纸浆中的树脂及其障碍控制

秦梦华 编著

中国轻工业出版社

纸浆中的树脂及其障碍控制

秦梦华　编著

中国轻工业出版社

图书在版编目（CIP）数据

纸浆中的树脂及其障碍控制/秦梦华编著．－北京：中国轻工业出版社，1998.10（2001.4重印）

ISBN 7-5019-2259-4

Ⅰ.纸… Ⅱ.秦… Ⅲ.制浆-树脂障碍-控制 Ⅳ.TS743

中国版本图书馆 CIP 数据核字（98）第 22147 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：赵益东　责任校对：郎静瀛　责任监印：徐肇华

出版发行：中国轻工业出版社（北京东长安街 6 号，邮编：100740）

网　　址：http：//www.chlip.com.cn

联系电话：010—65241695

印　　刷：中国人民警官大学印刷厂

经　　销：各地新华书店

版　　次：1998 年 10 月第 1 版　2001年 4 月第 2 次印刷

开　　本：850×1168　1/32　印张：8.875

字　　数：230 千字　印数：1001-2000

书　　号：ISBN 7-5019-2259-4/TS·1406　定价：26.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

序

造纸工业的树脂问题，由来已久，或多或少影响着纸厂的生产，严重时会使生产手忙脚乱。

我国造纸原料使用非木材较多。但是，今后的发展方向是大量培育和使用木材资源，这是国际上已经证实为发展造纸工业确定了的方针。不同的树种、不同的产地和不同的制浆方法，都会产生不同的树脂问题。因此，了解树脂的本质及其在生产过程中产生树脂障碍的原因，对控制或治理树脂障碍会有很大的帮助。

作者在作有关树脂问题博士论文的基础上，收集了国内外新近发表的大量资料、图表和数据，写成了本科技专著，它是一本极有价值的参考书，可以从中得到重要启示，从而选择和运用有效的方法去解决生产中的树脂障碍问题。

陈嘉翔

前　言

随着环境保护要求的日趋严格、二次纤维用量的增加、纸机车速的提高、制浆用材种类的扩展、碱性抄纸技术的应用、纸种的低定量化和造纸助剂的多样化，制浆造纸过程中所产生的树脂问题日益突出。这使得制浆造纸厂不得不花费更多的财力和人力解决树脂问题，也使得制浆造纸工作者对树脂问题给予越来越多的重视。

树脂常以有机溶剂抽出物表示，是植物纤维原料或纸浆中除纤维素、半纤维素和木素以外最为重要的化学成分之一。近几十年，尤其是近十年来对树脂组分的不断研究，使得人们对树脂化学有了更为广泛和深入的理解，也使人们对制浆造纸厂所发生的树脂障碍能够更为有效地进行控制。

本书共分十一章。前五章主要介绍了树脂在木材或纸浆中的存在状况、化学组成、物理和化学性质及树脂组分的分离和现代仪器分析，这是有关树脂化学的基础知识。第六章介绍了树脂在原料风化、蒸煮、洗涤、筛选、漂白和打浆工段所发生的变化。第七章对制浆造纸厂中树脂沉积的机理进行了较为详细的讨论，并介绍了评价树脂沉积性能的方法。第八章详细介绍了滑石粉、硫酸铝、表面活性剂、螯合剂和助留剂等树脂控制剂控制树脂沉积的机理、作用效果及应注意的问题。第九章和第十章则分别阐述了树脂沉积的机械控制法和新兴的生物控制法。第十一章对树脂成分的工业应用作了简单介绍。

