

摘 要

本文重点研究了利用慈竹轧汁提取竹沥液后的残留物——竹渣制取竹纤维。在分析竹渣与原竹性能差异的基础上,通过物理、化学、生物的方法,先从竹渣中分离出纤维素制得可用于纺丝的竹浆粕,然后由竹浆粕进行了试纺丝,制成了一种新型的再生纤维素纤维——竹纤维。

课题研究过程中,由实验室小试制备竹浆粕开始,在优化工艺的基础上,进行了生产性大试,制备了两种不同工艺的浆粕。经测试,它们的甲纤含量、白度值、铁含量等性能指标,距离标准的要求相差较大,是本课题重点研究的问题。

甲纤含量是浆粕的一项较为重要的指标,针对浆粕甲纤含量较低的现象,选用了三种酶对浆粕进行处理,研究了不同处理方法对浆粕甲纤含量的影响,确定出较好的加工工艺。浆粕经过酶处理后,甲纤含量有了不同程度的提高。将酶用于提高浆粕甲纤含量上,在相关研究中尚属首次。

在研究中发现,将酶处理与双氧水漂白相结合,走双氧水漂白后酶处理(P→X)的工艺路线,对浆粕的处理效果好。浆粕白度值、聚合度及甲纤含量均较高,效果好于单独使用双氧水漂白或单独酶处理。

由于浆粕铁质含量较高会影响纺丝性能,因此实验中选择不同的酸与助剂对浆粕进行处理以去除铁杂质。通过单组分和多组分的对比实验研究发现,将盐酸、草酸与 EDTA 拼混使用可达到较好的处理效果。

竹浆粕经过一系列处理后性能指标有了一定程度的改善,用化学方法将竹浆粕制成纺丝液,并进行了试纺丝,获得了具有一定性能的竹粘胶纤维,最后利用扫描电镜、红外光谱、X-射线衍射等方法测试了竹粘胶纤维的基本性能。

关键词: 竹渣 竹纤维 浆粕 甲纤 白度 铁质含量

ABSTRACT

In this paper, the process of making bamboo fiber from bamboo residue, which was the leftover of the procedure of extracting the bamboo-drained-succus by rolling the Ci-bamboo, was studied in stress. On the basis of analyzing the difference in performance between bamboo residue and raw bamboo, we extracted bamboo pulp containing cellulose which can be spun from bamboo residue by means of physical, chemical and biological methods. And then spun bamboo pulp into a new kind of regenerated cellulosic fiber-bamboo fiber.

In the process of the investigation, we started the study from preparing bamboo pulp in laboratory. Based on the optimal procedure, we made two kinds of bamboo pulp with different processes in pilot production. After measurement, the discrepancy between the two kinds of bamboo pulp and the relevant standard was one to six in the index of the alpha cellulose content, the degree of whiteness and the Fe content etc. These were the key problems that should be investigated.

The content of alpha cellulose in pulp is an important index of the quality. To deal with the problem of the low content of alpha cellulose in bamboo pulp, we chosen three kinds of enzyme in treating the bamboo pulp, and studied the influence of different methods upon the content of alpha cellulose in it, and picked out the best treating process. After the bamboo pulp's being treated by the enzyme in different methods, the content of alpha cellulose in bamboo pulp was enhanced to different extent respectively. This is the first time in the relevant researches that enzymes were used to enhance the content of alpha cellulose in pulp.

We found that it was good for the bamboo pulp to be treated with the enzyme combined with H_2O_2 bleaching. The treating quality can be enhanced by the treatment of enzyme after H_2O_2 bleaching(P \rightarrow X). Compared with bleaching with H_2O_2 and treating with enzymes respectively, the whiteness, degree of polymerization and content of alpha cellulose were improved greatly.

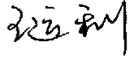
As the Fe content would affect the performance of spinning, different acids and auxiliaries were used to remove impurity containing Fe element. By comparison with monocomponent and polycomponent in the experiment, it was found that the mixture of HCl, oxalic acid and EDTA can lead to a satisfactory result.

The indexes of performance of bamboo pulp had been improved to some extent after a series of treatment. The bamboo pulp was made into spinning dope by chemical technique, and a kind of bamboo fiber with some performance had been acquired by spinning. Finally, the fundamental characteristics of bamboo fiber had been measured with SEM, IR and X-ray etc.

Keywords: bamboo residue bamboo fiber pulp alpha cellulose
degree of whiteness Fe content

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果,除了文中特别加以标注和致谢之处外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得 天津工业大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

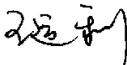
学位论文作者签名: 

签字日期: 2005年12月23日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津工业大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津工业大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名: 

导师签名:



签字日期: 2005年12月23日

签字日期: 05年12月23日

学位论文的主要创新点

一、利用竹子轧汁提取竹沥液后的残留物——竹渣，通过物理、化学、生物的方法，从竹渣中提取纤维素得到竹浆粕，制成一种新型的再生竹纤维素纤维——竹粘胶纤维。为竹产品的深加工开辟了一条新途径，集经济效益、社会效益和生态效益于一体。

二、研究了一种新颖的精制竹浆粕方法。采用碱法对浆粕进行精练加工处理，提纯了浆粕，改善了浆粕的质量。

三、首次将酶法用于提高浆粕甲纤含量上。竹浆粕经过酶处理后，甲纤含量有了一定程度的提高。酶处理与双氧水漂白相结合，采用双氧水漂白后酶处理（P→X）的工艺路线，能有效地提高浆粕白度，改善浆粕质量。

第一章 绪论

1.1 竹资源概况

竹类植物资源是森林资源的重要组成部分。全世界有竹类植物50多属, 1200多种, 有竹林面积达2200万公顷^[1]。我国是世界上竹林面积最广、竹资源最多、利用竹子最早的国家, 竹子种类、竹林面积和蓄积量均居世界之冠, 具有其它国家无可比拟的得天独厚的优势, 素有“竹子王国”之美称^[2]。我国现有竹类植物40多属400余种, 竹林面积为421万公顷, 占我国国土面积的5%, 占全国森林面积的2.8%, 每年可砍伐毛竹4亿多竿, 杂竹300多万吨, 相当于1000余万立方米的木材量^[1]。浙江、江西、四川、广西、福建、湖南、广东和安徽等地是竹子的主产区, 这8个省区的竹林面积, 占全国竹林总面积的88%^[3]。由于竹林具有生长快、产量高、用途广、效益好、周期短的独特优势, 也被称为“第二森林”。

竹子是速生的造林物种, 具有分布广、适应性强、生长快、成材早、经济价值高等特点。一次造林成功后, 经4-5年以后就可以砍伐, 且年年都可以砍伐, 一般可砍几十年, 甚至上百^[3]。在科技进步和科技兴竹的推动下, 我国科技工作者对竹子的研究开发越来越重视。我国竹业得到迅速发展, 已经成为林业发展中的朝阳产业, 具有广阔的发展前景。

1.2 竹子的用途

我们的祖先早在四、五千年前就开始对竹子进行应用开发了。殷商时代用竹子来制造箭矢、书简和编制竹器。秦代造笔, 以竹做管。西晋开始用竹来造纸。竹子全身都是宝, 用途非常广泛, 从枝到叶、根, 从竹笋到竹枝, 均可利用。人们把竹笋当作素食, 用竹根制作根雕、花盆。从竹叶中提取黄酮, 利用竹杆、竹条制成竹炭、竹沥水、竹醋液等。将竹子用于造纸以及制成服装面料等产品, 从而促使对竹的研究开发新技术不断向更高层次发展^[3]。现在, 竹子应用已突破传统领域, 从原竹利用为主发展到建筑、造纸、纺织、食品、家具、艺术、包装、运输、医药、保健、旅游、环境等广泛领域, 形成了一个由资源培育到加工利用、出口创汇的新兴行业^[4]。

经过数千年的演变和发展, 在古老的中华民族文明史上, 已形成了具有独特而又光辉灿烂的“东方明珠”——竹文化^[5]。

1.3 竹纤维简介

从本质而言, 竹纤维指的是竹子中本身含有的纤维。按加工方法的不同, 竹

纤维又有原生竹纤维（竹原纤维）和再生竹纤维（竹粘胶纤维）之说^[6]。现在人们往往把竹纤维、竹原纤维和竹粘胶纤维混为一谈，均称为竹纤维，但从严格意义上来讲，它们还是有所区别的。

竹原纤维是用物理、机械的方法将竹子经过去青、以及齿轮的反复轧压后，采用部分脱胶工艺而制成。部分脱胶后的竹纤维的余胶使竹纤维一根一根相互连接，即：这种纤维不是单纤维，而是束纤维。竹原纤维目前多用于建筑建材、汽车制造、污水处理等行业^[6-8]。

再生纤维素纤维的成型，一般有溶剂法纺丝和湿法纺丝两种工艺。溶剂法纺丝原液的制备常采用N-甲基吗琳氧化物（NMMO·H₂O）、二甲基亚砜(DMSO)/聚甲醛作溶剂。由于溶剂法纺丝的生产工艺条件苛刻，对浆粕品质要求较高，最终产品成本高，从而限制了其应用。到目前为止，采用溶剂法纺丝制备再生竹纤维尚未见商业化生产报导^[7]。现在生产的再生竹纤维是采用湿法纺丝工艺，把天然竹子经过化学处理，先制成竹浆粕，然后在制备粘胶纤维的生产线上纺制成竹粘胶纤维。其生产流程为：竹子→竹浆粕（备料→除砂→蒸煮→洗涤→打浆→筛选→除砂→氯化→碱处理→漂白→洗涤→酸洗→洗涤→竹浆粕）→纺丝（碱浸渍→压榨→粉碎→老成→黄化→溶解→熟成→过滤→脱泡→纺丝）→后处理（拉伸→后处理→切断→上油→烘干→打包）^[8-11]。

再生竹纤维消除了原生竹纤维刚性大、硬挺的缺点，染色比较容易，强力较好，韧性、耐磨性较高，可纺性能优良，只是环保作用和保健功能不如原生竹纤维^[7]。

注：下文中所提到的竹纤维，如没有特别说明，都是指的竹粘胶纤维。

1.4 竹纤维的研究现状及国内外发展动态

用竹纤维来制作纺织服装产品是近几年研究开发的新技术，日本等国家的科研人员已走在了我国的前面。日本野村产业株式会社申请了“天然纤维素纤维及用该种纤维制成的布帛”专利。以竹子为原料制成的竹布帛，既有优良的挺括性，又有麻纤维的手感，同时吸湿性和散湿性也较好^[6,8]。日本东丽公司以竹为原料，用粘胶法制成再生竹纤维素纤维，并以“爽竹”作为商品商标向市场推出纺织面料和衬里。这种“爽竹”产品是由20%以上的竹纤维素纤维与高档的聚酯纤维或聚丙烯纤维等合成纤维复合交织的织物，布料手感清爽、柔软、穿着舒适^[6,12]。

再生竹纤维的生产在我国已经有了比较稳定的生产线，能够生产纯纺和混纺等多种产品。如河北吉藁化纤有限公司开发的“天竹纤维”，已形成了一定的生产规模。上海化纤浆粕总厂与上海月季化学纤维有限公司合作，开发了名为“邦博纤维”的竹纤维产品，已具有一定的生产能力。山东潍坊海龙股份有限公司通过

与国内竹浆生产厂家联合,成功推出了绿色环保纤维——竹素纤维,并已形成了年产2万吨的规模。乐陵市华乐纺织有限公司生产的冰爽纤维(天竹纤维)系列纱线,既可梭织、也可针织。上海市纺织装饰用品科技研究所与上海萃众毛巾总厂联合开发出天然竹纤维毛巾产品,现已进入市场。山东莱州鲁丽丝毛巾有限公司也已制出竹纤维毛巾。江苏太仓二棉实业有限公司与上海纺织科学研究所属东纺科技发展有限公司研制开发了丝竹纱系列产品,太仓二棉还开发出纱支自7-45Nm的丝竹纱、竹棉混纺纱、竹麻混纺纱、竹毛混纺纱和氨纶包芯纱等系列产品。哈尔滨中纺亚麻科技有限公司研制出了竹纤维与亚麻纤维交织的床上用品、竹纤维与亚麻纤维交捻的针织衫。山东省德棉集团恒丰纺织有限公司研发了竹纤维与绢丝混纺纱。吴江八都建丰丝纺厂生产出30%-40%竹纤维与60%-70%真丝混纺而成的丝竹面料。四川丝绸进出口公司在第91届广交会上展出了用竹纤维与丝、棉、毛交织混纺的背心、T恤等7个款式^[3,6,8,13-14]。

在原生竹纤维的生产方面已通过国家鉴定和申请专利的,现在只有湖南雪松麻业有限公司。他们已开发生产出用竹原纤维与棉、丝混纺的面料制作的既有保健功能、又穿着舒适的内衣、婴幼儿服装、床上用品及袜类。通过参加北京、上海、香港的面料展,先后与美国、日本、韩国、德国、意大利、法国等世界20多个国家建立了业务关系^[8]。

我国的竹纤维服装现在主要用于出口。在日本,一件加入了竹纤维材料的休闲西装,市场售价达5.9万日元,一件夹克衫为6.9万日元,一件竹纤维制女式大衣市场售价是500美元^[8,13]。在国内,一件含竹纤维的衬衣或裙子,售价达几百元。“纸衣配竹裙”已经成为女性消费的一种时尚,并迅速在日本、欧美等市场流行。

1.5 本课题的提出及现实意义

据日本学者近年来研究发现,竹汁中含有丰富的营养成分,具有活化人体细胞的作用,饮用少量竹汁,有活血,通便的功效。竹汁经薄荷,茴香,丁香,香精调味后,可作为米饭、面包、糕点、饼干、茶、汽水、咖啡、可可等食品和饮料的添加剂。将嫩竹中含有的药效成分,采用酒精或其它酒类提取,还可用于配制特殊风味的竹汁药酒。据临床观察,每天在临睡前饮用50-100毫升竹汁药酒对痔疮、高血压有显著疗效^[4,15-17]。由鲜竹制取鲜沥,在我国已有1500多年的历史。竹沥味甘、性寒,它主要具有清热化痰、镇咳、通络的功能,常用于肺热咳嗽、气喘胸闷、中风口喎、昏迷不语、痰涎壅塞和小儿痰热惊风等症,尤其对急、慢性支气管炎有较好的疗效^[3,15]。

长期以来,人们提取竹沥的方法一直是将鲜竹杆两端架起,放在火上炙烤中

间部分，以器皿收集自两端流出的竹沥液^[4]。现在，由南方的一家公司，利用四川产的1-2年生新鲜慈竹，通过轧汁的方法生产竹沥液，得率高、产量大、效益好，已获得国家专利。然而，慈竹轧汁后也同时得到了废料——竹渣，如果将这部分竹渣弃之不用，既浪费资源，又会给环境造成压力。因此，如何综合利用竹子——既得到了竹沥，又利用了竹渣，已成为摆在科研人员面前的一项紧迫而严峻的课题。

本课题目的就是利用竹子轧汁提取竹沥液后的残留物——竹渣，在分析它与原竹区别的基础上，研究利用竹渣加工成再生竹纤维的可行性。实验研究中，通过物理、化学、生物的方法，先从竹渣中精制纤维素得到竹浆粕，然后模拟粘胶纤维的生产工序，通过湿法纺丝，制成了一种新型的再生竹纤维素纤维（竹粘胶纤维），为竹产品的深加工开辟了一条新途径，集经济效益、社会效益和生态效益于一体。

第二章 竹渣性能分析

制造粘胶纤维的浆粕，主要以棉短绒和木材为原料。虽然也有人试着用麦秸、玉米秸、甘蔗渣等来制造粘胶纤维浆粕，但效果均不理想。这是因为尽管禾本科植物中也有相当数量的纤维素，但它们的化学成分、纤维素含量和形态结构与棉短绒及木材有很大的区别。用竹子作为原料制备竹浆粕同样具有一定的难度，但是已经有人开发出了竹原纤维和再生竹纤维。通过对竹渣中纤维的形态结构、微结构、竹渣的化学成分及其性能的分析，论证了由提取竹沥后的竹渣开发竹纤维是可行的。

2.1 竹渣中纤维的形态结构

用电子扫描显微镜对原竹和竹渣的横向及纵向截面进行拍照观察。原竹的形态结构照片如图 2-1~4，竹渣的形态结构照片如图 2-5~8。

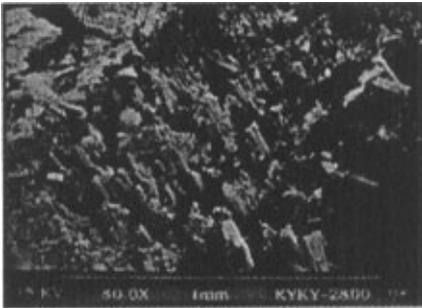


图 2-1 原竹的横截面照片（放大 80 倍）

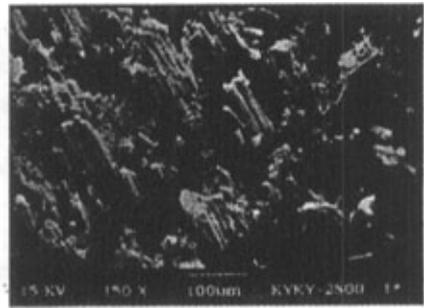


图 2-2 原竹的横截面照片（放大 150 倍）

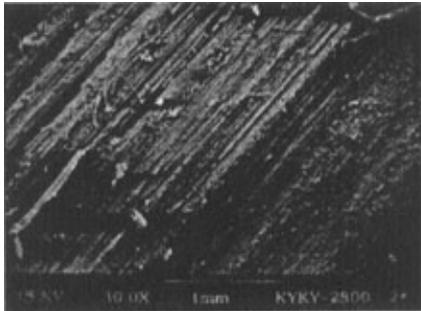


图 2-3 原竹的纵向表面照片（放大 30 倍）

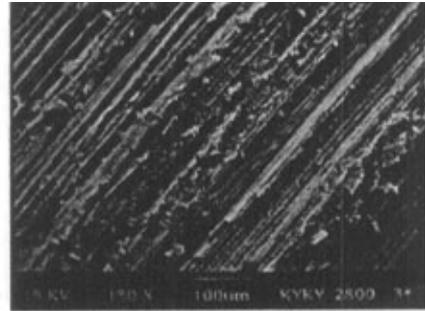


图 2-4 原竹的纵向表面照片（放大 150 倍）

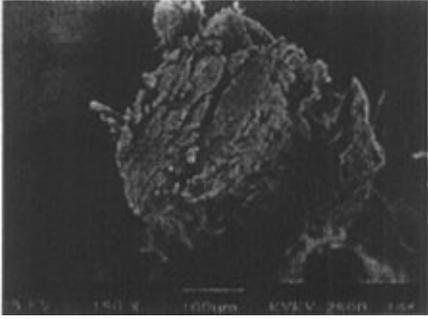


图 2-5 竹渣的横截面照片 (放大 150 倍)

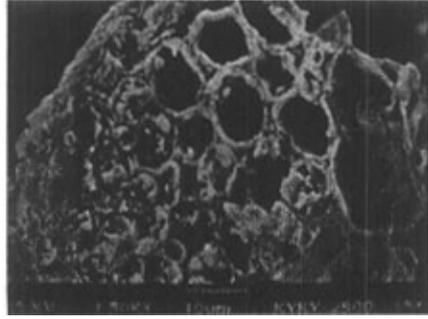


图 2-6 竹渣的横截面照片 (放大 1500 倍)

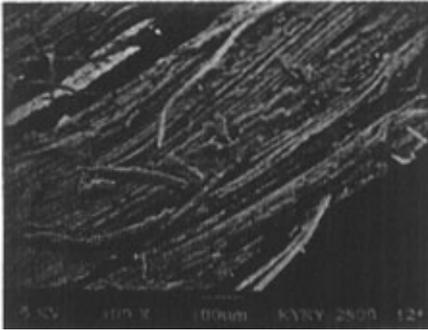


图 2-7 竹渣的纵向表面照片 (放大 100 倍)

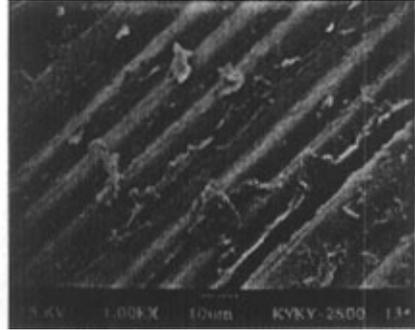


图 2-8 竹渣的纵向表面照片 (放大 1000 倍)

由电镜照片可以看出,提取竹沥后的竹渣在外观形态上发生了一些变化。竹渣中的纤维显得干瘪、扭曲。这说明竹沥的提取使得竹子茎的薄壁细胞破碎,并且使导管、筛管等也有一定的变形。

但是,提取竹沥的加工并没有对竹杆中的纤维细胞造成根本性的影响,而纤维细胞是竹子茎杆的主要细胞,也是竹子可以用作纤维原料的意义所在。由此可以预测,竹渣的成浆性能与原竹相比,没有明显的不同,具有制备浆粕的基本条件。

2.2 竹渣粗制浆粕

为了比较原竹与竹渣主要成分的差别,对竹渣进行了初步处理,将其制成粗制浆粕。由竹渣制备浆粕是生产纤维及进行相关测试的一个必需过程。竹渣中纤维素的损伤情况,关系到竹渣制成纤维的可行性。

将竹渣在化学药剂的溶液中高温蒸煮,制得粗制浆,得率为 50.18%。从粗制浆中分离出的纤维的电镜照片如图 2-9 所示,红外光谱图见图 2-10。

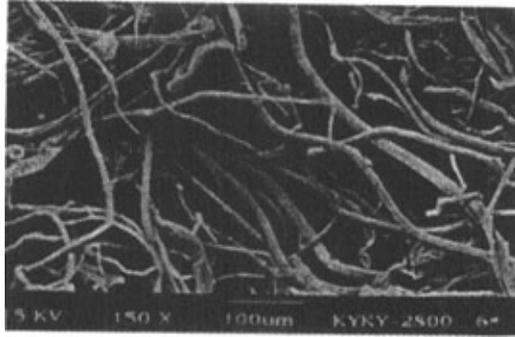


图 2-9 粗制浆中分离出的纤维的电镜照片 (放大 150 倍)

