

中華民國第 56 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 工程學科(二)科

最佳(鄉土)教材獎

052403

茭白卷

學校名稱：國立曾文高級農工職業學校

作者： 職三 高紹軒 職三 陳宥瑋 職三 侯信宏	指導老師： 黃家祥 林藝芳
---	-----------------------------

關鍵詞：反應級數、活化能、卡巴價

摘要

使用茭白筍（學名：Zizania latifolia）葉之農產廢棄物取代木材製做紙漿，採用硫酸鹽法製漿，化學製漿主要方法是把纖維素纖維藉由脫除木質素反應釋出而分散之，而本研究就是探討脫除木質素的反應動力學與反應最適時間之研究。以過量反應物添加法來求出脫除木質素的反應級數，並以不同反應溫度，求得反應活化能，與測定卡巴價來求得最適反應時間，以利了解茭白筍葉紙漿漂白難易及單位時間反應去除木質素之程度。本研究特色於利用造紙業界對卡巴價(Kappa number)之定義取代複雜的木質素定量，同時並以作圖法找出反應級數的合理設定，闡明過量反應物添加法的實作方式，並計算出最適蒸解時間，幫助欲以非木材或茭白筍葉漿之工廠製程改良與反應器設計。

壹、研究動機

看見台灣這部電影讓我們看見台灣的自然環境遭正受到嚴重的威脅，且不光是台灣，20世紀以來，因人類的私慾，大量的砍伐林間的樹木，以木材製作紙張與製造家具、建築，樹木數量急遽短少造成二氧化碳過多進而導致氣候調節失衡，過多的二氧化碳使得地球的平均溫度上升，南、北極冰山融化，導致全球海平面上升，影響到我們的居住環境，更造成許多的物種無家可歸，為了遏止全球氣候變遷帶給人類與動植物的影響，保護那唯一的地球，喚醒人類留下珍貴森林，保護那孕育我們的荒野樹林，減少砍伐樹木獲得木材原料來製造紙漿，喚回人們與樹木間最真摯得那份情感。

貳、研究目的

學校曾教導我們環境保護的重要，其中一項保護環境的方法就是節省紙張的使用，以避免更多樹木遭受砍伐，為了不濫伐我們以草本原料製作紙漿，在台灣纖維取得不易，茭白筍（茭白；學名：Zizania latifolia），台灣年產量約46,000公噸，而其農產廢棄物-茭白筍外葉，成為了草本製漿最兼具品質與廢棄物再利用之原料，我們至農產品批發市場搜集攤商丟棄茭白筍外葉，回收以作為製造紙漿的原料。將茭白筍外葉採硫酸鹽法並依據第50屆科展-牧草製漿的草本植物製漿之結論使用14%的A.A.，製成紙漿後，我們以普通化學與分析化學課程裡氧化還原滴定的方法，測定每段蒸解時間後紙漿殘留的木質素，求得反應脫除木質素之反應級數、活化能與最適反應時間，希望日後有機會能當作給予業界以茭白筍葉或非木材紙漿原料製漿，所需反應器設計與工廠製程改良之參考資料。

參、研究設備及器材

一、實驗室設備及材料

(一)、實驗過程所使用的設備及器具



圖 1. 茭白筍外葉 (外葉清洗後每 3cm 裁剪成一段)



圖 2. 化工科化工裝置實驗室的迴轉式加熱器。

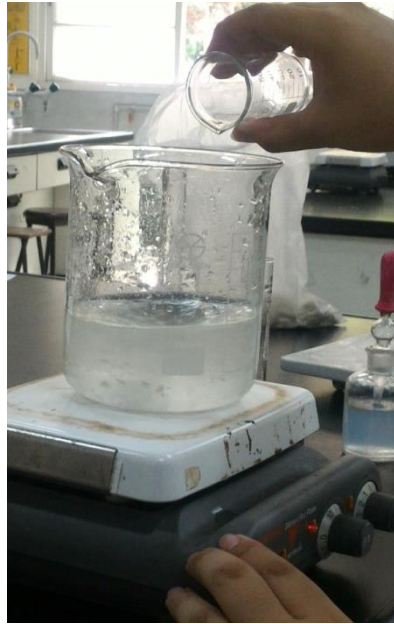


圖 3.測定活化能之加熱板與燒杯



圖 4.平篩機(分離粗渣與良漿)



圖 5.脫水機(良漿脫水之用)



圖 6.洗漿槽



圖 7. 蒸煮釜



圖 8. 迴轉器

(二)、 工具與實驗器具

1. 鏟刀
2. 園藝剪
3. 工作手套
4. 水桶
5. 電子天平
6. 脫水機
7. 實驗室用量筒 1000mL
8. 吸液器
9. 烘箱
10. 篩網 100mesh
11. 自製網袋
12. 燒杯 500mL
13. 滴定管 50mL 至少兩支與滴定管架
14. 棕色瓶 (裝過錳酸鉀用)
15. 酒精溫度計
16. 磁石與攪拌器
17. 洗瓶
18. 滴管
19. 碼錶或計時器

