



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.04.008

混合商品桉木片原料硫酸盐浆氧脱木素工艺优化

薛斌, 李群, 王彪

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 针对混合商品桉木片硫酸盐法制浆漂白过程强度损失较为严重问题, 利用正交实验方法完成混合商品桉木片硫酸盐浆氧脱木素工艺优化, 确定在 NaOH 用量 2%、时间 60 min、温度 100 °C、氧压 0.5 MPa、MgSO₄ 用量 0.2% 的条件下, 纸浆的打浆度为 15° SR, 其抗张指数达到 39 N·m/g 以上, 黏度 > 780 mL/g。通过单因素实验, 进一步探讨氧脱木素工艺中 NaOH 用量对于纸浆性能的影响, 提出氧脱木素工段 NaOH 用量与纸浆黏度、卡伯值分别具有线性关系: $Y_{\eta} = -17.84 X_{\text{NaOH}} + 829.92, R^2 = 0.989\ 8; Y_{\text{kappa}} = -0.62 X_{\text{NaOH}} + 10.56, R^2 = 0.995\ 9$ 。

关键词: 混合商品桉木片; 氧脱木素; 纸浆性能

中图分类号: TS71⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)04-0035-04

Optimization of Oxygen Delignification Process for Sulfate Pulp of Mixed Eucalyptus Wood Chips

XUE Bin, LI Qun, WANG Biao

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: When the mixed eucalyptus wood chips were used in the kraft pulping and bleaching, strength loss was a relatively serious problem. The optimum parameters in the oxygen delignification for the sulfate pulp of mixed eucalyptus wood were obtained via orthogonal experiments. The alkali charge, reaction time, reaction temperature, oxygen pressure and dosage of MgSO₄ were 2%, 60 min, 100 °C, 0.5 MPa and 0.2%, respectively. Under the optimum process conditions, the tensile index and viscosity were respectively higher than 39 N·m/g and 780 mL/g while the beating degree of pulp was 15° SR. The influence of the dosage of NaOH on slurry ability in the oxygen delignification was further studied with single factor experiments, in order to put forward the linear relationship between the dosage of NaOH, kappa number and the viscosity of the pulp: $Y_{\eta} = -17.84 X_{\text{NaOH}} + 829.92, R^2 = 0.989\ 8; Y_{\text{kappa}} = -0.62 X_{\text{NaOH}} + 10.56, R^2 = 0.995\ 9$.

Key words: mixed eucalyptus wood chips; oxygen delignification; the performance of pulp

随着我国制浆造纸工业规模的不断扩大, 木材原料资源紧缺的问题也日益突出^[1]。为缓解这一问题, 大量进口国外商品木材成为我国制浆造纸企业采取的重要措施之一^[2-3]。但是, 进口木片原料采购、运输等环节中存在着诸多问题, 很难保证稳定的木片原料质量, 从而导致制备的纸浆普遍存在纸浆强度差、尘埃度高等缺陷, 限制了进口商品木片原料的应用比例。为了最大程度上克服原料本身质量问题所导致的不利影响, 针对原料质量特点, 在常规制浆工艺基础

上进一步探索进口商品木片原料特点, 提出与之适应的工艺优化方案, 成为企业降低原料成本、提高纸浆质量所必须面对的重要课题。

本文针对目前制浆企业普遍采用的、对于纸浆强度影响较为显著的氧脱木素处理工艺, 以进口商品桉木片混合原料自制硫酸盐浆为原料, 开展氧脱木素工艺优化研究工作, 探讨氧脱木素工艺因素对于纸浆性能的影响, 为指导企业的实际生产提供实验数据支持。

收稿日期: 2013-11-08; 修回日期: 2014-02-27

作者简介: 薛斌 (1989—), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生; 通信作者: 李群, 教授, liqun@tust.edu.cn.

1 材料与方法

1.1 原料

桉木原木片取自海南某制浆企业自有原料林场, 削片后备用; 国产商品桉木片、进口商品桉木片由海南某制浆企业提供. 上述 3 种原料木片按 m (原木片) : m (国产商品木片) : m (进口商品木片) = 10 : 65 : 25 制备硫酸盐法桉木浆, 所得浆料风干备用. 原浆性能见表 1.

表 1 自制原浆基本性能

Tab. 1 Basic performance of home-made virgin pulp

抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	卡伯值
42.43	17.5
黏度/(mL·g ⁻¹)	羧基含量/(mmol·kg ⁻¹)
859	40.52

注: 打浆度为 15° SR.

1.2 实验方法

1.2.1 氧脱木素工艺优化实验

以 NaOH 用量(A)、温度(B)、处理时间(C)、氧压(D)、MgSO₄ 用量(E)为主要影响因素, 设计 L₁₆(4⁵) 正交实验, 完成氧脱木素工艺条件优化. 因素水平表见表 2.

