



• 中文核心期刊 • 中国科学引文数据库来源期刊 (CSCD)
• 中国科技论文统计源期刊 • 中国科学文献评价数据来源期刊

ISSN 1000-6842
CN 11-2075/TS

中国造纸学报

中国造纸学报

TRANSACTIONS OF CHINA PULP AND PAPER



二〇一八年第3期

(总第三十三卷)

ISSN 1000-6842



9 771000 684187

2018年第3期

总第33卷 Vol. 33

中国造纸学会主办

中国造纸学报

ZHONGGUO ZAOZHI XUEBAO

(季刊)



2018 年第 3 期
2018 年 9 月出版
1986 年创刊
(第 33 卷)

主 管

中国科学技术协会

主 办

中国造纸学会

编辑出版

《中国造纸学报》编辑部

北京市朝阳区启阳路 4 号院 1 号楼,
100102

电话:(010)64778162/8163

传真:(010)64778174

E-mail:tcpp@vip.163.com

总 编 曹春昱

顾 问 邝仕均

社 长 梁 川

执行主编 刘振华

责任编辑 陈丽卿

封面摄影 Philippe Shen

印刷:北京鲁汇荣彩印刷有限公司

发行:自办发行

刊号:ISSN 1000-6842

CN 11-2075/TS

国内定价:30.00 元/册

版权声明:凡投稿本刊或允许本刊登载的文章,均视为同意本刊进行电子出版、网络出版及其他形式出版,并同意本刊授权的合作媒体和网络平台使用。本刊支付的稿酬中已包含该著作权的使用费用。本刊登载的文章未经书面授权不得转载,违者必究。

目 次

研究论文

乙酸强化水热预水解对相思木半纤维素溶出及组分与结构的影响

.....郭凯原 石海强 曹楠等(1)

杨木硝酸法制浆性能研究段晓玉 杨冬梅 钱学仁等(9)

铅锌矿区重金属污染土壤修复植物及其制浆造纸性能研究

.....刘秀宇 房德建 毋浪鹏等(14)

聚苯乙烯荧光乳液的制备及其对高得率浆返黄抑制作用的研究

.....张光华 吕彤 郭明媛(20)

天丝纤维在变压器绝缘纸板中的应用

.....陈启杰 郑学铭 康美存等(28)

三角形管壁叶片式静态混合器的结构与流场数值模拟

.....陈辰 皮成忠 杨镇亮等(34)

基于 PSO 算法的大时滞过程双自由度内模控制器设计

.....汤伟 袁志敏 党世红(43)

交流伺服系统在复卷机设计中的应用

.....胡向明 舒志兵 刘康(49)

基于支持向量机的造纸废水处理过程故障诊断

.....李祥宇 杨冲 宋留等(55)

综 述

木质纤维原料与纤维素酶相互作用的研究进展

.....万广聪 贾转 李明富等(61)

导电聚合物-纤维素纤维复合材料研究新进展

.....韩善九 周万鹏 金海兰等(68)

· Peer Reviewed Papers ·

- Effects of Acetic Acid-strengthened Hydrothermal Prehydrolysis on the Dissolution of
Hemicelluloses from Acacia Wood and the Component and Structure of the Hemicelluloses
..... GUO Kai-yuan SHI Hai-qiang CAO Nan et al (1)
- Research on Nitric Acid Pulping of *Populus X*
.....DUAN Xiao-yu YANG Dong-mei QIAN Xue-ren et al (9)
- Study on the Plants for Remediation of Heavy Metal Polluted Soil in Lead-Zinc Mine and Its Application
in Pulp and Paper Making LIU Xiu-yu FANG De-jian WU Lang-peng et al (14)
- Preparation of Polystyrene Fluorescence Emulsion and Its Inhibiting Effect on Yellowing of High-yield
Pulp ZHANG Guang-hua LYU Tong GUO Ming-yuan (20)
- Application of Tencel Fibers in Insulating Pressboard of Power Transformer
..... CHEN Qi-jie ZHENG Xue-ming KANG Mei-cun et al (28)
- Structure of the Triangular Tube-wall-blade Static Mixer and Numerical Simulation of Its Internal Flow
Field CHEN Chen PI Cheng-zhong YANG Zhen-liang et al (34)
- Two-degree-of-freedom IMC Design Based on PSO Algorithm for Large Time Delay Process
..... TANG Wei YUAN Zhi-min DANG Shi-hong (43)
- Application of AC Servo System in Rewinder Design
..... HU Xiang-ming SHU Zhi-bing LIU Kang (49)
- Fault Diagnosis of Papermaking Wastewater Treatment Processes Based on Support Vector Machine
..... LI Xiang-yu YANG Chong SONG Liu et al (55)
- Reviews ·
- Research Progress in Interaction Mechanism between Lignocellulosic Material and Cellulase
..... WAN Guang-cong JIA Zhuan LI Ming-fu et al (61)
- New Progress in the Research of Conductive Polymer-Cellulose Fiber Composites
..... HAN Sun-gu ZHOU Wan-peng JIN Hai-lan et al (68)

中國造紙學報

TRANSACTIONS OF CHINA
PULP & PAPER
VOL. 33

2018 No. 3

Editor

The Editorial Board of
Transactions of China
Pulp & Paper
Building 1, 4 Yard, Qiyang Road,
Chaoyang District, Beijing,
China, 100102
Fax: (8610)64778174
Telephone: (8610)64778162/8163
E-mail: tcpp@vip.163.com

Publisher

China Technical Association
of Paper Industry
(CTAPI)
China National Pulp and Paper
Research Institute
(CNPPRI)

Subscription

Circulation Department,
Transactions of China Pulp &
Paper
Building 1, 4 Yard, Qiyang Road,
Chaoyang District, Beijing,
China, 100102

Beijing Newspaper and Magazine
Registration CN 11-2075/TS
Price Per Copy US \$ 30.00
(Air Mail Charge Included)
ISSN 1000-6842

研究论文

乙酸强化水热预水解对相思木半纤维素溶出及组分与结构的影响

郭凯原¹ 石海强^{1,2,*} 曹楠¹ 牛梅红¹ 平清伟¹

(1. 大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁大连, 116034;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州, 510640)

摘要: 在 170℃ 下, 分别采用水热预水解法和 1.0% (质量分数) 乙酸强化水热预水解法抽提相思木, 通过乙醇沉淀法回收预水解液中的半纤维素, 分析了乙酸对预水解液中溶解半纤维素的化学组分及含量、乙醇沉淀半纤维素回收率及其组分和结构的影响。结果表明, 乙酸可显著提高预水解液中低聚糖和总糖含量; 在 170℃ 下预处理 35 min 时, 乙醇沉淀半纤维素回收率最大; 离子色谱和紫外光谱分析结果表明, 乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素的化学组分与水热预水解乙醇沉淀半纤维素相同, 但木糖和木素含量较高, 而阿拉伯糖和半乳糖含量偏低; 凝胶色谱分析结果表明, 乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素平均分子量低于水热预水解乙醇沉淀半纤维素; 核磁共振分析结果表明, 乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素聚木糖主链上残留阿拉伯糖支链较少, 有明显木素-碳水化合物复合体 (LCC) 存在。

关键词: 生物质; 水解; 半纤维素; 回收; 水热

中图分类号: TQ353.1⁺4; TS71⁺1

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.01

制浆造纸工业是世界上最大的木质纤维加工工业之一。化学法制浆过程中, 约占木质纤维质量 20% ~ 30% 的半纤维素发生解聚溶出而进入制浆黑液中。这部分半纤维素分离困难, 目前常用的处理方式是与黑液中木素一起经蒸发浓缩后送碱回收炉燃烧以回收热能。由于半纤维素热值较低 (13.6 MJ/kg), 约为木素热值的 50%, 其热能回收利用价值低, 造成资源浪费^[1]。在化学法制浆之前进行半纤维素预抽提, 所得半纤维素经分离纯化后, 可进一步转化为生物质膜、保健品及其他高附加值的半纤维素基产品。这种基于制浆工业的木质纤维生物质精炼概念已得到国内外造纸界的广泛关注^[2-3]。水热预水解 (也称热水抽提或自水解) 是一种环保、工艺简单、对设备要求较低的半纤维素抽提技术, 常用于发酵糖和寡糖制备的半纤维素预抽提。在高温高压条件下, 反应的唯一试剂——水自电离产生氢质子并诱导半纤维素发生酸性水解, 乙酰基脱除形成乙酸, 使反应体系 pH 值进一步降低而促进半纤维素水解分离并进入预水解液中^[4-6]。在工业生产中, 水热预水解主要用于化学法

制浆前半纤维素分离的溶解浆生产过程, 包括预水解结合硫酸盐法、碱性亚硫酸盐法、烧碱-蒽醌法和烧碱乙二胺法等^[7-9]。

水热预水解结合制浆技术中, 预水解液中半纤维素降解糖含量及其回收率和纯度是关键。根据前期研究, 提高水热预水解强度 (提高预水解温度和延长水解时间) 可提高原料中半纤维素的去除率, 但水解液中的低聚糖和单糖含量并未相应增加。高温短时间预水解有利于获得半纤维素含量高的水解液, 且超过 90% 的半纤维素是以低聚糖形式存在^[10-11]。如果水解液中溶解的半纤维素能够得到有效分离, 获得高纯度半纤维素, 对下游的进一步转化利用具有重要意义。有机酸 (如草酸) 可以催化水热预水解选择性分离木质纤维素原料, 带来的问题是会向水解液中引入新的酸性物质^[12]。乙酸是木质纤维水热预水解液中普遍存在的物质, 因此本实验在前期研究的基础上, 进行了乙酸强化的水热预水解抽提相思木半纤维素的研究, 分析了乙酸对预水解液中半纤维素组分及含量、乙醇沉淀半纤维素回收率及其组分和结构的影响。

收稿日期: 2017-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31470603); 辽宁省自然科学基金项目 (2015020592); 辽宁省“百千万人才工程”培养项目 (2014921064); 制浆造纸工程国家重点实验室项目 (201746)。

作者简介: 郭凯原, 男, 1991 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 生物质资源组分分离及高值化利用。

* 通信联系人: 石海强, 教授; 主要研究方向: 植物纤维资源化利用; E-mail: shihq@dlpu.edu.cn。

1 实验

1.1 原料

实验用木片为取自亚太森博浆纸有限公司的大叶相思木,产地越南,贮存期约6个月。木片化学组分及含量为:葡萄糖,42.96%;木糖,19.90%;甘露糖,3.22%;半乳糖,0.96%;阿拉伯糖,0.73%;Klason木素,23.93%;酸溶木素,2.17%;苯-醇提取物,5.33%;灰分,0.44%。碳水化合物总计67.77%。

1.2 主要试剂与仪器

试剂:无水乙醇(沉淀回收半纤维素用)和硫酸(水解液补充水解用),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;NaOH和 KH_2PO_4 ,色谱级,国药集团化学试剂有限公司;木糖、葡萄糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖标准物,色谱级,Sigma-Aldrich;聚乙二醇(PEG)标样组,美国Waters公司;屈臣氏纯净水(离子色谱分析用)。

仪器:热重分析仪(SDT Q600,美国TA仪器公司),旋转蒸发器(RV10,德国IKA公司),低速台式离心机(PT5-1,北京时代北利离心机有限公司),冷冻干燥仪(7740070,美国LABCONCO公司),紫外分光光度计(Cary300,美国瓦里安公司),智能油浴加热器(ZKYY-10L,杭州杰尔实验仪器公司),离子色谱仪(Dionex-5000,美国戴安公司),凝胶色谱仪(Waters 1515,美国Waters公司),核磁共振仪(Bruker Advance III 400,德国布鲁克公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 木片的水热预水解实验

水热预水解时,取绝干木片60 g于500 mL四氟乙烯内衬压力反应釜中,液比1:4,密封后放入智能油浴锅中,水解温度170℃,水解时间0~100 min。乙酸强化水热预水解时,乙酸浓度1.0%(质量分数),其他条件同水热预水解。收集水解液测定低聚糖含量,并进行乙醇沉淀回收半纤维素。

1.3.2 水解液中半纤维素的回收

取100 mL预水解液,在40℃、0.1 MPa条件下真空旋转蒸发浓缩至20 mL,将浓缩液按体积比1:9加入无水乙醇以沉淀半纤维素20 min,将混合物离心分离10 min后(转速4000 r/min),倒掉上层清液,将离心管放入冰箱冷冻6 h后,转移至冷冻干燥仪冷冻干燥24 h,得到白色粉末状半纤维素,称量并按式(1)计算半纤维素回收率。

$$HR = \frac{WV}{mC} \times 100\% \quad (1)$$

式中, HR 为半纤维素回收率,%; W 为水解液中半纤维素含量,g/L; V 为水解液的总体积,L; C 为原料中碳水化合物含量,67.77%; m 为预水解实验用木片的绝干质量,g。

1.3.3 预水解液中低聚糖及乙醇沉淀半纤维素的组分分析

预水解液中低聚糖组分及含量采用戴安离子色谱仪(ED5000 电化学检测器)分析,分析柱为CarboPac™ PA20 (150 mm × 3 mm),分析条件为:保护柱为CarboPac™ PA20 (30 mm × 3 mm),柱温30℃;洗脱液为0.2 mol/L的NaOH溶液,流速1 mL/min。取适量的预水解液,在4%(质量分数,下同)的硫酸溶液及121℃条件下补充酸水解1 h,酸水解液稀释一定倍数,过0.45 μm滤膜后进行糖组分与含量分析,补充酸水解前后糖含量的增加值为预水解液中低聚糖含量^[13]。

称取适量乙醇沉淀半纤维素样品,在4%硫酸溶液及121℃条件下补充酸水解1 h,酸水解液稀释一定倍数,过0.45 μm滤膜后进行糖组分与含量分析。糖组分与含量测定的标准曲线制定:将色谱级葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖和半乳糖配置成浓度10 mg/kg的标准糖混合液进行分析确定^[14]。

1.3.4 乙醇沉淀半纤维素中木素含量分析

乙醇沉淀半纤维素中的酸溶木素含量测定参照TAPPI UM250。称取适量的乙醇沉淀半纤维素样品,在4%硫酸溶液和121℃条件下补充酸水解1 h,用0.45 μm滤膜过滤酸解液,将滤液稀释适当倍数,以4%硫酸溶液为参比液,在205 nm处测定溶液吸光度,酸溶木素含量按下式计算^[15]:

$$B = \frac{A}{110} \times D \quad (2)$$

$$X = \frac{BV}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, A 为吸光度; B 为滤液中酸溶木素的含量,g/L; D 为滤液稀释倍数;110为吸光系数,L/(g·cm); X 为乙醇沉淀半纤维素中木素的含量,%; V 为滤液的总体积,L; m_0 为乙醇沉淀半纤维素样品绝干质量,g。

1.3.5 乙醇沉淀半纤维素的表征

将乙醇沉淀半纤维素样品冷冻干燥后进行凝胶色谱分析(Waters 1515)^[16]。分析前将乙醇沉淀半纤维素样品溶于0.02 mol/L KH_2PO_4 (pH值6.3,35℃),在65℃下溶解7 h。分析柱由2根TSK-GEL G-4000 PWxl (7.8 mm × 300 mm)和1根TSK-GEL G-2500

PWxl (7.8 mm × 300 mm) 柱串联组成, Waters 2414 示差折光检测器, 流动相为 0.02 mol/L KH_2PO_4 , 流速 0.6 mL/min。样品溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后进柱分析, 标准物为聚乙二醇标样组。

对乙醇沉淀半纤维素样品进行热稳定性分析 (SDT Q600, TA instruments, DE)^[17]。将约 10 mg 的样品先升温到 105 °C, 然后在氮气环境下以 10 °C/min 速度升温到 600 °C, 记录样品热失重行为。

对乙醇沉淀半纤维素进行核磁共振分析 (Bruker Advance III 400)^[18]。将 60 mg 样品溶解在 1.0 mL D_2O 中, 以四甲基硅烷为内标, 在 100.6 MHz、25 °C 环境下扫描 30000 次以进行 ^{13}C NMR 谱分析。

2 结果与讨论

2.1 乙酸对水热预水解液中低聚糖及总糖含量的影响

170 °C 水解温度下, 相思木水热预水解液及 1.0% 乙酸强化水热预水解液中总糖 (单糖 + 低聚糖) 和低聚糖含量随水解时间的变化如图 1 所示。由图 1 可知, 乙酸强化水热预水解液中总糖和低聚糖含量均高于水热预水解液。水解 25 min 时, 水热预水解液和乙酸强化水热预水解液中的低聚糖含量分别为 2.23 g/L 和 4.34 g/L, 乙酸强化水热预水解液中的低聚糖含量比水热预水解液中的低聚糖含量高近 1 倍; 水解 50 min 时, 水热预水解液和乙酸强化水热预水解液中的低聚糖含量分别为 15.76 g/L 和 18.49 g/L。水解 25 min 时, 水热预水解液和乙酸强化水热预水解液中的总糖含量分别为 2.52 g/L 和 4.89 g/L; 水解 50 min 时, 2 种水热预水解液中的总糖含量分别为 19.27 g/L 和 24.03 g/L。由数据分析可知, 水热预水解液中单糖含量较低, 溶出的半纤维素主要以低聚糖形式存在, 水热预水解液中低聚糖占总糖比例由 25 min 时的 88.5% 降至水解 50 min 时的 81.8%; 而乙酸强化水热预水解液中低聚糖占总糖比例则由 25 min 时的 88.8% 降至水解 50 min 时的 77.0%。由图 1 还可以发现, 乙酸加快了木质纤维中半纤维素的解聚溶出速度, 乙酸强化水热预水解液中总糖和低聚糖含量快速增长阶段从水解 25 min 开始持续到 45 min, 而水热预水解液总糖和低聚糖快速增长阶段则从 30 min 开始持续到约 45 min。水解 50 min 后, 水热预水解液和乙酸强化水热预水解液中低聚糖

含量趋于稳定并达到最大值, 进一步延长水解时间, 低聚糖含量逐渐降低, 说明低聚糖解聚形成单糖速度加快。水解时间延长到 60 min, 乙酸强化水热预水解液中总糖含量趋于稳定, 而低聚糖含量在水解 50 min 时达到最大值后, 有下降的趋势。这主要是由于水解液中低聚糖进一步降解所致^[19]。而水热预水解液的总糖含量在水解 80 min 后趋于稳定, 且总糖含量最大值与乙酸强化水热预水解液的总糖含量最大值相近, 而低聚糖含量则逐渐降低; 继续延长水解时间, 低聚糖含量进一步降低, 总糖含量也可能由于单糖进一步降解为非糖物质而降低。

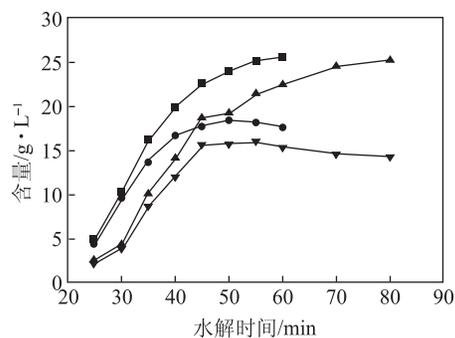


图 1 乙酸对水热预水解液中总糖及低聚糖含量的影响

水解液中存在的中性单糖包括木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖和阿拉伯糖, 为了进一步了解水解处理对半纤维素解聚溶出、支链结构的变化及纤维素降解程度的相关规律, 对水热预水解液及乙酸强化水热预水解液中的木糖及低聚木糖、葡萄糖及低聚葡萄糖、阿拉伯糖及聚阿拉伯糖含量随水解时间变化规律进行分析, 结果如图 2 和图 3 所示。由前面数据分析可知, 水热预水解液中单糖含量由水解 25 min 时 0.29 g/L 增加到水解 50 min 时的 3.51 g/L, 低聚糖含量由水解 25 min 的 2.23 g/L 增加到水解 50 min 时的 15.76 g/L。由图 2 可知, 木糖占水热预水解液中总单糖的比例由水解 25 min 时的 31.7% 缓慢提高到水解 30 min 时的

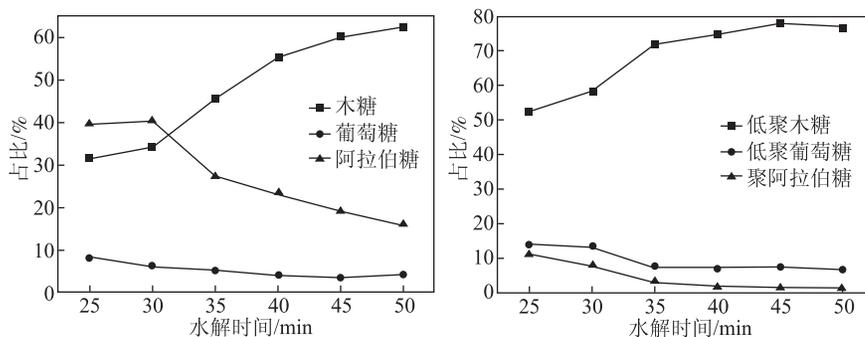


图 2 水热预水解液中各单糖及各低聚糖占总单糖及总低聚糖的比例

34.4%，然后快速提高到水解45 min时的60.1%。低聚木糖占水热预水解液中总低聚糖的比例由水解25 min时的52.7%提高到水解45 min时的77.7%。而水热预水解液中葡萄糖及低聚葡萄糖分别占总单糖和总低聚糖的比例均较低，除了低聚葡萄糖在水解25~30 min时占总低聚糖比例13%以外（可能来源于相思木半纤维素中的聚葡萄糖甘露糖^[15]），其他条件下均低于10%，这说明水热预水解处理对半纤维素解聚溶解具有较好的选择性，原料中纤维素损失较小，有利于纸浆等纤维素纤维材料的制备。阿拉伯糖占水热预水解液中总单糖的比例在水解25 min时达到39.7%，超过木糖所占比例，但由于阿拉伯糖在相思木原料化学组分中所占比例较少（仅为0.73%），随着水解继续进行，木糖等组分的不断解聚溶出，其比例逐渐降低到50 min时的16.0%。而水热预水解液中聚阿拉伯糖占总低聚糖比例由25 min时的11%逐渐降低到50 min时的1.04%。说明水热预水解过程中，聚木糖主链上的阿拉伯糖支链易于断裂去除，其断裂速度快于其他半纤维素糖组分的解聚。

乙酸强化水热预水解液中单糖含量由水解25 min时的0.54 g/L增加到50 min时的5.54 g/L，低聚糖含量由水解25 min时的4.34 g/L增加到50 min时的18.49 g/L，数值均高于水热预水解实验结果。由图3可知，乙酸水解强化了聚木糖的解聚和溶出，在水解液中总单糖和总低聚糖含量均提高的前提下，水解液中木糖占总单糖的比例由水解25 min时的38.2%提高到水解45 min时的68.3%。水解液中低聚木糖占总低聚糖的比例由25 min时的61.8%提高到50 min时的79.9%，均高于水热预水解实验结果。而此时水解液中葡萄糖及低聚葡萄糖分别占总单糖及总低聚糖比例与水热预水解实验结果相近，说明在此条件下，乙酸未对原料中纤维素解聚降解带来较明显的影响。乙酸强化水热预水解液中的阿拉伯糖变化趋势与水热预水解结果相似，占总单糖的比例由水解25 min时的31.2%降低到水解50 min时的11.6%，低于水热预水解结果，这主要是由于乙酸强化聚木糖解聚溶出所致。而聚阿拉伯糖占总低聚糖比例则由水解25 min时的5.13%降低到水解50 min时的

0.68%，也低于水热预水解结果，这一方面可能是由于乙酸强化了支链态阿拉伯糖的断裂去除，另一方面也可能是由于其他半纤维素组分解聚溶出增加，导致阿拉伯糖所占比例降低。

2.2 乙酸对水热预水解乙醇沉淀半纤维素回收率的影响

乙醇可用于木质纤维水解液中溶解性半纤维素的沉淀回收。根据前期探索的较佳乙醇沉淀半纤维素条件，分别对水解25~50 min的水热预水解液和乙酸强化水热预水解液进行乙醇沉淀处理，结果如图4所示。由图4可知，乙酸对水热预水解液乙醇沉淀半纤维素回收率影响显著，乙酸强化水热预水解25 min时，半纤维素回收率2.43%，水解35 min时，半纤维素回收率缓慢增加到最大值2.66%，随着水解时间继续延长，半纤维素回收率快速降低到45 min时的0.74%。而水热预水解25 min时，半纤维素回收率为1.02%，而后迅速增加到水解35 min时的最大值3.54%，然后缓慢降低到水解45 min时的3.32%。水解25 min时，水解液中绝大部分低聚糖可通过乙醇沉淀获得，乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素量占水解液总低聚糖含量的比例达94.7%。随着水解继续进行到35 min，水热预水解液乙醇沉淀半纤维素回收率增幅与水解液中低聚糖含量增幅较一致，而乙酸强化水热预水解情况显著不同，虽然低聚

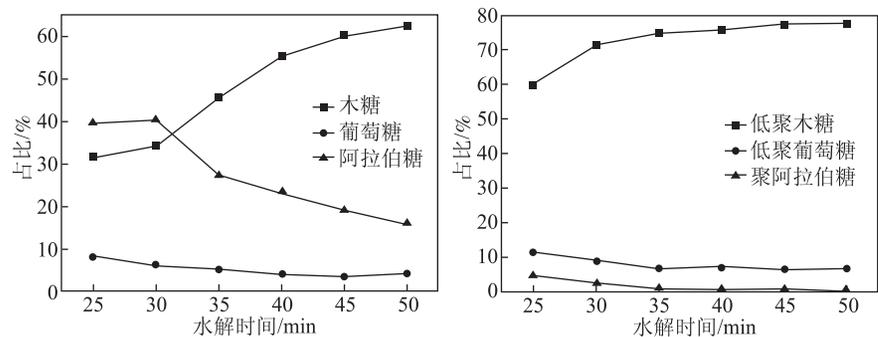


图3 乙酸强化水热预水解液中各单糖及各低聚糖占总单糖及总低聚糖的比例

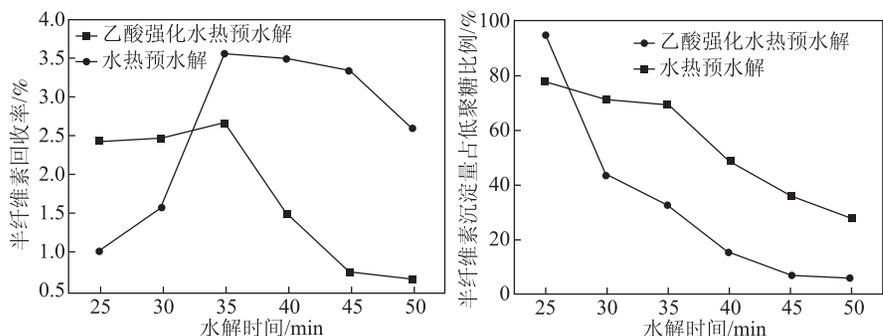


图4 水热预水解和乙酸强化水热预水解半纤维素回收率及沉淀量占水解液低聚糖含量的比例

糖含量快速增加,但乙醇沉淀半纤维素回收率增幅不大,见图4。继续延长水解时间到45 min,结合图1数据可知,尽管水解液中低聚糖含量持续增加,但乙醇沉淀回收半纤维素回收率开始降低,特别是乙酸强化水热预水解结果显著,水解45 min时,乙酸强化水热预水解液中低聚糖含量为17.89 g/L,乙醇沉淀半纤维素回收率0.74%,仅占总低聚糖含量的比例为7.09%。以上分析说明,乙酸强化水热预水解时,乙酸可促进木质纤维中半纤维素的解聚溶出,特别在水解前期,但随着水解继续进行,与水热预水解实验结果比较,乙酸强化水热预水解液中低聚糖物质可能发生更严重的解聚,导致其乙醇沉淀半纤维素回收率降低。但乙酸强化水热预水解对半纤维素的水热抽提能力明显高于水热预水解。

