



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目： 在白水循环体系中添加微纤化玉米芯残渣对 OCC 纸浆性能及白水水质的影响
作者： 付润东, 吕朋静, 陈妍冰, 李敏, 王高升, 于孟辉
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240004
收稿日期: 2024-01-11
网络首发日期: 2024-10-08
引用格式: 付润东, 吕朋静, 陈妍冰, 李敏, 王高升, 于孟辉. 在白水循环体系中添加微纤化玉米芯残渣对 OCC 纸浆性能及白水水质的影响[J/OL]. 天津科技大学学报. <https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20240004>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240004

在白水循环体系中添加微纤化玉米芯残渣对 OCC 纸浆性能及白水水质的影响

付润东¹, 吕朋静¹, 陈妍冰¹, 李敏², 王高升¹, 于孟辉¹

(1.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; 2. 珠海红塔仁恒包装股份有限公司, 珠海 519000)

摘要: 为了改善旧瓦楞纸箱(old corrugated containers, OCC)废纸浆在白水封闭循环过程中的纸浆性能和白水水质, 研究添加高压均质处理所得的微纤化玉米芯残渣(microfibrillated corncob residues, MFCR)对白水循环过程中 OCC 纸浆性能以及白水水质的影响及其机理。结果表明: 增大均质强度可降低 MFCR 的粒径, 促使其发生分丝帚化, 提高其对白水中淀粉的吸附量及在纸浆中的留着率, 进而提高纸浆强度并净化白水水质。选择经过 90 MPa 均质处理的 MFCR 物料(MFCR₉₀), 在每次白水循环过程中配合添加 5%(相对于绝干浆质量)MFCR 以及 0.04%(相对于绝干浆质量)阳离子聚丙烯酰胺, 经过 4 次白水循环后, 所抄造纸页的抗张指数、耐破指数、环压指数比对照组提升了 25.38%、33.91%及 18.88%。上述研究为在白水封闭循环过程中提高纸浆性能和白水水质提供了新的选择。

关键词: 旧瓦楞纸箱; 白水循环; 纸页强度; 淀粉; 微纤化玉米芯残渣
中图分类号: TS721 **文献标志码:** A

Effect of Adding Microfibrillated Corncob Residues in Whitewater Recycling System on OCC Pulp Strength and Whitewater Quality

FU Rundong¹, LÜ Pengjing¹, CHEN Yanbing¹, LI Min²,
WANG Gaosheng¹, YU Menghui¹

(1. Tianjin Key laboratory of Pulping and Papermaking, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Zhuhai HongtaRenheng Packaging Co., Ltd., Zhuhai 519000, China)

Abstract: The impact of the incorporation of microfibrillated corncob residues (MFCR) derived from high-pressure homogenization on the old corrugated containers(OCC) pulp properties and whitewater quality in the whitewater cycle process was investigated in order to improve the pulp properties and whitewater quality of OCC waste pulp in the closed-cycle process. In addition, the whitewater quality and underlying process during whitewater recycling were investigated. The results showed that increasing the homogenization process resulted in a decrease in the particle size of MFCR. This led to fibrillation, enhanced the adsorption of starch in white water, and increased the retention rate in pulp. Consequently, the pulp strength was improved, and the quality of the white water was purified. By choosing the MFCR material (MFCR₉₀) following a homogenization treatment at 90 MPa, and including 5% (compared to the mass of absolutely dry pulp) MFCR and 0.04% (compared to the mass of absolutely dry pulp) cationic polyacrylamide in each white water cycle, the tensile index, burst index, and ring crush index of the paper sheets experienced a 25.38%, 33.91%, and 18.75% improvement respectively after four white water cycles. The aforementioned study offers a novel solution for enhancing the characteristics of pulp and the quality of whitewater in the closed whitewater recycling process.

收稿日期: 2024-01-11; 修回日期: 2024-06-03

作者简介: 付润东(1997—), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生; 通信作者: 于孟辉, 讲师, yumenghui@tust.edu.cn

Key words: old corrugated containers; whitewater recycling; paper strength; starch; microfibrillated corncob residues

废纸浆是我国造纸行业的主要原料^[1]。但是,近年来固体废物进口禁令落地,使纤维原料短缺,国产再生纤维使用增多,且循环次数不断增加。在旧瓦楞纸箱(old corrugated containers, OCC)废纸浆循环利用过程中,纤维经反复打浆、压榨和干燥后出现纤维长度下降及角质化等问题^[2],造成纤维间结合力下降,进而导致成纸干强度劣化^[3]。在实际生产中大量使用改性淀粉作为增强剂提升OCC废纸浆的强度^[4],纸厂用水的封闭循环导致淀粉在白水中持续累积,造成白水水质恶化并产生腐浆等问题^[5]。这不仅导致资源的浪费,而且增加了生产成本和环境负担^[6]。

除了添加淀粉增强废纸浆强度以外,还可以通过添加羧甲基纤维素、壳聚糖、聚丙烯酰胺等助剂或通过酶处理、化学修饰纤维表面结构等方式提升OCC纸浆的强度性能^[7-9]。针对白水循环过程中淀粉积累的问题,可以采用絮凝沉降的工艺以及添加生物酶降解白水水中的淀粉等方式净化水质^[10-11]。除此之外,微纤化纤维在许多研究中被证明可以增强纸页强度,并且其高比表面积的特性也被证明可以对白水水质产生影响。梁世杰^[12]研究发现,玉米芯农业剩余物经过微纤化处理后可以显著提升OCC纸浆的结合强度,同时这种微纤化纤维可以吸附白水水中的胶体颗粒,进而净化白水水质。然而,在工艺用水封闭循环的生产条件下,白水中的物质不断发生变化,在这个过程中添加微纤化纤维素对纸浆强度及白水水质的影响尚未见相关报道。

