

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180710

预水解强度对相思木硫酸盐法制浆黑液性质的影响

周妙方, 石海强, 李成祥, 王雷明, 袁咪咪

(大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 经水热预水解技术处理木质纤维素, 木片的主要成分发生变化, 对后续的化学制浆性能及制浆黑液性质带来影响。本实验采用不同预水解强度(P因子)处理相思木片, 并对其硫酸盐制浆行为和黑液性质进行分析。研究表明, 随着P因子的增大, 粗浆得率和细浆得率逐渐降低; 浆料的卡伯值逐渐升高。当P因子<200时, 水解后木片的黑液固形物含量由空白组的138.48 g/L升高到162.86 g/L; 木素含量由58.57 g/L升高到72.68 g/L; 残碱量由4.37 g/L迅速降低到2.07 g/L。当200<P因子<600时, 黑液固形物含量由162.86 g/L降低到142.71 g/L; 黑液中木素含量由72.41 g/L降低到59.16 g/L; 残碱量由2.07 g/L降低到1.26 g/L。当P因子>600时, 黑液中固形物含量由142.71 g/L升高到156.95 g/L; 木素含量由59.16 g/L升高到62.16 g/L; 残碱量由1.26 g/L升高到1.37 g/L。不同条件下, 黑液中无机物含量变化不大; 黑液固形物的热值由对照组的13.71 MJ/kg提高到14.63~15.09 MJ/kg。

关键词: 生物质; 水解; 黑液; 水热; 硫酸盐制浆

中图分类号: TS 71*3

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 01-0234-08

Effect of prehydrolysis strength on properties of black liquor from kraft pulping of Acacia wood

ZHOU Miaofang, SHI Haiqiang, LI Chengxiang, WANG Leiming, YUAN Mimi

(School of Light Industry & Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: The lignocellulose is treated by hydrothermal prehydrolysis technology, and the main components of the wood chips are changed, which has an impact on the subsequent chemical pulping properties and the properties of the pulping black liquor. In this experiment, Acacia wood chips were treated with different prehydrolysis strength (P-factor), and their kraft pulping behavior and resulting black liquor properties were analyzed. The results show that the yield of final pulp is reduced with the increase of P-factor, while the kappa number of pulp is gradually increased. When the P-factor is less than 200, the solid content of the black liquor is increased from 138.48 g/L in the control group to 162.86 g/L, the lignin content is increased from 58.57 g/L to 72.68 g/L, and the residual alkalinity content is decreased from 4.37 g/L to 2.07 g/L. When the P-factor at 200—600, the solid content of black liquor is reduced from 162.86 g/L to 142.71 g/L, the lignin content is reduced from 72.41 g/L to 59.16 g/L, and the residual alkalinity content is reduced from 2.07 g/L to 1.26 g/L. When the P-factor is greater than 600, the solid content of the black liquor is increased from 142.71 g/L to 156.95 g/L, the lignin content is increased from 59.16

收稿日期: 2018-07-02 修回日期: 2018-09-26

通信作者: 石海强(1976—),男,教授,shihq@dlpu.edu.cn

第一作者: 周妙方(1995—),男,硕士研究生,496985118@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(31470603);国家重点实验室项目(201746)

引用本文: 周妙方, 石海强, 李成祥, 王雷明, 袁咪咪. 预水解强度对相思木硫酸盐法制浆黑液性质的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(1): 234–241

Citation: ZHOU Miaofang, SHI Haiqiang, LI Chengxiang, WANG Leiming, YUAN Mimi. Effect of prehydrolysis strength on properties of black liquor from kraft pulping of Acacia wood[J]. CIESC Journal, 2019, 70(1): 234–241

g/L to 62.16 g/L, and the residual alkali content is increased from 1.26 g/L to 1.37 g/L. Under different conditions, the content of inorganic substance in black liquor changed little, and the calorific value of solid substance in black liquor increased from 13.71 MJ/kg in control group to 14.63—15.09 MJ/kg.

