



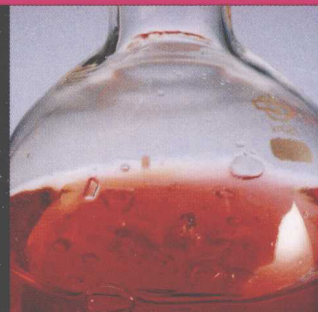
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

[高校教材]

造纸湿部化学

刘 忠 主编
胡惠仁 主审

PAPERMAKING WET-END CHEMISTRY



中国轻工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

造纸湿部化学

		刘 忠	主 编
		胡惠仁	主 审
刘 忠	刘温霞	戴红旗	编
王立军	胡可信	赵光磊	

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

造纸湿部化学/刘忠主编. —北京: 中国轻工业出版社,
2010. 9

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5019-7740-6

I. ①造… II. ①刘… III. ①造纸-应用化学-高等学校-教材 IV. ①TS71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 137719 号

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王超男 责任校对: 李 靖 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: 河北高碑店市德裕顺印刷有限责任公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2010 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 15.25

字 数: 390 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-7740-6 定价: 35.00 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

060465J1X101ZBW

前 言

《造纸湿部化学》是轻化工程专业制浆造纸工程方向的核心课程，主要介绍造纸过程中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内容。通过本课程的学习，能够使制浆造纸专业方向的学生了解并掌握造纸过程的造纸湿部化学相关知识。同时，本教材也可以作为造纸及相关工作者的技术读物。

现代造纸工业已经成为规模大、技术密集的产业，它的发展不仅体现在先进的机械制造、高度的自动化控制和化工等多行业的支撑，也需要随之发展的正确的理论作为指导，造纸湿部化学是随着现代造纸工业的发展而发展的，湿部化学理论对现代造纸工业生产的指导作用也是非常重要的。湿部化学在现代造纸工业中的重要性主要体现在对纸张性能的影响和对纸机运行稳定性的影响。因此，造纸湿部化学品的应用对现代纸机的运行显得尤为重要。也正因如此，相关高等院校相继开设了这门课程。

《造纸湿部化学》是经教育部批准的“十一五”国家级规划教材。本教材是按照教育部轻化工程专业教学指导分委员会审定的编写大纲，结合相关院校本课程的教学实践与经验，并吸纳国内外最新研究成果的基础上编写而成。

本教材由天津科技大学主编，华南理工大学、南京林业大学、山东轻工业学院和长沙理工大学参编。第一章绪论和第六章内部施胶由刘忠教授编写，第二章湿部原料的特性与湿部化学基础理论由赵光磊博士编写，第三章留着与脱水和第十章湿部化学过程控制技术由刘温霞教授编写，第四章干强剂和第五章湿强剂由胡可信教授编写，第七章纸的染色与增白和第八章其他湿部助剂由戴红旗教授编写，第九章造纸湿部沉积物的控制由王立军教授编写，全书由刘忠教授统稿，并由胡惠仁教授主审。

在本教材编写过程中，得到教育部轻化工程专业教学指导分委员会的指导和支持，也得到许多同行的赐教与帮助，在此表示衷心的感谢。

由于作者学识有限，书中难免有缺点和错误，敬请读者批评指正。

编者

2010年4月

目 录

第一章 绪论	1
一、湿部化学简介	1
二、造纸湿部化学在现代造纸工业中的重要性	2
参考文献	4
第二章 湿部原料的特性与湿部化学基础理论	5
第一节 造纸的主要介质——水	5
一、水分子的氢键作用	5
二、水中的化学平衡	7
三、水质参数及其对湿部影响的评价	10
第二节 纤维和细小纤维	12
一、纤维的结构与化学组成	12
二、细小纤维结构及化学组成	19
三、纤维和细小纤维的湿部化学特性	21
第三节 填料	24
一、填料的种类	24
二、填料的湿部化学特性	28
第四节 干扰物质	30
一、溶解和胶体物质	30
二、阴离子垃圾物及其处理	33
第五节 界面与胶体化学基础	34
一、浆料成分的尺寸和胶体状态	34
二、湿部的分子间作用	35
三、胶体分散体系与大分子溶液	35
四、胶体的电学性质	36
五、双电层结构与 ζ 电势	38
六、胶体系统的凝聚和稳定	39
七、表面科学与造纸	43
参考文献	50
第三章 留着与脱水	54
第一节 留着机理	54
一、中和	54
二、补丁	55
三、桥联	56
四、复合絮凝	57
第二节 脱水原理	62