基于上述发现,本研究考察添加高压均质法得到的微纤化玉米芯残渣(microfibrillated corncob residues, MFCR)对白水循环中的OCC纸浆性能及白水水质的影响。考察均质强度对MFCR形貌、粒径及表面电荷的影响,并在至多4次白水循环过程中考察均质强度对纸浆性能及白水水质的影响及其机理。在上述研究的基础上,考察MFCR添加量在至多4次白水循环过程中对纸浆性能及白水水质的综合影响,并与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)配合添加,进一步优化纸页强度及白水水质。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

实验使用的玉米芯残渣取自玉米芯制备木糖的剩余物,由河北某生物能源有限公司提供;OCC购自河北某厂;碘(I₂)、碘化钾(KI),分析纯,天津市北方天医化学试剂厂,配制为质量分数5%的I₂-KI溶液后于避光处保存;阳离子聚丙烯酰胺,相对分子质量约800万,上海索理思特种化学品有限公司,使用前配制为质量分数1%的溶液;离子型可溶性淀粉,分析纯,石家庄唐天淀粉有限公司。

Advance EDI Pro UF型高压均质机,加拿大ATS公司;PCD-04型颗粒电荷测定仪,德国Mutek公司;RK3A-KWT型快速纸页成型器,奥地利Frank-PTI公司;73-18型标准疏解机,瑞典Lorentzen & Wettre公司;DSC75型动态滤水仪,美国PRM公司;UV755B型紫外-可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;JSM-IT300型扫描电子显微镜,日本JEOL公司。

1.2 实验方法

1.2.1 制备微纤化玉米芯残渣

取玉米芯残渣,过80目筛网,在筛过物中加入蒸馏水配制为浆料浓度为1.5%的浆料。将浆料倒入高压均质机的料筒,均质处理3次后得到微纤化玉米芯残渣。实验设计分别在30、60、90 MPa 3种均质压强下处理玉米芯残渣,收集均质后的物料并分别命名为MFCR₃₀、MFCR₆₀和MFCR₉₀。

1.2.2 白水循环实验

将浸泡软化的瓦楞纸板撕碎后置于蒸馏水中,配制为浆料浓度为2%的浆料,然后在标准疏解机中疏解30000 r。取部分疏解后浆料,按照纸浆绝干质量分别添加MFCR或同时添加MFCR与0.4%CPAM后混匀。用200目浆袋过滤并收集上述4种浆料的滤液,依据滤液体积计算浆料浓度,在浆袋内浆料浓度达到30%后停止收集白水。另取同批次瓦楞纸板,加入收集的白水配制为浆料浓度为2%的浆料,将上述过程定义为1次白水循环过程。实验设计至多4次白水循环并添加MFCR的过程,使用经过不同次数白水循环处理后的纸浆进行抄纸,并从浆料中分离获得白水,分析纸浆性能和白水水质变化。

1.2.3 纸页成型

将处理后的 OCC 纸浆使用快速纸页成型器抄造成定量为 100 g/m² 的手抄片,在真空度 90 kPa、温度 95 °C 的条件下干燥 10 min。

1.2.4 淀粉吸附实验

等温吸附实验:在试管中添加 10 mL 质量浓度为 0.03~0.5 g/L 的淀粉溶液,随后分别添加 0.2 g/L MFCR 或纸浆纤维,在室温及 150 r/min 条件下吸附 2 h。吸附结束后取 2 mL 上清液,用蒸馏水稀释并加入 2 mL I₂-KI 溶液显色。在紫外-可见分光光度计 690 nm 波长处测定吸光度,通过 1.3.3 节方法测得溶液中的淀粉含量,通过 Langmuir 方程对上述等温吸附过程进行拟合。

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K_1 \rho}{1 + K_1 \rho} \quad (1)$$

式中: Γ 和 Γ_{\max} 分别为底物对溶液中淀粉的实际吸附量及最大吸附量, mg/g; ρ 为淀粉溶液的质量浓度, mg/mL; K_1 为 Langmuir 常数, mL/mg, 该常数用来评价底物对淀粉的亲和能力。

吸附动力学实验:在试管中加入 10 mL 质量浓度为 0.5 g/L 的直链淀粉溶液,随后分别添加 0.2 g/L MFCR 或纸浆纤维,在室温及 150 r/min 条件下吸附 2 h。分别于不同时刻取样后按照 1.3.3 节方法测定上清液中淀粉含量,通过 Lagergren 准一级动力学方程对底物吸附淀粉的动力学过程进行分析。

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (Q - q) \quad (2)$$

式中: Q 为可溶性淀粉在吸附平衡时的吸附量, mg/g; q 为 t 时刻时淀粉在纤维原料上的吸附量, mg/g; K_2 为准一级速率方程常数, min⁻¹。

1.3 分析方法

1.3.1 纸页物理性能检测

将手抄片置于温度 22.0~24.0 °C 和相对湿度 48.0%~52.0% 的条件下处理 4 h 以上,随后对其物理性能进行测试。纸页物理性能指标测定时采用的标准如下: GB/T 451.2—2023 《纸和纸板 第 2 部分:定量的测定》、GB/T 12914—2018 《纸和纸板 抗张强度的测定 恒速拉伸法(20mm/min)》、GB/T 454—2020 《纸 耐破度的测定》、GB/T 2679.8—2016 《纸和纸板 环压强度的测定》、GB/T 455—2002 《纸和纸板 撕裂度的测定》。

1.3.2 打浆度的测定

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。

1.3.3 淀粉含量的测定

参考李晨曦等^[13]的方法分析溶液中的淀粉含

量。将 0.5 g 可溶性淀粉加入 50 mL 蒸馏水后置于水浴锅中,90 °C 保温 30 min,然后加水稀释成质量浓度为 50~250 mg/L 的稀释液。取 10 mL 上述稀释液,加入 200 μ L I₂-KI 溶液混匀,置于紫外-可见分光光度计中,在波长 690 nm 处测量吸光度,以淀粉质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

