

竹纤维组分常压分离

刘琴¹, 李小芳², 刘瑞¹, 李延芳¹, 兰先秋^{1*}

(1. 四川大学化学工程学院, 四川成都 610064; 2. 西昌学院, 四川凉山 615022)

摘要:竹纤维组分综合利用的前提是有效实现其充分分离,对竹纤维组分分离工艺条件进行了研究。采用有机溶剂-酸-水混合体系,利用单因素试验和正交试验对主要因素进行分析优化,得到较优分离条件。结果表明,当液固比为 10 mL/g,反应时间为 4 h,有机溶剂体积分数为 80%,硫酸体积分数为 5% 时,纤维素保留率为 90.70%,半纤维素水解率为 92.38%,木质素去除率为 56.26%。该体系可较好地实现竹纤维组分的分离,不需高温高压,且有机溶剂可回收再利用。

关键词:竹;纤维组分;分离;工艺

中图分类号:TS721

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0087-03

Separation of bamboo fiber component at atmospheric pressure

LIU Qin¹, LI Xiao-fang², LIU Rui¹, LI Yan-fang¹, LAN Xian-qiu^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Xichang College, Liangshan 615022, China)

Abstract: Comprehensive utilization of bamboo fiber component is on the premise that the effective realization of their full separation. Separation process conditions for bamboo fiber components are studied. Organic solvents-acid-water mixing system, single-factor test and orthogonal test are used to analyze and optimize the main factors to obtain optimal separation conditions. The results show that preservation rate of cellulose, hydrolysis rate of hemicelluloses and removal rate of lignin are 90.70%, 92.38% and 56.26%, respectively, under the optimal conditions: 10 of liquid-solid ratio, 4 hours of reaction time, 80% volume fraction of organic solvent and 5% volume fraction of sulfuric acid. This system can achieve a better separation of bamboo fiber component, without high temperature and high pressure, and the organic solvent can be recycled.

Key words: bamboo; fiber component; separation; process

生物质是指一切直接或间接利用光合作用形成的各种有机物质。在世界能源危机日趋严重情况下,生物质能以其量大、分布广、污染低、可再生的特点受到广泛关注。目前,生物质能约占世界最终能源消耗的 14%,比煤能(12%)所占比例高^[1]。竹生长快,适应性强,产量大,成材早,是优质的可再生生物质资源。我国现有竹林面积约 540 万 hm²,占全国森林面积的 2.8%。每年可以砍伐毛竹 4 亿多枝,杂竹 300 万 t,相当于 1 000 万 m³ 木材的量,占中国每年木材采伐量的 1/5 左右^[2]。一般而言,竹子由 50%~70% 的全纤维素、20%~25% 的木质素和 30% 的戊聚糖组成^[3]。

长期以来,对竹生物质资源的开发利用并不彻底,原因在于竹纤维原料预处理技术单调,过分强调单一组分的利用,其他组分作为废弃物被丢弃,浪费资源。因此,笔者以竹为原料,在现有预处理技术基础上,借助学科交叉发展思路,探索出一种利用有机溶剂-酸-水混合体系,基本实现竹三大纤维组分分离工艺,以提高竹纤维组分的综合利用率。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

四川本地慈竹,纤维组分组成为(干物质):纤

维素质量分数为 51.13%,半纤维素质量分数为 26.46%,木质素质量分数为 18.23%,灰分质量分数为 3.01%。用水将干竹片煮沸一定时间,烘至恒重,粉碎,过筛,取 10~60 目的竹渣备用。

十二烷基硫酸钠、四硼酸钠、乙二胺四乙酸二钠、磷酸氢二钠、乙二醇乙醚、十六烷基三甲基溴化铵、浓硫酸、丙酮、95% 乙醇等,均为分析纯。

多功能高速粉碎机、循环水式多用真空泵、电热恒温鼓风干燥箱、分析天平、电子调温电热套、pH 计等。

1.2 分析方法

竹纤维组分用 Van Soest 法测定^[4-6],计算式为:

$$\text{纤维素保留率(PRC)} = (m_2/m_1) \times 100\%$$

$$\text{半纤维素水解率(HRH)} = [(m_3 - m_4)/m_3] \times 100\%$$

$$\text{木质素去除率(RRL)} = [(m_5 - m_6)/m_5] \times 100\%$$

式中, m_1 、 m_3 、 m_5 分别为原料中纤维素质量、半纤维素质量、木质素质量, g; m_2 、 m_4 、 m_6 分别为水解残渣中纤维素质量、半纤维素质量、木质素质量, g。

1.3 实验方法

常压下,取制备好的干竹渣 30.0 g 装入三口烧瓶中,按照一定液固比加入配好的有机溶剂-酸-水

混合溶液,摇匀,加热回流一定时间,使用双层滤布真空抽滤,收集滤液;用 90℃ 热水洗涤滤渣,至滤液 pH 呈中性,滤渣于干燥箱中烘至恒重,称量,取样进行纤维组分分析。

