

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150060

## 生物质预处理对半纤维素提取及后续 CTMP 制浆的影响

侯庆喜, 马 静, 刘 苇, 汪 洋, 李 杨, 刘莉晖, 张金平  
(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

**摘要:** 在化学热磨机械浆(CTMP)制浆前对原料进行预处理,旨在保证浆料质量的前提下,实现生物质资源的充分和高效利用.采用自水解、酸法、碱法不同预处理方式对生物质进行预处理,通过改变预处理强度因子(温度和时间的综合变量),考察预抽提效果及 CTMP 成浆质量.研究表明:随着预处理条件的不断增强,水解木片得率降低,半纤维素溶出量增加,水解后木片中综纤维素、聚戊糖和酸溶木素的含量明显下降,生物酶对麦草葡萄糖的转化率提高.相比未经过预处理的原料,预处理后的原料在制浆过程中压力磨浆能耗和 PFI 打浆能耗分别降低,同时浆张抗张指数和撕裂指数均提高.

**关键词:** 水解; 预处理; CTMP; 半纤维素

**中图分类号:** TS743<sup>+</sup>.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2016)03-0036-07

## Effects of Biomass Pretreatment on the Extraction of Hemicelluloses and the Pulp Quality of the Subsequent CTMP

HOU Qingxi, MA Jing, LIU Wei, WANG Yang, LI Yang, LIU Lihui, ZHANG Jinping  
(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,  
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Pretreatment of the raw material before CTMP (Chemi-thermomechanical Pulp) pulping was performed, in order to make full use of biomass resources and produce value-added products, without lowering the pulp quality. Different pre-extraction methods, such as autohydrolysis, acid and alkali pre-extractions, were used for the pretreatment to study the effects of pre-extraction with various severities on the pulp quality of the following CTMP (i.e., the comprehensive variables of the pretreatment temperature and time). The results showed that, as the condition aggravated continually, the yield of the hydrolyzed chips decreased and the amount of the dissolved hemicelluloses increased. The contents of holocellulose, pentosan and acid soluble lignin in the hydrolyzed chips decreased dramatically with the increase of the pretreatment severity. The pretreatment shortened the enzymatic hydrolysis time and improved the conversion of glucose of wheat straw. Compared with the original wood chips, the hydrolyzed chips had not only a lower pressurized refining energy consumption but also a higher energy saving in PFI refining. In addition, the CTMP made of hydrolyzed chips had a higher tensile index and an enhanced tear index.

**Key words:** hydrolysis; pretreatment; CTMP; hemicelluloses

化石能源短缺的现状及化石燃料使用所带来的环境问题使开发环境友好的可再生能源成为当前能源领域的热点之一.生物质以其储量丰富、廉价易得、可再生、环境友好的优点成为理想的可再生能源<sup>[1-2]</sup>.“生物质精炼”的概念来源于石油精炼,是

指将木质植物纤维加工分离成为纤维素、半纤维素和木质素,分别进行高效和高值化利用,主要用于生产清洁能源、高附加值化学品、生物质复合材料等<sup>[3-5]</sup>.然而,如何高效水解纤维类复杂多糖仍制约着木质纤维素生物质精炼的发展<sup>[6-10]</sup>.

收稿日期: 2015-05-11; 修回日期: 2015-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31270630)

作者简介: 侯庆喜(1961—),男,天津人,教授, qingxihou@tust.edu.cn.

数字出版日期: 2015-12-10; 数字出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20151210.1045.004.html>.

在传统制浆前对植物纤维原料进行预处理以提取其中的半纤维素,是植物纤维原料进行生物转化的第一步<sup>[11-12]</sup>,也是目前制浆造纸工业与生物质精炼相结合的方式之一. 生物质原料经过预处理后主要分为两大部分:预处理液和预抽提后生物质. 其中,预处理液经过进一步处理可以使其中的半纤维素得到高值化转化和利用,而预抽提后的生物质可继续用于制浆造纸,从而使生物质资源得到高效利用. 不同的预处理方法对纤维素、半纤维素和木素结构造成的影响不同. 目前,生物质的预处理方法主要有机械法、酸法、碱法、有机溶剂法、生物法、离子液体全溶体系和热水抽提法(也称为自水解或水预水解)<sup>[11,13]</sup>.

