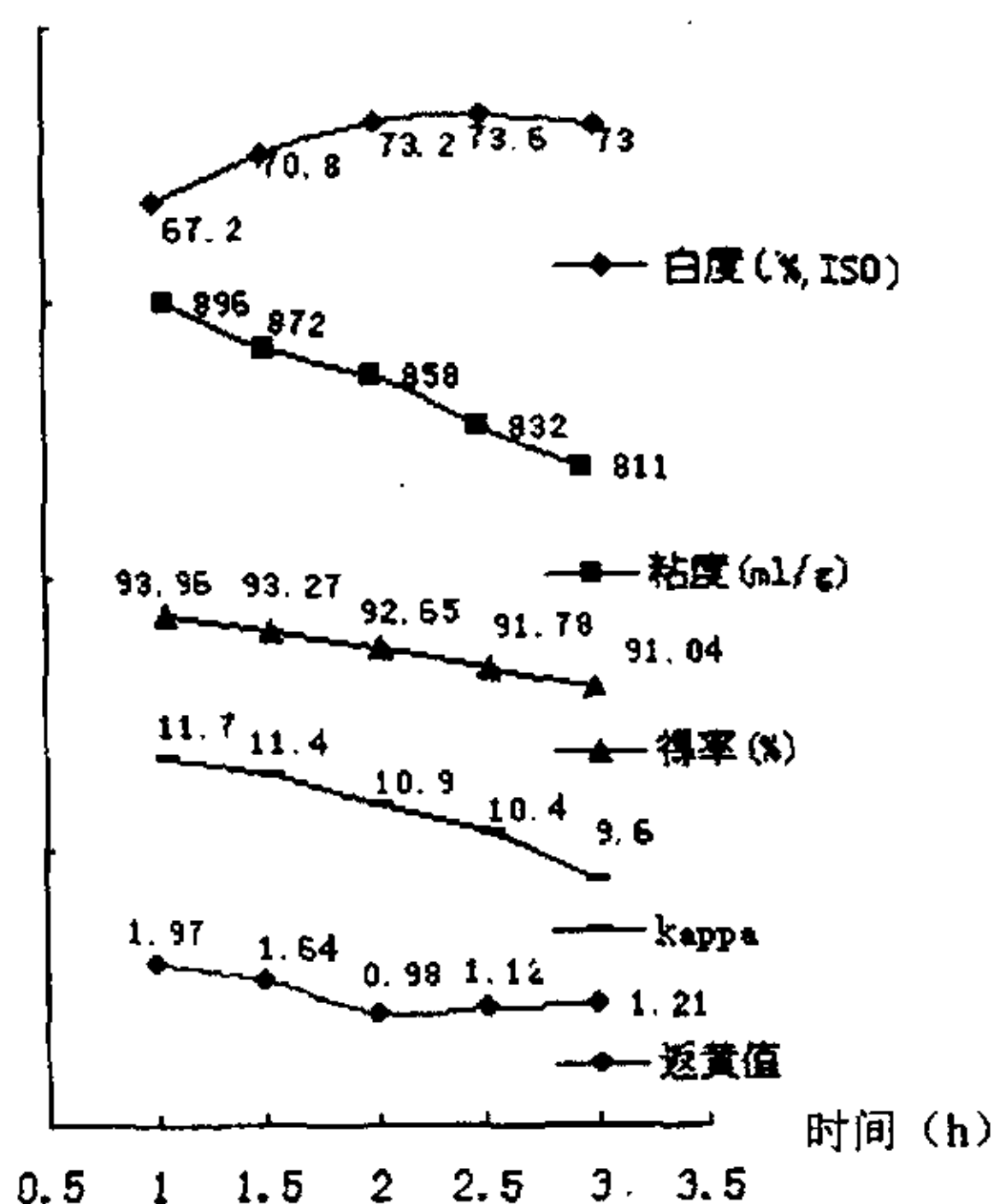
图 3-25 红麻浆时间对 H_2O_2 漂白影响

Fig 3-25 Effect of time on H_2O_2
bleaching of Kenaf pulp

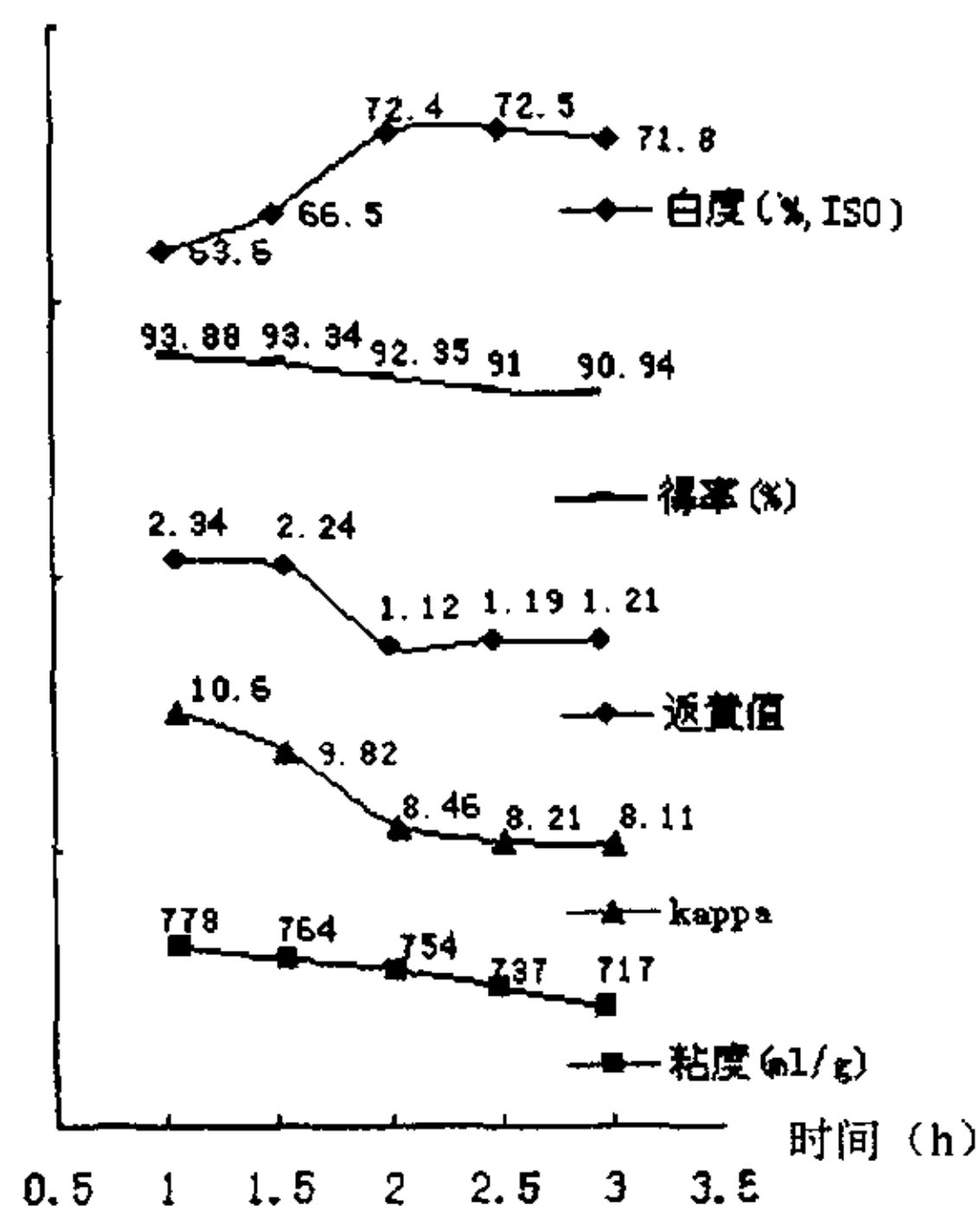
图 3-26 苇浆时间对 H_2O_2 漂白影响

Fig 3-26 Effect of time on H_2O_2
bleaching of Reed pulp

4. 碱比对过氧化氢漂白影响

H_2O_2 在碱性漂液中漂白的主要成分是 HOO^- 离子,通过该离子与木素分子上的发色基团反应,提高纸浆白度。 H_2O_2 的pH值通常在9~13之间,pH值愈高, HOO^- 电离愈大,但当pH大于11时, H_2O_2 无效分解增强。有实验表明,当pH值大于12时,40分钟内过氧化氢几乎全部被无效分解^[31]。所以实际生产中,须严格控制 H_2O_2 漂白时的pH值。

从图 3-27~28 中可以看出,红麻浆白度随碱比($NaOH/H_2O_2$)增加先上升后下降,在碱比为 0.75 时,白度达到最大值;苇浆白度一直下降。Kappa 值和粘度逐渐下降,尤其是粘度,随碱比的增加下降较快。返黄值在碱比为 0.75 以前,基本保持在 1.0 左右,而进一步增大碱比,返黄值迅速增加。碱比增加,漂液 pH 值升高, HOO^- 离子浓度增加,使得纸浆脱木素程度加深,碳水化合物也得到进一步破坏。但当碱比进一步增加,漂液 pH 值较大,过氧化氢无效分解加剧,残碱过高而导致碱促返黄。由