Key words: biomass; hydrolysis; black liquor; hydrothermal; kraft pulping

引言

近年来,在制浆造纸工业中生物质精炼技术被广泛研究与应用,其中,林产品生物质精炼综合工厂(IFBR)的理念^[1]是最具代表性的,这一概念结合了化学法制浆和生物质精炼技术的特点,更加合理地充分利用制浆原料中的纤维素、半纤维素和木素等组分。在化学法制浆前增加预处理段是其重要的研究方向,预先将半纤维素以聚糖或单糖的形式提取出来,水解液可分离出戊糖和己糖组分^[2-4],所得木糖经处理后制成木糖醇^[5],木糖发酵可以生产酒精^[6],木糖酸可作胶黏剂^[7],聚木糖硫酸酯可作抗凝血剂^[8]等一系列高附加值产品,这一预处理方式可能为制浆造纸工业带来新的发展机遇。

水热预水解^[9]是分离半纤维素的一种有效方法,水热预水解不需要任何药品。在高温条件下,随着木片中半纤维素聚糖溶出会形成乙酸,半纤维素和木素结构和其他成分连接键断裂,半纤维素长链进一步断裂,形成低聚糖和单糖。随着酸的形成与溶出,预水解液的pH不断下降,导致半纤维素聚糖进一步溶出^[10-11]。水热预水解方法能耗低、污染少、成本低而且半纤维素水解率和回收率高。

目前,大量的水热预水解硫酸盐法制浆工艺的研究都是注重纸浆质量的改善及预水解液的研究^[12-14],但对后续制浆黑液性质的研究还很少^[15],制浆造纸黑液是化学法制浆过程产生的副产物,由于其含有60%的有机物和40%的碱金属无机盐,是一种十分独特的生物质资源。因此,研究半纤维素预抽提对相思木硫酸盐法制浆黑液性质的影响是非常有意义的。

本文采用不同预水解强度(P因子)处理相思木

$$P \text{ 因子} = \int_0^t V_T / V_{373K} = \int_0^t \exp \left(40.48 - \frac{15106}{T} \right) dt \approx \frac{t}{6} \left[\exp \left(40.48 - \frac{15106}{T_0} \right) + 4 \exp \left(40.48 - 2 \times \frac{15106}{T_0 + T} \right) + \exp \left(40.48 - \frac{15106}{T} \right) \right] \quad (1)$$

经过实验得出电热旋转蒸煮锅的升温曲线如图1所示。计算得出升温方程为: $y = 2.1481x + 50.888$, 线性相关系数为: $R^2 = 0.967$ 。符合辛普森展开式的要求,可以根据辛普森展开式来计算P

片,后续用固液比1:4,用碱量15%,硫化度30%,蒸煮温度165℃,保温时间150 min的工艺条件进行硫酸盐制浆,并对其成浆的得率、卡伯值、黏度和黑液中残碱量、固含量、有机物、无机物、木素含量、热值等进行研究分析。以期水热预水解硫酸盐法工艺及制浆黑液的后续处理提供有用资料。

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

越南相思木木片购于亚太森博浆纸有限公司,产地越南,贮存半年以上,除尘除杂后平衡水分二周,测定其水分后供实验用,木片规格:长1~2 cm,宽0.8~1.2 cm。

1.2 主要试剂与仪器

试剂:氢氧化钠,分析纯级,天津科密欧化学试剂有限公司;硫化钠,分析纯级,天津市光复科技发展有限公司;铜乙二胺溶液,标准溶液,中国制浆造纸研究院。

仪器:热重分析仪(Q500,美国TA仪器公司);紫外分光光度计(Cary300,美国瓦里安公司);电热蒸煮锅(ZQS1-E,咸阳通达轻工设备有限公司);FE20型pH计;元素分析仪(Vario Micro cube,德国elementar公司)等。

1.3 实验方法及工艺条件

1.3.1 P因子的计算及水解工艺的确定 Sixta等^[16-17]在研究了碳水化合物的糖苷键断裂活化能后,提出了P因子的具体计算公式,如式(1)所示。若升温速率恒定,那么就可以根据辛普森展开式来进行计算,总的P因子是升温阶段和保温阶段这两个阶段的总和。

因子。

为了探索不同的预水解程度对相思木KP法制浆的影响,实验选取了10个不同的预水解条件,并根据式(1)计算得出相应的P因子,同时对照组P因

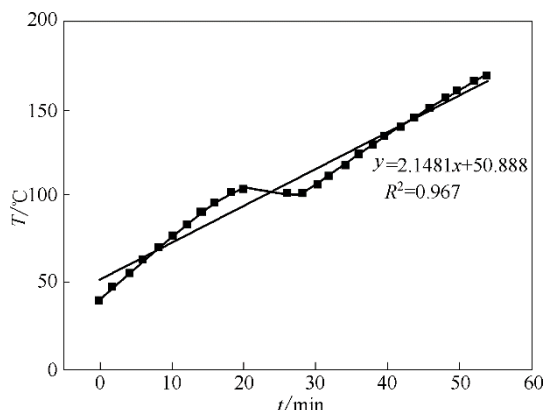


图 1 蒸煮锅的升温曲线

Fig.1 Temperature elevated curve of digester

子记为 0。

1.3.2 水热预水解及硫酸盐蒸煮 水热预水解：ZQS1-E 型电热蒸煮锅内进行，固液比 1:4，升温阶段从 40℃ 开始计时，到达 105℃ 进行放气 5 min，之后继续加热至所需最高温度后保温。预水解结束后，取出反应罐，置于冷水中冷却，后经布氏漏斗过滤（静置 20 min 左右，待布氏漏斗不再有预水解液流出）收集预水解物料，计算木片水分。