化学热磨机械浆(CTMP)作为高得率浆之一,是由机械法制浆技术发展而来,通过在热磨机械浆(TMP)生产系统中增加一个化学预处理段,然后按照TMP的方式进行生产的一种化学机械法制浆技术. CTMP制浆流程主要有以下几个步骤:木片—洗涤—汽蒸—挤压—化学预浸渍—预热—磨浆<sup>[14-15]</sup>. 与热磨机械浆相比,CTMP的纤维束较少、长纤维组分较多,而且浆料的撕裂强度、抗张强度均得到了明显的改善;CTMP的可漂性比较好,漂白浆的白度较高;CTMP的制浆环境为碱性,这有利于磨浆时树脂组分的分离,而且这些组分可以通过后续的洗涤进行脱除. 因此,将CTMP制浆技术与生物质精炼相结合,可为制浆造纸工业提供新的活力.

本文以杨木木片为原料,采用自水解预处理方式,通过改变预处理强度,在CTMP制浆前对原料进行预处理,研究不同的水解强度对水解液化学组分和水解后木片化学组分的影响. 其次,对不同强度预处理后的木片进行CTMP制浆,测定制浆过程中压力磨浆能耗和浆料性能,以及浆料PFI打浆能耗和PFI打浆后浆料的纤维特性、浆张物理性能. 以麦草为原料,分别采用酸法和碱法的方式对原料进行预处理,考察预处理对生物酶促进麦草水解后葡萄糖转化率的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与设备

杨木木片、麦草,取自山东某造纸企业;无水乙醇、95%乙醇、浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市化学试剂一厂;过氧化氢,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;葡萄

糖、木糖、乙酸、糠醛,色谱纯,美国Sigma公司;超纯水,实验室自制.

M/K 蒸煮锅,美国 M/K Systems 公司;JS30 型螺旋挤压疏解机,安丘文瑞机械制造有限公司;733 型 DF 热磨机,瑞典 Vrena Mek 公司;2500-II 型高浓磨浆机,日本 Kumagal Riki Kogyo 公司;P40110. E000 型 PFI 打浆机,澳大利亚 Paper Testing Instruments GMBH 公司;TGL-20MS 型高速冷冻离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;1200 Series 高效液相色谱分析仪,美国 Agilent Technologies 公司;UV-1600 型紫外分光光度测定仪,北京瑞利分析仪器有限公司;SBA-40C 型生物传感分析仪,山东省科学院生物研究所;7407S 型标准纸页成型器,英国 Mavis Engineering 公司;912 型纤维形态分析仪、SE 051 型标准厚度仪、SE 062 型纸张抗张强度测定仪、SEO 09 型纸张撕裂度测定仪,瑞典 Lorentzen & Wettre 公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 预汽蒸和螺旋挤压

将洗净后的杨木木片或麦草放在水桶中,加入 90 °C 左右的热热水,浸泡 60 min,然后在螺旋挤压机中进行挤压疏解,压缩比为 4 : 1,最后将螺旋挤压过后的原料放在通风的地方,风干(干度 90% 左右).

#### 1.2.2 预处理

称取绝干质量为 200 g 挤压后的木片,设定液比为 1 : 4,通过改变水解预处理最高温度和时间得到不同强度的自水解条件. 自水解预处理结束后,打开冷却水阀,水解液经热交换器冷却后排出并被收集,待其冷却至 25 °C,测量并记录 pH,用去离子水将水解后的木片洗涤至中性. 原料中碳水化合物和木素含量测定参见 NREL/TP-510-42618<sup>[16]</sup>.

称取绝干质量为 50 g 挤压后的麦草,设定液比为 1 : 10,分别加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH 两种试剂在空气浴蒸煮器中对麦草进行预处理(预处理条件见 2.4 节). 蒸煮完毕后从蒸煮器中取出小罐,迅速放入冷水中冷却,终止反应.