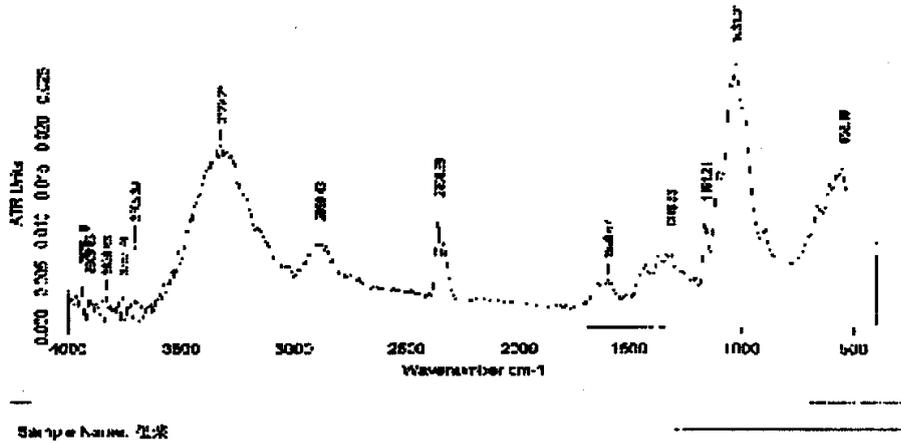


图 2-10 粗制浆的红外光谱图

2.3 竹渣的化学成分分析

原竹与竹渣的化学成分如表 2-1 所示。竹渣的化学成分主要也是由纤维素、半纤维素和木素三部分组成，另外还有灰分、不溶物等。

表 2-1 原竹与竹渣的化学成分比较

试样	纤维素 (%)	半纤维素 (%)	木素 (%)	灰分 (%)
原竹	34.35	25.41	31.28	1.20
竹渣	37.21	21.62	30.23	0.58

由表 2-1 可见，竹渣中纤维素含量与原竹较为接近，这就为竹渣用作生产竹粘胶纤维的原料提供了可能。然而，竹渣中半纤维素和木素的含量依然很高。浆粕中半纤维素的含量过高会影响后续加工中的浸渍和黄化过程，并影响到纤维的

物理机械性能。木素的存在会降低浆粕的反应性能，延缓老成时间，影响纤维的质量。所以，在生产竹渣浆粕时要着力去除半纤维素和木素，它们的含量高是竹渣用作纤维原料的主要限制因素。

2.4 竹渣化学性能的测试

对竹渣中分离出的纤维素与酸、碱和氧化剂等进行了反应性能研究，结果表明，竹渣中的纤维素与棉、麻等纤维中的纤维素反应性能相似，所以在后序加工中，可以使用纺织品加工中常用的化学药剂。

浆粕中半纤维素等杂质的含量过高是竹纤维开发中的难点，但通过对半纤维素、木素和灰分等杂质的性能研究，结果表明它们具有一般纤维素纤维中杂质的普遍性能，因此，同样是可以去除的。虽然在后续的加工工艺上有一些特殊要求，但是具备去除的基础条件。

另外，对竹渣的吸湿性能进行了研究。研究发现，竹渣具有较好的吸湿性能，这为其加工提供了一个有利条件。竹渣的吸湿等温曲线见图 2-11。

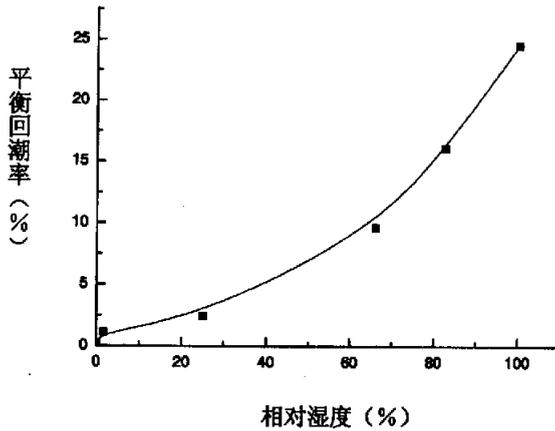


图 2-11 竹渣的吸湿等温曲线

本章小结：

① 提取竹沥后的竹渣中具有与原竹接近的纤维素含量，这为其用作纺织纤维原料提供了可能性。

② 竹渣中较高的半纤维素和木素的含量是竹渣用作纤维原料的主要限制因素。

③ 作为提取竹沥液后的残留物，竹渣的形态结构和化学成分与原竹有所不同，这就使得对竹渣的加工利用具有一定的难度。

④ 通过竹渣粗制浆的制备与研究，发现由竹渣制备竹浆粕进而制得竹粘胶纤维是可以实现的。

总之，通过对竹渣中纤维的形态结构和微结构、竹渣的化学成分、反应性能及竹渣粗制浆的制备与分析可知，用提取竹沥后的竹渣开发竹纤维是可行的。

第三章 理论部分

3.1 硫酸盐法蒸煮原理

由竹渣制备竹粘胶纤维用浆粕，要经过一系列的物理、化学过程，来达到以下几个目的：①除去各种非纤维素杂质，如半纤维素、木素、灰分、油脂和蜡质等，以分离出较纯净的纤维素；②尽可能充分和均匀地破坏纤维的初生壁和纤维素大分子间的结合键，提高浆粕的反应性能；③适当降低纤维素的聚合度。硫酸盐法蒸煮制浆属于碱法制浆，其主要目的就是利用化学药剂，尽可能地去掉竹渣中的木素、半纤维素等主要杂质，保留纤维素，并使纤维离解成浆。

在蒸煮过程中，只有在竹渣被蒸煮药液充分均匀地浸渍时，才能使得化学药剂的有效成分浸入竹渣的内部，除去使纤维粘合在一起的胞间层木素。一般来说，蒸煮初期主要是蒸煮液向原料内部渗透阶段，随着原料的均匀渗透，化学反应速度逐渐加速，最终使纤维离解成浆。

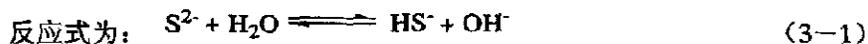
药液的渗透是按主体渗透和扩散渗透两个过程来达到的。主体渗透即毛细管渗透，主要借助于外加的压力或表面张力产生的附加压力作用渗透，蒸煮液在压力的作用下通过竹渣的毛细管向其内部渗透。在原料得以充分浸渍后，扩散作用才有效地发生，扩散作用主要是靠药液浓度差造成的离子浓度梯度的推动力，使蒸煮液中的离子扩散浸入原料内部。因为在原料的含水量达到纤维的饱和点时，毛细管已完全被水充满，于是造成了竹渣外部和内部药液离子浓度相差很大，外部高浓的蒸煮液就向内部扩散。可见，在原料得以充分渗透后，主要是通过扩散作用渗透的，扩散的速率取决于离子浓度梯度和有效毛细管的截面积。

硫酸盐法制浆过程中，蒸煮液中的碱主要消耗于：①与木素的反应；②促使部分纤维素与半纤维素氧化或水解；③中和反应体系中的酸类物质；④与原料中的脂类物质发生皂化反应。^(9-10, 18-19)

3.1.1 蒸煮液与木素的反应

在蒸煮过程中，脱木素反应是最主要的反应，其结果是木素大分子链断裂，生成碱木素和硫化木素，使纤维分离成浆。

在硫酸盐法蒸煮过程中，有效药液成分是氢氧化钠和硫化钠，硫化钠在蒸煮过程中可完全水解成硫氢根离子（HS⁻）和氢氧根离子（OH⁻）。



氢氧化钠与木素作用，主要是裂开木素结构中的酚醚键及木素与碳水化合物
氢氧化钠与木素作用，主要是裂开木素结构中的酚醚键及木素与碳水化合物

之间的键,使木素大分子裂碎成较小的分子溶于碱液中。硫氢根离子起着氢氧化钠水解 β 型酚醚键的催化剂作用,在硫氢根离子的作用下,醚键可迅速地几乎全部水解,硫氢根离子与木素反应生成木素的硫化物。

竹子脱木素的反应历程可分为以下三个阶段:

(1) 大量脱木素阶段,即升温到最高温度这个阶段。脱木素率达到80%以上,但竹子尚未完全分离成浆,粗渣较多,浆粕硬度较高。

(2) 补充脱木素阶段。指的是高温保温这一阶段。脱木素率达到10%以上。此时竹子可完全成浆,浆粕硬度中等。

(3) 残余木素脱除阶段。这指的是继续保温阶段。脱木素率只有1.5%左右,硬度已下降到较低的程度。

3.1.2 碱与纤维素的反应过程

在蒸煮过程中,纤维素比木素、半纤维素相对稳定,但当纤维细胞间层的木素被去除,易水解的半纤维素脱出后,纤维也会降解,使成浆得率下降,影响成浆物理强度。氢氧化钠对纤维素的作用主要有三个反应发生,即剥皮反应、终止反应和碱性水解。

(1) 剥皮反应

在硫酸盐法蒸煮过程中,纤维素大分子的还原性葡萄糖末端基对碱不稳定,被逐个剥落而溶于蒸煮液中的反应称为剥皮反应。随着剥皮反应的不断进行,纤维素聚合度变小,制浆得率下降,碱耗增加,所以剥皮反应是有害的。

(2) 终止反应

在发生剥皮反应的同时,还进行着一个相反的反应,即终止反应。终止反应是在碱性蒸煮条件下,对碱不稳定的纤维素大分子的还原性末端基发生异变,而转变为对碱稳定的偏变糖酸末端基,使剥皮反应终止。为了提高制浆得率,在蒸煮过程中要设法促进终止反应来抑制剥皮反应。

(3) 碱性水解

碱性水解是纤维素大分子链在高温、强碱的作用下水解断裂,使一个长分子链变为两个甚至多个短分子链的反应。发生碱性水解后,一是生成新的还原性末端基,为剥皮反应的进行提供了条件;其次如果是碱性水解裂开的部位靠近纤维素大分子的末端,则断裂后的短链分子就直接溶于碱液中。因此,在硫酸盐法蒸煮过程中,蒸煮的最高温度和保温时间要控制适宜,以防碱性水解对纤维素的过分损伤。

3.1.3 碱与半纤维素的反应

半纤维素在蒸煮过程中发生的主要反应变化有：

- (1) 半纤维素的剥皮反应、终止反应及碱性水解的原理与纤维素相同，但反应程度有所不同，其结果是使组成半纤维素的糖基被部分或全部去除。
- (2) 半纤维素的乙酰基水解，甲氧基及葡萄糖端基被脱除。
- (3) 溶解于蒸煮液中的碳水化合物的一部分再沉淀，被纤维素所吸附。
- (4) 在蒸煮过程中，还有不发生化学变化的碱抽提作用，使部分聚糖溶于碱液中。

另外，在蒸煮过程中，竹渣中含有的脂类物质能与碱发生化学反应，生成皂化物而溶于蒸煮液中。果胶属于碱溶性物质，在高温下与碱作用，生成棕褐色物质而附于纤维表面，使浆粕的色泽加深。灰分中的硅化物也能与碱发生作用，生成硅酸盐而溶解在蒸煮液中。

3.2 浆粕的漂白机理

硫酸盐法蒸煮所得到的粗制竹浆粕呈黄褐色，不符合浆粕的要求，也不能用来生产溶解浆。漂白的目的是除去浆粕中的有色物质，或改变其化学组成使之脱色。另一目的是进一步去除木素或其它不溶物，来提高浆粕白度的稳定性，并调节浆粕聚合度，以满足高纯度精制浆的要求^[9,20-21]。

3.2.1 氯化—碱处理—次氯酸盐(CEH)多段漂白

竹浆粕属于难漂浆种，为了获得白度高、性能好的漂白浆，要把多段漂白相组合来实现，由此发展成为 CEH 三段漂白。

3.2.1.1 粗制浆的氯化 and 碱处理(CE)段

多段漂白中的 CE 段，通常称为预漂段，这和用次氯酸钠(H)的补充漂白段来提高浆粕白度有区别。预漂段可看作是蒸煮的继续，能够进一步去除浆粕中的残余木素，还可去除浆粕中的有色物质，改善白度，提高甲纤含量，纯化了浆粕。预漂段的反应过程为：在碱性介质中，木素被氯化，生成氯化木素，然后再用碱处理浆粕，使氯化木素溶解到碱溶液中而除去。预漂段的脱木素程度，对补充漂白浆的性能、漂白浆的质量、药品消耗及漂白废液污染负荷等有很大的影响。

氯对木素有良好的反应能力，氯虽然水溶性差，但易被浆粕吸收，并与浆粕中的残余木素反应生成氯化木素，此反应进行得很快，在正常条件下，对纤维素

的降解很少。氯化木素时可能发生的反应如下：



木素的降解和增溶主要由于氧化反应的结果，加成反应的可能性很小，至少有一半的氯在木素氯化时为氧化反应所消耗。

未漂浆经氯化后形成的氯化木素，只有一部分溶于氯化时形成的酸性溶液及氯化后的洗涤水中，但另一部分难溶物仍然附在纤维上。这一部分氯化木素只要加入适当的碱，在碱性介质中生成碱化木素便能溶解于水，就可以洗涤去除。因此，在多段漂白流程中，氯化段以后紧接着碱处理段，除去木素及有色物质。浆粕中木素残渣去除越好，后面次氯酸盐漂白的氯耗量就越少，白度越高，返黄也越少。此外，碱处理还可溶解出浆粕中的一部分树脂。

氯化后的浆粕在碱液中会发生下列几种反应：①氯化木素主要部分的溶解去除；②浆粕中半纤维素的去除；③纤维聚糖组分长链的降解。

在碱的作用下，氯化木素结构上的苯取代氯受到亲核的氢氧根离子的作用，水解成羟基取代的醌基，并由邻醌转变成对醌结构而溶于碱液中（图 3-1 a）。同时，氢氧根离子还可进攻在邻醌位置上的羰基，生成羟基—羰基—戊环乙烯的结构（图 3-1 b）而使氯化木素溶解。^[9, 15-2]

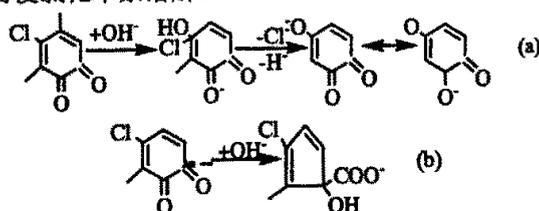


图 3-1 碱处理过程氯化木素的溶解

3.2.1.2 粗制浆的次氯酸盐补充漂白 (H) 段

经氯化及碱处理后的浆粕，白度变化不大，这是因为虽然预漂段去除了大部分的木素，但浆粕中仍保留一部分未被氯化的木素及未被碱溶出的氯化木素，必须再进行次氯酸盐的补充漂白，才能将其氧化破坏溶出，从而提高浆粕的白度。

次氯酸盐与氯化木素的反应，是紧接在氯化亲电反应之后的亲核反应，即次氯酸盐负离子对醌型和其它烯酮结构的加成，分子进行重排，使木素进一步氧化降解，生成羧酸类型的产物。其漂白反应过程如下：

(1) 次氯酸盐漂白应在碱性溶液中进行。最适宜的 pH 值为 9~10，此时氯气主要以次氯酸根离子的形式存在。

(2) 次氯酸盐漂白, 系氧化破坏木素的分子结构, 它是通过木素分子 α 或 β 碳原子上的游离酚羟基或酚醚而进行的。

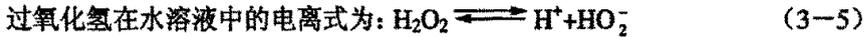
(3) 在碱性溶液中, 分解产物被溶解, 由此, 化学药剂可进一步与纤维深层的木素反应。

(4) 次氯酸盐在一定程度上也能与纤维素作用, 首先引入羰基, 随后氧化为羧基, 最后产生解聚作用。

3.2.2 对精制浆的过氧化氢漂白

过氧化氢是一种氧化性的漂白剂, 可用于纤维素纤维的漂白。将粗制浆经过 CEH 三段漂以后, 其白度仍难以达到生产粘胶纤维用竹浆粕的要求, 所以, 要通过氧漂来提高精制浆的白度。同时, 要考虑到漂白对浆粕的聚合度、甲纤含量的影响, 从而制定出合理的生产工艺。

过氧化氢漂白过程只改变木素的发色基团而不除去木素。碱性过氧化氢能除去木素侧链上大部分发色基团, 使木素结构破裂而生成无色的脂肪族化合物, 但又不使木素降解到可溶的程度, 因而漂白浆得率高。



通常认为 HO_2^- 是进行漂白的主要成分, 可以与色素中的双键发生反应, 产生消色作用, 也可能按下面反应所示, 引发 H_2O_2 分解成游离基而具有漂白作用。



过氧化氢在漂白过程中除了对色素有破坏作用外, 对纤维也有损伤。在有催化作用存在下, H_2O_2 分解产生氧气, 不仅使 H_2O_2 失去漂白作用, 增加 H_2O_2 消耗, 而且在高温碱性条件下, 将使纤维素发生严重降解。若形成各种游离基, 特别是活性高的 $\text{HO} \cdot$, 对色素虽然也有破坏作用, 但将使纤维素受到损伤。因此, 在漂白过程中应该注意控制漂白条件, 以免过度损伤纤维。

为了控制 H_2O_2 分解, 有效地进行漂白, 又不致浪费有效成分和过度损伤纤维, 通常在漂液中加入一定量的稳定剂, 如硅酸钠或其它的络合剂。^[20-22]

3.3 浆粕的酶处理

酶是一种生物催化剂, 它能改变化学反应的速度, 降低反应活化能, 使生物化学反应进行得更加迅速^[23]。酶对化学反应的催化作用有锁钥学说和诱导契合学说两种 (见图3-2)。锁钥学说认为整个酶分子的自然构象是具有刚性结构的, 酶表面具有特定的形状, 酶与底物的结合如同同一把钥匙对一把锁一样^[24]。诱导契合学说认为酶有其原来的形状, 并不一定一开始就是底物的模板而与底物构成

互补的固定形状，只是由于底物的诱导，酶蛋白形状发生了一定的变化（专一性结合）才形成互补形状，使得其中的催化基团形成正确的排列，从而有利于底物的结合。在酶反应过程中，酶活性中心构象的变化是可逆的，即酶与底物结合时，产生一种诱导构象，反应结束时，产物从酶表面脱落，酶又恢复其原来的构象^[25]。

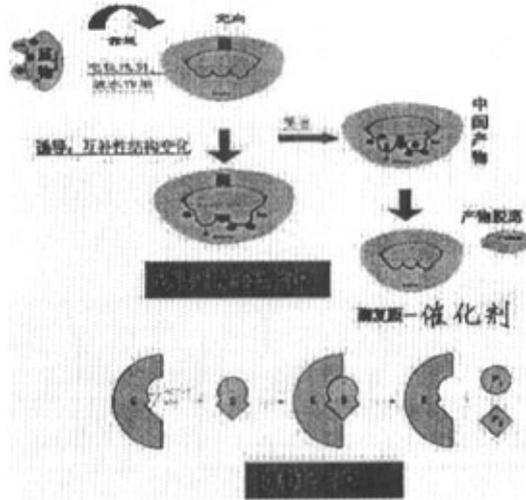


图 3-2 锁钥学说和诱导契合学说示意图

浆粕中除含有纤维素外，还含有多聚半乳糖醛酸、木聚糖等聚糖类物质。多聚半乳糖醛酸是半乳糖醛酸的脱水缩合而成的聚合体，亦称多聚半乳糖醛酸聚糖，果胶质的骨架成分是多聚- α -1, 4-D-半乳糖醛酸聚糖。木聚糖是以木吡喃糖为单位的由- β -1, 4-糖苷键连接的半纤维素，富含于大多数植物体内^[26-27]。

要提高浆粕的甲纤含量，必须将半纤维素、果胶质等杂质尽可能地去除。本研究中所选用的木聚糖酶（Novozym NS29009、木聚糖酶HC）、多聚半乳糖醛酸酶（Novozym 863）都属于水解酶。作为催化剂，木聚糖酶能将中等分子量大小的木聚糖分解成小分子的多糖，多聚半乳糖醛酸酶能够分解多聚半乳糖醛酸聚糖成为小分子物质，然后水洗除去，从而相对地提高浆粕的甲纤含量。

第四章 实验部分

4.1 实验材料及药品

4.1.1 实验材料

四川慈竹竹渣、工厂漂白浆粕、预水解硫酸盐粗制浆

注：工厂漂白浆粕是工厂用于造纸的慈竹浆粕，预水解硫酸盐粗制浆是实验室小试蒸煮慈竹渣所得浆粕。

4.1.2 试剂及药品

表 4-1 实验试剂及药品一览表

药品名	生产商	规格
氢氧化钠	天津市帆船化学试剂科技有限公司	分析纯
硫化钠	天津化学试剂一厂	分析纯
氯水	自制	工业级
五水合硫酸铜	天津市帆船化学试剂科技有限公司	分析纯
氨水	天津市科密欧化学试剂开发中心	分析纯
醋酸	天津市帆船化学试剂科技有限公司	分析纯
过氧化氢	天津市科密欧化学试剂开发中心	分析纯
葡萄糖	天津试剂厂	分析纯
盐酸	天津化学试剂三厂	分析纯
草酸	天津化学试剂三厂	分析纯
EDTA	天津化学试剂三厂	分析纯
六偏磷酸钠	天津化学试剂三厂	分析纯
硅酸钠	南开化工厂	分析纯
1.10-邻菲罗琳	天津化学试剂一厂	分析纯
盐酸羟胺	天津化学试剂一厂	分析纯
三水合乙酸钠	天津化学试剂一厂	分析纯
硫酸铁氨(III)	天大化工实验厂	分析纯
硫酸	天津市科密欧化学试剂开发中心	分析纯
保险粉	天津市天大化工实验厂	分析纯
二硫化碳	——	工业级