表 2 氧脱木素工艺优化的正交实验因素水平表

Tab. 2 Orthogonal factors for process optimization of oxygen delignification

水平	(A) NaOH 用量/%	(B) 温度/℃	(C) 时间/min	(D) 氧压/MPa	(E) MgSO ₄ 用量/%
1	1	95	40	0.4	0.1
2	2	100	50	0.5	0.2
3	3	105	60	0.6	0.3
4	4	110	70	0.7	0.4

注: 表中药品种用量均相对于绝干浆.

1.2.2 氧脱木素过程 NaOH 与主要纸浆性能的相关性分析实验

在正交实验确定的反应温度、时间、氧压、MgSO₄ 用量的条件下, 以 NaOH 用量为变量, 采用单因素实验方法, 分析确定氧脱木素过程 NaOH 用量与国标规定的黏度、抗张强度等主要纸浆指标之间的定量关系.

1.2.3 短序漂白实验

根据当前典型的短序漂白流程, 按 D0-Ep-D1 的漂序(实验条件见表 3)完成氧脱木素阶段后的浆料漂白, 用于纸浆性能评价.

表 3 氧脱木素浆在 D0-Ep-D1 漂序的工艺条件

Tab. 3 Process conditions in the bleaching sequence of D0-Ep-D1 for oxygen delignification

漂序	时间/min	温度/℃	ClO ₂ 用量/%
D0	60	80	1
Ep	60	75	—
D1	90	75	0.3

漂序	H ₂ O ₂ 用量/%	NaOH 用量/%	漂初 pH
D0	—	—	3 ~ 3.5
Ep	0.5	1.5	—
D1	—	—	4 ~ 4.5

注: 表中药品种用量均相对于绝干浆.

1.2.4 纸浆性能分析

分别按照 GB/T 12914—2008《纸和纸板·抗张强度的测定》、GB/T 10338—2008《纸浆·羧基含量的测定》、GB/T 1546—2004《纸浆·卡伯值的测定》和 GB/T 1548—2004《纸浆·黏度的测定》进行抗张强度、羧基含量、卡伯值和特性黏度的测定.

2 结果与讨论

2.1 氧脱木素工艺优化

本文进行 L₁₆(4⁵) 的正交实验, 以纸浆抗张指数为主要技术指标, 综合考虑对于纸浆强度性能以及后续漂白处理影响较大的羧基含量、黏度、卡伯值性能参数, 探讨氧脱过程的最佳工艺条件. 正交实验的结果见表 4.

表 4 纸浆氧脱木素的正交实验结果

Tab. 4 Orthogonal test results of oxygen delignification of pulp

实验号	A	B	C	D	E	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	黏度/(mL·g ⁻¹)	卡伯值	羧基含量/(mmol·kg ⁻¹)
1	1	1	1	1	1	34.76	820	11.0	74.28
2	1	2	2	2	2	36.74	793	10.0	70.63
3	1	3	3	3	3	37.07	789	10.0	82.75
4	1	4	4	4	4	35.68	773	9.1	71.76
5	2	1	2	3	4	38.97	783	9.3	88.68
6	2	2	1	4	3	38.80	802	9.3	82.39
7	2	3	4	1	2	39.30	749	8.1	75.73
8	2	4	3	2	1	39.11	770	8.9	80.29
9	3	1	3	4	2	39.45	777	8.6	67.71
10	3	2	4	3	1	38.40	745	8.3	72.14
11	3	3	1	2	4	39.77	770	8.2	82.48
12	3	4	2	1	3	39.08	700	8.1	71.84
13	4	1	4	2	3	37.64	717	7.2	68.79
14	4	2	3	1	4	38.92	685	7.2	71.52
15	4	3	2	4	1	36.38	678	6.7	66.32
16	4	4	1	3	2	37.71	698	6.8	60.83

2.1.1 抗张指数的极差分析

纸浆抗张指数是 QB/T 1678—2007《漂白硫酸盐木浆》明确规定的纸浆产品质量标准之一,也是影响纸浆使用的最为重要的性能指标之一。如前所述,对于混合商品桉木片原料,纸浆强度特别是抗张强度偏低是制约其配抄应用的主要问题。因此,在制浆过程中通过工艺优化,最大程度保持其强度、避免氧脱处理造成强度损失是工艺优化的主要目标之一。抗张指数极差分析结果见表 5。

表 5 抗张指数的极差分析结果

Tab. 5 Results of range analysis of tensile index

项目	A	B	C	D	E
k_1	36.06	37.71	37.76	38.01	37.16
k_2	39.04	38.21	37.79	38.32	38.30
k_3	39.18	38.13	38.64	38.04	38.15
k_4	37.66	37.90	37.76	37.58	38.25
R	3.12	0.50	0.88	0.74	1.14