#### 1.2.3 预浸渍、磨浆、消潜和筛选

将水解后的木片在挤压疏解机中进行二段挤压,压缩比为 4 : 1,所得木片风干后装入密封袋平衡水分. 取 220 g(以绝干计)二段挤压后的水解木片(对照样是取等量的一段挤压后木片),装入自封袋中,然后加入化学药品在水浴锅中反应. 预浸渍的条件如下:木片(或木丝)浓度 25%,NaOH 用量为 3.5%,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量为 2%(用量均以绝干木片计),温度

80 ℃, 处理 25 min. 采用 DF 热磨机在一定蒸汽压力下对挤压后木片磨浆: 通汽预热时间 3 min, 磨浆浓度 25%, 磨浆压力 0.3 MPa, 热磨机运转时间 3 min. 采用 KRK 高浓盘磨机在常压下再对压力磨后的浆料磨浆一次. 常压磨浆条件如下: 浆浓 15%, 磨盘间隙 0.80 mm. 浆料消潜条件: 浆浓 4%, 水温 95 ℃, 时间 40 min. 对消潜后的浆料采用方型筛浆机(缝宽 0.15 mm)进行筛选, 在布袋中离心脱水至浆浓约 30%.

麦草预浸渍的条件如下: 麦草浓度 20%, NaOH 用量为 3%, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 用量为 4% (用量均以绝干麦草计), 温度 80 ℃, 处理 30 min. 麦草的磨浆、消潜和筛选条件均同杨木木片.

#### 1.2.4 PFI 打浆和抄片

取 30 g (以绝干计) 浆料, 采用 PFI 打浆机打浆, 打浆浓度 10%, 最终游离度为 245 mL. 采用标准纸页成型器按照 ISO 5269(2005) 标准方法抄造定量为 60 g/m<sup>2</sup> 的手抄片, 在风干器中自然干燥. 手抄片在标准恒温恒湿条件下放置 4 h 后进行物理性能检测<sup>[17]</sup>.

#### 1.2.5 酶水解

取 1 g 底物(以绝干计)置于 250 mL 的三角瓶中, 然后向三角瓶中加入 25 mL 乙酸钠缓冲溶液, 在底物浓度为 2.0%、葡聚糖酶添加量为 32 U/g (相对于底物)、纤维二糖酶添加量为 64 U/g (相对于底物)、pH 4.5、55 ℃、160 r/min 的条件下进行处理. 每隔一段时间取 0.5 mL 试样置于离心管中, 将试样煮沸 5 min 使其失活, 采用生物传感仪测定试样中葡萄糖含量, 计算生物酶对麦草葡萄糖的转化率<sup>[18]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响自水解的因素

木质纤维原料的预处理主要是破坏纤维素、木质素和半纤维素的连接, 降低纤维素的结晶度, 提高水解效率和原料的利用率<sup>[19-20]</sup>. 在预处理过程中, 碳水化合物和木质素之间的结合键发生断裂, 使得木质素在后续碱溶液或有机溶剂中的溶解度增加, 从而促进蒸煮和漂白过程中木素的去除<sup>[19,21]</sup>; 部分半纤维素溶出和降解, 促使木质素与半纤维素形成的网状结构遭到破坏, 同时, 纤维素内部氢键发生断裂, 多种糖苷键变化, 导致纤维素结晶度降低, 原料的孔隙率提高, 从而降低纤维素高度规则的结晶结构对纤维素酶的阻碍作用<sup>[22-23]</sup>.

以杨木为研究对象, 考察自水解预处理时的保温时间、保温温度、液比、木片尺寸对自水解预抽提效果的影响. 结果表明: 对自水解预处理过程影响程度由大到小的因素依次为: 保温温度、保温时间、原料尺寸、液比. 由于原料尺寸和液比对预处理效果影响很小, 因此以下实验建立在强度因子(温度和时间的综合变量)概念下进行相关讨论. 强度因子( $\lg R_0$ )首先由 Overend 等<sup>[24]</sup>提出,  $R_0$  计算公式为

$$R_0 = t \times \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right) \quad (1)$$

式中:  $T$  为水解温度, ℃;  $t$  为保温时间, min.