以上分析确定对于红麻浆和苇浆，过氧化氢漂白碱比均选用 0.75。

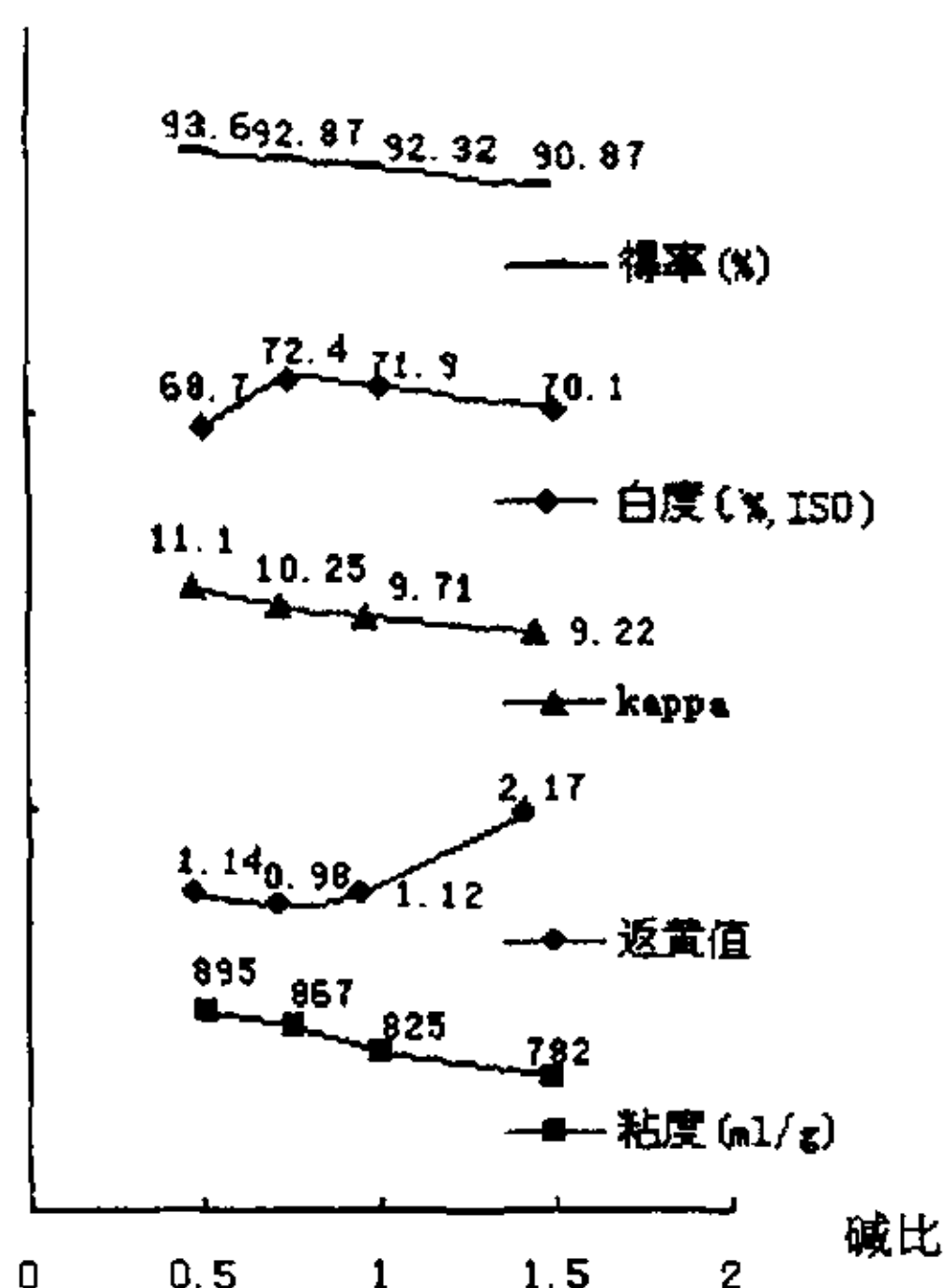


图 3-27 红麻浆碱比对漂白影响

Fig 3-27 Effect of NaOH/ H₂O₂ on H₂O₂ bleaching of Kenaf pulp

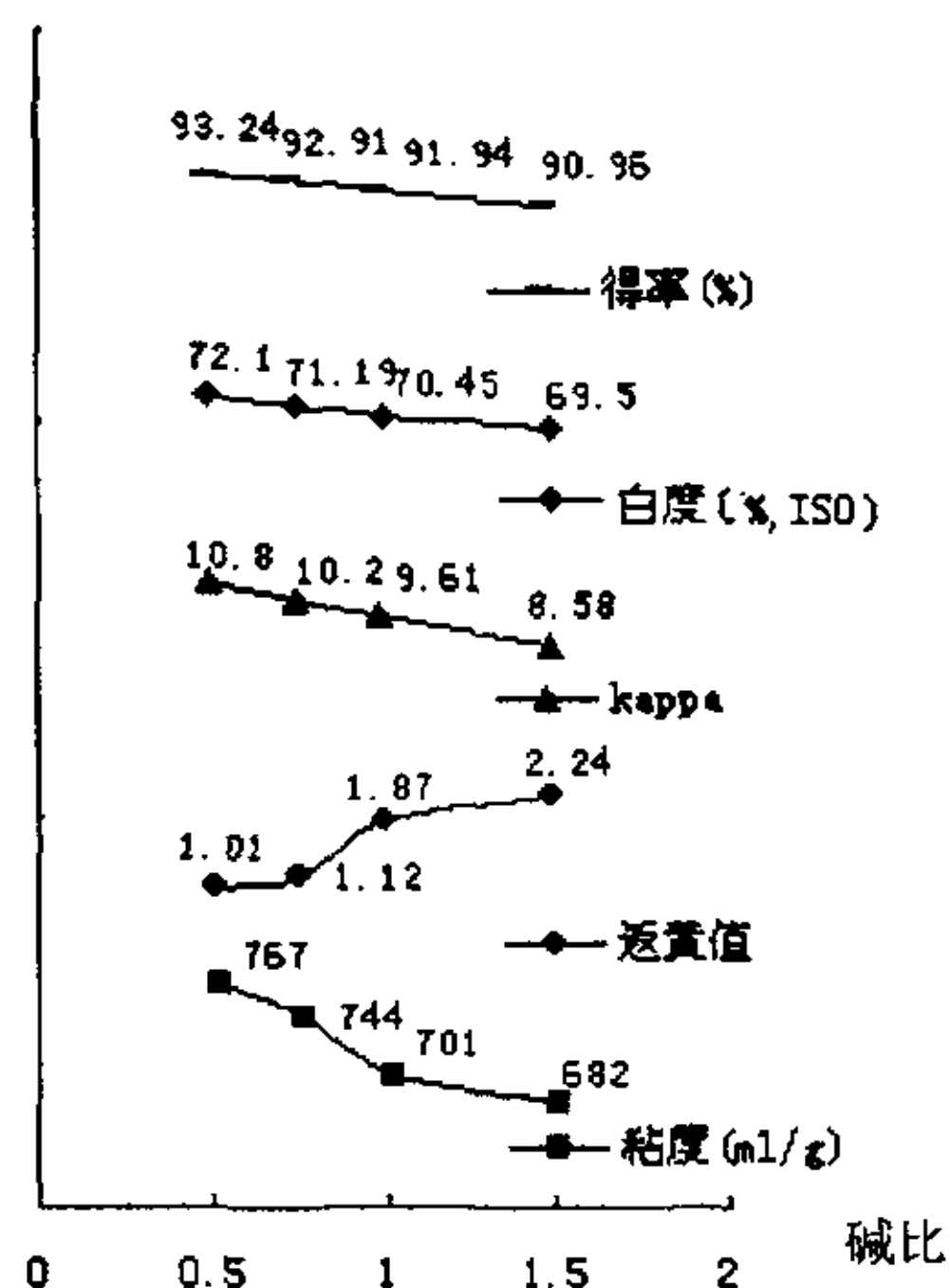


图 3-28 苇浆碱比对漂白影响

Fig 3-28 Effect of NaOH/ H₂O₂ on H₂O₂ bleaching of Reed pulp

5. 温度对 H₂O₂ 漂白影响

对于 H₂O₂ 漂白，温度确定受到漂白 pH 值的影响。改变 pH 值，HOO⁻ 离子浓度改变。在较低温度和较高 pH 值下，HOO⁻ 离子的浓度较大。在温度和 pH 值较低条件下，漂白速度较慢，反之亦然。温度和 pH 值过高时，过氧化氢的无效分解增强，且因无残留 H₂O₂ 容易发生碱性返黄。以上在确定碱比的情况下，漂白温度的变化对 H₂O₂ 漂白的影响见图 3-29~30。可以看出，温度增加，浆料得率、粘度、kappa 值均下降，白度、返黄值则先上升后下降。出现这种现象的原因是随着温度的升高，过氧化氢与木素的反应程度加深，木素进一步降解，同时碳水化合物也受到一定影响，从而导致浆料 kappa、粘度均下降。对于红麻浆和苇浆，较佳条件均在 80℃ 左右，因此选择 80℃ 作为适宜温度条件。

