

# 越南甜竹蒸煮反应历程研究

高国安,李忠正\*

(南京林业大学,江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室,江苏 南京 210037)

**摘要:**以越南甜竹为对象,采用硫酸盐法蒸煮,研究越南甜竹蒸煮反应历程。结果表明,煮浆适宜工艺条件为:用碱量 22%,温度 170℃,保温时间 120 min,硫化度 20%,液比 4:1。蒸煮过程中木质素脱除可分为大量脱除、补充脱除和残余脱除木质素 3 个阶段。蒸煮终点,浆料的 Kappa 值较高,即甜竹比较难煮。

**关键词:**越南甜竹;硫酸盐法蒸煮;木质素

**中图分类号:**TS724

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-2006(2010)02-0101-03

## Study on mechanism of kraft cooking of *Dendrocalamus latiflorus* Munro.

GAO Guo-an, LI Zhong-zheng\*

(Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Kraft cooking of *Dendrocalamus latiflorus* Munro. was carried out under the optimized condition. The changes of yield, residual lignin, kappa number, pentosan of pulp, and residual alkali, SiO<sub>2</sub> of black liquor were used to investigate the kraft cooking process of *Dendrocalamus latiflorus* Munro. The results showed that kraft cooking of *Dendrocalamus latiflorus* Munro. could be divided into three phases, i. e., initial delignification, bulk delignification, and residual delignification. Degradation of hemicellulose increases rapidly in residual phase. Lignin removal of *Dendrocalamus latiflorus* Munro. in kraft cooking is more difficult than that in alkali sulfite cooking of wheat straw.

**Key words:** *Dendrocalamus latiflorus* Munro.; kraft cooking; lignin

越南甜竹(*Dendrocalamus latiflorus* Munro.)是一种笋用竹种,遍及越南大部分地区,2000年以来甜竹的种植面积每年约扩大 600 hm<sup>2</sup>。如何合理利用如此大量砍伐后的母竹资源,对越南是一项具有重要经济、社会意义的研究。

竹类纤维是重要的优良造纸资源,其纤维形态介于针叶材与阔叶材之间,属于中长纤维<sup>[1]</sup>。笔者曾对甜竹的纤维形态、化学组成和制浆造纸性能,以及适宜的制浆漂白工艺进行了系统探讨<sup>[2]</sup>。为进一步讨论甜竹的碱法蒸煮机理,了解蒸煮过程中各组分(半纤维素、木质素、灰分等)的碱溶出规律,掌握甜竹碱法制浆的特性,笔者研究了甜竹的蒸煮反应历程。蒸煮反应历程是人们对某种原料的制浆特性进行研究的常用方法。过去曾对稻麦草、落叶松、桉木、杨木等多种纤维原料的制浆特性进行过研究<sup>[3-10]</sup>,了解了木材的碱法脱木质素过程可分为初始、大量、残余脱木质素等 3 个阶段,而草类纤维原料的脱木质素过程与木材不同,分为大

量脱木质素阶段、补充脱木质素阶段和最终的残余脱木质素等 3 个阶段,不同原料在各阶段的温度和木质素脱除量也不同。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

试验材料取自越南北部河西省,选取 1~2 a 竹龄,干形通直的甜竹,在现场将竹劈成竹片。

### 1.2 蒸煮方法

原料在 8×1 L 回转式电热甘油浴蒸煮器中蒸煮,每罐装 80 g 绝干原料,将药液与原料混合均匀。最高温度为 170℃;升温时间为 0.5、1.0、1.5、2.0 h;保温时间为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h,硫化度为 20%,液固比 4:1。

### 1.3 测定方法

粗浆得率、黑液中 SiO<sub>2</sub> 含量、黑液中有效碱含量、浆中木质素含量、浆中戊聚糖等含量采用文献[1]的方法进行测定。

收稿日期:2009-04-09

修回日期:2009-07-10

作者简介:高国安(1976—),博士,现在越南林业大学工作。\*李忠正(通信作者),教授。E-mail:zzli-njfu@126.com。

引文格式:高国安,李忠正. 越南甜竹蒸煮反应历程研究[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2010,34(2):101-103.

## 2 结果与分析

### 2.1 甜竹蒸煮后的成分分析

#### 2.1.1 浆得率

浆得率随时间的变化如表1所示。由表1可

见,随着蒸煮时间增加浆的得率降低,但每个阶段下降程度不同。在升温期间,浆得率迅速下降,升温时间到1.5 h浆得率为62.67%。在保温期浆得率下降缓和,保温2.5 h后浆得率降至36.02%。