自水解条件对水解液 pH 和水解木片得率的影响见表 1. 由表 1 可知: 随着保温温度的提高和保温时间的延长, 自水解后的水解木片得率降低, 水解液(AHL)的 pH 降低.

表 1 自水解条件对水解液 pH 和水解木片得率的影响  
Tab. 1 Effects of autohydrolysis on the pH of the AHL and the hydrolyzed chips yield

| 水解温度/℃ | 保温时间/min | 强度因子 | pH   | 木片得率/% |
|--------|----------|------|------|--------|
| 120    | 15       | 1.76 | 5.39 | 98.96  |
| 120    | 30       | 2.07 | 5.00 | 98.38  |
| 120    | 60       | 2.37 | 4.81 | 97.78  |
| 140    | 30       | 2.65 | 4.27 | 96.91  |
| 150    | 20       | 2.77 | 4.18 | 96.81  |
| 140    | 60       | 2.96 | 4.18 | 96.58  |
| 160    | 20       | 3.07 | 3.75 | 94.78  |
| 150    | 55       | 3.21 | 3.83 | 93.94  |
| 160    | 40       | 3.37 | 3.52 | 91.70  |
| 150    | 100      | 3.47 | 3.61 | 91.92  |
| 160    | 60       | 3.54 | 3.40 | 86.65  |

### 2.2 预处理对 AHL 和水解后木片中主要化学组分的影响

在自水解预处理过程中, 木质纤维的主要组分在热水的作用下发生选择性地分离, 其中, 半纤维素降解产物及酸溶木素主要存在于水解液中, 而纤维素、木素以及剩余半纤维素主要存在于水解木片中. 杨木自水解对 AHL 化学组分溶出量的影响如图 1 所示. 由图 1 可知: 当自水解强度较低时, 各组分的溶出量增加不明显, 当强度因子从 2.65 增加到 3.54 时, 水解液中总木糖(包括木糖和低聚木糖)溶出量增加明显, 并成为溶解半纤维素和不挥发组分的主要贡献者. 在较高的自水解强度下, 杨木 AHL 中溶出物质主要来源于半纤维素. 这是由于热水预抽提破坏了半纤维素上的乙酰基、糠醛酸取代物, 生成了乙酸等有机酸. 乙酸等有机酸的形成有助于破坏纤维原

料细胞壁上半纤维素和木质素之间的醚键连接<sup>[25]</sup>, 对低聚糖的形成和溶出起到了催化作用. 随着水解反应的不断进行, 所产生的有机酸可使反应体系的 pH 降到 4 左右, 从而引起半纤维素进一步的水解和降解, 最终从纤维原料中分离出来.

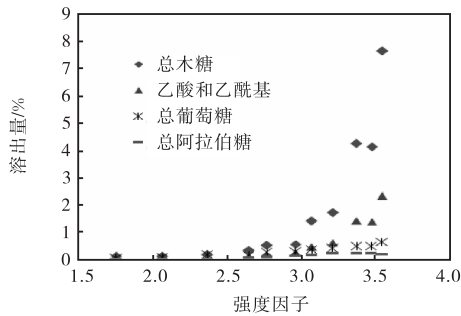


图 1 杨木自水解对 AHL 化学组分溶出量的影响

Fig. 1 Effect of autohydrolysis on the dissolution amount of the chemical components of poplar chips in the AHL

综纤维素和酸不溶物是水解后木片中的主要组分, 而酸溶木素和抽出物含量相对较少. 随强度因子的增加, 水解后木片中的综纤维素、聚戊糖和酸溶木素含量呈下降的趋势(表 2).

