

# 甘蔗渣生产全降解农用地膜的研究

覃程荣<sup>1,2</sup> 王双飞<sup>2</sup> 宋海农<sup>2</sup> 詹怀宇<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640;

2. 广西大学造纸科学研究所, 南宁 530004)

**摘要:**研究了以甘蔗渣为主要原料制造农用地膜的工艺技术。通过研究制备黏胶时 NaOH 用量、CS<sub>2</sub> 用量、溶解用水量以及黄酸化条件对黏胶品质的影响, 确定制备黏胶的最佳工艺; 通过研究成膜过程中凝固浴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度、脱硫浴 NaOH 浓度、增塑剂用量等对薄膜物理强度的影响, 确定了成膜的最佳工艺。在土壤中的降解试验结果表明, 该种地膜能完全降解。

**关键词:**甘蔗渣; 地膜; 抗张强度; 降解

中图分类号: TQ352

文献标识码: A

## Preparation of degradable mulch sheet from bagasse

QIN Cheng-rong<sup>1,2</sup>, WANG Shuang-fei<sup>2</sup>, SONG Hai-nong<sup>2</sup>, ZHAN Huai-yu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Research Institute of Papermaking Science, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Preparation technology of mulch sheet made from bagasse was studied. By studying effects of the amount of NaOH, CS<sub>2</sub> and dissolving water and xanthation conditions on the viscose quality, the optimal technology of viscose-making was obtained. By studying the effects of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration in coagulating bath, NaOH concentration in desulfurating bath and plasticifier content on the physical strength of mulch sheet, the optimal sheet forming technology was found out. And the degrading performance test of mulch sheet indicates that this mulch sheet is entirely degradable in soil.

**Key words:** bagasse; mulch sheet; tensile strength; degradation

使用地膜覆盖技术不仅能有效地控制土壤温度和湿度、减少水分和营养物质流失, 而且能防止杂草生长, 促进作物早熟增产<sup>[1]</sup>。然而该项技术也给土壤带来了严重的污染。目前大多数地膜为聚乙烯或聚氯乙烯地膜, 其稳定性极高, 残留在土壤中的碎片不能被土壤微生物降解, 也不能被作物吸收利用。特别是近些年来大量制造的超薄地膜(微膜), 可以使单位面积地膜用量相对减少, 成本降低, 但地膜越薄, 越易破碎, 破碎后形成的地膜残片残留在地表和土壤中, 给清理和回收带来很大困难<sup>[2]</sup>。此外残膜还可造成农作物减产<sup>[3]</sup>, 因此研制开发无须拣拾和处理的可降解地膜刻不容缓。

甘蔗渣是制糖工业的副产物, 目前这些蔗渣资源除少量用于造纸外, 绝大部分被作为燃料烧掉或

废弃, 造成植物资源的巨大浪费。如果利用甘蔗渣制造农用地膜, 并取代聚乙烯或聚氯乙烯地膜, 既能有效地消灭塑料地膜造成的污染, 又能充分利用丰富的蔗渣资源, 提高糖厂的综合利用率, 应用前景广阔。

## 1 实验

### 1.1 原料

甘蔗渣, 南宁糖纸厂; 棉浆粕, 湖南攸县人民造纸厂; LS-2 氧化淀粉, 广西明阳淀粉厂。

### 1.2 蔗渣浆粕的制备条件

预水解: 水解酸度(以 HCl 质量分数计) 0.06%, 液比 1:6(绝干原料的质量与所用药液的总体积之比, g/ml), 温度 130℃, 升温时间 60 min, 保温时间 90

收稿日期: 2002-08-20

基金项目: 教育部高校骨干教师资助计划项目(2620)