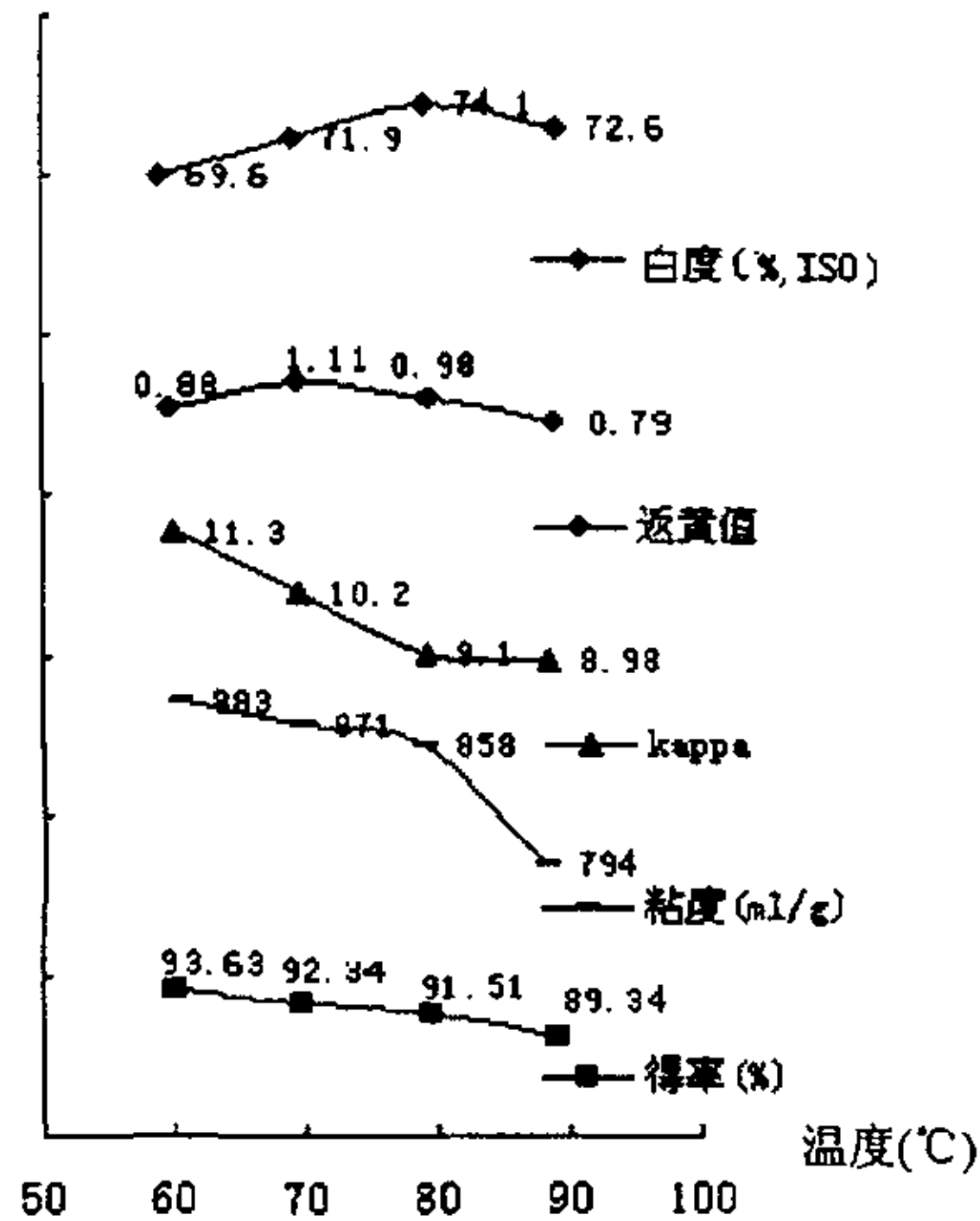


图 3-29 红麻浆温度对 H₂O₂ 漂白影响

Fig 3-29 Kenaf pulp—Effect of temperature on H₂O₂ bleaching

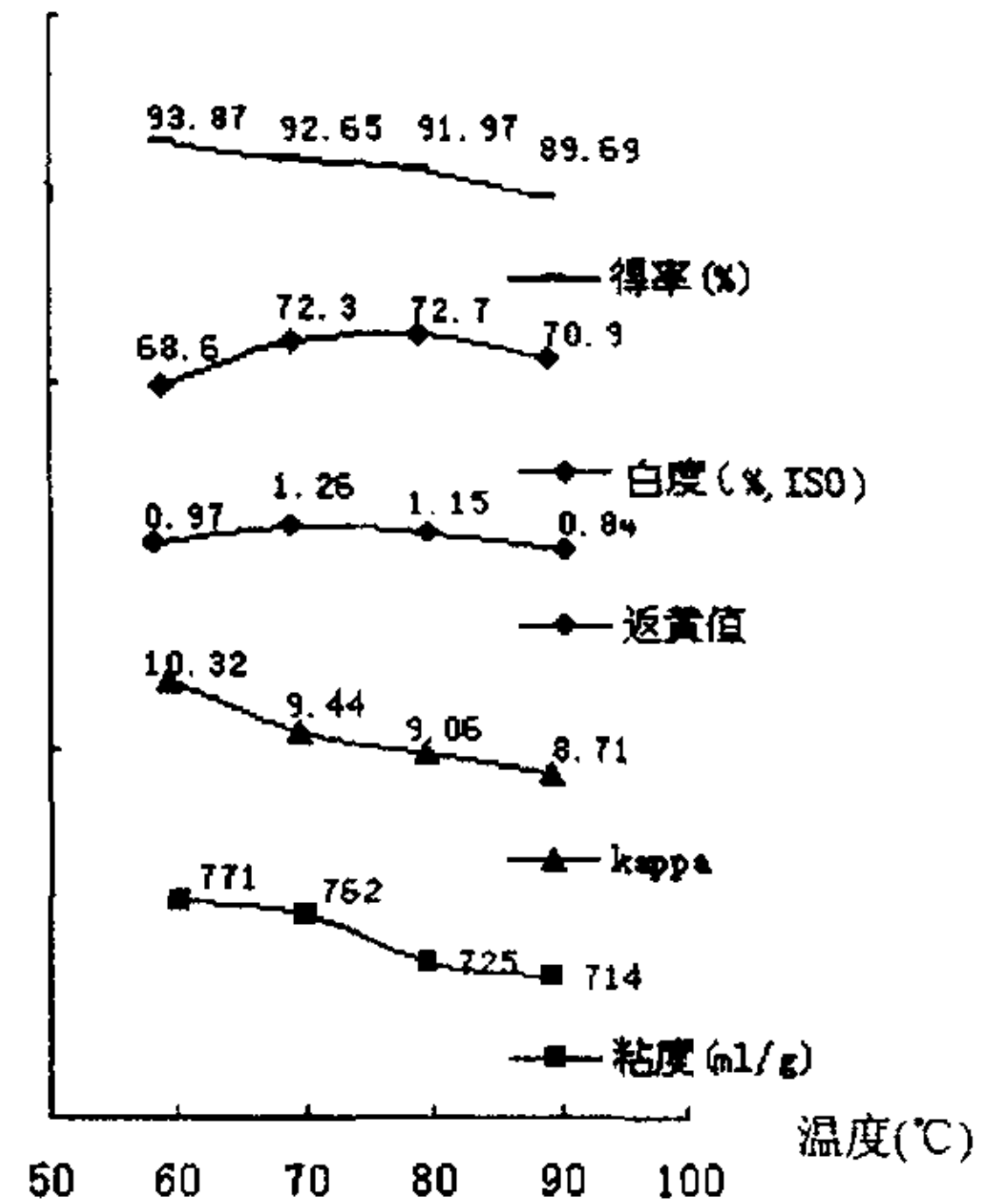


图 3-30 苇浆温度 H₂O₂ 对漂白影响

Fig 3-30 Reed pulp—Effect of temperature on H₂O₂ bleaching

综上，无论是红麻浆还是金城苇浆，H 段漂后，单段过氧化氢漂白的适宜条件均选为：浆浓 12%、H₂O₂ 用量 2%、漂白时间 2h、温度 80℃、碱比 0.75。在该条件下，所得浆料性质如下表所示：

表 3-8 单段过氧化氢漂白实验结果

Table 3-8 Result of Single stage H₂O₂ bleaching

原料	白度/%ISO	粘度/ml/g	kappa	得率/%	返黄值
红麻浆	72.4	891	10.2	92.35	1.01
苇浆	73.1	786	8.21	92.12	0.97

从以上实验中可以看出, 浆料经 H 段漂后, 进行过氧化氢单段漂, 在合适的条件下能将浆料漂白至较高白度。但单独依靠增加 H_2O_2 用量并不能更有效提高浆料的白度。为有效利用 H_2O_2 进行漂白, 有必要寻找合适的 H_2O_2 漂白预处理试剂。

3.2.2.2 M 助剂预处理的 H_2O_2 漂白适宜条件探讨

如何提高 H_2O_2 的漂白效率以适应高白度纸浆的生产要求, 已成为当前一项重要的研究课题。采取适当的漂前预处理, 减少过渡金属离子对 H_2O_2 漂白的负面影响, 这已为生产实际所证实的行之有效的措施之一。在此基础上要进一步提高 H_2O_2 的漂白效率, 关键在于如何增强漂白过程中 H_2O_2 的脱木素能力, 针对这一点目前采取的途径主要有以下两条: 其一, 突破常规 H_2O_2 漂白工艺中温度范围。在高温和压力条件下进行 H_2O_2 漂白, 可以明显增强 H_2O_2 的脱木素能力。从而在相同的 H_2O_2 用量下使漂后白度得到大幅度的提高, 并可使浆料保持良好的强度^{[32][33]}。由此可以采用比较简单的流程而获得高白度纸浆。其二, 在 H_2O_2 漂白过程中加入某些活化剂, 活化 H_2O_2 作为氧化剂的能力, 提高 H_2O_2 与木素的反应速率, 氧化残余木素中的羟基及共轭双键, 使之生成羟基和环氧化物, 在碱性溶液中易受亲核试剂的进攻而导致进一步降解、碎片化和溶出, 由此在常规 H_2O_2 漂白的温度范围内即可明显提高漂白效率, 且不需使用高温高压条件和相应的漂白设备。

对于 H_2O_2 漂白活化剂, 近年来国内外刊物都有大量研究报道。像 KMnO_4 、酰胺类物质与金属离子的复合体、 CaCl_2 、硫酸、钼酸盐、杂菲类物质等, 对 H_2O_2 漂白都有较好的预处理效果。近年来, 市场上出现一种新型 H_2O_2 漂白预处理试剂 M, 在合理的工艺条件下, 可以有效的使浆料白度提高 10%ISO 以上。本实验就 H_2O_2 漂白亚硫酸氢镁法浆的 M 助剂预处理条件进行了探讨。

1. 红麻浆的 H_2O_2 漂白 M 助剂预处理最佳条件探讨

(1) 正交实验

通常影响助剂预处理效果的因素主要有浆浓、时间、温度、助剂用量和 pH 值。为确定最优条件, 实验初首先对浆浓、时间、温度和 M 助剂用量采用四因素三水平的正交实验, 首先探索 M 助剂预处理对 H_2O_2 漂白红麻浆的优化条件, 结果如下。

表 3-9 正交实验因素水平表

Table 3-9 Factors of orthogonal experiment

水平	因 素			
	A M 助剂用量/%	B 浆浓/%	C 时间/min	D 温度/℃
1	2.0	4	30	40
2	4.0	8	60	60
3	6.0	12	90	80

表 3-10 正交实验结果

Table3-10 Result of orthogonal experiment

序号	M 用量 /%	浆浓 /%	时间 /min	温度/℃	白度 /%,ISO	kappa	粘度 /ml/g	得率/%	返黄值
1	2	4	30	40	77.9	5.94	892	92.68	1.55
2	2	8	60	60	78.4	5.65	883	91.77	1.23
3	2	12	90	80	78.1	5.7	877	91.42	0.96
4	4	4	60	80	79.3	5.04	866	91.53	1.11
5	4	8	90	40	80	5.9	874	91.76	1.13
6	4	12	30	60	79.2	5.64	858	91.47	1.2
7	6	4	90	60	80.1	5.72	862	91	0.98
8	6	8	30	80	79.8	5	854	90.8	1.26
9	6	12	60	40	79.6	5.23	867	91.6	1.24