2.3 乙酸对乙醇沉淀半纤维素组分及含量的影响

乙酸对乙醇沉淀半纤维素组分及含量的影响如表1所示。由表1可知,相思木水解液乙醇沉淀回收的半纤维素主要由木糖、葡萄糖、阿拉伯糖、半乳糖和甘露糖组成。乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素最大回收率为2.66%,低于水热预水解结果(3.54%)。木糖是乙醇沉淀半纤维素的主要组分,乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素中木糖比例为75.23%,高于水热预水解的72.36%,这主要是乙酸在促进解聚溶出半纤维素时,木糖是主要组分,随着其他低聚糖进一步解聚,木糖在乙醇沉淀半纤维素组分中比例增加;而葡萄糖、半乳糖和阿拉伯糖比例均低于水热预水解乙醇沉淀半纤维素的结果。阿拉伯糖在乙醇沉淀半纤维素中比例较低,乙酸强化水热预水解液中仅为0.64%,这可能是由于乙酸加速了聚木糖主链上阿拉伯糖支链的断裂脱除,由图3所示的聚阿拉伯糖变化趋势可得到进一步的证明。水热预水

解液及乙酸强化水热预水解液的乙醇沉淀半纤维素中检测到少量木素,含量分别为2.36%和3.94%。Tunk等^[20]研究认为,水热预水解乙醇沉淀半纤维素中游离木素含量约为0.2%~0.8%(w/w)。Chen等^[21]在160℃水热预水解时发现,水解40 min后抽提的半纤维素都以木素-碳水化合物复合体(LCC)形式存在。水解35 min时,乙醇沉淀半纤维素样品中存在的木素可能是由本实验高的水解温度(170℃)造成,而乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素中的木素含量更高,则可能是木素发生的酸性降解所致。

2.4 乙酸对乙醇沉淀半纤维素平均分子质量的影响

水热预水解及乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素的平均分子质量如表2所示。从表2可以看出,在170℃下,乙醇沉淀半纤维素的平均分子质量随水解时间延长呈先增大后降低的趋势,这与Ma等^[16]研究结果一致。与水热预水解结果比较,乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素平均分子质量降低,水解25 min时乙醇沉淀半纤维素平均分子质量由3050降为乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素的2327,水解35 min乙醇沉淀半纤维素回收率最大,乙醇沉淀半纤维素的质均分子质量则由2497降至1996。分析图1中低聚糖含量和图4乙醇沉淀半纤维素回收率数据发现,乙酸强化水热预水解低聚糖含量由水解25 min时的4.44 g/L增加到水解35 min的13.87 g/L,而乙醇沉淀半纤维素回收率仅由2.42%增加到2.66%,继续延长水解时间到40 min时,低聚糖含量继续增加到16.63 g/L,而乙醇沉淀半纤维回收率却由2.66%快速降至1.49%,这说明乙酸强化水热预水解抽提木质纤维溶出半纤维素的同时也会使溶出的半纤维素进一步解聚。结合图1低聚糖含量数据分

表1 水热预水解液及乙酸强化水热预水解液中乙醇沉淀半纤维素回收率及其化学组分与含量

预水解方法	沉淀量/g·L ⁻¹	回收率/%	木糖/%	葡萄糖/%	甘露糖/%	半乳糖/%	阿拉伯糖/%	木素/%	其他/%
水热预水解	6.0	3.54	72.36	9.44	2.31	7.49	2.27	2.36	3.77
乙酸强化水热预水解	4.5	2.66	75.23	8.77	3.47	5.43	0.64	3.94	2.52

注 水解温度170℃,水解时间35 min。

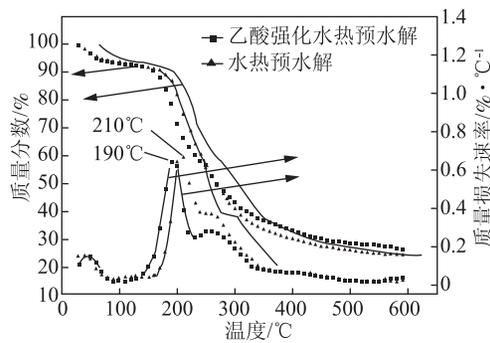
表2 水热预水解及乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素的平均分子质量

	水热预水解乙醇沉淀半纤维素				乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素			
	25 min	30 min	35 min	40 min	25 min	30 min	35 min	40 min
<i>M_w</i>	3050	3091	2497	2115	2327	2680	1996	1902
<i>M_n</i>	2166	2291	1814	1756	1689	1941	1689	1635
<i>M_w/M_n</i>	1.427	1.331	1.376	1.204	1.377	1.381	1.175	1.163

析发现,通过乙醇沉淀分离的溶解半纤维素分子质量可能存在极限值,水热预水解液中低聚糖含量由水解35 min时的8.68 g/L增加到水解40 min时的12.13 g/L,而乙醇沉淀半纤维素回收率却由3.54%降至3.47%,质均分子质量由2497降至2115。Egüés等^[22]研究认为,180℃水热预水解液中乙醇沉淀半纤维素的平均分子质量约为2182,低于该值的溶解半纤维素难以通过乙醇沉淀回收。而乙酸强化水热预水解结果更为显著,水解液低聚糖含量由水解35 min时的13.87 g/L增加到水解40 min时16.63 g/L,而乙醇沉淀半纤维素回收率由2.66%快速降至1.49%,质均分子质量由1996降至1902。

2.5 乙酸对乙醇沉淀半纤维素热稳定性的影响

水热预水解和乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素样品的热重曲线(TG)及微分曲线(DTG)如图5所示。30~100℃之间的质量损失是由乙醇沉淀半纤维素样品中的水分蒸发所致。主要质量损失温度区间为180~350℃,符合半纤维素热解特征^[23]。水热预水解的乙醇沉淀半纤维素的热稳定性与前期研究结果相似,质量损失速率最大时的温度在210~220℃之间。而乙酸强化水热预水解的乙醇沉淀半纤维素质量损失速率最大时的温度降低,由210℃降低到190℃,说明热稳定性降低。两种水热预水解的乙醇沉淀半纤维素化学组分相似,且含量相差不大,因而热稳定性降低的可能原因是乙醇沉淀半纤维素聚合度相对较低。



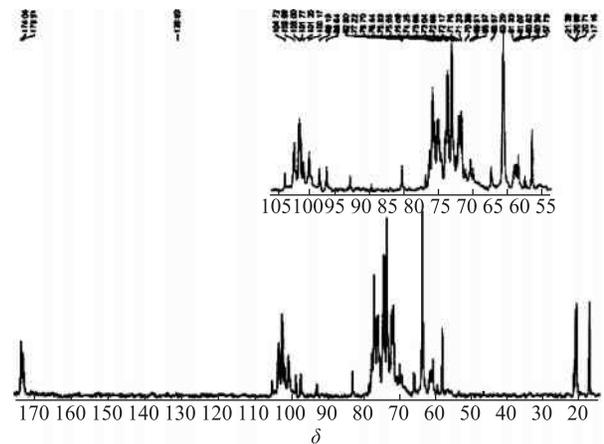
注 水解温度170℃,水解时间35 min。

图5 水热预水解和乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素的热重分析

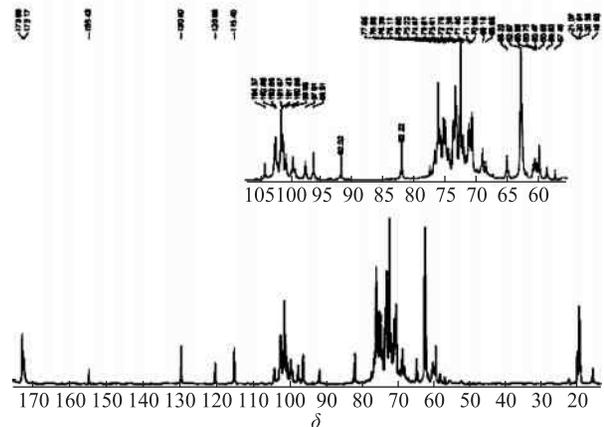
2.6 乙酸对乙醇沉淀半纤维素化学结构的影响

水热预水解液和乙酸强化水热预水解液乙醇沉淀半纤维素的¹³C NMR分析结果如图6所示。由图6可知,在 $\delta = 55 \sim 110$ 范围内,水热预水解和乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素的光谱特征相似。 $\delta = 102.99(a)/102.65(b)$ 、 $73.85(a)/73.61(b)$ 、 75.55

$(a)/75.22(b)$ 、 $76.70(a)/76.36(b)$ 及 $63.29(a)/62.97(b)$ 处的5个强信号峰归属于(1 \rightarrow 4)- β -D吡喃木糖(β -D-Xylp)结构上的C-1、C-2、C-3、C-4和C-5^[24]。



(a) 水热预水解乙醇沉淀半纤维素



(b) 乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素

注 水解温度170℃,水解时间35 min。

图6 水热预水解和乙酸强化水热预水解液条件下乙醇沉淀半纤维素的¹³C NMR谱图

在 $\delta = 77.99(a)/77.65(b)$ 和 $61.33(a)/60.99(b)$ 处存在的2个弱信号可能来自(1 \rightarrow 3)- β -D-Xylp结构上的残留阿拉伯糖基(α -L-Araf),且图6(b)信号明显弱于图6(a),说明乙酸强化水热预水解乙醇沉淀半纤维素中阿拉伯糖含量较低,这是因为乙酸强化水热预水解加剧了木糖主链上 α -L-Araf的断裂脱离。 $\delta = 173.51(a)/173.17(b)$ 、 $100.17(a)/99.85(b)$ 、 $71.23(a)/70.90(b)$ 、 $72.17(a)/73.30(b)$ 、 $82.50(a)/82.22(b)$ 、 $72.66(a)/72.70(b)$ 及 $60.39(a)/60.03(b)$ 处的信号峰归属于4-O-甲基葡萄糖醛酸的C-6、C-1、C-2、C-3、C-4、C-5及甲氧基^[25]。在 $\delta = 104.72(a)/104.37(b)$ 处存在的小但明显的信号,归属于葡萄糖的C-1,其信号强度大于文献报道的结果^[26-27]。 $\delta = 102.99(a)/102.65(b)$ 及 74.25

(a)/73.91(b)处信号归属于甘露糖的C-1和C-3,说明乙醇沉淀半纤维素中存在甘露糖结构。而 $\delta = 100.17(a)/99.85(b)$ 及 $61.07(a)/60.75(b)$ 处的信号来源于阔叶材半纤维素中残余半乳糖^[28]。在 $\delta = 110 \sim 160$ 范围内,与图6(a)相比,图6(b)在 $\delta = 155.43$ 、 130.02 、 120.66 和 115.40 处出现4个小而明显的信号。根据Sun等^[25]研究, $\delta = 120.66$ 处的信号可能归属于木素的愈创木基结构单元。而 $\delta = 130.02$ 处的信号则归属于5-5或 β -O-4连接的2-阿魏酸结构(5-5/ β -O-4 dehydrodiferulates)的C-1, $\delta = 115.40$ 处的信号则归于对香豆酸酯。以上分析表明,乙酸强化水热预水解解聚半纤维素时,有部分木素降解,这部分木素可能存在于LCC中。

3 结论

乙酸(质量分数1%)强化水热预水解可加速相思木半纤维素的抽提,在 170°C 、25 min水解条件下,乙酸强化水热预水解液的低聚糖含量比水热预水解液高出近1倍。 170°C 下水解,乙酸强化水热预水解液总糖含量达到最大值时(25.60 g/L)的水解时间为60 min,而水热预水解液总糖含量达到最大值时(25.25 g/L)的水解时间为80 min;乙酸强化水热预水解液的低聚糖含量达到最大值(18.49 g/L)的水解时间为50 min,水热预水解液低聚糖含量达到最大值(15.88 g/L)的水解时间为55 min。 170°C 下水解35 min时,乙酸强化水热预水解液和水热预水解液的乙醇沉淀半纤维素回收率均达到最大值,分别为2.66%和3.54%。相同预水解温度和时间下,乙酸水热预水解乙醇沉淀半纤维素的分子质量低于水热预水解液乙醇沉淀半纤维素,分子质量低于1900的溶解半纤维素难以通过乙醇沉淀回收。乙酸强化水热预水解可加剧聚木糖主链上阿拉伯糖的断裂脱除,回收所得半纤维素中含有木素-碳水化合物复合体(LCC)结构。

参 考 文 献

- [1] Tunc M S, Van Heiningen A R. Hydrothermal dissolution of mixed southern hardwoods[J]. *Holzforschung*, 2008, 62: 539.
- [2] Van Heiningen A R. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery[J]. *Pulp Paper Canada*, 2006, 107: 38.
- [3] Vila C, Romero J, Francisco J, et al. Extracting value from Eucalyptus wood before kraft pulping: Effects of hemicelluloses solubilization on pulp properties[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 5251.
- [4] Zhao Xuhong, Shi Haiqiang, Zhang Jian, et al. Determination of soluble lignin and furfural in lignocellulosic pre-hydrolysis liquid by UV spectroscopy[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(6): 2303.
- [5] Vázquez M J, Garrote G, Alonso J, et al. Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides: evaluation of operational strategies[J]. *Bioresour Technol*, 2005, 96: 889.
- [6] Lu Jian, Zhan Huaiyu, Hu Huichao, et al. Hydrolysis of bamboo pre-extracted with hot water by enzyme[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(10): 2667.
- [7] Deb S, Labafzadeh S R, Liimatainen U, et al. Application of mild autohydrolysis to facilitate the dissolution of wood chips in direct-dissolution solvents[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 3286.
- [8] Jahan M S. Studies on the effect of prehydrolysis and amine in cooking liquor on producing dissolving pulp from jute (*Corchorus capsularis*) [J]. *Wood Science and Technology*, 2009, 43: 213.
- [9] Borrega M, Tolonen L K, Bardot F. Potential of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 665.
- [10] Sukhbaatar B, Hassan E B, Kim M, et al. Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 196.
- [11] Garrote G, Comiguez H, Parajó J C. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74: 1101.
- [12] Bajwa P K, Phaenark C, Giant N, et al. Ethanol production from selected lignocellulosic hydrolysates by genome shuffled strains of *Scheffersomyces stipitis* [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 21: 78.
- [13] Cui Jinlong, Li Haiming, Bi Jiajie. Analysis of carbohydrates in paper-making materials by ion chromatography[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2013, 32(6): 432.
- [14] Zhu Ning, Shi Haiqiang, Cao Nan, et al. Isolation of hemicelluloses from acacia wood with hydrothermal prehydrolysis and its characterization of structure and component[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(6): 2605.
- [15] Yang Shuhui, Qiu Yugui, Tan Guoming, et al. Lignocellulosic chemistry [M]. 3th. Beijing: China Light Industry Press, 2010: 214.
- [16] Ma X J, Yang X F, Zhen X, et al. Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 215.
- [17] Shi H Q, Fatehi P, Xiao H N, et al. A process for isolating lignin of pre-hydrolysis liquor of kraft pulping process based on surfactant and

赵旭红, 石海强, 张健, 等. 紫外光谱定量测定木质纤维预水解液中溶解性木素和糠醛含量[J]. *化工学报*, 2015, 66(6): 2303.

[5] Vázquez M J, Garrote G, Alonso J, et al. Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides: evaluation of operational strategies[J]. *Bioresour Technol*, 2005, 96: 889.

[6] Lu Jian, Zhan Huaiyu, Hu Huichao, et al. Hydrolysis of bamboo pre-extracted with hot water by enzyme[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(10): 2667.

吕健, 詹怀宇, 胡会超, 等. 热水预抽提后竹子的纤维素酶解[J]. *化工学报*, 2010, 61(10): 2667.

[7] Deb S, Labafzadeh S R, Liimatainen U, et al. Application of mild autohydrolysis to facilitate the dissolution of wood chips in direct-dissolution solvents[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 3286.

[8] Jahan M S. Studies on the effect of prehydrolysis and amine in cooking liquor on producing dissolving pulp from jute (*Corchorus capsularis*) [J]. *Wood Science and Technology*, 2009, 43: 213.

[9] Borrega M, Tolonen L K, Bardot F. Potential of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 665.

[10] Sukhbaatar B, Hassan E B, Kim M, et al. Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 196.

[11] Garrote G, Comiguez H, Parajó J C. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74: 1101.

[12] Bajwa P K, Phaenark C, Giant N, et al. Ethanol production from selected lignocellulosic hydrolysates by genome shuffled strains of *Scheffersomyces stipitis* [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 21: 78.

[13] Cui Jinlong, Li Haiming, Bi Jiajie. Analysis of carbohydrates in paper-making materials by ion chromatography[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2013, 32(6): 432.

崔金龙, 李海明, 毕佳捷. 离子色谱在造纸原料碳水化合物分析中的应用[J]. *大连工业大学学报*, 2013, 32(6): 432.

[14] Zhu Ning, Shi Haiqiang, Cao Nan, et al. Isolation of hemicelluloses from acacia wood with hydrothermal prehydrolysis and its characterization of structure and component[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(6): 2605.

朱宁, 石海强, 曹楠, 等. 水热预水解分离相思木半纤维素及其组分与结构分析[J]. *化工学报*, 2016, 67(6): 2605.

[15] Yang Shuhui, Qiu Yugui, Tan Guoming, et al. Lignocellulosic chemistry [M]. 3th. Beijing: China Light Industry Press, 2010: 214.

杨淑蕙, 邱玉桂, 谭国民, 等. 植物纤维化学[M]. 3版. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 214.

[16] Ma X J, Yang X F, Zhen X, et al. Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 215.

[17] Shi H Q, Fatehi P, Xiao H N, et al. A process for isolating lignin of pre-hydrolysis liquor of kraft pulping process based on surfactant and

- calcium oxide treatments [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 68: 19.
- [18] Peng H, Wang N, Hu Z R, et al. Physicochemical characterization of hemicelluloses from bamboo (*Phyllostachys pubescens mazel*) stem [J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 37: 41.
- [19] Nabarlats D, Farriol X, Montane D. Kinetic Modeling of the Autohydrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Hemicellulose-Derived Oligosaccharides [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 4124.
- [20] Tunk M S, Van Heiningen A R. Characterization and molecular weight distribution of carbohydrates isolated from the autohydrolysis extract of mixed southern hardwoods [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83: 8.
- [21] Chen X W, Lawoko M, Van Heiningen A R. Kinetics and mechanism of autohydrolysis of hardwoods [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 7812.
- [22] Egiés I, Sanchez C, Mondragon I, et al. Effect of alkaline and autohydrolysis processes on the purity of obtained hemicelluloses from corn stalks [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103: 239.
- [23] Xu F, Liu C F, Geng Z C, et al. Characterisation of degraded or-ganosolv hemicelluloses from wheat straw [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91: 1880.
- [24] Sun X F, Sun R C, Fowler P, et al. Extraction and Characterization of Original Lignin and Hemicelluloses from Wheat Straw [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2005, 53: 860.
- [25] Sun X F, Jin Z X, Fowler P, et al. Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw [J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 33(3): 588.
- [26] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, et al. Fractional isolation, physico-chemical characterization and homogeneous esterification of hemicelluloses from fast-growing poplar wood [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 44: 29.
- [27] Peng F, Bian J, Peng P, et al. Fractional Separation and Structural Features of Hemicelluloses from Sweet Sorghum Leaves [J]. *Biore-sources*, 2012(7): 4744.
- [28] Matulova M, Nouaille R, Capek P, et al. Degradation of wheat straw by *Fibrobacter succinogenes* S85: a liquid- and solid- state nuclear magnetic resonance study [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(3): 1247.

Effects of Acetic Acid-strengthened Hydrothermal Prehydrolysis on the Dissolution of Hemicelluloses from Acacia Wood and the Component and Structure of the Hemicelluloses

GUO Kai-yuan¹ SHI Hai-qiang^{1,2,*} CAO Nan¹ NIU Mei-hong¹ PING Qing-wei¹

(1. *School of Light Industry & Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning Province, 116034;*

2. *State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640*)

(* E-mail: shihq@dlpu.edu.cn)

Abstract: Hydrothermal prehydrolysis and 1.0% (*w/w*) acetic acid-strengthened hydrothermal prehydrolysis were conducted at 170°C for the extraction of acacia wood and the dissolved hemicelluloses were recovered by ethanol precipitation. The effects of acetic acid on the composition, content and recovery rate of dissolved hemicelluloses in prehydrolysate, and the composition, molecular weight and structure of recovered hemicelluloses were investigated. Acetic acid could obviously increase the content of oligosaccharide and total saccharides in the prehydrolysate. The optimum prehydrolysis conditions for recovery of dissolved hemicelluloses were at 170°C for 35 min. The ion chromatography analysis indicated that at the same condition the composition of hemicelluloses recovered from acetic acid hydrothermal prehydrolysate was the same with that from hydrothermal prehydrolysate, but the proportions of xylose and lignin were a little bit higher and proportions of arabinose and galactose were relatively lower. Much lower average molecular weight was found in the hemicelluloses recovered from acetic acid hydrothermal prehydrolysate by the test of gel chromatography. The nuclear magnetic resonance analysis indicated that the obvious presence of LCC structure and much fewer linkage of arabinose were found on the xylan chain of hemicellulose recovered from acetic acid hydrothermal prehydrolysate.

Keywords: biomass; hydrolysis; hemicelluloses; recovery; hydrothermal

(责任编辑:陈丽卿)

杨木硝酸法制浆性能研究

段晓玉¹ 杨冬梅^{1,*} 钱学仁¹ 李劲松² 薛顺兰²

(1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨, 150040;

2. 牡丹江恒丰纸业股份有限公司, 黑龙江牡丹江, 157013)

摘要:以硝酸水溶液为蒸煮药剂,在常压下对小黑杨进行制浆性能的研究;探讨了最高蒸煮温度、硝酸浓度、蒸煮时间和液比对纸浆性能的影响,并对纸浆进行了可漂性研究。结果显示,在最高蒸煮温度为85℃、硝酸浓度为10%、液比为1:10的条件下蒸煮268 min后,纸浆的得率可达58.6%,高锰酸钾值为4~8;分别采用NaClO和H₂O₂进行单段漂的漂后浆白度均低于NaOH联合漂白剂漂白的漂后浆,在NaClO漂白3 h时,NaOH-NaClO漂白浆白度可达84.6%,漂白效果最佳。

关键词:小黑杨;硝酸法;制浆;漂白

中图分类号: TS743+.1

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.09

近年来,随着资源短缺、全球环保意识的增强以及科学技术的不断进步,传统的碱法化学制浆技术面临的问题主要表现为:需要高温高压的蒸煮条件,工艺条件苛刻;对于草类原料产生的黑液回收困难,排放大量的污染物;设备投入多,操作复杂;纸浆得率较低,浪费了大量的木质纤维资源。目前,区别于传统碱法制浆方法的制浆技术有碱性过氧化氢法^[1]、氧碱法^[2-3]、有机溶剂法^[4-5]、生物酶处理技术^[6-7]等;还有一些酸法制浆工艺如Acetocell(乙酸-水)^[8-9]、Milox(甲酸-过氧化氢)^[10]、Formacell(乙酸-水-甲酸)^[11]、Acetosolv(盐酸-水-乙酸)^[12]等。

硝酸水溶液是分离植物纤维的有效试剂,在常压低温下即能与木素快速反应,从而使纤维分散成浆,但将其用于制浆的研究报道不多。Sridach^[13]考察了利用硝酸水溶液对棕榈果皮进行制浆的研究;结果表明,硝酸法制浆的纸浆得率、卡伯值和白度均优于烧碱法,并且硝酸法制浆蒸煮时间短、最高蒸煮温度低,可在常压下进行,不需高压。El-Taraboulsi等研究了在温和的条件下使用硝酸水溶液对稻草^[14]和甘蔗渣^[15]2种纤维原料进行预处理以生产化学机械浆,所得纸浆得率可达80%和91%。硝酸法制浆废液中含有大量的有机氮和无机氮,并且还含有大量碳水化合物和木素降解物等有机成分,向制浆废液中加入氨水,不仅能中和废液的酸性,而且还提供了更多的氮元素;废液经水分蒸发

后可制备有机无机复混肥并加以利用,这也是硝酸法制浆的优势之一。

本实验在前期研究的基础上,以硝酸水溶液为蒸煮药剂,以小黑杨为原料,对其进行了制浆工艺研究,探讨了蒸煮工艺和漂白工艺对纸浆性能的影响,为制浆技术的革新提供理论依据。

1 实验

1.1 原料

小黑杨(*Populus X*),取自黑龙江省齐齐哈尔地区,其化学成分均按照国家标准方法进行测定:综纤维素(GB/T 2677.10—1995)、木素(GB/T 2677.8—1994)、聚戊糖(GB/T 2677.9—1994)、苯-醇抽出物(GB/T 2677.6—1994)、冷热水抽出物(GB/T 2677.4—1993)、灰分(GB/T 2677.3—1993)。

1.2 制浆

选取无瑕疵的小黑杨木材进行截断,将其切成规格为30 mm×30 mm×2 mm的木片。

取一定质量的木片放入蒸馏瓶中,向瓶中加入一定浓度的硝酸溶液,装上回流冷凝管。在常压下进行水浴蒸煮,每隔10 min搅动木片使蒸煮均匀。蒸煮后先将废液倒出,再向蒸馏瓶中加水,然后将全部纸浆倒入滤网中进行洗浆,将纸浆洗至中性后放入筛浆机中进行筛浆。筛除渣浆后平衡水分,备用。纸浆的硬度参照GB/T 1547—2004测定,采用

收稿日期: 2017-07-14

基金项目: 中央高校基本科研业务基金项目(2572016CB02); 大学生创新项目(201610225179)。

作者简介: 段晓玉,男,1996年生;在读本科生;主要研究方向: 清洁制浆技术。

* 通信联系人: 杨冬梅,副教授;主要研究方向: 清洁制浆及植物纤维综合利用; E-mail: yyddmm1980122@163.com。

高锰酸钾值来评价。纤维的尺寸采用显微镜 (XSP-7CP, 上海光密仪器有限公司) 自带测量软件进行测量并计算。

1.3 漂白

为了研究纸浆的可漂性, 分别采用 NaClO 和 H_2O_2 对纸浆进行单段漂白处理。将一定质量的纸浆放入密封塑料袋中, 向其中加入一定浓度的漂剂, 调好浆浓后, 将密封袋放入一定温度的恒温水浴中一段时间, 期间每隔 10 min 揉搓 1 次塑料袋, 使纸浆与漂剂混合均匀。到达预定时间后将纸浆取出并洗涤, 挤掉多余的水分后, 将纸浆放入密封袋中平衡水分 48 h。称量漂后浆的质量, 以计算漂后浆得率。另外, 将漂后浆抄成直径 5 cm、厚度约 2 mm 的圆片, 将圆片风干后采用白度测定仪 (YQ-2-48A, 杭州轻通仪器开发公司) 测定白度, 采用 ISO 白度评价。

