

热水预抽提对竹子硫酸盐纸浆无元素氯漂白性能的影响

胡会超^{1,2}, 詹怀宇², 黄六莲¹, 陈礼辉¹

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福州 350002; 2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

[摘要] 本文选用箱3种热水预抽提H-因子(0、500和1 000)和合适的蒸煮有效碱用量,得到卡伯值相近(20)的3种竹子硫酸盐纸浆(KP浆);然后,采用DQP(二氧化氯漂、螯合处理、过氧化氢漂)漂序,通过变化二氧化氯用量和过氧化氢用量,对比漂白浆的白度、返黄值、卡伯值降低率、黏度。发现热水预抽提可以提高纸浆漂白过程的卡伯值降低率;相同总有效氯因子下,漂后浆的白度较高,返黄值较低,黏度相近;达到相同白度(85 %ISO)可节省约1.4 %的总有效氯用量,然而返黄值略高。

[关键词] 热水预抽提;KP法制浆;DQP漂白;竹子

[中图分类号] TS7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0096-05

1 前言

以生物化学和热化学过程为基础的生物物质精炼模式,可打破传统制浆造纸产业以浆和纸作为单一产品的格局。生物物质精炼与制浆造纸相结合,在生产纸浆产品的同时,制浆前对生物物质原料中的半纤维素实现抽提、分离和生物转化等过程。可提高原料的利用率,并得到一些其他工业产品(如生物酒精等能源和化工产品^[1])。从而使得生物物质资源得到高效利用,使碳源生态平衡得以完成,并有助于实现人类社会、经济的可持续发展。制浆前半纤维素和木素的预抽提在提高生物物质利用率的同时,对后续制浆造纸过程产生一定的影响。研究表明,热水预抽提过程中40 %~90 %的半纤维素以及一定量的木素可通过热水预抽提得以分离;然而,抽提后的生物物质原料进行硫酸盐纸浆(KP浆)法制浆后,相对于未抽提的浆料,得率降低3 %~10 %;漂白浆

的抗张强度、耐破度等有一定程度的降低,撕裂度稍有增加等^[2-4];与此同时,热水预抽提使得木素中 β -O-4醚键发生断裂,残余木素聚合度降低,且木素中酚羟基含量增加,脂肪羟基含量减少^[5,6]。而且,未漂浆中部分金属离子含量大幅降低,同时达到相同白度所需化学药品的消耗量也降低了15 %左右,且返黄的程度也得以降低。竹子是我国南方十分重要的非木材纤维原料,结合制浆造纸平台的生物物质精炼将大幅提高其资源利用率,对改善我国的非木材纤维资源的利用现状具有重要意义。遗憾的是,热水预抽提技术对竹子硫酸盐纸浆后续无元素氯(ECF)漂白工艺的研究罕见报道。

本文将以竹子为原料,先采用3种热水抽提强度得到不同的半纤维素抽提程度,然后利用合适的用碱量进行硫酸盐法蒸煮得到卡伯值相近(20)的硫酸盐竹浆;进而,通过变化DQP漂序的漂剂加入量来考察热水预抽提强度对硫酸盐竹浆漂白性能

[收稿日期] 2014-02-19

[作者简介] 胡会超,1982年出生,男,河北省永清县人,讲师,博士研究生,主要从事制浆造纸工艺优化、过程分析化学及造纸工业危害性物质检测控制方面的工作;E-mail:huc_huichao@163.com

的影响。

2 实验

2.1 原料、药品、仪器与设备

竹子原料为混合竹片(产地:广东韶关),经切片、筛选、风干后密封储存备用。二氧化氯(实验室自制,有效氯含量 35.45 g/L)、氢氧化钠(96%,广州)、九水合硫化钠、5%硫酸、硅酸钠、硫酸镁、过氧化氢、乙二胺四乙酸(EDTA)、淀粉、硫代硫酸钠、铜乙二胺、高锰酸钾均为试剂纯产品。仪器与设备为 M/K 609-2-10 型蒸煮器、安捷伦紫外-可见分光光度仪、PFI 磨浆机、Sartorius MA35 型红外水分测定仪、水浴锅。

