

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190078

Fenton 氧化预处理化学机械浆纤维表面 及其打浆能耗的影响

潘 丽, 解玉佳, 王 徵, 李 群

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用大分子羧甲基纤维素(CMC)负载 Fe^{2+} 催化剂对化学机械浆纤维表面进行芬顿氧化改性. 通过扫描电子显微镜和能谱仪(SEM-EDS)分析了 CMC 吸附 Fe^{2+} 催化剂的情况; 通过测定纤维羧基含量以及分析纤维形态、比打浆能耗、零距抗张强度和抗张指数, 探究了 Fenton 氧化预处理对纤维的形态、自身强度以及比打浆能耗和纸页抗张指数的影响. 研究表明, 经过 Fenton 表面氧化预处理后的纸浆纤维, 其纤维形态和自身强度基本不受影响, 与未经处理的原浆纤维相比, 当打浆 8 000 转时, Fenton 表面氧化预处理后的纸浆纤维比打浆能耗下降 31%, 抗张指数提高 18.1%.

关键词: 化学机械浆; Fenton 反应; 表面氧化; 比打浆能耗; 抗张指数

中图分类号: TS721⁺.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2020)04-0031-05

Oxidation Pretreatment of the Fiber Surface of Chemical Mechanical Pulp Using Fenton Reaction

PAN Li, XIE Yujia, WANG Zheng, LI Qun

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

Abstract: The surface of chemical mechanical pulp was modified by Fe^{2+} catalyst supported by CMC. The mechanism of Fe^{2+} adsorption by CMC was analyzed with SEM-EDS. By measuring the content of carboxyl group in the fiber, analyzing the fiber form, specific beating energy consumption, zero-distance tensile strength and index, the influence of Fenton oxidation pretreatment on fiber form, strength, specific beating energy consumption and page tensile index was studied. The results showed that the fiber morphology and self-strength of the pulp fiber after the surface oxidation pretreatment with Fenton were basically unaffected. Compared with the untreated pulp fiber, when the pulp fiber's surface pretreated with Fenton was beaten at 8 000 r, the beating energy consumption of the pulp fiber was reduced by 31% and the tensile strength index was increased by 18.1%.

Key words: chemical mechanical pulp; Fenton reaction; surface oxidation; specific beating energy consumption; tensile index

化学机械浆(CTMP)具有成本低、透明度低、松厚度高等优点^[1], 被广泛应用于多层纸板、生活用纸以及轻质涂布纸等纸种中^[2]. 然而, 化学机械浆纤维较高的打浆能耗^[3], 在一定程度上制约了其发展空间, 如何降低化机浆打浆能耗问题, 引起了国内外学者的广泛关注. Sigoullot 等^[4]采用高分泌菌株锰过氧

化物酶(MnP)预处理杨树碱性过氧化物工业浆, 结果显示用 MnP 处理之后的纸浆其打浆能耗降低了 25%. Yang 等^[5]利用纤维素酶预处理纸浆纤维, 以降低纸浆在打浆过程中的能耗. 结果显示 2.3 g 纸浆(绝干)在纤维素酶预处理过程中, 纤维素酶用量为 2.4 U/g 时, 纸浆的打浆能耗由 0.076 kW·h 降低至

收稿日期: 2019-03-04; 修回日期: 2019-07-15

作者简介: 潘 丽 (1990—), 女, 甘肃定西人, 硕士研究生; 通信作者: 李 群, 教授, liqun@tust.edu.cn

0.061 kW·h. 这些研究结果表明生物酶预处理纸浆纤维后在降低纸浆打浆能耗的工作上有巨大的应用前景,然而由于酶的特殊性质,使其对反应环境的要求很高;并且对于化机浆等含有高木素的纸浆纤维,纸浆的残余木素对酶进入纤维内部有明显的阻碍作用^[6]. 为了解决高木素含量纸浆的打浆能耗问题,有必要研究新的纸浆预处理技术.

本课题采用 Fenton 氧化法对化学机械浆纤维进行化学改性预处理,以降低化学机械浆的打浆能耗. 但 Fenton 氧化反应剧烈,为保证纸浆纤维的长度和强度,采用大分子羧甲基纤维素(CMC)为载体,负载 Fe^{2+} 催化剂,对纸浆纤维表面进行氧化改性.