由表 3-10 可以看出, 考察的各个指标随各因素的变化均有较大变化, 总体来讲, 随 M 助剂用量的增加, 白度呈上升趋势, 粘度、返黄值均有一定程度下降。正交实验极差分析见表 3-11。

表 3-11 正交实验极差分析

Table 3-11 Result analysis of orthogonal experiment

白度/%,ISO				kappa				粘度/ml/g				
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
I/3	78.13	79.1	78.97	79.32	5.77	5.57	5.53	5.69	884	873	866	877
II/3	79.5	79.4	79.1	79.23	5.53	5.52	5.41	5.67	866	870	872	867
III/3	79.83	78.97	79.4	79.07	5.32	5.52	5.77	5.25	861	867	871	865
R	1.7	0.43	0.43	0.25	0.45	0.05	0.36	0.44	23	6	4	12
优	A3	B2	C3	D1	A3	B3	C2	D3	A1	B1	C2	D1
主次因素 A>B=C>D				主次因素 A>D>C>B				主次因素 A>D>B>C				

得率/%				返黄值				
	A	B	C	D	A	B	C	D
I/3	91.96	91.74	91.65	92.01	1.247	1.213	1.337	1.207
II/3	91.59	91.44	91.63	91.41	1.147	1.207	1.193	1.137
III/3	91.13	91.50	91.39	91.25	1.16	1.133	1.023	1.11
R	0.83	0.3	0.26	0.76	0.1	0.08	0.314	0.097
优	A1	B1	C1	D1	A2	B3	C3	D3
主次因素 A>D>B>C				主次因素 C>A>D>B				

从上表中可以看出, 各因素的最优水平组合为:

白度: A3B2C3D1; kappa: A3B3C2D3; 粘度: A1B1C2D1;

得率: A1B1C1D1; 返黄值: A2B3C3D3

在各指标中, 尤以白度和粘度作为优先考虑对象。可以看出, 当 M 助剂用量由 2% 上升到 4% 时, 白度仅上升 1.37%, 而粘度下降 18ml/g, 当助剂用量进一步增加至 8% 时, 白度仅上升 0.33%, 粘度下降不大; 因此选择 M 助剂用量在 2% 即可。从表中还可以看出, 预处理温度对过氧化氢漂白效果的影响亦较大。随温度升高, 各项指

标均有不同程度下降，这说明过高的预处理温度使得漂白效果降低，因此可选温度 40℃。

各因素水平变化趋势如图 3—31：

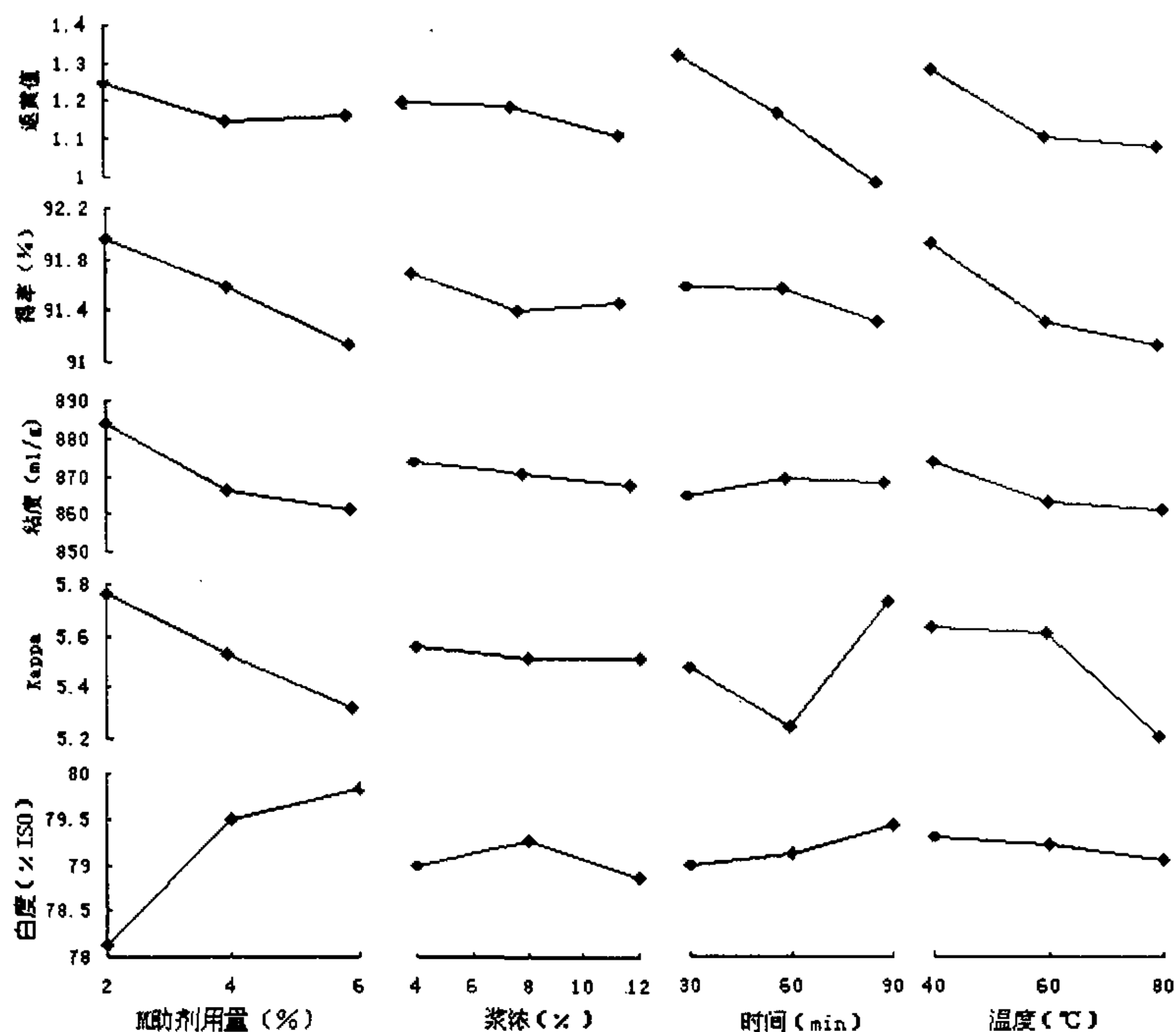
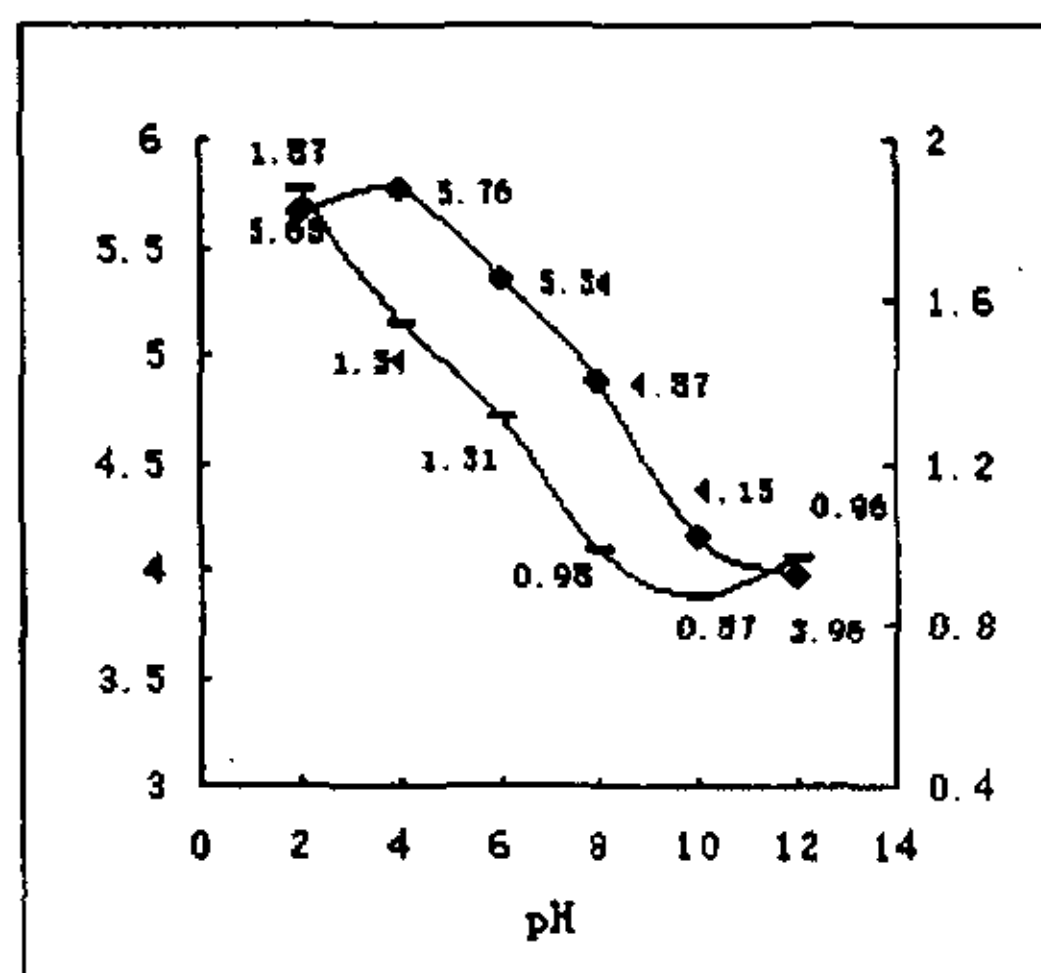
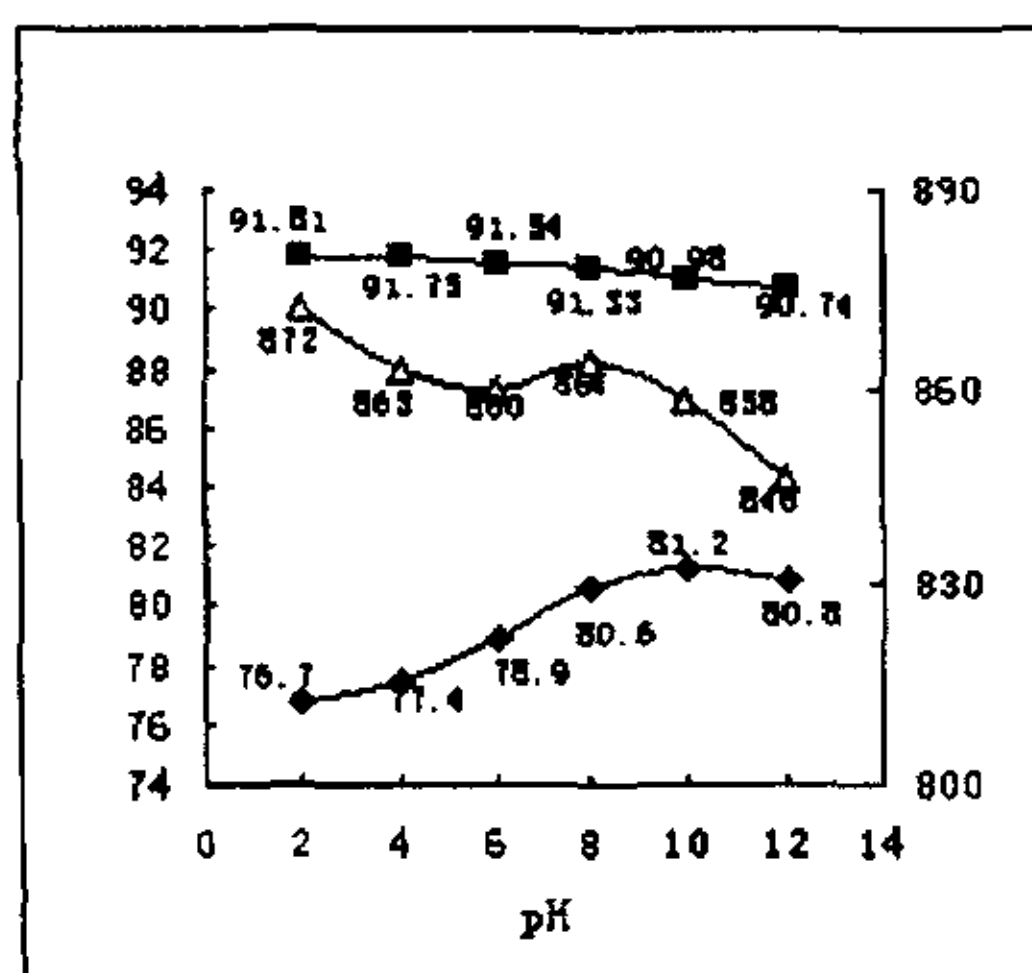