2.2 KP 法制浆及 DQP 漂白

选取 3 种预处理条件下的竹子原料,进行热水预抽提对 KP 法制浆性能影响的研究,预抽提 H-因子分别为 0、500、1 000。热水预抽提在 M/K 609-2-10 型蒸煮器中进行,每锅装原料 1 kg(绝干竹片),液比 1:5。然后,对抽提后木片分别采用 21%、18%、18% 的用碱量,35% 硫化度,液比 1:5,在最高温度为 165 °C,升温时间为 90 min,保温时间为 60 min 的条件下进行 KP 法制浆(卡伯值 \approx 20)。KP 法蒸煮所得纸浆均采用 DQP 三段漂,实验条件为:二氧化氯段、EDTA 螯合段、过氧化氢漂白段,温度分别为 70 °C、60 °C、90 °C,漂白时间分别为 45 min、30 min、4 h,浆浓分别为 10%、10%、15%;D 段漂终 pH 为 2.5~3.0, Q 段初始 pH 为 3.0 \pm 0.2, P 段漂终 pH 为 10.5~11.0, P 段 Na₂SiO₃ 用量 1.5%。其他实验条件见表 1,表中二氧化氯漂剂用量均以有效氯计,氢氧化钠和过氧化氢用量均为质量分数。纸浆性能的检测见参考文献[7]。

表 1 DQP 漂白实验条件

Table 1 Experiment condition for DQP bleaching

| 漂段 | 药品 | 药品用量 / % | | | | | |
|-----|-------------------------------|----------|---|-----|-----|---|---|
| D-段 | ClO ₂ | 2 | 3 | 4 | 5 | 4 | |
| P-段 | H ₂ O ₂ | 3 | | | 1 | 2 | 4 |
| | NaOH | 2 | | 1.5 | 1.5 | 3 | |

3 实验结果及分析

3.1 对卡伯值的影响

图 1a、图 1b 分别是不同竹片热水预抽提条件下(H-因子为 0、500、1 000),漂终纸浆卡伯值相对于未

漂浆卡伯值降低率随总有效氯因子变化的规律。由图可知,随着总有效氯因子的逐渐增加,无论是是否为热水预抽提后竹片制得的 KP 浆,纸浆卡伯值的降低率均随之呈现先快速上升、后缓慢上升的趋势,卡伯值最高降低率达 95%;对比未进行热水预抽提的竹片,热水预抽提后竹片制得的 KP 浆,相同总有效氯因子的漂剂用量下其木素脱除程度和木素脱除的速率均具有优势,而预抽提 H-因子为 500 和 1 000 未见明显差异。其可能的原因是:热水预抽提后的竹片,其半纤维素含量更低,经过 KP 法蒸煮后,浆料中的半纤维素亦随之降低;纸浆中半纤维素的减少,使更多的木素暴露出来,有利于漂剂的渗透和反应。然而,H-因子为 500 和 1 000 对 D 段漂白的的影响不显著,这可能是由于竹片中制浆难降解半纤维素的阈值所限,使得两者所得的 KP 浆中半纤维素的含量已经十分接近。另外,不同 P 段有效氯因子下热水抽提对脱木素程度和脱木素率的影响呈 3 种趋势,这与预抽提后浆料 HexA 含量的降低有一定关联。

3.2 对纸浆黏度的影响

漂白浆的黏度是表征漂白浆性质的重要指标,它反映了漂白浆中纤维素的降解程度。图 1c、图 1d 是不同的竹片热水预抽提条件下,D 段、P 段漂剂用量对漂白浆黏度的影响,横坐标为变化漂剂用量时所得漂白浆的卡伯值,AA 为活性碱用量。由图可知,随着 D 段二氧化氯用量的增加、纸浆卡伯值的逐渐降低,未热水预抽提竹片制得的 KP 浆,其黏度呈现先缓慢上升、后较快下降的趋势;然而,热水预抽提后原料制得的 KP 浆,其黏度却呈现先较慢下降、后较快下降的趋势,且预抽提 H-因子为 500 和 1 000 并未产生明显差异。同时,相比未预抽提原料,预抽提后原料漂白浆的黏度在卡伯值高于 4 时升高更加显著,而低于 4 时则仅为略高。KP 浆在漂白过程中受到两种因素的影响导致其漂白浆黏度的变化:一方面,纸浆卡伯值的降低伴随着浆中半纤维素含量的降低,而半纤维素的聚合度明显低于纤维素,这使得浆料的黏度有所增加;另一方面,纸浆卡伯值降低的同时,纤维素发生不可避免的降解,导致浆料的黏度下降。未经热水预抽提的原料,在漂剂用量较低时,纤维素降解较少,半纤维素溶出则更多,因此浆料的黏度随卡伯值的降低反而有所增加;而当漂剂用量增大到一定程度时,纤维素的降解开始越来越严重,同时半纤维素的溶出已