作者简介: 覃程荣, 男, 1975 年生, 博士生; 王双飞, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为生物技术在造纸工业中的应用、可再生资源工程及环境保护。

min。

**碱蒸煮:**液比 1:5,用碱量(以 NaOH 质量计) 18%,蒽醌 0.04%(相对于绝干原料的质量),最高温度 145℃,升温时间 60 min,保温时间 120 min。

**漂白:**H<sub>1</sub>(二段漂白的第一段漂白)有效氯用量 3.5%,浆浓(质量分数)5%,温度 38℃,时间 150 min;H<sub>2</sub>(二段漂白的第二段漂白)有效氯用量 1.5%,浆浓 5%,温度 38℃,时间 90 min。蔗渣浆粕中  $\alpha$ -纤维素含量的测定参照文献[4]进行。

### 1.3 地膜的制备<sup>[5]</sup>

以蔗渣浆粕为主要原料,配以少量棉浆粕,经碱浸渍、黄酸化、溶解、熟化后得到黏胶。把适量黏胶或黏胶与淀粉(已糊化)的混合物放在玻璃板上,用玻璃棒刮膜,膜的厚度由系在玻璃棒两端的细铜丝调节,刮好的膜在硫酸浴中凝固再生,经水洗后,放入增塑浴中增塑,然后将湿膜贴在玻璃板上,放入鼓风机进行干燥。

### 1.4 地膜的降解

把地膜裁成 180 mm × 200 mm 和 30 mm × 30 mm 的两种大小。将试样编号后,大块试样埋在大号花盆中,用于测定强度损失。小块试样埋在小号花盆中,用于测定质量损失。将试样埋在土壤中,每隔三天浇水一次,使土壤保持一定的湿度。每周取样一次,测定其抗张强度和损失。并借助扫描电镜,从表面和断面观察地膜降解前后表面及其内部结构的变化情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水解酸度对蔗渣浆粕各项指标的影响

采用不同酸度对蔗渣进行水解,通过分析比较半浆得率、浆粕  $\alpha$ -纤维素含量、浆粕得率等指标,选择最佳预水解条件,试验结果如图 1 至图 3 所示。

由图 1 可以看出,随着水解酸度的提高,半浆得率逐渐下降,水解酸度由 0.02% 提高到 0.06% 时,半浆得率约下降 15%,再将水解酸度提高到 0.10% 时,半浆得率只再下降 1.95%,说明这个时候聚戊糖已大量溶出。进一步提高水解酸度至 0.14%,则半浆得率再次明显下降,说明已有部分纤维素降解溶出,因此水解酸度不能太高。由图 2 可知,随水解酸度的提高,浆粕  $\alpha$ -纤维素含量提高很少,水解酸度由 0.06% 升到 0.18% 时, $\alpha$ -纤维素含量只提高了 1.09%。说明在一定范围内,水解酸度的改变对浆粕  $\alpha$ -纤维素含量的影响不大。由图 3 可见,浆粕得率随水解酸度的提高而降低,当水解酸度由 0.06%

提高到 0.10% 时,浆粕得率只降低了 1.74%,而由 0.10% 升到 0.14% 时,浆粕得率则下降了 7.0%。说明水解酸度过高,纤维素降解得多,导致蔗渣浆粕最终得率过低。故预水解时最适宜的酸度为 0.06%。

