



中水在造纸过程中的应用特性

郭建欣, 陈夫山

(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)

摘要: 分别以中水和清水作为造纸过程抄造用水进行漂白木浆的抄造并模拟白水的封闭循环, 分析比较它们对白水水质变化特性以及纸机湿部化学性质的影响. 结果发现: 模拟白水循环时, 总溶解固体、电导率、悬浮固体和硬度等参数, 中水组要显著高于清水组; 化学耗氧量、浊度、阳离子需求量等参数, 中水组比清水组略高; 使用中水要比使用清水抄造时浆料的滤水性能和留着性能差. 用中水代替清水进行抄造, 对纸机湿部化学性质、白水封闭循环程度及纸张物理性能均有一定的影响, 需要通过水质分析, 并采取相应措施与方法来预防相关问题的发生.

关键词: 中水利用; 纸张物理性能; 白水循环

中图分类号: TS762.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2007) 03-0024-05

Appliance Performance in Papermaking Industry Using Reclaimed Water as Process Water

GUO Jian-xin, CHEN Fu-shan

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

Abstract: In this paper, reclaimed water and fresh water were used as papermaking process water respectively to simulate their differences in the changes of water qualities by different times of white water recirculation, and the influences on wet-end chemistry were compared between them. The results showed that in white water recirculation process, TDS, conductivity, SS and water hardness those for reclaimed water were much higher than those for fresh water, and COD, turbidity, cationic demand those for reclaimed water were a little higher than those for fresh water. Using reclaimed water showed slightly worse performances on retention and drainage than using fresh water. There would be some deterioration in wet-end characteristics, paper physical properties and whitewater closure degree if reclaimed water was used as papermaking process water. So strict water quality examination and controlling strategies would be necessary to prevent the related problems from happening.

Keywords: usage of reclaimed water; paper physical properties; white water recirculation

“中水”主要是指城市工业污水或生活污水经过处理后达到一定的水质标准、可在一定范围内重复使用的水, 因其水质介于生活饮用水水质和允许排放污水水质标准之间, 或者说水质介于上水与下水之间, 故取名为“中水”^[1-3]. 目前“中水”已经开始用于工业冷却、煤矿洗选、电厂冲灰、洗车、冲刷厕所、农业灌溉和城市绿化等方面, 从而节省了大量的淡水资源. 对于我国这样一个人口众多, 人均淡水资源仅为世界人均水资源占有量1/4的缺水大国而言^[4], 中水的有效利用将会大大改善人民生活 and 工业用水贵而难的窘境. 尽管如此, 目前我国每年都有大量的中水被

浪费, 中水资源并未得到充分的利用.

另一方面, 作为用水大户之一的制浆造纸工业, 在2003年1月6日《造纸产品取水定额》的政策出台以后, 其用水量大大受限, 产业的运行和发展面临着巨大的挑战, 为此造纸工作者不得不寻找多种解决途径, 其中“纸机白水封闭循环回用”技术的出现与发展已成为一个重要的节水途径和方法. 纸机白水的封闭循环不仅降低了造纸工业对清水的需求, 而且纤维、填料以及热量的回收减少了纤维和填料的流失以及生产对煤炭、原油等能源的消耗, 从而降低了成本, 提高了生产效率^[5]. 尽管如此, 目前造纸工业对水资

收稿日期: 2006-11-28; 修回日期: 2007-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20576102)

作者简介: 郭建欣 (1982—), 女, 天津人, 硕士研究生.

源的需求量仍然很大,一些工厂的清水使用量甚至超出了国家规定的用水量,因此,如果可以使中水代替清水作为抄造过程用水,对于促进中水资源的有效利用、淡水资源的节约保护以及造纸工业的可持续性发展都将起到十分积极的作用。

本研究在实验室条件下将中水作为造纸用水,同时模拟工厂的白水封闭循环,考察其水质变化的特点以及对纸机湿部化学性质的影响,为中水造纸尽早实现工业化提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

纸浆为市售的漂白硫酸盐针叶木和阔叶木浆;中水取自天津纪庄子再生水厂,采用天津市纪庄子污水处理厂二沉池出水,连续流微滤膜(CMF)并臭氧脱色消毒处理工艺,出水指标见表1。作为对比用的清水是将实验室用自来水经中速定性滤纸过滤后的去浊度水。

