

# 拉脱维亚木材及制浆化学现状

## Wood and pulping chemistry in Latvia today

拉脱维亚木材化学研究院的研究范围包括：木材化学、木材生物化学和木材的机械加工等方面的发展趋势。

该研究院进行了下列各领域的研究，即木材用作建筑材料；未改性和改性的高分子量木材组分的分离；用催化法，尤其是通过对聚合组份进行酶水解制备有机产品（低聚物）；高温分解制取气体或液体产品。

木素有一个球状结构，它能形成较稠密的交联微区域结构。在区域结构之间形成了低密度网络。从聚合物组成来看，该基质是一个半互相渗透的聚合物网络。提出的模型草图见图1。

此模型为木材改性工艺及其降解状况提供了科学依据。

### 一、木材结构的模型

该研究院已研制出了一种新的木材结构模型。根据该模型，木材在超分子层次上是三种生物高分子聚合物（纤维素补强材料、木素和半纤维素）构成的组合体。该组合体具有由三种网络叠加形成的结构，而这三种网络分别是由氢键形成的，由木素-半纤维素键形成的网络以及木素网络。这三种木材组份是不相容的聚合物，因此，该基质是微观非均一状的，在热动上处于准平衡状态。

### 二、木材改性

目前，已研制出一种用气体氨和压力处理低价木材、生产高质量稠密的 Lignamon 的方法。该学院研究的两个其它产品已经为工业所用。它们是 Drevoat，一种氨处理的木材；和 Rikopol，一种用苯乙稀共聚物改性的阔叶木。这些新型产品可用于家具制造、建筑工程、镶木地板、电力输送等方面。

### 三、木材的生物和防火保护

用于木材扩散浸透的一系列高效木材防腐剂 and 防腐膏已经开发出来。这些材料的应用赋予了木材生物稳定性和耐火性，并减少了毒性甲醛的放射。提供出生产低毒性木刨花板和胶合板的配方。低分子物质在非均相介质中的质量传递理论基础对木材和纤维素的扩散——吸附特性的探索正在进行。保护剂固定的机理也正在研究之中。

通过上述研究，制作出以无机物溴、铬和铜化合物为基础的 Erlit, Difant, Borolit 和其它水溶性木材防腐剂——抗火剂等物质。这些试剂显示出了组份在木材中的高度固定性。

研制出一种防腐木材着色剂 Kofadex，它能渗透到木材里面，保持其自然特征。它有多种色彩，而且在拉脱维亚已广泛应用于油漆木质房屋和建筑物。

### 四、制浆方法和纤维壁结构

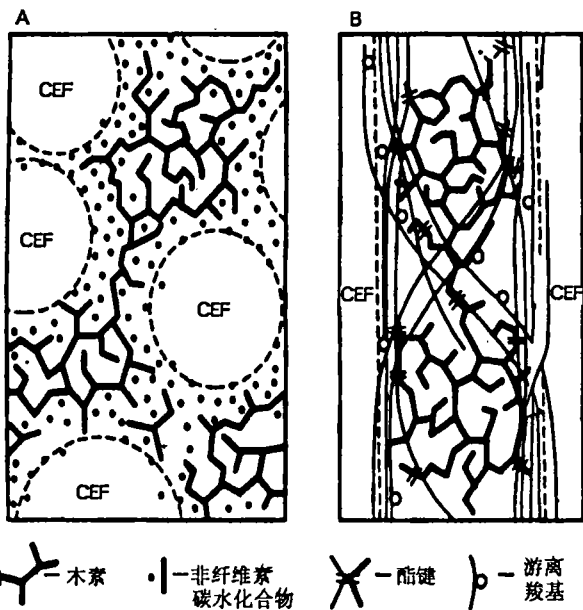


图1 桦木次生壁材质结构

近十年来，对木材制浆领域的研究已经与细胞壁选择脱木素作用和工艺的局部化学问题联系起来。为使细胞壁获得更好的选择脱木素作用，有两种可能采用的方式。一种是使用主要能与胞间层木素反应的特殊化学药品；另一种是用化学和生物法进行预处理，破坏细胞壁中阻碍普通制浆试剂反应的组份。

通过多相乙酰化和水力剥皮法研究了纸浆的残余纤维壁组份——半纤维素和木素的分布。确定了当未漂浆样中的平均残余木素含量为2~8%时，纸浆纤维表面上的木素含量达3~35%。木素在硫酸盐浆、亚硫酸盐浆、中性亚硫酸盐—AQ浆和其它的纸浆纤维壁中的分布见图2。

