

纸浆纤维表面荧光增白剂的吸附动力学

黄显南^①, 黄艳规^①, 柴欣生^{②③*}, 卫威^①

① 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004;

② 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640;

③ Institute of Paper Science and Technology, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA30332, USA

* 联系人, E-mail: xin-sheng.chai@ipst.gatech.edu

收稿日期: 2007-01-22; 接受日期: 2007-07-23

广西大学科学技术研究重点基金(批准号: 2005ZD01)和广西自然科学基金(批准号: 桂科自 0728001)资助项目

摘要 采用实时检测光谱技术对二苯乙烯类荧光增白剂(FWA)在纸浆纤维表面的吸附动力学进行了研究. 根据实验数据, 导出了描述 FWA 在纤维表面的吸附行为的动力学模型. 结果表明, 二苯乙烯型荧光增白剂在纸浆纤维表面的吸附符合 Langmuir 单分子层吸附的规律. 其吸附过程分为初期的快速吸附(吸附系数为 1.51×10^{14})和后期的准平衡态慢速吸附(吸附系数为 4.96×10^{-4})两个阶段. 准平衡态的最大吸附量为 1.67×10^{-4} g(FWA)/g(绝干浆). 所建立的动力学数学模型将对荧光增白剂在造纸湿部的添加方式和地点的选择以及控制等具有重要的指导意义.

关键词

荧光增白剂
纤维
吸附
动力学

1 引言

在造纸工业生产中, 为改变纸张的性质, 更好地满足各种不同的使用要求和纸机的正常运行, 需要在纸浆中加入一些非纤维性的物质, 即所谓的添加剂. 添加剂的种类很多, 有些能提高纸页的质量, 如抗水剂、湿强树脂等; 有些能提高纸机的运行效率, 如助滤剂、消泡剂等^[1,2]. 在造纸湿部(即纸成型系统), 添加剂可通过吸附、絮凝等一系列物理方式与纤维或纸页结合. 添加剂在纤维表面初始阶段的吸附状况直接决定了湿部化学处理效果的好坏, 例如, 纤维表面过早地吸附带正电荷的添加剂会导致纤维之间的过度絮凝而在纸成型的过程中对均匀性造成不良影响. 在半封闭尤其是高度封闭纸成型的连续生产中, 未与成纸纤维吸附结合那部分助剂以及其他的化学物质留在了循环使用的白水系统, 并随着时间而在系统中逐步积累, 形成所谓的“阴离子垃圾”. 白水系统中“阴离子垃圾”的存在, 不仅降低了纸成型化学品的使用

性能与效率, 也增加生产操作的难度甚至会导致纸机的断头^[3]. 因此在该系统中需要排放部分白水并补充更多清水, 用于稀释体系中的“阴离子垃圾”, 以降低这些物质对纸机正常操作的影响. 这明显降低了资源(纤维、造纸化学品、清水以及能源)的使用效率, 并增加了对环境污染处理的负荷. 造纸成型过程是一个动态过程, 从添加剂加入纸浆到浆料上网形成纸幅所持续的时间很短(尤其是中、高速纸机), 远远小于动力学达到完全平衡所需的时间(几个小时或者几天甚至更长的时间). 因此对于在纸成型过程中添加剂在纤维表面吸附动力学的研究, 可以帮助我们充分认识添加剂对时间的吸附变化规律, 为合理地选择添加剂在造纸系统的添加地点, 力求达到最大的吸附效果并避免过多阴离子垃圾的产生, 优化造纸湿部系统生产, 具有非常重要的指导意义.

在研究造纸吸附行为的传统方法中, 电荷滴定法应用最为广泛^[4], 这是因为绝大部分的化学品添加剂

都具有电荷性. 然而, 这类测定方法所需的时间较长, 难以应用于对吸附很快的体系进行快速测定. 因此, 使关于化学添加剂在纤维表面吸附动力学行为的研究受到了限制. 目前世界上对添加剂在纸张纤维上的吸附动力学研究大都局限于对准平衡态体系的探索^[5]. 最近, 柴欣生等^[6]首创了一种基于光谱法的实时监测技术用于快速测定浆液中化学品添加剂由吸附作用引起的浓度变化情况. 由于该技术能够实现时间的分辨率精确到 1 s 的浓度变化情况的实时监测, 从而为添加剂在纸浆纤维表面吸附动力学的研究奠定了基础. Yoon 与柴欣生^[7]已运用该技术对两种商用的湿强和柔软添加剂在纸浆纤维表面的吸附动力学行为进行了数学描述.