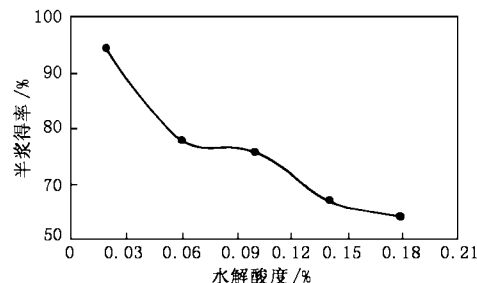


图 1 水解酸度对半浆得率的影响

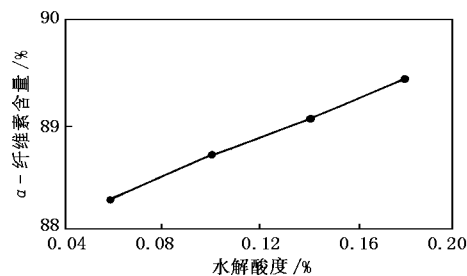


图 2 水解酸度对  $\alpha$ -纤维素含量的影响

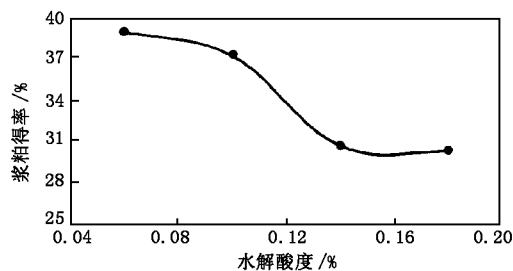


图 3 水解酸度对浆粕得率的影响

### 2.2 黏胶制备工艺条件的确定与分析

制备黏胶药品用量及反应条件如表 1。

表 1 中的一系列黏胶用于成膜试验。试验结果表明,8 号黏胶所制得膜强度、透明度最佳。从表 1 还看出,当用碱量过小以及未在一定真空度下进行黄酸化时,不能制得黏胶。其原因是,当用碱量过小时,大部分碱液参与了溶解半纤维素的反应,未有足量的碱与纤维素作用生成碱纤维素,仍有较多纤维素未参与反应。另外由于在常压下黄酸化时,大部分 CS<sub>2</sub> 分散在空气中,未与碱纤维素反应生产可溶性的纤维素黄原酸酯,不能制得黏胶。所以碱浸渍时 NaOH 用量不能过小,宜为 45%,黄酸化时必须在

一定真空度下进行,真空度为 0.06 ~ 0.08 MPa。

表 1 制备黏胶药品用量及反应条件

序号	NaOH 用量/%	CS <sub>2</sub> 用量/%	溶解 用水量	黄酸化 条件	黏胶 品质
1	40	30	1:11	常压	D
2	45	35	1:11	常压	D
3	50	40	1:11	常压	D
4	50	30	1:11	真空度 0.06 MPa	B
5	50	35	1:12	真空度 0.06 MPa	A
6	50	40	1:13	真空度 0.06 MPa	A
7	45	30	1:11	真空度 0.07 MPa	C
8	45	35	1:12	真空度 0.07 MPa	A
9	45	40	1:13	真空度 0.07 MPa	A
10	40	30	1:11	真空度 0.07 MPa	C
11	40	35	1:12	真空度 0.07 MPa	B
12	40	40	1:13	真空度 0.07 MPa	A
13	35	30	1:11	真空度 0.08 MPa	D
14	35	35	1:12	真空度 0.08 MPa	D
15	35	40	1:13	真空度 0.08 MPa	D

注:NaOH、CS<sub>2</sub> 用量为相对于浆粕绝干量;溶解用水量为浆粕绝干量与总用水量之比;黏胶品质:A—纤维素溶解效果好,黏胶均匀,过滤性能较好(>80%);B—纤维素基本溶解,黏胶均匀,过滤性能一般(60%左右);C—纤维素部分溶解,黏胶不均匀,过滤性能差(<40%);D—纤维素大部分未溶解,未制得黏胶;所有试验用浆粕配比为:m(蔗渣浆粕):m(棉浆粕)=7:3。

当溶解用水量过小时会给搅拌带来困难,不利于纤维素的溶解,降低了黏胶的均匀性和过滤性能,所以适宜的水量为纤维素质量的 12 ~ 13 倍。另外,在用碱量相同的情况下,黏胶的质量随 CS<sub>2</sub> 用量的增加而提高,适宜的 CS<sub>2</sub> 用量为 35%。

## 2.3 成膜工艺条件的确定与分析

### 2.3.1 凝固浴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度的确定

黏胶薄膜在成型过程中受 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度的影响较大。凝固浴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度过低,成型后薄膜过于发软,且强度很低,操作时很容易被撕裂;凝固浴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度过高,薄膜在凝固过程中收缩较多,并且由于分解纤维素黄原酸酯剧烈,使得薄膜表面上有许多小气泡产生,导致薄膜发脆,使其强度大大降低。反复试验后确定凝固浴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度为 180 g/L。

