

2001
中国造纸学会
学术报告会
论文集

2001年9月24日~25日
北京国际展览中心

主办单位:美国 E. J. Krause 公司
美国制浆造纸技术协会(TAPPI)
协办单位:中国造纸学会(CTAPI)
翻译出版:中国造纸学会

目 录

1. 湿部化学之进展——助留技术	1
2. 漂白化学品在脱墨生产线上的最佳应用	9
3. 二次纤维技术概述	24
4. 实践证明紧凑型造纸系统切实可行	32
5. 压力成形的最新进展及在二次纤维生产纸板上的工业化应用	42
6. 最新 OCC 回收技术	56
7. 用脱墨浆作为阔叶木浆的替代品抄造优质印刷书写纸	64
8. 广州纸厂的顶网“C”型成形器生产新闻纸的操作经验	75
9. AYLESFORD 新闻纸厂——生产综述	78
10. 美国邮政总署(USPS)邮政票据和标签类产品中所使用的一种环保型 压敏胶粘剂的研制开发成果及经验	82
11. 实验室、中试及工厂回收含有压敏胶的邮政废品的研究	88
12. 含环保型压敏胶(PSA)废纸回用的工厂试验	95
13. 环保型 PSA 的配方	103
14. 环保型的压敏胶应用经验	112

湿部化学之进展——助留技术

Dr Graham Moore—Strategic Consultancy Manager

Pira International Leatherhead Surrey UK

前言

纸机湿部是整个抄造流程中最为复杂的部位,纤维、纤维类组份及化学添加剂或溶或悬浮在水相介质中构成复杂的分散体系,相互之间密切相关。湿部化学与胶体化学联系密切,这主要是由于微粒具有较大的比表面积和微粒之间的相互作用,如图所示。

实践的决定因素

过程影响

分子和胶体的相互作用

絮聚作用

吸附作用

电荷平衡

化学作用

微生物学

干扰因素

产品的影响

使用湿部化学品来解决一系列相互矛盾的问题,但化学品的使用与各指标变量之间并不是简单的线性关系。例如:纤维本身具有天然的絮聚趋势,这主要是由纤维的形态特性和纤维之间的物理/化学作用力所决定的。为防止纤维的自絮聚和获取纤维的良好分散(如成形)必须使用大量稀释水,并且要赋予纸机最大可能的剪切作用。但这些与其它技术要求相矛盾—尽可能减少细小组份的流失(如助留)和网部/压榨部的最大量脱水。助留和脱水需要尽可能实现纤维的絮聚作用,而成形则相反,这就是一对矛盾。

由于湿部化学具有显而易见的复杂性和缺乏量化的可能,从而阻碍了湿部化学进一步最佳化的进展。依据湿部化学特性对纸机实施监测和调控是非常重要的,目前,主要是在线安装一系列传感器实时传输各性能参数以便纸机操作人员及时了解纸机的运转状况。当今造纸工作者不仅要了解纸机实时变化状况,还要明晰其因果关系,从而能找出引起变化的源头并及时实施调控措施。

湿部化学优化途径:

- 使用化学品和添加剂来提高产品附加值和降低生产成本;
- 充分利用传感器获取信息;
- 改善流程的可操作性和可适应性。

助留技术

助留是抄造过程中的关键一环,直接影响整个抄造流程和生产效率。造纸过程中使用各种聚合物使浆料中的纤维、无机填料、细小组份及其它各种胶体类物质产生附聚,从而提高网部的留着率。浆料这种特殊分散体系的附聚机理是由多种因素所决定的,这包括微粒与聚合物的表面物理/化学特性、微粒与聚合物的粒度分布特性及流体混合状况等,此外,还有抄造过程中化学作用因素如使用二次纤维、高得率浆、碱性施胶和流程技术装备因素如更高车速的纸机(影响系统的剪切作用)。

使用某些化学品可改善助留和滤水性能:

- 无机助留剂,如铝盐;
- 天然有机助剂,如淀粉;
- 合成水溶性有机助剂,如聚丙烯酰胺。

上述化学助剂均会影响助留、脱水 and 成形性能,但不完全是正面影响。因此,必须努力在生产效率(由助留效果和脱水所决定)和产品质量(由成形决定)之间寻求平衡。目前,许多助留体系正不断被发展和完善以适应纸机系统的不断变化。

单一聚合物助留体系

传统的单一聚合物助留体系可提高留着率^[1]。阴/阳离子聚丙烯酰胺(分子量超过 10^6 g/mol)是最常用的单一聚合物助留剂。聚乙烯亚胺或季胺聚合物有时也用作助留剂,但仅限于新闻纸中^[2]。单一聚合物助留体系的作用效果一直受到下列因素的制约:对抄造流程技术要求的不断提高和抄造过程中的化学变化。在许多情况下不能充分发挥作用,这主要是因为单一聚合物助留体系对来自化学失稳因素和浆中可溶性物质的干扰特别敏感。例如:机械浆中某些组份对聚乙烯亚胺使用效果的影响特别大,影响最大的主要体现于硫酸盐木素和木素磺酸盐,如图 1 所示^[3]。原因为聚乙烯亚胺被阴离子木素所消耗。此外,由单一聚合物助留体系的架桥作用而形成的絮聚一旦经剪切作用分散后则不会再重新有效絮聚。

二元聚合物助留体系

与单一聚合物助留体系相比,二元聚合物助留体系可显著改善浆料的助留和脱水性能,参见图 2^[4]。二元聚合物助留体系通常包括聚胺(分子量 $2\sim 5$ 万 g/mol)和阴/阳离子聚丙烯酰胺(分子量 $5\sim 1000$ 万 g/mol)。对二元助留聚合物分子量的选择特别重要,因为它将影响整个助留系统的助留效果^[5]。二元聚合物助留体系中助留剂用量一般要高于单一聚合物助留体系,通常约为 $0.5\sim 0.8$ kg/吨浆。使用过程中要严格控制,特别是聚合物的最佳比例、加入时机和加入位置等。因为前面已介绍了杂阴离子的存在(如图 1 所示)会阻碍某些助留聚合物正常效能的发挥。

聚氧化乙烯——酚醛树脂助留体系

非离子二元助留体系,即聚氧化乙烯(PEO)和酚醛树脂(PFR)^[6],在含有大量可溶性木质抽出物的新闻纸浆料的抄造中使用效果最好。单程留着率从 $30\sim 40\%$ 提高到 47% ,白水中固形物含量从 0.85% 降至 0.47% 。此外,使用该助留体系,成纸中的可抽出物增加了 50% 。