一、网部脱水	62
二、真空脱水	66
三、压榨脱水	66
第三节 助留助滤系统	67
一、单元助留助滤系统	67
二、双元助留助滤系统	70
三、复合助留助滤系统	78
第四节 留着与脱水的实验室测定	80
一、静态测定法	80
二、动态测定法	82
三、其他间接测定法	84
参考文献	86
第四章 干强剂	88
第一节 增强原理与影响因素	88
一、纸张增强原理	88
二、打浆与干强剂作用的对比	91
三、影响干强剂效果的因素	92
第二节 干强剂的种类和特性	93
一、阳离子淀粉干强剂	93
二、聚丙烯酰胺 (PAM) 干强剂	99
三、其他干强剂	104
参考文献	111
第五章 湿强剂	114
第一节 湿强纸概述	114
一、湿强剂的定义	114
二、湿强纸的应用	114
三、湿强纸强度的测定	115
第二节 湿强剂的种类与特性	115
一、脲甲醛树脂	116
二、三聚氰胺甲醛树脂	117
三、聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂	119
四、其他湿强剂	120
第三节 湿强度形成机理与影响因素	123
一、湿强度形成机理	123
二、影响湿强剂效果的因素	124
参考文献	128
第六章 内部施胶	129
第一节 湿润与渗透的基础理论	129
一、湿润	129
二、渗透	130

第二节 施胶度测定方法	133
一、液体渗透法	133
二、吸收测试方法	134
三、表面性能测定法	135
第三节 内部施胶剂	136
一、松香酸性、近中性、中性施胶剂	136
二、烷基烯酮二聚体中碱性施胶剂	154
三、烯基琥珀酸酐中 - 碱性施胶剂	159
四、其他新型内部施胶剂	162
参考文献	166
第七章 纸的染色与增白	167
第一节 纸张颜色的由来	167
第二节 造纸染料	169
一、染料的种类及其特性	169
二、染色的影响因素	171
第三节 荧光增白剂	173
一、荧光增白剂的作用机理	173
二、荧光增白剂的种类	173
三、荧光增白剂应用的主要影响因素	175
四、发展趋势	176
参考文献	177
第八章 其他湿部助剂	178
第一节 纤维分散剂	178
一、分散剂的作用原理	178
二、分散剂的种类	178
三、影响因素	180
四、发展趋势	180
第二节 消泡剂、抑泡剂与脱气剂	181
一、泡沫的形成原因及危害	181
二、消泡、抑泡、脱气原理	182
三、消泡剂、抑泡剂与脱气剂的种类	183
四、消泡剂、抑泡剂与脱气剂的使用与效果评价	183
第三节 湿部防腐杀菌剂	184
一、杀菌剂的作用机理	186
二、杀菌剂的种类	186
三、防腐杀菌剂的使用与效果检测	187
参考文献	188
第九章 造纸湿部沉积物的控制	190
第一节 造纸湿部沉积物的分类	190
一、树脂	190

二、胶黏物	191
三、白树脂	192
四、无机沉积物	192
第二节 有机沉积物形成的根源	194
一、溶解物	194
二、盐类物质和金属离子	194
三、pH	195
四、温度	195
五、剪切作用	196
六、化学助剂	196
七、浮渣和泡沫	196
八、蒸发作用	197
第三节 有机沉积物问题的处理	197
一、明确问题所在	197
二、调查工艺过程的检测数据及其变化	197
三、对浆料系统中 DCS 的含量进行测定	197
四、测定潜在沉积物质的可沉积性能	199
五、样品组成的分析	201
六、对循环水系统进行分析	204
七、避免产生有机沉积物问题的方法	204
八、检验有机沉积物控制体系的效果	208
参考文献	208
第十章 湿部化学过程控制技术	210
第一节 湿部化学过程控制的定义和重要性	210
一、湿部化学过程控制的定义	210
二、湿部化学过程控制的重要性	210
第二节 湿部化学过程控制策略	211
一、设计湿部化学过程控制的前提	211
二、湿部化学过程控制的建模	212
第三节 湿部化学过程控制所需的基础测量项目	214
一、实验室测定方法	214
二、在线测量方法	221
三、物质流量的测定	223
四、纸机运行数据	224
第四节 工厂过程控制实践	224
一、吸附控制	224
二、聚集现象的控制	227
参考文献	231

第一章 绪 论

自公元 105 年造纸术发明以来,通过将纤维和其他添加剂构成的水悬浮液过滤成形进行造纸的基本原理仍然被现代造纸工业所采用,但现代造纸技术却发生了巨大的变化和进步,成为一种复杂的、多学科相结合的制造技术,在现代造纸过程中,若没有各种精确的控制与监测技术,纸的制造过程便不能正常进行,纸的质量也很难得到保证。除了造纸技术有了巨大的进步和开发了许多新技术以外,造纸界对造纸的基本原理也有了更加深入的理解和认识,使造纸理论得到不断发展。