分别考察液固比、反应时间、有机溶剂体积分数、硫酸体积分数 4 个因素对竹子纤维素保留率 (PRC)、半纤维素水解率 (HRH)、木质素去除率 (RRL) 的影响,并进行正交试验优化工艺条件。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 液固比对竹纤维组分分离的影响

在 95% 乙醇体积分数为 80%,硫酸体积分数为 3%,液固比分别取 4、6、8、10、12、14、16、20 mL/g,加热回流 4 h 的条件下,考察竹纤维组分变化,如图 1 所示。

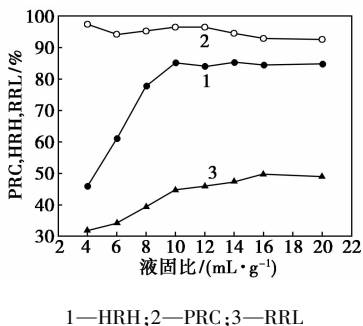


图 1 液固比对竹纤维组分分离的影响

由图 1 可以看出,液固比由 4 增加到 10,半纤维素水解率基本上呈直线增长,液固比增加到 10 后,继续增大液固比,半纤维素水解率基本不变;液固比对纤维素保留率、木质素去除率影响不大。液固比增加,纤维素保留率略有下降,木质素去除率缓慢增加。综合考虑,液固比取 10 较合适。

2.1.2 反应时间对竹纤维组分分离的影响

在 95% 乙醇体积分数为 80%,硫酸体积分数为 3%,液固比为 10 mL/g,分别加热回流 2、4、6、8、10 h,考察竹纤维组分变化,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,当反应时间由 2 h 增加到 4 h 时,半纤维素水解率由 56.04% 增加到 85.14%,增幅较大;木质素去除率由 32.27% 增加到 44.84%,增幅也较大。继续延长反应时间,木质素去除率增幅较小,纤维素保留率逐渐下降,半纤维素水解率基本不变。反应时间延长,部分纤维素发生水解,纤维素保留率下降;纤维素水解消耗部分酸,导致半纤维素水解率基本不再增加;半纤维素、纤维素发生水解,增

加溶液和木质素的接触面积,木质素去除率增加。为节约能源,综合考虑,反应时间可选为 4 h。

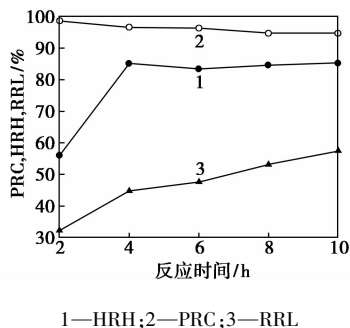


图 2 反应时间对竹纤维组分分离的影响

2.1.3 有机溶剂体积分数对竹纤维组分分离的影响

在液固比为 10 mL/g,硫酸体积分数为 3%,95% 乙醇体积分数分别取 50%、60%、70%、80%、90%,加热回流 4 h 的条件下,考察竹纤维组分变化,如图 3 所示。

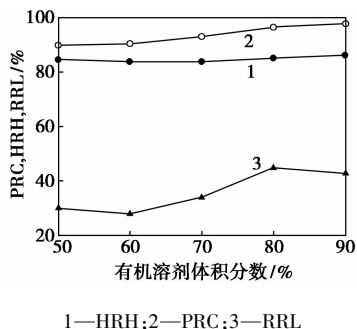


图 3 溶剂体积分数对竹纤维组分分离的影响

由图 3 可知,有机溶剂体积分数对木质素去除率影响较大。随着有机溶剂体积分数的增加,木质素去除率不断增加。有机溶剂体积分数由 60% 增加到 80% 时,木质素去除率增长幅度较大,有机溶剂体积分数为 80% 时,木质素去除率达到最大为 44.84%。有机溶剂体积分数对半纤维素水解率和纤维素保留率影响不大,但增加有机溶剂体积分数也促进了半纤维素的水解,且有机溶剂体积分数较大时,纤维素的保留率也较高。由此表明,选择较高的有机溶剂体积分数有利于竹纤维组分分离反应的进行,可选有机溶剂体积分数为 80%。

2.1.4 硫酸体积分数对竹纤维组分分离的影响

在液固比为 10 mL/g,95% 乙醇体积分数为 80%,硫酸体积分数分别取 0%、1%、3%、5%、7%、9%,加热回流 4 h 的条件下,考察竹纤维组分变化,如图 4 所示。

