



稳定脱墨浆过氧化氢漂白和抑制硅酸盐结垢的 双功能助剂的研究

张瑞霞

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 研究了不同螯合剂对脱墨浆过氧化氢漂白的稳定作用以及不同硅酸盐阻垢剂对硅酸盐垢的分散作用. 复配出一种既可以稳定过氧化氢漂白又可以抑制硅酸盐结垢的双功能助剂(以质量分数计,DTPMPA 2.25%、DTPA 4.50%、EDTA 4.50%、硅酸盐阻垢剂 A 15.00%,蒸馏水 73.75%). 使用此助剂进行一段过氧化氢漂白,漂浆 ISO 白度可达到 58%,比单独使用 DTPMPA,ISO 白度提高 2.5%.

关键词: 过氧化氢; 稳定剂; 硅酸钠结垢; 阻垢剂

中图分类号: TS727⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2010)06-0039-03

Study on Bifunctional Agents for Hydrogen Peroxide Stabilizing and Silicate Scale Inhibiting in Bleaching of Deinked Pulp

ZHANG Rui-xia

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The effect of different chelating agents on the stability of hydrogen peroxide bleaching of deinked pulp and chelating effect of different scale inhibitors on calcium in forming silicate scales were studied. A bifunctional agents which can not only stabilize the hydrogen peroxide but also inhibit scaling was obtained. It contains DTPMPA 2.25%, DTPA 4.50%, EDTA 4.50%, scale inhibitors A 15.00% and distilled water 73.75%. Using this bifunctional agents, the brightness of the bleached pulp by one stage peroxide bleaching could reach 58% ISO compared to the unbleached pulp, and the brightness could increase 2.5% ISO than that using DTPMPA only.

Keywords: hydrogen peroxide; stabilizer; silicate scaling; scale inhibitor

脱墨浆过氧化氢漂白时,浆中过渡金属离子的存在会促使过氧化氢发生无效分解,严重影响漂白效果.硅酸钠是一种很好的缓冲剂和过氧化氢漂白稳定剂,与螯合剂配合使用效果明显,但目前造纸工业以中性抄造为主,抄造过程使用大量碳酸钙导致废纸浆中的钙含量大大增加,而且白水回用于废纸碎浆、洗浆等过程,使钙离子含量进一步增加;因此,废纸浆漂白时硅酸钠稳定剂的使用极易引起硅酸钙结垢问题,影响漂白系统的正常运行^[1].其他采用非硅酸钠系稳定剂进行漂白的的方法虽然有报道,但是存在成本高难

以实现工业化的问题,针对硅酸钙结垢问题迫切需要性价比高的解决方法.本文选用一种高效的硅酸钙阻垢分散剂,将其与螯合稳定剂复配,优化出一种既能稳定过氧化氢又能分散硅酸钙垢的双功能助剂,预计其在脱墨浆过氧化氢漂白中具有广阔的应用前景.

1 实验

1.1 原料与试剂

实验所用原料为国内废报纸.所用主要试剂为:

收稿日期: 2010-05-28; 修回日期: 2010-09-22

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20070213)

作者简介: 张瑞霞(1981—),女,河北人,实验师, zhangruixia@tust.edu.cn.

AMPS、DTPMPA、TH-613, 固含量 30%; PAA、PAAS、PESA, 固含量 40%; HPMA, 固含量 48%; HEDP, 固含量 50%; TH-1100, 固含量 47%~49%; 上述试剂均购自山东省泰合水处理有限公司. EDTA、DTPA, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司. 硅酸盐阻垢剂 A, 固含量 30%, 实验室自制.

其他试剂有 NaOH、CaCO₃ 粉末、CaCl₂、NaCl、NaHCO₃、质量分数 20% 硫酸溶液、100 g/L 碘化钾溶液、0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液、淀粉、0.207 g/L 氯化铁溶液、0.237 g/L 硫酸锰溶液、Na₂SiO₃ (分析纯)、质量分数 30% 过氧化氢溶液.

1.2 方法

1.2.1 稳定剂稳定效果分析

模拟过氧化氢漂白条件, 先将 3 g 硅酸钠溶解于 1 000 mL 蒸馏水中, 再加入 3 g 过氧化氢, 测定此时漂液的 pH, 若低于 11.5 则用氢氧化钠调节 pH 至 11.5, 再加入 250 mg/L 稳定剂, 加入氯化铁与硫酸锰溶液调节溶液中 Fe³⁺ 与 Mn²⁺ 质量浓度分别为 2 mg/L. 将漂液放入 50 °C 的恒温水浴中, 计时. 经过 20、40、60、80 min 分别取样, 测定漂液中残余过氧化氢的含量. 通过过氧化氢含量的剩余比例评价稳定剂的稳定效果.

过氧化氢含量通过碘量法测定.

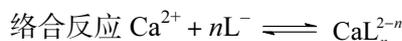
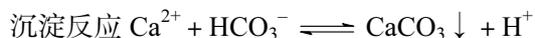
过氧化氢分解率 = $[(c_0 - c_t)/c_0] \times 100\%$

式中: c_0 为初始过氧化氢的浓度, c_t 为经过 t 时间后过氧化氢的浓度.

