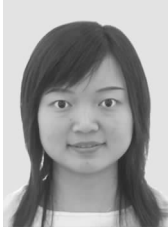


细小纤维表面化学特性研究(II) ——浆料系统电导率对细小纤维性能的影响



LIU Li-sha

刘丽莎, 戴红旗*, 王淑梅, 叶春洪, 龚木荣, 马金霞

(南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037)

摘 要: 对漂白桉木 KP 浆的细小纤维及长纤维打浆后产生的细小纤维在电导率作用下的电荷需求量、叩解度和保水值变化情况进行了研究。结果如下:随着电导率升高, P_{200} (原生细小纤维) 与 P'_{200} (打浆产生的细小纤维) 的阳离子需求量及阴离子需求量都在增大, 电导率为 0.3 s/m 时分别达到最大值 0.013 5 和 0.151 meq/g。 P_{200} 和 P'_{200} 的初始叩解度分别为 51.5 和 64.5 °SR, 初始保水值分别为 318.7 % 和 452.3 %。随着纸料电导率的升高, P_{200} 的叩解度有明显下降趋势, 而 P'_{200} 基本不变; P_{200} 的保水值在轻微上升, 而 P'_{200} 则呈明显的下降趋势。在电导率接近 0 s/m 时 P_{200} 的阴离子和阳离子需求量的胶体滴定比率 (CTR) 值高出 P'_{200} 的一倍, 但在电导率达到 0.3 s/m 以后, 两者的 CTR 值基本接近。在一定的电导率影响下, P_{200} 的初始保水值高于其对照值, P'_{200} 的初始保水值低于其对照值, 随着作用时间的延长, P_{200} 和 P'_{200} 的保水值都呈增大趋势, 电导率对 P_{200} 的保水值影响较小, 而对水化程度大的 P'_{200} 水膜层压缩作用更明显。

关键词: 漂白桉木浆; 细小纤维; 电导率; 表面化学特性

中图分类号: TQ351.012

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2007)01-0038-05

Study on Surface Chemistry Characteristics of Fines (II) ——Effects of Stock Conductivity on Fines in Wet-end System

LIU Li-sha, DAI Hong-qi, WANG Shu-mei, YE Chun-hong, GONG Mu-rong, MA Jin-xia

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The charge demand, beating degree, and water retention value (WRV) of fines that come from original (P_{200}) and fiber fragment (P'_{200}) were studied under various stock conductivities and treating times. The results showed that cation demand (CD) and anion demand (AD) of both P_{200} and P'_{200} increase with stock conductivity raising, and reached the maximum 0.013 5 and 0.151 meq/g respectively at 0.3 s/m. The initial beating degrees of both P_{200} and P'_{200} were 51.5 and 64.5 °SR respectively, and the initial WRVs of both P_{200} and P'_{200} were 318.7 % and 452.3 % respectively. For P_{200} , its beating degree had clearly dropping trend, but its WRV was slightly increasing along with the enhancing of conductivity. For P'_{200} , its beating degree had no change, but its WRV was obviously decreasing along with the enhancing of conductivity. When no other electrolyte was added into fines, the CD of P'_{200} is higher than P_{200} , and the CTR of P_{200} was twice of P'_{200} . After 0.3 s/m, the CTR of P_{200} and P'_{200} come to approach. At certain stock conductivity, the initial WRV of P_{200} was higher than that of its control sample, and the initial WRV was lower than that of its control sample. The stock WRVs of both P_{200} and P'_{200} had the increasing trend along with the treating time. The stock conductivity has little affection to the WRV of P_{200} , but it has more compression capability to hydration film of P'_{200} .

Key words: bleached eucalyptus pulp; fines; conductivity; surface chemistry characteristics

造纸湿部纸料的 pH 值及电解质浓度等化学环境条件对上网纸料的滤水性和成纸强度性能有极大的影响^[1-3]。纸浆纤维含有一定数量的羧基基团, 它们在造纸湿部水相环境下将产生电离, 对系统中的阳离子表现出极强的静电吸附特性, 从而改变纤维表面吸附双电层离子交换能力及水膜层厚度, 特别是

收稿日期: 2006-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30571467)中的部分内容

作者简介: 刘丽莎(1982-), 女, 四川攀枝花人, 硕士生, 研究方向为造纸化学与工程

* 通讯作者: 戴红旗, 教授, 研究方向为造纸化学与工程、造纸清洁生产; E-mail: daihq@njfu.edu.cn.

