

能源與材料科技系
實務專題論文

溶液之滲透性質對硝酸法製造稻草紙漿之研究



指導老師：劉仁煥老師

| 班級 | 學號 | 姓名 |
|------|----------|-----|
| 能材三甲 | BB101022 | 林哲宇 |
| 能材三乙 | BB101034 | 林楷博 |
| 能材三乙 | BB101035 | 盧冠廷 |

修平科技大學

中華民國一〇四年六月三日

摘要

硝酸法製造稻草紙漿可以在 1 大氣壓 100°C 下進行，但是稻草表面的絨毛會阻礙硝酸溶液的滲透作用而導致反應的不順利。本研究乃在探討非離子界面活性劑溶液增進藥劑的滲透力以助反應的進行，結果發現在 0.054% 之低濃度滲透劑下浸泡 5 分鐘後即可得到明顯的製漿效果，其收得率為 39.4%，卡巴值為 19.84，其相對的，空白對照組則未漿化，卡巴值高達 39.82，但當 HNO₃ 溶液的浸泡時間延長時差異性較小。

目錄

| | |
|------------------------|----|
| 摘要 | I |
| 圖目錄 | IV |
| 表目錄 | V |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 第二章 文獻回顧..... | 3 |
| 2.1. 稻草的特性和利用..... | 3 |
| 2.2. 稻草主要成分..... | 3 |
| 2.3. 稻草製漿..... | 4 |
| 2.4. 製漿方法..... | 5 |
| 2.5. 木質纖維的化學組成與結構..... | 8 |
| 2.6. 界面活性劑..... | 9 |
| 2.7. 滲透劑的製漿研究..... | 11 |
| 2.8. 預處理的製漿研究..... | 13 |
| 2.9. 紙漿性能的製漿研究..... | 14 |
| 2.10. 木本科植物的製漿研究..... | 18 |
| 2.11. 禾本科植物的製漿研究..... | 20 |

| | |
|--------------------------|----|
| 第三章 研究方法..... | 28 |
| 3.1. 實驗藥品與器材..... | 28 |
| 3.2. 實驗步驟..... | 29 |
| 3.3. 製漿過程..... | 30 |
| 3.4. 卡巴值化驗過程..... | 33 |
| 第四章 結果與討論..... | 37 |
| 4.1. 滲透劑添加量對稻草製漿之影響..... | 37 |
| 4.2. 硝酸浸泡時間對稻草製漿之影響..... | 39 |
| 4.3. 硝酸煮沸時間對稻草製漿之影響..... | 40 |
| 4.4. 硝酸濃度對稻草製漿之影響..... | 42 |
| 第五章 結論 | 43 |
| 參考文獻 | 44 |
| 附錄 卡巴值和收得率計算..... | 49 |
| 編後心得 | 51 |

圖目錄

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1. 稻草浸泡硝酸..... | 31 |
| 圖 2. 加熱至沸騰數分鐘後稻草的色澤呈現黃色..... | 31 |
| 圖 3. 洗淨後放入 NaOH 溶液煮沸 30 分鐘..... | 32 |
| 圖 4. 洗淨後的成品..... | 32 |
| 圖 5. 取 1.5g 絕乾紙漿加 800 mL 的水攪散..... | 34 |
| 圖 6. 加入 4N 硫酸 100mL 和 0.1N KMnO ₄ 100mL 攪拌，與木質素反應 . | 34 |
| 圖 7. 加入 2M KI 20mL 混合後以 Na ₂ S ₂ O ₃ 滴定至淺黃色..... | 35 |
| 圖 8. 加入 1.5mL 澱粉指示劑呈現藍綠色..... | 35 |
| 圖 9. 繼續滴定至全白後計算..... | 36 |
| 圖 10. 化驗後的纖維..... | 36 |

表目錄

| | |
|--------------------------------|----|
| 表 1. 加入水中 HLB 的範圍 | 10 |
| 表 2. 實驗器材 | 28 |
| 表 3. 滲透劑添加量對稻草製漿之影響 | 37 |
| 表 4. 硝酸浸泡時間對稻草製漿之影響 | 39 |
| 表 5. 硝酸煮沸時間對稻草製漿之影響 | 40 |
| 表 6. 硝酸濃度對稻草製漿之影響 | 42 |
| 表 7. 使用因素“P”校正不同百分率之高錳酸鉀 | 49 |

第一章 緒論

在以前的社會裡，農民不外乎把稻草拿來飼養牛隻，煮飯時用來當火種使用，更將其燃燒以做肥料，但台灣地小，隨著時代進步，人口增加，田地也隨之減少，稻草的用途也減少，多半是用來燃燒以做肥料，但容易造成濃煙而形成嚴重的空氣汙染，甚至因影響視線而造成交通事故。

現在世上的能源缺乏，最能直接利用且原料最多的即是生質能，稻草是最常見的農業廢棄物。稻草中含有纖維素 24.7%、半纖維素 20.6%、木質素 7.7%，用硝酸法可在 1 atm 下將大部分的木質素溶解，而剩纖維素及部分的半纖維素，此三者之混合體稱為稻草紙漿，可用於造紙或進一步水解成葡萄糖以製造酒精供作內燃機的燃料。但在利用稻草製造紙漿時常因它外表的疏水性而使藥劑不易滲入其內部進行反應而導致製造的時間過長生產成本增高在稻草製漿過程中，由於非離子界面活性劑在 HNO_3 溶液中仍具有降低溶液表面張力的性質，因此本研究擬探討其滲透力對於製造稻草紙漿的影響，並找到合適的界面活性劑，增強溶液的滲透能力以達到增進稻草製漿的效果。

而我們希望得到的實驗效果有：

1. 滲透劑可促進反應之進行，以節約反應的熱能及生產成本。
2. 可尋得最佳的反應條件有助於稻草紙漿的生產製造。
3. 可提高稻草的利用價值有利於農業廢棄物的開發利用。

第二章 文獻回顧

2.1. 稻草的特性和利用

稻草是屬於有機可燃物，是由大量的碳、氫、氧所組成。一般的成分有機物大於 95%，其中碳含 41.3%，氮 0.81%，纖維素 24.7%，半纖維素 20.6%，木質素 7.7%⁽¹⁾。現今稻草的需求量少，大量的稻草廢棄處理成為社會上一個嚴重的問題，許多農民直接在田地燃燒稻草當肥料，而導致空氣汙染、火災、影響交通視線和飛機起降等問題。台灣目前稻草常被製作成手工編織品或工藝品，還田、製作飼料、稻草發電、造紙和製成酒精等利用上。

2.2. 稻草主要成分

1. 木質素

含量約 7.7%，是構成植物細胞壁的成分之一，具有使細胞相連的作用。木質素是一種含許多負電集團的多環高分子有機物⁽¹⁾。木質素完全取材於植物，在植物組織中具有增強細胞壁及黏合纖維的作用。其組成與性質比較複雜，木質素分子的結構為網狀高分子需利用高溫高壓法，把分子量變小，引入親水基，將木質素溶解。

2. 纖維素 (cellulose)

是由葡萄糖組成的大分子多糖。不溶於水及一般有機溶劑。是植物細胞壁的主要成分。纖維素是世界上最豐富的天然有機物，占植物界碳含量的50%以上⁽¹⁾。棉花的纖維素含量接近100%，為天然的最純纖維素來源。

3. 半纖維素

是由幾種不同類型的單糖構成的異質多聚體，這些糖是五碳糖和六碳糖，包括木糖、阿伯糖、甘露糖和半乳糖等。半纖維素木聚糖在木質組織中佔總量的50%⁽¹⁾，它結合在纖維素微纖維的表面，並且相互連接，這些纖維構成了堅硬的細胞相互連接的網絡⁽¹⁾。

2.3. 稻草製漿

紙漿是以某些植物為原料加工而成的，是造紙的基本原料，它的主要成分是植物中的纖維素及半纖維素。原料多來自木材、稻草和玉米稻稈等農業廢棄物。而稻草廢棄時，多半拿來燃燒當肥料，但一燃燒容易有濃煙導致空氣污染，因此稻草是最常拿來再生利用的原料之一。

2.4. 製漿方法

一般製漿方法依據處理方式可分為三種:化學製漿、半化學製漿和機械製漿。

1. 化學製漿

用化學藥劑對原料進行處理而製造紙漿的方法。此法以纖維植物（主要是木材和草類莖桿）為原料，利用某種能與原料中所含木質素發生選擇性化學反應的化學藥劑脫除大部分木質素，並使原料中的單根纖維充分疏鬆分離為纖維素純度較高的紙漿⁽²⁾。它的收得率較低，大約在 45%，但品質也較好，常用於文化用紙。

