

8262 - 029497
2065.1.12

簡明化學漿製造法

〔德〕工學博士 康斯坦丁 希萬生著

黃 超 易蓀郎譯



輕工業出版社

簡明化学漿制造法

[德]工学博士 康斯坦丁 希万生著

黄 超 易蓀耶译

輕工業出版社

一九五八年·北京

目 录

序 言	5
第一章 木材和它的性質	7
最重要的材种	7
木材在植物学上的性質	8
几种木材和麦草的化学組成	11
木材的病害	13
工艺上的 特性	14
数量的測定	14
木材的水分含量	16
木材的砍伐和運輸	17
木材备料	19
第二章 亞硫酸鹽紙漿	27
二氧化硫(SO_2)的制造	28
气体的冷却和洗滌	34
气体的电除塵	35
蒸煮酸的制备	36
蒸煮	42
概說	42
裝鍋	45
化学反应过程	48
碳水化合物水解	50
蒸煮工艺	51

亞硫酸鹽蒸煮的曲綫圖	51
第三章 亞硫酸鹽廢液的利用	58
酸酵	58
燃燒	64
第四章 碱法蒸煮	68
廢液回收	80
多效式蒸發器	80
第五章 紙漿的漂白	90
漂白理論	90
生产中的漂白	93
新漂劑	97
紙漿的精制	102
冷法精制	103
第六章 从禾本科植物制造紙漿	104
麦草	105
草类的切断和淨化	110
草类的蒸煮	112
西班牙草(或阿尔發草)的蒸煮	115
竹的蒸煮	116
第七章 比較少用的蒸煮法	117
波米里-舍尔德科連續蒸煮法(氯化法)	117
氯化法說明	118
半料漿	123
硝酸蒸煮法	126
亞硫酸氫鎂蒸煮法	128
亞硫酸氫銨蒸煮法	130
第八章 几种仅在試驗室应用过的蒸煮法	132

用有机溶剂的蒸煮法	133
亞氯酸鈉蒸煮法	136
低亞硫酸鈉蒸煮法	141
第九章 紙漿的性質	142
硬度(蒸解度)	145
灰分(纖維分析委員會手冊 N4)	146
樹脂和油脂含量(纖維分析委員會手冊N5)	146
α -纖維素(纖維分析委員會手冊 N 7 和 IV/29)	147
銅價(纖維分析委員會手冊 N 8)	148
黏度和聚合度	148
第十章 纖維素分子的構造	155

序 言

在化学紙漿工艺和纖維化学方面，我們已經有不少有价值的文献，可是直到現在对于初学者、学生以及学徒們，尚無一本簡明扼要的化学紙漿工艺書籍。关于这方面的名著，像薄尙勒(Possaner)教授所著的“造紙化学工艺教程”和希瓦尔次(Schwarz)博士所著的“化学紙漿工艺学”都早已絕版。这两本書都出版在卅年以前，里面缺乏現代先进生产方法的叙述，这显然不能滿足今天的要求。这个認識促使我写了这本书。本書原是作者在屈屯(Koethen)工業專科學校造紙工艺科的講义，同时，它也符合德意志民主共和国化学專科學校的教学大綱。化工原料如水、煤、石灰石和純碱等均屬化学工業課程範圍，本書未加叙述。由于本校另有机械設備科目，因此机械和設備方面的說明，也只以能說清楚正确的制造方法所必需的为限。

有些制造方法，例如一段漂白法原已陈旧，由于目前很多工厂仍在采用，所以本書还是加以叙述。

至于造紙及制漿化学家和工程师学会的纖維檢驗委员会所訂出的纖維标准檢驗法，我只能写出它們的一般特点；因为它的翻印或摘录都是不允許的。

② 在五年計劃的前景里，已远見到紙漿生产量將增長157%以上；因此本書的任务就是要对这个計劃貢獻出一分力量。在日常業務工作上，它对后輩或能有所帮助；因为工艺学識水平的提高，对于完成五年計劃是絕對必要的。同时，富有經驗的專家也許乐讀此書，因为他对于各种操作过程相互間新的关系会得到更好的認識，从而他的工作方法得到更加完善；所以

