



## 阳离子聚合物对废纸浆 DCS 稳定性及动电性的影响

陈启杰<sup>1,2</sup>, 陈夫山<sup>1</sup>, 胡惠仁<sup>1</sup>

(1.天津科技大学材料科学与化学工程学院,天津市制浆造纸重点实验室,天津 300457;  
2.长沙理工大学,长沙 410076)

**摘要:**研究了阳离子聚合物对废纸浆溶解和胶体物质(Dissolved and Colloidal Substances,DCS)稳定性和动电性的影响.结果表明:高电荷密度低分子质量的聚胺主要通过电荷补丁机理导致 DCS 失稳;较高电荷密度、较高分子质量的高取代度阳离子淀粉主要通过电荷补丁和桥联絮凝两种作用导致 DCS 失稳;低电荷密度高分子质量的阳离子聚丙烯酰胺主要通过桥联絮凝机理导致 DCS 失稳;在理论电荷等当点附近,DCS 动电性发生改变.

**关键词:** 阳离子聚合物; DCS; 稳定性; 动电性

中图分类号: TS 762.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510(2008)03-0033-05

## Effect of Cationic Polymers on the Stability and the Electrokinetic Characteristics of Dissolved and Colloidal Substances from Recycled Newspaper Pulp

CHEN Qi-jie<sup>1,2</sup>, CHEN Fu-shan<sup>1</sup>, HU Hui-ren<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin 300457, China; 2.Changsha University of Science and Technology, Changsha 410067, China)

**Abstract:** The effect of cationic polymers on the stability and the electrokinetic characteristics of dissolved and colloidal substances from recycled newspaper pulp were investigated in this paper. The results show that polyamine (PA) with high charge density and low molecular weight destabilizes the dissolved and colloidal substances (DCS) mainly by charge patch mechanism. The high cationic starch (HCS) with medium charge density and molecular weight destabilizes the DCS by charge patch and bridging flocculation together. The cationic polyacrylamide (CPAM) with low charge density and high molecular weight destabilizes the DCS mainly by bridging flocculation. The electrokinetic characteristic of DCS is changed when it is closed to the theoretical point of neutralization.

**Keywords:** cationic polymer; dissolved and colloidal substances; stability; electrokinetics

近些年来,随着造纸过程中废纸回用量的增加以及水回用率的提高,纸浆悬浮液中的杂质积累也越来越严重,其中,溶解和胶体物质(Dissolved and Colloidal Substances,DCS)是最主要的组分之一.这些物质结构性质复杂,在系统中参与了湿部化学反应,导致系统湿部化学的复杂性<sup>[1]</sup>.

DCS 大都带有负电荷,在纸浆悬浮液中以稳定的胶体形式存在,这种稳定是电荷稳定和位阻稳定的共同结果<sup>[2]</sup>.在抄纸过程中,加入阳离子聚合物作为助剂可以提高纸机的运行性并赋予纸张更好的性能,但同时这些阳离子聚合物的加入也会造成带阴电荷 DCS 的失稳,进而发生沉积或其他有害行为<sup>[3]</sup>.因

收稿日期: 2008-01-17; 修回日期: 2008-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20576102)

作者简介: 陈启杰(1980—),男,江西吉安人,讲师,博士研究生.

此,研究这些杂质粒子在阳离子聚合物存在下的稳定性和动电性是十分重要的. 本文主要研究几种阳离子聚合物(聚胺,高取代度阳离子淀粉,阳离子聚丙烯酰胺 CPAM)以及聚胺协同 CPAM 对废纸浆 DCS 稳定性和动电性的影响.

## 1 实验

### 1.1 主要原料

废纸浆:泰格林纸集团提供,由 70%的旧新闻纸和 30%的旧杂志纸组成,主要用于生产新闻纸;聚胺(Polyamine, PA):韩国娥林化学株式会社生产,电荷密度  $5.3 \times 10^{-3} \text{ eq/g}$ ;高取代度阳离子淀粉(High Cationic Starch, HCS):实验室自制,取代度 0.62;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM):取自泰格林纸集团,相对分子质量 500 万左右.

