

“十二五”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）

〔第八卷〕

造纸化学

Papermaking
Chemistry

〔芬兰〕Raimo Alén 著

〔中国〕张素风 张 斌 姚献平 迟聪聪 著

张素风 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)第八卷

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

造纸化学

Papermaking Chemistry

[芬兰] Raimo Alén 著

[中国] 张素风 张 斌 姚献平 迟聪聪 著

张素风 译



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

造纸化学/(芬)R. 爱连(Raimo Alén)著;张素风等著;
张素风译. —北京:中国轻工业出版社,2016. 6

[中芬合著:造纸及其装备科学技术丛书(中文版);8]

ISBN 978-7-5184-0588-6

I. ①造… II. ①爱… ②张… III. ①造纸工业-化
学工业 IV. ①TS71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 202589 号

责任编辑: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:燕 杰 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:2016年6月第1版第1次印刷

开 本:787×1092 1/16 印张:17

字 数:440千字

书 号:ISBN 978-7-5184-0588-6 定价:90.00元

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

141233K4X101ZBW

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	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 晓	宋鸿林	孙树建	孙优贤	孙有根	谭国民
田立忠	童来明	王森辉	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	张公文	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	周后炼	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。

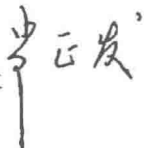
这种合著方式的实践使参与者和知情者得到启示,产生了把这一工作扩展到整个丛书的想法,并得到了造纸协会和学会的支持,也得到了芬兰造纸工程师协会的响应。经研究决定,从芬方购买丛书余下十九卷的版权,全部译成中文,并加入中方撰写的书稿,既可以按第一卷“同一本书”的合著方式出版,也可以部分卷书为芬方原著的翻译版,当然更可以中方独立撰写若干卷书,但从总体上来说,中文版的丛书是中芬合著。

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 

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!



UPM

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

中芬合著《造纸及其装备科学技术丛书》(中文版)第八卷《造纸化学》的原著本,是原作者 Raimo Alén 及其合作者在 2007 年对 Leo Neimo 的第一版内容共同修订后出版的第二版文稿。本书综述现代造纸化学各重要环节的特征,介绍造纸过程与湿部化学的基础知识,并与实际生产情况紧密相联系,可供造纸行业工程师、研发人员、造纸化学品工作者、轻化工程专业相关教师、学生等相关人员和分析工作者使用和参考。

造纸过程涵盖大量技术和科学,有工程和材料科学、物理、有机、无机、分析化学和生物学等。纤维表面所带电荷及其与各类添加剂之间的相互作用,使得造纸湿部化学也格外复杂,人们在降低成本和提高纸张质量方面极尽所能,如何发展新的造纸化学品种类,以及怎样更好地理解化学环境对造纸添加剂性能和造纸工艺过程稳定性的影响,仍然有许多挑战性工作。运用先进、复杂的分析方法研究造纸白水性能,发展在线测试和控制技术,是造纸化学研究的重要发展方向。

本书在对原版《造纸化学》全部内容翻译的基础上,增加了第 1 章第 5 节至第 8 节、第 2 章第 8 节、第 7 章第 6 节至第 8 节、第 8 章内容。全书基本思路为:原料和造纸化学→湿部现象→沉积物形成→过程控制和分析方法→国内造纸添加剂发展及应用,主要介绍造纸过程中湿部化学的基本理论、各类造纸湿部添加剂特性、使用中应注意的事项、纸张施胶理论和施胶剂应用特性以及造纸系统沉积物和微生物形成、造纸湿部化学检测与分析等内容,论述造纸浆料中各种组分如纤维、水、填料、化学助剂等在造纸机系统纸页成形过程及白水循环过程的相互间作用规律,以及影响造纸机运行和纸产品质量的相关沉积物、微生物形成特征,湿部化学各种先进复杂的分析方法。增加的第 1 章第 5 节至第 8 节、第 2 章第 8 节内容为对原文中相关概念的补充解释,以便读者理解,第 7 章第 6 节内容为造纸白水循环过程组分变化及控制措施,第 7 章第 7 节内容为白水中碳水化合物其他分析方法,第 7 章第 8 节主要介绍相关测试仪器工作原理及应用方法,第 8 章主要介绍我国造纸填料和化学品的发展和应用特点。另外,对书中一些概念做了注释,在文中以脚注形式出现。

