

# 造纸黑液处理与多糖资源分级利用研究

## ——分离条件对多糖含量的影响

武银华 周秋华 刘德启\* 钱晓敏

(苏州大学化学化工学院, 苏州 216006)

**摘要** 草浆造纸黑液中含有丰富的聚糖资源,对其中低聚糖进行提取与纯化也是获得功能性低聚糖经济、有效的途径。本文提出了在分离木素的同时,最大限度回收多糖资源的工艺路线,并探讨了 pH 值、温度、陈放时间等对分离液中多糖含量的影响规律。在酸析黑液 pH 为 4.0~5.0, 65~70℃ 并陈化 3~4 h 的条件下,可从黑液固含量为 49.87 g/L 的麦草浆中回收多糖 7.43 g/L; 稻草浆中回收多糖 4.91 g/L。这可为草浆造纸黑液的资源多级利用提供技术支撑。

**关键词** 黑液 木质素 多糖 资源多级利用

中图分类号 X793 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)01-0037-03

## Study on treatment of pulp black liquor and reuse of amylose resources

Wu Yinhu Zhou Qiuhua Liu Deqi Qian Xiaomin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 216006)

**Abstract** For containing abundant resources of polysaccharide in straw-pulp black liquor, purification of oligosaccharide is an economical and effective way of getting functional oligosaccharides. Sync-separation of lignin process route on the basis of maximum reclamation of amylose resources is proposed. Simultaneously, the factors effecting on amylase separation such as pH, temperature, time of placement and so on are discussed. Under conditions of acidic black liquor of pH 4.0~5.0, temperature of 65~70℃ and placement of 3~4 h, 7.43 g/L amylose can be recovered from 49.87 g/L solid content of wheat-straw-pulp black liquor and 4.91 g/L amylose can be recovered from rice-straw-pulp black liquor. This provides techniques of realizing reuse of straw-pulp black liquor to make resources.

**Key words** pulp black liquor; lignin; amylose resources; multilevel use of resources

低聚糖(寡糖, oligosaccharide),是由 2~10 个单糖通过糖苷键连接形成的具有直链或支链的低度聚合糖类的总称,功能性低聚糖是其中的一类,分子量约在 500~2500 之间。它不仅具有调节生理节律、增强机体防御力等功能,而且具有低热量、稳定、无毒等理化特性,已引起广泛关注。木低聚糖因其具有极好的双歧杆菌增殖活性,高的选择利用性等特点而最受瞩目<sup>[1,2]</sup>。它一般是以富含木聚糖(xylan)的植物资源,如玉米芯、蔗渣、棉籽壳、稻秸和麦秸<sup>[3,4]</sup>等为原料,通过木聚糖酶的水解作用,经分离精制而得。在草浆造纸黑液中也蕴含极丰富的低聚糖资源<sup>[5,6]</sup>,对其中低聚糖进行提取与纯化也是获得木低聚糖等功能性低聚糖的经济、有效途径。但目前国内外是把碱回收法作为草浆造纸黑液处理的有效方法<sup>[5]</sup>。从资源衡算角度看,碱回收工程是把黑液中大量具有高附加值的木质素<sup>[6]</sup>、低聚糖<sup>[1,7]</sup>

等多种生物资源一炬化为乌有,间接地换取生产所需的单一蒸煮碱,从生态工程角度看,这并不是最佳的循环经济技术,仍存在多级生物资源利用不充分的问题。有文献报道草浆造纸黑液多糖资源可利用性,但没有涉及分离多糖工艺条件的详细报道<sup>[8]</sup>。课题组在多年造纸废水处理与木质素综合利用研究<sup>[9]</sup>的基础上,提出在分离木素的同时,最大限度回收多糖资源的工艺路线,以此实现既有利于草浆造纸黑液分级综合利用又达到综合治污的目的。本文从稻草、麦草制浆黑液酸析木素工艺着手,探讨 pH 值、温度、陈放时间等因素对分离多糖的影

基金项目:河南省科技攻关计划资助项目(961190304,971190218)

收稿日期:2005-12-30; 修订日期:2006-10-20

作者简介:武银华(1967~),女,高级讲师,主要从事环境化学与固体废物资源化的研究工作。

\* 通讯联系人, E-mail: uudeqi@public1.sz.js.cn

响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 黑液来源与试样的制备

实验试样一种为原黑液,另一种为碱回收法浓缩的固体黑液(冷却后),来源于江苏、河南等几家草浆造纸厂。

### 1.2 黑液糖含量的分析方法

含糖样品制备:总糖与单糖含量的测定方法很多,本实验采用苯酚-硫酸光度法<sup>[10,11]</sup>。为排除木质素在糖测定时的干扰,实验时取一定工艺条件下分离木质素后的上清液,再经 5000 r/min 离心 10 min 后供测定用。

