

固着剂作用下溶解物质与胶体物质的相互影响

王立军^{1,2},张旻倩³,陈辉³,张学金¹,刘泽华³

(1. 浙江科技学院 轻工学院,杭州 310023;2. 浙江永泰纸业股份有限公司 杭州市钱江特聘专家工作站,杭州 311421;
3. 天津科技大学 天津市制浆造纸重点实验室,天津 300457)

摘要: 以氧化淀粉、松香酸及两者的混合物,分别模拟为溶解物质(DS)体系、胶体物质(CS)体系及溶解与胶体物质(DCS)共存体系,采用3种不同特性的聚胺固着剂加以作用,固液分离后测定模型物的残余浓度,考察固着剂作用下DS、CS、DCS的稳定性及相互影响。结果表明:在单一的DS、CS体系中,固着剂难以大幅去除DS,但比较容易去除CS;混合的DCS体系中,DS可附着在CS上被更多地去除,CS则因DS的稳定作用更难去除。综合来看,分子质量大而电荷密度高的固着剂去除DCS的效果更佳。

关键词: 聚胺;固着剂;溶解与胶体物质;氧化淀粉;松香酸

中图分类号: TS713

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2014)05-0379-08

Study on interaction between dissolved and colloidal substances under treatment of fixing agent

WANG Lijun^{1,2}, ZHANG Yiqian³, CHEN Hui³, ZHANG Xuejin¹, LIU Zehua³

(1. School of Light Industry, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, 310023, China;
2. Hangzhou Qianjiang Distinguished Experts Station, Zhejiang Yongtai Paper (Group) Industry Co. Ltd.,
Hangzhou 311421, China; 3. Tianjin Key Lab of Pulp and Paper, Tianjin University of Science
and Technology, Tianjin, 300457, China)

Abstract: Oxidized starch, rosin acid and their mixture were used respectively to model the dissolved substances (DS), colloidal substances (CS), and dissolved and colloidal substances (DCS) in papermaking. Three polyamines fixing agents with different characteristics were used to treat the model systems. Then their effects on the stability of the systems were compared by analyzing the residual concentration of the model compounds after solid-liquid separation, and the interaction between the dissolved substance and the colloidal substance was inferred. The results showed that in the single systems, the effectiveness of the fixing agents in removing the

收稿日期: 2014-07-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31070529)

作者简介: 王立军(1971—),男,浙江省诸暨人,教授,博士,主要从事造纸湿部化学原理、造纸化学品的合成与应用研究。

DS is poor while their effectiveness in removing CS is good. However, in the mixed DCS system, the removal of DS is improved while that of CS is reduced. The results indicate that in the mixed system, DS is attached to the CS particle surfaces so it can improve the stability of the latter, however, once CS agglomeration takes place, more DS is removed. In general, fixing agents with higher molecular weight and higher charge density tend to have better effectiveness in removing DCS.

Key words: polyamine; fixing agent; dissolved and colloidal substances; oxidized starch; rosin acid

溶解与胶体物质(dissolved and colloidal substances, DCS)在纸机系统中的富集与沉积是长期以来困扰造纸工作者的一个难题。使用低分子质量、高阳电荷密度的固着剂将强阴离子性的 DCS 成分固着到纸张纤维上,DCS 随纸页被带出而使抄造系统得到净化,是常用的解决方法。

