

棉秆与麦草蒸煮反应的动力学比较



WANG Jian

王 键^{1,2}, 詹怀宇¹, 陈嘉川²

(1. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 山东轻工业学院 制浆造纸省级重点学科, 山东 济南 250100)

摘 要: 比较了棉秆和麦草蒸煮反应的脱木质素速率常数, 提出一种研究蒸煮反应动力学的实验和计算新方法。通过对不同恒温条件下的反应速率常数计算, 采用与实际蒸煮反应相同的液比, 用较短时间周期的有效碱浓度变化值和木质素含量变化值计算得出了两种原料烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能。棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能和麦草烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能在整个脱木质素阶段基本是不变的。麦草烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能为 51.0 kJ/mol。棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能是 138.1 kJ/mol, 高于麦草蒸煮反应活化能, 说明麦草蒸煮脱木质素反应比棉秆更容易。

关键词: 棉秆; 麦草; 造纸原料; 烧碱-蒽醌法; 脱木质素

中图分类号: TQ91; TS72

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)02-0096-03

Comparison of Cooking Kinetics between Wheat Straw and Cotton Stalk

WANG Jian^{1,2}, ZHAN Huai-yu¹, CHEN Jia-chuan²

(1. State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China)

Abstract: Comparison of cooking kinetics between cotton stalk and wheat straw was studied in this paper. A novel experimental and calculating method for the study of cooking kinetics was established. By application of identical liquor ratio as used in actual cooking conditions, activation energies of soda-AQ cooking of cotton and wheat pulps were obtained from determinations of effective alkali concentration and residual lignin content, as well as from calculation of reaction rate constant. Activation energies of soda-AQ cooking of cotton stalk and wheat straw were basically unchanged during the whole cooking period. Activation energy of soda-AQ cooking of wheat straw was 51.0 kJ/mol which was lower than that of soda-AQ cooking of cotton stalk at 138.1 kJ/mol, which indicated that delignification of wheat straw was easier than that of cotton stalk during soda-AQ cooking.

Key words: wheat straw; cotton stalk; raw material of paper making; soda-AQ method; delignification

目前我国北方地区由于小麦的机械化收割, 麦草原料的收购受到限制, 使得制浆原料非常短缺。能否用其它原料替代或部分替代麦草成为造纸业研究的一个新课题。棉秆是一种非常丰富而且有较好应用前景的原料资源, 为了能在现有的草浆生产线上实现棉秆制浆, 必须研究棉秆与麦草的蒸煮反应的比较, 尤其是反应动力学的比较。过去曾有很多研究者对各种原料的蒸煮反应动力学进行了研究。大都是采用大液比(1:20 或 1:40), 以此消除蒸煮液浓度的变化因素, 其结果有一定局限性。因为这样大的液比与实际蒸煮的药液浓度相差很大, 不一定能够反应真实情况。蒸煮反应是复杂的多相反应, 反应中起决定作用的主要还是药液, 如果不考虑有效碱浓度的变化可能就忽略了真实的反应过程。由于上述原因, 研究的结果数据误差是难免的。从基础化学理论可知^[1-3], 一般化学反应的活化能范围是 50 ~ 250 kJ/mol, 如果活化能 < 40 kJ/mol, 反应速度很快, 可认为快得无法检测到其反应速率常数(类似象酸碱中和反应和爆炸反应等); 如果活化能 > 400 kJ/mol, 则可认为反应速率很慢, 慢到无法察觉其反应。所以, 蒸煮反应的活化能合理的范围应该也是 50 ~ 250 kJ/mol。但是很多研究者得到的蒸煮反应活化

收稿日期: 2004-12-14

基金项目: 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金资助项目(200418)

作者简介: 王 键(1963-), 男, 山东济南人, 副教授, 博士生, 研究方向为制浆化学。

能是十几 kJ/mol,这是不符合基本化学理论的。本研究为了克服以上所提到的问题,采用了新的实验和计算方法对棉秆蒸煮反应动力学进行了研究。

1 实验方法

1.1 原料

棉秆选自山东某地当年产的棉秆。全秆备料,切断成 20~40 cm,用手锤砸劈,然后筛选。由于现有的棉秆备料生产系统均采用切断破碎然后筛选的流程^[4-5],故本实验没有采用人工除髓的备料方法,而是采用上述砸劈筛选的方法备料。麦草选用山东产当年新草,切成 20~40 cm,筛选备用。

