

造紙譯叢

第七輯

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

(第七輯)

輕工業部造紙工業管理局編譯室編

輕 工 業 出 版 社

一九五八年・北京

內 容 介 紹

本輯包括从苏联、美国、瑞典等国的杂志上翻譯下来的关于造纸工業方面的文章二十余篇,論述了树脂障碍、活动底刀、木材的汽蒸、用禾本科植物制可溶性漿、多縮戊糖之測定、自动化等等問題,并討論了最新的漂白方法和施膠方法。

造 紙 譯 叢 (第七輯)

輕工業部造紙工業管理局編譯室編

*

輕工業出版社出版(北京車內大街116号)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099号

北京市印刷一厂印刷 新华書店發行

*

开本787×1092毫米 印張5% 字數95 000

1958年3月第一版

1958年3月北京第一次印刷

印數(京)1—1,400

定价(十)0.66元

統一書号:15042·第18

目 录

用联合加入碱及硫酸铝的方法来控制树胶以及控制

树胶障碍中的一些原理.....	瑞典 E. 貝克... 4
論紙張在中性介質中施膠.....	羅馬尼亞 K. 西米阿爾斯庫... 13
打漿机的活动底刀及其使用	苏联 П. H. 米哈依洛夫... 27
木材汽蒸过程之研究.....	苏联 Б. С. 达罗夫斯基... 36
針叶树和闊叶树混合生产硫酸鹽漿.....	苏联 Г. С. 馬楚列夫... 51
利用木本科植物制低灰分的可溶性漿.....	
.....	西德 G. 賈迈 F. 布蘭塞特 M. 哈特斯-斯丹赫札尔... 55
用二氧化氯漂白和特殊的漂白剂 I	美国 P. C. 赫特恰... 75
多縮戊醣之測定 I (文摘).....	瑞典 P. O. 別司格... 83
多縮戊醣之測定 II	瑞典 P. O. 別司格等... 84
制漿造紙生产中的控制計量仪表和自动裝置	
.....	苏联 С. С. 格拉納特... 95
羊皮紙机的改进.....	苏联 А. И. 卡尔波夫 И. Т. 雅庫森... 136
湿燃 (文摘)	139
黑液的氧化 (文摘)	140
纖維組成对絕緣木質纖維板强度的影响 (文摘)	141
树皮已坏的木材的亞硫酸蒸煮 (文摘)	142
硫酸鹽蒸煮鍋中的死亡事故 (文摘)	142

用联合加入碱及硫酸铝的方法来控制树 膠以及控制树膠障碍中的一些原理

瑞典林产研究所造纸工艺部

瑞典磨木浆工业中央实验室

E. 貝克

引 言

对于南方松木磨木浆树膠(Picth)*的控制,目前是采用联合加用火碱与硫酸铝的方法。本文列出了实验室的数据,这些数据说明:这种控制树膠的方法对欧洲赤松(Pinussylvest-vis)磨木浆以及欧洲云杉(Piceaexcelsa)未漂亚硫酸纸浆是比较有价值的。

测定了树脂沉积在浸入4.0—4.5%浓度的纸浆悬浮体中的铜质和毛布表面上的情况。研究的变数包括加入纸浆的火碱的总量及硫酸铝对火碱的用量比。对多磷酸盐在火碱—硫酸铝联合处理中的作用也进行了研究。

试验所得结果以疏液胶体的颗粒因表面正电荷的增加而变得稳定来解释。由此提出了在树膠控制理论中的某些原理,以作为讨论工厂中各种因素的变化及进一步进行实验工作的基础。

试验方法

在纸浆系统中,树脂沉积在一定组成的表面上的数量与一系列的因素有关,如沉积表面的化学组成及其机械状况;

* 譯为树膠是为了与树脂(resin)区别——譯者

在体系中其他固体表面的存在以及在这些表面上所表现的剪切速度及剪切应力；搅拌设备所产生的打浆度；进入纸浆悬浮体中的空气量及体系的温度。例如对于未漂亚硫酸纸浆而言，发现沉积在毛布表面上的树脂量在 $10-60^{\circ}\text{C}$ 之間 随温度的升高而增加；而沉积在铜表面上的树脂在同样温度范围内則很快地下降⁽¹⁾。因此，要从这些实验中得出一般的結論必須特別慎重。

