

脱果胶试剂在全棉秆化机浆漂白中的应用

牛立平, 李 群, 汪珍珍, 聂 坤

(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: 通过原子吸收分光光度计 (FAAS) 对原料中金属离子含量进行定量分析. 以果胶酸钙为模型物, 考察氢氧化钠、草酸钠等脱果胶试剂对棉秆皮部的果胶脱除及化学成分的影响, 进而探讨改进全棉秆化机浆成浆性能的方法. 实验结果表明: 各脱果胶试剂与果胶酸钙模型物反应速率的关系为 $v_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} > v_{\text{Na}_3\text{PO}_4} > v_{\text{NaOH}}$; 用 3% 草酸钠进行皮部预处理, 棉秆皮部果胶脱除率可达到 53.72%. 对全棉秆化机浆漂白结果显示, 当温度 90 °C、草酸钠用量 3% 的预处理条件下, 以 6.5% NaOH 和 11% H_2O_2 制得全棉秆化机浆白度可以达到 76.2%, 尘埃度可降至 50.10 mm^2/m^2 .

关键词: 预处理; 全棉秆; 化机浆; 白度

中图分类号: TS743⁺.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)04-0031-05

Application of Depectinization Agents in Bleaching of Whole Cotton Stalk Chemi-mechanical Pulp

NIU Liping, LI Qun, WANG Zhenzhen, NIE Kun

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

Abstract: The effect of pretreatment on improving the bleachability of whole cotton stalk chemi-mechanical pulp was focused on. The content of metal ions in the raw material was determined with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The effect of depectinization agents including sodium hydroxide and sodium oxalate on pectin removal and chemical compositions in cotton stalk bark was also studied respectively. The results showed that the reaction rate of depectinization agents against calcium pectate was $v_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} > v_{\text{Na}_3\text{PO}_4} > v_{\text{NaOH}}$. The ratio of pectin removal could reach 53.72% after pretreatment with 3% sodium oxalate. When the parameters of preconditions were 3% of sodium oxalate, 90 °C, and bleached by 6.5% NaOH and 11% H_2O_2 , the brightness of the chemi-mechanical pulp from whole cotton stalk reached 76.2%, and the dirt count was 50.10 mm^2/m^2 .

Key words: pretreatment; whole cotton stalk; chemi-mechanical pulp; brightness

棉秆是我国可用于制浆造纸的非木材资源之一, 其皮部纤维柔软细长, 木质部纤维形态接近杨木. 全棉秆浆具有优良的强度性能, 且具有年产量大、产区集中、价格低廉等优点^[1-2]. 到目前为止, 国内对于全棉秆的化机浆或半化学浆生产, 绝大部分定位在本色包装纸、瓦楞原纸等低等级产品的应用上. 造成这种态势的原因主要有两点: 一是全棉秆制浆由于皮部色素沉着严重, 难于漂白, 导致成浆白度提高极为困难; 二是由于棉秆皮部大量的果胶质和色素及腐朽物混杂存在, 难以在制浆过程中彻底脱出, 导致成纸尘

埃度较高, 无法适应高等级纸张或纸板的质量标准要求.

棉秆皮部的果胶质、灰分和抽出物含量较高, 其中果胶较其他部位高出 3 倍左右. 果胶含量大, 致使碱液消耗量大, 易产生泡沫, 且果胶质携带的大量过渡金属离子会分解漂白剂, 另外还会引入过量碱土金属离子 (以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为代表), 降低漂白的效率. 占全棉秆总质量 30% 左右的棉秆皮部积聚了 57% 的果胶质^[3-4], 导致全棉秆浆尘埃度高、应用范围狭窄. 可见, 全棉秆制浆的难点在于提高可漂性, 降低尘埃

度,而技术关键就在于对棉秆皮部的处理.本文通过原子吸收分光光度计(FAAS)对原料中金属离子含量进行了定量分析,以果胶酸钙为模型物考察了氢氧化钠、草酸钠等脱果胶试剂对棉秆皮部的果胶脱除及化学成分的影响,进而探讨改进全棉秆化机浆成浆性能的方法.

1 材料与方法

1.1 原料与设备

棉秆原料取自山东某造纸厂,切成长度为 20 ~ 40 mm 的小段,洗后风干贮存.

ZQS-1 型电热回转式蒸煮锅(15 L),陕西科技大学生产;KRK-BR30-300CB 型盘磨机,日本制造;纸页成形器,德国 Frank 公司.

