

亞硫酸鹽紙漿廢液中萃取木質磺酸之研究

吳金村*

【提要】

亞硫酸鹽紙漿廢液中，木質磺酸含量最高，而佔全固形物 41.15 %，其次為全醣類佔 12.71 %。

抽取木質磺酸最適當條件為：(1)每 50 ml 廢液之氫氧化鈣中和量為 0.4 克；(2)每 50 ml 廢液之硫酸添加量為 1.2 ml；(3)二環己胺用量為一摩爾每磺酸根。依此條件可由廢液中抽取 88.40 % 之木質磺酸，其殘留全醣為原有含量之 24.27 %。

前言

在各種製漿法之廢液回收處理上，以亞硫酸鹽紙漿廢液之回收處理花費較大，一般皆直接排入河川中，而引起嚴重之環境污染問題。本省紙漿造紙廠，大部份採用亞硫酸鹽製漿，因此其廢液之處理與利用，實值加以探討。

亞硫酸鹽紙漿廢液中，以木質磺酸含量最高，約佔全固形物之 50~65 %，其具有多方面之用途，可作為分散劑、乳化劑、安定劑、膠合劑與提製化學藥品 (1, 4)。

廢液中抽取木質磺酸鹽之方法 (2, 3) 有滲析法、酸或鹼析出法、醇類或胺類沉澱法和離子交換法。本實驗採二環己胺 (DCHA) 沉澱法，以丁醇作為溶劑，探討由廢液中抽取木質磺酸之適當條件，俾供爾後利用木質磺酸作為膠合劑補助材料之參考。

本研究承業師廖坤福教授指導，稿成復蒙校閱；試驗經費由中興大學實驗林管處補助，均此致謝。

材料及方法

一、實驗材料

亞硫酸鹽紙漿廢液由中興紙業公司羅東廠供給，為混合針葉樹種（大部份為鐵杉）之中性亞硫酸鈉製漿法廢液，直接取自流放槽。

二環己胺、丁醇和硫酸為試藥級，使用前未再經特別處理。

二、實驗方法

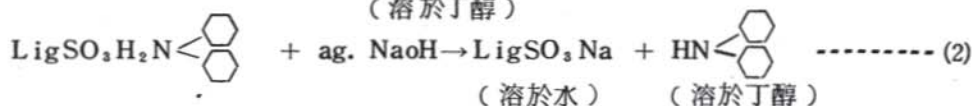
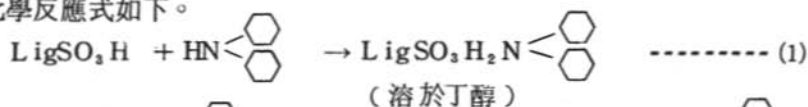
(一)亞硫酸鹽紙漿廢液分析

依美國紙漿造紙工業技術協會 (Tappi) 標準法 T629os-53 分析方法行之，測定之主要項目包括：比重、酸鹼度、全固形物、木質磺酸和全醣類。

*國立中興大學森林學系講師。

(一)木質磺酸之抽取

量取 50 ml 廢液，或經 0.4 克氫氧化鈣中和後，加入定量硫酸（1：1 水稀釋）與二環己胺，溶解於 50ml 丁醇中，經振盪後取出丁醇層部份，加入 2% 氫氧化鈉 30 ml，再經振盪，取出其水層部份，加入 30 ml 苯以除去殘留丁醇，再經離子交換樹脂法除去鈉離子而得，其化學反應式如下。



結果與討論

一、亞硫酸鹽紙漿廢液分析

亞硫酸鹽紙漿廢液主要成份分析結果為：比重 1.072，酸鹼度 1.86，全固形物 172.35 g/l（佔 16.08%），木質磺酸 77.82 g/l（佔 7.26%），全醣類 21.91 g/l（佔 2.04%），無機酸、木材抽出物 72.62 g/l（佔 6.78%），其他為水。