### 1.2 方法

#### 1.2.1 废纸浆 DCS 水样制备<sup>[4]</sup>

将废纸浆稀释到 2.0%的浆浓,在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ r/min}$  下搅拌 3 h,然后通过 DRF04 动态滤水仪( $60 \text{ } \mu\text{m}$  网)过滤,将所得滤液经过  $2000 \text{ r/min}$  离心 20 min(水中的固体悬浮物已去除),取上层清液即得到 DCS 水样. DCS 水样通过  $0.22 \text{ } \mu\text{m}$  的微孔滤膜,所得滤液为溶解物质(Dissolved Substances, DS)水样.

#### 1.2.2 阳离子聚合物对 DCS 稳定性和动电性的影响

取 100 mL DCS 水样,在  $100 \text{ r/min}$  的搅拌条件下加入一定量的阳离子聚合物(PA/HCS/CPAM),搅拌 15 min,测定溶液的 Zeta 电位和粒径;放置 24 h,测溶液的残余浊度.

#### 1.2.3 PA 协同 CPAM 对 DCS 稳定性和动电性的影响

取 100 mL DCS 水样,在  $100 \text{ r/min}$  的搅拌条件下加入 PA(用量为  $15 \text{ mg/L}$ ),搅拌 2 min,再加入一定量的 CPAM,搅拌 15 min,测定溶液的 Zeta 电位和粒径;放置 24 h,测溶液的残余浊度.

#### 1.2.4 粒径的测定

采用美国 Brookhaven 90Plus 型粒径测定仪测定.

#### 1.2.5 Zeta 电位的测定

采用美国 Brookhaven Zetaplus 型 Zeta 电位测定仪测定.

#### 1.2.6 浊度的测定

采用 HANNA 公司的 Lp2000-11 浊度仪测定.

### 1.2.7 胶体电荷的滴定

DCS 水样的阳离子需求和阳离子聚合物的阳电荷密度采用德国 Mutek 公司 PCD03 型胶体电荷自动测定仪测定. 标准阳离子滴定液为  $0.1 \text{ mmol/L}$  的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC),标准阴离子滴定液为  $0.1 \text{ mmol/L}$  的聚乙烯醇硫酸钾(PVSK).

## 2 结果与讨论

### 2.1 DCS 水样基本物化性质

废纸浆 DCS 和 DS 水样的基本物化性质见表 1. 从表 1 可以看出:废纸浆 DCS 水样呈碱性;DS 水样的浊度很小,DCS 水样的浊度主要由胶体物质(Colloidal Substances)贡献,一般胶体体系浊度的大小可以间接表征胶体浓度的大小<sup>[5]</sup>,在 DCS 水样中加入阳离子聚合物,然后除去失稳物质,由 DCS 体系中残余浊度的大小可以间接反应 DCS 体系的失稳程度;DS 水样的 Zeta 电位很小,DCS 水样的 Zeta 电位主要反映胶体组分的动电性质;DS 是 DCS 水样中阳离子需求的主要来源,具有较高的阴电荷密度;DCS 的平均粒径大于 DS 的平均粒径,粒径的大小将影响到 DCS 的稳定性.

表 1 DCS 水样基本物化性质

Tab. 1 Physicochemical characteristic of DCS sample

水样	pH	浊度 /NTU	Zeta 电位 /mV	电荷密度 / $10^{-3} \text{ eq} \cdot \text{L}^{-1}$	平均粒径 /nm
DCS	8.2	64.7	-30.28	-0.11	314.4
DS	8.1	0.78	-1.12	-0.09	117.3

### 2.2 阳离子聚合物对 DCS 水样的理论电荷等当点

采用胶体滴定的方法确定了几种阳离子聚合物对 DCS 水样的理论电荷等当点,从表 2 可以看出,在 pH8.2 时,PA 的电荷密度最高,为  $5.3 \times 10^{-3} \text{ eq/g}$ ,HCS 和 CPAM 的电荷密度较低,一般电荷密度越高,完全中和 DCS 体系阴电荷的理论等当点越小.