1.2 棉秆原料中金属离子含量测定

棉秆皮中含有较多的金属离子,如铜、铁、锰、钙、镁等离子,这些离子的含量相差各异,对成浆的白度有很大的影响.为了使成浆白度的提高达到最大

值,需要确定棉秆皮中含量最多的金属离子.原子吸收光谱法是测定样品中上述金属离子的有效方法.

1.2.1 待测试样的消化处理

采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混酸进行消化处理.将样品用粉碎机粉碎后,于 105 °C 烘箱中干燥,精确称取 40 ~ 60 目的绝干试样 1.000 g,加 20 mL 98%(质量分数,下同)浓硫酸完全碳化,加 10 mL 浓硝酸和 2 mL 70% ~ 72%高氯酸在电热板上进行混合酸消化.消化过程中,视情况补加混合酸消化液,继续加热消化,直至溶液为无色透明为止.加热除去多余的硝酸.待烧杯中的液体接近 2 ~ 3 mL 时,取下冷却并转移至 100 mL 容量瓶中,加 0.5%的硝酸定容至 100 mL.做 3 个平行消化样,所得结果取平均值.取与消化样品相同体积的混合酸消化液,按上述操作进行空白实验.

1.2.2 仪器测定工作条件

以空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定样品中的微量元素离子含量^[5].火焰原子吸收光谱工作条件见表 1.

表 1 火焰原子吸收光谱工作条件
Tab. 1 Working conditions of FAAS

| 测定离子 | 波长/nm | 光谱通带/nm | 灯电流/mA | 乙炔流量/(L·min ⁻¹) | 空气流量/(L·min ⁻¹) | 燃烧器高度/mm |
|-------|-------|---------|--------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| Fe 离子 | 248.3 | 0.2 | 12.0 | 2.2 | 12.0 | 9.0 |
| Cu 离子 | 324.8 | 0.5 | 6.0 | 1.8 | 12.0 | 7.0 |
| Ca 离子 | 422.7 | 0.5 | 10.0 | 2.3 | 9.8 | 7.0 |
| Mg 离子 | 285.2 | 0.5 | 8.0 | 1.8 | 12.0 | 7.0 |
| Mn 离子 | 279.5 | 0.2 | 10.0 | 2.0 | 12.0 | 7.0 |

1.3 果胶酸钙模型物的制备

将 3 g 果胶粉末缓慢加入 300 mL 纯净水中,搅拌均匀.向其中加入质量分数为 1%的 CaCl_2 溶液 100 mL,搅拌 5 min.将得到的果胶酸钙倒入 3 000 mL 烧杯中静置 24 h.加无水乙醇至两倍体积,放置 30 min.取出沉淀物置于表面皿上,于 40 °C 真空干燥 24 h,回收无水乙醇.

1.4 不同脱果胶试剂反应速率的计算

称取 4 份同样质量的果胶酸钙(本实验中取 0.002 5 g)分别置于 4 个烧杯中,向烧杯中加入不同量的脱果胶试剂(质量浓度为 100 g/L),在一定搅拌速率下反应并开始计时,当反应一定时间 t 后(果胶酸钙未完全溶解)停止反应,将果胶酸钙洗涤烘干并进行称量,记录果胶酸钙的质量变化.以果胶酸钙的平均溶解速率来表征果胶酸钙的反应速率,按照式

(1)进行计算.

$$v = \frac{\Delta m}{t} \quad (1)$$

式中: v 为果胶酸钙的平均溶解速率, g/min; Δm 为反应前后果胶酸钙的质量变化, g; t 为到终止反应时所需的时间, min.

1.5 脱果胶试剂对棉秆皮部的处理

选取原料中的棉秆皮,切短至 20 ~ 30 mm,装入 500 mL 蒸煮罐中,在 15 L 电热回转式蒸煮锅中进行预处理.工艺条件为 NaOH (或 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)用量 3%,液比 1 : 4,温度 90 °C,预处理时间 30 min.用清水洗掉棉秆皮中的残余药液,风干后分别磨粉,取 40 ~ 60 目筛分测定化学成分.

1.6 全棉秆化机浆的制备

预浸渍:将准备好的全棉秆置于 500 mL 蒸煮罐

中,将蒸煮罐装入 15 L 电热蒸煮锅中进行预处理,液比 1:4,温度分别为 80、90、100、110、120 °C,保温时间 60 min, H₂O₂ 6%, NaOH 4%或 6%, Na₂SiO₃ 3%, MgSO₄ 0.5%.