由于作者水平有限，加以树脂化学内容较为新颖且涉及面较广，因而书中必然会有许多不妥和错误之处，敬请各位读者批评指正。

本书各章节承蒙陈嘉翔教授审阅，并提出了宝贵意见，谨此表示衷心的感谢。

编著者

1998 年 2 月

目　录

第一章　绪论 …… 1
1.1　纸浆中的树脂及其危害 …… 1
1.2　制浆造纸工业中树脂沉积的现状及趋势 …… 2
1.3　树脂沉积的控制方法 …… 4
1.4　与树脂有关的名词术语 …… 5
第二章　树脂的存在及其物理状态 …… 7
2.1　针叶木中的树脂 …… 7
2.1.1　树脂道 …… 7
2.1.1.1　正常树脂道 …… 7
2.1.1.2　创伤树脂道 …… 10
2.1.2　分泌细胞 …… 11
2.1.3　木射线薄壁细胞和木射线管胞 …… 12
2.1.4　树脂储腔 …… 13
2.1.5　树脂道树脂和薄壁细胞树脂 …… 14
2.1.6　心材和边材的树脂 …… 17
2.2　阔叶木中的树脂 …… 18
2.2.1　木射线薄壁细胞 …… 18
2.2.2　纵向薄壁细胞 …… 19
2.3　纸浆中的树脂 …… 19
2.3.1　纸浆中树脂的物理状态 …… 19
2.3.2　制浆造纸过程中不同物理状态树脂的相互转化 … 22
2.3.3　不同物理状态的树脂在沉积过程中的行为 …… 24
2.3.4　制浆造纸过程对树脂物理状态的影响 …… 26
第三章　树脂的化学组成 …… 29

3.1 树脂化学组成的分类 …… 29
3.1.1 萜烯及其相关化合物 …… 29
3.1.1.1 单萜烯 …… 30
3.1.1.2 倍半萜烯 …… 35
3.1.1.3 二萜烯 …… 36
3.1.1.4 甾醇 …… 39
3.1.1.5 三萜烯 …… 40
3.1.2 脂肪酸 …… 41
3.1.3 不皂化物 …… 42
3.1.4 碳水化合物 …… 43
3.1.5 多元醇 …… 44
3.1.6 含氮化合物 …… 45
3.1.7 芳香族化合物 …… 45
3.1.7.1 木酯素 …… 45
3.1.7.2 芪 …… 46
3.1.7.3 单宁 …… 47
3.1.7.4 黄酮类化合物 …… 48
3.1.8 无机组分 …… 49
3.2 影响树脂化学组成及其含量的因素 …… 49
3.2.1 不同的树木 …… 50
3.2.1.1 针叶木 …… 50
3.2.1.2 阔叶木 …… 51
3.2.1.3 其他纤维原料 …… 53
3.2.2 树木的不同部位 …… 53
3.2.2.1 心材和边材 …… 53
3.2.2.2 春材和秋材 …… 55
3.2.2.3 树脂道和薄壁细胞 …… 56
3.2.2.4 树皮与木质部 …… 56
3.2.3 树木的生长季节 …… 58
3.3 树脂的化学组成对树脂沉积性能的影响 …… 60

第四章　纸浆中树脂的物理和化学性质 …… 62
4.1　脂肪酸 …… 62
4.1.1　物理性质 …… 62
4.1.1.1　熔点 …… 62
4.1.1.2　溶解度 …… 63
4.1.1.3　沸点与蒸气压力 …… 66
4.1.1.4　表面性能 …… 66
4.1.2　化学性质 …… 68
4.1.2.1　羧基的反应 …… 68
4.1.2.2　羧基的 α-H 的反应 …… 69
4.1.2.3　加成反应 …… 69
4.1.2.4　氧化反应 …… 70
4.2　树脂酸 …… 72
4.2.1　物理性质 …… 72
4.2.2　化学性质 …… 73
4.2.2.1　异构化反应 …… 74
4.2.2.2　氧化反应 …… 76
4.2.2.3　氢化反应 …… 77
4.2.2.4　歧化反应 …… 78
4.3　甘油三酸酯 …… 79
4.4　不皂化物 …… 80
第五章　树脂化学成分的分离及分析 …… 81
5.1　树脂的抽提 …… 81
5.1.1　索氏抽提 …… 81
5.1.2　超临界流体抽提 …… 83
5.1.3　Soxtec 抽提 …… 86
5.1.4　固相抽提 …… 87
5.2　树脂化学成分的分离 …… 89
5.2.1　化学分离法 …… 89
5.2.2　离子交换色谱法 …… 89

