# 纸张内部水分存在形式及其干燥特性研究

陈晓彬[1] 董云渊[1] 郑启富[1] 满 奕[2] 李继庚[2] 刘焕彬[2]
（1. 衢州学院化学与材料工程学院，浙江衢州，324000；
2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室，广东广州，510640）

**摘 要**：利用低场核磁共振（LF-NMR）检测技术，对纸张内部水分存在形式及其干燥特性做了初步探索。结果表明，①依据所受束缚力的不同，纸张内部水分存在3种形式，即游离水、毛细管水和结合水；②结合水含量很少（约2%），且在干燥工段基本不发生变化，纸张干燥蒸发的主要是游离水和毛细管水，游离水所受束缚力小，干燥初期就开始大量蒸发，毛细管水所受束缚力大，在游离水蒸发完全时，才迅速蒸发；③依据蒸发水分的不同形式，以临界含水率为界，纸张干燥过程可以分为两个阶段：临界含水率以上为游离水干燥阶段，临界含水率以下为毛细管水干燥阶段。

**关键词**：纸张干燥；干燥特性；低场核磁共振技术
**中图分类号**：TS755 **文献标识码**：A **DOI**：10.11981/j.issn.1000-6842.2019.01.55

纸产品主要通过造纸机来生产制造，制造过程包括浆料准备、成形、压榨和干燥等主要工序。干燥工段是造纸机上固定资产投资最大、能源消耗最高的工序，同时也是影响纸产品物理性能的关键工序[1]。因此，探明纸张干燥机理[2]，对造纸生产过程节能降耗、提升纸产品质量具有重要意义。

纸张干燥的本质就纸张内部水分的迁移与蒸发[3]。纸张水分迁移是一个非稳态过程[4-5]，其特性不仅受干燥环境温度、湿度等因素影响[6]，而且还与纸张结构、所用植物纤维原料的物理化学性质有关[7]。纸张内部水分依据所受束缚力大小，以不同的形式存在。目前有两种主流的观点：其一是国外教材[8-9]主张将纸张内部水分划分为2种存在形式，即自由水和结合水，纤维饱和点（Fiber Saturation Point，FSP）是区分自由水和结合水的临界点；其二是国内教材[10-11]主张从纸张结构考虑，将水分划分为游离水、毛细管水和结合水3种存在形式，以水分所处微孔道的孔径大小来划分。

自1945年美国物理学家Bloch和Purcell发现核磁共振现象以来，核磁共振作为一种重要的现代分析手段已被广泛应用于各个领域。核磁共振技术是交变磁场与静止磁场中物质相互作用的一种物理现象。核磁共振技术的应用主要基于6个参数：化学位移（$\delta$）、偶极间接相互作用（$J$）、偶极-偶极直接相互作用（$DD$）、纵向弛豫时间（$T_1$）、横向弛豫时间（$T_2$）、扩散系数（$D$）。前3个参数主要反映分子的结构信息，是核磁共振波谱技术研究的对象，磁场越高，参数分辨越好；后3个参数则主要反映分子的动态信息，是低场核磁共振（Low Frequency-Nuclear Magnetic Resonance，LF-NMR）检测技术的研究领域。核磁共振技术具有无损、快速、准确检测样品内部信息的优点。近年来，随着国内相对低价的LF-NMR分析仪器出现，LF-NMR检测技术引起了国内众多领域学者的研究兴趣。目前，该检测技术已被广泛应用于食品、木材等干燥过程水分迁移规律的研究，也常被用于食品品质检测、石油和地下水勘探等研究领域[12-15]。

为探究纸张内部水分不同的存在形式，以及不同形式水分在纸张干燥过程中的迁移规律，本研究采用LF-NMR检测技术，做探索性实验研究。

## 1 纸张的吸附与解吸现象

传统纸张是由植物纤维和其他固体颗粒物交织结合而成的，是一种多孔性材料。纸张中纤维素非结晶区内游离的羟基在湿环境中易吸附环境中的水分子，而在干环境中又会释放水分子。因此，纸张具有吸附和解吸性能，其吸附与解吸平衡曲线通常用相同温度下纸张平衡含湿量与环境相对湿度的关系来表示，纸张吸附与解吸平衡曲线如图1所示。