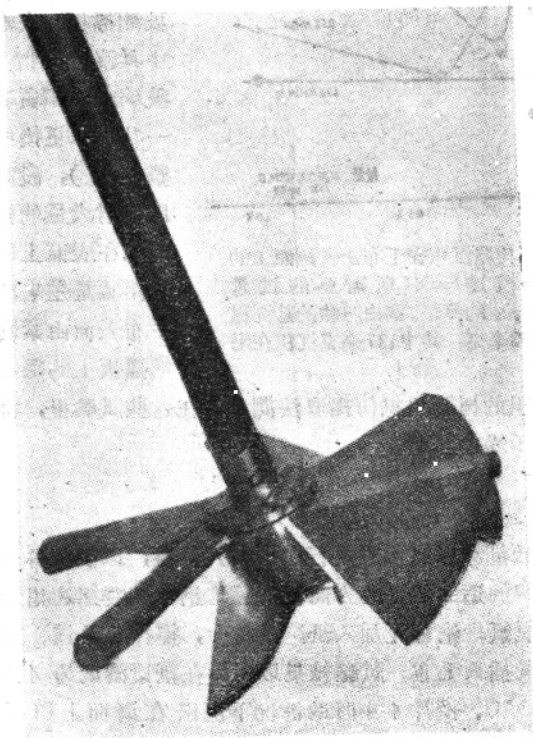


圖 1 可更換的銅質螺旋槳攪拌器

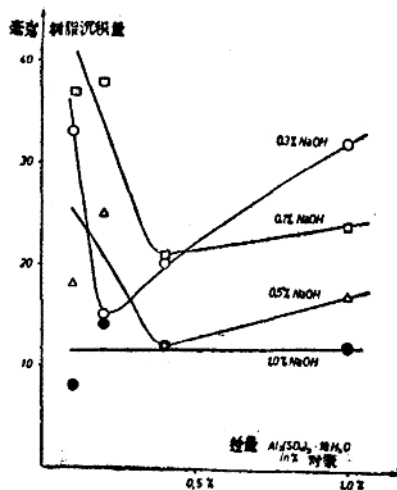


圖 2 树脂沉积在毛布上及銅面上的数量与超过 NaOH 所需要的过量 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的关系。空白試驗的总沉积量为 153 毫克，其中 137 毫克沉积在毛布上

成。沉积的树脂用氯仿提取法測定。在这些試驗里，都是使用未經干燥的紙漿。

試驗結果

以欧洲赤松磨木漿进行了一系列試驗，以便获得关于碱与硫酸鋁的适当組合的方向。氫氧化鈉和硫酸鋁的用量各分四种。氫氧化鈉首先加入紙漿系統中，攪拌 5 分鐘。然后加硫酸鋁并插入毛布。試驗結果以树脂在紙漿濃度为 4.5%、温度为 15°C 、攪拌 4 小时的情况下沉积在銅面上和毛布上的总量表示。毛布常常优先夺取了树膠，結果在銅質攪拌器

这里所提供的試驗数据是树脂在預先提取过的毛布及新蚀刻过的銅質物体上的沉积量。將紙漿悬浮体盛于玻璃燒杯中，杯中裝有一塊或兩塊玻璃擋板。在本實驗中並沒有树脂沉积在玻璃上。銅質表面是一具可以更換的螺旋槳(圖 1)，設計得可以吸附大量的树脂。

