

“十三五”国家重点出版物出版规划项目



造纸及其装备科学技术丛书（中文版）

[第十七卷]

森林产品化学

Forest
Products Chemistry

[芬兰] Per Stenius 著

[中国] 冯文英 石 瑜 苏振华 张升友 译



中国轻工业出版社 | 全国百佳图书出版单位

中芬合著 造纸及其装备科学技术丛书(中文版)第十七卷

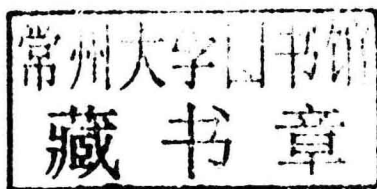
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

森林产品化学

Forest Products Chemistry

[芬兰] Per Stenius 著

[中国] 冯文英 石 瑜 苏振华 张升友 译



 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

森林产品化学/(芬)司佩尔(Per Stenius)著;冯文英等译. —北京:中国轻工业出版社,2017.9

(中芬合著;造纸及其装备科学技术丛书;中文版;17)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-5184-1499-4

I. ①森… II. ①司… ②冯… III. ①木材化学 IV. ①TQ351.01

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第167934号

责任编辑:林媛

策划编辑:林媛 责任终审:滕炎福 封面设计:锋尚设计

版式设计:锋尚设计 责任校对:晋洁 责任监印:张可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:三河市万龙印装有限公司

经销:各地新华书店

版次:2017年9月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:14.75

字数:378千字

书号:ISBN 978-7-5184-1499-4 定价:90.00元

邮购电话:010-65241695

发行电话:010-85119835 传真:85113293

网址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请与我社邮购联系调换

141237K4X101ZBW



冯文英

1965年生，工学博士，教授级高级工程师。1994年从天津科技大学制浆造纸专业工学博士毕业后一直在中国制浆造纸研究院从事研发工作。主持或参与原轻工业部和国家科技支撑及国家863计划项目等近20项。曾获中国轻工业联合会、环境保护部科技进步奖等多个奖项，发表学术论文130余篇，编写造纸行业污染防治技术文件4项。



石 瑜

1988年生，工学硕士，工程师，2014年就职于中国制浆造纸研究院从事研发工作。主要研究领域为溶解浆、纳米纤维素的制备及其功能化改性应用。曾参与多个纵、横向项目的研究，发表学术论文15篇，申请发明专利1项。

名誉主任:杨 波 杨志海 余贻骥

顾问:(特聘中国工程院院士)

陈克复 孙优贤 柳百成 陈蕴博 姚 穆

主任:步正发

副主任:钱桂敬

委员:(按姓氏拼音排序)

步正发	巴云平	才大颖	曹春昱	曹朴芳	曹振雷
陈鄂生	陈洪国	陈嘉川	陈克复	陈小康	陈永林
陈蕴博	程言君	崔棣章	杜荣荣	樊 燕	范 泽
房桂干	顾民达	郭海泉	郭永新	何维忠	侯庆喜
胡 楠	胡宗渊	黄孝全	黄运基	贾克勤	江化民
江曼霞	姜丰伟	邝仕均	李 平	李 耀	李朝旺
李发祥	李国都	李洪法	李洪信	李建国	李建华
李金良	李威灵	李祥凌	李有元	李志健	李忠正
林 媛	林美婵	林昭远	刘焕彬	刘铸红	柳百成
陆文荣	马明刚	马思一	马志明	牛 量	牛庆民
庞景方	彭葵生	戚永宜	钱桂敬	裘 峥	邵爱民
沈 滨	沈根莲	宋鸿林	孙润仓	孙树建	孙优贤
孙有根	谭国民	田立忠	童来明	王淼辉	王维俭
王永平	徐 林	徐正源	许本棋	许超峰	许连捷
杨 旭	杨延良	姚 穆	姚献平	于 宏	于学军
袁晓宇	张 辉	张 磊	张 亮	张 熙	张 茵
张国安	张美云	张新平	张战营	赵 伟	赵传山
赵志顺	詹怀宇	郑 晓	钟侠瑞	周景辉	朱根荣