收稿日期：2018-07-07
基金项目：浙江省自然科学基金/青年基金项目（LQ18B060003）；广东省绿色化学产品技术重点实验室开放基金资助项目（GC201809）。
作者简介：陈晓彬，男，1988年生；讲师；主要从事制浆造纸过程节能与过程优化研究。
E-mail：xbchen24264@163.com

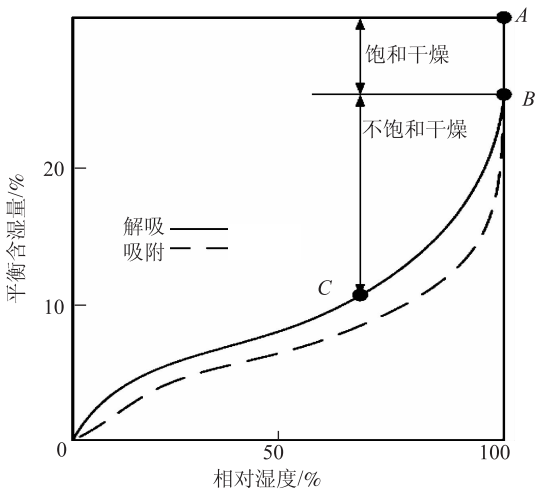


图 1 纸张吸附与解吸平衡曲线

由图 1 可知，纸张的吸附曲线和解吸曲线都呈“S”形，且在同一相对湿度下，纸张吸附过程的平衡含湿量低于解吸过程的平衡含湿量，称为“吸湿滞后”。纸张干燥是一个解吸过程，平衡含湿量（见图 1 中的点 *C*）是理论上自然干燥的终点，其数值一方面取决于纸张结构、纸维原料物理性能等纸张本身的性质，另一方面还取决于环境条件，主要是环境相对湿度、温度等。图 1 中 *B* 点表示纸张的纤维饱和点，即在相对湿度为 100% 环境下，纸张达到吸附解吸平衡时的平衡含湿量。在纤维饱和点以下，纸张以氢键结合的方式吸附水分，具有热效应；在纤维饱和点以上，纸张再吸附水分主要依靠范德华力和表面张力，无热效应产生。1930 年，Sherwood[16] 指出，纸张发生纤维饱和点以上的干燥过程为“饱和干燥”（Saturated Drying：*A* 到 *B*），发生在纤维饱和点以下的干燥过程称为“不饱和干燥”（Unsaturated Drying：*B* 到 *C*）。

## 2 实 验

材料：废纸浆（卫生纸碎解再生）等。

仪器：低场核磁共振分析仪（Meso MR60），上海纽迈电子科技有限公司；快速凯塞纸张成形器（ASM- 32N2F），中国制浆造纸研究院有限公司；Walley 打浆机（VB-42F），中国制浆造纸研究院有限公司；纤维标准解离器（GBJ-A），武汉格莱莫检测设备有限公司；水分测定仪（MB120），奥豪斯仪器有限公司；电热鼓风干燥箱（DHG-9145A），上海一恒科学仪器有限公司。

实验方法：采用 LF-NMR 检测技术，探究纸张内部水分的存在形式以及不同形式水分在纸张干燥过程中的迁移规律，主要包括以下 3 个方面的实验内容。①样品的制备：废纸浆疏解，在凯塞纸张成形器上抄造定量约 200 g/m$^2$ 的湿纸片，并裁剪成相同的大小；②干燥曲线测定：将多份样品放入 80℃ 恒温烘箱中干燥，分别在 0、1、2、3、4、5、10、20、30、40、70、100、130、160 min 时间取一份样品分析其水分含量；③LF-NMR 检测分析：在测定纸张干燥曲线的同时，在各时间点另取一份样品进行 LF-NMR 检测。记录不同干燥时间纸张内部水分的 $T_2$ 衰减曲线，经过弛豫模型反演可以得到纸张的 $T_2$ 弛豫信息，即弛豫时间和弛豫信号量曲线。$T_2$ 弛豫时间反映了纸张内部水分所受束缚力的大小，$T_2$ 弛豫时间越小（靠左）说明水分子所受束缚力越大，弛豫信号的峰面积表示水分子的数量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 纸张干燥曲线测试记录

纸张干燥曲线测试记录如图 2 所示。由图 2 可知，0 ~ 30 min 为恒速干燥阶段，此阶段干燥速率基本稳定；30 ~ 70 min 为第一减速干燥阶段，此阶段干燥速率开始减小；70 ~ 160 min 为第二减速干燥阶段，此阶段干燥速率减小到一个很小的值。