沉积在表面上的树脂量用重量差来測定。

毛布表面由紧套在玻璃擋板上的毛布袋構成。

上仅有很少的沉积。

圖 2 表示树脂的沉积总量与超过生成氢氧化铝所需的过量硫酸铝的关系。圖中給出四种不同氢氧化钠用量的試驗数据。氢氧化钠和过量的硫酸铝均以干紙漿的百分数表示。

圖 3 表示同样的数据与 pH 值的函数关系，pH 值是在加入硫酸铝 10 分鐘后测定的。由于在系統中繼續生成鋁皂，pH 值在 4 小时攪拌時間内下降了 0.1—0.3 个單位。显然，从这些数据可知，某些过量的硫酸铝对于树脂沉积的控制是必需的，但太多則將有害。因此硫酸铝的过量必須保持在某一範圍内。对于磨木漿，在試驗室的条件下，硫酸铝过量的范围以干紙漿計算为 0.2—0.5%；如按照加入的氢氧化钠計算，則过量相当于 0.1—0.3 当量。此时 pH 为 6.5。如增加氢氧化钠用量，則使树脂沉积量降低，并使过量硫酸铝用量的临界范围扩大。关于这些結果可以解釋如下。

在表 1 中列出了树脂从欧洲云杉未漂亞硫酸紙漿沉积在毛布上的数量的数据，所用氢氧化钠及硫酸铝的数量仍如前述那样

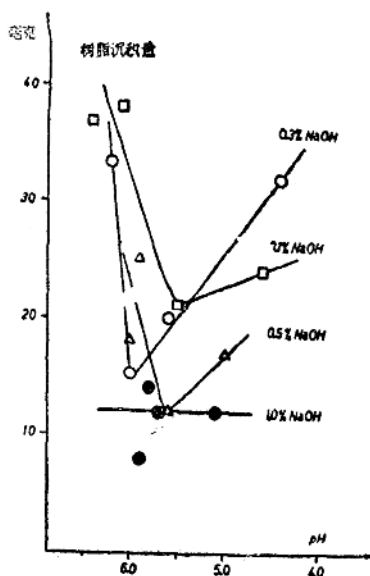


圖 3 沉积在毛布上及銅面上的树脂总量与加入超过氢氧化钠需要的硫酸铝后所得 pH 值的函数关系。

空白試驗的沉积量为 153 毫克

变动。在温度 18°C 与浓度 4.0% 的条件下，將 400 克紙漿用复以毛布的螺旋槳攪拌 6 小时，并每隔一定的間換以新的毛布。采用这种型式的設備，树脂沉积量能充分地表示出不同树膠控制法之間的差別。同时这些数字还表明联合加入碱及硫酸鋁能获得最好的树膠控制效果，且 pH 值較低($4.2-4.4$)；而單加入硫酸鋁时控制效果較差。如果应用硫酸使其达到相同的 pH 值，树膠控制的效果最差。

在另外一組試驗中，研究了联合加入碱及硫酸鋁对未漂亞硫酸鹽紙漿中的树脂沉积在銅面上的影响。同时研究了多磷酸鹽对于这种处理的影响。在另一些嘗試里，加入 0.3% （对于紙漿計）工業六偏磷酸鈉（Sodium hexametaphosphate）及三多磷酸化五鈉（Pentasodium tripolyphosphate），并混以等量的氫氧化鈉，然后加入不同量的硫酸鋁。使用帶有玻璃擋板的和可以更換的銅質螺旋槳的标准裝置，在温度 15°C 和浓度 4.0% 的条件下作用 6 小时。圖4表示沉积树脂量对硫酸鋁的函数关系。显然，不加多磷酸鹽时，树膠控制的效果最好。这在硫酸鋁濃度低时尤其显著。誠如以后將要解釋的，多磷酸鹽能減低鋁离子在溶液中的活度。圖5表示这些数据与加入硫酸鋁 10 分鐘后測定的 pH 值的关系。未加氫氧化鈉的空白試驗也包括在其中。这又一次清楚地說明联合用碱及硫酸鋁处理优于單独用硫酸鋁处理。同时也說明多磷酸鹽在这种处理中的有害作用并非由于它們对 pH 的影响。