纸张的白度是书写和印刷等多种文化用纸的一个重要质量指标. 纸张中的残余木素等有色物质吸收了可见光中的蓝色或蓝紫色光(450 nm 波长左右), 使纸张在视觉上看上去呈微黄色. 而具有荧光的化学物质能在底物上吸收波长为 350 nm 左右的紫外光, 同时发射出 450 nm 左右的蓝色或蓝紫色可见光, 因而可补偿底物所吸收的光, 进而抵消了底物的黄色光使底物显白. 因此, 荧光增白剂(fluorescent whitening agents, 简称 FWA)^[8]是一种光学增白剂, 由于其在工业生产中用量少、成本低, 并且在一定程度上可以减少纸浆在漂白过程中化学试剂的用量, 因而在造纸工业中被广泛采用. FWA 通常是带负电性的有机化合物, 不容易被纤维留着, 白水中“阴离子垃圾”的问题显著. 对于 FWA 在纤维表面的吸附过程的研究, 即用数学的方法定量表征荧光增白剂在纤维上的吸附动力行为, 可以为工厂在科学地选择 FWA 在造纸系统中的添加地点以及添加的实际含量, 从而对纸张纤维达到最大吸附效果并控制阴离子垃圾的产生等方面提供理论依据, 因此, 对于工厂纸机优化生产, 具有很实际的指导意义. 然而, 关于荧光增白剂(FWA)在纤维表面的吸附动力学研究还未见报道. 这主要原因是受到了检测技术的局限.

在本文中, 我们采用一种先进的光谱实时监测技术^[6], 对造纸增白剂中最广泛使用的二苯乙烯型荧光增白剂在纤维表面的吸附行为进行了研究, 并建立了其在纤维表面吸附动力学的数学模型, 为指导生产提供了依据.

2 实验部分

2.1 实验材料

纸浆: 取自广西凤凰纸浆厂, 针叶木硫酸盐漂后浆, 原浆白度 85.4% ISO.

荧光增白剂(FWA): 荧光增白剂 VBL 国家标准品(沈阳化工研究院), 分子式 $C_{36}H_{34}O_8N_{12}S_2Na_2$, 分子量为 872.84.

2.2 仪器设备

安捷伦 8453 型紫外可见分光光度系统, 实验装置如图 1 所示.

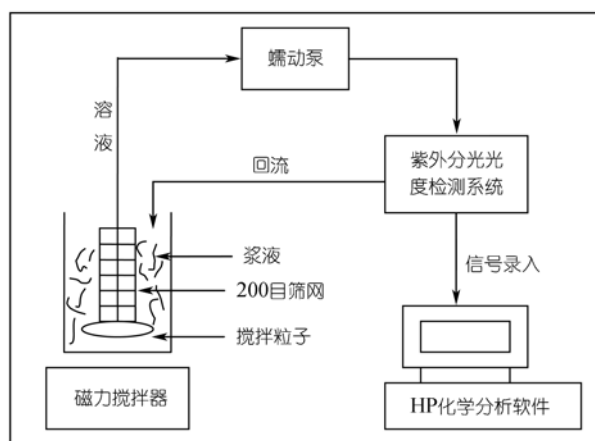


图 1 实验装置图^[6]

2.3 实验过程

取一定量绝干浆, 加入适量蒸馏水, 在磁力搅拌器的作用下充分分散, 备用. 将 50 mL 烧杯置于磁力搅拌器上, 按 0.3%(对绝干浆)用量取 80 mg/L 的 FWA 溶液置于烧杯中, 加水控制浆浓度为 0.3%, 开动搅拌器, 转速约 500 r/min. 蠕动泵的进液管一端包着 200 目的筛网, 作用是阻止细小纤维进入管道, 影响光谱测定的吸收强度. 开动蠕动泵, 使溶液开始循环, 流量为 8.6 mL/min. 将分光光度计设定为每秒钟测定一个吸收值, 连续记录该溶液在 10 min 内的光谱变化情况. 为了使实验过程与 FWA 在工厂中的使用条件更为接近, 我们选择室温(25℃)作为吸附实验的温度. 整个实验操作尽量在避免强烈日光光照的条件下进行.

