



针叶木 BCTMP 中阴离子垃圾的特性分析

田志强, 胡惠仁, 段希磊

(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: 以针叶木漂白化学热磨机械浆(BCTMP)为原料,模拟制造纸白水,对其在生产过程中产生的溶解与胶体物质(DCS)的物理化学性能进行研究.结果表明,针叶木 BCTMP 所产生的溶解物质(DS)占白水中 DCS 的 36.7%,胶体物质(CS)占白水中 DCS 的 63.3%,其中 DS 是电导率的主要表现者,CS 是负电荷的主要来源.利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)对 DCS 中的化学组成进行了分析.

关键词: 针叶木;漂白化学热磨机械浆;DCS;阳离子需求量

中图分类号: TS749.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2009)05-0027-05

Characteristic of Dissolved and Colloidal Substances in Softwood Bleached Chemi-Thermomechanical Pulp

TIAN Zhi-qiang, HU Hui-ren, DUAN Xi-lei

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

Abstract: The dissolved and colloidal substances (DCS) from softwood bleached chemi-thermomechanical pulp (BCTMP) were studied on the physical-chemical properties of DCS water. The results showed that the dissolved substances (DS) contained 36.7% of the total DCS, and the colloidal substances (CS) contained other 63.3% of the total DCS. The main conductivity of DCS were from DS, and CS mainly contributed to the cationic demand. The DCS was determined by gas chromatography-mass spectrum (GC-MS) qualitatively.

Keywords: softwood; bleached chemi-thermomechanical pulp; dissolved and colloidal substances; cationic demand

造纸白水的处理回用不仅可以节约用水,减少纤维和化学品的流失,节省资源和降低生产成本,而且对于防止污染、节约能源等方面也具有十分重要的意义,符合循环经济和可持续发展战略的要求.随着白水循环回用技术的不断发展,目前造纸用水量已经有了很大的减少.但随着白水封闭循环程度的提高和循环次数的不断增加,白水中的有害物质也会逐渐积累^[1].在这些有害物质中,对抄纸和造纸湿部化学影响最大、最难处理的是白水中的溶解和胶体物质(Dissolved and Colloidal Substance, DCS),即阴离子垃圾.在机械浆抄纸系统中这种现象更加突出和难以控制^[2].

在机械浆制浆漂白过程中,木材中的脂溶性树脂分散到水中形成胶体,它们与可溶性的半纤维素、低相对分子质量的木素、果胶类物质以及从原料和生产用水中引入的无机电解质等一起被称为溶解和胶体物质,生产每吨纸浆其产生量为 30 ~ 70 kg^[3].这些阴离子垃圾造成纸浆的阳离子需求量(CD)增加,影响湿部添加剂特别是阳离子助剂的作用效果.另外,白水中 DCS 的积累不但影响湿部化学品的使用效果,造成树脂障碍或胶黏物沉积,而且还会造成部分 DCS 保留在纸中,降低纸张的物理性能和光学性能^[4].

因此,有必要对机械浆造纸白水循环系统中的 DCS 成分进行分析,为解决 BCTMP 造纸过程中

收稿日期: 2008-12-19; 修回日期: 2009-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30771694); 天津市科技计划发展项目(06TJJC14302)

作者简介: 田志强(1982—),男,河北石家庄人,硕士研究生; 通信作者: 胡惠仁,教授, huiren@tust.edu.cn.