5.2.2.1 DEAE-Sephadex 分离 …… 89
5.2.2.2 Amberlite XAD-2 分离 …… 94
5.3 树脂化学成分的仪器分析 …… 95
5.3.1 气相色谱 …… 95
5.3.2 气相色谱-质谱联用 …… 98
5.3.3 高压液相色谱 …… 105
5.3.4 核磁共振 …… 105
5.3.5 凝胶渗透色谱 …… 107
5.3.6 薄层色谱 …… 108
5.3.7 红外光谱 …… 109
第六章 树脂化学组分在制浆造纸过程中的变化 …… 110
6.1 原料的风化 …… 110
6.1.1 原料的贮存形式 …… 110
6.1.2 木材风化过程中树脂化学成分的变化 …… 113
6.1.3 木材的风化对硫酸盐制浆过程的影响 …… 118
6.1.4 木片的风化对纸浆得率的影响 …… 119
6.1.5 木片的风化对纸浆白度的影响 …… 121
6.1.6 木片的风化对纸浆强度的影响 …… 122
6.2 制浆 …… 123
6.2.1 硫酸盐蒸煮 …… 123
6.2.2 亚硫酸盐蒸煮 …… 130
6.2.3 机械制浆 …… 133
6.3 洗涤 …… 134
6.4 筛选 …… 138
6.5 漂白 …… 139
6.5.1 氯化 …… 140
6.5.2 碱抽提 …… 142
6.5.3 次氯酸盐漂白 …… 144
6.5.4 无氯漂白 …… 145

6.5.5 漂白过程中树脂物理状态的变化 …… 148
6.5.5.1 分散树脂 …… 149
6.5.5.2 溶解树脂 …… 150
6.5.5.3 纤维表面的树脂 …… 150
6.6 打浆 …… 152
第7章 树脂沉积的机理及树脂沉积性能的评价方法 …… 153
7.1 制浆造纸厂中树脂沉积的机理 …… 154
7.1.1 粘附在纤维表面上树脂的沉积 …… 155
7.1.2 随纤维、细小纤维和薄壁细胞一起形成的沉积 …… 156
7.1.3 树脂沉积在压区毛毯中 …… 156
7.1.4 在流体剪切力条件下胶状树脂的沉积 …… 157
7.1.5 蒸发所引起的胶状树脂的沉积 …… 157
7.1.6 乳化和聚结引起的胶状树脂的沉积 …… 158
7.1.7 泡沫的形成和破裂引起的沉积 …… 159
7.1.8 钙皂的沉积 …… 160
7.1.9 树脂在磨浆机内的沉积 …… 161
7.1.10 与外来物质共同形成的沉积 …… 161
7.2 制浆造纸厂常见的树脂问题及其诊断 …… 161
7.3 评价纸浆发生树脂障碍潜力的方法 …… 162
7.3.1 索氏抽提法 …… 163
7.3.2 Gustafsson 法 …… 164
7.3.3 振荡混合法 …… 166
7.3.4 分散树脂计数法 …… 170
7.3.5 树脂染色法 …… 174
7.3.6 液-液抽提法 …… 177
7.3.7 PFI 磨法 …… 178
7.3.8 射电显微镜照相法 …… 179
7.3.9 浮选法 …… 180

7.3.10 碳纤维吸附法 …… 180
第八章 树脂沉积的化学控制 …… 183
8.1 滑石粉 …… 183
8.1.1 滑石粉的化学组成及性质 …… 183
8.1.2 滑石粉控制树脂沉积的机理 …… 184
8.1.3 滑石粉控制硫酸盐浆厂的树脂问题 …… 188
8.1.3.1 滑石粉对树脂的吸附作用 …… 188
8.1.3.2 滑石粉控制树脂沉积的有效性 …… 190
8.1.3.3 滑石粉对消泡剂的吸附作用 …… 190
8.1.3.4 木素对滑石粉吸附能力的影响 …… 192
8.1.3.5 滑石粉在漂白工段对树脂的控制作用 …… 192
8.1.4 滑石粉控制亚硫酸盐浆厂和新闻纸厂的树脂问题 …… 195
8.1.5 滑石粉的加入地点和加入量 …… 195
8.1.6 滑石粉的分散、计量和填加装置 …… 197
8.1.7 滑石粉控制树脂沉积的优缺点 …… 199
8.2 硫酸铝 …… 199
8.2.1 硫酸铝的水解化学 …… 200
8.2.2 硫酸铝控制树脂沉积的机理 …… 203
8.2.3 硫酸铝控制新闻纸厂树脂沉积的最佳条件 …… 204
8.2.4 硫酸铝加入地点的选择 …… 207
8.2.5 硫酸铝控制树脂沉积应注意的问题 …… 207
8.3 表面活性剂 …… 208
8.3.1 表面活性剂的分类及其性质 …… 208
8.3.2 表面活性剂控制树脂沉积的机理 …… 214
8.3.3 表面活性剂对树脂沉积的控制效果 …… 216
8.3.3.1 非离子表面活性剂 …… 216
8.3.3.2 阴离子表面活性剂 …… 218
8.3.3.3 阳离子表面活性剂 …… 219
8.3.4 表面活性剂的加入地点及应注意的问题 …… 220

