

# 超声波预处理对改善桉木机械浆漂白性能的探究

解存欣<sup>1</sup>, 邓拥军<sup>2</sup>, 焦健<sup>1</sup>, 韩善明<sup>2</sup>, 梁龙<sup>1</sup>, 田庆文<sup>1</sup>, 房桂干<sup>1\*</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 生物质化学利用国家工程实验室, 江苏南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术所, 北京 100091)

**摘要:**以桉木机械浆为研究对象, 考察了超声功率、超声时间、超声预处理浆质量分数等因素对白度的影响。通过对比在不同超声工艺下浆料漂后白度和残余过氧化氢含量的变换趋势, 考察超声波预处理辅助漂白的最优工艺条件。实验结果表明, 在超声功率为 585 W、频率为 22.5 Hz、预处理浆质量分数为 2%、预处理时间为 30 min 的工艺条件下, 白度可提高 1.7% ISO, 残余过氧化氢含量提高了 1.4%, 桉木机械浆漂白性能得到显著提升。超声预处理通过对纤维的空化作用, 增强了药液可及度和浸渍渗透效果。

**关键词:**超声波; 桉木; 机械浆; 过氧化氢漂白

**中图分类号:** TS7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)02-0108-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.024

## Study on improving bleaching performance of mechanical-route eucalyptus pulp by ultrasonic pretreatment

XIE Cun-xin<sup>1</sup>, DENG Yong-jun<sup>2</sup>, JIAO Jian<sup>1</sup>, HAN Shan-ming<sup>2</sup>, LIANG Long<sup>1</sup>, TIAN Qing-wen<sup>1</sup>, FANG Gui-gan<sup>1\*</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, State Forestry Administration's Key and Open Laboratory for Forest Chemical Engineering, Jiangsu Provincial Key Laboratory for Biomass Energy and Material, Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

**Abstract:** The influences of ultrasonic power, ultrasonic irradiation time and pulp concentration for ultrasound pretreatment on pulp whiteness and physical properties are examined through using mechanical-route eucalyptus pulp as research object. The optimal process conditions for bleaching pulp assisted by ultrasonic pretreatment are investigated by comparing the change trends of the whiteness of pulp and the residual content of hydrogen peroxide after pulp bleaching under different ultrasonic processes. The experimental results show that the whiteness of pulp can be increased by 1.7% ISO and the residual content of hydrogen peroxide rises by 1.4% when the power and frequency of ultrasonic is 585 W and 22.5 Hz respectively, the pulp concentration is 2% and pretreatment lasts for 30min, which translating to a significant improvement of bleaching performance. In addition, the accessibility of the liquid and the effects of impregnation and penetration are enhanced due to cavitation of fibers by ultrasonic pretreatment.

**Key words:** ultrasonic; eucalyptus; mechanical-route pulp; bleaching by hydrogen peroxide

目前我国所采用的纸浆原料大部分是商品木片, 由于储存期不均一、种类复杂, 导致药液浸透不均匀、化学药品用量大、磨浆能耗高、纸浆质量不稳定、纸浆种类及质量等都处于中等及偏下水平。出现这些问题是由于药液浸渍不均匀所致, 所以目前急需开发和研究一种新的处理方法<sup>[1-3]</sup>。超声波技术的应用始于 20 世纪 20~30 年代, 目前在制浆造纸方面的研究取得了一定的研究成果<sup>[4-5]</sup>。大量文献研究表明, 利用超声波技术处理纸浆纤维会产生

2 种效果: 一是破壁作用, 使其纤维细胞壁产生裂纹、细胞壁移位、变形。二是细纤维化和分丝帚化效果, 使纤维润胀作用增强, 纤维分子链之间的氢键断裂, 纤维内表面积增大, 其对化学试剂的可及度及化学反应活性增强<sup>[6-8]</sup>。

笔者通过分析检测处理前后桉木机械浆的白度及残余过氧化氢含量等, 探究超声处理对桉木机械浆的影响, 并进一步探究了超声波处理的最优工艺条件。

收稿日期: 2018-05-30; 修回日期: 2018-12-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0601005); 江苏省生物质能源与材料重点实验室基金(JSBEM-S-201809)