表1 甜竹蒸煮的结果分析

Table 1 Analysis of dendrocalamus cooking results

序号 No.	$t_{\text{升温}}/\text{h}$	$t_{\text{保温}}/\text{h}$	$\theta_{\text{蒸煮}}/^\circ\text{C}$	浆得率/% yield	$\rho(\text{SiO}_2)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{有效碱})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{戊糖})/\%$	$c(\text{木质素})/\%$	木素脱出率/% lignin removal rate	卡伯值 Kappa	戊糖脱除率/% pentose removal rate
0	0		42	100.00	0	26.21	19.15	25.25	0	47.52	0
1	0.5		80	96.88	0.21	24.64	19.12	25.23	3.12	46.35	0.16
2	1.0		112	78.79	0.79	22.52	18.75	19.88	37.92	38.69	2.08
3	1.5		140	62.67	1.81	15.84	18.08	15.77	60.83	32.03	5.60
4	2.0		170	53.25	2.12	13.21	17.92	13.55	75.35	29.84	6.40
5		0.5	170	45.35	2.39	8.94	17.76	7.85	85.90	25.23	7.25
6		1.0	170	39.38	4.21	6.90	16.93	4.08	93.62	20.44	11.59
7		1.5	170	37.91	5.22	6.19	16.42	2.19	96.71	19.38	14.26
8		2.0	170	38.10	5.79	5.84	15.11	1.84	97.22	18.47	21.07
9		2.5	170	36.02	5.80	4.29	14.49	1.27	98.18	16.95	24.29

注:SiO<sub>2</sub> 和有效碱质量浓度均为黑液中的浓度;戊糖和木质素质量分数均为浆料中的含量。

#### 2.1.2 木质素含量

木质素在蒸煮过程中的变化如表1所示。甜竹蒸煮过程木质素变化可分为3个阶段:

(1)大量脱木质素阶段。指升温到170℃之前的阶段。总木质素含量(质量分数)从25.23%逐渐下降到13.55%。脱木质素率达到75%。

(2)补充脱木质素阶段。指在170℃保温1.5 h阶段,总木质素含量均显著下降,说明此阶段硫化木质素大量溶出,浆中木质素质量分数从13.55%下降到2.19%,此阶段脱木质素率达到21%。

(3)残余木质素脱除阶段。指在最高温度170℃下继续保温1 h阶段,浆中木质素质量分数从2.19%下降到1.27%,脱木质素率为1.5%。

因此,甜竹蒸煮过程中木质素脱除的3个阶段与草类纤维相似<sup>[9]</sup>,但其大量脱木质素阶段的最终温度较高(达170℃),此阶段的脱木质素率也较高(达75%)。

#### 2.1.3 戊糖含量

甜竹蒸煮中戊糖脱除历程可分为2个阶段。第1阶段为慢速脱除阶段,指升温到170℃并保温1 h阶段,戊糖质量分数从19.15%下降到16.93%;第2阶段为较快脱除阶段,指在170℃再保温1.5 h阶段,戊糖质量分数从16.93%下降到14.49%。

蒸煮过程中木质素脱除率与聚戊糖脱除率的关系见图1。从图1可知,在蒸煮过程中木质素脱

除率和戊糖脱除率的关系也可以分为2阶段,第1阶段木质素脱除率从0增加到93.62%,而戊糖脱除率从0增到11.59%;在第2阶段,木质素脱除率从93.62%,增加到98.18%,而戊糖脱除率从11.59%增到24.29%。

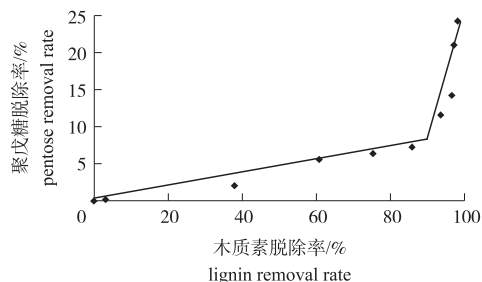


图1 蒸煮过程中木质素脱除率与聚戊糖脱除率的关系

Fig. 1 The relationship between lignin removal rate and pentose removal rate in cooking process

#### 2.1.4 黑液有效碱含量

在蒸煮过程中黑液中有有效碱含量不断下降,如表1所示。黑液中有有效碱消耗可分为3个阶段:第1阶段为慢速下降阶段,指升温到112℃,黑液中有有效碱质量浓度从26.21 g/L下降到22.52 g/L,碱消耗率主要用于中和原料中的酸性成分。第2阶段为迅速下降阶段,指升温到170℃并保温1.5 h,此阶段黑液中有有效碱从22.52 g/L下降到6.19 g/L,碱消耗主要是木质素化学降解反应。第3阶段,残余木质素脱除阶段,黑液中有有效碱从6.19 g/L慢慢下降到4.29 g/L,碱消耗慢于溶解物的进一步降解。

### 2.1.5 SiO<sub>2</sub> 含量

在蒸煮过程中黑液中的 SiO<sub>2</sub> 含量不断增加(图2)。随着脱木质素进行,硅溶出过程也可以分成3阶段。第1阶段为升温至170℃并保温1h,在该阶段硅溶出速度较慢,黑液中 SiO<sub>2</sub> 的质量浓度从0 g/L增加至2.39 g/L。第2阶段指在170℃再保温1.5h,在该阶段硅溶出速度迅速增加,黑液中 SiO<sub>2</sub> 的质量浓度从2.39 g/L增加到5.79 g/L,在此阶段黑液中也有少量溶解的硅重新吸附在纤维表面,而大部分溶解硅仍存在于黑液中。第3阶段是指最后保温一段时间,黑液中 SiO<sub>2</sub> 含量基本不变,在该阶段硅的溶解与沉淀吸附于纤维表面达到平衡。