2. 半化學製漿

半化學製漿法將木材原料以化學藥品藉由蒸煮或浸漬予以部份去除木質素軟化後，以機械法使纖維分散，收得率在 65%~80%的製漿方法⁽²⁾。本作法最宜用於闊葉樹，強度較其他化學紙漿低，常作為紙板、瓦楞紙。

3. 機械製漿

直接把木材或稻稈放入機械中處理的製漿方式，利用機械動力磨碎原料，其收得率高達 95%⁽²⁾，但這種方式木質素殘留很高，沒達到去除木質素的效果，所以常用在報紙、雜誌紙等用過即丟棄便宜紙張用途上。

紙漿是纖維素和半纖維素的混合成份，傳統造紙工業的製漿法是利用藥劑溶解木質素而獲得，常用的有⁽²⁾：

1. 蘇打法(用 NaOH)
2. 硫酸鹽法(用 NaOH+Na₂S)
3. 亞硫酸鹽法(用 Ca(HSO₃)₂)
4. 氯法(Cl₂->NaOH)
5. 硝酸法(HNO₃->NaOH)

而我們本實驗是使用硝酸法進行研究。

以上的方法只能在第一步去除大部分的木質素，必須經過漂白還原程序，得到乾淨的纖維，若要成功有效把木質素分離出來，除了其他條件嚴密掌控外，妥善運用界面活性劑也是很重要的。

製漿蒸煮主要是為了將原料中的纖維與木質素分離以去除木質素。影響蒸煮反應的因素很多，然以蒸煮溫度、蒸煮時間以及蒸解藥液的濃度最為重要。若能了解這些因素對品質的影響及其關聯性，就可找出蒸煮的最佳操作條件，以達到高品質、高得漿率且符合經濟效益的紙漿。

1. 稻草的大小及滲透:

酸性蒸解液可使稻草中的細胞壁膨脹，藥液之滲透較中性或酸性蒸解較快，但為求相同品質的紙漿，稻草要同一批，日曬時間相同，大小盡量一致。

2. 滲透劑的添加量:

添加滲透劑有助於溶液的滲透力，加的越多，溶液滲透越快，越能縮短製造的時間，也能得到較多的纖維，但添加過多容易傷及結構，增加成本。

3. 蒸解液的濃度:

在酸性溶液中，濃度大小影響蒸解反應關係較大，濃度越高，蒸解效果越大，反應速率也越快，但濃度也不宜過高，容易破壞結構。

2.5. 木質纖維的化學組成與結構

在所有維管植物中，木質素、纖維素和半纖維素都按照不同比例混合而成的木質纖維結構，是重要的支撐系統，但這類的質量分子很大，是很常見的農業廢棄物，我國目前都在研究如何利用這些廢棄物轉換成有效的能源來使用，經過研究發現，木質纖維只要經過物理或化學處理過後，不僅能生成生質酒精和生質柴油，也能製造許多工藝產品等。

木質纖維研究較多的是稻草、玉米稻稈、小麥稻稈和甘蔗渣等。木質素是構成植物細胞壁的成分之一，具有使細胞相連的作用。在植物組織中具有增強細胞壁及黏合纖維的作用。其組成與性質比較複雜，並具有極強的活性，不能被動物所消化，但在造紙、農業，石油工業和能源上會有很大的應用和幫助。

2.6. 界面活性劑

界面活性劑是一種特殊的化學分子，在分子結構中同時具有親水基和疏水基兩部分，能使溶液或物質所接觸面積的表面張力下降，可增強溶液的滲透力。

表面張力

界面活性劑可使表面張力下降，而產生濕潤、乳化、滲透、溶化等作用，因此常被應用在科學及生活上。當液體與氣體接觸時液體分子受到各方向同類分子之吸引力皆相同，因此液體內部分子所受的合力為零，但液體表面分子由於受到左右兩邊液體的吸引力相等，但受到氣體分子向上的吸引力，則遠小於同類液體分子向下的吸引力，因而產生一種將液體表面分子拉向內部，使其表面積縮小至最小的力，此即稱為表面張力⁽³⁾。

HLB 值

稱為親水疏水平衡值，也稱油水度，指界面活性劑中的親水和疏水基團的平衡關係。界面活性劑親水和疏水程度可用 HLB 值大小判斷，HLB 值越大，表示親水性越強；HLB 值越小，表示疏水性越強，HLB 值對界面活性劑的溶性大小有關，也是估計水溶解性的常用方法⁽⁴⁾。

表 1. 加入水中 HLB 的範圍⁽⁴⁾

| HLB 值範圍 | 加入水中的狀態 |
|---------|-------------|
| 1~4 | 不分散 |
| 3~6 | 分散狀況不好 |
| 6~8 | 激烈震盪後呈乳狀分散體 |
| 8~10 | 穩定的乳狀分散體 |
| 10~13 | 半透明至透明分散體 |
| 13 以上 | 透明溶液 |

2.7. 滲透劑的製漿研究

在 2009 年，董元峰⁽⁵⁾等三人研究了在化學製漿中的深度脫木質素，指出了從蒸煮助劑的應用、蒸煮器的改良與氧脫木質素 3 個方面介紹深度脫木質素技術在化學製漿中的應用。說明了深度脫木質素技術，實現封閉篩選、漂白工段的封閉循環成為減少製漿污染的主要手段，其當中最成熟的就是深度脫木質素技術。在實驗過程中，相思木與雜木等的硫酸鹽法製漿過程中，加入液體萘醌 0.2~0.4kg/t 漿，表面活性劑 0.1~0.2 kg/t 漿具有很好的效果，能提高收得率 2%~3.5%，深度脫木質素技術把深度脫木質素的基本理論應用到了實際生產中，降低紙漿進入漂白程序的卡巴值，減少了碳水化合物的降解，提高紙漿的收得率和改善紙漿黏度。

在 2009 年，劉閔昌⁽⁶⁾等二人研究了木片浸漬的方法，介紹了兩種木片浸漬的研究方法，定量法及定性法。說明了木片浸漬機理的研究進展有浸漬中的擴散係數、化學反應及浸漬模型，討論了木片浸漬的影響因素及改善措施。該文提供了可用於木片浸漬領域的研究信息，評述了特定條件下液體在木片中的滲透過程。指出現有研究不足之處的同時，強調了建立木片浸漬模型及利用可靠、準確的方法來研究相關問題的重要性，105°C 的飽和蒸汽對松木進行汽蒸，發現 5 和 30 min 內到 90% 的排空氣率，木片浸泡可提升製漿的收得率。

在 2010 年，徐吉東⁽⁷⁾ 等三人對比不同製漿條件和添加劑對中林楊-46 製漿的影響。結果發現：當用鹼量小於 20% 時，成漿不理想，紙漿卡巴值高，為 24.5，說明木質素脫除效果差；隨著用鹼量增加，卡巴值降至 17.5，為後續漂白創造了良好的條件。使用硫酸鹽-蒽醌法製漿，隨著用鹼量的提高，蒸煮中木質素溶出更為充分，成漿效果好，同時卡巴值從 27.0 下降到 22.2。而 NaOH 用量越大有助於脫除木質素作用。而不同蒸煮添加劑對中林楊-46 的製漿性能有一定的影響，單獨添加界面活性劑 LAS 或 P40，收得率和黏度隨添加劑用量增加不斷提高，卡巴值降低，但效果不明顯，對兩種界面活性劑進行重複使用，紙漿性能明顯提高，粗漿率升為 53.13%，卡巴值 15.8，均優於單獨使用，說明非離子界面活性劑 P40 和陰離子界面活性劑 LAS 的作用下，可加快溶液的滲透，促進木質素的脫除，同時保護纖維，提高成漿率。

在 2012 年，劉一山⁽⁸⁾ 等四人，研究竹子裡面原有的結構和蒸煮的時機以及溫度，了解竹子製造成紙漿所出現問題的原因，實驗竹片蒸煮所加滲透劑的研究，從實驗的數值來看，PPT401 是一種新型蒸煮的滲透劑，它可以提高竹片蒸煮的滲透率，使竹片與硫酸反應加快，結果實驗證明加入滲透劑 0.075% 時，蒸煮收得率提高 8.5%，卡巴值降低 18.1%，研究證明指出，滲透劑的用量以 0.050% 到 0.075% 為最好的添加量，就可使竹片蒸煮內部的反應提高，提升紙漿的收得率。