本书由陕西科技大学的张素风教授主编,翻译了全书内容,并编写了第 1 章第 5 节至第 8 节、第 2 章第 8 节、第 7 章第 7 节内容,其中第 3 章和第 4 章两章内容,以及全书图中文字的修改、附录图等,得到了刘媛、高芬、孙杰、李鹏辉、张美娟

等硕士的帮助,在此表示感谢;第7章第6节造纸白水组分和第7节白水中碳水化合物其他分析方法由陕西科技大学迟聪聪编写,第7章第8节精密分析仪器原理及应用由陕西科技大学张斌、张素风编写;第8章国内填料和化学品发展及应用特点,由杭州化工研究院姚献平高工和陕西科技大学张素风编写,并得到了李鹏辉、郑丽萍、姚臻、田清泉、毕可臻等的帮助。

由于编译者的学识水平有限,编译过程难免有不完善和差错之处,敬请读者批评指正。

张素风
2015年8月

目 录

CONTENTS

第①章 绪论	1
1.1 造纸术历史记事	1
1.2 纸浆的基本知识	3
1.3 纸的种类和用途	4
1.4 造纸化学的重要性	6
1.5 造纸术的传播	7
1.6 黏胶纤维两个术语的区别	8
1.7 卷对卷制程	8
1.8 REACH 法规	8
参考文献	9
补充阅读文献	10
第②章 造纸化学的基本特性	11
2.1 引言	11
2.2 纸浆的表面性能	13
2.2.1 纤维和细小纤维的表面结构	13
2.2.2 纸浆的表面化学组成	14
2.2.3 纸浆的表面电荷	15
2.3 填料的表面性能	16
2.4 造纸添加剂的基本性能	18
2.4.1 聚合物	18

2.4.2	固定剂	19
2.4.3	助留剂	19
2.4.4	干湿强剂	20
2.4.5	施胶剂及施胶乳液	21
2.4.6	松香胶施胶	21
2.4.7	中性施胶	22
2.5	影响添加剂吸附的因素	23
2.5.1	聚合物性能	23
2.5.2	纸浆性能	23
2.5.3	水介质性能	24
2.6	造纸原料之间的胶体相互作用	25
2.7	流体力学和动力学对造纸工艺过程的影响	28
2.8	有关概念及知识	29
2.8.1	己烯糖醛酸	29
2.8.2	胶体稳定性的 DLVO 理论	31
2.8.3	唐南平衡	35
2.8.4	聚合物链的回转半径	35
2.8.5	细小纤维及表面电荷	36
2.8.6	溶解与胶体物质	41
	参考文献	44
第③章	造纸添加剂	47
3.1	引言	47
3.2	矿物填料和颜料	47
3.2.1	造纸填料	48
3.2.2	涂布和特殊颜料	50
3.2.3	填料对纸张性能的影响	54
3.2.4	矿物质填料使用技术	59
3.2.5	填料留着率	60
3.2.6	当前新兴的颜料加填技术	61
3.2.7	加填纸需要更大的强度	64
3.3	造纸化学品	64
3.4	功能化学品	65
3.4.1	干强度化学品	65
3.4.2	湿强度化学品	74

3.4.3 施胶剂	80
3.4.4 染料和光学增白剂	80
3.4.5 纸张涂料添加剂	84
3.4.6 涂料中其他功能性化学品	86
3.5 过程化学品	86
3.5.1 固定剂	86
3.5.2 吸附剂	87
3.5.3 助留和助滤聚合物	87
3.5.4 消泡剂	92
3.5.5 杀菌剂和洗涤类助剂	93
3.5.6 其他过程性化学品	93
3.5.7 化学品用量	94
3.5.8 湿部添加剂的工艺过程控制	94
3.6 添加剂的经济性	95
3.7 未来展望	95
3.7.1 纳米技术	95
3.7.2 单分子层自组装	95
3.7.3 REACH 法规	96
参考文献	96