NaClO 和 H_2O_2 单段漂白的条件为: 漂剂用量 6% (相对于绝干浆质量, 下同)、浆浓 7%、温度 50℃、漂白时间 2~5 h。

NaOH 联合漂剂漂白时, NaOH 预处理的条件为: NaOH 用量 5%、pH 值 11、浆浓 10%、温度 65℃, 处理时间 0~120 min; NaClO 和 H_2O_2 的漂白条件均为: 漂剂用量 6%、浆浓 7%、温度 50℃、漂白时间 2~4 h。

1.4 抄纸

手抄片采用抄片器 (ZQJ1-B-II, 陕西科技大学机械厂) 进行抄制, 定量 80 g/m^2 。抗张强度采用 ISO 1924-1 纸与纸板抗张试验机 (ZLD-300A, 长春市纸张试验机厂) 测定。

2 结果与讨论

2.1 原料的化学成分

原料的化学成分分析见表 1。由表 1 可知, 原料的灰分为 1.06%, 灰分含量较低, 因此对制浆过程影响较小; 综纤维素含量为 80.35%, 木素含量为 18.27%, 与制浆常用木材相比, 其综纤维素含量较高, 木素含量较低, 这对制浆过程非常有利, 不仅可以提高纸浆得率, 而且还可降低蒸煮药品用量, 缩短蒸煮时间。1% NaOH 抽出物的含量为 18.45%, 与其他阔叶木的 1% NaOH 抽出物含量水平相当。稀碱抽出物的含量反映碱法制浆过程中的

耗碱量, 实验采用酸法制浆, 因此, 稀碱抽出物的含量对制浆影响较小。原料的冷水抽出物、热水抽出物以及苯-醇抽出物的含量均较低, 为制浆提供了良好的前提条件。

2.2 制浆

2.2.1 最高蒸煮温度和硝酸浓度对纸浆性能的影响

最高蒸煮温度和蒸煮药品的用量是制浆工艺的重要参数。本实验考察了最高蒸煮温度和硝酸浓度对成浆时间和纸浆性能的影响, 结果见表 2。由表 2 可知, 当最高蒸煮温度及液比一定时, 随着硝酸浓度的增大, 细浆得率呈先提高后降低的趋势。原因是在液比一定的情况下, 当硝酸浓度较低时, 蒸煮药品的用量少, 没有足够的硝酸与木素反应, 纤维原料不能完全分散成浆, 渣浆率高, 导致细浆得率偏低。随着硝酸浓度的逐渐增大, 有足够的硝酸与木素反应, 使木素脱除, 并且此时对纤维的破坏程度还较小, 因此细浆得率提高。当硝酸浓度继续增大, 除了与木素反应的硝酸外, 剩余硝酸会与碳水化合物反应, 造成细浆得率不断降低。另外, 随着硝酸浓度的增大, 纸浆的硬度呈逐渐降低的趋势, 原因为硝酸用量的增加, 脱木素程度不断提高, 纸浆中残留的木素不断减少。从成浆时间来看, 硝酸浓度越大、最高蒸煮温度越高, 成浆时间越短。相反, 硝酸浓度小、最高蒸煮温度低, 成浆时间长; 当硝酸浓度一定时, 最高蒸煮温度越高, 成浆时间越短, 纸浆得率和硬度总体呈下降的趋势。原因是最高蒸煮温度越高, 化学反应的速率快, 硝酸与木素作用得越彻底, 使成浆时间变短, 脱木素率越高。纸浆白度在 22%~35% 之间没有明显的变化趋势。

2.2.2 蒸煮时间及液比对纸浆性能的影响

综合成浆时间、最高蒸煮温度、硝酸浓度和细浆得率等因素, 选取在最高蒸煮温度为 85℃、硝酸浓度为 10% 的工艺条件下, 考察蒸煮时间和液比对纸浆性能的影响, 结果见表 3。由表 3 可知, 液比为 1:10 时, 细浆得率随蒸煮时间的延长先提高后降低, 这是因为延长蒸煮时间, 脱木素程度增大, 细浆得率提高, 而随着蒸煮时间进一步延长, 碳水化合物降解严重, 导致细浆得率下降。在蒸煮 268 min 时, 细浆得率为 58.6%, 对于化学法制浆来说, 细浆得率很令人满意。纸浆的高锰酸钾值在 4.68~7.38 之间,

表 1 原料的化学成分

综纤维素	木素	1% NaOH 抽出物	热水抽出物	冷水抽出物	苯-醇抽出物	灰分
80.35 ± 0.96	18.27 ± 0.55	18.45 ± 0.39	3.02 ± 0.13	1.55 ± 0.02	1.30 ± 0.76	1.06 ± 0.01

表2 最高蒸煮温度和硝酸浓度对纸浆性能的影响

最高蒸煮温度/℃	硝酸浓度/%	成浆时间/h	细浆得率/%	高锰酸钾值	白度/%
100	20	0.80	40.5	5.21	30.6
	15	1.00	41.8	7.11	27.4
	10	2.10	45.8	7.34	29.3
	5	2.22	37.4	9.56	27.7
85	20	1.13	47.1	5.40	28.8
	15	2.70	42.4	9.97	28.8
	10	3.97	50.3	7.38	35.7
	5	4.93	32.2	11.0	22.8
70	20	2.23	47.5	7.70	30.6
	15	4.88	52.5	9.17	27.1
	10	7.38	41.2	12.6	22.4
	5	不成浆	—	—	—

注 液比为1:10,“—”代表无数据。

说明纸浆中残余木素较少。硝酸法蒸煮所得纸浆的颜色为淡黄色,白度约25%。液比一定时,浆张抗张指数随蒸煮时间的延长先提高后降低的原因也与脱木素程度的不断加深和蒸煮后期碳水化合物降解严重有关。随着液比的增大,细浆得率不断提高,这可能是由于液比低时木片与蒸煮液混合不均匀,不能蒸煮完全造成的。

表3 蒸煮时间及液比对纸浆性能的影响

蒸煮时间/min	液比	细浆得率/%	高锰酸钾值	白度/%	抗张指数/ $N \cdot m \cdot g^{-1}$
208	1:10	48.2	6.49	21.6	4.50
238	1:10	50.4	7.38	25.7	10.6
268	1:10	58.6	6.96	25.5	12.5
298	1:10	46.0	4.68	21.0	3.10
238	1:5	35.7	5.33	23.7	22.1
238	1:7	37.9	4.65	23.4	13.8
238	1:9	48.6	6.81	21.1	12.7
238	1:11	50.4	3.93	22.9	33.0

注 最高蒸煮温度为85℃,硝酸浓度10%。

2.2.3 纤维形态

蒸煮条件会影响纤维的形态,纤维形态又影响纸张的物理性能。采用5%和10%2种浓度的硝酸溶液在85℃下分别蒸煮296min和238min,取部分纤维进行观察和测定,结果见表4。由表4可知,硝酸浓度较大时对纤维的长度和宽度均有不利影响,这表明硝酸浓度越大,对碳水化合物的降解程度越大,使纤维的长度变小,宽度变窄。

表4 纸浆的纤维尺寸

硝酸浓度/%	数均纤维长度/mm	数均纤维宽度/ μm
5	1.06	30.9
10	0.91	23.3

2.3 漂白

2.3.1 单段漂白对纸浆性能的影响

分别采用NaClO和H₂O₂漂白剂单段漂白纸浆不同时间后,漂后浆的白度和强度性能见表5。由表5可知,NaClO漂白3h时,漂后浆的白度为66.8%,漂白时间继续延长则白度无明显升高,而纸浆得率有所下降,且纸张的抗张指数也呈下降趋势,故NaClO漂白的适宜时间为3h。H₂O₂漂白2h的漂后浆白度为48.6%,漂白时间继续延长则纸浆白度趋于稳定,纸浆得率下降明显,纸张的抗张指数也呈下降趋势,故H₂O₂漂白的适宜时间为2h。与未漂浆相比,H₂O₂漂白浆白度提高的幅度较NaClO漂白浆低,且纸浆得率低于NaClO漂白浆,说明H₂O₂对纸浆纤维的破坏程度较大。

表5 漂白时间对纸浆性能的影响

漂白剂	漂白时间/h	漂白浆得率/%	白度/%	抗张指数/ $N \cdot m \cdot g^{-1}$
NaClO	2	77.4	63.5	21.0
	3	76.8	66.8	21.6
	4	77.0	67.0	18.5
	5	72.3	67.3	18.7
	H ₂ O ₂	2	75.3	48.6
3		72.1	49.9	9.5
4		70.5	50.0	8.4
5		70.2	50.4	8.6

注 未漂浆白度为24.3%。

2.3.2 NaOH联合漂白对纸浆性能的影响

NaOH预处理后的纸浆白度见表6。由表6可知,NaOH处理90min后,纸浆白度为69.7%,与未预处理纸浆相比,白度提升了45.4个百分点;处理时间延长至120min时,纸浆白度与处理90min时的相当,白度趋于稳定,没有明显变化。因此,NaOH预处理的较佳时间为90min。

表6 NaOH预处理后纸浆的白度

NaOH处理时间/min	0	60	90	120
白度/%	24.3	66.7	69.7	70.7

NaOH 预处理联合 NaClO 或 H₂O₂ 漂白对纸浆 (分别标记为 NaOH-NaClO 漂白浆和 NaOH-H₂O₂ 漂白浆) 性能的影响见表 7。NaOH-NaClO 漂白浆白度随 NaClO 漂白时间的延长而升高, NaClO 漂白 3 h, NaOH-NaClO 漂白浆白度可达 84.6%, 继续延长时, 纸浆白度无明显提升, 漂白浆得率反而下降明显, 故 NaClO 漂白适宜时间为 3 h。抗张指数随着 NaClO 漂白时间的延长而下降。

表 7 NaOH 预处理联合 NaClO 或 H₂O₂ 漂白对纸浆性能的影响

漂剂	漂白时间 /h	漂白浆得率 /%	白度 /%	抗张指数 /N·m·g ⁻¹
NaOH-NaClO	2	78.8	80.9	15.2
	3	77.4	84.6	11.7
	4	70.0	85.9	10.4
NaOH-H ₂ O ₂	2	85.6	71.2	10.5
	3	80.5	72.1	8.20
	4	80.9	73.4	6.00

NaOH-H₂O₂ 漂白浆的白度随 H₂O₂ 漂白时间的延长而升高, H₂O₂ 漂白 2 h 后, NaOH-H₂O₂ 漂白浆白度可达 71.2%, 漂白时间继续延长, 白度提升幅度不大, 而漂白浆得率下降 5%, 表明碳水化合物降解严重, 并且随着漂白时间的延长, 纸张抗张指数呈下降趋势。因此, NaOH 联合 H₂O₂ 漂白时 H₂O₂ 漂白的时不宜超过 2 h。相比于 NaOH-NaClO 漂白浆, NaOH-H₂O₂ 漂白浆成纸抗张指数低, 可能是因为 NaOH 联合 H₂O₂ 漂白属于保留木素式漂白, 木素保留在纸浆中使纤维之间的结合力下降, 从而使纸张的强度性能降低。

3 结论

3.1 小黑杨木材的化学成分中综纤维素含量高, 木素含量相对较低, 非常适合作为制浆原料。在最高蒸煮温度 85℃、硝酸浓度 10%、液比为 1:10 的条件下蒸煮 268 min 后纸浆得率能够达到 58.6%, 对于化学法制浆来说, 纸浆得率较高, 纸浆的高锰酸钾值在 4~8 之间, 且硬度较低。分别采用 NaClO 和 H₂O₂ 进行单段漂白的漂后浆白度均低于 NaOH 联合漂剂漂白的漂后浆, 在 NaClO 漂白 3 h 时, NaOH-NaClO 漂白浆白度可达 84.6%, 漂白效果最佳。

3.2 硝酸法制浆的工艺条件较为温和, 不需高温高

压, 对设备要求较低; 制浆的得率较高, 纸浆硬度低, 表明硝酸脱木素的同时对碳水化合物的破坏程度较小, 能够节约大量的纤维资源, 是一种非常有应用前景的制浆方法。

参 考 文 献

- [1] Wang X, Li J T. Study on the integration of alkaline hydrogen peroxide evaporation by polyxylase[J]. Heilongjiang Papermaking, 2006 (3): 19.
王 昕, 李健婷. 聚木糖酶预处理碱性过氧化氢蒸漂一体化研究[J]. 黑龙江造纸, 2006(3): 19.
- [2] Lu L Z. Study on new environment-sound wheat straw alkaline-oxygen pulping technology[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2001.
卢立正. 麦草环保型氧碱制浆新技术研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2001.
- [3] Zhang X J, Li Y M, Chen K L, et al. Alkali pretreatment and oxygen-alkalipulping of bagasse[J]. Paper and Papermaking, 2008, 27 (4): 17.
张学金, 李友明, 陈克利, 等. 甘蔗渣的 NaOH 预处理研究和氧碱制浆[J]. 纸和造纸, 2008, 27(4): 17.
- [4] Cronlund M, Powers J. Bleaching of ALCELL organosolv pulps using conventional and nonchlorine bleaching sequences[J]. TAPPI Journal, 1992, 7: 189.
- [5] Ni Y, Van Heiningen A R P, Lora J, et al. A novel ozone bleaching technology for the ALCELL process[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1996, 16(4): 367.
- [6] Meyers G C. Fungao pretreatment of aspen chips improves strength of refiner mechanical pulp[J]. TAPPI Journal, 1988, 71(50): 105.
- [7] Liu R Z, Wang G J. Development and application of white-rot fungi in the pulping and paper industry[J]. Journal of Qingdao University, 2001, 16(3): 46.
柳荣展, 王广建. 白腐菌在制浆造纸工业中的应用进展[J]. 青岛大学学报, 2001, 16(3): 46.
- [8] Poppiuslevlin K, Mustonen R, Huovila T, et al. Milox pulping with acetic-acid peroxyacetic[J]. Paperi Ja Puu, 1991, 73(2): 154.
- [9] Sahin H T, Young R A. Auto-catalyzed acetic acid pulping of jute[J]. Industrial Crops and Products, 2008, 28: 24.
- [10] Jahan M S, Chowdhury D A N, Islam M K. Atmospheric formic acid pulping and TCF bleaching of dhaincha (*Sesbania aculeata*), kash (*Saccharum spontaneum*) and banana stem (*Musa Cavendish*)[J]. Industrial Crops and Products, 2007, 26(3): 324.
- [11] Lehnen R, Saake B, Nimz H H. Furfural and hydroxymethylfurfural as byproducts of formacell pulping[J]. Holzforschung, 2001, 55: 199.
- [12] Ligerio P, Villaverde J J, Vega A, et al. Acetosolv delignification of depithed cardoon (*Cynara cardunculus*) stalks[J]. Industrial Crops and Products, 2007, 25(3): 294.
- [13] Sridach W. Pulping and paper properties of Palmyra palm fruit fibers[J]. Songklanakarin Journal of Science and Technology, 2010, 32 (2): 201.

- [14] El-Taraboulsi M A, Nassar M M, Abd El-Rehim E A. Rapid nitric acid cooking of rice straw[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1983, 33(8): 397.
- [15] El-Taraboulsi M A, Nassar M M, Abd El-Rehim E A. A modified method of nitric acid pulping of bagasse[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 33(8): 387.

Research on Nitric Acid Pulping of *Populus X*

DUAN Xiao-yu¹ YANG Dong-mei^{1,*} QIAN Xue-ren¹ LI Jin-song² XUE Shun-lan²

(1. Materials Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang Province, 150040;

2. Mudanjiang Hengfeng Paper Co., Ltd, Mudanjiang, Heilongjiang Province, 157013)

(* E-mail: yyddmm1980122@163.com)

Abstract: The pulping property of hardwood poplar (*Populus X*) using nitric acid aqueous solution as a cooking agent under atmospheric pressure was studied. Effects of the cooking temperature, nitric acid concentration, the cooking time and wood solid to liquid ratio on the pulp property were discussed, and the bleachability of the pulp was studied. The results showed that the pulp yield reached 58.6% after cooking for 268 min with a maximum cooking temperature of 85°C, a nitric acid concentration of 10%, and a liquid ratio of 1:10. The potassium permanganate value of the pulp was in the range of 4~8. The brightness of single-stage bleaching with NaClO or H₂O₂ was lower than that of bleaching combined using NaOH, the brightness of NaOH-NaClO bleached pulp was 84.6% when NaClO bleaching for 3 h, and the bleaching effect was the best.

Keywords: *Populus X*; nitric acid; pulping; bleaching

(责任编辑:陈丽卿)

铅锌矿区重金属污染土壤 修复植物及其制浆造纸性能研究

刘秀宇 房德建 毋浪鹏 马书雨 陈国宁*

(广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁, 530004)

摘要: 介绍了某废弃铅锌矿区土壤重金属污染情况, 筛选出矿区内几种对重金属污染土壤修复性能好的优势植物, 并以优势植物为原料进行蒸煮实验, 研究其制浆造纸性能和安全性。结果表明, 实验矿区土壤 Pb、Zn、Cd 含量均超过国家土壤环境二级标准; 筛选的 6 种主要优势植物中, 桑树、五节芒、蜈蚣草对重金属的富集能力强, 可作为重金属污染土壤修复的主要优势植物; 当蒸煮用碱量 (以 Na_2O 计) 和硫化度均为 20% 时, 蜈蚣草蒸煮粗浆得率仅 31.1%, 卡伯值和无机物含量较高, 分别为 19.4 和 9.55%; 而用五节芒和桑树蒸煮粗浆得率较高, 分别为 48.4% 和 45.1%, 卡伯值较低, 分别为 7.8 和 13.8; 用蜈蚣草浆抄造纸张的耐破度、撕裂度、抗张强度均非常低, 而用五节芒浆和桑树浆抄造纸张的强度性能较好。并且五节芒浆和桑树浆成纸的重金属含量接近我国国家标准对食品包装用原纸的理化指标要求。

关键词: 铅锌矿区; 重金属; 植物修复技术; 硫酸盐法蒸煮; 制浆造纸

中图分类号: X523; X721

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.14

我国拥有丰富的矿产资源, 但矿山开采引发的土壤重金属污染问题日益严重^[1-2]。目前, 主要的重金属污染修复技术大体可分为 3 种: 物理、化学和生物修复技术^[3]。其中, 生物修复技术因环保、高效、成本低、操作简单等优点, 成为重金属污染土壤修复技术研究的热点^[4]。而且矿区污染地最根本和有效的修复方法是以植物为基础的生物修复技术。植物修复技术是通过植物的根际过滤、叶片吸收和转运等作用, 清除自然界中的污染物, 达到净化土壤的目的^[5]。

植物修复技术的重点和难点是超富集植物的筛选和研究^[6]。在实际应用植物修复技术时, 需大规模治理土壤重金属污染, 因此大生物量植物在其中的作用尤其明显, 而不是局限于常见的生物量较小的超富集植物上^[7]。因此, 发现并利用生物量大、生长周期短且对重金属具有一定吸附能力的区域优势植物是应用植物修复技术的关键。同时, 也应注意开发修复植物的其他应用价值^[8-9]。

制浆造纸业是我国的重要产业之一, 但植物纤维原料的不足严重制约了产业的发展^[10]。因此, 将用于重金属污染土壤修复的植物作为制浆造纸原料, 既达到治理环境污染的目的又为制浆造纸提供了原料, 一物两用, 达到资源的最大化利用。

本研究调研了某废弃铅锌矿区土壤重金属污染情况, 并对矿区内植物进行土壤修复性能筛选, 选择出几种可行性高的优势植物。同时研究了优势植物用于制浆造纸的可行性, 为矿区生态修复与制浆造纸行业的结合奠定基础。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂: 高锰酸钾、硫化钠、氯化钡、亚硫酸钠、过氧化氢、硝酸、氢氟酸、盐酸等均为分析纯试剂, 购于上海阿拉丁试剂公司。

仪器: 电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MAS, 美国安捷伦公司)、微波消解仪 (MARS6, 美国 CEM 公司)、抗张强度测定仪 (062/064, Lorentzen & Wettre 公司)、耐破度测定仪 (DC-NPY5600, 四川长江造纸仪器有限责任公司)、撕裂度仪 (83-20-00, 荷兰 Buchel 公司)、六罐旋转蒸煮器 (美国 Greenwood 公司) 等。

1.2 废弃铅锌矿区土壤样品和优势植物样品采集及处理

1.2.1 取样点的布设

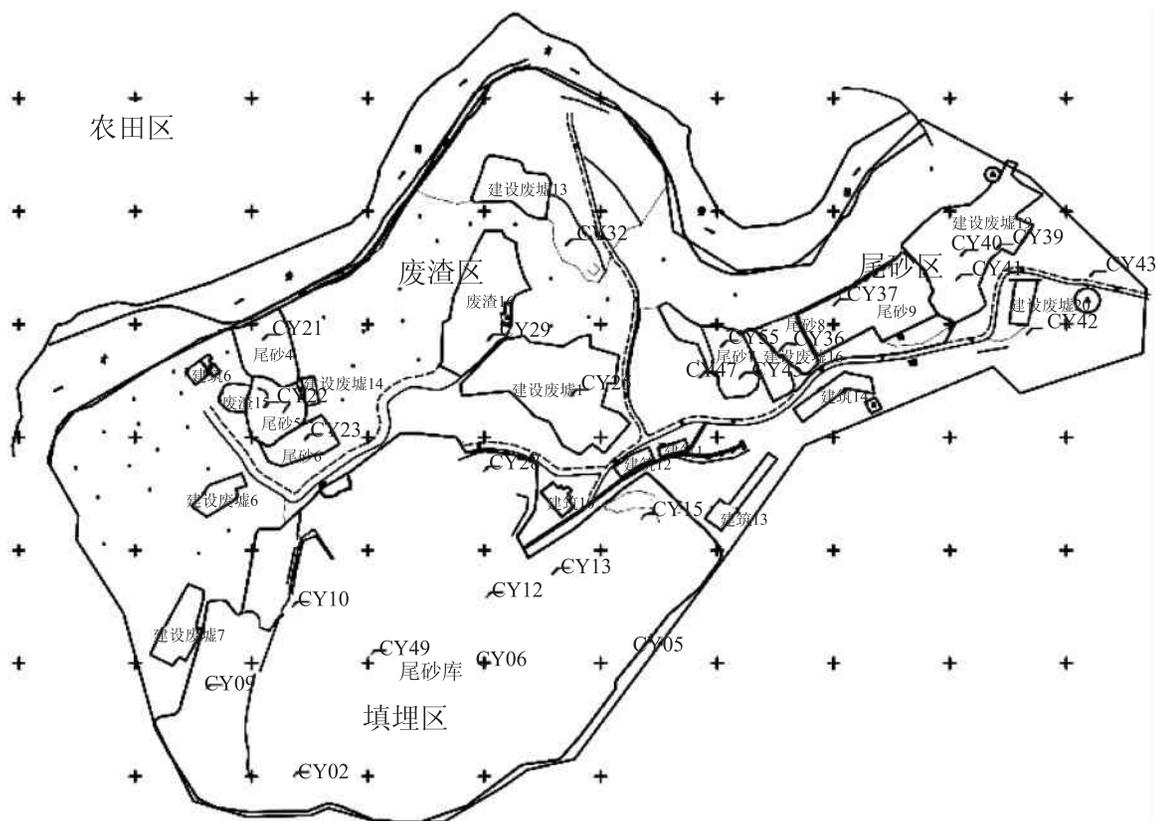
采样地为广西河池某废弃铅锌矿区, 矿区面积约 7000 m^2 , 按照《污染场地环境测技术导则》和《北

收稿日期: 2017-06-28

基金项目: 2013 年度广西高校科学技术研究项目 (2013YB020)。

作者简介: 刘秀宇, 女, 1988 年生; 在读博士研究生; 主要研究方向: 制浆造纸清洁化生产。

* 通信联系人: 陈国宁, 副教授; 主要研究方向: 清洁制浆及植物纤维综合利用; E-mail: chenguonin2@126.com。



注 1. 建筑垃圾属于第I类一般工业固体废物, 总处理量为1675.87 m³; 2. 尾砂属于第I类一般工业固体废物, 总处理量为5706 m³; 3. 污染土大部分集中于尾砂塘下层, 需尾砂开挖之后再行污染土开挖, 开挖面积7956.1 m², 总处理量为10725.74 m³。

图1 铅锌矿区采样点分布图

《北京市污染场地导则》的采样布点要求, 该场地适合采用40 m × 40 m 网格系统随机布点, 共设置50个取样点。具体采样点分布见图1。

1.2.2 土壤样品采集及处理

采用五点取样法在不同区域分别采集5个平行样品, 每个平行样品由3~4个子样品混合而成, 各取样点在取样过程中尽可能保证一致。土壤样品自然风干后, 去除样品中的杂质, 然后放入烘箱烘干, 用研钵研磨粉碎, 按四分法取约0.5 kg 土壤, 过60目尼龙筛后研磨, 过200目尼龙筛后用烘箱烘干至质量恒定, 储于干燥器内以备测定。

土壤重金属含量采用湿法-微波消解法测定。取0.5 g 土壤样品、6 mL 王水、2 mL 氢氟酸于消解罐中经微波消解仪消解。消解完全后120℃条件下赶酸至呈黏稠状, 冷却后用微孔滤膜过滤、加1%硝酸溶液定容到50 mL, 测定重金属含量。MARS6微波消解仪具体消解过程参数见表1。

1.2.3 植物样品采集及处理

调查并记录该铅锌矿区中的植物种类, 筛选矿区各个区域修复土壤的主要优势植物, 通过采集大量样品, 充分混合后组成混合样来保证样品的准确性。植

表1 MARS6微波消解仪工作设置

步骤	升温时间/min	保温时间/min	温度/℃	功率/W	
1	10	3	130	1600	
2	3	5	160	1600	
3	植物	3	15	180	1600
	土壤	3	30	190	1600

物样品用自来水将表面的泥土冲洗干净, 再用去离子水清洗3次, 于105℃的烘箱处理30 min后, 在65℃的烘箱中烘干至质量恒定。然后用植物粉碎机粉碎, 过200目尼龙筛, 储于干燥器内以备测定。

取植物样品0.25 g、硝酸6 mL、过氧化氢2 mL置于消解罐中, 经微波消解仪消解, 冷却后用微孔滤膜过滤, 加1%硝酸溶液定容到50 mL测定重金属含量。MARS6微波消解仪具体消解过程参数见表1。

1.3 土壤修复植物的蒸煮实验

将筛选出的优势植物置于六罐旋转蒸煮器内, 采用硫酸盐法蒸煮, 蒸煮工艺条件如下: 用碱量20% (以Na₂O计), 硫化度20%, 液比1:5, 最高蒸煮温度150℃, 升温时间1.5 h, 保温时间2 h。蒸煮结束