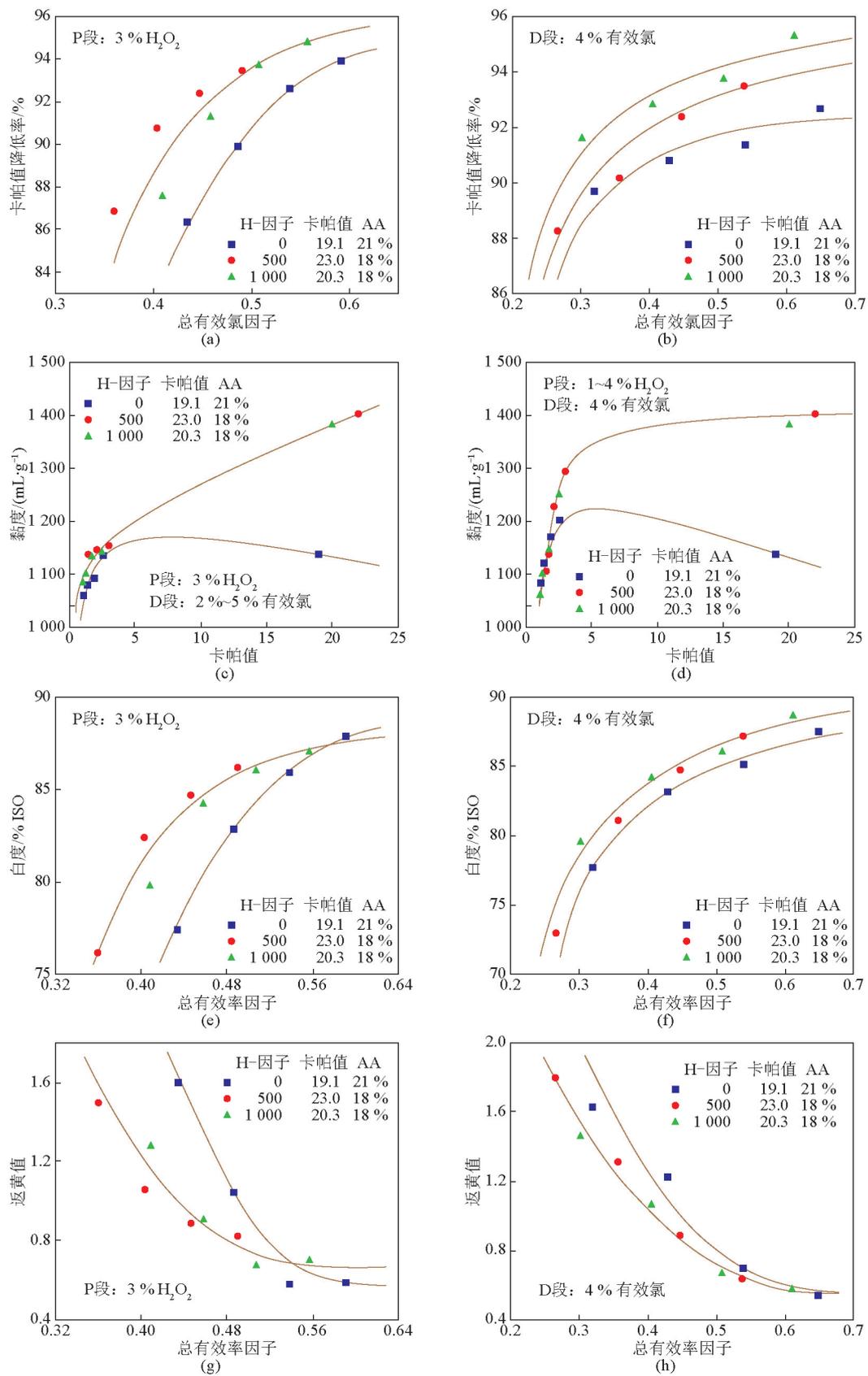


图1 竹片热水预抽提对漂白浆卡帕值、黏度、白度、返黄值的影响

Fig.1 The effect of hot water pre-extraction on the Kappa number, viscosity, brightness and PC number of bleached pulp

不是十分显著,此时纸浆的黏度必然较快下降。热水预抽提后的原料,由于其KP中本身半纤维素含量就较少,且所剩余的半纤维素为难降解的部分,所以纸浆的黏度随卡伯值的降低而降低;当漂剂用量大到一定程度时,纤维素迅速降解导致纸浆黏度迅速降低。

