



荻原料烧碱-蒽醌法蒸煮过程中甲醇发生量的研究

闫晓峰, 刘秋娟

(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: 采用顶空气相色谱法测定烧碱-蒽醌法蒸煮荻原料过程中甲醇的发生量, 并研究在不同工艺条件(用碱量、蒸煮温度、蒸煮时间)下甲醇的发生规律。结果表明, 用碱量、保温时间和蒸煮温度对甲醇发生量的影响很大, 随着用碱量、保温时间和蒸煮温度的升高, 甲醇发生量迅速增多, 用碱量由 10% 增加到 20%, 甲醇发生量从 2.34 kg/t(相对于绝干浆, 下同)增加到 5.06 kg/t; 保温时间由 10 min 延长到 40 min 时, 甲醇发生量由 2.08 kg/t 增加到 3.88 kg/t; 当最高蒸煮温度由 145 °C 升高到 170 °C 时, 甲醇发生量从 2.02 kg/t 增加到 4.37 kg/t。升温时间对甲醇发生量的影响比较小。

关键词: 荻; 顶空气相色谱; 甲醇发生量

中图分类号: TS743⁺.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2012)03-0029-04

Study of Methanol Formation During Soda-AQ Cooking Process of Silver Grass

YAN Xiaofeng, LIU Qiujuan

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

Abstract: Methanol formation during soda-AQ cooking process of Silver grass was investigated by using the headspace chromatography(HSGC). The formation regulations of methanol in different cooking conditions with different alkali charge, cooking temperature and holding time were also studied. The results showed that alkali charge, holding time and cooking temperature all had great influence on the methanol formation. With the increase of the alkali charge, holding time and cooking temperature, the amount of the methanol formation increased rapidly. When the alkali charge increased from 10% to 20%, the generated methanol changed from 2.34 kg/t(odp) to 5.06 kg/t(odp). When the holding time extended from 10 min to 40 min, the generated methanol changed from 2.08 kg/t(odp) to 3.88 kg/t(odp). When the cooking temperature increased from 145 °C to 170 °C, the amount of the methanol varied from 2.02 kg/t(odp) to 4.37 kg/t(odp). But the heating up time has a relatively small effect on the amount of methanol formation.

Key words: Silver grass; GCHS; methanol formation

碱法蒸煮制浆过程中会产生大量的有机挥发性气体, 其中甲醇是制浆废气中含量比较多的一种有毒气体。甲醇的毒性较强, 对人体的神经系统和血液系统影响最大。工人在工作中长期接触甲醇会发生慢性中毒, 导致人体机能损伤, 造成不可治疗的伤害^[1]。

在北美, 由于造纸业排放的气体有特殊的臭味, 因而对造纸工业废气排放有非常详细的规定。美国环保署 1993 年颁布了“Cluster Rule”, 法规中对造

纸行业废气的收集和处理有明确的规定, 并依据“Cluster Rule”对其有机气体量排放进行严格控制^[2]。我国的环境问题也越来越引起人们的注意, 对于造纸行业污染物的治理是需要尽快解决的主要课题。据调查, 在造纸行业醇类有害空气污染物排放名单中, 甲醇位居首位, 约占醇类总量的 60%。如此大量的挥发性有机污染物会对环境、人身健康以及生产的操作安全都有非常大的影响^[3]。

收稿日期: 2011-11-23; 修回日期: 2012-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21077076)

作者简介: 闫晓峰(1985—), 男, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 刘秋娟, 教授, liuqiujuan@tust.edu.cn.