图 3—31 各因素变化趋势

Fig 3-31 Trend of each factors

图 3—31 为各指标随各因素水平变化趋势图。可以看出，浆浓和预处理时间对预处理效果影响较小。结合前面分析，选择 M 助剂预处理较优工艺条件为：A2B2C2D1。具体为：M 助剂用量 2%；浆浓 8%；预处理时间 60min，处理温度 40℃。

(2)pH 值对 M 助剂预处理效果影响



—●— 白度(%, ISO) —■— 得率(%) —△— 粘度(ml/g) —●— kappa ——— 返黄值

图 3-32 pH 对白度、得率、粘度影响 图 3-33 pH 对 kappa、返黄值随 pH 值影响
Fig 3-32 Effect of pH on brightness、yield Fig 3-33 Effect of pH on kappa and
and Viscosity yellowing value

从图 3-32~33 中可以看出, 预处理时的 pH 值对 M 助剂预处理效果影响比较大。pH 值增加, 白度逐渐上升, 而卡伯值、粘度、返黄值和得率均有不同程度的下降。这可能是由于酸性条件下, M 助剂活性较低, 不能起到有效活化木素的作用。随着 pH 值的增加, M 助剂预处理效果加强, 这可从图中明显看出, pH 值增加, kappa 值降低, 脱除木素的程度加深。。当 pH 值为 10 时, 浆料白度最大, 进一步提高 pH 值, 结果白度有所下降, 且返黄值略有回升。因此, 实验选择 M 助剂预处理的最佳 pH 值为 10, 此时浆料的各项性能指标都比较理想。

2. 金城苇浆过氧化氢漂白前 M 助剂预处理的条件探讨

通过以上实验可以看出, 对于过氧化氢漂白, M 助剂预处理效果比较显著。为此实验同时探讨了 M 助剂对过氧化氢漂白亚硫酸氢镁法苇浆预处理的条件。由于浆浓对 M 助剂预处理影响比较小, 在 pH 值为 10 的情况下, 通过改变 M 助剂用量、温度和时间进一步做了条件实验。初始条件定为: M 用量 3%, 浆浓 8%, 时间 60min, 温度 40℃。实验结果如图 3-34 所示。

从图中可以看出, 随着 M 助剂的增加, 除了白度一直上升以外, 粘度、卡伯值、

返黄值、得率都有不同程度的下降。当 M 用量由 2% 上升至 5% 时，浆料卡伯值由 5.74

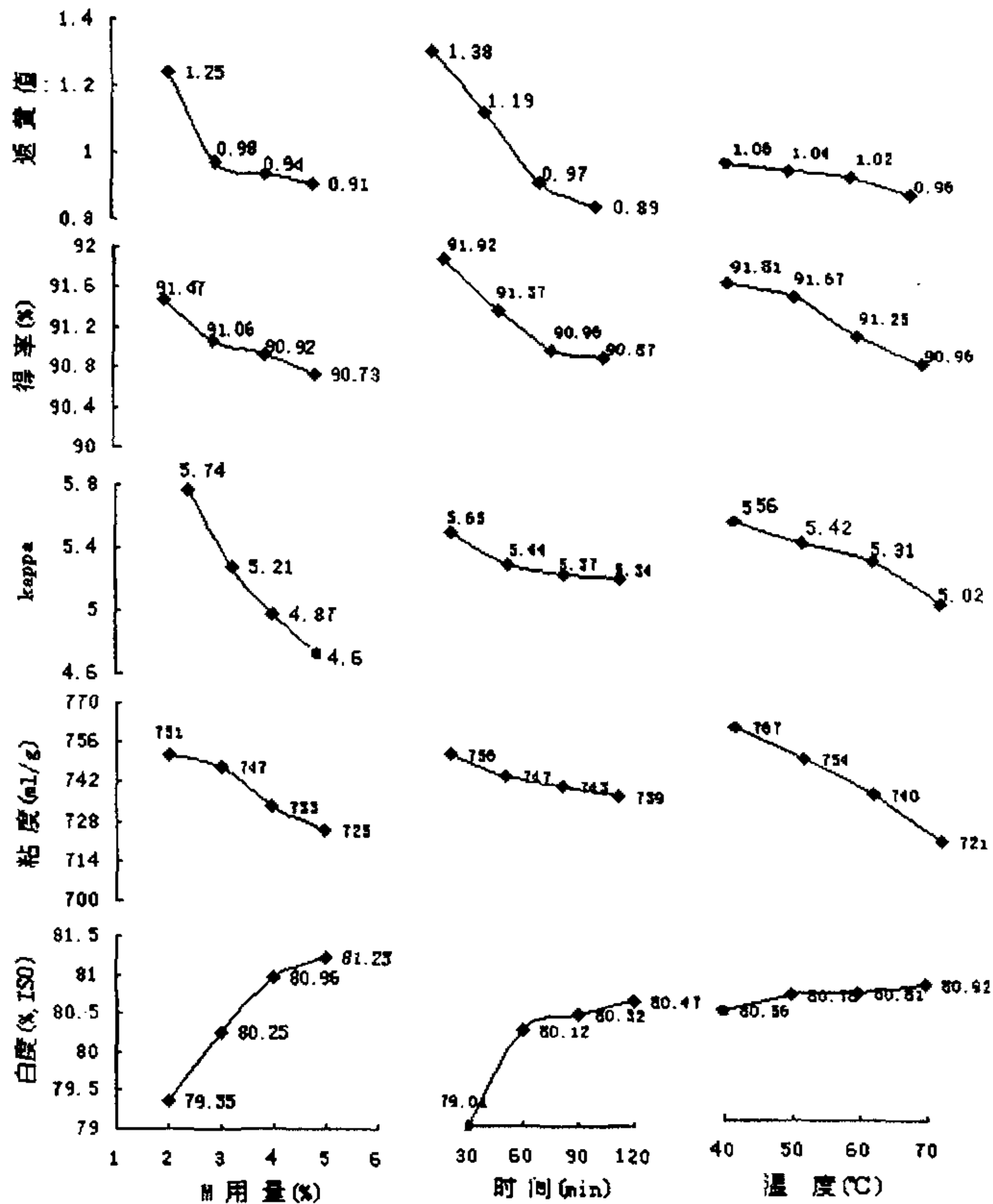


图 3-34 苇浆 M 助剂预处理条件实验结果

Fig 3-38 Reed pulp—Conditional experiment of M preliminary treatment

下降至 4.6，下降 1.14 个百分点；同时粘度由 751ml/g 下降至 725ml/g，虽有所下降，但下降程度不大。这充分表明 M 助剂在预处理过程中，能有效活化木素，同时对碳水化合物有不同程度的影响，当 M 助剂用量为 3% 时，白度达到 80.25，此时得率仍在 91% 左右，因此实验选择 3% M 用量为适宜预处理条件。同时可以看出，随着时间

和温度的增加,浆料白度逐步增加,其它指标逐渐下降。过分延长预处理时间和提高温度对浆料影响不是太大,在漂后白度达到 80%左右的时候,选择预处理时间和温度分别为 60min, 40℃。

3. 再现性实验

根据以上实验得出,对于过氧化氢漂白, M 助剂预处理较优条件为

红麻浆: pH 值 10.0; M 助剂用量 2%; 浆浓 8%; 预处理时间 60min, 处理温度 40℃。

金城苇浆: pH 值 10.0; M 助剂用量 3%; 浆浓 8%; 预处理时间 60min, 处理温度 40℃。

表 3-8 过氧化氢漂白实验结果

Table 3-8 Result of H_2O_2 bleaching

原料	白度/%ISO	粘度/ml/g	kappa	得率/%	返黄值
红麻浆 HP	72.4	891	10.2	92.35	1.21
红麻浆 HMP	80.97	876	5.34	91.08	0.92
苇浆 HP	73.1	784	8.21	92.12	1.15
苇浆 HMP	81.21	758	4.87	90.97	0.87