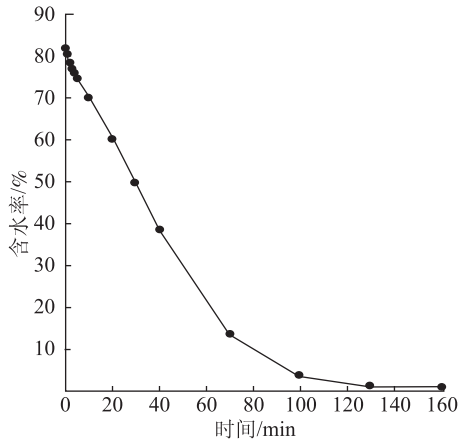


图 2 纸张干燥曲线

### 3.2 纸张内部水分存在形式探究

图 3 为纸张干燥过程内部水分 $T_2$ 弛豫信息总图（0 ~ 3000 ms）。图 4 为弛豫时间 0 ~ 30 ms 时的纸张内部水分弛豫信息图。同理图 5 和图 6 分别表示弛豫时间 30 ~ 500 ms 和 500 ~ 3000 ms 纸张内部水分弛豫信息图。由图 3 ~ 图 6 可知，纸张干燥过程中，其内部水分有 3 个较为明显的峰。第 1 个峰出现在弛豫时间约为 10 ~ 25 ms 的位置（见图 4）。第 2 个峰跟第 1 个峰分隔明显，出现在弛豫时间为 100 ~ 500 ms 的位置（见图 5），且随着干燥的进行逐渐向左移动；第 3 个峰跟第 2 个峰相互重叠，没有明

显的分隔线，出现在弛豫时间为 500 ~ 1500 ms 的位置（见图 6）。LF-NMR 分析结果表明，依据所受束缚力的大小划分，纸张内部水分可以分成 3 类，分别对应 3 个峰；第 1 个峰，水分子所受束缚力最强，可以理解为结合水；第 2 个峰次之，可以理解为毛细管水；第 3 个峰水，分子所受束缚力最弱，可以理解为游离水。

将纸张内部水分划分为 2 种存在形式的观点是从纤维的吸附和解吸机理出发，以纤维饱和点来区分自由水和结合水，这种观点忽略了纸张多孔性结构特性，更适合于单根纤维的干燥过程，或者一些孔隙率很小的特种纸（如玻璃纸等）。对于通常的纸张而言，将其内部水分划分为 3 种存在形式更为合理，即游离水、毛细管水和结合水。游离水是指纸张表面物理吸附的水分，其饱和蒸汽压等于纯水在相同温度下的饱和蒸汽压。这部分水分在纸张干燥过程中较易蒸发除去，其蒸发机理也跟纯水表面的蒸发机理一致。游离水和毛细管水没有明显的界限（见图 3），主要原因是大孔径的毛细管水和游离水所受束缚力的大小接近。毛细管水是指纸张内毛细管中所含水分。当纸张进入毛细管水干燥阶段时，纸张表面不再润湿，出现不饱和表面，在直径小于 1 μm 的毛细管中，水分蒸发受毛细管力的影响，饱和蒸汽压小于纯水在同等温度下的饱和蒸汽压。当纸张表面毛细管中的水分全部干竭时，干燥蒸发界面也开始从纸张表面向纸张内部移动。大孔道蒸发界面比小孔道移动得快。随着干燥的继续进行，大孔道的水分受毛细管力的作用会流入小孔道中，此时水分受到的束缚力也会变大，具体表现为毛细管水 $T_2$ 弛豫信息图随着毛细管水的干燥发生左移（见图 5）。结合水是指构成纸张纤维原料细胞壁内的水分，通过化学键或者氢键结合，是纤维原料的组成部分，在干燥过程很难被去除，如图 4 所示，干燥 70 min 之后，结合水才有明显变化。

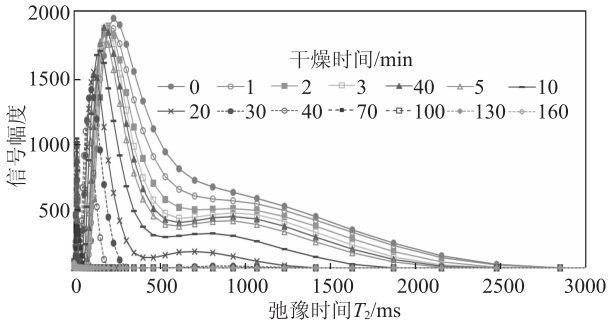


图 3　纸张干燥过程内部水分 $T_2$ 弛豫信息总图(0 ~ 3000 ms)