3.3 对纸浆白度和返黄值的影响

纸浆的白度是考察纸浆漂白效果的最终指标,是直接影响纸浆视觉感官和性质的参数。由图1e、图1f可知,无论是否进行热水预抽提,经KP法制浆和DQP漂白后,纸浆的白度均随D段有效氯因子(P段有效氯因子不变)的增加呈现先快速上升、后较慢上升的规律,分界点白度约为85%ISO(国际标准白度单位)。相同总有效氯因子的条件下,热水预抽提后竹片制得的漂白浆,在白度达到87%ISO前,其白度始终高于未进行热水预抽提竹片漂白浆的水平。而且,无论是否进行热水预抽提,漂白浆的白度均随P段有效氯因子(D段有效氯因子不变)的增加呈现先快速上升、后较慢上升的规律,分界点白度约为83%ISO;而且,相同总有效氯因子的条件下,热水预抽提后竹片的漂白浆白度始终高于未进行热水预抽提竹片漂白浆的白度。

图1g、图1h是不同热水预抽提条件下,竹子漂白浆返黄值随总有效氯因子变化的规律。由图可知,P段过氧化氢用量不变,随着二氧化氯用量的增大,总有效氯因子越来越大,3种KP浆的漂白浆返黄值均先迅速降低、后缓慢降低。其中,在变化D段漂剂用量时,未预抽提竹片KP浆的漂白浆,其返黄值在总有效氯因子为0.54前始终高于热水预抽提竹片漂白浆的水平;而在变化P段漂剂用量时,未预抽提竹片KP浆的漂白浆,其返黄值则始终高于热水预抽提竹片制得的漂白浆的水平。

4 结语

选取3种热水预抽提后竹片(H-因子分别为0、500、1000),采用平行实验法对其KP法制浆的ECF漂白性能进行了对比研究。热水预抽提后竹片制得的KP浆,在DQP漂白过程中相同总有效氯因子的漂剂用量,脱木素程度更高,漂白浆的白度也更高。漂到相同的白度(85%ISO),可节省约1.4%有效氯用量的漂剂(未漂浆卡伯值20);而且,纸浆的黏度未见降低。另外,对于热水预抽提后竹片的KP浆,采用变化P段漂剂用量(固定二氧化氯用量)更加有利于节省漂白化学品用量。

参考文献

- [1] American Forest & Paper Association. Agenda 2020: A technology vision and research agenda for america's forest, wood and paper industry[OL]. www.agenda2020.org, 2010.
- [2] Mendesa C V T, Carvalho M G V S, Baptista C M S G, et al. Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept[J]. Food and Bioproducts Processing, 2009, 87(3): 197-207.
- [3] Helmerius J, Walter J V V, Rova U, et al. Impact of hemicellulose pre-extraction for bioconversion on birch kraft pulp properties [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 5996-6005.
- [4] Yoon S H, Adriaan V H. Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extraction loblolly pine in an integrated forest products biorefinery[J]. Tappi Journal, 2008, 7(6): 22-27.
- [5] Leschinsky M, Zuckerstatter G, Weber H K, et al. Effect of autohydrolysis of *Eucalyptus globulus* wood on lignin structure part 1: Comparison of different lignin fractions formed during water prehydrolysis[J]. Holzforschung, 2008, 62(6): 645-652.
- [6] Leschinsky M, Zuckerstatter G, Weber H K, et al. Effect of autohydrolysis of *Eucalyptus globulus* wood on lignin structure part 2: Influence of autohydrolysis intensity[J]. Holzforschung, 2008, 62(6): 653-658.
- [7] 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.

Effect of hot water pre-extraction of bamboo on ECF bleaching performance of its kraft pulps

Hu Huichao^{1,2}, Zhan Huaiyu², Huang Liulian¹,
Chen Lihui¹

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forest University, Fuzhou 350002, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] In this paper, three hot water pre-extraction H-factors (0, 500 and 1 000) and applicable digestion effective alkali dosages (15 %, 18 % and 21 %) were selected to obtain bamboo kraft pulps with similar Kappa number (20). The effect of hot water pre-extraction on the elemental chlorine free (ECF) bleaching performance of bamboo pulp was studied, through comparing brightness, post color (PC) number, decreasing rate of Kappa number, viscosity of bleached pulp with same brightness (85 %ISO) and beating degree (45°SR) under different dosages of chlorine dioxide and hydrogen peroxide. The results indicate that hot water pre-extraction before kraft pulping could obtain higher decreasing rate of Kappa number, higher brightness, lower PC number, similar viscosity of bleached pulp at the same total active chlorine factor. For the same brightness bleached pulp (85 % ISO), hot water pre-extraction could save 1.4 % bleaching chemical, but the PC number was slightly higher.

[Key words] hot water pre-extractor; kraft pulping; DQP bleaching; bamboo