3 结果与讨论

3.1 二苯乙烯型 FWA 的紫外吸收光谱、光照效应及校正

图 2 示意了 FWA 水溶液的紫外吸收光谱, 它在 348 nm 的波长处有最大吸收, 因此, 我们选择 348 nm 作为检测波长. 由于在本实验选择的浓度范围内, FWA 溶液的吸光值与其浓度成线性正比关系, 即服从朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律. 因此, 在指定的波长(348 nm)条件下可根据吸光值来观察浆液中 FWA 的浓度随时间的变化情况.

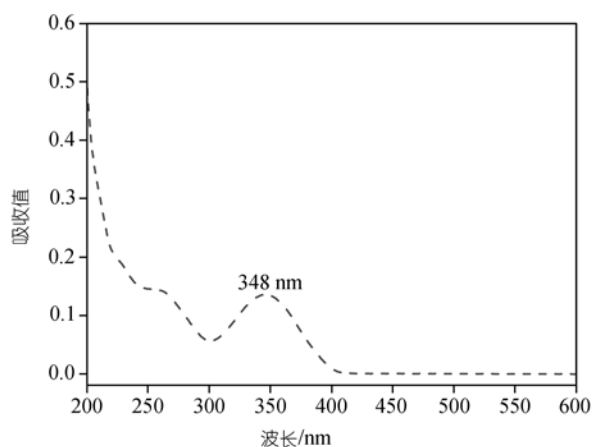


图 2 FWA 的紫外吸收光谱图

由于在实验检测中难以绝对避免光照, 因此我们通过空白实验来观察室内光线对二苯乙烯型 FWA 水溶液的吸光值的影响. 结果发现, 室内日光的影响还是明显的; 光照时间越长, 对吸光强度的影响就越大(见图 3). 这是由于二苯乙烯类荧光增白剂都存在顺反异构体, 反式异构体有荧光吸收而顺式异构体则没有^[8,9]. 未经光照的荧光增白剂属于反式异构体, 共轭程度较完全. 在光照下, 由于一部分分子转变成顺式异构体使二苯乙烯共轭体系被破坏, 导致其最高吸收波长向短波方向移动. 总体表现为在该溶液的紫外可见光谱检测中, 在 480 nm 波长处吸光强度的下降.

在图 3 中含纤维的 FWA 水溶液(浆液)的吸光值的变化是 FWA 受光照和在纤维上吸附综合作用的结果. 因此, 为了得到由于纤维对 FWA 的吸附而引起的溶液吸光值降低的真实信息, 必须对实际测定吸光值进行光照效应的修正.

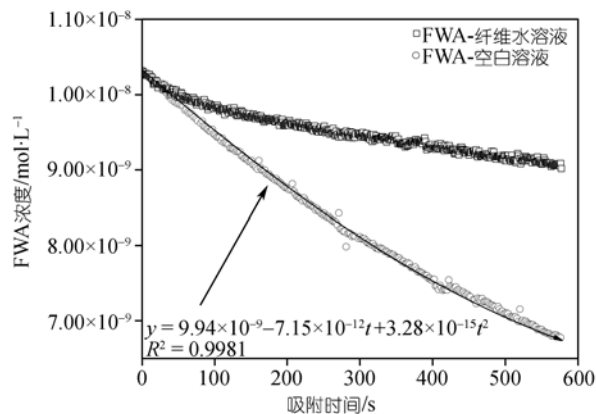


图 3 FWA 浓度随时间的变化

从图 3 中可以看出, 与空白溶液相比, 含相同量 FWA-纤维水溶液的浓度由于纤维部分遮光作用而随时间的变化下降减小. 该溶液在吸附后期的浓度减小, 光照效应起着主导作用. 据此, 我们采用下列方法对光照效应进行了修正.