表1 中水水质指标

Tab. 1 Quality of reclaimed water

测定指标	结果
浊度/FTU	0.5
溶解性固体/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	741.5
悬浮性固体/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	14.5
色度	20
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	828
pH	6.5~8.0
$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50
总硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	180
阳离子需求量/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	12.41

1.2 实验方法

1.2.1 白水循环

取一定量的漂白硫酸盐针叶木和阔叶木混合浆,浆料配比 $m(\text{针}):m(\text{阔})=4:6$,用 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的温水浸泡2h,然后用标准纤维疏解机疏解(30000转),打浆后稀释成浆浓为0.5%的浆料备用。按阳离子淀粉(取代度为0.03)、AKD胶料、 CaCO_3 的顺序向浆料中加入助剂和填料并搅拌均匀。收集由动态滤水仪滤出的全部滤液作为首次循环白水;该白水经中速定性滤纸过滤除去部分悬浮物后重复上述的操作即得一次循环白水;依次重复共考察至10次循环白水为止。

1.2.2 水质分析

通过测定pH、总溶解固体(TDS)、悬浮固体(SS)、浊度、电导率、钙镁离子总硬度、化学耗氧量(COD)及阳离子需求量等参数的变化来表征水质的变化^[6]。其中TDS与SS采用过滤恒重法(GB 11901-

89);COD采用重铬酸钾法(GB 11914-89);总硬度采用EDTA滴定法(GB 7477-87);浆料的阳电荷需求量采用德国BTG公司的PCD03型电荷测定仪测定,电导率、浊度和酸度分别用意大利Hanna Instrument公司的HI98303型电导率仪、LP2000-11型浊度仪和HI98107型酸度仪测定。

1.2.3 浆料动电特性和滤水性能的测定

浆料的Zeta电位用德国BTG公司SZP06型Zeta电位仪测定;浆料的滤水速度是通过记录最初30 s内DDT-0305S动态滤水仪的滤液质量来确定。

1.2.4 纸页抄造及物理性能测定

使用漂白硫酸盐针阔混合浆抄造纸张,其中浆料配比为 $m(\text{针}):m(\text{阔})=3:7$,打浆度 $34\sim 35^\circ\text{SR}$,药品的加入顺序为:阳离子淀粉、AKD胶料、重质碳酸钙、CPAM和膨润土,每加入一种药品后均需混合搅动2min,纸张定量控制在 $(70 \pm 2) \text{g}/\text{m}^2$,阳离子淀粉、AKD、碳酸钙、CPAM和膨润土助剂的加入量分别为绝干浆的1%、0.02%、20%、0.03%和0.25%。

纸张的光学性能与机械性能按相关国家标准测定,施胶度用液体渗透法(GB/T 461.3-1989)测定。

1.2.5 数据分析

为确定中水与清水抄造出的纸张的相关性能是否存在差异,将应用两种水所得的相应重复数据用T-test统计方法进行比较。

2 结果与讨论

2.1 白水循环过程中的水质参数的变化

图1—图4显示的分别是TDS、SS、水质硬度和电导率等参数随白水循环次数的变化情况。由图可知,TDS、SS、水质硬度和电导率均随循环次数的增加而增加。在白水循环之前中水的相应数值就比清水高出1~2倍,且这种差异在循环过程中一直保持着,也就是说中水与清水相比总是含有更多溶解性的和不溶性的固体,特别是无机盐类物质的含量较高。