无水硫酸钠 硫酸锌		天津市福晨化学试剂厂 天津市科密欧化学试剂开发中心	分析纯 分析纯
生物酶	木聚糖酶 NS29009 木聚糖酶 HC 聚半乳糖醛酸酶 863	诺维信(中国)生物技术有限公司	工业级

4.2 实验仪器及设备

4.2.1 实验仪器

烧杯、量筒、温度计、移液管、三角瓶、滴管、表面皿、秒表、坩锅式过滤器、pH 试纸、乌氏粘度计、电炉、瓷坩锅、容量瓶、称量瓶、干燥器等。

4.2.2 实验设备

表 4-2 实验设备一览表

名称	型号	厂家
EBR 碎纸机	BINGO 22C	德国
水浴振荡器	HZS-H	哈尔滨东联电子技术有限公司
循环水式多用真空泵	SHB	郑州长城科工贸有限公司
电热恒温水浴锅	22 列 4 孔	天津市中环实验电炉有限公司
远红外干燥箱	YHW-1004	长沙仪器仪表厂
分析天平	TG328A	上海精科天平厂
电子天平	LT	沈阳龙腾电子有限公司
DataColor 测配色仪	DataColor 3890	瑞士 DataColor 公司
732 分光光度计	FD-TP40	上海精密科技有限公司
多功能电动搅拌器	D-8401W	天津华兴科学仪器厂
马福炉	SX ₃ -2.5-12	——
旋转式粘度仪	NDJ-79	同济大学机电厂
电子单纤维强力仪	LLY-06	莱州市电子仪器有限公司
X-ray 衍射仪	D8 DISCOVER	德国
扫描电子显微镜	QUANTA 200	美国

4.3 实验内容

4.3.1 竹渣的蒸煮

将一定量的竹渣投入到蒸球中，空转摇匀后，加入规定要求的药液，空转待药液均匀渗透竹渣后，升温小放汽以排除球内“假压”。升温结束后，在最高温度（压力）下保温一定的时间，使纤维离解成浆。蒸煮保温终了，先大放汽，然后减压喷放浆料。放出的浆料进入下道洗涤工序。^[18-19]

4.3.2 粗制浆的三段漂

实验室小试：将一定量（按绝干浆重量计）的粗制浆放入烧杯中，然后放在规定温度的水浴平衡一段时间后，加入需要量的药品，密封烧杯，每隔一段时间搅拌一次，待反应到规定的时间后，取出充分水洗，留待测试或下一步工序。

生产性大试：氯化时将氯水直接通入贮有浆料的浆池中，反应规定的时间后，不经水洗直接升温到碱处理需要的温度，加入一定量的烧碱液，进行碱处理反应（简化CE段）。反应完毕后，将浆粥泵入水洗池中充分淋洗。水洗后的浆料泵入漂白池中升温到漂白所需的温度，加入药液进行漂白处理，反应终了泵入水洗池中充分淋洗，留待测试或下一步工序^[19-20]。

4.3.3 漂白浆的酶处理

- (1) 在烧杯中配制所需浓度的酶溶液，调节pH值。
- (2) 称取一定量的绝干浆粕，加入到配制好的酶溶液中。
- (3) 用保鲜膜密封住烧杯口，放入水浴震荡器中，在所需温度下反应一定的时间。
- (4) 反应完毕后，沸水失活，充分水洗，留待测试或下一步处理。

4.3.4 过氧化氢的漂白

- (1) 在烧杯中配制所需的漂液，调节pH值。
- (2) 称取一定量的绝干浆粕加入到漂液中。
- (3) 用保鲜膜密封住烧杯口，放入恒温水浴锅中，在一定的温度下，反应规定的时间。
- (3) 反应结束后，充分水洗，压片，烘干，测试白度值及其它指标。

4.3.5 浆粕的除铁实验

- (1) 在烧杯中配制所需的溶液。
- (2) 称取一定量的绝干浆粕，加入到配制好的溶液中。
- (3) 用保鲜膜密封住烧杯口，放入水浴振荡器中，在一定的温度下，反应规定的时间。
- (4) 反应完毕后，取出浆粕充分水洗，烘干，留待测试。

4.4 测试方法

4.4.1 浆粕甲纤含量的测试

执行FZ/T 50010.4-1998标准——粘胶纤维用浆粕甲种纤维素含量的测定，测试浆粕的甲纤含量。

计算公式为：

$$\text{浆粕甲纤含量 (\%)} = \frac{\text{碱未溶解的绝干浆量 (g)}}{\text{原绝干浆量 (g)}} \times 100 \quad (4-1)$$

4.4.2 纤维素聚合度的测试（铜氨溶液粘度法）

执行FZ/T 50010.3-1998标准——粘胶纤维用浆粕粘度的测定，测试浆粕的聚合度。

计算公式为：

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{0.1(1+0.29\eta_{sp})}$$

$$\overline{DP} = K[\eta] = 200[\eta] \quad (4-2)$$

其中： η_{sp} —增比粘度， $\eta_{sp}=(t_1-t_0)/t_0$ ；

$[\eta]$ —特性粘度；

t_1 —纤维素铜氨溶液流经a、b刻度所需时间；

t_0 —空白铜氨溶液流经a、b刻度所需时间。^[22,28]

4.4.3 白度的测试

执行FZ/T 50010.7-1998标准——粘胶纤维用浆粕白度的测定，国家标准GB

8940.2-88——纸浆白度测定法，测试浆粕的白度。

4.4.4 灰分的测试

执行FZ/T 50010.5-1998标准——粘胶纤维用浆粕灰分含量的测定，测试浆粕的灰分。计算公式为：

$$\text{灰分含量 (\%)} = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100 \quad (4-3)$$

其中： G_1 —灰渣和坩锅质量 (g) ；

G_2 —空坩锅质量 (g) ；

G —绝干浆粕质量 (g) 。

4.4.5 铁含量的测试

执行FZ/T 50010.6-1998标准——粘胶纤维用浆粕铁含量的测定，测试浆粕的铁含量。标准工作曲线如下图：

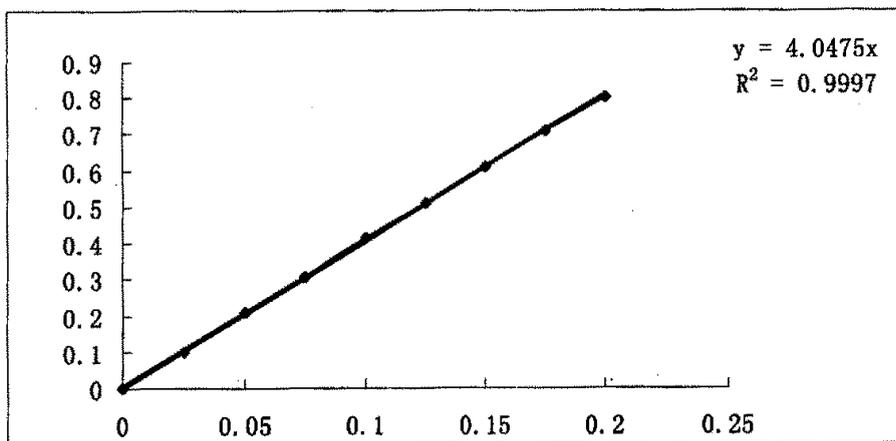


图 4-1 吸光度标准曲线

标准曲线的拟合方程为： $y = 4.0475x$ ；拟合优度 $R^2 = 0.9997$ 。

计算公式：

$$x = \frac{M_1}{G(1-W)} \times 1000 \quad (4-4)$$

其中： X —试样的铁含量，mg/kg；

M_1 —由标准曲线查得的试验溶液的铁含量，mg；

G —经过调湿的试样质量，g；

W —经过调湿的试样水分。^[29]

第五章 竹渣制备漂白竹浆粕的研究

本章着重对由竹渣制备竹粘胶纤维用浆粕进行探讨,并对制得的浆粕性能指标进行了测试。最后,对实验室小试和生产性大试的实验结果作了对比分析。

5.1 实验室小试

制备漂白竹浆粕的工艺流程为:竹渣→备料→预水解→硫酸盐法蒸煮→精练→预漂白(氯化→碱处理)→次氯酸盐漂白→烘干。

注:以上各步工序中,湿法加工后都有水洗过程,工艺流程中未列出。水洗时用 60~70℃的水充分洗涤,洗至浆粕为中性。

竹渣在蒸煮前要先经过备料,即把竹渣开松、除杂、筛除大块竹渣,以利于后续的加工处理。这样可以提高原料的均匀性,并可除去原料中所带的杂质。因为原料大小的均匀与否直接影响到蒸煮的效果。原料所带的沙粒、尘土和矿物性杂质会降低浆粕的反应性能。

5.1.1 竹渣的蒸煮

竹渣的主要化学成分为纤维素、半纤维素及木素。蒸煮的目的是去除竹子中的大部分木素和半纤维素类杂质。与其它纤维用浆粕的原料相比,竹渣的半纤维素含量较高。为有效地去除半纤维素等杂质,设计了硫酸盐法蒸煮和预水解—硫酸盐法蒸煮两种工艺。

5.1.1.1 硫酸盐法蒸煮

由于在高温强碱的作用下,纤维素不可避免地要受到一定程度的损失,这就要求在蒸煮过程中,既要除去木素和半纤维素,又要尽可能地使纤维素少受损伤。考虑到这些因素以及成本等诸多原因,先试验了硫酸盐法蒸煮工艺。实验中选用氢氧化钠和硫化钠作为蒸煮用化学药剂,蒸煮工艺参数见表 5-1。

表 5-1 竹渣蒸煮工艺

工艺	用碱量 (Na ₂ O%)	硫化度 (Na ₂ S%)	最高温度 (℃)	升温时间 (h)	保温时间 (h)	浴比
参数	11	20	160	2	2	1:4

竹渣和蒸煮后所得到的粗制浆成分比较,见表 5-2。可知,经过蒸煮后,粗制浆中木素含量显著降低,占到总含量的 5%左右,这部分要在后续加工中继

续去除。但半纤维素含量仍然较高，纤维素含量较低。所以，仅通过此道蒸煮工序难以达到后续加工要求，有必要对蒸煮工艺进行改进。^[18-19, 30-36]

表 5-2 竹渣和粗制浆成分比较

试样	纤维素 (%)	半纤维素 (%)	木素 (%)	灰分 (%)
竹渣	37.21	21.62	30.23	0.58
粗制浆	70.00	10.68	4.96	1.14

5.1.1.2 预水解硫酸盐法蒸煮

通过对粗制浆成分分析可知，半纤维素含量较高，且含有一定比例的木素。因此，设计在蒸煮前对竹渣进行预水解处理，即在一定的温度和压力条件下，将竹渣用水进行高温处理。在这一处理过程中，竹渣中的部分半纤维素水解溶出，而未溶出的半纤维素也会发生结构上的变化，有利于在后续加工过程中溶出。木素也会在预水解过程中部分溶出，并且，随着一部分半纤维素和木素的溶出，纤维结构变得松软，这有利于后续加工过程中药液的渗透。另外，蒸煮之前的预水解，还可以使竹纤维的初生胞壁受到一定程度的破坏，这对提高浆粕的反应性能有利。预水解工艺参数见表 5-3，硫酸盐法蒸煮浆与预水解硫酸盐法蒸煮浆的甲纤含量对比见表 5-4。

表 5-3 预水解工艺参数

工艺	温度 (°C)	时间 (min)	浴比	备注
参数	145	120	1:6	预水解完后，充分水洗

表 5-4 不同蒸煮工艺对甲纤含量的影响

浆粕	预水解硫酸盐蒸煮浆	硫酸盐蒸煮浆
甲纤含量 (%)	75	70

由表 5-4 可见，在蒸煮前采用预水解处理，可使得浆粕甲纤含量有所提高，采用预水解处理得到的粗制浆，要比未经预水解处理得到的粗制浆性能好。^[18-19, 30-36]

5.1.2 粗制浆的精练

由前面的数据分析可见，仅通过预水解处理及硫酸盐法蒸煮，粗制浆中甲纤含量仍然较低。若用原方法强化工艺或用原工艺进行二次蒸煮，则又会造成纤维素的剧烈降解，使得聚合度急剧下降。因此，设计了利用条件缓和的精练工艺对

浆粕进行处理,并确定出最佳的精练工艺。精练工艺升温操作曲线见图 5-1,工艺参数见表 5-5。

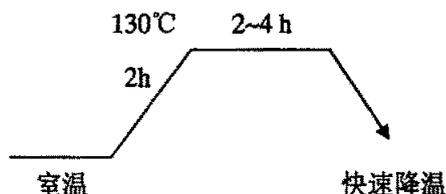


图 5-1 精练工艺曲线

表 5-5 粗制浆的精练工艺参数

序号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
用碱量(以 Na ₂ O%计)	4	6	8	4	6	8	6	4
硫化度(以 Na ₂ O%计)	5	5	5	10	10	10	10	5
精练得率(%)	94	88	89	96	94	91	90	92
精练后浆粕甲纤含量(%)	89.0	90.0	90.5	88.0	88.5	90.0	87.5	90.0

注:精练浴比为 1:4,升温时间 2h,保温时间 2h(8[#]保温 4h)。精练后维持蒸煮液 pH 值不低于 12;7[#]为硫酸盐浆,其它为预水解硫酸盐浆。

由表 5-5 可见,2[#]、3[#]、6[#]三个实验方案得率低,除杂效果好,甲纤含量较高。结合实验参数,并考虑到生产中的可操作性及生产成本等综合因素,选择了 3[#]、6[#]两个方案进行后续工序的优化实验设计。^[37]

5.1.3 精练浆的三段漂

5.1.3.1 氯化

为了进一步去除浆粕中的残余木素,还要对浆粕进行氯化 and 碱处理。在碱性介质中,木素被氯化,生成氯化木素,然后再用碱处理浆粕,使氯化木素溶解到碱溶液中而除去。用氯量和氯化时间根据未漂浆的木素含量来控制。在研究中,以蒸煮后浆粕为对象,变换用氯量,以优化工艺。实验结果如表 5-6 所示。

表 5-6 氯化处理工艺及实验结果

用氯量(对绝干浆%)	甲纤含量(%)	聚合度
2.1	75.5	浆粕溶解不良
10	78.5	761
18	78.0	713

注:处理温度为室温;时间 40 分钟。

从表 5-6 可以看出：不同的氯化条件，得到的甲纤含量不同。用氯量为 10% 和 18% 的处理条件得到的结果相差不大；但用氯量较低时，得到的甲纤含量较低。通过比较不同处理条件下得到的纤维素聚合度，在用氯量 10% 左右的条件下处理，聚合度可以满足后续纺丝的要求。所以，选择中等的氯化处理条件（用氯量 10%）。

5.1.3.2 碱处理

这一步与氯化段相配合，以除去浆粕中残余木素。另外，还可去除浆粕中的有色物质，改善白度，提高浆粕的甲纤含量。在温和碱处理条件下，能去除大部分木素。在多段漂白中，碱处理段的用碱量随氯化用氯量而定。具体工艺参数见表 5-7。

表 5-7 碱处理工艺条件

工艺	用碱量 (%)	温度 (°C)	时间 (min)	干浆浓度 (%)
参数	10	90	90	10

5.1.3.3 次氯酸盐漂白

次氯酸盐补充漂白的目的，就是要进一步除去浆粕中残余的木素和有色杂质，以提高浆粕白度。同时，还可以调节浆粕中纤维素的分子量分布，使其更加集中。漂白过程中，纤维素不可避免会发生氧化降解，因此，必须选择合理的条件使其降解程度降低到最小。选择 3[#]、6[#] 两种精练工艺处理后的浆粕，在用氯量为对绝干浆 10% owf 条件下氯化，进行三段漂实验，漂白工艺如表 5-8 所示，漂白结果见表 5-9。

表 5-8 漂白工艺参数

工艺	用氯量 (%)	温度 (°C)	时间 (min)	干浆浓度 (%)
参数	4.9	40	60	6

表 5-9 精练后浆粕的漂白结果

序 号		3 [#]	6 [#]
漂白得率 (%)		83.4	84.8
甲纤含量 (%)		91.0	90.5
白度值 (%)		67.42	65.30
聚合度	漂白前	842	796
	漂白后	680	620

由表 5-9 的数据可见,漂白工序对纤维的质量有一定损失,这意味着纤维素聚合度有一定程度的下降,3[#]、6[#]漂白损失率相差不大,甲纤含量有了一定程度的提高;得到的 3[#]漂白浆白度值比 6[#]稍高;漂白后浆粕聚合度有所下降。依据粘胶生产的要求,应选择白度好、分子量分布均匀、聚合度较高的浆粕,3[#]试样的工艺较为合理,因此生产性大试以 3[#]工艺做为试验的依据。

三段漂以后,紧跟着的是烘干工序。烘干的目的是为了使漂白后的浆粕便于储存和运输。但值得注意的是,烘干温度会影响到纤维素的结晶状况,从而对纤维素的反应性能有很大影响。烘干温度设定为 70℃。

5.2 生产性大试

试验方案设计(参考 3[#]实验工艺):

8 号工艺: 预水解→蒸煮→水洗→精练→水洗→简化三段漂→水洗

9 号工艺: 蒸煮→水洗→精练→水洗→简化的三段漂→水洗

5.2.1 粗制浆的制备

5.2.1.1 8 号工艺的执行

(1) 工艺流程(预水解、蒸煮一步法):

投料(竹渣、水) → 100℃ 运转 1h → 升温至 0.3MPa 运行 1h → 冷却至 50~80℃ → 加药液(烧碱、硫化钠溶液) → 运转 0.5h → 1h 内升温至 140℃ → 保温 1h → 0.5h 内升温至 170℃ → 保温 2h 降温冷却 → 大放汽 → 排料 → 水洗。

(2) 升温曲线:

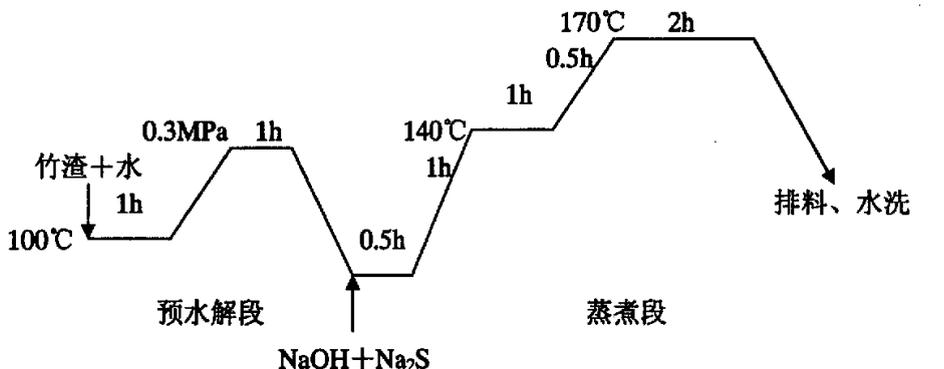


图 5-2 8 号工艺的蒸煮升温曲线

(3) 工艺参数:

表 5-10 8号工艺试验参数

鲜竹渣重量 (t)	竹渣含潮率 (%)	预水解段 浴比	用碱量 (Na ₂ O%计)	硫化度 (Na ₂ O%计)	蒸煮段 浴比
4	18	1:3	12	20	1:4

注: ①试验所用竹渣为 1~2 年生鲜慈竹经榨取竹沥水后的剩余物, 榨汁率一般为 25~35%, 此次实验所用竹渣榨汁率为 30%, 竹渣仍含水 18%。

②氢氧化钠和硫化钠配成溶液后与水一起加入到蒸球中。

5.2.1.2 9号工艺的执行

(1) 工艺流程 (未预水解):

投料(竹渣、水、药液) → 运转 0.5h → 1h 内升温至 140℃ → 保温 1h → 0.5h 内升温至 170℃ → 保温 2h → 降温冷却 → 排料 → 水洗。

(2) 升温曲线:

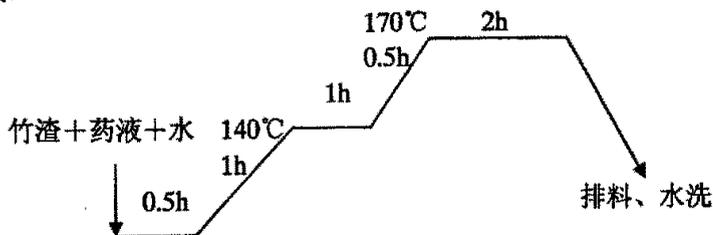


图 5-3 9号工艺的蒸煮升温曲线

(3) 工艺参数:

表 5-11 9号工艺试验参数

鲜竹渣重量 (t)	竹渣含潮率 (%)	用碱量 (Na ₂ O%计)	硫化度 (Na ₂ O%计)	蒸煮段 浴比
4	18	12	20	1:4

注: 同表 5-10 的注①②。

5.2.1.3 粗制浆得率

8、9号工艺蒸煮粗制浆得率如表 5-12 所示。大试蒸煮所得到的粗制浆得率为 50%, 与实验室蒸煮粗制浆得率 50.48% 相差不大。这也为大生产提供了依据。

表 5-12 8、9号工艺蒸煮粗制浆得率

湿浆重 (t)	粗制浆 含水率 (%)	绝干竹渣重 (t)	粗制浆 得率 (%)
6.6	75	3.3	50

5.2.2 粗制浆精练

将 8 号、9 号工艺获得的粗制浆经过洗涤后，运回蒸球再进行精练处理，8、9 号浆粕精练工艺相同。

(1) 工艺流程：

投料(粗制浆) → 50℃ 运转 0.5h → 加料(药液、水) → 运转 0.5h
 → 1h 内升温至 140℃ → 保温 1h → 0.5h 内升温至 165℃ →
 保温 2h → 降温冷却 → 排料 → 水洗。

