

麦草碱性亚硫酸盐制浆生物炼制的研究 (I)

——深度脱木质素及木质素磺化特性



ZHANG Lin

张琳, 翟华敏*

(南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏 南京 210037)

摘要: 提出了非木材木质纤维生物质碱性亚硫酸盐制浆(ASP)生物炼制的理念,研究了总用碱量、亚硫酸化度、温度和时间对麦草碱性亚硫酸盐法蒸煮深度脱木质素特性和木质素磺化的影响。结果表明:麦草 ASP 法具有高的深度脱木质素选择性;深度脱木质素延伸与木质素磺化度提高具有一致性;总用碱量、亚硫酸化度、最高温度和保温时间对深度脱木质素选择性和木质素磺化度都有重要的影响;在总碱用量 18.0%,亚硫酸化度 85.0%,液比值 3.5,最高温度 168℃,保温 150 min 的条件下,可制得卡伯值 8.8,得率 56.8%,黏度为 33.3 mPa·s 的优良纸浆,此时黑液中磺化木质素磺酸基含量达 2.16 mmol/g(以固形物计)。从深度脱木质素选择性、木质素磺化和纸浆基本特性考虑,麦草 ASP 法具有制浆生物炼制的前景。

关键词: 麦草;碱性亚硫酸盐法;木质素;磺酸基

中图分类号:TQ351;TQ749

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2012)01-0043-05

Study on Wheat Straw Alkaline Sulfite Pulping Biorefinery (I)

——Characteristics of Extended Delignification and Lignin Sulfonation

ZHANG Lin, ZHAI Hua-min

(Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The biorefinery concept of non-wood lignocellulosic fiber biomass alkaline sulfite pulping (ASP) was proposed in this study. The influences of total alkali charge, sulfurous acid degree, cooking temperature and time on the characteristics of wheat straw extended delignification and lignin sulfonation were investigated. The results indicated that ASP has a high selectivity on extended delignification for wheat straw, and the degree of lignin sulfonation increased with the extending of delignification. The total alkaline charge, sulfurous acid degree, maximum cooking temperature and time at maximum temperature have significant impacts on both extended delignification selectivity and lignin sulfonation degree. A good extended delignification pulp with yield 56.8%, Kappa number 8.8, and viscosity 33.3 mPa·s was obtained under the cooking conditions of the total alkali charge 18.0%, the sulfurous acid degree 85.0%, liquor ratio 3.5, maximum cooking temperature 168℃ and 150 minutes at 168℃. Meanwhile the lignin sulfonation group content in the black liquor was up to 2.16 mmol/g. Based on the extended delignification selectivity, the lignin sulfonation and the basic pulp properties, ASP has good perspective for wheat straw pulping biorefinery.

Key words: wheat straw; alkaline sulfite pulping; lignin; sulfonic acid group

我国非木材纤维资源蕴藏丰富,麦草作为最丰富的非木材纤维原料之一,具有生长周期短,纤维化学成分和形态品质较好等优点,是有价值的生物质资源,也是优良的制浆造纸原料^[1]。碱性亚硫酸盐制浆(ASP)方法适合于结构疏松的非木材纤维原料制浆^[3-4],它在制浆的同时产生含有价值的木质素磺酸盐和糖类废液,该废液可进一步分离、转化成生物质能源和化学品^[5-6],因而具有制浆生物炼制的特点^[2-4]。2005年Axegård在第一次国际生物炼制专题研讨会上提出了制浆生物炼制的概念^[10],即

收稿日期:2011-04-21

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2010CB732205)

作者简介:张琳(1986-),女,江苏泰兴人,硕士,研究方向为制浆造纸工程

*通讯作者:翟华敏,教授,博士,博士生导师,研究领域为制浆造纸生物炼制科学与技术;E-mail:hzhai@njfu.edu.cn.