固着剂种类较多,中性抄纸条件下代表性的有聚胺(PA)、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)、聚乙烯胺(PVam)、聚乙烯亚胺(PEI)等,但每一类固着剂又可以衍生出分子质量、电荷密度、分支结构、甚至亲、疏水性各不相同的多种固着剂,加之不同纸浆体系的 DCS 成分差异很大,因此,常常需要对不同固着剂的作用效果进行恰当的评价,并采用恰当的机制对不同固着剂的作用行为进行解释^[1-5]。常用的评价固着剂作用效果的方法是将固着剂作用于纸浆,然后分析其对纸料各种湿部化学特性的影响。这些特性主要包括:纸料的 zeta 电位、滤水性能;滤液的阳离子需求量、浊度、COD(或 TOC)、滤液中粒子的 zeta 电位和粒径分布,以及残余 DCS 的真实沉积趋向等^[2]。对不同固着剂的不同表现则常常需要动用电荷中和及补丁作用 2 种机制加以解释^[2-3]。电荷中和的特征是电荷相反的 2 种物质相互作用时遵循等摩尔电荷的化学计量关系,但补丁作用的特征是加入的阳离子助剂(如固着剂)不需要使作用对象的负电荷全部中和即可使对方发生聚集。理论上,固着剂加入到纸浆之后,与其他组分的相互作用主要包括:1)固着剂中和纤维的负电荷,或作为补丁使纤维之间形成松散的聚集体;2)固着剂中和 DCS 的负电荷,或作为补丁使 DCS 之间特别是胶体粒子之间形成松散的聚集体;3)固着剂作为补丁,使胶体粒子和纤维形成聚集体。其中只有第三种情况才真正达到了理想的固着效果。多年来,针对纸浆中 DCS 如何在固着剂的作用下被固着到纤维的研究有大量的文献报道,但实际上 DCS 的固着机制远未被人们阐述清楚^[4-7]。文献^[8-9]从固着剂作用下胶体物质(colloidal substances, CS)的聚集形态如何变化的角度,阐述了 DCS 中的 CS 部分是如何被固着到纤维上的,但固着剂作用下溶解物质(dissolved substances, DS)本身如何变化并不清楚。另一方面,由于真实浆料体系中 DS 和 CS 总是共存在一起,固着剂作用下 DS 稳定与否显然会对 CS 是否失稳并被固着到纤维产生很大的影响。因此,有必要对固着剂作用下 DS、CS、DCS 的失稳现象分别加以研究并作出合理的解释,以便更好地解释 DCS 的固着剂控制机制,丰富和发展造纸湿部化学应用基础理论。

作为为实现上述目标的初步探索,本研究选用氧化淀粉溶液模拟 DS 体系,松香酸乳液模拟 CS 体系,再以两者的混合物模拟 DCS 体系,将它们与 3 种分子质量和电荷密度有所不同的聚胺固着剂作用,详细考察固着剂作用下 DS、CS 和 DCS 的稳定性。有关选择氧化淀粉及松香酸为模型物的依据可参考文献^[10-13]。

1 实验

1.1 实验原料

聚胺(PA)固着剂,自制,其合成方法可参考文献^[14];玉米淀粉,杭州纸友科技有限公司;松香,杭州杭化哈利玛化工有限公司;其他化学品均为化学纯试剂。

1.2 实验仪器

4-0.55 乌氏黏度计,上海宝山启航玻璃仪器厂;CAS 电荷分析仪,德国 BTG ANALYTIC GMBH;UV-7502 PC 紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;Agilent 6890 GC-5975MS 气相色谱质谱联用仪,安捷伦科技有限公司;水系针式样品过滤器(孔径 0.22 μm 、直径 25 mm),九鼎高科过滤设备(北

京)有限公司;BI-90Plus 激光粒度仪, Brookhaven Instruments Corporation。

1.3 实验方法

1.3.1 聚胺固着剂基本性能的测定

聚胺产品最重要的基本性能包括特性黏度和电荷密度。特性黏度的测定参照国家标准 GB/T 12005.1—1989《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》,采用乌氏黏度计进行;电荷密度则根据胶体滴定原理,采用电荷滴定仪加以测定^[15]。

1.3.2 模型物体系的制备

氧化淀粉(oxidized starch, OS)模拟的溶解物质体系:将40%的玉米淀粉糊的pH值调节为8~10,滴加有效氯用量相当于淀粉质量为5%的NaClO溶液,维持反应pH值在8~10,35~40℃下反应2.5h,调节体系的pH值到6.0~6.5,再加入Na₂SO₃溶液消除残余氯,将产物洗涤过滤后在50℃下真空干燥,得到氧化淀粉粉末。将一定量的氧化淀粉在去离子水中溶解后稀释至200mg/L备用。