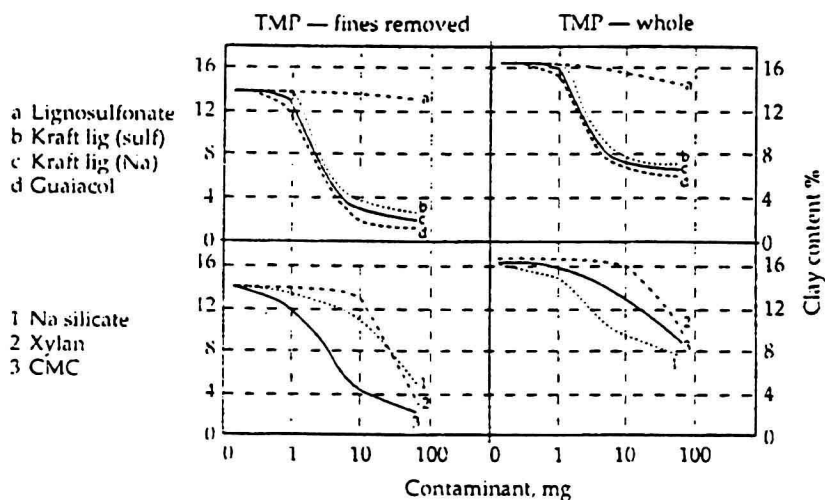


图1 手抄纸页中的高岭土含量与杂阴离子的关系(TMP-1g 和高岭土-2g)
聚乙烯亚胺用量为 0.5mg。左边是去除细小组份的浆料,右边是保留细小组份的浆料。

TMP-去除细小组份的浆料 TMP-保留细小组份的浆料

a. 木素磺酸盐 ;b. 硫酸盐木素(sul);c. 硫酸盐木素(Na);d. 愈创木酚

1. 硅酸钠; 2. 木聚糖; 3. 羧甲基纤维素;

资料来源:Alince B, "Contaminants clay retention and polyethyleneimine"
in Paper Technology, Vol. 32, No. 7 (July, 1991)

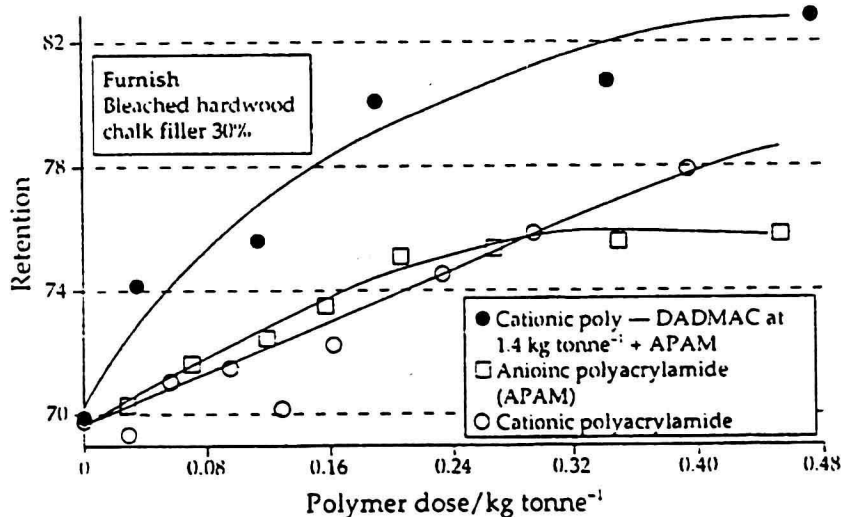


图2 整体助留效果与聚合物类型和用量的关系

浆料:漂白阔叶木浆;白垩填料 30%;

●阳离子聚合物-DADMAC 1.4kg/吨浆+阴离子聚丙烯酰胺;

□阴离子聚丙烯酰胺;○阳离子聚丙烯酰胺

资料来源:Gill RIS"Recent Developments in Retention Aid Technology",
Pira International Conference, The Chemistry Of Papermaking (Janu. 1991)

PEO 和 PFR 在此助留体系中的协同效应如图 3 所示^[6],图 3 分别给出在热磨机械浆(TMP)中 PEO 和 PFR 各自及同步加入时的单程留着率。协同效应的机理解释如下:PFR 吸附到纤维表面,PEO 和 PFR 相互作用形成网状结构,从而可在纤维间产生架桥作用。

近年来,以 PEO 为主的助留体系特别是在加拿大、澳大利亚引起极大关注和兴趣。最近,在配用脱墨浆的新闻纸浆料中研究了以 PEO 为主的助留体系中加入酚醛树脂作为增效剂的助留效果。在此助留体系中加入增效剂有助于提高填料的留着率,有利于有效控制胶粘物沉积^[10]。

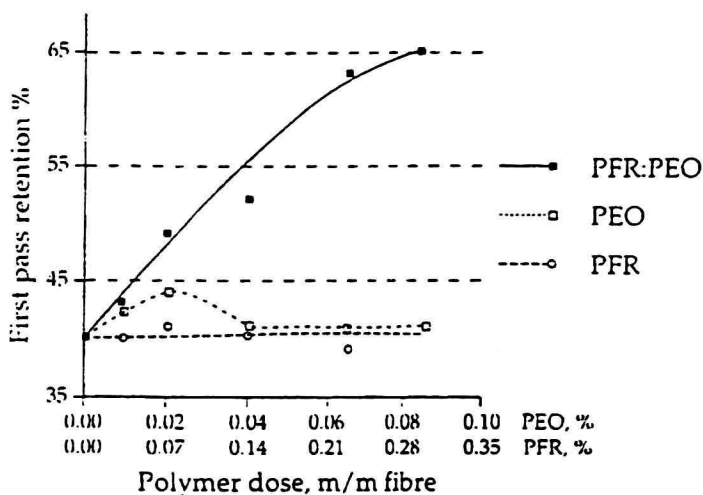


图 3 PEO 和 PFR 用量对 TMP 助留的影响

(在 1250rpm 条件下)

资料来源:Stack KR, Dunn LA (RobertsKN, "Retention of Pulp using PFR",

Appita Journal Vol. 43, No. 2 (1990. 3)

在某新闻纸厂中,添加膨润土、PEO 和增效剂,不仅可显著改善助留、脱水和提高成纸中填料留着率,还可降低白水的混浊度。新闻纸用浆包括磨石磨木浆、化学浆和脱墨浆^[11]。由于一些纸种中愈来愈多地使用高得率浆,而高得率浆中木质抽出物的含量较高会恶化助留效果,因而将为更多使用 PEO/PFR 助留体系提供了更为广阔的发展空间。

微粒助留体系

微粒/聚合物助留体系广泛用于一系列纸和纸板的生产中。此助留体系包括:

- 在添加膨润土之前加入高分子量的阳离子聚丙烯酰胺(Hydrocol—由英国联合胶体公司开发,现隶属汽巴精化公司);
- 在添加阴离子胶体二氧化硅之前加入阳离子淀粉(Compozil—由依卡诺贝尔公司开发);
- 在添加现场制备的氢氧化铝之前加入阳离子淀粉(Hydrosil)。