另取 10 mL 稀释后的白水样品,加入 200 μ L I₂-KI 溶液后混匀,显色后置于紫外-可见分光光度计中,在波长 690 nm 处测量吸光度,依据标准曲线计算样品中的淀粉含量,同时依照添加物料以及取得滤液时稀释的倍数,得到废纸浆浆料浓度为 1% 时所得白水淀粉含量。

1.3.4 留着率测定

依据梁世杰^[12]的方法对浆料留着性能进行定量分析。量取 500 mL 疏解后浆料浓度为 a 的浆料,加入配备 200 目滤网的动态滤水仪中,在 900 r/min 条件下搅拌 24 s。收集滤液并用干燥至质量恒定的滤纸过滤。将过滤后的滤纸放入烘箱内烘干至质量恒定,以烘干前后质量差值得到滤液中固形物质量(记为 m_1)。为了考察添加 MFCR、CPAM 及同时添加两种物质对浆料留着性能的影响,实验设计在部分疏解后的浆料中分别添加 MFCR 或同时添加 MFCR 与 0.4% CPAM。另取 500 mL 纸浆置于动态滤水仪中,在 1400 r/min 条件下充分搅拌纸浆后进行过滤,滤液澄清后停止过滤。收集滤网表面截留的长纤维,烘干至质量恒定后称量其质量(记为 m_2)。上述实验设置 2 个平行样品,结果取平均值。浆料所含细小组分的总质量按照式(3)进行计算。

$$m = 500a - m_2 \quad (3)$$

式中: m 为纸浆所含细小组分总质量, g; a 为废纸浆浆浓, %; m_2 表示纸浆中长纤维的绝干质量, g。

细小组分在浆料中的留着率按照式(4)进行计算。

$$R = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R 为留着率, %; m_1 表示滤液中所含细小组分质量, g。

1.3.5 阳离子需求量及表面电荷含量测定

依据张伟等^[14]的方法对溶液中阳离子需求量及物料表面电荷含量进行定量分析。取 0.5 g(绝干质量)物料,加水稀释后置于 PCD-04 型颗粒电荷测定仪中,用 0.1 mmol/L 聚二甲基二烯丙基氯化铵标准溶液进行滴定。达到滴定终点后记录滴定液的体积。测定白水阳离子需求量时,将白水稀释后直接用 0.1

mmol/L 聚二甲基二烯丙基氯化铵标准溶液进行滴定。到达滴定终点后记录标准滴定液消耗的体积。上述实验设置 2 个平行样品，结果取平均值。

$$Y_1 = \frac{c_1 V_1}{m_3} \quad (5)$$

$$Y_2 = \frac{D c_1 V_1}{V_2} \quad (6)$$

式中： Y_1 为物料表面电荷含量，mmol/g； Y_2 为白水的阳离子需求量，mmol/L； m_3 表示样品物料质量，g； c_1 为标准滴定液的离子浓度，mmol/L； V_1 为消耗标准滴定液的体积，L； V_2 为白水样品体积，L； D 为白水样品的稀释倍数。

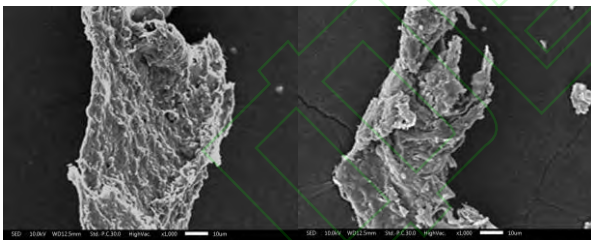
1.3.6 纤维形貌分析

将样品用双面导电胶粘在金属台上，经过真空喷金处理后，用 JSM-IT300 型扫描电子显微镜观察样品的纤维形貌。

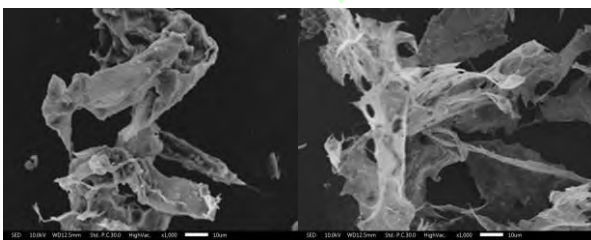
2 结果与讨论

2.1 均质强度对 MFCR 形貌、粒径及表面电荷的影响

微纤化处理引发的物料形貌及表面电荷改变是其加入纸浆后影响纸浆物理性能及白水水质的重要因素^[12,15]。以未经高压均质处理的物料作为对照组，在不同均质压力下考察均质强度对 MFCR 纤维形貌及表面电荷的影响，结果见图 1、图 2 和表 1。



(a)玉米芯原料(b) MFCR₃₀



(c) MFCR₆₀ (d) MFCR₉₀

图 1 不同均质强度下 MFCR 样品扫描电子显微镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy images of MFCR samples under different homogenization intensities

由图 1 可知，增大均质强度后，物料的分丝帚化程度显著提升。文献报道证实，增大 MFCR 的分

丝帚化程度促使其在成纸过程中与纤维缠绕形成交织结构，进而提升纸页强度^[12,16]。

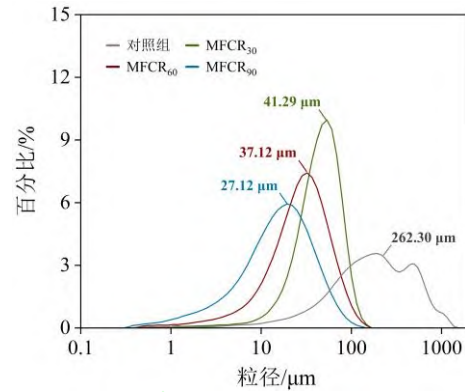


图 2 均质强度对 MFCR 样品粒径的影响

Fig. 2 Effect of homogeneous strength on the particle size distribution of MFCR samples