单糖测定:精确移取上述试样 1 mL 置具塞试管中,直接加入 6% 苯酚溶液 0.6 mL,摇匀,快速加入浓硫酸 5.0 mL,摇匀,置水浴中加热 15 min,取出冷至室温,于 490 nm 波长处测定吸光度;并与葡萄糖的标准曲线对照,即得单糖含量。

多糖测定:精确移取上述试样 5 mL 并转移到 50 mL 的圆底烧瓶,同时加入 5 mL 的 1 mol/dm<sup>3</sup> 盐酸,在 80℃ 的水浴中酸解 3 h,将溶液中的多糖全部酸解为还原性的单糖。流水冷却至室温,用 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 值在 7.5 ~ 8.5,再将之转移到 25 mL 的容量瓶中定容。再按单糖测定的操作步骤进行测定,得总糖含量。其中多糖含量即为同体积总糖与单糖含量之差值。

### 1.3 药品和仪器

葡萄糖(AR)、苯酚(AR)、98% 浓硫酸(AR)、37.5% 浓盐酸(AR),均为江苏金城试剂有限公司生产;碳酸氢钠(AR),为上海虹光化工厂生产。

721 分光光度计,上海第三分析仪器厂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同草类原料的黑液糖含量分析

分别对以麦草和稻草为原料的制浆黑液,在不同 pH 和温度等条件下进行了含糖量测定。在黑液固形物含量为 49.87 g/L 时,酸析后上清液中糖含量的测定结果如表 1 和表 2 所示。由表中数据可知,相同的固含量不同的草类原料,其黑液中总糖含量是不同的。在相同的分离条件下,麦草浆黑液中可分离的总糖资源明显高于稻草浆。但同种制浆黑液酸析后的上清液中总糖含量还受分离温度、酸度和陈化时间等因素的影响。

表 1 麦草浆黑液含糖量测定

温度 (°C)	pH 值			
	5.09	4.11	3.20	2.02
40	9.0542	7.8914	8.1472	5.6821
50	6.2635	6.4960	5.9146	6.2635
60	5.9146	4.0542	4.6356	5.1007
70	9.8681	7.4263	7.8914	9.0542
80	11.0309	8.1239	9.0542	7.4263

表 2 稻草浆含糖量测定

温度 (°C)	pH 值			
	5.02	4.08	3.08	2.08
40	3.3178	3.3992	2.7596	2.7015
50	3.3061	3.6550	3.8992	3.0271
60	3.5155	4.6434	3.2596	2.6317
70	4.5620	4.9108	3.7364	3.0852
80	4.2596	4.8876	3.8992	3.8759

### 2.2 酸化 pH 对分离糖的影响

以往人们对酸析黑液分离木质素进行了实验室和工业化应用研究<sup>[9,12]</sup>,这都是基于获得最大 COD 的去除率,减轻下游水处理单元的处理负荷为目的。此时,在考虑了木质素回收率、COD 去除率以及酸用量对运行费用的影响后,确定麦草浆黑液酸化的最佳 pH 为 3.3 ~ 3.5<sup>[9]</sup>。但为了最大限度回收多糖资源,研究了不同 pH 对黑液中糖回收的影响,实验结果如图 1 和图 2 所示。从图中可以看出,既有利于木质素沉降分离,又有利于多糖提取的最佳 pH 值为 4.0 ~ 5.0,这比以去除 COD 为目的时的酸碱度提高了 1.0 ~ 1.5。此时,增加酸度,虽有利于木质素的絮凝沉降,但随着絮体颗粒的增大会带走一部分糖;而增大 pH 值,木质素粒度减小,絮凝沉降速度变慢,又不利于木质素的沉降分离。

### 2.3 温度对分离糖的影响

温度对分离糖的影响也是从分离木质素过程体现出来的。温度对木质素凝胶颗粒的影响非常大。固形物含量较高的黑液,在酸化 pH 为 4.0 ~ 5.0 范围,不经加热,木质素凝胶颗粒非常小,很难沉降,且沉降物所占体积百分率很大,木质素含水率极高,这对多糖的提取十分不利,且使糖的收率降低。因此,必须对酸化的黑液进行加温处理。上清液中多糖的得率随温度升高的关系如图 1 和图 2 所示。由图可知,温

度低于 60℃ 时,上清液中糖含量较少且不稳定,当温度升到 70℃ 左右时多糖的收率较高。因此,考虑能耗与运行费用,温度控制在 65 ~ 70℃,这与木质素工业化分离的温度基本一致。