3. 實驗室化學藥品

蒸煮劑：

1. 硫氫化鈉 $NaSH$
2. 氫氧化鈉 $NaOH$

以上來自『台灣紙業股份有限公司新營廠』蒸煮液回收後白液之主成分

分析用藥：

3. 過錳酸鉀 $KMnO_4$ 0.02M
4. 硫代硫酸鈉 $Na_2S_2O_3$ 0.1M
5. 碘酸鉀 KIO_3 (標定 $Na_2S_2O_3$ 用)
6. 硫酸 H_2SO_4 2.0M
7. 碘化鉀 KI 1.0M
8. 草酸鈉 $Na_2C_2O_4$ (標定 $KMnO_4$ 用)
9. 鹽酸 HCl 已標定約 0.5M

指示劑：

10. P.P. 酚酞
11. 澱粉指示劑

肆、研究過程

討論茭白筍葉以硫酸鹽法製漿之製程與脫除木質素之反應動力學，『基礎化工』課程裡曾提到測定化學反應級數的方法有若干，其中之一為「過量反應物添加法」。依據第 50 屆科展中作品『牧草製漿』的實驗之重要結論：蒸煮液活性鹼 A.A. 濃度在 14% 以上時，反應 60 分鐘後其紙漿木質素含量（以卡巴價或卡巴值 κ 代表）幾乎為定值，因此依照此結論可推論草本植物造紙 A.A 適當濃度大約為 14%，所以我們採 A.A. 活性鹼 14% 作為蒸煮液過量反應物，來探討硫酸鹽法製漿脫除木質素最適反應(蒸解)時間、反應級數及活化能，提供業界有興趣之廠商製程設計及反應器設計。

一、研究方法

一般業界木材製漿大多以 $160^{\circ}C \sim 180^{\circ}C$ 高溫蒸煮，蒸煮時間共兩小時，前一小時用於升溫，升溫到定溫之後，再維持定溫繼續蒸煮反應一小時。茭白筍葉不

同於木材，不需如此高溫，且為農產品加工之廢棄物回收再利用，耗能與原料成本相對也較低，因此本研究專題採 140°C 與 150°C 兩種溫度來蒸煮，模仿業界製漿，前一小時用於升溫，視為藥劑的擴散與茭白筍葉浸潤，之後達到設定的研究溫度（140°C 或 150°C），將反應時間歸零，開始依照不同的反應時間，來測定蒸煮後茭白筍葉製紙漿之木質素含量。

（一）卡巴價（kappa number）定義

基本結構為苯基丙烷而其結構複雜。造紙業界為了方便了解木質素脫除的程度，以卡巴價 kappa（或稱卡巴值）來取代紙漿木質素含量的指標，紙漿的卡巴價越高，表示紙漿殘留木質素越高。紙漿卡巴價越低是否表示紙漿越好？其實並不全然，因為紙漿廠末段的漂白也需要一定量的木質素才能維持下游造紙廠的製紙加工，因各紙廠的需求而異。

卡巴價定義為：25°C 時，一克絕乾紙漿消耗 0.1000N 硫酸性過錳酸鉀溶液的毫升數。取一克絕乾紙漿在 25°C 下加入硫酸性過錳酸鉀標準液，經 10 分鐘反應後，所須消耗 0.1000N 過錳酸鉀的毫升數。因此必須做過錳酸鉀溶液的標準液與溫度校正。卡巴價為紙漿蒸解度的一種指標，紙漿木質素含量與卡巴價約有以下關係：**紙漿木質素含量（%）= 卡巴價 × 0.15**

（二）製漿方法

1. 原要取得與前處理

我們至批發市場跟攤販索取不要得茭白筍葉，將其簡單水洗去除泥汙後，依照專業紙廠技師建議將茭白筍葉每段裁剪約 3.5 cm，並以 105°C 烘乾，以利蒸解時蒸煮液反應均勻與後段紙漿處理作業。

2. 蒸煮液取得

經『台灣紙業股份有限公司新營廠』同意，提供工廠使用過蒸煮液，經回收處理準備再投產的白液（回收後的蒸煮液稱白液）約 20 加侖。以化學分析法滴定並計算白液中活性鹼（Active Alkali）有效量，活性鹼主要成分為氫氧化鈉與硫氫化鈉，計算量以 Na_2O 表示。

3. 蒸煮液與原料濃度配置

取出絕乾茭白筍葉，共秤重 400g，依據文獻以適合草本造紙 14%A.A. 活性鹼計算

$$14\% \text{A.A. 係指 } \frac{14\text{g 純 } Na_2O}{100\text{g 絕乾草本原料}}$$

共需 $400\text{g} \times 14\% = 56\text{g}$ 純 Na_2O

$$\text{蒸煮白液} \frac{99.43\text{g}(\text{Na}_2\text{O})}{1\text{L}} = \frac{56\text{g}}{\text{X 公升}}$$