表 1 均质强度对 MFCR 样品表面电荷的影响

Tab. 1 Effect of homogenization strength on surface charge of MFCR samples

样品	表面电荷/(mmol g ⁻¹)
对照组	-21.60×10 ⁻³
MFCR ₃₀	-42.92×10 ⁻³
MFCR ₆₀	-49.87×10 ⁻³
MFCR ₉₀	-59.60×10 ⁻³

由图 2 可知，微纤化处理可以显著降低 MFCR 物料的平均粒径。在均质压强为 30 MPa 条件下，MFCR₃₀ 的平均粒径为 41.29 μm，与对照组(262.30 μm)相比降低 84.26%。当均质压强提高至 90 MPa 时，MFCR₉₀ 平均粒径进一步下降至 27.12 μm。降低 MFCR 物料的粒径一方面有利于其在成纸过程中填充至纤维之间，进而增大纸页纤维的结合强度，另一方面有助于增大物料的比表面积，从而强化其对白水中淀粉的吸附^[12,16]。由表 1 可知，增大均质处理强度后显著增大了 MFCR 物料表面的负电荷含量。物料表面电荷增大导致其与纸浆纤维的电荷斥力增强，不利于 MFCR 留着于纸浆中^[16]。综上所述，高压均质处理对 MFCR 物料的纤维形态、粒径分布及表面电荷含量产生了多重影响。

2.2 MFCR 均质强度对 OCC 纸浆性能及白水水质的影响

为了探究在白水循环过程中加入 MFCR 时，MFCR 的均质处理强度对 OCC 废纸浆性能及白水水质的影响，在每次白水循环过程中分别添加 5% (相对于绝干浆质量) 的 MFCR₃₀、MFCR₆₀、MFCR₉₀ 到纸浆中，进行 4 次白水循环后考察纸浆性能及白水

水质的变化。设计未添加 MFCR 的实验组作为对照,结果如图 3、图 4 所示。

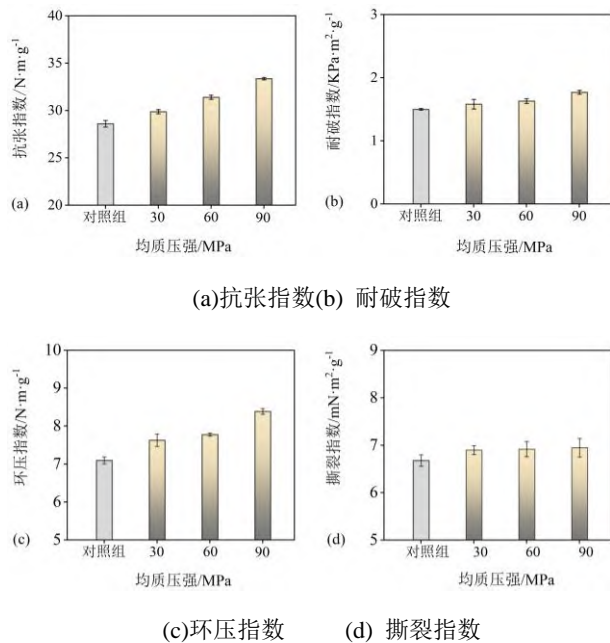


图 3 均质强度对 OCC 纸页强度的影响

Fig. 3 Effect of homogeneous strength on the strength of OCC sheet

由图 3 可知,在每次白水循环过程中将 MFCR₃₀ 加入 OCC 废纸浆中,经过 4 次白水循环后抄造纸页的抗张指数、耐破指数、环压指数及撕裂指数均高于对照组的结果。增大 MFCR 物料的均质强度可进一步提升抄造纸页的强度。在每次白水循环过程中添加 5%(相对于绝干浆质量)的 MFCR₉₀ 到纸浆中,经过 4 次白水循环后抄造纸页的抗张指数、耐破指数、环压指数及撕裂指数进一步提高。

在上述研究的基础上,研究在白水循环过程中加入 MFCR 时,均质强度对纸浆留着率、打浆度、白水中淀粉质量浓度及白水中阳离子需求量的影响,结果如图 4 所示。增大 MFCR 均质处理强度提高了纸浆的打浆度及留着率。在每次白水循环过程中添加 5%(相对于绝干浆质量)的 MFCR₃₀ 到 OCC 废纸浆中,经过 4 次白水循环后纸浆的打浆度及留着率高于对照组结果。在每次白水循环过程中添加 5%(相对于绝干浆质量)的 MFCR₉₀ 到 OCC 废纸浆中,经过 4 次白水循环过程打浆度及留着率进一步提高。而增大均质处理强度可降低白水中的淀粉质量浓度及阳离子需求量。在 OCC 废纸浆中添加 MFCR₃₀,经过 4 次白水循环后,白水中淀粉质量浓度及阳离子需求量与对照组结果相比均显著降低。当均质强度提高至 90 MPa 时,经过 4 次白水循环,白水中淀粉浓度及阳离子需求量进一步下降。由图

1 结果可以推断,增大均质强度促使分丝帚化的物料在白水循环过程中与淀粉等胶体颗粒相结合后提升了打浆度及留着率,同时降低白水中淀粉质量浓度及阳离子需求量^[12]。结合图 3 和图 4 的结果可以推断,增大均质处理强度强化了 MFCR 物料在白水循环过程中对淀粉的吸附,降低循环体系中淀粉质量浓度及阳离子需求量;吸附了更多淀粉的 MFCR 在纸页成型过程中留着中浆料中,在提高纤维结合强度同时减少了用于滤水的孔隙,促使纸页强度及打浆度上升。