2.8. 預處理的製漿研究

在 2007 年，王權⁽⁹⁾ 等四人研究預處理改善原本的全棉稈化學法製漿進行了實驗的研究，結果說明了與一般的化學法製漿做比較，以及做一些不同的蒸煮方法，KP 法製漿有好的除塵埃效果，AQ 的加入對除塵埃作用較小，結果浸泡處理在 15L 電熱回轉式蒸煮鍋中進行，條件為 NaOH 用量 18%，液比 1:4，溫度 95°C，浸泡過程時間長 45 min，浸泡的收得率是 88.1%，這足夠證明，蒸煮過程讓全棉稈結構疏鬆，溶液吸收藥液，也加快化學反應速度，研究結果指出，化學浸泡和擠壓式預處理對全棉稈化學製漿有除塵埃性能以及降低篩渣率，以提升製漿的收得率。

在 2011 年，徐婉成⁽¹⁰⁾ 等四人研究了綠液預處理技術，改善了以前傳統硫酸鹽法製漿的實驗過程，以及探討綠液預處理過程中各化學反應的分析，在所有的預處理的數值中，預處理溫度對黏度影響很大，預處理溫度從 80°C 升到 160°C 時，紙漿黏度下降了 33%，綠液預處理可以使紙漿的強度提升 10%，綠液預處理/AQ 預處理硫酸鹽法製漿也比以前傳統硫酸鹽法，能節約 23%到 26%用鹼量，研究證實綠液預處理，保留更多碳水化合物，也增強了去除木質素的方法，提升紙漿的收得率，並且降低連續蒸煮有效鹼的需求量。

2.9. 紙漿性能的製漿研究

在 2005 年，劉曉波⁽¹¹⁾ 等四人運用適宜的鹼法蒸煮方法、成漿性進行研究，結果表明，岩蘭草和蔗渣、蘆葦相似的化學成分和纖維狀態。本研究採用 KP 法、Soda 法、Soda-AQ 等鹼法蒸煮方法進行試驗，發現 KP 法製漿中，相同硫化度條件下，隨著 AQ 法製漿得率較高，而相同用鹼量條件下，蒸煮條件：有效鹼 8.0% 和 10%，AQ 1.0 和 0%，蒸煮溫度 160°C 成漿效果最佳，製漿得率為 41.3% 和卡巴值 23.7。

在 2007 年，楊清⁽¹²⁾ 對金平龍竹的化學成分，纖維狀態和製成紙漿特性進行初步研究和深入探討，實驗證明有效鹼量 15%，硫化度 25%，升溫 60~120°C，保溫 70 min，保溫 120~160°C，保溫 70 min 的實驗條件下，結果金平龍竹製成紙漿的卡巴值是 24，粗漿收得率是 45.26% 的硫酸鹽漿，對未加水洗滌，卡巴值相對較低，實驗證明與造紙工業目前使用較多的慈竹，毛竹，雲杉等比較之下，金平龍竹纖維平均的長度較長，寬度也比一般竹子寬，木質素含量也比一般的竹子低，用硫酸鹽法蒸煮成紙漿容易，製造紙漿的產量也比一般竹子多，是熱帶地區最適合製作紙漿的竹子。

在 2007 年，牛敏⁽¹³⁾ 等三人研究了構樹木質部的纖維形態、化學組成和製漿的性能，構樹的綜纖維素含量為 82.09%，Klason 木素含量為 18.57%，纖維平均長度為 863 μm ，長寬比為 51.3，壁腔比為 0.37，由化學組成

和纖維形態來看，構樹是比較適宜製漿的，而製漿最好的條件是：18%的用鹼量，90 min 的保溫時間和 24%的硫化度。影響構樹製漿得率和卡巴值的主要因素是用鹼量，其次是保溫時間，硫化度影響是最小的，實驗證實，由化學組成的成份來看，構樹適合製作成紙漿。

在 2009 年，段經奎⁽¹⁴⁾等五人對華山松化學成分、纖維形態及製漿性能進行了研究。結果說明了華山松纖維素含量高、纖維長，採用硫酸鹽法製漿後紙漿容易漂白，漂白後漿的物理強度也比較高。實驗條件最好是用 25%用鹼量，硫化度 29.0%，液比 1:4，最高溫度 168°C。華山松與思茅松在相同製漿條件下相比，更容易蒸煮和漂白。華山松木素、灰分含量少，綜纖維素含量高 75.28%，漂白後最終得率高為 42.19%，不但纖維素含量多，製漿收得率高，是很好的製漿原料。

在 2009 年，劉輝⁽¹⁵⁾等四人運用硫酸鹽法對雲南新進種植的了種亞熱帶宿生樹種—三葉豆、金合歡製作紙漿，並對適宜用鹼量、最高蒸煮溫度、蒸煮時間來探討，結果發現，金合歡和三葉豆硫酸鹽法蒸煮時，採用較低的用鹼量約 19%~20%，和最高蒸煮溫度約 162~165°C 較容易成漿，紙漿得率較高，也利於後續漂白。

在 2010 年，吳芹等⁽¹⁶⁾五人研究了黑楊枝極材，探討它的纖維形態、化學組分及 APMP 製漿性能，測定了速生黑楊枝極材的纖維形態和化學組

分，

15

對其鹼性過氧化氫機械漿製漿性能進行了初步的探討。分析了速生黑楊枝極材的纖維素含量較高，而抽出物、木質素和聚戊糖含量相對較低，這些特點使其易於蒸煮，化學藥品消耗低，製漿得率高，容易打漿。

在 2010 年，李海軍⁽¹⁷⁾ 等三人研究龍鬚草的纖維狀態，以及裡面的化學成分，實驗證實龍鬚草是一種優質的長纖維草類，在蒸煮情況下，龍鬚草煮過後，黑色龍鬚草漿料硬度大，過錳酸鉀值為 13.3，比龍鬚草漿高 5.8，其細漿得率較低，為 46.3% 比龍鬚草漿降低 5%，實驗證實，龍鬚草是種很好的製漿原料，纖維素含量很高，木質素含量較低，而且蒸煮過程用鹼量較低，紙漿收得率高。

在 2011 年，高慧⁽¹⁸⁾ 等五人用楓楊心材與邊材為研究項目，了解它們的纖維狀況，化學的組成和製漿性能的差異性，結果實驗證明，在同樣的製漿條件下，楓楊邊材漿料的卡巴值低於心材，但是紙漿的收得率和黏度高於心材，也說明了邊材比心材更適合用作造紙原料，實驗結果說明，最好的條件為 16% 的用鹼量，24% 的硫化度，90 min 的保溫時間，所以影響楓楊邊材硫酸鹽法製漿的收得率及卡巴值的主要因素依次是用鹼量，保溫時間，硫化度，用鹼量和保溫時間對收得率及卡巴值有很大的影響。

在 2011 年，李紅飛⁽¹⁹⁾ 等三人用亞硫酸氫鎂法製漿，結果表示：在蒸
煮過程中，對蒸煮的檢測指標最為敏感的因素為蒸煮的最高溫度，綜合利
弊

16

下，將最高溫度控制在 155°C，這樣既可避免過高的溫度導致漿料的碳化，
也避免低溫時反應速率降低，漿料中的木質素脫除不完全，因此研究後，
最佳的保溫時間為 90 min，最佳濃度為 3.4%，升溫時間 100 min；最後
研究結果得出卡巴值下降至 15.93，收得率 45.57%，木質素含量 1.46%。

在 2012 年，藍啟星⁽²⁰⁾ 用香蕉莖稈的主要化學成分進行實驗分析和探
討，進而了解香蕉莖稈的製漿造紙性能，來更進一步的研究，香蕉莖稈纖
維素含量比較高，纖維較細，達到 2.21mm 比甘蔗渣和麥草長，實驗先用燒
鹼助劑的方法，對香蕉莖做蒸煮，然後直接洗滌，之後打漿到 30°SR，實
驗後發現，香蕉莖稈和一些韌皮纖維一樣，木質素都相對較低，所以是很
好的製漿材料之一，香蕉莖稈能夠成為製漿造紙工業的新型纖維原料，就
是說不是只有竹子或麥草可以製漿，香蕉莖稈也是可以有使用價值，因而
達到資源綜合利用的目的。