用正电荷穩定树脂分散体

此处所說的树脂主要是指木材中的一些低分子量的伴生物。它們不溶于水，但溶于非極性有机溶剂中。这种組成份在軟木的生長部分仅存在于树脂腔道及薄壁細胞內。这些树

脂組成份中的一部分，雖然其分子結構主要是親油性的及疏水性的，但也可能含有親水性基。

樹脂沉澱的危險主要是由於不穩定的樹脂顆粒具有大量的暴露於水分散體中的自由樹脂表面。

表 1 在溫度 18°C 和濃度 4.0% 時，400 克未漂亞硫酸鹽云杉木漿中的樹脂沉澱在毛布上的數量。

每 100 克干漿加入化學藥品	pH	在若干小時後樹脂沉澱毫克數	
		2 小時	6 小時
NaOH 0.3 克 Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18 H ₂ O 1.85 克 (包括 1.0 克的過量)	4.4	56	114
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18 H ₂ O 1.0 克	4.2	99	170
H ₂ SO ₄ 1.20 毫克當量	4.4	118	202
任何不加	5.2	217	318

樹脂顆粒愈細，則它們所暴露的疏水的自由表面積就越大，而在凝結及沉澱時能釋放出來的表面能(surface energy)也就越大。例如封閉在未破裂的薄壁細胞內的樹脂，當其沒有被分離出來(例如經過機械處理)時，顯然不致引起樹膠障礙。因此，如果樹脂的分散體不穩定，則最小的顆粒最可能導致樹膠障礙。因此從疏液膠體的穩定性方面來討論樹膠障礙是合理的⁽²⁾。使膠粒具有表面電荷，以便在膠粒間建立起必要的排斥力，可使疏液膠體的分散體穩定。這種表面電荷可由包含在分散物質本身中的組成份的電離或離子的吸附而形成。樹脂分散體可以用負電荷使之穩定，例如使樹脂及脂肪酸在鹼性介質中電離或加入陰離子表面活性劑。在製造紙漿的某些過程中，聯合應用上述兩種方法顯得特別有效。

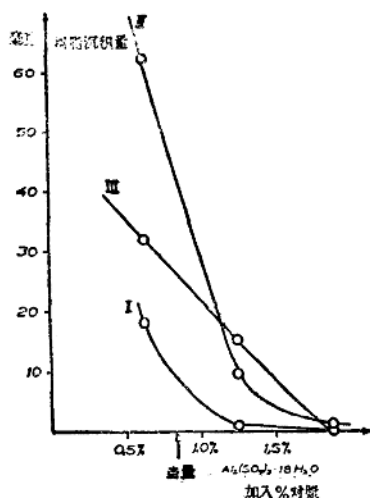


圖 4 加入0.3%氫氧化鈉后，树脂沉积在銅面上的数量与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 加入量的关系

I. 不再加入任何藥品。

II. 加入0.3% $(\text{NaPO}_3)_n$ 。

III. 加入0.3% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 。

a. 空白試驗：沉积量为42.7和37.9毫克。

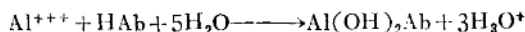
b. 仅加入0.6% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ：沉积量为9.1毫克。

但是造纸工厂的系统一般都是封闭得很好的，使用正电荷来稳定树脂的分散体是比较有利的。这是因为正电荷能使胶粒被纖維吸附并留在上面，这样胶粒便不断自系统中排出。如果带有负电，则胶粒会在系统中积聚起来。

要使树脂颗粒具有稳定的高度的正电荷，例如可以采用陽离子表面活性剂，正如將酸性染料固定在纖維上所用的一样。用多价金屬离子来产生这种正电荷是一种比較經濟的方式。用硫酸鋁或联合使用碱一硫酸鋁来控制树膠

