

固着剂助留剂协同控制纸浆溶解与胶体物质的机理

夏星¹, 刘泽华¹, 王立军^{1,2,3}, 陈辉¹, 王建华³

1. 天津科技大学, 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457

2. 浙江科技学院, 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 杭州 310023

3. 浙江永泰纸业股份有限公司, 钱江特聘专家工作站, 杭州 311421

摘要 将聚胺固着剂(PA)、阳离子聚丙烯酰胺助留剂(CPAM)单独以及协同处理旧新闻纸浆, 采用聚焦光束反射测定仪(FBRM)考察浆料中残余胶体粒子的数量、尺寸和尺寸分布, 探讨固着剂/助留剂协同控制纸浆中溶解与胶体物质(DCS)的效果和机理。结果表明, PA单独处理纸浆时, 会产生部分不能固着于纸张纤维或不被纤维网络截留的粒子聚集体; CPAM单独处理纸浆时, 其电荷容易被DCS中和, 导致其减少纸浆胶体粒子数量的效果明显下降, 但不产生粒子聚集体; PA/CPAM协同处理纸浆时, 后续的CPAM处理能将PA预处理纸浆时产生的部分粒子聚集体进一步固着到纸张纤维上, 达到更好地降低胶体粒子数量的效果, 且不产生更大的粒子聚集体。

关键词 固着剂; 助留剂; 协同控制; 纸浆; 溶解与胶体物质

由于森林资源缺乏, 国内造纸行业使用高得率浆和废纸浆的比例逐年提高。但高得率浆中木素和抽出物含量高, 废纸浆中合成胶粘物成分复杂, 这些都会严重影响纸机的正常运行和纸产品的质量。另一方面, 为了节约吨纸耗水量, 纸机用水循环程度不断提高, 会进一步加剧造纸过程的树脂与胶粘物沉积问题, 给企业造成经济损失。

树脂与胶粘物在沉积之前常以溶解或胶体的稳定状态存在。控制溶解与胶体物质(DCS, dissolved and colloidal substances)含量及其沉积的方法主要有物理法、微生物处理法、化学法等。其中, 化学固着法最为普遍, 其基本原理是采用阳离子电荷密度高、分子量低的聚合电解质对纸浆进行处理, 目的是将负电性的DCS固定到纸张纤维上而带出抄造系统。但是, 仅仅依靠固着剂对DCS的固着作用往往不能很好地将DCS固定在纸张纤维上。有研究指出, 可采用一种与固着剂相匹配的助留剂来有效控制DCS^[1-3]; 之后有实验研究对此观点给予支撑, 例如聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)固着剂与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)助留剂^[4], 聚乙烯胺(PVAm)/高阳离子度淀粉(HCS)/CPAM三元体系^[5], 阳离子环糊精(C-CDP)固着剂与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)-膨润土(MMT)微粒助留体系^[6]控制废纸浆DCS, 均被认为具有协

同效果。但是, 由于这些研究采用的手段主要都局限于纸浆滤液的浊度、阳离子需求量、化学耗氧量等间接性指标的测量, 在阐述固着剂与助留剂协同控制DCS问题时均显得不够深入。本研究通过实验, 测试废纸浆滤液中胶体粒子的数量、尺寸和尺寸分布的特点^[7-10], 研究固着剂/助留剂协同作用控制DCS的效果和机理。

1 实验方法

1.1 原料与配制

聚胺: 实验室自制, 特性黏度为3.5830 mL/g, 阳离子电荷密度为7.50 mmol/g, 固体, 使用前配制成4 g/L的溶液。

CPAM: 纳尔科(中国)环保技术服务有限公司提供(产品编号为620101), 固含量41.4%, 阳离子电荷密度为0.76 mmol/g 固体, 使用前配制成1 g/L的溶液。