后续硫酸盐蒸煮：电热蒸煮锅内进行，将原木片与预水解木片进行对照蒸煮，用固液比 1:4，用碱量 15%，硫化度 30%，蒸煮温度 165℃，保温时间 150 min 的工艺条件进行硫酸盐制浆。

1.4 分析检测

根据文献[18]测定预水解木片的主要化学成分，成浆的得率、卡伯值以及黑液的 pH、残碱量、固形物含量、木素含量。

黑液相对黏度测量：用毛细管黏度计测定黑液的相对黏度。测量步骤：先启动低温恒温反应浴，恒温 5 min，并将黑液温度调整至 25℃，然后搅匀黑液，将黑液吸入测定用黏度计中，测定 (25±0.1)℃ 时的流出时间，用秒表计时，平行测定三次，取其平均值计算相对黏度。

元素分析：用鼓风式干燥箱在 105℃ 下将浓黑液烘至绝干。干燥后，用研钵研磨，得到固体粉末。用元素分析仪测得黑液固形物中 C、H、S、N 和 O 元素的质量分数，其中 O 含量由差减法得到，并计算得到不同 P 因子下的黑液固形物的热值^[19]。

热重分析：制浆黑液在 105℃ 下烘至绝干再用研钵研磨，得到固体粉末用于热重分析。本实验选取 P 因子为 0、188、601、995 这 4 个具有代表性的样品进行热稳定性分析，10 mg 左右的样品在氮气环

境下以 10℃/min 速度升温到 650℃，记录样品热失重行为^[20]。

2 结果与讨论

2.1 P 因子对相思木片主要化学组分的影响

根据 P 因子大小进行预水解实验，收集各条件下的预水解相思木片，测定不同 P 因子下木片的主要化学成分，测定的各组分的含量均为相对于原料质量的百分比，结果如图 2 所示。

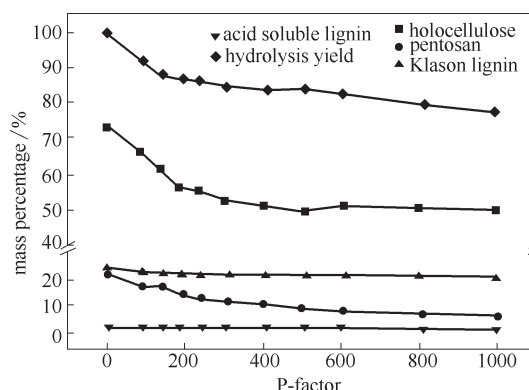


图 2 不同 P 因子下预水解木片的主要化学组成

Fig.2 Main chemical compositions of prehydrolyzed wood chips with different P-factors

由图 2 可知，在预水解过程中，随着 P 因子增大综纤维素含量和聚戊糖含量降低，其中综纤维素含量从 73.58% 降低到 49.75%，综纤维素含量对比原料中的综纤维素含量降低了 32.39%；聚戊糖含量从 21.48% 降低到 6.84%，聚戊糖含量对比原料中的聚戊糖含量降低了 67.93%，主要是由于在水解预处理时，水合氢离子可以与阔叶木木聚糖侧链上的乙酰基团反应，所得的乙酸作为催化剂进一步促进乙酰基的去除^[21-22]。此外，随着 P 因子增大，预水解木片中 Klason 木素和酸溶木素含量也均有所降低。

2.2 P 因子对预水解硫酸盐法制浆浆料性质的影响

经蒸煮后，把蒸煮罐内的所有浆料倒入浆袋，洗涤干净得到粗浆；粗浆经筛浆机（筛缝尺寸 0.15 mm）筛选后得到细浆。由表 1 可知，随着 P 因子增大，预水解木片后续硫酸盐制浆的粗浆得率和细浆得率均呈现逐渐降低的趋势。值得注意的是，在 P 因子 < 200 的预水解条件下，粗浆得率和细浆得率降低较快；在 P 因子 > 200 之后的预水解条件下，粗浆得率下降较慢，细浆得率仍下降较快。这主要是由于在预水解强度较低条件下，木片中半纤维素