主 编:胡 楠

副 主 编:姜丰伟 曹振雷 曹朴芳

序

芬兰造纸科学技术水平处于世界前列,近期修订出版了《造纸科学技术丛书》。该丛书共 20 卷,涵盖了产业经济、造纸资源、制浆造纸工艺、环境控制、生物质精炼等科学技术领域,引起了我们业内学者、企业家和科技工作者的关注。

姜丰伟、曹振雷、胡楠三人与芬兰学者马格努斯·丹森合著的该丛书第一卷“制浆造纸经济学”中文版将于 2012 年出版。该书在翻译原著的基础上加入中方的研究内容:遵循产学研相结合的原则,结合国情从造纸行业的实际问题出发,通过调查研究,以战略眼光去寻求解决问题的路径。

这种合著方式的实践使参与者和知情者得到启示,产生了把这一工作扩展到整个丛书的想法,并得到了造纸协会和学会的支持,也得到了芬兰造纸工程师协会的响应。经研究决定,从芬方购买丛书余下十九卷的版权,全部译成中文,并加入中方撰写的书稿,既可以按第一卷“同一本书”的合著方式出版,也可以部分卷书为芬方原著的翻译版,当然更可以中方独立撰写若干卷书,但从总体上来说,中文版的丛书是中芬合著。

该丛书为“中芬合著:造纸及其装备科学技术丛书(中文版)”,增加“及其装备”四字是因为芬方原著仅从制浆造纸工艺技术角度介绍了一些装备,而对装备的研究开发、制造和使用的系统理论、结构和方法等方面则写得很少,想借此机会“检阅”我们造纸及其装备行业的学习、消化吸收和自主创新能力,同时体现对国家“十二五”高端装备制造业这一战略性新兴产业的重视。因此,上述独立撰写的若干卷书主要是装备。初步估计,该“丛书”约 30 卷,随着合著工作的进展可能稍许调整和完善。

中芬合著“丛书”中文版的工作量大,也有较大的难度,但对造纸及其装备行业的意义是显而易见的:首先,能为业内众多企业家、科技工作者、教师和学生提供学习和借鉴的平台,体现知识对行业可持续发展的贡献;其次,对我们业内学者的学术成果是一次展示和评价,在学习国外先进科学技术的基础上,不断提升自主创新能力,推动行业的科技进步;第三,对我国造纸及其装备行业教科书的更新也有一定的促进作用。

显然,组织实施这一“丛书”的撰写、编辑和出版工作,是一个较大的系统工程,将在该产业的发展史上留下浓重的一笔,对轻工其他行业也有一定的借鉴作

用。希望造纸及其装备行业的企业家和科技工作者积极参与,以严谨的学风精心组织、翻译、撰写和编辑,以我们的艰辛努力服务于行业的可持续发展,做出应有的贡献。

中国轻工业联合会会长

李正发

2011年12月

中芬合著:造纸及其装备科学技术丛书(中文版)的出版
得到了下列公司的支持,特在此一并表示感谢!



芬欧汇川集团



维美德集团



河南江河纸业有限责任公司



河南大指造纸装备集成工程有限公司



前 言

在 Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro(芬兰)等人的辛勤付出和芬兰造纸工程师协会支持下,造纸科学技术丛书之《森林产品化学》得以问世。本书从木材的微观结构、化学组分及其特性出发,阐述了木材的脱木素化学原理,介绍了涉及纤维素及其衍生物、木素、半纤维素等组分,蒸煮、漂白及废水中有机物,造纸过程水中 DCS 等的分离及分析方法,从高分子化学、表面化学和胶体化学等几方面论述了木材制浆造纸过程中各体系的相互作用行为,最后阐释了白度逆转(返黄)的检测方法、影响因素,并从发色体形成机理及其动力学特征等方面对抑制返黄提出了相关对策和建议。本书论述系统、分析全面、解读深入,既适用于造纸学科的读者,也适用于化学分析学科的读者。本书是一本理论性较强的专业书籍,可供从事制浆造纸和木材化学产品研发应用的高校师生、科研院所和相关企业的工程技术人员参考,也可作为高校相关专业的科研与教学参考用书。

为方便中国读者进一步学习,将原作者的劳动成果引进国内,中国轻工业出版社组织翻译并出版该书中文版,石瑜、苏振华、张升友和冯文英(按翻译内容前后排序)参与了本书的翻译工作。