DCS的累积问题和采取相应的对策提供可靠的依据。

1 实验

1.1 原料与仪器

针叶木 BCTMP 为加拿大进口商品浆。

90Plus/BI-MAS 粒度仪, Brookhaven 公司; PCD-03 电荷自动滴定仪, 德国 Mutek 公司; Lp 2000-11 浊度仪、HI98303 电导率仪, 意大利 Hanna Instrument; 752 LabTech UV 紫外分光光度计, 美国 LabTech 公司; Agilent 4890 气质色谱仪、DB-1 毛细管色谱柱(内径 0.25 mm, 长度 30 m)、NIST 2002 质谱检索谱库, 安捷伦 5975 inert。

1.2 方法

由于白水中 DCS 组成的复杂性, 仅采用一种仪器分析方法不可能分析出白水中的所有化学组分, 因此有必要对白水进行预先分离, 并按照成分进行分类分析检测。具体步骤如图 1 所示。

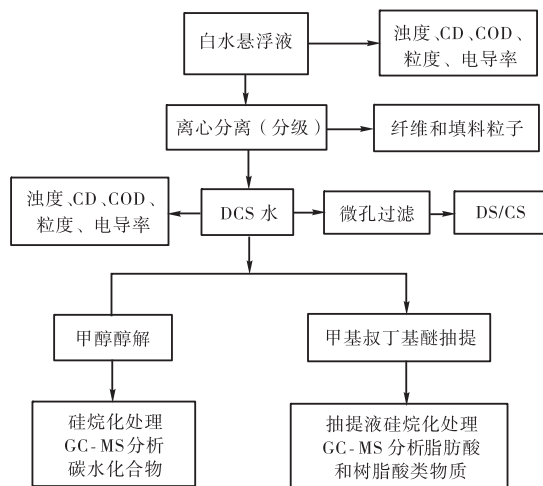


图 1 BCTMP 浆料白水中 DCS 的分析方法结构图

Fig.1 Schematic illustration for the separation and analysis of DCS in white water

1.2.1 模拟白水、DCS 水和 DS 水的制备

取 BCTMP 绝干浆 30 g 置于 1 000 mL 蒸馏水中, 在 60 °C 搅拌 0.5 h, 然后脱水浓缩至浆浓 45%, 收集滤液。该滤液即为 BCTMP 白水。

白水在 2 000 r/min 转速下离心 20 min (除去白水固体悬浮物) 后得到 DCS 水。用制得的 DCS 水稀释下一批浆料, 连续循环得到不同循环次数的 DCS 水样。将得到的 DCS 水利用孔径为 0.1 μm 微孔滤膜过滤得到溶解物质 (DS) 水, 滤出物质为胶体物质 (CS)。

1.2.2 相关物理量的测定

采用 PCD-03 型胶体电荷自动滴定仪测定 DCS 和 DS 阳离子需求量, 标准阳离子物质为 0.001 mmol/L 的聚二烯丙基二甲基氯化铵, 滴定前调节 DCS 或 DS 水的 pH=7; 分别采用 HI98303 电导率仪、Lp 2000-11 浊度仪测定 DCS 和 DS 的电导率和浊度; 采用 90 Plus/BI-MAS 激光粒度分析仪对 DCS 的粒径分布进行测定; 灰分含量按照国家标准 GB/T 2677.3—1993 《造纸原料灰分的测定》进行; COD 按照 GB 11914—1989 《水质·化学需氧量的测定·重铬酸盐法》进行测定; 取 50 mL 水样, 在 105 °C 下烘干至恒重, 称量所得固形物的质量, 计算后可得固含量数值。

1.2.3 模拟 BCTMP 浆料 DCS 的 GC-MS 分析

DCS 水经甲基叔丁基醚 (MTBE) 抽提的溶剂部分或 DCS 水经甲醇醇解再经硅烷化处理后进行 GC-MS 分析, 采用内标法分析测定 DCS 成分^[5]。由质谱对各种 DCS 成分定性, 根据气相色谱峰面积 (参比标准品的峰面积和浓度) 对 DCS 成分定量^[6]。

色谱条件: DB-1 毛细管色谱柱; 初始柱温 60 °C, 程序升温至 280 °C; 进样口温度 260 °C; 采用高纯氮气作为载气, 流量 1 mL/min。

质谱条件: 电子能量 69.9 eV, 离子源温度 150 °C, 质谱增益 254, 发射电压 1 388 V, 质谱检索谱库为 NIST 2002, 检索物质的匹配度均在 95% 以上。