共需蒸煮白液 563ml，水則需 560ml

$$\text{Na}_2\text{O}: \text{水} = 1: 10 = 56: 560$$

4. 蒸解反應及時間

加入計算出需求的水、蒸煮白液和茭白筍葉後開始蒸煮，前一小時用於升溫，視為藥劑擴散之需，升溫到定溫之後，為求出活化能及反應最適時間，再維持定溫繼續蒸煮反應並每隔一段時間，取出方以測量卡巴價。

5. 卸料及良漿與粗渣分離

將蒸解釜重複 2 次完全洩壓後，將蒸解完後的茭白筍葉從蒸解釜中傾倒出至水洗槽並持續水洗至不具滑膩感後，使用平篩機以 0.02mm 篩板，篩釋出良漿，而粗渣仍留置篩板上，而在業界使用過之大量蒸煮白液經蒸發器濃縮與過濾後，亦可重複利用之，且過濾出的原料渣更可使用來燃燒後加熱鍋爐。

6. 良漿脫水與保存

將良漿取出後，放入細網袋中，置入脫水機以去除大部分之水分，後放入烘乾保存。

(三)、卡巴價測定

1. 空白試驗

- (1) 取去離子水約 400mL 加入 1000mL 玻璃燒杯中，將燒杯移至攪拌機上。
- (2) 加入 50mL (量筒取用) 之 2M 硫酸，起動攪拌機，均勻攪拌。
- (3) 正確加入已標定 50.0mL 的 0.02M KMnO_4 溶液，按下碼錶計時。
- (4) 反應 2 分鐘後，加入 10.0mL 1.0M 碘化鉀 KI 溶液。
- (5) 再過 10 分鐘後，以 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 硫代硫酸鈉溶液滴定，近黃色時加入少許澱粉指示劑，繼續滴到無色為終點，滴定體積 mL 數記為 b 。

2. 紙漿實驗

- (1) 稱取約 4~5 克 (絕乾接近 1.0 克) 紙漿放入 1000mL 燒杯中。
- (2) 加入約 400mL 純水，並將燒杯移到攪拌機上。
- (3) 加入 50mL (量筒取用) 之 2M 硫酸，起動攪拌機，均勻攪拌。
- (4) 正確加入已標定 50.0mL 的 0.02M $KMnO_4$ 溶液，按下碼錶計時。
- (5) 反應到 9 分 50 秒時，加入 10mL 之 1.0M 碘化鉀 KI 溶液。
- (6) 反應到 10 分鐘時，以 0.1M $Na_2S_2O_3$ 硫代硫酸鈉溶液滴定，近黃色時加入少許澱粉指示劑，繼續滴到無色為終點，滴定體積 mL 數記為 a 。
- (7) 將溫度計放入燒杯內反應溶液的溫度 ($^{\circ}C$)。

3. 卡巴價之計算

- (1) 卡巴價 ($Kappa$)

$$Kappa = \frac{(b-a)}{w} \times Tc \times \text{硫代硫酸鈉溶液校正係數}$$

其中 ① w : 紙漿試樣絕乾重 (克)

$$\text{② } T_c : \text{溫度校正係數} = 1 + 0.013 \times (25 - T)$$

- (2) 反應級數的判定

$$\text{反應速率 } rate = -\frac{dKa}{dt} = k' C_{A.A.}^m Ka^n$$

Ka 為卡巴價，代表木質素的相對量

$C_{A.A.}$ 為蒸煮液有效鹼，以 A.A.18% 作為過量反應物

因此可以假設反應時， $C_{A.A.}$ 視為定值，而與反應速率常數 k' 合併成新的 k 值，數學式改寫為

$$rate = -\frac{dKa}{dt} = kKa^n$$

接下來分別以 Ka (零級)、 $\log Ka$ (一級)、 $\frac{1}{Ka}$ (二級) 對反應時間作圖，以線性回歸找出一條回歸直線，上述三個作圖中，找出哪一個圖的最小平方差 (R square) 最大，以該級數作為最接近的反應級數。

- (3) 活化能計算

阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation)

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

取不同溫度實驗（140°C 與 150°C），可得兩獨立方程式

從圖中利用 $y=Bx+A$ 找出斜率 B

$$k_{140} = B = |140^\circ \text{斜率}| = 0.4546$$

$$k_{150} = B = |150^\circ \text{斜率}| = 0.5117$$

列出下二式

$$\ln K_{140} = \ln A - E_a/1.987 \times 413$$

$$\ln K_{150} = \ln A - E_a/1.987 \times 423$$

計算二式

$$0.7882 = \ln A - E_a/1.987 \times 413$$

$$0.6698 = \ln A - E_a/1.987 \times 423$$

計算後求出

$$E_a = 4104 \text{ cal/mol} = 4.104 \text{ Kcal/mol}$$

伍、研究結果

一、實驗數據(卡巴價測定)