上述助留体系的优点在于可同时改善助留、脱水和成形,而且由于使用了淀粉还可提高干强度。这些助留体系不仅在以木浆为主的浆料中具有较为显著的效果,对改善以麦草浆为主的浆料的助留也非常有效^[12]。两个添加淀粉的助留体系即 Compozil 和 Hydrosil 还可提高麦草浆的脱水性能。尽管这些助留体系最初只用在中性和碱性抄纸系统中,但由于微粒化学技术的

进展使得它们在酸性抄纸系统中也能很好地应用。

海德罗科尔(Hydrocol)

Hydrocol 体系包括带适量电荷的高分子量阳离子聚丙烯酰胺和特制的改性膨润土(比表面积为 $400\sim 800\text{m}^2/\text{g}$)。有关 Hydrocol 体系的基础研究已有许多公开发表^[14,15],研究范围涉及很广,既包括用于高级纸张也包括用于 100%混合废纸。但对于高得率木浆如 TMP、CTMP 和 NSSC 而言,Hydrocol 体系的助留效果不佳,因为在经济合理的前提下阳离子聚合物絮凝剂对上述浆料没有明显效果。在一些特别洁净的薄页纸生产用浆料中加入阴离子和阳离子聚合物也会失效,因此,微粒助留体系在这些浆料中的应用受到限制。

在使用膨润土的微粒助留体系中,对 ζ 电位对絮凝作用的影响进行了研究^[16],试验表明,絮凝程度随(电位和聚丙烯酰胺的不同而变化)。

康波季尔体系(Comozil)

Comozil 体系包括阳离子湿部淀粉和高比表面积的阴离子胶体二氧化硅,与传统的助留剂相比,它可在提高留着率的同时而不破坏成形,参见图 4^[14]。

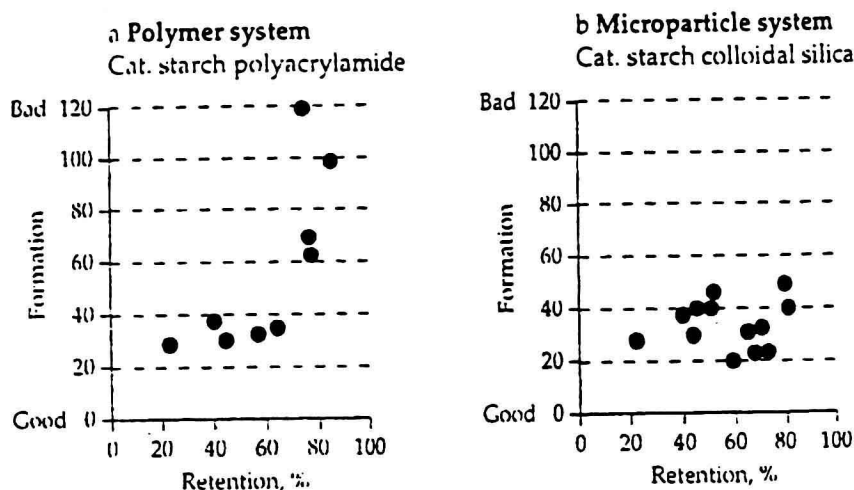


图4 聚合物体系(a)和胶体二氧化硅/淀粉体系(b)与留着率和成形的关系

a. 聚合物体系(阳离子淀粉/聚丙烯酰胺), b. 微粒体系(阳离子淀粉/胶体二氧化硅)

资料来源:Gill RIS“Recent developments in retention aid technology”,

Pira International Conference, The Chemistry of Papermaking(janu. 1991)

微粒助留体系的微粒絮凝机理是非常复杂的,部分内容可以用传统的补丁和架桥理论予以解释。最近,对絮凝机理提出新的解释:由于粒度小、电荷量高和数目大的胶体二氧化硅粒子迁移到被纤维吸附的淀粉分子内,有助于将纤维结合成遇剪切分散后能重新絮聚的网状小絮聚体,从而可提高留着率和改善成形。由于絮聚物结构的开放性,使得脱水状况得以改善,而淀粉留着率的提高使纸幅强度有所增加。

目前,第一代 Compozil 体系已通过两套最新完善的微粒助留系统得以补充,这两套系统为 Compozil S(高阳离子含量的马铃薯淀粉与改性胶体二氧化硅)和 Compozil P(阳离子聚丙烯酰胺和改性胶体二氧化硅)。前者用于白水封闭循环条件下强韧纸板和瓦楞原纸的生产及用

于涂布高级纸和 LWC 纸中效果更好。后者可实现最大程度的脱水和助留而又能保证良好的成形。

Hydrosil 体系

Hydrosil 微粒助留体系非常适用于碱法造纸^[19]。Hydrosil 微粒助留体系包括阳离子淀粉和现场制备的沉淀氢氧化铝。浆中加入阳离子淀粉可使细小组份形成微小絮团,而阴离子胶体氢氧化铝起到粘合剂作用,与阳离子发生电化作用便可吸附到微小絮团上。目前,已进行了使用聚铝盐代替铝盐研究协同助留效果^[20]的实验室和中间试验,试验结果表明,可显著提高细小组份的留着率和改善脱水性能。该体系还有待于在生产上进一步推广应用,与其它微粒助留体系相比,其优势在于相对低廉的原材料价格。

其它体系

在微粒助留体系的使用过程中亦有许多新进展,主要是新型微粒的使用,如有机聚丙烯酸酯凝胶与阳离子聚丙烯酰胺混合使用,现场制备的微粒如胶体二氧化硅、改性胶体二氧化硅、胶体氢氧化铝和非粒子型水溶性分子^[21]。其它方面进展主要是对现有体系的完善,如微聚胶体二氧化硅与阳离子聚丙烯酰胺^[22]或聚铝盐的混合使用。

聚合硫酸硅铝(PASS)是目前较新的脱水和助留剂^[23,24]。PASS 是部分水解的铝的复杂化合物,是由硫酸铝、铝酸钠和硅酸钠反应制得。实验室的初步研究结果表明,PASS 作为脱水和助留剂的应用潜力巨大。PASS 中引入硅酸盐有助于增加铝—硅体系分子的复杂程度,它比不含二氧化硅的聚铝盐具有更好的可溶性。PASS 可溶性的增加将有助于水解产物的增加,而水解产物更能促进微粒间更好的结合。聚合羟基氯化铝(Polyaluminium hydroxychloride)目前已在日本、欧洲和北美的众多厂家广泛用于助留和脱水^[25]。

另一种新型脱水、助留和成形体系也曾见报导,它基于高分子量阳离子合成聚合物和改性木素磺酸盐。该体系适用浆料范围广,在碱性和酸性抄造条件下使用效果均很好^[26]。

结论

就目前的发展趋势而言,抄造过程中使用含阴离子杂质更多的浆料(二次纤维与高得率浆)将会增加湿部化学作用的复杂性,抄造过程为改善助留效果和脱水性能而加入化学品/聚合物也使得白水封闭循环的复杂性增加^[27~30]。因此,双元和多元助留体系的应用将愈来愈广泛。针对个别技术需要和微粒系统化学性能制订适宜方案是完全可能的,并将会具有巨大优势^[31~33]。将来研发重点将集中在攻克现有助留体系的各种制约因素上。单一聚合物助留体系的使用将受到更多的限制,也仅限于用在较为简单和清洁的抄造系统中。

参考文献:

- 1 Didato D T, balliett F. The use of single polyacrylamide retention systems. Paper presented at Papermakers Conference, TAPPI 1991, sEATTLE, USA, 445.
- 2 Westman L, Grundmark H, Petersson J. Cationic polyelectrolytes as retention aids in newsprint production. Paper presented at Paper Chemistry Symposium, STFI 1988, Sweden
- 3 Alince B. Contaminants, clay retention and polyethyleneimine. Paper Technology, Vol 32, No 7, 27 July

1991,27.

