

文章编号: 1671-6833(2003)02-0102-03

造纸制浆滤液的综合利用

岳希明, 王三保, 李伟然, 梁晓军

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 基于麦草非化学法制浆技术——喷爆法原理, 对麦草浆滤液成分中多糖含量进行试验分析, 开发出符合当地实际的家畜类动物饲料, 并进行对比喂养. 该项技术不仅可以解决造纸废水COD的问题, 降低纸浆运输费用, 而且可以用于乙醇、糖醛等工业原料的制备.

关键词: 喷爆法; 纸浆滤液; 多糖; 含量测定; 饲养试验

中图分类号: TS 71⁺3 **文献标识码:** A

0 引言

制浆造纸工业废水排放量大, 而传统的制浆废水中含有大量的纤维素、木质素和各种化学药品, 尤其是化学法造纸制浆过程产生的黑液更为严重, 解决由此引起的污染问题已成为一个世界性的问题. 目前我国, 制浆造纸工业废水排放量占整个工业废水排放量的六分之一, COD 占四分之一; 同时, 排放的化学物质无法进行经济有效地完全回收, 严重污染了自然环境尤其是水资源^[1]. 因此, 近两年国家对污染严重的化学制浆企业尤其是草类(包括小麦秸秆、稻草、苇秆等)制浆企业进行强制关闭. 但是, 由此引起麦草等秸秆作物市场供求过剩, 造成麦草秸秆价格偏低, 甚至无人收购, 从而导致农民在收割季节焚烧秸秆, 又引起了大气污染. 因此, 开发出一种能实现零排放的草类造纸制浆新技术是解决造纸污染问题的根本所在.

由郑州大学化工设备研究所研究开发的非化学造纸制浆技术——喷爆法制浆技术^[2]和设备通过了省科技厅组织的专家鉴定, 并在省内外造纸

制浆行业得到广泛的应用. 该技术参照加拿大人 Stake 的对木浆的连续爆破技术, 在造纸制浆过程中不加入任何化学原料, 在高温高压下对麦草进行快速蒸煮(一般为 5~20 min), 通过阀门快速减压, 高压蒸汽和物料一起实现物理能的突然释放, 物料内的气相介质在瞬间急速膨胀, 麦草从而解离成单个纤维细胞, 实现了草类制浆过程. 该技术具有无污染、能耗低、得浆率高、技术先进等特点, 而且整个制浆过程无任何污水排出, 能够实现对设备的远程自动控制. 所得纸浆中含有 40% 左右的水分, 其中含有溶在植物秸秆中原有的大量多糖和一定量的粗蛋白. 我们考虑对这部分多糖和蛋白质进行回收利用, 用以生产天然的高能动物饲料^[3].

1 项目可行性分析

1.1 麦草天然组分

参照我国 1997 年权威杂志对四川省雅安地区所收获的小麦秸秆化学组分的分析结果(见表 1), 麦秆中含 28% 的植物多糖和一定量的粗蛋白.

表 1 小麦秸秆化学组分的分析结果

Tab. 1 Chemical components of wheat straw

样品	采集地	储期	灰份/%	粗蛋白/%	木质素/%	聚戊糖/%	纤维素/%	水份/%
1997 年麦秆	雅安大兴	一年	3.6	3.4	19.0	28.0	39.0	7.0

1.2 麦草喷爆原理

麦草秸秆在高温高压蒸汽作用下, 纤维素(包

括半纤维素)和木质素产生一些酸性物质, 半纤维素降解成可溶性糖, 同时复合胞间层的木质素软

收稿日期: 2003-01-11; 修订日期: 2003-03-28

作者简介: 岳希明(1974-), 河南省南阳市人, 郑州大学化工学院助教, 硕士, 主要从事化工设备的研究与开发.

化和部分降解,从而削弱了纤维间的粘结,而后突然减压喷放,秸秆就被解离成单个纤维细胞,从而其中的多糖和粗蛋白也被释放出来,溶于水中^[4]。

1.3 营养成分的利用

考虑到制浆造纸的整个工艺过程,后续工序需要进行洗浆过程,如生产箱板纸、瓦楞纸需要直接洗浆,而生产书写纸、卫生纸需要洗浆漂白。如果不对其中的多糖和粗蛋白成分进行回收利用,一方面会造成资源浪费,更重要的是营养成分通过洗浆水的排放,会导致排放洗浆水中的COD增加,从而污染环境。同时,由于植物中的多糖成分能提高动物自身的免疫力^[5],粗蛋白和纤维素可以增加动物的营养,促进动物的消化能力,尤其是对猪牛羊等家畜类动物。因此,我们考虑在草类纸浆喷爆出后,通过压滤机压滤出纸浆中的大部分水分,进行动物饲料的配制,这样纸浆水分的减少也可以降低纸浆运输的费用。