### 2.3.2 脱硫浴 NaOH 浓度及温度确定

薄膜经水洗后呈鱼白色半透明状,其中仍含有很多硫,所以必须经脱硫浴处理将薄膜内的硫全部去掉。脱硫浴 NaOH 浓度过高,薄膜经脱硫处理后

膨胀度较大,强度降低;若 NaOH 浓度过低,则脱硫效果不好,影响薄膜的透明度。经多次试验证明,脱硫浴 NaOH 质量分数为 10% 时脱硫效果最佳。为提高脱硫速度,采取加温脱硫。

### 2.3.3 增塑剂浓度对薄膜抗张强度、伸长率的影响

塑化处理是制造具有一定塑性的薄膜的特有化学处理过程,目的是减少薄膜的脆性,增加弹性和柔软性。采用邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯和甘油作为增塑剂进行试验。采用前两种增塑剂时,干燥后薄膜发脆,且粘于玻璃板上难以剥离。故选用甘油作为增塑剂,并研究其浓度对薄膜抗张强度、伸长率的影响。结果如图 4、图 5 所示。

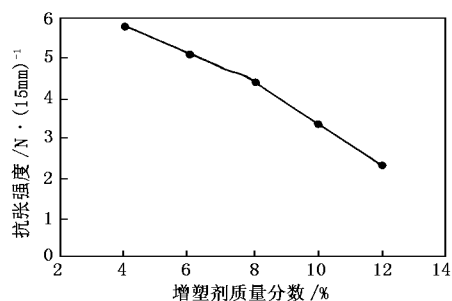


图 4 增塑剂浓度对抗张强度的影响

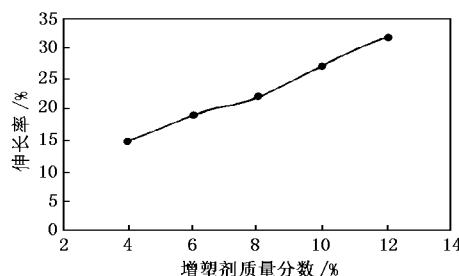


图 5 增塑剂浓度对伸长率的影响

由图 4、图 5 可知,薄膜抗张强度随甘油用量的增大而降低,薄膜伸长率则随多元醇浓度的增大而增加。故选择甘油质量分数为 8%。

### 2.3.4 棉浆粕用量对地膜抗张强度的影响

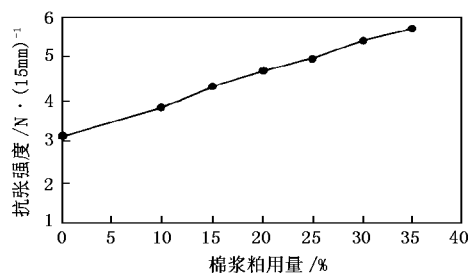


图 6 棉浆粕用量对抗张强度的影响

用全蔗渣浆粕制备地膜,由于蔗渣纤维短小,导致所得薄膜强度偏低,故添加适量的棉浆粕以提高薄膜强度。试验结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,地膜的抗张强度随棉浆粕用量增加而增大。当棉浆粕用量为 20% 时,地膜抗张强度已达 4.73 N。但地膜强度无须太大,且棉浆粕成本较高,故选择棉浆粕用量为添加前地膜质量的 25%。

**2.4 地膜的性能指标**

按上述工艺进行优化,制得的地膜的性能指标为:厚度 0.021 mm,定量 22.25 g/m<sup>2</sup>,抗张强度 5.28 N·(15 mm)<sup>-1</sup>,伸长率 27.11%,透明度 88.87%。

**2.5 地膜在土壤中的降解情况**

采用测定抗张强度和质量变化的方法来衡量地膜在土壤中的降解性能,结果见表 2、图 7、图 8。

表 2 地膜在土壤中的降解情况

时间/周	0	1	2	3	4	5	6	7
抗张强度/ N·(15 mm) <sup>-1</sup>	5.48	3.97	2.49	1.63	0.79	0.34	—	—
质量损失率/%	0	32.13	35.08	37.25	53.64	62.57	67.84	—