表 2 杨木自水解后木片的化学组分(相对于绝干原料计)

Tab. 2 Chemical composition of the autohydrolyzed poplar chips (based on the oven-dry weight of the original wood)

| 强度因子 | 质量分数/% |       |      |
|------|--------|-------|------|
|      | 综纤维素   | 聚戊糖   | 酸溶木素 |
| 对照样  | 80.82  | 23.42 | 2.45 |
| 2.37 | 79.20  | 22.68 | 2.40 |
| 2.65 | 76.22  | 22.56 | 2.31 |
| 2.77 | 75.82  | 22.22 | 2.12 |
| 2.96 | 75.06  | 21.92 | 2.01 |
| 3.07 | 71.32  | 20.42 | 1.84 |
| 3.21 | 67.39  | 19.30 | 1.78 |
| 3.47 | 59.51  | 16.20 | 1.24 |
| 3.54 | 55.41  | 12.45 | 1.13 |

### 2.3 预处理对杨木 CTMP 制浆能耗的影响

自水解对杨木 CTMP 磨浆能耗的影响如图 2 所示. 由图 2 可知: 当自水解强度因子从 2.07 增加到 3.07 时, 压力磨浆能耗从 1.70 kW·h/kg 降低到 1.32 kW·h/kg, 相对于对照样(1.82 kW·h/kg), 降低幅度从 7% 增加到 27%, 强度因子继续增加对压力磨浆能耗影响不大. 为研究自水解预处理对浆张物理性

能的影响, 采用 PFI 磨对所得 CTMP 浆料进行打浆, 控制浆料最终游离度约为 245 mL. 当自水解强度因子从 2.07 增加到 3.47 时, PFI 打浆能耗从 3.13 kW·h/kg 降低到 1.33 kW·h/kg, 相对于对照样(3.33 kW·h/kg), 降低幅度从 6% 增加到 60%. 由于自水解预处理作用过程中半纤维素的脱除, 使得碱与半纤维素和木素作用更加充分, 进一步增大了纤维的柔软性, 降低了压力磨浆能耗. 木材柔软性增加, 使得纤维 P 层和 S1 层更容易破除, 纤维润胀程度加大, 经 PFI 磨至相同游离度所需的 PFI 打浆转数减少, PFI 打浆能耗大幅降低.

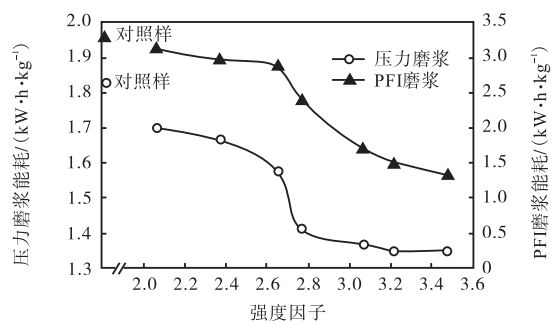


图 2 自水解对杨木 CTMP 磨浆能耗的影响

Fig. 2 Effect of autohydrolysis on refining energy consumption of the following poplar CTMP

dos Santos Muguet 等<sup>[26]</sup>研究桉木 TMP 制浆前自水解预处理, 结果表明: 与空白样相比, 120 °C 下处理 23 h 和 96 h 会得到较高的表面木素含量. 这说明自水解处理使得纤维分离点向胞间层转移, 其纤维分离机制和亚硫酸盐预处理 CTMP 工艺及碱性过氧化氢预处理 APMP 工艺是相似的. 木片经 23 h 和 96 h 自水解预处理后, 压力磨浆 5 min, 与对照样相比, 浆料磨浆能耗分别降低 47% 和 73%, 经 23 h 预处理后浆料强度和对照样相似, 而经 96 h 预处理后浆料强度明显下降.

### 2.4 预处理对生物酶促进麦草水解后葡萄糖转化率的影响

随着预处理强度增大, 麦草中相对较多的半纤维素溶出, 增大了酶与纤维的可及性, 且预处理后溶出相对较多的木素, 减少了酶与木素的无效吸附, 提高了酶水解效率.

以麦草为研究对象, 用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 两种试剂分别对其进行预处理. 预处理条件如下: (1) 1.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (相对于绝干原料), 150 °C, 50 min; (2) 10% NaOH (相对于绝干原料), 150 °C, 50 min. 预处理对麦草葡萄糖转化率的影响如图 3 所示. 由图 3 可知: 不同预处理条件下底物的葡萄糖转化率不同, 随生物

酶水解时间的延长,葡萄糖转化率逐渐增加. 预处理能够去除麦草中大部分的木素和半纤维素,经过预处理的底物相比对照样,酶水解效果好;并且随着酶水解时间的延长,葡萄糖的转化率接近 100%. 对比酸法、碱法两种不同的预处理方式可知,原料经碱处理比酸处理更能在较短的时间使酶对葡萄糖达到较高的转化率.

