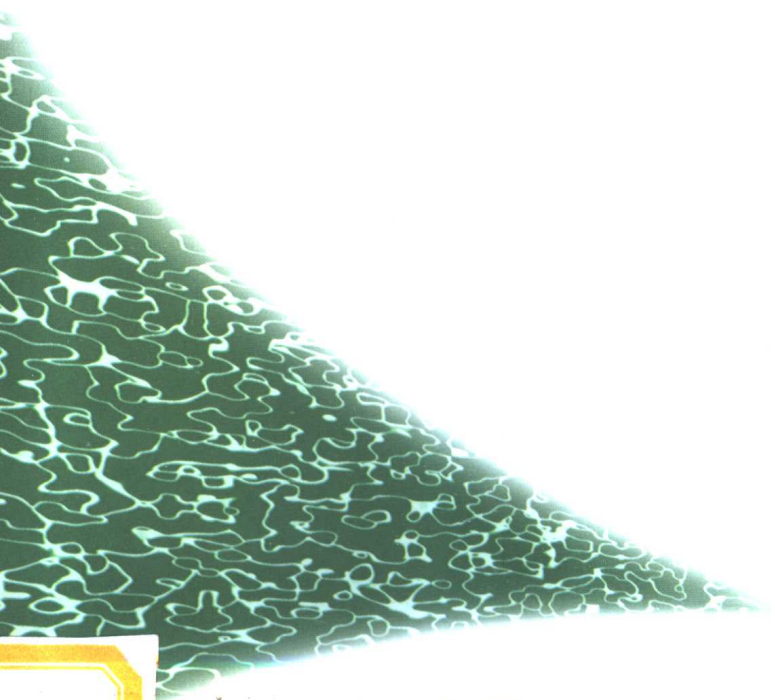


造纸化学品丛书

造纸湿部化学原理及其应用

· 张光华 编译 · 劳嘉葆 审 ·



 中国轻工业出版社

造纸化学品技术丛书

造纸湿部化学原理及其应用

张光华 编译 劳嘉葆 审

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

造纸湿部化学原理及其应用/张光华编译.-北京:中国轻工业出版社, 1998.7 (2000.1 重印)

ISBN 7-5019-2254-3

I. 造… II. 张… III. 造纸-化学 IV. T871

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 17772 号

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔 云

版式设计: 丁 夕 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 崔 科

*

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: 漯河市宏达印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 1998 年 9 月第 1 版 2000 年 1 月第 2 次印刷

开 本: 850 × 1168 1/32 印张: 6.25

字 数: 162 千字 印数: 2501—5500

定 价: ISBN 7-5019-2254-3/TS·1401 定价: 16.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

序

造纸工业在我国国民经济中占有举足轻重的地位,事实表明,我国造纸工业是和国民经济同步发展的。当前造纸工业亟待提高产品质量、增加纸的品种、提高纸的档次、降低生产成本。近年来,国内外的经验已经证明,各种化学助剂在造纸生产过程中的应用对达到上述目的能起到事半功倍的效果。

由西北轻工业学院张光华编译的《造纸湿部化学原理及其应用》一书荟萃了国外造纸化学专家和化学品专家对造纸湿部化学的论述,并收集了十多年来的 TAPPI 会议论文中的精华,其中还包括了有关湿部电荷测量和湿部化学控制方面的部分内容。

本书从造纸湿部化学的定义开始,结合纤维及细小纤维的特性,应用表面化学和胶体化学理论阐述了纸页增强和纸料留着机理,列举了许多种干强剂和湿强剂、助留助滤剂及各种施胶剂的发展、应用和机理。特别是湿部电荷测量与湿部化学控制的内容,对指导正确使用化学助剂及提高化学助剂的应用效果有重要的现实意义。