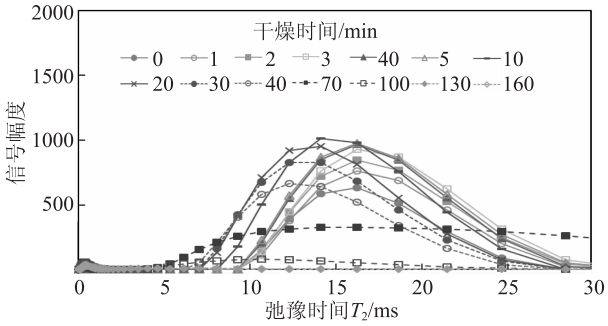


图 4　纸张干燥过程内部水分 $T_2$ 弛豫信息图（0 ~ 30 ms）

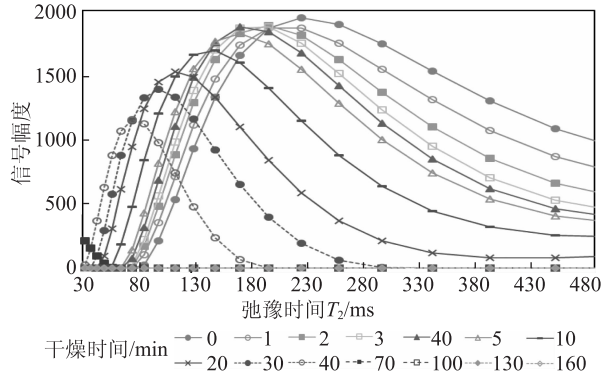


图 5　纸张干燥过程内部水分 $T_2$ 弛豫信息图（30 ~ 500 ms）

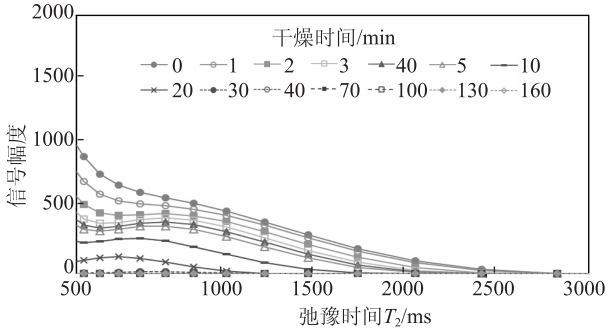


图 6　纸张干燥过程内部水分 $T_2$ 弛豫信息图（500 ~ 3000 ms）

### 3.3　纸张内部不同形式水分干燥特性探究

采用梯形法对纸张干燥过程内部水分 $T_2$ 弛豫信息（见图 3）求数值积分，结合记录的干燥曲线数据可获得纸张内部 3 种不同形式水分在干燥过程中的变化规律，结果如图 7 所示。

由图 7 可知，纸张内部水分中结合水含量很低（测试样品约 2%），且在干燥过程中几乎不发生变化。纸张在干燥过程中能够脱除的是游离水和毛细管水，毛细管水和游离水含量与纤维原料及纸张成形工艺有关（如打浆、压榨等）。测试样品在干燥初期，游离水含量约 35%，毛细管水约 45%。游离水在干燥初期就开始迅速减少，当干燥进行到 30 min 时，游离水基本已经蒸发完。毛细管水在干燥初期变化很