由表 3-8 中数据可以看出, M 助剂预处理对 H_2O_2 漂白具有较好的活化效果, 在 H_2O_2 漂白前增加一段 M 助剂预处理, 可以有效地提高 H_2O_2 漂白后纸浆的白度, 提高 H_2O_2 漂段脱木素的效率, 虽然 M 助剂预处理使得漂白浆的粘度有所下降, 但降低幅度不大。

3.2.2.3 M 段添加次氯酸盐漂液的 HMP 三段漂白探讨

M 助剂用作 H_2O_2 漂白预处理试剂, 在国内有些造纸企业已经开始应用, 并且取得较好的经济效益。另据本人了解, 某些造纸企业在 M 助剂预处理的阶段, 同时添加少量的次氯酸盐漂液, 得到的浆料白度比未添加次氯酸盐的浆料白度有较大的提高。为此, 在实验室进一步探讨了在 M 助剂预处理的同时, 添加次氯酸盐漂液对 H_2O_2 漂白的影

次氯酸盐漂白条件：浆浓：8%，漂白时间 1.5h，漂白温度：35℃
实验结果如表 3-9 所示。

表 3-9 M 段加次氯酸盐漂液的效果

Table 3-9 Effect of adding hypochlorite at M preliminary treatment

原料	有效氯 /%	白度 /%,ISO	粘度 /ml/g	Kappa	得率/%	返黄值
红 麻 浆 HMP	—	80.97	876	5.34	91.08	0.92
	0.5	83.36	852	3.24	90.2	0.81
	1	83.98	814	2.81	89.5	0.94
	1.5	85.5	798	2.34	89.1	1.07
苇 浆 HMP	—	81.21	758	4.87	90.97	0.87
	0.5	83.72	746	3.03	89.74	0.81
	1	84.4	715	2.68	89.45	0.95
	1.5	85.96	687	2.32	88.78	1.03

从上表中可以看出，无论对红麻浆还是对金城苇浆，M 段加入次氯酸盐，可以进一步提高 H_2O_2 漂段的脱木素效率，降低纸浆的 kappa 值，同时可提高漂后浆料白度，但纸浆粘度有不同程度的下降。例如对红麻浆而言，当有效氯用量仅为 0.5% 时，浆料白度既可提高 2 个百分点左右，达到 83% 以上；kappa 值由 5.34 降至 3.24，脱木素效率提高 39.33%；此时纸浆粘度仅下降 24 个单位。但当有效氯用量增加至 1.5% 时，纸浆粘度降至 800ml/g 以下，损失较大，表明此段不宜加过量次氯酸盐漂液。为减少碳水化合物的进一步降解，实验采用 0.5% 有效氯用量。

对于 H_2O_2 漂白时，M 助剂预处理段加入次氯酸盐漂液能改善 H_2O_2 漂白效果的原因可能是：一，次氯酸盐原本就是一种有效的漂白剂，能够选择性的氧化降解木素。二，借助次氯酸盐的氧化性，在 M 助剂预处理过程中，可能与 M 助剂相互作用，产生选择性能更强的中间体，使木素有效“活化”，从而更有利于后续 H_2O_2 漂白段反应。

3.3 不同预处理试剂的对比

H_2O_2 漂白的预处理试剂有很多, 像多金属氧酸盐^[34]、酰胺类, 杂菲、 KMnO_4 、 CaCl_2 、硫酸等, 都能有效的提高 H_2O_2 漂白效果。为此, 实验对这这几种预处理试剂的亚硫酸氢镁法红麻浆 H_2O_2 漂白做了对比实验, 结果如表 3-10 所示。

表 3-10 不同试剂预处理条件

Table 3-10 Conditional experiments of preliminary treatment of different additives

试剂	M	KMnO_4 ^[35]	钼酸钠 ^[36]	CaCl_2 ^[37]	硫酸 ^[38]	四乙酰乙二胺 ^[39]
浆浓/%	8	3	10	10	5	10
用量/%	4	0.4	0.1	0.5	1.5	0.3
温度/°C	60	20	90	40	70	70
时间/min	90	20	60	25	30	60
pH	10	3% H_2SO_4	3	7	3	1.5% NaOH
白度/%,ISO	83.36	82.65	76.2	74.2	74.6	75.3
粘度/ml/g	852	861	832	864	857	887
kappa	3.24	4.2	7.6	8.4	8.6	7.4

从上表可知, 其它助剂预处理对 H_2O_2 漂白也有一定的效果, 但尤以 M 助剂预处理的效果最佳。 KMnO_4 预处理同样可以将浆料白度提高到 80% 以上。

3.4 红外光谱分析

为了探讨亚硫酸氢镁法红麻浆 HMP 三段漂白过程中, M 助剂预处理机理及木素的变化变化, 实验选取红麻浆作为原料, 制得各段漂白过程中的二氧六环木素, 进行红外光谱分析, 以考察木素的结构变化。谱图及分析结果见图 3-35~37 和表 3-12。

由谱图可见, 在 3425 cm^{-1} 处, 木素有宽而强的峰, 这是一 OH 中氢键伸缩振动的结果; 在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 左右为 C-H 的伸缩振动峰。木质素中各官能团的特征吸收峰主要集中在 $1000\sim1800\text{ cm}^{-1}$ 的指纹区。研究各官能团的特征吸收的强弱, 可以得到木质素中各官能团比例的定量分析数据, 从而可以看出漂白各段木素的结构变化。

实验采用 Sarkanen KV^[40] 的方法, 相对吸光度的计算通过谱带两翼透过率最大之点引一切线, 作为该吸收谱带的基线。在谱图上我们取 1800 cm^{-1} 和 900 cm^{-1} 处的透光度最高的两点为基点作出基线, 并取 1505 cm^{-1} 处吸收峰为基准, 用于计算其它特征峰的相对吸光度。