2 结果与讨论

2.1 模拟白水不同循环次数对 DCS 特性变化的影响

造纸生产过程中的白水性能会随着白水循环次数的增加而发生变化, 特别是各种 DCS 的逐渐积累会对造纸湿部化学产生重大影响, 进而影响造纸生产过程。机械浆抄纸过程中 DCS 的溶出量相对较多, 白水循环回用会加重对造纸湿部化学的影响。实验采用 BCTMP 浆料制得循环白水, 进而获得循环 4 次的 DCS 水, 对 DCS 水样的 COD、CD、电导率、粒径进行测定, 结果见表 1。总体看来, 白水的各个参数值都随着白水循环次数的增加而增大, 随着白水循环次数的增加, 白水中的溶解物质积累增多, 其电导率也相应地增加, 但增加不明显; CD 值在白水循环 4 次后增加一倍左右, 主要是由于白水随着循环次数的增加, 里面积累了大量的溶解和胶体物质, 导致阳离子需求量增加; 由表 1 还可以看出, 白水循环 2 次后, 白水的各项参数值变化相对平缓, 因此本研究采用对

BCTMP 浆料循环 3 次获得的白水进行检测分析.

表 1 循环次数对白水水样性能变化的影响

循环次数	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	CD/ ($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	固含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	250	600	1 476	2 371
2	434	706	1 980	2 932
3	724	858	2 178	3 129
4	963	957	2 376	3 300

2.2 白水的 DCS 特性分析

白水中的不同组分对其性能参数的表现是不同的. 白水性能参数 COD、CD 和电导率等都可以间接地表现湿部白水的性质. 测定白水和 DCS 中的各个组分的参数, 明确各个组分对整个白水性能的贡献, 更有利于控制白水中的 DCS 成分和准确快捷地控制造纸湿部化学.

2.2.1 模拟白水中各组分分析

实验室制取模拟 3 次循环白水, 然后 2 000 r/min 离心 20 min 得到 DCS 水. 将得到的 DCS 水样利用 0.1 μm 微孔滤膜过滤得到 DS 水, 过滤掉的为 CS. 对其进行特性分析, 结果见表 2 和表 3.

表 2 白水、DCS、DS、CS 的固含量及灰分含量分析

样品	固含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	灰分含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
白水	0.64	0.47
DCS	0.60	0.42
DS	0.22	0.28
CS	0.38	0.14

表 3 白水、DCS、DS 的性能参数

样品	CD/($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
白水	858	2 178	724
DCS	789	1 380	612
DS	203	301	349

由表 2 可以看出, 白水与 DCS 水的固含量基本相当, 这是因为在白水离心过程中只离心掉了少量的悬浮物. 其中 DS 占 DCS 的 36.7%, CS 占 DCS 的 63.3%, 说明 DCS 水中的胶体类物质稍多一些. DCS 中灰分的含量约占 41.5%, 说明 DCS 水中含有较多的无机盐.

由表 3 可以看出, 白水中的 DCS 和 DS 对整个白水的 COD、CD 和电导率参数都有不同的贡献. 白水中由于含有细小纤维, COD 值很高, 约是 DCS 水 COD 值的 1.6 倍, 而 DS 中主要是一些溶解的无机盐

等, 对水体 COD 的贡献很少, 只占白水 COD 值的 13.8%, 说明 CS 中的胶体物质等是白水中 COD 的主要贡献者. 由表 3 还可以看出, CD 和电导率也主要来源于白水水中的 DCS 成分, 不同的是 DCS 中的 CS 成分主要的负电荷来源, 约占 74.3%, DS 成分是电导率的主要贡献者, 约占 57%.