一、湿部化学简介

(一) 湿部化学的产生

早期的造纸过程,人们考虑机械设备的作用更多一些,至 20 世纪 70 年代,国际造纸工业加速向高速化、连续化、大型化发展,以增强企业实力和抵御经济风险的能力,同时,也面临着纤维原料短缺、能源和环境污染这 3 个十分严峻的问题。为应对上述问题,实行了提高纸机白水系统的封闭循环程度、提高废纸回收利用率等措施,这无疑使纸料的成分更加复杂,质量下降,并影响到纸张抄造过程的正常进行和纸张的质量。为了解决这些矛盾,20 世纪 70 年代,造纸化学品的发展也十分迅速,除常用的填料、施胶剂、沉淀剂、染料以外,助留剂、助滤剂、增强剂、毛布清洗剂、消泡剂、防腐剂等广泛的应用于纸机湿部,以获得最好的纸张质量和最高的经济效益,这些造纸化学品的应用对解决造纸湿部所出现的问题也表现出了很好的效果。白水封闭循环的实施、二次纤维利用率提高以及各种造纸化学品在湿部的应用,使纸料的成分及其相互间的作用已十分复杂,湿部的一些现象已不能单纯从机械方面来解释,因此,同期对造纸湿部化学也开始了更广泛、更深入的研究,逐渐形成了以研究造纸湿部各组分之间的作用为主的一门新的造纸科学分支——造纸湿部化学,并成为造纸科学的前沿研究领域。

(二) 湿部化学的研究内容

湿部化学是论述造纸纸料中的各种组分在纸机网部滤水、留着、成形及白水循环过程中相互间的反应与作用规律,及其对纸机的运行和纸产品质量的影响的一门学科。由于纸料中的各种组分的行为与胶体相似,各组分间的作用又大部分发生在颗粒的表面,因此,造纸湿部化学又可理解为造纸配料组分的胶体化学和表面化学。

湿部化学研究的主要内容包括:湿部化学的基本理论、湿部化学品和湿部化学测量与控制 3 部分。

1. 湿部化学的基本理论

造纸纸料悬浮体系的成分及其相互间的作用十分复杂,涉及面很广。纸料中除含有植物纤维,细小纤维,添加的填料、胶料等细小固体颗粒外,还有溶解的各种低分子和高分子的化学成分。例如,为了维持纸机的正常运行,常需加入助滤剂、消泡剂、防腐剂等;为获得良好的成纸质量,常需加入助留剂、施胶剂、增干强剂、增湿强剂、调色剂、增白剂、柔软剂等。纸料中的这些组分之间的相互作用对纸张的抄造过程及纸产品质量影响很大。前已述

及，湿部化学基本属于胶体化学和表面化学范畴，可以从胶体化学和表面化学的角度来研究湿部化学的基本理论，即研究纸料中各组分之间的反应、吸附、絮聚与分散等各种作用原理，揭示和掌握它们之间的作用规律，以作为指导纸张抄造的理论依据。在湿部化学基本理论的研究中，对纸料悬浮体系中各组分的表面电荷及其相互间的作用与控制的研究是最受关注的热点之一，相同电荷间的静电斥力和不同电荷间的静电吸引力是纸料组分保持稳定与分散、发生吸附与絮聚的主要动力，这不仅影响到湿部成形过程中的助留、助滤、施胶等作用的效果，而且也对提高纸机效率和纸产品的质量表现出重要的指导作用。

2. 湿部化学品及其应用

主要研究和开发更有效的湿部化学品，研究其结构、性质、作用原理及其应用工艺条件，以达到良好的纸机操作性能和理想的纸产品质量。

3. 湿部化学测量和过程控制

为了使纸料中各组分间的作用符合预定的要求和有效，以达到纸机理想的运行状态和纸产品质量，需要对湿部各参数进行测量和控制，这对规模大、车速高的现代纸机生产尤其重要。因此，湿部化学测量和过程控制也是湿部化学的研究范畴。

二、造纸湿部化学在现代造纸工业中的重要性

现代造纸工业是规模大、技术密集的产业，它的发展不仅需要先进的机械制造、自动控制、化工等行业的支撑，也需要随之发展的正确的理论作为指导，造纸湿部化学是随着现代造纸工业的发展而发展的，湿部化学理论对现代造纸工业生产的指导作用也是显而易见的。湿部化学在现代造纸工业中的重要性主要体现在两个方面：①对纸张性能的影响；②对纸机运行稳定性的影响。

（一）对纸张性能的影响

湿部化学会影响纸张的结构性质、机械性质、表观性质、阻抗性质以及持久性等多项性质。

1. 结构性质

纸张的结构性质包括纸张的定量、匀度、两面差、平滑度和透气度等。

（1）定量 纸张的定量由纸料的计量系统控制，但纸张的纵向（纸机运行方向）定量的稳定性则受单程留着率的影响，而单程留着率受湿部化学因素影响很大。现代的闭路留着控制系统可大大减少纸机方向的定量波动，这一系统的利用正在不断扩大，特别是用于高级纸的生产。

（2）匀度 匀度好的纸页透光均匀。纸页的匀度取决于各组分的三维分布状况，若纸料中的纤维不能均匀分布，彼此絮聚成一个个纤维絮团，纸页匀度则下降，并会降低纸页的强度和与印刷油墨的接触。因此，应避免过量使用具有强絮聚性质的助留剂，用长纤维浆料抄纸时，有时还需使用分散剂，以防抄造纸张时纤维絮聚。