表2 采样铅锌矿区土壤 pH 值和重金属含量

采样地	序号	pH 值	含量/mg·kg ⁻¹							
			Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	As	Mn	Ni
填埋区	0~15	6.4	409.4	2010.7	30.0	4.06	108.9	57.4	280	11.0
废渣区	16~30	6.6	108.2	887.5	40.7	4.83	84.7	50.3	269	5.2
尾砂区	30~50	7.0	514.3	2492.1	15.4	3.73	120.1	60.9	354	13.7
农田区	50~60	7.4	234.2	733.8	17.2	1.95	57.8	8.6	324	22.6
广西土壤背景值 1AX			19.5	51.8	23.1	0.07	65.3	—	176	—
中国土壤背景值			23.5	68.0	20.7	0.08	57.3	9.6	540	24.9

后,挤出部分黑液用于测定残碱,浆料倒入浆袋用自来水冲洗后,使用实验室平板筛浆机筛选,对筛选后的浆料进行甩开、搓散、混匀、平衡水分处理。

1.4 打浆方法

称取 30 g 绝干浆于纤维疏解机中离解,将浓度为 10% 的浆料进行 PFI 磨打浆,打浆转数为 4500 转。

1.5 抄纸方法

用抄纸机抄造纸样,定量为 60 g/m²。为了避免纸张试样水平平衡滞后引起测试误差,将试样放置于温度 23℃、湿度 50% 的恒温恒湿箱中,直至水分平衡。

1.6 土壤样品和植物样品重金属含量分析

用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 测定消解后土壤样品和植物样品中重金属 Pb、Zn、Cu、Cr、Cd、Mn、As、Ni 的含量。

1.7 重金属污染土壤修复植物蒸煮所得纸浆及其成纸性能的检测

蒸煮粗浆得率 (X) 按照式(1)计算:

$$X = m_2/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为装锅绝干原料质量, g; m_2 为蒸煮后绝干粗浆质量, g。

纸浆卡伯值按照 GB/T1546—1989 测定;测定黑液残碱时,先用氯化钡沉淀木素,同时碳酸钠和亚硫酸钠也会与氯化钡反应而沉淀,然后取上清液,通过盐酸滴定测定;黑液固形物、有机物及无机物含量通过烘干灼烧法测定;纸张抗张强度按照 GB/T453—1989 测定;纸张耐破指数按照 GB/T454—1989 测定;纸张撕裂度按照 GB/T455.1—1989 测定。

2 结果与讨论

2.1 铅锌矿区土壤重金属污染情况分析

铅锌矿区各采样区土壤 pH 值及重金属含量见表 2。由表 2 可以看出,该铅锌矿区和周边农田 pH 值范围在 6.4~7.4 之间,其中矿区偏酸性;矿区周边农田区平均 pH 值为 7.4,偏碱性。

由表 2 可知,铅锌矿区各采样点主要重金属种类变化不大。该铅锌矿区 Pb、Zn、Cd 3 种元素的含量均未达到国家土壤环境二级标准要求,不适宜农作物正常生长,附近农田区的 Zn、Cd 也未达到国家土壤环境二级标准要求;Pb、Zn、Cd 含量远超中国土壤背景值,其中 Cd 含量甚至是中国土壤背景值的几十倍。

2.2 铅锌矿区植被组成及优势植物重金属富集能力分析

2.2.1 铅锌矿区主要植被组成

铅锌矿区主要植被为草类植物,并有少量灌木及乔木,矿区周边农田为桑田,主要分析植物见表 3。

表3 采样铅锌矿区生长的植物种类

植物种类	科名	种	属	生活型
五节芒	禾本科	Miscanthus floridulus	芒属	多年生草本
葛藤	旋花科	Argyrea seguinii	银背藤属	多年生蔓性草本
蜈蚣草	凤尾蕨科	Pteris vittata	肾蕨属	多年生草本
飞蓬	菊科	Conyza Canadensis	白酒草属	一年生草本
玉草	禾本科	Phalaris arundinacea	藨草属	多年生宿根草本
桑树	桑科	Mulberry	桑属	落叶乔木

由表 3 可知,实验主要筛选了场地内生物量较大的 6 种植物:五节芒、葛藤、蜈蚣草、飞蓬、玉草和周边农田内的桑树,它们分别属于禾本科、旋花科、凤尾蕨科、菊科和桑科,其中分布最为广泛的为五节芒和玉草,均为禾本科植物。铅锌矿区由于重金属污染严重,植物生长环境非常恶劣,所以植物种类较少,生物量也较小。在该污染场地采集到的植物以草类植物为主,可能是由于草类植物环境适应力较强,具有耐贫瘠、生长迅速等优点。这些植物具有相对较高的生物量并能在矿区内正常生长。

2.2.2 铅锌矿区优势植物重金属含量分析

采样铅锌矿区优势植物重金属含量测定结果如图 2 所示。

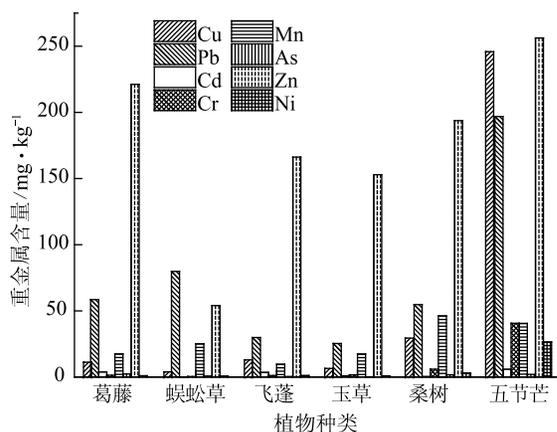


图2 6种优势植物的重金属含量

由图2可知,6种优势植物的重金属含量各不相同,不同重金属种类在植物体内的含量差别也很大。总的来说,Pb、Zn在这6种植物中的含量相对较高;其次是Cu、Mn、Cr;由于Cd相对于其他几种重金属毒性较大,虽然Cd在这6种植物体内含量较低,但不能忽视Cd污染对植物生长的影响;重金属含量较高的优势植物主要有五节芒、桑树、蜈蚣草。

2.2.3 优势植物重金属富集能力分析

植物对重金属的富集系数(BF)可以用于表示植物对某种重金属的富集能力, $BF = \text{植株体内重金属含量} / \text{土壤中重金属含量}$;其中采样铅锌矿区的6种优势植物对重金属的富集能力如图3所示。

由图3可知,6种优势植物对重金属的富集能力差别较大,其中葛藤、玉草对Cu、Pb、Cd、Cr、Mn、As、Zn、Ni的富集系数均小于0.2,飞蓬只对Cd的富集系数略大于0.2,说明这3种植物对重金属的修复效果较差。

蜈蚣草对Cu、Pb、Cd、Mn、Zn的富集系数分别为0.29、0.63、0.14、0.48、0.21,可见蜈蚣草对Pb、Mn的富集能力较强,对Cu、Cd、Zn也有一定的富集能力。并且蜈蚣草生物量较大,在富集能力不高的情况下也可达到较好的土壤修复效果。

五节芒对Cu、Pb、Cd、Cr、Mn、As、Zn、Ni的富集系数分别为0.20、0.23、0.22、0.41、0.61、1.05、0.23、0.41,可见五节芒对这几种重金属都有一定的富集能力,尤其是As的富集系数超过1,证明五节芒对As污染土壤的修复能力最强。

桑树对Cu、Cd、Mn、Zn的富集系数分别为0.84、0.87、0.92、0.50,可见桑树对这几种重金属具有较强的富集能力。王凯荣等^[9]研究了桑树对Cu、Pb、Cd、Zn含量分别为593.6、825.4、8.11、705.4 mg/kg的重金属污染土壤的修复能力;结果显示,桑

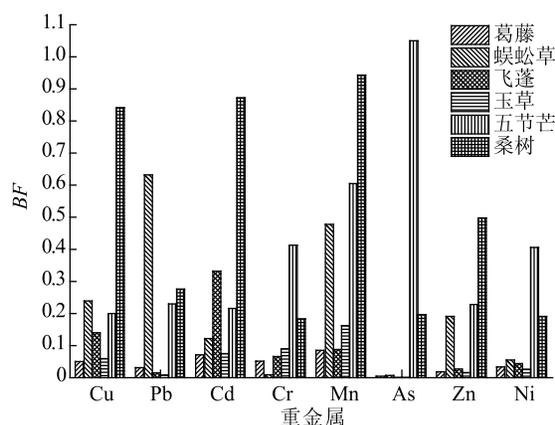


图3 6种优势植物重金属富集能力

树对这4种重金属的修复年限分别为2.01、15.45、1.26、0.39年。可见桑树是一种很好的修复重金属污染土壤的植物。综合考虑对多种重金属的富集能力,初步确定采样铅锌矿区用于重金属污染土壤修复的主要优势植物为桑树、五节芒、蜈蚣草。

2.3 重金属污染土壤修复植物制浆造纸性能研究

硫酸盐法蒸煮的特点是适应范围广,广泛用于各种植物纤维原料,如针叶木、阔叶木、竹子、草类等,还可用于各种质量较差的工业废弃物,如木材加工剩余的废料等。因此,本实验采用硫酸盐法蒸煮对3种优势植物进行制浆造纸可行性研究。

2.3.1 重金属污染土壤修复植物制浆性能研究

在用碱量20%、硫化度20%的条件下对3种重金属污染土壤修复优势植物进行硫酸盐法蒸煮,结果见表4。

表4 3种优势植物原料的制浆性能

植物	得率 / %	残碱 / g·mL ⁻¹	固形物 含量 / %	无机物 含量 / %	有机物 含量 / %	卡伯值
蜈蚣草	31.1	4.48	12.18	9.55	2.63	19.5
五节芒	48.4	4.00	15.99	5.89	10.1	7.8
桑树	45.1	6.88	13.05	6.01	7.04	13.8

由表4可知,用碱量和硫化度均为20%的条件下,3种优势植物原料的粗浆得率差异较大,其中蜈蚣草制浆得率远低于其他两种植物;蜈蚣草的卡伯值远高于其他两种植物,可见其木素脱除率并未达到要求,还需更高的用碱量;而蜈蚣草制浆黑液中的无机物含量较高。蕨类植物蜈蚣草在蒸煮过程中较难成浆且耗碱量大、制浆得率低,因此制浆造纸可行性较低。而五节芒和桑树的制浆得率较高,卡伯值较低,黑液中无机物含量较少,故制浆造纸可行性较高。

2.3.2 重金属污染土壤修复植物浆成纸强度性能研究

对3种优势植物原料制备的纸浆进行抄纸,并检测纸张的强度性能,结果见表5。

表5 3种优势植物浆成纸强度性能

纸张	撕裂指数 /mN·m ² ·g ⁻¹	耐破指数 /kPa·m ² ·g ⁻¹	抗张指数 /kN·m·g ⁻¹
蜈蚣草纸	1.02	0.80	0.203
五节芒纸	2.33	1.13	0.302
桑树纸	6.95	1.98	0.452

由表5可知,3种优势植物浆成纸的撕裂指数差别较大,其中桑树浆成纸最高,可达6.95 mN·m²/g,五节芒浆成纸次之,而蜈蚣草浆成纸仅为1.02 mN·m²/g;3种优势植物浆成纸的耐破指数、抗张指数差别相对较小,总体趋势为桑树浆成纸>五节芒浆成纸>蜈蚣草浆成纸。从强度性能来看,桑树浆成纸的撕裂指数、耐破指数、抗张指数分别为6.95 mN·m²/g、1.98 kPa·m²/g、0.452 kN·m/g,均高于其他两种浆成纸;而蜈蚣草浆成纸的撕裂指数、耐破指数、抗张指数均较低,分别为1.02 mN·m²/g、0.80 kPa·m²/g、0.203 kN·m/g。

2.3.3 重金属污染土壤修复植物浆成纸安全性分析

蜈蚣草的重金属污染土壤修复能力较强而制浆造纸性能较差;桑树、五节芒的环境适应性、重金属污染土壤的修复能力及制浆造纸性能均较为出色,可作为重金属污染土壤的修复植物并用于制浆造纸。3种重金属污染土壤修复植物浆成纸的重金属含量检测结果见表6。

表6 3种优势植物浆成纸重金属含量 mg/kg

纸张	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	As	Cu	Ni
蜈蚣草纸	47.8	4.9	0.5	20.6	1.2	0.4	5.2	5.6
五节芒纸	45.2	9.2	0.2	6.8	17.6	0.4	1.6	2.0
桑树纸	27.4	15.4	0.01	6.0	17.6	0.8	2.2	7.0

由表6可知,3种优势植物浆成纸的重金属含量较原植物大大降低,五节芒浆和桑树浆成纸重金属含量接近我国国家标准对食品包装用原纸的理化指标要求(Pb≤5 mg/kg, As≤1 mg/kg)^[11]。重金属污染土壤修复植物在蒸煮过程中,脱除木素的同时,大部分重金属元素随蒸煮液转移,因此成纸中重金属含量大大降低,达到对人体无害标准。

3 结论

3.1 采样地为广西河池某废弃铅锌矿区,其主要的

重金属污染元素为Pb、Zn、Cd 3种,为重度污染;矿区内筛选了6种优势植物,其中桑树、五节芒、蜈蚣草对重金属富集能力强,可作为重金属污染土壤修复的主要优势植物。

3.2 通过蒸煮实验分析3种优势植物的制浆造纸性能。当用碱量(以Na₂O计)和硫化度均为20%时,蜈蚣草粗浆得率很低,卡伯值和无机物含量较高,纸浆成纸耐破度、撕裂度、抗张强度均非常低;五节芒和桑树的粗浆得率较高,卡伯值较低,纸浆成纸耐破度、撕裂度、抗张强度较高。

3.3 检测3种优势植物浆成纸重金属含量,其中五节芒浆和桑树浆成纸重金属含量接近我国国家标准对食品包装用原纸的理化指标要求。

3.4 蜈蚣草的重金属污染土壤修复能力较强而制浆造纸性能较差;桑树、五节芒的环境适应性、重金属污染土壤的修复能力及制浆造纸性能均较出色,可作为重金属污染土壤的修复植物并用于制浆造纸。

参考文献

- [1] Yin H, Tan N H, Liu C P, et al. The associations of heavy metals with crystalline iron oxides in the polluted soils around the mining areas in Guangdong Province, China [J]. Chemosphere, 2016, 161: 181.
- [2] Zhou Jianjun, Zhou Ju, Feng Renguo. Status of China's Heavy Metal Contamination in Soil and Its Remediation Strategy [J]. China Academic Journal, 2014(3): 20.
周建军,周桔,冯仁国.我国土壤重金属污染现状及治理战略[J].中国科学院院刊,2014(3): 20.
- [3] Zheng Xiaodong, Rong Xiangmin, Luo Zunchang, et al. Research Progress of Heavy Metal Contamination in Soil and Remediation Method [J]. Journal of Agriculture, 2011(10): 37.
郑小东,荣湘民,罗尊长,等.土壤重金属污染及修复方法研究进展[J].农学学报,2011(10): 37.
- [4] Zhang Jizhou, Wang Hongtao, Yuan Lei, et al. Study on phytoremediation technology of heavy metal contaminated soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013(14): 13.
张继舟,王宏韬,袁磊,等.重金属污染土壤的植物修复技术研究[J].中国农学通报,2013(14): 13.
- [5] Liu Xiaoning, Ma Jianying, Zhang Huiwen, et al. Advances in application of phytoremediation technique on heavy metal contamination in soils [J]. Journal of Desert Research, 2009(5): 59.
刘小宁,马剑英,张慧文,等.植物修复技术在土壤重金属污染中应用的研究进展[J].中国沙漠,2009(5): 59.
- [6] Zhou Zhenmin, Zhu Yanyun. Research Progress of Phytoremediation Technology of Large Biomass Plant [J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2009(6): 26.
周振民,朱彦云.土壤重金属污染大生物质植物修复技术研究进展[J].灌溉排水学报,2009(6): 26.
- [7] Kim H W, Ko H C, Baek H J, et al. Identification and quantification

- of glucosinolates in Korean leaf mustard germplasm (*Brassica juncea* var. *integrifolia*) by liquid chromatography-electrospray ionization/tandem mass spectrometry [J]. *Eur Food Res Technol*, 2016, 242 (9): 1479.
- [8] Chen N C, Cphzy H N C, Tsai C-C. Evaluating heavy metal concentration of plants on a serpentine site for phytoremediation applications [J]. *Environ Earth Sci*, 2013, 70: 191.
- [9] Wang Kairong, Chen Chaoming, Gong Huiqun, et al. The models of agro-ecological regulation and safe efficient utilization of farmland polluted by cadmium [J]. *China Environmental Science*, 1998(2): 2.
王凯荣, 陈朝明, 龚惠群, 等. 镉污染农田农业生态整治与安全高效利用模式 [J]. *中国环境科学*, 1998(2): 2.
- [10] Shi Chunna, Wang Liqun. Status quo and changes analysis of forest resources quality in china [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2009 (11): 90.
石春娜, 王立群. 我国森林资源质量变化及现状分析 [J]. *林业科学*, 2009(11): 90.
- [11] Xue Meigui, Wang Shuangfei, Huang Chongxing. Determination of heavy metals (Pb, Cd, Cr and Hg) in printed paper as food packaging materials and analysis of their sources [J]. *CIESC Journal*, 2010, 12(32): 58.
薛美贵, 王双飞, 黄崇杏. 印刷纸质食品包装材料中 Pb、Cd、Cr 及 Hg 含量的测定及其来源分析 [J]. *化工学报*, 2010, 12 (32): 58.

Study on the Plants for Remediation of Heavy Metal Polluted Soil in Lead-Zinc Mine and Its Application in Pulp and Paper Making

LIU Xiu-yu FANG De-jian WU Lang-peng MA Shu-yu CHEN Guo-ning*

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi Zhuang Autonomous Region, 530004)

(* E-mail: chenguonin2@126.com)

Abstract: This paper researched the heavy metal pollution situation in an abandoned lead-zinc mine, moreover, the dominant plants with excellent remediation effect of heavy metal polluted soil in the mine were selected. Furthermore, the cooking process with the selected dominant plants as the raw material was conducted, the pulpability and the physical properties and safety performances of formed paper were evaluated. The results showed that the content of Pb, Zn and Cd in the lead-zinc mine exceeded China's national environmental soil secondary standard. Six main plants were selected in the mine, among them, the enrichment behaviors of mulberry, *miscanthus floridulus* and *pteris vittata* were stronger, and could be used as the main plants for the remediation of heavy metal polluted soils. When alkali charge and sulphidity were 20%, the pulp yield of *pteris vittata* was only 31.1%, Kappa number and inorganic substance amount were 19.4 and 9.55%, respectively, which were relatively high. Comparatively, the higher pulp yield of *miscanthus floridulus* and mulberry were 48.4% and 45.1%, respectively. Kappa number was 7.8 and 13.8, respectively. The bursting strength, tear strength and tensile strength of the formed paper with *pteris vittata* pulp were very low, but strength performances of formed papers with *miscanthus floridulus* and mulberry pulps were better. Finally, the heavy metal contents of formed papers with *miscanthus floridulus* and mulberry pulps were close to the physical and chemical index requirements of China's national standards for food wrapping paper.

Keywords: lead-zinc mine; heavy metal; phytoremediation technology; kraft cooking; pulp and paper making

(责任编辑:郭彩云)

聚苯乙烯荧光乳液的制备及其对高得率浆返黄抑制作用的研究

张光华 吕彤* 郭明媛

(陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西西安, 710021)

摘要: 通过乳液聚合方法制备了荧光聚合物聚苯乙烯荧光乳液, 对其合成条件进行了优化。通过红外光谱仪、凝胶渗透色谱仪确定其结构; 利用紫外-可见分光光度计、荧光分光光度计测定其光学性能。将该荧光聚合物涂布于纸张表面后, 通过测量接触角对比发现, 经过处理的纸张表面接触角比空白纸张大 20° , 且初始白度提高了 16.0 个百分点; 在紫外老化箱中老化处理 48 h 后, 涂有该荧光聚合物的纸张白度比空白纸张和涂有荧光单体的纸张分别少下降了 8.79 个百分点和 8.08 个百分点。

关键词: 返黄抑制剂; 荧光聚合物乳液; 萘酰亚胺; 疏水性

中图分类号: TS727⁺.3

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.20

由于木材资源的短缺, 造纸行业大力推行高得率浆的使用, 但存在的问题是高得率浆中含有大量木素、半纤维素, 这些物质会在外界环境下, 形成醌式结构发色团, 使纸张发黄, 由此促进荧光增白剂在高得率浆中的应用研发。传统的荧光增白剂大致可以分为 3 类: 二苯乙烯型、茈类化合物和萘酰亚胺型。二苯乙烯型荧光增白剂^[1]具有优良的性能、低廉的价格等特点而被广泛应用于涂料、造纸、洗涤剂、纺织等行业。茈是具有大 π 共轭体系的典型稠环芳烃化合物, 具有独特的发光性能, 被广泛应用于荧光探针等方面。萘酰亚胺型荧光增白剂因其结构稳定、性质优良, 在有机合成中有着重要的地位。1,8-萘二酸酐自身可以发出荧光, 但是由于没有供电子基的引入, 荧光十分微弱, 在萘环上引入供电子基后, 可以得到具有良好光学性能的 1,8-萘酰亚胺荧光物质。这是因为它的分子中有刚性平面结构的萘环, 一头接有供电子基, 另一头有吸电子基, 形成了一个大的“供-吸电子的共轭体系”, 即一个大 π 键, 荧光分子中的电子在光的照射下会吸收能量跃迁, 然后回到基态释放荧光(如图 1 所示)。假使分子两头接的都是吸电子基, 就不会有荧光产生^[2]。据相关文献报道^[3], 萘酰亚胺 N 位上的取代基对该化合物光学性能影响不大, 而萘环 4 位上的取代基对其有很大影响。萘环 4 位是烷氧类取代基的荧光物质, 最大紫外吸收波长在 365 nm 左右,

最大荧光发射波长在 445 nm 左右, 所以此类荧光物质常以荧光增白剂的形式应用在造纸和洗涤剂等传统行业^[4-7]。萘酰亚胺类衍生物具有良好的光化学性质, 随着国内外越来越多的学者对萘酰亚胺类化合物在荧光探针中应用的开发与拓展, 使得该类化合物得到广泛关注^[8-16]; 不仅应用于抗癌药物以及光诱导 DNA 切断剂等领域^[17-20], 还可以作为荧光增白剂^[4-5, 21]。

传统的萘酰亚胺荧光增白剂基本都存在水溶性、毒性等问题。水性助剂是现在发展的主流, 前人也已对萘酰亚胺做了一些水溶性方面的改性。但是鲜少有人对萘酰亚胺进行水乳型改性。苯乙烯具有较强的紫外线吸收能力, 苯乙烯与萘酰亚胺共聚后所得乳液为白色, 有利于提高纸张增白效果。本实验以萘酰亚胺为发光单元, 通过乳液聚合方法制备了聚苯乙烯荧光乳液, 并对其合成条件进行了优化。

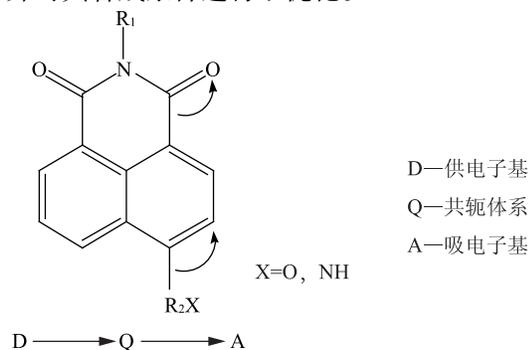


图 1 1,8-萘酰亚胺化合物分子内的电荷转移示意图

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31670596)。

作者简介: 张光华, 男, 1962 生; 教授, 博士生导师; 主要研究方向: 水溶性高分子助剂。

*通信联系人: 吕彤, 硕士; 主要研究方向: 水溶性高分子助剂; E-mail: 1151277634@qq.com。

1 实验

1.1 主要原料和仪器

4-溴-1,8-萘酐(山东西亚化学股份有限公司)、丙烯酰氯(天津天力化学试剂有限公司)、二氯甲烷(天津大茂化学试剂)、苯乙烯(阿拉丁试剂)、十六烷基三甲基溴化铵(麦克林试剂)、过硫酸铵(天津天力化学试剂有限公司)等均为分析纯。

实验用纸张为利用自制的杨木化学机械浆抄造的手抄片。

VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司; Waters 凝胶渗透色谱仪 GPC, 美国 Waters 公司; Cary100 UV-Vis 紫外-可见分光光度计, 美国安捷伦公司; FluoroMax-4P 荧光分光光度计, 日立公司; Turbiscan Lab 稳定性分析仪, 法国 Formulacion 公司; 纸样抄片器, 陕西科技大学机械设备厂; WS-SD 色度白度计, 温州仪器仪表有限公司; ZN-100N 台式紫外灯耐气候试验箱, 西安同晟仪器制造有限公司。

1.2 合成方法

1.2.1 荧光单体的制备

将按文献 [3] 制备出的萘酐亚胺小分子(荧光小分子)溶于二氯甲烷并置于三口烧瓶中, 冰浴条件下强烈搅拌 30 min, 然后缓慢滴加适量丙烯酰氯, 继续搅拌 30 min 后, 升温至 45℃, 用直形冷凝管回流, 避光反应过夜。得到澄清的黄色液体, 旋蒸干燥后得到黄色针状晶体, 即为荧光单体。

1.2.2 荧光聚合物的制备

将一定量十六烷基三甲基溴化铵(阳离子乳化剂)溶于 25 mL 水中搅拌均匀, 置于三口烧瓶中, 然后缓慢升温至指定温度, 将适量荧光单体溶于 9 g 苯乙烯中, 缓慢滴入反应体系, 30 min 后将引发剂过硫酸铵水溶液缓慢滴入体系, 恒温反应 8 h, 得到乳白色泛蓝光乳液, 即为荧光聚合物聚苯乙烯荧光乳液(PFBs), 反应路线如图 2 所示。

1.3 荧光聚合物的测试与表征

采用 VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪对荧光聚合物进行表征, KBr 压片; 采用 Waters 凝胶渗透色谱仪 GPC (Waters 2695 GPC) 测定荧光聚合物的相对分子质量; 采用 Cary100 UV-Vis 紫外-可见分光光度计测定荧光聚合物的紫外吸收光谱, 将待测荧光聚合物配成 1.0 g/L 的水溶液, 以纯蒸馏水为参比液; 采用 FluoroMax-4P 荧光分光光度计测定荧光聚合物的