各纸厂要在激烈的市场竞争中立于不败之地,除了引进新工艺、新技术以外,使用造纸化学助剂对提高产品的产量和质量、降低原材料消耗及能耗,都将起到特殊的、积极的作用。

相信本书的内容,对大专院校造纸专业的师生和造纸厂的工程技术人员有重要的参考价值。

张光华

前 言

湿纸页的成形过程是一个复杂的物理化学过程,造纸配料中的纤维、细小纤维、干扰物质、填料、色料、胶料、化学添加剂等都具有复杂的表面和胶体化学性能。特别是造纸配料的电荷、比表面积、吸附等表面化学现象不但影响纸质量等级的提高,而且还会影响纸机的正常运转。纸厂一般可通过加用化学助剂来提高纸张强度、增加细料的留着和改善滤水性能。但国内纸厂在使用化学助剂中缺乏必要的监测和控制手段,湿部化学理论方面的指导也欠缺,往往出现化学助剂的使用效率低,成本高,甚至失败的结果,这都是纸厂对化学助剂的使用不当引起的。

本书主要参考了 William E. scott、James Read、Robeat Davison 和 J. E. Unbeherd 等有关造纸湿部化学方面的部分论述。特别是 William E. scott 著的“Principles of Wet End Chemistry”中的部分内容,以及参考 TAPPI 会议论文的有关资料编写而成。以对国内纸厂在全面认识造纸湿部化学及其应用方面起到抛砖引玉的作用。全书论述了造纸湿部化学的基本理论、各类造纸湿部化学品的特性、应用机理、使用中应注意的事项以及造纸湿部电荷测量和过程控制等共八章内容。任维羨教授生前对本书给予了很大的关心与支持。徐永英教授提供了大量素材,何福望教授、张美云副教授给予了很大的支持,特别是劳嘉葆教授对全文进行审阅并作序。对他们的支持和帮助表示衷心感谢。

由于本人的知识水平和专业范围所限,有不当之处,敬请批评指正。

编 者

1997 年 12 月

目 录

第一章 概论	(1)
一、湿部化学对纸性能和纸机运行性的关系	(2)
(一) 湿部化学对纸张性能的影响	(2)
(二) 湿部化学对纸机运行稳定性的影响	(4)
二、湿部化学研究的内容	(5)
(一) 湿部化学的定义	(5)
(二) 湿部化学研究的内容	(5)
三、湿部化学的发展趋势	(7)
参考文献	(8)
第二章 造纸纤维的湿部化学特性	(9)
一、造纸纤维	(9)
(一) 纤维形态	(9)
(二) 纤维化学	(11)
(三) 制浆方法对纤维的影响	(14)
二、细小纤维	(15)
三、纤维和细小纤维湿部化学特性	(16)
(一) 比表面积	(16)
(二) 细小纤维对添加剂吸附的选择性	(17)
(三) 表面电荷	(17)
(四) 纤维和细小纤维的离子交换行为	(19)
四、干扰物质	(20)
(一) 干扰物的来源和种类	(20)
(二) 干扰物的处理	(21)
参考文献	(22)

第三章 造纸配料的表面与胶体化学	(23)
一、造纸配料组分及其相互间作用	(23)
(一) 造纸配料组分	(23)
(二) 造纸配料组分间的主要反应	(23)
(三) 造纸配料粒子间的相互作用力	(24)
(四) 造纸配料组分的粒子体积	(24)
二、造纸湿部的胶体化学体系	(25)
(一) 造纸湿部胶体体系的特性	(26)
(二) 胶体悬浮体系的聚集方式	(29)
(三) 溶液中固体表面对高聚物的吸附	(31)
三、表面化学与造纸	(34)
参考文献	(40)
第四章 纸页增强及增强剂	(41)
一、纸的强度性能	(41)
二、打浆对纸张强度的影响	(42)
(一) 打浆对纸张性能的影响	(42)
(二) 打浆对纤维结合力的影响	(43)
(三) 纤维间结合对其他性能的影响	(43)
三、干强剂	(44)
(一) 常用的干强剂	(44)
(二) 干强产生机理	(54)
(三) 影响干强剂干强行为的因素	(55)
四、湿强添加剂	(57)
(一) 湿强纸的定义	(57)
(二) 湿强产生机理	(58)
(三) 常用的湿强树脂	(59)
(四) 影响湿强树脂行为的因素	(71)
(五) 湿强损纸的回用及处理	(74)
参考文献	(75)