（3）两面差 两面差也是受湿部化学影响的一项结构性质。除设备因素外，形成纸页两面差的原因主要是纸料中各组分在纸页 z 方向（厚度方向）分布不均匀。在单面脱水成形时，开始有较多的细小组分通过成形网，只有长纤维和附着在长纤维上的细小组分留着在成形网上，形成的纤维层成为过滤介质，而后，纸料中的细小组分可被先前形成的纤维层截留而较多地留在纸页中，从而使纸页的网面细小组分较少，后形成的纸页的毯面细小组分较多，形成纸页的两面差。加入絮凝剂，可增加细小组分在纤维上的附着，在成形初始阶段使

较多的细小组分被留着而使两面差得到改善。

(4) 平滑度和透气度 纸料中加入填料，填料的微小颗粒可填充在纤维间的孔隙中，使纸页的表面平滑细腻，并降低了纸页的空隙率，因而，提高填料留着率可提高纸页的平滑度和降低透气度

2. 机械性质

纸页的机械性质一般指强度性质，影响纸页强度性质的因素比较复杂，这里不予赘述，但湿部化学因素对纸页的强度有重要影响。

例如，在纸料中加入增强剂，可显著提高纸页的强度，因为增强剂可提高纸页中纤维间的结合强度；纸料中加入填料和胶料，会降低纸页强度，因为填料和胶料会降低纤维间的结合强度；纸料中加入助留助滤剂可提高留着率和滤水速度，但若引起纤维的过度絮聚，则会导致纸页匀度下降，在纸页中产生结构薄弱点，从而使纸页的强度降低；与在酸性条件下抄纸相比，在中性或碱性条件下抄纸，可以提高纸页中纤维间的结合。凡此种种，可见湿部化学对纸页强度的影响也是比较复杂的。

3. 表观性质

纸页的表观性质主要包括纸页的颜色、不透明度和白度等。除所用浆料本身的性质外，在湿部，主要可由纸料中的染料和无机颜料（填料）来控制。纸料中加入染料可使纸页显现所需要的颜色，但染色效果好坏受抄纸时湿部条件的影响，需注意控制。无机颜料粒径小、白度高，纸页中保留较多的无机颜料不仅可提高纸页的不透明度，还可提高白度。而在纸料中加入助留剂以增加填料留着率的过程中，又会使填料粒子聚集，从而对纸页的光散射性能产生不利影响而使不透明度下降，这也是需要对湿部条件适度控制的。

4. 抗水性质

完全由天然植物纤维抄造的纸没有抗水性，若使纸产品具有一定的抗水性能，需要在纸页成形之前在纸料中加入胶料（称为内部施胶），并在抄纸时尽量使胶料留着于纸页中，所以，造纸湿部化学的控制对施胶效果有着重要影响，纸页的内部施胶也属于湿部化学研究内容。

5. 耐久性

纸张的耐久性对需长期保存的纸质资料是很重要的，而湿部化学对纸张的耐久性影响很大。实际表明，在碱性条件下比在酸性条件下抄造的纸张具有更好的耐久性。另外，存留于未洗净纸浆中的杂质、重金属离子及碳酸钙填料对纸张耐久性也有一定影响。

(二) 对纸机运行稳定性的影响

湿部化学对纸机的运行既有正面影响也有负面影响。通过对湿部化学因素的控制可以改善纸料的滤水性能，减少混入纸料的空气并消除泡沫，保持纸机的清洁，并可减少纸机白水的固含量。但若湿部化学失控，也会造成树脂沉积和泡沫，降低纸料滤水性，影响纸机的正常运行和纸机效率。

1. 滤水性能

纤维与细小纤维及细小纤维之间的絮聚状态对纸料在成形过程中的滤水性能影响很大。如果形成的絮团大而疏松，则具有较大的保水性，纸料的滤水性能降低；如果形成的絮团小而致密，则易于释放水，提高纸料的滤水性能。由于助留系统决定絮团的结构，因而它是影响纸料滤水性能的一个重要因素。

2. 沉淀和结垢

沉淀和结垢通常是由于湿部化学失控引起的，典型的例子包括添加剂过量、电荷不平

衡、加入的化学品的不相容性以及化学平衡的迁移等，这些都会导致体系中出现胶体絮凝物、树脂状沉积物和沉淀物，在网部、压榨部形成沉积和设备、管道的结垢问题。有许多方法可解决沉积物的形成或消除沉积物的不利影响，但最好的方法还是防止湿部化学的失控。

3. 泡沫和进入的空气

木材纤维中含有某些活性物质可以使空气稳定存在于纸料中，一些合成的或天然的有机聚合电解质，实际上也是一类高分子的表面活性剂，也有稳定空气和泡沫的作用。纸料中的空气以及由于空气导入而产生的泡沫，会导致一系列不良影响，如纸料滤水性下降，产生黏状物质等，应采取措施避免或消除。