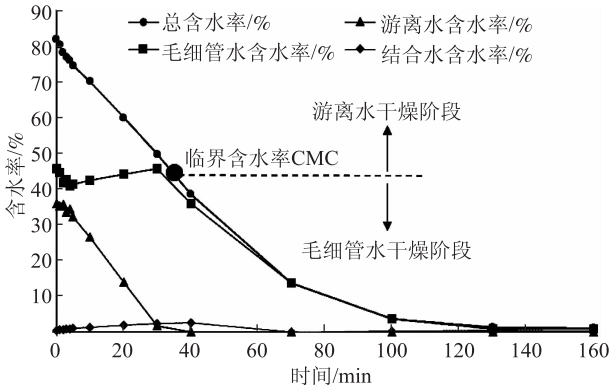


图7 纸张内部不同形式水分干燥特性

小，当纸张干燥到一定程度，即达到临界含水率（Critical Moisture Content，CMC）时，纸张出现不饱和表面，毛细管水开始迅速蒸发。此后，毛细管水干燥曲线与纸张总的干燥曲线基本重合，直到干燥终点（约130 min）。由上可知，纸张干燥过程蒸发的水分主要是游离水和毛细管水，结合水含量在干燥过程几乎不变化。依据蒸发水分的不同形式，以临界含水率为界限，纸张干燥过程可以分为两个阶段：临界含水率以上，纸张干燥蒸发的水分主要是游离水，可称为游离水干燥阶段；临界含水率以下，纸张干燥蒸发的水分主要是毛细管水，可称为毛细管水干燥阶段。造纸工业生产过程，纸张在造纸机上成形、压榨后，含水率约为50%～60%，经干燥后成纸的含水率约为5%～10%。由此可知，造纸生产过程中，纸张干燥脱除的大部分是毛细管水，干燥过程以毛细管水干燥阶段为主。因此，研究毛细管水干燥机理对于探明纸张干燥过程机理，指导纸张干燥生产具有实际意义。

## 4 结 论

本研究应用低场核磁共振（LF-NMR）检测技术，对纸张内部水分存在形式及其迁移特性做了初步探索。由实验结果可得到以下结论。

**4.1** 依据所受束缚力的不同，纸张内部水分存在3种形式，即游离水、毛细管水和结合水。游离水是指纸张表面物理吸附的水分。毛细管水是指纸张内毛细管中所含水分。游离水和毛细管水没有明显的界限，主要原因是大孔径的毛细管水和游离水所受束缚力的大小接近。结合水是指纤维原料细胞壁内的水分，通过化学键或者氢键结合，是纤维原料的组成部分。

**4.2** 纸张内部水分中，结合水含量很低（测试样品约2%），且在干燥过程基本不发生变化。纸张干燥蒸发的主要是游离水和毛细管水，游离水所受束缚力小，干燥初期就开始大量蒸发，毛细管水所受束缚力大，在游离水蒸发完全时，才迅速蒸发。

**4.3** 依据蒸发水分的不同形式，以临界含水率为界限，纸张干燥过程可以分为两个阶段：临界含水率以上，纸张干燥蒸发的主要是游离水，可称为游离水干燥阶段；临界含水率以下，纸张干燥蒸发的主要是毛细管水，可称为毛细管水干燥阶段。

## 参 考 文 献

[1] KONG Lingbo, LIU Huanbin, LI Jigeng, et al. Potential Analysis and Application Techniques of Energy Efficiency in Papermaking Process[J]. China Pulp and Paper, 2011, 30(8): 55.
孔令波，刘焕彬，李继庚，等. 造纸过程节能潜力分析与节能技术应用[J]. 中国造纸，2011，30(8)：55.

[2] KONG Lingbo, YU Changming, LIU Hongbin. Preliminary study on evaporation mechanism of moisture in paper during drying process [C]//The 15th National Conference on Drying Technology. Chengdu, 2015: 25.
孔令波，俞昌铭，刘洪斌. 干燥过程纸页内部水分蒸发机理初探[C]//第15届全国干燥技术交流会. 成都，2015：25.

[3] CHEN Xiaobin, DONG Yunyuan, Zheng Qifu, et al. Kinetic Model and Numerical Simulation of Paper Drying Process Base on Boundary Layer Theory[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2017, 32(3): 37.
陈晓彬，董云渊，郑启富，等. 基于“边界层”理论的纸张干燥动力学模型及其数值仿真[J]. 中国造纸学报，2017，32(3)：37.

[4] ZHOU Yanming, LIU Huanbin, LI Jigeng. The Dryer Section Modeling Based on Integrated Analysis of Material, Energy and Exergy Flows[J]. Transaction of China Pulp and Paper, 2014, 29(1): 33.
周艳明，刘焕彬，李继庚. 集成物流、能流和㶲流分析的纸机干燥部建模[J]. 中国造纸学报，2014，29(1)：33.

[5] KONG Lingbo, LIU Huanbin, LI Jigeng, et al. Modeling and Simulation of Paper Machine Dryer Section Based on Its Process Flow[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2015, 30(4): 44.
孔令波，刘焕彬，李继庚，等. 基于工艺流程的纸机干燥部建模与模拟[J]. 中国造纸学报，2015，30(4)：44.

