

造纸译丛

第五輯

輕工業部造紙工業管理局編譯室編譯

輕工業出版社

造 紙 譯 叢

(第 五 輯)

輕工業部造紙工業管理局編譯室編譯

內 容 介 紹

造紙譯叢（第五輯）內容包括討論用亞硫酸鹽法蒸煮松木問題的文章兩篇，蘇聯著名學者H.A. 羅申伯爾格在文章中詳細地論述了用亞硫酸鹽法蒸煮松木產生困難的原因及其解決的辦法。最後並簡略地敘述了用離子交換回收了廢液中的阻離子的方法。

其餘部份是關於鹼法蒸煮和鹼回收方面的文章，如快速連續蒸煮、普通蒸煮、鹼及放氣產物回收等。

造 紙 譯 叢 （第 五 輯）

輕工業部造紙工業管理局編譯室編譯

*

輕工業出版社出版（北京東四六條30號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第099號

沈陽造紙廠印刷廠印刷 新華書店發行

*

開本 787×1092 公厘 $\frac{1}{32}$ · 即張 $7 \frac{1}{8}$ · 字數150,000

1957年 6 月第一版

1957年 6 月沈陽第一次印刷

印數(沈)1—2,400 定價 1.03元

統一書號15042·紙2

目 錄

松木的亚硫酸盐蒸煮(上)	H. A. 罗申伯尔格...	5
松木的亚硫酸盐蒸煮(下)	H. A. 罗申伯尔格...	19
快速連續蒸煮的理論探討	W. J. 罗兰...	31
碱法蒸煮的化学过程	M. 布列伊...	54
由兴安岭落叶松制取硫酸盐紙漿		77
从鍋內抽液及其紙漿生产的意义	C. Л. 德热柳克...	87
硫酸盐紙漿快速生产的經驗	Ю. А. 傑尼索夫...	101
半化学漿的生产		105
硫酸盐紙漿蒸煮放气产物的收集		117
硫酸盐紙漿連續洗滌法	B. C. 索洛姆科...	125
在中間試驗厂設備中氧化黑液	K. H. 馬雷什金...	136
用氯气氧化黑液	Г. С. 科薩婭...	145
蒸发器內生成沉淀的原因		148
黑液蒸发过程的改善	B. C. 索洛門科...	158
硫酸盐紙漿生产的回收設備內的化学反应		
	П. H. 德查帕里德澤...	176
碱回收炉中硫酸鈉的还原	Ю. А. 捷尼索夫...	194
連續苛化法		204
苛化反应及其平衡条件	Ю. H. 涅彼宁...	209

松木的亞硫酸鹽蒸煮(上)

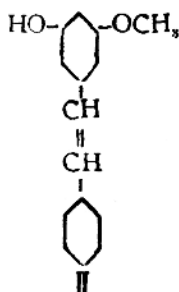
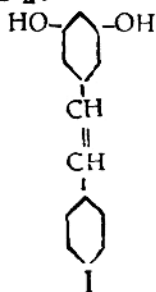
中央制漿造紙工業科學研究院

H. A. 羅申伯爾格

1. 利用鈣鹽基進行一段蒸煮

大家知道，歐洲赤松 (*Pinus silvestris*) 木材很少用于製造亞硫酸鹽紙漿。這是由於它在一般的蒸煮過程中的蒸解性不好和所制得的紙漿的樹脂份很多的緣故。邊材和核心不顯著的幼齡松木是容易蒸煮的。只是在蒸煮心材時才發生困難。

利用松木制取亞硫酸鹽紙漿的問題久已引起了生產者和科學家們的注意。目前，赫格隆德—艾德曼的假說最是人所共知的〔1〕。赫格隆德的結論是：用亞硫酸鹽蒸煮松木時所發生的困難，是由於包含在心材中的生理學樹脂 (Физиологическая смоля) 成分內的某些“有害”物質的作用所引起的。艾德曼在乙醇—丙酮抽出物中發現 1,2 二苯乙烯酚 (Стильбенфенол)：二苯乙烯二酚 I (Пиносильвин) 及其一甲醚 II。