1 材料与方法

1.1 原料、试剂及仪器

实验使用的化学机械浆由中国制浆造纸研究院有限公司提供,初始打浆度为 14°SR.

CMC, $M_r = 700\ 000$, $DS = 0.9$, 上海易势化工有限公司; 硫酸亚铁, 分析纯, 北方天医化学试剂有限公司; 过氧化氢(体积分数 30%), 分析纯, 天津市江天化工有限公司; 透析袋, 截留相对分子质量 8 000 ~ 10 000, 天津三江赛瑞达商贸有限公司.

SU-1510 型扫描电子显微镜与能谱仪, 日本日立公司; ZD-2 型电动电位滴定仪, 上海仪电科学仪器有限公司; HamiernHamar-267 型 PFI 磨, PTI 有限公司; ZDJ-100 型肖伯尔打浆度测定仪, 四川省长江造纸仪器有限责任公司; Fiber Fester 912 型纤维测试分析仪, 瑞典 RGM 公司; RK-ZA-KWT 型快速纸页成型器, 奥地利 PTI 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂的制备与表征

称取一定量的 CMC 溶于 700 mL 去离子水中, 使 CMC 充分溶解. 将 50 mL 硫酸亚铁溶液(0.132 mol/L)逐滴加入 CMC 溶液里, 将混合物继续置于磁力搅拌器上搅拌 30 min, 然后将 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂置于透析袋中透析, 直至 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂的电导率不再发生变化为止.

将 CMC 与已制备的 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂冷冻干燥后, 利用扫描电子显微镜和能谱仪(SEM-EDS)分析 CMC 对 Fe^{2+} 催化剂的吸附机理.

1.2.2 Fenton 试剂氧化预处理化学机械浆纤维

称取 30 g(绝干)化学机械浆, 置于已制备好的

CMC- Fe^{2+} 复合催化剂中, 于室温下搅拌 10 min 后用布氏漏斗抽滤, 除去未吸附的 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂. 将已吸附催化剂的化学机械浆调节浆浓至 10%, 用稀盐酸调节 $\text{pH} = 3$, 加入 6.24 g 体积分数为 30% 的 H_2O_2 后, 于室温下反应 10 min, 抽滤并用蒸馏水洗涤至中性. 作为对照, 取 30 g 绝干化学机械浆在 0.008 8 mol/L FeSO_4 溶液中浸渍 10 min 后, 用布氏漏斗抽滤, 调节浆浓至 10%, 加入 6.24 g 体积分数为 30% 的 H_2O_2 后, 于室温下反应 10 min, 抽滤并用蒸馏水洗涤至中性, 备用.

1.2.3 羧基含量的测定

准确称取 1 g 经不同 Fenton 氧化法氧化预处理的纸浆纤维, 置于 100 mL 浓度为 0.1 mol/L HCl 溶液中充分浸泡 45 min, 同时用磁力搅拌器搅拌, 最后用不含 CO_2 的去离子水洗涤至电导率不再发生变化为止. 将上述洗涤干净的纤维置于 300 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中, 使纤维充分分散开; 在氮气环境下, 用 0.025 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定(电磁搅拌); 随着滴定的进行, 通过电导滴定仪记录滴定曲线.

1.2.4 比打浆能耗的测定

比打浆能耗是用来描述 PFI 打浆时, 单位打浆度下每千克浆料所消耗的能量. 将原浆与上述不同 Fenton 氧化方法处理的纤维用 PFI 磨进行打浆, 记录打浆能耗. 纸浆打浆度按照 GB/T 3332—2004《纸浆·打浆度的测定(肖伯尔-瑞格勒法)》进行测定.

1.2.5 手抄片物理性能的检测

未进行氧化处理的纤维作为空白对照, 进行手抄片的制备. 实验中所涉及到的手抄片性能指标均在 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(50 \pm 2)\%$ 的标准恒温恒湿条件下进行检测. 零距抗张强度及抗张指数分别按照 GB/T 26460—2011《纸浆零距抗张强度的测定(干法和湿法)》和 GB/T 12914—2008《纸和纸板抗张强度的测定》进行测定.