表 2 阳离子聚合物电荷密度及其对 DCS 水样理论电荷等当点

Tab. 2 Charge density of the cationic polymer and its theory charge neutralization point to DCS

阳离子聚合物	电荷密度/ $10^{-3} \text{ eq} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH8.2)	理论等当点 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
PA	5.3	20.7
HCS	0.72	152.8
CPAM	0.48	229.2

### 2.3 PA 对 DCS 稳定性和动电性的影响

PA 具有高的电荷密度和低的分子质量,是一种目前新闻纸厂常用的阴离子垃圾捕捉剂.从图 1 可以看出,当 PA 加入量小于 10 mg/L 时,DCS 体系的浊度有所上升,平均粒径略有增大.这是由于 PA 和 DCS 生成了聚电解质复合体的缘故,由于加入量较少,在生成聚电解质复合体过程中,PA 起主要作用,此时,随着 PA 用量的增加,主要增加的是聚电解质复合体的数量<sup>[5,6]</sup>.由图 2 可以看出,PA 加入量较少时,对体系 Zeta 电位影响不大.

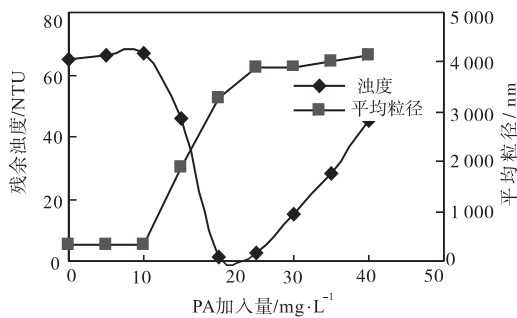


图 1 PA 对 DCS 稳定性的影响

Fig. 1 Effect of PA on the stability of DCS

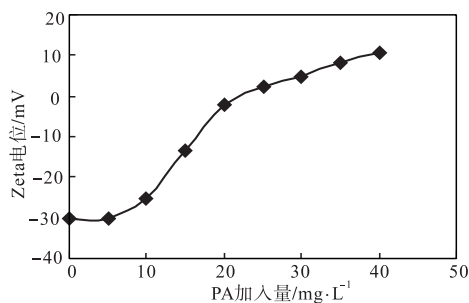


图 2 PA 对 DCS 的 Zeta 电位的影响

Fig. 2 Effect of PA on the Zeta potential of DCS

综合分析,当 PA 加入量为 20 mg/L,接近理论等当点时,DCS 体系的残余浊度接近于零,DCS 完全失稳,此时体系 Zeta 电位也接近零,说明 PA 造成 DCS 失稳的主要作用是电荷补丁机理. PA 的阳电荷中和 DCS 中的所有阴电荷,生成较大的聚电解质复合体而被除去,使体系残余浊度接近于零.

当 PA 用量超过等当点为 25 mg/L 时,这时聚电解质复合体的生成主要取决于 DCS 组分,PA 的加入主要使聚电解质复合体的大小增大<sup>[5,6]</sup>,使体系平均粒径继续增大,但残余浊度略有上升;此时 DCS 体系的动电性质发生变化,为+2.52 mV;当 PA 用量过大,使生成的聚电解质复合体带有较高的正电荷,颗粒组分之间主要以静电斥力为主互相排斥,而使

DCS 体系部分重新稳定 (restabilized)<sup>[6]</sup>,体系浊度上升.