松香酸(Rosin Acid, RA)乳液模拟的胶体物质体系:将工业级松香研磨成细粉,准确称取0.2g绝干松香酸,在搅拌状态下慢慢加入到400mL质量浓度为0.125g/L的NaOH溶液中,同时加热并维持温度为45℃,使松香酸完全溶解,得到松香酸钠溶液。继续在搅拌状态下向此松香酸钠溶液中滴加0.1mol/L的盐酸溶液,使体系的pH值降低至7,此过程中松香酸以胶体状态慢慢析出,得到稳定的松香酸乳液,其质量浓度约为500mg/L,用蒸馏水稀释并定容至1L后得到200mg/L的松香酸乳液备用。

松香酸/氧化淀粉混合液模拟的溶解与胶体物质体系:将浓度预先设定好的氧化淀粉水溶液与松香酸乳液混合均匀,用去离子水稀释至一定体积,使最终混合模型物中松香酸胶体的质量浓度为200mg/L、氧化淀粉的质量浓度为100mg/L后备用。

采用电荷滴定仪对上述3种模拟体系的电荷需求量进行测定。

1.3.3 模拟体系与聚胺的作用及效果分析

氧化淀粉模拟的DS体系与聚胺的作用:取200mg/L氧化淀粉溶液10mL,加入预定量的聚胺溶液,空白样以补加等体积的去离子水替代聚胺溶液,搅拌一定时间后,取少量样品用于激光粒度仪测定固着剂与氧化淀粉形成的凝聚物的尺寸,其余样品用0.22μm的针式过滤器过滤,采用硫酸苯酚法对残留的氧化淀粉进行测定^[16]。具体操作是:取2mL滤液,加入1mL的6%苯酚溶液、5mL浓硫酸处理后,于室温下放置20min冷却,测定溶液在490nm下的吸光度,以2mL水按同样显色操作作为参比。根据事先确定的氧化淀粉含量-吸光度标准工作曲线方程计算残留在滤液中的氧化淀粉的含量。

松香模拟的CS体系与聚胺的作用:取200mg/L松香酸分散液35mL,加入预定量的聚胺溶液,空白样以补加等体积的去离子水替代聚胺溶液,振荡一定时间后,静置16h使部分松香酸聚集体沉降析出。取上清液5mL,加入内标物十七烷酸,用甲基叔丁基醚(MTBE)分3次萃取,合并的萃取液经N₂吹干,加入100μL吡啶将萃取物溶解,然后加入50μL三甲基氯硅烷(TMCS),随即加入100μL双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA),充分混合后,置70℃烘箱中反应20min后取出,在干燥器中冷却后转移至安培瓶,送检分析^[17-18]。GC-MS的分析条件是:DB-5毛细管色谱柱,柱温从150℃升温至290℃(升温速率10℃/min),在290℃下保温5min;采用不分流进样,进样量为1μL,进样口温度250℃,离子源温度230℃,离子能量70eV。

氧化淀粉和松香模拟的DCS体系与PA的作用:取DCS混合液10mL,加入预定量的聚胺溶液,空白样以补加等体积的去离子水替代聚胺溶液,振荡一定时间,用针孔过滤器过滤此混合液乳液,取滤液2mL参照DS模拟体系中的方法测定氧化淀粉的含量。再取另外一份DCS混合液,与CS模拟体系完全一样地与PA作用并进行样品处理,用GC-MASS测定松香酸的含量。

2 结果与讨论

2.1 聚胺用量的确定

本研究首先测定了选用的3种不同聚胺的基本性能,结果如表1所示。其中特性黏度用以间接表示

聚胺分子质量的大小,可见其分子质量顺序为 PA-A<PA-B<PA-C,且差异明显。电荷密度的测定结果则表明,PA-A 为最低、PA-B 为最高、PA-C 介于 PA-A 和 PA-B 之间。

然后采用电荷分析仪测定了 3 种模拟体系的阳离子需求量。从表 2 可以看出,在同为 200 mg/L 的质量浓度条件下,DS 体系的阳离子需求量为 0.046 3 mmol/L,而 CS 体系的阳离子需求量仅为 0.002 3 mmol/L,可见,DS 的阳离子需求量远大于 CS。从表 2