表1 不同P因子下硫酸盐制浆的浆料性能

Table 1 Pulp properties of kraft pulping with different P-factors

Prehydrolysis temperature/℃	Prehydrolysis time/min	P-factor	Unscreened pulp yield/%	Screened pulp yield/%	Kappa number	Pulp viscosity/(mPa·s)
—	—	0	51.52	46.60	13.9	841
170	0	90	47.78	45.47	14.5	940
170	5	139	45.40	41.62	18.3	954
170	10	188	41.41	39.24	21.5	959
170	15	237	41.38	36.54	23.1	930
170	22	306	39.01	35.59	22.6	877
170	32	404	38.91	34.71	22.1	837
170	42	503	39.32	34.35	23.8	775
170	52	601	38.80	26.88	31.1	732
170	73	808	37.20	30.61	30.6	652
170	92	995	36.13	28.41	31.3	597

Note: pulp yields based on their o.d. weight of the raw material.

的溶出,导致粗浆得率下降较快;当预水解强度进一步加强时,木片中半纤维素基本不再溶出,木片水解得率变化缓慢,粗浆得率下降较慢,这与图2所示变化趋势基本吻合^[23]。P因子>200后,细浆得率仍较快降低的原因可能是预水解木片中含有较多的残留酸会消耗更多的蒸煮药液,导致蒸煮的实际用碱量降低,木素脱除不完全,产生较多浆渣。经过筛选后得到的细浆得率进一步降低。从数值上来看,在P因子达到995时,纸浆细浆得率下降到28.41%,相较于最高值的46.60%,下降了约39%,细浆得率损失很大。因此,要想在生产相思木硫酸盐浆前加入提取半纤维素工艺,需要同时考虑半纤维素提取率和对后续制浆的影响。

随着P因子的逐渐增大,预水解相思木片所制浆料的卡伯值逐渐升高,由对照组的13.9上升到P因子995时的31.3,这表明,预水解对后续硫酸盐法制浆的脱木素过程产生不利的影响。造成这种不利的影响有以下几方面原因:(1)预水解过程主要是综纤维素和聚戊糖组分的降解溶出,因此采用同等蒸煮条件时,水解后的木片在制浆过程中需要脱木素的相对量变大,导致蒸煮过程中的脱木素难度随着预水解程度的增大而增大,最终造成了成浆中木素含量的增加;(2)由于木材本身的保水结构,经过预水解处理后的木片水分含量达60%~70%,木料中这一部分的水解液中含有有机酸,而硫酸盐法制浆的主要反应体系是碱性的,因此这一部分木料中残留的有机酸必将消耗蒸煮体系中的有效碱,药液中碱含量的降低也会造成蒸煮过程脱木素困难;(3)另

外还有研究提出,预水解的酸性环境会对部分木素结构产生影响(例如 α -O-4连接的木素结构),并且发生断裂的木素结构易发生缩合反应,进而吸附在木料的表面,对蒸煮过程的药液渗透产生不利影响^[24]。

同时,P因子<200时,纸浆黏度从841 mPa·s增大到959 mPa·s,P因子>200时,黏度一直降低,由959 mPa·s下降到597 mPa·s。这是由于水热预水解后,大部分短链半纤维素溶解在水解液中,长链纤维素在纸浆中的比例增加,会导致黏度的增加;在P因子<200条件下,半纤维素损失越多,黏度越高,然而,在P因子>200条件下,纤维素也会发生较为严重降解,碳水化合物与短链的比例随之增加,黏度开始下降^[12]。

2.3 P因子对预水解硫酸盐制浆黑液性质的影响

2.3.1 P因子对制浆黑液pH以及黑液残碱量影响

黑液中的残碱量是造纸工业碱回收中的一个重要指标参数,同时黑液中的残碱量反映了蒸煮过程中用于木片脱木素的耗碱量,从某种层面上反映了蒸煮效果,黑液的pH主要由黑液中的残碱量决定。由图3可知,当P因子<200时,残碱量迅速降低,由4.37 g/L降低到2.07 g/L;当200<P因子<600时,残碱量缓慢降低,由2.07 g/L降低到1.26 g/L;当P因子>600时,残碱量又略有增加,由1.26 g/L升高到1.37 g/L。P因子在<200时,残碱量迅速下降原因有以下两方面:(1)木片通过预水解,打破了半纤维素上乙酰基团和相邻纤维素上羟基之间的氢键,使纤维素露出更多的自由羟基,同时预水解增加了