翻译得以顺利进行,离不开原作者编撰此书时所付出的不懈努力,也离不开出版社编辑林媛对此书的校准,在她的细心核对之下,翻译过程中出现的一些错误之处得以减少。通过翻译此书,译者也受益匪浅。当译者在梳理书中的主旨内容时,也从中找到日后研究工作的灵感。我们的初衷是,希望此书能给中国读者带来帮助。怀着无比荣幸的心情完成此书的翻译工作,特别感谢原作者牺牲宝贵的时间编写原稿,为中国读者提供了难得的学习机会。

本书译者对原书中出现的一些错误或不妥之处在译文中加了译者注。由于本书内容丰富,涉及材料的微观结构表征、脱木素和漂白化学及机理、光谱及色谱学原理及应用、大分子表面及胶体化学、返黄机理等众多高分子化学、分析化学、光学等诸多学科的知识,为本书的翻译增加了不少难度。译者限于知识结构,尽管谨慎落笔,仍难免有疏漏和不当之处,望广大读者不吝赐教。

译者

2017.4



苏振华

1980年生，工学硕士，高级工程师，2006年就职于中国制浆造纸研究院从事研发工作。主要研究领域为制浆造纸清洁生产及污染物控制、废纸回用、生活用纸技术等。作为技术骨干参与完成国家科技支撑计划、国际科技合作、工程院院士咨询及环境保护部环境体系建设等多个重大项目。发表学术论文40余篇，授权发明专利10项。



张升友

1982年生，工学硕士，高级工程师。2009年就职于中国制浆造纸研究院，主要从事环境保护、废纸回用、生物质综合利用、碱回收、制浆漂白等研发工作。参与完成了“十一五”和“十二五”国家科技支撑、工程院院士咨询和国际合作等多个项目，发表学术论文30多篇。

目 录

CONTENTS

第①章 木材结构和化学组成	1
1.1 简介	1
1.2 木材和纤维的基本结构	2
1.2.1 宏观结构	2
1.2.2 细胞类型	5
1.2.3 细胞壁分层	10
1.2.4 应力木	11
1.3 化学组成和分布	12
1.3.1 总组成	12
1.3.2 木材成分的分布	14
1.3.3 木材的化学成分	16
参考文献	31
第②章 木材脱木素基础化学	34
2.1 介绍	34
2.2 制浆方法	35
2.2.1 概述	35
2.2.3 亚硫酸盐法制浆	46
2.3 氧碱脱木素	52
2.3.1 概况	52
2.3.2 基础化学	52
2.3.3 纸浆成分的反应	53

2.4 漂白	56
2.4.1 原理和定义	56
2.4.2 总反应	59
参考文献	62
第③章 分析方法	64
3.1 引言与范围	64
3.2 不同的分析目标和方法	65
3.2.1 分析目标和计划	65
3.2.2 制浆造纸工业中的样品类型	65
3.2.3 离线和在线分析	65
3.2.4 标准方法和研究方法	65
3.3 常见色谱和光谱技术基础知识	66
3.3.1 液相色谱	66
3.3.2 气相色谱和质谱	67
3.3.3 紫外—可见吸收光谱	68
3.3.4 红外(IR)和拉曼光谱法	68
3.3.5 核磁共振波谱	69
3.3.6 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱技术	69
3.3.7 用于无机物的仪器分析技术	70
3.4 取样和样品贮存	71
3.5 样品准备	71
3.5.1 干燥和研磨	71
3.5.2 水分测定	71
3.6 木材和纸浆组分的分离和结构测定	72
3.6.1 纤维素和半纤维素	72
3.6.2 木素	77
3.6.3 抽出物	79
3.6.4 硫酸盐皂和塔罗油的分析	81
3.6.5 无机物	83
3.7 木材、纸浆和纸的直接分析	84
3.7.1 木材成分的光谱和色谱法测定	84
3.7.2 官能团的测定	85