就是采用这种方式。茲將其机理較詳細地討論如下。

假如將新沉淀的松香酸分散在鋁溶液中，則在固相中生成單松香酸鋁，其反应式如下：



反应的进行可由 pH 与鋁离子濃度随時間而降低的情况

观察到⁽¹⁾。此反应繼續进行到树脂已無酸性表面及單松香酸鋁的溶度积無效时为止。構成單松香酸鋁的溶度积的离子將被吸附在單松香酸鋁的表面上,因而使表面帶有电荷。当松香酸与羟基离子的活度低并有合理过量的鋁离子存在时,鋁离子將优先被吸附。这是我們所希望的,因为在可能利用的离子中,三价的鋁离子能够供給最高的表面电荷。不过当 pH 和鋁离子的活度低时,松香酸的溶度积也同样能够达到⁽³⁾。这就形成單价氫离子的吸附,而使顆粒帶有較低的表面正电荷。此体系的定量研究即將發表⁽¹⁾。

对树脂的分散体在紙漿悬浮体中的类似的定量研究目前尚不能得到。在这种悬浮体中的树脂顆粒含有各种不同溶度积的不同脂肪酸和松香酸。它們的鋁皂亦具有不同的溶度积。此外,工厂用水中可能含有充分量的鈣离子和鎂离子,它們將在树脂表面上爭相吸附。在任何情况下,要想得到树脂顆粒上可能最高的正电荷的好

处,必須有过量的三价鋁离子存在。pH 必須保持足够低,以防止三价鋁离子發生質子迁移(protolysis)作用(水解)及其与存在的陰离子生成复离子。但 pH 值也不能太低,否則氫离子將优先吸着在固体树脂的表面上。

經电荷稳定后的疏水膠体的稳定度不仅与表面电荷大小

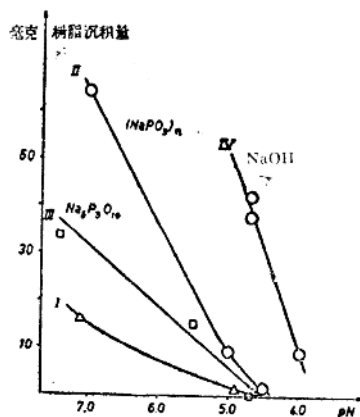


圖 5 圖 4 中的数据对 pH 值的函数关系

有关,同时还与它們周围溶液的离子强度有关,特别是与它的異性离子的活度及电荷的有关。在同等的离子强度下,二价異性离子比一价異性离子更能降低膠体悬浮体的稳定度⁽²⁾。因此,如果用氯化鋁代替硫酸鋁,鋁离子控制树膠的效果將更好。在湿韌树脂(wet strength resins)*的有效性 and 松香施膠方面的类似作用也已經被承認^(4,5)。

碱和硫酸鋁的联合加入

氫氧化鈉在硫酸鋁之前加入將使树脂和脂肪酸电离,从而使树脂顆粒的表面活化,这样就使这些顆粒帶有負电荷。当加入鋁离子时,电荷先降低到零,然后逐渐变为相反的电荷。同时电离了的树脂与脂肪酸都变为鋁皂,而所有未起反应的氫氧化鈉則形成氫氧化鋁沉淀⁽⁶⁾。当树脂顆粒改变电荷时要經過一个不稳定的阶段。在此阶段內树脂顆粒凝結(coagulate)为較大的顆粒。同时氫氧化鋁的絮凝(flocculation)作用也促使树脂顆粒凝結。这也可能減低它們暴露的树脂表面。

較大树脂顆粒的生成似乎是在此种树脂控制方法中采用氫氧化鈉而得到改进的最重要的特征,虽然膠粒必須用正电荷来稳定,但这种稳定的临界性小,而且需要的鋁离子較少。树脂顆粒成較大的状态时,也可以較多地被纖維所保留。这是完全正确的,首先,因为在纖維上能保持电荷的陰离子基的数量是有限的;其次,過濾作用使留着率提高。氫氧化鋁的共沉淀对于白水也可能产生有益的緩冲作用。如果氫氧化鋁沉淀由于pH低和/或鋁离子的活度低而重新溶解,