1.2.2 阻垢剂阻垢性能评价

本实验通过 pH 位移法测定阻垢剂的螯合能力, 以此确定其阻垢性能. 用滴定管准确移取一定浓度的 CaCl₂ 溶液于 500 mL 容量瓶中, 加入约 250 mL 水, 再加入 0.55 mol/L NaCl 溶液 100 mL, 然后移入 3 g/L 的阻垢剂样品溶液, 用滴定管缓慢加入 NaHCO₃ 溶液 (定量), 用少量水稀释至刻度, 摇匀. 量取 150 mL 试液于装有恒速搅拌器的 250 mL 烧杯中, 插入 pH 计探头, 用搅拌器恒速搅拌 3 min 后加入 30 mg 碳酸钙粉末, 用 pH 计测定溶液 30 min 时的 pH 和起始 pH 并记录, 用其差值表示阻垢剂阻垢能力的强弱.

测定原理: 以含 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 的两种标准溶液为基础, 按一定比例配制成过饱和实验水, 向实验水样中加入一定量的阻垢剂后, 溶液中存在着



式中, L⁻ 为络合剂 (阻垢剂) 离子.

对于不含阻垢剂的试样只存在第一个反应, 因此随着 CaCO₃ 沉淀的生成, 氢离子浓度增大, pH 降低. 在加有阻垢剂的情况下则同时存在着两个平衡: 一方面钙离子要与碳酸氢根离子反应生成碳酸钙沉淀; 另一方面它又要与阻垢剂作用生成可溶性稳定络合物. 如果络合剂的络合能力较弱, 则溶液中自由钙离子的浓度就较高, 它就会与碳酸氢根作用生成沉淀, 因而溶液的 pH 降低; 如果络合剂的络合能力较强, 则溶液中自由钙离子的浓度就较低, 碳酸钙固体就会溶解, 因而溶液的 pH 升高. 故, 可以由加入一定量的阻垢剂后溶液 pH 的变化来评定阻垢剂阻垢性能的强弱, pH 差值越大表示阻垢剂性能越好^[2]. 由于 CaCO₃ 晶体的生长 (或聚集) 和老化不能引起溶液中 H⁺ 浓度的变化, 因此 pH 位移法是单纯测定阻垢剂螯合能力的方法.

1.2.3 脱墨浆的制备

将国内废报纸撕碎并用水浸泡 24 h, 然后用浆料疏解机疏解. 再用浮选脱磨槽脱墨, 脱墨条件为: 浆浓 0.5%, NaOH 2%, Na₂SiO₃ 3%, 温度 50 °C, 时间 0.5 h. 脱墨浆经洗净脱水后密封于塑料袋中平衡水分待用. 经测定, 该脱墨浆的 ISO 白度为 53.68%.

1.2.4 脱墨浆漂白

据文献[3]报道, 在添加硅酸钠和碱液之前加入阻垢剂, 可以很好地控制硅酸盐的结垢, 所以本实验先加入硅酸盐阻垢剂和过氧化氢稳定剂, 再加入硅酸钠和过氧化氢. 首先取相当于 5 g 绝干浆的脱墨浆放入塑料袋中, 先分别加入 0.2% 的稳定和阻垢双功能助剂, 再加入 3% 的硅酸钠, 添加蒸馏水使浆浓为 10%, 用 NaOH 将 pH 调至 11.5, 最后加入 3% 的 H₂O₂, 将塑料袋密封好, 放入 70 °C 恒温水浴中, 每隔 15 min 揉动一次, 漂白时间为 1 h, 漂至预定的时间后取出, 洗净纸浆. 将纸浆抄片, 使用 L&W ELREPHO 白度仪测定纸浆白度.

2 结果与讨论

2.1 稳定剂的性能

2.1.1 稳定剂对不含过渡金属离子的过氧化氢溶液的影响

单独考察不同稳定剂对过氧化氢自身的稳定效果, 结果如图 1 所示. 由图 1 可见: 在强碱性条件下, 即使不添加金属离子, 过氧化氢自身也会发生分解; 加入稳定剂后过氧化氢的稳定性有所改善, 在一定程度上可以减缓过氧化氢的分解. 在强碱性溶液中各

稳定剂对 H₂O₂ 的稳定能力: DTPMPA > DTPA > EDTA.