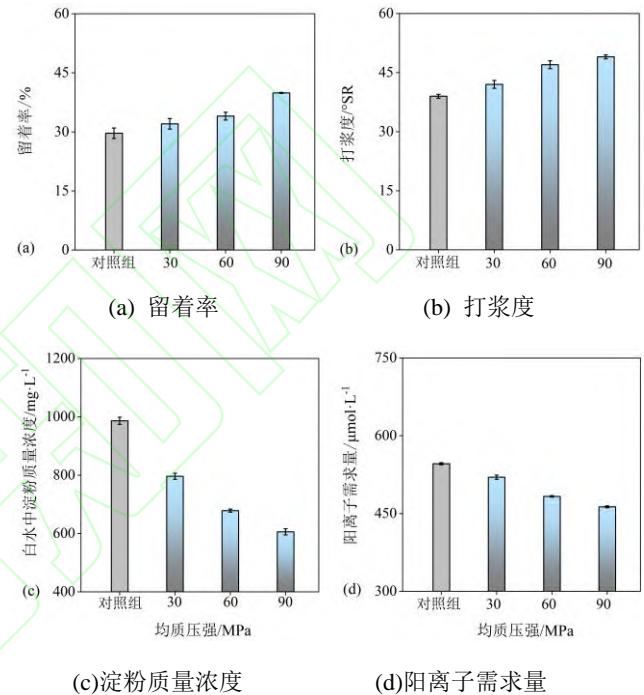


图 4 均质处理强度对浆料留着率、打浆度、白水中淀粉质量浓度及白水中阳离子需求量的影响

Fig. 4 Effect of homogeneous strength on pulp retention rate, beating degree, starch concentration in white water, and cation demand in white water

2.3 均质强度对 MFCR 吸附淀粉性能的影响

为了进一步探究均质强度对 MFCR 吸附淀粉性能的影响,分别将 MFCR₃₀、MFCR₆₀ 和 MFCR₉₀ 加入质量浓度 30~500 mg/L 的可溶性淀粉溶液中,探究吸附量随淀粉质量浓度增加而发生的变化,并设计在 500 mg/L 淀粉溶液中添加等量的 MFCR 样品,探究吸附时间对吸附量的影响。以 OCC 纤维作为底物的实验作为对照组,在相同条件下进行实验,结果见如图 5 及表 2。

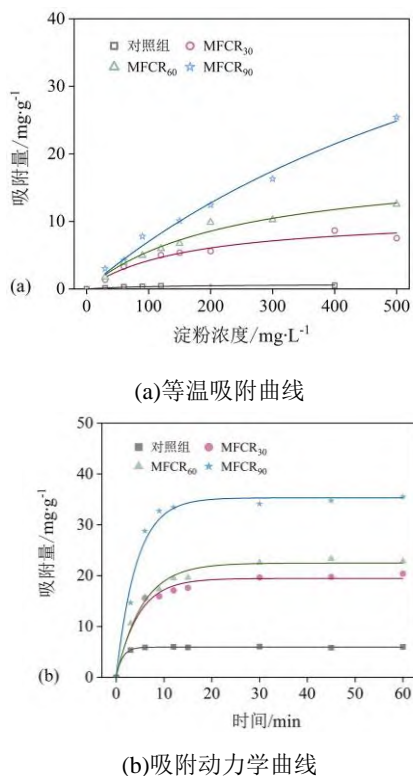


图 5 不同均质强度下 MFCR 对淀粉的等温吸附曲线和吸附动力学曲线

Fig. 5 Isothermal adsorption curves and adsorption kinetics of starch by MFCR at different homogenisation strengths

表 2 不同均质强度下 MFCR 对淀粉的吸附曲线参数

Tab. 2 Parameters of starch adsorption curves on MFCR at different homogenization strengths

样品	动力学参数		Langmuir 方程参数		
	K_2 (min^{-1})	R^2_{adj}	$\Gamma_{\text{max}}/$ (mg g^{-1})	$K_1/$ (mL mg^{-1})	R^2_{adj}
对照组	0.78	0.90	0.66	13.71×10^{-3}	0.91
MFCR ₃₀	0.19	0.94	12.74	4.92×10^{-3}	0.96
MFCR ₆₀	0.17	0.94	18.81	4.20×10^{-3}	0.94
MFCR ₉₀	0.24	0.92	68.32	1.14×10^{-3}	0.92

由如图 5(a)可知：在各种质量浓度的淀粉溶液中，不同底物对淀粉的吸附量均按照 MFCR₉₀>MFCR₆₀>MFCR₃₀>对照组的顺序依次递减。通过 Langmuir 等温吸附模型对上述结果进行拟合，分析不同体系中的 Langmuir 等温吸附参数。结果表明，Langmuir 等温吸附模型可以有效预测 4 种底物对淀粉的吸附，校正决定系数 R^2_{adj} 均为 0.9 以

上。样品对淀粉的最大吸附量(Γ_{max})按照 MFCR₉₀>MFCR₆₀>MFCR₃₀>对照组的顺序依次递减，而样品对淀粉的亲合性 K_1 则按照对照组> MFCR₃₀>MFCR₆₀>MFCR₉₀ 的顺序依次递减。增大均质强度后 MFCR 粒径下降(图 2)，增大其对淀粉颗粒的吸附面积，这可能是增大均质处理强度能够提升 MFCR 对淀粉的吸附量的原因。增大均质处理强度后，MFCR 表面负电荷含量增大(表 1)，提高了 MFCR 与表面携带负电荷的淀粉颗粒之间的斥力，导致其对淀粉的吸附亲和性下降。在此基础上，通过 Lagergren 准一级动力学模型对样品吸附淀粉的动力学过程进行分析。Lagergren 准一级动力学模型可用于预测 4 种底物对淀粉的吸附速率。模型的校正决定系数 R^2_{adj} 均在 0.9 以上。样品对淀粉的吸附速率常数 K_1 按照对照组> MFCR₉₀> MFCR₃₀>MFCR₆₀ 顺序依次递减。这可能是由于提高均质强度后增大了 MFCR 对淀粉的吸附面积，抵消了 MFCR₉₀ 与淀粉颗粒之间的电荷斥力，从而促进了 MFCR₉₀ 对白水中淀粉的吸附。基于以上结果，选择经过 90 MPa 均质处理后获得的 MFCR₉₀ 物料用于后续研究。