高浓磨浆:磨浆浓度 ≥ 25%, 五段磨浆.

消潜:在电热蒸煮锅中进行,浆浓 2%, 温度 75 °C, 时间 30 min, 不断搅拌.

筛选:筛缝 0.20 mm. 将筛选后的浆料进行离心脱水处理,处理后装入聚乙烯塑料袋中平衡水分 24 h, 测定水分备用.

补充漂白:温度 90 °C, 浆浓 10%, H₂O₂ 4%, NaOH 4%, Na₂SiO₃ 3%, MgSO₄ 0.5%, DTPA 1%.

2 结果与讨论

2.1 棉秆金属离子含量

火焰原子吸收光谱法测定全棉秆原料中金属离子含量,测定结果见表 2.

表 2 全棉秆中金属离子的含量

Tab. 2 Metal ion content in whole cotton stalk (mg·kg⁻¹)

| Cu 离子 | Mn 离子 | Fe 离子 | Mg 离子 | Ca 离子 |
|-------|-------|-------|----------|----------|
| 5.52 | 14.60 | 93.25 | 1 630.20 | 4 081.71 |

由表 2 可以看出,在全棉秆原料中,以钙离子和镁离子的含量居多,分别为 4 081.71 mg/kg 和 1 630.20 mg/kg. 棉秆中果胶质通常以难溶的果胶酸的钙、镁盐及甲酯的形式存在. 由金属离子含量的测定可知,果胶酸钙是棉秆中果胶质的主要存在形式. 因此,以下实验中选用果胶酸钙为模型物,进行脱果胶试剂反应速率的研究.

2.2 不同脱果胶试剂的效果对比

在相同温度下,不同用量的脱果胶试剂溶解等量的果胶酸钙模型物,记录特定反应时间下果胶酸钙的溶解质量,计算其溶解的速率,其与脱果胶试剂用量的关系如图 1 所示. 不同脱果胶试剂的脱除效果见图 2.

当用量相同时,平均反应速率 $v_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} > v_{\text{Na}_3\text{PO}_4} > v_{\text{NaOH}}$ 同时,直线斜率 $k_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} > k_{\text{Na}_3\text{PO}_4} > k_{\text{NaOH}}$, 即当脱果胶试剂增加相同用量时,草酸钠反应速率的增量最大,其次是磷酸钠,氢氧化钠速率增量最少. 3 种脱果胶试剂使果胶酸钙溶解的过程可以看成是一个离子交换的过程,即果胶酸钙被钠离子化. 果胶酸钙加入钠盐溶液中后,发生钠钙离子交换,使得层间离子

引力减弱,果胶酸钙得到一定程度的分散,同时钙离子的释放使得通过钙连接的两个果胶分子分离.

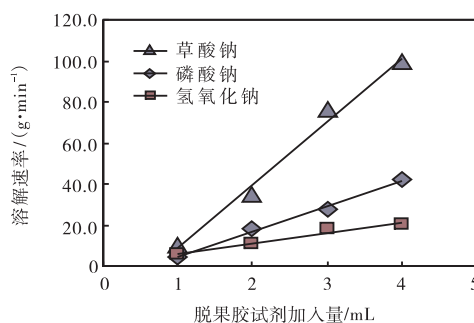


图 1 不同脱果胶试剂对果胶酸钙溶解速率的影响

Fig. 1 Effects of different depectinization agents on the rate of dissolution reaction

图 2 为不同加入量脱果胶试剂中钠离子物质的量和果胶脱除率关系图,增加相同物质的量的钠离子,不同脱果胶试剂对应的果胶脱除量的增量草酸钠 > 氢氧化钠,即草酸钠对果胶质去除效果明显优于氢氧化钠. 在 20 °C 时,100 mL 水中能溶解的 Ca(OH)₂ 和 Ca₂C₂O₄ 的质量分别为 0.173 g 和 6.7 × 10⁻⁴ g,因此在脱果胶预处理进行中,实验所选用的草酸钠阴离子具备更好的钙离子沉淀能力,保证了反应的正向进行. 草酸钠对果胶的去除能力高于氢氧化钠,故选择草酸钠作为脱果胶试剂.