最后的目标是在于完成和超额完成五年计划。

在鑑定本書時，承前阿德造紙廠廠長W. 薩赫森格(Sachsinger)工程師，波爾且(Borchers)博士和柴密西(Zemisch)博士提出寶貴的建議，謹對他們致以深切的謝意。

本書如承各部門採用，至希讀者隨時提出指示和建議，以便繼續改進。

K. 希萬生
一九五三年八月

第一章 木材和它的性質

目前絕大部分的化學紙漿是用木材製造的，其中包括雲杉屬、松屬和冷杉屬木材。此外，按照各國木材生長的情況，也有採用楊、白楊、山毛櫸等闊葉樹木材者。例如：法國多用栗木，澳大利亞多用桉樹（有加利樹）。

最重要的材種

雲杉屬木材在德國又名紅雲杉，高達40至50米，粗達1.5米。在森林裡樹齡能達150年。其樹皮厚呈棕紅色，可用作鞣制皮革。其材質呈淺黃或淺紅色，沒有明顯的心材，松軟而易劈開。它的耐用性差不多和冷杉屬木材相同；但遜於松材或落葉松。它的絕干比重（Darrgewicht）[●]是每米³0.35到0.55噸。它多生在山地，而且需要很潮濕的空氣。德國森林的平均年收穫量，每公頃是4.4實積立方米。

冷杉屬木材高達70米，直徑超過3米。它比雲杉屬木材生長得慢些，約需100年才能完成它的發育。皮光滑呈灰白色或銀灰色。其材質呈淺黃色，差不多沒有光澤，在正常情況下，不分泌樹脂，且無着色的心材。冷杉材易劈開且有彈性。它的絕干比重是每米³0.35到0.55噸。冷杉屬木材是山地植物，能耐氣候的變化。

雲杉屬木材最適於製造化學紙漿，而且在這方面，也是應

● 說明見第18頁。

用得最多。

由于冷杉屬木材纖維較粗，而且剛砍下的木材分量較重，因此在制漿上不大愛用。

松材，因为樹脂含量高及心材对于亞硫酸藥液的抵抗力大，所以主要用于碱法化学紙漿的制造。松材对于生長的条件要求不高，因此它們也能在沙地上繁殖。它們高达48米，樹齡可达600年；但在森林里少有讓它們超过120年。皮呈紅棕色到黃棕色。它和云杉与冷杉不同之点，在于它有显明的心材。心材呈紅棕色，边材的顏色大多較淡。它比云杉和冷杉为硬且較耐久；可是樹脂含量較多。它的絕干比重是每米³0.30到0.70吨。如以60年为一周期計(即培植60年砍伐一次)，則其年收获量每公頃約4.4实积立方米。

山毛榉高达30米，直徑达1.25米。它需120—150年完成它的發育。它比針叶树較易感受伤害和病症，而且对于土質要求也較高。山毛榉材質沉重，呈棕紅色且材質細膩，易劈开。它的絕干比重是每米³0.64—0.77吨。年收获量極不一致，每公頃在3—9实积立方米。

白楊、山楊或楊高20—25米。其心材帶黃色，边材帶白色。材質軟易劈开，只在干燥情況下，才能耐久。它的絕干比重是每米³0.35—0.45吨。白楊屬快生植物，樹齡达12至20年時即可采用。因此，德国拟大量种植白楊，以补救木材的不足。

木材在植物學上的性質

任何一种植物無論是乔木或莖桿植物，它們的基本組織都是細胞，因此，也可說整个植物体是由細胞組合起来的。每个細胞由細胞壁和原生質所組成。原生質里面包含細胞核

和細胞汁。每个活的細胞都具有上述成分，作为营养和繁殖之用。

在生長过程中，不断地生成新細胞，并附着在老細胞上。这种幼小細胞的形成發生在树干的干部与皮部之間。这个部分叫做形成層。在春夏兩季成長的細胞远大于秋季成長的。到了冬季，通常停止發育。由于这种週期性的發育活动，木材在生長中形成了年輪。

在發育过程中，樹內部的老細胞由生活作用中脱离出来。它的細胞壁变厚，細胞汁干縮，而淤积在細胞壁上。可是这些死細胞仍然有它的任务。它們是活細胞的支架而且給樹以必要的强度以便担負树干和粗枝的重量。