纤维细胞壁的孔隙度,使暴露的纤维素更易接触化学物质,导致用碱量增加^[25]; (2) 由于这次蒸煮实验所使用的预水解木片是简单过滤收集的,预水解木片本身残留一部分酸性水解液,这也将消耗蒸煮液中的一部分碱。随着P因子的进一步增大,木片的孔隙度、可及性增加,使残碱量进一步降低^[26]。但当P因子>600时,随着预水解程度的加深,大量的木素吸附、沉积在预水解木片表面^[27],阻碍了蒸煮药液的渗透,导致黑液的残碱量略有增加。

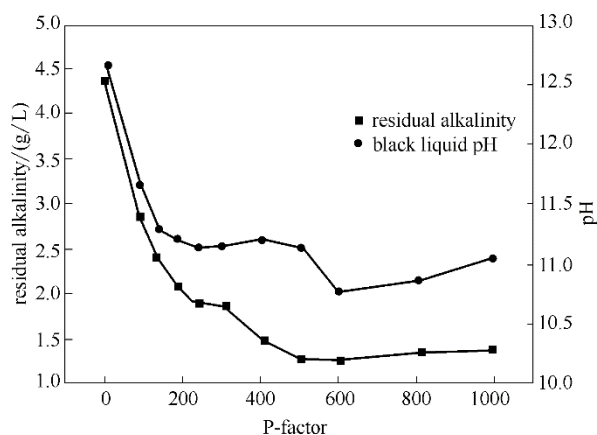


图3 不同P因子下黑液的残碱量和pH

Fig.3 Residual alkali and pH value of black liquor with different P-factors

2.3.2 P因子对黑液中固形物含量、有机物含量及木素含量的影响 黑液是指造纸工业在碱法制浆过程中的废液,一般黑液中有有机物(木质素、糖、有机酸等)、无机物(碱类、硫化物等)对环境的危害很大。而当前处理黑液的方法主要还是基于将固形物燃烧回收热能和残碱的碱回收工艺。本实验对制浆后的废液固形物含量、有机物、木素含量进行了测量,结果如图4所示。

由图4可知,当P因子<200时,预水解木片的黑液固形物含量由空白组的138.48 g/L升高到162.86 g/L;有机物含量由63.9 g/L升高到88.44 g/L;木素含量由58.57 g/L升高到72.68 g/L。当200<P因子<600时,黑液固形物含量由162.86 g/L降低到142.71 g/L,有机物含量由88.44 g/L下降到75.42 g/L;黑液中木素含量由72.41 g/L降低到59.16 g/L。当P因子>600时,黑液中固形物含量、木素含量又有所增加。不同条件下,黑液中无机物含量变化不大,均在70~75 g/L之间。在P因子<200时,黑液固形物含量、有机物含量及木素含量的增加是由于在P因子较低条件下,预水解的强度较低,这一过程

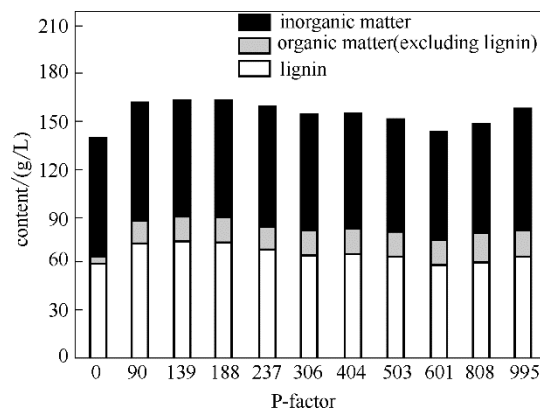


图4 不同P因子下黑液中无机物含量、有机物含量及木素含量

Fig.4 Inorganic, organic and lignin content in black liquors with different P-factors

主要发生的是半纤维素的降解反应,半纤维素的降解使得木片的吸水性和药液可及度提高,有助于药液的渗透,促进了硫酸盐法脱木素的过程;P因子在200~600之间时黑液固形物含量及有机物含量有所减少的原因可能是随着预水解程度的加深,木片表面及孔隙之间吸附和沉积了一部分木素,阻碍了药液的渗透,影响了硫酸盐脱木素过程;P因子>600时,黑液固含量及有机物含量、木素含量的再一次增加可能是随着预水解程度的进一步加深,在木片表面沉积了大量酸催化缩合产生的缩合型木素,部分缩合型木素在后续硫酸盐法制浆过程中溶解到碱液中^[28-29]。

2.3.3 P因子对黑液相对黏度的影响 由图5可知,与对照组相比,预水解木片制浆黑液的相对黏度都有所增加。在P因子<200时,随着P因子的增大,黑液的相对黏度逐渐增大;200<P因子<600时,随着P因子的增大,黑液的相对黏度呈下降趋势;P因子>600时,随着P因子的增大,黑液的相对黏度有所增加。相对黏度的变化趋势基本与黑液固形物含量变化趋势一致。黑液的黏度是一个比较复杂的性质,受诸多因素的影响。