按照这个假說，当溫度升高时，二苯乙烯二酚及其衍生物在酸介質中容易与木質素發生反应，形成一种化学性不甚活潑的縮合產物。如果亞硫酸鹽蒸煮过程的第一階段是在弱酸性、中性或弱碱性的介質中進行的，則木質素不会發生“酚化作用”而无所阻碍地被磺化。在磺化進行得相当深以后，酚化作用便變得沒有危險性了，这样就能采用含有过量 SO_2 的酸性蒸煮液，这是为使木質素的磺化和溶解达到终点所必需的。

赫格隆德和艾德曼以木質素分子中存在有兩個官能团來說明上述蒸煮松木的特点。官能团A具有較大的反应能力，無論是在酸液或碱液中都容易与亞硫酸鹽發生反应，但是它与酚只是在酸介質中才起反应。官能团B与亞硫酸鹽只是在溶液的有效酸度足够高时才起反应。它与酚一般是不起反应的。

赫格隆德—艾德曼的假說曾由阿德列尔和什托克曼〔2〕的研究所証实。他們用甲醛溶液在 80° 处理松木，發生了酚醛縮合作用，在这一作用中，二苯乙烯二酚是电子供給者；而甲醛与木質素一样，是电子接受者。这样二苯乙烯二酚及其一甲醛就不致为害了，而以后用鈣鹽基進行一般的亞硫酸鹽蒸煮所取得的結果也大大地好轉了。因此可以認為赫格隆德—艾德曼的假說，即在用松木制取亞硫酸鹽紙漿时1,2二苯乙烯酚所起的反作用是已被証实了的。

然而赫格隆德及其学派片面地闡述了用亞硫酸鹽蒸煮松木的問題。对于液体不易滲入心材的这一个重要問題，他們却認為只具有次要的意义。同时，根据一切可能性，在亞硫酸鹽蒸煮松木时所發生的大部分困难，是由于滲透不完全，鹽基的陽离子不够和 SO_2 的濃度太低，因而蒸煮过程的進行

受到阻碍所引起的。

在赫格隆德的著作中，像各种鹽基及溶解 SO_2 的高濃度对松木的影响这样重要的問題就未談到。

赫格隆德，而特別是艾德曼，在理論方面作出了寶貴的貢獻。但是为了解决松木的亞硫酸鹽蒸煮問題，不應該停留在二苯乙烯二酚的性質和它与木質素的相互作用的研究上；还須要研究可作为这一过程的特征的全部現象。

近25—30年來，虽然發表了許多篇关于松木的亞硫酸鹽蒸煮問題的著作，但這一問題还不能認為已經解决了。文献中对一段蒸煮給予很大的注意，因为这个工藝过程比較簡單。另一个重要的、大概比較有希望的方向是利用所謂可溶性鹽基進行兩段亞硫酸鹽蒸煮。格列赫姆 (Грэхем) 方法的研究在这方面引起了很大的兴趣。

本文將簡短地叙述在作者指導下在中央制漿造紙工業科學研究院 ① 完成的工作。這項工作的目的是研究在企業現在采用的条件下，用含鈣鹽基的酸液蒸煮松木的問題以及是否能利用其他鹽基以制得蒸煮良好的、質量与云杉木漿相近的松木亞硫酸鹽紙漿的問題。利用列宁格勒地帶生長的松木進行實驗室的研究。此种木材样品的特征列于表 1。

表 1

样品号	樹齡(年)	心材的平 均年輪數	平均直徑(毫米)		二氯乙烷抽取物的 含量(%)	
			总 的	心 材	心 材	边 材
1	115	60	233	162	7.12	2.24
2	125	75	220	146	7.35	1.95
3	137	95	214	178	5.04	2.14
4	122	82	185	135	4.88	1.72