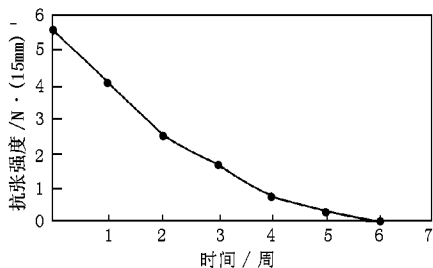


图 7 地膜强度随降解时间的变化

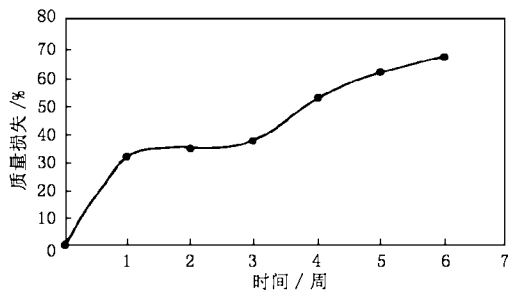


图 8 地膜质量随降解时间的变化

由表 2 可见,地膜在土壤中有好的降解性能。埋在土壤中 6 周后,质量损失率达 67.84%,这时已无法测得其抗张强度。7 周后地膜与土壤颗粒粘

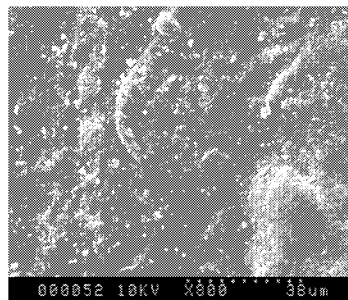
在一起,手触后碎裂成小块分散在土壤中。与之相比,聚乙烯或聚氯乙烯地膜由于稳定性高,残留在土壤中的碎片不能被土壤中的微生物降解;许多新型可降解农用地膜,使用数月后也只能达到部分降解的目的,不能彻底解决对环境的污染问题。

由图 7、图 8 可知,随着降解时间的延长,由于受土壤中微生物的作用,地膜表面及其内部结构受破坏程度逐步增大。因此地膜的抗张强度逐渐减小,而质量损失逐渐增大。

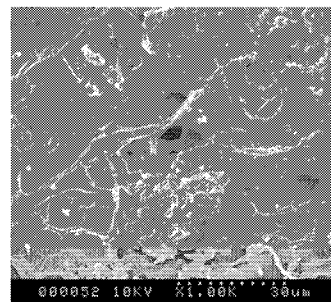
不同的土壤,里面含有不同的菌落,对地膜降解的情况也将不一样。土壤的温度、湿度也对降解起着不同的作用。温度高、湿度大时,降解将快一些。这方面内容尚有待进一步的研究。

**2.6 地膜降解前后表面及其内部结构的变化**

为了较细致地研究地膜在降解过程中所发生的变化,借助扫描电镜,从表面和断面观察了地膜在降解前后表面及其内部结构的变化情况。



(a)

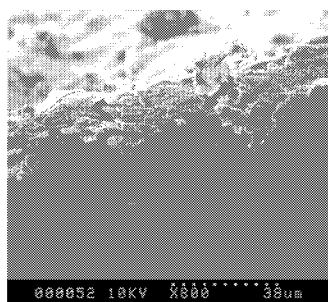


(b)

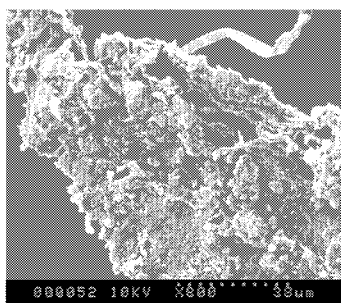
图 9 降解前后地膜(表面)电镜照片

图 9(a)为地膜降解前的表面情况。可以看出淀粉在地膜中分散均匀,地膜表面平整,表明了氧化淀粉经糊化后,具有良好的成膜性能,与黏胶相容性好。图 9(b)为降解后地膜(表面)局部的电镜照片。由图中可以看出,由于受土壤中细菌和霉菌等的作用,地膜表面受到破坏。微生物使淀粉降解直至消失,导致地膜表面出现孔洞,其结果为地膜宏观强度