第五章 造纸用色料与填料化学	(77)
一、造纸色料	(77)
(一) 造纸用各类染料特性	(77)
(二) 造纸染料和湿部化学	(81)
二、造纸填料	(83)
(一) 造纸用填料的类型	(84)
(二) 填料对纸光学性能的影响	(87)
(三) 填料的留着	(90)
(四) 填料对纸页强度性能的不利影响	(92)
参考文献	(93)
第六章 施胶剂及施胶化学	(94)
一、概述	(94)
二、铝盐化学与施胶	(98)
(一) 铝盐对造纸的重要性	(98)
(二) 造纸铝矾的性能特点	(98)
(三) 铝矾在造纸中的实际应用	(103)
(四) 偏铝酸钠用于造纸 ^[6]	(104)
(五) 聚合氯化铝用于造纸 ^[7]	(105)
三、表面化学与施胶	(106)
(一) 纸页的湿润与毛细现象	(106)
(二) 浆内施胶剂	(108)
四、铝矾-松香施胶	(110)
(一) 松香的化学结构及改性	(110)
(二) 皂化松香胶的制备及应用	(112)
(三) 皂化松香胶的施胶机理	(114)
(四) 阴离子分散松香胶	(116)
(五) 阳离子分散松香胶	(116)
(六) 分散松香胶的施胶机理	(117)
(七) 影响松香胶施胶效率的因素	(117)

五、合成施胶剂施胶	(119)
(一) 烷基烯酮二聚体 (AKD) 施胶剂	(120)
(二) 配料和纸机条件对 AKD 施胶的影响	(124)
(三) 烯炔基琥珀酸酐 (ASA) 施胶剂	(127)
(四) 配料和纸机条件对 ASA 施胶的影响	(130)
(五) ASA、AKD 以及松香施胶剂的性能比较	(131)
参考文献	(132)
第七章 助留助滤剂及助留助滤化学	(135)
一、纸料组分的主要留着方式	(136)
(一) 细小纤维的机械截留或过滤作用	(136)
(二) 细小组分的胶体聚集	(137)
二、浆料组分的留着实验	(137)
三、常用的助留剂	(138)
(一) 无机物助留剂	(139)
(二) 天然有机聚合物助留剂	(139)
(三) 合成有机聚合物助留剂	(139)
四、细小组分的聚集机理	(142)
(一) 纤维和聚合物电解质间的反应	(142)
(二) 浆料中各组分的聚集机理	(144)
五、造纸常用的助留体系	(148)
(一) 单阳离子聚合物体系	(148)
(二) 二元组分体系: 阴离子聚合物加铝矾	(148)
(三) 二元组分体系: 阳离子聚合物加阴离子聚合物	(149)
(四) 微粒体系	(150)
(五) 形成絮凝体网络	(150)
六、影响留着效率的因素	(150)
(一) 剪切力对絮凝体留着的影响	(150)
(二) 干扰物对助留体系有效性的影响	(152)
(三) 细小组分处理对留着的影响	(153)

(四) 单程留着对纸页中细小组分分布的影响	(154)
(五) 细小组分留着对纸光学性能和成形性的影响	(154)
七、纤维絮凝和纸料滤水性	(155)
(一) 纤维絮凝与成形助剂	(155)
(二) 纸料的滤水性和纸幅的脱水性	(156)
八、常用的助滤剂	(159)
九、纸料的主要滤水机理	(160)
(一) 真空水的释放	(160)
(二) 助滤剂对压榨区脱水的影响	(162)
参考文献	(162)
第八章 湿部电荷测量和湿部化学过程控制	(163)
一、湿部电荷测量	(163)
(一) 造纸浆料中的静电荷来源	(164)
(二) 造纸配料颗粒的 Zeta 电位测量	(166)
(三) 溶解电荷量的测量	(170)
(四) 电荷测量与分析技术在造纸中的应用	(175)
二、湿部化学过程控制	(176)
(一) 湿部化学过程控制的意义	(176)
(二) 湿部化学控制模型的设计	(176)
(三) 湿部化学控制的基本参量	(180)
(四) 两种湿部化学控制系统的实施	(182)
参考文献	(187)

第一章 概 论

随着现代造纸工业在高速纸机、双网成形、封闭系统、废纸利用和中性造纸等新技术方面的发展,造纸湿部化学也同时得到了迅速的发展。当前湿部化学在造纸工业中的重要地位也得到了广大造纸工作者的认可。