2.4 MFCR₉₀ 添加量对 OCC 纸浆性能和白水水质的影响

在白水循环过程中向白水中添加 1%、3% 和 5% (相对于绝干浆质量)的 MFCR₉₀，探究其添加量对纸浆性能的影响，实验设计未添加 MFCR₉₀ 的实验作为对照组，结果如图 6 所示。

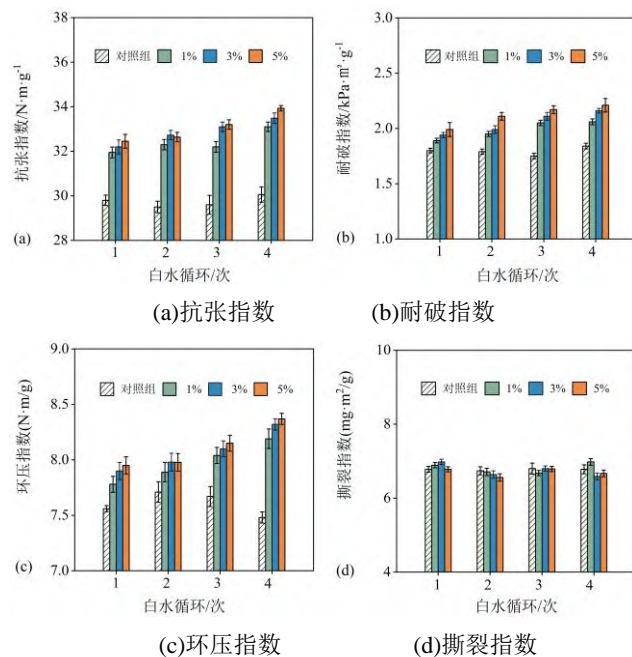


图 6 在白水循环过程中添加 MFCR₉₀ 对纸页强度的影响

Fig. 6 Effect of MFCR₉₀ addition on paper strength during the white water cycle

由图6可知,经过1次白水循环后,添加1%(相对于绝干浆质量)MFCR₉₀的抄造纸页抗张指数、耐破指数、环压指数均高于对照组结果;在MFCR₉₀添加量增大至5%(相对于绝干浆质量)时,抄造纸页抗张指数、耐破指数、环压指数进一步提高。同时图6结果表明,增加白水循环次数后,对照组纸浆强度未发生明显变化,而添加了MFCR₉₀的纸浆强度则随着白水循环次数的增加而增大。经过4次白水循环后,添加1%(相对于绝干浆质量)MFCR的抄造纸页抗张指数、耐破指数、环压指数均高于白水循环1次后抄造纸页对应结果。在MFCR₉₀添加量增大至5%(相对于绝干浆质量)时,经过4次白水循环后抄造纸页的抗张指数、耐破指数及环压指数分别进一步提高。纸张撕裂强度主要受纤维平均长度影响,增大MFCR₉₀用量没有提升纤维的平均长度,因此纸页的撕裂强度并没有显著提升^[17]。

在白水循环过程中加入MFCR₉₀时,MFCR₉₀添加量对纸浆留着率、打浆度、白水中淀粉质量浓度及白水中阳离子需求量的影响,结果如图7所示。

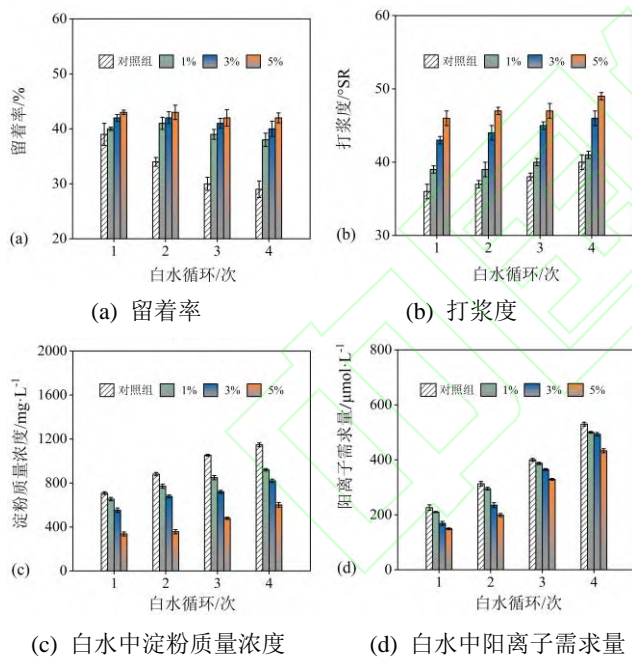


图7 MFCR₉₀添加量对浆料留着率、打浆度、白水中淀粉质量浓度及白水中阳离子需求量的影响

Fig. 7 Effect of MFCR₉₀ addition on pulp retention, beating degree, starch concentration in white water, and cation demand in white water

由如图7可知:在每一次白水循环过程中,增大MFCR₉₀添加量可提升纸浆的留着率及打浆度,同时降低白水中淀粉质量浓度及阳离子需求量。经过1次白水循环后,添加1%(相对于绝干浆质量)MFCR的纸浆打浆度及留着率高于对照组结果;