- 4 Gill, RIS. Recent developments in retention aid technology. Paper presented at Chemistry of Papermaking Conference, Pira International, 1991,UK
- 5 Adamsky FA et al. Retention mechanisms using a dual polymer approach. Paper presented at Papermakers Conference, TAPPI 1991,Seattle, USA,469.
- 6 Stack KR et al. Retention of pulp using polyethylene oxide and phenol formaldehyde resin. Appita, Vol. 43, No. 2, Mar 1990,125
- 7 Ahlos D. Polyethylene oxide's growing role as a retention aid. Paper Age Vol.112, No.9, Sept 1996,27.
- 8 Williamson M. Chemistry helps Stone Consolidated mill smooth addition of deinked pulp furnish. Pulp pap, Vol. 70, No. 8, Aug 1996,85.
- 9 Stack K R et al. Deinked pulp and the Netbond retention aid system. Appita, Vol. 48, No. 4, July 1995, 275.
- 10 Tay SCH. New enhancers to improve polyethylene oxide retention performance on deinked newsprint, TAPPI J. Vol. 80, No. 9, September 1997,149.
- 11 Beaudoin R, et al. Increased retention and drainage and controlling stickies deposition with bentonite in combination with polyethylene oxide and a cofactor—a mill experience, 84th annual meeting technical section, Montreal, Canada, 27—30 Jan 1998,B293.
- 12 Wagberg L, et al. Effects of retention aids on retention and dewatering of wheat straw pulp, TAPPI J. Vol. 73, No. 4, Apr 1990,177.
- 13 Capozzi A M. Innovations in microparticle technology, PIMA, Vol. 78, No. 6, Jun 1996,64.
- 14 Ford PA. Control the wet end balancing act with polymer/pigment microparticles. Paper presented at Papermakers Conference. TAPPI 1991,Seattle, USA, 501.
- 15 Reed R, Litchfield E. Microparticle flocculation—the key to wet end control for the next decade. Pap South Afr. Vol. 19, No. 6, 1989,52.
- 16 Miyanishi T. Effects of zeta potential on dynamic flocculation in microparticle systems. Paper presented at Papermakers Conference, TAPPI 1995,Chicago, USA,499.
- 17 Carlson U. Some aspects of microparticle flocculation. Paper presented at 24th EUCEPA Conference. Stockholm, Sweden, 161.
- 18 Andersson P. Retention technologies for filler containing paper and board. Paper presented at Use of Minerals in papermaking Conference, Pira International, 1997,Manchester, UK,155.
- 19 Nobel J and Borgkvist M. A new microparticle based retention and system for alkaline papermaking, Hydrosil, Paper presented at EUCEPA International symposium on additives, pigments and fillers in the pulp and paper industry, EUCEPA 1990, Barcelona, Spain, 295.
- 20 Lindstrom T, et al. Aluminium based microparticle retention aid systems. Paper presented at Paper chemistry symposium, STFI 1988,Stockholm, Sweden
- 21 Johnson K A. A new micro particle retention and drainage program. Paper presented at 51st Appita Annual General Conference, Appita, 1997,Melbourne, Australia, Vol. 1,325.
- 22 Ford P A. Retention aids for modern papermaking. Paper presented at 29th Annual pulp and paper meeting, Sao Paulo, Brazil, 1996,637.
- 23 Arnold Smith A K, Mallouris M. "PASS"—the inorganic drainage and retention aid. Paper presented at Chemistry of Papermaking conference. Pira International 1991, Solihull, UK
- 24 Anon, PASS in papermaking, Res Disclosure, No. 329,Sept 1991,700.
- 25 Downs T A, Ducey M J. PAC applications flourish as mills search for better wet end runnability. Pulp

- Pap, vol. 69, No. 11, Nov 1995, 83.
- 26 Vaughan C W. A new approach to wet end drainage/retention/formation technology. Paper presented at papermakers Conference, TAPPI 1996, Philadelphia, USA, 439.
 - 27 Lee H L et al. Evaluation and application of retention aids for papermaking system closure. Paper presented at 9th international symposium on wood and pulping chemistry, CPPA 1997, Montreal, Canada, 58-1.
 - 28 Lagace P, et al. Impact of zero discharge implementation on wet end retention at recycled fibre board mills. Paper presented at Environmental conference and exhibit, TAPPI 1997, Minneapolis, USA, 679.
 - 29 Dyllick-Brenzinger R, et al. Retention aids for closed circuits—today and tomorrow. Paper presented at Annual Conference, PITA 1997, Manchester, UK, 61.
 - 30 Adamsky F A & Williams B J. Effects of new drainage/retention formation technology for improving production rates and runnability of recycled fibre on cylinder machines. Paper presented at Papermakers conference, TAPPI 1996, Philadelphia, USA, 451.
 - 31 Dixit M K et al. Retention strategies for alkaline papermaking with secondary fibers at Appleton Papers Inc. A case history. Paper Presented at Papermakers conference, TAPPI 1991, Seattle, USA, 38.
 - 32 Echt E & Brungardt C L. Effect of retention polymers and chemical environment on fine particle retention and sizing in recycled paper. Paper presented at Papermakers conference, TAPPI 1991, Seattle, USA, 449.
 - 33 McGregor C & Knight P. Utilising process chemicals as a means of improving water removal. Paper presented at Water Removal Conference. PITA 1995, York, UK.