①参加這項工作的有：Г.С. 科隆經，З.С. 納普漢寧科，О.М. 瓦爾拉莫娃，Н.Н. 莎普雷吉娜，Е.В. 克利舍維奇，В.В. 什庫拉托夫。

根据树脂的含量及其在蒸煮时本身的性状，这些样品应属于“困难的”范畴。木片是在实验室制备的，其长为22—27毫米，厚3—5毫米。

首先必须查明，由松木树干的外表到中心的蒸解度是怎样变化的。松木1(参看表1)是用钙鹽基酸液进行蒸煮的，总 SO_2 浓度开始时是104克/公升，化合 SO_2 为10克/公升。加热6小时半后，在 125° 蒸煮8小时。试验证明(圖1)，愈接近树干的中心，木材所含的有机溶剂抽出物就愈多。未蒸解份和硬度由树干外表到中心渐次增加，而蒸解度的一致性逐渐下降。

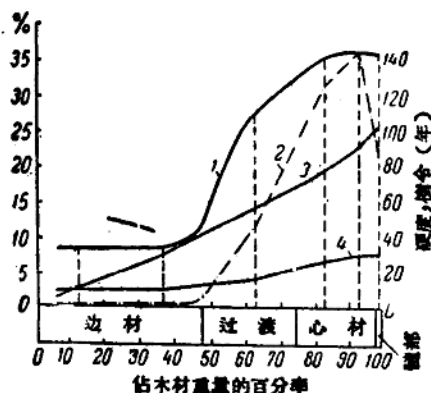


圖1. 由松木樹干的外表到中心的蒸解度的变化情况：

- 1—硬度；2—未蒸解份(%)；3—樹脂；
4—木材中的樹脂(%)。

見。B.A.巴热諾夫(Баженков)以大量的开口緣壁孔(某些其他作者也有这个意見)和樹脂份含量高來解釋松木心材的毛細管滲透作用不大的現象〔3〕。用疎水的有机溶剂除

由于心材和边材具有不同的性質，所以实验室的一切試驗几乎全是用不帶边材的心材进行的。只是在个别情况下，心材和边材以一定的比例混合蒸煮。用100%的心材使蒸煮發生困难，然而却能得到比較确切的結果。

关于液体难以滲透心材的原因的問題，存在着不同的意見。

去樹脂份不能改進心材的滲透性，而用可溶于水的異丙醇却能把它提高數倍。

我們的研究證明，心材不僅吸收水和亞硫酸藥液很慢，而且就是吸收硫酸鹽蒸煮所應用的白液也是很慢的〔4〕。德查密（Джайме）和赫寧格爾（Хөнингер）認為，接含有空氣的管孔的體積來看，心材和邊材之間的差別是很小的。但是水銀②能滲透心材的管孔的體積却只有邊材的八點五分之一〔5〕。

亞硫酸藥液滲透心材的可入性很小，這對蒸煮起着不良影響。下面的試驗証實了這點。木片狀（ $25 \times 20 \times 5$ 毫米）的松木心材4是以鈣鹽基酸進行蒸煮的，酸液含109克/公升總 SO_2 和10克/公升化合 SO_2 。加熱6小時半後，在 125° 蒸煮12小時。將蒸煮過的仍保持木片形狀的木材從壓力鍋內很小心地放出。把小木片的外部與中部分開，並把兩份分開的和其餘未分開的小木片進行分析。

正如試驗所指出的一樣，小木片中部的蒸解度與外部的迥然不同。外層纖維的硬度是 63°B ，其中綠纖維③的含量為15%，中部纖維的硬度是 135°B ，而綠纖維的含量達到69%。這些數字駁倒了某些研究者認為用亞硫酸法蒸煮松木時發生困難的原因是純化學性質的這種說法。假如這是對的，那麼各個小木片的外部與中部應該同樣地蒸解得不好。因此，我們的試驗證明，松木心材的滲透性低對亞硫酸鹽蒸煮的進行有很大的影響。由此可見，蒸煮用的松木木片的尺寸應比雲杉木片小。