在 2014 年，丁小龍⁽²¹⁾ 等五人用中林-46 楊正常木與應拉木為研究對象，
探討比較其纖維狀況，化學和製漿的差異性，實驗採用燒鹼法在相同條件
下蒸煮，發現最佳溫度 162°C，蔥醌添加量 0.1%，因此楊樹正常木和應拉

木的用鹼量是 16%，這個時候所做出來的紙漿是 14%，卡巴值因而較低，所以實驗證明，用鹼量對卡巴值收得率的影響很大，最高溫度影響中等，接下來保溫時間影響最小，中林-46 楊應拉木有明顯的角質層，纖維含量

17

比正常木高，在製漿這個實驗中，應拉木製漿收得率高，但卡巴值低，應拉木的結晶度比正常木高。

2.10. 木本科植物的製漿研究

在 1994 年，陳信泰⁽²²⁾ 等三人以硫酸鹽法及中性亞硫酸鹽法來製作闊葉樹木材的紙漿，並針對木片大小及溶液濃度所得到的木質素含量進行研究，發現硫酸鹽法製漿濃度 13% 時，木片較小的，卡巴值可降至 20 左右，收得率高達 55%，而木片較大的卡巴值為 30 左右，提高至 15% 時，得知提高濃度無法明顯去除木質素的效果；而中性亞硫酸鹽法結果收得率均在 75% 左右，卡巴值隨著木片增長而增加，顯示較小木片較容易脫去木質素。

在 2007 年，巩洪讓⁽²³⁾ 等二人分析桑枝在 AP-AQ 法製漿性能，結果表明採用 AP-AQ 法製漿容易脫除木質素，NaOH 用量 20% 和 21% 蒸煮結果最理想，收得率均較高，桑枝易於製漿，對 AP-AQ 法蒸煮適應性好，但由於是新剪下來的桑枝，鹼消耗相對較高，如果存放一段時間，蒸煮條件渴望得到緩和，並可減少洗篩過程的泡沫發生量。

在 2009 年，許証順⁽²⁴⁾ 等四人用硝酸法製作檜木的紙漿，實驗結果發現在一樣的製漿蒸煮溫度和蒸煮時間條件下，沒用硝酸處理的檜木收得率高達 50.73%，卡巴值高達約 62.36，而 10%硝酸處理的檜木並加入滲透劑，

18

卡巴值可以由 16.44 降至 9.63，很明顯的證明硝酸濃度的增加以及滲透劑的加入有助於蒸煮反應的進行，然而從蒸煮時間對製成紙漿的影響反應發現，蒸煮 1.5 hr 的時間，收得率達 46.87%，卡巴值達 41.00，而後來 6 hr 卡巴值降至 3.73，實驗證明蒸煮的時間越久，容易嚴重破壞纖維素的結構。

在 2010 年，王軍輝⁽²⁵⁾ 等五人對楸樹枝極材硫酸鹽法製漿進行研究，發現蒸煮的最佳用鹼量分別為 21%和 22%，在此條件下蒸煮，可獲得卡巴值約 21 和紙漿得率為 41%和 34%的硫酸鹽化學紙漿。在相同蒸煮條件下所製得的紙漿卡巴值、紙漿得率較相近。

在 2014 年，王輝⁽²⁶⁾ 等三人以硝酸法製漿，採用硝酸作為楊木製漿的蒸煮劑，以常壓下對楊木進行蒸煮實驗，對楊木及硝酸濃度進行蒸煮反應時間的長短來進行研究，實驗完後發現，蒸煮溫度大約在 75°C 以上時，從楊木蒸煮而成漿情況非常的好，收得率已經達到 49%，蒸煮的時間已經達到了 2 hr，所以這個實驗已經證明了，蒸煮的溫度越高，紙漿的硬度會變

得越來越低，但是紙漿的收得率幾乎沒有受到影響，蒸煮時間一定要控制在 2 個小時以內，時間的延長可能導致紙漿硬度升高，加入氯酸鉀後收得率很明顯的就下降了，但是卡巴值的變化量就不大了。

19

在 2014 年，趙承科⁽²⁷⁾ 使用硫酸鹽製漿，有效鹼用量在 12% 時成漿效果最佳，卡巴值為 16，較低的卡巴值，漂白率也較高。在蒸煮中加入蒸煮助劑穩定碳水化合物末端基，防止剝皮反應。研究證明，蒸煮過程中，其中 2 個樣品加入 AQ，2 個不加，隨著 AQ 的加入，原料用料減少。為了進一步證明，選取有效鹼用量 16% 條件下對 4 種樣品紙漿進行研究，在蒸煮後得到的結果為沒加入 AQ 的樣品到有加入 AQ 的樣品卡巴值從 64.1 降至 17.9，蒸煮得率從 67.9% 降至 47.4%，2 種卡巴值對應的漂白得率分別為 44.8% 和 59.0%，粗漿得率降低。由此可知，加入蒸煮助劑明顯有助於增強滲透之進行。

2.11. 禾本科植物的製漿研究

在 1984 年，孫懷祖⁽²⁸⁾ 以亞硫酸鈉法和蘇打法製作稻草紙漿，藥液濃度分別為 8% 和 10%，發現用藥量 10% 之亞硫酸鈉紙漿比蘇打法紙漿，無論紙漿收得率、潔白接收率均較高，而殘留木質素之量較低。

在 2003 年，王耿昭、黃家祥⁽²⁹⁾ 蘇打法對狼尾草製漿的影響。蒸煮條件是狼尾草試料 200 g 絕乾，蒸煮液 NaOH 濃度為 1 M，第二次蒸煮時將蒸解液的濃度提升為 1.2M，蒸煮最高溫度為 150°C，結果發現，蒸煮溫度 120°C，保溫 0 min 時，卡巴值 44.6，木質素 11.6。超過 90 min 時，卡巴值降至 22.8，木質素 5.5；升溫至 150°C 時，保溫 0 min 時，卡巴值 38.9，

20

木質素 9.9。超過 90 min 時，卡巴值降至 7.4，由此可知，蒸煮時間越長及溫度越高，是會影響製漿效果的。

在 2006 年，張岳⁽³⁰⁾ 等四人運用蘇打蔥醌法蒸煮芨芨草製漿進行研究，結果顯示，蒸煮 130 min 時，實驗平均得率開始明顯下降，而蒸煮升溫和保溫時間在 150 min ~170 min 的時候比較好，而得率下降的幅度也相對較小。

在 2006 年，陶楊⁽³¹⁾ 等三人以竹料為原料，研究在不同濃度有機溶劑和滲透劑等條件下，丙酮製漿對纖維的影響。在丙酮濃度為 20% 時，分離的纖維素和木質素得率最高，分別達到 77.23% 和 12.60%，但丙酮濃度過高時，會引起已溶出的木質素縮合，在沉積於粗纖維表面，使得木質素得率增加，纖維素純度降低，而丙酮濃度過低時，溶劑溶解木質素能力較差，

當鹽酸濃度為 4%時，木質素得率最低，僅 10.02%，分離效果差；鹽酸濃度為 0 時，木質素得率為 11.28%，但纖維素得率較低(73.57%)，另一方面，酸的濃度越大，木質素脫除的現象就越明顯。

在 2006 年，趙志法⁽³²⁾等四人對厄瓜多爾 6 年生藍花楸的化學成分進行了分析。製漿實驗表明，在硫化度 25 %、活性鹼用量 18 %、165°C 下保溫 90 min 的硫酸鹽法蒸煮條件下，實驗證明可以得到卡巴值為 18.5、細漿得率 42 %和裂斷長為 7.4 km 的紙箱紙板及包裝用牛皮箱紙板的 KP 漿，

21

採用 15L 電熱蒸煮鍋蒸煮，蒸煮條件為：硫化度 25 %、液比 1 : 4、在 90 min 內升溫到 165 °C，進在此最高溫度下進行保溫。通過改變用鹼量，NaOH 這個結果可提高收得率，實驗說明，藍花楸木質素的縮合型結構，所佔的總比例對提升製漿性能有很重要的因素。

在 2007 年，李建文⁽³³⁾研究了在鹼回收過程中黑液的性質，探討黑液的化學分析，說明黑液鹼含量高，容易以致於在濃縮器內結垢，實驗過程，Na₂SO₄ 的溶解量在固含量 54%時的 8%開始下降，因此固含量 64%時的 29 %，達到最小值，而對原本硫酸鹽法黑液則出現在 52%固含量，在有絕對條件溫度下，加速反應的進行，硫酸鹽法或亞硫酸鈉製漿方法的黑液，就具有相當大的差異性，實驗證實，有機成分的高濃度使黑液熱值提升很