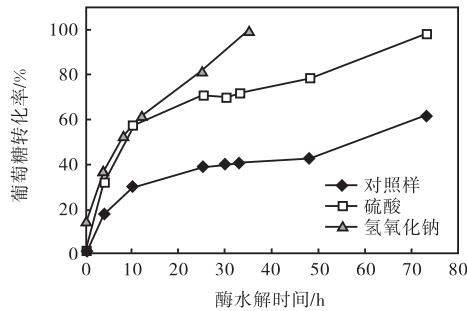


图3 预处理对麦草葡萄糖转化率的影响

Fig. 3 Effect of acid hydrolysis on glucose conversion of wheat straw

本实验结论与 Silverstei 等<sup>[27]</sup>研究结果一致,因为预处理会改变纤维的结构,导致部分半纤维素溶出,从而使更多的纤维素暴露出来,生物酶与纤维素的接触点增加,酶水解效率提高. 在酶水解开始时,由于对照样中大量的酶分子吸附在纤维表面或非结晶区,纤维内部区域暴露,因此葡萄糖转化率有所增长. 而麦草经过预处理后,底物纤维素结晶度增加,所以葡萄糖转化率增长迅速,之后由于反应基团的减少和酶活性的减弱,葡萄糖转化率的增长趋势迅速变缓.

### 2.5 杨木自水解对浆张强度性能的影响

抗张指数主要由纤维结合强度和纤维长度以及自身强度决定,而纤维结合强度是主要影响因素. 杨木自水解对 PFI 打浆后浆张强度性能的影响如图 4 所示. 由图 4 可知:随自水解强度增加,浆张抗张指数呈上升趋势. 当自水解强度因子从 2.07 增加到 3.47 时,浆张的抗张指数从 13.9 N·m/g 增加到 19.5 N·m/g,相对于对照样 (13.5 N·m/g),增幅从 3% 增加到 44%. 这是因为随着自水解强度增强,细小纤维含量增加,能够游离出更多的羟基,有利于纤维间的氢键结合,使纤维间的结合力增强.

影响撕裂度的重要因素是纤维平均长度. 由图 4 可知:随自水解强度的增加,浆张撕裂指数先降低后增大,当自水解强度因子为 2.65 时,出现最低值 1.26 mN·m<sup>2</sup>/g,相对于对照样 (1.63 mN·m<sup>2</sup>/g) 降低了

23%;当强度因子为 3.47 时,出现最大值 2.38 mN·m<sup>2</sup>/g,相对于对照样增加了 46%. 这是因为在较低的自水解强度下,磨至相同游离度所需的 PFI 打浆转数相近,随着强度因子的提高,木片的软化程度增加,相同 PFI 转数下对纤维的机械破坏作用增加,纤维平均长度减小,细小纤维含量增加;当自水解强度大于 2.65 时,由于浆料润胀程度增加,达到相同游离度所需的 PFI 打浆转数明显减少,PFI 打浆对纤维的机械破坏作用较大程度降低,使得纤维平均长度相对增大,细小纤维含量减少.

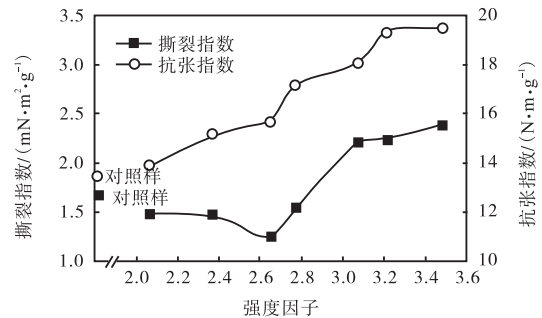


图4 杨木自水解对 PFI 打浆后浆张强度性能的影响

Fig. 4 Effect of poplar autohydrolysis on the strength properties after PFI refining