②在大气压力下从管孔中排除空气后。

③蒸解度一致性的顯微鏡分析是按澤別爾特（Зейберт）—米諾爾（Минор）法用孔雀綠和剛果紅染料進行的。蒸解得最不好的纖維被染成綠色。

心材小木片各層的灰份的数据引起了很大的兴趣。在 105° 用上述成分的蒸煮酸渗透 3 小时后，外層所含灰份 2.3%，內層含灰份 1.5%。在松木边材的小木片中，和在云杉木材的小木片中一样，这种差别是非常小的。

用甲醛預处理木材的試驗同样証明了，亞硫酸鹽蒸煮松木的困难性不光是由二苯乙烯二酚的作用所引起的。將兩份心材样品 2 和兩份云杉木材样品在完全相同的条件下用鈣鹽基酸蒸煮，总 SO_2 的原濃度是 69 克/公升，化合 SO_2 是 8.6 克/公升。蒸煮的溫度規程为：加热到 100° —2 小时，在此溫度保持 6 小时，由 100° 加热到 130° —1 小时，在 130° 蒸熱 5 小时。在蒸煮之前，松木和云杉木材的样品先用 20% 甲醛溶液处理 7 小时，然后以在蒸餾水中煮五次的方法仔細地洗滌。

用甲醛处理使二苯乙烯二酚不至为害，这就大大地改進了松木的蒸煮情况。但所制得的漿料仍然比云杉木漿坏得多：硬度高，粗筋多，顏色深（表 2）。这是由于心材的渗透性很小的緣故。

正如我們的研究所指出的一样，提高蒸煮酸中溶解 SO 的濃度^①，能大大地加快云杉的木質素的磺化及溶解〔6〕。因此曾進行过溶解 SO_2 的濃度对松木蒸煮的影响的試驗。在進行試驗前，这个影响的性質未弄清楚，因为提高溶解 SO_2 的濃度就会增加介質的有效酸度，按照赫格隆德和艾德曼的假說，这能促進木質素与二苯乙烯二酚縮合。因此，在溶解 SO_2 濃度不改变的情况下提高化合 SO_2 的濃度，能促進云杉木質素的磺化〔6〕，所以我們也研究过提高化合 SO_2 濃度（由 10 至 20 克/公升）的影响。在这一些試驗中，应用鈣鹽基蒸煮松木心材 3。由 20 至 125° 加热 6 小时半，在 125° 蒸煮 11 小时。

① 重亞硫酸状态的化合 SO_2 除外。

試驗結果如圖 2 所示。

表 2

木材种类和預處理的方法	紙漿的總得率 (%)	未蒸解份 (%)	高錳酸鉀值 硬度 (按別爾克曼法)	紙漿中的粗筋	紙漿的顏色
松木 (心材):					
а) 用水煮	51.8	17.2	149	粗大 (很多)	淺褐色
б) 用 20% 甲醛液煮	46.4	0.3	112	細小	淺黃色
云 杉:					
а) 用水煮	47.8	—	66	無	白色
б) 用 20% 甲醛液煮	46.8	—	67	無	白色

註: 預處理都是在 80° 蒸煮。

采用鈣鹽基時, 提高化合 SO_2 的濃度, 特別是提高到 15—16 克/公升, 顯著地改進了蒸煮的結果: 紙漿得率增加、未蒸解份減少、硬度降低。同時廢液的穩定性也有所提高。這表現在蒸煮結束時廢液的顏色較淺。

提高溶解 SO_2 的濃度得到的效果比提高化合 SO_2 濃度的大得多。這是由於在溶解 SO_2 濃度高的情況下, 磺化了的木質素發生快速膨脹和溶解, 使蒸煮酸易于滲透到木材組織的內部。結果大部分木質素在縮合過程完成以前, 已在蒸煮的初期磺化和溶解。