表 1. 製漿溫度 140°C 卡巴價測定數據

時間 min	0	10	15	20	25	30	35	40
卡巴 kappa	33.0	27.4	26.0	22.2	19.0	18.3	17.1	14.8
<i>b</i>	48.00	48.20	48.70	48.62	49.35	49.30	50.52	51.00
<i>a</i>	17.25	23.44	25.43	27.64	31.79	32.52	34.99	37.66
水溫(°C)	18	18	18	18	18	18	18	18
Tc	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091

表 2. 製漿溫度 150°C 卡巴價測定數據

時間 min	0	10	15	20	25	30	35	40
卡巴 kappa	32.5	22.0	20.0	19.5	19.0	17.5	10.1	9.6
<i>b</i>	48.20	48.50	48.30	48.85	49.50	48.50	50.52	51.20
<i>a</i>	17.45	28.93	29.20	30.21	32.26	32.66	40.18	42.07
T (水溫)	17	17	18	18	18	18	18	18
Tc	1.104	1.104	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091

二、數據分析

(一) 反應級數

1. 反應溫度 140°C

分別以卡巴價 (kappa)、卡巴價對數值 (log Ka)、卡巴價倒數 (1/Ka) 對時間作圖，如下：

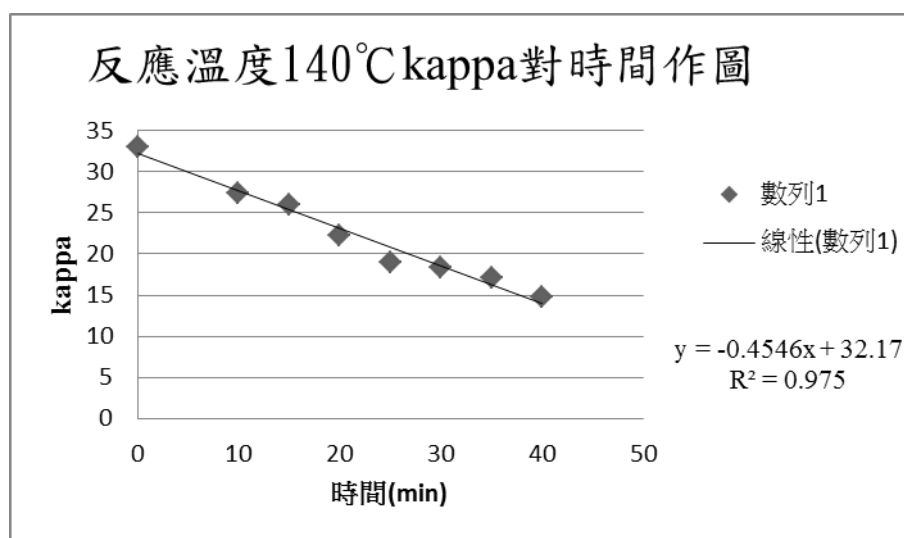


圖 9. 反應溫度 140°C kappa 對時間(min)作圖 ($R^2=0.975$)

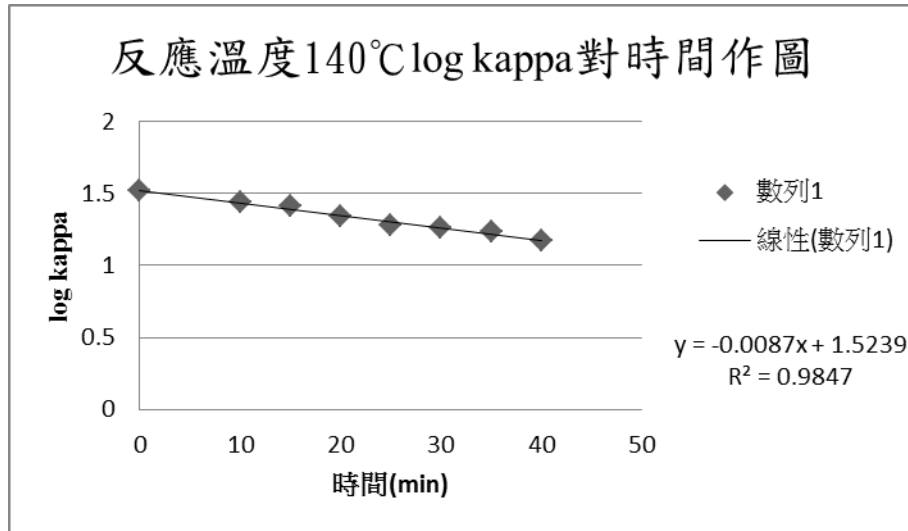


圖 10 .反應溫度 140°C log kappa 對 時間(min)作圖 ($R^2=0.9847$)