降低,表面凹凸不平,表面积增大,使其整体结构受到破坏。同时纤维素纤维也受到微生物的作用,纤维直径变小甚至断裂。其结果是强度明显下降,直至完全丧失强度,最终导致地膜碎裂为小块残膜。图 10(a)和图 10(b)为降解前后地膜(断面)的电镜照片。从图 10(a)可以看出,由于淀粉经糊化后与黏胶相容性好,使淀粉和纤维素纤维之间产生一定的牵连作用,因此在图中的断面呈较多的撕裂痕迹,而无尖锐的断口和明显的空洞,这表明了地膜具有良好的柔塑性。由图 10(b)可以看出,由于淀粉和纤维素均可被微生物所降解,随着降解时间的延长,地膜的内部结构变得愈来愈蓬松,以至丧失强度,从而易于碎裂。



(a)



(b)

图 10 降解前后地膜(断面)的电镜照片

### 3 结论

(1)以自制的蔗渣浆粕为主要原料,配以适量的棉浆粕,通过研究制备黏胶时 NaOH 用量、CS<sub>2</sub> 用量、溶解用水量、黄酸化条件等对黏胶品质的影响,确定制备黏胶的最佳工艺为:NaOH 用量为 45%,CS<sub>2</sub> 用量为 35%,溶解用水量为 1:(12~13),黄酸化时真空度为 0.06~0.08 MPa。

(2)通过研究成膜过程中凝固浴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度、脱硫浴 NaOH 浓度、增塑剂用量等对薄膜物理强度的影响,确定成膜的最佳工艺为:凝固浴 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量浓度为 180 g/L,脱硫浴 NaOH 质量分数为 10%,甘油质量用量为 8%。

(3)在优化的工艺条件下,制得的地膜的性能指标为:厚度 0.021 mm,定量 22.25 g/m<sup>2</sup>,抗张强度 5.28 N·(15 mm)<sup>-1</sup>,伸长率 27.11%,透明度 88.87%。

(4)降解试验表明地膜埋于土壤中 6 周后质量损失达 67.84%,此时强度几乎为零,10 周后残膜基本消失,可完全降解。通过扫描电镜可以观察到,随着降解时间的延长,由于受土壤中微生物的作用,地膜表面和内部结构受破坏程度逐渐增大,最终导致地膜碎裂为小块残膜。

### 参考文献

- [1] Lamers J, Bruentrup M, Buerkert A. The profitability of traditional and innovative mulching techniques using millet crop residues in the West African Sahel[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1998, 67(1):23
- [2] 封俊.可降解农用地膜的研究进展[J]. *现代化工*, 1990(2):8~15
- [3] 李铁骑,等.淀粉填充塑料研究的进展[J]. *高分子通报*, 1994(4):241~246
- [4] 许少石,等.黏胶纤维浆粕制造[M].北京:纺织工业出版社,1983
- [5] Zhang Lina, Yang Guang, Fang Wei. Regenerated cellulose membrane from Cuoxam/Zincxeme blend[J]. *J Membrane Science*, 1991, 56(2):207
- [6] Kim B M. Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals[J]. *J Membrane Sci*, 1984, 21:5~19
- [7] Dahuron L, Cussler F L. Protein extractions with hollow fibers[J]. *AIChE J*, 1988, 34(1):130~136
- [8] Prasad R, Sirkar K K. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules[J]. *AIChE J*, 1988, 34(2):177~187
- [9] Baudot A, Flourey J, Smorenburg H E. Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor[J]. *AIChE J*, 2001, 47(8):1780~1793

(上接第 23 页)

- [5] 黄健.镍催化体系丁二烯溶液聚合过程中水的作用及其应用[J]. *石化技术*, 1995(4):219~220
- [6] 王佛松,沈之荃,陈文启,等.直接萃取法制备环烷酸稀土盐[A].见:中国科学院长春应用化学研究所著.稀土催化合成橡胶文集[C].北京:科学出版社,1980.381~387
- [7] 杨继华,逢束芬,龚志.改进的直接萃取法制备环烷酸铈[J]. *应用化学*, 1996, 13(4):117~118