3.8 表面成分的光谱测定	86
3.8.1 化学分析电子光谱	87
3.8.2 二次离子质谱(SIMS)	89
3.9 纸张及纸板中非木质(非纤维)成分的分析	90
3.9.1 乳胶及其他涂料成分	90
3.9.2 淀粉	91
3.9.3 施胶剂	91
3.9.4 纤维素衍生物	93
3.9.5 其他添加剂	94
3.10 沉积物及斑点分析	94
3.10.1 直接分析方法	94
3.10.2 分级及分析	95
3.11 硫酸盐浆厂溶液和废水分析	97
3.11.1 硫酸盐蒸煮废液中的有机物	97
3.11.2 漂白废液和硫酸盐浆厂废水中的有机物	98
3.12 造纸厂过程水和废液分析	99
3.12.1 溶解与胶体物质(DCS)的分离	99
3.12.2 一种实用的综合分析方法	99
参考文献	101
第④章 大分子表面和胶体化学	111
4.1 林产品技术中的大分子和胶体化学	111
4.2 界面、大分子和胶体的基本特性	111
4.2.1 界面张力	111
4.2.2 吸附	112
4.2.3 胶体	113
4.2.4 胶体系统的动态过程	114
4.2.5 制浆造纸中的胶体物	115
4.3 表面张力、表面黏附力和表面润湿性	116
4.3.1 表面张力的分子解释	116
4.3.2 固体的表面能	118
4.3.3 接触角、润湿、扩散	118
4.3.4 临界表面张力	119

4.3.5	黏附接合点的强度	119
4.3.6	分子间相互作用	120
4.3.7	表面的 LW 和 AB 性质的定量	120
4.3.8	杨-拉普拉斯公式	121
4.3.9	开尔文方程	122
4.4	吸附	123
4.4.1	表面浓度	123
4.4.2	吉布斯吸附方程	124
4.4.3	气-液界面的吸附	124
4.4.4	固-液界面的吸附	125
4.4.5	气-液界面的吸附	126
4.5	表面活性剂	128
4.5.1	两亲性分子	128
4.5.2	胶束	130
4.5.3	影响胶束形成的因素	131
4.5.4	表面活性剂数量	133
4.5.5	胶束形成的动力学	133
4.5.6	溶解	133
4.5.7	致溶液晶	134
4.5.8	Krafft 边界(克拉夫边界)	135
4.5.9	制浆造纸中的表面活性剂	135
4.5.10	表面活性剂在固体表面的吸附	137
4.6	溶液中的聚合物	139
4.6.1	聚合物的化学结构	139
4.6.2	聚合物溶解度	142
4.6.3	聚合物溶解度的 Flory-Huggins 理论	142
4.6.4	聚电解质	146
4.7	聚合物与固体表面的相互作用	147
4.7.1	聚合物吸附的典型特点	147
4.8	疏液性胶体的稳定性	151
4.8.1	什么是胶体稳定性?	151
4.8.2	范德华力相互作用	152
4.8.3	液体中颗粒之间的静电相互作用	154
4.8.4	静电稳定胶体	159
4.8.5	凝固动力学	162

4.8.6 电泳迁移率和 Zeta 电位	164
4.8.7 用滴定测量表面电荷	167
4.9 聚合物对胶体稳定性的影响	169
4.9.1 综述	169
4.9.2 空间稳定性	169
4.9.3 聚合物作为絮凝剂	172
4.9.4 流体动力学相互作用	176
参考文献	177
第⑤章 返黄	181
5.1 前言	181
5.2 返黄/变黄/变色的概念	181
5.2.1 发色基团的形成	181
5.2.2 高度, Y 值和不透明度的确定	182
5.2.3 光吸收和光散射	183
5.2.4 返黄值计算方法	183
5.2.5 评价光学性能变化的方法	184
5.3 评价返黄/变黄的标准方法	187
5.4 木材—制浆—造纸流程中的核心问题	188
5.4.1 返黄问题的复杂性	188
5.4.2 终端产品	188
5.4.3 返黄问题的对策	189
5.5 返黄行为与纸浆种类	189
5.5.1 机械浆	189
5.5.2 化学机械浆	189
5.5.3 化学浆	190
5.6 光化学与热返黄	190
5.6.1 光源	190
5.6.2 表面和整体特性	190
5.6.3 光和热的共同影响	191
5.7 氧气和湿度的影响	192
5.8 返黄的影响因素:与成分相关的因素	192
5.8.1 原料	192