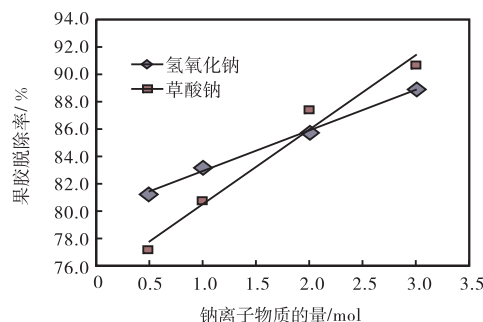


图 2 不同脱果胶试剂中钠离子物质的量对果胶脱除率的影响

Fig. 2 Effects of $n(\text{Na}^+)$ of different agents on depectinization efficiency

2.3 不同脱果胶试剂对棉秆皮部化学成分的影响

对全棉秆皮部分别用 NaOH 和 Na₂C₂O₄ 进行预处理,分析不同脱果胶试剂对棉秆皮部化学成分的影响,结果见表 3.

由表 3 可以看出,经 NaOH 和 Na₂C₂O₄ 预处理后的棉秆皮部灰分、苯醇抽出物及果胶含量明显降低,尤其是 Na₂C₂O₄ 处理效果更为明显. 经草酸钠预

处理后的棉秆皮部的果胶脱除率高达 53.72%。棉秆皮部果胶及抽出物含量远高于其他部位,在蒸煮和漂白过程中将会大量消耗烧碱等化学药品和漂剂,同时果胶的存在,导致了棉秆皮部具有明显的色度而且很

难氧化降解,这是棉秆皮部纤维可漂性差的一个重要原因。由数据可以看出,以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 预处理棉秆皮部对提高全棉秆的成浆白度、降低尘埃度具有重要的意义。

表 3 不同脱果胶试剂对棉秆皮部化学成分的影响
Tab. 3 Effects of different depectinization agents on chemical compositions of cotton stalk bark %

| 棉秆皮部处理 | 灰分 | 苯醇抽出物 | 纤维素 | 综纤维素 | 酸不溶木素 | 酸溶木素 | 聚戊糖 | 果胶 |
|--------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 未处理 | 5.44 | 2.26 | 35.87 | 63.85 | 13.27 | 1.80 | 17.40 | 5.23 |
| NaOH 处理 | 5.31 | 1.60 | 39.93 | 68.59 | 13.76 | 2.16 | 17.52 | 4.34 |
| $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理 | 4.38 | 1.37 | 40.04 | 70.37 | 13.92 | 1.94 | 14.34 | 2.42 |

2.4 高温预处理对全棉秆化机浆性能的影响

以草酸钠对全棉秆进行预处理制备化机浆,将准备好的全棉秆置于 500 mL 小罐中于 15 L 电热蒸煮锅中进行预处理,浆料的制备方法参考实验方法 1.6,改变预处理温度(80、90、100、110、120 °C),加补充漂白,测定成浆及漂后成浆白度,结果如图 3、图 4 所示。