* 即使紙在潤湿后仍具有相当强度的树脂——譯者註

則碱—硫酸鋁联合处理法的好处將部分受到破坏。

对于上述意見的进一步的証明可以由白水中树脂含量的某些实验数据得到。將未漂硫酸鹽紙漿于 20 及 50°C 及 4% 濃度下在标准仪器中进行兩次 3 小时的攪拌。經第一次攪拌阶段之后, 白水用 G-2 玻璃过滤器过滤。經過兩次洗滌后, 將紙漿在蒸餾水中分散, 进行第二次 3 小时的攪拌。表 2 表示两个阶段中白水的树脂含量。其中一个样品在第一次 3 小时的阶段加入了硫酸鋁。第一阶段的白水所含的树脂比两个空白試驗的白水所含的少得多, 而且前者的混濁度也較小。但是, 在第二阶段中, 当不再加入鋁离子时, 則在第一阶段中由于鋁离子的存在而已經吸附在纖維上的某些树脂被重新分散。

关于利用多价陽离子如鋁离子来控制树脂的机理問題的定性討論, 可以帮助制定計劃与理解試驗室和工厂試驗的結果。古斯塔夫遜 (Gustavsson) 及其共同工作者^(7,8) 所給出的丰富的試驗数据, 同样可以用这个原理来解釋。例如, 他們發現用松香施膠能改进树脂的控制, 但硫酸鋁必須在松香膠

表 2 試驗室試驗所得的白水的树脂含量

两个阶段 的温度	第一阶段中的藥品加 入量, 对于漿計	第一次 3 小时的阶段			第二次 3 小时的阶段		
		白 水		沉积在 銅螺旋 漿上的 树脂量 毫克	白 水		沉积在 銅螺旋 漿上的 树脂量 毫克
		pH	树脂含量 毫克/升		pH	树脂含量 毫克/升	
20°C	1% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	4.0	15.3	0.0	5.0	23.5	0.0
	無.....	5.9	34.5	13.0	6.1	18.4	18.9
	無.....	6.0	37.8	12.4	6.2	16.3	14.9
50°C	1% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	4.1	15.5	0.6	5.0	19.2	0.1
	無.....	5.5	56.2	6.5	5.5	23.0	0.6
	無.....	5.4	49.5	5.9	5.5	19.0	1.5

以前加入。現在，按照上述的一些原理，松香施膠可能使存在于此系統內的某些樹膠樹脂顆粒共同沉淀。而當硫酸鋁在松香膠之前加入時，由於先生成絮凝粒，上述現象更易發生。當然松香膠結成較大的顆粒，將使施膠的效果變壞。因較大的松香膠顆粒所賦予纖維的松香面積較之通常先加入松香膠生成的較小顆粒要少些。

多磷酸鹽的影響

多磷酸鹽類是帶有負電荷並與許多多價金屬陽離子具有絡合能力的聚合電解質(Polyelectrolyte)。它們能分散白土、礦物質和金屬皂，因為它們能吸附在多價金屬陽離子的表面上而使顆粒帶負電荷。如果溶液中存在有任何多價金屬陽離子，則這種分散作用就會減弱，因為多價金屬陽離子將和多磷酸鹽生成絡合物而消耗了多磷酸鹽。

據此可以解釋多磷酸鹽對於應用碱—硫酸鋁聯合處理法控制樹膠的有害影響，這種有害影響特別是在鋁離子濃度低的時候更顯著。多磷酸鹽不僅能降低鋁離子在溶液中的活度，而且還能反轉樹脂分散的正電荷。

另一方面，多磷酸鹽可以用來穩定帶負電荷的樹脂分散體，只要先在樹脂的表面生成一層多價金屬皂，所需要的多價金屬陽離子可以來自生產用水，或由加入少量的硫酸鋁而獲得。但是，過量的金屬離子必須避免，否則就會增加多磷酸鹽的需要量。一般的松香施膠，在白水中需要有過量鋁離子，因而對於用多磷酸鹽控制樹膠是不太適合的。這和工廠的經驗(9,10)相符合。