多，可以在循環蒸煮器內加以使用，研究說明在較高的固含量下，把黑液送進去循環器來進行蒸煮，進而在濃縮器中減低結垢現象，以增加稻草和麥草製造成紙漿的收得率。

在 2007 年，何潔⁽³⁴⁾ 研究了從光葉楮白皮酸提取果膠和鹼性過氧化氫製漿，用鹽酸來提取光葉楮白皮果膠的最佳條件：萃取液比 1:20，萃取 pH 值 1.5，萃取時間為 2.0 hr，萃取溫度 90°C，此時果膠得率為 3.96%，鹼性 H₂O₂ 處理的優化條件為：H₂O₂ 用量 1%，NaOH 用量 3%，液比 1:6，溫度是 80°C，時間 30 min。細漿得率為 47.0%，白度為 61.3%。光葉楮白皮酸

22

解 - 鹼性 H₂O₂ 處理後的化學成分分析表明了鹽酸酸解能比較好抽提果膠，最大程度的溶出灰分，較少地損失纖維素；後續的鹼性 H₂O₂ 處理能較好地脫除木素，纖維素損失少，達到了最大程度地脫除果膠和木素，盡可能保留纖維素的目的。

在 2007 年，胡健⁽³⁵⁾ 等二人研究了油棕葉梗纖維鹼性亞硫酸鈉法製漿的
分析裡面的化學法組成，對油棕櫚葉梗纖維進行了原料化學成分分析，探討鹼性亞硫酸鹽法製漿的實驗，實驗結果說明了油棕葉梗纖維鹼性亞硫酸鈉法較優的藥品有 NaOH:15%，Na₂SO₃ : 8%，最高的溫度為 160°C，保溫

時間是 2 hr，液比為 1:4:5，具有較高的成紙強度，說明了，採用該製漿的油棕葉梗纖維鹼性亞硫酸鈉法製漿的各項指標都能達到較理想的值，也得到了較高的收得率為 51%，充分的利用油棕葉梗纖維，本身裡面的纖維素和聚戊糖相對於其它種類的植物纖維高，在能得到比其它種高性能製造紙漿的同時，可以取到較高紙漿的收得率。

在 2007 年，李琪⁽³⁶⁾等五人對甜高粱稈及釀酒後殘渣的纖維狀態、化學成分進行研究，發現，用燒鹼法蒸煮，並適當添加少量的蔥醌，還有甜高粱桿釀酒後殘渣易蒸煮，用鹼量低，收得率高，製成紙漿具有較好物理強度。木質素含量較低，雖灰分含量偏高，但可使用適當方法將發酵釀酒過程的一部分雜質除去，生產成本低，可帶來經濟效益。

23

在 2007 年，朱先軍⁽³⁷⁾等四人利用棕櫚葉的化學組成和纖維特性，進行了硫酸鹽法、燒鹼-AQ 法、中性亞硫酸鹽法和鹼性亞硫酸鈉-AQ 法製漿，試驗結果發現，棕櫚葉的木質素含量高，而纖維素和聚戊糖含量低，從化學組份的分析結果可知，棕櫚葉不是一種好的造紙原料，棕櫚葉採用硫酸鹽法、燒鹼-AQ 法、中性亞硫酸鹽法和鹼性亞硫酸鈉-AQ 法，可製得卡巴值約 50~75，收得率約 33%~40%的化學製漿。

在 2008 年，張學金⁽³⁸⁾等四人研究 NaOH 蒸煮甘蔗渣的影響，並對預處理後的蔗渣進行了氧鹼製漿，結果表明:NaOH 用量對甘蔗渣蒸煮後的收得

率和木質素溶出量影響最大，蒸煮溫度對料樣中綜纖維素含量及苯醇抽提物含量的影響最大蒸煮溫度 90°C，預處理時間 20 min 效果最佳。而經過 NaOH 預處理後得甘蔗渣進行氧鹼製漿結果表明，補加用鹼量 13%，最高溫度 130°C，升溫時間 70 min，保溫時間 40 min，就可以獲得良好的蒸煮效果：收得率 49.01%，卡巴值 14.03。從 80°C~92°C 明顯降低，木質素含量從 15.42% 下降到 14.50%，收得率從 84.13% 下降到 81.23% 說明對於甘蔗渣蒸煮溫度不宜低於 80°C，否則蒸煮效果不明顯。

在 2010 年，鄧爭強⁽³⁹⁾ 等二人研究了麥草化肥法製漿，探討改進傳統麥草化學紙漿工藝的基礎上探索麥草化肥法紙漿新工藝。實驗結果使用有機化肥鹽來蒸煮麥草秸稈製漿效果會非常顯著，加溫蒸煮時間為 1 hr，保

24

溫時間用 3 hr，最後噴放用 15 min，黑液提取為 50%，為最佳條件，且在製作紙張的同時能夠將這些黑液投入到農業和工業生產中，促進社會節能環保工作的發展。

在 2011 年，蒙衍強⁽⁴⁰⁾ 等二人研究染竹，雲香竹和刺竹的化學成分，纖維素的樣子，蒸煮而變成紙漿的實驗，蒸煮最好的條件，用鹼量以 Na₂O 14% 到 16%，硫化度 14% 到 19%，AQ 用的量 0.1%，液比 1:3.5，蒸煮時間 5.5 hr，蒸煮最佳溫度 167 到 170°C，這證明了實驗混煮製漿，採用這些

條件，可以獲得很好的效果，也可以提升竹子製成紙漿的收得率。

在 2012 年，許銀超⁽⁴¹⁾ 等四人對產自竹簾廠的邊角料進行化學成分分析、蒸煮及漂白的探討，蒸煮條件：絕乾原料 45g，硫化度 30%，蒸煮溫度 148~170°C，蒸煮時間 120 min，活性鹼 18%~25%，卡巴值案 TAPPI T 236cm—85 標準進行檢測。結果發現，控制相同條件僅調整活性鹼用量，在活性鹼用量 25% 的時候可製得卡巴值 20 左右的竹漿，而邊角只需 18% 的活性鹼即可製得。

在 2012 年，王任遠⁽⁴²⁾ 等四人以硫酸鹽法製作牧草紙漿，在同樣濃度溶液下，升溫至 140°C 並保溫，在 0 min 時，卡巴值高達 33.0，而保溫 40 min 時，卡巴值降至 14.8；升溫至 150°C 保溫，保溫 0 min 時，卡巴值 33.0，保溫 40 min 時，卡巴值降至 9.8，由此可知加熱到 140°C，卡巴值已固定，

25

但溫度較高，影響製漿效果也較為顯著。

在 2012 年，張琳⁽⁴³⁾ 以非木材木質纖維生物質進行鹼性亞硫酸鹽製漿 (ASP)，結果表明，麥草(ASP)法具有高的深度脫木質素選擇性，用鹼量 18.0%，亞硫酸化度 85.0%，液比值 3.5，最高溫度 168°C，保溫 150 min 的條件下，可製得卡巴值 8.8，紙漿得率 56.8% 的優良紙漿。當亞硫酸化度定為 85.0%，鹼用量在 14%~20% 範圍增加時，有利於深度脫木質素選擇性的提高，並有利於木質素磺化度的提高。

在 2012 年，王艷艷⁽⁴⁴⁾ 利用離子溶液製作稻草紙漿，在加熱條件下，離子溶液與稻草比為 8:1，離子濃度為 90%，蒸煮時間 60 min 時，效果最好，木質素去除量最多，紙漿收得率在 50% 左右，中性離子液體微波製漿，較優的微波蒸煮功率為 100W，反應時間為 8 min，反應溫度控制在 100°C。最後對離子液體進行回收重複利用多次，性能不變，對稻草蒸煮製漿的效果幾乎沒有影響。

在 2012 年，鄧宇⁽⁴⁵⁾ 等二人為了研究出，綿稈常壓下使用微波輻射方法的蒸煮方式，分別實驗了總鹼量，混合鹼用量比，輻射時間，輻射功率對製漿蒸煮的影響，結果實驗證實，最好的條件是總鹼量是 18%，NaOH：Na₂SO₃ 質量比為 4:7，固液比為 1:8，輻射時間為 45 min，棉稈製漿的收

26

得率可以在 53.3%，硬度在 20，實驗的研究說明，棉稈微波輻射常壓蒸煮，製漿的方法是可行的，微波的技術使用於蒸煮製漿，可縮短蒸煮時間，也就是比一般的蒸煮還要快，在常壓下即可操作使用，就可以節省能源，降低成本。