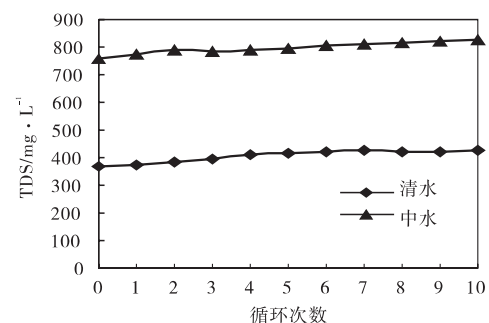


图1 循环次数对白水中TDS的影响

Fig. 1 Effect of different recirculation times on TDS

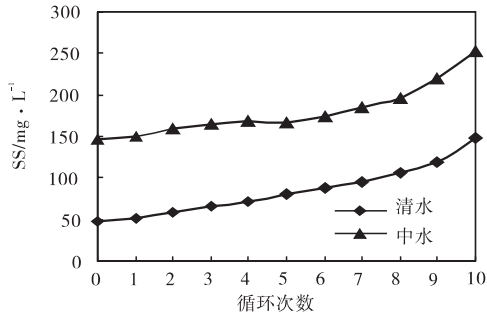


图2 循环次数对白水中 SS 的影响

Fig. 2 Effect of different recirculation times on SS

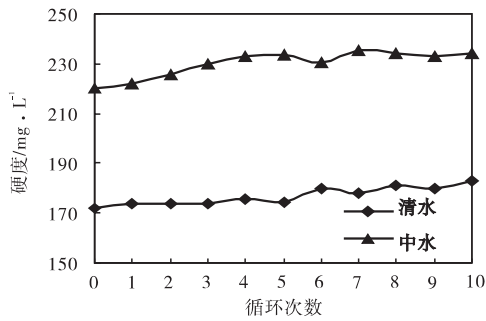


图3 循环次数对白水中硬度的影响

Fig. 3 Effect of different recirculation times on water hardness

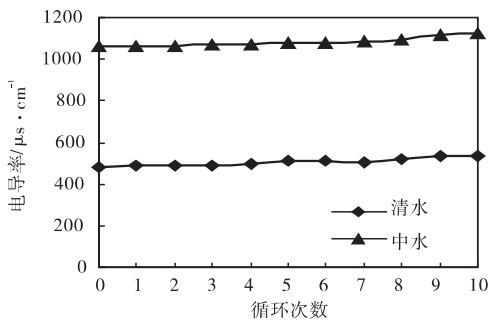


图4 循环次数对白水电导率的影响

Fig. 4 Effect of different recirculation times on conductivity

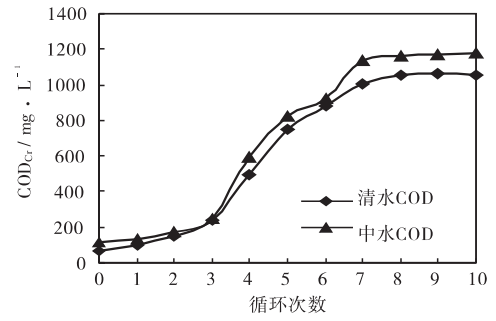


图5 循环次数对 CODCr 的影响

Fig. 5 Effect of different recirculation times on CODCr

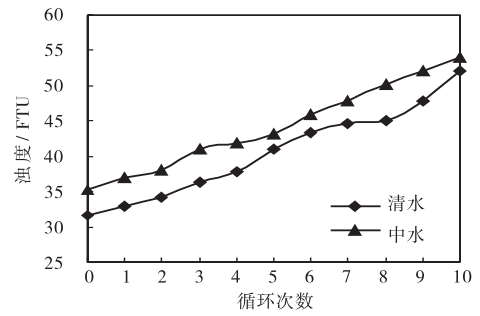


图6 循环次数对浊度的影响

Fig. 6 Effect of different recirculation times on Turbidity

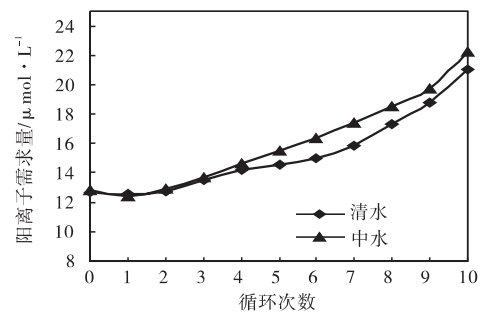


图7 循环次数对阳离子需求量的影响

Fig. 7 Effect of different recirculation times on cationic demand

图5、图6、图7分别是白水COD_{Cr}、浊度和阳离子需求量随白水循环次数的变化情况。对于这三个参数，尽管也随着循环次数的增加而增加，但是与图1至图4不同的是，中水组和清水组数据的差别不是很大。对于COD_{Cr}而言，在同次循环中，前几次循环时中水组和清水组的数据相差不大，随着循环的继续进行，两者的差距略有增大的趋势。从图5可知，第4次循环后COD_{Cr}的增加速度明显变快，这可能是由于阳离子淀粉等助剂与纤维间的吸附能力逐步减弱所造成的。