作者简介: 解存欣(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事制浆造纸新技术研究工作, 578721996@qq.com; 房桂干(1966-), 男, 博士, 博士生导师, 研究方向为制浆造纸, 通讯联系人, fanguigan@icfp.cn。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

商品桉木取自南方某造纸厂,其含水率为67%。木片经筛选后,室温浸泡水洗,洗后木片送入汽蒸仓常压预汽蒸20 min,汽蒸后,进行第1段螺旋挤压(压缩比4:1),后进入第1段常压磨浆,然后洗涤、净化、甩干,备用。

### 1.2 实验方法

将商品桉木机械浆(TMP)中加水形成一定浓度的悬浮液,将配置好的悬浮液放入超声波处理器内进行处理。

#### 1.2.1 商品桉木机械浆的工艺流程

商品桉木机械浆的工艺流程:备料→筛选→洗涤→汽蒸→MSD挤压→1段磨浆→消潜。

木片经筛选后,室温浸泡水洗,洗后木片送入汽蒸仓常压预汽蒸20 min,预汽蒸温度为100℃。汽蒸后进行第1段螺旋挤压,挤压温度为45~60℃,压缩比为4:1。然后进入第1段常压磨浆,磨浆质量分数为20%~25%,时间为30~40 min。然后进行消潜,消潜温度为70~80℃,消潜时间为10~30 min。

#### 1.2.2 漂白的流程

将消潜后的浆配置成悬浮液,然后进行超声处理,超声处理后的浆经洗涤、甩干后再进行漂白处理。同时,为了体现出超声的效果,在进行实验时每组实验还进行了1组对照组实验,对照组除不进行超声处理外其他条件相同。漂白处理条件:化学预处理时间为60 min,浆质量分数为20%,过氧化氢质量分数为8%,氢氧化钠质量分数为1%~5%,硅酸钠质量分数为1.0%,DTPA质量分数为0.5%,硫酸镁质量分数为0.1%,处理温度为90℃。

在不同超声功率(65、195、325、455 W及585 W)、超声预处理质量分数(2%、2.5%、3%、4%、5%)及超声预处理时间(10、20、30、40、50 min)对所需漂白的浆料进行超声漂白预处理。

### 1.3 仪器设备

超声波细胞粉碎机, JY92-II N型, 宁波新芝生物科技股份有限公司生产, 工作频率范围20~25 kHz, 超声功率为20~650 W; WS-SD d/o色度、白度计, 温州仪器仪表有限公司生产。

### 1.4 测试分析

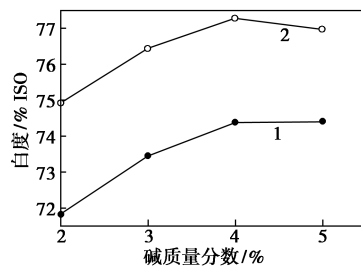
通过分析检测处理前后桉木机械浆的白度及残余过氧化氢质量分数, 探究超声预处理对浆的影响。

## 2 结果与分析

过氧化氢漂白的影响因素有:过氧化氢质量分数、漂白温度与时间、pH、纸浆质量分数与原料<sup>[10]</sup>。目前过氧化氢漂白工艺已经成熟, 超声处理纸浆主要是通过其空化作用作用于纤维, 使其细胞壁破裂, 分丝帚化效果增加, 致使药液可及度增加。而在碱性条件下会催化过氧化氢分解, 使白度下降或药液无效分解, 所以, 考察了氢氧化钠质量分数对超声辅助过氧化氢漂白的的影响。超声波作用于纸浆主要是利用超声化学的空化作用<sup>[11-12]</sup>。其空化强度直接影响其作用效果。反应体系的环境条件会极大地影响空化的强度, 这些环境条件包括反应温度、液体的静压力、超声辐射频率和超声功率<sup>[13]</sup>。笔者主要对超声功率、超声时间及超声预处理浆质量分数影响因素进行了探究。