2 纸浆滤液的成分分析

我们在周口地区沈丘县造纸制浆实验厂(年产量 4×10^4 t)提取纸浆滤液5000 mL,用比色法对其中的多糖成分进行分析^[3]。

使用仪器有:分光光度计、超声波清洗器、分析天平、真空泵、电热恒温水浴锅。分析材料包括蒽酮、葡萄糖、浓硫酸、盐酸、无水乙醇等,均为分析纯,取100 mL的纸浆滤液进行糖分分析(包括粗多糖和半纤维素转化来的可溶性多糖)。

实验步骤如下:

(1) 滤液多糖的提取。①可溶性糖的提取。取约55 mL的滤液于100 mL具塞三角瓶,以80% EtOH定容至刻度,备用;②粗多糖的提取。取滤液55 mL于100 mL具塞三角瓶,以2% HCl定容至刻度,备用。

(2) 显色剂的制备。取98%的浓硫酸760 mL稀释成1000 mL溶液;精密称取蒽酮100 mg,放入100 mL容量瓶中,逐渐加入上述配制的硫酸溶液至刻度并摇匀,冷却至室温,即得(需临用前现配)。

(3) 标准曲线的制备。①标准液的配制。将葡萄糖于60℃烘1 h,再逐渐升温至105℃干燥达恒重,精密称取100 mL置500 mL容量瓶中用蒸馏水溶解并稀释至刻度;②标准曲线的绘制。精密吸取标准液2.5, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mL分别置于50, 10, 10, 10, 10 mL容量瓶中,用蒸馏水定容,分别得10, 50, 100, 150, 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的试液。再分别取1.0 mL的上述各试液加入蒽酮一浓硫酸试剂

50 mL,混匀,放置冷却至室温;另取蒸馏水1.0 mL加入蒽酮一浓硫酸试剂5.0 mL,同法操作作为空白对照,然后沸水浴加热10 min,冷却1 h至室温,于625 nm处测定吸收度,以吸收度A为横坐标,葡萄糖的浓度C为纵坐标作图,得到一条不过原点的直线,具体坐标值见表2,葡萄糖浓度在10~200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与吸收度呈良好的线性关系,回归方程为

$$C = 195.8118A - 2.5635$$

表2 葡萄糖的标准曲线坐标值

Tab.2 Criterion curve of glucose

A	0.054	0.273	0.536	0.781	1.026
C	10	50	100	150	200

(4) 样品液的制备与测定。①可溶性多糖的测定。取可溶性多糖提取液2.0 mL,置于25 mL容量瓶中,用80%的乙醇稀释至刻度,混匀定容,取1.0 mL加入蒽酮一浓硫酸试剂5.0 mL混匀,放置冷却至室温;另取80% EtOH 1.0 mL加入蒽酮一浓硫酸试剂5.0 mL,同法操作作为随行空白,置沸水浴中加热10 min,冷却1 h至室温,于625 nm处测定吸收,记录数据;②粗多糖的测定。取粗多糖提取液1.0 mL,置于25 mL容量瓶中,用2%的盐酸稀释至刻度,混匀定容,取1.0 mL加入蒽酮一浓硫酸试剂5.0 mL,混匀,放置冷却至室温;另取2% HCl 1.0 mL,加入蒽酮一浓硫酸试剂5.0 mL同法操作作空白对照,置沸水浴中加热10 min,冷却1 h至室温,于625 nm处测定吸收度,记录实验数据。

(5) 含量计算。按标准曲线制下各项方法测定,从回归方程中求出供试液中葡萄糖含量,按下式计算样品中多糖含量:

$$\text{多糖含量}(\%) = (195.8118A - 2.5635) \times D \times 10^{-6} / W \times 100\%$$

式中:A为所测吸收度值;D为供试液的稀释因素,mL,醇提可溶性糖中, $D = 2/25 \times 100$;酸水提取多糖中, $D = 1/25 \times 100$;W为供试品重量g。