对系统中无机盐金属阳离子的选择性吸附将导致与加入系统的阳离子功能助剂的吸附位置产生竞争。细小纤维比表面积大,含有相当数量的羧基基团,有比一般造纸纤维更强的离子交换能力。在湿部系统高无机盐电解质(高的电导率)作用下,细小纤维将被金属阳离子电中和而失去絮聚或聚集能力,并影响到纸页中纤维间的结合力等^[4-7]。因此,认识和了解细小纤维在系统电导率影响下的电荷需求量、保水值变化特点,将有助于为开发造纸清洁生产技术和白水封闭循环技术提供理论基础。

1 实验

1.1 原料及仪器

原料:漂白桉木浆为商品浆(荷兰式打浆机打浆至60°SR);氯化钠、浓盐酸、氢氧化钠均为分析纯;去离子水等。仪器:TDL-50B飞鸽牌离心机(上海安亭科学仪器厂),PH525数显pH计(上海雷磁仪器厂),DDS-307电导率仪(上海雷磁仪器厂),PCD-03PH粒子电荷测定仪(德国mütek公司)。

1.2 实验方法

浆料准备、保水值测定及电荷需求量测定方法见参考文献[8]。

2 结果与讨论

2.1 系统电导率对细小纤维表面电荷的影响

造纸白水系统中积累的无机盐电解质一般为 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Cu^{2+} 等金属离子与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等酸根构成的盐^[1,6-7],而最主要的金属离子及酸根为 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等。考虑到混合盐体系的复杂性,实验采用了单一无机盐电解质NaCl调节浆料的电导率,以研究分析电导率对细小纤维表面电荷及保水值的变化情况。实验全过程使用的细小纤维都过去金属离子处理,调节浆浓的水为去离子水。

实验首先测定了 P_{200} (原生的细小纤维)和 P'_{200} (打浆产生的细小纤维)在NaCl电解质浓度改变下的电导率,然后在不同的电导率下,分别测定细小纤维的阴离子和阳离子需求量,并且就阴离子和阳离子需求量的胶体滴定比率(CTR)进行了分析,实验结果如图1~图4所示。

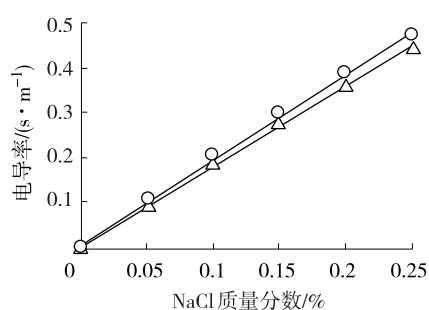


图1 NaCl质量分数对纸浆电导率的影响

Fig. 1 Effect of NaCl mass fraction on stock conductivity

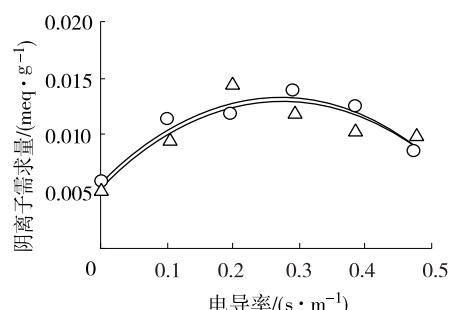


图2 电导率对阴离子需求量的影响

Fig. 2 Effect of stock conductivity on anion demand

从图1~图4可以看出, P_{200} 和 P'_{200} 两种细小纤维浆料体系中NaCl浓度-电导率及电导率-阴离子需求量和阳离子需求量变化曲线规律基本一致。细小纤维纸料体系NaCl电解质浓度与电导率呈线性关系,说明系统中盐的浓度越大,体系电导率越高。图2和图3中随着体系电导率增大, P_{200} 的阴离子需求量和阳离子需求量都是先升高,到电导率为0.294 s/m时开始下降,但电导率从0升到0.294 s/m,阴离子需求量仅从0.0058增大到0.0135 meq/g,而阳离子需求量却从0.0257迅速增大到0.151 meq/g。图4的胶体滴定比率CTR值很小,且呈下降趋势,这说明体系呈净负电性。电解质中的 Na^+ 会对纤维上的带电基团产生静电屏蔽作用,当体系电解质浓度增大,静电屏蔽作用增强。当电导率超过0.294 s/m后,可能造成体系的阴离子需求量和阳离子需求量减小的现象。这说明电导率增大,浆料系