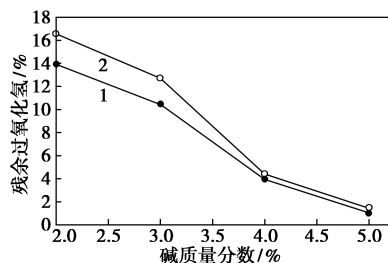
### 2.1 漂白碱优化

为了考察漂白段的碱优化, 首先在相同超声预处理条件下进行超声处理, 然后进行漂白段处理。通过漂白后浆的白度及过氧化氢的消耗来考察其氢氧化钠的较优用量, 结果如图1~图2所示。



1—未超声处理;2—超声处理

图1 NaOH的质量分数与白度的关系



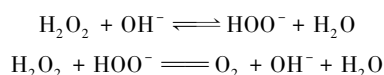
1—未超声处理;2—超声处理

图2 NaOH的质量分数与残余过氧化氢的关系

从图1~图2中可以看出,随着漂白用碱质量分数的增加,白度有所增加,而随着用碱质量分数的增加,残余过氧化氢质量分数降低。

从图1中可以看出,经超声处理过的浆在相同碱质量分数的情况下比没有经过超声处理的浆的白

度有明显提高,且白度最高提高了 3% ISO。同样,经超声处理后的纸浆的白度在碱质量分数为 4% 时达到最高,并且在碱质量分数为 5% 时,白度都有所降低。从图 2 中可以看出,经超声波处理过的浆在漂白过程中所消耗的过氧化氢质量分数较未经超声处理过的浆在漂白过程中所消耗的过氧化氢有所减少,但在碱质量分数为 4%、5% 时的差别并不明显。因为在碱性条件下会催化过氧化氢分解,其碱催化过氧化氢分解机理如下:

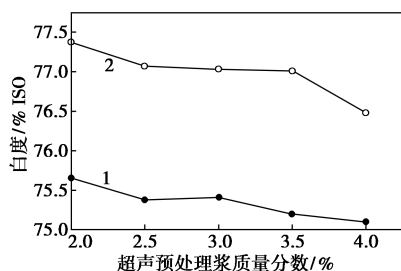


由于第 1 步是可逆反应,增加  $\text{OH}^-$  浓度有利于  $\text{HOO}^-$  离子的形成,从而加速分解反应。所以随着碱质量分数的增加,其  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗量增加,进而在漂白液中的有效  $\text{H}_2\text{O}_2$  减少,白度降低<sup>[14]</sup>。而在漂白段前进行超声处理的浆的白度与残余过氧化氢质量分数较未经超声处理的浆的白度与残余过氧化氢质量分数高,原因是由于超声波的空化效用与机械效应的作用。超声波处理后,纤维的保水值增大,可提高材料对试剂的可及度及纤维间的结合力<sup>[15-17]</sup>。且 NaOH 可使纸浆细胞壁上部分氢键打开,增加细胞壁上的空隙度,促进漂剂的渗透,提高其漂白效果<sup>[18]</sup>。

总之,随着漂白碱质量分数的增加,白度有所增加,同时,随着碱质量分数的增加,过氧化氢消耗量增加,但从白度与残余过氧化氢质量分数来考虑,碱质量分数为 4% 是最优条件。

### 2.2 超声处理浆质量分数对超声预处理漂白后浆料的影响

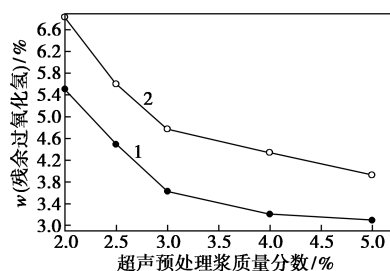
在相同漂白处理条件、超声功率为 585 W、频率为 22.5 Hz、超声预处理时间为 30 min 的条件下,考察超声预处理浆质量分数对漂后浆料的影响。结果如图 3~图 4 所示。