作者/著述简介

- Moore, G K, Wet end chemistry strategies, Second Edition, Pira International, 1988
- Paper chemistry, Edited by J C Roberts, Blackie (Son Ltd, 1991
- Doirn, B E, Efficient use of retention aid systems in the paper industry—current trends, Paper presented at papermaking Conference, TAPPI 1994, San Francisco, USA
- Lindstrom T, Some fundamental chemical aspects on paper forming, Paper presented at 9th Fundamental Research Symposium, FRC 1989, Cambridge, UK

(曹春昱译 孙来鸿校)

漂白化学品在脱墨生产线上的最佳应用

Gerard Galland(法国造纸技术中心(CTP)纤维资源部经理)

Gerard. Galland@ctp. inpg. fr

Laurence Magnin(CTP 工程负责人) Laurence. Magnin@ctp. inpg. fr

Bruno Carre(CTP 脱墨项目部负责人) Bruno. Carre@ctp. inpg. fr

Pierre Larnicol(法国 Atofina 应用中心制浆造纸部经理)

Pierre. Larnicol@atofina. com

摘 要 讨论了在含磨木浆脱墨浆(DIP)生产线上漂白化学品的应用情况。

在碎浆段使用碱性化学品如过氧化氢是很有效的,因为氢氧化钠有助于油墨分离,过氧化氢能防止返黄并提高白度。

比较了各种漂白化学品在脱墨段后对含磨木浆 DIP 进行漂白的情况。传统漂白剂如过氧化氢、连二亚硫酸钠和 FAS 可取得最佳的漂白效果,而二氧化氯、臭氧和氧气可导致返黄,是不适合漂白的。在碱性条件下碎浆后,用还原性漂白剂或过氧化氢均能取得相同的白度增益,但在中性条件下碎浆后使用过氧化氢比还原性漂白剂更有效。

在漂白含有大量彩色印刷纸(彩色账簿纸和彩色废新闻纸)的含磨木浆的 DIP 时,仅用单段漂白不能满足标准漂白脱墨浆(ONP/OMG)的光学性能要求。使用过氧化氢和一种还原性漂白剂相结合的流程将是必要的。

现代脱墨厂通常由一段热分散系统分开的两个独立的脱墨单元组成。在热分散段使用过氧化氢漂白化学品对油墨分离和漂白都是有效的。

简介

脱墨是一种纤维回收技术,目的是生产洁白的回收纸浆,使用漂白剂已经成为脱墨化学的重要方面。过氧化氢通常在碎浆段使用,其效果与白度和油墨分散程度有关。为了提高脱墨浆的白度,对各种漂白化学品,包括氧化剂和还原剂进行了研究。通过对是否含有彩色印刷纸的含磨木浆 DIP 进行漂白,比较了各种漂白剂的效果。为了开发经济有效的脱墨工艺,必须将脱墨段和漂白段结合起来;同时探讨了在热分散系统使用过氧化氢的情况。

在碎浆段使用过氧化氢

过氧化氢在碎浆段的作用是众所周知的,使用它主要是避免因氢氧化钠与机械浆纤维反应所导致的返黄^[1]。由于白度的测定取决于纸浆纤维的颜色和油墨的数量及破碎程度,所以仅仅依靠白度的测定很难掌握过氧化氢对脱墨浆的作用效果。

Jordan 和 Popson^[2]1993 年提出了一个分辨油墨粒子和机械浆纤维颜色对白度测定影响的方法。这些作者介绍了在远红外区测得的反射率只是油墨存在的一个函数,因此得出一个用 ppm 表示的有效残余油墨浓度(E. R. I. C.)。但该值不仅是油墨量的函数,还是其破碎程度的

函数。如果浆中油墨粒子大小不同,相同数量的油墨则具有不同的 E. R. I. C. 值。用一台来自 Technidyne 的 ERIC 950 设备就可进行测量。

Carre 等人^[3]证实了在碎浆段,过氧化氢本身并不能促进油墨分离。然而,有效的过氧化氢漂白必须要有氢氧化钠,氢氧化钠的存在会引起纤维润胀,从而促进油墨与纤维分离。

因此,过氧化氢漂白的另外一种作用就是由于在碱性条件下,因有氢氧化钠而改善在碎浆中造成的油墨破碎,见图 1。在三种不同条件下进行碎浆处理(在 Helico 碎浆机中进行,8%浆浓,40℃和 25min.):一种是无化学品,一种是用 1%NaOH,另外一种是用 1%NaOH 和 1% H_2O_2 。所用原料为 100%胶印电话簿纸(选择该废纸主要是考虑到这类废纸的胶印油墨难于分离)。在过洗(见附录 1)前后对浆片的白度和 E. R. I. C. 值进行了测定。

图 1 显示了在碎浆后含有相同数量油墨的纸浆具有不同的白度。

如果 H_2O_2 漂白的效果是很显然的,即不论是原浆还是过洗浆,都具有最高的白度,但用 1%NaOH 比中性条件碎浆所取得的较高白度的事实是令人怀疑的。用 1%NaOH 确实使纸浆返黄,这在中性碎浆条件下绝对不会发生。因此,该发现意味着在有无 NaOH 存在条件下,浆中印刷油墨的破碎程度是不同的。在中性条件下似乎更高些。

也曾探讨了关于过洗浆的白度问题^[3]。在有无 1%NaOH 存在下取得相同的纸浆白度是由于在纸浆返黄和油墨分离之间达到了一种平衡。

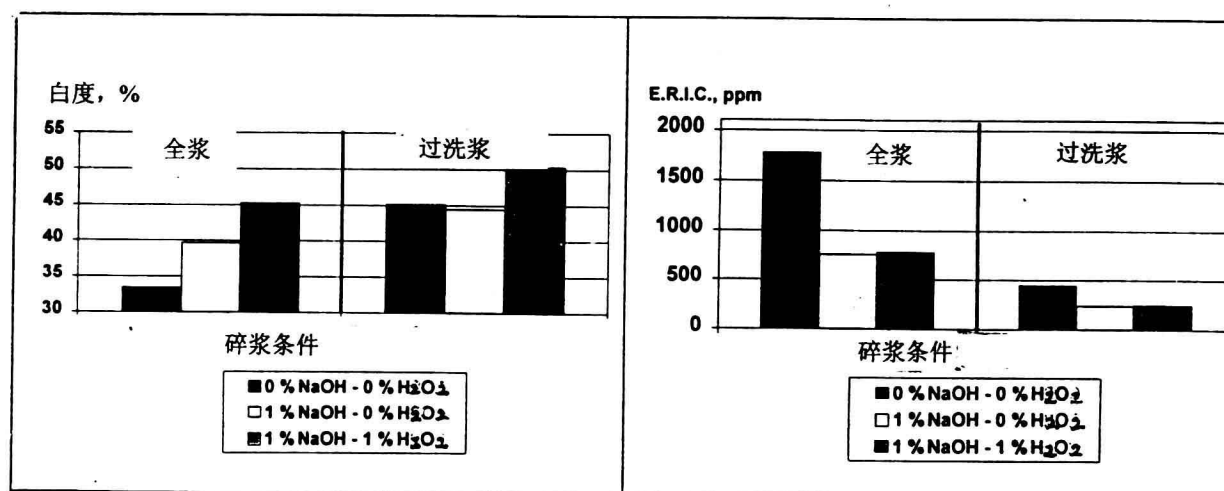


图 1 碎浆化学条件对白度的影响
(100%胶印旧电话簿纸)

图 2 碎浆化学条件对油墨破碎
和油墨分离(ERIC)的影响

图 2 说明了碎浆的化学条件对油墨破碎(原浆)和油墨分离(过洗浆)的影响。

纸浆在过洗前后的 ERIC 值分别说明了碎浆化学条件对印刷油墨破碎和油墨分离的影响,与漂白无关。

不论是否应用 H_2O_2 ,很显然,中性比碱性条件碎浆的印刷油墨破碎程度要高。这种影响主要是由于 NaOH 使纸浆粘度增加,同时它作为一种分散剂,降低纤维间的摩擦,造成较少的印刷油墨破碎。然而必须对这种解释作出验证。