在 2014 年，金光范⁽⁴⁶⁾ 用硫酸鹽法對芒稈進行蒸煮實驗的研究，通過改變其蒸煮的溫度，時間及活性鹼添加率等，測得紙漿收得率和卡巴值，活性鹼的條件下蒸煮 300 min 之後的卡巴值為 13.8 最低，漿得率為 49.5

%最高，但在相同溫度、活性鹼的條件下蒸煮 120 min 之後的芒稈卡巴值只有 5.3，毛竹和洋麻韌皮製取卡巴值為 20 的漿時活性鹼用量為 25%，而芒稈只需要 10%的活性鹼，實驗證明，芒稈的纖維素含量高，蒸煮後的卡巴值是 20 時，紙漿收得率達到了 56.8%，實驗結果證明了芒稈比較適合硫酸鹽法製漿。

第三章 研究方法

3.1 實驗藥品與器材

(1) 蒸煮試劑: HNO_3 ， NaOH ，滲透劑(Polyoxyethylene Lauryl Ether)

(2) 分析試劑: KMnO_4 ， H_2SO_4 ， KI ， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，澱粉

表 2. 實驗器材

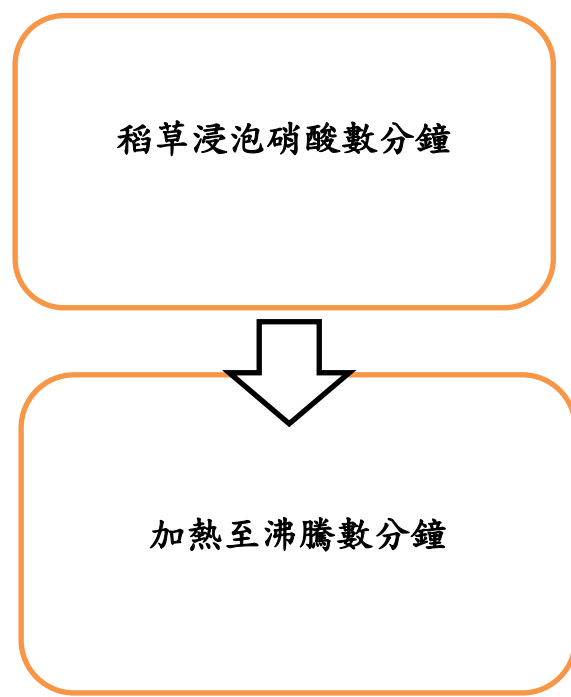
| 編號 | 器材名稱 | 數量 |
|----|------|----|
|----|------|----|

| | | |
|---|----------|-----|
| 1 | 加熱板 | 4 台 |
| 2 | 1L 燒杯 | 4 個 |
| 3 | 量筒 100mL | 2 個 |
| 4 | 滴定管 | 1 支 |
| 5 | 滴定管架 | 2 個 |
| 6 | 溫度計 | 1 支 |
| 7 | 果汁機 | 1 台 |
| 8 | 200 目篩網 | 1 個 |
| 9 | 粗秤天平 | 1 台 |

3.2 實驗步驟

- (1) 秤取適量的稻草(60g)置入燒杯中，依試驗條件加入活性界面劑。
- (2) 加入 550 mL HNO₃ 溶液加熱至沸騰，並維持訂定之時間。
- (3) 洗淨後以 10% NaOH 100 mL 煮沸 30 min。
- (4) 洗淨後氣乾，備測定收得率及卡巴值(依 TAPPI 方法)。

3.3 製漿過程





洗淨後放入 NaOH 溶液煮沸 30
min



洗淨後即得成品



圖 1. 稻草浸泡硝酸



圖 2. 加熱至沸騰數分鐘後稻草的色澤呈現黃色



圖 3. 洗淨後放入 NaOH 溶液煮沸 30 分鐘



圖 4. 洗淨後的成品

3.4. 卡巴值化驗過程

1. 秤取絕乾約 1.5g 未漂紙漿加水 800mL 於 1L 容積燒杯中，利用果汁機充分予以分離纖維。
2. 吸取 100 mL KMnO_4 及 100mL H_2SO_4 於 250mL 燒杯中混合均勻，立刻倒入盛有試樣的燒杯中，同時按下碼錶計時 10min。
3. 至 10min 終點時，以筒取 20mL 的 2M KI 加入反應停止。
4. 立刻混合後，以 Na_2SO_3 滴定游離碘，並加入數滴澱粉指示劑繼續滴定至顏色消失為止。
5. 依上述步驟(不加漿)做一空白試驗(Blank determination)。
6. 計算。



圖 5. 取 1.5g 絕乾紙漿加 800 mL 的水攪散



圖 6. 加入 4N 硫酸 100mL 和 0.1N KMnO_4 100mL 攪拌，與木質素反應



圖 7. 加入 2M KI 20mL 混合後以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至淺黃色



圖 8. 加入 1.5mL 澱粉指示劑呈現藍綠色



圖 9. 繼續滴定至全白後計算



圖 10. 化驗後的纖維

第四章. 結果與討論

4.1 滲透劑添加量對稻草製漿之影響

表 3. 滲透劑添加量對稻草製漿之影響

| 編號 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 滲透劑% | 0 | 0.054 | 0.090 | 0.145 | 0.181 | 0.272 |
| 收得率% | 37.51 | 39.40 | 38.70 | 38.01 | 37.51 | 36.50 |
| 卡巴值 | 39.82 | 19.84 | 19.16 | 18.28 | 17.54 | 16.07 |

註：5% HNO₃ 550mL，HNO₃ 浸泡時間 5 min，HNO₃ 煮沸 5 min，10% NaOH 煮沸 30 min

欲將木質素的大分子溶解而得到纖維素，首先須將其分子量變小並在分子中引入親水基，HNO₃ 在製漿反應中可切斷木質素大分子的酚醚類鍵結而生成小分子的酚類化合物，且在木質素分子的苯環結構中引入一 NO₂ 基因而使酚的酸度增大使其更容易溶於 NaOH 中。欲使反應順利的進行，須設法將 HNO₃ 分子帶入稻草中的木質素分子旁邊，經加熱後即可立刻發生反應。

由表 3 結果顯示，在添加滲透劑之 HNO₃ 溶液中浸泡 5 分鐘後，稻草顏色有明顯的不同，在 A1 的空白對照組稻草仍顯現無法濕潤的現象，而由 A2 至 A6 含有滲透劑的溶液已明顯地呈現溶液已滲透入稻草組織之濕潤現象，而且其濃度低至 0.054%(A2)就有明顯的效果，其紙漿的收得率為 39.40%，卡巴值為 19.84，顯見滲透劑之添加確實有助於蒸煮反應之進行。

隨著滲透劑濃度的增加，溶液的滲透力並未顯著的增強，卡巴值由 19.84 略降至 16.07 而已，且其濃度越高(A4~A6)泡沫越多，增加洗漿的困擾頗大。

4. 2. 硝酸浸泡時間對稻草製漿之影響

表 4. 硝酸浸泡時間對稻草製漿之影響

| 編號 | A7 | A8 | A9 | A10 | A11 | A12 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HNO ₃ 浸 泡時間 (分) | 5 | 5 | 10 | 10 | 20 | 20 |
| 滲透劑% | 0 | 0.145 | 0 | 0.145 | 0 | 0.145 |
| 收得率% | 37.3 | 37.4 | 36.3 | 41.7 | 34.4 | 34.1 |
| 卡巴值 | 31.26 | 18.54 | 19.45 | 21.20 | 18.90 | 15.00 |

註: 5% HNO₃ 550mL, HNO₃ 煮沸 5 min, 10% NaOH 煮沸 30 min。

表 3 係表示稻草浸泡於硝酸溶液 5 分鐘後的製漿結果，若稻草的浸泡時間延長，是否有助於硝酸溶液滲入稻草組織中而有助於反應的進行？

由表 4 結果顯示在浸泡 10 分鐘後空白對照組(A9)確有明顯的改善，其卡巴值已由 31.26 降低至 19.45，反而添加滲透劑(A10)的製漿效果不如 A9，卡巴值為 21.20，但在浸泡 20 分鐘後的結果卻又顯現有添加滲透劑的效果較佳，其卡巴值為 15.00(A12)。這些異常的現象應是實驗誤差所致。