1—未超声处理;2—超声处理

图 3 超声预处理浆质量分数与白度的关系

从图 3~图 4 中可以看出,白度、残余过氧化氢质量分数随着超声预处理浆质量分数的增加而降



1—未超声处理;2—超声处理

图 4 超声预处理浆质量分数与残余过氧化氢质量分数的关系

低。超声预处理浆质量分数对白度的影响只有在达到一定值时才会体现,而对过氧化氢的消耗有较大的影响。从图 3 中可以看出,未经超声处理的浆与经超声处理后的浆经漂白后的白度波动幅度都不是很大,随着预处理浆质量分数的增加,超声处理的浆的质量分数为 2%~4% 时白度没有明显效果,在浆质量分数为 4% 时出现明显的降低。从图 4 中可以看出,未经超声处理的浆与经超声处理的浆漂白后的残余过氧化氢的变化曲线相似,但经超声处理过的浆漂后残余的过氧化氢质量分数较未经超声处理的漂后残余过氧化氢质量分数高 1.4%。同样,当超声处理浆质量分数在 2%~3% 时,残余过氧化氢质量分数下降速率增大,当超声处理浆质量分数达 3% 之后,残余过氧化氢质量分数下降速率降低。

总之,预处理浆质量分数对白度有一定的影响,但影响不大。从白度、药品消耗的角度来看,当超声预处理浆质量分数为 2% 时,其效果最佳。

### 2.3 超声功率对超声预处理漂白后浆料的影响

在相同漂白处理条件、频率为 22.5 Hz、超声预处理质量分数为 2.5%、超声预处理时间为 30 min 的条件下,通过探讨漂后纸浆的白度及残余过氧化氢质量分数来考察超声预处理功率对漂后浆料的影响,结果如图 5、图 6 所示。

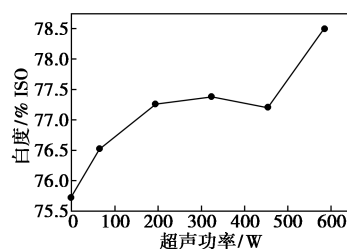


图 5 超声功率与白度的关系

从图 5 可以看出,随着超声功率的增加,纸浆白度有明显的提高,白度最高增加了 2.75% ISO。并且在超声功率为 195 W 至 455 W 时,纸浆白度几乎没有变化,在超声功率为 455 W 后,其纸浆白度大

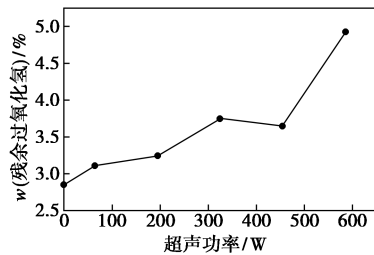


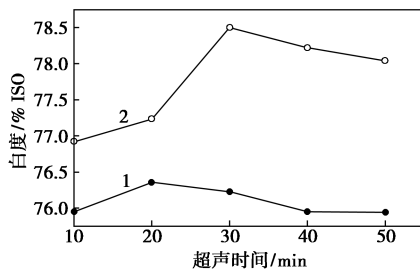
图6 超声功率与残余过氧化氢质量分数的关系

幅上升。从图6中可以看出,随着超声功率的增加,残余过氧化氢质量分数明显提高,充分说明超声处理可以减少药品消耗量。同时,超声功率在455~585 W之间的增长率最高。这是由于随着超声功率的增加,而绝干浆质量分数不变,因此作用在每克绝干浆上的能量升高,导致其超声效果相应增加,进而对纤维的作用加强,提高了其反应活性,增加了反应速率,白度提高且过氧化氢消耗量降低。

因此,超声功率对白度、残余过氧化氢质量分数具有较大的影响,随着超声功率的增大,其白度与残余过氧化氢质量分数均增大,超声功率在585 W时最优。

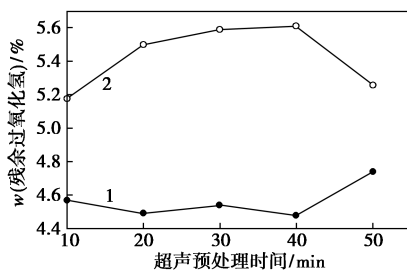
#### 2.4 超声处理时间对超声预处理漂白后浆料的影响

在相同漂白处理条件、超声功率为585 W、频率为22.5 Hz、超声预处理浆质量分数为2.5%的条件下,考察超声预处理时间对漂后浆料的影响,结果如图7~图8所示。