(三) 湿部化学研究发展趋势

随着造纸工业的发展及技术的不断进步，湿部化学的研究也将不断深入，以应对和解决当前造纸工业、尤其是造纸湿部面对的一些新问题。

首先，研发环保、高效的新型湿部助剂及其作用机理，一直是湿部化学研究的重点和发展方向。如适用于大型、高速纸机的抗剪切能力更强的高效助留助滤体系、白水中阴离子残余物的高效捕集剂的研究与应用等。

生产环境、条件及产品要求不同，使用的湿部助剂也不同，在特定条件下应使用相适应的助剂，并达到高效、环保的要求。例如：随二次纤维用量逐年增加，二次纤维所带入的大量杂质会使湿部成分及其相互间的作用更加复杂，由此会使一些问题更加突出或产生一些新的问题，如一些杂质的沉积增加、一些添加助剂失效或用量增加等，有针对性地解决由二次纤维引起的湿部问题是当今及今后湿部化学研究的重点之一。此外，随酸性抄纸逐步向中、碱性抄纸转变，碳酸钙填料和各种中性施胶剂的大量使用以及由此引起的其他湿部添加剂的改变，使其湿部特征与酸法抄纸相比已发生了巨大的变化，也是湿部化学面对的又一个重要问题。

现代造纸工业的发展，要求建立一套完善的湿部化学测量与控制系统。研究湿部化学的目的就是根据生产条件和要求的不同控制湿部参数，将湿部化学调整到最佳状态，实现对湿部化学过程的全面、准确地控制，如湿部电荷和纸料留着率在线检测与控制装置已经在很多纸机上使用，并提出很多湿部化学控制模型和控制方案。

参 考 文 献

- [1] 刘温霞，邱化玉. 造纸湿部化学 [M]. 北京：化学工业出版社，2006.
- [2] Scott WE. Principles of wet end chemistry [M]. Atlanta: TAPPI Press, 1996.
- [3] 张光华. 造纸湿部化学原理及其应用 [M]. 北京：中国轻工业出版社，1998.

第二章 湿部原料的特性与湿部化学基础理论

第一节 造纸的主要介质——水

水是地球上分布最广的物质，也是造纸过程中一种必不可少的介质，它占据了湿部物料中的最大比例，是湿部其他物料的载体。1 个水分子由 2 个氢原子和 1 个氧原子构成，氧原子通过与两个氢原子以共用电子对的方式形成稳定的水分子。由于共用的电子对明显偏向氧原子一边，形成氧原子附近的负电荷中心和氢原子附近的正电荷中心，这种现象称为水分子的极性。水的几乎所有化学性质都与水分子的极性密切相关。水的热稳定性很强，水蒸气加热到 2000K 以上，也只有极少量离解为氢和氧，但水在通电的条件下会离解为氢和氧。水具有很大的内聚力和表面张力，除汞以外，水的表面张力最大，并能产生较明显的毛细现象和吸附现象。纯水有极微弱的导电能力，但普通的水含有少量电解质而有导电能力。水是一种极弱的电解质，它能微弱地电离： $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ，通常 H_3O^+ 简写为 H^+ 。水的热容量除了比氢和铝的热容量小之外，比其他物质的热容量都高。水的传热性则比其他液体小。

一、水分子的氢键作用

(一) 氢键

什么是氢键？清楚认识“氢键”的含义对理解水在造纸湿部的作用非常有益。所谓氢键是指与电负性大的原子 A（氟、氯、氧、氮等）共价结合的氢，与负电性大的原子 B 接近，在 A 与 B 之间以氢为媒介，生成 $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ 形的键。这种键称为氢键。氢键的结合能是 8 ~ 34kJ。因多数氢键的共同作用，所以非常稳定。

氢键形成的条件如下：①与电负性很大的原子 A 形成强极性键的氢原子；②较小半径、较大电负性、含孤对电子、带有部分负电荷的原子 B（F、O、N、Cl）。氢键的本质：强极性键（ $\text{A}-\text{H}$ ）上的氢核，与电负性很大的、含孤电子对并带有部分负电荷的原子 B 之间的静电引力。

氢键不同于范德华引力，它具有饱和性和方向性。由于氢原子特别小而原子 A 和 B 比较大，所以 $\text{A}-\text{H}$ 中的氢原子只能和 1 个 B 原子结合形成氢键。同时由于负离子之间的相互排斥，另一个电负性大的原子 B' 就难于再接近氢原子。这就是氢键的饱和性。氢键具有方向性则是由于电偶极矩 $\text{A}-\text{H}$ 与原子 B 的相互作用，只有当 $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ 在同一条直线上时最强，同时原子 B 一般含有未共用电子对，在可能范围内氢键的方向和未共用电子对的对称轴一致，这样可使原子 B 中负电荷分布最多的部分最接近氢原子，这样形成的氢键最稳定。