旧新闻纸浆: 取自山东某新闻纸浆生产线的机前箱, 储存于冰箱备用, 使用前将纸浆浓度稀释成4%。

1.2 浆料特性考察

浆料的阳离子需求量采用反滴定法测定^[11,12]。其过程为: 取30 g湿浆(4%)放入烧杯中, 加入适量的PDADMAC标准阳离子溶液使浆料体系电荷反转, 用玻璃棒搅拌1 min后

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2016-03-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31070529)

作者简介: 夏星, 硕士研究生, 研究方向为纸机湿部化学, 电子邮箱: xiaxing991@163.com; 王立军(通信作者), 教授, 研究方向为纸机湿部化学, 电子邮箱: wanglijun@zust.edu.cn

引用格式: 夏星, 刘泽华, 王立军, 等. 固着剂助留剂协同控制纸浆溶解与胶体物质的机理探讨[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 91-95; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.015

用200目网布过滤收集滤液。取10 mL滤液用聚乙烯硫酸钾(PVSK)标准液滴定滤液中过量的阳离子电荷,从而计算出浆料中和的阴离子电荷量,即浆料的阳离子消耗量。然后测定浆料中DCS的阳离子需求量,用200目的网布过滤浆料,得到滤液(相当于网下白水),并对滤液再用1.0 μm的微滤膜过滤,得到的滤液视为DCS水,取2 mL DCS水用PDADMAC标准液滴定,测出的结果即为浆料DCS的阳离子需求量。

1.3 固着剂助留剂协同处理效果检测

称取4组浓度为4%的湿浆100 g,按照表1的设计,先加入一定量的PA并搅拌1 min,加水将浆料稀释至0.5%,再添加一定量的CPAM溶解,搅拌1 min,将浆料用200目网布过滤,采用聚焦光束反射测定仪(FBRM)对滤液中的粒子进行快速测定。

表1 各组浆料的固着剂与助留剂添加量

Table 1 Dosage of agents additive in each stock

实验组号	浆料浓度/%	浆料用量/g	PA/%	CPAM/%
1 [#]	4	100	0	0
2 [#]	4	100	0	0.08
3 [#]	4	100	0.26	0
4 [#]	4	100	0.18	0.08

注:PA%及CPAM%分别为绝干固着剂、绝干助留剂相对于绝干纸浆的百分比。

利用FBRM S400型聚焦光束反射测量仪(瑞士, Mettler Toledo公司)测定浆料及浆料滤液中粒子的数量、尺寸及尺寸分布。测量时,先清洗干净FBRM的探头,取50 mL浆料滤液放入100 mL的烧杯中,将FBRM探头和搅拌桨放入烧杯,设置操作参数为搅拌速度250 r/min,扫描速度2 m/s,扫描间隔2 s。待系统稳定后开始采集数据,取2 min时刻的数据进行分析。FBRM的详细测量原理及相应的数据处理过程可参考有关文献^[7-10]。

2 结果与分析

2.1 浆料特性

对于浓度为4.0%的旧新闻纸浆,通过反向滴定法测得其阳离子需求量为1.90 mmol/L,通过正向滴定法测得其中DCS的阳离子需求量达1.10 mmol/L,表明该旧新闻纸浆高达58%的负电荷由DCS提供,从一个侧面反映了该纸浆潜在的DCS问题是比较严重的。

2.2 助留剂处理效果

浆料经助留剂处理后再经200目网过滤得到滤液,利用FBRM测定滤液中胶体粒子的数量、尺寸与分布。FBRM以平均弦长表示粒子尺寸,平均弦长不同于用激光粒度仪测得的平均粒径,一般来说平均弦长要大于平均粒径,但被测粒子越接近于球体,则平均弦长越接近于平均粒径,被测粒子

的尺寸越大,其平均弦长与平均粒径也越接近^[12]。FBRM测得的粒子数量、平均粒径、粒径分布的表现形式分别如图1、图2、图3所示。为突出大粒子的贡献,还可以对粒子的尺寸进行平方加权统计^[12],其结果的表现形式如图4所示。