1—未超声处理;2—超声处理

图7 超声时间与白度的关系



1—未超声处理;2—超声处理

图8 超声时间与残余过氧化氢质量分数的关系

从图7中可以看出,经超声预处理时间为30 min时的白度最高,且白度最高提高了2.3% ISO。而未经超声处理的浆的白度变化不大。从图8中可以看出,经超声处理的浆随着超声时间的增加,残余过氧化氢质量分数的变化并不明显,而经超声处理的浆随着超声预处理时间的增加,其残余过氧化氢质量分数先增加后降低。且在40 min时达到最高值。当超声功率及绝干浆质量分数不变时,增长处理时间,其作用在物料上的总的功增加,进而增加了反应效果。当超声处理效果达到一定程度时,白度与残余过氧化氢质量分数降低,其中原因有待进一步探究。

随着超声预处理时间的增加,白度、残余过氧化氢质量分数都是先增加后降低。从白度、药品消耗及节能减排方面考虑,超声预处理时间为30 min时的效果较佳。

白度与残余过氧化氢的质量分数的变化趋势都是一致的,这是因为超声辅助过氧化氢漂白主要是提高了其反应活性,增加了反应速率。研究表明,超声处理后的纤维的比表面积增加,结晶度下降,无定形区增大,暴露了更多的反应中心,增强了化学活性,漂白加速,白度增加,残余过氧化氢质量分数增加<sup>[19-20]</sup>。

### 3 结论

(1) 超声波预处理桉木TMP浆对其白度、节约药品用量等方面均产生一定的影响。

(2) 不同超声功率、超声时间及超声预处理浆质量分数作用于桉木TMP浆,可以明显改善其白度。实验表明,超声功率为585 W、预处理时间为30 min、预处理浆质量分数为2%、频率为22.5 Hz处理后的浆的白度提高了1.7% ISO,残余过氧化氢质量分数提高了1.4%。

### 参考文献

- [1] 王永贵,周衡欣,岳金权.制浆过程木材浸渍研究进展[J].中国造纸,2012,31(12):54-60.
- [2] 林友峰,房桂干,杨淑慧,等.制浆过程中木片浸渍机理及改善措施[J].中国造纸,2007,26(2):50-55.
- [3] 杨桂花,蒋启蒙,王强,等.一种杨木超声波机械法制浆工艺:中国,106120418[P].2016-11-16.
- [4] 李廷盛,尹其光.超声化学[J].北京:科学出版社,1995:4-10.
- [5] 赵逸云,冯若,鲍慈光,等.我国声声的研究现状[J].化学通报,1996,(9):1-5.
- [6] 肖远飞.超声波协同过氧化氢漂白蔗渣浆研究[D].广西:广西大学,2008.

(下转第113页)

表现出更高的稳定性和更好的抗积碳能力<sup>[8,10]</sup>。近年来,碱液脱硅法因简便易行、价格低廉而受到广泛关注,但关于多级孔 H $\beta$  分子筛催化苯甲醚与乙酸酐酰化反应尚未见报道。

在前人研究的基础上,考察了不同碱液浓度处理 H $\beta$  分子筛对酰化反应的影响,并考察了反应时间、反应温度、催化剂用量、反应物配比对催化剂酰化反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

H $\beta$  原粉,  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25$ , 南开大学催化剂厂生产; NaOH, 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司生产;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 苯甲醚, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产; 乙酸酐, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产。

### 1.2 多级孔 H $\beta$ 分子筛的制备

取 10 g H $\beta$  分子筛原粉分别置于 200 mL 浓度为 0.1、0.2、0.4、0.6 mol/L 的 NaOH 溶液中, 置于 60℃ 恒温水浴中 0.5 h, 然后迅速冰水冷却至室温, 过滤, 洗涤, 烘干, 焙烧。用硝酸铵溶液进行 3 次离子交换, 烘干焙烧, 即得多级孔 H $\beta$  分子筛, 记为 H $\beta$ -A $_x$ , ( $x$  分别为 0.1、0.2、0.4、0.6, 分别对应不同的碱液浓度), 原粉为 H $\beta$ 。

### 1.3 催化剂的表征

利用德国布鲁克生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征样品结构, 扫描电压为 40 kV, 扫描范围为 5~90°。