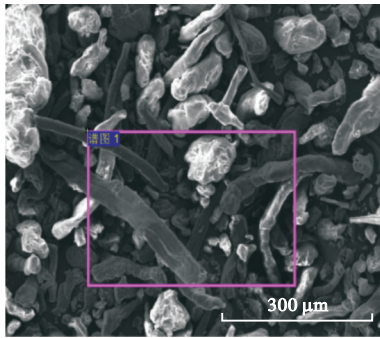
2 结果与讨论

2.1 SEM-EDS 分析

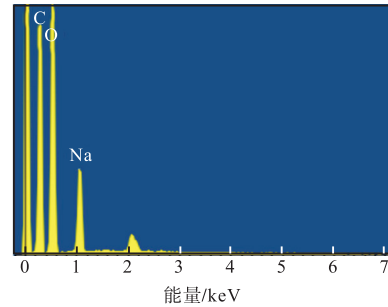
采用扫描电镜能谱仪分析了 CMC 以及 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂, 分析了 CMC 与 Fe^{2+} 之间相互作用机理, 结果如图 1 及表 1 所示. 由表 1 可知: CMC 里只有 3 种元素 C、O、Na, 其中 Na 元素的质量分数为 7.41%, 但当 CMC 负载 Fe^{2+} 催化剂后, 由于部分 Na^+

被 Fe^{2+} 所置换^[7],使 Na 元素的含量有所降低,仅为 0.36%;而 Fe 元素的含量明显增大,其质量分数为

7.22%。因此 CMC 能够稳定地吸附 Fe^{2+} ,与 Fe^{2+} 形成复合催化剂。



(a) CMC SEM 图



(b) CMC 能谱图

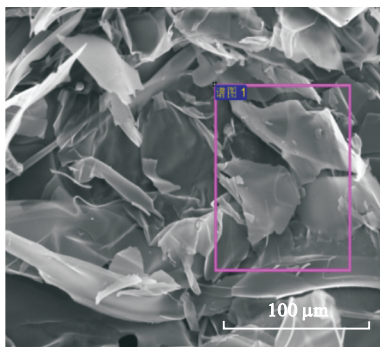
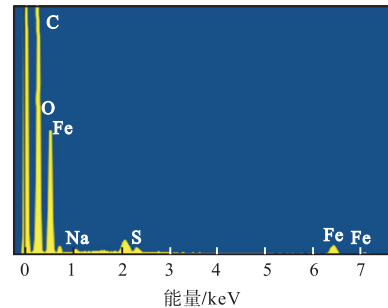
(c) CMC- Fe^{2+} SEM 图(d) CMC- Fe^{2+} 能谱图图 1 CMC 和 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂的扫描电镜以及能谱图Fig. 1 Scanning electron microscope and energy spectrum diagram of CMC and CMC- Fe^{2+} composite catalyst

表 1 CMC 和 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂中各元素的含量分布
Tab. 1 Content distribution of different elements in CMC and CMC- Fe^{2+} composite catalysts

样品	质量分数/%				
	C	O	Na	S	Fe
CMC	41.29	51.30	7.41	0	0
CMC- Fe^{2+}	51.85	39.85	0.36	0.72	7.22

2.2 不同 Fenton 氧化处理对化学机械浆纤维羧基含量的影响

在浆浓为 10%, 室温下反应 10 min, 考察不同的 Fenton 氧化方法对化学机械浆纤维素羧基含量的影响, 实验结果显示: 化学机械浆分别经过 Fenton 表面氧化、 Fe^{2+} 浸渍氧化处理后, 与原浆(原浆的为 68.10 mmol/kg) 相比其羧基含量均未发生明显的变化。这表明在过氧化氢降解纤维素的过程中, 过氧化氢对纤维素主要发生了降解作用。

2.3 Fenton 氧化处理对纤维形态的影响

将原浆与 Fe^{2+} 浸渍氧化处理的纤维和 Fenton 表面氧化的纤维经打浆后用纤维分析仪分析纤维形态, 结果见表 2。由表 2 可知: 在相同的磨浆转数下, 与原浆相比较, 经过 Fenton 表面氧化与 Fe^{2+} 浸渍氧化