统洁净度在降低。

P'_{200} 的阴离子需求量在电导率为 0.1871 s/m 时为 0.0145 meq/g ; P_{200} 的阳离子需求量在电导率 0.279 s/m 时为 0.150 meq/g 。由图 4 可知,在电导率接近零时 CTR 值 0.12 ,随着电导率升高,CTR 值呈下降趋势,到电导率在 0.4 s/m 以后,CTR 值只有 0.07 。

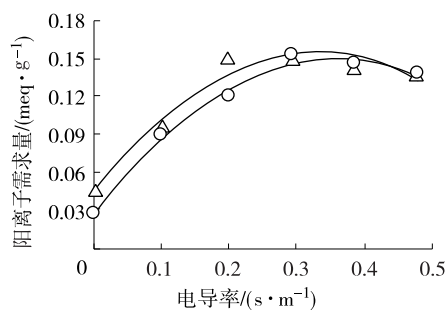


图 3 电导率对阳离子需求量的影响

Fig. 3 Effect of stock conductivity on cation demand

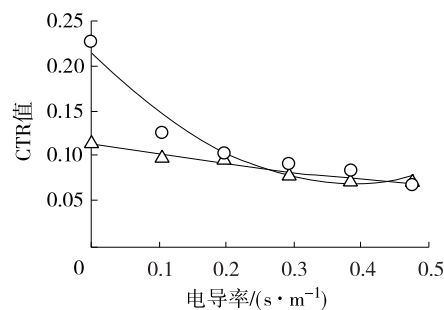


图 4 电导率对 CTR 值的影响

Fig. 4 Effect of stock conductivity on CTR value

通过以上研究表明,电导率对细小纤维的表面电荷有影响。在同样达到最高的阴离子需求量时 P_{200} 的电导率为 0.294 s/m ,而 P'_{200} 为 0.1871 s/m ;达到最高的阳离子需求量时 P_{200} 的电导率在 0.294 s/m ,而 P'_{200} 为 0.279 s/m ;在无外加电解质的情况下, P'_{200} 比 P_{200} 的阳离子需求量要高。在电导率接近零时 P_{200} 的 CTR 值高出 P'_{200} 的一倍,但在电导率达到 0.3 s/m 以后,两者的 CTR 值基本接近。

2.2 系统电导率对细小纤维保水值和叩解度的影响

系统电导率的大小与体系中电解质含量大小有直接关系,而无机盐电解质中金属离子以水合离子的方式存在,且对带负电性基团的细小纤维具有亲和力。水合金属离子在纤维表面的吸附将影响到纤维表面的水膜层厚度,反映在纸浆保水值的变化。

从图 5 可见,随着电导率升高, P_{200} 的叩解度呈下降趋势,说明纸浆的滤水性能随着无机盐含量的增大而得到改善,在电导率达到 0.4 s/m 以后,纸浆的叩解度基本保持稳定。而纸浆的保水值随电导率升高变化很小, P_{200} 的保水值随电导率升高,在开始时有上升,当电导率升到 0.385 s/m 以后,保水值开始有轻微下降趋势。可能原因是:当电导率较低时, NaCl 浓度较低, Na^+ 水化半径较大,故随着电导率的升高,在开始时有上升,而当电导率高到一定程度时,由于空间位阻使 Na^+ 水化半径减小,同样对水膜层厚度的压缩作用增强,导致纤维的保水值有所下降。随着电导率升高, P'_{200} 的叩解度和保水值呈下降趋势,当电导率超过 0.350 s/m 时,叩解度和保水值也基本不再变化,变化规律与 P_{200} 的情况相似。