全部利用进入制浆系统的生物质、其它原料和过程产生的物质,同时生产纤维、化学品、能源等。根据 ASP 制浆特征和制浆生物炼制的理念,对传统 ASP 制浆方法进行改进,采用相关先进的技术,建立最大化地利用麦草资源,高效转化为各种生物质产品和能源等环境友好的制浆生物炼制过程,具有极重要的理论意义和潜在的应用前景。深度脱木质素技术在增加脱木质素度的同时维持纤维素高的聚合度,是蒸煮的关键技术之一,同时也是无元素氯漂白技术(ECF)和全无氯漂白技术(TCF)漂白的坚实基础,至今未见关于麦草 ASP 深度脱木质素的详细研究。作者主要研究麦草 ASP 主要工艺参数对其深度脱木质素特性和木质素磺化的影响规律,为 ASP 同步生产高质量浆和高活性木质素磺酸盐提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

麦草:杨麦4号(*Triticum aestivum* c. v. yang No. 4),取自南京高淳,贮存一年,除叶、穗后切成25~30 mm长的草片,除尘,置于塑料袋中平衡水分备用,根据文献[11]分析,其化学成分为:硝酸-乙醇纤维素47.78%,酸不溶木质素19.16%,酸溶木质素2.20%,戊聚糖22.63%,热水抽出物11.80%,1%氢氧化钠抽出物40.60%,苯-乙醇抽出物1.68%,灰分6.54%,二氧化硅2.87%。

1.2 蒸煮

采用 ASP 法蒸煮,在10×1.25 L旋转油浴蒸煮器进行。麦草用量80.0 g(以绝干计,下同),室温至最高温度升温时间90 min,蒽醌(AQ)用量0.05%(以绝干计,下同),液比1:3.5(g:g,下同),碱用量、亚硫酸化度、最高温度及保温时间根据研究方案变化。

1.3 纸浆分析

卡伯值、黏度和白度分别参照 TAPPI T236om-1985、TAPPI T230 om-1989 和 TAPPI T526 om-1992 标准测定。

1.4 化学分析

残余亚硫酸钠、氢氧化钠含量按参考文献[11]测定,黑液中磺酸基含量按参考文献[12]测定。

2 结果与讨论

2.1 碱用量对 ASP 深度脱木质素及木质素磺化的影响

基于探索试验和有关文献^[2-3],选用总碱用量(以 NaOH 计,下同)分别为14.0%、16.0%、18.0%和20.0%,亚硫酸化度^[3]85.0%;最高温度168℃;保温150 min;液比1:3.5;AQ用量0.05%(对绝干)进行蒸煮,结果见表1。

表1 碱用量对 ASP 深度脱木质素的影响

Table 1 Effect of alkali charge on ASP extended delignification

碱用量/% alkaline charge	得率/% yield	卡伯值 Kappa no.	黏度 /(mPa·s) viscosity	白度(ISO)/% brightness	终点 pH 值 final pH value	残余亚钠 /(g·L ⁻¹) residual sodium sulfite	磺酸基 /(mmol·g ⁻¹) sulfonic acid group
14.0	58.7	9.5	36.1	50.0	9.8	3.1	1.59
16.0	57.4	9.0	34.0	51.1	10.0	6.2	2.05
18.0	56.8	8.8	33.3	52.9	10.1	9.5	2.16
20.0	55.1	7.1	32.7	53.3	10.3	12.9	2.17

表1数据表明,当亚硫酸化度为85.0%,总碱用量14%时,浆料卡伯值为9.5,与Soda-AQ比较,显示出明显的深度脱木质素特性,这与闫德勇等^[20]的研究结果一致。一方面,当碱用量从14.0%上升到20.0%时,卡伯值明显呈现下降趋势,可见随着碱用量的增加,木质素可以继续被脱除,说明ASP法可进行深度脱木质素;另一方面,当碱用量为14.0%时,纸浆得率高达58.7%,较Soda-AQ高10%(对原料)左右,当碱用量继续增加时,其得率有较小下降,表明随着碱用量的增加,碳水化合物降解较小。碱用量对黏度的影响也揭示了同样的规律。当碱用量为14.0%时,其黏度高达36.1 mPa·s,与