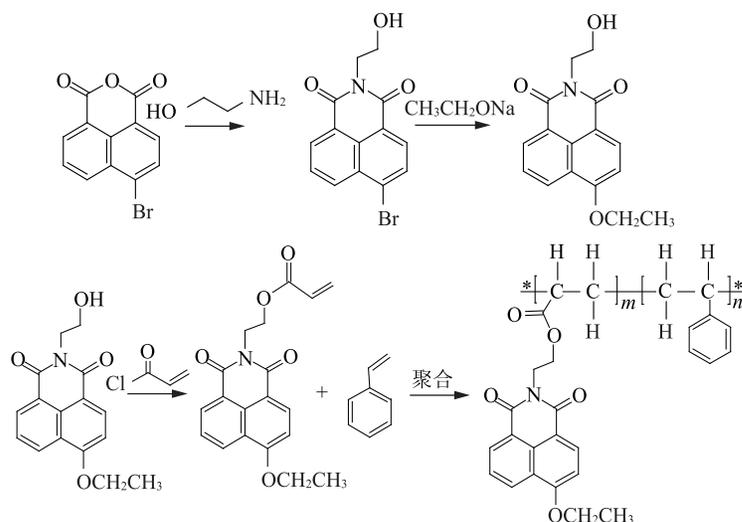


图 2 荧光聚合物合成路线

激发和发射光谱, 将待测物配成 1.0 g/L 的溶液, 并配制一定浓度梯度的溶液测定其荧光发射光谱; 采用 Turbiscan Lab 稳定性分析仪测定荧光聚合物乳液的稳定性; 采用光学接触角测量仪测定荧光聚合物对纸张表面接触角的影响。

2 结果与讨论

2.1 荧光聚合物乳液合成条件的确定

2.1.1 聚合温度

在荧光聚合物乳液聚合的过程中, 温度对荧光聚合物乳液的稳定性影响比较大, 通过一系列不同温度的聚合实验, 进而确定最佳聚合温度, 实验结果见表 1。从表 1 可以看出, 当聚合温度为 90℃ 时, 制得的荧光聚合物乳液在瓶底有大量沉淀, 测得荧光聚合物乳液平均粒径为 445.0 nm, 粒径分布系数 (PDI) 为 0.81, 粒径较大, 而且 PDI 较大, 分布不均匀。聚合温度为 80℃ 时, 平均粒径为 98.2 nm, PDI 为 0.22, 粒径和 PDI 较 90℃ 时小了很多, 静置瓶底有少量沉淀。聚合温度为 70℃ 时, 平均粒径为 52.1 nm, PDI 达到了 0.07, 粒径变小了, PDI 也变得很窄, 静置瓶底无沉淀。粒径分布越均一, 荧光聚合物乳液稳定性越好。而聚合温度为 60℃ 时, 荧光聚合

表 1 不同聚合温度对荧光聚合物乳液粒径的影响

温度/℃	平均粒径/nm	PDI	静置沉淀情况
60	106.5	0.37	较多
70	52.1	0.07	无
80	98.2	0.22	少许
90	445.0	0.81	大量

注 乳化剂用量 5%。

物乳液平均粒径为 106.5 nm, PDI 为 0.37, 粒径变大的同时分布也变宽。综上, 聚合温度为 70°C 时较为适宜。

2.1.2 乳化剂用量

稳定指数 (TSI) 是通过透射光和背散射光的信号直接计算得到的, 反映样品的不稳定性程度, TSI 数值越高, 体系越不稳定。在 70°C 条件下, 通过对不同乳化剂用量的荧光聚合物乳液进行稳定性测试, 得到了荧光聚合物乳液 TSI 值随时间的变化曲线, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 当乳化剂用量为 1% 时, 体系的 TSI 值随着时间不断增大, 而且越到后期增长幅度越大, 所以体系稳定性差; 而当乳化剂用量为 3% 时, TSI 值大幅下降, 但是测试 24 h 后, TSI 值并没有趋于平稳, 还有不断增大的趋势, 所以该荧光聚合物乳液稳定性较差; 当乳化剂用量为 5% 时, TSI 值均小于 1, 而且从 4 h 开始, 乳液的 TSI 值基本没有变化, 体系趋于平稳。故乳化剂较适宜的用量为 5%。

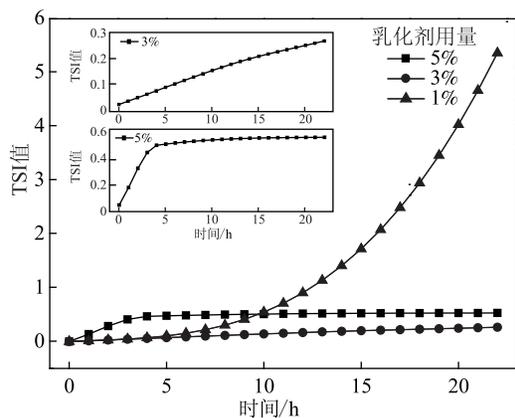
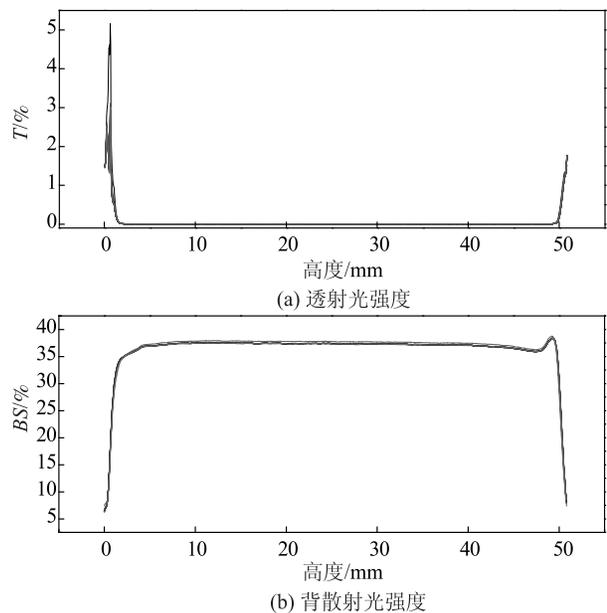


图3 乳化剂用量对荧光聚合物乳液稳定性的影响

图 4 给出了 70°C、5% 乳化剂用量条件下制备的 O/W 型荧光聚合物乳液体系的透射光强度 (T) 和背散射光强度 (BS) 随样品高度的变化曲线。横坐标为荧光聚合物乳液样品高度 (底部高度为 0), 纵坐标分别为透射光强度和背散射光强度, 不同图线代表了不同时间的测试结果。从图 4 中的透射光谱图可以看到, 随着时间的延长, 荧光聚合物乳液体系的瓶底区出现峰值, 属于透射光区域乳液。由于考虑到样品测试室壁面会产生局部反射光干扰背散射光信号, 因此在瓶底区研究透射光强度 T 随时间的变化更为准确^[22]。在该乳液体系中, 透射光谱图左侧的峰显示的是水相下沉过程, 样品测试室底部 2.31 ~ 10.56 mm 处的 T 值随时间升高, 乳液底部发生的是澄清现象。出现这种现象是因为胶束内部的油相浓度减小, 分散

相水下沉所导致。乳液失稳通常有两种原因^[23]: 一是液滴的聚集 (絮集现象) 或液滴的直径变大 (聚并现象), 二是液滴的迁移 (上浮或下沉)。絮集和聚并是不可逆过程, 而上浮和下沉是可逆的。该乳液底部发生的就是第二类失稳, 即胶束迁移, 水相下沉和油相上浮。乳液中部是不透光的浓缩体系, 这个区域 T 值为零, 用 BS 值来考察该区域乳液的变化。样品测试室中部 4.73 ~ 44.89 mm 处的 BS 值随时间几乎不变, 表明其内部没有发生絮集和聚并而是保持稳定状态。在瓶顶处 BS 图有一个峰, 但是由于油相的上浮而产生的现象。以上现象都能够说明该荧光聚合物乳液体系稳定性良好。



注 不同的曲线表示每隔 1 h 对荧光聚合物乳液扫描 1 次的结果。

图4 透射光强度和背散射光强度随样品高度的变化曲线

2.2 荧光聚合物的红外光谱分析

采用 KBr 压片法测定荧光单体制备前后红外谱图, 结果见图 5。从图 5 可以看出, 荧光小分子在 3300 cm^{-1} 处的峰为 —OH 峰, 3000 cm^{-1} 处左边没有不饱和碳的峰, 但是与丙烯酰氯反应后得到的荧光单体在 3300 cm^{-1} 处的峰消失了, 说明 —OH 反应完全, 而且在 3008 cm^{-1} 处出现了一个峰, 是 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和碳的伸缩振动峰。这两个地方都是比较明显的变化, 能够直观地看出来荧光小分子上成功的引入了可聚合双键官能团。

图 6 所示是制得的荧光聚合物的红外谱图。由图 6 可以看出, 3000 cm^{-1} 以上是苯环上 =C—H 的伸缩振动吸收峰和不饱和三嗪环上的 =C—H 伸缩振动吸收峰, 3000 cm^{-1} 以下的吸收峰是饱和碳的伸缩振动

峰, 830、1180、1365 cm^{-1} 处的峰为1, 3, 5-三嗪环骨架振动峰; 1600、1493、1450 cm^{-1} 处的吸收峰是由苯环的 C=C 伸缩振动即骨架变形振动引起的; 755 cm^{-1} 与 697 cm^{-1} 处的双峰是由苯环的 C-H 面外弯曲振动引起的, 说明苯环是单取代; 而且 1650 cm^{-1} 左右没有强的吸收峰说明双键基本完全反应了。以上结果说明了目标产物荧光聚合物已成功制备。

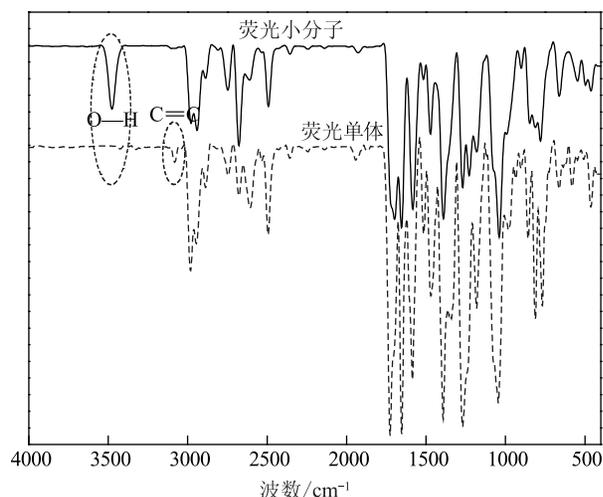


图5 荧光单体制备前后红外光谱图对比

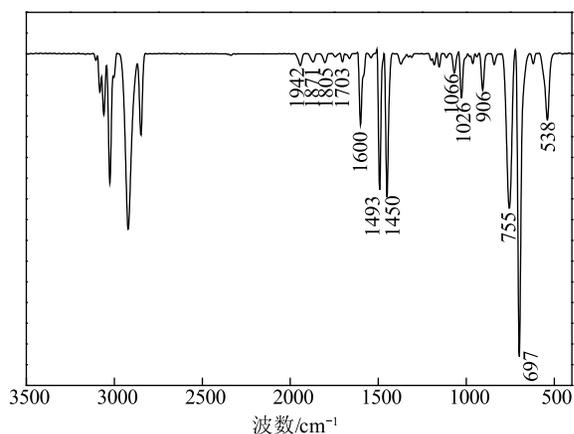


图6 荧光聚合物红外光谱图

2.3 荧光聚合物的相对分子质量测定

通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定 70℃、5% 乳化剂用量条件下制备的荧光聚合物的相对分子质量及其分布, 结果见表2。通过相对分子质量测定, 可以看出荧光聚合物的相对分子质量为 186028, 相对分子质量分布为 1.08, 该荧光聚合物的相对分子质量较大, 且相对分子质量分布较窄, 大小均一。这个结果都可以与粒径分布窄、透射粒子大小均一互相印证。

表2 荧光聚合物 GPC 分析结果

M_n	M_w	M_p	PDI
186028	201202	200032	1.08

2.4 荧光聚合物乳液的透射电镜图

将 70℃、5% 乳化剂用量条件下制备的荧光聚合物乳液稀释 1000 倍后超声分散, 通过透射电镜 (TEM) 观察其形貌, 观察结果见图7。从图7可以看出, 所制得的荧光聚合物乳液颗粒形状呈圆形, 而且形状规范, 边界清晰, 粒径大小均一, 粒径约 50 nm, 与之前所测的平均粒径为 52.1 nm、PDI 为 0.07 基本符合, 这也为荧光聚合物乳液体系稳定性良好提供了条件。因为胶束粒子大多为聚苯乙烯, 透光性差, 所以呈现出来的图像边界清晰。

2.5 荧光小分子和荧光聚合物乳液水溶性对比

将荧光小分子和荧光聚合物乳液分别溶于水中 (浓度为 1 g/L), 自然光条件下得到了图8中的 a 和 b, 再将荧光聚合物水溶液置于紫外灯照射条件下, 得到了图8中的 c。从图8可以看出, a 中的荧光小分子水溶性极差, 溶液浑浊, 且瓶底有沉淀; b 中的荧光聚合物水溶液澄清, 胶束分散均匀, 因为粒径较小, 泛蓝紫色光; c 中的荧光聚合物水溶液在紫外灯照射下能够吸收紫外光发出明亮的蓝光。说明荧光聚合物水性改性成功, 而且具有能抑制纸张返黄的条件,

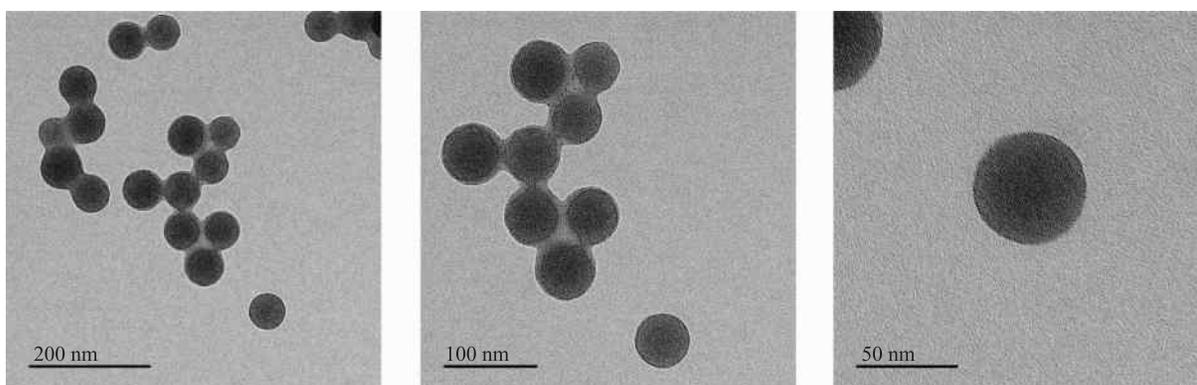


图7 荧光聚合物乳液的 TEM 图

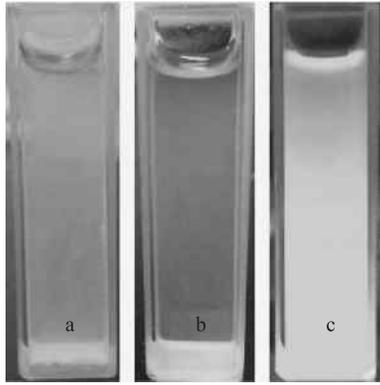


图8 荧光小分子和荧光聚合物乳液水溶液对比

即吸收紫外光、发射蓝光与返黄纸张达到色补偿。

2.6 紫外吸收光谱分析

图9所示是荧光单体与荧光聚合物的紫外吸收光谱图。从图9可以看出，荧光单体的紫外吸收较窄，在340 nm左右有最大吸收峰，而荧光聚合物的紫外吸收范围明显变宽，在340 nm位置处的吸收较荧光单体略低一点。导致这种变化的原因应该是聚苯乙烯自带的共轭双键具有紫外吸收能力，与荧光单体共聚以后，基本上可以达到紫外区全吸收的作用；而且荧光单体上吸电子基较多，在自由基聚合过程中会导致自由基猝灭，因此在荧光聚合物分子中荧光单体的含量一般不高于0.1%，这就导致荧光聚合物的紫外吸收峰强度有所下降。

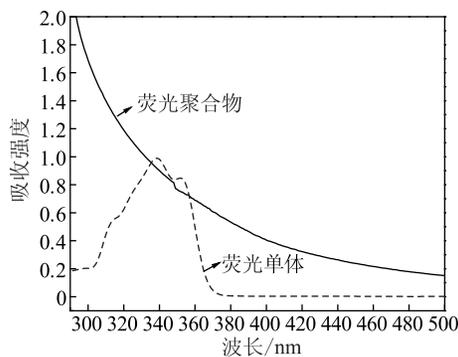


图9 荧光单体与荧光聚合物紫外吸收光谱图比较

2.7 荧光光谱分析

将荧光聚合物乳液调节到1 g/L，通过荧光分光光度计对荧光聚合物水溶液的荧光性能进行了测试，以激发波长扫描发射光谱，再以发射波长扫描激发光谱，最终得到了对称性良好的激发-发射光谱，结果见图10。从图10可以看出，最大激发波长为368 nm，最大发射波长为419 nm，而且荧光发射强度可以达到 1.5×10^7 ，说明荧光聚合物中的发光基团能够吸收320~400 nm范围的紫外光，从基态 S_0 跃迁到激发态 S_1 ，由于分子处于激发态极不稳定，

会在极短的时间内返回基态，过程中会伴随着发光的现象，即有荧光发射，在380~500 nm范围发出光。聚合物的激发发射光谱都呈比较完整的镜像对称，荧光聚合物在紫外光区吸收能量，在可见光区发射，发出蓝色的光，与纸张的黄色光进行色补偿。

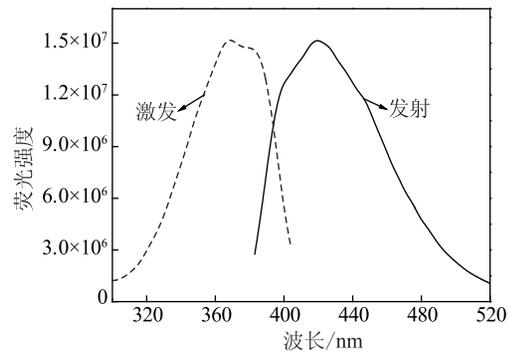


图10 荧光聚合物的激发-发射光谱图

图11所示是荧光聚合物浓度对荧光发射光谱强度的影响。配置一定浓度梯度的荧光聚合物水溶液，固定激发波长不变，扫描发射光谱，所得的发射光谱都遵循一定的规律，随着浓度增大，荧光强度逐渐增强，一般荧光物质都存在浓度猝灭现象，但是制得的荧光聚合物没有发生荧光猝灭现象，这是因为在聚合时大量吸电子基的存在使得聚合过程容易发生自由基猝灭，荧光单体在分子链中含量不高于0.1%，所以不会发生荧光浓度猝灭现象。

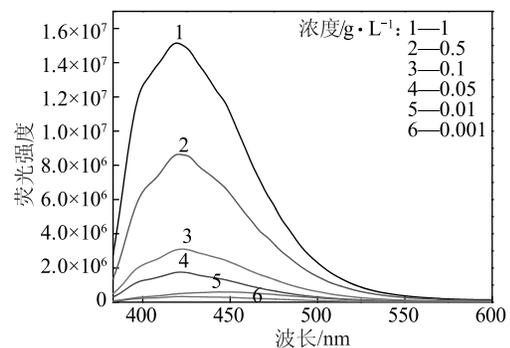


图11 荧光聚合物浓度对荧光发射光谱强度的影响

2.8 荧光聚合物在纸张表面的应用

2.8.1 对纸张接触角的影响

将荧光聚合物乳液涂布于纸张表面，测量接触角，并与空白纸张表面的接触角进行对比，实验结果如图12所示。空白纸张的接触角为 112.99° ，经荧光小分子处理后的纸张接触角为 121.99° ，经荧光聚合物乳液处理过的纸张接触角变为 132.99° ，荧光聚合物涂布前后对比接触角增大了 20° ，说明经过荧光聚合物乳液处理过的纸张表面疏水性明显提高，荧光小分子只能有限提高纸张表面接触角，而荧光聚合

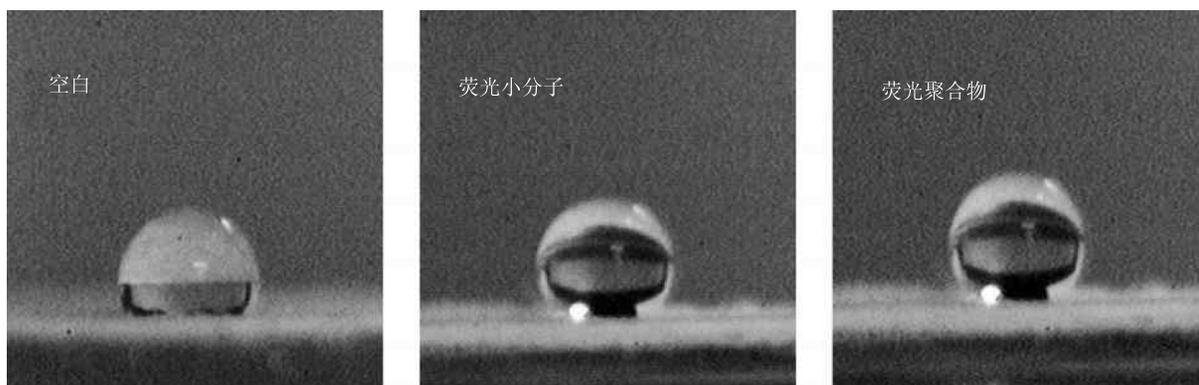


图12 纸张表面处理前后接触角对比

物能够在纸张表面附着形成一层保护膜。表明荧光聚合物乳液在能抑制纸张返黄的基础上,还能增加纸张的耐水性。

2.8.2 对纸张的返黄抑制效果

分别将一定浓度荧光聚合物的淀粉溶液用涂布机在自制的手抄片上均匀地涂布,然后在室内避光风干,并在紫外老化箱中进行加速老化实验,检测其对纸张的返黄抑制效果,实验结果见图13。从图13可以看出,涂布荧光聚合物乳液和涂布荧光小分子对纸张表面白度的提高程度差不多,白度从66.8%分别提高到82.8%和82.3%,涂布荧光聚合物的纸张在老化了48 h后,白度分别比空白纸张和涂布荧光小分子的纸张少下降了8.79和8.08个百分点。整个过程中涂布了荧光聚合物的纸张白度始终远高于空白纸张,这说明了制得的荧光聚合物对纸张返黄的抑制作用比较明显。

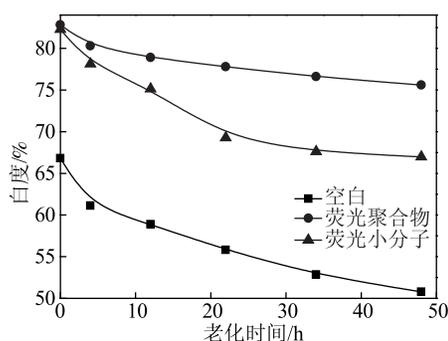


图13 纸张表面处理前后白度随紫外老化时间的变化

纸张返黄的程度采用返黄值(PC值)表示,检测和计算方法参照国家相关标准,计算方法见公式(1)。

$$PC = \left[\left(\frac{k}{s} \right)_t - \left(\frac{k}{s} \right)_0 \right] \times 100 \quad (1)$$

式中, $\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$, k 和 s 分别为光吸收系

数与光散射系数, R_∞ 为测得的纸张白度, 0 表示初始值, t 表示老化时间。

荧光聚合物和荧光小分子对纸张 PC 值的影响见图14。由图14可知,荧光聚合物降低了纸张的初始 PC 值,而且其光稳定性较好,PC 值的增幅最小,经过48 h紫外光老化后,其返黄程度低于空白纸张和涂布荧光小分子的纸张,说明荧光聚合物对纸张返黄有较明显的抑制作用。

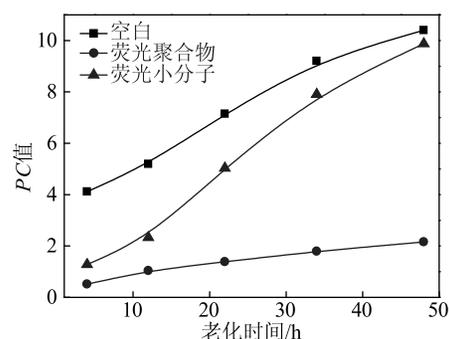


图14 纸张表面处理前后 PC 值随紫外光老化时间的变化

3 结论

通过乳液聚合法制备了荧光聚合物聚苯乙烯荧光乳液,实验优化了荧光聚合物乳液的合成条件。

3.1 70℃、5%乳化剂用量的条件下所制备的荧光聚合物乳液稳定性最好,而且通过红外光谱仪和凝胶渗透色谱仪(GPC)确定了其结构,利用紫外吸收光谱、荧光光谱得出该荧光聚合物具有良好的光学性能。

3.2 涂布了荧光聚合物乳液的纸张表面疏水性能大幅提高,接触角比空白纸张的接触角增大了20°。

3.3 涂布荧光聚合物乳液的纸张初始白度比空白纸张高16.0个百分点;老化48 h后,涂布荧光聚合物乳液纸张的白度分别比空白纸张和涂布荧光小分子的纸张少下降了8.79和8.08个百分点,抑制返黄效果明显。