2.3.4 P因子对制浆黑液固形物的元素分析及热值的影响 生物质以热化学法转化利用时,生物能含有量是一项重要的影响因素。生物能含有量常用热值来表示,热值又取决于生物质中构成元素的种类及比例。由表2可知,不同P因子下黑液中N元素含量基本不变。黑液中的S元素含量的变化是由于黑液中硫化钠、硫酸钠和硫代硫酸钠含量不同引起的。与对照组相比,预水解木片黑液中C、H元素

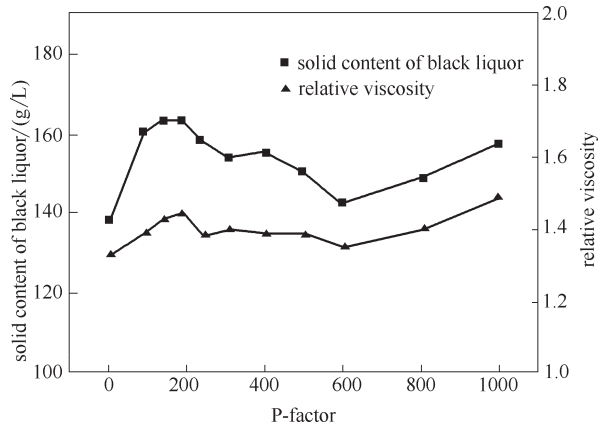


图5 不同P因子下黑液的相对黏度及固形物含量

Fig.5 Relative viscosity and solid content of black liquor with different P-factors

表2 不同P因子下黑液固形物的元素分析及热值统计

Table 2 Statistics of elemental analysis and calorific value of black liquor solids with different P-factors

P-factor	N/%	C/%	H/%	S/%	O/%	Calorific value/(MJ/kg)
0	0.16	38.86	3.984	2.247	0.52	13.71
90	0.17	41.00	4.292	2.940	4.04	14.63
139	0.18	40.71	4.318	2.551	7.10	14.66
188	0.16	41.03	4.326	4.010	3.88	14.66
237	0.16	40.98	4.34	2.770	4.88	14.68
306	0.17	41.18	4.29	2.150	3.90	14.68
404	0.16	41.08	4.29	2.360	4.84	14.68
503	0.15	40.77	4.23	3.230	5.29	14.76
601	0.17	42.34	4.42	3.266	2.65	15.09
808	0.17	41.19	4.35	2.234	5.87	14.80
995	0.17	41.9	4.36	2.474	3.36	14.93

含量增加,导致黑液固形物的热值由对照组的13.71 MJ/kg 提高到14.63~15.09 MJ/kg。通过预水解,可以使黑液固形物的热值提高6.71%~10.07%。由此说明,预水解处理可以提高后续制浆黑液的燃烧性能。

2.3.5 制浆黑液固形物的热重分析 从图6可知,TG曲线呈阶段性连续下降趋势,说明黑液固形物的热解是一个连续的动态过程,但在不同的温度段有着不同的失重速率,反映出不同的温度段发生了不同物质的热解反应。在10℃/min的升温速率时,黑液的热失重主要分为3个区域。

第一区域,从室温到150℃左右,DTG曲线有1个小的波动峰,为干燥脱水阶段,主要是黑液固形物的吸附水分和结晶水挥发引起的失重,各P因子

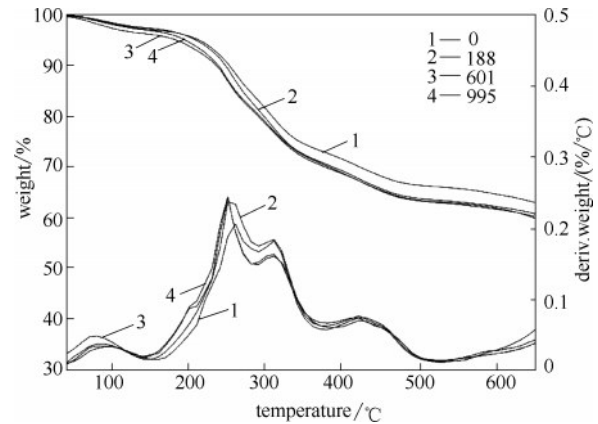


图6 P因子为0、188、601、995条件下黑液固形物的DT和DTG曲线

Fig.6 DT and DTG curves of black liquor solid with P-factors of 0, 188, 601 and 995