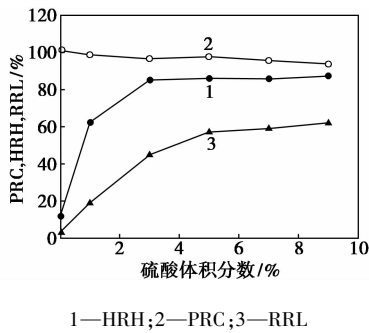


图4 硫酸体积分数对竹纤维组分分离的影响

硫酸体积分数是影响半纤维素水解的主要因素。由图4可知,当硫酸体积分数为0%时,半纤维素水解率为11.78%;硫酸体积分数为1%时,半纤维素水解率为62.31%(约为不加硫酸时半纤维素水解率的6倍),表明反应体系中加入硫酸后,半纤维素水解率显著增加。硫酸体积分数由1%增加到3%时,半纤维素水解率有较大增加,随后增加硫酸体积分数,半纤维素水解率基本不变。

从纤维素保留率来看,硫酸体积分数越高,部分纤维素在反应过程中被水解,纤维素保留率越低。

从木质素去除率来看,随着硫酸体积分数的增加,木质素去除率迅速增加,硫酸体积分数为1%时,木质素去除率为19.17%;硫酸体积分数增加到5%时,木质素去除率为57.2%(约为硫酸体积分数为1%时木质素去除率的3倍)。

综合考虑,硫酸体积分数宜选为5%。

2.2 正交试验

对单因素试验结果进行分析,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表进行优化试验,正交试验结果见表1。

表1 有机溶剂-酸-水混合体系水解竹渣正交试验结果

编号	液固比/(mL·g ⁻¹)	反应时间/h	有机溶剂体积分数/%	硫酸体积分数/%	纤维素保留率/%	半纤维素水解率/%	木质素去除率/%
1	6	4	60	3	94.61	64.23	47.57
2	10	6	60	5	89.31	72.22	52.68
3	14	8	60	7	83.58	95.48	65.34
4	10	8	70	3	92.48	93.53	55.91
5	14	4	70	5	89.69	69.70	62.41
6	6	6	70	7	87.75	46.02	61.80
7	14	6	80	3	90.79	85.00	54.13
8	6	8	80	5	88.58	91.23	64.36
9	10	4	80	7	88.46	71.61	65.80

纤维素保留率				
K1	90.313	90.920	89.167	92.627
K2	90.083	89.283	89.973	89.193
K3	88.020	88.213	89.277	86.597
R	2.293	2.707	0.806	6.030
半纤维素水解率				
K1	67.160	68.513	77.310	80.920
K2	79.120	67.747	69.750	77.717
K3	83.393	93.413	82.613	71.037
R	16.233	25.666	12.863	9.883
木质素去除率				
K1	57.910	58.593	55.197	52.537
K2	58.130	56.203	60.040	59.817
K3	60.627	61.870	61.430	64.313
R	2.717	5.667	6.233	11.776

从表1可以看出,影响纤维素保留率的因素大小依次为硫酸体积分数>反应时间>液固比>有机溶剂体积分数;影响半纤维素水解率的因素大小依次为反应时间>液固比>有机溶剂体积分数>硫酸体积分数;影响木质素去除率的因素大小依次为硫酸体积分数>有机溶剂体积分数>反应时间>液固比。

由极差分析可知,液固比由10 mL/g变到14 mL/g,半纤维素水解率的均值由79.120%增大到83.393%,增幅不大。液固比由6 mL/g变到10 mL/g,纤维素保留率的均值由90.313%减小到90.083%,变化较小。液固比对木质素去除率的影响较小。为尽可能提高半纤维素水解率、纤维素保留率和木质素去除率,使反应能耗小,经济效益高,综合考虑,液固比为10 mL/g比较合适。

反应时间对纤维素保留率、半纤维素水解率的影响较大,反应时间过长,纤维素保留率降低,同时,副反应增多,反应能耗增加。综合考虑,选择反应时间为4 h。

有机溶剂体积分数对半纤维素水解率、木质素去除率的影响较大,对纤维素保留率的影响较小。为了尽可能提高半纤维素水解率、木质素去除率,可将有机溶剂体积分数取为80%,此时纤维素保留率也较高,均值为89.277%。

硫酸体积分数对木质素去除率、纤维素保留率的影响较大。硫酸体积分数太大,对反应仪器腐蚀较大,同时会对环境造成严重污染。因此,在尽可能提高木质素去除率和纤维素保留率的前提下,硫酸体积分数为5%比较合适。