Soda-AQ 相比,高出约 10 mPa·s,当碱用量上升时,黏度略有下降,纸浆得率下降较小。值得注意的是,当碱用量增大时,不但有深度脱木质素作用,黑液中的木质素磺酸基也在增加,因此通过碱用量的改变可调整木质素磺酸盐的活性。除此以外,该本色浆的白度(ISO,下同)高达 50.0%,远远高于 Soda-AQ 本色浆的白度。形成这些优良结果的主要原因是由于 ASP 法具有优越的深度脱木质素选择性,同时也因为总碱用量的增加同时提高了蒸煮液中氢氧化钠和亚硫酸钠的浓度,在一定的范围增加总碱用量有利于对草片的软化、渗透和木质素大分子的磺化,产生更多的亲水性磺酸基,促进磺化木质素的溶出。

2.2 亚硫酸化度对 ASP 深度脱木质素及木质素磺化的影响

从表 1 可以看出,在所选范围,随着碱用量的变化,纸浆的得率、硬度及黏度都表现出进一步深度脱木质素和磺化的趋势。为进一步研究其深度脱木质素及黑液变化规律,选择 16.0% 及 18.0% 的碱用量,最高温度 168 ℃,保温时间 150 min,液比 1:3.5,AQ 用量 0.05% 的条件下探索亚硫酸化度的影响,结果见表 2。

表 2 亚硫酸化度对 ASP 深度脱木质素的影响

Table 2 Effect of different sulfurous acid degree on ASP extended delignification

总碱用量/% alkaline dosage	亚硫酸化度/% sulfidity	得率/% yield	卡伯值 Kappa no.	黏度 /(mPa·s) viscosity	白度(ISO)/% brightness	终点 pH 值 final pH value	残余亚钠 /(g·L ⁻¹) residual sodium sulfite	磺酸基 /(mmol·g ⁻¹) sulfonic acid group
16.0	80	56.0	8.0	34.2	51.8	10.0	5.7	2.18
	85	57.4	9.0	34.0	51.1	9.9	6.3	2.05
	90	58.1	10.7	32.8	50.6	8.9	8.3	1.72
	95	58.5	11.5	31.5	50.1	8.5	10.6	1.65
18.0	80	55.2	7.9	34.0	53.2	10.3	7.5	2.29
	85	56.8	8.8	33.3	52.9	10.1	9.5	2.16
	90	57.0	10.5	32.4	51.1	9.3	10.1	2.03
	95	57.5	11.0	31.2	50.8	8.6	13.4	1.98

如表 2 所示,在总碱用量为 16.0%,亚硫酸化度为 80.0% 时,浆料卡伯值为 8.0,与 Soda-AQ 相比(通常蒸煮终点卡伯值为 14~18),表现出优越的深度脱木质素特性。一方面,当亚硫酸化度从 80.0% 上升到 95.0% 时,其卡伯值有较小上升,表明亚硫酸化度的提高,降低了碱浓,木质素溶出量减少,而随着亚硫酸化度的降低,木质素将会继续脱除,表明 ASP 法可以进行深度脱木质素;另一方面,当亚硫酸化度为 80.0% 时,得率高达 56.0%,亚硫酸化度继续升高时,其得率上升,表明随着亚硫酸化度的提高,木质素溶出及碳水化合物的降解较少,同时,在亚硫酸化度为 80.0% 时,其黏度高达 34.2 mPa·s,随着亚硫酸化度的上升,黏度略有下降,表现其具有良好的脱木质素选择性。碱用量为 18.0% 时亚硫酸化度对脱木质素性能的影响也呈现同样的规律。值得注意的是,黑液中磺酸基的含量不仅受亚硫酸化度的影响,还受其蒸煮终点 pH 值的影响。在碱用量 16.0% 时,随着终点 pH 值的降低,黑液中磺酸基的含量呈现明显的下降,这表明一定的碱性环境有利于磺化木质素的溶出,因此通过调节终点 pH 值可以改变木质素磺酸盐的活性。