白水中淀粉浓度及阳离子需求量均低于对照组结果。当MFCR₉₀添加量增大至5%(相对于绝干浆质量)时,经过1次白水循环,打浆度及留着率进一步提高至(46±1)°SR和(43±1.1)%,白水中淀粉质量浓度及阳离子需求量则进一步下降至(336±17.9)mg/L和(149±3.1)μmol/L。而经过4次白水循环,添加1%(相对于绝干浆质量)MFCR₉₀的纸浆打浆度和留着率高于对照组结果;白水中淀粉浓度及阳离子需求量低于对照组结果。当MFCR₉₀添加量增大至5%(相对于绝干浆质量)后,经过4次白水循环,打浆度及留着率进一步提高,白水中淀粉浓度及阳离子需求量则进一步下降。可以发现,对照组中留着率随着白水循环次数上升而出现下降,而在添加了MFCR₉₀的体系中留着率有显著上升。纸浆的打浆度、白水中淀粉浓度及阳离子需求量则随着白水循环次数的增加而逐渐升高。添加MFCR₉₀则提高了打浆度,同时降低了白水的淀粉质量浓度。上述结果可能是由于增加白水循环次数造成淀粉在白水持续累积,少量淀粉吸附于纤维后提高了打浆度,大部分淀粉则在抄纸后汇集于白水中,导致留着率下降并造成白水中淀粉质量浓度及阳离子需求量增加。增大MFCR₉₀添加量后,MFCR₉₀吸附了更多的淀粉,提高了其在浆料中的留着率,进而提高了打浆度并促使白水中淀粉质量浓度及阳离子需求量下降。

2.5 MFCR₉₀与CPAM协同作用对OCC纸浆性能及白水水质的影响

为了进一步提高MFCR吸附淀粉后在纸浆中的留着率,在每一次白水循环过程中添加5%(相对于绝干浆质量)MFCR₉₀及0.4‰(相对于绝干浆质量)CPAM,考察MFCR₉₀与CPAM协同作用对OCC纸浆性能及白水水质的影响。设计未添加MFCR₉₀及CPAM的实验作为对照,并与仅添加5%(相对于绝干浆质量)MFCR₉₀的实验组进行对比,结果如图8、图9所示。由图8可知,在每一次白水循环过程中配合添加5%(相对于绝干浆质量)MFCR₉₀与0.4‰(相对于绝干浆质量)CPAM,经过4次白水循环后抄造纸页的抗张指数、耐破指数、环压指数达到分别为(37.69±0.39)N·m/g、(2.33±0.06)kPa·m²/g及(9.13±0.07)N·m/g,与对照组结果相比分别提升了25.38%、33.91%及18.88%;而与仅添加MFCR₉₀的结果相比分别提升了9.15%、9.91%及7.41%。在研究范围内,添加CPAM没有显著提升成纸的撕裂指数。上述结果可能是由于纸张撕裂强度主要受纤维平均长度影响,添加CPAM仅增大了提纤维的结合

强度，而对纤维长度影响较小所致^[17]。

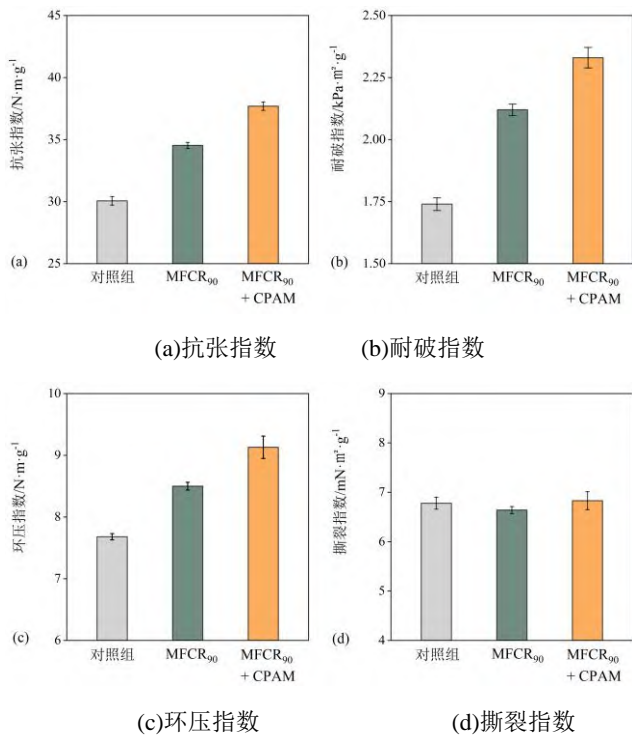


图 8 配合添加 MFCR₉₀ 与 CPAM 在白水循环 4 次后对纸页强度的影响

Fig. 8 Effect of MFCR₉₀ added with CPAM on paper strength after 4 white water cycles

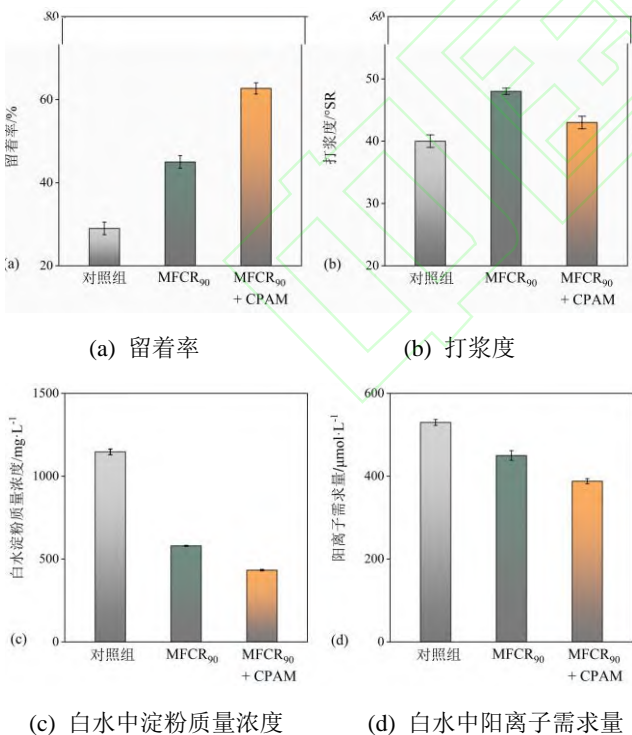


图 9 配合添加 MFCR₉₀ 与 CPAM 在白水循环 4 次后对浆料留着率、打浆度、白水中淀粉质量浓度及白水中阳离子需求量的影响

Fig. 9 Effect of MFCR₉₀ added with CPAM on pulp

retention, beating degree, starch concentration in white water, and cation demand in white water after 4 white water cycles