造纸湿部化学一词是造纸工业专用的一个技术术语,它主要论述造纸浆料中的各种组分如纤维、水、填料、化学助剂等在造纸机网部滤水、留着、成形以及在白水循环过程中产生的相互间反应与作用的规律,其结果直接影响到造纸机的运行是否正常和纸产品的质量。

造纸生产中由于各种原因和需要,在纸页成形过程中往往要使用各种化学助剂。据估计北美的纸厂1993年花在造纸化学助剂上的费用大约为7.25亿美元。一般来说,湿部化学助剂的应用主要有两个目的,其一是为了获得纸张的各种特殊性能,其二则是为了提高生产效率和改善纸机的运转性。

化学助剂根据上述目的也可分为两大类。一类以提高纸页最终使用性能与质量为主,即称为功能助剂。另一类则以促进和改善成形过程为主,防止生产波动和干扰,称为过程助剂。这些化学助剂中,除了填料外,总的加入量只占浆料的1%以下。造纸湿部化学助剂的分类如下:

(1) 过程助剂:助留剂、助滤剂、树脂控制剂、消泡剂、防腐剂、网毯清洗剂等。

(2) 功能助剂:干强剂、湿强剂、染料、增白剂、柔软剂等。

一、湿部化学对纸性能和纸机运行性的关系

(一) 湿部化学对纸张性能的影响

湿部化学对纸张性能的影响可概括为以下几方面：

结构性能：定量、厚度、匀度、纤维定向、两面性、透气度、粗糙度、尺寸稳定性。

机械性能：抗张强度、撕裂度、耐破度、挺度、耐折度、内部结合强度、表面强度。

表面性能：色泽、亮度、不透明度、光泽度、平滑度。

防护和阻力性能：施胶度、适印性。

耐久性能：耐久性、返色、化学稳定性。

1. 结构性能

(1) 定量：一般可通过纸机浆料计量器来控制，但纸机纵向均匀性会受单程留着的强烈影响。现代全封闭助留控制系统可以减少纸机动量的变化，在高级纸生产中的应用不断增长。

(2) 均匀度：是纸页中各种配料三维分布的一个函数，一张成形好的纸页对光观察时应是均匀的，配料中的纤维组分过量的絮凝对均匀度将产生不利的影响，这将导致斑点出现以及降低纸页强度和纸页与油墨的结合等。因此，造纸工作者必须避免过多地应用强絮凝剂。

(3) 两面性：是受湿部化学因素影响的性能。其中影响两面性的一个因素是纸页中物料的非均匀“ z ”向分布，浆料细小组分分布在纸页的毛毯一边要比在网子一边多。良好的两面性要求有相对小的“ z ”向分布的梯度。两面性主要发生在湿部脱水过程中。纸页成形最初仅仅是长纤维和附着在其上的细小纤维留在网子上，随后形成的纸页变成一个过滤介质，使更小的纤维粒子被过滤出来。通过絮凝可以增加细小纤维在纤维上的附着，使外部的细小纤维更多的在最初形成纸页阶段被固定住。两面性也

是由于不同的细小纤维浓度而产生的。矿物填料粒子填充在纸页的孔隙中，从而使不均匀的外表面平整。因此，增加填料通常可降低纸的粗糙度和空隙度，也就是说，这些性能也受到细小纤维和填料留着的影响。

2. 力学性能

力学性能也指强度性能，受纤维结合强度、纤维本身强度和纸页成形性的影响，强度性能也会受到均匀性的影响，但与湿部化学对结合强度的影响相比，这只能是第二位的影响。通过应用干强剂也可增加纤维间的结合。

随着回收纤维在配料中应用比例的增加，干强剂的使用在今后几年内会变得更普通和重要。另外，填料和施胶剂的使用也会影响纤维间结合强度。

经验表明，中性或碱性抄纸与酸性抄纸相比能改进纤维的结合。在过去10年中北美和欧洲的许多纸厂实现了从酸性抄纸向碱性抄纸的转换。

有许多种类的纸页被水浸泡饱和后，要求必须有较高的强度，即必须有“湿强度”，由于纤维间结合的自然属性使得纸页没有足够的湿强度，因此，必须通过化学添加剂来达到高的湿强度。这种化学添加剂称为“湿强剂”，在造纸工业中应用很普遍，它们是阳离子高聚物材料，通常在纸页形成之前的配料中加入并要求在纸幅中留着和固化。