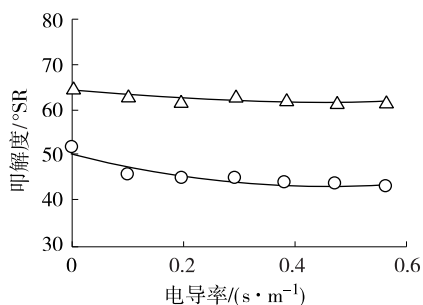


图 5 电导率对叩解度的影响

Fig. 5 Effects of stock conductivity on beating degree

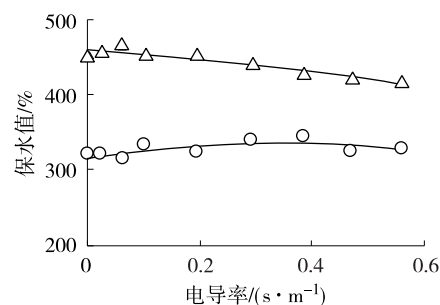


图 6 电导率对保水值的影响

Fig. 6 Effects of stock conductivity on WRV

从 P_{200} 和 P'_{200} 的叩解度和保水值变化可以发现: P_{200} 和 P'_{200} 的电导率-叩解度曲线变化趋势一致,低电导率对 P_{200} 叩解度的影响比对 P'_{200} 的大;电导率对 P_{200} 的保水值影响较小,而对 P'_{200} 的影响较大;无机

盐含量提高,对纤维的水化层厚度有压缩作用,且对 P'_{200} 的压缩作用更明显。

2.3 电导率与作用时间对叩解度及保水值的影响

根据图 6 可知, P_{200} 的保水值基本不受电导率的影响,而 P'_{200} 的保水值受电导率(无机盐量)的影响很大,且随着电导率的升高其保水值不断下降。为了更好地了解细小纤维长时间处于高电导率保水值变化情况,实验对细小纤维在电导率分别为 0.002 84(去金属离子处理后)、0.294 和 0.562 s/m 下的 P_{200} 和 P'_{200} 的保水值在 7 d 时间内进行测定,其测定结果见图 7 和图 8 所示。

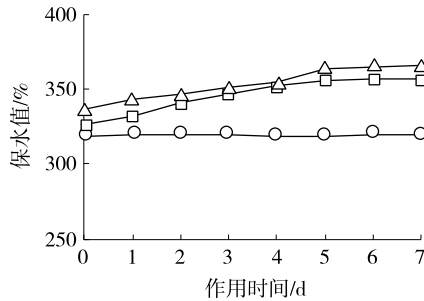


图 7 电导率与作用时间对 P_{200} 保水值的影响

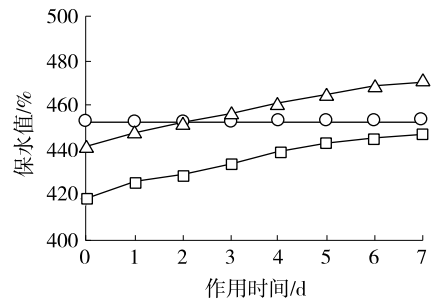


图 8 电导率与作用时间对 P'_{200} 保水值的影响

Fig.7 Effects of both stock conductivity and time on P_{200} WRV Fig.8 Effects of both stock conductivity and time on P'_{200} WRV

图 7 为 P_{200} 在高、中和低电导率下 7 d 的保水值变化曲线,从图中可以了解到去金属离子后的 P_{200} ,长时间处于去离子水中其保水值没有发生变化,其保水值基本上在 318.5% 附近。而高电导率下, P_{200} 随着作用时间的延长,其保水值在缓慢增大。在一周时间内,电导率为 0.294 s/m 情况下, P_{200} 的保水值由 336.9% 增大到 366.3%,在电导率为 0.294 s/m 情况下, P_{200} 的保水值由 326.1% 增大到 356.9%。