[6] CHEN Xiaobin, LI Jigeng, ZHANG Zhanbo, et al. Online Measurement and Analysis of Drying Curve of a High-strength Corrugating Medium Machine[J]. China Pulp and Paper, 2014, 33(8): 7.
陈晓彬，李继庚，张占波，等. 高强瓦楞原纸干燥曲线在线测量与分析[J]. 中国造纸，2014，33(8)：7.

[7] Heikkilä P. A Study on the Drying Process of Pigment Coated Webs [D]. Finland: Åbo Akademi University, 1993: 113.

[8] GHOSH A K. Fundamentals of paper drying-theory and application from industrial perspective[M]. Croatia: InTech, 2011: 546.

[9] Karlsson M. Book 9: Papermaking Part 2: Drying[M]. Finland: Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, 2000: 41.

[10] HE Beihai. Principles and engineering of papermaking[M]. 3rd. ed. Beijing: China Light Industry Press, 2010: 281.
何北海. 造纸原理与工程[M]. 3版. 北京：中国轻工业出版社，2010：281.

[11] TAN Tian'en, DOU Mei. Principles of Chemical Engineering Fourth Edition (Volume 2) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 154.
谭天恩, 窦 梅. 化工原理第四版(下册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 154.

[12] JIANG Chao, HAN Jianzhong, FAN Jiali, et al. Rapid detection of adulterated milk by low field-nuclear magnetic resonance coupled with PCA method [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(9): 340.
姜　潮, 韩剑众, 范佳利, 等. 低场核磁共振结合主成分分析法快速检测掺假牛乳[J]. 农业工程学报, 2010, 26(9): 340.

[13] LI Jielin, LIU Hanwen, ZHOU Keping, et al. An LF-NMR study of the micro-structural deterioration of rocks under the effect of freeze-thaw cycles[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2018(2): 266.
李杰林, 刘汉文, 周科平, 等. 冻融作用下岩石细观结构损伤的低场核磁共振研究[J]. 西安科技大学学报, 2018(2): 266.

[14] SONG Zhaopeng, WEI Shuo, HE Fan, et al. Analysis of moisture migration and drying characteristics of tobacco during flue-curing by low field NMR[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2017, 23(4): 50.
宋朝鹏, 魏　硕, 贺　帆, 等. 利用低场核磁共振分析烘烤过程烟叶水分迁移干燥特性[J]. 中国烟草学报, 2017, 23(4): 50.

[15] MA Tianlan, WU Longguo, WANG Songlei, et al. Detection of tan-sheep meat tenderness based on low-field nuclear magnetic resonance [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(2): 69.
马天兰, 吴龙国, 王松磊, 等. 基于低场核磁共振技术检测冷鲜滩羊肉的嫩度[J]. 食品工业科技, 2017, 38(2): 69.

[16] Sherwood T. The Drying of Solids-III Mechanism of the Drying of Pulp and Paper[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1930, 22(2): 132.

## Study on Existing Forms and Drying Characteristics of Internal Water in Paper Web

CHEN Xiaobin[1,*]　DONG Yunyuan[1]　ZHENG Qifu[1]　MAN Yi[2]　LI Jigeng[2]　LIU Huanbin[2]

(1. *College of Chemical and Material Engineering*, *Quzhou University*, *Quzhou*, *Zhejiang Province*, 324000;
2. *State Key Lab of Pulp and Paper Engineering*, *South China University of Technology*, *Guangzhou*, *Guangdong Province*, 510640)
(* E-mail: xbchen24264@163.com)

Abstract: In the current study, the existing forms of internal water in paper web and its drying characteristics during drying process were preliminarily explored by using LF-NMR detection technology. The experimental results showed: ①According to the different binding forces, there are three forms of internal water in paper web, i. e. free water, capillary water and bound water. ②The bound water is very little (about 2%), and it is basically unchanged during drying process. The main evaporated water during paper drying process is free water and capillary water. Free water has little restraint and it is evaporated largely at the beginning of drying. Capillary water is strongly bound and evaporates rapidly after free water is evaporated completely. ③According to the different forms of evaporating water, the drying process of paper can be divided into two stages i. e. free water drying stage (the moisture content of paper is greater than critical moisture content) and capillary water drying stage (the moisture content of paper is less than critical moisture content).

Keywords: paper drying; drying characteristics; LF-NMR

(责任编辑:陈丽卿)