国外对木材原料制浆过程中挥发性有机化合物产生量及产生机理的研究已有报道,并在减少挥发性物质污染方面有很大的成果,而我国造纸生产过程中草浆仍占很大的比例,并且在此方面的研究和报道很少,所以对制浆生产过程中甲醇发生量的研究具有长远的意义。

在蒸煮过程中甲醇的形成机理有:一是在碱的快速催化作用下,半纤维素中的聚 4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖脱甲氧基生成己烯糖醛酸和甲醇;二是木素功能基上的甲氧基脱掉甲基生成甲醇;三是植物纤维原料中的果胶酸甲酯在碱的作用下发生碱性水解生成甲醇^[4-7]。

本文在实验室条件下,采用烧碱-蒽醌法蒸煮工艺对荻原料进行蒸煮,用顶空气相色谱法测定了改变蒸煮工艺(用碱量、蒸煮温度、蒸煮时间)的甲醇发生量,为探索防治荻原料制浆过程中甲醇污染提供依据。

1 材料与方法

1.1 原料

实验蒸煮所用荻原料由湖北监利大丰纸业有限公司提供。

1.2 方法

用四小罐的电热回转式蒸煮器蒸煮荻原料,每个小罐的容积为 1.2 L。根据实验设计的蒸煮条件对荻原料进行蒸煮。实验中每罐装 100 g 绝干原料,蒽醌用量为绝干原料质量的 0.05%,液比(蒸煮锅内绝干原料质量(kg)与蒸煮总液量体积(L)之比)为 1:5。蒸煮结束后,将蒸煮罐放在冰水混合物中进行冷却,使挥发性物质充分冷凝到黑液中,防止开罐时甲醇挥发。将充分冷却后的小罐打开,迅速将黑液转移到 250 mL 的试剂瓶中密封并放入冰箱中保存,待测^[8]。

1.3 甲醇发生量的检测

蒸煮过程中甲醇的发生量通过测定黑液中甲醇

的含量和粗浆得率计算而得,以每吨绝干粗浆甲醇的发生量(kg)表示。

采用美国 Agilent 公司生产的 7890 A 型气相色谱仪和 G1888 型顶空自动进样器,用顶空气相色谱法测定黑液中的甲醇含量。

顶空条件:样品平衡时间 23 min,振动条件设为弱,平衡温度 50 °C;加压时间 0.5 min;环路填充时间 0.5 min;进样时间 1.00 min。

色谱条件:HP-1 型毛细管柱(30 m × 320 μm × 0.25 μm);FID 检测器;进样器温度 250 °C,检测器温度 280 °C;柱温采用程序升温,由 50 °C(保温 5 min)升温至 200 °C,升温速率 20 °C/min,最后保温 5 min;载气为高纯 N₂,流量 4 mL/min;H₂ 流量 40 mL/min,空气流量 400 mL/min;采用分流进样,分流比 1:1;尾吹 25 mL/min。

总甲醇包括游离的甲醇和以醇盐形式存在的甲醇,实验中可以通过加酸使黑液中以醇盐形式存在的甲醇游离出来。本实验用磷酸来调节黑液的 pH,使醇盐形式存在的甲醇充分地游离出来,可以测得黑液中甲醇的总含量(相对于绝干浆)。实验证明,黑液 pH 调为 6.6 时以醇盐形式存在的甲醇能充分游离出来。用甲醇发生的总量减去游离的甲醇量就是以醇盐形式存在的甲醇的量。

2 结果与讨论

2.1 用碱量对甲醇发生量的影响

甲醇生成的主要来源是半纤维素中聚 4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖和木素的碱性降解溶出。随着用碱量的增高,蒸煮液中的氢氧根离子的浓度增加,有利于原料中木素的溶出,半纤维素和木素中含有的甲氧基在碱性条件下水解生成更多的甲醇,表 1 列出了不同用碱量时的蒸煮条件和结果。