### 2.4 HCS 对 DCS 稳定性和动电性的影响

高取代度阳离子淀粉具有较高的电荷密度和较高的分子质量,同时具有特殊的多羟基环状分子结构,有研究表明<sup>[7]</sup>,将阳离子取代度为 0.8 的 HCS 处理过氧化氢漂白热磨机械浆中的 DCS,具有很好的效果.从图 3、4 可以看出,少量 HCS 的加入,使 DCS 体系残余浊度略有升高,平均粒径有所增大,Zeta 电位略有增大.当 HCS 加入量为 120 mg/L,大约为理论等当点的 78.5%时,DCS 平均粒径很大,残余浊度接近零,表明体系完全失稳,由 DCS 的动电性可知,此时 DCS 体系的 Zeta 电位为 -11.34 mV,说明 HCS 使 DCS 体系失稳是电荷补丁和架桥絮凝共同作用的结果,而使 HCS 加入量未达到其理论等当点就使 DCS 体系完全失稳,一般对于 HCS,电荷密度越高,补丁作用的加强会在一定程度上削弱桥联作用<sup>[7]</sup>,HCS 使体系完全失稳的用量介于 0.5~1.0 倍的理论等当点也证明了其电荷补丁作用要大于桥联作用.

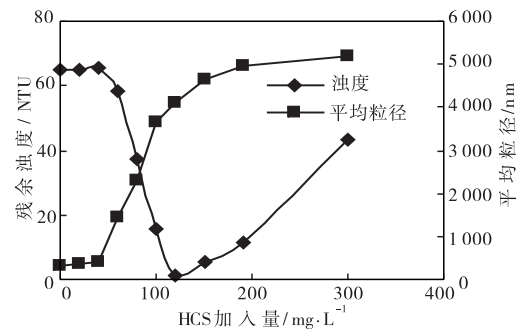


图 3 HCS 对 DCS 稳定性的影响

Fig. 3 Effect of HCS on the stability of DCS

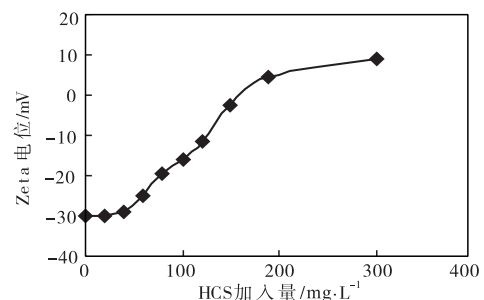


图 4 HCS 对 DCS 的 Zeta 电位的影响

Fig. 4 Effect of HCS on the Zeta potential of DCS

当 HCS 加入量超过理论等当点,DCS 体系平均粒径继续增大,不过由于体系的动电性质发生改变,Zeta 电位变为正值,体系粒子之间主要以静电斥力为主,电荷的稳定和空间位阻稳定 (steric stabilization)

使体系部分粒子重新稳定<sup>[5]</sup>, 残余浊度有所升高, 当 HCS 加入量达 300 mg/L 时, 体系浊度仍不能恢复到原始 DCS 的水平.

### 2.5 CPAM 对 DCS 稳定性和动电性的影响

实验所用的 CPAM 是一种低电荷密度高分子质量的聚合物, 常用作造纸湿部的助留助滤剂. 从图 5、6 可以看出, 当 CPAM 加入量较少, 为 10 mg/L 时, DCS 体系残余浊度升高, 平均粒径增大, Zeta 电位略有上升, 这可能是由于少量 CPAM 的加入, 由于其高分子质量的长链结构, 使其通过桥联作用与 DCS 生成较大的聚电解质复合体, 平均粒径增大, 但生成的聚电解质复合体不是足够大, 平均粒径仅为 645.2 nm, 经过静置 24 h, 不足以被沉降除去, 因此, 体系浊度有所上升.