从技术观点看，樹木內部的这种死材是树干最重要的部分，它叫做心材。樹木外部的即富有汁液和水分的活材叫做边材。

細胞壁是由纖維素和木質素組成的。纖維素的成分普通用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示。

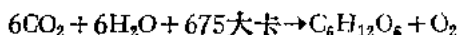
木質素的正确化学式和它的分子量目前尚不明了。我們只能確認，它是由連結有甲氧基和羟基的芳香族組成。但是，这些环狀結構如何相互連結，也还不明白。

由于不同的蒸解方法所取得的木質素的性質極不相同，因而特別加重了決定木質素構造式的困难。此外，闊叶樹的木質素与針叶樹的木質素是有区别的。

纖維素在植物中的形成一般方式如下：植物的根从土壤里吸收水分，輸送到叶子里去，而用叶子吸取空气中的二氧化碳（空气中二氧化碳的含量佔0.03%）。

在叶子的細胞中，于含有叶綠素（叶子的色素）的綠膠（Chloroplaste）微粒上，生成葡萄糖——碳水化合物 的基体（基本

單位),其生成是按下式进行:

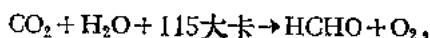


在这种同化作用中消耗 CO_2 放出 O_2 ,它对空气的净化意义重大。这种作用只能在有叶绿素存在时借助于日光的作用才能进行(即光合作用)。

对于糖的生成,日光供给了必需的热能。其能量的大小正和糖在燃烧时所放出的能量相等。

绿胶体是一类含有镁和氮的高分子碳水化合物。只有在活的原生质中,它才能发生作用。在光合作用里,它是一个直接参预反应的东西,抑或仅仅是一种接触剂的问题,目前尚不明了。

光合作用的详细过程目前也还不明了。据推论,它是先由水和二氧化碳变成甲醛:



跟着重合为葡萄糖:



生成的葡萄糖脱水而缩合为淀粉。这一事实,可在叶子的绿胶体的邻近借显微镜观察得到证实。

在叶子里面生成的淀粉将再变成单糖而引导到植物中产生新细胞的地方或者作为贮藏品(块茎、籽仁、果实)储蓄起来。

在第一种情况下,糖将转变为纤维素和木材的其他成份。在第二种情况下,糖又变为淀粉。关于这些变化的过程,我们尚不明了;而且这些反应要在实验室里加以仿造,尚无可能。

由此可知,木材是由细胞组成,细胞壁构成木材纤维,但木材纤维不是单纯的物质,在一切植物里,它虽说是是一致的,但它因树种而异,且各株树有别,即在同一株树上也因年龄和

生長的条件而有所不同。

从化学观点看,木材是木質素、纖維素、半纖維素和其他少量物質如脂肪、树脂、色素、矿物鹽、果膠等的混合体。木質素、纖維素和半纖維素的相互結合究竟是化学性的还是純物理性的,这是迄今尚未解决的重要問題。半纖維素是指木材中的某些部分,它們經過水解以后,不像纖維素那样得到的是葡萄糖,而是另一些糖类,如甘露糖和半乳糖六个炭原子的糖类以及阿拉伯膠糖和木糖五个炭原子的糖类。前者为多縮己糖,后者为多縮戊糖。

这些物質和纖維素很相像,其不同之点在于它們能在17.5%氫氧化鈉溶液中溶解。

几种木材和麦草的化学組成

	杉 %	松 %	山毛櫸 %	楊 %	麦草 %
粗纖維素	63.95	60.54	67.09	54.71	39.6
純纖維素	57.87	54.25	53.46	47.36	36.0
木質素	28.29	26.35	22.46	25.00	16.5
多縮戊糖	14.30	13.25	25.88	15.36	26.8
树脂, 脂肪, 糖	2.34	3.32	1.20	1.07	1.3
灰分	0.77	0.39	1.17	—	8.7