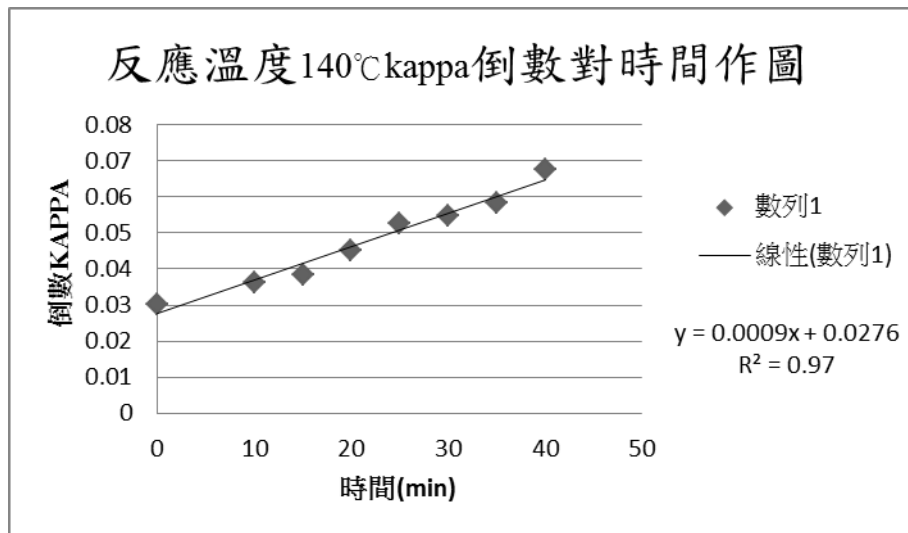


圖 11. 反應溫度 140°C kappa 倒數 對 時間(min)作圖 ($R^2=0.97$)

2. 反應溫度 150°C

再次分別以卡巴價 (kappa)、卡巴價對數值 (log Ka)、卡巴價倒數 (1/Ka) 對時間作圖，如下：

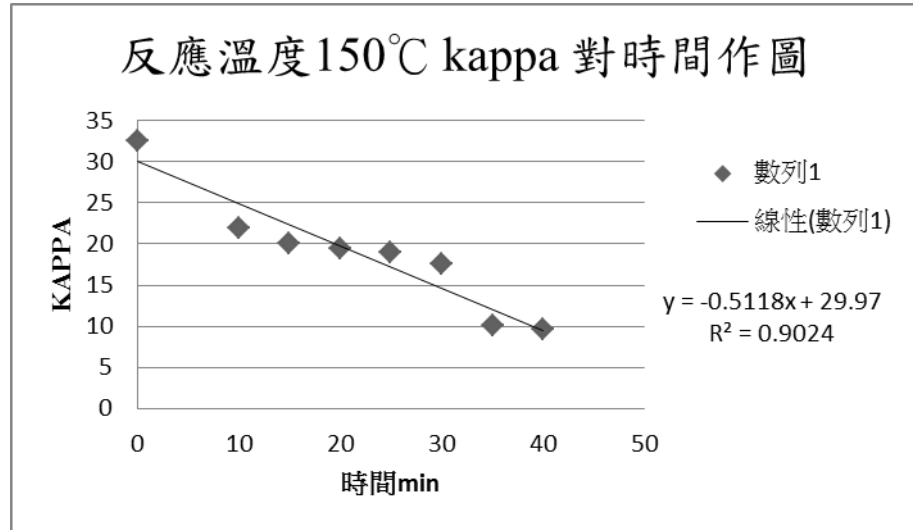


圖 12. 反應溫度 150°C kappa 對 時間(min)作圖 ($R^2=0.9024$)

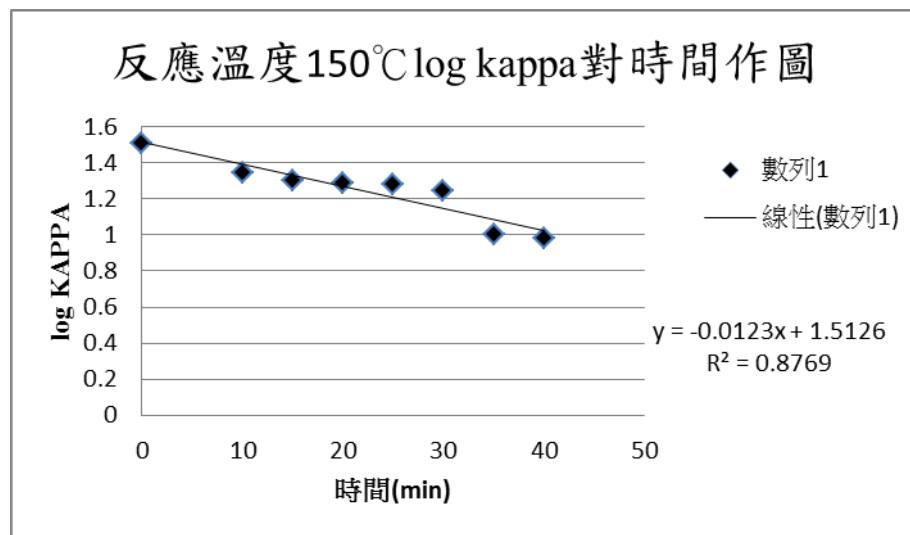


圖 13. 反應溫度 150°C log kappa 對 時間(min)作圖 ($R^2=0.8769$)