黑液固形物失重率为总失重的6.21%~10.06%。

第二区域^[30],150~500℃,DTG曲线出现3个较大的失重峰,发生热解,失重占比最高,占黑液固形物总失重的81.60%~86.11%。第二区域内出现的3个失重峰所对应的失重速率温度基本不变。在TG曲线上有斜率不同的两段,表明黑液固形物中有机物的热解分为两阶段。150~350℃为半纤维素和纤维素的碱性降解产物的热解;350~500℃为碱木素受热分解。在150~350℃阶段,DTG曲线在250℃和310℃出现两个明显失重峰,预水解木片黑液在250℃时失重速率由对照组的0.2056%/℃增加到0.2202~0.2505%/℃范围内;310℃时的失重速率随着P因子的增大而减小。出现上述现象的原因是随着预水解强度的提高,木片中纤维素占比增加,半纤维素含量减少,进而导致黑液固形物中各组分的变化。在350~500℃阶段,DTG曲线在420℃出现一个失重峰,P因子<200时,相应的最大失重速率由0.06403%/℃增大到0.07678%/℃,200<P因子<600时,最大失重速率由0.07678%/℃降到0.06927%/℃;P因子>600时,最大失重速率由0.06927%/℃增加到0.07328%/℃。这一变化趋势与前文黑液中木素含量变化趋势基本一致,进一步佐证了图4黑液中化学组分随预水解强度变化的规律。

第三区域,500~650℃,TG曲线无明显失重速率峰。热解残留物在这个区域缓慢分解,残余物的成分应该是碳化过程形成的炭和黑液中大量的碱金属盐。

3 结 论

本实验通过水热预水解处理相思木片,对后续的化学制浆性能及制浆黑液性质进行了研究,主要得出如下结论。

(1)预水解强度对木料中主要组分的含量有较大影响。随着P因子增大,原料中的综纤维素、聚戊糖、Klason木素、酸溶木素含量降低。

(2)随着P因子增大,粗浆得率由51.52%下降到36.13%,细浆得率由46.60%下降到28.41%;浆料的卡伯值由13.9上升到31.3。当P因子<200时,浆料黏度由841 mPa·s上升到959 mPa·s,随着预水解强度的继续加强,浆料的黏度由959 mPa·s下降到597 mPa·s。

(3)当P因子<200时,黑液固形物含量由对照组的138.48 g/L升高到162.86 g/L;当200<P因子<600时,黑液固形物含量由162.86 g/L降低到142.71 g/L;当P因子>600时,黑液中固形物含量由142.71 g/L升高到156.95 g/L。黑液的固形物含量的增加或减少,主要是由于黑液中的有机物含量、木素含量的增加或减少所引起。不同条件下,黑液中无机物含量变化不大。

(4)通过预水解使后续制浆黑液中残碱量降低、黑液固形物的热值由空白组的13.71 MJ/kg提高到14.63~15.09 MJ/kg,提高了后续制浆黑液的燃烧性能。