麦草的灰分主要是二氧化矽,它大量沉积在細胞中。木材的灰分主要是鈣。闊叶树木材的灰分有60—70%为氧化鈣;針叶树的灰分中約有30%。灰分中鎂的含量是5—10%的氧化鎂。鉀的含量平均是10—12%的氧化鉀,有时高达45%。木材中磷酸与二氧化矽的含量变化很大。其他矿物質成分,如鋁、鉄、錳、鈉、氯、硫的含量極少。

值得注意的是：文献中所載的木材及其他植物組成的分析数据波动范围很大。这一方面可以用各种木材有其不同的組成来解釋；但另一方面，也是因为分析方法有分歧所致。如所用的分析方法不同則虽同一木材試样，它的纖維素或木質素含量也会發生很大的差異。我們还没有一个公認可靠的标准試驗法。

木材的細胞和导管在植物形态学上分为三大类：一为管胞，二为柔軟細胞，三为厚膜細胞。它們各有其不同的生物功能。

1. 管胞亦称假导管是工業用纖維的主要部分。它是一种堅韌的、縱向伸展而呈紡錘形的、兩端尖削的导管，而且具有相当高度木質化的管壁。

在針叶树中它是單細胞的导管，即所謂假导管，它也呈紡錘形。

在闊叶树中它是由多細胞形成，即由隔离的細胞壁溶解而形成薄膜管，即所謂导管(Tracheen)。

2. 柔軟細胞或髓細胞，是一种柔軟的、不堅韌的細胞，有薄細胞壁，它主要由碳水化合物組成。这种細胞大抵含有还活着的原生質。在活的植物里，它有以下几种重要功能：它担任营养料的制造和貯藏而且參預呼吸。它沒有共同的構造，它長短不一，而專門構成許多木材中的髓腺部分。

3. 厚膜細胞是一种死細胞，具有高度凝固硬化和矽質化的細胞壁。它有一种縱向延伸的形狀，大都存在于植物表皮中。

由于假导管的生長，主要是縱向延伸的，因此假导管在木材中也是有規則地垂直排列着。在假导管之間有树脂溝。这是由其他細胞相互紧挤而形成的。溝內充滿树脂或类似脂肪的

物質。樹脂溝與髓腺的輻射細胞相結合。髓腺的功用是，把在葉內制成的養料，通過活的形成層，再向下輸送到樹干的內部而加以貯藏。相反地，它也把水分從心材的內部往外輸送。

在針葉樹中假導管佔細胞中的 91%，其餘的 9% 是柔軟細胞。在闊葉樹中，導管(Tracheen) 佔細胞中的 20%，厚膜細胞佔 49%，柔軟細胞和髓腺細胞共佔 31%。

纖維的長度表示不同植物間的一定區別。

纖維的測定

	長度(毫米)		寬度(毫米)	
	最小	最大	最小	最大
杉	2.6	3.8	0.024	0.069
松	2.6	4.4	0.030	0.069
山毛櫸	0.7	1.7	0.015	0.029
藤竹(Pfahndolr.)	0.6	5.4	0.020	0.025
西班牙草	0.37	1.34	—	0.024
麥草	0.45	1.90	0.010	0.025

木材的病害

木材能被各種病害所侵襲，它通常是由菌(Pilz)引起來的。這些病害多半從木材伐倒以後開始，但活樹有時也受到侵害。

對於製漿及造紙工藝師來說，最重要的木材病害是：紅腐(Rotfäule)、白腐(Weißfäule)和堆腐(Lagerungsfäule)三種。紅腐一般在樹干的中心成心材腐朽。在活的樹干里，只有在樹梢上在樹皮脫落以後才能查覺出來。這種木材從樹心出發就染受紅色。凡被紅腐菌侵蝕的樹，應儘快地砍下它。紅色腐木

不适于制造紙漿，因为它的纖維已被侵蝕了。

白腐主要發生在幼小树干的外層(Baumschichte);但在心材部分也發生。由于这种病害，树体將脆而發白。

堆腐也是由于感染了一种菌类。但是它只侵蝕那些放在潮湿地面上的死針叶树木材。因此，在云杉和松材伐倒剝皮(Entringung)以后，应尽快运到貯木場里去。要是由于任何重要理由必須把木材堆在森林里时，那就最好把木材交叉地堆积起来，使它們更好地可以接触空气和陽光。