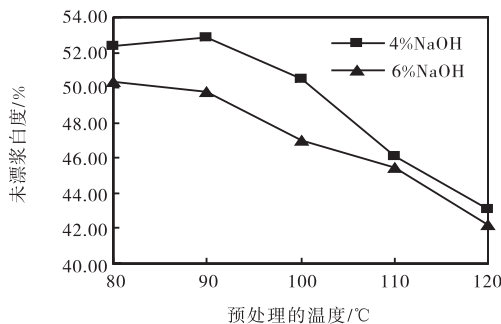


图 3 预处理温度对成浆白度的影响

Fig. 3 Effect of pretreatment temperature on brightness of final pulp

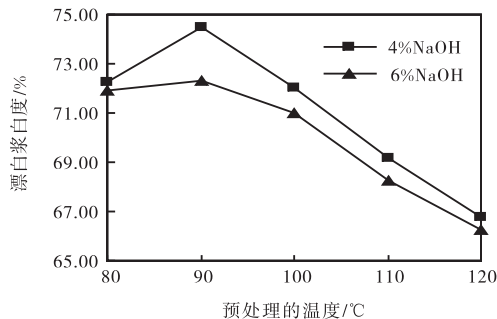


图 4 预处理温度对漂后成浆白度的影响

Fig. 4 Effect of pretreatment temperature on brightness of final pulp bleached

在氢氧化钠使用量为 4%时,浆料的白度随着体系温度的升高先增加后降低,在 90 °C时白度达到最大值。氢氧化钠用量为 6%时,浆料白度整体成下降趋势。成浆与漂后成浆的最高白度出现在温度为 80~90 °C时,提高预处理温度对提高可漂性不利。高温过氧化氢漂白实验中,浆料白度低可能是因为最初的漂白阶段碱性发黑反应与漂白反应竞争导致。碱性发黑反应是一个快速的不可逆反应,在这个反应中产生发色基团抵抗过氧化氢的作用^[6]。在所设定的实验条件下,以草酸钠对全棉秆化机浆进行高温预处理,温度控制在 80~90 °C,低氢氧化钠用量下浆料的白度最高。

2.5 草酸钠预处理对全棉秆化机浆白度及尘埃度的影响

以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 预处理全棉秆制备漂白化机浆,处理工艺见 1.6,预处理温度为 90 °C,考察草酸钠预处理对全棉秆化机浆白度及尘埃度的影响,实验结果见表 4。

浆样 1 和浆样 2 分别采用了两种不同的制浆方法,浆样 1 在预处理阶段采用草酸钠单独处理,而浆样 2 在预处理阶段采用草酸钠与部分碱性过氧化氢同时作用。两种浆样在预处理和漂白阶段, H_2O_2 和 NaOH 总用量相同。从数据中可以看出,浆样 1 的最终白度可达到 76.2%,比浆样 2 的白度高出 5.5%,尘埃度为 $50.10 \text{ mm}^2/\text{m}^2$,降低了 67.68%。浆样 1 中,草酸钠单独预处理全棉秆,让草酸钠优先作用在棉秆皮部,去除大部分果胶质,降低了后续漂白中漂白剂的无效消耗,提高了全棉秆化机浆的可漂性,进一步验证了草酸钠预处理可以明显提高全棉秆化机浆的可漂性。

表4 草酸钠预处理全棉秆对成浆白度及尘埃度的影响

Tab. 4 Effect of sodium oxalate pretreatment on brightness of final pulp and dirt count

| 浆样 | 处理阶段 | Na ₂ C ₂ O ₄ 用量/% | H ₂ O ₂ 用量/% | NaOH用量/% | 白度/% | 尘埃度/(mm ² ·m ⁻²) |
|----|------|--|------------------------------------|----------|------|---|
| 1 | 预处理 | 3 | 0 | 0 | 28.9 | — |
| | 漂白 | 0 | 11 | 6.5 | 76.2 | 50.10 |
| 2 | 预处理 | 3 | 7 | 4.5 | 44.7 | — |
| | 漂白 | 0 | 4 | 2 | 70.7 | 155.00 |

3 结 论

在全棉秆原料中,以钙离子和锰离子的含量居多,分别为 4 081.71 mg/kg 和 1 630.20 mg/kg; 实验中选用果胶酸钙为模型物,各脱果胶试剂与果胶酸钙模型物反应速率的关系为 $v_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} > v_{\text{Na}_3\text{PO}_4} > v_{\text{NaOH}}$; 相比氢氧化钠,草酸钠预处理可以明显地降低棉秆皮部灰分、苯醇抽出物及果胶含量,草酸钠用量为 3%,棉秆皮部果胶脱除率可达到 53.72%,对提高全棉秆化机浆白度,降低纸页尘埃度有明显的效果,高温预处理对白度影响不利. 草酸钠单独预处理全棉秆,对提高全棉秆化机浆的可漂性更为有利.

参考文献:

[1] 唐艳军,刘秉钺,李友明,等. 几种非木材原料 APMP

制浆性能研究[J]. 中国造纸学报,2005,20(1):28-32.

[2] Wang Quan, Zhan Huaiyu, Pang Zhiqiang, et al. Preparation of low dirt count chemical pulp of whole cotton stalks [J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2006, 24(4): 17-20.

[3] Kirci H, Oeztuerk E, Eroglu H. Alkali sulfite anthraquinone ethanol (Asae) pulping of cotton stalks (*Gossypium hirsutum* L.) [J]. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 1997, 21(6): 573-577.

[4] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 3版. 北京:中国轻工业出版社,2001:8-21.

[5] 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,2006:300-303.

[6] He Zhibin, Ni Yonghao, Zhang Eric. Alkaline darkening and its relationship to peroxide bleaching of mechanical pulp[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2005, 24(1): 1-12.

责任编辑:周建军