2.3 温度对 ASP 深度脱木质素及木质素磺化的影响

从蒸煮后期脱木质素的角度来看,温度越高,越有利于木质素磺化及其盐类的溶出,但过高的温度会造成碳水化合物的水解加剧,而且会增加能耗,因此,选择合适的温度很重要。研究控制碱用量为 18.0%,亚硫酸化度为 85.0%,保温 150 min,液比 1:3.5;AQ 用量 0.05%,改变蒸煮的最高温度。结果见表 3。

如表 3 所示,当总碱用量为 18.0%,最高温度为 148 ℃ 时,浆料卡伯值为 19.4,黏度为 36.7 mPa·s,得率为 61.9%。随着温度的升高,卡伯值继续下降,当最高温度上升到 178 ℃ 时,卡伯值下降到 7.7,黏度仍然较高,为 30.8 mPa·s,纸浆得率也较高,为 53.4%,该卡伯值较麦草 Soda-AQ 浆低得多,而黏度、得率则较麦草 Soda-AQ 浆高得多,表明 ASP 法有高的深度脱木质素选择性,具有明显的深度脱木质素特征。值得注意的是,随着温度的升高,反应终点 pH 值上升,黑液中磺酸基的含量升

高,这与2.2节的研究结果相一致,表明终点 pH 值的升高有利于磺化木质素的溶出。此外,温度的升高使得蒸煮磺化反应速率加快,也是黑液中木质素磺酸基的含量上升的一个原因。

表3 最高温度对 ASP 深度脱木质素的影响

Table 3 Effect of max. temperature on ASP extended delignification

最高温度/℃ temp.	得率/% yield	卡伯值 Kappa no.	黏度 /(mPa·s) viscosity	白度(ISO)/% brightness	终点 pH 值 final pH value	残余亚钠 /(g·L ⁻¹) residual sodium sulfite	磺酸基 /(mmol·g ⁻¹) sulfonic acid group
148	61.9	19.4	36.7	43.6	9.8	18.8	1.75
158	59.5	11.9	35.7	47.9	9.9	15.7	1.89
168	56.8	8.8	33.3	52.9	10.1	9.5	2.16
178	53.4	7.7	30.8	53.4	10.2	6.3	2.39

2.4 时间对 ASP 深度脱木质素及木质素磺化的影响

蒸煮在碱用量 18.0%,亚硫酸化度 85.0%,最高温度 168℃,液比 1:3.5,AQ 用量 0.05% 下进行,保温时间对 ASP 深度脱木质素效果的影响见表 4。

表4 时间对 ASP 深度脱木质素的影响

Table 4 Effect of the time at maximum temperature on ASP extended delignification

保温时间/min holding time	得率/% yield	卡伯值 Kappa no.	黏度 /(mPa·s) viscosity	白度(ISO)/% brightness	终点 pH 值 final pH value	残余亚钠 /(g·L ⁻¹) residual sodium sulfite	磺酸基 /(mmol·g ⁻¹) sulfonic acid group
30	61.4	17.4	35.1	42.7	10.9	18.2	1.36
60	58.8	14.9	34.0	47.9	10.7	16.9	1.51
90	57.6	13.1	33.7	50.6	10.6	13.2	1.85
120	57.0	11.2	33.5	51.4	10.4	11.0	1.99
150	56.8	8.8	33.3	52.9	10.1	9.5	2.16
180	56.4	8.3	33.0	54.0	9.9	8.7	2.29

表4显示,当保温 30 min 时,浆料卡伯值为 17.4,得率为 61.4%,延长保温时间,浆料卡伯值继续下降,但仍表现出深度脱木质素特性。一方面,当保温时间从 30 min 上升到 180 min 时,卡伯值继续呈现下降趋势;另一方面,延长保温时间,其得率下降较少,黏度变化较小,表明随着保温时间的延长,碳水化合物降解较小。再者,随着保温时间的延长,黑液中的磺酸基呈现缓慢上升的趋势,表明保温不但有利于深度脱木质素,而且也有利于木质素的磺化和溶出。同时发现,随着保温时间的延长,本色浆白度不断提高,高达 54.0%,大大优于 Soda-AQ 浆的白度,进一步证明适当的保温能使浆料具有良好品质。