参 考 文 献

- [1] WANG Jian, ZHOU Xiao-wei, GONG Wei. Study on whitening performance of fluorescent whitening agent used in poplar chemical mechanical pulp[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2010, 25(3): 35.
王 建, 周晓伟, 宫 伟. 杨木化机浆使用荧光增白剂的增白性能研究[J]. 中国造纸学报, 2010, 25(3): 35.
- [2] WANG B, LIANG Z B, LIU Z Y, et al. Synthesis of N-substituted-1, 8-naphthalimide fluorescence[J]. Journal of Zhongshan University: Natural Science Edition, 1997(2): 72.
汪 波, 梁智博, 刘正阳, 等. N-取代-1, 8-萘二甲酰亚胺类荧光物的合成[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1997(2): 72.
- [3] JIANG W, JI J F, WANG H L, et al. Synthesis of new 1, 8-naphthalimide derivatives and their light emitting property[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2008, 28(2): 304.
蒋 伟, 季俊烽, 王华林, 等. 新型萘酰亚胺类衍生物的合成及发光性能的研究[J]. 有机化学, 2008, 28(2): 304.
- [4] GUO Jin-ge, ZHANG Guang-hua, XU Hai-long, et al. Study on synergistic use of water-soluble UVA and naphthalimide fluorescent brighteners in inhibition of yellowing [J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(10): 24.
郭锦鹤, 张光华, 徐海龙, 等. 水溶性紫外线吸收剂与萘酰亚胺荧光增白剂协同使用的抑制返黄研究[J]. 中国造纸, 2012, 31(10): 24.
- [5] ZHANG Guang-hua, GUO Jin-ge, XU Hai-long, et al. Synthesis and application of yellowing inhibitor based on naphthalimide fluorescent brightening agent[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2012, 27(2): 29.
张光华, 郭锦鹤, 徐海龙, 等. 基于萘酰亚胺荧光增白剂的返黄抑制剂的合成及应用[J]. 中国造纸学报, 2012, 27(2): 29.
- [6] Bardajee G R, Li A Y, Haley J C, et al. The synthesis and spectroscopic properties of novel, functional fluorescent naphthalimide dyes [J]. Dyes & Pigments, 2008, 79(1): 24.
- [7] Shaki H, Gharanjig K, Rouhani S, et al. Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2010, 216(1): 44.
- [8] Jia L, Zhang Y, Guo X, et al. A novel chromatism switcher with double receptors selectively for Ag^+ , in neutral aqueous solution: 4, 5-diaminoalkeneamino-N-alkyl-1, 8-naphthalimides [J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45(20): 3969.
- [9] Xu Z, Qian X, Cui J. Colorimetric and ratiometric fluorescent chemosensor with a large red-shift in emission: Cu(II)-only sensing by deprotonation of secondary amines as receptor conjugated to naphthalimide fluorophore. [J]. Organic Letters, 2005, 7(14): 3029.
- [10] Xu Z, Baek K H, Kim H N, et al. Zn^{2+} -triggered amide tautomerization produces a highly Zn^{2+} -selective, cell-permeable, and ratiometric fluorescent sensor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(2): 601.
- [11] Cui L, Zhong Y, Zhu W, et al. A new prodrug-derived ratiometric fluorescent probe for hypoxia: high selectivity of nitroreductase and imaging in tumor cell[J]. Organic Letters, 2011, 13(5): 928.
- [12] Zhang J F, Kim S, Han J H, et al. Pyrophosphate-selective fluorescent chemosensor based on 1, 8-naphthalimide-DPA-Zn(II) complex and its application for cell imaging. [J]. Organic Letters, 2011, 13(19): 5294.
- [13] JIANG W, SUN Y M. Synthesis and optical properties of novel naphthalimide compounds [C]// Wuhan: China Conference on Functional Materials and Applications, 2007.
蒋 伟, 孙岳明. 新型萘酰亚胺类化合物的合成及光学性能的研究[C]// 武汉: 中国功能材料及其应用学术会议, 2007.
- [14] LI H. Synthesis and Performance Study of 3, 4-Disubstituted-1, 8-Naphthalimide Fluorescent Molecular Probes[D]. Qiqihar: Qiqihar University, 2011.
李 辉. 3, 4-二取代-1, 8-萘酰亚胺衍生物荧光分子探针的合成及性能研究[D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2011.
- [15] Aguilerasigalat J, Pais V F, Doménechcarbó A, et al. Unconventional Fluorescence Quenching in Naphthalimide-Capped CdSe/ZnS Nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(14): 7365.
- [16] Lee J F, Hsu L C. Green polymer-light-emitting-diodes based on polyfluorenes containing N-aryl-1, 8-naphthalimide and 1, 8-naphtho-1, 8-diazepine derivatives as color tuner [J]. Polymer, 2009, 50(24): 5668.
- [17] QU B Y. Sulfur-Containing(Oxygen) Fused Naphthalimide DNA Intercalator and Photosensitive Cut-Off Agent and Its Anti-Tumor Application [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2003.
曲宝源. 含硫(氧)稠环萘酰亚胺 DNA 嵌入剂和光敏切断剂及其抗肿瘤应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2003.
- [18] LI Y G. Sulfur-Containing Fulvane Naphthalimide DNA Intercalator and Photosensitive Cut Agent and Its Anti-Tumor Application [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2003.
李永刚. 含硫稠环萘酰亚胺 DNA 嵌入剂和光敏切断剂及其抗肿瘤应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2003.
- [19] SUN Y S, LI Z G, YANG Q, et al. Plasmid DNA cleavage by aminoalkyl naphthalimide-intercalator containing amino groups [J]. Chemistry, 2006, 69(10): 767.
孙元社, 李志刚, 杨 青, 等. 含氨基萘酰亚胺类 DNA 嵌入剂切割质粒 DNA[J]. 化学通报, 2006, 69(10): 767.
- [20] LIN Y J. Design and Properties of Anti-cancer Drugs Targeted by Naphthylamine DNA [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
林彦杰. 萘酰胺类 DNA 靶向抗癌药物的设计及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [21] LIU L J, ZHANG G H, NIU H, et al. Synthesis and properties of four naphthalimide fluorescent brighteners[J]. New Chemical Mate-

- rials, 2011, 39(11): 88.
- 刘丽娟, 张光华, 牛恒, 等. 4种萘酰亚胺类荧光增白剂的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11): 88.
- [22] ZHOU S P, ZHANG J, GE X L, et al. The influence of concentration on the suspension structure and particle sedimentation of TiO₂ [J]. Bulletin of Chinese Ceramic Society, 2009, 28(1): 21.
- 周邵萍, 张杰, 葛晓陵, 等. 浓度对超细钛白悬浮液结构及沉降性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 21.
- [23] Buron H, Mengual O, Meunier G, et al. Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control [J]. Polymer International, 2004, 53(9): 1205.

Preparation of Polystyrene Fluorescence Emulsion and Its Inhibiting Effect on Yellowing of High-yield Pulp

ZHANG Guang-hua LYu Tong* GUO Ming-yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Lab of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi Province, 710021)

(* E-mail: 1151277634@qq.com)

Abstract: Polystyrene fluorescent emulsion was prepared by emulsion polymerization, and its synthesis conditions were optimized. Its structure was determined by FT-IR and gel permeation chromatography (GPC). The optical properties were measured by UV and fluorescence spectra. The contact angle of the paper coated the emulsion was 20° larger than the blank paper, and its whiteness increased by 15.6%. After UV light irradiation for 48 h, compared with the blank paper and the paper coated with micromolecule fluorescent whitening agent, the whiteness reduction of the paper coated with the polymer decreased by 8.79 and 8.08 percentage points, respectively.

Keywords: yellowing inhibitor; fluorescent polymer emulsion; naphthalimide; hydrophobicity

(责任编辑:马忻)

天丝纤维在变压器绝缘纸板中的应用

陈启杰^{1,3} 郑学铭¹ 康美存¹ 黄游宇^{2,3} 郑小玲^{2,3}

(1. 长沙理工大学化学与生物工程学院, 湖南长沙, 410114; 2. 湖南广信科技股份有限公司, 湖南邵阳, 422900;

3. 湖南省特种纸及纸板工程技术研究中心, 湖南长沙, 410114)

摘要: 天丝纤维是一种溶剂型再生纤维素纤维, 研究了天丝纤维原纤化程度及其对浆料性能的影响, 探讨了天丝纤维与针叶木浆配抄对变压器绝缘纸板机械性能和电气性能的影响。研究表明, 天丝纤维容易原纤化, 原纤化程度越高, 纤维变得更加柔软和扭曲, 表面更加粗糙, 分丝帚化越多; 相对 100% 针叶木浆抄造的绝缘纸板, 针叶木浆与天丝纤维配比为 85:15 配抄的绝缘纸板的紧度降低 4.8%, 抗张指数下降 2.9%, 吸油率提高 11.9%, 在空气中的击穿电压提高 5.8%, 在油中的击穿电压提高 25.8%, 天丝纤维显著提高了绝缘纸板的吸油率和电气强度。

关键词: 天丝纤维; 针叶木浆; 绝缘纸板; 电力变压器

中图分类号: TS727

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.28

天丝纤维 (Tencel fibers) 是一种溶剂型再生纤维素纤维, 其生产工艺为: 以木浆为原料, 以 N-甲基氧化吗啉 (NMMO) 为溶剂, 加入适当添加剂和抗氧化剂, 得到较高浓度的溶液, 再在低温水溶液或水/NMMO 体系凝固成形, 最后经拉伸、水洗、去油、干燥和溶剂回收等工序制成^[1]。该工艺中使用的 NMMO 溶剂可循环使用, 回收率达 99% 以上, 无毒、无污染, 是一种绿色环保的纺丝技术。天丝产品使用后可生化降解, 不会对环境造成污染, 被称为 21 世纪的“绿色纤维”。天丝纤维具有独特的性能, 如热稳定性好、耐化学腐蚀、阻隔绝缘性能好、尺寸稳定性好等, 在抄造特种纸领域得到较广泛的应用。陆燕华等^[2]研究了天丝纤维在碱锰电池隔膜中的应用, 天丝纤维的加入可以生产出性能良好的电池隔膜纸; 也研究了天丝纤维在医疗用纸的应用, 制备的天丝医疗用纸性能良好, 适应性强^[3]。单洪琛等^[4]探讨了原纤化程度不同的天丝纤维在电池隔膜、超级电容器隔膜材料领域的应用, 天丝纤维能改善隔膜的孔径结构和吸液性能。陈继伟等^[5]研究了天丝纤维在高精度过滤及分离材料领域的应用, 原纤化的天丝纤维能有效提高纸张的强度性能。陶嘉诚^[6]研究了天丝基锂离子电池隔膜, 制备的 4 种天丝基锂离子电池隔膜性能与商业电池隔膜性能接近。

油浸式电力变压器是输配电力系统的核心设备,

其安全可靠性能对保证电力系统持续稳定工作起着重要的作用^[7-8]。油纸绝缘是油浸式电力变压器的主要绝缘形式, 即利用绝缘油浸渍变压器绝缘纸板, 消除变压器绝缘纸板纤维孔隙产生的气隙, 提高其绝缘的电气强度^[9]。变压器绝缘纸板是油浸式电力变压器用的主要绝缘材料, 具有良好的绝缘性能和机械强度, 通常由硫酸盐针叶木浆通过打浆、上网、成形、热压等工序制备。变压器绝缘纸板的特殊用途要求其必须具备一些不同于其他纸种的特性, 主要为机械性能和电气性能, 机械性能主要指纸板的抗张强度, 电气性能主要指纸板在电场作用下发生的极化、电导、介质损耗和击穿特性^[10]等。本研究将天丝纤维与针叶木浆配抄, 抄造变压器绝缘纸板, 探讨天丝纤维对变压器绝缘纸板机械性能和电气性能的影响。

1 实验

1.1 主要实验原料

天丝纤维, 奥地利兰精 (Lenzing) 纤维公司生产; 加拿大进口硫酸盐针叶木浆 (电工级), 取自湖南广信科技股份有限公司; 变压器油, 克拉玛依 25[#]。

1.2 主要实验仪器和设备

光学显微镜 (CX41, 日本 OLYMPUS), PFI (ZQS₇, 陕西科技大学机械厂), 纤维疏解机 (TD15-A, 通达轻工设备有限公司), 纸页成型器 (TD10-

收稿日期: 2017-08-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31500495); 国家重点研发计划项目 (2017YFB0308200); 湖南省战略性新兴产业科技攻关项目 (2015GK1054)。

作者简介: 陈启杰, 男, 1980 年生; 博士, 副教授; 主要研究方向: 纸基功能材料与纤维改性。

E-mail: chenqjie@126.com

200, 通达轻工设备有限公司), 动态滤水仪 (BRITT Jar, 美国 PRM), 热压试验机 (XLB-0.5MN, 青岛鑫城鸣橡胶机械有限公司), 真空干燥箱 (DZF-6020, 上海精密仪器仪表公司), 电子万能试验机 (CMT-5504-QY, 珠海市三思泰捷电气设备有限公司), 击穿电压测试仪 (HT-150, 桂林电气科学研究院有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 天丝纤维打浆及光学显微镜观察

利用 PFI 磨浆机对天丝纤维进行打浆, 打浆后分别进行纤维长度和浆料滤水性能的检测, 并用光学显微镜观察打浆前后纤维形态的变化。

1.3.2 变压器绝缘纸板的制备

采用纤维疏解机对浸泡好的硫酸盐针叶木浆进行疏解, 然后用 PFI 磨浆机对其进行打浆, 和适当比例的天丝纤维浆料配浆后, 稀释浆料, 用纸页成型器脱水成形, 得到湿纸幅。纸幅抄造过程用水均采用去离子水, 全程不添加任何化学助剂; 多层湿纸幅复合后, 进行热压处理, 设置合适的热压温度和时间, 得到干燥的变压器绝缘纸板试样, 备用。

1.3.3 抗张强度的测定

按照国家标准 GB/T 22898—2008 测定绝缘纸板的抗张强度。试样尺寸为 200 mm × 15 mm, 测试时, 电子万能试验机的夹头初始距离为 100 mm, 拉伸速度为 100 mm/min。

1.3.4 击穿电压的测定

按照国家标准 GB/T 1408—2016, 采用对称不锈钢圆柱电极, 直径 25 mm, 试样直径 50 mm, 试验变压器容量为 50 kVA/50 kV, 试验电压为 220 V, 升压速度为 100 V/s, 分别测定绝缘纸板在空气中和油中的击穿电压值。实验环境温度 (20 ± 3) °C, 相对湿度 (50 ± 3)%。

1.3.5 吸油率的测定

按照国际 IEC 标准 60641—2008, 绝缘纸板在真空箱干燥 24 h, 称量, 然后加入变压器油, 浸渍 6 h, 取出, 称量, 按式 (1) 计算绝缘纸板的吸油率 (X)。

$$X = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_0 为吸油前的纸板质量 (g), M_1 为吸油后的纸板质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 天丝纤维原纤化程度对浆料性能的影响

天丝纤维在水溶液中容易溶胀, 使其在湿态的机

械作用力下容易原纤化^[11]。表 1 为天丝纤维原纤化程度对浆料性能的影响。从表 1 可以看出, 未打浆的天丝纤维平均长度接近 6 mm, 打浆度仅为 13°SR; 在打浆初期, 天丝纤维打浆度上升得较慢, 当打浆转数为 6000 转, 天丝纤维的打浆度仅为 30°SR, 但纤维被迅速切断, 纤维长度显著下降, 天丝纤维的平均长度为 0.68 mm; 在打浆转数超过 6000 转, 天丝纤维的打浆度快速提高, 当打浆转数达到 10000 转, 天丝纤维浆料的打浆度为 62°SR, 天丝纤维的平均长度仅为 0.21 mm。随着打浆的进行, PFI 磨浆机对纤维进行切断并使其细纤维化, 纤维平均长度显著下降, 纤维的湿重也显著下降, 打浆度为 62°SR 的天丝纤维湿重仅为未打浆天丝纤维湿重的 35.4%。

表 1 天丝纤维原纤化程度对浆料性能的影响

PFI 打浆 转数/r	打浆度 /°SR	纤维湿重 /g	滤水速率 /g·(10 s) ⁻¹	纤维平均长度 /mm
0	13	21.53	820	5.89
3000	21	18.76	735	0.97
6000	30	13.54	583	0.68
7000	36	11.17	510	0.41
8000	43	9.53	475	0.36
9000	52	8.64	312	0.27
10000	62	7.61	270	0.21

随着打浆的进行, 天丝纤维浆料的滤水性能变化较大, 未打浆的天丝纤维浆料, 滤水阻力非常小, 滤水速率非常快, 纤维之间没有形成网络结构的阻滞力。当打浆转数为 3000 转时, 浆料滤水性能略有降低, 但滤水速率还是较快, 达到 735 g/10 s。随着打浆程度的进一步提高, 浆料滤水速率逐渐下降, 当打浆转数为 10000 转, 浆料滤水速率仅为原浆的 32.9%。

2.2 不同原纤化程度的天丝纤维的光学显微镜观察

图 1 为不同原纤化程度的天丝纤维的光学显微镜照片。从图 1 可以看出, 不同原纤化程度的天丝纤维形态相差较大。未打浆前, 天丝纤维细长, 表面十分光滑, 无任何分支; 当采用 PFI 磨浆, 转数到 6000 转时, 天丝纤维吸水润胀变软, 纤维表面变粗糙, 有少许的分丝帚化; 随着 PFI 打浆转数到 8000 转, 天丝纤维原纤化程度提高, 纤维变得更加柔软、扭曲, 且纤维的主干变细, 纤维表面更加粗糙且其分丝帚化越来越多, 有利于提高天丝纤维间的结合。

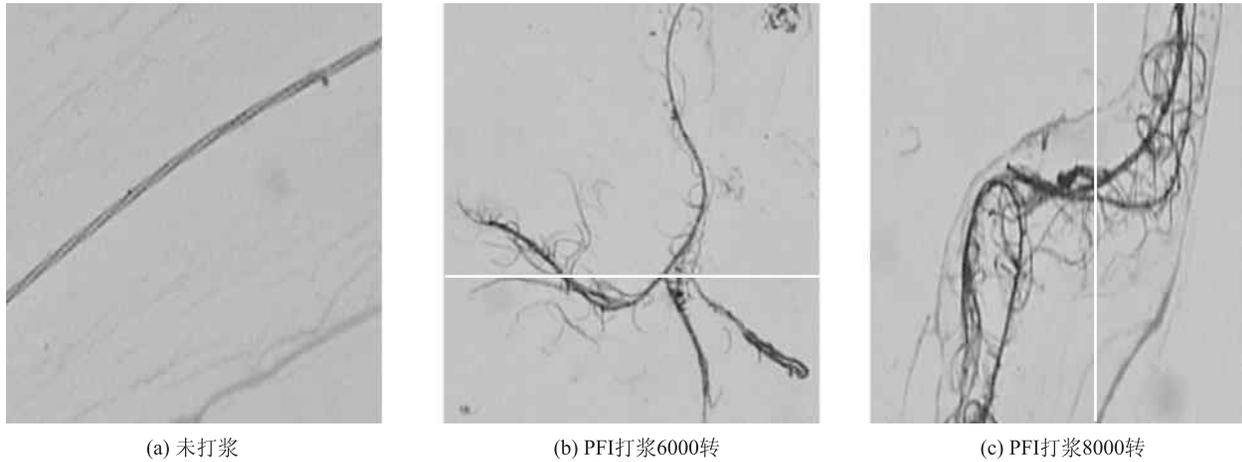


图1 不同原纤化程度的天丝纤维的光学显微镜照片

2.3 不同原纤化程度的天丝纤维对绝缘纸板性能的影响

分别采用100%的不同原纤化程度的天丝纤维抄造绝缘纸板,测定绝缘纸板的紧度、抗张强度、吸油率和击穿电压,结果如表2所示。由表2可知,未打浆的天丝纤维抄造的绝缘纸板纤维间结合力很小,成纸强度低,绝缘纸板很容易被击穿,击穿电压很小(未被测出)。随着天丝纤维原纤化程度的提高,绝缘纸板的紧度略有增大,抗张强度逐渐提高,相对于未打浆天丝纤维抄造的绝缘纸板,当浆料打浆度为43°SR,绝缘纸板抗张指数提高了3.86倍,随着打浆度的继续提高,绝缘纸板抗张指数略有增加。

表2 不同原纤化程度的天丝纤维抄造绝缘纸板的性能

打浆度 /°SR	紧度 /g·cm ⁻³	抗张指数 /N·m·g ⁻¹	吸油率 /%	击穿电压/kV·mm ⁻¹	
				空气中	油中
13	0.54	8.54	—	—	—
30	0.73	30.5	67.3	7.03	25.9
36	0.73	34.1	69.1	14.4	26.4
43	0.75	41.5	72.5	15.7	29.2
52	0.77	43.6	70.1	16.6	27.5
62	0.79	45.3	67.3	15.9	26.9

吸油率是变压器油纸绝缘结构中的一个重要参数,变压器油是介电系数较小的液体电介质,在变压器设备中,绝缘纸的吸油率越大越好。从表2可以看出,天丝纤维抄造的绝缘纸板吸油率较高,随着浆料打浆度的提高,绝缘纸板吸油率先增大而后有所下降,当浆料打浆度为43°SR,绝缘纸板的吸油率达72.5%。随着打浆度的提高,初始阶段,天丝纤维吸水润胀作用增强,绝缘纸板吸油率增大,但随着打浆度进一步提高,纤维细纤维化程度提高,细小纤维增

加,抄造的绝缘纸板的紧度有所提高,而影响其吸油率。

击穿电压是指当作用于绝缘纸板的电场强度达到或超过某一值后,绝缘纸板完全失去绝缘性能而导电时的电压。如表2所示,天丝纤维打浆度为30°SR,绝缘纸板在空气中的击穿电压仅为7.03 kV/mm。随着打浆度的提高,击穿电压增大;当天丝纤维打浆度为43°SR时,绝缘纸板在空气中的击穿电压达15.7 kV/mm,在油中的击穿电压达29.2 kV/mm;浆料打浆度继续提高,对绝缘纸板在空气中的击穿电压影响不大,在油中的击穿电压还略有下降。

综合分析,天丝纤维原纤化程度为浆料打浆度43°SR时,抄造的绝缘纸板的各项性能较好,后续将讨论打浆度为43°SR的天丝纤维浆料配抄硫酸盐针叶木浆对绝缘纸板性能的影响。

2.4 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板性能的影响

2.4.1 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板紧度的影响

紧度是绝缘纸板的一项重要指标,在绝缘纸板的国际标准 IEC 60641—2008 中,对其紧度有明确的规定范围,紧度越大,绝缘纸板的强度性能越好,但其吸油率下降,影响绝缘纸板的电气强度。图2为天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板紧度的影响。由图2可以看出,相同条件下抄造的绝缘纸板,天丝纤维的加入对绝缘纸板的紧度有一定的影响,随着天丝纤维配比的增加,绝缘纸板的紧度逐渐降低。与100%针叶木浆抄造的绝缘纸板相比,当天丝纤维配比达20%,绝缘纸板紧度降低4.9%;当使用100%天丝纤维抄造绝缘纸板,紧度降低8.5%。天丝纤维属再生纤维素纤维,原纤化过程中细小纤维少,成纸紧度

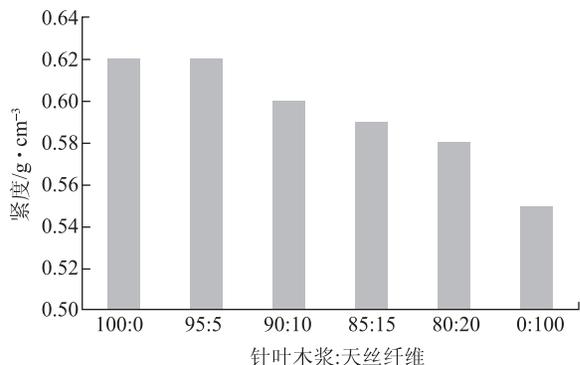


图2 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板紧度的影响

低, 为保证绝缘纸板的紧度要求, 抄造绝缘纸板时天丝纤维比例不能太多。

2.4.2 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板抗张指数的影响

抗张强度是绝缘纸板最重要的机械强度性能指标, 影响绝缘纸板的绝缘老化寿命。一般绝缘纸板的抗张强度越大, 绝缘纸板的绝缘老化寿命越长, 可以延长变压器的使用寿命。图3为天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板抗张指数的影响。从图3可以看出, 天丝纤维配抄针叶木浆抄造绝缘纸板, 随着天丝纤维配比的增加, 绝缘纸板的抗张强度降低, 100%天丝纤维抄造的绝缘纸板的抗张指数仅为100%针叶木浆抄造绝缘纸板的59.2%, 但是添加适量比例的天丝纤维, 对绝缘纸板的抗张指数影响不大。对比100%针叶木浆抄造的绝缘纸板抗张指数, 当针叶木浆与天丝纤维配比为85:15时, 绝缘纸板抗张指数仅下降2.9%; 当针叶木浆与天丝纤维配比为80:20时, 绝缘纸板抗张指数下降6.9%。天丝纤维是溶剂型纤维, 细小纤维少, 成纸间氢键结合力比针叶木浆差, 为保证绝缘纸板的机械强度, 天丝纤维的配比量一般不超过15%。

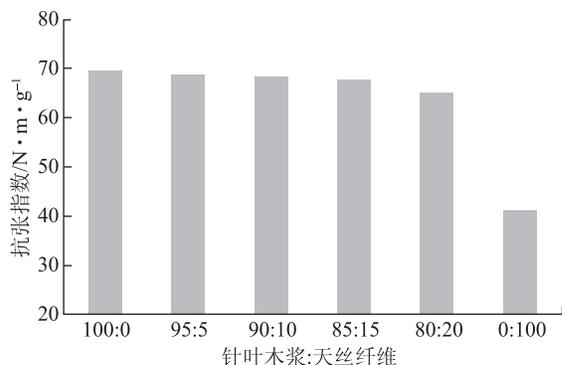


图3 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板抗张指数的影响

2.4.3 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板吸油率的影响

电力变压器绝缘主要采用油纸绝缘, 通过绝缘油

浸渍绝缘纸板, 消除绝缘纸板纤维孔隙产生的气隙, 提高其电气强度。吸油率影响绝缘纸板的相对介电系数, 变压器油是介电系数较小的液体电介质, 一般为2.2, 其介电系数比木质纤维小, 一般纯木质纤维素纤维的相对介电系数为5.1。在变压器绝缘中, 绝缘纸板的吸油率越大越好, 可使复合绝缘体系的介电系数降低^[12]。天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板吸油率的影响如图4所示。由图4可以看出, 天丝纤维的吸油率比针叶木浆高, 100%天丝纤维抄造的绝缘纸板的吸油率比100%针叶木浆抄造绝缘纸板提高了39.7%, 这与天丝纤维抄造纸张的紧度较低有关。随着天丝纤维配比的增加, 绝缘纸板的吸油率逐渐提高, 当针叶木浆与天丝纤维配比为85:15时, 绝缘纸板吸油率达58.1%, 较100%针叶木浆纤维抄造的绝缘纸板提高了11.9%, 有利于降低绝缘纸板油纸绝缘体系的介电系数。

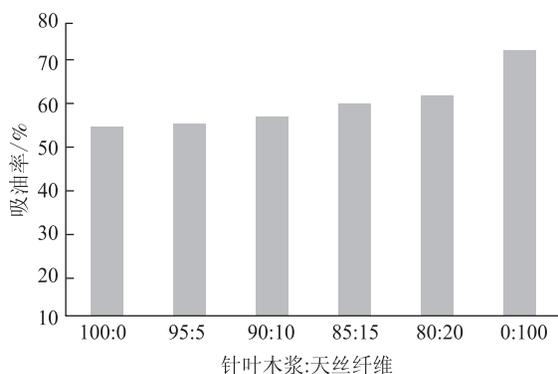


图4 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板吸油率的影响

2.4.4 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板击穿电压的影响

击穿电压反映绝缘纸板被击穿时的电压, 是绝缘纸板最重要的电气性能。图5为天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板电气强度的影响。如图5所示, 绝缘纸板在油中的击穿电压高于在空气中的击穿电压, 绝缘纸板经浸油处理后, 纸板纤维之间的空隙被绝缘油填充, 构成了油纸复合绝缘体系^[13]。随着施加电压的升高, 局部放电首先发生在电场强度最大处的油隙或气隙, 使浸渍的绝缘油分解, 气隙扩大, 放电产生的带电粒子的碰撞作用赶走了绝缘纸板中浸渍的绝缘油, 使绝缘纸板中重新出现孔隙, 随着电压升高放电增强, 绝缘纸板的部分纤维断裂, 形成放电通道, 随着通道的延伸, 油纸绝缘结构最终被击穿, 而未浸渍油的绝缘纸板在空气中的击穿电压仅仅是对绝缘纸板纤维孔隙的击穿, 因此其击穿电压较小。从图5可以看出, 天丝纤维配比的增加对绝缘纸板在空气中的击