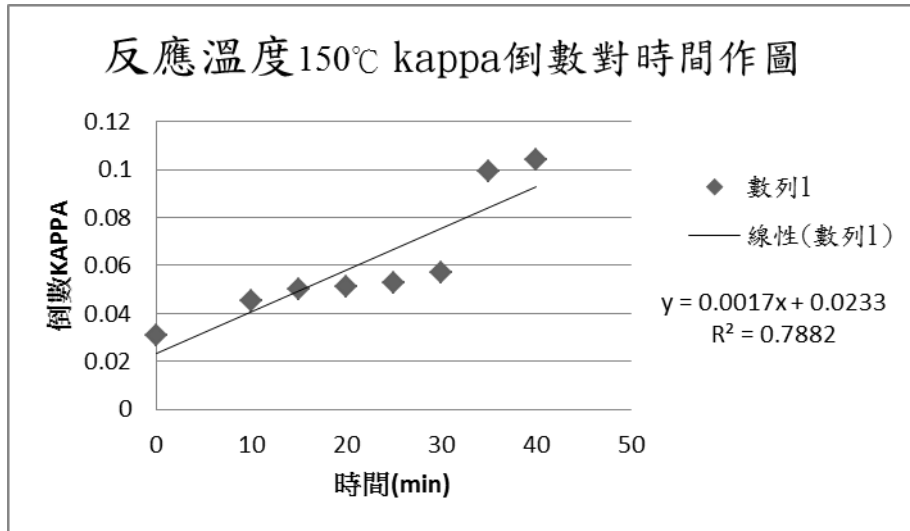


圖 14. 反應溫度 150°C kappa 倒數 對 時間(min)作圖 (R²=0.7882)

3. 反應級數的判定

根據 140°C 與 150°C 實驗數據作圖，溫度 140°C 於『對數卡巴價』與『時間』的線性回歸最小平方差為最高，所以初步判斷以 140°C 為一級反應，而在溫度 150°C，於『卡巴價』與『時間』的線性回歸最小平方差為最高，故我們判斷 150°C 時為零級反應。

但是 140°C 時，『卡巴價』與『時間』的線性回歸最小平方差為 0.9750，雖略小於 0.9847，差值約 0.98%，因此也有可能為零級反應。製漿為脫除木質素的製程，本質上為固、液間的反應，表面積也是相當重要的一環，因此依照實驗數據，木質素含量多寡，並非影響反應速率的主要因素。因此我們亦將 140°C 時的反應，亦視為零級反應。

(二) 活化能決定

對數卡巴價與時間的線性回歸，其斜率恰為反應速率常數的自然對數。

意即：

$$|k_{140}| = 0.4546M/min$$

$$|k_{150}| = 0.5117M/min$$

計算出反應活化能 $E_a = 4.104 \text{ kcal/mole}$

(三) 反應時間

表 3. 製漿溫度 140°C 與 150°C 卡巴價測定數據

時間(分鐘)	0	10	15	20	25	30	35	40
140°C Kappa	33.0	27.4	26.0	22.2	19.0	18.3	17.1	14.8
150°C Kappa	32.5	22.0	20.0	19.5	19.0	17.5	10.1	9.6