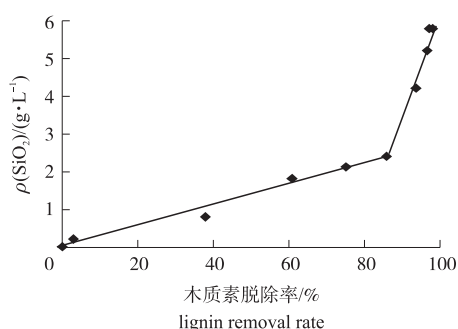


图2 蒸煮过程中木质素脱除率与黑液中 SiO<sub>2</sub> 含量的关系

Fig.2 Lignin removal rate and SiO<sub>2</sub> content changes in cooking process

### 2.2 甜竹与麦草蒸煮过程中木质素脱除率的对比

甜竹与麦草在蒸煮过程中木质素脱除对比见图3。

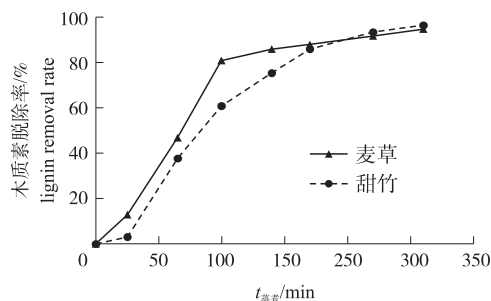


图3 甜竹与麦草蒸煮过程中木质素脱除率的对比

Fig.3 Comparison of lignin removal rate of bamboo and wheat straw in cooking process

由图3可见,在蒸煮过程中甜竹木质素脱除率比麦草木质素脱除率低<sup>[9]</sup>。从蒸煮开始到180 min左右,甜竹木质素脱除率一直低于麦草木质素脱除率。但在残余脱除木质素阶段(蒸煮时间从180 min到蒸煮终点时),甜竹木质素脱除率才等于或略高于

麦草木质素脱除率。这可能因为竹材原料结构比麦草原料结构紧密、密度大、细胞壁厚等原因<sup>[11-13]</sup>,所以在蒸煮过程中木质素较难溶解。

## 3 结论

(1)甜竹碱法脱木质素过程可分为3个阶段,即:大量脱木质素阶段、补充脱木质素阶段和残余脱木质素阶段,与草类纤维相似,但其大量脱木质素阶段为升温至170℃,脱木质素率达75%。

(2)甜竹戊聚糖在碱法蒸煮中的脱除历程为两个阶段,起始阶段脱除速度缓慢,直至脱木质素率达93%,以后(即蒸煮后期)脱除速度则迅速增加。

(3)甜竹中的 SiO<sub>2</sub> 在蒸煮初期(升温阶段)的脱除速度较慢,保温前期则迅速增加,蒸煮后期硅的脱除与回吸达到平衡,硅含量则基本保持不变。

(4)与麦草脱木质素比较,甜竹的木质素脱除速度较慢,这主要是由于甜竹的结构紧密、细胞壁厚,也可能由于甜竹的木质素结构与麦草不同反应速度较慢所造成的,这有待于进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 马乃训. 竹材制浆造纸评述[J]. 林业科学研究,1995,8(3):329.
- [2] 高国安,李忠正. 越南甜竹制浆漂白性能的研究[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2008,32(1):69-71.
- [3] 陈嘉翔. 制浆化学[M]. 北京:轻工业出版社,1990.
- [4] 屈维均. 制浆造纸实验[M]. 北京:中国轻工业出版社,1992.
- [5] 黄刚星. 慈竹和平竹生产单面白纸板挂面浆的制浆造纸工艺特色[J]. 四川造纸,1995(3):138.
- [6] 唐永裕. 竹材资源的工业的开发利用[J]. 竹子研究汇刊,1997,16(2):1-6.
- [7] 黄国林,邹丽霞,陈中胜,等. 稻草 NH<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>-KOH 蒸煮反应历程和动力学研究[J]. 林产化学与工业,2003,23(1):2-5.
- [8] Malcolm Cronlund, Jeanne Powers. Bleaching of ALCELL organosolv pulps using conventional and nonchlorine bleaching sequences[J]. Tappi Journal, 1992, 7: 189-194.
- [9] 邱玉桂,黄梓武,张美琼,等. 麦草 AS-AQ/SS-AQ 法蒸煮提高本色浆白度的研究[J]. 中国造纸学报,1994(9):11-14.
- [10] 普晓兰,杜凡. 巨龙竹纤维形态及变异规律的研究[J]. 云南林业科技,2003(1):4-7.
- [11] 贺新强,王幼群,胡玉熹,等. 毛竹茎纤维次生壁形成过程的超微结构观察(英文)[J]. 植物学报,2000,42(10):1003-1008.
- [12] 郭义明. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997.
- [13] 杜卫平. 竹浆纤维的基本形态结构分析[J]. 上海纺织科技,2006,34(6):7-11.

(责任编辑 李燕文)