(2) 升温曲线：

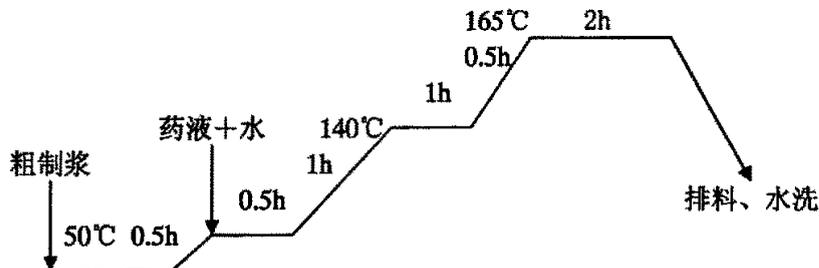


图 5-4 粗制浆精练的升温曲线

(3) 工艺参数：

表 5-13 粗制浆精练的工艺参数

粗制浆(绝干浆) 重量 (t)	用碱量 (Na ₂ O%计)	硫化度 (Na ₂ O%计)	精练段 浴比
1.65	8.5	6	1:4

蒸煮段、精练段锰值及残碱值的对比见表 5-14 中的数据。

表 5-14 8、9号工艺蒸煮及精练段锰值和残碱值对比

不同工序		8号工艺		9号工艺	
		锰值	残碱(g/L)	锰值	残碱(g/L)
蒸煮	保温2h后	16.8	3.8	21.3	2.6
	保温5.5h后	22.7	2.2	21.0	1.6
精练	保温2h后	16.0	10.1	16.8	9.4

由表 5-14 可见：蒸煮段随着保温时间的延长，锰值升高，残碱含量降低。表明随着时间的延长，分解的木素又重新聚合到纤维上，从而消耗了碱。由于蒸煮保温时间过长，达到了 7.5h 左右，导致粗制浆颜色变深，木素分解产生的无色发色基团被氧化成为高度有色的发色基团^[18]。精练段 8、9 号工艺锰值及残碱值差别不大，表明 8、9 号工艺精练的效果相差不大。

注：锰值是浆粕蒸煮程度的一种相对表示，锰值高表明浆粕蒸煮程度低，脱木素较少。

5.2.3 精练浆的三段漂

实验室中采用 CEH 三段分开漂白的工序，大试时 CE 段合二为一（即氯化后不经过水洗，直接进行下步碱抽提，然后水洗），为改良的三段漂工艺（也称简化三段漂）。

漂白段总流程：进浆→氯化→碱抽提→水洗→放水、升温、加药→次氯酸盐漂白→水洗→漂白结束。

氯化/碱处理(C/E)段的升温曲线为：

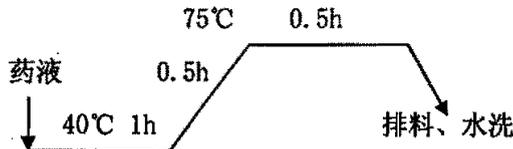


图 5-5 氯化/碱处理段升温曲线

(1) 氯化(C)段：

① 设备：转鼓式漂白池。

② 药液组成：氯水+氢氧化钙(漂液浓度 33.9g/L，有效氯含量[Cl]为 30%)

反应式为： $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2$

③ 工艺参数：

表 5-15 8、9 号工艺氯化工艺参数

工艺序号	8 号	9 号
氯化前锰值	16.0	16.8
浆浓(%)	4.87	5.06
温度(°C)	40	40
pH 值	10~11	10~11
时间(h)	1	1

注：用氯量为 10%(占总漂白段用氯量的 70%，与实验室用氯量接近)，用氯量按锰值进行计算。

(2) 碱处理(碱抽提 E)段

- ① 设备：转鼓式漂白池。
- ② 药液组成：氢氧化钙
- ③ 工艺参数：

表 5-16 8、9号工艺碱处理段工艺参数

指标	浆浓(%)	温度(°C)	pH 值	时间(h)
参数	5	75	12	1

(3) 漂白(H)段

表 5-17 8、9号工艺漂白段工艺参数

指标	用氯量(%)	浆浓(%)	温度(°C)	pH 值	时间(h)
参数	5	5	40	7~8	1.5

5.3 实验室小试和生产性大试实验结果对比分析

在本章的研究中，先在实验室中对竹渣进行小试，小试成功后，将优化工艺推广到工厂的大试，但是由于各种原因，小试和大试的工艺并不完全对应，有些地方甚至相差较大，从而造成了实验室精制浆粕和生产性大试精制浆粕的性能有一定的差异。

表 5-18 从甲纤含量、聚合度、白度、铁质含量等几个方面，对精制浆粕的性能指标作了对比分析。

表 5-18 不同工艺制备的精制浆粕性能对比

精制浆粕	实验室	8号工艺浆	9号工艺浆	一等品标准
甲纤含量(%)	91.0	82.0	80.0	91
聚合度	680	671	875	500±20
白度(%)	67.42	68.29	62.58	81
铁含量(ppm)	—	182.46	249.52	20

由表 5-18 中的数据对比可见：

① 实验室制得的精制浆粕能够满足一等品的质量要求，但是对于工厂 8 号和 9 号浆粕来说，甲纤含量距指标的要求还有一段距离，这有待于在后面的加工中进一步提高。

② 无论是实验室还是工厂制备的浆粕，聚合度均高于标准。这样，即使在

后续的加工过程中聚合度有所下降，还是能够达到标准的。

③ 浆粕白度值均较低，离一等品要求的 81% 差距较大，这要通过下面章节中的过氧化氢漂白来提高浆粕的白度。生产性大试粗制浆颜色较深是由于，保温时间过长，达到了 7.5h 左右，超过设计时间 5.5h 左右。这样，分解的木素大分子之间又会发生缩合反应，重新成为分子更大的木素，在纤维素的表面上聚合，难以再溶解于碱液中，致使木素含量过高，浆粕的甲纤含量相对变低，给后续生产造成困难。并且，随着反应时间的延长，反应体系中会有一些无色的发色基团生成，这种无色发色基团能被氧化成为高度有色的基团，使得粗制浆颜色变深，这也给后面的漂白带来了一定的难度^[18,20]。这些结果从蒸煮后的残碱含量和粗制浆的锰值都可得出。

④ 铁含量严重超标。这是由于，蒸煮后排料，直接用泵通过铁管抽到下道洗料池中(洗料池为水泥壁、两层铁丝网过滤结构)，从而使制备的浆粕铁含量超标严重，对后续生产加工不利。要进一步去除铁杂质，降低铁含量至合格的范围内。如何将浆粕中的铁含量去除到标准要求的范围内，需要进一步研究。

本章小结：

① 实验室对竹渣制备竹浆粕进行了小试，测试结果表明，制得的精制浆粕基本能够满足一等品的质量要求。

② 在实验室优化工艺的基础上，进行了生产性大试。从大试的结果来看，浆粕的甲纤含量、白度值及铁含量等指标与标准要求相差较大，这有待于进一步得到改善。

③ 通过实验室小试和生产性大试的工艺与结果的对比，分析了大试浆粕质量较差的原因。

第六章 生物酶对提高浆粕甲纤含量的影响

生产性大试制备的浆粕甲纤含量较低（见表5-18），距粘胶纤维用竹浆粕一等品的质量要求（91%）相差较大。为了去除杂质，纯化浆粕，以提高甲纤含量，下面的实验中选用了三种酶对浆粕进行处理，实验结果表明，酶对去除浆粕中的杂质，纯化浆粕，能够起到较好的效果。酶处理操作简单易行，反应条件温和，对工艺要求不是特别严格，反应可控性强，并且用量少，反应速度快，是改善浆粕质量的一条理想途径。

注：本章实验中所用到的浆粕，没有特别指出的均为9号工艺浆粕。

6.1 酶提高浆粕甲纤含量有效性的研究

6.1.1 酶处理效果分析

为了研究酶对半纤维素的作用能力，选择了木聚糖酶NS29009对普通造纸竹浆（工厂漂白浆粕）与9号浆粕进行了对比研究，实验结果见表6-1。

表6-1 对酶处理效果的探讨

测试项目	工厂漂白浆粕		9号浆粕	
	处理前	处理后	处理前	处理后
得率(%)	—	90.37	—	91.20
甲纤含量(%)	84	86	80	82
聚合度	866	801	875	814

注：浆浓 10%；酶用量 0.1%；处理时间 1h；pH值 7；温度 50℃；失活条件 15g/L 双氧水处理1h。

由表6-1可知：

- ① 经酶处理后，浆粕重量有所损失，这表明在反应过程中有物质被去除。
- ② 酶处理对半纤维素的去除有效果。但是甲纤增加幅度并不大，所以必须对酶处理的最佳工艺进行摸索，以期达到较好的处理效果。
- ③ 酶处理后聚合度虽稍有下降，但聚合度值仍然较高。这是由于木聚糖酶仅对木聚糖起催化分解的作用，不会损伤纤维素，表现为聚合度没有发生较大程度的变化。

6.1.2 失活条件分析

上述酶处理对改善浆粕质量具有一定的影响,为了得到较好的处理效果,需对酶处理条件进行仔细分析,以制定适宜的酶处理工艺。酶处理反应结束后,都有失活工序,其目的是为了终止反应。诺维信公司推荐的失活条件是用高浓度双氧水,研究中用沸水来代替,考察对实验结果有无影响,工艺条件及实验结果见表6-2。

表6-2 酶用量和失活条件对实验结果的影响

序号	酶用量	酶失活条件	甲纤含量(%)	白度值(%)
1	0	(原样)	80.0	62.58
2		双氧水	79.5	68.32
3	0.3‰	沸水	84.5	64.47
4		双氧水	82.5	69.99
5	0.3%	沸水	85.0	65.78
6		双氧水	84.0	68.93

注:处理温度为 50℃;处理时间为 1h; pH值为 7。

由表6-2可见:

① 酶处理可使浆粕甲纤含量有一定程度的提高,增大酶用量对半纤维素的去除有利。

② 通过对比失活条件可见,使用双氧水失活,因氧化作用会使甲纤含量稍有降低。

③ 双氧水处理能较大幅度地提高浆粕白度(双氧水漂白),而酶处理能提高浆粕甲纤含量。这为我们对浆粕的加工处理提供了一条途径,即采用酶处理(X)→双氧水漂白(P)或双氧水漂白(P)→酶处理(X)的工艺来改善浆粕质量。

6.1.3 水洗效果对甲纤含量的影响

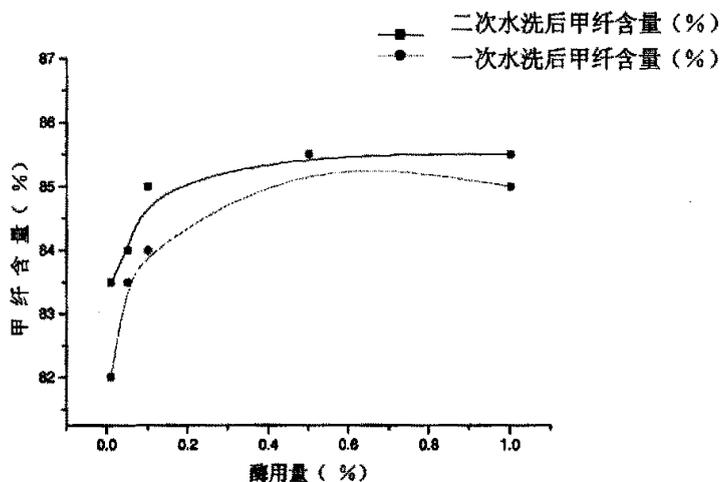


图 6-1 洗涤效果对甲纤含量的影响

注：浆浓 10%；处理温度为 50℃；pH 7；时间 1h；沸水失活。

由图6-1可见：经过酶处理的浆粕在蒸馏水中浸泡1h后，再用蒸馏水充分洗涤三次，烘干后再测试一次甲纤含量，发现充分洗涤有益于甲纤含量的提高。可见，酶处理后若洗涤不净，残留的短链段的半纤维素类杂质会对实验结果造成影响。

6.2 影响酶处理效果的因素分析

为了去除浆粕中的半纤维素类杂质，选择了木聚糖酶NS29009、木聚糖酶HC、Novozym 863等三种酶对浆粕进行处理，对影响处理效果的因素作了深入细致的剖析，并结合实验结果选择了处理效果较好的酶留待后续加工中使用。

6.2.1 木聚糖酶NS29009

6.2.1.1 酶用量的影响

由图6-2可见：酶用量较小时，甲纤含量随酶用量增加而增大。当酶用量增大到0.5%时，对浆粕的去除杂质效果较好。随着酶用量的进一步增大，甲纤含量不再发生较大幅度的变化。所以，酶用量不能太低，选择在0.5%左右时较为适宜。

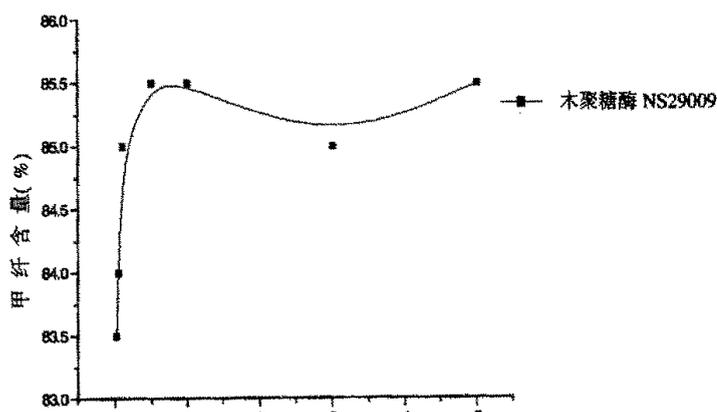


图 6-2 酶用量对甲纤含量的影响

注：浆浓 10%；处理温度为 50℃；pH 7；时间 1h；沸水失活。

6.2.1.2 pH值的影响

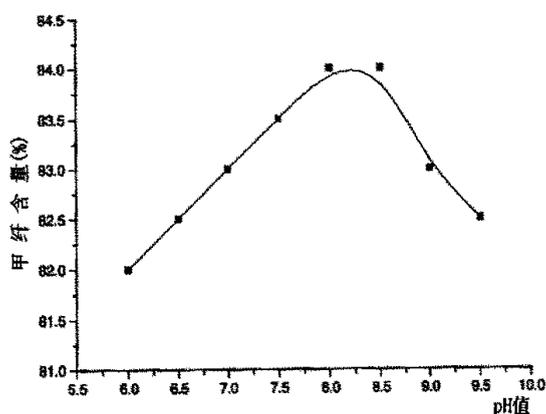


图6-3 pH值对甲纤含量的影响

注：① 酸性条件用HAc调节，碱性条件用NaOH调节。

② 处理条件：酶用量 0.5%；浆浓 10%；时间 1h；温度 50℃；沸水失活。

由图6-3可见，当pH值小于8.5时，随着pH值增加，甲纤含量呈上升趋势。当pH值大于8.5时，甲纤含量随着pH值增加而下降。这是因为酶的活性受pH值影响较大，在一定pH条件下，酶表现出最大活力，此时的pH值称为酶的最适pH值，高于或低于此pH值，活性均降低。如图中钟形曲线所示，pH值在8.5左右时，酶的活性大，催化效率高，酶处理效果好。所以，该酶在提高浆粕甲纤含量时的适宜使用pH值为8.5。

6.2.1.3 温度的影响

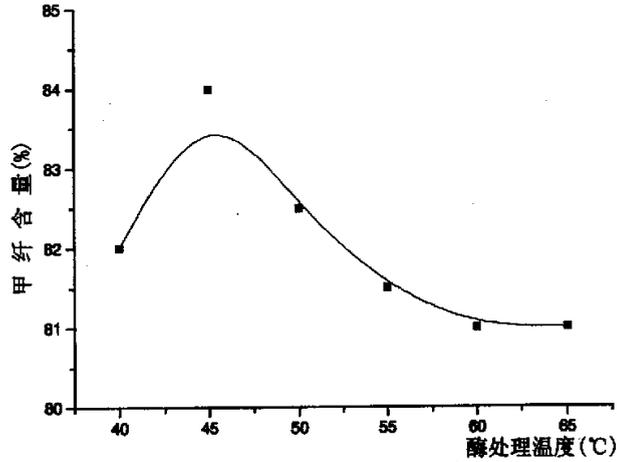


图 6-4 温度对甲纤含量的影响

注：酶用量 0.5%；浆浓 10%；pH 7；时间 50min；沸水失活。

由图6-4可见，当处理温度小于45°C时，随着温度升高，甲纤含量呈上升趋势。当处理温度大于50°C时，甲纤含量随着温度升高而下降。即处理温度在45-50°C时，该酶对提高浆粕甲纤含量的效果较好。

6.2.1.4 时间的影响

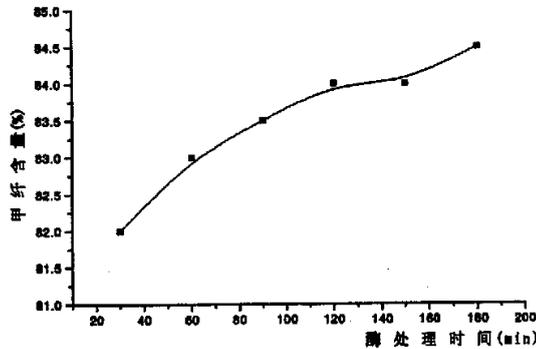


图 6-5 时间对甲纤含量的影响

注：酶用量 0.5%；浆浓 10%；pH 7；温度 50°C；沸水失活。

由图6-5可见，显然酶处理时间越长，反应越充分。综合加工效率考虑，酶处理时间选择在120min左右为宜。

综上所述,木聚糖酶NS29009的应用条件为:浆浓 10%;酶用量 0.5%;pH 8.5;时间 120min;温度 50℃;沸水失活。甲纤含量由80%提高了4-5个百分点。

6.2.2 木聚糖酶HC

木聚糖酶Pulpzyme HC主要用在造纸工业,用来减少硫酸盐浆漂白中所需的化学漂白剂。在本研究中,拟将其应用于分解木聚糖,以提高甲纤含量,改善浆粕的质量。

6.2.2.1 酶用量的影响

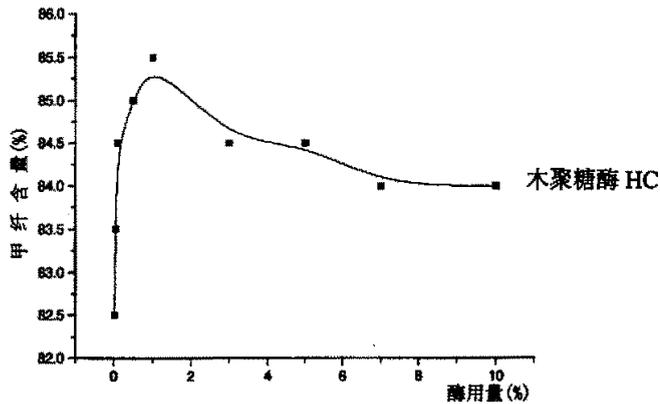


图 6-6 酶用量对甲纤含量的影响

注:浆浓 10%; pH 7; 时间 1h; 温度 50℃; 沸水失活。

由图6-6可见,经过酶处理后,甲纤含量都有所提高。当酶浓度范围小于0.5%时,甲纤含量随酶用量的增加变化较大。当酶浓度大于1%时,随着酶用量的增加,甲纤含量不再提高。所以,酶用量在0.5-1%时,处理效果较好。

6.2.2.2 pH的影响

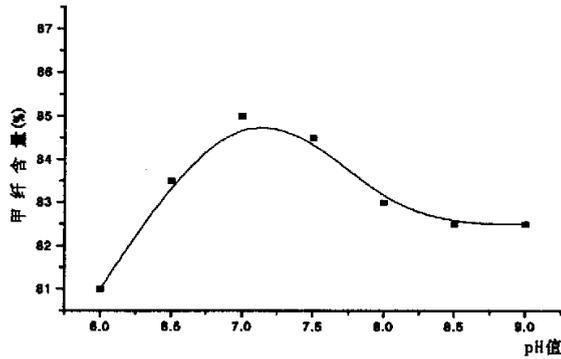


图 6-7 pH 值对甲纤含量的影响

注：① 酸性条件用HAc调节，碱性条件用NaOH调节。

② 处理条件：酶用量 0.5%；浆浓 10%；时间 1h；温度 50℃；沸水失活。

由图6-7可见，当pH值小于7.0时，随着pH值增加，甲纤含量呈上升趋势；当pH值大于7.5时，甲纤含量随着pH值增加而下降。这表明，pH值在7-7.5左右时，酶处理效果较好。所以，该酶对提高浆粕甲纤含量的适宜应用pH值为7-7.5。

6.2.2.3 温度的影响

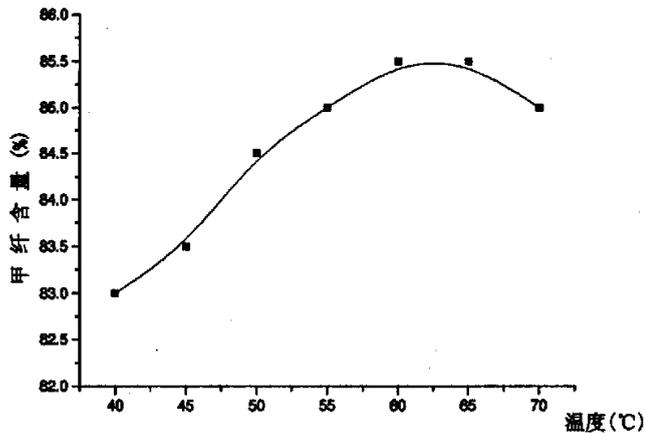


图6-8 温度对甲纤含量的影响

注：酶用量 0.5%；浆浓 10%；pH 7；时间 50min；沸水失活。

由图6-8可见，当处理温度小于60℃时，随着温度增加，甲纤含量呈上升趋势；当处理温度大于60℃时，随温度上升甲纤含量呈下降趋势，即处理温度在60℃左右时，效果较好。所以，该酶在提高浆粕甲纤含量时的适宜温度为60℃。