表 1 不同用碱量的蒸煮条件和结果

Tab. 1 Pulping conditions and results of different alkali charge

用碱量/%	残碱/(g·L ⁻¹)	细浆得率/%	筛渣率/%	卡伯值	黑液 pH	总甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	游离甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	醇盐/ (kg·t ⁻¹)
10	3.31	60.85	1.04	23.8	11.7	2.34	2.22	0.12
12	3.35	61.37	0.86	20.0	11.8	2.57	2.54	0.03
14	5.49	52.76	0.42	16.4	12.4	3.32	3.21	0.11
16	8.28	52.36	0.27	14.3	13.0	4.44	4.12	0.32
18	10.82	48.42	0.30	8.9	13.2	4.74	4.40	0.34
20	13.12	46.11	1.21	8.9	13.3	5.06	5.11	0.45

注:升温时间 90 min,保温时间 30 min,最高温度 160 °C。

由表 1 可知,用碱量(蒸煮时活性碱(以 NaOH 计)与绝干原料的质量分数)从 10%升高到 20%时,甲醇发生量由 2.34 kg/t 增加到 5.06 kg/t. 并且随着黑液中甲醇发生量的增多,醇盐量增加到 0.45 kg/t.

2.2 蒸煮时间对甲醇发生量的影响

2.2.1 升温时间对甲醇发生量的影响

其他条件固定,随着升温时间的延长,蒸煮液和

原料接触的时间也相应增加,原料中,半纤维素中的聚 4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖和木素中的甲氧基脱掉的也越多. 不同升温时间下的蒸煮条件与结果见表 2. 由表 2 可知,随着升温时间的延长,甲醇发生量也增多. 升温时间由 70 min 延长到 120 min 时,甲醇发生量由 3.03 kg/t 增加到 4.30 kg/t,随着升温时间的延长,黑液中醇盐的量增加至 0.25 kg/t.

表 2 不同升温时间的蒸煮条件和结果

Tab. 2 Pulping conditions and results of different heat-up time

升温时间/min	残碱/(g·L ⁻¹)	细浆得率/%	筛渣率/%	卡伯值	黑液 pH	总甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	游离甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	醇盐/ (kg·t ⁻¹)
70	9.85	55.24	2.01	21.1	13.2	3.03	2.92	0.11
80	8.49	52.65	0.94	18.1	12.9	3.18	3.14	0.04
90	7.33	52.76	0.81	16.8	12.8	3.42	3.23	0.19
100	7.79	50.22	0.71	13.2	12.6	3.82	3.58	0.24
110	7.54	49.43	0.94	11.7	12.2	4.11	3.87	0.24
120	5.60	47.82	1.39	9.8	12.1	4.30	4.05	0.25

注:用碱量为 14%,保温时间为 30 min,最高温度为 160 ℃.

2.2.2 保温时间对甲醇发生量的影响

在其他条件不变的情况下,当蒸煮达到最高温度进行保温时,随着保温时间的延长,蒸煮药液与原料的作用越充分,导致纤维素和半纤维素的更多降解,在这种情况下甲醇发生量的明显升高是必然的. 不

同保温时间下的蒸煮条件与结果见表 3. 由表 3 可知,保温时间从 10 min 延长到 40 min,甲醇发生量由 2.08 kg/t 增加到 3.88 kg/t. 在保温时间为 10 min 时黑液中醇盐的量很少,保温时间延长到 40 min 时,醇盐的量达到 0.59 kg/t.

表 3 不同保温时间的蒸煮条件和结果

Tab. 3 Pulping conditions and results of different holding time

保温时间/min	残碱/(g·L ⁻¹)	细浆得率/%	筛渣率/%	卡伯值	黑液 pH	总甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	游离甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	醇盐/ (kg·t ⁻¹)
10	11.16	62.41	0.99	22.1	13.2	2.08	1.88	0.20
20	11.28	61.29	0.6	15.9	13.2	2.34	2.01	0.33
30	9.54	50.22	0.71	13.2	13.1	3.39	2.63	0.76
40	8.98	50.04	0.77	10.2	13.0	3.88	3.29	0.59

注:用碱量为 14%,升温时间为 90 min,最高温度为 160 ℃.