1.2 实验方法

采用甘油浴蒸煮锅,选择 4 个恒温反应区间,分别为:100、120、140 和 160 °C。在每个恒温区间按照相同的时间间隔(15 min)取样,提取黑液然后测定黑液有效碱浓度。纸浆洗净风干,经苯-醇抽提 6 h,风干,磨成木粉测定木质素含量。

1.3 蒸煮工艺

采用烧碱-蒽醌法:棉秆用碱量 22 % (NaOH 计);蒽醌 0.1 %;液比 1:5。麦草用碱量 12 % (NaOH 计);蒽醌 0.1 %;液比 1:5。

1.4 分析检测

黑液有效碱分析采用滴定法,用 HCl 标准溶液滴定。木质素分析:用 72 % H₂SO₄ 法测定 Klason 木质素,酸溶木质素的测定参照文献[6]:在稀酸水解时不回流,而是不断加入蒸馏水以保持体积,用 7530G 分光光度计在波长 205 nm 处测定滤液的吸收值,计算得出酸溶木质素。纸浆灰分、综纤维素等均按照国标规定的方法测定。然后计算不同恒温区间木质素含量变化和黑液有效碱浓度。

2 结果及讨论

表 1 麦草和棉秆烧碱-蒽醌蒸煮脱木质素反应速率常数计算表¹⁾

Table 1 Constants of reaction rate of cooking wheat straw and cotton stalk

原料 raw material	温度/°C temp.	$\Delta L/\%$	$\bar{L}/\%$	$\bar{C}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	K/s^{-1}
麦草 wheat straw	100	2.20	5.76	15.665	2.71×10^{-5}
	120	1.64	3.84	14.175	3.35×10^{-5}
	140	1.41	2.32	12.365	5.47×10^{-5}
	160	1.03	1.10	9.710	1.08×10^{-4}
棉秆 cotton stalk	100	0.01	19.94	24.376	2.29×10^{-8}
	120	0.29	19.79	22.704	7.17×10^{-7}
	140	2.11	18.59	22.535	5.59×10^{-6}
	160	4.49	15.29	22.029	1.48×10^{-5}

1) L —木质素含量 lignin content; C —有效碱质量浓度 effective alkali concn.

2.1 脱木质素反应速率常数的计算

脱木质素反应速率可以用一级反应和二级反应来表示^[8],公式为:

$$\text{一级反应: } -dL/dt = K \cdot L$$

$$\text{二级反应: } -dL/dt = K \cdot C \cdot L$$

式中: L —木质素含量,%; C —有效碱质量浓度,g/L; K —反应速率常数。

文献认为脱木质素反应的反应级数可以用实验确定^[7-8]。在相对

较小的时间间隔内(15 min)可以假定反应速率常数的变化是直线关系,有效碱浓度的变化和木质素含量变化也是均匀的。因而可以用 ΔL 来代替 dL ,用 Δt 来代替 dt ,用该时间间隔内的有效碱平均质量浓度表示为 \bar{C} ,用木质素平均含量表示为 \bar{L} 。将以上数据代入公式,可以近似求得每个恒温区间的反应速率常数,表 1 列出麦草和棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮的反应速率常数的计算数据(Δt 900 s)。

2.2 蒸煮反应速率随温度变化规律分析

在蒸煮过程中温度是不断变化的,所以反应速率常数也是变化的。从反应速率常数随温度变化曲线(图 1)可以看出,反应速率常数随温度变化曲线基本是指数关系曲线,如果按照阿伦尼乌斯方程计算其对数关系应当是线性关系。其公式如下:

$$K = A \exp(-E/RT)$$

式中: K —反应速率常数; A —反应常数; E —反应活化能; R —气体常数; T —绝对温度,K。

两边取对数得到: $\ln K = \ln A - E/RT$

根据化学基本观点^[1],当温度变化不是很大时(<100 K), A 和 E 是不随温度而变化的。当然如果

温度变化太大时, A 和 E 就不能看成不变的了, 或者化学反应过程本身发生变化, 其反应的活化能也会随之变化。如果 $\ln K$ 随温度变化是线性关系, 那么活化能是不变的。如果 $\ln K$ 与温度的关系不是线性关系而出现转折, 说明活化能不一致, 反应发生了变化, 要分别计算其反应活化能。从图 2 可以看出, 麦草和棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮反应在蒸煮主要反应过程中 $\ln K$ 与温度基本是线性关系, 说明其反应活化能在选定的蒸煮温度范围内是恒定的, 其反应属于二级反应^[7-8]。