3 结论

3.1 麦草碱性亚硫酸盐制浆(ASP)法具有高的深度脱木质素选择性,深度脱木质素选择性与磺化木质素磺化度提高具有一致性。在总碱用量 18.0%,亚硫酸化度 85.0%,升温至 168℃,保温 150 min 的条件下,可制得卡伯值 8.8,浆得率 56.8%,黏度为 33.3 mPa·s 的优良纸浆,此时黑液中木质素磺酸基含量达 2.16 mmol/g(以固形物计)。

3.2 当亚硫酸化度定为 85.0%,碱用量在 14%~20% 范围增加时,有利于深度脱木质素选择性的提高,并有利于木质素磺化度的提高。

3.3 当碱用量在合适的范围内,亚硫酸化度从 80% 到 95% 提高时,浆料黏度稍有下降但仍维持高的深度脱木质素选择性,随着终点 pH 值的上升,木质素磺酸基含量的变化呈现提高趋势。

3.4 温度和保温时间均对深度脱木质素选择性和木质素磺化有较大的影响,在一定范围,温度的升高,保温时间的延长有利于深度脱木质素和木质素磺化。

3.5 从深度脱木质素选择性、木质素磺化和纸浆基本特性考虑,麦草 ASP 法具有制浆生物炼制的前景。

参考文献:

- [1] ZHAI Hua-min, LEE Zhong-zheng. Ultrastructure and topochemistry of delignification in alkaline pulping of wheat straw[J]. J Wood Chemistry and Technology, 1989, 9(3):387-398.
- [2] 王佩卿, 姚光裕, 张大同. 芦竹碱性亚硫酸钠蒸煮试验报告[J]. 南京林产工业学院学报:自然科学版, 1980(3):47-56.
- [3] 李忠正, 张大同, 赵觉声, 等. 意大利杨木制浆造纸性能的研究——硫酸盐-蒽醌法和烧碱-蒽醌法[J]. 南京林产工业学院学报:自然科学版, 1983(1):39-49.
- [4] 田静川, 彭再忠. 麦草中性及碱性亚硫酸钠蒸煮的比较[J]. 黑龙江造纸, 1996(2):1-3.
- [5] SMOOK G A. Handbook for Pulp and Paper Technologies[M]. Vancouver: Angus Wild Publications Inc, 1992.
- [6] GULLICHSEN J, PAULAPURO H. Papermaking Science and Technology[M]. Helsinki: Fapet Oy, 1999.
- [7] THORP B. Biorefinery offers industry leaders business model for major change[J]. Pulp & Paper, 2005, 79(11):35-39.
- [8] RAGAUSKAS A J, WILLIAMS C K, DAVISON B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials [J]. Science, 2006, 311(5760):484-489.
- [9] 湛尧, 翟华敏. 生物精炼在造纸工业中的应用现状和前景[J]. 中华纸业, 2008, 29(2):21-23.
- [10] AXEGÅRD P. The future pulp mill—a biorefinery? [C]//Presentation at the 1st International Biorefinery Workshop. Washington; [s. n.], 2005.
- [11] 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, 2003:127.
- [12] 张洁. 树木酚类化合物的反应性能及其产物的油田化学效能[D]. 南京:南京林业大学博士学位论文, 1998.

本刊信息

证书

CERTIFICATE

《林产化学与工业》编辑部:

在《中国学术期刊评价报告》(2011-2012)中,
贵刊被评为“RCCSE中国核心学术期刊”。

特发此证。

中国学术期刊评价委员会(代章)
武汉大学中国科学评价研究中心
Research Center for China Science Evaluation (RCCSE)

二〇一一年·六月