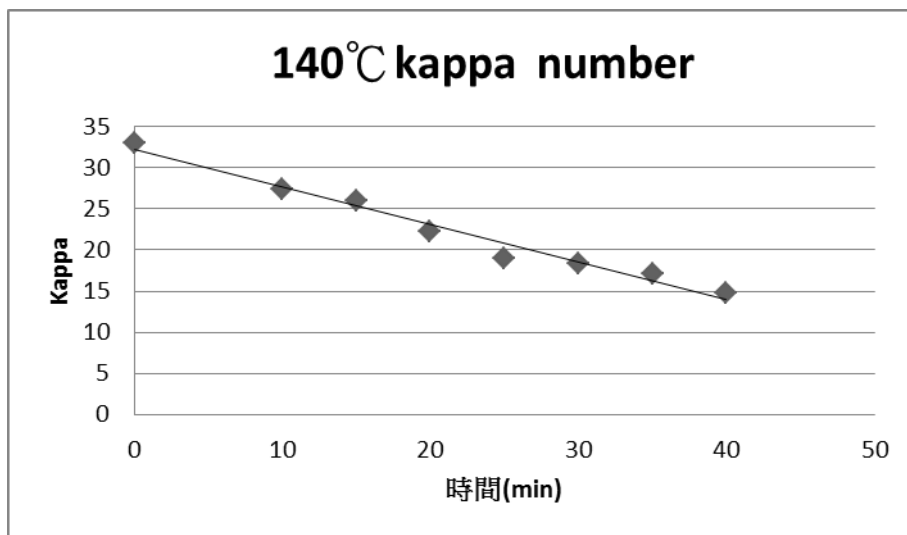


圖 15. 反應溫度 140°C kappa 對時間(min)作圖

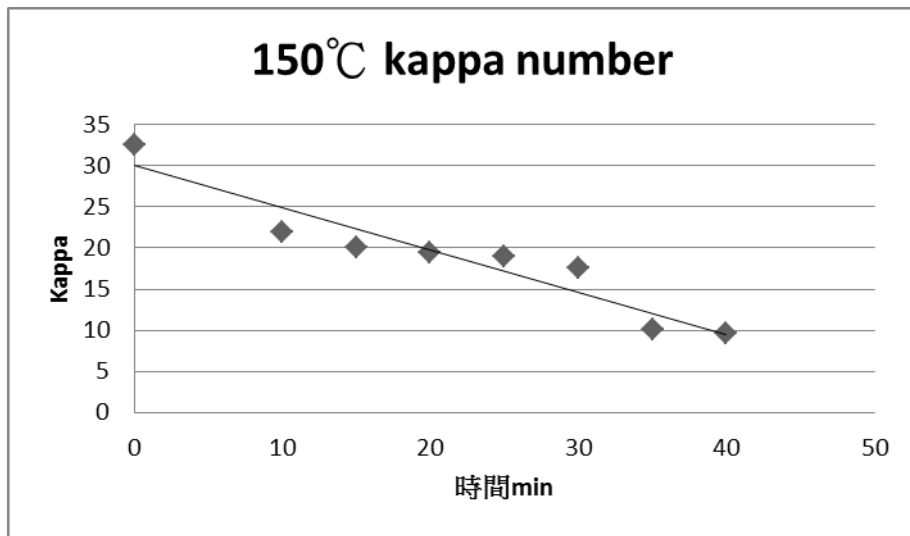


圖 16.反應溫度 140°C kappa 對時間(min)作圖

陸、討論

一、 反應級數的判定

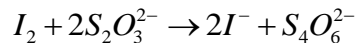
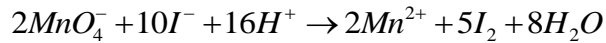
反應速率的判定需要知道許多條件，例如反應機構、速率決定步驟...。因此我們所所得到的結果是「合理的設定」，不能當作「真實的反應機制」。我們從兩種溫度了解到我們所設計的實驗中，但對於採硫酸鹽法茭白筍葉製漿的脫除木質素來說，在溫度 150°C 於『卡巴價』與『時間』(圖.12)作圖時發現 R 值為最高，故我們判斷 150°C 時應為零級反應，溫度 140°C 於『對卡巴價』與『時間』(圖.11)以作圖法時 R 值為相對最高，初步判斷 140°C 應為一級反應，但考慮固液反應，有表面積因素存在，零級反應的 R 值微小於一級反應，因此仍判斷 140°C 為零級反應

二、 活化能

該反應活化能經計算為 $E_a = 4.104 \text{ kcal/mole}$ ，參考製漿造紙專業書籍，約為純木材漿的 0.19 倍(木漿約 21kcal/mole)。如果草類紙漿，可以成功引進入造紙業界，令後段機械加工製紙，依然可以維持製成成品後維持與木材紙漿一樣的品質，那麼我們環境一定可以茭白筍葉取代綠樹，同時又不影響人們對紙張的迫切需求。

三、卡巴值（價）的測定

依照造紙業界對卡巴價的定義，是一克絕乾漿消耗正確濃度 0.1000N 過錳酸鉀的毫升數，但是在做實驗時，是用 0.1N 當量濃度的硫代硫酸鈉來滴定與計算。實驗反應方程式：



過錳酸鉀中，錳的氧化數變化為五個單位（+7 變 +2），在這反應裡，硫代硫酸鈉的規定濃度（N）與體積莫耳濃度（M）數值相同。如果硫代硫酸鈉的實際標定的規定濃度恰好為 0.1000 N，則硫代硫酸鈉的滴定體積就等於是 0.1000N 過錳酸鉀的耗用體積 mL，因此必須考慮硫代硫酸鈉的濃度校正。