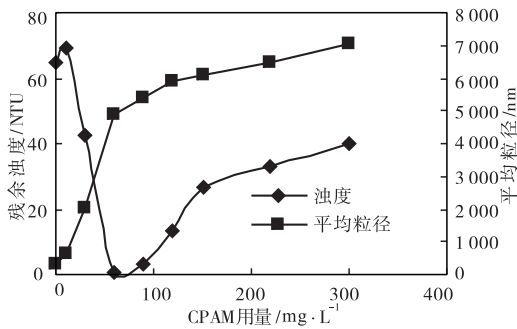


图 5 CPAM 对 DCS 稳定性的影响

Fig. 5 Effect of CPAM on the stability of DCS

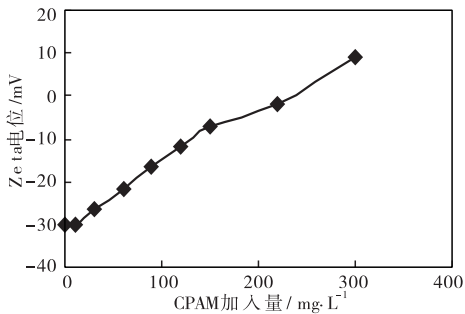


图 6 CPAM 对 DCS 的 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effect of CPAM on the Zeta potential of DCS

当 CPAM 加入量为 60 mg/L, 大约为理论等当点的 26.2% 时, 体系浊度接近于零, DCS 完全失稳, DCS 体系的 Zeta 电位仍然为负值而且较小, 为 -21.67 mV. 这表明 CPAM 造成 DCS 失稳的主要作用是桥联絮凝机理, 通过“架桥”的絮凝机理, 使 DCS 体系中颗粒足够大而完全失稳除去. 随着 CPAM 加入量的继续增大, DCS 体系的平均粒径逐渐增大, Zeta 电位值逐渐增大, 当用量超过理论等当

点时, Zeta 电位变为正值, 但 DCS 体系残余浊度逐渐升高, 说明 DCS 有部分粒子重新稳定, 在用量为 300 mg/L 时, 体系浊度仍不能恢复到失稳前的水平. CPAM 过量的加入导致 DCS 体系部分重新稳定的原因主要包括电荷稳定和空间位阻稳定<sup>[5]</sup>, 在理论等当点之前, Zeta 电位仍然为负值时, DCS 体系部分重新稳定主要是由于空间位阻稳定; 在理论等当点之后, Zeta 电位变为正值时, DCS 体系部分重新稳定主要是由于空间位阻稳定和静电斥力共同作用的结果.

### 2.6 PA 协同 CPAM 对 DCS 稳定性和动电性的影响

在造纸湿部控制 DCS 过程中, 采用固着剂和助留剂协同作用控制去除 DCS<sup>[9]</sup>, 即先加入低分子质量高电荷密度的固着剂, 然后再加入高分子质量低电荷密度的助留剂来协同, 使系统中的 DCS 沉积在纤维上而被除去, 并取得较好的效果. 实验研究了高电荷密度低分子质量的 PA 协同低电荷密度高分子质量的 CPAM 对 DCS 稳定性和动电性的影响, 结果如图 7、8 所示.