6.2.2.4 时间的影响

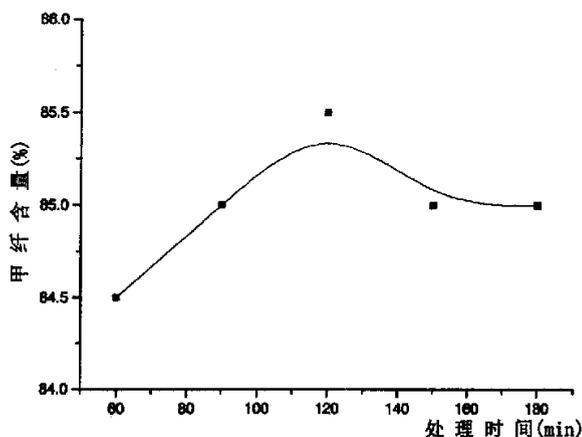


图 6-9 时间对甲纤含量的影响

注：酶用量 0.5%；浆浓 10%；pH 7；温度 50℃；沸水失活。

由图6-9可见，当处理时间达到120min后，甲纤含量已不再提高。所以，处理时间在120min左右效果较好。

综上所述，木聚糖酶HC的应用条件为：酶用量0.5-1%；pH值7-7.5；处理温度60℃左右；时间120min。甲纤含量提高了4-6个百分点。^[20-4]

6.2.3 Novozym 863

6.2.3.1 酶用量的影响

由图6-10可见，经过酶处理后，甲纤含量都有不同程度的提高。当酶用量在0-0.5%时，甲纤含量提高的程度较明显。当酶浓度大于1%时，随着酶用量的增加，甲纤含量不再提高。所以，酶用量在0.5%时，效果较好，甲纤含量提高4个百分点左右。

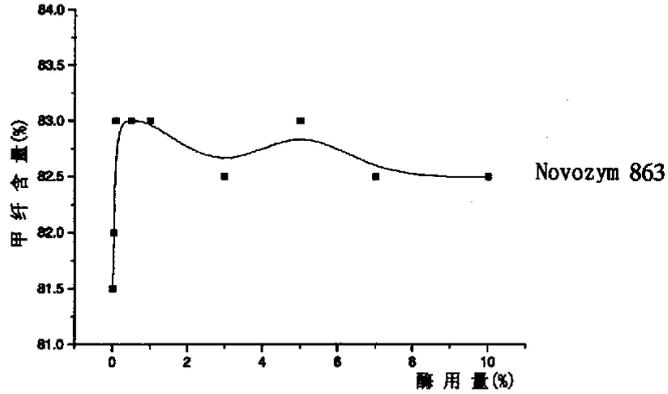


图 6-10 酶用量对甲纤含量的影响

注：浆浓 10%；pH 6-7；时间 1h；温度 50℃；沸水失活。

6.2.3.2 pH值的影响

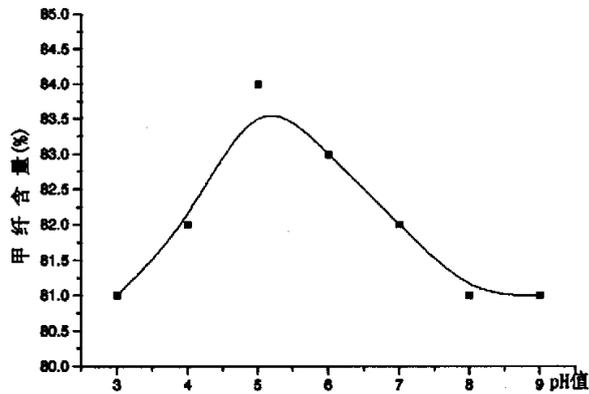


图 6-11 pH 值对甲纤含量的影响

注：① 酸性条件用HAc调节，碱性条件用NaOH调节。

② 处理条件：酶用量 0.5%；浆浓 10%；时间 1h；温度 50℃；沸水失活。

从图6-11可知，当pH值小于5.0时，随着pH值的升高，甲纤含量呈上升趋势。当pH值大于5.0时，甲纤含量呈下降趋势。这表明，pH值在5.0左右时，酶处理效果较好。所以，该酶的适宜使用pH值为5.0-5.5，偏弱酸性。

6.2.3.3 温度的影响

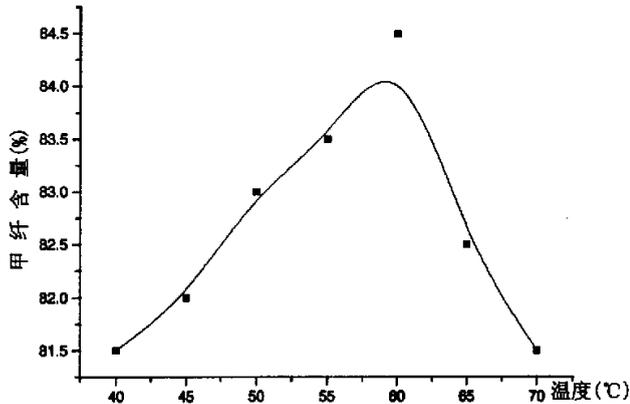


图 6-12 温度对甲纤含量的影响

注：酶用量 0.5%；浆浓 10%；pH 7；时间 50min；沸水失活。

由图6-12可见，当处理温度小于60℃时，随着温度的升高，甲纤含量呈上升趋势。但当处理温度大于60℃时，甲纤含量呈下降趋势。即处理温度在60℃左右时，效果较好。所以，该酶在提高浆粕甲纤含量时的适宜处理温度为60℃。

6.2.3.4 时间的影响

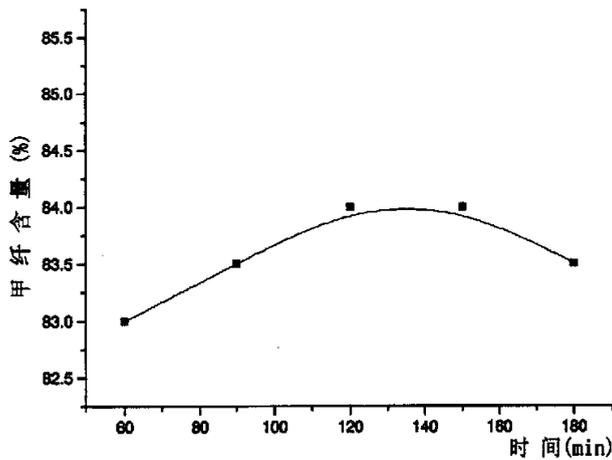


图6-13 时间对甲纤含量的影响

注：酶用量 0.5%；浆浓 10%；pH 6；温度 50℃；沸水失活。

由图6-13显而易见，酶处理时间达到120min时，处理效果较好，此时再延长反应时间甲纤含量不再提高。所以，该酶的处理时间在120min左右为宜。

综合图6-10到6-13可知, Novozym 863酶的应用条件为: 酶用量在0.5% ; pH值5.0-5.5; 处理温度60℃左右; 时间120min, 甲纤含量提高了4个百分点。

木聚糖酶NS29009、木聚糖酶HC、Novozyym 863等三种酶对浆粕中杂质的去除效果及处理工艺如表6-3所示。从表6-3中可见, 木聚糖酶HC的处理效果较好, 在后续加工中可以优先选择。

表6-3 几种酶的处理工艺及处理效果对比

酶 \ 工艺参数	浆浓 (%)	酶用量 (%)	pH 值	时间 (h)	温度 (℃)	失活条件	甲纤含量提高 (%)
木聚糖酶NS29009	10	0.5	8.5	2	50	沸水	4-5
木聚糖酶HC	10	0.5	7	2	60	沸水	4-6
Novozyym 863	10	0.5	5	2	60	沸水	4

6.3 实验工艺检验

6.3.1 单一酶处理

通过单因素实验, 可以得到较好的酶处理工艺, 为了验证综合因素对浆粕处理效果的影响, 在现有实验数据和结论的基础上, 对8号浆粕、9号浆粕、工厂漂白浆以及预水解硫酸盐粗制浆进行处理, 工艺参数见表6-3, 实验结果见表6-4。

表6-4 单一酶处理浆粕实验结果对比

甲纤(%) \ 酶组合	浆粕	8号未	8号	9号未	9号	工厂漂白	工厂漂白	未经酶处理 的粗浆	预水解硫酸 盐粗浆处理
		处理浆	处理	处理浆	处理	未处理浆	处理浆		
木聚糖酶NS29009			86.5		84.5		88.5	75.0	78.5
木聚糖酶HC	82.0		87.5	80.0	85.5	84.0	89.5		80.0
Novozyym 863			86.0		84.5		88.0		79.0

由表6-4可得出如下实验结论:

① 经木聚糖酶NS 29009处理, 8、9号浆, 工厂漂白浆粕, 预水解硫酸盐粗制浆的甲纤含量都有所提高。

② 经木聚糖酶HC处理, 8、9号浆, 工厂漂白浆粕, 预水解硫酸盐粗制浆的甲纤含量都有所提高, 效果比木聚糖酶NS29009略好。

③ 经Novozyym 863处理, 8、9号浆, 工厂漂白浆粕, 预水解硫酸盐粗制浆的甲纤含量都有所提高, 效果较木聚糖酶NS29009稍差一些。

所以,在后续加工中可选择木聚糖酶HC对浆粕进行处理,处理工艺见表6-3,以最大程度地去除浆粕中的木聚糖等杂质,来达到纯化浆粕的目的。

6.3.2 混合酶的工艺检验

用单一酶对浆粕进行处理,虽然可以提高甲纤含量,改善浆粕质量,但就处理效果来看,还未达到我们预期的目的。为此,研究中设计了将不同种类的酶进行组合的实验。考虑到使用的适宜酶用量,以及其它诸多因素,将木聚糖酶NS29009与木聚糖酶HC,以及Novozym 863与木聚糖酶HC进行组合,获得了较好的实验效果。

表6-5 混拼实验处理前后浆粕甲纤含量对比

甲纤(%) 酶组合	浆粕	8号未	8号	9号未	9号	工厂漂白	工厂漂白	未经酶处	预水解硫
	处理浆	处理浆	处理浆	处理浆	处理浆	未处理浆	处理浆	理的粗浆	酸盐粗浆
NS29009与木聚糖 酶HC的混合 I	82.0	88.0	80.0	87.0	84.0	90.5	75.0	81.5	
Novozym 863与酶 HC的混合 II		87.0		86.5		88.5		81.0	

注: ① 混合 I 工艺条件为: 浆浓10%; 酶用量0.5%(两种酶各占一半的比例); pH 8(两种酶都偏碱性); 时间1h; 温度55℃(综合考虑两种酶的适宜处理温度); 沸水失活。
② 混合 II 工艺条件为: 浆浓10%; 酶用量1%(不同酶, 各占50%比例); pH 7(考虑到两种酶使用的适宜pH值不同, 综合后选中性); 时间1h; 温度60℃; 沸水失活。

由表6-5可得出如下实验结论:

① 经木聚糖酶NS29009与木聚糖酶HC拼混后进行酶处理实验, 8、9号浆粕, 工厂漂白浆粕, 预水解硫酸盐粗制浆粕的甲纤含量都有较大幅度提高, 效果比用单一酶处理要好。

② 经Novozym 863酶与木聚糖酶HC拼混后对浆粕进行处理, 8、9号浆粕, 工厂漂白浆粕, 预水解硫酸盐粗制浆粕的甲纤含量都有较大程度的提高, 效果比用单一酶处理好, 但不如木聚糖酶NS29009与木聚糖酶HC拼混的处理效果好。

所以, 推荐使用的酶处理方法为: 将木聚糖酶 NS29009 与木聚糖酶 HC 混合后对浆粕进行处理。处理的工艺参数为: 浆浓 10%; 酶用量 0.5%(木聚糖酶 NS29009 与木聚糖酶 HC 各占 50%); pH 8 (两种酶都偏碱性); 时间 1h; 温度 55℃(综合考虑两种酶处理的适宜温度); 沸水失活。

本章小结:

① 对比双氧水失活与沸水失活可知,使用双氧水失活会使浆粕甲纤含量稍有降低;沸水失活方便快捷,对浆粕损伤小,且可达到失活的效果。

② 水洗充分可以将残留的短链段的半纤维素类杂质去除净,从而相应地提高浆粕甲纤含量。

③ 经过三种酶分别处理后,四种浆粕的甲纤含量都有不同程度的提高,对于同一种酶而言,浆粕的甲纤含量提高幅度接近。

④ 对于同一种浆粕,经过不同的酶处理后,木聚糖酶HC的处理效果最好,甲纤含量提高的幅度最大,在后续加工中可选择木聚糖酶HC对浆粕进行处理;其次是木聚糖酶NS 29009;Novozym 863酶的处理效果相对较差。处理工艺为:

工艺参数 酶	浆浓 (%)	酶用量 (%)	pH 值	时间 (hr)	温度 (°C)	失活 条件
木聚糖酶NS29009	10	0.5	8.5	2	50	沸水
木聚糖酶HC	10	0.5	7	2	60	沸水
Novozym 863	10	0.5	5	2	60	沸水

⑤ 木聚糖酶 NS29009 与木聚糖酶 HC 拼混, Novozym 863 酶与木聚糖酶 HC 拼混后对浆粕进行处理,几种浆粕的甲纤含量都有较大程度的提高,效果比用单一酶处理要好。木聚糖酶 NS29009 与木聚糖酶 HC 的拼混效果相对较好,可在后续加工过程中使用。拼混处理工艺为:浆浓 10%;酶用量 0.5%(木聚糖酶 NS29009 与木聚糖酶 HC 各占 50%);pH 8;时间 1h;温度 55°C;沸水失活。

第七章 精制浆漂白的研究

竹子中木素含量较高,色素多而深,竹浆属于难漂浆种。浆粕经过精制以后,白度仍然难以达到要求,而浆粕白度又是粘胶生产中的一项重要指标,粘胶纤维用浆粕一等品的白度值要达到 81% (ISO 白度值),而 8 号、9 号浆以及工厂漂白浆粕难以达到这一要求,如表 7-1 所示。如何提高浆粕白度,又要保证浆粕聚合度在合适的范围水平,还要保证甲纤含量不致于降低,是值得深入研究探讨的问题。

前期对 CEH (氯化→碱处理→氯漂) 三段漂做了一系列深入研究,但从实验效果来看,还难以满足我们对浆粕白度的要求。考虑到双氧水漂白简单易行、价格便宜,并且对环境不会造成太大的污染,属于一种较为环保的漂白方法,所以,重点对双氧水漂白进行探讨。

表 7-1 几种浆粕的白度值

浆 粕	8 号浆	9 号浆	工厂漂白浆
白度值(%)	68.29	62.58	63.58

注:本章实验中所用到的浆粕,没有特别指出的均为9号工艺浆粕。

7.1 单纯双氧水漂白

表 7-2 9 号浆粕漂白前后白度值对比

浆 粕	9 号浆粕	9 号浆粕漂白后
白度值(%)	62.58	76.44

注:浆浓 10%; 双氧水 3%(owf); 硅酸钠 3.5%(owf); 时间 1.5h; 温度 70℃。

由表 7-2 可见,将 9 号漂白后浆粕与原 9 号浆粕相比,可以看出使用双氧水对浆粕漂白是有效果的。白度可以提高近 14 个百分点,是一种可行的漂白方法,需要进一步优化工艺,以期来提高白度。但是,聚合度是否会因氧漂过于剧烈而有所下降,这有待于进一步检验。^[43-44]

7.1.1 双氧水用量对白度和聚合度的影响

由上面实验可知,用双氧水对浆粕进行漂白处理,确实能够有效地提高白度值。而双氧水用量又是漂白的主要影响因素,所以需要了解双氧水用量对漂白白度的影响规律。如表 7-3、图 7-1 所示。

表 7-3 双氧水处理后白度值

处理	双氧水用量 (%)	3	6	9	12	15	21	30
工艺	硅酸钠用量 (%)	3.5			5			6.5
白度值 (%)		76.52	79.30	81.11	81.27	81.71	81.76	82.03

注：处理温度为 70℃；时间 1.5h；浆浓 10%；pH 值 10.5-11。

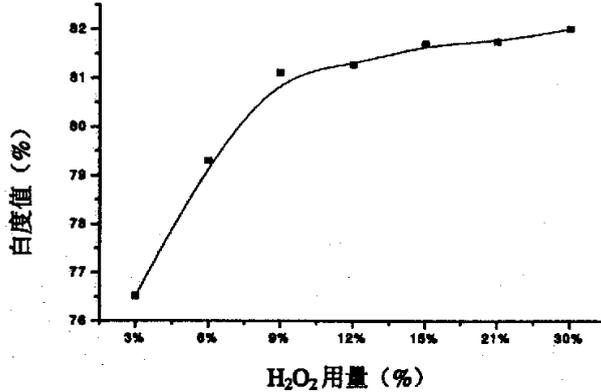


图 7-1 不同浓度 H₂O₂ 处理后的白度值

由表 7-3 及图 7-1 来看，随着 H₂O₂ 用量的增加，白度值在上升，双氧水用量 9% 以上，白度值变化不大。用量在 6-9% 时，白度值基本可达到 81% 的要求。但是，氧化漂白过程不可避免会使纤维受到一定程度的损伤，必须合理选择 H₂O₂ 浓度，既要保证白度又要满足纺丝要求。测试结果见表 7-4 及图 7-2、7-3。

表 7-4 不同双氧水用量所得白度值和聚合度

H ₂ O ₂ 用量 (%)	5	6	7	8	9
白度值 (%)	78.23	79.32	80.75	80.98	81.13
聚合度 (%)	628	630	618	606	581

注：硅酸钠用量为 3.5%owf；处理温度为 70℃；时间 1.5h；浆浓 10%；pH 值 10.5-11。

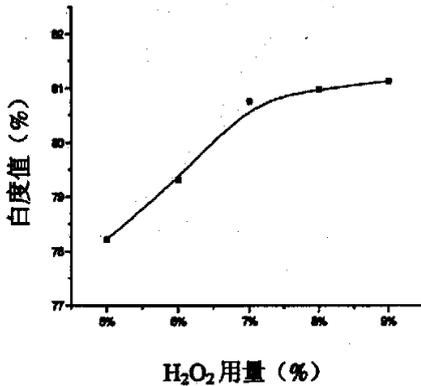


图 7-2 不同浓度 H₂O₂ 处理后的白度值

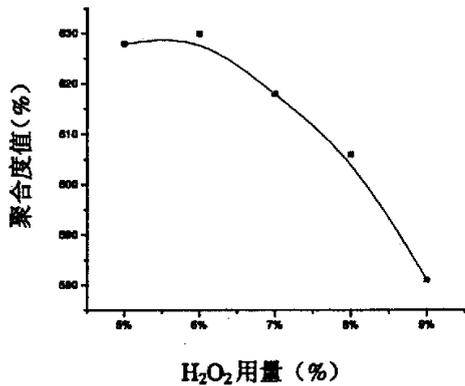


图 7-3 不同浓度 H₂O₂ 处理后的聚合度

由表 7-4 及图 7-2、7-3 可见,随着双氧水用量的增加,白度值有提高的趋势,但是聚合度有下降的趋势,综合考虑选择双氧水用量在 6-7%左右,可达到较好的处理效果。

7.1.2 工艺效果的检验

表 7-5 8 号浆及工厂漂白浆粕经双氧水处理后测试指标对比

浆 粕	8 号浆(处理前)	8 号浆(处理后)	工厂浆(处理前)	工厂浆(处理后)
白度值(%)	68.29	79.53	63.58	74.75
聚合度(%)	671	530	866	625
甲纤含量(%)	82.0	81.5	84.0	84.0

注:双氧水用量(对绝干浆)6%;硅酸钠用量(对绝干浆)3.5%;处理温度 70℃;时间 1.5h;浆浓 10%;pH 值 10.5-11。

使用 8 号浆粕及工厂漂白浆粕,对前面的优化工艺进行检验,实验结果如表 7-5 所示。经过双氧水漂白后,8 号浆及工厂漂白浆粕的白度值都有不同程度的提高。漂白前后,甲纤含量没有太大的变化。漂白后,聚合度虽然都有不同程度的降低,但聚合度值仍然较高。

7.2 酶—双氧水漂白

表 7-6 酶预处理后漂白白度值对比

酶用量(木聚糖酶 HC)		0.5‰	5‰	5%	9 号空白浆
白度值	酶处理后	64.43	64.98	65.41	62.58
(%)	漂白后	77.15	77.73	78.31	

注:① 酶处理工艺条件:浆浓为 10%; pH 7; 时间为 1h; 温度为 50℃; 沸水失活
② 双氧水漂白工艺条件:双氧水 3%(owf); 硅酸钠 3.5%(owf); 浆浓 10%; 时间 1.5h; 温度 70℃。

由表 7-6 可知:

① 不同浓度的酶处理浆粕,白度值略有上升,随着酶用量的增大,白度值上升趋势不明显。

② 经过双氧水漂白后,白度值较 9 号空白浆和经酶处理后浆粕明显上升。⁽⁴³⁻⁴⁷⁾

7.3 漂白后酶处理工艺研究

从前面的实验探讨来看,酶处理和漂白是提高浆粕性能和改善浆粕质量的有效途径。那么,是在漂白后进行酶处理(P→X),还是在酶处理后漂白(X→P),同样值得推敲。理论上,漂白后酶处理,可以较好地杂质通过酶处理的方法去除,从而各项性能指标都有所提高。而酶处理后漂白的工艺路线,从理论上分析,其结果应该是白度较高,而甲纤和聚合度可能会有不同程度的下降。下面的实验研究了漂白后酶处理(P→X)的工艺,并对实验结果进行了分析。见表7-7、7-8及7-9。