四、最佳反應時間

經請益造紙廠專業技師，紙漿卡巴值為 16 時最適合後段加工處理，從數據得知蒸煮以 140°C 在 1 小時 37 分，和 150°C 在 1 小時 31 分時，為最佳反應時間，蒸煮時間不夠則卡巴價太高，不利後段加工，而蒸煮時間過久則白白浪費加熱成本。

柒、結論

對於茭白筍葉未漂白之製漿，以 A.A. 超過 15% 之後反應時間 1 小時，卡巴價幾乎接近一定值，因此用茭白筍葉製漿，理論上，不必將活性鹼增加到 14% 以上，因為製漿過程的活性鹼太高會降低卡巴價，若一旦卡巴價太低，後續製造紙張產品也會有困難。若活性鹼太濃度過低，茭白筍葉將無法順利製成紙漿，且於後續抄紙上產量也會降低，所以我們根據此濃度後，依照不同溫度根據做圖法，試算反應級數及活化能，並整理出活化能為 $E_a = 4.104 \text{ kcal/mole}$ ，以『溫度 140°C 時蒸解為零級反應』與『溫度 150°C 蒸解為零級反應』，希望能作為提供有興趣以茭白筍葉造紙的業者對於產品製程改良與反應器設計之資料，並且我們依據實驗設計，從測量每段反應時間剩餘之卡巴價，求得最佳蒸煮時間像是以溫度 140°C 蒸解時在 1 小時 37 分與以溫度 150°C 蒸解時在 1 小時 31 分時所呈現的卡巴價為約為最佳值 16，這樣不僅能節省耗能成本，更能用以改良製程增加產品品質。最後，這個專題研究不僅是想對草本造紙盡一份心力，更重要的是想利用這實驗的設計，來了解『基礎化工』課本裡所敘述的反應速率級數與活化能的意義及計算，以及許多高職課本中已經刪除的阿瑞尼士的方程式。

一年間，我們用盡所有課餘時間，盡心盡力，一點一滴的累積我們的實驗經

驗與數據，蒐集論文及資料與造紙所需材料，在另一方面，面對不斷失敗的造紙實驗中，像是甘蔗渣造紙含糖量過高，令活性鹼不夠導致紙漿蒸煮失敗，但也幫助了我們自我能力與價值的提升，當紙漿製造失敗及數據計算整理錯誤時被指導老師，提出許多問題點，有那麼一刻的想放棄，但這股失落感後來卻化為了我們更想用盡心力完成這項研究的動力，謝謝老師不辭辛苦從旁指導，因為蒸解機具有危險性，在蒸煮過程中老師任何一刻都不能離開，所以非常感謝在我們對實驗感到迷惘時，為我們點亮前方道路上指導老師。不但學到了測定活化能實驗技巧，更讓我們學到許多造紙專業的相關知識。

捌、參考資料

- 一、許秀如等（2010），中華民國第 50 屆國立暨公私立中小學科學展覽高職組化工類科參展作品，作品名稱『牧草製漿』。
- 二、Walter J.Bubitz, ph.D..（1979） Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology , Oregon State University , Corvallis , Oregon, 332-346
- 三、 David Clayton , ph.D..（1989） Pulp and Paper Manufacture , Alkaline pulping, 6-18
- 四、蔡德華、蔡宗訓（2007），「基礎化工」第二冊，東大圖書公司，第 107-120 頁。
- 五、楊永華、盧麗娟（2006），「普通化學」第二冊，東大圖書公司，第 41-60 頁。
- 六、丁昭義（1983），「木材化學」，國立編譯館。
- 七、蔡永昌、江孟玲（2007），「分析化學」第一冊，台科大圖書股份有限公司，第 116-123 頁。
- 八、江孟玲、蔡永昌（2011），「分析化學」第二冊，台科大圖書股份有限公司，第 6-39 到 6-53 頁。
- 九、詹明興、吳春雄、陳文勳、周碩樑（2005），「有機化學」第二冊，全華圖書股份有限公司，第 2-29 頁。
- 十、吳紀聖、謝榮忠（2007），「化學工業概論」，東大圖書公司，第 182-188 頁。
- 十一、楊思廉（2000），「工業定量分析」，五洲出版有限公司，第 70-97 頁。
- 十二、經濟部標準檢驗局，紙漿卡巴值試驗法，中國國家標準，CNS 編號 5470，類號 P3038（1975 公佈，2008 修訂）。
- 十三、徐武軍、張有義著（2010），「化工程序設計」，五南圖書出版公司，第 58-62 頁。
- 十四、王任遠等（2012），中華民國第 52 屆國立暨公私立中小學科學展覽高職組化工、環工與衛生類科參展作品，作品名稱『牧草製漿反應級數之測定』。（本作品為延伸研究）

【評語】 052403

此作品利用筴白筍葉之農業廢棄物做成紙漿，並探討其相關反應動力學與反應最適時間。主題具鄉土性及應用性。學生的表達方式亦是活潑生動。