2.2.2 存放时间对 DCS 水的 CD、浊度和电导率的影响

DCS 的主要成分是胶体和溶解物质, 其颗粒的粒径基本在胶体范围内, 除非体系的电性和 pH 等影响胶体电性和颗粒粒度的因素发生变化, 而破坏胶体的稳定性, 一般情况下 DCS 胶体颗粒是可以稳定存在的. 如表 4 所示, 在短时间内, DCS 胶体颗粒的稳定性较好, 体系的 CD 基本上不变, 随着时间的延长, 体系的 CD 值略有降低, 但变化不大.

表 4 存放时间对 CD、浊度和电导率的影响

存放时间/h	CD/($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	浊度/NTU
0	789	612	128
12	789	610	126
24	787	610	125
36	787	611	120
48	786	613	123
60	784	609	118
84	784	608	113
128	781	604	109

从表 4 可以看出, 随着存放时间的延长, DCS 水的电导率和浊度基本没有发生变化, 这可能是因为电导率主要是依靠溶解物质中的溶解离子, 胶体物质是 DCS 水样浊度的决定因素, 而 DCS 水样中溶解物质和胶体物质基本稳定, 所以, DCS 水的电导率和浊度随着时间的改变基本不发生什么变化.

2.2.3 pH 对白水 CD 值的影响

pH 对白水 CD 值的影响如图 2 所示.

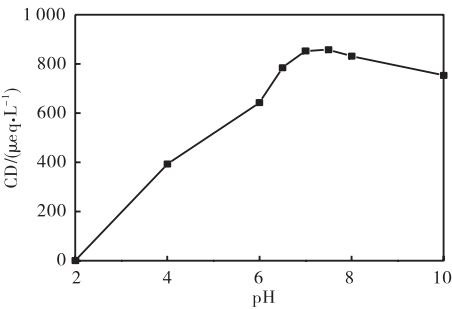


图 2 pH 对白水 CD 值的影响
Fig.2 Effect of pH values on the CD of DCS water

由图 2 可以看出,白水在 pH 为 7.5 左右时 CD 值较高,pH 继续增大对 DCS 水的 CD 值影响不大.但是随着 pH 的降低,DCS 水的 CD 值逐渐减小. pH 小于 2 时,DCS 水的 CD 值接近于零,电荷需求量基本消失,其间具体的各种物质的结构变化需进一步深入研究.但这一现象对优化制浆工艺,尤其是控制漂白终点 pH 以及缩短纸浆在碱性条件下和高温阶段的贮存时间,避免阴离子垃圾的产生具有重要的指导意义.

2.3 模拟白水中胶体的粒度分布

针叶木 BCTMP 白水中的胶体物质对造纸湿部化学和成纸质量会产生不良影响,其中胶体颗粒的粒度和分布是一个重要的影响因素.通过对 BCTMP 浆料白水中胶体粒度及其分布的测定,获得了白水中胶体物质的粒度分布规律.模拟 BCTMP 浆 DCS 水的粒度分布如图 3 所示.

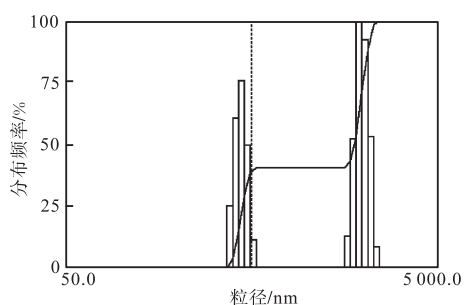


图 3 模拟 BCTMP 浆 DCS 水的粒度分布

Fig.3 Particle size distribution of DCS water from BCTMP

结合图 3 并查粒径具体分布数据得到如下结果:DCS 的粒径介于 0.1~1.0 μm 之间,属于胶体颗粒范畴. DCS 的粒径主要分布在两个区域:0.103~0.126 μm 和 0.284~0.365 μm . 颗粒粒径主要集中于 0.25~0.45 μm 范围内的属于木素和树脂类物质的胶体颗粒,而其他无机盐、聚糖类等物质的颗粒小于 0.22 μm ,所以白水 DCS 中含有较多的胶体和类胶体物质.