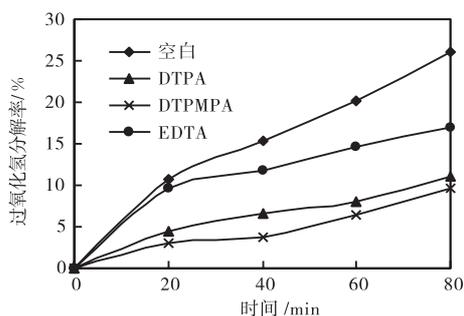


图1 无过渡金属离子时稳定剂对过氧化氢稳定性的影响
Fig.1 Effects of different stabilizers on hydrogen peroxide without transitional metal ions

2.1.2 稳定剂对含过渡金属离子的碱性过氧化氢溶液的影响

在有过渡金属离子 Fe³⁺ (2mg/L)、Mn²⁺ (2mg/L) 的情况下考察不同稳定剂对过氧化氢作用效果, 结果如图2所示. 在空白实验中, 过氧化氢分解很快, 在40 min 时分解率已接近 100%, 可见过渡金属离子 Mn²⁺ 和 Fe³⁺ 对过氧化氢的催化分解作用非常明显. 因此, 在过氧化氢漂白时, 加入稳定剂来螯合金属离子, 防止过氧化氢的无效分解是非常必要的. 由图2可见, DTPMPA 作用效果最好, 其次为 DTPA, 这与蒸馏水中不加过渡金属离子的反应条件下实验结果一致.

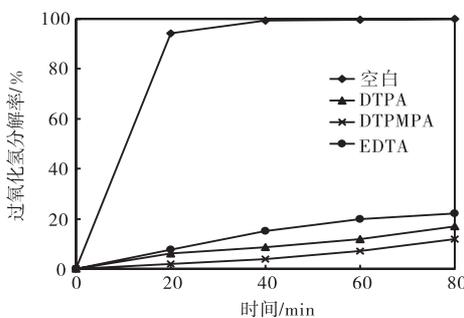


图2 过渡金属离子存在时稳定剂对过氧化氢稳定性的影响
Fig.2 Effects of different stabilizers on hydrogen peroxide with transitional metal ions

2.2 阻垢剂螯合分析

本实验考察了 10 种阻垢剂的螯合性能, 结果见表1. 由表 1 可知实验室自制的硅酸盐阻垢剂 A 的效果最好. 从作用机理上来讲, 阻垢剂的作用可分为螯合、分散和晶格畸变 3 部分. 在本双功能助剂的设计中, 分散作用是螯合作用的补救措施, 晶格畸变作用是分散作用的补救措施. pH 位移法所测定的主要是药剂的螯合性能, 很少顾及药剂的分散能力, 更不包含药剂的晶格畸变能力^[4]. 分散性能和晶体畸变能力

测定拟在今后工作中继续进行.

表 1 不同阻垢剂的检测结果

Tab.1 Test results of different scale inhibitors

阻垢剂	pH 起始值	pH 终点值	pH 差值
AMPS	8.23	8.28	0.05
硅酸盐阻垢剂 A	8.06	8.19	0.13
DTPMPA	7.87	7.99	0.12
PAA	8.65	8.55	-0.10
HPMA	8.41	8.35	-0.06
TH-613	8.50	8.42	-0.08
PAAS	8.48	8.41	-0.07
PESA	9.23	9.16	-0.07
HEDP	8.53	8.46	-0.07
TH-1100	8.53	8.49	-0.04
空白实验	8.35	8.18	-0.17

2.3 漂白稳定与阻垢双功能助剂效果评价

本实验在单独考察了几种稳定剂和阻垢剂性能的基础上, 将 DTPMPA、EDTA、DTPA 和硅酸盐阻垢剂 A 按一定比例进行复配(见表 2), 考察其对过氧化氢漂白效果的影响.

表 2 双功能助剂的配方组成(以质量分数计)

Tab.2 Components of bifunctional agents %

配方	DTPMPA	DTPA	EDTA	硅酸盐阻垢剂 A	蒸馏水
1 [#]	11.250	0	0	15.000	73.750
2 [#]	9.000	1.125	1.125	15.000	73.750
3 [#]	5.630	2.810	2.810	15.000	73.750
4 [#]	2.250	4.500	4.500	15.000	73.750
5 [#]	0	5.625	5.625	15.000	73.750

DTPMPA 是一种有机磷酸类螯合剂, 特点是具有优良的化学稳定性, 在强酸强碱介质中不易分解, 热稳定性好, 与金属离子形成环状螯合物, 它的毒性很小; DTPA 和 EDTA 都是氨基羧酸型螯合剂, 这类稳定剂的优点是对重金属离子有一定的螯合与屏蔽作用, 在一定程度上能抑制金属离子的催化损伤, 缺点是漂白产物的白度较差^[5-6]. 硅酸盐阻垢剂 A 是本实验室自制的一种螯合分散剂.

将漂白后的浆料抄片, 并测试其白度, 实验结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 复配后的双功能助剂对过氧化氢漂白的促进作用都比单独使用 DTMPA (配方 1[#]) 的作用效果好, 它保留了药剂各自的优点, 克服了各自的不足, 使过氧化氢在漂白过程中能够获得令人满意的稳定效果. 配方 4[#]用于脱墨浆过氧化氢漂白, 纸浆的 ISO 白度可达到 58%, 均高于其他助剂配方, 比单独使用 DTPMPA, ISO 白度提高 2.5%, 可见并不是单独使用效果最好的 DTPMPA 含量越多效果越好, 而是几种稳定剂在一定比例下复配效果较好. 这说

(下转第 50 页)