表7-7 8号浆和9号浆经双氧水漂白后测试指标对比

浆粕	8号浆氧漂后	9号浆氧漂后
白度值(%)	79.53	80.12
甲纤(%)	81.5	79
聚合度(DP)	530	634

表7-8 酶处理工艺参数

酶种类	浆浓(%)	酶用量(%)	pH值	温度(℃)
木聚糖酶 NS29009	10	0.5	8.5	50
木聚糖酶 HC			7.0	60
Novozym 863			5.0	60

注:以下将木聚糖酶 NS29009 简称为 NS,木聚糖酶 HC 简称为 HC,Novozym 863 简称为 863。

表7-9 酶处理后白度值、聚合度及甲纤含量的变化

浆粕	8号浆	8号浆	8号浆	9号浆	9号浆	9号浆
	NS处理	HC处理	863处理	NS处理	HC处理	863处理
白度值(%)	77.94	78.60	78.69	78.94	79.89	78.97
甲纤(%)	85.0	85.5	84.5	83.5	84.0	83.0
聚合度(DP)	516	518	513	598	604	587

由表7-7到表7-9的实验数据可得出如下结论:

- ① 双氧水漂白后经过酶处理,浆粕最终白度值较高,效果好于单独使用双氧水漂白或单独酶处理。
- ② 酶处理后,甲纤含量呈上升趋势。尤其木聚糖酶 HC 处理提高程度大,其它两种酶对甲纤含量也有不同程度的提高。
- ③ 从聚合度测试结果来看,聚合度有所下降,聚合度值均高于 500。

7.4 酶处理后漂白的工艺研究

上面实验分析探讨了漂白后酶处理工艺路线,下面重点讨论酶处理后对浆粕进行漂白处理(X→P)的工艺。⁽⁴⁶⁻⁵²⁾

表 7-10 酶处理后白度值、聚合度及甲纤含量

浆 粕	8 号浆经	9 号浆经	8 号浆经	9 号浆经	8 号浆经	9 号浆经
	NS 处理	NS 处理	HC 处理	HC 处理	863 处理	863 处理
白度值(%)	68.71	64.94	70.12	65.50	68.93	64.88
甲纤(%)	85.5	83.5	86.0	84.5	85.5	84.0
聚合度(DP)	591	745	584	753	576	730

注:酶处理工艺见表 7-8。

表 7-11 漂白后白度值、聚合度及甲纤含量

浆 粕	8 号浆 NS	9 号浆 NS	8 号浆 HC	9 号浆 HC	8 号浆 863	9 号浆 863
	处理后漂	处理后漂	处理后漂	处理后漂	处理后漂	处理后漂
白度值(%)	78.95	79.84	78.11	80.53	79.05	79.43
甲纤(%)	83.0	82.5	83.0	81.5	83.0	84.0
聚合度(DP)	504	593	490	607	481	579

注:漂白工艺见表 7-5 的备注。

由表 7-10 及表 7-11 可得如下结论:

- ① 酶处理后再经过漂白,浆粕最终白度值较酶处理后有较大程度的提高,白度值可达到纺丝用粘胶纤维一等品的要求。
- ② 经过漂白处理后,甲纤含量较漂白前有所下降,甲纤含量低。
- ③ 漂白后,聚合度有不同程度的下降,聚合度值在 500 左右。

本章小结:

① 氧漂可以提高浆粕的白度。但在白度提高的同时,浆粕聚合度及甲纤含量也会有不同程度的降低。

② 经过实验确定的氧漂最佳工艺条件为:

工艺	双氧水用量 (%对绝干浆)	硅酸钠用量 (%对绝干浆)	处理 温度(°C)	时间 (h)	浆浓 (%)	pH 值
参数	6	3.5	70	1.5	10	10.5-11

③ 漂白后酶处理 (P→X), 浆粕最终白度值、聚合度及甲纤含量均较高, 其效果要好于单独使用双氧水漂白或单独酶处理。

④ 酶处理后漂白 (X→P), 其白度值较高, 但聚合度及甲纤含量均有所下降, 尤其甲纤含量较低, 距离纺丝要求的 91% 甲纤含量有一定差距。

综合分析认为, 漂白后酶处理的工艺效果较理想, 即 P→X 工艺, 其工艺组合为:

漂白工艺

工艺	双氧水用量 (对绝干浆%)	硅酸钠用量 (对绝干浆%)	处理温度 (℃)	时间 (h)	浆浓 (%)	pH 值
参数	6	3.5	70	1.5	10	10.5-11

酶处理工艺

酶	浆浓 (%)	酶用量 (%)	pH 值	温度 (℃)
木聚糖酶 HC	10	0.5	7	60

第八章 去除浆粕中铁质的研究

纤维原料本身含无机杂质，而在生产和储运的过程中，如设备、管路、水质以及纤维原料中的沙砾、尘土，都会成为杂质的来源，危害最大的杂质是铁质。制浆中这些杂质的除去，仅用机械方法和加强洗涤等措施远远不够，还必须采用化学的方法加以处理。铁含量过高对浆粕溶解有很大危害，主要表现在以下几个方面^[9]：

- ① 铁离子的存在促进老成，使老成工艺难于控制，造成粘胶粘度波动大。
- ② 严重影响粘胶的过滤性能，铁离子能与半纤维素的羧基形成粘性络合物，堵塞滤布孔眼，使过滤困难。
- ③ 铁质的存在还会使粘胶颜色灰暗，甚至发黑。

为了去除浆粕中高含量的铁杂质，研究中对浆粕进行酸处理和助剂处理，并对它们的共同作用作了深入细致的研究和探讨。

实验研究中使用了 8 号浆粕、9 号浆粕及工厂漂白浆粕（没有特别指出的均为 9 号浆粕），它们的铁含量如表 8-1 所示，并与竹渣的铁含量作了对比。

表 8-1 浆粕及竹渣的铁质含量

序号	8 号浆粕	9 号浆粕	工厂漂白浆粕	竹渣
铁含量(ppm)	182.46	249.52	89.07	24.71

注：本章实验中所用到的浆粕，没有特别指出的均为 9 号工艺浆粕。

由表 8-1 可见，8 号、9 号及工厂漂白浆粕的铁含量超标严重（一等品浆粕要求 ≤ 20 ppm），因此，铁质要在后续加工过程中去除。铁质含量高主要为后续加工过程中引入，而不是原竹渣中铁质含量高，引入的原因见第五章 5.3 部分章节。所以，如果在加工中有针对性地加以控制，将会大大降低铁杂质的含量，从而能够减少后续加工的压力。这样，浆粕的质量也会有较大的改善。

8.1 铁质去除方法的选择

8.1.1 盐酸处理法

盐酸是含铁化合物的重要溶解试剂。考虑到生产中的实际应用情况，将盐酸处理的温度和时间固定，改变盐酸的用量，考察其对铁质去除的影响，同时研究了水洗效果对实验结果的影响。

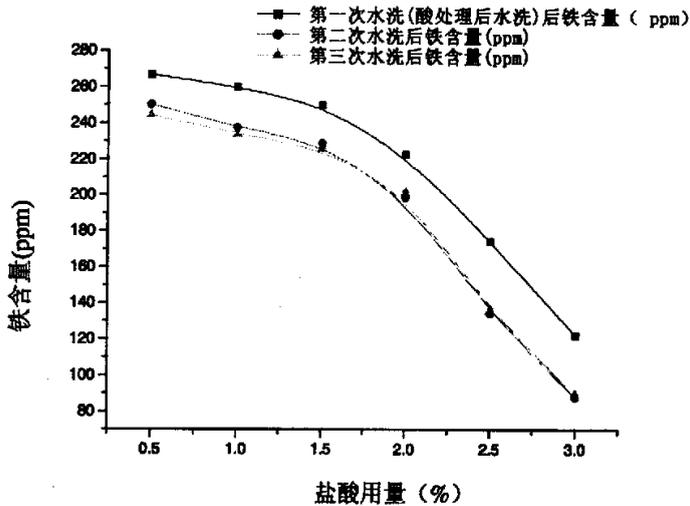


图 8-1 不同盐酸用量及水洗效果对铁含量的影响

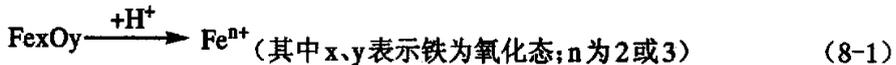
注：处理温度为 40℃，浆浓 10%，处理时间 1h。

由图 8-1 可见：

① 三次水洗后所得实验数据的趋势是相同的，即随着盐酸用量的增大，铁含量有较为明显的降低。表明盐酸对铁质的去除较为有效，但是处理后铁含量仍然较高，这与浆粕的最初含铁量过高有关。

② 第一次水洗后和第二、三次水洗后的实验结果有较大的不同。经过第二次、第三次洗涤后，实验数据基本不变。用盐酸处理以后，若不经充分洗涤，仍含有可溶性铁质残留在浆粕中，经过两次水洗后，游离的铁离子已基本被去除干净。由此可见，酸处理后的充分洗涤对铁质的去除是至关重要的，洗涤不充分，则铁仍将残留在浆粕中，达不到去除铁质的效果。

盐酸对铁质去除的作用为：纤维素与水或水溶液接触时带负电荷，能吸附各种金属离子，当浆粕中加入酸，能将纤维素吸附的金属离子置换出来，生成可溶性的金属盐而被除去，从而降低浆粕的含铁量。反应过程可表示如下：



8.1.2 草酸处理法对铁质去除的影响

草酸也是一种较好的溶铁试剂，实验中考虑将草酸用于浆粕的除铁实验，对浆粕中铁质的去除效果见图 8-2。

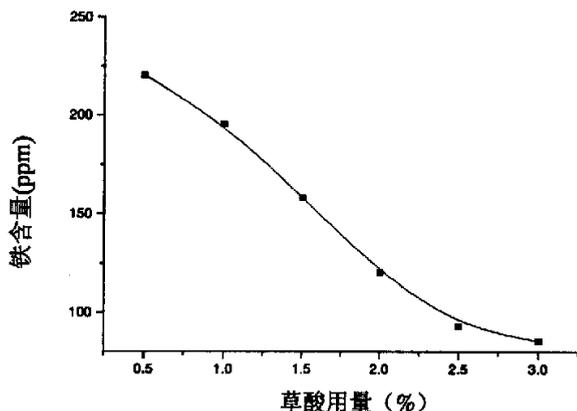


图 8-2 不同浓度草酸处理后的铁含量

注：处理温度为 40℃，浆浓为 10%，处理时间为 1h。

由图 8-2 可见：草酸用量在 0.5-2.5% 时，酸的作用较为明显，铁质的去除程度较大。草酸用量增加到 2.5-3.0% 时，铁含量在 100ppm 以下，变化的程度不大，这表明草酸已将可以络合的铁质络合完全，处理效果好，铁含量有较大幅度的降低。

浆粕中的含铁物质通过与酸作用形成 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 而溶出，以草酸为络合剂可将溶解出来的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子络合，生成可溶的络合物 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 从而破坏溶解平衡。由于溶解出来的铁离子不断被络合，平衡就不断向溶解方向移动，结果使 Fe_xO_y 不断被溶解，最后通过水洗完全被清除干净。溶液中的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子在草酸络合下可使整个溶液体系中的络离子纵横连成网络，既降低了络离子的配位数，又降低了络离子的电离度，从而提高络合剂的络合能力，大大降低成本，获得理想的除铁效果^[53-54]。

8.1.3 助剂对铁质去除的影响

由上面的实验结果可见，单纯地使用酸对浆粕处理，难以达到令人满意的效果，并且随着酸用量的增大，对设备会产生一定的腐蚀作用，还会使浆粕降解，降低其聚合度，故工业生产中的酸用量为 2-3% 对绝干浆。下面的实验中选择了 EDTA 和六偏磷酸钠两种常用助剂对浆粕进行处理，研究助剂对浆粕中铁质去除的影响。

略去电荷可以简写成： $M + Y = MY$ (8-2)

② 随着六偏磷酸钠用量的加大，铁含量有较为明显的降低，当六偏磷酸钠加入量在5%左右时，铁含量基本保持不变。然而，即使铁含量在最小时，其相对值仍然较高，难以达到后续纺丝的基本要求。

六偏磷酸钠络合机理^[22]：六偏磷酸钠结构比较复杂，常以 $Na_4[Na_2(PO_3)_6]$ 表示，与钙镁离子等能按下式形成比较稳定的络合物：



③ 综合比较EDTA与六偏磷酸钠对浆粕的处理效果，EDTA较六偏磷酸钠稍好，但铁质的相对含量仍然很高，需要进一步探索。

8.2 酸与助剂共同作用对铁质去除的影响

单纯用盐酸、草酸、EDTA 或六偏磷酸钠来对浆粕进行处理，其效果均不太理想。虽然它们与铁作用的机理不同，但都能有效去除浆粕中的大部分铁质。由于作用的机理不同，考虑能否将它们组合以后对浆粕进行处理，以进一步提高除铁效率。

8.2.1 两组分拼混去除铁质

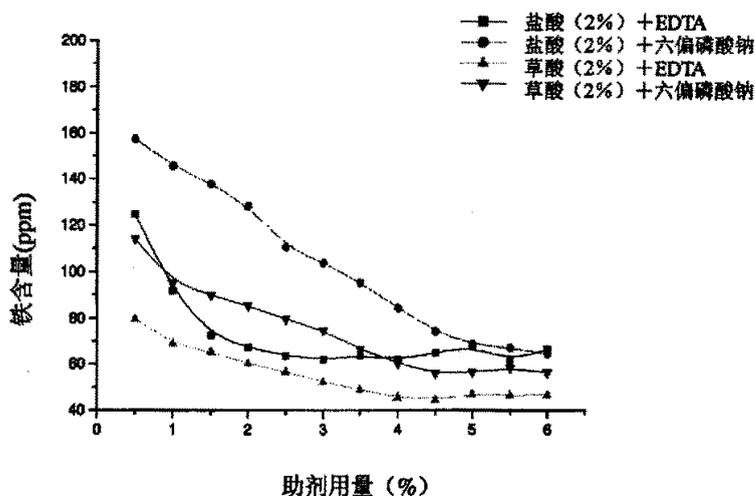


图 8-4 不同种类酸与助剂处理后的浆粕铁含量

注：酸用量为 2%；浆浓为 10%；处理温度为 40℃；处理时间为 1h。

由图 8-4 可见:

① 盐酸与 EDTA 共同作用, 对铁质的去除效果较单一因素要好, 但是当 EDTA 用量大于 2% 时, 曲线趋于平缓, 去铁效果不再明显。

② 盐酸与六偏磷酸钠共同对浆粕作用, 铁质有较大幅度的降低, 下降的趋势较为明显, 效果较单纯的盐酸或六偏磷酸钠处理均好, 六偏磷酸钠用量大于 5% 以后, 铁质下降幅度变小。

③ 草酸与 EDTA 共同作用时, 随着 EDTA 用量的增大, 铁质去除的效果较为明显, 这表明在酸性条件下, EDTA 与铁质的络合效果好, 从而铁质有较大幅度的去除。当 EDTA 的浓度增大到 4% 以后, 铁质基本趋于稳定。再增大 EDTA 的用量对铁质的去除将不再产生明显的效果。

④ 草酸与六偏磷酸钠共同对浆粕处理, 开始时随着六偏磷酸钠用量的增大, 铁含量明显降低, 当六偏磷酸钠浓度大于 4% 以后, 铁含量不再下降。分析认为: 在除铁反应开始时, 随着六偏磷酸钠用量的增大, 对铁质的螯合能力逐渐变大, 所以铁含量在逐渐变小。但是, 随着螯合反应的进行, 浆粕中能够发生反应的铁含量逐渐降低, 最终达到稳定的状态^[56]。

⑤ 将四条曲线进行对比可以发现: 草酸与 EDTA 混合后的处理效果明显较另外三种组合好, 对浆粕处理后, 铁质含量可下降到 50ppm 以下。但由于浆粕中铁质含量过高, 处理后的浆粕仍难达到一等品的要求 ($\leq 20\text{ppm}$), 下面的实验中考虑将两种酸与助剂组合, 以考察处理效果。

8.2.2 三组分拼混去除铁质

以上探讨了单一组分及两种组分对浆粕中铁质去除的影响, 仅从对铁质去除的效果来看, 都有一定的效果, 铁质含量都有不同程度的降低。但是, 从浆粕含铁量的最终值来看, 数值偏高, 现在还难以满足纺丝的要求, 是否还有其它的途径来改善这种状况, 这是以下要研究的问题。下面的实验中, 将草酸、盐酸与 EDTA/六偏磷酸钠混合后来对浆粕进行处理, 考察处理效果。

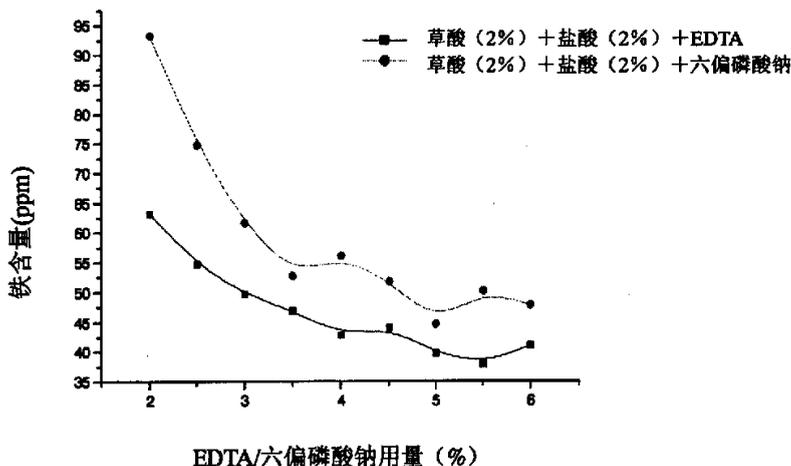


图 8-5 草酸、盐酸与 EDTA/六偏磷酸钠共同处理后的浆粕铁含量

注：草酸、盐酸用量均为 2%；浆浓为 10%；处理温度为 40℃；处理时间为 1h。

由图 8-5 可见：

① 草酸、盐酸与 EDTA 拼混后对浆粕处理，当 EDTA 浓度小于 5% 时，随着 EDTA 用量的增大，铁含量下降程度较为明显；当 EDTA 用量大于 5% 以后，数值基本趋于稳定，再增大 EDTA 用量，对铁质的去除不再产生明显的影响。铁含量已经下降到了较低的水平，处理效果较好。

② 草酸、盐酸与六偏磷酸钠拼混后对浆粕进行处理，当六偏磷酸钠浓度小于 4% 时，随着六偏磷酸钠用量的增大，铁质有较大幅度的下降；当六偏磷酸钠用量大于 5% 以后，数值基本趋于稳定，再增大六偏磷酸钠的用量，对铁质的去除不再产生较为明显的影响。此时，铁含量已经下降到了较低的水平。

③ 对两条曲线综合分析可见：草酸、盐酸与 EDTA 拼混后对浆粕处理的效果较好，用量为：草酸(2%) + 盐酸(2%) + EDTA(5%)，处理的条件为浆浓 10%；处理温度 40℃；处理时间 1h。但因为浆粕中原来的铁含量过高，经处理后浆粕铁质的相对值仍高于浆粕一等品的要求。即使处理后的浆粕中铁质的相对含量较高，但这是由于后续加工过程中带入，只要在生产过程中加以严格控制，就可以在较大程度上减少铁质的含量，从而给后续生产减少压力，使浆粕达到质量要求的标准。

本章小结：

① 单独使用盐酸、草酸对浆粕处理，铁质仍然较多，难以达到生产粘胶纤维的要求。

② 单独使用 EDTA、六偏磷酸钠对浆粕处理，有效果，但去除铁质不净，

不如单独酸处理的好。

③ 盐酸浓度固定(2%),不同浓度的EDTA、六偏磷酸钠对浆粕处理,其处理效果相近,盐酸与EDTA共同使用,效果稍好。

④ 草酸浓度固定(2%),不同浓度的EDTA、六偏磷酸钠对浆粕处理,草酸与EDTA共同处理效果较好,铁含量下降幅度较大。

⑤ 盐酸、草酸及EDTA共同处理的效果明显好于单一组分或双组分共同作用,铁含量可下降到37.92 ppm。

⑥ 盐酸、草酸及六偏磷酸钠共同对浆粕进行处理,也比单一组分或双组分共同作用的效果好,但不如加入EDTA对铁质的去除效果好。

得出去除铁质效果较好的工艺为:

用量:草酸(2%)+盐酸(2%)+EDTA(5%);处理条件:浆浓10%;处理温度40℃;处理时间1h;处理完后用蒸馏水充分洗涤。

第九章 竹粘胶纤维的试纺丝

竹粘胶纤维的纺丝过程包括：纺丝液的制备和纺丝。纺丝液的制备是将浆粕制成粘胶（又称纺丝原液）的一个复杂、多步骤的物理化学反应过程。纺丝液的制备过程按下列三个步骤进行：①将浆粕浸渍于烧碱溶液中，生成碱纤维素，经压榨、粉碎、老成，制成一定聚合度的碱纤维素；②使碱纤维素与二硫化碳进行反应，生成纤维素黄酸酯；③纤维素黄酸酯溶于水中制成粘胶。再经过过滤、脱泡和熟成，送往纺丝机，这是纺前准备过程^[57]。

粘胶纺丝过程包括：粘胶被挤出喷丝孔后形成细流而进入凝固浴，在凝固浴中发生双扩散，纤维素黄酸酯分解再生出纤维素，以及丝条的拉伸等。

注：本章实验中用于纺丝的浆粕，是经过优化工艺去除铁杂质后的9号工艺浆粕。

9.1 纺丝液的制备

9.1.1 纤维素的碱化（碱浸渍）

由浆粕制备纺丝液的第一个化学过程是使纤维素碱化制成碱纤维素，工艺上称为碱浸渍。参考工厂的生产实践和文献资料^[9,11,57-59]，碱浸渍的工艺参数如表9-1所示。