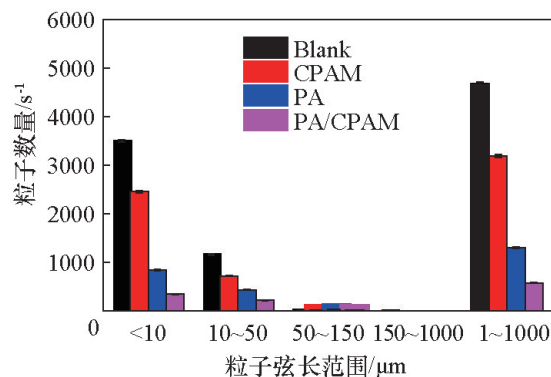


图1 PA、CPAM单独处理和PA/CPAM协同处理后滤液中粒子数量测定结果

Fig. 1 Amount of particles in the pulp filtrate after PA, CPAM are used individually as well as in combination

从图1所示滤液中胶体粒子数量的FBRM测定结果可以看出,胶体粒子主要集中在小于10 μm的弦长段,其次在10~50 μm弦长段,而50~150 μm弦长段的胶体粒子数量很少(相比之下几乎可以忽略),大于150 μm弦长段基本无胶体粒子。经助留剂处理后,浆料中胶体粒子被去除的程度为PA/CPAM > PA > CPAM > 空白组,其中,PA/CPAM协同处理的效果十分明显,总粒子数下降了87.6%;PA处理使总粒子数下降72.1%;比较意外的是CPAM处理,其降低总粒子数的比例仅为31.8%。

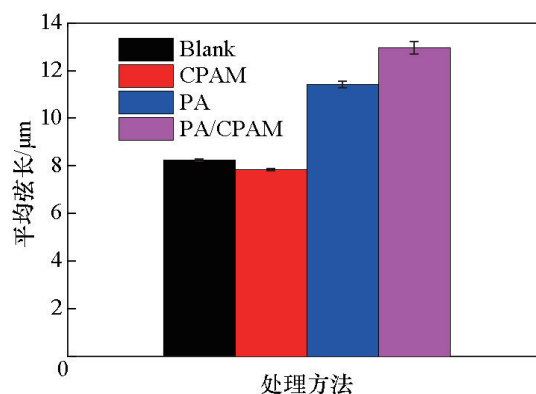


图2 PA、CPAM单独处理和PA/CPAM协同处理后滤液中粒子的平均弦长

Fig. 2 Average chord length of particles in the pulp filtrate after PA, CPAM are used individually as well as in combination

另一方面,仅考察胶体粒子数量的变化会导致一些错误的判断,因为减少的胶体粒子不见得就是被固着在纸张纤维上,胶体粒子之间互相聚集产生更大的粒子聚集体但不被纤维留着而落入水中,也会使滤液的粒子总数发生明显的减少,因此还需要考察胶体粒子及粒子聚集体的粒径。图2为FBRM测得的滤液中以平均弦长表示的胶体粒子平均粒径,可以看出,助留剂处理使胶体粒子粒径增大的顺序为PA/CPAM > PA > 空白组 > CPAM。这一结果与助留剂减少浆料胶体粒子数量的结果不完全对应,其中让人意外的是CPAM助留剂没有增大胶体粒子的粒径。

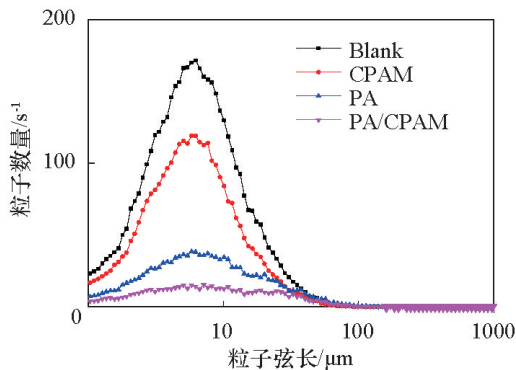


图3 不同处理方式下浆料滤液粒子的弦长-数量平均加权分布

Fig. 3 Change in size distribution of the particles in the filtrates separated from pulps treated with different treatments