2.3 反应活化能的计算

根据阿伦尼乌斯关系, 可以用两个恒温阶段的反应速率常数计算出反应活化能。公式如下:

$$\ln(K_1/K_2) = E/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

2.3.1 麦草烧碱-蒽醌法蒸煮活化能 其蒸煮反应活化能呈线性关系, 将其活化能按上述公式计算, 其结果为: $E_{KP} = 51.0 \text{ kJ/mol}$ 。

2.3.2 棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮反应活化能 棉秆蒸煮的 $\ln K$ 与温度也呈线性相关, 按照线性拟合曲线计算出其活化能 E_{AQ} 值, $E_{AQ} = 138.1 \text{ kJ/mol}$ 。

从以上结果可以看出, 麦草烧碱-蒽醌法蒸煮反应活化能远低于棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能, 脱木质素反应更容易, 这与实际生产的结果相符。结果得出的活化能介于 $50 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ 之间, 是符合化学反应的基本观点的。

3 结论

3.1 采用与实际蒸煮反应相近的液比, 用较短时间周期的浓度变化值和木质素含量变化值可以计算蒸煮反应的活化能, 其结果符合化学反应的基本观点。

3.2 麦草烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能在蒸煮过程基本是恒定的, 其值是 51.0 kJ/mol 。

3.3 棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮反应的活化能在整个脱木质素阶段也是一致的, 其活化能是 138.1 kJ/mol , 高于麦草烧碱-蒽醌法蒸煮反应活化能, 说明棉秆蒸煮脱木质素反应比麦草更难。

3.4 实验结果表明, 新的实验和计算方法是简便可行的。

参考文献:

- [1] 华南理工大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 100-112.
- [2] 章梅芳, 孙辰龄. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983: 43.
- [3] 朱裕贞, 顾达. 现代基础化学(2)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 278.
- [4] 陈占修. 棉秆备料设备和流程的设计[J]. 中国造纸, 1988(6): 3-7.
- [5] 魏文杰, 李培志, 张全. 棉秆干-湿法备料[J]. 纸和造纸, 1990(4): 12-13.
- [6] 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: 48-51.
- [7] 陈嘉翔, 李元禄, 张志芬, 等. 制浆原理与工程[M]. 北京: 轻工业出版社, 1990: 82-91.
- [8] 谢来苏, 詹怀宇. 制浆原理与工程(2)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 51-53.

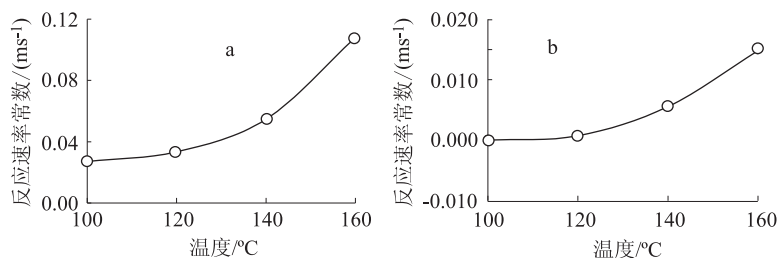
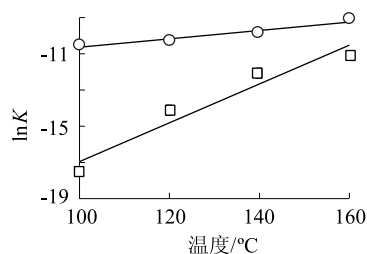


图1 麦草(a)和棉秆(b)烧碱-蒽醌法蒸煮反应速率常数与温度的关系

Fig. 1 Relationships between constants of reaction rate and temp. during cooking of wheat straw (a) and cotton stalk (b)



—○— 麦草 wheat straw; —□— 棉秆 cotton stalk

图2 麦草和棉秆烧碱-蒽醌法蒸煮反应 $\ln K$ 与温度关系

Fig. 2 Relationships between $\ln K$ and temp. during cooking of wheat straw and cotton stalk