还可看出,混合 DCS 体系的阳离子需求量约为 DS 体系的一半,这是因为混合体系中 DS 的质量浓度仅为 100 mg/L,是纯 DS 体系的一半,而混合体系中 CS 的质量浓度虽高(200 mg/L),其对阳离子需求量贡献不大。对比以往针对各种真实浆料体系中 DS、CS 和 DCS 阳离子需求量的测定结果^[8-9,19],可以认为模拟物体系的设计是合理的。

表 2 不同模拟体系的阳离子需求量和聚胺理论中和量的分析结果

模拟体系	OS 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	RA 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	阳离子需求量/ (mmol · L ⁻¹)	PA 理论中和量/%		
				PA-A	PA-B	PA-C
DS	200	0	0.046 3	3.904	3.471	3.728
CS	0	200	0.002 3	0.194	0.172	0.185
DCS	100	200	0.020 5	1.152	1.024	1.100

依据等电荷计量关系,计算中和模拟体系阳离子需求量所需聚胺的理论量,结果也列于表 2 中。从中可以看到,由于 3 种聚胺固着剂的电荷密度有所不同,各自对应的理论中和量也有所不同。考虑到实际生产中均以绝干的助剂质量为基准加以比较,本研究确定将不同聚胺按相同的绝干质量基准投入,即针对 DS、CS、DCS 这 3 个体系,折算成绝干的聚胺的使用量分别为绝干模型物的 3.00%、0.14%、0.83%,这分别相当于中和模型物阳离子需求量的 75%~86%、71%~80%、72%~81%。

2.2 聚胺固着剂去除 DS 模型物的效果

聚胺作用于氧化淀粉的实验中,其用量固定为绝干氧化淀粉的 3%,这相当于中和氧化淀粉溶液中 75%~86% 的阴离子电荷量。以氧化淀粉去除率表示聚胺固着剂的处理效果,其含义为氧化淀粉的去除量占 DS 模拟体系中氧化淀粉初始含量的百分比。而由 1.3.3 节中的操作可知,去除量表面上是被孔径为 0.22 μm 的微滤膜截留的那部分聚集体的量,实际是因为氧化淀粉和聚胺形成了尺寸大于 0.22 μm 的复合物而被滤膜截留。由图 1 可见,聚胺 PA-A 与 PA-B 对氧化淀粉的去除率很低,在 2.4% 以下;分子质量较高的聚胺 PA-C 对氧化淀粉的去除率明显大一些,但也仅有 6.7%,可见聚胺类固着剂很难去除氧化淀粉类的溶解物质。

值得一提的是,本课题组在早先的一份研究报告中也报道过聚胺对氧化淀粉的去除率较低的事实,与本研究略有不同的是氧化淀粉溶液中加入固着剂后采用离心分离的方法获得澄清液后再测定残余淀粉的浓度^[20]。该研究同时使用了半纤维素和果胶作为溶解物质的模型物,结果与氧化淀粉相仿。结合本次实验,笔者认为:在聚胺的作用下,氧化淀粉可与聚胺形成电解质复合物(polyelectrolyte complex, PEC),但这些 PEC 的尺寸大多很小,仍能通过 0.22 μm 的微滤膜而被后续的检测方法测出。

为了证实上述猜想,采用激光粒度仪对复合物的尺寸进行了测定,结果如图 2 所示。可以看出:在 1.5% 的 PA 用量下,PA-A 和 PA-B 作用后几乎没有探测到新粒子的产生,说明此条件下 PA-A、PA-B 尚

表 1 3 种聚胺固着剂的物性参数

聚胺编号	特性黏度/(mL · g ⁻¹)	电荷密度/(mmol · g ⁻¹)
PA-A	4.52	5.93±0.05
PA-B	11.45	6.67±0.07
PA-C	49.00	6.21±0.02