由图 9 可知，在每一次白水循环过程中配合添加 5% (相对于绝干浆质量) MFCR₉₀ 与 0.4% (相对于绝干浆质量) CPAM，经过 4 次白水循环后纸浆留着率为 (62.7 ± 3.5)%，显著高于对照组 (留着率为 (29.2 ± 3.4)%) 及仅添加 MFCR₉₀ (留着率为 (45.0 ± 3.9)%) 的结果；打浆度为与对照组结果接近并低于仅添加 MFCR₉₀ 的结果；白水中淀粉质量浓度及阳离子需求量显著低于对照组结果及仅添加 MFCR₉₀ 样品的结果。以上结果说明，在白水循环体系中配合添加 MFCR₉₀ 与 CPAM 后增大了 MFCR₉₀ 对白水中淀粉的吸附，提高了纸浆留着率，进而在提高纸页的强度的同时降低了白水中的淀粉浓度及阳离子需求量。添加的 CPAM 通过电中和作用降低 MFCR₉₀ 与纤维之间的电荷斥力，通过架桥吸附作用增强了吸附了淀粉的 MFCR₉₀ 与纸浆纤维之间的连接强度，增强了 MFCR₉₀ 在纸浆中的留着性能，从而提高了纸浆的强度并且净化了白水^[4]。需要说明的是，单独添加 MFCR₉₀ 以及配合添加 MFCR₉₀ 与 CPAM 在白水循环过程中对抄造纸页的撕裂指数均未产生显著影响。这可能是由于撕裂强度主要受纤维平均长度的影响，而在白水循环过程中单独添加 MFCR₉₀ 以及配合添加 MFCR₉₀ 与 CPAM 主要提升了纸页纤维的结合力，而对纤维平均长度影响较小^[16]。综上所述，配合添加 MFCR₉₀ 与 CPAM 在白水循环过程中可在增强纸浆强度同时净化白水。上述研究为在白水封闭循环过程中提高纸浆性能和白水水质提供了新的选择。

3 结论

为了改善 OCC 废纸浆在白水循环过程中的纸浆性能及白水水质，研究在白水循环过程中添加 MFCR 对 OCC 纸浆性能、白水水质的影响及作用机理。主要结论如下：(1) 增大微纤化过程中的均质强度后降低 MFCR 物料的平均粒径，提高了物料分丝帚化的程度，同时增加了物料表面负电荷含量；(2) 在白水循环过程中添加 MFCR 时，增大均质强度及提高 MFCR 物料添加量均可增大 MFCR 对白水中淀粉的吸附量，提高了 MFCR 在纸浆中的留着率，从而提高了抄造纸页的强度同时净化了白水；(3) 在白水循环过程中配合添加 MFCR 与助留剂 CPAM 可强化 MFCR 物料对白水中淀粉的吸附，提高 MFCR 在纸浆中的留着率，从而进一步提高抄造纸页的强度

和白水水质。

参考文献:

- [1] 罗明翔.禁废令对中国造纸业的影响[J].造纸信息,2022(4):18-20.
- [2] 缪应菊,连明磊,贾庆明,等.二次纤维的角质化修复研究进展[J].应用化工,2019,48(2):438-443.
- [3] 倪书振.纸表面施胶酶改性淀粉交联性能及其增强机理研究[D].南京:南京林业大学,2019.
- [4] 王昊,刘春兰,付润东,等.OCC 制浆过程中淀粉溶出及其对纸浆性能影响[J].中国造纸,2023,42(3):53-58.
- [5] HAN N, ZHANG J H, HOANG M, et al. A review of process and wastewater reuse in the recycled paper industry[J]. Environmental technology & innovation, 2021, 24: 101860.
- [6] 侯纪云.造纸过程中微生物的危害及控制[J].黑龙江造纸,2020,48(2):15-17.
- [7] 梁静雯,马舒婷,倪书振,等.羧甲基纤维素钠作 OCC 废纸浆手抄片表面施胶增强剂研究[J].纸和造纸,2023,42(1):19-22.
- [8] 刘姗姗,贺会利,张强,等.木聚糖酶处理改善废纸浆强度性能的研究[J].中华纸业,2019,40(6):31-35.
- [9] 吴逊谦,宋晓明,王嘉乐,等.丙烯酰胺接枝壳聚糖的制备及其增强性能研究[J].造纸科学与技术,2022,41(6):8-11.
- [10] 冯琨,孔话崢,王燕燕,等. α -淀粉酶处理废纸浆降解淀粉类有机物及净化浆料研究[J].中国造纸,2020,39(2):15-21.
- [11] 袁广翔,戴红旗,张玉娟.造纸白水封闭循环对絮聚体系的影响[J].中华纸业,2011,32(10):40-43.
- [12] 梁世杰.农业剩余物杂细胞微纤化及其在造纸中的应用[D].天津:天津科技大学,2022.
- [13] 李晨曦,安兴业,任倩,等.淀粉在纳米纤维上的吸附研究[J].天津造纸,2021,43(1):17-24.
- [14] 张伟,何北海, LAI R, 等.湿部化学系统中无机盐对纤维素纤维吸附 CPAM 的影响[J].造纸科学与技术,2014,33(2):51-55.
- [15] 畅婉清,朱勇,张玲,等.细小组分对玉米秸秆高得率浆性能和湿部化学品使用效果影响[J].中国造纸学报,2023,38(1):53-59.
- [16] 于品育.利用自组装细小组分改善高得率浆纤维的结合性能[D].天津:天津科技大学,2020.
- [17] 丁帅,王淑梅,戴红旗.国产废纸浆增强工艺的比较[J].广州化工,2023,51(22):103-106.