图 8 为 P'_{200} 在高、中和低电导率下 7 d 的保水值变化曲线,从图中可知去金属离子后的 P'_{200} ,长时间处于去离子水中其保水值也没有发生变化,保持在 452.3% 附近。而一定电导率作用下, P'_{200} 随着作用时间的延长,其保水值与 P_{200} 一样也在缓慢增大,逐步接近控制样的保水值,直至超过。但 0.562 s/m 高电导率作用下,其保水值经 7 d 处理后仍未达到控制样保水值水平,说明高电导率对 P'_{200} 的水化层有更强的压缩作用。在一周时间内,电导率为 0.294 s/m 情况下, P'_{200} 的保水值由 441.3% 增大到 470.2%,电导率为 0.294 s/m 情况下, P'_{200} 的保水值由 417.7% 增大到 447.2%。

3 结论

3.1 电导率对细小纤维的表面电荷有影响。随着电导率升高, P_{200} (原生细小纤维)与 P'_{200} (打浆产生的细小纤维)的阳离子需求量及阴离子需求量都在增大,电导率为 0.3 s/m 时分别达到最大值 0.013 5 和 0.151 0 meq/g。在电导率接近 0 时 P_{200} 的阴离子和阳离子需求量的胶体滴定比率(CTR)值高出 P'_{200} 近一倍,但在电导率达到 0.3 s/m 以后,两者的 CTR 值基本接近。

3.2 电导率对细小纤维的叩解度和保水值有影响。 P_{200} 和 P'_{200} 的初始叩解度分别为 51.5 和 64.5 °SR,初始保水值分别为 318.7% 和 452.3%。随着纸料电导率的升高, P_{200} 的保水值有明显下降趋势,而 P'_{200} 基本不变; P_{200} 的保水值在轻微上升,而 P'_{200} 则呈明显的下降趋势。

3.3 在一定的电导率影响下, P_{200} 的初始保水值高于其对照值, P'_{200} 的初始保水值低于其对照值;随着作用时间的延长, P_{200} 和 P'_{200} 的保水值都呈增大趋势;电导率对 P_{200} 的保水值影响较小,而对水化程度大的 P'_{200} 水膜层压缩作用更明显。

参考文献:

- [1] LI Shan, DAI Hong-qi. Study on the influences of inorganic salts on WRV of papermaking stock [C] 2nd ed. Nanjing, ISTPPBFP, 2004, 10: 434-437.
- [2] DOBBINS R J, ALEXANDER S D. The physical and optical properties of paper made at high salt concentrations [J]. Tappi J, 1977, 60(12): 117-120.

- [3] LEO N. Papermaking Chemistry[M]. Published by FPEA and TAPPI, 2000:11.
- [4] 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.
- [5] 管永刚. 细小纤维功能的多重性与弊端[J]. 黑龙江造纸, 2003(1):24-27.
- [6] 何北海, 何滢滢. 造纸清洁生产与系统水封闭回用——造纸生产水系统封闭与“零排放”探讨之一[J]. 中国造纸, 2000, 19(5):43-48.
- [7] 何北海, 文 彪, 刘焕彬. 清洁生产与纸机湿部化学系统的适应性——造纸生产水系统封闭与“零排放”探讨之二[J]. 中国造纸, 2000, 19(6):47-52.
- [8] 刘丽莎, 戴红旗, 王淑梅, 等. 细小纤维表面化学特性研究(I)——湿部 pH 值对细小纤维性能的影响[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(5):7-10.