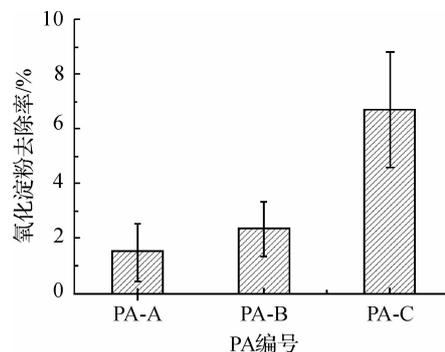


图 1 聚胺固着剂对氧化淀粉的处理效果

Fig. 1 Effect of polyamine on the removal of oxidized starch

不能使 DS 失稳,或形成的 PEC 尺寸非常小,近似于溶解状态;PA-C 作用后则产生了平均粒径为 200 nm 左右的粒子。PA 用量升高到 3.0%后,PA-A 仍未能产生新粒子,但 PA-B 产生了平均粒径为 200 nm 左右的粒子。这说明,在特定的条件下,一些 PA 能与溶解物质形成胶体尺度的 PEC,但由于这些 PEC 绝大部分尺寸太小,不能被实验常用的过滤介质或分离方法去除。

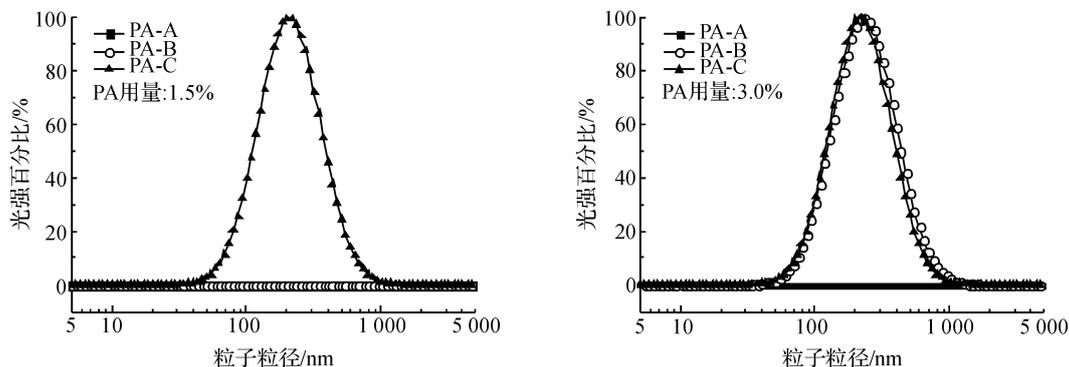


图2 以氧化淀粉模拟的 DS 水体系中复合物粒子的粒径分布(PA 用量:1.5%和 3.0%)

Fig. 2 Size distribution of PEC particles in OS solution treated with 1.5% and 3.0% polyamines

2.3 聚胺固着剂去除 CS 模型物的效果

根据松香酸乳液的阳离子需求量,设计聚胺固着剂的作用量为松香酸绝干量的 0.14%,即相当于中和其总阴离子电荷量的 71%~80%。松香酸乳液在聚胺作用下聚集沉降,分离后的样品经 MTBE 萃取、浓缩,再经硅烷化处理形成相应的三甲基硅烷酯,用 GC-MS 进行分析,得到的 GC 总离子流图如图 3 所示。

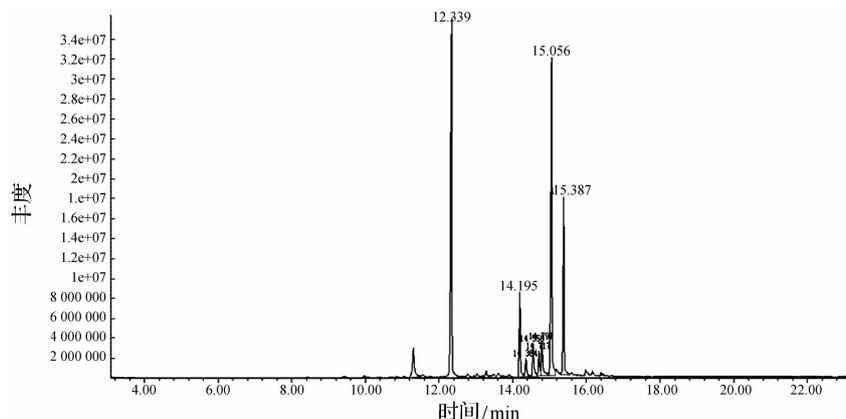


图3 松香酸的 GC 总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatograms of resin acid