但絕不应把伐倒的木材放在森林中的潮湿地面上达几个月之久。

在热季里，不应把新砍下的木材帶树皮堆放；因为这样，木材就会在短時間里生成色斑，一般謂之木材悶坏(Ersticken)。

黑树皮甲虫(Borkenkäfer)侵襲新砍下的木材。木材被蛀的部分將变黑色而使做出的化学漿汚損。

工艺上的特性

数量的測定

木材的数量在商業上是用实积立方米或堆积立方米来估定的。

木材堆积容量达到一立方米(其中包含木材与木材間的空隙在內)时，叫做一个堆积立方米。因此，每1堆积立方米所含实际的木材容积是極不一致的。根据現場經驗，一个堆积立方米所含淨材容积的百分数如下：

大原木	80%木材	20%木材間空隙容积
-----	-------	------------

薪柴原木 65—75%木材 25—35%木材間空隙容積
 樹枝(Astholz) 57—72%木材 28—43%木材間空隙容積
 柴把(Reisigholz) 15—60%木材 40—85%木材間空隙容積

一个实积立方米標誌着木材的实际容積。由于市場上的木材一般都是圓木，因此量出了木材长度和它中部的直徑，再按几何公式即可算出它的容積。不过为了节约計算的时间，一般采用特制的材积表。在这种表上載明了每种直徑和所有的普通长度的木材的容積。堆积立方米和实积立方米可应用下式来相互换算：100 实积立方米 = 133 堆积立方米；100 堆积立方米 = 75 实积立方米。

至于处理制材場廢材时，往往要用重量法来决定。可惜木材在重量与容積之間沒有固定的比例可找。因为第一，它的比重因水份的多寡而波动很大，其次即使在同一材种和同一水份的条件下，它們的比重还要看材齡的大小，生长的条件(例如北方地带生长的木材就比较重)和树节的数目而定。最后，

	比 重					
	新 鮮 材			干 燥 材		
	最低	最高	平均	最低	最高	平均
樺	0.851	0.987	0.919	0.591	0.738	0.664
山毛榉	0.852	1.109	0.980	0.590	0.852	0.721
鵝兒椴屬	0.939	1.137	1.038	0.723	0.850	0.759
樺屬	0.885	1.062	0.973	0.650	0.920	0.785
云杉	0.794	0.993	0.893	0.376	0.481	0.428
冷杉	—	—	0.894	0.455	0.746	0.600
松	0.811	1.005	0.903	0.463	0.763	0.613
落叶松	0.694	0.924	0.809	0.473	0.565	0.519
白蠟	0.758	0.956	0.875	0.353	0.591	0.472

(見諾瓦克 Nowak 著：化学的木材利用一覽)。

即在同一树干上，頂端的比重常稍大于其下部的。如果去除孔隙、空气及水份，則各种树种的木材纖維的比重都同样是1.56，这就表示在一切木材中都有大量的孔隙存在。

有时不用比重而用容重这个名詞。容重是指一立方米木材的重量。

木材的实估容积(Wandraum)是指实际木材纖維所佔的容积，它可由下式算出：

$$\text{实估容积}(\%) = \frac{\text{容重} \cdot 100}{1.56(\text{木材纖維的比重})}$$

木材孔隙容积 = 100 - 实估容积。

例題：白楊的比重或容重是0.354。問孔隙佔去了它的多少容积？

$$\text{实估容积} = \frac{0.354 \cdot 100}{1.56} = 22.7\%$$

木材中孔隙容积 = 100 - 22.7 = 77.3%。

为了使各种木材能够更好地相互比較，要測定木材的絕干重。它的意义是一立方米木材，經過105°C烘干后的重量。

为了工艺上的目的，有时需測定在鮮材的單位容积中絕干木材的量。为此，先要測定新鮮木材的体积，再用几个試样求出木材的絕干重，而后加以計算。

有时为了企業管理上的便利，毋須測定材种的比重，只先把一堆积立方米或一实积立方米木材的重量求出来，而再把大量的木材加以称重和量度就行了。

木材的水分含量

木材的水分是变化很大的。剛砍下的木材水分最高。从下表数字，可看出木材能有很高的水分。