按上式,可分别计算出滤液中可溶性糖和粗多糖的含量,两者之和即为所求滤液中总多糖的含量。

共进行10次试验,具体分析结果见表3。

综合以上结果,可以得到纸浆滤液含糖量为(35.61±3.76)%,再加上其中的粗蛋白成分,完全可以作为动物饲料的辅料进行合理的添加。

表3 纸浆滤液多糖含量分析统计

Tab.3 Content of Polysaccharide in filtrate of paper stuff

分析次数	可溶性多糖 含量/%	粗多糖 含量/%	总多糖 含量/%
1	10.23±1.58	27.45±2.34	37.68±3.92
2	11.21±1.02	28.01±1.13	37.22±2.15
3	9.53±2.65	26.91±1.37	36.44±4.02
4	5.47±1.31	23.76±1.92	29.23±3.23
5	8.87±4.67	26.31±1.10	35.18±5.77
6	13.34±0.58	29.21±0.79	32.55±1.37
7	12.71±0.84	25.95±3.74	38.66±4.58
8	7.45±3.82	24.48±2.71	31.93±6.53
9	10.37±1.86	27.52±1.48	37.89±3.34
10	11.01±2.31	28.27±0.42	39.28±2.73

表4 山羊增重情况统计

Tab.4 Conditions of weightness increase of goats

组别	只数	始重/kg	末重/kg	净增重/kg	平均日增重/g
对照组	4	20.8	24.4	3.6	90
试验组	4	21.4	29.8	8.4	210

(2) 用纸浆滤液搅拌干饲料喂养牛,牛进食正常,反刍正常.很明显,该方法可以代替豆类饲料进行喂养.以每头牛每月50kg的黄豆料计算,每年每头牛可节省600kg的黄豆.

(3) 用纸浆滤液搅拌干饲料中喂养猪,由于纸浆滤液口味问题,猪进食一般,对比喂养失败.

4 结束语

整个饲料开发过程基本成功,达到预期目的,但考虑到开发动物饲料所需纸浆滤液量太少,而对于年产3~5万t麦草纸浆的工厂来说,平均每天可得滤液20t,而该方法对滤液需求量较少,因此,考虑利用含糖35%的纸浆滤液进行工业产品的开发,如利用酵母菌发酵生产乙醇,再经过精馏提纯,用作燃料;还可以进行糖醛的生产.此两项试验正在实验阶段中.

参考文献:

- [1] 蒋其昌.造纸工业环境保护概说[M].北京:北京轻工业出版社,1992.
- [2] 张忠诚.造纸工业词典[M].北京:北京轻工业出版社,1988.
- [3] DELMAS Michel,黎大爵.“绿色”造纸技术[J].世界农业,1999,(9):46~47.
- [4] 陈洪章,李佐虎.无污染秸秆汽爆新技术及其应用[J].纤维素科学与技术,2002(3):47~51.
- [5] 石俊英,李宝国.山东地产药材北沙参多糖含量测定[J].山东中医药大学学报,2002,(2):139~142.

3 家畜类动物饲养试验

确定了纸浆滤液含糖量之后,我们联系了沈丘县当地农村的3家分别有猪、牛、羊的养殖户,按照不同的饲料配制方法进行喂养.对猪进行直接用纸浆滤液搅拌加入有炒黄豆粉碎颗粒、玉米粉碎颗粒和小麦麸子混合成的干饲料中,进行对比喂养;对牛进行直接用纸浆滤液搅拌加入有麦糠、花生茎叶混合成的干饲料中,进行喂养;对羊则是用纸浆滤液搅拌加入被铡切成小段的干草中,搅拌均匀,放入池内密封,在厌氧条件下发酵5~15d后,进行直接喂养.其中羊的对比喂养时,选择同样是6个月大的本地山羊羔8只,4只正常喂养,另4只则用发酵饲料喂养.经过40d的对比试验,所得情况如下:

(1) 用纸浆滤液搅拌后发酵的饲料饲养山羊,效果明显.发酵饲料喂养的山羊平均日增重210g,而对照组山羊平均日增重90g.具体情况见表4.同时在实验中,还发现用纸浆滤液搅拌后发酵的饲料饲养山羊,进食量大,说明发酵饲料能够促进山羊胃肠蠕动,激活胃肠道微生物,促进消化.

Comprehensive Utilization of the Filtrate of Paper Stuff

YUE Xi ming, WANG San bao, LI Wei ran, LIANG Xiao jun

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: According to the principle of no-contaminative steam explosion for paper stuff of wheat straw the content of polysaccharide in the filtrate of paper stuff is determined and a new livestock fodder is developed according to local conditions. The comprehensive utilization is not only applicable to the reduction of COD for wastes of stuff and lower transport fee but to the production of alcohol and aldose.

Key words: method of steam explosion; filtrate of paper stuff; polysaccharide; content determination; raise experiment