图 3 表明松香酸实际含有多种组分。采用 NIST MS Search 2.0 数据库对色谱峰进行定性分析,发现松香酸含有海松酸及其异构体、异海松酸及其异构体、枞二烯酸、脱氢枞酸及枞酸等多种物质,如表 3 所示。同时,采用归一化法计算 7 种树脂酸组分的质量分数^[21-22],将其总和计算为松香酸的浓度,由此得到 PA 与松香酸的作用效果,结果如图 4 所示。分子质量较低的聚胺 PA-A 对松香酸的去除作用较小,去除率仅为 11.94%;分子质量略高的聚胺 PA-B 的去除效率明显增加,但仍然小于分子质量更高的聚胺 PA-C,后者的去除率在 65%左右,说明后者对松香酸胶体的聚集沉降作用比较明显。固着剂 PA-B 虽然具有最高的电荷密度,但其作用效果不如 PA-C,说明这 2 种助剂之间,分子质量差异引起的效应要高于电荷密度差异引起的效应。

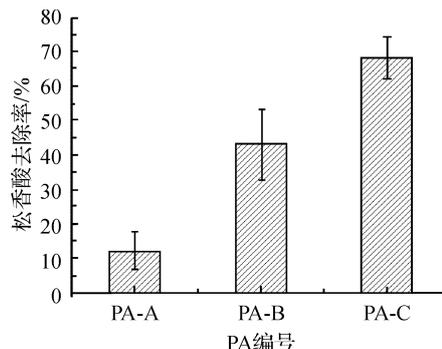


图4 聚胺固着剂对松香酸的处理效果

Fig. 4 Effects of different polyamines on the removal of rosin acid

表 3 气相色谱分析松香各组分的结果
Table 3 Components in rosin analyzed by GC

保留时间/min	结构式	检出物名称
12.339		十七烷酸(内标物)
14.195		海松酸
14.364		海松酸(异构体)
14.558		异海松酸
14.717		异海松酸(异构体)
14.797		枞二烯酸
15.056		脱氢枞酸
15.387		枞酸

2.4 聚胺固着剂去除 DCS 混合模型物的效果

考察聚胺对 DCS 模型物中 DS 组分和 CS 组分的作用效果时,首先设计 PA 用量为 DCS 总量的 0.83%,相当于中和 DCS 模型物中阴离子电荷总量的 72%~82%,此情况下 3 种聚胺固着剂去除氧化淀粉的效果如图 5 所示。其结果表明,DCS 混合模型物体系中,低分子质量的聚胺 PA-A 去除氧化淀粉的效果依然最差,PA-B 和 PA-C 对氧化淀粉的去除率均高于 10%,但这两者间差异不明显。

回顾在单一的氧化淀粉体系中,聚胺的作用量为淀粉绝干量的 3%,相当于中和淀粉的总阴离子电荷的 77%~86%,本次针对 DCS 混合体系设计的聚胺作用

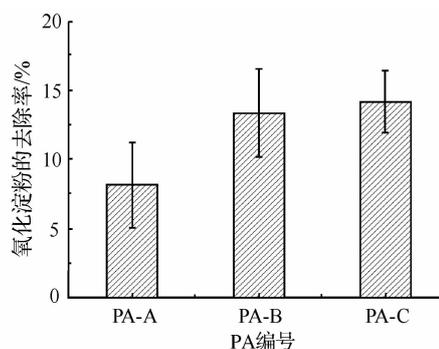


图 5 聚胺固着剂对 DCS 混合模型物中氧化淀粉的处理效果

Fig. 5 Effects of different polyamines on the removal of oxidized starch in the mixed DCS system

量为绝干 DCS 的 0.83%,相当于中和 DCS 模型物总电荷量的 72%~82%,即基于电性中和原理,聚胺的作用量处于相同的程度,但混合体系中氧化淀粉的去除率明显高于 DS 单一体系,甚至在单一体系中无明显作用的聚胺 PA-A 对 DCS 混合体系中氧化淀粉的去除率都高于 6.7%(单一 DS 体系中表现最佳的 PA-C 对氧化淀粉的最大去除率也仅有 6.7%)。由此可推断,在 DCS 混合体系中,聚胺与氧化淀粉作用后可以将氧化淀粉固着于 CS 粒子,被 0.22 μm 的微滤膜截留,导致滤液中氧化淀粉的浓度降低,即其去除效率得到提高。