2.2 对湿部化学影响

表2为使用中水和清水进行配浆时纸浆纤维的Zeta电位。表中使用漂白混合木浆m(针):m(阔)=3:7，第一组是在浆料中未添加任何助剂与填料时的测定结果，第二组则是模拟了静电复印纸的抄造工艺，即按1.2.4节所示的实验方法抄造后测得的结果。表中的数据显示，在未添加任何化学助剂时，中水组浆料的Zeta电位远高于清水组，这是因为中水比清水含有更多的无机盐类物质，这些无机盐类的阳离子(可能是Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等)被吸附到纤维表面导致了更高的Zeta电位。添加了化学药品之后，中水组和

清水组的Zeta电位都有了一定的提高,且中水组仍保持了较高的Zeta电位,但是相对第一组的空白实验而言,清水组Zeta电位上升了12 mV明显比中水组4.5 mV的上升速度快,这说明中水中含有的大量的无机盐离子优先吸附于纤维上,从而降低了纤维对其他化学助剂的吸附程度^[7].

表 2 Zeta电位的比较

Tab. 2 Comparison of Zeta potential between fresh water and reclaimed water mV

空白组		拟静电复印纸组	
清水	中水	清水	中水
-16.7	-5.9	-4.7	-1.4

为进一步证实上述观点,采用漂白针叶木浆分别加入各种化学药品后进行了纸张的抄造和湿部化学性质的测定,并将相应的数据进行了比较.

表 3 是在浆中仅添加阳离子淀粉后进行抄造的实验结果.经 T-test 检验后发现,中水组纸张的物理强度性能可认为与清水组相同.由此可知,中水抄造漂白木浆时对纤维间的结合强度并未产生明显的影响.

表 3 中水、清水对阳离子淀粉增强效果的影响

Tab. 3 Effect on Cst strengthen effect of using fresh water or reclaimed water

测定指标	清水	中水	P 值
抗张指数/ $N \cdot m \cdot g^{-1}$	100.69	98.93	0.51
撕裂指数/ $mN \cdot m^2 \cdot g^{-1}$	9.26	9.18	0.06
耐折次数/次	735	681	0.23

表 4 是在浆中加入碳酸钙、CPAM 和膨润土后的动态滤水实验结果,通过 T-test 检验可以看出中水组和清水组的滤水速度没有明显的差别,只是中水组的浊度高于清水组,这说明中水中含有的较多的可溶性物质对阳离子聚丙烯酰胺在纤维上的吸附产生了一定的影响,从而使助留效果变差.

表 4 中水、清水对纸料留着与滤水性能的影响

Tab. 4 Effect on retention and drainage of using fresh water or reclaimed water

测定指标	清水	中水	P 值
浊度/FTU	42.34	47.50	0.03
滤水速度/ $g \cdot 30s^{-1}$	596	600	0.24

表 5 是在浆中仅加入 AKD 胶料后对纸张施胶度的测定结果,经 T-test 分析表明中水组与清水组纸张的施胶度并无明显差别.

表 5 中水、清水对 AKD 施胶效果的影响

Tab. 5 Effect on AKD sizing degree of using fresh water or reclaimed water

测定指标	清水	中水	P 值
施胶度/s	31	29	0.14

表 6 是按 1.2.4 节模拟静电复印纸工艺抄造出的纸张的物理性能测试结果,T-test 检验后发现,在此工艺条件下,清水组与中水组抄造的纸张在白度、不透明度、抗张指数和施胶度等方面均可认为无差别,这与前面所得结果一致.但两组的灰分却有较为明显的差异,中水组的纸张灰分低于清水组,这是因为中水中的可溶性物质影响了助留体系的留着性能.

表 6 静电复印纸纸张性能比较

Tab. 6 Comparison of Static copy paper physical properties between fresh water and reclaimed water

测定指标	清水	中水	P 值
白度/%	82.55	83.22	0.09
不透明度/%	82.68	81.39	0.06
抗张指数/ $N \cdot m \cdot g^{-1}$	45.88	46.14	0.42
施胶度/s	33.70	33.00	0.28
灰分/%	15.21	13.64	0.03

白水循环过程中与纸张抄造性能密切相关的滤水速度的变化情况见图 8.从图中可以看出,虽然随循环次数的增加,滤水速度的变化情况并不稳定,但对比中水组和清水组滤水速度的一次线性趋势线可知,随着循环次数的增加,中水组和清水组的滤水速度均呈一定的下降趋势,并且中水组的滤水速度低于清水组,其主要原因可能是在循环过程中中水比白水积累了更多的非过程元素,从而对助剂的助滤效果产生了一定的影响.