4.3 硝酸煮沸時間對稻草製漿之影響

表 5. 硝酸煮沸時間對稻草製漿之影響

| 編號 | A13 | A14 | A15 | A16 | A17 | A18 | A19 | A20 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HNO ₃ 煮沸 (分) | 2 | 2 | 3 | 3 | 5 | 5 | 10 | 10 |
| 滲透劑 % | 0 | 0.181 | 0 | 0.181 | 0 | 0.181 | 0 | 0.181 |
| 收得率 % | 54.50 | 41.06 | 32.10 | 35.28 | 30.80 | 36.21 | 29.70 | 36.47 |
| 卡巴值 | 33.32 | 31.57 | 19.32 | 16.67 | 12.86 | 9.87 | 10.59 | 8.57 |

註:4% HNO₃ 550mL, HNO₃ 浸泡時間 10 min, 10% NaOH 煮沸 30 min。

硝酸對於木質素分子的反應具有關鍵性的影響，表 5 所顯示的是反應時間對製漿所造成的影響，由 A13 顯示煮 2 分鐘的反應時間不足，稻草尚未漿化，木質素殘留甚多，收得率及卡巴值分別為 54.50% 及 33.32，但相對的，有添加滲透劑的情況下，卡巴值已下降至 31.57，足見滲透劑有明顯增進反應的效果。

當硝酸煮沸時間長達 10 分鐘時，卡巴值已降至 10.59，但收得率亦下降至 29.70%，足見過久的反應已傷及纖維素的結構而溶解使收得率降低。相對於添加滲透劑的卡巴值為 8.57，改變不大，可見反應時間較久，滲透劑之功效較不顯著。

4.4 硝酸濃度對稻草製漿之影響

表 6. 硝酸濃度對稻草製漿之影響

| 編號 | A21 | A22 | A23 | A24 | A25 | A26 | A27 | A28 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HNO ₃ % | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 7 | 7 |
| 滲透劑% | 0 | 0.145 | 0 | 0.145 | 0 | 0.145 | 0 | 0.145 |
| 收得率% | 43.2 | 43.1 | 39.6 | 36.6 | 35.8 | 34.3 | 32.7 | 30.2 |
| 卡巴值 | 35.29 | 29.82 | 33.53 | 16.82 | 24.24 | 9.89 | 13.30 | 1.96 |

註:HNO₃ 550mL 浸泡時間 10 min, HNO₃ 煮沸 5 min, 10% NaOH 煮沸 30 min

硝酸在反應中可使木質素大分子的酚醚鍵結斷裂而小分子化，但是若濃度過大不但增加藥劑的成本且會使大部分未具結晶性的半纖維素分子之醚類鍵結斷裂而溶解，甚至連具有結晶性的纖維素分子也會傷及結構，因此硝酸之濃度不宜過高。

由表 6 之結果顯示 3% 效果不佳，稻草尚未漿化，其卡巴值尚高達 35.29(A21)，當其濃度增至 4% HNO₃ 時已漸具製漿效果，其卡巴值已降至 33.53，增至 7% HNO₃ 時(A27)之卡巴值則降至 13.30，而相對於有添加滲透劑(A28) 卻降至 1.96，收得率為 30.2%，明顯的濃度越高，傷及纖維之情況較嚴重。

結論

稻草表面上的絨毛會阻礙水溶液的滲透，致使蒸煮的效果較差，本研究以在酸性溶液中不變質且仍具溶解性質的非離子界面活性劑為滲透劑，結果發現：在 0.054% 滲透劑之低濃度下，浸泡 5 分鐘後即可得到明顯的製漿效果，其收得率為 39.4%，卡巴值為 19.84，相對的，空白對照組未漿化，卡巴值高達 39.82，但當 HNO₃ 溶液的浸泡時間延長時，差異性較小。而卡巴值越小，代表木質素含量越少，成漿性能也較好。

參考文獻

1. 稻草造紙技術。辛代乙 編著，刊名-農村新技術。
2. 造紙工程與印刷用紙。林啟昌 編著，五洲出版有限公司。
3. 界面活性劑的原理與應用。王鳳英 編著，高立出版社。
4. 界面化學與界面活性劑。廖明隆 編著，文源書局。
5. 董元鋒、劉溫霞、蔣秀梅，化學製漿中的深脫木質素，
《中國造紙》2009年 第28卷 第8期。
6. 劉閏昌、李明飛，高得率製漿中木片浸漬研究進展，《北津林業大學學報》
2009年 1月 第31卷。
7. 徐吉東、姚春麗、馮興宇，不同蒸煮助劑對中林楊-46製漿性能的影響，《造紙科學與技術》2010年 第29卷 第2期。
8. 劉一山、伍安國、劉連麗、張俊苗，滲透劑在竹子化學製漿中的應用，《紙和造紙》2012年 6月 第31卷 第6期。
9. 王權、詹懷宇、龐志強、陳嘉川，預處理改進全棉稈化學法製漿之研究，
《中華紙業》2007年 8月 第28卷 第8期。
10. 徐婉成、孫廣衛、周景輝、陳麗風，綠液預處理改進硫酸鹽法製漿研究進展，《中國造紙》2011年 第30卷 第10期。

11. 劉曉波、陳克利、周學飛、陳海燕，岩蘭草製漿性能的初步評價
《紙和造紙》2005年 7月 第4期。
12. 楊清，金平龍竹的化學成分與製漿性能，《東北林業大學學報》2007
年 8月 第35卷 第8期。
13. 牛敏、高慧、張利萍，構樹木質部的纖維狀態、化學組成及製漿性能
《經濟林研究》2007年 第25卷 第4期。
14. 段經奎、楊亞輝、李學芬、張富華、李啟梅，華山松製漿性能研究
《中華紙業》2009年 3月 第30卷 第5期。
15. 劉輝、劉曉波、陳海燕、陳克利，兩種亞熱帶宿生樹種硫酸鹽漂
白漿性能之初步研究，《中華紙業》2009年 10月 第30卷 第20期。
16. 吳芹、陳嘉川、楊桂花、王雙飛、龐志強，速生黑楊枝極材纖維狀態、
化學成分及APMP製漿性能的研究，《林產化學與工業》2010年6月 第30
卷第3期。
17. 李海軍、王海毅、董彥斌，龍鬚草製漿造紙性能及配抄文化用紙
《紙和造紙》2010年 12月 第29卷 第12期。
18. 高慧、方露、楊金鵬、肖付彬、宣鵬飛，楓楊心材與邊材硫酸鹽法製漿
性能比較《東北林業大學學報》2011年 2月 第39卷 第2期。

19. 李紅飛、袁世炬、馬龍，稻草亞硫酸氫鎂法製漿性能之研究，《湖北造紙》，2011年第2期。
20. 藍啟星，香蕉莖稈化學成分及其製漿造紙性能初探，《紙和造紙》2012年 6月 第31卷 第6期。
21. 丁小龍、陸雅婕、高文麗、付建虎、高慧，中林-46楊正常木與應拉木製漿性能的比較，《東北林業大學學報》2014年 4月 第42卷 第4期。
22. 陳信泰、谷雲川、陳榮祖，黑栲木片縱向長度對硫酸鹽法及中性亞硫酸鹽法對製漿之影響。
23. 巩洪讓、皮秀娟，桑枝氫氧化鈉-蔥醌法製漿性能探索《紙和造紙》2007年 6月 第26卷。
24. 許証順、李誌忠、邱達偉、曾喜南，木質素的改質對檜木紙漿製造影響之研究。2009年修平科技大學畢業專題。
25. 王軍輝、張紅杰、石淑蘭、胡惠仁、王秋霞，楸樹枝桠材硫酸鹽法製漿之研究，《中國造紙學報》2010年 第25卷 第4期。
26. 王輝 劉天涵 楊冬梅，楊木硝酸法製漿之探討，《黑龍江造紙》2014年 04期。
27. 趙承科，提高硫酸鹽法綜合製漿造紙廠紙漿得率的探討《國際造紙》第33卷 第5期。