图 6 是 3 种聚胺固着剂作用于 DCS 体系时去除松香酸的效果。与单一的松香酸 CS 体系相比,DCS 混合模型物中除低分子质量的 PA-A 对 CS 的去除率仍旧维持在 10%左右,其他两种 PA 对 CS 组分的去除率都明显降低。DCS 混合模型物中 PA 用量是按中和体系阴离子总量的 72%~81%设计的,3 种 PA 的去除率都在 20%以下;而处理 CS 单一体系时,PA 用量是按中和体系阴离子总量的 71%~80%设计的,PA-B 和 PA-C 对 CS 的去除率分别约为 40%和 65%,可见 DS 对 CS 能起到明显的稳定作用。这与聚糖类物质对胶体粒子有稳定作用的报道相吻合^[10,23]。

值得注意的是,低分子质量、高电荷密度的聚胺 PA-B 对 DCS 中 CS 组分的处理效果与分子质量更高但电荷密度略弱的 PA-C 相仿。回顾 CS 单一体系中固着剂的分子质量相对于电荷密度对作用效果的影响更明显,但针对此处 DS 含量高的 DCS 体系时,固着剂电荷密度对其作用效果的影响凸显了出来,这是因为高的电荷密度有利于中和 DS,破坏其对 CS 的稳定作用,从而使其整体处理效率获得提高。

因此,可以推论,在同时含有 DS 和 CS 的 DCS 体系中,电荷密度和分子质量均高的固着剂效果更佳。更进一步地,如某些研究已经指出,将高电荷密度低分子质量的聚合物与低分子质量高电荷密度的聚合物混合而成的“Hybrid”体系,可能会起到更好的控制 DCS 含量的效果^[24-26],这在今后更细致地加以研究。

另外,固着剂一般作用于纸浆,但也可以直接作用于白水,然后通过溶气气浮等方法将白水中的絮聚物去除^[27-28],因此,本研究所得也可以应用于固着剂处理白水的领域。

3 结 语

固着剂难以去除溶解物质,这与两者间形成的聚合电解质复合物仍具有可溶性或复合物依然呈较小的胶体状态有关。相对于去除溶解物质而言,固着剂更容易去除胶体物质。在同时含有 DS 和 CS 的 DCS 体系中,DS 在聚胺作用下可被吸附在 CS 上而去除,使其去除率增加,而 CS 则因为 DS 的稳定作用更难去除。总体上电荷密度和分子质量均高的固着剂控制 DCS 含量的效果更佳。

参考文献:

- [1] Belouadi C, Blum R, Esser A. A novel approach to avoiding white pitch deposition[J]. Pulp and Paper Canada, 2000, 101 (9): 254-257.
- [2] Back E L, Allen L H. Pitch control, wood resin and deresination[M]. Atlanta: Tappi Press, 2000.
- [3] Holmbom B, Sundberg A. Dissolved and colloidal substances accumulating in papermaking process waters[J]. Wochenbl Papierfabr, 2003, 131 (21): 1305-1311.
- [4] Gill R I S. Chemical control of deposits: scopes and limitations[J]. Paper Technology, 1996, 37 (6): 23-31.
- [5] Matin A H, Anna S, Paulina M, et al. Dissolved and colloidal substances (DCS) and the charge demand of papermaking process waters and suspensions: A review[J]. BioResources, 2012, 7(4): 6109-6193.