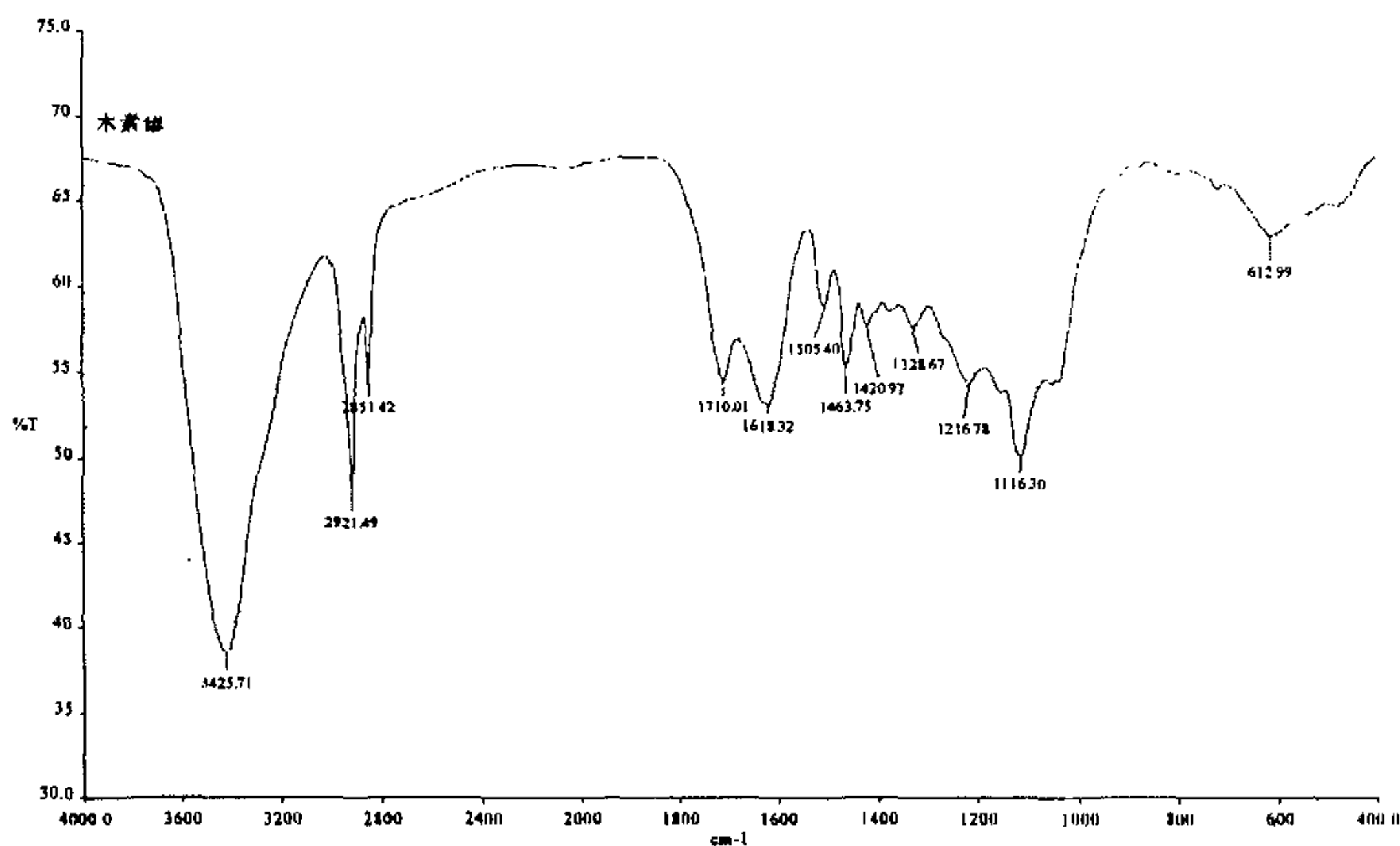


图 3-35 次氯酸盐漂后傅立叶变换红外光谱图

Fig 3-35 Fourier infrared spectrum of kenaf pulp after hypochlorite bleaching

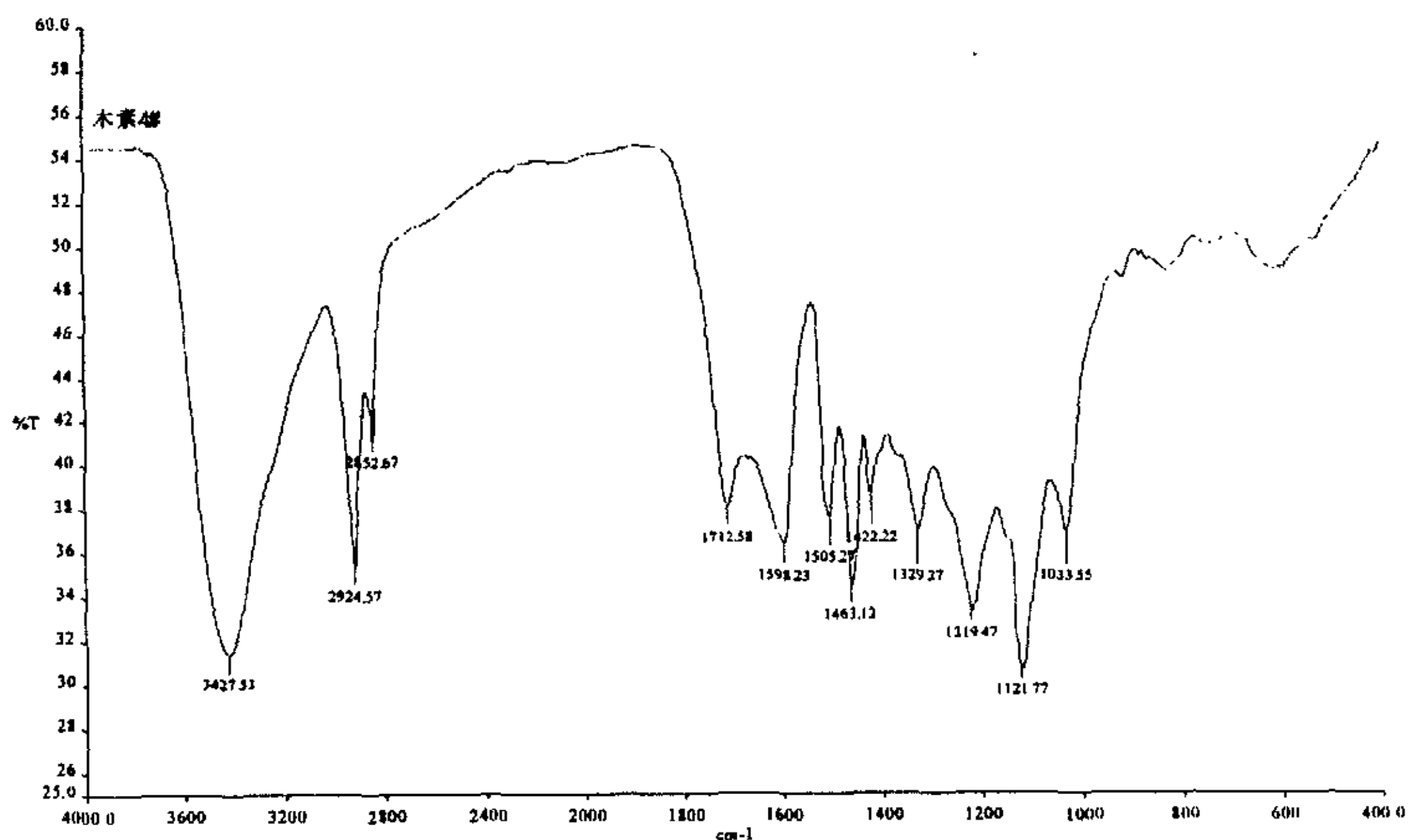


图 3-36 M 助剂预处理后傅立叶变换红外光谱图

Fig 3-36 Fourier infrared spectrum of kenaf pulp after M preliminary treatment

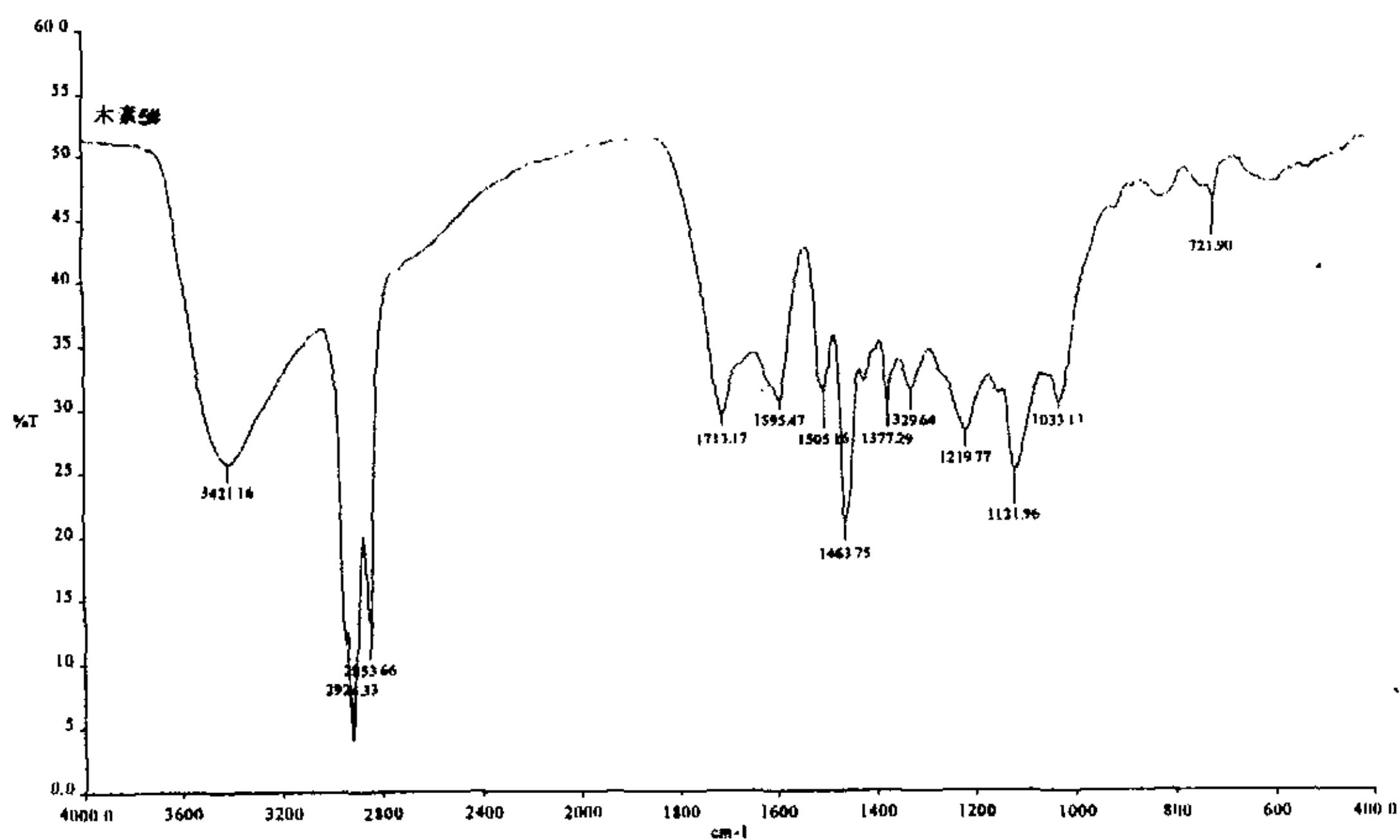


图 3-37 H₂O₂ 漂后傅立叶变换红外光谱图

Fig 3-37 Fourier infrared spectrum of kenaf pulp after H₂O₂ bleaching

表 3-12 二氧六环木素红外光谱解析结果

Table 3-12 Result analysis of Fourier infrared spectrum

位置(cm^{-1})	谱峰归属	次氯酸盐漂后	M 助剂处理后	H_2O_2 漂后
1710	非共轭羰基、羧基	1.458	0.965	1.102
1600	与芳核共轭的双键、 α β 不饱和醛酮、醌	1.625	1.052	1.051
1505	芳香核	1.000	1.000	1.00
1463	甲基	1.375	1.172	1.538
1420	芳香核	1.083	0.931	0.974
1377	Ph-OH	0.000	0.000	1.026
1330	紫丁香核	1.083	1.034	1.000
1219	芳香核 C—O	1.458	1.241	1.179
1120	芳香 C—H	1.917	1.414	1.308
1033	C—O 伸缩	1.458	1.017	1.05

注：相对吸光度的计算采用波数 1505 cm^{-1} 处吸光度为内标

图 3-35~37 及表 3-12 为红麻浆二氧六环木素红外光谱图和谱峰强度分析。从表中可知，在 1700 cm^{-1} 处的非共轭羰基、羧基的吸收峰强度，次氯酸盐漂后浆最大，经 M 助剂处理后强度降低，但经 H_2O_2 漂后强度又有不同程度的下降，这说明 M 助剂预处理过程中，发生氧化反应，破坏了一些共轭羰基，但在 H_2O_2 漂后，由于氧的存在，又生成了少量非共轭羰基、羧基。在 1700 cm^{-1} 附近出现强吸收峰是 C=O 的谱带，但在约 2720 cm^{-1} 附近无吸收峰，说明此处吸收峰为酮羰基，而不是醛羰基。 1600 cm^{-1} 处的吸收峰，次氯酸盐漂白段峰值最大，随 M 助剂的预处理和过氧化氢漂白，峰值逐渐降低；而此处恰恰为与苯环共轭的不饱和双键吸收峰，这说明，浆料经 M 助剂处理后，大量不饱和共轭双键被破坏，木素被活化。 1420 cm^{-1} 处的芳香核吸收峰 M 助剂处理前最大，这可能是由于 M 的作用使苯环结构被氧化。 1377 cm^{-1} 处的酚羟基吸收峰，次氯酸盐漂后和 M 助剂预处理后都没有，而在 H_2O_2 漂后出现，这说明经过 H_2O_2 漂段强烈的氧化作用，使残余木素中的共轭结构和甲基被氧化，而产生大