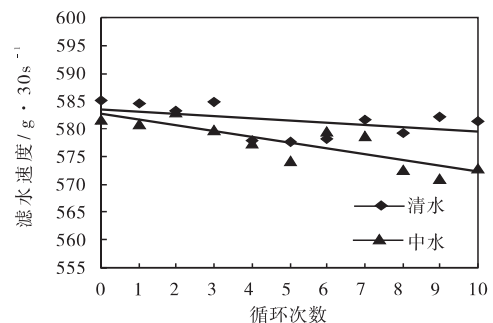


图 8 循环次数对滤水速度的影响

Fig. 8 Effect on drainage speed of different recirculation degree

需要指出的是,由于国家对中水水质尚没有明确统一的标准,故各地方中水厂的出水指标不甚相同,

因此在实际使用过程中可能会有很大的差别,故在实际应用前对中水水质的检测和控制具有十分重要的作用.

3 结 论

(1)水质分析结果表明,中水含有较多的不溶性和可溶性固体杂质,特别是无机盐类物质的含量较高,而COD、阳离子需求量等参数较低;利用中水代替清水进行抄造,在不循环的情况下,中水纸张的物理性能与清水组无明显差异,就此而言中水在造纸工业中的应用具有一定的可行性.

(2)模拟白水循环实验说明, TDS、电导率、SS和硬度等参数,中水组比清水组高,但COD、阳离子需求量和滤液浊度等参数,两组差别不大.

(3)利用中水代替清水进行抄造,对纸机湿部化学性质以及抄造系统的白水封闭循环均有一定程度

的影响,在用中水抄纸白水循环时浆料的滤水性能在一定程度上变差.

参 考 文 献:

- [1] 许春生,高艳玲,吕炳南. 中水回用和城市经济发展[J]. 低温建筑技术, 2005(2): 104—105.
- [2] 詹俊英,赵海华. 谈建筑小区中水回用[J]. 工程建设与设计, 2004(11): 34—35.
- [3] 黎卫东. 中水回用技术研究[J]. 广东化工, 2005(2): 25—26.
- [4] 黄守宏. 关于建设节水型社会的若干思考[J]. 中国水利, 2005(13): 28.
- [5] Yu Feng Xu, Yu Lin Deng. The buildup of dissolved solids in closed white water systems [J]. Tappi Journal, 2004, 3(8): 17.
- [6] 何北海,钱丽颖,赵光磊. 回用水的水质界定参数及其界定方法—造纸过程水系统封闭的技术对策探讨之二[J]. 中国造纸学报, 2003, 18(1): 164—167.
- [7] 陈嘉翔. 废纸回用时发生胶粘物问题的来龙去脉[J]. 中华纸业, 2003, 24(9): 53—56.

(上接第11页)

内快速达到吸附平衡,磺胺噻唑和磺胺二甲吡啶对氯霉素人工抗体的交叉反应小,分别为9.71%和6.24%. 将其应用于食品中,氯霉素残留的快速检测具有相当的优势.

致谢:感谢天津科技大学理学院的邓启良老师和景作亮老师在研究中的指导和帮助.

参 考 文 献:

- [1] Andrzej P, Jan Z, Jolanta N. Evaluation of sample preparation for control of chloramphenicol residues in porcine tissues by enzyme-linked immunosorbent assay and liquid chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 483: 307—311.
- [2] Pascal M, Veronique P, Eric G, et al. Determination of the antibiotic chloramphenicol in meat and seafood products by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 994: 75—84.
- [3] 颜流水,黄智敏,蒲守智,等. 氯霉素分子印迹聚合物的制备研究[J]. 南昌航空工业学院学报:自然科学版, 2005, 19(1): 1—5.
- [4] Nathalie L, Christopher J, Allender J, et al. Current status of molecularly imprinted polymers as alternatives to antibodies in sorbent assays[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 510: 139—145.
- [5] Zhou Jie, He Xiwen. Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymer selective for 2-aminopyridine[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 381: 85—91.
- [6] Hakan S A, Jesper G K, Sergey A, et al. Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymers II. Influence of monomer template ratio and sample load on retention and selectivity[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 848: 39—49.