3. 外观性能

染料及矿物颜料是影响纸的外观性能的主要因素。外观性能通常用色度、不透明度、白度等指标来描述。化学添加剂对光泽度的影响较小，它们或者对光能发出有效的散射，或者能选择的吸收可见光。染料也会受一系列化学和物理因素的影响。因此，为了防止染色不良的出现，必须严格控制配料的化学环境和物理条件，建立能促进染料离子交换、留着的环境是很重要的。

为了提高光泽度和白度。在形成的纸幅中保留高含量矿物填

料是必须的。矿物填料的聚集对光散射效率将产生不利影响。

由于絮凝既可提高填料留着，也会促进填料的聚集。所以这两方面的因素对造纸工作者提出一个两难的问题，即如何达到两者间的平衡，更好的理解发生在填料、纤维和助留剂间的化学反应是非常必要的。

4. 防护与阻力性能

纸张的一个最大的弱点是纤维对水的浸透没有自然的抵抗力。因此，当有些纸品需要这一性能时，必须在纸页成形前添加施胶剂或者在纸页成形后用表面施胶剂处理。

浆内施胶时，在纸幅成形中不论是硫酸铝-松香施胶剂还是合成施胶剂都应保证其留着。施胶剂在纸机网前箱与纤维及其他配料混合，施胶剂将赋予纸张表面一定的疏水性。施胶剂还必须达到快速完全的留着，以防止纸机清理和运行困难，施胶剂的效果受配料和纸机多种因素的影响。

5. 耐久性

纸张的耐久性对图书、资料及档案的保存是很重要的，其他领域也有类似的问题，并也越来越引起人们的注意。

造纸湿部化学对纸张耐久性的影响也很大，实际上，已经证实碱性抄纸比酸性抄纸有更好的耐久性，纤维的化学物理状况（如未充分洗涤的杂质残留物、金属离子、碳酸钙填料等）也有一定的影响，这些都属于湿部化学范畴，增加纸张耐久性的研究工作就基本集中在湿部化学的改进和控制方面。

（二）湿部化学对纸机运行稳定性的影响

湿部化学对纸机运行性有正、反两方面的影响，一方面，湿部化学可用在增强滤水性，减少空气进入和消除泡沫，保持纸机清洁，以及保持白水中低的固体含量。另一方面，如果这些因素失去控制，相同的湿部化学现象会使纸机运转不正常，纸页产生斑点和气泡，并降低滤水性，使纸机不清洁，从而降低生产效率等，其主要表现在以下几方面：

1. 纸料的滤水性

滤水性在纸机运行中是一个重要的性能。纸幅滤水程度将受纤维与纤维以及细小纤维与细小纤维间的絮凝影响，如果形成的絮凝物大而多孔时，将使纸料变得粘滞而阻碍水的通过，从而降低滤水性。

2. 沉淀和结垢

湿部化学失控时经常发生沉淀和结垢，常见的是化学添加剂的过量使用，电荷不平衡，化学品的不相容以及化学平衡的不稳定等，所有这些现象都能导致纸机产生沉淀和结垢，目前已有许多方法可以清理沉淀和结垢，但最好的办法还是找到失控的原因并加以校正。

3. 泡沫的形成

木材纤维含有能稳定空气进入纸浆中的物质（某些化学添加剂也起同样的作用），会降低纸料的滤水性，产生粘状物和泡沫。如果发生时，最好的方法是找到根源并消除它，如果不可能做到，一般可采用机械的和化学的方法来消除，此时，湿部化学的作用将较小。