符 号 说 明

- T ——任意时刻的温度, K
 T_0 ——初始温度, K
 t ——由 T_0 升温至 T 所需的时间, h
 V_T ——某温度下的反应速率

参考文献

- [1] Heiningen A V. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery[J]. *World Pulp & Paper*, 2007, **107**(6): 38–43.
- [2] Vazquez M J, Garrote G, Alonso J L, et al. Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides: evaluation of operational strategies[J]. *Bioresource Technology*, 2005, **96**(8): 889.
- [3] Xu F, Sun J X, Geng Z C, et al. Comparative study of water-soluble and alkali-soluble hemicelluloses from perennial ryegrass leaves (*Lolium perenne*) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, **67**(1): 56–65.
- [4] Bian J, Peng F, Peng P, et al. Isolation and fractionation of hemicelluloses by graded ethanol precipitation from *Caragana korshinskii*[J]. *Carbohydrate Research*, 2010, **345**(6): 802–809.
- [5] Canilha L, Carvalho W, Md F, et al. Xylitol production from wheat straw hemicellulosic hydrolysate: hydrolysate detoxification and carbon source used for inoculum preparation.[J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2008, **39**(2): 333–336.
- [6] Huang H J, Ramaswamy S, Al-Ajani W W, et al. Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: a comparative study[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(2): 624.
- [7] Lin Q J. Preparation of wood adhesive from sulfate pulping black liquid[J]. *Transactions of China Pulp & Paper*, 2005, **20**(1): 106–110.
- [8] 韩亮. 木聚糖硫酸酯化条件及木聚糖硫酸酯抗凝血活性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2005.
Han L. Study on sulfation conditions of xylan and anticoagulant activity of xylan sulfate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2005.
- [9] Kaisu L, Peter S, Andrey P, et al. Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system[J]. *Wood Science & Technology*, 2011, **45**(2): 223–236.
- [10] Weinurm F, Turk T, Denner J, et al. Combined liquid hot water and ethanol organosolv treatment of wheat straw for extraction and reaction modeling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **165**: 1473–1484.
- [11] Gutsch J S, Nousiainen T, Sixta H. Comparative evaluation of autohydrolysis and acid-catalyzed hydrolysis of *Eucalyptus globulus* wood[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **109**(2): 77.
- [12] Lu H F, Hu R F, Ward A, et al. Hot-water extraction and its effect on soda pulping of aspen woodchips[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2012, **39**(8): 5–13.
- [13] Wang Z, Jiang J, Wang X, et al. Selective removal of phenolic lignin derivatives enables sugars recovery from wood prehydrolysis liquor with remarkable yield[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **174**(174C): 198–203.
- [14] Wang X, Zhuang J, Fu Y, et al. Separation of hemicellulose-derived saccharides from wood hydrolysate by lime and ion exchange resin[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **206**: 225–230.
- [15] Saeed A, Jahan M S, Li H, et al. Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process from Canadian hardwoods[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2012, **39**(4): 14–19.
- [16] Brasch D J, Free K W. Prehydrolysis-kraft pulping of pinus radiata grown in New Zealand [J]. *Tappi*, 1965, **48**(4): 245–248.
- [17] Sixta H A. Handbook of Pulp: Kraft Pulping Kinetics[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2006: 185
- [18] 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, 2003: 35–110.
Shi S L, He F W. Analysis and Detection of Pulping and Papermaking [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2003: 35–110
- [19] Howard J, Rackemann D W, Zhang Z, et al. Effect of pretreatment on the formation of 5-chloromethyl furfural derived from

- sugarcane bagasse[J]. RSC Advances, 2016, **6**(7): 5240–5248.
- [20] 戴涛. 硫酸盐法制浆黑液及主要组分的热解特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- Dai T. Pyrolysis characteristics of main organic components of kraft pulping black liquor[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [21] Geoffroy T R, Fortin Y, Stevanovic T. Hot-water extraction optimization of sugar maple (*Acer saccharum* Marsh.) and red maple (*Acer rubrum* L.) bark applying principal component analysis[J]. Journal of Wood Chemistry & Technology, 2017, **37** (4): 261–272.
- [22] Li Y, Liu W, Hou Q, et al. Release of acetic acid and its effect on the dissolution of carbohydrates in the autohydrolysis pretreatment of poplar prior to chemi-thermomechanical pulping[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(20): 8366–8371.
- [23] Kautto J, Saukkonen E, Henricson K. Digestibility and paper-making properties of prehydrolyzed softwood chips[J]. Bioresources, 2010, **5**(4): 2502–2519.
- [24] 刘玉, 詹怀宇, 陈嘉川. 三倍体毛白杨 EMCC 蒸煮中木素结构变化[J]. 中国造纸学报, 2008, **23**(2): 1–5.
- Liu Y, Zhan H Y, Chen J C. Lignin structural changes during EMCC pulping of the triploid of *populus tomentosa*[J]. Transactions of China Pulp & Paper, 2008, **23**(2): 1–5.
- [25] Jiang X, Hou Q, Liu W, et al. Hemicelluloses removal in autohydrolysis pretreatment enhances the subsequent alkali impregnation effectiveness of poplar sapwood[J]. Bioresource Technology, 2016, **222**: 361.
- [26] Xu N, Liu W, Hou Q, et al. Effect of autohydrolysis on the wettability, absorbility and further alkali impregnation of poplar wood chips[J]. Bioresource Technology, 2016, **216**: 317–322.
- [27] Li J, Henriksson G, Gellerstedt G. Lignin depolymerization / repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion[J]. Bioresource Technology, 2007, **98** (16): 3061–3068.
- [28] Ko J K, Kim Y, Ximenes E, et al. Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose[J]. Biotechnology & Bioengineering, 2015, **112**(2): 252–262.
- [29] Villaverde J J, Li J, Ek M, et al. Native lignin structure of *Miscanthus x giganteus* and its changes during acetic and formic acid fractionation[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, **57**(14): 6262.
- [30] Dashtban M, Gilbert A, Fatehi P. A combined adsorption and flocculation process for producing lignocellulosic complexes from spent liquors of neutral sulfite semichemical pulping process[J]. Bioresource Technology, 2014, **159**(5): 373.