纤维长度的下降,细小纤维增多,这在一定范围内有利于强度的提高. 但若对纤维的切断作用过于严重,纤维长度下降得过多,会导致纤维自身强度下降,对浆的强度不利. 有研究<sup>[28-29]</sup>表明热水预处理麦草化机浆可以有效改善麦草化机浆的抗张指数和撕裂度,降低碱用量. 由于经过热水预处理,木质纤维原料中大量水溶性物质和低分子糖类被去除,在化机浆的碱预浸渍段,NaOH 可更有效地作用于木素类物质,使得碱浸渍作用增强.

### 2.6 预处理对杨木 CTMP 浆张光学性能的影响

杨木自水解对 PFI 打浆后浆张光学性能的影响如图 5 所示. 由图 5 可知:当强度因子为 2.37 时,浆张 ISO 白度为 58.6%,相对于对照样 (63.3%) 浆张 ISO 白度降低了 4.7%. 当强度因子较高时,浆张白度明显降低,当强度因子为 3.47 时,纸浆的 ISO 白度达到最低值 23.1%. 自水解温度是影响浆张白度的主要因素. 随着自水解强度增加,浆张不透明度呈上升趋势. 当强度因子为 3.47 时,浆张不透明度为 99.5%,相对于对照样 (90.6%) 增加了 8.9%.

Houtman 等<sup>[30]</sup>对杨木 TMP 制浆前自水解预处理的研究结果也表明,随着处理强度增大,浆料白度降低. 水解温度为 135 °C,经 10 min 和 120 min 预处理



后,所得浆料 ISO 白度分别为 53.6% 和 38.4%。这是由于自水解过程中酸性物质的溶出降低了水解液 pH,在酸性条件和高温条件下会造成木素发生缩合反应,而缩合后的木素难以溶出,因此增加了水解后木片中木素发色基团的含量,降低了纸浆的白度。而浆片的不透明度与光吸收有关,由于水解强度的增强,纸浆发色基团数量增加,纸浆吸光量明显增大,不透明度随之增加。

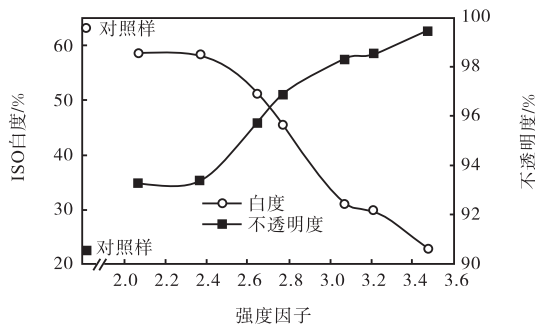


图5 杨木自水解对 PFI 打浆后浆张光学性能的影响

Fig.5 Effect of poplar autohydrolysis on the optical properties after PFI refining

### 3 结论

预处理技术是生物质高值化利用的关键技术之一,通过检测预抽提效果及后续 CTMP 成浆质量,可知杨木木片经过预处理,并且随着强度因子从1.76 增加到 3.54,水解木片得率从 98.96%降低到 86.65%,半纤维素溶出量增加。制浆过程中压力磨浆能耗和 PFI 打浆能耗均降低。浆料经 PFI 打浆至相同游离度,与对照样相比,随着预处理强度增大,浆张抗张指数增加,撕裂指数先降低后增加,浆张白度降低,不透明度增加。此外,麦草经碱法预处理比酸法预处理更能提高生物酶的酶水解效率,亦即在短时间内可较高程度地实现麦草水解底物向葡萄糖的转化。