首先对 FWA 空白溶液浓度对光照时间变化规律进行了拟和并得出光照效应方程, 即:

$$C_{\text{light}} = 9.94 \times 10^{-9} - 7.15 \times 10^{-12}t + 3.28 \times 10^{-15}t^2. \quad (1a)$$

然后在上述方程中引入遮光因子(f), 即:

$$C_{\text{light}} = 9.94 \times 10^{-9} - f(7.15 \times 10^{-12}t + 3.28 \times 10^{-15}t^2). \quad (1b)$$

通过选择合适的遮光因子的数值($f = 0.28$), 以满足方程曲线与 FWA-纤维水溶液的浓度在吸附后期实际的变化曲线相平行; 即: 得到由于纤维遮光而产生光照效应的实际影响规律. 然后根据公式: $C_t = C_0 + (C_{b,t} - C_{\text{light}})$ 计算得出经校正后溶液的浓度, 从而得到浆液中 FWA 浓度由于纤维吸附作用随时间的变化曲线(见图 4). (本文所有公式中符号所代表的含义见附表).

3.2 FWA 在纤维上的吸附规律及分析

从图 4 浆液中 FWA(校正)浓度随时间的变化规律可知, 由于纤维吸附作用 FWA 在溶液中的浓度随时间增加而降低. 在吸附开始的前几分钟, 浆液中荧光增白剂的浓度下降很快, 即 FWA 在纤维上的吸附很快. 随后吸附接近准平衡态, FWA 浓度变化减小. 通过对从图 4 浆液中 FWA(校正)浓度随时间的变化曲线进行光滑拟合处理并求导, 得到如图 5 所示的 FWA 溶液浓度变化速率与时间的关系曲线. 可以看

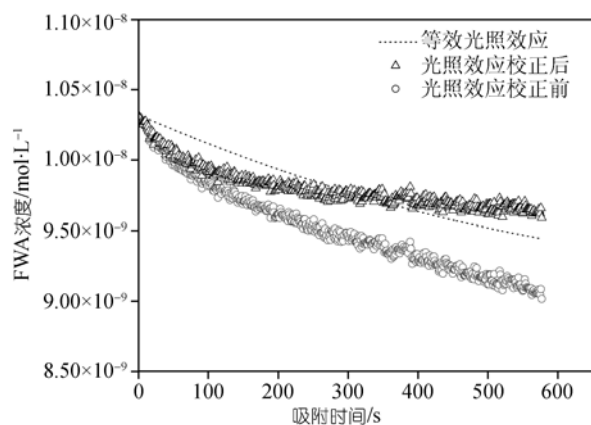


图4 浆液中 FWA 浓度变化及光照效应的校正

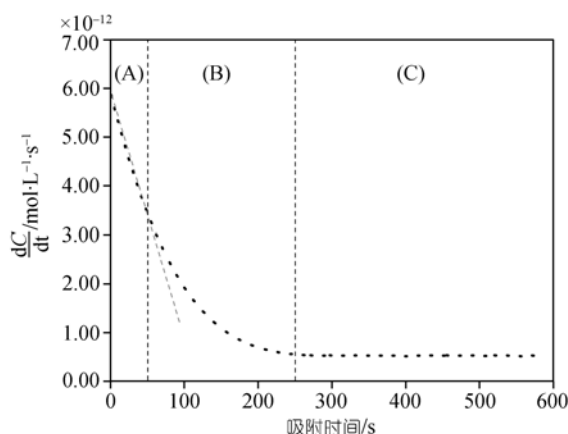


图5 浆液中 FWA 浓度变化速率与时间的关系

出, 溶液的速率变化过程可分为A, B, C三个阶段. 初始阶段(A段)浓度变化速率最快, 约 60 s内浓度完全呈线性下降; 在B段, 浓度的降低速率逐渐减小, 至 250 s后的C段时基本稳定. 因此, 在 250 s内, FWA已基本完成在纤维表面上的吸附, 而之后则是慢速吸附段. 由图 4 的数据计算可知, 荧光增白剂在纤维上准平衡态时的最大吸附量非常低(约 1.67×10^{-4} g(FWA)/g(绝干浆)), 远远低于阳离子性的化学添加剂在纸浆纤维表面的吸附量^[7]. 其原因主要是荧光增白剂属阴离子型物质, 在没有其他阳离子型助剂存在的情况下, 同样显阴离子性的纸浆纤维与FWA之间存在排斥力, 使得其吸附能力减弱.