28. 孫懷祖，台灣稻草亞硫酸鈉法製漿及廢液回收之研究，
《華岡工科學》1984年6月第2期，中國文化大學工學院。
29. 王耿昭、黃家祥，蘇打法蒸煮對狼尾草脫除木質素反應動力之影響。華岡工程學報，17期(2003年6月)，中國文化大學工學院。
30. 張岳、姚春麗、張化強、趙欣，芨芨草製漿造紙性能之研究，
湖南造紙-工業與技術，2006年 第3期。
31. 陶楊、廖俊和、羅學剛，丙酮製漿對竹纖維長度的影響，《中華紙業》
2006年 7月 第27卷 第7期。
32. 趙志法、謝益民、雷曉春、李昭成，藍花楹的化學組成及其硫酸鹽法
製漿特性，《中國造紙學報》2006年 第21卷 第4期。
33. 李建文，稻麥草 CTMP 黑液的化學性質，《造紙化學品》2007年 10月
第19卷 第5期。
34. 何潔，光葉楮白皮酸提取果膠和鹼性過氧化氫製漿，《中國造紙》2007
年 第26卷 第4期。
35. 胡健、曾靖山，油棕葉梗纖維鹼性硫酸鈉法製漿初探，《造紙科學與技
術》2007年 第26卷 第6期。
36. 李琪、蒲俊文、李雍、楊虎、胡小麗，甜高粱稈釀酒前後化學組成纖維
特性及製漿性能之研究，《林業科技》2007年 9月 第32卷 第5期。

37. 朱先軍、劉道愷、伍紅、詹懷宇，棕櫚葉纖維特性和製漿造紙性能的試驗研究，《造紙科學與技術》2007年 第26卷 第3期。
38. 張學金、陳克利、李永明、劉炳林，甘蔗渣NaOH預處理研究和氧鹼製漿，《紙和造紙》2008年 7月 第27卷 第4期。
39. 鄧爭強、馬銀亮，基于麥草化肥法製漿新工藝的研究，《中國石油和化工標準與質量》。
40. 蒙衍強、謝鴻武，雲香竹、刺竹與染竹硫酸鹽法混煮製漿生產實踐
《天津造紙》2011年 第4期
41. 許銀超、黃永、劉藝萌、金光范，利用竹簾邊角料製漿可行性之研究，《黑龍江造紙》2012年 第1期。
42. 王任遠、陳昂泓、陳仲豪、洪志中，牧草製漿反應級數之測定，
《國立曾文高級農工職業學校》專題。
43. 張琳，麥草鹼性亞硫酸鹽製漿生物煉製之研究，《林產化學與工業》
2012年 2月 第32卷 第1期。
44. 王艷艷，離子液體稻草製漿方法研究，《天津科技大學》2012年。
45. 鄧宇、王艷艷，棉稈微波蒸煮鹼法製紙漿的工藝優化，《農業工程學報》
46. 金光范，芒稈的化學成分特徵以及製漿方法之研究，黑龍江造紙
2014年 第3期。

附錄 卡巴值和收得率計算

$$K = \frac{P \times f}{W} \quad \text{其中} \quad P = \frac{(B-A)N}{0.1}$$

K：KAPPA 值。

f：根據 p 值高錳酸鉀消耗至 50 %之校正係數。

W：紙漿試樣絕乾重。

P：紙漿試樣消耗 0.1N 高錳酸鉀之 mL 數。

B：空白試驗時，硫代硫酸鈉所消耗之 mL 數。

A：紙漿試驗時，硫代硫酸鈉所消耗之 mL 數。

N：硫代硫酸鈉之當量。

表 7. 使用因素“P”校正不同百分率之高錳酸鉀

| P | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30 | 0.958 | 0.960 | 0.962 | 0.964 | 0.966 | 0.968 | 0.970 | 0.973 | 0.975 | 0.977 |
| 40 | 0.979 | 0.981 | 0.983 | 0.985 | 0.987 | 0.989 | 0.991 | 0.994 | 0.996 | 0.998 |
| 50 | 1.000 | 1.002 | 1.004 | 1.006 | 1.009 | 1.011 | 1.013 | 1.015 | 1.017 | 1.019 |
| 60 | 1.022 | 1.024 | 1.026 | 1.028 | 1.030 | 1.033 | 1.035 | 1.037 | 1.039 | 1.042 |
| 70 | 1.044 | | | | | | | | | |

計算式如下：

$$B=92\text{mL}$$

$$\text{A1 卡巴值: } P=(92-32)0.1/0.1=60, K=60 \times 1.022/1.54 = 39.82$$

$$\text{A2 卡巴值: } P=(92-60.8)0.1/0.1=31.2, K=31.2 \times 0.960/1.51 = 19.84$$

$$\text{A3 卡巴值: } P=(92-62.4)0.1/0.1=29.6, K=30 \times 0.958/1.50 = 19.16$$

$$\text{A4 卡巴值: } P=(92-62.8)0.1/0.1=29.2, K=29.2 \times 0.977/1.56 = 18.28$$

$$\text{A5 卡巴值: } P=(92-64.3)0.1/0.1=27.7, K=27.7 \times 0.975/15.4 = 17.54$$

$$\text{A6 卡巴值: } P=(92-66.6)0.1/0.1=25.4, K=25.4 \times 0.968/15.3=16.07$$

(註:P<30時，以30標準來計算)

收得率%：紙漿絕乾重/原料總重 × 100 %

編後心得

我們這一次的專題是在探討藉由適合的界面活性劑增強溶液的滲透能力以達到增進製造稻草紙漿的效果，劉仁煥老師先要我們找十篇論文來報告，大致上讓我們了解寫論文的格式及實驗的內容。開始實驗時真的很辛苦，光是找到大量的稻草和日曬就花了一個寒假的時間，實驗過程中，為了做很多組數據，花了將近一個月不斷重複，不斷更改條件，藥劑也被我們用了很多，實驗中也因為意見不同而爭吵過，但我們還是努力的把實驗做完，而最後在寫專題論文時，是我感到最累和最頭痛的事，內容不斷的改，不斷的改，為了找文獻，花了許多的時間和精力去查詢，老師在批改專題論文的建議也時時刻刻記在腦子裡。

經過這次的專題，感謝劉仁煥老師不辭辛苦的從旁教導，不但學習如何活化實驗技能，更讓我們學習到許多造紙業相關專業知識，使我們獲益良多。本實驗能如期的完成，也要感謝汪信宏先生在實驗器材、實驗藥品以及實驗室方面的提供協助，最後要感謝全體組員不辭辛勞的完成這次專題。

組員 林哲宇

我第一個要感謝的老師是 劉仁煥 老師，讓我們難得有機會可以跟著老師來做這次的專題，在快放寒假的時候，老師就要我們找出十篇有關溶液之滲透性質的資料，且講解其中的一篇給老師聽當作練習，也可以訓練我們找資料的能力，在做實驗的過程，也很感謝 汪信宏 先生提供我們實驗器材，藥品以及實驗室，在實驗的過程中，雖然剛開始做實驗時都會把劑量加錯，到後來慢慢的有熟練的感覺，也沒有再出過錯了。到了寫論文，也是我們挑戰的開始，我們小組互相分工合作，互相找資料，互相寫內容，一起相互討論，也謝謝老師指導我們如何改進，老師常常告訴我們寫論文是很嚴謹的一件事，所以要很謹慎小心的注意每一個細節，雖然做實驗和寫論文很需要努力和時間，但能做出成果以及學到東西，是個讓自己成長的必經過程，也會是我重要的回憶。

組員 盧冠廷

這次的專題很榮幸選到溶液之滲透性質對硝酸法製造稻草紙漿之研究這個題目，讓我從這次的專題課程中學習了很多專業的研究技術，在寒假一開始做實驗的時候什麼都不懂，藉由老師的熱心教導，使我們更清楚瞭解這次的專題實驗內容是什麼，從怎樣配製溶液和實驗步驟都是老師用正確的方法教我們，即使我們的實驗技術不太成熟，老師還是很有耐心的教導，在做實驗的過程中發生了很多事情，像是有些成品沒有達到理想的結果所以要重做，有時候會做到晚上 9 點或 10 點，但是我們不會覺得累，因為只要實驗的結果是好的，都會讓我們覺得很開心也很有成就感。到了要寫論文的時候，覺得好痛苦，因為每個人都沒有寫過，我們有自己上網參考別人寫的論文，看看人家的論文是怎麼寫的，按照人家論文大概的模式寫出我們這組的論文，但是寫出來的論文還是太爛，根本比不上人家的那麼專業，但是在老師的耐心指導下，我們慢慢地完成了論文。

現在我們的專題已順利完成到一個段落了，謝謝我的組員，雖然在做實驗常常出錯，但是後來還是努力的完成了，也謝謝老師的教導，讓我們學習到很多專題的相關知識，這些過程中的努力和辛苦都是值得的，以後對人生會有很大的幫助。

組員 林楷博