2.4 模拟白水 DCS 水样的碳水化合物分析

木材纤维原料中的纤维素和半纤维素或低聚糖等碳水化合物成分,在制浆和造纸过程中会进入生产过程水中,这些物质是 DCS 中溶解物质的主要组成部分.国外已有利用酸醇解后对 DCS 中的碳水化合物进行 GC 分析的报道,本实验采用 GC-MS 对 DCS 中的碳水化合物进行定性分析.

GC-MS 检测出的组分都是以三甲基硅烷化衍生物的形式存在的,而 BCTMP 白水中的糖类降解产物

可以被硅烷化,图 4 即为 DCS 水甲醇醇解产物的 GC-MS 谱图,检测出的物质主要是 DCS 中的碳水化合物.参比标准样品山梨醇的峰值图,得到检测峰的物质相对含量,如表 5 所示.

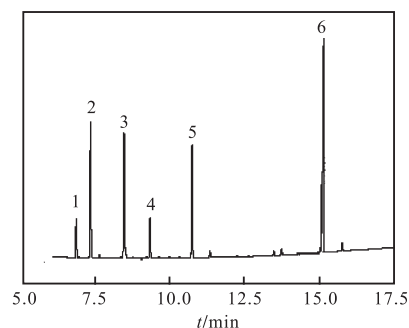


图 4 模拟 DCS 水甲醇醇解产物的 GC-MS 谱图

Fig.4 GC-MS chromatography of DCS water from BCTMP with methanol alcoholysis

表 5 模拟 DCS 水甲醇醇解产物的主要成分

Tab.5 Chemical compositions of DCS water alcoholysied with methanol

序号	成分	保留时间/min	相对含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	阿拉伯糖	6.8	3.71
2	木糖	7.2	6.05
3	甘露糖	8.8	4.80
4	半乳糖	9.3	3.21
5	山梨糖醇	10.7	30.00
6	葡萄糖	15.0	48.85

由表 5 可知,针叶木 BCTMP 浆料模拟 DCS 水甲醇醇解产物的主要成分是各种糖类,其中葡萄糖含量最高,为 48.85 mg/L ,占总组分的 73%.其次是木糖、甘露糖和阿拉伯糖,半乳糖含量相对较少.在 BCTMP 漂白过程中,加入的过氧化氢导致葡萄糖醛酸发生水解而大量溶出,导致 DCS 水中含有大量的葡萄糖;而过氧化氢漂白也会导致聚 α -乙酰基-葡萄糖、甘露糖发生脱乙酰化反应,使得脱乙酰化后葡萄糖、甘露糖溶出.而另一个重要的反应是过氧化氢导致半纤维素中聚半乳糖醛酸的释放反应,最终离子化的半乳糖醛酸占了 DCS 水中阳离子需要量的很大一部分,其半乳糖醛酸溶解机理可能与碱性条件下聚半乳糖醛酸的 β 消除反应有关.

2.5 模拟 DCS 水中脂肪酸和树脂酸的 GC-MS 分析

在纸浆中,树脂酸和脂肪酸虽然含量很少,但对制浆造纸过程及纸页质量带来很大的不利影响.本实验采用 GC-MS 直接对 DCS 中脂肪酸和树脂酸进行定性分析.色谱样品处理时采用 MTBE 作为有机

抽提剂,其结果如图 5 所示.

GC-MS 检测出的物质大多是 DCS 有机组分的甲基硅脂类或醚类. 不同的有机组分由于硅烷化过程中结构之间可能相互发生酯化作用,所测得的有机组分含量为相对含量. 其抽出物的主要成分如表 6 所示.