由表 5 可知:影响抗张指数的因素主次为 NaOH 用量 > MgSO₄ 用量 > 时间 > 氧压 > 温度;对纸浆抗张强度影响最大的因素为 NaOH 用量,影响程度要远高于其他因素;以提高纸浆抗张强度为目标获得的最优实验条件为 A₃E₂C₃D₂B₂。

2.1.2 纸浆黏度的极差分析

纸浆黏度是相关标准明确规定的另一重要的纸浆等级判断依据,同时也反映了制浆过程中纤维素的降解程度,间接影响到纸浆强度。氧脱木素过程中,保持较高的黏度水平,有利于后续漂白处理的参数选择,在一定程度上有利于获得良好的纸浆强度。纸浆黏度的极差分析结果见表 6。

表 6 纸浆黏度的极差分析结果

Tab. 6 Results of range analysis of pulp viscosity

项目	A	B	C	D	E
k_1	794	774	772	738	753
k_2	776	756	738	762	754
k_3	748	746	755	754	752
k_4	694	735	746	758	752
R	100	39	34	24	2

由表 6 可知:影响纸浆黏度的因素顺序为 NaOH 用量 > 温度 > 时间 > 氧压 > MgSO₄ 用量;以降低纸浆黏度为目标获得的最优实验条件为 A₁B₁C₁D₂E₂。

2.1.3 纸浆卡伯值的极差分析

卡伯值间接反映了氧脱木素过程中纸浆脱木素程度,作为纸浆可漂性评价指标之一,为进一步确定后续漂白工艺条件提供依据。根据表 7 的极差分析

结果可知:影响纸浆卡伯值的因素顺序为 NaOH 用量 > 温度 > 时间 > 氧压 = MgSO₄ 用量;以降低纸浆卡伯为目标获得的最优实验条件为 A₄B₃C₄D₄E₂。

表 7 纸浆卡伯值的极差分析结果

Tab. 7 Results of range analysis of kappa number

项目	A	B	C	D	E
k_1	10.0	9.0	8.8	8.6	8.7
k_2	8.9	8.7	8.5	8.6	8.5
k_3	8.3	8.2	8.7	8.6	8.6
k_4	7.0	8.2	8.2	8.4	8.5
R	3.0	0.8	0.6	0.2	0.2

2.1.4 纸浆羧基含量的极差分析

羧基含量在一定程度上体现了氧脱木素过程中,纤维素、半纤维素以及残余木素被氧化的程度,对于保持纸浆强度具有一定的作用^[4-6]。根据表 8 的极差分析结果可知:影响纸浆羧基含量的因素顺序为 NaOH 用量 > MgSO₄ 用量 > 温度 > 氧压 > 时间,其中 NaOH 用量对纸浆羧基含量具有更为显著的影响;以提高纸浆羧基含量为目标获得的最优实验条件为 A₂E₄B₃D₃C₃。

表 8 纸浆羧基含量的极差分析结果

Tab. 8 Results of range analysis of carboxyl content

项目	A	B	C	D	E
k_1	74.86	74.86	75.00	73.34	73.26
k_2	81.78	74.17	74.37	75.55	68.73
k_3	73.54	76.82	75.57	76.10	76.44
k_4	66.86	71.18	72.10	72.04	78.61
R	14.92	5.64	3.47	4.06	9.88

2.1.5 综合分析

综合以上实验结果,同时考虑可漂性等因素,确定最终优化工艺参数如下:NaOH 用量 2%、温度 100 °C、时间 60 min、氧压 0.5 MPa、MgSO₄ 用量 0.2%。根据该条件,完成验证实验,经后续 D0-Ep-D1 漂白处理,自制混合漂白浆的纸浆性能指标见表 9。

表 9 漂白浆的纸浆性能

Tab. 9 Slurry ability of bleaching pulp

抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	ISO 白度/%	卡伯值
71.52	87.79	1.8
黏度/(mL·g ⁻¹)	羧基含量/(mmol·kg ⁻¹)	
709	44.66	

注:打浆度为 45° SR。

由表 9 可知:在打浆度为 45° SR 条件下,自制漂白浆纸浆抗张指数为 71.52 N·m/g。参照 QB/T 1678—2007《漂白硫酸盐木浆》对于阔叶木漂白硫

酸盐浆的要求,自制漂白浆纸浆抗张指数和白度分别达到优等品的标准,黏度指标达到一等品的级别,可以满足生产应用要求.

2.2 在氧脱木素过程中 NaOH 用量与纸浆黏度、卡伯值的定量关系

根据氧脱木素工艺优化正交实验结果,NaOH 用量对于各项指标均具有显著的影响. 纸浆抗张指数、黏度分别为 QB/T 1678—2007《漂白硫酸盐木浆》要求的重要强度性能指标,为便于了解 NaOH 用量对于纸浆强度性能的基本作用规律,在反应温度 100 ℃、时间 60 min、氧压 0.5 MPa、MgSO₄ 用量 0.2%的条件下,分别对 NaOH 用量与抗张指数(测定时的打浆度为 15° SR)、黏度、卡伯值指标进行单因素分析,结果如图 1—图 3 所示.