量的酚羟基结构。 1330 cm^{-1} 处吸收峰为紫丁香基的特征吸收峰,从表中数据可以看出,随三段漂白的陆续进行,紫丁香基含量明显降低,表现为相对吸光度由次氯酸盐漂后的1.083下降到 H_2O_2 漂后的1.000。 1120cm^{-1} 处芳香C-H经过氧化后,其吸光度明显降低,同时 1033 cm^{-1} 处C-O吸收在 H_2O_2 漂后有有所增加,说明 H_2O_2 的氧化作用使浆料中的含氧基团增多了,这与前面的结论一致。

通过以上分析,可以看出,次氯酸盐漂后的亚硫酸氢镁红麻浆,经M助剂预处理,浆中不饱和双键诸如酮基等发色基团遭到破坏,使其在后续 H_2O_2 漂白容易进行。在M助剂预处理条件适宜的条件下,仅用少量的 H_2O_2 即可使浆料白度提高到83%ISO以上。

第四章 结 论

4.1 红麻全秆用亚硫酸氢镁法蒸煮,可以得到得率和白度都较高的浆料。在总酸 4.6%、酸比 1.45、最高温度 160℃、保温时间 2.5h、液比 1: 5 的条件下,所得浆料性质为:粗浆得率 50.29%、细浆得率 49.84%、kappa 值 27、粘度 1002.3ml/g、浆料白度 46.2%ISO。研究结果表明,红麻全秆是一种优良的造纸用纤维原料,适宜用酸性亚硫酸氢镁法制浆生产文化用纸。

4.2 用次氯酸盐漂白亚硫酸氢镁浆,当有效氯用量为 2%时,红麻浆白度可以提高 7 个百分点,白度可由 46.2%提高至 53.2%ISO;金城苇浆在有效氯用量为 4%的情况下,白度可由 38.2%ISO 上升至 56.5%。

4.3 H 段漂后,单段 H_2O_2 可以将亚硫酸氢镁法纸浆漂至一定白度。无论是红麻浆还是金城苇浆,单段过氧化氢漂白的适宜条件均选为:浆浓 12%、 H_2O_2 用量 2%、漂白时间 2h、温度 80℃、碱比 0.75。在此条件下,得到的浆料性质分别为:

红麻浆:白度 72.4%ISO,粘度 891ml/g, kappa 值 10.2,返黄值 1.01,得率 92.35%

苇浆:白度 73.1%ISO,粘度 786ml/g, kappa 值 8.21,返黄值 0.97,得率 92.12%

单段 H_2O_2 漂白,在未使用任何预处理助剂的情况下,单靠提高 H_2O_2 用量,虽能提高纸浆白度,但不能达到高白度要求。

4.4 M 助剂预处理对 H_2O_2 漂白具有明显的改善效果。在预处理条件为 pH 值 10.0、浆浓 8%、时间 60min、温度 40℃时,M 助剂用量为 4%和 3%时,可以将红麻浆和苇浆白度分别由不使用助剂 M 的 72.4%ISO 和 73.1%ISO 提高到 80.97%ISO 和 81.21%ISO。

4.5 在 M 助剂预处理段添加适量的次氯酸盐漂液,可以进一步脱除木素,提高纸浆白度,而使浆料仍然保持一定的强度。当有效氯用量仅为 0.5%时,可有效使红麻浆和苇浆白度提高到 83%ISO 以上。

4.6 亚硫酸氢镁法蒸煮得出的浆料易于漂白。无论是自制红麻浆,还是金城苇浆,经过简短的 HMP 三段漂白后,可以有效的使浆料白度提高到 83%以上,满足高白度文化用纸的要求。

4.7 其它助剂预处理对 H_2O_2 漂白也有一定的效果，但尤以 M 助剂预处理的效果最佳。在合适的条件下， KMnO_4 预处理同样可以使浆料白度提高到 80%ISO 以上。

参考文献

- [1] 陈叔酉. 红麻全秆制浆造纸. 中国麻作, 1990 (2): 22
- [2] 姚光裕. 红麻纤维形态、化学组分和制浆性能. 纸和造纸, 2002, 2 : 16~17
- [3] 邝仕均, 王菊华, 薛崇昀, 王锐, 林茹. 红麻纤维及其造纸基本特性 (上) 纸和造纸 1997, (1)
- [4] 于维熙. 从红麻纤维形态看其造纸性能. 纸和造纸, 1991, 6(3): 5~6
- [5] 陈国政. 红麻制浆造纸大有可为. 吉林造纸, 1990 (2): 24
- [6] 朱宏伟. 红麻全秆麻地膜研究 (硕士学位论文). 大连轻工业学院, 2003
- [7] A.F. Kaldor, et al. Kenaf—a fast growing fiber Source for Papermaking. Tappi J. 1990, 73 (11)
- [8] A.F. Kaldor, et al. A Strategy for the development of a kenaf—based pulp and paper industry. Tappi J. 1992, 75 (1): 87
- [9] 国外红麻制浆造纸概述. 湖南造纸, 1984 (3): 34~41
- [10] J.Soc.chem. Ind. Japanese paper Cell and structure of hibiscus manihotL Japan, 1942, (45):
- [11] 国外红麻制浆造纸概述. 湖南造纸, 1984 (3): 34~41
- [12] 何绍江, 冯新梅, 刘冰玉. 厌氧菌发酵红麻皮制浆造纸的研究. 中国麻作, 1998, 20 (2): 24~29
- [13] 中国造纸协会关于中国造纸工业 2001 年度报告. 造纸信息, 2002 (4): 1
- [14] 余贻骥, 张珂. 亚硫酸镁盐苇浆的制造. 轻工业出版社, 1982.10: 1
- [15] 梁实梅, 张静娴, 张松寿. 制浆技术问答. 中国轻工业出版社, 1994.8: 174
- [16] H.L.HERGERT Future of sulfite pulping is tied to integrated mills, market pulp PULP&PAPER, APRIL 1992: 93~96
- [17] 潘福池, 张运展, 周景辉. 制浆造纸工艺基本理论与应用. 大连理工大学出版社, 1990, 9
- [18] 陈嘉祥. 制浆化学. 轻工业出版社, 1990, 6: 248
- [19] 窦政远, 郑志彤. 无氯漂白的发展与在我国实现的前景. 国际造纸, 1995, 14(2): 27~28
- [20] 潘福池. 制浆造纸工艺基本理论与应用. 大连理工大学出版社, 1990, 9
- [21] 陈嘉翔. 高效清洁制浆漂白新技术. 中国轻工业出版社, 1996:191
- [22] 殷蕴华, 刘勇, 江建江. H_2O_2 的性质及其在漂白上的应用. 上饶师专学报, 1994, 12, 14 (6): 75~77
- [23] 屈维均. 制浆造纸实验. 中国轻工业出版社, 1992, 8
- [24] 陈嘉翔, 李元禄, 张志芬. 制浆原理与工程. 中国轻工业出版社, 1990.10
- [25] 北京造纸研究所. 造纸工业化学分析. 轻工业出版社, 1975
- [26] 张应生. 落叶松木素特性. 硕士学位论文, 大连轻工业学院, 1991

- [27] 李润卿, 范国梁, 渠荣遵. 有机结构波谱分析, 天津大学出版社, 2002, P147]
- [28] 制浆造纸手册, 第五分册. 酸法制浆, 轻工业出版社, 1986, 129
- [29] J.P.Casey. Pulp and Paper-Chemistry and Technology, 3rd edition, Vol.1:332-36
- [30] 隆言泉. 制浆造纸工艺(上册), 轻工业出版社, 1980年, 170~208 屈维均
- [31] 李云川. 谈谈低浓过氧化氢漂白的工艺控制. 纸和造纸, 2000, 5, 3
- [32] 詹怀宇, 张厚民. H. Janceel. 叶木硫酸盐浆压力高温过氧化氢漂白的研究. 中国造纸, 1997, 16(3): 9
- [33] 张曾, 张厚民, H. Janceel. 压力高温 H_2O_2 漂白中金属离子的影响. 中国造纸, 1998 17(4): 14
- [34] 刘芳, 刘云, 张军, 孙玉娥. 几种脱木素催化剂的催化原理及作用. 北京工商大学学报, 2002, 9月, 20(3): 13
- [35] 赵建, 石淑兰, 胡惠仁. $KMnO_4$ 用于改善蓝桉硫酸盐浆的 H_2O_2 漂白. 纸和造纸, 2000. 3(2)
- [36] 秦梦华, 张元忠. 麦草浆酸性过氧化氢脱木素及其纸浆的可漂性. 纸和造纸, 1998. 1. 1: 38
- [37] 梁富政, 石淑兰. 氯化钙用于高得率浆 H_2O_2 漂前预处理. 中国造纸, 2003, 22(4):
- [38] 徐志兵. H_2O_2 漂白前 H_2SO_4 预处理工艺实验. 安庆师范学院学报, 1999 5 5(2): 17
- [39] 钱学仁, 于钢, 安显慧. 四乙酰乙二胺对麦草浆漂白的活化作用. 中国造纸, 2001 2: 6
- [40] Sarkanen K V. Species variation in lignine. Tappi, 1967, 50(12):583~590

发表论文

- [1] 陈亮, 周景辉. 红麻全秆亚硫酸氢镁法制浆生产文化用纸的研究. 黑龙江造纸, 2003. (4)
- [2] Chenliang, Jinghui Zhou. Technological Study of Magnificent Bisulfite Kenaf Pulp, The Ind International Papermaking and Environment Conference in Tianjin , 2004. 5. 12~14
- [3] Zhou jinghui ChenLiang . Study on Ammonium sulfite pulp of Corrugating Medium with Whole Stalk Kenaf 南京造纸会议, 2004. 10

致 谢

本实验是在尊敬的周景辉教授的指导下开展完成的，实验过程中同时得到造纸教研室所有老师的大力协助。在一年的学习和实验过程中，各位老师严谨的治学态度，积极向上的奋斗精神以及热心开朗的性格深深影响了我，使我受益颇深。在他们的影响下，我悟出很多，也学到了很多，促使我在工作和学习中不断严格要求自己，端正态度、实事求是、不断学习，努力提高自身能力。论文完成阶段，我思考解决问题的能力得到了进一步的发展，为我今后进一步从事制浆造纸事业打下良好的基础。

实验过程中，同专业的研究生也给予我很多的帮助，在此一并向他们表示衷心的感谢。