二、湿部化学研究的内容

（一）湿部化学的定义

造纸湿部化学是论述造纸浆料中的各种组分如纤维、水、填料、化学助剂等在造纸机网部滤水、留着、成形以及在白水循环过程中产生的相互间反应与作用的规律，以及影响造纸机的运行和纸产品质量的一门学科。造纸配料组分的体积和行为都属于胶体化学的范畴，各组分间的作用大部分发生在颗粒的表面范围内。所以，大多数造纸化学家认为造纸湿部化学可定义为“造纸配料组分的胶体化学和表面化学”。

（二）湿部化学研究的内容

造纸湿部化学的研究内容主要包括造纸湿部化学的基本理论、造纸湿部化学品、湿部化学测量与控制及其应用三大部分。

1. 造纸湿部化学的基本理论

主要是运用胶体化学和表面化学的理论来论述造纸配料中各组分的特性以及作用规律。组成浆料的各组分,除了纤维以外,其余的组分颗粒直径均在胶体粒子范围之内(即直径小于 $10\mu\text{m}$),由于胶体颗粒具有很大的比表面积,所以,这些组分具有很强的吸附能力,大部分的造纸化学反应都发生在这些颗粒的表面。此外,湿部化学的反应与整个造纸浆料疏水性胶体系统有关。因此,在湿部成形过程中发生的各种变化主要涉及到胶体化学和表面化学的反应。造纸浆料各组分间主要反应如下:①纤维、填料和细小纤维的聚集。②溶解的聚合物分子在纤维、细小纤维和填料上的吸附。③树脂和施胶剂分子的聚集。④树脂和施胶剂分子在纤维、细小纤维和填料上的吸附。⑤悬浮和溶解性的阴离子物质表面负电荷的中和。⑥溶解性的无机盐和非溶解性的粒子化合物之间的平衡。⑦组分中表面活性剂分子胶束的形成和应用。⑧纤维、细小组分等对水的吸附作用。

2. 造纸湿部化学品及其作用机理

造纸湿部化学品主要包括助留剂和助滤剂、干强剂和湿强剂、施胶剂、消泡剂和防泡剂、防腐剂、填料和色料等在造纸湿部过程中的作用机理以及影响因素等内容。

3. 湿部化学测量和控制

最近几年,造纸工业对湿部化学领域的最大兴趣就是试图对湿部化学品的添加和运用建立一套可全面控制的技术与方法,目前对这个问题的解决是要达到建立一个复杂的物理化学模式来试图解释多组分化学体系中的吸附、留着和其他工艺运行性。这方面的内容主要包括湿部化学的实验测量技术和在线测量、纸机运行数据以及湿部化学的过程控制技术。

三、湿部化学的发展趋势

在过去 10 年中湿部化学研究的一个主要趋势是完成了从酸性抄优质纸到碱性抄优质纸的转化。纸张在较高 pH 值条件下进行抄造,优点是减少设备的腐蚀,纤维获得很好的润胀,强度大大提高,填料含量的提高、纸幅干燥容易,车速提高、产量增加、能耗降低。所以,中性或碱性造纸技术的应用推广,对湿部化学产生了巨大的影响。这种情况下,就需要对造纸中应用化学添加剂进行全面的概括和研究。造纸湿部化学目前的发展趋势主要表现在以下几个方面:

第一个主要的趋势就是用 CaCO_3 填料以及填料改性等。

第二个趋势则是湿部化学实际应用于回收纤维的使用中。随着废纸的回收与利用的增加,由废纸中带进的污染物在浆料中也随之增加。这些污染物在消耗化学添加剂的同时,网部的沉淀问题也随之出现。

第三个趋势即化学添加剂用在高级优质纸中,填料、助留剂、增强剂等挂在挂面纸板中应用也在增加,特别是在废纸用量高的纸品生产中。

第四个趋势是开发新型湿部化学助剂如阳离子型的干强剂、湿强剂、阳离子分散松香胶等造纸化学品。

第五个趋势是未来湿部化学过程测量与控制,随着新的在线监测技术的发展,造纸工作者在实际运用新的控制以及将湿部化学过程控制与纸机其他控制方案分开进行,从而达到对造纸湿部化学作用的控制。

现代造纸新技术的发展,要求建立起一套与之相适应的湿部化学控制系统。当前市场上供应的造纸化学助剂复杂多样,因此,在湿部化学方面如何用好这些化学助剂,促进造纸工业高速发展就显得十分重要。