FWA在纸张纤维上的吸附通常被认为是物理吸附, 即与温度成反比. 在欧洲测定纸张标准方法中, 是采用热水法抽提纸张纤维中的FWA^[10]. 在最近

Chen和Ding^[11]对多种纸基和纺织材料的商品中苯乙烯类的FWA检测方法中, 也是采用热水抽提法使FWA从纤维上分离. 从本实验FWA吸附变化的规律上看, FWA在纤维上吸附所达到准平衡态的所需的时间很短. 因此, 可认为FWA在纤维表面的吸附过程是物理吸附占主导的^[12]. 这样, 我们从Langmuir吸附的假设出发, 推导FWA在纤维上吸附的动力学数学模型.

3.3 FWA 在纤维表面吸附动力学模型的推导

Langmuir吸附模型的基本假设如下^[12]: (1) 吸附热与表面覆盖度无关, 即吸附热为常数. 这一假设意味着吸附剂表面是均匀的, 吸附分子间无相互作用. (2) 吸附是单分子层的定位吸附. (3) 溶质和溶剂在物质表面或分散相中不发生反应. 根据以上假设, 添加剂在纸浆纤维表面的Langmuir吸附动力学速率方程可以表示如下:

$$\frac{dN_A^s}{dt} = \phi k_{ads} N_A^l N_v^s \left(1 - \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s}\right) - k_{des} N_v^s \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s}. \quad (2)$$

本文将基于Yoon和Chai^[7]的工作, 对FWA在纤维表面吸附的动力学数学模型中参数的确定提供一个详尽的描述, 并对该模型进行评价.

3.3.1 确定最大吸附量 $N_{A,\infty}^s$ 和快速吸附阶段吸附系数 k'_{ads}

FWA 在纤维上达到平衡前, 吸附作用是占主导地位的, 如果忽略FWA从纤维脱附的因数, 方程(2)可简化为:

$$\frac{dN_A^s}{dt} = k'_{ads} - k'_{ads} \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s}, \quad (3)$$

其中, $N_A^s = (C_0 - C_t)VA_N / M_A$, 可由实验数据求出.

以 dN_A^s / dt 对 N_A^s 作图可得到一直线, 其直线方程为: $y = 1.51 \times 10^{14} - 0.00759x$ ($n = 575, R^2 = 0.935$). 通过该直线的斜率和截距, 根据方程(3), 可求出 k'_{ads} 和 $N_{A,\infty}^s$ 的数值(见表1).

3.3.2 确定慢速吸附阶段吸附系数 k''_{ads}

由图 4 和 5 可知, FWA 在吸附达到平衡态之前, 相对于吸附而言, 脱附只是一个微乎其微的逆过程,

并不影响吸附的进行, 因此, 对方程(2)忽略脱附因素的影响, 我们可以得到:

$$\frac{dN_A^s}{dt} = \phi k_{ads} N_A^l N_v^s \left(1 - \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s} \right) \quad (4)$$

由质量守恒定律可知:

$$N_A^l = N_{A,0}^l - N_A^s \quad (5)$$

将方程(4)和(5)联立得:

$$\frac{dN_A^s}{dt} = \phi k_{ads} \left(N_{A,0}^l - N_v^s \right) \left(1 - \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s} \right) \quad (6)$$

等式两边分别除以 $N_{A,\infty}^s$:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s} \right) = \phi k_{ads} N_v^s \left(\frac{N_{A,0}^l}{N_{A,\infty}^s} - \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s} \right) \left(1 - \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s} \right) \quad (7)$$

令 $\theta_A = \frac{N_A^s}{N_{A,\infty}^s}$, $\lambda_0 = \frac{N_{A,0}^l}{N_{A,\infty}^s}$, 方程(7)可简写为:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_{ads}'' (\lambda_0 - \theta_A)(1 - \theta_A) \quad (8)$$

对于自稀溶液中的吸附而言, λ_0 是一个非常重要的参数, 它体现了溶液中吸附质相对于吸附剂的富余程度. $\lambda_0 > 1$ 表示 FWA 的添加量大于实际的最大吸附量. 以 $d\theta_A/dt$ 对 $(\lambda_0 - \theta_A)(1 - \theta_A)$ 作图, 所得直线方程为: $y = 2.21 \times 10^{-5} + 4.96 \times 10^{-4}x$ ($n = 575, R^2 = 0.941$). 其斜率为慢速吸附阶段的吸附系数 k_{ads}'' 的值.