所得到的紙漿樣品含有大量的粗筋, 而這種粗筋隨溶解 SO_2 濃度的提高而減少。

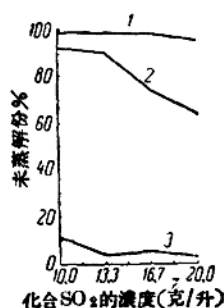


圖 2. 溶解 SO_2 和化合 SO_2 的濃度對未蒸解份數量的影響：

- 1—溶解 SO_2 的濃度—21 克/公升；
- 2— SO_2 濃度—41 克/公升；
- 3— SO_2 濃度—100 克/公升。

不同蒸煮時間的蒸煮試驗說明，延長最終溫度的保持時間，雖然未蒸解份的數量是減少了，但廢液和紙漿的顏色却隨着變壞，紙漿的塵埃度也大大地增加了。蒸煮的最終溫度愈高，則這些不良現象就會發生得愈快。根據所進行的試驗可作出如下結論：在用鈣鹽基進行松木的一段蒸煮時，最終溫度不應超過 130° 。

某些研究者認為預先汽蒸松木有着重大的意義。可以設想到，在這種情況下，由於排除了木材中的空氣，因而木材的滲透性改善了；由於蒸餾出了烯萜類，因而“有害”樹脂份減少了。德國的格列基特茨（Грелятц）工廠曾應用過預汽蒸，這個工廠在戰爭時期用當地所生長的松木進行生產〔7〕。

為了得到關於汽蒸改進亞硫酸鹽蒸煮過程的比較正確的概念，我們研究了利用真空從心材管孔中除去空氣的影響和汽蒸對木材的特殊作用（細胞壁的膨脹和軟化，蒸餾出部分抽出物等）。

試驗證明了，在送酸之前對松木進行抽氣所產生的良好效果不大，未蒸解份數量和紙漿硬度僅略有降低（圖3）。汽蒸的良好作用是不顯著的。此外，在溫度高於 130° 時汽蒸，半纖維素的水解與木質素的縮合同時發生，帶來了很大的害處〔8〕。根據所進行的研究可以作出如下結論：在亞硫酸鹽蒸煮之前汽蒸松木是一個輔助方法，這個方法可不必應用。

在初煮結束後研究滲透的影響證明了，在 90° 保溫5小時所得的結果比在 110° 好。這由於在蒸煮初期滲透到心材小木片的內部去的鹽基陽離子很少，因而在木片內部的酸液按其成分接近於 SO_2 水溶液。 SO_2 水溶液在溫度高於 90° 的情況下作用於木材，使以後的亞硫酸鹽蒸煮劇烈地變壞〔8〕。我

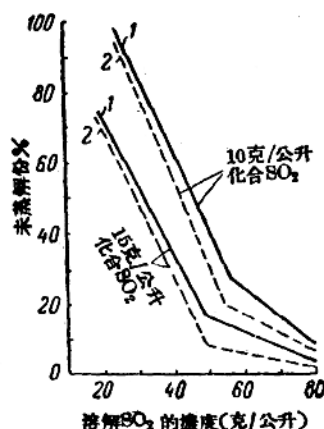


圖3.預先排汽對蒸煮過程的影響：

1—不預先排汽；2—預先排汽。

們用鈣鉍混合鹽基酸^⑥試煮松木心材的結果證明，以鉍鹽基代替部分的鈣鹽基顯著的改進了蒸煮結果，从表3可以看出这点。在125°蒸煮12小时。由于这种方法在技術上比較簡單和鉍的消耗量比較小（一吨紙漿需30—40公斤），所以应当在生產条件下來校驗这个方法。