至于含聚木糖和聚甘露糖的半纤维素，可以确认在碱性介质中（硫酸盐、烧碱、乙醇水溶液中的氨）的脱木素作用导致纸浆纤维表层中的多糖含量更高。

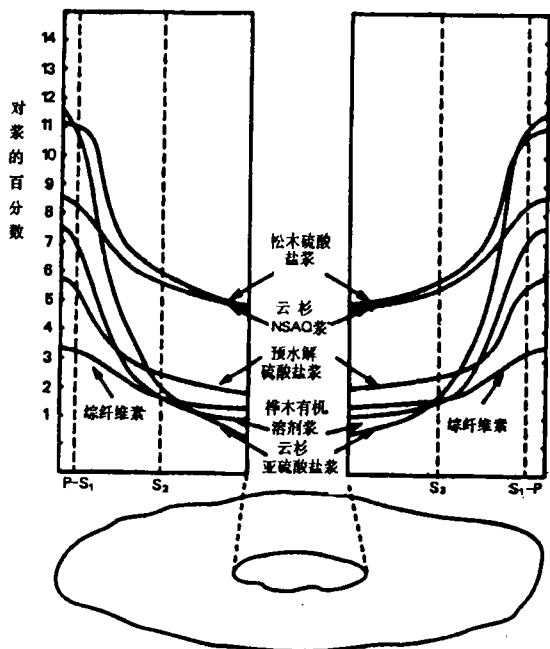


图2 木素在未漂浆样纤维素壁上的分布图

与脱木素机理有关的另一理论和应用研究领域是研究湿浆纤维中的微孔和毛细管结构。采用溶质排除技术和保水值，对所有传统的和改良的制浆法都进行了试验。发现每一种脱木素方法都显示出由4~6nm到60nm左右的亚微观微孔总量的形成速度的特性形式，这些微孔和毛细管显然是用于输送溶解的木素或半纤维素分子并且有助于所得纸浆的抄造纸特性的形成。图3为硫酸

盐浆一次干燥和再湿纤维（曲线1）、丝光化纤维（曲线2）以及亚硫酸盐浆纤维的微孔按其半径的分布曲线。由图3可见，只有一小部分亚微观微孔归因于在室温条件下用5% $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液在90分钟（A区）和5天（B区）时间里从综纤维素中提取的半纤维素。从它们的水力半径来看，这些提取的木材多糖似乎是最小的。

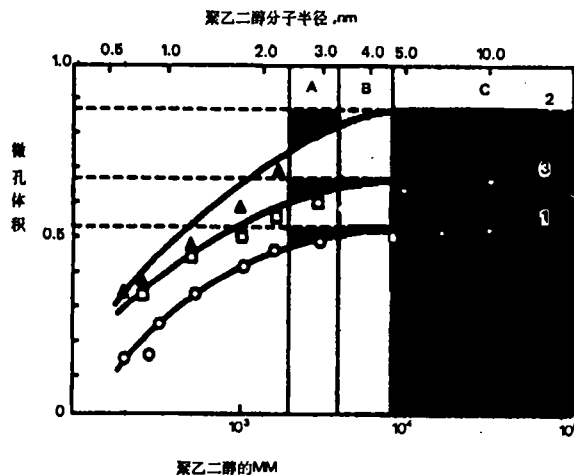


图3 通过溶质排除技术获得的亚微观微孔分布图

理论研究的实践结果之一，是一个新的小模量木材预处理技术。第一次工厂试验是在特斯克 Sovetsk (Tilsit) 制浆造纸厂进行的。木片在一个特制的混合器中用少量（每1000kg木材用120kg）7~9% $\text{NaOH}$ 溶液处理。在亚硫酸盐蒸煮之前先进行碱处理，可使纸浆得率提高（可达56%），树脂含量降低。

总之，我们以为，在未来的生物脱木素技术中，蒸煮之前对木材进行处理（活化），将是必要的步骤。

该院研究出一种用X射线测定木材和其它植物材料中天然纤维素结晶度的方法。而对分离出来的纤维素，已研制测定其结晶度的改进方法。

## 五、木素的利用

研究院的一个研究小组，从事于木素化学改性的研究，主要是在木素中引入含氮的功能基团。此项研究共分为四项进行：

1. 氧化氨解反应
2. 与硝酸制浆工艺有关的硝化—氧化反应
3. 木素甲苯磺酸盐的脱氧胺化反应
4. 氨基丙氧基化反应

木素中引入氨基使其初始特性发生巨大变

化,从多元酸转化到聚多碱,其结果是可能扩大衍生物的实际应用范围,例如:作为阴离子交换剂。所以,不溶性木素的各种氨基衍生物显示了对皂酸(holic acid)的高吸收性,可用于医药试剂的生产。双木素,一种木素的氨基衍生物已经生产,用于处理胆血管肝炎(cholangiolitic hepatitis)。双木素由拉脱维亚生物制药厂(latbiopharm)生产。