表9-1 浸渍工艺参数

指标	碱浓度(g/L)	浴比	温度(°C)	时间(min)
参数	280	1:2.5	45	70

纤维素碱化工艺参数的确定：

① 碱浓度。浸渍碱液浓度应比生成碱纤维素的最低理论值高，这是因为碱液渗透到纤维素内部时，要被纤维素所含的水分稀释；碱和纤维素作用时要消耗一部分氢氧化钠；以及因反应所生成的水分都能使碱液浓度下降。

② 浴比。实验中对浴比的控制考虑到了压榨因素。因为浴比过大必然增加压榨工序的压力，并且浴比过大还要相应地缩短浸渍时间，反而会造成碱化不匀，降低浸渍效果。实验时控制浴比为1:2.5。

③ 浸渍温度。浸渍温度过高会加速纤维素的水解反应，也会增加能耗，低温浸渍有利于半纤维素的溶出。根据原料浆粕的性能，选择45°C进行浸渍。

④ 浸渍时间。浸渍时间由半纤维素的溶出时间决定。因为在浸渍过程中，半纤维素的溶出时间长达45-60分钟，这个时间就决定了浸渍所需时间。考虑到竹浆粕中含有比常规浆粕较多的半纤维素杂质，所以将浸渍时间延长到70分钟。

9.1.2 碱纤维素的降解

竹浆粕的聚合度较高，而制成的竹粘胶纤维聚合度却较低。经过碱浸渍后的碱纤维素必须在恒温下保持一定时间而发生氧化降解，使其聚合度达到工艺要求，这一过程称为碱纤维素的降解，生产工艺上称之为老成或老化^[9,60]。

生产中一般不宜采用低聚合度的浆粕来省去老成工序。这有经济和技术两个方面的原因。如果一开始就用低聚合度浆粕，碱浸渍时溶解去除的低聚合度的纤维素就会增多，从单位浆粕中制得的粘胶纤维收率就要降低，这在经济上不合算。另外，由于碱纤维素在老成过程中放置一定时间，可使压榨后的碱纤维素均匀化，有利于聚合度的均匀化，从而获得均匀的成品质量^[58]。

老成过程发生的一系列变化主要有：碱纤维素在一定温度下与空气中的氧发生作用，使纤维素大分子发生 β -降解，纤维素的聚合度降低。在老成过程中，残留在碱纤维素中多余的碱液，继续向纤维素内部渗透，提高在黄化过程与二氧化硫进行黄化反应的能力。研究中确定老成的工艺见表 9-2。

表 9-2 老成工艺参数

指标	温度(°C)	时间(hr)
参数	25	18

9.1.3 碱纤维素的黄化

纤维素大分子上带有大量的羟基，在一般情况下，它们相互作用生成牢固的氢键，阻碍着纤维素溶解于普通溶剂中。纤维素经碱化后，虽然削弱部分氢键，使大分子间距离增大，但尚不能溶于普通溶剂，故必须对碱纤维素进行黄化。黄化是粘胶制备过程中的重要工序。经过黄化，一方面在纤维素大分子上引入黄酸基团，削弱了大分子间的氢键；另一方面，由于具有亲水性的黄酸基团与溶剂接触时发生了强烈的溶剂化作用，使纤维素黄酸酯有可能在水中或碱溶液中溶解。

黄化过程发生的主要化学反应为：



黄化反应的工艺参数见表 9-3。

表 9-3 黄化工艺参数

指 标	CS ₂ 用量 (owf %)	黄化真空度 (MPa)	干法黄化 时间(min)	湿法黄化 时间(min)	黄化温度 (°C)	浴比
参数	35	-0.06	45	50	20-30	1:4

对黄化工艺参数的分析:

① 黄化时采用先干法黄化(溶比 1:2.5),中途加入溶解水进行大溶比湿法黄化(溶比 1:4)的两段黄化法。干法黄化时大部分的二硫化碳处于气态,副反应较少;湿法黄化在较大溶比下进行,黄酸酯的均匀性较高,粘胶的过滤性能良好,但副反应程度大,粘胶的颜色较深。

② 二硫化碳的用量是影响黄化过程的主要因素之一。二硫化碳的用量过少,碱纤维素不能充分黄化;用量过大,则会造成污染和浪费。

③ 提高反应体系中二硫化碳的分压,是加速黄化反应的有效手段。在反应体系中排除空气,有利于二硫化碳扩散到碱纤维素中,使黄化加速,尤其对搅拌不充分的黄化反应,抽真空就更为必要^[9]。

④ 黄化的温度和时间是相互关联的,但温度对于黄化反应的效应更为敏感。较低的温度有利于生成更多的黄酸酯,副产物较少,但所需的时间长。提高反应温度,纤维素氧化裂解速度提高,再生纤维素的平均聚合度和粘胶粘度也随之下降,副产物增多,二硫化碳用量增加。时间越长,则纤维素结合的二硫化碳量越多;但时间过长,副产物增加,纤维素聚合度降低^[9,57-58]。

9.1.4 纤维素黄酸酯的溶解

在黄化过程完成之后,把纤维素黄酸酯分散在稀碱液中,使之形成均一的溶液称为溶解。

溶解是湿法成形的一个重要工序,溶解的好坏,不仅影响原液的稳定性和加工性能,还间接地影响成品纤维的质量指标。溶解工艺参数见表 9-4。

表 9-4 溶解工艺参数

指标	温度(°C)	时间(hr)	加入溶解水溶比
参数	10-15	4	1:5

对溶解工艺参数的分析:

① 纤维素黄酸酯要在较低的温度下进行溶解。这是因为在烧碱溶剂中,降低温度,黄酸钠盐的水化程度就会增加,从而使溶解度提高。

② 溶解时间。溶解时间长,过滤性能相应提高,未溶解胶粒相应减少。但溶解时间的长短同溶解性的好坏并不绝对成比例,当溶解达到一定时间后,继续延长溶解时间,对提高溶解性能并没有显著效果。

③ 为了保证粘胶具有较为合理的组成,以及使粘胶溶解充分,加入的溶解水溶比设定为 1:5。

9.1.5 粘胶的脱泡

纤维素黄酸酯的溶解搅拌过程中,不可避免地有空气混入,致使粘胶中分散着许多大大小小的气泡。粘胶在纺丝过程通过喷丝孔时,较大的气泡会造成纺丝断头,较小的气泡会形成气泡丝,而降低纤维的强力。因此,在粘胶熟成过程中必须进行脱泡。

实验中采用抽真空的办法加速气泡脱除。真空度达到 -0.09MPa ,脱泡时间越长,脱泡越充分。但考虑到熟成时间的限制,脱泡时间掌握在5小时左右,脱泡温度为 15°C 。

9.1.6 粘胶的熟成

纤维素黄酸酯在热力学上是不稳定的,故粘胶在放置过程中会发生一系列的物理和化学变化,称为粘胶的熟成。

熟成过程的主要工艺参数有熟成时间和温度。延长粘胶的熟成时间,有利于提高粘胶熟成度和粘度的均匀性,从而改善纺丝状况。但熟成时间过长,会使生产周期变长。提高温度,可以缩短熟成时间,提高生产效率。但温度过高,会对成品纤维的质量有影响。熟成工艺见表9-5。

表9-5 熟成工艺参数

指标	时间(hr)	温度($^{\circ}\text{C}$)	甲纤含量(%)	氢氧化钠含量(%)	碱纤比
参数	20	15	7.24	6.33	0.87

此时粘胶的组成为甲纤含量7.24%,氢氧化钠含量6.33%,碱纤比为0.87。制备的粘胶质量参数见表9-6。

表9-6 粘胶质量参数

指标	粘胶粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	固化纤维素聚合度
参数	35.2	360

9.2 竹粘胶纤维纺丝初探

将粘胶通过一定的机械设备及凝固介质,转变成具有一定性能的固态纤维,这一过程称为纤维的成形,通常称为纺丝。

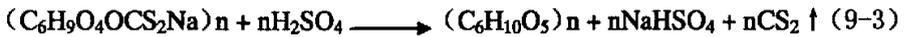
粘胶细流被压出喷丝孔后,在行经凝固浴的过程中,其内部通过双扩散来改变溶剂的比例。粘胶细流和凝固浴内各组分发生双扩散的结果,使粘胶细流产生凝固、中和、盐析、分解和再生等作用,而形成固态纤维。

改变粘胶纤维的成形条件,可在很大程度上改变纤维的结构和机械性能,而凝固浴组成的变化则具有重要的作用。凝固浴由硫酸、硫酸钠、硫酸锌的水溶液组成,工艺参数见表 9-7。

表 9-7 凝固浴组成及用量

指标	硫酸浓度(g/L)	硫酸钠浓度(g/L)	硫酸锌浓度(g/L)	温度(°C)
参数	100	300	14	45

粘胶进入凝固浴后,纤维素黄酸酯发生的分解反应为:



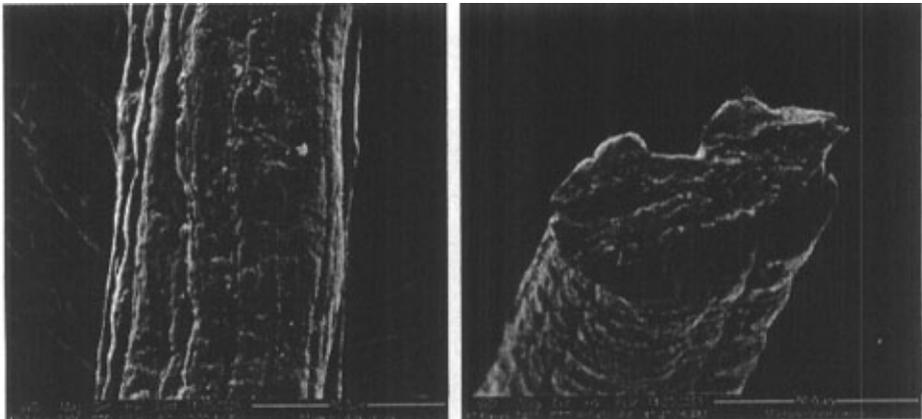
在成形过程中,为增加纤维素分子的排列顺序,改进纤维的物理机械性能,需将处于塑性状态的丝条在两个导丝机构之间经受拉伸作用,工艺上称之为牵伸。

9.3 竹粘胶纤维性能分析

本节对制得的竹纤维从结构和性能上进行了分析,实践证明由竹渣可以制得竹粘胶纤维。

9.3.1 竹纤维初生态结构

竹纤维的 SEM 照片如图 9-1 所示。



(a) 纵向

(b) 横向

图 9-1 竹纤维的 SEM 照片(放大 2400 倍)

由图 9-1 可见：竹纤维的纵向有裂痕和沟槽，并且不光滑，这是由于在双扩散作用和牵伸作用下产生的变形。纤维的横向截面上有一些孔洞，也是由于溶剂的扩散作用造成的。

制得的竹纤维测试数据见表 9-8。

表 9-8 竹纤维测试参数

指标	直径 (μm)	断裂强度 (CN/dtex)	断裂伸长率 (%)
数据	58	1.497	12.1

由表 9-8 中的数据可见，纺出的纤维较粗，并且强力较低，这与纺丝牵伸程度小有较为密切的关系。如何进一步提高纤维的强度，这是以后研究中要重点解决的问题。

竹渣、8 号浆粕、9 号浆粕、竹纤维的红外光谱图见附图 1、2、3、4。由图可见：

① 共同点： 3400cm^{-1} 左右均出现吸收峰，这是纤维素的羟基峰； 2900cm^{-1} 处出现吸收峰，此为饱和 C-H 的吸收峰；在 1050cm^{-1} 左右均出现吸收峰，这是 C-O-C 键的吸收峰。

② 在 1650cm^{-1} 、 897cm^{-1} 左右处，8 号浆粕、9 号浆粕、竹纤维均出现吸收峰，这是竹纤维较为典型的吸收峰，竹渣在这两处的吸收峰较弱。

③ 9 号浆粕、竹纤维谱图形状较为接近，在 2350cm^{-1} 处均有吸收峰，这是因为竹纤维是用 9 号浆粕制备的，故它们的吸收峰较接近。

竹纤维 X-光衍射图见附图 5（结晶）及 6（取向），对比粘胶短纤维的 X-光衍射图（结晶）附图 7，可知：

① 竹纤维出现一个较宽的峰，但不尖锐，形状及位置与粘胶短纤维的衍射峰相近。这表明了竹纤维具有一定的结晶，但结晶完整性与结晶度不高。

② 由竹纤维的衍射取向可见，没有较强和尖锐的峰出现，这说明制得的竹纤维取向度较差，与成形过程牵伸程度较小有关。

可见，有必要进一步提高竹纤维的结晶性能，研究探索竹纤维的成形工艺和后纺工艺。

9.3.2 竹纤维化学性能初探

对于竹纤维而言，要保证在以后的加工和使用过程中性能稳定，因此有必要对竹纤维的化学性能进行研究。但鉴于时间的缘故，仅分析了 25°C 条件下的性能指标变化。

9.3.2.1 耐酸性

表 9-9 竹纤维耐酸性实验

酸	浓度 (%)	处理时间(min)	实验结果
盐酸	5	10	没有明显变化
		30	没有明显变化
	7	10	没有明显变化
		30	没有明显变化
硫酸	75	10	立刻溶解
		30	立刻溶解
	11	10	没有明显变化
		30	没有明显变化

注：处理温度为 25℃；浴比 1：50；酸处理后，充分水洗，室温晾干。

由表 9-9 可见：

- ① 竹纤维不耐高浓度氧化性酸（浓度 \geq 75%浓硫酸）。
- ② 可以耐低浓度的氧化性酸（稀硫酸）。
- ③ 竹纤维可耐低浓度非氧化性酸（盐酸）。

9.3.2.2 耐碱性

表 9-10 竹纤维耐碱性实验

碱	浓度	处理时间(min)	实验结果
氢氧化钠	5%	10	部分溶解
		30	部分溶解
	丝光浓度 (180g/L)	10	部分溶解
		30	部分溶解

注：处理温度为 25℃；处理浴比 1：50；碱处理后，充分水洗，室温晾干。

由表 9-10 可见：

- ① 竹纤维不耐浓碱，碱处理对竹纤维损伤较大，整理时不能进行丝光加工。
- ② 随着碱浓度的增加，对纤维的损伤有加重的趋势。

9.3.2.3 耐氧化性

表 9-11 竹纤维耐氧化性实验

氧化剂	用量 (g/L)	处理时间(min)	温度(°C)	实验结果
双氧水 (30%浓度)	20	30	25	无明显变化
		60		无明显变化

注：处理浴比 1:50；处理后，充分水洗，室温晾干。

由表 9-11 可见：在 25°C 时，竹纤维可耐低浓度双氧水。

9.3.2.4 耐还原性

表 9-12 竹纤维耐还原性实验

还原剂	用量 (g/L)	处理时间(min)	温度(°C)	实验结果
保险粉	2	30	25	无明显变化
		60		无明显变化

注：处理浴比 1:50；处理后，充分水洗，室温晾干。

由表 9-12 可见：竹纤维可耐还原性(保险粉)，生产中可以使用保险粉对竹纤维进行处理。⁽⁶¹⁻⁶²⁾

本章小结：

① 竹浆粕经过一系列的物理、化学处理后可以制备成纺丝液(粘胶)，并测试了纺丝液的性能。

② 对制得的粘胶进行了试纺丝。结果表明，竹渣可以用于生产竹粘胶纤维。

③ 从结构和性能方面对竹纤维进行了分析。竹纤维表面不光滑；断裂强度低；结晶完整性及结晶度不高。因此，仍需要对浆粕和纺丝进行探索研究。竹纤维不耐高浓度氧化性酸(浓度 $\geq 75\%$ 浓硫酸)，可耐低浓度氧化性酸(稀硫酸)和非氧化性酸(盐酸)；竹纤维可耐氧化性(双氧水)和还原性(保险粉)。

全文结论

(1) 通过对提取竹沥后的竹渣中纤维的形态结构和微结构、竹渣的化学成分、反应性能分析可知,竹渣中具有与原竹接近的纤维素含量,这为其用作纺织纤维的原料提供了可能性,但竹渣的形态结构和化学成分与原竹有所不同,这就使得对竹渣的加工利用具有一定的难度,尤其是竹渣中含量较高的半纤维素和木素,这成为竹渣用作纤维原料的主要限制因素。虽然生产中存在一定的难度,但从竹渣粗制浆的制备与研究发现,由竹渣制备竹浆粕进而制得竹粘胶纤维还是可以实现,即用提取竹沥后的竹渣开发竹纤维是可行的。

(2) 实验室对竹渣制备竹浆粕进行了小试,测试结果表明,制得的精制浆粕基本能够满足一等品的质量要求。在实验室优化工艺的基础上,进行了生产性大试,由试验的结果来看,无论是对于工厂8号还是9号浆粕来说,它们的各项性能指标(包括甲纤含量、白度值、聚合度、铁含量等)距离标准的要求相去甚远,这有待于在后续加工中进一步改善。造成实验室小试和生产性大试的结果相差较大的原因,是由于工厂自身条件的限制,大试和小试的工艺并不完全对应,有些地方甚至相差较大。

(3) 针对工厂8、9号浆粕甲纤含量较低的问题,选择了木聚糖酶NS 29009、木聚糖酶HC、Novozym 863酶三种酶,采用单独和拼混的方法对9号浆粕进行处理,并将效果较好的工艺用8号浆粕,工厂漂白浆粕,预水解硫酸盐粗制浆进行了检验。实验结果表明:

① 经过三种酶单独处理后,几种浆粕的甲纤含量都有不同程度的提高,对于同一种酶而言,四种浆粕的甲纤含量提高幅度接近。

② 对于同一种浆粕,经过不同的酶处理后,木聚糖酶HC的处理效果最好,甲纤含量提高的幅度最大,在后续加工中可选择木聚糖酶HC对浆粕进行处理;其次是木聚糖酶NS 29009;Novozym 863酶的处理效果相对较差。

③ 木聚糖酶NS29009与木聚糖酶HC拼混,Novozym 863酶与木聚糖酶HC拼混后对浆粕进行处理,几种浆粕的甲纤含量都有较大程度的提高,效果比用单一酶处理要好。木聚糖酶NS29009与木聚糖酶HC的拼混效果相对较好,可在后续加工过程中使用。

(4) 浆粕可以用双氧水漂白来提高其白度,但在提高白度的同时,浆粕聚合度及甲纤含量也会有不同程度的下降。将酶处理与双氧水漂白相结合,走双氧

水漂白后酶处理 (P→X) 的工艺路线, 浆粕最终白度值、聚合度及甲纤含量均较高, 效果要好于单独使用双氧水漂白或单独酶处理; 走酶处理后双氧水漂白 (X→P) 的工艺路线, 其结果是白度较高, 但聚合度及甲纤含量均有所下降, 甲纤含量较低。后续生产中可执行双氧水漂白后酶处理 (P→X) 的工艺路线。

(5) 对于工厂 8、9 号浆粕铁质含量较高的问题, 选择盐酸、草酸两种酸及 EDTA、六偏磷酸钠两种助剂, 采用单独和拼混的方法对浆粕进行处理。实验结果表明, 酸或助剂单独使用及两组分拼混使用, 难以达到预期的效果, 浆粕中的铁质含量仍然较高。盐酸、草酸及 EDTA 共同处理的效果明显好于单一组分或双组分共同作用, 并且也比盐酸、草酸及六偏磷酸钠的组合好。生产中推荐使用盐酸、草酸及 EDTA 拼混的处理工艺。

(6) 竹浆粕经过一系列的物理、化学处理后可以制备成纺丝液 (粘胶), 并实测了纺丝液的性能。对制得的粘胶进行了试纺丝实验, 结果表明, 竹渣可以用于生产竹粘胶纤维。

(7) 以后有待于进一步改善和解决的问题:

- ① 进一步去除浆粕中的杂质, 提高浆粕的甲纤含量。
- ② 在不损伤纤维的情况下, 改善浆粕的白度。
- ③ 选择合适的助剂, 将浆粕中的铁质降低到标准要求的范围之内。
- ④ 严格控制竹粘胶纤维的生产工艺, 以提高最终竹纤维成品的质量。
- ⑤ 完善竹纤维的一系列性能测试与分析。

参考文献

- [1] 张齐生. 重视竹材化学利用开发应用技术[J]. 今日科技, 2003(1):34
- [2] 谢朝柱. 加快竹林大开发, 发展竹子大产业[J]. 竹子研究汇刊, 1997,16(3):1-4
- [3] 黄知清, 杨春波. 竹及其纤维的研究开发状况和发展前景[J]. 广西化纤通讯, 2003(2):32-37
- [4] 毛高喜. 竹子利用技术[J], 58-89
- [5] 王树东. 中国竹业的回顾、展望与思考[J]. 竹子研究汇刊, 2002, 21(4):5-11
- [6] 巩继贤, 李辉芹. 竹纤维——一种纺织新材料[J]. 技术创新, 2003(7):22-25
- [7] 李庆春. 竹纤维的性能及其开发技术关键[J]. 四川纺织科技, 2003(5):56-58
- [8] 周衡书, 钟文燕. 竹纤维的开发与应用[J]. 纺织科学研究, 2003(4):30-36
- [9] 杨之礼, 王庆瑞, 郭国铭. 粘胶纤维工艺学(第二版) [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1989
- [10] 许少石, 黄世钊. 粘胶纤维浆粕制造(第一版) [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1983
- [11] 杨希安, 吴慧俊. 粘胶纤维原液制造(第一版) [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1983
- [12] 日本: 用竹子等制成“生态纤维”. 中国丝绸资讯, 2003(1):5
- [13] 张裕, 申晓平. 竹纤维的应用与开发[J]. 现代纺织技术, 2003,11(3):51
- [14] 郝乐. 国内以竹材开发的纤维素纤维纺织品纷纷面世[J]. 人造纤维, 2003,33(1):41
- [15] 周建钟, 冯炎龙, 刘力. 竹青竹黄的化学成分及综合利用[J]. 林产化工通讯, 2003,37(2): 8-10
- [16] 徐昌棠. 嫩竹的深度开发利用[J]. 竹业信息, 1989(5)
- [17] 金川. 竹的新用途——竹汁利用[J]. 竹业信息, 1988(6)
- [18] 陈嘉翔, 李元禄, 张志芬等. 制浆原理与工程(第一版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990
- [19] 王忠厚, 邢军主编. 制浆造纸工艺(第一版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995
- [20] 梁实梅, 张静娴, 张松寿. 制浆技术问答(第二版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004
- [21] 《制浆造纸手册》编写组. 制浆造纸手册(第七分册) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1988
- [22] 王菊生, 孙铠主编. 染整工艺原理(1-3册)(第一版) [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1983
- [23] 罗纪盛, 张丽平. 生物化学简明教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003
- [24] 沈同. 生物化学(上、下册) [M]. 北京: 人民教育出版社, 2001
- [25] 贾弘提. 生物化学(第三版) [M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2003
- [26] 郭义明主编. 植物纤维化学(第二版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991
- [27] 杨淑蕙主编. 植物纤维化学(第三版) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001