图3展示的是粒子弦长-数量分布情况,该图提供了图1、图2不能表达的连续信息。从图3可以看出,与空白处理相比,纸浆经助留剂处理后其滤液中的胶体粒子数量均明显减少,减少的程度为PA/CPAM > PA > CPAM > 空白,这与图1展示的结果显然是一致的,因为两者只是表达的方式不同。从图3还可看出,CPAM单独处理的峰形与空白处理相似,且没有产生弦长在50 μm以上的大粒子聚集体;相反,PA单独处理和PA/CPAM协同处理的峰形相似,但与空白处理的有所不同,主要表现为产生了一定数量50 μm以上的大粒子聚集体。图4对粒子聚集体贡献的表述更清楚,CPAM单独处理没有产生大粒子聚集体,但PA单独处理和PA/CPAM协同处理均产生了大粒子聚集体,与此同时,还可以发现另一个令人意外的现象,PA产生的大粒子聚集体要多于PA/CPAM协同处理。

3 讨论

综合分析上述实验现象,同时结合以往的研究结果,可以认为,PA单独处理时,有一部分胶体粒子在PA的作用下聚集成更大的粒子,这些大粒子聚集体一部分可能在滤水过程中被纤维网络截留,但也会有一部分能通过纤维网络间的空隙落入到滤液中而被FBRM检出。关于一定分子量的聚胺在

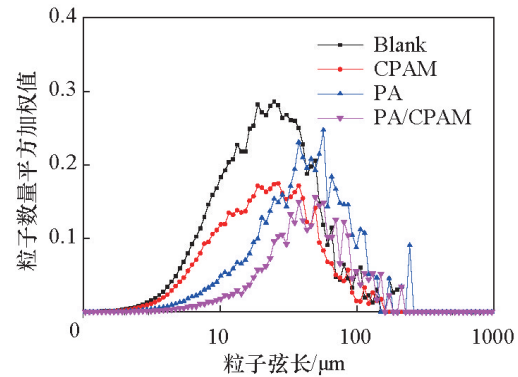


图4 不同处理方式下浆料滤液粒子的弦长-数量平方加权分布

Fig. 4 Change in size distribution of the particles in the filtrates separated from pulps treated with different treatments (note: values of particle counts are square-weighted)

一定的使用量条件下具有明显的胶体聚集效果的报道,可参考有关文献^[13,14]。

与PA单独处理相对应,CPAM单独处理时没有发现胶体聚集作用的存在。一般认为,阳离子聚丙烯酰胺属于分子量高、电荷密度低的水溶性聚合物,其特征是以架桥作用机理将胶体物质絮聚在一起,因而容易形成大的絮聚体。显然,这个观点与本文的实验结果相矛盾。但是,根据本文实验纸浆的实际情况,可以对此现象进行更深入的分析。如2.1节所述,本实验所用旧新闻纸浆高达58%的负电荷由DCS提供,因此,可以认为,当相当于纸浆绝干总量0.08%的CPAM被加入到纸浆并与其混合均匀的过程中,CPAM携带的电荷绝大部分被DCS中和^[14]。理论计算表明,上述用量CPAM的正电荷仅能中和DCS阳离子需求量的2.4%,因此可以认为其留着胶体粒子的能力确实会被DCS大大削弱。不过从本实验结果特别是图3的结果看,CPAM作用于DCS大量存在的纸浆并没有导致其完全失效,即CPAM还是可以将少部分胶体粒子留着在纤维上;另一方面,CPAM与DCS作用并没有产生大粒子聚集体残留到白水中,这可能是由于CPAM优先被溶解物质(DS)中和,产生的是十分微小的CPAM-DS复合物的缘故。据研究,这类复合物太小而不能被FBRM检出^[16]。图2中CPAM处理后浆料滤液中胶体粒子的平均粒径略小于空白,图4中CPAM单独处理后粒子分布曲线相比于空白样向左偏移,即粒子尺寸向小方向偏移,这都表明纸浆经CPAM处理后,滤液中大尺寸粒子数减少。造成此现象的原因可能是CPAM能够更好地将大尺寸粒子保留在浆料中^[5,17]。