表 1 相关动力学参数

参数	数值	误差	精度
快速吸附阶段吸附系数 (K'_{ads})	1.51×10^{14}	1.39×10^{12}	0.0001
慢速吸附阶段吸附系数 (K''_{ads})	4.96×10^{-4}	5.35×10^{-6}	0.0001
最大吸附比例 (λ_0)	15.63	0.3211	0.0001
最大吸附量 ($N_{A,\infty}^s$)	1.99×10^{16}	4.09×10^{14}	0.0001

从表 1 中快速吸附阶段吸附系数 (K'_{ads}) 和慢速吸附阶段吸附系数 (K''_{ads}) 的比较可知, 两者的数值相差甚远. 因而, 这就从数学上定量证明了该吸附过程分为快速和慢速两个阶段.

通过对方程(8)进行等式变换和并进行积分, 即:

$$\int_0^{\theta_A} \frac{d\theta_A}{(\lambda_0 - \theta_A)(1 - \theta_A)} = k_{ads}'' \int_0^t dt \quad (9)$$

可得到如下 FWA 在纤维表面的覆盖度的表达式:

$$\theta_A = \frac{1 - \exp\left[(1 - \lambda_0) k_{ads}'' t\right]}{1 - \lambda_0^{-1} \exp\left[(1 - \lambda_0) k_{ads}'' t\right]} \quad (10)$$

根据吸附量与溶液中绝干浆的质量关系:

$$\Phi = \frac{N_{A,\infty}^s M_A \theta_A}{A_N W t_{ODF}} \times 100\% \quad (11)$$

通过联立方程(10)和(11)可得到荧光增白剂在纸浆纤维表面吸附量百分比的动力学方程的表达式, 即:

$$\Phi = \frac{N_{A,\infty}^s M_A \left\{ 1 - \exp\left[(1 - \lambda_0) k_{ads}'' t\right] \right\}}{A_N W t_{ODF} \left\{ 1 - \lambda_0^{-1} \exp\left[(1 - \lambda_0) k_{ads}'' t\right] \right\}} \times 100\% \quad (12)$$

3.3.3 动力学模型的评价

根据图 4 中 FWA 溶液中的(校正)浓度随吸附时间变化的数据, 可计算出 FWA 对单位重量纤维随时间的吸附百分比, 即:

$$B_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W t_{ODF}} \times 100\% \quad (13)$$

图 6 示意了由方程(13)计算的 FWA 在纤维上吸附的实验数据, 以及根据上述推导所得出的吸附动力学方程(12)所绘制的理论吸附曲线. 由图可知, 理论曲线和实验数据能够很好地吻合. 这也证明了我们关于 FWA 在纤维上符合 Langmuir 吸附的假设的合理性.

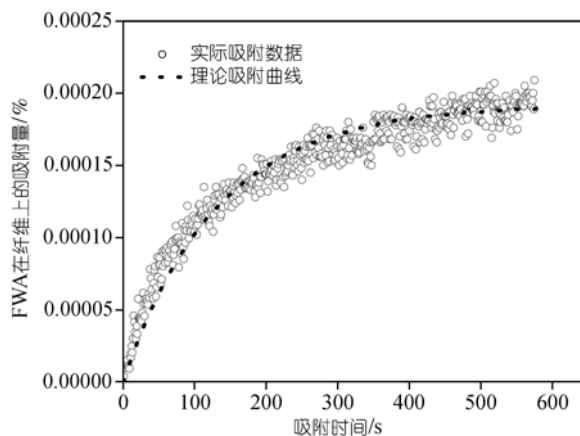


图 6 FWA 在纤维表面的吸附曲线

另外, 由表 1 中各项参数的误差和精度数值可知, 实验相对误差最大值小于 2.1%, 本文所建立的动力学数学模型对预测二苯乙烯型荧光增白剂的吸附行为具有很好的精度和准确度.