#### 参考文献:

- [1] 李允超,王贤华,杨海平,等. 生物油分离精制技术的研究进展[J]. 生物质化学工程,2010,44(6):46-51.
- [2] 韩青. 制浆造纸工业低碳经济目标及对策研究[D]. 西安:陕西科技大学,2012.
- [3] Von Blottnitz H, Curran M A. A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective[J]. Journal of Cleaner Production, 2007, 15(7):607-619.
- [4] Bai Y, Luo L, van der Voet E. Life cycle assessment of switchgrass-derived ethanol as transport fuel[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2010, 15(5):468-477.
- [5] 沈葵忠,房桂干,梁芳敏,等. 生物质精炼在造纸工业中的应用模式和发展趋势[J]. 江苏造纸,2010(2):14-20.
- [6] Garrote G, Cruz J M, Domínguez H, et al. Valorisation of waste fractions from autohydrolysis of selected lignocellulosic materials[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78(4):392-398.
- [7] Yu G, Yano S, Inoue H, et al. Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2010, 160(2):539-551.
- [8] Yoon S H, Macewan K, Van Heiningen A. Hot-water pre-extraction from loblolly pine (Pinus taeda) in an integrated forest products biorefinery[J]. Tappi Journal, 2008, 7(6):27-32.
- [9] 周生飞,李静,詹怀宇. 半纤维素热水预提取及其沉积对竹浆性能的影响[J]. 造纸科学与技术,2009,28(4):28-31.
- [10] Wyman C E. Potential synergies and challenges in refining cellulosic biomass to fuels, chemicals, and power[J]. Biotechnology Progress, 2003, 19(2):254-262.
- [11] 张素凤,杨恒. 热水抽提半纤维素在制浆造纸领域的应用研究进展[J]. 纸和造纸,2011,30(11):30-33.
- [12] Laser M, Schulman D, Allen S G, et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. Bioresource Technology, 2002, 81(1):33-44.
- [13] 湛含辉,黄丽霖. 木质纤维原料预处理与水解技术的研究进展[J]. 酿酒科技,2010(4):83-86.
- [14] 詹怀宇. 制浆原理与工程[M]. 3版. 北京:中国轻工业出版社,2010:134-136.
- [15] 蒋忠道,许元春. 速生材杨木制浆工艺[J]. 西南造纸,2005,34(2):35.
- [16] NREL/TP-510-4261. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[S]. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2012.
- [17] 石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:中国轻工业出版社,2006.
- [18] Kootstra A M J, Beftink H H, Scott E L, et al.

- Comparison of dilutemineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 46(2): 126–131.
- [19] Ramos L P, Breuil C, Saddler J N. The use of enzyme recycling and the influence of sugar accumulation on cellulose hydrolysis by *Trichoderma* cellulases[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1993, 15(1): 19–25.
- [20] Robinson J, Keating J, Boussaid A, et al. The influence of bark on the fermentation of Douglas-fir whitewood pre-hydrolysates[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 59(4/5): 443–448.
- [21] Li J B, Gellerstedt G. Improved lignin properties and reactivity by modifications in the autohydrolysis process of aspen wood[J]. *Industrial Crops and Products*, 2008, 27(2): 175–181.
- [22] 余君. 不同预处理工艺对稻壳纤维素酶酶解效果的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- [23] 秦磊. 木质纤维素酸碱预处理的比较研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [24] Overend R P, Chornet E, Gascoigne J A. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments [and discussion][J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1987, 321(1561): 523–536.
- [25] 史正军. 甜龙竹及巨龙竹半纤维素、木质素结构诠释及相互间化学键合机制解析[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- [26] dos Santos Muguét M C, Ruuttunen K, Jääskeläinen A S, et al. Defibrillation mechanisms of autohydrolyzed *Eucalyptus* wood chips[J]. *Cellulose*, 2013, 20(5): 2647–2654.
- [27] Silverstein R A, Chen Y, Sharma-Shivappa R R, et al. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(16): 3000–3011.
- [28] 葛培锦, 赵建, 曲音波, 等. 热水和木聚糖酶预处理制备麦草碱法化机浆的研究[J]. *中国造纸学报*, 2005, 19(2): 25–28.
- [29] 杨恒, 张素凤. 热水预抽提对麦草化机浆性能的影响[J]. *纸和造纸*, 2011, 30(6): 18–20.
- [30] Houtman C, Horn E. Pilot trials of hemicelluloses extraction prior to thermomechanical pulp production: Part 1[J]. *Tappi Journal*, 2011, 10(5): 21–28.

责任编辑: 周建军