由此可见,用含有胺、氨基羟甲基和硅有机基团的低聚物和聚合物使木素磺酸盐的改性,大大地改进了它们的粘合性能,提高了它们作用于分散系统的效率,从而使其可以用于水泥增韧剂,土壤水蚀和风化的保护剂,土壤的凝集剂,复合材料的粘合剂。

研究确定了在非均相条件下木素与单官能团和多官能团单体和低聚物硅有机化合物,其附在硅上的水解基团各不相同,有含氮的氯化物(chlorium),碘,乙酸基,烷氧基的相互作用的主要机理和特性。

确定了木素——硅衍生物(LSD)在腐殖土成份中的转换及其对土壤生物地理群落(biogeocynosis)的影响。在硅质土(Siliconphylic)栽培(玉米、葡萄树、大麦、甜菜等)的各种类型土壤中,将LSD用作肥料和用于对种子和插枝根须的预播种处理,得到了肯定的结果。在提高谷物收成10~30%的同时,木素硅化合物保证了高质量产品的生产(增加了糖含量,减少了硝酸盐含量),并改进了土壤性能和土壤的微生物的成份。

研究院分析了纤维素和木素的热降解以及它们对木材复合体热转换的相互作用。确立了决定600~800℃后续工艺的低温(150~300℃)脱水反应机理。在各种添加剂的作用下脱水反应的变化能得到具有预定性质的含碳材料。

与 Архангерск 林学院共同研究亚硫酸盐蒸煮液热解和最新技术。该项目能用于生产比表面积超过800m<sup>2</sup>/g的高吸收性微孔碳。

以工业木素磺酸盐为基础的ligols低聚乙醚是用丙氧基化作用法获得的。ligols对钻孔成份的应用能调节其成份,粘度和凝胶时间,提高其成份的热稳定性,增强对盐溶液的阻力。

ligols在工业上用作表面活性剂,已经成功地试验用作含钾和磷的矿石浓缩的浮选剂。用ligols基粘合剂替代铸造模型和轴用粘合剂中的苯酚—甲醛树脂,改善劳动条件,因为它消除了毒性单体,增强了产品的机械性能。Ligols也用于生产广泛应用的刚性聚胺脂泡沫。

国际造纸 第14卷 第4期

## 六、非纤维素多糖的水解

糖醛是木材化学加工的主要产品,它可以与石油中提取的单体相竞争。近十年来,呋喃化合物在化学方面的发展对该反应杂环醛及其衍生物在化学、石油、工程、航空和建筑业以及医药,农业方面提供了多样化的应用。目前,已有26个国家生产糠醛。世界石油储备的逐渐耗尽将毫无疑问地在有机合成领域进一步增加其作用。

钻研出在有少量浓酸溶液和盐催化剂存在下戊聚糖水解和戊糖脱水反应微分催化的初始理论。以此理论为基础,糠醛生成加速了20~25%。同时保存了原料中的纤维素部分,可进一步化学加工利用。对纤维素加工工艺的基本机理及所伴随的分子结构的变化基础研究正在进行。

这样,在世界工业实践中,对于综合利用阔叶木多糖化合物问题首次有了解决办法。所生产出的糠醛和可发酵糖又可用于生产饲料发酵粉、乙醇和其它微生物合成产品。

自1983年以来,这一在经济上可行的工艺已在几个工厂成功地得到应用。为了实现该工艺,已设计出将木片、其它植物原料与少量催化剂混合使用的首创设备,而且在该院已系列生产。

在植物材料的水解领域,对在有少量浓硫酸存在下、多糖的机械化学破坏理论和工艺进行了一系列的研究。这一方法称作“Riga水解法”,采用该方法对泥炭进行化学处理,不仅能得到糖,而且还有腐殖质,因而是最有吸引力的方法。