使用極少量的顯然不足以保持樹脂分散的多磷酸鹽，有時在工廠試驗中亦曾發現有一些樹脂控制作用。雖然在實驗

室試驗中并未得出这样的結果⁽¹¹⁾。其理由可能是这样的：活性較大的金屬表面，例如銅面，比活性較小的金屬表面，例如鋁面，更容易吸取樹脂⁽¹⁾。大家知道多磷酸鹽是一種腐蝕阻止劑，能在金屬表面上形成复杂的表層，減低金屬表面的活性。可以想到：多磷酸鹽使金屬表面的活性降低的現象，也將降低樹脂及精液在此表面上的沉積傾向。

工厂中的变数及对工厂的建議

早在 1930 年，布倫斯⁽¹²⁾在研究用硫酸鋁控制樹膠時就試驗過碱—硫酸鋁的联合处理法。

目前碱—硫酸鋁联合处理法仅用于南方松木磨木漿和新聞紙的生产。但試驗数据則說明这个方法具有更广泛的意义。

碱—硫酸鋁联合处理法的工厂試驗不会引起系統中原来沉积的樹脂分散的危險。假如可能，化学藥品应加在系統中紙漿濃度比較高的部分，氫氧化鈉似应首先加入，并使之均匀地分佈于紙漿中，然后加入硫酸鋁，似乎比較合适。試驗指出：氫氧化鈉的用量为干漿量的 0.3—0.5% 一般是比较好的。所需要的过量硫酸鋁按干漿計算可以在 0.2—0.5 的範圍內变动。当紙漿濃度較低时應該多用些硫酸鋁。为了保证生产过程中的鋁离子的活度，在生产过程的后一些部分有时还須补充加入硫酸鋁。根据所述的兩相反应，鋁离子將繼續被樹脂消耗，使白水的 pH 值下降。pH 應該維持在一定範圍內，才能在白水中保持充分数量的三价鋁离子，例如每升中約含三价鋁离子 10 毫克。pH 值既不应过高，以免發生有效鋁离子主要部分的質子迁移作用（水解）；也不能过低，以免生成的氫氧化鋁共沉淀重行溶解。另外，白水的电解質含量應該保持尽可能地低，特別是多价陰离子。

紙漿經樹脂控制處理之后繼續進行打漿或機械處理可能使樹脂游離出來，特別是軟漿，因為軟漿的纖維細胞壁並不特別結實。因此需要進行補充的樹脂控制處理。

對於進一步的試驗工作，茲提出幾點建議。如上所述，氯化鋁應該比硫酸鋁具有較好的樹脂控制效果，但是，由於鋁離子有較大的腐蝕性，通常不適用。四價的陽離子如鎢與鉍離子的穩定作用比三價的鋁離子高得多。因此硫酸鎢可能具有工藝上的價值。將酸性染料固着在化學漿纖維上的陽離子試劑，例如叔胺或季胺類，也應該考慮。

詳細的試驗敘述

關於試驗儀器及試驗步驟的詳細討論將在另處提出。本試驗所用儀器包括一組 5 升的玻璃燒杯，在燒杯中置有垂直的玻璃擋板。用造紙毛布縫成兩個套子，使能緊貼地套在擋板上。燒杯中央有一根直立的攪拌軸。圖 1 所示的銅質螺旋槳用一個簡單的活銷接頭與傳動軸相連接。每隔 1.5 小時，另換一個清潔的曾在酸池中重新蝕刻使其露出可復現的表面的螺旋槳。用過的攪拌器取出之後，小心地洗去纖維，然後掛在烘箱里在 105°C 烘一小時，稱重後用三氯甲烷清洗，再在 105°C 烘干，並再稱重。這樣就可以測定出毫克以下的少量樹脂沉澱。使用的毛布也要預先用三氯甲烷洗過。當與紙漿系統接觸後，將毛布套置於矽膠 (silica gel) 上在室溫下進行干燥，然後用三氯甲烷提取樹脂。提取液經過濾並于 105°C 蒸發三小時後稱重。一個毛布套只能用 3—5 次。

將上述的 4 個試驗單元同時置入一個裝有水冷卻管的恒溫槽內，保持槽內的溫度低於紙漿所要求的溫度 3°C 。紙漿懸浮體的溫度的變動應控制在 0.5°C 之內。攪拌器的轉速調