以往曾就碎浆化学条件对油墨分离的影响进行过研究^[3]。这些结果证实了 NaOH 的确能促进油墨分离。

脱墨浆的后漂白

漂白在提高脱墨浆白度方面是最有效的方法。漂白是在脱墨后使用化学品的条件下进行。可供使用的化学品很多,包括氧化剂和还原剂。在法国造纸技术中心(CTP)开展的一项研究中,对各种脱墨浆,不论是有彩色印刷纸的含磨木浆废纸,还是不含磨木浆的废纸,都进行了漂白化学品的使用评价实验。关于不含磨木浆 DIP 的漂白研究结果已在去年的 9th PTS/CTP 脱墨技术研讨会上发表^[4]。本文介绍的是含磨木浆 DIP 的漂白结果,所用原料为不含彩色印刷废纸的 50%ONP/50%OMG 混合废纸或含有 20%彩色废纸的混合纸。

漂白程序及操作条件见附录 2。每段的试剂(以 100%计)用量%用数字表示。

用 50%ONP/50%OMG(不含彩色废纸)生产的脱墨浆

在 CTP 的脱墨中试车间在中性条件(1%表面活性剂 Ecollect 5052)或碱性条件(1% NaOH, 2.5%Na₂SiO₃, 1%H₂O₂ 和 0.6%皂类)下用 50%ONP 和 50%OMG 生产脱墨浆。在 Helico 碎浆机中碎浆后,在三个喷射立式浮选脱墨槽中进行脱墨,然后用真空过滤机和螺旋压榨机浓缩到 30%~35%以上浆浓。中性碎浆的纸浆用两台立式浮选槽浮选脱墨,然后洗涤。三种纸浆的主要性能(测量浆片)归纳见表 1。

在比较不同漂白段的结果时,对三种不同纸浆所测定的荧光指数可忽略不计,仅进行光学测量(UV 值除外)。

对于具有相同白度的两种中性浆,其油墨的含量不同。在油墨脱除率方面,3NFW 浆比 2NF 洁净度高,油墨含量与 1AF 浆相同。

表 1 标准含磨木浆 DIP 的主要性能

	1AF 浆 浮选 碱性碎浆	2NF 浆 浮选 中性碎浆	3NFW 浆 浮选和洗涤 中性碎浆
化学浆 %	35%针叶木浆 5%阔叶木浆	35%针叶木浆 5%阔叶木浆	25%针叶木浆 5%阔叶木浆
机械浆 %	60	60	70
灰份含量 %	13	10	4
Kappa 值	86	78	80
白度%0 UV	61.2	54.6	55.7
白度 100%UV	62.5	55.6	57.1
荧光指数	1.3	1	1.4
ERIC ppm	265	395	260

图 3 和图 4 比较了碱性浆和两种中性浆不同单段漂白后的白度 0%UV。报导了原浆和过洗浆所增加的白度。

在光学性能上,用传统的过氧化氢(中浓)、FAS(中浓)和连二亚硫酸钠(低浓)漂白剂可取得最好的结果。

对于在碎浆时加入过氧化氢的碱性浆,用还原剂与过氧化氢漂白其白度增值基本相同(还

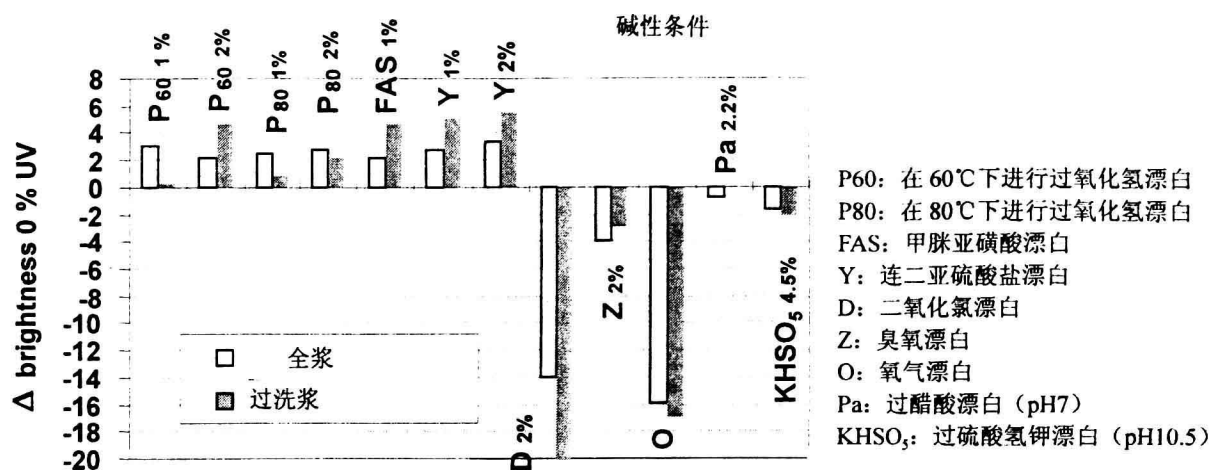


图 3 含磨木浆 DIP 碱性浆 1AF(50%ONP/50%OMG)不同单段漂白的比较
(原性漂白剂使过洗浆取得更大的白度增值)。

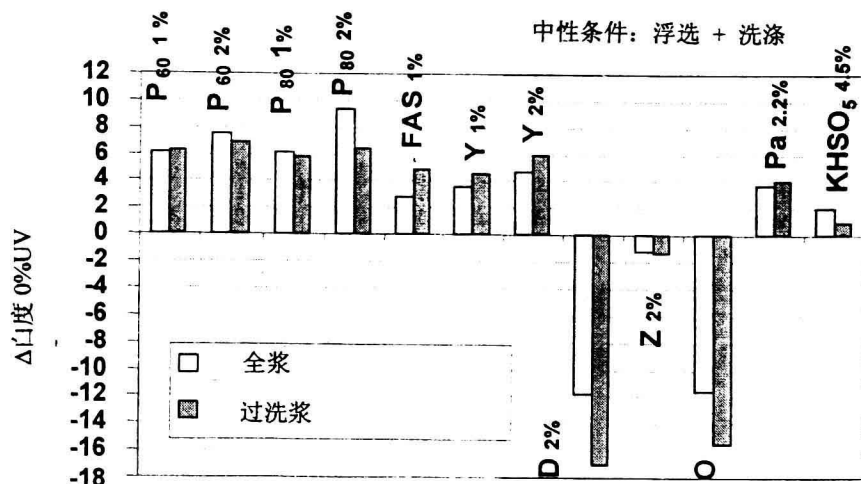


图 4 含磨木浆 DIP 中性浆(50%ONP/50%OMG)不同单段漂白的比较

对于中性浆漂白,过氧化氢比 FAS 和连二亚硫酸钠更为有效。两种中性浆(不论是浮选脱墨浆还是浮选/洗涤脱墨浆)都表现极为相似的结果;主要的差别在于其中油墨和填料含量不同。漂白剂对浮选/洗涤脱墨浆的作用效果稍好一些,这是因为洗涤除去了更多的油墨。一旦除去这些粒子(过洗浆),实际上漂白的结果是完全相同的。