氢键的牢固程度——键强度也可以用键能来表示。粗略而言，氢键键能是指拆开单位物质的量的 $\text{H}\cdots\text{B}$ 键所需的能量。氢键的键能一般在 42kJ/mol 以下，比共价键的键能小得多，而与分子间力更为接近些。例如，水分子中共价键与氢键的键能是不同的。而且，氢键的形成和破坏所需的活化能也小，加之其形成的空间条件较易出现，所以在物质不断

运动情况下，氢键可以不断形成和断裂。氢键可以在同种分子之间或不同分子之间形成。

(二) 水分子的氢键作用

水分子之间氢键的形成，是由于 O 原子的电负性很大，共用电子对偏向 O 原子一边，而 H 原子核外只有一个电子，其电子云向 O 原子一边偏移，使得 H 原子呈现质子状态的一些性质。这两个半径很小、无内层电子且带部分正电荷的 H 原子，使得附近另外 H_2O 分子中含有孤对电子的 O 原子可以充分靠近它，从而产生静电吸引作用力，这个作用力就是水分子之间的氢键。水分子之间生成的氢键可以表示为 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 。相类似的，当水中有其他的溶质或分散相存在的情况下，不仅同种水分子之间，而且水分子同其他种分子或基团之间也会生成氢键。例如 NH_3 与 H_2O 之间的氢键结合，就导致了氨气在水中的惊人溶解度：1 体积水中可溶解 700 体积氨气。造纸湿部的浆料悬浮液体系中，纤维游离的羟基或羧基和水分子之间会生成氢键结合。

氢键的存在，影响到物质的某些性质。氢键通常是物质在液态时形成的，但形成后有时也能继续存在于某些晶态甚至气态物质之中。能够形成氢键的物质是很多的，如水、水合物、氨合物、无机酸和某些有机化合物。氢键的形成会对该物质的熔点、沸点、溶解度、黏度等产生影响。分子间氢键使物质的熔点、沸点、溶解度增加，分子内氢键对物质的影响则反之。

(三) 水的结构

水普遍存在，对人类和自然界的重要性不言而喻。水的分子式很简单： H_2O ，是由 2 个氢原子和 1 个氧原子通过共价键结合在一起，其结构如图 2-1 所示。但对水的了解并不透彻，其分子结构的争论就已经长达几十年之久了。水的固体状态——冰的结构早有定论，一般认为它是一种紧密的四面体结构，每一个水分子与其他 4 个水分子结合在一起，如图 2-2 所示。在 40°C 、 0.1MPa 下水的性质如表 2-1 所示。

当冰融化成液态水时，最流行的说法是水分子放松了它们的紧密结合，但仍基本上保持固态时的四面体结构。液态水的结构较复杂，气体状态的水以单水分子 (H_2O)、双水分子

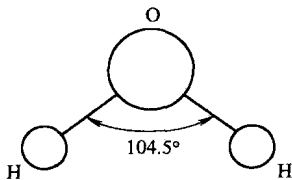


图 2-1 水分子结构示意图

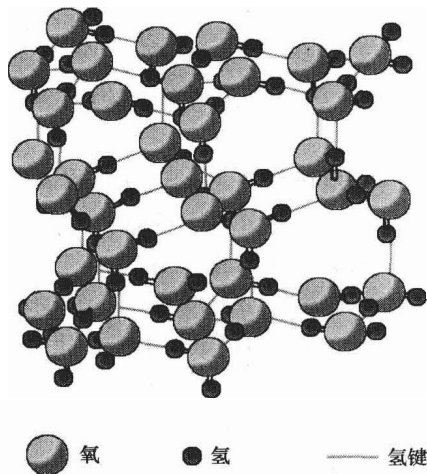


图 2-2 冰分子结构示意图

表 2-1

在 40℃、0.1MPa 下水的性质

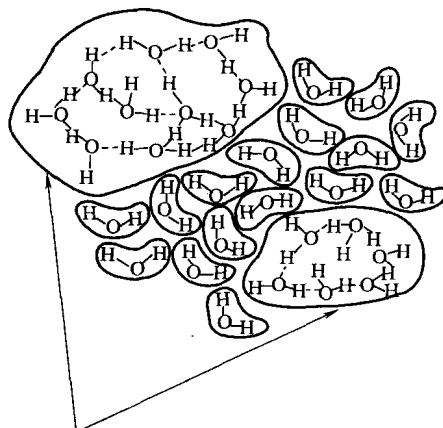
项目	数值	随温度变化
比热容/[J/(g·K)]	4.1785	+ -
黏度/(mPa·s)	653.2	-
热电导/[mW/(m·K)]	630.5	+
表面张力/(mN·m)	69.60	-
介电常数	73.17	-

($[\text{H}_2\text{O}]_2$) 和三水分子 ($[\text{H}_2\text{O}]_3$) 存在。水分子具有极性结构。单水分子 (H_2O) 的键角是 $104^\circ 31'$, O—H 键的键长是 9.6nm。