利用美国康塔公司生产的 Autosorb-IQ2-MP 型全自动物理静态分析仪测量多孔材料的比表面积、

孔径分布及气体吸附量。

利用 Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) 鉴别物质和分析物质结构。

### 1.4 催化剂酰化反应性能

催化剂 H $\beta$ -A $_x$  催化苯甲醚乙酸酐酰化反应在三口烧瓶内进行, 反应温度为 120℃, 苯甲醚与乙酸酐摩尔比为 1.5:1。产物经冷却、过滤、洗涤、干燥后, 用天美 7900 型气相色谱仪 (OV-101 石英毛细管色谱柱, 柱长为 30 m, 内径为 0.25 mm, FID 氢火焰离子化检测器, 载气为氮气) 分析计算酰化反应的转化率  $CON$  及催化剂的选择性  $S$ :

$$CON(\text{AA}) = [(\chi - \chi')/\chi] \times R \times 100\%$$

$$S = [\chi_0/(\chi - \chi')] \times 100\%$$

式中:  $CON(\text{AA})$  为苯甲醚的转化率;  $\chi$  为原料中苯甲醚的含量;  $\chi'$  为产物中苯甲醚含量;  $\chi_0$  为产物中对甲氧基苯乙酮的含量;  $S$  为催化剂的选择性;  $R$  为反应物的物质的量的比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

H $\beta$  和 H $\beta$ -A $_{0.2}$  的 XRD 谱图如图 1 所示。

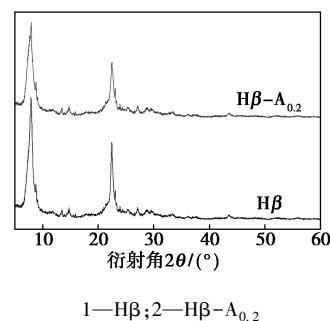


图 1 H $\beta$  和 H $\beta$ -A $_{0.2}$  的 XRD 谱图

(上接第 111 页)

- [7] 赵强, 蒲俊文, 邢勉, 等. 漂白中超声波处理对纤维结构及性能的影响[J]. 中华纸业, 2009, 30(2): 28-33.
- [8] Mistik S I, Yükselgü S M. Hydrogen peroxide bleaching of cotton in ultrasonic energy[J]. Ultrasonics, 2006, 43(10): 811-814.
- [9] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012: 171-187.
- [10] 詹怀宇, 陈嘉翔, 刘秋娟, 等. 制浆原理与工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2014: 288-293.
- [11] Loranger E, Cantagrel M, Leduc C, et al. Ultrasound-assisted hydrogen peroxide bleaching of a softwood thermomechanical pulp[J]. Materials Science and Engineering, 2012, 2(2): 6-12.
- [12] Chen Jiachuan, Jiang Qimeng, Yang Guihua, et al. Ultrasonic-assisted ionic liquid treatment of chemithermomechanical pulp fibers[J]. Cellulose, DOI 10.1007/s10570-016-1180-y.
- [13] 林种茂. 声化学发展概况[J]. 应用声学, 1993, 12(1): 1-5.
- [14] 吴洪达, 黄映恒. 碱催化过氧化氢分解机理[J]. 河池师专学报, 2002, (2): 27-30.
- [15] 唐爱民, 梁文芷. 超声波活化处理提高纤维素选择性氧化反应性能的研究[J]. 声学技术, 2000, 19(3): 121-124.
- [16] 刘丽, 张翔, 黄玉东, 等. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 35-40.
- [17] Khristova P, Tomkinson J, Jones G L. Multistage peroxid bleaching of French hemp[J]. Industrial Crops & Products, 2003, 18(2): 101-110.
- [18] 陈玉和, 黄文豪, 常德龙, 等. 氢氧化钠预处理对木材漂白催化作用的研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(1): 52-56.
- [19] 肖远飞. 超声波协同过氧化氢漂白蔗渣浆研究[D]. 广西: 广西大学, 2008.
- [20] 赵强, 蒲俊文, 邢勉, 等. 超声波预处理对 H $_2$ O $_2$  漂白的影响[J]. 纸和造纸, 2008, 27(6): 30-34. ■