在實驗室試驗的末尾，將心材和边材以不同的比例（6：4和4：6）混合，進行試煮。減少心材份量对蒸煮

表 3

鹽基种类	SO ₂ 濃度(克/公升)		总得率(%)	未蒸解分(%)	高鉍酸鹽硬度(按貝克曼法)
	总 的	化 合 的			
鈣鹽基	76	10	48.4	13.5	96
混合鹽基	76	10	47.2	4.9	68
鈣鹽基	80	15	47.6	7.5	95
混合鹽基	80	15	46.6	2.5	61

的結果有着良好的影响。在蒸煮条件相同时，紙漿的塵埃度和未蒸解分大大地減少了。心材份量愈少，蒸煮結束时药液的穩定性就愈大。这一切不僅是由于边材的蒸解性良好，而且也是由于廢液中所含的在蒸煮心材时生成的磺化度低的縮合木質素和其他物質大大減少了。增加云杉木材也能得到同

⑥根据化合SO₂，其CaO和NH₃之間的比是1：1。

样的效果。

根据試驗研究的結果，拟定了在一个亞硫酸鹽制漿工厂進行生產試驗的工藝过程。蒸煮是在直接加热而无强制循环的容積90米³的鍋內進行的^⑥。松木原木的特征（平均指标）列于表4。在同一表中还列有格列吉特茨工厂所应用的松木原木的特征，以作比較。

表 4

来 源 地	原木种类	直径(毫米)		心材分 量(按 面积) %	年 輪 数		年 輪 寬 度 (毫米)	
		全部	心材		总的	心材	边材	心材
阿尔漢格爾省.....	普通的	182	143	61.4	132	93	0.50	0.77
同 上.....	篩选过的	148	93	41.2	85	43	0.66	1.08
格列吉特茨工厂.....	普通的	146	93	40.3	64	23	0.65	2.02

原木樹脂分（边材和心材的平均数）的变动范围很大，二氯乙烷抽出物为1.57~8.85%。根据試驗室的試驗所拟定的蒸煮溫度規程如圖4所示。所有蒸煮都按照这个規程進行，不过有些誤差。

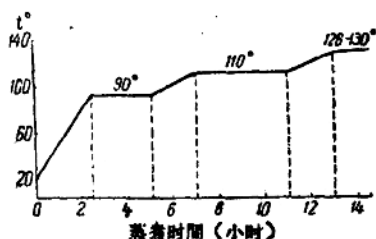


圖4.生產試驗的原始溫度曲線

基。鉍可以直接加入回收酸槽內。

在不緊密裝鍋的情況下將木片裝入鍋內。大木片和木条

蒸煮酸中总 SO_2 的最初濃度达到了工厂条件下可能达到的最高数值（70—85克/公升），化合 SO_2 的濃度比一般的略高些（13—15克/公升）。利用 CaO 或 CaO 和 NH_3 的混合物作为鹽

⑥生產試驗是与H. H. 森伯寧領導的林業技術学院工作组共同進行的。

的含量为3.8~13%。蒸煮酸是在盖好锅盖后由下部送入锅内。送酸完毕后泵再继续运转20~30分钟，同时将上部稀酸层引回回收槽。

蒸煮松木紙漿要求准确地遵守溫度曲線。然而，由于沒有强制循环，要做到这一点是非常困难的，因为鍋內溫度分佈得不均匀。由于循环不良，結果鍋內不同部分的药液不相同，这样在按由檢查小活門取得的药液的顏色測定蒸煮終点时就会發生錯誤。不良的自然循环会大大的影响在蒸煮时經特殊取样器取得的紙漿試样的意义。

將煮好的紙漿在鍋壓2.2~3.2大氣壓下放入洗料池。由此將洗過的紙漿送上振動式除節機、沉砂盤、安繆(А.ПМБЮ)式篩選機、濃縮機和抄漿機。第一次篩選的漿渣送到隔膜式篩選機。