本刊信息

美国《EI》收录本刊 2006 年第 1~3 期发表的文章题录

文 章 题 目	作者姓名	年,卷(期):页	EI 登录号
杨梅树叶、皮、根部精油成分及其抗氧化活性物质	钟瑞敏,等	2006,26(1):1-5	EIP06209882978
高温预处理对木聚糖酶水解制备低聚木糖的促进作用	顾 阳,等	2006,26(1):6-10	EIP06209882979
松香基聚葡萄糖苷的合成及性能(英文)	胡立红,等	2006,26(1):11-14	EIP06209882980
漆酚金属聚合物催化合成醋酸异戊酯的研究	李国祥,等	2006,26(1):15-18	EIP06209882981
漆酚锆高聚物的表征与特性	陈钦慧,等	2006,26(1):19-22	EIP06209882982
聚戊烯基磷酸酯的合成机理与化学特征	王成章,等	2006,26(1):23-27	EIP06209882983
反相悬浮聚合法制备耐盐高吸水树脂的研究	陈日清,等	2006,26(1):28-32	EIP06209882984
臭氧化对活性炭表面化学结构及 Cr ⁶⁺ 吸附性质的影响	刘守新,等	2006,26(1):33-36	EIP06209882985
桐油氧化引发苯乙烯-桐油共聚物合成与降解的研究	蒲 侠,等	2006,26(1):37-40	EIP06209882986
NMR 法研究我国主要植物胶资源的多糖化学结构	蒋建新,等	2006,26(1):41-44	EIP06209882987
聚合松香钙固定化淀粉酶的研究	蓝虹云,等	2006,26(1):45-48	EIP06209882988
椰壳热解炭化热分析研究	宁 平,等	2006,26(1):49-52	EIP06209882989
大孔树脂对印楝素 A 吸附纯化的研究	王秋芬,等	2006,26(1):53-56	EIP06209882990
聚氨酯木材胶粘剂的研究(I)——化学组成对粘接力学性能的影响	王 正,等	2006,26(1):57-61	EIP06209882991
酶法提取葛根渣中异黄酮的研究	施英英,等	2006,26(1):62-64	EIP06209882992
甘蔗渣热解气化特性的研究(英文)	沈 萍,等	2006,26(1):65-69	EIP06209882993
炭化温度对炭化物微观结构影响的研究	黄 彪,等	2006,26(1):70-74	EIP06209882994
魔芋葡甘聚糖接枝共聚物的合成及其抗菌活性	徐 霞,等	2006,26(1):75-78	EIP06209882995
阳离子聚丙烯酰胺乳液对木浆增强作用的研究	李建文,等	2006,26(1):79-82	EIP06209882996
柿叶黄酮在双水相体系中的分配行为	赵晓莉,等	2006,26(1):83-86	EIP06209882997
大孔吸附树脂分离纯化山楂叶总黄酮的研究	张黎明,等	2006,26(1):87-90	EIP06209882998
速生灌木沙柳的纤维形态及解剖结构研究	许 凤,等	2006,26(1):91-94	EIP06209882999
废纸造纸废水生物接触氧化处理过程中生物膜特征研究	马崑文,等	2006,26(1):95-98	EIP06209883000
明胶接枝共聚物乳液的合成及其对纸张强度的影响	任俊莉,等	2006,26(1):99-103	EIP06209883001
麦草酶解-温和酸解木质素的化学结构特性研究	武书彬,等	2006,26(1):104-108	EIP06209883002
原花色素在生物体内的吸收和代谢与生物可利用性(英文)	罗 欣,等	2006,26(1):109-115	EIP06209883003
金银花中绿原酸的提取及纯化方法比较	向智男,等	2006,26(1):116-120	EIP06209883004
木质素磺酸盐电化学氧化的低相对分子质量产物的初步研究	杨卫东,等	2006,26(1):121-123	EIP06209883005
内切木聚糖酶的选择性纯化及酶解制备低聚木糖的研究	毛连山,等	2006,26(1):124-126	EIP06209883006
不同品种茶叶的抗癌活性研究	罗一帆,等	2006,26(1):127-128	EIP06209883007
固体超强酸催化合成丁醛 1,2-丙二醇缩醛	杨水金,等	2006,26(1):132-134	EIP06209883008
纤维素热裂解左旋葡聚糖生成过程模拟研究	廖艳芬,等	2006,26(2):1-6	EIP063210056474
松香酸封端的二聚脂肪酸/聚乙二醇聚酯的合成及性能表征(英文)	冯光焯,等	2006,26(2):7-12	EIP063210056475
圆滑番荔枝树皮中一个新的贝壳杉烷型二萜	蒯玉花,等	2006,26(2):13-15	EIP063210056476
竹炭-TiO ₂ -光组合降解苯酚的研究	陈清松,等	2006,26(2):16-18	EIP063210056477
沙柳与柠条混合原料碱性过氧化氢法分离的纤维素特性研究	许 凤,等	2006,26(2):19-22	EIP063210056478
改性木质素磺酸盐/丙烯酸酯共聚乳液的制备	储富强,等	2006,26(2):23-26	EIP063210056479

(下转内 4)