二、木質磺酸之萃取

在不加氫氧化鈣或硫酸時，各液層界綫混濁不明，增加各分離步驟之困擾，因此首先考慮硫酸之添加量與氫氧化鈣之中和量。

(一)硫酸添加量對萃取木質磺酸之影響

隨硫酸添加量之增加，各分離步驟之液層界綫益增明顯，分離操作容易且時間短。木質磺酸回收率於添加 1.5ml 硫酸時達最高，而後漸減如表一。

表一 硫酸添加量對萃取木質磺酸之影響

Table 1. Effect of H_2SO_4 added on the Yield of LigSO_3H from SSL

試號 No.	硫酸添加量 (ml) H_2SO_4 added	二環己胺添加量(1) mole / SO_3H DCHA added	酸鹼度 PH value	木質磺酸回收量 Yield of LigSO_3H	木質磺酸回收率 % Percentage of Yield (2)
I-1	0.5	1	2.55	1.7505	54.87
I-2	1.0	1	1.96	2.0688	64.84
I-3	1.5	1	1.27	2.1754	68.18
I-4	2.0	1	1.26	1.7670	55.38
I-5	2.5	1	1.11	1.6590	55.99
I-6	3.0	1	0.94	1.7505	54.87

(1)設木質磺酸之分子結構式為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHSO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-\text{OH}$ ，其分子量為 245。

而 50ml 廢液中含有 3.891 克木質磺酸，其硫酸根為 $3.891 \text{ 克} \times 81 \div 245 = 1.2864 \text{ 克}$ ，即 $0.1588 \text{ mole} / -\text{SO}_3\text{H}$ ，所以二環己胺之添加量如為 0.1588 mole 時，即為 $1 \text{ mole} / -\text{SO}_3\text{H}$ 。

(2)木質磺酸依此法有 18% 無法沉澱，因此 $3.891 \text{ 克} \times 0.82 = 3.1906 \text{ 克}$ 為 50ml 廢液中實際含有之木質磺酸量。

(一)氫氧化鈣中和廢液對萃取木質磺酸之影響

原廢液 50 ml 之中量和，需 0.4 克氫氧化鈣，今取此值將廢液中之無機酸中和，則木質磺酸回收率普遍提高如表二。

表二 氫氧化鈣中和廢液對萃取木質磺酸之影響

Table 2 Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ added on the Yield of LigSO_3H from SSL

試號 No.	氫氧化鈣 添加量 (g) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ added	硫酸添加量 (ml) H_2SO_4 added	二環己胺 添加量 $\text{mole} / -\text{SO}_3\text{H}$ DCHA added	酸鹼度 PH value	木質磺酸回收量 (g) Yield of LigSO_3H	木質磺酸回收率 (%) Percentage of Yield
II-1	0.4	0.5	1	6.08	1.9438	60.92
II-2*	0.4	1.0	1	3.03	2.8017	87.81
II-3	0.4	1.5	1	1.68	2.6485	83.01
II-4	0.4	2.0	1	1.36	2.2576	70.76
II-5	0.4	2.5	1	1.27	1.8872	59.15
II-6	0.4	3.0	1	1.14	1.5344	48.09

*加入氫氧化鈉溶液後，各液層界綫不明顯。

(二)二環己胺添加量對萃取木質磺酸之影響

由上 I, II 系實驗結果得知，紙漿廢液中之無機酸經 0.4 克氫氧化鈣中和後與硫酸之添加量 1~1.5 ml，可獲較高之木質磺酸回收率，今取 1.2 ml 為硫酸之最適添加量（避免各液層分離困難），而來測定二環己胺之需要量，其結果如表三。

表三 二環己胺添加量對抽取木質磺酸之影響

Table 3 Effect of DCHA added on the Yield of LigSO₃H from SSL

試 號 No.	二環己胺添加量 mole/-SO ₃ H DCHA added	酸 鹼 度 PH value	木質磺酸 LigSO ₃ H		全醣 Total Sugars		備 註 Comments
			回 收 量 Yield, g	回 收 率 %	殘 留 量 residue, g	殘 留 率 %	
Ⅲ-1	0	1.25	1.2297	38.54	—	—	加濾 硫去 酸其 後沉 ，澱 過物
Ⅲ-2	1	3.12	2.7790	87.10	0.0337	15.39	
Ⅲ-3	2	7.45	2.5870	81.08	0.0545	24.86	
Ⅲ-4	3	8.81	2.2555	70.69	0.0519	23.68	
Ⅲ-1	1	2.05	2.8203	88.40	0.0532	24.27	加，濾 硫不 酸經 後過
Ⅲ-2	2	4.32	2.6221	82.18	0.0402	18.35	
Ⅲ-3	3	8.72	2.5379	79.54	0.0337	15.39	