纸浆的抗张强度受到纤维强度和纤维结合两方面的影响,是纸浆物理强度的一项重要指标,能够反映出纸浆性能的好坏. 如图 1 所示,无论 NaOH 用量为多少,氧脱木素后的纸浆抗张指数都要低于表 1 中自制原浆的抗张指数 42.43 N·m/g. 这是因为纸浆氧脱的选择性较差,会明显降低纸浆的纤维形态如长度和宽度,减弱了纤维自身的强度,使得氧脱木素后的纸浆的抗张指数都低于自制原浆的抗张指数.

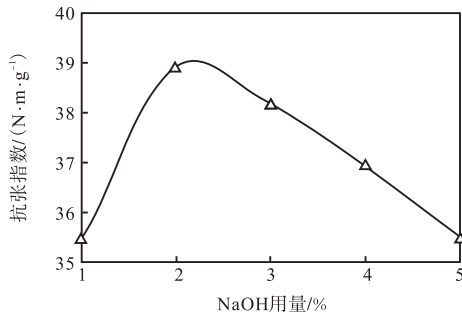


图 1 NaOH 用量与抗张指数的关系

Fig. 1 Relationship between NaOH dosage and the tensile index

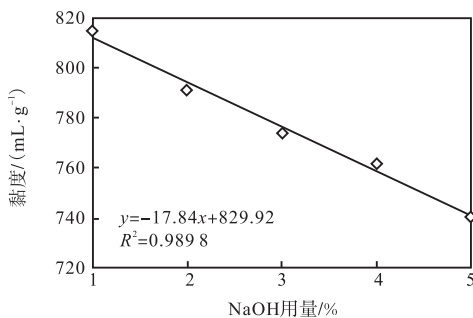


图 2 纸浆黏度与 NaOH 用量之间的关系

Fig. 2 Relationship between NaOH dosage and the viscosity

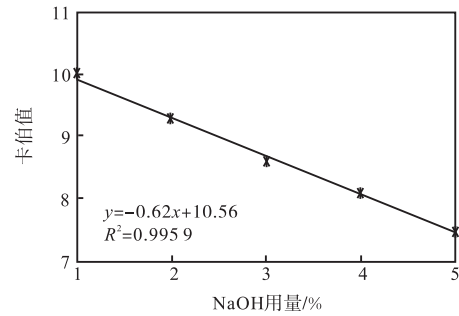


图 3 NaOH 用量对纸浆卡伯值的影响

Fig. 3 Influence of NaOH dosage on the kappa number of pulp

从图 1 还可以看出:随着 NaOH 用量的增大,纸浆的抗张指数会先变大后逐渐减小,并且在 NaOH 用量为 2%左右,抗张指数达到最大. 这是因为在 NaOH 用量为 1%~2%时,随着 NaOH 用量增加,木素不断脱除,提高纤维间的结合,能够弥补纤维损伤对抗张指数造成的不利影响,促使抗张指数变大;在 NaOH 用量为 2%~5%时,随着 NaOH 用量增加,纤维损伤越来越重,木素脱除促使纤维结合增强,但没弥补纤维损伤对抗张指数的不利影响,纸浆抗张指数会变小.

由图 2、图 3 可知:纸浆的黏度与 NaOH 用量呈线性相关: $Y_{\eta} = -17.84 X_{NaOH} + 829.92, R^2 = 0.9898$; 纸浆卡伯值与 NaOH 用量也呈线性相关: $Y_{kappa} = -0.62 X_{NaOH} + 10.56, R^2 = 0.9959$. 众所周知,纸浆的黏度和强度是成正比关系的,但图 2 的黏度变化是直线,而图 1 的强度变化是曲线. 这是因为纸浆的强度不仅受到纤维强度的影响,还会受到纤维结合的影响,在氧脱木素过程中,除了黏度下降外,纸浆卡伯值下降,说明木素脱除程度加深,纤维间结合增强,减缓纸浆强度的下降趋势,甚至会使得纸浆强度变大,因此纸浆强度和黏度变化趋势不同.

在氧脱木素过程中,随着 NaOH 用量的不断增加,残余木素脱出的同时,纤维素的降解也趋于严重,导致纸浆黏度和强度下降,对于质量较差的混合商品桉木片原料而言,纤维素的降解作用对于纸浆强度指标的影响更为严重,需严格优化和控制氧脱木素工艺加以解决,避免因强度问题造成纸浆质量等级下降.

3 结论

- (1) 通过正交实验得出混合商品桉木片原料硫酸 (下转第 43 页)