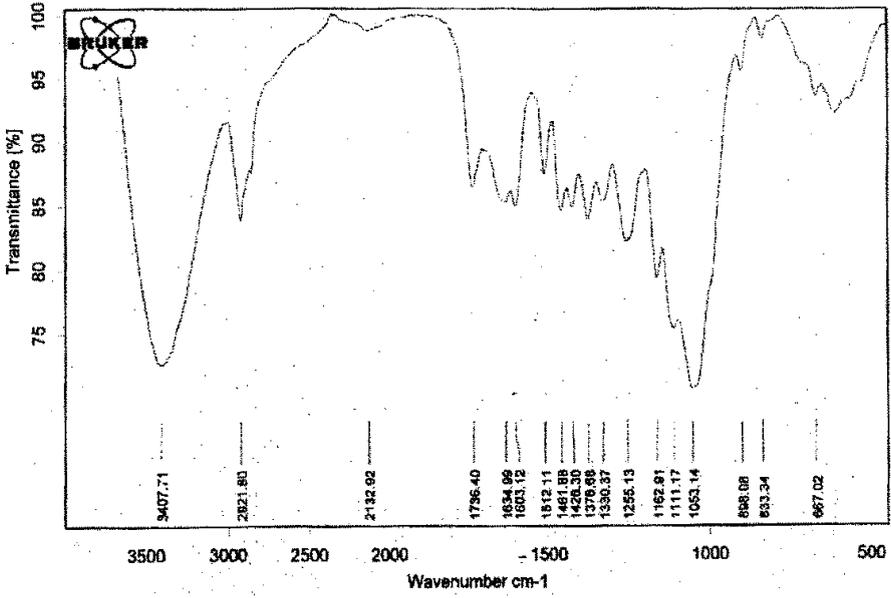
- [28] 金咸穰. 染整工艺实验[M]. 北京:中国纺织出版社, 1994
- [29] 董凤萍. 邻菲罗啉分光光度法测定酸浴中铁含量[J]. 人造纤维, 2002(2):36,41
- [30] 胡惠仁, 石淑兰, 魏德津. 四种竹材硫酸盐法制浆的比较[J]. 天津造纸, 1999(4):2-8
- [31] 吴晓乾, 许乐平. 硫酸盐竹浆的蒸煮[J]. 造纸化学品, 1993, 5(4):11-15,30
- [32] 沈序龙. 竹材制浆的探讨[J]. 四川造纸, 1991(4):244-247
- [33] 魏起华. 绿竹制浆性能研究[J]. 林产化工通讯, 1999,33(6):13-14
- [34] 王玉珑, 赵传山, 刘艳欣. 芦竹化学法制浆的探讨[J]. 纸和造纸, 2003(2):48-50
- [35] 朱长生, 郑书华, 赵建芬等. 利用竹材生产粘胶纤维浆粕工艺[P]. CN 1308160A.2001,8
- [36] 姜厚有, 赵建芬, 朱长生等. 竹材粘胶纤维及其生产工艺[P]. CN 1381620A.2002,11
- [37] 沈望浩, 郑明伟, 孙金莲等. 竹浆粕变性生产工艺[P]. CN 1385287A.2002,12
- [38] 童坦君. 生物化学(第一版)[M]. 北京:北京大学医学出版社, 2003
- [39] 周爱儒. 生物化学(第六版)[M]. 北京:人民卫生出版社, 2004
- [40] 周文龙. 酶在纺织中的应用(第一版)[M]. 北京:中国纺织出版社, 2002
- [41] Nishi K.,Bhardwaj,Pratima Bajpai,Pramod K.Bajpai , Use of enzymes in modification of fibres for improved beatability[J], Journal of Biotechnology , 1996,51:21-26
- [42] Viikari L.,Ranua M.,Kantelinen A. et al , Proceedings of 3th International Conference on Biotechnology in the Pulp&Paper Industry,1986:67-69
- [43] 徐志兵, 张群, 吴毅. 化学麦草浆 H₂O₂ 漂白前的木聚糖酶预处理[J]. 纸和造纸, 2001(5):36-37
- [44] 周学飞. 硫酸盐浆木聚糖酶——过氧化氢生物漂白研究[J]. 西南造纸, 2003, 32(5):23-25
- [45] 张义生, 慈元钊. 碱性木聚糖酶在麦草浆漂白生产中的应用试验[J]. 湖北造纸, 2002(2):8-9
- [46] 王凤敏. 木聚糖酶在麦草浆 CEH 漂白中的应用[J]. 西南造纸, 2003(3):37
- [47] Turner J.C.,Skerker P.S.,Howard J.C.,et al.Bleaching with enzyme instead of chlorine-mill trails[J],Tappi,1992,75(12):83-89
- [48] 徐志兵, 张群, 王强. 硫酸盐木浆漂白前木聚糖酶预处理的研究[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2001,7(2):26-27
- [49] Zhan Huaiyu, Yue Baozhen, Hu Weijian, et al. Kraft reed pulp TCF bleaching with enzyme pretreatment[J], Cellulose Chemistry and Technology, 1999, 33(1) : 53-60
- [50] Yang J.L., Gates D.H., Law S.E., et al. Bleaching of softwood kraft pulps with enzyme process[J], Tappi, 1994, 77(3):243-250

- [51] Chen C.C. et al. Release of lignin from kraft pulp by a hyperthermophilic xylanase from *Thermotoga maritima* [J], *Enzyme Microb. Technol.*, 1997, 20(1): 39-45
- [52] Pratima, Bajpai & Parmod Bajpai. Time for Enzymes in pulp Bleaching [J]. In *paper International*, 1999, 3(4): 17-19
- [53] 孙彦彬, 王安平, 马丽艳. 瓷石酸浸除铁漂白的试验研究 [J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2003, 33(3): 390-392
- [54] 孙彦彬, 王泽利, 罗传亮. 吉林省长白地区瓷石除铁漂白试验研究 [J]. *非金属矿*, 2002, 25(5): 50-52
- [55] 华东理工大学分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组编. *分析化学 (第四版)* [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995
- [56] 李嵘. 六偏磷酸钠在浆粕生产中的应用 [J]. *人造纤维*, 1997(1): 19-21
- [57] 徐义林. *粘胶纤维手册 (第一版)* [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981
- [58] 程基沛, 黄家玉, 许少石. *粘胶纤维生产技术问答 (第一版)* [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1987
- [59] 张庸, 夏金重, 陈伯龙. *粘胶短纤维生产 (第一版)* [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1984
- [60] A.T. 谢尔科夫著. 王庆瑞, 陈雪英, 刘兆峰等译. *粘胶纤维 (第一版)* [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1985
- [61] 赵伟玲, 郝凤鸣, 郭晚玲. 大豆蛋白纤维性能测试分析 [J]. *棉纺织技术*, 2002, 8(8): 33-37
- [62] 韩光亭, 王彩霞. 大豆蛋白纤维性能分析研究 [J]. *纺织学报*, 2002, 10(5): 45-46.

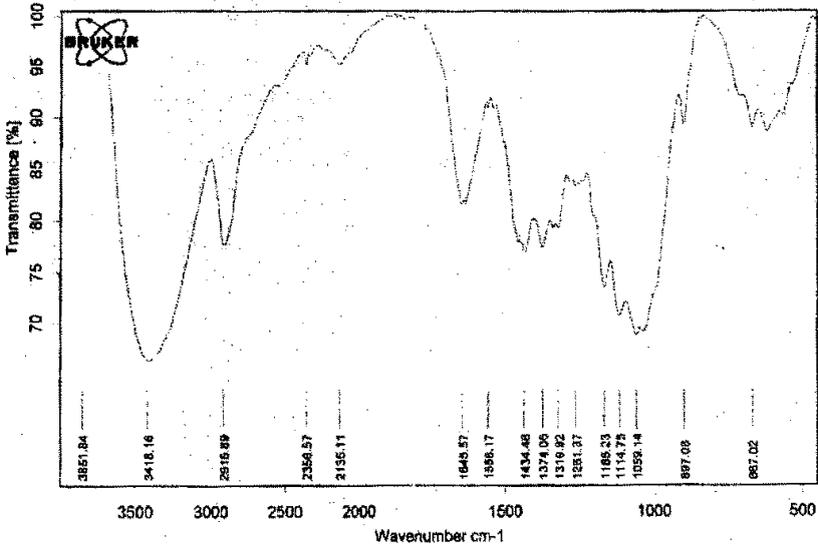
读研期间发表的论文

- [1] 王运利,姚金波.毛织物机可洗整理[J].染整技术,2005,27(5):9-11
- [2] 王运利,姚金波.织物光泽的研究[J].投稿于《染整技术》,2006,3期待发表
- [3] 王运利,姚金波.提高竹浆粕中甲纤含量的研究[J].投稿于《毛纺科技》。

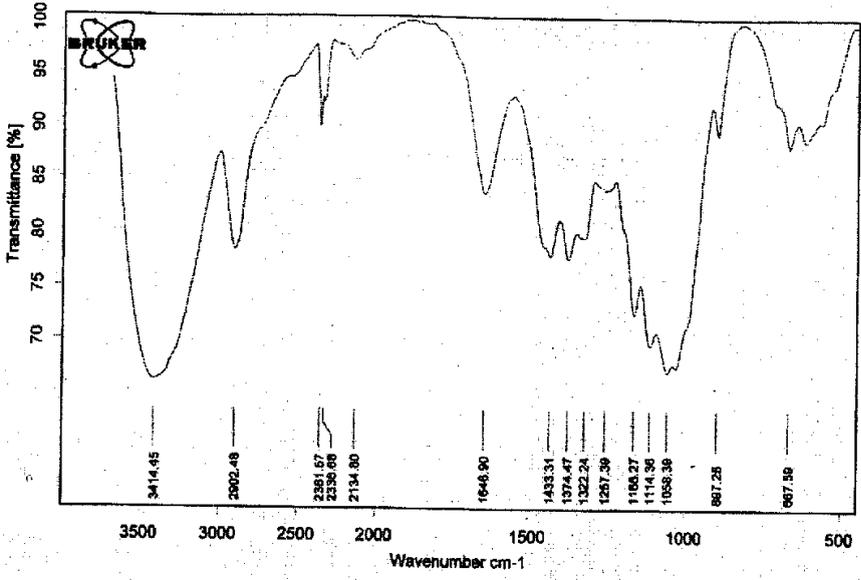
附录



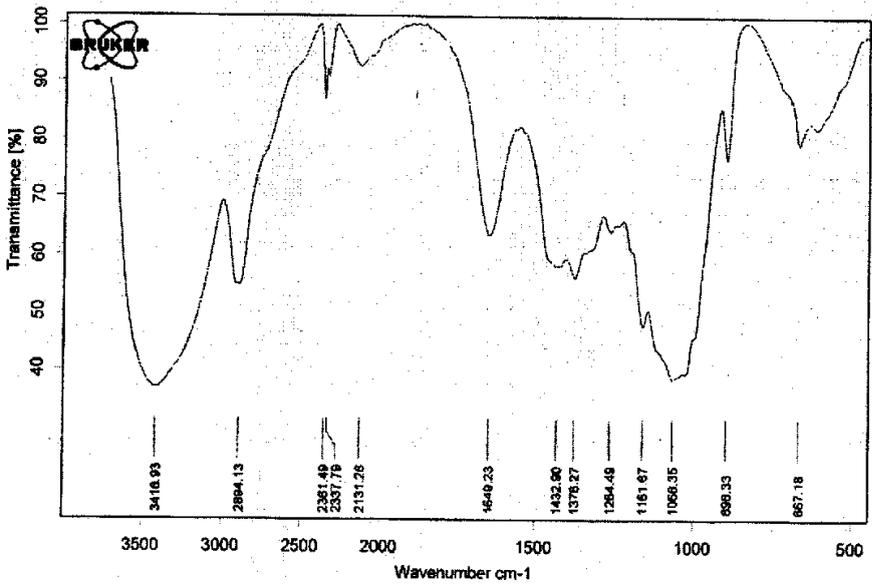
附图1 竹渣红外光谱图



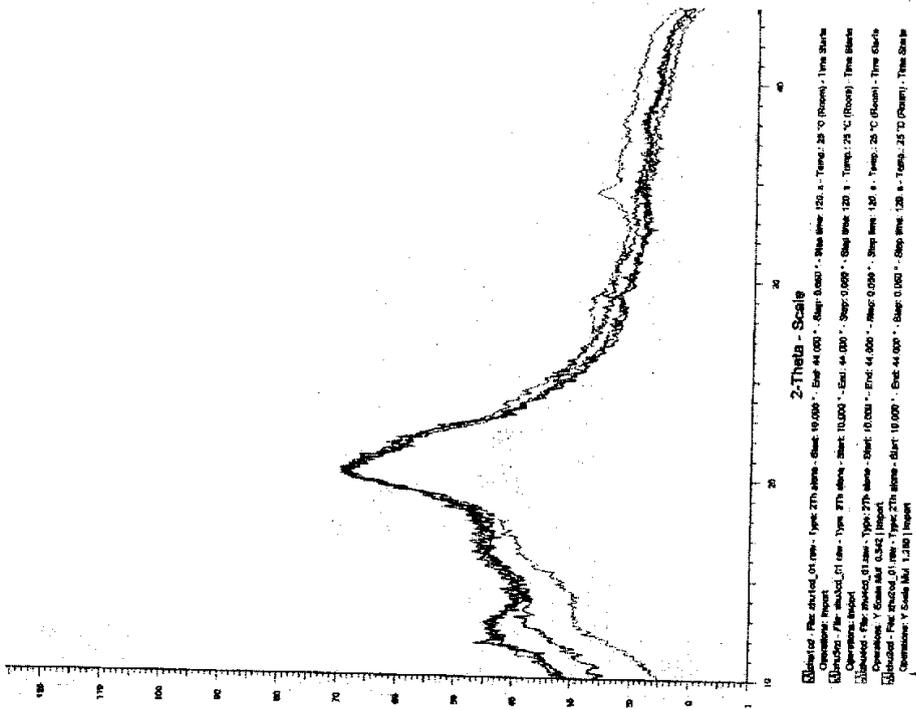
附图2 8号浆粕红外光谱图



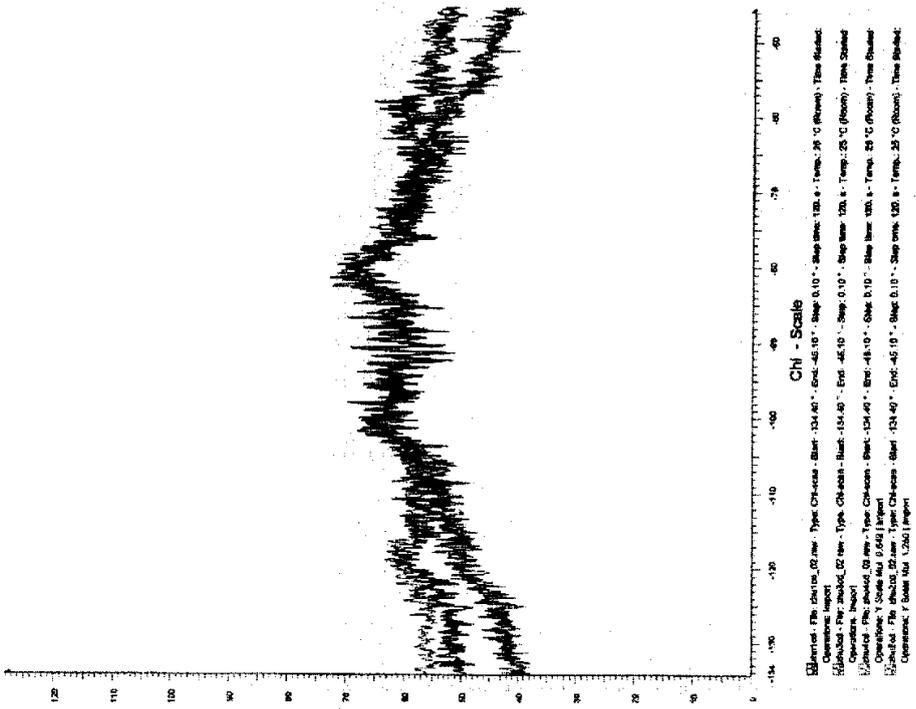
附图3 9号浆粕红外光谱图



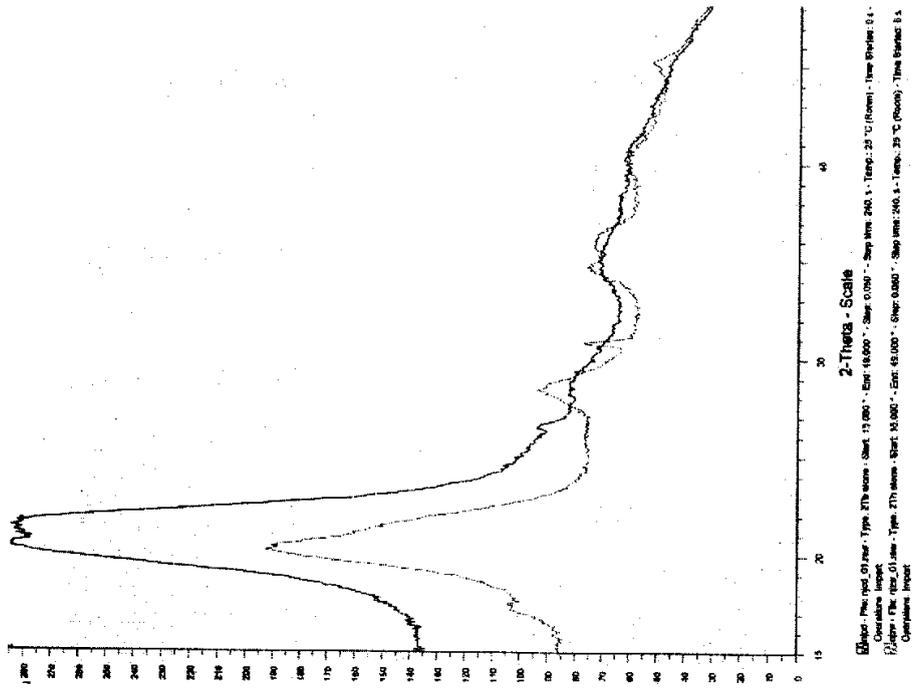
附图4 竹纤维红外光谱图



附图5 竹纤维 X 光衍射图 (结晶度)



附图6 竹纤维 X 光衍射图 (取向度)



附图 7 粘胶短纤维的 X 光衍射图 (结晶度)

致 谢

时光如流水，弹指一挥间，两年半的光阴转瞬即逝。在论文成稿之际，我不禁思绪起伏，感慨万千。想起关心帮助过我的师长、朋友们，想起与他们在一起的点点滴滴往事，心情久久难以平静.....

首先，要感谢我的恩师姚金波教授。两年多的研究生学习期间，姚老师无论是在我的科研、学习还是日常生活中都给予了精心指导和热切关怀。姚老师那严谨的治学态度、朴素的生活作风和充满睿智的谈吐给我留下了难以磨灭的印象；他那渊博的学识、开创性的思维、一丝不苟精益求精的科学态度使我受益匪浅，时时激励我向上，这对我将来的工作和学习都有着重要的影响和积极深远的意义。谨在此表达我对姚老师衷心的感谢和最诚挚的谢意！

难忘杨锁廷教授对我的亲切关怀和谆谆教诲，难忘与杨老师一起出差的日日夜夜。他那平易近人的音容笑貌、他对生活的乐观态度都给我留下了深刻的印象。感谢杨老师的指导与关怀！

感谢轻化工程系各位老师在我的论文研究过程中给予的大力支持与帮助。天津科技大学的刘忠博士对本论文的完成也做出了一定的贡献，在此向他表示感谢。

在论文进行的前期，师兄巩继贤博士共同参与了部分实验工作，感谢他所做出的贡献。感谢大师姐何天虹博士、师兄牛家嵘博士、师姐赵晓娣博士，师妹吴焯芳，师弟侯学锋、赵广明、王刚、赵海洋等对课题研究给予的关注，他们对我研究工作的顺利进行起到了举足轻重的作用。

多年来，刘夺奎博士、修建硕士无论是对于我的学习、工作还是生活都给予了热切的关心和帮助，借此机会向他们表达我最诚挚的谢意和最美好的祝愿，祝愿好人一生平安！

在课题进行当中，还得到了四川泸州巨森纸业有限公司及诺维信（中国）有限公司的大力支持，在此一并表示感谢。

在论文完成之际，使我更加想念曾在我的课题研究过程中做出贡献的 2001 级轻化工程专业本科生陈杰、栾军元两位同学，感谢他们的参与，使我的论文得以如期完成。

感谢我的父母和家人对我的理解和支持，是他们在精神上的长期鼓励和无限关怀一直支撑着我不断向前。

王运利

2005. 12