PA单独处理和PA/CPAM协同处理后粒子分布曲线向右偏移,即粒子尺寸向大方向偏移,说明相比于空白处理,这两种处理均产生胶体聚集。但比较两者发现,PA/CPAM协同处理向右偏移的程度比PA单独处理要小,说明在PA处理的基

基础上,再进行CPAM处理,可将PA引起的粒子聚集体再次留着在纸张纤维上。这在机理上是可以获得合理解释的,根据补丁原理,PA处理过程形成的粒子聚集体,不需要遵循等电量作用的原则^[7],即粒子聚集体本质上还是负电性的,因此,负电性的粒子聚集体容易在CPAM助留剂的作用下,通过架桥机理将其留着到纸张纤维上。

从图3、图4还可以看出,相比于PA单独处理,PA/CPAM协同处理可在PA处理的基础上进一步降低偏小粒子(50 μm以下)的数量,说明在PA预处理纸浆后的情况下,后续的CPAM处理能更有效地对水相中的较小微粒产生作用,更大程度将它们去除。

4 结论

1) 实验所用的PA单独处理纸浆时,会产生部分不被纸张纤维固着的粒子聚集体残留在水相中。

2) CPAM单独处理纸浆时,其电荷容易被DCS中和,导致其降低纸浆胶体粒子数量的效果明显下降,但不产生粒子聚集体。

3) PA/CPAM协同处理纸浆时,CPAM处理能将PA预处理纸浆时产生的部分粒子聚集体进一步固着在纸张纤维上,整体上达到更好地降低胶体粒子数量的效果,且不产生更大的粒子聚集体。

参考文献(References)