8.4 螯合剂 …… 223
8.4.1 螯合剂的种类 …… 223
8.4.2 螯合剂控制树脂沉积的机理 …… 224
8.4.3 螯合剂的树脂控制效果及应注意的问题 …… 224
8.5 助留剂 …… 226
8.5.1 助留剂的分类 …… 226
8.5.2 助留剂控制树脂沉积的机理 …… 227
8.5.3 助留剂对树脂沉积的控制效果 …… 228
8.6 树脂沉积的非化学控制 …… 230
8.6.1 根据制浆方法选用适宜的制浆原料 …… 230
8.6.2 对原料进行风化处理 …… 230
8.6.3 充分的洗涤 …… 231
8.6.4 避免泡沫的产生和积聚 …… 231
8.6.5 对设备进行有计划的清洗 …… 231
8.6.6 避免温度和 pH 值的波动 …… 231
8.6.7 避免过量使用消泡剂 …… 231
8.6.8 良好的剥皮 …… 231
第九章 树脂沉积的机械控制 …… 232
9.1 制浆厂树脂沉积的机械控制 …… 232
9.1.1 Attis 树脂分离器 …… 233
9.1.2 斜网式树脂分离器 …… 234
9.1.3 喷射式树脂分离器 …… 235
9.2 造纸厂树脂沉积的机械控制 …… 236
9.2.1 打浆过程中去除树脂的装置 …… 237
9.2.2 造纸机上去除树脂的一些装置 …… 237
9.2.2.1 铜网树脂扫除辊 …… 238
9.2.2.2 铜网树脂连续清洗装置 …… 238
第十章 树脂沉积的生物控制 …… 240
10.1 利用脂肪酶水解纸浆中的甘油三酸酯 …… 240

10.1.1 脂肪酶的特性及控制树脂沉积的机理 …… 240
10.1.2 影响脂肪酶生物控制效果的因素 …… 242
10.1.2.1 脂肪酶用量 …… 243
10.1.2.2 pH值 …… 244
10.1.2.3 温度 …… 244
10.1.2.4 时间 …… 246
10.1.2.5 搅拌方式 …… 247
10.1.3 利用脂肪酶控制树脂沉积的生产实践及其效果 …… 247
10.2 利用 *Ophiostoma piliferum* 降解木片中的树脂 …… 251
10.2.1 蓝变菌及 *Ophiostoma piliferum* …… 251
10.2.2 *Ophiostoma piliferum* 降解木片中树脂的途径 …… 252
10.2.3 *Ophiostoma piliferum* 及 CARTAPIP™降解木片中树脂的效果 …… 254
第十一章 树脂成分的工业应用 …… 256
11.1 松节油 …… 256
11.2 塔罗油 …… 257
11.3 松香 …… 257
11.4 脂肪酸 …… 258
11.5 单宁 …… 258
11.6 聚阿拉伯糖半乳糖 …… 259
11.7 渗出物 …… 259
11.7.1 胶乳 …… 259
11.7.2 松脂 …… 259
11.7.3 树胶 …… 259
11.7.4 漆 …… 260
参考文献 …… 261

第一章 绪 论

1.1 纸浆中的树脂及其危害

纸浆中除了纤维素、半纤维素和木素以外，还含有少量不溶于水而溶于中性有机溶剂（如丙酮、乙醚和苯醇等）的物质，这些化合物称为有机溶剂抽出物，它代表了植物中的树脂。

针叶木的树脂主要由游离的树脂酸、游离的脂肪酸、甘油三酸酯和不皂化物等物质构成[1]。这部分物质虽在纸浆中含量较少，但对制浆造纸及产品质量却有很大影响。在制浆造纸过程中，纸浆中的树脂会以多种方式沉积在设备的表面上，从而产生一系列树脂问题[2]。

对于一个日产几百吨的纸厂（例如新闻纸厂）来说，每天通过制浆造纸设备的树脂总量约有几吨。若这些树脂中有几百克沉积在比较关键的造纸设备的表面上，就会产生非常严重的树脂问题[3,4]。一个日产 800t 的针叶木硫酸盐漂白浆厂，每年由于树脂问题而引起的损失高达几百万美元。因此，对于制浆造纸工作者来说加深对纸浆中的树脂及其沉积与控制的理解和认识是十分必要的。