为了获得生物兴奋剂和抗菌剂,正在对拉脱维亚泥炭腐殖质的生理活动进行研究。

## 七、木材的闪急自动水解 (蒸汽爆破)

目前,许多研究中心进行的研究是一个相对环境安全的水解法——木化植物原料的闪急自动水解。

该法的实质是木材自动水解的转变,即从140~180℃到220~250℃,并且处理时间减少到了几分钟。结果表明,转变到高温范围改变了有些过程的相对速度,使木材更有效地分离成组份,最后生产出最终产品:醋酸,糠醛,水溶性低聚糖、碱溶性木素和工业纸浆。测定了在不同工艺条件下和从不同木材种类中获得的产品的成份和结构的变化。而且,也论证了在保持环境优势的同时通过

41

添加少量试剂来改进工艺的可能性。

生产用于造纸工业的纤维和用于化学处理的纸浆是最实用最有吸引力的目标，为此目的该院建立了一中试车间，现已投入运行。

## 八、光合原材料的化学和生物转换设备

已知下列生物量（可再用原料）的转换工艺：

• 气化，生产  $H_2$ 、 $NH_3$ 、甲醇、甲醛、甲烷、碳氢化合物

• 热解生产煤、油类产品和气体

• 用各种溶剂抽提生产化学品

• 多糖处理（水解、预处理）——生产改进的加工原料，葡萄糖、糖浆、木糖、糠醛、木素、并进一步生产乙醇和其它生物产品

• 精馏——生产纤维素及其衍生物，纸、硫酸盐和亚硫酸盐碱、木素、水抽出物，化学品和生物产品

• 用微生物进行生物转换

该院对最后三项已开发了非常规技术和设备，它证明了化学工程和生物工程之间的联系。

## 九、生产糠醛、纸浆和其它产品的混合器

固体和液体物质混合的理论与实践是化学工程中最重要研究目标。表 1 列出了三种用于均化少量液体（催化剂）与粒状植物原料的改进混合器。

SM-400, SM-500, SM-600 型用于生产糠醛和生物质糖以及制浆前木材的处理，且双制动 SM-500 可用于生产糠醛，农业动物饲料以及生物技术基质。

## 十、低质量废料的微生物转换设备

已知在不溶基质包括热化学处理的低质量废料上培养各种纤维素分解微生物的浸设法和表面（固体状态）法。主要结论如下：

1. 对于这些方法，目前菌丝体培养对剪切应力控制将特别敏感。所以，我们的观点是，为大规模能力设计的表面（固体状态）系统（蛋白质饲料生产只能用这种方式实现）不能为放热、生长真菌

的固态质的均化以及其它问题提供经济可行的工业化可能性。相对昂贵的产品（酶等）可以小批量生产。

表 1 混合器的技术特征

	SM-400	SM-500	SM-500 双制动	SM-600
生产能力				
重量(木片), kg/h	2,800	7,500	7,500	29,500
• 体积, $m^3/h$	8	20	60	100
螺旋进料器轴				
• 直径, 毫米	400	500	500	600
• 叶片数目	2	2	2	4
• 转速, 次/分	50~60	60	70	80
喷嘴的数目, 个数	2~4	4	6	6
输入能量, 千瓦	7.5	11	15	44
材料				
	钢 12×18H10T			
总重 kg	1100	3400	4400	5600
总尺寸, 毫米	3980× 1000×	4090× 1290×	4190× 1530×	4750× 2335×
	1470	1400	1460	1960

2. 我们认为，为菌丝体培养可接受并提供搅拌方式的浸没式生物反应器混合系统的特殊设计对以前提到的工艺是最有吸引力的。已研究出  $5m^3$  的生物反应器，并已投入运行。并与伊尔库斯克化学工程工业研究院合作研制出另一个  $16m^3$  的同类型装置的反应器，发酵装置 FBS-01, FU-8, FU-30 等由生物技术中心(BTC)有限公司与我院共同制造。

## 十一、生物工程与化学工程问题

为了使我院的研究成果商业化，特殊技术所需要的合适设备和设计是关键。在我们的实践中，因为缺少合适的设备，批准销售变得相当复杂。为改进柠檬酸的生产技术，赖氨酸和糠醛的生产，还需要与机械安装公司合作。尽管如此，仍有因设备问题（缺少离子交换柱等）使得结晶赖氨酸的国内生产不能实现。

因为设备不充分，本院研制的一些化学工艺也无法应用于生产。所以，为开发合适设备而进行的生物工程和化学工程的工艺研究仍然是波罗的海共和国特别是拉脱维亚国家最重要的问题。这对用于生物技术和化学技术的控制和监控设备的设计和生产也同样重要。

司 瑞 译自 Tappi, November, 1992

柴淑萍 唐其铮 校