穿电压影响不大,当针叶木浆与天丝纤维配比为80:20时,绝缘纸板在空气中的击穿电压比100%针叶木浆绝缘纸板在空气中的击穿电压提高7.8%;天丝纤维的加入,能够显著提高绝缘纸板在油中的击穿电压,100%天丝纤维的绝缘纸板在油中的击穿电压是100%针叶木浆绝缘纸板的1.64倍,当针叶木浆与天丝纤维配比为85:15时,绝缘纸板在油中的击穿电压比100%针叶木浆绝缘纸板在油中的击穿电压提高25.8%,这与天丝纤维抄造的纸板具有好的吸油率有关,吸油率高,油纸绝缘体系越均一,耐击穿能力越好。

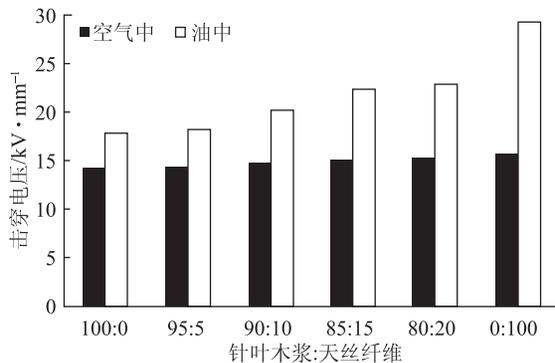


图5 天丝纤维与针叶木浆配抄对绝缘纸板电气强度的影响

综合天丝纤维配比对绝缘纸板机械强度和电气强度的影响分析,针叶木浆与天丝纤维配比为85:15,可以在不显著影响绝缘纸板机械强度的基础上,提高绝缘纸板的吸油率和击穿电压。

3 结论

3.1 天丝纤维容易原纤化,打浆初期,天丝纤维打浆度上升较慢,但当PFI打浆转数高于6000转,天丝纤维的打浆度快速提高;天丝纤维原纤化程度越高,纤维变得更加柔软、扭曲,且纤维的主干变细,纤维表面更加粗糙,分丝帚化越多。

3.2 用100%的不同原纤化程度的天丝纤维抄造绝缘纸板,随着浆料打浆度的提高,绝缘纸板的紧度、抗张指数逐渐增大,吸油率和击穿电压呈现先增后降趋势。当天丝纤维浆料打浆度为43°SR,绝缘纸板在空气中的击穿电压达15.7 kV/mm,在油中的击穿电压达29.2 kV/mm,但其抗张指数低,为41.5 N·m/g。

3.3 天丝纤维与针叶木浆配抄绝缘纸板,对绝缘纸板的紧度、抗张指数、吸油率和击穿电压都有一定的影响。与100%针叶木浆抄造的绝缘纸板相比,当针叶木浆与天丝纤维配比为85:15时,绝缘纸板的紧度降低4.8%,抗张指数下降2.9%,吸油率提高

11.9%,在空气中的击穿电压提高5.8%,在油中的击穿电压提高25.8%,显著提高了绝缘纸板的吸油率和电气强度。

参考文献

- [1] Liu Xingyan, Wang Yuecun. Comparative analysis of structures and properties of Tencel fibers[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2013, 54(6): 33.
刘行燕,王跃存.天丝纤维结构性能对比分析[J].山东纺织科技,2013,54(6):33.
- [2] Lu Yanhua, Wang Hong, Yu Tiaojuan, et al. Study on application of Tencel fiber in alkali-manganese battery separator[J]. Technical Textiles, 2010, 28(9): 14.
陆燕华,王虹,余调娟,等.天丝纤维在碱锰电池隔膜中的应用研究[J].产业用纺织品,2010,28(9):14.
- [3] Lu Yanhua, Tang Baohua, Tang Renwang, et al. Study on the application of Tencel fiber in medical paper production[J]. East China Pulp and Paper Industry, 2011, 42(6): 20.
陆燕华,唐宝华,汤人望,等.天丝纤维在医疗用纸生产中的应用研究[J].华东纸业,2011,42(6):20.
- [4] Shan Hongchen, Wang Yi, Long Jin, et al. Influence of fibrillation of Tencel fiber on absorption performance and pore size of paper[J]. Paper Science & Technology, 2017, 36(1): 12.
单洪琛,王宜,龙金,等.天丝纤维原纤化对纸页吸液性能和孔径的影响[J].造纸科学与技术,2017,36(1):12.
- [5] Chen Jiwei, Wang Xiwen. Study on the fibrillation of Tencel fiber and the performances of Tencel fiber/nonwoven composite[J]. Paper Science & Technology, 2011, 30(3): 25.
陈继伟,王习文.天丝纤维的原纤化及其与无纺布复合性能的研究[J].造纸科学与技术,2011,30(3):25.
- [6] Tao Jiacheng. Study on preparation and properties of Tencel lithium-ion battery separator[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
陶嘉诚.天丝基锂离子电池隔膜的制备与研究[D].上海:东华大学,2016.
- [7] Lundgaard E, Hansen W, Linhjell D, et al. Aging of oil-impregnated paper in power transformers[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2004, 19(1): 230.
- [8] Prevost T, Oommen T. Cellulose insulation in oil filled power transformers: Part I-history and development[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2006, 22(1): 28.
- [9] Chen Qijie, Wei Dongyun, Yan Yongxiang. Lifetime Challenges for the Insulating Pressboard of Power Transformer[J]. Hu'nan Paper-making, 2015(1): 17.
陈启杰,魏冬云,晏永祥.电力变压器绝缘纸板绝缘寿命面临的挑战[J].湖南造纸,2015(1):17.
- [10] Lv Jian, Zhan Huaiyu, Jin Huachun. Power transformer insulation paper: its properties and insulation aging[J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(5): 54.

- 吕 健, 詹怀宇, 晋华春. 电力变压器绝缘纸的性能及其绝缘老化[J]. 中国造纸, 2008, 27(5): 54.
- [11] Yu Tian, Liang Yun, Hu Jian, et al. Fibrillation and Papermaking characteristic of two kinds of cellulose fiber[J]. Paper and Papermaking, 2008, 27(4): 21.
- 于 天, 梁 云, 胡 健, 等. 两种纤维素纤维的原纤化及抄造特性[J]. 纸和造纸, 2008, 27(4): 21.
- [12] Zhu Yinghao. Dielectric coefficient of insulation material[J]. Transformer, 1991(5): 2.
- 朱英浩. 绝缘材料的介电系数[J]. 变压器, 1991(5): 2.
- [13] Tang Chao, Liao Ruijin, Huang Feilong, et al. The Breakdown voltage of power transformer insulation paper after thermal aging [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2010, 25(11): 1.
- 唐 超, 廖瑞金, 黄飞龙, 等. 电力变压器绝缘纸热老化的击穿电压特性[J]. 电工技术学报, 2010, 25(11): 1.

Application of Tencel Fibers in Insulating Pressboard of Power Transformer

CHEN Qi-jie^{1,3,*} ZHENG Xue-ming¹ KANG Mei-cun¹ HUANG You-yu^{2,3} ZHENG Xiao-ling^{2,3}

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hu'nan Province, 410114; 2. Hu'nan Guangxin Technology Co., Ltd., Shaoyang, Hu'nan Province, 422900;

3. Hu'nan Special Paper and Paperboard Engineering Technology Research Center, Changsha, Hu'nan Province, 410114)

(* E-mail: chenqjie@126.com)

Abstract: Tencel fiber is a kind of solvent type regenerated cellulose fiber. The fibrillated Tencel fiber and its influence on the performance of the slurry were studied in this paper, and the influences of different Tencel fiber ratio on the mechanical and electric performances of transformer pressboard were also investigated. The results showed that the Tencel fiber was easy to fibrillate, the higher the fibrillation degree, the fiber became more soft and twisted, more rough surface. Comparing with the insulating pressboard produced with 100% softwood kraft pulp, the density of the insulating pressboard produced with softwood kraft pulp and Tencel fiber in 85:15 ratio was decreased by 4.8%, the tensile index decreased slightly by 2.9%, oil absorption rate increased by 11.9%, the breakdown voltage in the air and in the oil increased by 5.8% and 25.8%, respectively. The Tencel fiber can improve the oil absorption rate and electrical strength when the Tencel fibers was used in the insulating pressboard of power transformer.

Keywords: Tencel fiber; kraft softwood pulp; insulating pressboard; power transformer

(责任编辑:刘振华)

三角形管壁叶片式静态混合器的 结构与流场数值模拟

陈辰^{1,2} 皮成忠^{1,2} 杨镇亮³ 张辉^{1,2,*}

- (1. 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏南京, 210037;
2. 南京林业大学江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京, 210037;
3. 江苏理文造纸有限公司, 江苏常熟, 215536)

摘要: 为满足造纸生产过程通过静态混合器添加各类化学品的发展要求, 同时为解决传统静态混合器的挂浆、破坏某些高分子化学品结构、混合器结构复杂和易堵塞不易清理等问题, 研发了三角形管壁叶片式静态混合器, 其内部特征结构为3个取自管壁的叶片呈120°均匀分布于管壁内侧; 利用FLUENT软件对其工作过程的内部流场进行数值模拟, 并建立一套实验装置以对模拟结果进行验证。FLUENT的流场模拟分析结果表明, 该静态混合器可使内部流场在压力、速度大小和方向、流体湍流情况发生有效变化, 进而使流体物料充分混合; 与目前常用的标准型Kenics静态混合器相比, 三角形管壁叶片式静态混合器具有简单、高效、节能、不易挂浆和不易剪切破坏高分子类化学品结构的特点, 可对流体物料进行分流和混合。

关键词: 三角形管壁叶片; 静态混合器; 结构组成; 混合流场特征; FLUENT; 数值模拟

中图分类号: TS734+.1

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.34

随着人们对纸和纸板性能要求的不断提高, 不同性能的造纸用化学品被添加到抄纸过程中^[1-4]。静态混合器是指在管内没有运动部件、只有静止元件的高效混合设备^[5-6]。不同于动态混合器, 静态混合器是以流体的轴向流动动能为动力、配以管内固定的各种复杂构件的作用, 使流体物料在管内流动时多次产生分割分流、导流旋转、阻隔剪切、碰撞冲击、归并合流等流动方式, 导致流体层流的运动速度梯度增大或者形成湍流及新的层流, 继而使流体物料充分混合^[7]。

自20世纪70年代以来, 国内外已发明的静态混合器不胜枚举^[8-26], 但目前使用率最高的仍是经典的几个模型, 如日本东丽株式会社的hi型混合器、德国巴斯夫公司的巴斯夫型混合器、美国罗斯公司的Ross-ig型混合器、瑞士苏尔士公司的Smv型和Smx型混合器^[24-25]及美国肯尼斯公司的Kenics型混合器^[26]。这些经典模型因结构紧凑、能耗低、性能高、操作灵活性大、流程简单和安装检修方便等优点^[21-22], 仍被广泛应用于化工、造纸、医药、食品、环保、石油和炼油等行业, 其工艺过程囊括液-液、液-气、液-固和气-气等不同形态物料的混合^[3]。

基于计算流体力学(CFD)和计算机技术的发

展, 通过模拟分析, 可更宏观和微观地观察静态混合器的特性及其使用效果, 不仅方便了部件的改进, 简化了操作流程, 而且给出流场的详细信息。现今, 模拟分析已成为研究流体模拟方面的主流方式^[27-36]。

本研究根据抄纸过程中浆料及添加的各种化学品(特别是高分子化学品)的特点, 针对目前被广泛使用的各种静态混合器的不足, 研发了一种新型静态混合器——三角形管壁叶片式静态混合器; 基于CFD, 利用FLUENT软件对该混合器工作过程中的内部流场进行数值模拟, 并建立一套实验装置以对模拟结果进行验证, 为开发新式静态混合器提供了一种新的结构思路及理论支持并给予实验证明。

1 三角形管壁叶片式静态混合器

由于不同性能造纸用化学品的添加, 迫切需要高效、低能耗、不易挂浆和堵塞、不易在流动过程产生剪切作用而破坏某些大分子化学品的结构、易清洗、易制作加工且价低的浆料纤维与化学品悬浮液混合器^[4]。根据国内外静态混合器样式检索查新现状、结合上述需满足的功能特征要求, 本课题组研发了一

收稿日期: 2017-04-05

资助项目: 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金(201615); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)。

作者简介: 陈辰, 男, 1993年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 制浆造纸节能减排技术与装备。

*通信联系人: 张辉, 教授, 博士生导师; 主要研究方向: 制浆造纸节能减排技术与装备; E-mail: zhnjfu@163.com。

种三角形管壁叶片式静态混合器，并已获国家发明专利授权 (ZL201610136778.4)^[37]。

1.1 三角形管壁叶片式静态混合器的结构与工作原理

1.1.1 基本结构

三角形管壁叶片式静态混合器的基本结构如图 1 所示，其包括单元节筒体和固定安装在筒体内壁的叶片。图 1(a) 中实线部分为叶片，虚线或点划线部分为圆管；图 1(b) 为图 1(a) 的轴测图。叶片是由制作筒体所用的管材直接切割形成的三角形管壁叶片，3 片三角形管壁叶片呈 120° 均匀分布在管内壁上，可将流体物料分隔成相互不完全断流的 3 个大致区域。

1.1.2 工作原理

由于叶片的弧形叶面 1 为偏斜转向安装，流体物料在轴向移动的同时，受到叶片的导流作用，其在每块叶片区域内形成向筒内壁方向的偏旋转向，“轴向移动”与“向筒内壁方向的偏旋转向”的结合使 3 个区域流体形成小螺旋涡流前行；当流体离开叶片底面 3 后，各区域流体汇合，在各自原有的惯性流作用下，整体流围绕轴心产生旋转前行流动。如此，流体物料进入下一混合器基本单元节内，继续下一个“逐

渐分隔、旋转、汇合”周期^[38]。

1.2 三角形管壁叶片的制作

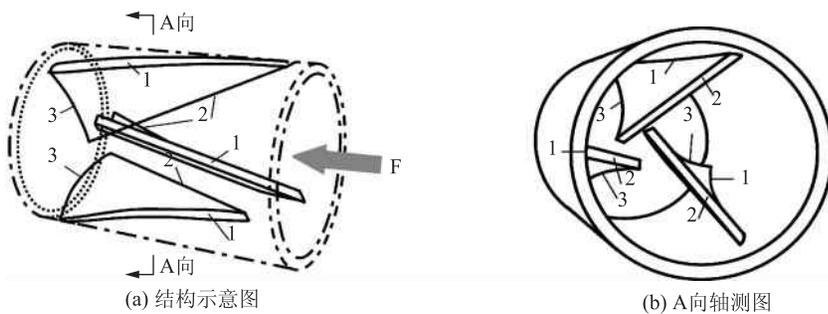
叶片的制作见图 2。参照图 2(a)，取一段圆管（根据叶片设计大小，确定管高度），在管壁上按照虚线切割形成垂直面 2；同时在管壁上按照点划线切割形成弧面 1（弧面 1 各处与筒壁面保持垂直），同时与轴垂直形成底面 3，底面 3 的长度取决于设计的叶片角度和大小；垂直面 2 与底面 3 呈直角。制成的叶片见图 2(b)。在焊接时（见图 2(c)），将弧面 1 与圆管内壁 4 贴合焊接，叶片的直角部分伸悬在管内；3 个叶片呈 120° 均匀分布在内壁上。混合器使用过程中，流体物料的流向如图 2(c) 中的 F 所示。

(1) 图 2 中的垂直面 2 的长度和弧面 1 的弧面长度，决定了底面 3 的长度以及弧面 1 与垂直面 2 形成的夹角（称为切割角 α ）。其中，底面 3 的较佳弧长为 0.083 ~ 0.167 倍的混合节圆筒圆周弧长；切割角 α 在 15° ~ 30° 之间。

(2) 制作叶片时，保持切割面与管壁面间垂直，切割成叶片后保证各面之间形成的棱角平滑；叶片与管壁面焊接后，保持表面平滑。叶片尖端与管壁的“起始焊接接触连接角 β ”（见图 2(c)）为 0°；叶片尖端与筒内壁接触点为 S 点，与底面接触点为 E 点，SE 与筒体轴线形成的 γ 角（见图 2）根据情况可变化，但 $\gamma \leq 60^\circ$ 。

(3) 三角形管壁叶片式静态混合器在使用过程中以基本单元节为基础，每个（或每 2 个）单元节两端加工有法兰，并相互连接，相邻单元节或相邻混合单元的叶片旋向可以改变成反向交错。

(4) 如果混合节圆筒直径较大，或希望在单元节内使流体物料的分隔和



1—与管内壁贴合焊接的三角形叶片的三角边；2—三角形叶片悬空在管筒中间的三角边；3—三角形叶片的底边；F—流体的流向

图 1 三角形管壁叶片式静态混合器单元节结构示意图

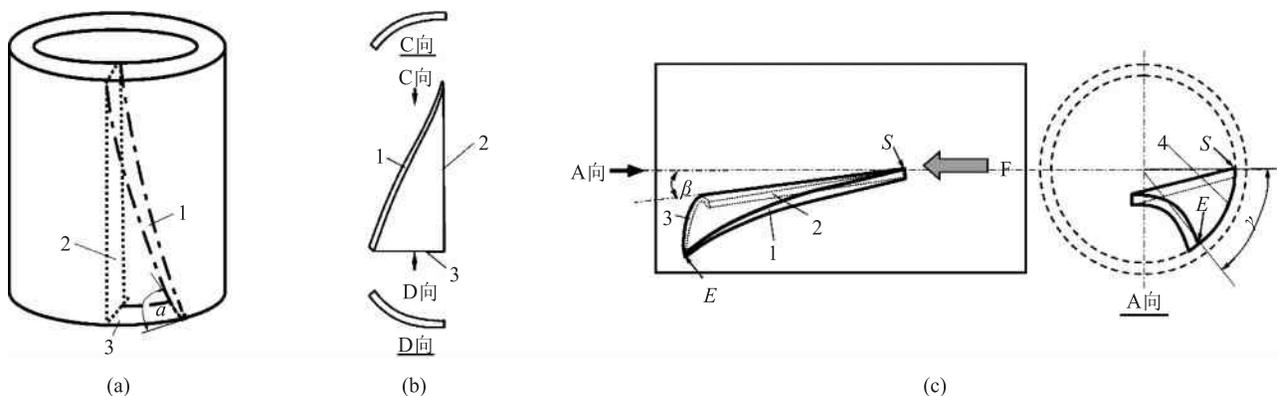


图 2 三角形管壁叶片的制作和安装焊接示意图

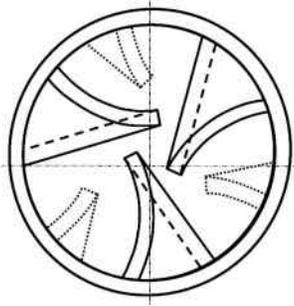


图3 管内壁的3个主叶片两两中间加焊3个小叶片

旋转程度进一步提升,则可再在管内壁的3个叶片两两中间加焊3个小叶片,见图3。

2 三角形管壁叶片式静态混合器内部流场数值模拟

2.1 建立模型

2.1.1 物理模型

三角形管壁叶片式静态混合器数值模拟物理模型如图4所示。

用 Pro/e 软件进行建模时,选取的管道直径为 100 mm。叶片是由筒壁所截取,并且底面 3 的较佳弧长为 0.083 ~ 0.167 倍的混合节圆筒圆周弧长,同时根据设计要求,叶片应定位于管壁内侧。因此,本模拟实验选取单个叶片的弧长为 46 mm,叶片模拟图如图 4(a)所示。为了便于观察管壁内部的流体流场情况,先选择管壁长度为 640 mm,筒体直径为 100 mm,建立的模型图如图 4(b)和图 4(c)所示。

2.1.2 数字建模

针对三角形管壁叶片式静态混合器做出如下假设:混合管中的流体不可压缩并连续,流场分布并不随时间变化,而且温度恒定,无重力影响^[5-6]。

2.2 CFD 网格划分及模拟计算

2.2.1 网格划分

本研究采用 Ansys Workbench 的 CFD 进行网格划分,先使用 Pro/e 软件进行建模,然后导入到 Ansys Workbench 中的 Fluent 功能里,再导入到 Geometry 中对管壁的内部进行“填充”并分别对叶片、管壁、

静态混合器的出口及入口进行选择 and 命名;完成后,保存并打开 Mesh 功能,对此静态混合器的整体和叶片分别进行网格划分,网格划分结果如图 5 所示。

2.2.2 边界条件设置

以水作为流体介质,并选用 k-epsilon 湍流模型,流体进入速度初步定为 5 m/s,流体的其余参数(温度和压力)设定均使用默认值。

2.3 计算结果与分析

2.3.1 流体在静态混合器中的运动轨迹

速度流线图将流场内流体的运动轨迹和方向以流线的形式表示出来,其可以直观地显示出流场内流体的流动情况,包括流体流动方向及流动的总趋势。

三角形管壁叶片式静态混合器内部的流场如图 6 所示,其中,图 6(a)为速度流线图,图 6(b)为 $x-y$ 截面上的速度流线截面图。从图 6 可见,流体在静态混合器内部发生了旋转和混合。由图 6(a)管壁内部流场的速度流线图可知,三角形管壁叶片式静态混合器内部的流场在流动动力的推动下被管壁内部的叶片切割和分隔,随着流体从静态混合器入口处进入以及叶片作用面的增加,流体发生分隔的效果越加明显,直到脱离叶片尾部后发生混合。以上过程显示了静态混合器内部流场的流体在叶片作用下发生的动态变化,该静态混合器可对流体产生混合作用。

2.3.2 流体在静态混合器中的速度分布

流场速度云图可以直观地反映管壁内部流场各部分流体的速度变化情况。图 7(a)为管壁内部 $x-z$ 截面和 $y-z$ 截面处流场速度云图,其上端为静态混合器入口处,下端为静态混合器出口处。由图 7(a)可看出,流体刚进入静态混合器时的速度不变,遇到叶片时,其速度加快。图 7(b)为叶片前端流场速度云图。由图 7(b)可知,流体在初遇叶片时中心部位的速度不变,而在叶片两侧的速度均有提高。图 7(c)为叶片末端的流场速度云图。由图 7(c)可知流体中央部位的速度变化情况,脱离叶片处的流体速度最快,叶片尖端部位的流体速度降低,其他部位的流体

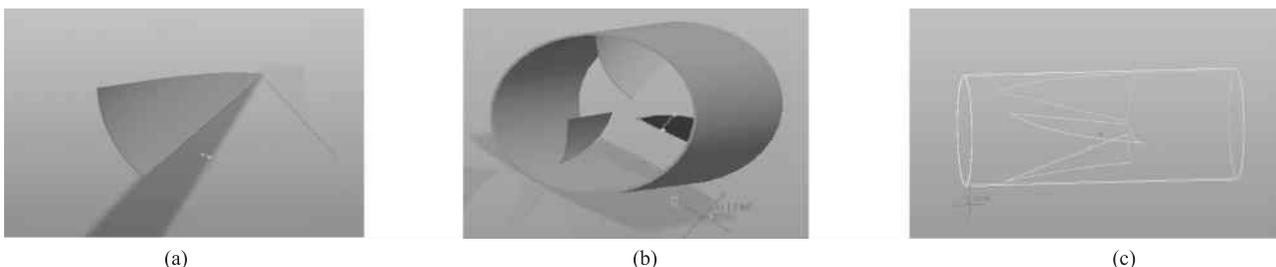


图4 数值模拟物理模型

速度提高。综合对比以上分析可知，在叶片的作用下，同一截面处的流体速度会发生变化，使得同一截面处的流体速度局部加快及局部减慢，正因此种效果使得流体发生翻转和混合。

湍流动能图可直观地反映流体流场的湍流情况，观察图 7(d)，截取图为管壁内部叶片末端的湍流动能图，即流体在即将脱离静态混合器内部的作用部件时所受到的影响。由图 7(d)可知，在混合器内部构件，即 3 个呈 120° 均匀分布的三角形叶片的强制作用下，流体被迫发生了湍流流动，且叶片两侧湍流动能的强度提高效果最明显。

2.3.3 流体在静态混合器中的压力分布

压力云图可宏观地反映流场内压力的变化情况，通过压力变化可了解流体流场的变化情况。本次模拟结果选用 4 组压力云图进行分析，结果如图 8 所示。图 8(a)是流体在静态混合器入口方向上的压力云图。由图 8(a)可知，流体在叶片初始位置的压力最大，随着流体向管壁内部流动，流体压力逐渐减小，表明流体因受到叶片的强制性作用，压力发生了变化。

图 8(b)为静态混合器出口方向上的流体压力云图。由图 8(b)可见，流体在静态混合器出口初始位置的压力最小，然后逐渐增大，直至叶片末端后，压力呈逐步上升趋势。综合比较图 8(a)和图 8(b)可知，管壁内的流体在刚受到叶片的作用时，由于叶片的作用面积小，流体的压力变化不大；随着流体在管壁内部流动的深入，并与叶片的接触面积逐渐增大，叶片对流体的作用逐渐增大。由以上分析可知，流体在叶片的作用下发生了流动的变化。