4 结论

二苯乙烯型荧光增白剂在纸浆纤维表面的吸附过程符合 Langmuir 单分子层吸附理论的规律, 其吸附过程分为快速吸附和慢速吸附两个阶段. 在大约 250 s 之前的快速吸附阶段, FWA 的吸附量随吸附时间增加而增加, 吸附速率快, 但在 250 s 以后的慢速吸附阶段, 由于纤维表面吸附位基本饱和, 尽管吸附时间继续延长, 吸附量没有明显增加. 本文建立的吸附动力学模型可以准确地预测 FWA 在纤维表面的吸附行为, 因而对荧光增白剂在造纸湿部的应用具有重要的指导意义.

附 文章中符号所代表的意义

符号	定义
C_{light}	光照空白溶液 FWA 的浓度
$C_{b,t}$	光照浆液 FWA 在 t 时间的实际浓度
B_t	某一时刻 FWA 在纤维表面的吸附量, %
C_0	浆液中 FWA 的初始浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
C_t	某一时刻浆液中 FWA 的浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

V	浆液体积, L
ϕ	效率因子, 取决于引力和剪切力之比
k_{ads}	吸附常数
k_{des}	脱附常数
$N'_{A,t}$	某一时刻单位体积溶液中 FWA 的分子个数
$N''_{v,t}$	某一时刻 FWA 在纤维表面的吸附的分子个数
$N''_{v,\infty}$	单位体积溶液中纤维表面能提供给吸附质的吸附位个数
$N''_{A,\infty}$	$t = \infty$ 时纤维表面 FWA 的最大吸附量
k'_{ads}	快速吸附阶段的吸附系数
$N'_{A,0}$	$t = 0$ 时溶液中 FWA 的分子个数
θ_A	FWA 在纤维表面的覆盖度
λ_0	最大吸附率, $N'_{A,0}/N''_{A,\infty}$
k''_{ads}	慢速吸附阶段的吸附系数
Wt_{ODF}	溶液中绝干浆的质量, g
Φ	已吸附在纸浆纤维表面的 FWA 对绝干浆的质量百分比
M_A	荧光增白剂的分子量
A_N	阿伏伽德罗常数($=6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$)

参考文献

- 1 Marton J. Paper Chemistry. New York: Chapman & Hal, 1991. 63—75
- 2 Conte J S, Bender G W. In: Chemical Processing Aids in Papermaking: A practical Guide. Atlanta: TAPPI Press, 1992. 354—365
- 3 Doiron B. Effects of process closure on the wet-end chemistry and productivity of paperboard machines. In: Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta: TAPPI Press, 1998. 1
- 4 Strazdins E. Overview of application of electrokinetics in papermaking. In: 1988 TAPPI Papermaker Conference. Atlanta: TA PP I Press, 1988. 379—381
- 5 Chang S H, Ryan M E, Gupta R K. Competitive adsorption of water-soluble polymers on attapulgite clay. J Appl Polymer Sci, 1991, 43: 1293—1298[DOI]
- 6 Chai X S, Yoon S H. UV spectroscopic monitoring method for real-time wet-end control of polymeric adsorption in aqueous fibrous suspensions. J Ind Eng Chem, 2007, 13 (2): 244—249
- 7 Yoon S H, Chai X S. Adsorption for polymeric additives in papermaking aqueous fibrous media by UV spectroscopic analysis. Bull Korean Chem Soc, 2006, 27(10): 1—10
- 8 沈永嘉. 荧光增白剂. 北京: 化学工业出版社, 2004. 65—76
- 9 Lewis G N, Masel T T, Lipkin D. The absorption and re-emission of light by *cis*- and *trans*-stilbenes and the efficiency of their photochemical isomerization. J Am Chem Soc, 1940, 62 (11): 2973—2980[DOI]
- 10 European Standard EN647. Paper and board intended to come into contact with foodstuffs. Preparation of a hot water extract, 1994
- 11 Chen H C, Ding W H. Hot-water and solid-phase extraction of fluorescent whitening agents in paper materials and infant clothes followed by unequivocal determination with ion-pair chromatography-tandem mass spectrometry. J Chromatogr A, 2006, 1108: 202—207[DOI]
- 12 Atkins P W. Physical Chemistry. 2nd ed. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1982. 605—606