一共作了九次試煮，其結果列于表5。

所得到的松木紙漿含有3.2~3.9%的二氯乙烷抽出物。為了減少樹脂分可利用下列各種方法：①在

表 5

系 煮 鍋 号	原木种类	煮煮酸的低成分 (克/公升)			时 間		最終 溫度 (°C)	总 時間 包括 放 未 煮 解 分 (%)	燃料 新值(克) (原值) 解分 (%)	高壓 酸鹽 值(克) 煮法	鹽染度 (%)	二羧 乙 基 抽出 物	
		总 量 gH ₂	化 合 量 gCO ₂	CaO NH ₃	在最終 溫度煮								
					加熱和 參透								
1	篩選过的……	82.2	13.5	11.8	0.0	19-12	0-20	138	20-30	3.4	49	12200	3.9
2	篩選过的……	83.5	13.6	11.9	0.0	12-50	4-05	130	17-55	5.6	80	5560	3.8
3	篩選过的……	85.3	15.5	9.6	2.4	12-00	2-50	131	15-43	11.8	98	1860	3.4
4	普通的……	79.0	13.6	11.9	0.0	13-00	3-37	130	18-00	14.6	97	2035	3.9
5	普通的……	82.2	13.1	11.5	0.0	12-40	4-00	127	17-58	18.5	106	2710	3.4
6	普通的……	70.3	13.7	7.7	2.6	13-00	4-20	129	18-47	10.5	103	5900	3.7
7	普通的……	84.8	15.0	8.7	2.7	13-27	2-48	128	17-15	12.9	120	2240	3.5
8	普通的……	81.6	15.5	9.6	2.4	12-58	3-37	126	17-20	21.5	125	2470	3.2
9	普通的……	81.3	15.2	7.5	3.5	12-12	4-58	129	18-55	20.7	128	3360	3.2

100°于鍋中汽蒸木片；④Н.Н.赫伯宁的苛性鈉处理法；
⑤П.С. 拉林 (Ларин) 的机械脫樹脂法。

如按药液的颜色和成分的变化以及木片的外观状态来判断，则松木蒸煮初期的情况几乎和云杉木材的蒸煮无区别。当温度升到最高温度时，化合 SO_2 的浓度显著地降低，同时药液的颜色也很快地变深（圖5）。观察在蒸煮时自鍋中取出的试样证明，心材的小木片正是在这个时候转变成浆料的，这样就使得未蒸解分很快地减少。随着愈来愈多的心材的溶解成分从小木片的内部进入周围的液体中，蒸煮药液的颜色逐渐变暗并愈趋于稳定。这是低磺化缩合木质素溶解的特征[8]。

最终温度愈高，药液也就“凝缩”得愈快。当温度在130°以上

时，延长蒸煮过程就会因为 SO_2 含量剧烈地降低以及分解出硫和石膏而产生“黑煮”。当药液变黑时，纸浆的颜色也变深了，所剩下的极软的心材未蒸解时几乎变成黑的了。这种未蒸解份在放锅和以后流送纸浆时被打碎而形成暗色的粗筋，从而使纸浆的尘埃度变得非常大。最终温度为138°的第1号蒸煮可作为例证（参看表5）。

由于在生产上进行蒸煮的次数不多，还不能确定钙铵混合盐基的良好影响。然而它有无可争辩的优点：在用混合盐基酸蒸煮时，容易得到化合 SO_2 浓度高的酸液，此外，还能消

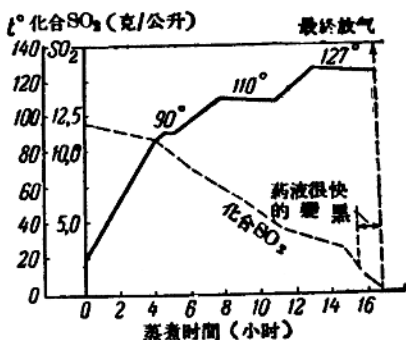


圖5. 生產試驗№5的温度曲線