法处理的纤维的平均长度减小。打浆 8000 转时, Fenton 表面氧化纤维的平均长度减小了 7%, 而且经过 Fe^{2+} 浸渍氧化纤维的平均长度减小了 23%。这是因为在 Fenton 表面氧化纤维的过程中, CMC- Fe^{2+} 复合催化剂吸附在纤维表面, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生的 $\text{HO}\cdot$, 具有强氧化性的 $\text{HO}\cdot$ 仅氧化降解纤维壁上的纤维素, 对纤维内部的纤维素几乎没有氧化作用, 纤维内部的纤维素损伤较小。 Fe^{2+} 催化剂浸渍纤维后, Fe^{2+} 广泛分布于纤维细胞壁, 在 Fenton 氧化过程中, 构成纤维的纤维素大分子受到 $\text{HO}\cdot$ 强烈的氧化作用, 使纤维素大分子聚合度急剧降低, 导致纤维细胞壁物理结构严重损伤。因此经过打浆处理时, 在相同打浆条件下, Fenton 表面氧化的纤维长度变化较小, 而 Fe^{2+} 浸渍氧化的纤维长度显著下降。

随着 PFI 打浆转数的增加, 原浆与不同 Fenton 氧化处理浆料的细小组分含量、平均扭结指数等均有增加。与原浆相比, 打浆 8000 转, Fenton 表面氧化纤维的细小组分含量增加了 7.7%, Fe^{2+} 浸渍氧化处理的浆料的细小组分含量增加了 11.6%。这是因为在 Fenton 表面氧化纤维的过程中, $\text{HO}\cdot$ 的氧化作用仅发

生在纤维的表面. 纤维经过打浆处理, 仅使纤维表面的细胞壁结构被破坏, 产生的细小组分较少. 纤维经 Fe^{2+} 催化剂浸渍后, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生的 $\text{HO}\cdot$ 对纤维表面与内部均有氧化作用. 由于纤维内部与表面的细胞壁结构均受到损伤, 经过打浆处理后, 产生更多的细小组分和更大的扭结指数.

表 2 不同 Fenton 氧化方法对纤维形态的影响

Tab. 2 Influence of different Fenton oxidation methods on fiber morphology

打浆 转数	纤维平均长度/mm			平均扭结指数/(个·mm ⁻¹)		
	a	b	c	a	b	c
0	1.60	1.57	1.60	0.38	0.61	0.53
2 000	1.54	1.39	1.47	0.42	0.79	0.70
4 000	1.53	1.29	1.41	0.62	0.92	0.92
6 000	1.49	1.12	1.36	0.73	1.21	1.21
8 000	1.41	1.09	1.31	0.77	1.48	0.81

打浆 转数	细小组分含量/%			粗度/(mg·(100 m) ⁻¹)		
	a	b	c	a	b	c
0	10.01	12.22	11.20	192.1	190.9	191.0
2 000	21.40	24.80	22.20	187.5	175.3	188.8
4 000	28.90	32.30	31.70	182.9	163.1	176.3
6 000	33.81	39.45	35.60	179.1	159.1	178.3
8 000	37.90	42.31	40.80	176.3	156.9	168.2

注: a 为原浆纤维; b 为 Fe^{2+} 浸渍氧化法预处理的纤维; c 为 Fenton 表面氧化预处理的纤维.

2.4 Fenton 氧化对纸浆比打浆能耗的影响

经 PFI 打浆后, 分别测定化学机械浆的原纤维、 Fe^{2+} 浸渍氧化处理的纤维和 CMC- Fe^{2+} 复合催化剂吸附氧化纤维(绝干量为 30 g, 浆浓 10%) 的打浆度, 计算比打浆能耗, 结果如图 2 所示.

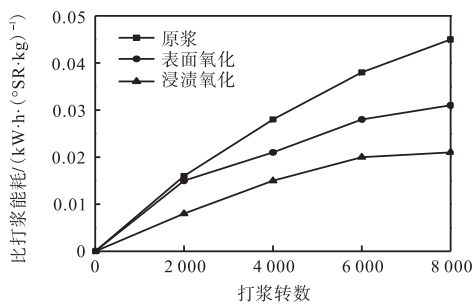


图 2 不同 Fenton 氧化方法对比打浆能耗的影响

Fig. 2 Influence of different Fenton oxidation methods on specific beating energy consumption