第④章 纸张内部施胶	101
4.1 引言	101
4.2 历史背景	102
4.3 施胶的基本机理	103
4.3.1 纤维和纸张表面	103
4.3.2 润湿和铺展	103
4.3.3 粗糙和多相表面	105
4.3.4 毛细管渗透	109
4.4 施胶程度和机理	111
4.4.1 施胶效果的测试	111
4.4.2 纸张表面和施胶机理分析	112
4.5 松香施胶	114
4.5.1 松香胶来源与合成	114
4.5.2 酸性造纸中松香胶施胶	117

4.5.3	中性造纸松香胶施胶	119
4.6	ASA 施胶	120
4.6.1	ASA 的合成	120
4.6.2	ASA 乳液的制备	121
4.6.3	ASA 施胶的反应式	121
4.6.4	ASA 在纸张表面的扩散和润湿	123
4.7	AKD 施胶	123
4.7.1	AKD 分散体的制备	123
4.7.2	AKD 在纸张表面的反应、扩散和润湿	124
4.7.3	施胶逆转	126
4.8	施胶剂的比较	127
	参考文献	128
第 ⑤ 章	沉积物的形成与控制	134
5.1	引言	134
5.2	沉积物(胶黏物)	135
5.2.1	来源	135
5.2.2	沉积物形成原理	139
5.2.3	沉积物的形成对过程运行的影响	140
5.3	过程控制	141
5.3.1	基本知识	141
5.3.2	沉积物控制剂	141
5.3.3	实际举例	142
5.4	结论	144
	参考文献	144
第 ⑥ 章	纸机系统微生物学	147
6.1	引言	147
6.2	微生物——纸机宿敌	148
6.2.1	微生物分类学	148
6.2.2	细菌	148
6.2.3	细菌按功能分类	149
6.2.4	真菌	149
6.2.5	其他微生物	150

6.3 纸机微生物的生长	150
6.3.1 纸机系统利于微生物生长	150
6.3.2 纸机的生态环境在生产中的变化	151
6.4 微生物带来的问题	151
6.4.1 微生物沉积物(腐浆和生物膜)	151
6.4.2 生物膜形成的预防和控制	152
6.4.3 其他纸机运行问题	154
6.4.4 原材料腐烂	154
6.4.5 厌氧微生物引起的问题	154
6.4.6 耐热孢子菌	154
6.4.7 微生物腐蚀(Microbially influenced corrosion, MIC)	155
6.5 如何避免微生物带来的问题	155
6.5.1 应用杀菌剂	155
6.5.2 不同种类杀菌剂的应用	156
6.5.3 其他控制微生物的方法	156
6.5.4 生产内部的良好管理	156
6.6 微生物分析	157
参考文献	158
第⑦章 湿部化学分析方法综述	161
7.1 引言	161
7.2 湿部化学品基本性质	162
7.3 分析方法种类及说明	163
7.4 造纸过程白水的化学特性	165
7.4.1 木材中化合物的分析	165
7.4.2 造纸添加剂	172
7.5 白水系统在线工艺过程测试方法	174
7.6 造纸白水循环过程组分变化及控制措施	176
7.6.1 造纸白水的循环	176
7.6.2 造纸白水的化学组成	177
7.6.3 白水循环对造纸化学的影响	177
7.6.4 白水封闭循环过程中控制 DCS 产生问题的主要措施	177

7.7 白水中碳水化合物其他分析方法	178
7.8 各类分析方法基本原理及应用	182
7.8.1 超滤和反相渗透	182
7.8.2 色谱法	183
7.8.3 质谱法及仪器联用测试	193
7.8.4 原子吸收光谱法和紫外光谱	196
7.8.5 萃取分离	196
7.8.6 飞行时间二次离子质谱仪	198
7.9 结论和未来展望	199
参考文献	199
第⑧章 中国造纸填料和添加剂发展及应用特点	207
8.1 引言	207
8.2 填料的性能及应用	207
8.2.1 填料的性能	207
8.2.2 填料的种类及应用	208
8.3 化学品添加剂的发展及应用	213
8.3.1 中国造纸化学品工业发展情况	213
8.3.2 造纸化学品的性能及应用	214
8.4 中国造纸化学品发展特点	222
8.4.1 发展特点与存在问题	222
8.4.2 造纸化学品发展目标和方向	223
8.5 造纸化学品应用技术与装备	226
8.5.1 湿部综合应用技术	227
8.5.2 层间增强技术	228
8.5.3 表面施胶技术	230
8.5.4 一些重要的应用装备	233
参考文献	235
附录 造纸化学中重要的常用物质及化合物结构示例	237
计量单位换算表	246
全书缩写词汇	248