在旋转反应器进行的许多试验(结果未列出)旨在比较 80℃ 下漂白和氧压力下的 H_2O_2 漂白结果。在 1% H_2O_2 用量下,下列条件加 O_2 并没有提高 H_2O_2 的效率:氧压 2 巴,浆浓 12%,温度 80℃ 和时间 40min。

ClO_2 、 O_3 和 O_2 等木素降解剂由于和木素反应,使纸浆返黄,不适合用于含磨木浆 DIP 的漂白。

除了比较各种漂白剂的效率外,进行一下经济分析也是非常有趣的。图 5 和图 6 是根据附

碱性条件下白度每增加一度的漂白化学品消耗指数

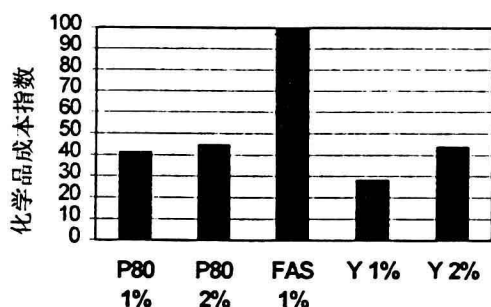


图 5 碱性条件生产的标准脱墨浆
单段漂白成本比较

中性条件下每吨 NF 浆的漂白化学品消耗指数

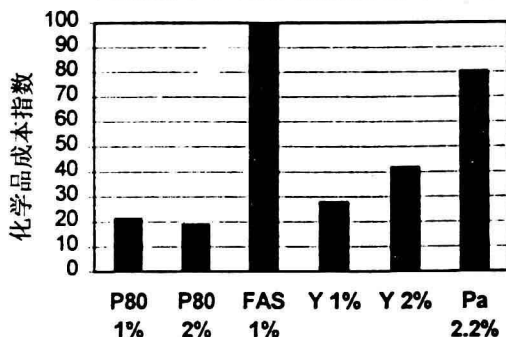


图 6 中性条件生产的标准脱墨浆 NF
单段漂白成本比较

录 3 中化学药品的价格得到的成本核算。以使用的化学品所产生的每个白度增值为基准,比较了单段漂白时化学品应用成本指数。对在碱性条件和中性条件(NF)生产的标准 DIP(50% ONP/50%OMG)进行了经济性评估。

对于在碱性条件生产的 DIP,不论是性能还是成本, ClO_2 、 O_3 和过醋酸都没有优势。Y 和 H_2O_2 漂白因具有相同的使用成本,它们的性能也相同,但 FAS 在达到相同使用效果时费用较高。

用 80%DIP(50%ONP/50%OMG)和 20%黄色电话薄和桃红/粉红新闻纸 DIP 生产的纸浆

在 CTP 脱墨中试车间用彩色纸在中性条件下生产 DIP,并与同样条件生产的含磨木浆的 DIP(表 1 中 3NFW 浆)混合。彩色纸取样于生产磨木浆的工厂。它们由黄色电话薄纸、桃红和粉红色新闻纸构成。

表 2 介绍了含彩色纸 DIP 的光学性能。与不含彩色纸的 DIP 相比,其白度下降 8 个百分点, b^* 值的增加意味着黄色调的增加。

表 2 有 20%彩色纸的含磨木浆 DIP 的光学性能

	含 20%彩色纸的 DIP	标准含磨木浆 DIP(3NFW 浆)
白度 0%UV	47.9	55.7
L^* 0%UV	80.8	82.1
A^* 0%UV	0.1	0.2
B^* 0%UV	11.2	5.4
荧光指数	1	1.4

为了评价不同漂白剂的脱色效率,除了测定 0%UV 条件下的白度,可参照无色白(5)计算出染料脱除指数(DRI)。从不含 UV 的 L^* 、 a^* 和 b^* 比值并对照完全无色白($L^*=100$, $a^*=0$, $b^*=0$)计算出 DRI。该指数 DRI 作为总脱色率的一种表示方法,但并不能说明最终产品

的残余色调。DRI 值越高,纸浆的脱色越好。

图 7 和图 8 比较了单段和多段漂白中不同漂剂的脱色效果。

结果表明,没有特别的漂序更优越。单段漂中,用 2% H_2O_2 在 80℃ 条件下漂白可取得最佳的脱色效果,使 DRI 达到 51% (61% 白度)。两段漂白(80℃ 2% H_2O_2 + 1% Y)的最高 DRI 为 58% (白度为 64%),比最好的单段漂白的 DRI 提高 7 个百分点(白度提高 3 个百分点)。取得这些结果主要是由于通常认为难脱色的含磨木浆的彩色纸所用的是碱性染料。由于所含电话簿纸中油墨的吸附力强,也对漂白产生了部分影响。

此外还看到,还原漂白效果不如氧化漂白,尽管通常认为 Y 能作用于含羰基染料和某些偶氮染料,而过氧化氢仅对含羰基染料起作用。

单段漂中,在等量的活性过氧化物(1%)条件下,过醋酸(60℃)比 H_2O_2 (60℃ 和 80℃)效果好。添加硅酸钠和 DTPA 能提高过醋酸的作用效果。

在下列条件下(旋转反应器,1%或 2% H_2O_2 用量,6 巴氧压,15% 浆浓,80℃ 和 30min),氧气并不能提高过氧化物的脱色效率。

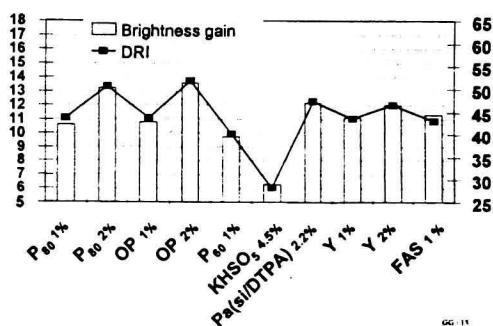


图 7 20% 彩色纸的含磨木浆 DIP 单段漂白白度增值及 DRI 与漂白程序的关系

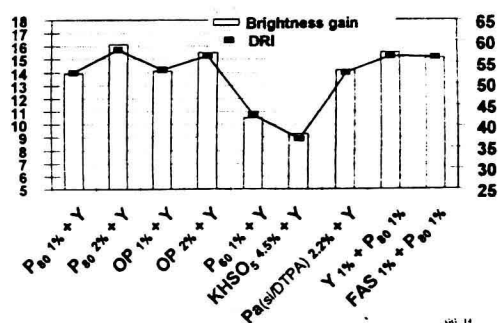


图 8 20% 彩色纸的含磨木浆 DIP 多段漂白的白度增值及 DRI 与漂白程序的关系

以往的研究结果对不同漂剂进行了比较。在脱墨生产线中研究这样一种只含有 OMG 和不含彩色纸的 ONP 原料的潜在应用是很有趣的。同样,了解含彩色纸的漂白浆是否能达到标准原料漂白浆的水平(白度 61%~62% 和色度值 5~6;色度值 = $(a^{*2} + b^{*2})^{0.5}$) 仍然是很有吸引力的。