2.3 最高蒸煮温度对甲醇发生量的影响

不同最高蒸煮温度下的蒸煮条件与结果见表 4. 由于化学反应的速率随着温度升高而加快,在蒸煮时间及其他条件相同时,在较高的蒸煮温度下,

原料与蒸煮液的化学反应速度加快,不仅使脱出木素的能力加强,同时半纤维素的溶出也随着加快,大量木素和半纤维素被降解,甲氧基在碱性条件下生成了甲醇.

表 4 不同最高蒸煮温度的蒸煮条件和结果

Tab. 4 Pulping conditions and results of different max temperature

最高蒸煮温度/℃	残碱/(g·L ⁻¹)	细浆得率/%	筛渣率/%	卡伯值	黑液 pH	总甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	游离甲醇 发生量/(kg·t ⁻¹)	醇盐/ (kg·t ⁻¹)
145	9.77	64.00	2.51	24.3	12.5	2.02	1.94	0.08
150	6.69	64.51	2.37	19.1	12.5	2.25	2.22	0.03
155	5.64	55.64	0.95	17.7	12.1	2.99	2.80	0.19
160	5.12	52.36	0.33	13.2	12.0	3.38	3.24	0.14
165	4.83	49.36	0.94	10.1	11.8	3.92	3.54	0.38
170	5.17	48.69	0.52	8.1	11.5	4.37	3.83	0.54

注:用碱量为 14%,升温时间为 90 min,保温时间为 30 min.

由表 4 可知,最高蒸煮温度由 145 °C 升高至 170 °C,甲醇发生量从 2.02 kg/t 增加到 4.37 kg/t,醇盐量增至 0.54 kg/t.

3 结 论

烧碱-蒽醌法蒸煮荻原料中,用碱量、保温时间和蒸煮温度对甲醇发生量的影响很大. 用碱量由 10% 增加到 20% 时,甲醇发生量从 2.34 kg/t 增加到 5.06 kg/t; 保温时间由 10 min 延长到 40 min 时,甲醇发生量由 2.08 kg/t 增长到 3.88 kg/t; 最高蒸煮温度由 145 °C 升高至 170 °C 时,甲醇发生量的变化范围是 2.02 kg/t 到 4.37 kg/t. 升温时间对甲醇发生量的影响比较小,当升温时间由 70 min 延长到 120 min,甲醇发生量由 3.03 kg/t 增至 4.30 kg/t.

参考文献:

- [1] Zhu J Y, Chai X S, Dhasmana B. Formation of volatile organic compounds (VOCs) during pulping [J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1999, 25 (7) : 256-263.
- [2] Garner J. Methanol emission control options meet EPA "cluster" requirements [J]. Pulp & Paper, 1996, 70 (8) : 59-62.
- [3] Witkowski J P, Wright J M, Eckert N. Production of liquid methanol from foul condensate stripping systems [C]// Proceeding of the 1998 Tappi International Environmental Conference & Exhibit. Vancouver: Tappi, 1998: 513-520.
- [4] Kirkman A G, Jameel H, Redmon L. Methanol generation as a function of kraft pulping conditions [C]// Proceeding of Tappi Pulping Conference. Seattle: Tappi, 2001.
- [5] Pranovich A V, Eckerman C, Holmbom B. Determination of methanol released from wood and mechanical pulp by headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2002, 28 (6) : 199-203.
- [6] Zhu J Y, Yoon S H, Liu P H, et al. Methanol formation during alkaline wood pulping [J]. Tappi Journal, 2000, 83 (7) : 65.
- [7] Yoon S H, Cullinan H T, Krishnagopalan G A. Reductive modification of alkaline pulping of southern pine, integrated with hydrothermal pre-extraction of hemicelluloses [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49 (13) : 5969-5976.
- [8] 刘秋娟, 刘海学. 非木材原料碱法蒸煮过程中甲醇的发生量 [J]. 中国造纸, 2010, 29 (6) : 38-41.

责任编辑: 周建军