由图 2 可知: 随着打浆转数的增加, 原浆和不同的 Fenton 氧化法处理的化学机械浆的比打浆能耗都出现明显增大的趋势. 与原浆相比, 打浆 8 000 转时, Fenton 表面氧化方法处理后, 化学机械浆的比打浆能耗降低了 31%, Fe^{2+} 浸渍氧化后纤维的比打浆能耗降低了 53%. 这表明 Fenton 表面氧化法处理纸浆纤维

时, 由于 Fe^{2+} 催化剂主要分布于纤维表面, Fenton 氧化反应主要作用于纤维细胞壁的表面, 所以对纤维细胞壁基本结构的损伤较小, 因此比打浆能耗下降幅度明显低于 Fe^{2+} 浸渍氧化方法处理后化学机械浆的比打浆能耗; Fe^{2+} 浸渍纤维后, Fenton 氧化作用于纤维细胞壁表面和内部, 造成其物理结构严重破坏^[9], 在打浆过程中, 消耗更少的机械能即可获得较高的打浆度.

2.5 Fenton 氧化对纤维零距抗张强度的影响

纤维的零距抗张强度能够用于表征纤维本身的强度^[10], 原浆及不同 Fenton 表面氧化预处理纤维的零距抗张强度变化如图 3 所示. 由图 3 可知: 随着打浆能耗的增加, 原浆以及不同 Fenton 氧化处理方法的纸浆纤维零距抗张强度均呈下降趋势. 其中, Fenton 表面氧化纤维后, 纤维的零距抗张强度随着打浆能耗的增加略有下降, 当 PFI 打浆能耗从 0 增加至 1 533 kW·h/t 和 1 167 kW·h/t 时, 原浆纤维和 Fenton 表面氧化处理后的纸浆纤维零距抗张强度从 72 N/cm 和 71.5 N/cm, 分别下降至 70.6 N/cm 和 65 N/cm, 下降幅度均小于 10%. 这表明 Fenton 表面氧化方法处理纸浆纤维时, 纤维自身强度基本不受影响; 而同样能耗变化条件下, Fe^{2+} 浸渍氧化处理后的纸浆纤维零距抗张强度从 70 N/cm 下降至 45.37 N/cm, 与原浆纤维相比, 下降了 35.7%, 说明在 Fe^{2+} 浸渍氧化预处理纤维的过程中, 其纤维细胞壁结构受到更为强烈的化学损伤作用. 这种损伤, 导致纸浆纤维强度在打浆机械作用下呈现明显的下降趋势, 而经过 Fenton 表面氧化的纤维, 可以在打浆过程中最大程度上避免纤维自身强度损伤.

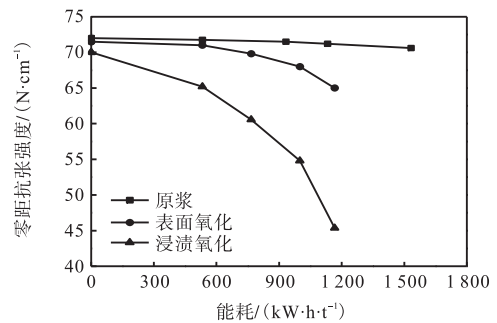


图 3 不同的 Fenton 氧化方法对零距抗张强度的影响

Fig. 3 Influence of different Fenton oxidation methods on zero distance tensile strength