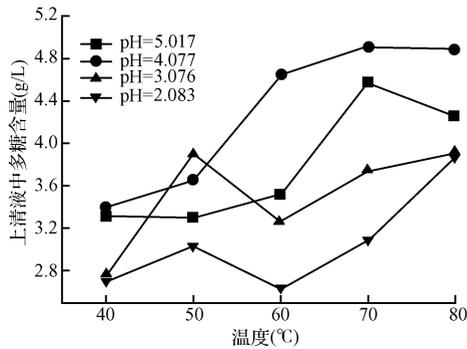


图 1 稻草浆黑液多糖含量与 pH 值、温度的关系  
Fig. 1 Relation between rice-straw-pulp black liquor polyose content and the pH, temperature

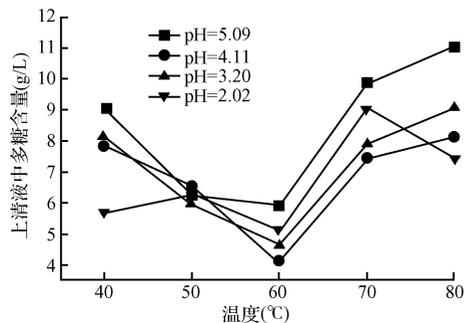


图 2 麦草浆黑液多糖含量与 pH 值、温度的关系  
Fig. 2 Relation between wheat-straw-pulp black liquor polyose content and the pH, temperature

#### 2.4 黑液酸化陈放时间对分离糖的影响

黑液酸化后陈放时间(在保温状态下)对分离糖也有一定的影响。这实际上是上清液中糖在木素凝胶颗粒表面与水相之间的再分配过程。我们研究了稻草浆酸析 pH = 4.38 时,在不同温度条件下上清液含糖量随陈放时间变化的关系(图 3)。由图 3 可知,随着陈放时间的延长,上清液中的糖含量也在发生变化,但糖含量在不同温度下随保温陈放的变化规律是不同的,一般来讲,初期随着陈放时间的延长,上清液中糖含量在慢慢增加,而后趋于平缓。考虑生产的实际情况,保温陈放 3 ~ 4 h 为宜。

### 3 结论

草浆黑液中含有大量可用作功能性食品基料的

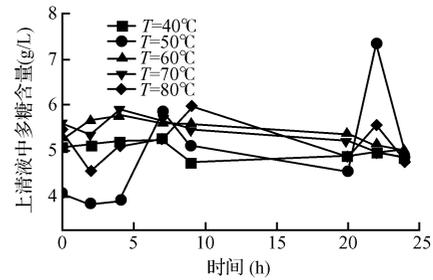


图 3 上清液含糖量与陈放时间的关系

Fig. 3 Relation between supernatant fluid and assembly time

多糖,从中回收多糖是实现造纸黑液资源化利用的又一途径。不同的草浆黑液中糖含量不同,麦草浆黑液糖含量高于稻草浆。黑液酸化的 pH 值、温度及保温状态下的陈放时间对多糖回收都有影响。综合考虑能耗和运行费用等因素,最佳的多糖回收工艺条件为酸化 pH 值 4.0 ~ 5.0,加温 65 ~ 70℃,并保温陈放 3 ~ 4 h。

#### 参考文献

- [1] Okazaki M., Fujikawa S., Matsumoto N. Effects of xylooligosaccharide on growth of bifidobacteria. *Microflora*, **1990**, 9:77 ~ 86
- [2] 郑建仙. 功能性食品. 北京:中国轻工业出版社, **1995**
- [3] 张红莲,姚斌,范云六. 木聚糖酶的分子生物学及其应用. *生物技术通报*, **2002**, (3):23 ~ 26
- [4] Rolf A. Prade. Xylanases: from biology to biotechnology. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, **1995**, 13 (2):101 ~ 131
- [5] 张珂,周思毅. 我国草浆厂蒸煮废液治理技术研究. *中国环境科学*, **1992**, 2(1): 60 ~ 65
- [6] 蒋挺大. 木质素. 北京:化学工业出版社, **2001**
- [7] 岸本真希兰. 公开特许公报, 昭 64260395, **1989** (日)
- [8] 张君吉,张涛,阿颖. 造纸黑液资源化处理回收木糖粉. *环境污染治理技术与设备*, **2001**, 2(6):71 ~ 74
- [9] 刘德启,夏志新,史立. 草浆黑液处理与木素分离工业化. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, **1996**, 9(4):401 ~ 403
- [10] 武书彬. 造纸工业水污染控制与治理技术. 北京:化学工业出版社, **2001**
- [11] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中国药典(1部). 广州:广东科技出版社, **1995**. 附录 30
- [12] 啜惠民,胡永利,朱兆富,等. 从草浆造纸黑液中提取木质素的研究. *河北农业技术师范学院学报*, **1994**, 8 (4):14 ~ 17