5.8.2	工艺用水	193
5.8.3	金属离子	193
5.8.4	pH	194
5.8.5	抽出物	195
5.8.6	木素与残余木素	197
5.8.7	半纤维素	197
5.8.8	纤维素	198
5.8.9	造纸添加剂(助留剂、湿强剂等)	198
5.8.10	染料	198
5.8.11	荧光增白剂(二次纤维、回收纸)	199
5.8.12	涂料成分	199
5.9	返黄的影响因素:与工艺过程有关的因素	199
5.9.1	制浆方法	199
5.9.2	酶处理	200
5.9.3	磺化	200
5.9.4	漂白	201
5.9.5	碱处理和洗涤	202
5.9.6	微生物污染	202
5.9.7	干燥	202
5.9.8	储存和运输	202
5.10	发色团形成的表征:动力学和机理	203
5.10.1	发色基团的形成动力学	203
5.10.2	光诱导返黄机理	205
5.10.3	高得率浆的单波长照射	206
5.10.4	纸浆和纸张的作用光谱	206
5.10.5	木质纤维浆的光致变色循环	207
5.10.6	纤维素纸浆的光致变色	208
5.10.7	热诱导返黄机理	209
5.11	返黄抑制	209
5.11.1	整体或表面处理	209
5.11.2	稳定方法	210
5.11.3	机械浆	212
5.11.4	化学浆	212
5.11.5	表面处理	213
	参考文献	213

第 ① 章 木材结构和化学组成

1.1 简介

树木是一种多年生的种子植物,通常分为两大类,按照商业上的叫法分别称为软木(裸子植物)和硬木(被子植物或双子叶植物)。软木也叫针叶木(松柏类),这是因为它们的种子是在松果中产生且是裸露的,而硬木树种都是在花里面产生的带有包裹的种子。然而,这些常用的名称不能专门用来评价树种的硬度,这是因为软木和硬木各自平均密度范围有相当大的部分是重叠的;一些软木非常的坚硬,而一些硬木却相对较软。另外一种分类方法是根据软木保留针状或鳞片状的叶子,与之相反的是许多硬木每年叶子都会脱落。因此,大部分商品针叶木和阔叶木被称为“常青”树(它们的新叶子会保留好几年)和“落叶”树(如在每个秋天树木生长季结束时,那些宽大的或像刀片一样的叶子会脱落)。

树木主要包括树干、树梢、树枝、树根、树皮和树叶。在这些树木结构中,尽管它们全部能作为可再生自然资源转化为优良的原料,但通常只有经过剥皮的树干才可用于制浆。一般而言,从木材的结构、物理形态、化学成分的角度来看,木材是一种非均一(各向异性)的可降解材料,如真菌、微生物和加热等方式都可使其降解。木材中存在多种不同种类的细胞,这些细胞又各自起着非常重要的作用,如机械支撑、水分输送(生长的树木大约含有一半的水)、新陈代谢。通过木材解剖学发现,不同种类的针叶木和阔叶木都各具特点,如木质细胞的类型、含量和排列等各不相同。

木材细胞是以碳水化合物(主要是多糖,如纤维素和半纤维素)和木素等聚合物基本结构组成的化学异构体,这些大分子物质在木材细胞壁内并非均匀分布,其相对含量在树木的不同结构中也是不同的。“非结构组分”(抽出物、一些水溶性的有机物和无机物)只占较小的一部分,主要由一些大部分沉积在细胞壁外的低分子化合物构成。此外,微量含氮化合物,如蛋白质和生物碱则存在于木材细胞壁中。

针叶木和阔叶木都广泛分布在地球的热带地区到北极地区。已知的针叶木种类(大约1000种)和数量比阔叶木(30000~35000种)数量都少。然而,由于人们对热带森林的开发程度更大,目前只有少部分树种被商业化利用。在北美,约有1200种树木,其中100种被商业应用,而在欧洲,它们分别为100种和20种。

显而易见,木材具备独特的结构和化学特性,使它能够适应多种用途。因此,可以设想,让一个特殊的树种在多个方面能够物尽其用,掌握相关其结构和化学组成的基本知识就显得非