最为复杂的是液态的水, 关于液态水的结构问题, 自从 20 世纪 30 年代之后引起了众多学者的重视, 提出了众多的理论也进行了激烈的争论。Bernal 等人于 1933 年提出的液态水结构的混合物理论模型, 标志着水结构现代理论的开端。20 世纪的 50—60 年代学术界出现了多个关于液态水结构的理论模型, 其中 1957 年由 Frank 和 Wen 提出的, 后又经 Nemethy 和 Schberaga 发展的“闪动簇团”模型, 目前被广泛接受, 如图 2-3 所示。

该模型把液态水看成以氢键结合的水分子的闪动簇团, 与略为“自由”的水分子微粒共存的一种液态体系, 这些簇团的尺寸较小, 且处于不断转化的“闪动”的状态, 因而整个液体是均匀的, 稳定流动的。液态水的结构既包含有水分子的缔合体(簇团), 又包含着水分子的微粒, 此

二者在液态温度 0~100℃ 的条件下共存, 且处于连续的转化“闪动”中, 簇团不断地形成又连续不断地溶解。据 Frank 与 Wen 估算, 每个簇团的半衰期约在 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ s 之间, 比分子振动周期大约 100~1000 倍。据 Nemethy 与 Schberaga (1962) 对 Frank 和 Wen 所提出的闪动簇团模型所进行的定量分析表明, 随着温度的升高, 每个簇目的平均水分子个数会明显减少, 氢键的结构化程度也会随之减少。而少量的阳离子如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 以及 H_3O^+ 的加入会提升“簇团”和自由的水分子微粒之间的平衡。这些阳离子会通过离子-偶极子吸引作用把周围的自由的水分子固定。



水分子簇团

图 2-3 水分子簇团结构示意图

二、水中的化学平衡

目前, 造纸湿部采用的水主要是天然水, 天然水几乎包括了元素周期表内的所有元素, 清楚地了解天然水中存在的化学平衡有助于理解湿部发生的各种化学现象。天然水中存在着各种化学反应平衡, 主要包括酸碱反应、溶解与沉淀反应、氧化还原反应、配位化学反应以及界面化学物理过程等。当湿部的物料被水稀释而引入到水中后, 这些存在于天然水中的化学反应或平衡会因此而发生不同的变化, 导致不同湿部现象的出现。而且新的化学反应和平衡也会被引入到水中。

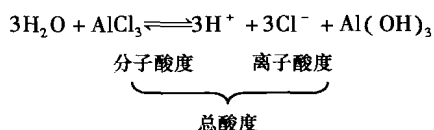
(一) 水的 pH 与总酸度

pH 是水溶液最重要的理化参数之一。凡涉及水溶液的自然现象、化学变化以及生产过程都与 pH 有关。水或水溶液的酸碱性取决于水或水溶液中氢离子的浓度。虽然常温下水的电离常数很小,但水中氢离子的绝对量还是非常大,每升水中氢离子的数目达到 6×10^{16} 个。由于氢离子浓度的数值往往很小,在应用上很不方便,为了表示水或水溶液中氢离子的数目,1924 年 Sorensen 做了如下定义:

$$\text{pH} = \lg a_{\text{H}^+} \quad (2-1)$$

其中, a_{H^+} 表示氢离子的浓度, pH 也就是氢离子对数的负数。pH 能够表示出酸性、碱性的变化幅度的数量级的大小,这样应用起来就十分方便,所以就用 pH 这一概念来作为水溶液酸性、碱性的判断指标。所以, pH 反映了游离的氢离子的浓度,常被称为离子酸度,它与水溶液的总酸度相关,但概念不同。

天然水的总酸度是指水中所含能与强碱发生中和反应的物质的总量。也就是能释放出质子或 H^+ 或经过水解能产生 H^+ 的物质的总量。与 pH 的概念不同,总酸度反映的是酸性物质对强碱的中和能力,也就是在中和过程中可与强碱进行反应的全部 H^+ 的数目,包括原来已经电离和即将会电离的 H^+ 两部分。前者,即已经电离的部分,就是 pH。中和之前尚未发生电离的部分,在与 OH^- 反应之前呈分子状态存在,在中和过程中陆续电离发生中和反应,称该部分酸性物质为分子酸度。以湿部常见的酸性物质 AlCl_3 表示如下:



作为天然的水溶液体系,其 pH 主要取决于 CO_2 (H_2CO_3) - HCO_3^- - CO_3^{2-} 各成分之间的对比关系,因此凡是影响到溶解 CO_2 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 的各种因素都会影响到水溶液的 pH。造纸湿部则由于各种辅料的引入而导致体系 pH 和总酸度的变化幅度很大,通常酸性施胶的情况下,由于大量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的引入而导致湿部纸料悬浮液呈酸性 (4.5 ~ 5.5),才会有利于施胶的进行。浆料则由于其制浆和漂白的方式不同也会引入一些化学药品而导致 pH 和总酸度发生变化。此外,由于湿部加填过程中引入的矿物质填料在水中的溶解或与水溶液中的离子发生离子交换也会导致体系的 pH 和总酸度发生变化。