2.6 Fenton 氧化对纸页抗张指数的影响

将原浆与不同 Fenton 氧化法预处理的纤维制备手抄片, 测定纸页的抗张指数, 结果如图 4 所示. 由

图4可知:随着打浆能耗的增加,原浆以及不同Fenton氧化方法预处理纤维的纸页抗张指数均呈增加趋势。当纸浆纤维打浆8000转,消耗打浆能耗为1167kW·h/t时,Fenton表面氧化处理后的纸页纤维抗张指数比原浆的提高了18.1%,而 Fe^{2+} 浸渍氧化处理纸页的抗张指数与原浆相比下降了12%。一般认为,影响纸页抗张指数的两个主要因素为纤维间结合力和纤维长度。对于图4所示3种纸浆纤维,经过PFI打浆处理,可以有效提高纤维之间的结合力,因此,随着打浆能耗的提高,3种纸浆抗张指数均呈现明显的增加趋势。Fenton表面氧化处理后的纸浆纤维由于比打浆能耗较低,因此在消耗相同的能耗时,打浆度较高,纤维分丝帚化较好,能更好地提高纤维之间的结合能力,所以纸页的抗张指数增大。由表1纤维长度变化可知,Fenton表面氧化处理后,纤维长度在打浆过程中的损失较小,对于纸页抗张强度的影响相对较小,而 Fe^{2+} 浸渍氧化处理后的纸浆纤维长度在PFI打浆过程中显著下降(见表2),因此其纸页抗张指数在图4所示的3种实验纸浆中最小,甚至低于原浆纤维的抗张指数。同时,纤维自身强度显著降低(如图3所示),进一步加剧了这种强度损失。上述实验结果表明,在相同的打浆能耗下,Fenton试剂氧化化学机械浆纤维表面,可以显著提高纸页抗张指数,达到降低打浆能耗的目的。

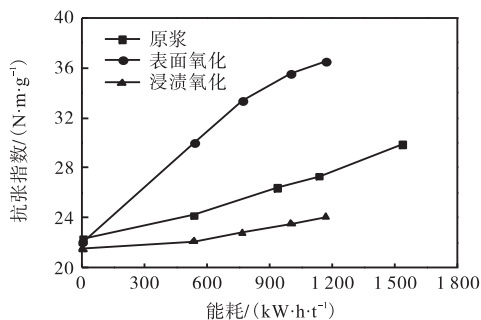


图4 不同的Fenton氧化方法对抗张指数的影响

Fig. 4 Influence of different Fenton oxidation methods on tensile index

3 结论

SEM-EDS分析结果显示,大相对分子质量的CMC能吸附 Fe^{2+} ,形成 CMC-Fe^{2+} 复合催化剂。由纤维的羧基含量变化可知, CMC-Fe^{2+} 复合催化剂催化 H_2O_2 氧化纤维素的过程中,羧基含量远小于 Fe^{2+} 浸

渍氧化纤维的羧基含量,表明 CMC-Fe^{2+} 复合催化剂氧化纤维素发生在纤维表面。纤维形态分析、比磨浆能耗测定、零距抗张强度和抗张指数分析实验结果表明,经过Fenton表面氧化处理的化学机械浆纤维基本形态和纤维自身强度变化趋势均接近于原浆纤维;PFI打浆8000转时,表面氧化预处理后的纸浆纤维比磨浆能耗与原浆纤维相比下降了31%,而抗张指数提高了18.1%。

参考文献:

- [1] Cannell E, Cockram R. The future of BCTMP[J]. Pulp & Paper, 2000, 74(5): 61-70.
- [2] Yang Q, Zhan H, Wang S, et al. Modification of eucalyptus CTMP fibres with white-rot fungus *Trametes hirsuta*: Effects on fibre morphology and paper physical strengths[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8118-8124.
- [3] 齐书田,张美云,王建,等. 化机浆选择性磨浆的能耗与成纸性能[J]. 纸和造纸, 2013, 32(12): 18-20.
- [4] Sigoillot J C, Petit-Conil M, Herpoël I, et al. Energy saving with fungal enzymatic treatment of industrial poplar alkaline peroxide pulps[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2001, 29(2): 160-165.
- [5] Yang S, Wen Y, Zhang H, et al. Enhancing the Fock reactivity of dissolving pulp by the combined prerefining and poly dimethyl diallyl ammonium chloride-assisted cellulase treatment[J]. Bioresource Technology, 2018, 260: 135-140.
- [6] Qin C Q, Du Y M, Xiao L. Effect of hydrogen peroxide treatment on the molecular weight and structure of chitosan[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 76(2): 211-218.
- [7] 党苗. 羧甲基纤维素纤维重金属离子吸附材料的制备及应用[D]. 西安:陕西科技大学, 2018.
- [8] 王爱姣. 微纤化纤维素的清洁制备与改善纸幅初湿强度应用[D]. 天津:天津科技大学, 2017.
- [9] Li Q, Wang A J, Long K Y, et al. Modified Fenton oxidation of cellulose fibers for cellulose nanofibrils preparation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(1): 1129-1136.
- [10] 黄小雷,刘文,刘群华,等. 过氧化氢氧化纤维素的研究[J]. 中国造纸, 2015, 34(11): 18-21.

责任编辑:周建军