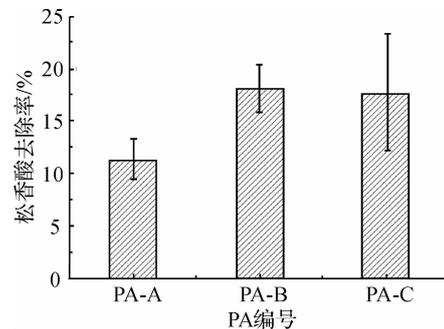


图 6 不同聚胺对 DCS 模型物中 CS 组分的去除效果考察

Fig. 6 Effects of different polyamines on the removal of rosin acids in the mixed DCS system

- [6] Hubbe M A, Rojas O J, Venditti R A. Control of tacky deposits on paper machine: A review[J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2006, 21 (2): 154-171.
- [7] Miao Q X, Huang L L, Chen L H. Advances in the control of dissolved and colloidal substances present in papermaking processes: A brief review[J]. *BioResources*, 2013, 8(1): 1431-1455.
- [8] Wang L J, Zhang Y Q, Chen H, et al. Effect of fixing agent dosage on the mechanism of colloidal substances retention onto pulp[J]. *BioResources*, 2014, 9 (2): 3225-3235.
- [9] Wang L J, Zhang Y Q, Li C D. Behavior of polyamine fixing agents on agglomerating dissolved and colloidal substances in papermaking[J]. *BioResources*, 2014, 9(1): 472-481.
- [10] Johnsen I A, Lenes M, Magnusson L. Stabilization of colloidal wood resin by dissolved material from TMP and DIP [J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2004, 19(1): 22-28.
- [11] Ekman R. Wood extractives of Norway spruce-A study of non volatile constituents and their effects on fomes annosus [D]. Abo: Abo Academic University, 1980.
- [12] Nylund J, Lagus O, Rosenholm J B. Dissolved and colloidal substances from mechanical pulp suspensions-stability and flocculation behaviour[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 104(2): 137-146.
- [13] Vercoe D, Stack K, Blackman B, et al. An innovative approach characterising the interactions leading to pitch deposition[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2004, 24(20): 115-137
- [14] 王立军, 罗灵芝, 查瑞涛. 聚胺固着剂的合成及其快速评价方法[J]. *中国造纸*, 2008, 27(5): 4-6.
- [15] Scott W E. Principles of Wet End Chemistry[M]. Atlanta: Tappi Press, 1996.
- [16] 徐光域, 颜军, 郭晓强, 等. 硫酸-苯酚定糖法的改进与初步应用[J]. *食品科学*, 2005, 26(8): 342-346.
- [17] Örså F, Holmbom B. A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents[J]. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1994, 20 (12): 361-366.
- [18] Ekman R, Holmbom B. Analysis by gas chromatography of the wood extractives in pulp and water samples from mechanical pulping of spruce[J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1989, 4 (1): 16-24.
- [19] 苗庆显, 侯庆喜, 秦梦华, 等. 杨木 CTMP 及其碱性 H_2O_2 漂白浆中溶出的 DCS 的特性分析[J]. *中国造纸学报*, 2008, 23(4): 13-18.
- [20] 王立军, 罗灵芝, 肖禾. 低分子质量 HCS 控制聚糖类阴离子垃圾[J]. *中国造纸*, 2009, 28(1): 25-29.
- [21] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [22] Valto P, Knuutinen J, Alén R, et al. Analysis of resin and fatty acid enriched in papermaking process waters[J]. *BioResources*, 2010, 5(1): 172-186.
- [23] Sundberg K, Thornton J, Holmbom B, et al. Effect of wood polysaccharides on the stability of colloidal wood resin [J]. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1996, 22(7): 226-230.
- [24] Pruszynski P. Understanding and controlling wet end chemistry related to BCTMP introduction to fine paper furnish [C]// Sino-Canada Workshop of HYP Technologies and Applications Research Conference, Jinan: Tembec Paper Pulp Group, 2009: 82-86.
- [25] Dechandt A, Watkins T, Pruszynski P. Total approach to deposit control on newsprint machine using TMP and DIP pulp mix-from specialized fixation of individual pulps to retention [C] // 57th Appita Annual Conference and Exhibition, Carlton: Appita Inc. 2003: 211-218.
- [26] Lee K E, Morad N, Teng T T, et al. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater; A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203(6): 370-386.
- [27] Rebarbe E S. Flotation save-all cell operations[J]. *TAPPI Journal*, 1998, 81(5): 97-99.
- [28] Sutman F J. An evaluation of DAF clarification laboratory test methods[J]. *TAPPI Journal*, 1996, 79(7): 135-148.