(二) 溶解与沉淀平衡

水在天然的情况下,当自然界中的水圈和岩石圈相互接触的情况下,岩石中的矿物质会发生溶解作用而进入水圈。这些进入水体系中的溶解的矿物质组分在某些条件下会发生沉淀反应。在纸机的湿部,除了天然水中矿物组分,纤维原料、填料以及各种化学品的加入,大大增加了沉淀或溶解反应发生的可能性,与之密切相关的则是纸机湿部的树脂沉积、结垢等问题的出现。

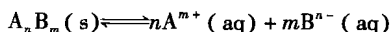
水中的沉淀和溶解反应除了直接相关的物质外,往往还会伴有其他的化学过程发生,如气体转移、氧化还原、酸碱反应和络合反应等。从晶体晶格上溶解下来的离子往往会参与上述的各类过程使问题更加复杂化。在溶解平衡的计算过程中除了考虑到溶度积外,还要考虑到与之相关的阴阳离子与水分子之间酸碱反应、络合反应等。如 FeS 在水中的溶解度除了依赖于溶解平衡外,还要受制于 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的酸碱平衡,和受制于 FeHS^+ 及 FeS_2^- 等络合物的生成。与普通的溶解化合态反应相比,溶解与沉淀在反应动力学方面要缓慢很多,而且有些

沉淀反应在反应初始阶段常常处于不稳定的所谓介稳状态。纸机的湿部除了存在天然水所有的反应外，由于连续大量造纸原料以及辅料的引入以及白水的封闭循环，会使某些物质长期处于过饱和状态，一旦体系内的某些条件（温度等）发生变化，易发生大幅度的沉淀等现象，容易导致纸机运行出现问题。因此，纸机的湿部实际上也是一个十分复杂的溶解-沉淀反应体系。

1. 溶解平衡与溶解度

在固-液体系中，当固体物质的溶解速度与溶解溶质沉淀的析出或结晶速度一致时，该体系会达到溶解与沉淀的动态平衡状态，此时溶质的浓度，即为固体物质的溶解度。

对于难溶固体物质 A_nB_m 的溶解平衡可如下表示：



其中， A^{m+} 为带有 m 个正电荷的阳离子， B^{n-} 为带有 n 个负电荷的阴离子。该反应的平衡常数表达式可表示为：

$$K = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_nB_m]} \quad (2-2)$$

$$K[A_nB_m] = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

对于固体物质 A_nB_m ，其浓度相当于它的密度可以认为是一个常数，即溶度积 (K_{sp})

$$K[A_nB_m] = K_{sp} \quad (2-3)$$

所以溶度积可表示为：

$$K_{sp} = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m \quad (2-4)$$

如果令 $J = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$ ，则：如果 $J > K_{sp}$ ，则平衡向左移动，沉淀析出；如果 $J = K_{sp}$ ，则处于平衡状态，该溶液为饱和溶液；如果 $J < K_{sp}$ ，则平衡向右移动，沉淀（如果存在）溶解。

溶解度与溶度积的换算：

已知 25℃ 下 Ag_2CrO_4 的溶度积为 $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$ ，则相同温度下， Ag_2CrO_4 的溶解度 S 可计算如下：

$$\begin{array}{l} Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \\ \text{平衡浓度/ (mol/L)} \quad \quad \quad 2x \quad \quad x \\ K_{sp}(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \\ 1.1 \times 10^{-12} = (2x)^2 \cdot x \\ x = 6.5 \times 10^{-5} \end{array}$$

$$S = 6.5 \times 10^{-5} \times 331.7 \text{ (} Ag_2CrO_4 \text{ 相对分子质量) g/L} = 2.2 \times 10^{-2} \text{ g/L}$$

2. 溶解过程中的非平衡状态

虽然可采用上述的方法，用溶液中离子浓度的乘积，即离子积与溶度积进行比较来判断溶解沉淀过程是否处于平衡状态。当有关离子积小于溶度积时，溶液处于未饱和状态，而当有关离子积大于溶度积时，溶液处于过饱和状态，过饱和状态是一种不稳定状态。在一般情况下，此时沉淀速率大于溶解速率，平衡朝着沉淀析出的方向移动。然而天然水中难溶固体的溶解沉淀过程是一个错综复杂的过程，从现有的某些难溶固体溶度积的资料表明，对于同一难溶固体由不同研究者测得的溶度积的数值常有显著的差异，出现这些差异的原因有：微溶相的生成及其与溶液的平衡是一种比均相溶液的平衡反应更为复杂的过程；固体的组成和反应活性对于同一化合物的不同构型、或者对同一构型的不同活性形态，都有可能是不同