- [1] Rebarber E S. How to avoid white pitch and its many pitfalls[J]. TAPPI Journal, 1995, 78(5): 252-254.
- [2] Gill R I S. Chemical control of deposits—scopes and limitations[J]. Paper Technology, 1996, 37(7): 23-31.
- [3] 陈嘉翔. 废纸制浆技术的研究进展[J]. 中国造纸, 2003, 22(2): 43-48.
Chen Jiexiang. Research progress in pulping technology of waste paper[J]. China Pulp & Paper, 2003, 22(2): 43-48.
- [4] 王立军, 陈夫山, 张凤山. 采用ATC和助留剂控制废纸浆微胶粘物含量[J]. 中国造纸, 2005, 24(10): 7-9.
Wang Lijun, Chen Fushan, Zhang Fengshan. Controlling micro-stickies contents of waste paper based pulp by anionic trash catcher and retention agent[J]. China Pulp & Paper, 2005, 24(10): 7-9.
- [5] 陈启杰, 陈夫山. PVAm/HCS/CPAM三元体系对废纸浆DCS控制的研究[J]. 中华纸业, 2008, 29(12): 18-22.
Chen Qijie, Chen Fushan. A study on PVAm/HCS/CPAM triple system to DCS control of wastepaper pulp[J]. China Pulp & Paper Industry, 2008, 29(12): 18-22.
- [6] 李师珍, 薛国新, 王娟, 等. C-CDP/CPAM/MMT三元体系控制废纸浆DCS的作用与效果[J]. 中华纸业, 2013, 34(22): 14-18.
Li Shizhen, Xue Guoxin, Wang Juan, et al. The function and effect of C-CDP/CPAM/MMT triple system to control the DCS in recycled pulp[J]. China Pulp & Paper Industry, 2013, 34(22): 14-18.
- [7] Blanco A, De La Fuente E, Negro C, et al. Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation[J]. TAPPI Journal, 2002, 10(1): 14-20.
- [8] Uduman N, Qi Y, Danquah M K. Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(3): 935-940.
- [9] Greaves D, Boxall J, Mulligan J, et al. Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance measurement technique[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(22): 5410-5419.
- [10] Ruf A, Worlitschek J, Mazzotti M. Modeling and experimental analysis of PSD measurements through FBRM[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2000, 17(4): 167-179.
- [11] 胡芳, 谢来芳. 利用胶体滴定对纸浆悬浮液进行电荷分析[J]. 中国造纸, 2002, 21(3): 12-16.
Hu Fang, Xie Laifang. Charge analysis of pulp by colloid titration[J]. China Pulp & Paper, 2002, 21(3): 12-16.
- [12] 叶晓春. 胶体滴定技术与湿部化学过程的控制[J]. 纸和造纸, 2003(4): 5-8.
Ye Xiaochun. Colloidal titration technology and control of wet end chemistry process[J]. Paper & Paper Making, 2003(4): 5-8.
- [13] Wang L, Zhang Y, Chen H, et al. Effect of fixing agent dosage on the mechanism of colloidal substances retention onto pulp[J]. BioResources, 2014, 9(2): 3225-3235.
- [14] Wang L, Zhang Y, Li G. Behavior of polyamine fixing agents on agglomerating dissolved and colloidal substances in papermaking[J]. BioResources, 2014, 9(1): 472-481.
- [15] Hulkko V M, Deng Y. Effects of water-soluble inorganic salts and organic materials on the performance of different polymer retention aids[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1999, 25(11): 378-383.
- [16] 张旖倩. 固着剂作用下纸浆中溶解与胶体物质的聚集行为研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
Zhang Yiqian. Behavior of fixing agents on agglomerating dissolved and colloidal substances in papermaking[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2014.
- [17] 刘温霞, 邱化玉. 造纸湿部化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 106-107.
Liu Wenxia, Qiu Huayu. Papermaking wet-end chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 106-107.

The effect of combined application of the fixing agent and the retention aid on controlling of dissolved and colloidal substances in pulp

XIA Xing¹, LIU Zehua¹, WANG Lijun^{1,2,3}, CHEN Hui¹, WANG Jianhua³

1. Key Laboratory of Pulp and Paper of Tianjin City; Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China
2. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province; Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China
3. Qianjiang Station of Distinguished Experts; Zhejiang Yongtai Paper (Group) Industry Co. Ltd., Hangzhou 311421, China

Abstract A polyamine (PA) fixing agent, and a cationic polyacrylamide (CPAM) retention aid are used individually as well as in combination to treat the old newsprint pulp, and the focused beam reflectance measurement (FBRM) is used to measure the quantity, the size and the size distribution of the colloidal particles in the pulp filtrate, to reveal the combinative effect of the fixing agent and the retention aid on the controlling of the dissolved and colloidal substances (DCS) in the papermaking pulp raw material. It is indicated that when the PA is used singly to treat the pulp, some colloidal agglomerates will be formed which are not fixed with the fiber or not trapped in the fiber mat, thus they reside in the pulp filtrate; when the CPAM is used singly, its charge will be neutralized easily by the DCS, therefore, its ability to reduce the quantity of colloidal particles in the pulp will be weakened greatly, and larger colloidal agglomerates will not form; when the PA and the CPAM are used in combination, those agglomerates formed by the PA but resided in the aqueous phase will be further retained onto the fiber by the CPAM, in this course, the quantity of the colloidal particles will be reduced and larger colloidal agglomerates that form in the PA treatment will not form.

Keywords fixing agent; retention aid; cooperative control; pulp; dissolved and colloidal substances

(责任编辑 韩星明)