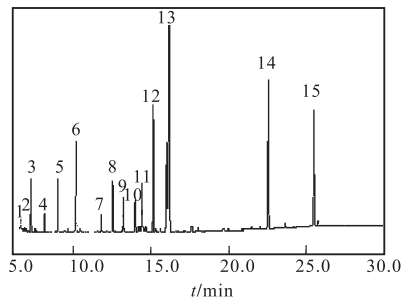


图 5 模拟 DCS 水 MTBE 抽提物的 GC-MS 谱图
Fig.5 GC-MS chromatography of DCS water extracted by MTBE

表 6 模拟 DCS 水 MTBE 抽提物的主要成分
Tab.6 Chemical compositions of DCS water extracted by MTBE

序号	成分	保留时间/min	相对含量/(mg·L ⁻¹)
1	阿拉伯糖	6.461	0.042
2	木聚糖	6.764	0.204
3	十四烷酸	7.272	1.566
4	油酸	8.188	0.500
5	蚁酸	9.151	1.749
6	十六烷酸	10.192	2.707
7	十七烷酸	11.825	0.960
8	肉桂酸	12.563	1.403
9	十八酸	13.289	1.039
10	海松酸	13.978	1.187
11	异海松酸	14.460	1.400
12	脱氢松香酸	15.190	4.287
13	松香酸	16.213	16.455
14	硬酯酸甘油油脂	22.587	5.216
15	β -谷甾醇酯	25.524	4.534

由表 6 可知,DCS 水的 MTBE 抽出成分主要包括:海松酸、异海松酸、脱氢松香酸等松香酸系列物质;蚁酸、十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸、肉桂酸等脂肪酸类物质;还有甘油酯和甾醇酯类物质等. 其中松香酸系列含量较高,是树脂的主要成分,脂肪酸含量相对较小,它和树脂酸、甘油酯类等是产生树脂障碍的主要成分,也是影响湿部化学的主要 DCS 成分.

3 结 论

- (1)DS 占 DCS 水的 36.7%,是电导率的主要表现者,CS 占 DCS 水的 63.3%,是负电荷的主要来源.
- (2)存放时间对 DCS 水物理化学性能的影响结果表明,除非体系的电性和 pH 等影响胶体电性和颗粒粒度的因素发生,在一般条件下胶体颗粒是可以稳定存在的,只有浊度和电导率会稍有降低.
- (3)DCS 的胶体粒径介于 0.1 ~ 1.0 μm 之间,属于胶体范畴. DCS 物质胶体粒径主要分布在两个区域:0.103 ~ 0.126 μm 和 0.284 ~ 0.365 μm . 白水 DCS 中含有较多的胶体和类胶体物质.
- (4)针叶木 BCTMP 浆料 DCS 水甲醇醇解产物主要成分各种糖类,其中葡萄糖含量最高,其次是木糖、甘露糖和阿拉伯糖,半乳糖的含量相对较少; BCTMP 浆料 DCS 水的 MTBE 抽出成分主要包括松香酸系列物质和脂肪酸类物质,还有甘油酯和甾醇酯类物质等.

参考文献:

[1] Linhart F,Auhorn W J,Degen H J,et al. Anionic trash: controlling detrimental substances[J]. Tappi Journal , 1987,70(10):79-85.

[2] Zhang X,Beatson R P,Cai Y J,et al. Accumulation of specific dissolved and colloidal substances during white water recycling affects paper properties [J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1999,25(6):206-210.

[3] Johnsen I A,Lenes M,Magnusson L. Stabilization of colloidal wood resin by dissolved material from TMP and DIP[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal,2004, 19(1):22-28.

[4] Rundlöf M,Eriksson M, Ström H,et al. Effect of Man-nanase and Lipase on the properties of colloidal wood ex-tractives and their interaction with mechanical pulp fines [J]. Cellulose,2002,9(2):127-137.

[5] Assarsson A,Croon I. Studies on wood resin,especially the change in chemical composition during seasoning of the wood[J]. Svensk Papperstidn,1963,66(21):876-883.

[6] 秦梦华,陈嘉翔,余家鸾. 马尾松磨木浆树脂的脂肪酶生物控制[J]. 中国造纸学报,1997,12(增刊):29-34.