的构性关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 溶解于适量的去离子水中,加入 γ-Al₂O₃ 载体后,室温下剧烈搅拌 4 h,用旋转蒸发器于 60℃ 将水蒸干,再于 110℃ 干燥 12 h,然后在马弗炉中于 550℃ 焙烧 5 h,即制得复合载体 MgO-Al₂O₃。将上述复合载体浸渍于 Ni(NO₃)₂·6H₂O 的水溶液中,4 h 后移至旋转蒸发器中蒸干,然后在 110℃ 下干燥 12 h,550℃ 下焙烧 5 h,即制得负载型镍基催化剂 Ni/MgO-Al₂O₃ (简称为 Ni/Mg-Al)。Ni/Al₂O₃ (简称为 Ni/Al) 催化剂也通过浸渍法制备而得,方法同上。所得的样品经研磨、筛分,取粒径为 40~60 目的颗粒备用。

1.2 催化剂的活性评价

在内衬石英管($d=8$ mm)的固定床微型反应器上进行催化剂活性评价。催化剂的填装量为 500 mg。反应评价前,氧化态催化剂在 10% H₂/Ar 气氛下于 800℃ 还原预处理 2 h。反应原料为体积比 1:1 的 H₂/CO 混合气,空速(GHSV)为 24 000 mL/(g·h)。反应后尾气通过 5A 分子筛与变色硅胶除水,然后进入安捷伦 7890A 型气相色谱仪(TCD 检测器, TDX-01 色谱柱,柱长 1 m)进行在线检测。

1.3 催化剂的表征

催化剂织构性质的测定采用氮气物理吸附法在 Micromeritics ASAP 2010C 型吸附仪上进行。吸附

测定之前,样品于 200℃ 下真空脱气处理 2 h。催化剂中 Ni 和助剂的有效含量通过 SPECTRO 公司生产的 SPECTRO ARCOS SOP 型等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。催化剂晶相结构的测试在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$,步长为 0.02° 。程序升温还原(H₂-TPR)测试在 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行,准确称量 200 mg 样品置于石英管反应器中,先在 Ar 气(20 mL/min)中 200℃ 下预处理 30 min,然后降至室温,切换为还原气(体积分数为 5% H₂/Ar, 40 mL/min),以 10℃/min 升温至 950℃ 进行程序升温还原,尾气经冷阱(-85℃)脱水后用 TCD 检测 H₂ 体积分数的变化。H₂ 的实际消耗通过还原一系列已知质量的 CuO 粉末来标定。催化剂中 Ni 的分散度采用 H₂ 脉冲化学吸附法测定,称取 300 mg 样品,先在 Ar 气氛由室温升至 120℃,预处理 30 min 后降至室温,切换为还原气(体积分数为 5% H₂/Ar, 40 mL/min),在设定温度下还原 30 min 后切换为 Ar,于相同温度下吹扫 20 min,然后降至 30℃ 并保持恒温,进行 H₂ 脉冲吸附测定,TCD 检测 H₂ 信号,直至 H₂ 信号不再发生变化。热重分析在 Mettler-Toledo TGA/SDTA 851° 热分析仪上进行,样品装填量为 20~30 mg,采用空气气氛(50 mL/min),以 10℃/min 的升温速率将样品从室温升到 800℃。

(上接第 89 页)

因此,竹纤维组分分离较优工艺条件为:液固比为 10 mL/g,反应时间为 4 h,有机溶剂体积分数为 80%,硫酸体积分数为 5%。在此条件下,纤维素保留率为 90.70%,半纤维素去除率为 92.38%,木质素去除率为 56.26%。

3 结论

(1)以液固比、反应时间、有机溶剂体积分数、硫酸体积分数为试验因素对竹纤维组分分离的工艺条件进行了研究,得到较优工艺条件为:液固比为 10 mL/g,反应时间为 4 h,有机溶剂体积分数为 80%,硫酸体积分数为 5%。在此条件下,纤维素保留率为 90.70%,半纤维素水解率为 92.38%,木质素去除率为 56.26%。

(2)此体系仅通过一个过程的反应就可以达到

半纤维素水解、纤维素分离和木质素提取的目的,提高了竹生物质资源的综合利用率。反应体系稳定性高,反应温和,不需要高温高压,对设备要求低。此外,有机溶剂可回收再利用,有效降低成本。

参考文献

- [1] 艾汉·丹米尔巴斯. 生物燃料[M]. 北京:石油工业出版社,2011: 15-32.
- [2] 窦营,余学军,岩松文代. 中国竹子资源的开发利用现状与发展对策[J]. 中国农业资源与区划,2011,32(5):65-70.
- [3] 于文吉,江泽慧,叶克林. 竹材特性研究及其进展[J]. 世界林业研究,2002,15(2):50-55.
- [4] GB/T 20806—2006. 饲料中中性洗涤纤维(NDF)的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [5] NY/T 1459—2007. 饲料中酸性洗涤纤维的测定[S]. 北京:农业出版社,2008.
- [6] GB/T 20805—2006. 饲料中酸性洗涤木质素(ADL)的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2007. ■