纸浆中树脂的沉积对制浆造纸的影响主要有两个方面，一是树脂的沉积能够导致产品质量的下降；二是树脂的沉积能够影响制浆造纸过程，使产品的产量下降。具体来说，造纸工业中树脂及其沉积物有以下危害：

(1) 在纸浆的洗选漂工段，纸浆中的树脂沉积在筛浆机筛板、浓缩机下唇板、管道内壁和浆池表面、碎浆机螺旋及纸浆浓度调节器上等[5,6]。最为严重的是，这些沉积物可能从所沉积的表面上脱落下来，堵塞筛板和锥形除碴器，从而大大降低筛选和净化效率[5~7]。此外，这些脱落下来的树脂沉积物，在浆板中形成斑点和尘埃，从而降低浆板的质量[5]。

(2) 在纸张抄造工段，树脂常易沉积在毛毯和吸水箱中[8]。也可沉积在浆池、筛板、网前箱、造纸网、伏辊、压榨辊、烘缸和压光辊组上[8,9]。这些沉积物或将降低脱水效率及纸页的匀度和强度，或可形成树脂斑点和孔洞，从而使成品的质量下降[10~13]。此外，树脂的沉积可引起纸幅的断头，增加设备的清洗和维修时间，导致产量下降[12,13]

(3) 存在于废水中的树脂，尤其是树脂酸是非漂白废水毒性的主要来源[14,15]。纸浆中树脂的存在能够降低纤维间的结合力，从而降低纸浆的强度[16]，影响纸浆（特别是绒毛浆）的吸水性能[14]

1.2 制浆造纸工业中树脂沉积的现状及趋势

在国外，制浆造纸工业中树脂问题一直是一个非常重要的课题，每年都有很多该方面的论文发表。尤其是近 20 年来，研究的范围不再局限于亚硫酸盐浆和机械浆，对于硫酸盐制浆过程中的树脂问题也给予了较多的研究。另一方面，鉴于我国造纸工业中纸机状况、制浆方法、制浆原料和废水排放等因素的特殊性，树脂问题还未引起人们的足够重视。国内关于树脂沉积及其控制方面的研究及相应的出版物还很少。但是，可以断言，树脂问题在以后将成为造纸工业中日益突出的问题，这主要是由下列几个因素决定的：

(1) 环境方面的限制使封闭循环用水系统日趋完善。在制浆

造纸过程中，化学平衡受一系列因素的影响。其中某些因素在一定范围可以控制，如温度、pH值和钙离子浓度等。然而系统内积聚的化学物质越多，就越难使系统维持化学平衡状态，而系统的平衡是决定树脂是以胶体状态还是以沉积状态存在的重要因素。在封闭系统中，由于纸浆中的树脂不断转化成分散在水中的胶状树脂，从而使胶状树脂的浓度增大，因而使系统中的化学平衡变得相当严峻。一旦平衡被打破，胶状树脂就会发生沉积。这种沉积可在制浆造纸的任何工段，任何时间内发生[17]。此外，在封闭循环系统内金属离子（如Ca、Al、Ba等）浓度的升高也是树脂沉积的一个重要原因[17]。由此可见，系统用水的封闭循环是树脂沉积恶化的一个重要因素[5,13,17~20]

（2）二次纤维用量的增加。经济和环境方面的原因，使近年来二次纤维的用量有了较大增加。在二次纤维中含有多种添加剂和胶粘物，这部分物质像树脂一样可沉积在设备的表面上，形成“树脂”问题。并在成纸中形成孔洞，从而降低产品质量[18,21,22]

（3）纸机车速的提高。纸机车速的提高是造纸工业发展的必然结果。在较低车速的情况下，树脂在纸机表面的沉积可能不会表现出明显的树脂问题，但随着纸机车速的提高，树脂的沉积就会大大影响纸机的抄造性能和产品的质量。

（4）制浆用材种类的扩展。由于森林资源的限制，使人们对制浆用木材的选择余地越来越小，制浆用材的种类呈多样化趋势。然而，制浆造纸过程中树脂的沉积与制浆用材的种类关系很大。有的木材在制浆造纸过程中呈现较多的树脂沉积，而有的相对较少。研究表明[6]，在硫酸盐浆生产中，利用杨木代替针叶木会出现较多的树脂问题。

（5）碱性抄纸技术的应用。在碱性条件下，树脂的沉积与酸性条件下有很大的不同[23~25]。系统中的金属离子在碱性条件下会形成无机沉淀物，树脂有可能伴随着这些物质一起沉积下