由上表結果顯示，二環己胺添加量以 1 mole/-SO₃H 為最佳。如欲獲得較低全醣殘留量，則以加硫酸後過濾去其沉澱物，再行萃取木質磺酸。

(四) 影響因子之探討與觀察

1. 鈣離子存在之影響

萃取木質磺酸過程中，如廢液裡存有鈣離子，則於分液時水層與丁醇層間產生多量浮遊物，增加分液困難⁽⁵⁾。然於本實驗中則無法現象，其原因有二：(1)中興紙業公司羅東廠僅使用亞硫酸鈉製漿；(2)以氫氧化鈣中和廢液中之無機酸，反可增加木質磺酸回收率，唯全醣之殘留量略增加如表二表三所示。

2. 硫酸添加量之影響

硫酸添加量增加，則各分液過程操作愈清晰容易；但木質磺酸在強酸性下，自行聚合作用，回收率低下。

3. 二環己胺添加量之影響

廢液隨二環己胺用量之增加，而使其沉澱作用愈速；經水浴加熱後，廢液之粘度增高而降木質磺酸回收率，此恐與溶液變成偏鹼性之影響有關。

4. 丁醇溶解度與溫度之影響

木質磺酸與二環己胺作用生成木質磺酸胺鹽之沉澱物，可溶解於丁醇中；但是事實上，此沉澱物往往不能全部溶解，經水浴加熱 10 分鐘⁽⁶⁾，仍有不溶性沉澱物變成黑色膠體，其量隨二環己胺或硫酸之用量增加而增多，而此在在影響木質磺酸回收率，是故另行選定一較佳溶劑是有其必要。

5. 萃取後之二環己胺與丁醇，可以分餾法再行回收應用。為減少溶於水中丁醇之損失量，廢液宜先行濃縮至 30~40% 濃度。

結論

1. 廢液主要成份分析結果爲：全固形物 172.35 g/l (佔 16.08%)，木質磺酸 77.82 g/l (佔 7.26%)，全醣類 21.91 g/l (佔 2.04%)，無機酸、木材抽出物 72.62 g/l (佔 6.78%)。

2. 由廢液中萃取木質磺酸，其溶液之酸鹼度不宜過低，以防止木質磺酸自行縮合，減低回收量。

3. 萃取木質磺酸之最適條件爲：(1)每 50 ml 廢液之氫氧化鈣中和量爲 0.4 克；(2)每 50 ml 廢液之硫酸添加量爲 1.2 ml；(3)二環己胺用量爲一摩爾每磺酸根。

4. 依此分離步驟回收之木質磺酸，仍然無法完全去除殘留之全醣類，此結果與舘勇氏等之實驗結果不一致⁽⁹⁾。

參考文獻

1. Pearl, I. A. (1967): The chemistry of lignin, Marcel Dekker Inc., New York. p. 292-315
2. Brauns, F.E. and D.A. Brauns (1960): The chemistry of lignin--- supplement volume, Academic Press, New York. p. 97
3. Browning, B.L. (1967): Methods of wood chemistry, vol. II. Interscience publisher, N.Y. p. 738-740
4. Shen, K.C. (1978): Bonding characteristics of acidified and spray-dried spent sulfite liquor binder. Adhesives Age 21 (3): 31-37
5. Tachi, I., A. Hayashi, Y. Kojima and K. Higashitsuji (1960): Studies on ligninsulphonate. J. Japan Tappi 14: 459-462
6. Kojima, Y., A. Hayashi and I. Tachi (1961): Studies on ligninsulfonic acid. J. Japan Tappi 15: 713-717

Studies on the Extraction of Lignosulfonic Acid from Spent Sulfite Liquor

King-Tsuen Wu

SUMMARY

In spent sulfite liquor (SSL), lignosulfonic acid contained 45.15% (based on the total solid content) and then the total sugars was 12.71%.

The best condition for extraction of lignosulfonic acid from SSL were: (1) 0.4 gm calcium hydroxide added per 50 ml of SSL; (2) 1.2 ml of sulfuric acid added per 50 ml of SSL; (3) one mole of dicyclohexylamine (DCHA) added per sulfonic residue. According to this condition, the yield of lignosulfonic acid could be obtained up to 88.40% and the residue of total sugars was down to 24.27%.

國立中興大學 

National Chung Hsing University