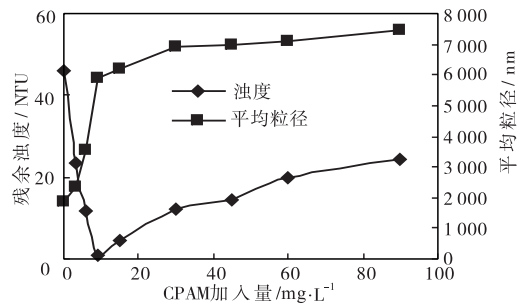


图 7 PA 协同 CPAM 对 DCS 稳定性的影响

Fig. 7 Effect of interaction between PA and on the stability of DCS

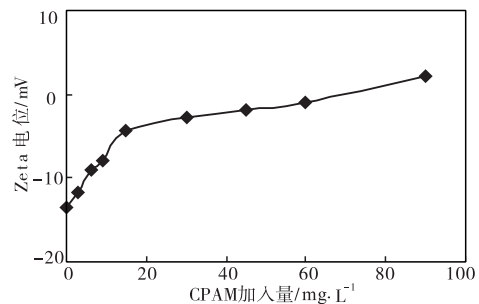


图 8 PA 协同 CPAM 对 DCS 的 Zeta 电位的影响

Fig. 8 Effect of interaction between PA and CPAM on the Zeta potential of DCS

由图 7、8 可以看出, 当在 DCS 中加入 15 mg/L

PA后,随着CPAM的加入,体系残余浊度逐渐下降,DCS体系平均粒径逐渐增大,Zeta电位逐渐升高;当CPAM用量为9 mg/L时,仅为CPAM理论等当点的14.2%(PA中和后DCS体系的阴离子电荷完全靠CPAM中和的理论等当点为63.5 mg/L),体系残余浊度接近零,DCS完全失稳,说明PA协同CPAM作用首先通过PA的电荷补丁作用生成粒径较小的聚电解质复合体,然后通过CPAM的桥联作用絮聚聚电解质复合体,使粒径变大而更易被除去,残余浊度降低,协同作用大于单独CPAM对DCS的失稳程度.随着CPAM的继续加入,体系粒径逐渐增大,残余浊度又逐渐增大,说明体系在电荷稳定和空间稳定作用下,部分DCS重新稳定;体系Zeta电位随着CPAM理论等当点的到达,Zeta电位由负变为正,此时体系电荷性质发生逆转.

### 3 结 论

(1) 阳离子聚合物是造成废纸浆DCS失稳的一个重要因素,其对DCS稳定性和动电性的影响与阳离子聚合物本身的电荷密度和分子质量的大小有关,对高电荷密度低分子质量的PA主要通过电荷补丁机理导致DCS失稳;较高电荷密度较高分子质量的HCS主要通过电荷补丁和桥联絮凝两种作用导致DCS失稳,其中电荷补丁作用要大于桥联絮凝作用;低电荷密度高分子质量的CPAM主要通过桥联絮凝机理导致DCS失稳;在理论电荷等当点附近,DCS动电性发生改变.

(2) PA协同CPAM作用废纸浆DCS,主要是通过PA的电荷补丁作用和CPAM的桥联絮凝作用协同导致DCS失稳,其协同效果要大于单独CPAM对DCS的作用效果.

### 参 考 文 献:

- [1] Martin A, Orlando J, Richard A. Control of tacky deposits on paper machines—a review [J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2006, 21 (2): 154—162.
- [2] Sundberg K, Thornton J, Pefersson C. Calcium-induced aggregation of dissolved and colloidal substances in mechanical pulp suspensions [J]. *JPPS*, 1994, 20 (11): 317—324.
- [3] 李宗全, 詹怀宇, 孔凡功, 等. 阳离子聚合物对二次胶黏物稳定性及沉积性能的影响 [J]. *中国造纸*, 2005, 24 (8): 13—17.
- [4] 王旭, 詹怀宇, 赵光磊, 等. 新闻纸厂过程用水DCS的来源与清除 [J]. *中国造纸*, 2003, 22 (7): 1—4.
- [5] Jan N, Olal L, Jarl B. Dissolved and colloidal substances from mechanical pulp suspensions—stability and flocculation behaviour [J]. *Colloidal and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 104: 137—143.
- [6] Huo X, Venitti R. Effect of cationic polymers, salts and fibres on the stability of model micro-stickies [J]. *JPPS*, 2001, 27 (6): 207—212.
- [7] Bobacka V. The influence of charge density of cationic starch on dissolved and colloidal material from peroxide bleached thermomechanical pulp [J]. *Colloidal and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 152: 285—292.
- [8] Hannuksela T, Holmbom B. Stabilization of wood-resin emulsion by dissolved galactoglucomannans and galactomannans [J]. *JPPS*, 2004, 30 (6): 159—164.
- [9] 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.