图 9 显示了无彩色纸的不含磨木浆标准 DIP(带阴影)和含有 20% 彩色纸的标准不含磨木浆 DIP(黑色)的单段漂白结果。

图 10 显示了无彩色纸的不含磨木浆标准 DIP 单段漂白(白色条)与含有彩色纸的含磨木浆标准 DIP(全黑条)两段漂白最好结果的比较。

- * 对含有 20% 彩色纸的 DIP 所有不同漂白段均比未漂白标准 DIP 白度高;
- * 仅用一单段漂白来满足一段漂的标准 DIP(不含大量彩色纸的)的光学性能(白度和色度)是不可能的;
- * 在有过氧化氢和连二亚硫酸钠的两段漂白中,要满足经一段漂的标准 DIP(不含大量彩色纸的)的光学性能(白度 61%~62% 和色度 5~6)是可能的。

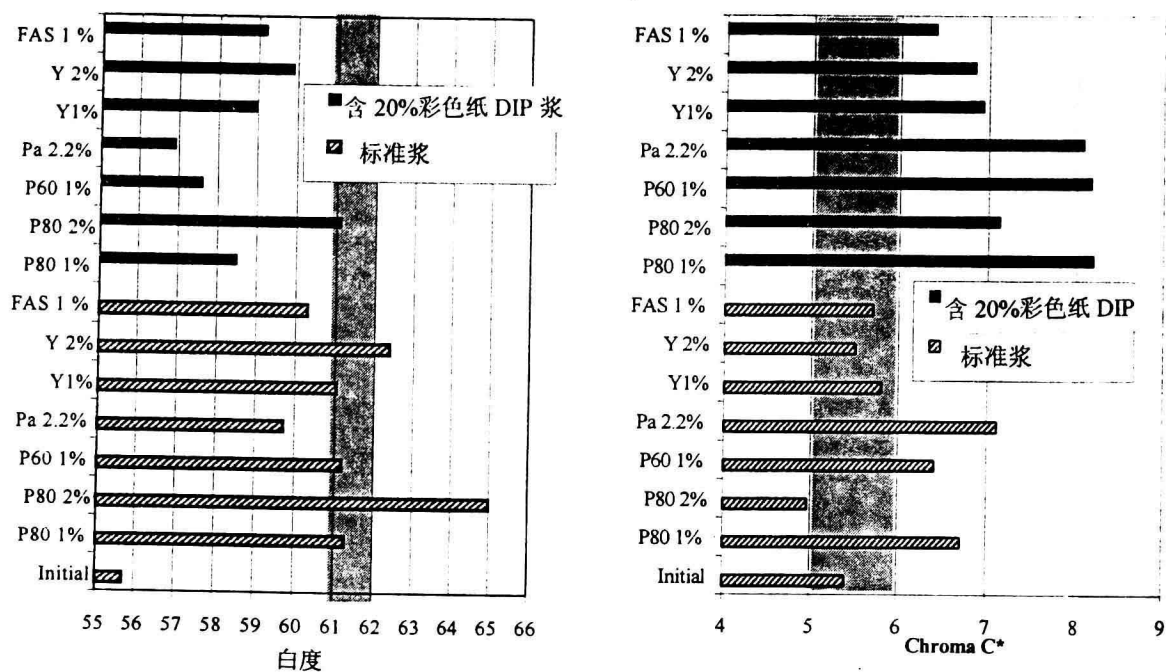


图 9 单段漂的标准浆 3NFW(不含彩色纸)和单段漂的含 20%彩色纸 DIP 的比较

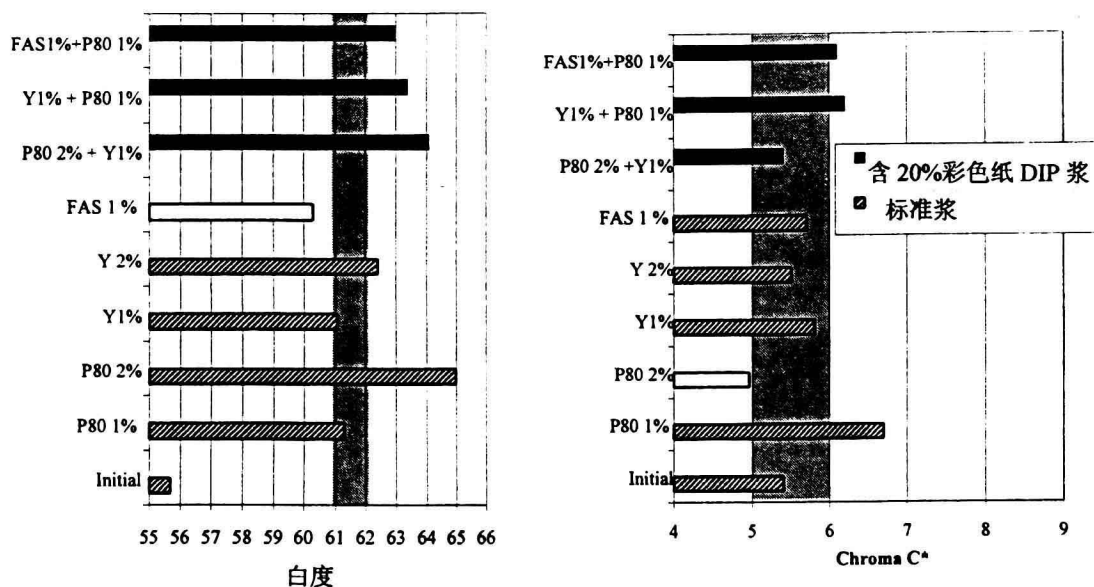


图 10 单段漂的标准浆 3NFW(不含彩色纸)和多段漂的含 20%彩色纸 DIP 的比较

在低速捏合机和高速分散机中使用漂白化学品的优点

用捏合机(在合适条件下用它处理那些像 UV 印刷斑点那样难分散的斑点是非常有效的)破碎斑点的方法来提高纸浆的洁净度^[6]会对纸浆白度造成非常不利的影响。

如果捏合时不用化学品,对脱墨不良的纸浆白度损失是非常严重的^[7]。捏合时纸浆白度损失随浆中油墨量的增加而提高。

对于脱墨良好的纸浆,建议使用捏合机降低其斑点数量,但对脱墨不良的纸浆不推荐使用