第 1 章 绪 论

1.1 造纸术历史记事

2000 年前在中国发展起来的造纸技术,被公认为可能是人类最重要的发明^①,然而更广泛地讲,纸的起源可以考虑追溯到更早时候。那是约 5000 年前,古埃及人就用一种表面平整、分布均匀的薄片来书写,这种片状材料是用一种叫纸莎草^②(papyrus)的植物制作的(纸张“paper”一词就来源于纸莎草“papyrus”)^[1]。他们制作纸莎草纸的过程为:① 收割草后,将其切削成片,然后分切为条;② 将条状材料分别呈层状排列,然后捣击至相互黏合,并呈光滑表面,则成纸。尽管这种纸莎草制作的片材外观上与纸类似,但从制造技术方面讲,更像一种席垫或毡垫的制作方法,因此与现代的纸不同。

相比之下,中国人在早期制造用于书写的轻量纸过程中,采用的原材料非常广泛,包括植物(如竹子)和桑树内皮纤维性材料,还有旧布和渔网等。这些原料通常采用碳酸钾处理,然后精制(如浸泡)至单根纤维间完全分离。中国最早的造纸方法是,将一定量的纤维悬浮液倾倒在一个部分浸在水中的模具上,这个模具由一个木框组成,框内张着一片粗制的布,水通过粗布滤出,纤维以网布的形式留存在粗布上,这层纤维网布可以从粗布上揭起来后去干燥,即成纸^③。

显然,从公元前 3000 年到 9 世纪期间,这些纸莎草和早期的纸(还有稍晚点的从公元前 200 年到 15 世纪的带光泽羊皮纸)的应用,对当时一直试图寻找更好的材料以记录他们活动的人们来说,都非常重要。这些材料被使用之前,木材、石头、陶瓷、布、树皮、金属、丝、竹子和树叶都曾在某一时期被当作书写材料。

① 在美国著名学者麦克·哈特著的《影响人类历史进程的一百名人排行榜》中,蔡伦位居第 7。在这 100 名人中,科学家和发明家 36 人,蔡伦位居第 2,仅次于牛顿;中国有 8 人,蔡伦也位居第 2,其前只有孔子,其后是秦始皇(第 17)、成吉思汗(第 29)、老子(第 73)、隋文帝(第 85)、毛泽东(第 89)、孟子(第 92)等(《蔡伦传奇》)。——译者注

② Papyrus 为尼罗河三角洲生长的一种类似芦苇的水生莎草科植物,属多年生绿色长秆草本,切茎繁殖,叶呈三角,茎中心有髓,白色疏松。纸莎草茎部富有纤维,把硬的外层去除后,里面的芯剖为长条,彼此排列整齐,连接成片就可以造纸。一张纸莎草纸共有两层,上层用于书写,它和下层叠在一起经过敲打后,芯内的酵素就会在压力下起到黏结作用。将多张长纸沿边粘结,可以制成长卷。这种纸莎草后来成为地中海地区一种通用的书写材料,希腊人、罗马人及阿拉伯人都曾经用它书写。纸莎草是古埃及文明的一个重要组成部分,古埃及人对纸莎草十分崇拜,把它当作北方王国的标志。从纸画中,我们可以看出一些国王手持纸莎草茎状的权力杖。——译者注

③ 人们把这种纤维纸也叫做“蔡侯纸”。——译者注

从最初造纸术发明开始,到中国人将造纸技术逐渐陆续传播到全世界(具体见 1.5),造纸技术和纸的应用经历了一个丰富多彩的过程^[1],直到第 15 世纪,第一份作为日常用品的记录纸才面世。那是 1455 年,德国人约翰古腾堡(Johann Gutenberg,德国活字印刷发明人)采用活字印刷技术(实际上,早在几百年前由亚洲人发明)将圣经(拉丁文)印在纸上,供人阅读,这一举动开辟了大众文化传播的新时代,这种大量印刷方式促使纸张需求量快速增长。当时欧洲人造纸(造纸技术传播到欧洲时间为 12 世纪)采用的是回收棉布和亚麻原料,因此与旧布交易相关的大量贸易活动也快速发展起来;后来,这些造纸材料逐渐被木材纤维所替代,且纸张需求量的增长,对产品效率要求更高^[2-3];第一台造纸机应运而生,由法国人尼古拉-路易斯·罗伯特(Nicolas-Louis Robert)于 18 世纪 90 年代制造。从第 19 世纪开始,纸的大规模产量使造纸工业迅速兴盛起来,为报纸、杂志、书籍、纸袋和生活用纸产品等提供了大批量的纸,也被大量用于其他用途。更多关于纸的历史发展重大事件的详细资料,可以从诸如普通教科书和手册的大量相关文献中获取。

尽管造纸工艺从初期就经历了很多改进和发展,仍然还有大量技术发明影响(或改善)了纸产品的质量,造纸技术实际上仍然是一个“较纯粹的工艺(rather simple process)”。相关文献中对涂布纸发展的简短描述,就是早期造纸化学和纸张加工起源的一个很好例子:颜料涂布纸通常由纸基和表面涂覆的一层混合料组成,混合料至少包含有黏合剂和惰性颜料^[4-5]。一份早期的中文文献(早在公元 450 年)已经报道了采用淀粉施胶和石膏石(gypsum)进行表面处理,以改进纸张性能的技术;唐代期间(公元 618—907 年)采用白色矿物粉末和蜡涂布纸的表面,这些涂料填补了纤维间的空隙,提高了纸的抗水性和平滑度,运用于精美的书法艺术(fine calligraphy)用纸。另外,到第 8 世纪,阿拉伯人采用了滑石粉、石膏石或白垩石改进纸张;白垩石还可以与大米淀粉(rice starch)混合涂布在纸面,提高纸的白度。

在中世纪时代,纸张表面采用白色颜料涂布,可以适应金属尖画笔对纸表面的要求^[4-5];之后,还有大量采用各种不同涂布颜料的应用实例。19 世纪早期,几种新的涂布混合料发展了起来,比如由干酪素(casein)和含中国黏土(高岭土)的动物胶相结合的混合料。除了许多化学品被开始应用外,19 世纪和 20 世纪期间,还是新的涂布技术应用发展的重要时期。现代涂料组成中,不仅有颜料和黏合剂(典型的组分比例为 90%~94% 颜料和 6%~10% 黏合剂),还有添加剂和水。

最重要的颜料组分包括黏土、碳酸钙和硅酸钙,而黏合剂可以是亲水性的水溶性胶体物质(如淀粉和蛋白质),或是树脂(或乳胶)和液体介质中的树脂乳化物[如苯乙烯-丁二烯(styrene-butadiene)、聚丙烯酸酯(polyacrylate)、聚醋酸乙烯酯(polyvinyl acetate)和聚乙烯醇树脂(polyvinyl alcohol resins)]。这些颜料应用的基本发展趋势,是开采而来的(或天然)矿物质[黏土和研磨碳酸钙(GCC)]正在被合成的矿物质如沉淀碳酸钙(PCC)所替代^[6]。天然矿物质通常颗粒尺寸分布(particle size distribution, PSD)比较宽,还可能含有一定的可见有色杂质;而合成矿物质颗粒的尺寸和形状可以被严格控制,有色杂质也可以同时被除去。还需要指出的是,从弱酸性造纸转变到中性造纸的动力之一,就是在中性和碱性 pH 下,可以使用 CaCO_3 作填料,不会引起其分解^[7]。中性造纸环境也意味着烷基烯酮二聚体(AKD)和烯基琥珀酸酐(ASA)等合成胶料应用量逐渐增加,且正在替代传统松香胶和明矾 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 的应用。