图 8(c)反映流体刚接触到叶片前端时受到叶片作用而产生的压力变化。由图 8(c)可知流体在叶片两侧压力的增大和减小。

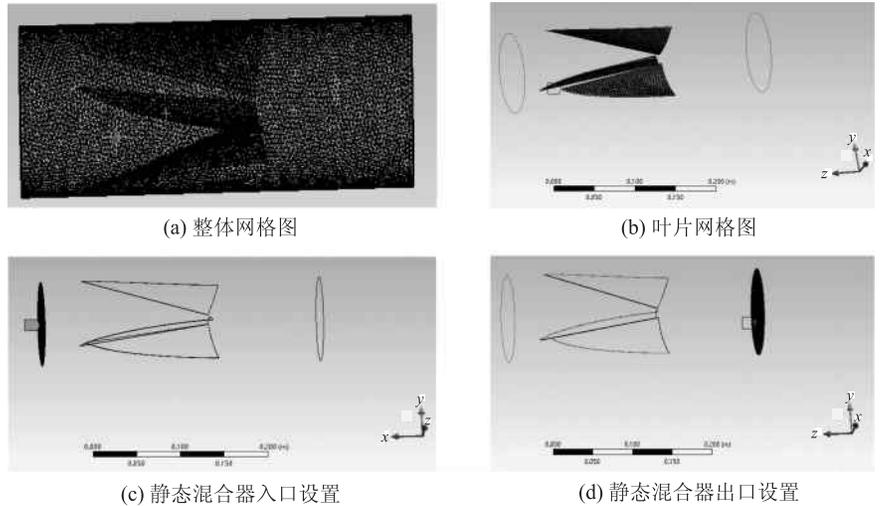


图 5 网格划分结果图

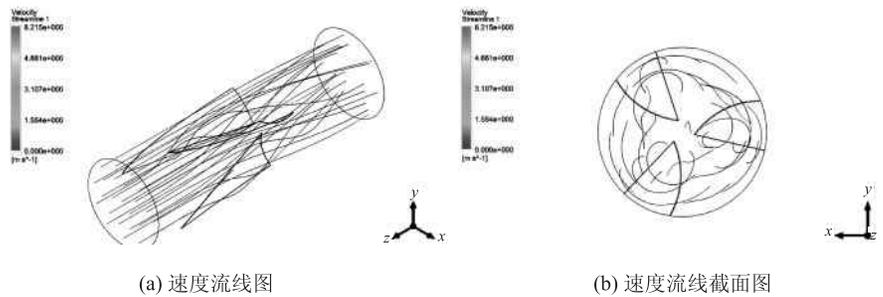


图 6 流体在静态混合器中的运动轨迹

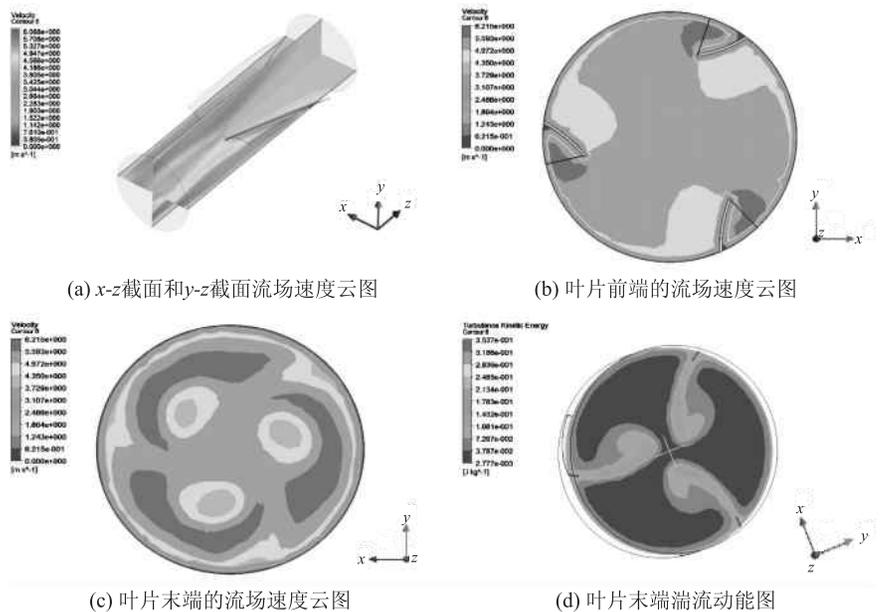


图 7 流体在混合器中速度分布

图 8(d)是流体在经过叶片末端、出流场的压力变化图。与图 8(c)比较可知，流体中央处的压力减小并发生规则变化，在叶片作用以及流体动力的推进下，流体的流动状态发生改变。

综上所述可知，随着流体与静态混合器内部构件

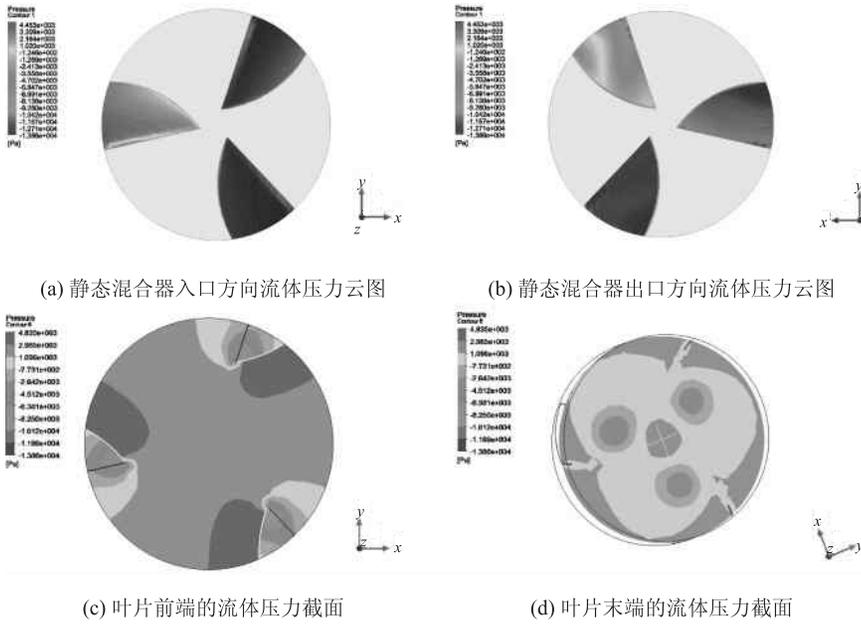


图 8 流体在静态混合器中的压力分布

叶片接触面积的逐渐增加,流体的压力不均匀分布,使得流体发生混合。

2.3.4 轴向变化折线图

为了便于观察静态混合器内部不同部位处流体的变化情况,分别象征性地选择了流场中心部位、靠近叶片部位、叶片末端部位、紧邻叶片部位、叶片中心部位和叶片前端部位这 8 条代表性流线为参考基准(见图 9)并进行数据的采样和观测。

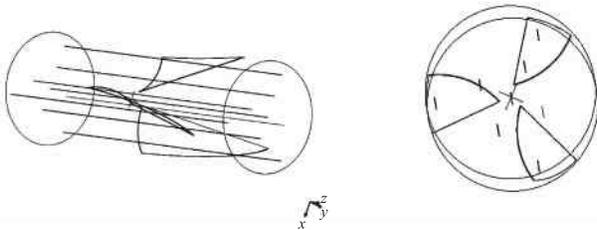


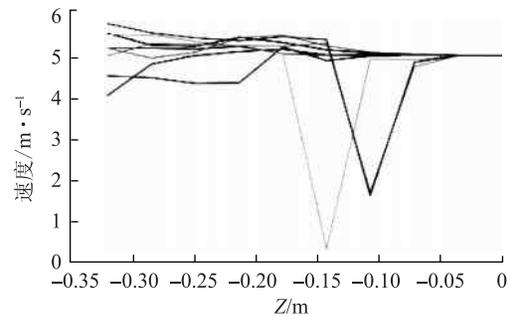
图 9 选取流场中的 8 条代表性流线

静态混合器内流体的速度、压力和湍流动能的变化折线图如图 10 所示。由于静态混合器的入口方向为 z 轴负向,所以图 10 中 x 轴负向为流体的流动方向。

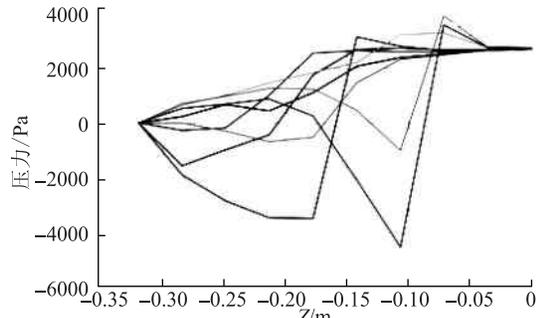
选取的 8 条参考流线所代表位置的流体速度变化情况如图 10(a)所示。由图 10(a)可知,当流体直接作用在叶片上时,3 条参考流线处的速度变化最大,其余没有直接作用在叶片上的参考流线处的速度变化较小。变化最大的折流线显示的是作用在叶片末端的流场速度变化情况,该位置的流场速度较其他位置流场变化明显。总体来看,整个流场以相同的速度进入静态混合器,与静态混合器叶片发生碰撞等直接作用后,在叶片位置的流场速度变化明显,其他位置的流

场速度变化稍小;随后,流体由于在各位置的速度波动而发生的相互碰撞导致整个流场各位置处的速度均有明显变化,进而在叶片末端使流体发生混合。

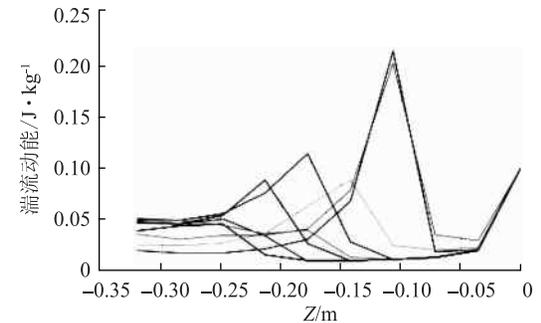
选取的 8 条参考流线所代表位置的流体压力变化情况如图 10(b)所示。由图 10(b)可知,整个流场以相同压力进入静态混合器,直接作用在叶片末端位置处的流场压力变化最大,其余位置的流场压力皆有明显程度的变化;作用在叶片附近处的流场压力先是突变,进而缓慢变小,最后趋于相同。由此可得知,流体的压力在叶片的作用下发生了强制性的变化,同一截面处的压力不同使得流体发生内部的挤压碰撞和混合。



(a) 速度变化折线



(b) 压力变化折线



(c) 湍流动能变化折线

— Serie1 — Serie2 — Serie3 — Serie4 — Serie5 — Serie6 — Serie7 — Serie8

图 10 流体速度、压力和湍流动能变化折线图

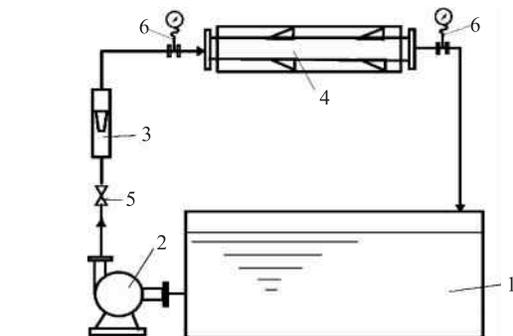
选取的 8 条参考线所代表位置的流体湍流动能变化情况如图 10(c) 所示。由图 10(c) 可知, 流场内首先接触并直接作用在叶片前端位置处的流体湍流动能变化最明显, 其余部位均有明显的湍流动能变化。由此可知, 流体由于受到叶片的切割、分离、混合使得流体内部产生了湍流。

以上内部流场数学模拟获得的图形和数据可直观地反映出流体在三角形管壁叶片式静态混合器内流场不同位置以及整体上发生的速度、压力、湍流动能的变化。由以上分析可知, 三角形管壁叶片式静态混合器内的叶片可以有效地把流体内的流场进行切割、分离并最终使其发生混合, 改变了各位置处流体的速度大小和方向、压力大小及湍流情况, 表明该新型静态混合器不仅结构简单, 而且具有良好的混合效果。

3 实验验证

3.1 实验目的与装置

为了进一步验证本课题组研发的三角形管壁叶片式静态混合器的效果, 建立一套如图 11 所示的实验装置。图 11 中, 4 为被测静态混合器实验单元, 静态混合器有 2 种, 一种为本课题组研发的三角形管壁叶片式静态混合器; 另外一种为标准型 Kenics 静态混合器 (见图 12)^[7], 每种混合器采用 2 个单元节。该套实验装置主要测量流体物料经过静态混合器时的压力降、流速变化及分布、挂浆情况。其中, 小型中浓浆泵型号为 GNF29-2, 流量 1.5 m³/h, 扬程 ≥ 30 m, 转速 960 r/min, 功率 1.5 kW, 进出口直径 33 mm, 配套电机型号 Y100L-6。流量计选为 XS-LDC 纸浆流量计, 流速范围 0.2 ~ 8 m/s。

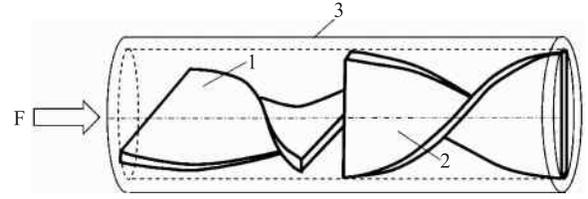


1—不锈钢水箱; 2—小型中浓浆泵; 3—流量计; 4—静态混合器; 5—控制阀; 6—压力表

图 11 三角型管壁叶片式静态混合器效果验证实验装置示意图

3.2 实验方法

物料为经过打浆后的漂白针叶木浆。测定浆液分



1—水平叶片; 2—垂直叶片; 3—混合器管壁

图 12 标准型 Kenics 静态混合器结构原理图

别为 0 (清水)、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 的流体物料经过 2 种静态混合器时的压力降、流速变化及分布、挂浆情况。纸浆泵扬程为 32 m。

压力降通过静态混合器两侧的压力表测定; 流速分布采用实验室用高速摄像机 (Phantom V611, 12 位 SR-CMOS 图像传感器, 分辨率 1280 × 800, 速度 6242 帧/s) 测定, 测定时加入微量的染色纤维; 挂浆情况的分析方法为: 流体物料在静态混合器流经 20 min 后, 将静态混合器拆卸并竖起观察。

3.3 实验效果分析

3.3.1 流体物料在 2 种静态混合器中混合的压力降对比

不同浆浓条件下, 流体物料在 2 种静态混合器中混合前后的压力降如图 13 所示。

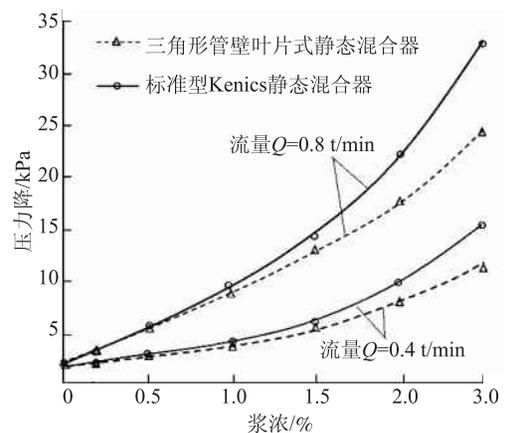


图 13 不同浆浓下流体物料在静态混合器中混合前后的压力降变化曲线

由图 13 可知, 浆液浓度低于 0.5% 时, 流体物料在 2 种静态混合器中混合前后的压力降基本相同; 浆液浓度超过 0.5% 后, 流体物料在标准型 Kenics 静态混合器混合前后的压力降逐渐明显增大 (呈正指数上升, 可判断纸浆出现非牛顿流体特性); 当浆液浓度达到 3% 时, 流体物料在三角形管壁叶片式静态混合器混合前后的压力降比在标准型 Kenics 静态混合器混合前后的压力降低 26%。

3.3.2 流体物料在2种静态混合器中的流速变化与分布对比

浆浓低于0.2%时,流体物料在标准型 Kenics 静态混合器中的流速变化快,且局部湍流(小涡流)范围大;而流体物料在三角形管壁叶片式静态混合器中的流速变化过渡相对平稳。浆浓超过0.5%时,流体物料在标准型 Kenics 静态混合器中的流速变化逐渐减小,局部湍流(小涡流)范围明显收敛,但在叶片平直板口入口处,浆料流动的受阻明显增大。当浆浓高于2%时,流体物料在这2种静态混合器中的混合流速变化相当。本课题组研发的三角形管壁叶片式静态混合器中的流体物料流速变化过渡相对平稳,浆料流动的阻力极小,且浆料流旋转作用更好。

3.3.3 2种静态混合器的挂浆情况对比

浆浓低于0.2%时,标准型 Kenics 静态混合器基本不挂浆,而三角形管壁叶片式静态混合器不挂浆。浆浓超过0.5%时,标准型 Kenics 静态混合器挂浆明显增加,浆浓达3%时,挂浆十分明显;而三角形管壁叶片式静态混合器未出现挂浆现象。

3.3.4 2种静态混合器的混合效果对比

从高速摄像机获得的彩色浆料纤维微观分布图和数据可知,这2种静态混合器的混合效果基本相当。

3.3.5 2种静态混合器对某些高分子化合物的剪切破坏作用比较

众所周知,造纸过程常用助留剂(单元和二元系统)是以高聚物为主。常用的定着剂为聚胺(Polyamine)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(Polydadmac)、聚丙烯酰胺类和聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine)。这些助留剂因絮凝所产生的絮团极易受剪切力作用破坏。纸机上浆系统中产生剪切力最大的设备是冲浆泵和压力筛,为了避免强剪切力破坏絮团,使用助留剂时通常需要把至少一个化学品加在压力筛之后,而不能把所有的助留剂加在压力筛前^[39-40]。

“混合元件叶片的挂浆”即意味着对某些高分子化学品产生“剪切作用”。实验结果表明,标准型 Kenics 静态混合器运行一段时间后有明显挂浆现象,尤其是浆浓较高时,而三角形管壁叶片式静态混合器不挂浆。所以三角形管壁叶片式静态混合器不易对某些高分子化合物产生剪切破坏作用。

4 结论

为满足造纸生产过程越来越多的通过静态混合器

添加各类化学品的发展要求,同时为解决传统静态混合器的挂浆、破坏某些高分子化学品结构、混合器结构复杂和易堵塞不易清理等问题,本课题组研发了三角形管壁叶片式静态混合器。

4.1 三角形管壁叶片式静态混合器是一种创新型静态混合器,其内部构件特征为:混合叶片是直接由制作混合器筒体所用的管材切割形成的三角形管壁叶片,3片叶片呈120°均匀分布在内壁上。如果混合器单管筒直径较大,或者在单元节内希望进一步提升流体物料的分隔和旋转程度,可再在管内壁的3个叶片两两中间加焊3个小三角形叶片。

4.2 FLUENT的流场模拟分析结果表明,该静态混合器基本单元节内能够实现被混合流体物料的“逐渐分隔、旋转、汇合”的变化,从而达到有效均匀混合的目的。

4.3 当浆浓低于0.5%时,流体物料在三角形管壁叶片式静态混合器和标准型 Kenics 静态混合器中混合前后的压力降基本相同;浆浓超过0.5%后,流体物料在标准型 Kenics 静态混合器混合前后的压力降逐渐明显增大(呈正指数上升,可判断纸浆出现非牛顿流体特性);当浆浓达到3%时,流体物料在三角形管壁叶片式静态混合器混合前后的压力降比在标准型 Kenics 静态混合器低26%。

4.4 浆浓低于0.2%时,流体物料在标准型 Kenics 静态混合器中的流速变化快;当浆浓大于2%时,流体物料在这2种静态混合器中的混合流速变化相当。总体上,本课题组研发的三角形管壁叶片式静态混合器中的流体物料流速变化过渡相对平稳,浆料流动的阻力极小,且浆料流旋转作用更好。

4.5 当浆浓低于0.2%时,标准型 Kenics 静态混合器基本不挂浆,而三角形管壁叶片式静态混合器不挂浆。浆浓超过0.5%时,标准型 Kenics 静态混合器挂浆明显增加,浆浓达3%时,挂浆十分明显;而三角形管壁叶片式静态混合器未出现挂浆现象。因此,三角形管壁叶片式新型静态混合器不仅具有良好的混合效果、不易挂浆、对高分子化合物不会产生剪切作用、流阻小,且其方便制造,叶片生产成本低、便于更换和维修。

参 考 文 献

- [1] Shen Yiding. Preparation and Mechanism of Papermaking Chemicals [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999.
沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [2] Guang Hua. Paper chemicals [M]. Beijing: China Petrochemical

- Press, 2000.
- 光 华. 造纸化学品[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [3] Chen Genrong. The present situation and trend of global pulping and papermaking chemicals industry [J]. Paper Chemicals, 2010, 22(5): 3
- 陈根荣. 全球制浆造纸化学品工业发展现状与趋势[J]. 造纸化学品, 2010, 22(5): 3.
- [4] Yao Xianping, Zheng Liping. Present Situation and Prospect of Papermaking Chemicals in China [J]. Fine Chemical, 2005, 22(7): 481.
- 姚献平, 郑丽萍. 我国造纸化学品现状及展望[J]. 精细化工, 2005, 22(7): 481.
- [5] Rauline D, Tanguy P A, Le Blévec J M, et al. Numerical investigation of the performance of several static mixers [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998, 76(3): 527.
- [6] Rahmani R K, Keith T G, Ayasoufi A. Three-dimensional numerical simulation and performance study of an industrial helical static mixer [J]. Journal of Fluids Engineering, 2005, 127(3): 467.
- [7] Hobbs D M, Muzzio F J. The Kenics static mixer: a three-dimensional chaotic flow [J]. Chemical Engineering Journal, 1997, 67(3): 153.
- [8] Han E H Meijer, Patrick D Anderson, Mrityunjay K Singh. Static mixer comprising a static mixing element, method of mixing a fluid in a conduit and a formula for designing such a static mixing element; US, 12/998, 876[P]. 2012.
- [9] Robert S Belser, John R Tark, Charles A Hall, et al. Method and apparatus for producing closed cell foam; US, 1995/012392 [P]. 1996.
- [10] Brian J Gallagher, Christopher J La Riviere, Maurice P Bedard. Medium consistency liquid mixture; US, 08/792, 548[P]. 1999.
- [11] Thomas R Delcourt. Varying annular fluidization zone for increased mixing efficiency in a medium consistency mixer; EP, 19930905978 [P]. 1998.
- [12] Ludwig Schmidmaier, Wolfgang Harttig. Device for producing bored piles; US, 10/642, 568[P]. 2006.
- [13] David L Carver. Mixer apparatus; US, 07/133, 073[P]. 1989.
- [14] Tony King L. Rotary mixer; US, 07/084, 839[P]. 1989.
- [15] Robert Prough J, Louis O Torregrossa. Medium consistency mixer rotor and stator construction; US, 06/607, 309[P]. 1986.
- [16] Gerhard Schwing, Udo Pindras. Mixer for viscous materials, for example for filter cake, pulp or the like; US, 06/098, 824 [P]. 1982.
- [17] Wolfgang Schulz-Hanke, Petra Jakobstroer. Static mixer; US, 11/063, 958[P]. 2009.
- [18] Frank Herbstritt. Coaxial compact static mixer and use thereof; US, 13/201, 349[P]. 2014.
- [19] Zheng Sixian. Introduction and selection of static mixer[J]. Chemical Production and Technology, 2000, 7(2): 33.
- 郑四仙. 静态混合器简介及选用[J]. 化工生产与技术, 2000, 7(2): 33.
- [20] Wang Zongyong, Meng Huibo, Zhang Chunmei, et al. Intra-tube concentric double-helix static mixer; CN, ZL201420073072 [P]. 2014.
- 王宗勇, 孟辉波, 张春梅, 等. Intra-tube concentric double-helix static mixer; CN, ZL201420073072[P]. 2014.
- [21] John Scahill. Catalytic static mixing reactor; US, 13/613, 555[P]. 2014.
- [22] Young Jin Cho, Ji Woong Park. Static mixer for mixing urea aqueous solution and engine exhaust gas; US, 13/808, 759[P]. 2013.
- [23] Wang Xiugang, Guo Wali, Wu Jianhua. The experiment and CFD simulation of liquid-liquid dispersion in static mixer[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2012, 63(3): 767.
- 王修纲, 郭瓦力, 吴剑华. 静态混合器中液液分散的实验及CFD模拟[J]. 化工学报, 2012, 63(3): 767.
- [24] Mickaily-Huber E S, Bertrand F, Tanguy P, et al. Numerical simulations of mixing in an SMRX static mixer[J]. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1996, 63(2): 117.
- [25] Visser J E, Rozendal P F, Hoogstraten H W, et al. Three-dimensional numerical simulation of flow and heat transfer in the Sulzer SMX static mixer [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(13): 2491.
- [26] Hobbs D M, Swanson P D, Muzzio F J. Numerical characterization of low Reynolds number flow in the Kenics static mixer[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(8): 1565.
- [27] Xu Pengbo. Numerical Analysis of Multi-channel Spiral Static Mixer based on Fluent[J]. Technical Development of Enterprises, 2015, 34(10): 6.
- 徐鹏博. 基于 Fluent 的多流道螺旋静态混合器数值分析[J]. 企业技术开发, 2015, 34(10): 6.
- [28] Dou Jing, Zhang Fang, Sha Jiulong, et al. Numerical simulation of slurry flow field in vertical hydraulic pulp Shredder and study of its new slot structure(I)[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2016, 31(2): 34.
- 窦 靖, 张 放, 沙九龙, 等. 立式水力碎浆机内部浆料流场数值模拟及其新型槽体结构的研究(一)[J]. 中国造纸学报, 2016, 31(2): 34.
- [29] Dou Jing, Zhang Fang, Sha Jiulong, et al. Numerical simulation of slurry flow field in vertical hydraulic pulp shredder and study of its new slot structure(II)[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2016, 31(3): 22.
- 窦 靖, 张 放, 沙九龙, 等. 立式水力碎浆机内部浆料流场数值模拟及其新型槽体结构的研究(二)[J]. 中国造纸学报, 2016, 31(3): 22.
- [30] Ye Xudong, Wang Xiaofang, Bi Long. Numerical simulation of SK static mixer based on FLUENT [J]. Modern Manufacturing Engineering, 2006(3): 74.
- 叶旭东, 王小芳, 毕 龙. 基于 FLUENT 的 SK 型静态混合器的数值模拟[J]. 现代制造工程, 2006(3): 74.
- [31] Zhao Jianhua, Huang Cihao, Zheng Xueling. Numerical simulation and experimental study on pressure drop of gas-liquid two-phase flow in static Mixer[J]. Fine Chemical, 2003, 20(5): 317.
- 赵建华, 黄次浩, 郑学岭. 静态混合器气液两相流压降的数值模拟及实验研究[J]. 精细化工, 2003, 20(5): 317.

- [32] Meng Huibo, Wu Jianhua, Yu Yanfang, et al. Numerical simulation of turbulent characteristics of a new static mixer[J]. *Chemical Engineering*, 2008, 36(5): 20.
孟辉波, 吴剑华, 禹言芳, 等. 新型静态混合器湍流特性数值模拟[J]. *化学工程*, 2008, 36(5): 20.
- [33] Wang Zebin, Song Tao, Zhang Chunmei. Selection of turbulence model for SV static mixer numerical simulation[J]. *Chemical Industry*, 2016, 45(1): 166.
王泽斌, 宋涛, 张春梅. SV 型静态混合器数值模拟湍流模型选择[J]. *当代化工*, 2016, 45(1): 166.
- [34] Chen Qifeng, Chen Kefu, Yang Rendang, et al. Numerical simulation of flow of medium consistency pulp suspension in variable diameter tube based on CFD[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2004, 19(2): 96.
陈奇峰, 陈克复, 杨仁党, 等. 基于 CFD 的中浓纸浆悬浮液在变径管内流动的数值模拟[J]. *中国造纸学报*, 2004, 19(2): 96.
- [35] Zhao Jianhua, Huang Cihao. Numerical simulation of SMV static mixer[J]. *Journal of Naval University of Engineering*, 2002, 14(6): 59.
赵建华, 黄次浩. SMV 静态混合器的数值模拟[J]. *海军工程大学学报*, 2002, 14(6): 59.
- [36] Gong Bin, Bao Zhongping, Zhang Chunmei, et al. Effect of number of mixing elements on flow field characteristics of SK static mixer [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2009, 60(8): 1974.
龚斌, 包忠平, 张春梅, 等. 混合元件数对 SK 型静态混合器流场特性的影响[J]. *化工学报*, 2009, 60(8): 1974.
- [37] Pi Chengzhong, Zhang Fang, Li Jinmiao, et al. Triangular tubular vane type static mixer; CN, ZL201610136778[P]. 2016.
皮成忠, 张放, 李金苗, 等. 三角形管壁叶片式静态混合器; CN, ZL201610136778[P]. 2016.
- [38] Zhang Yuansheng. Application of Spiral Plate Static Mixer in Paper Industry and Design of Series of Products[J]. *Light Industry Machinery*, 1986(2): 4.
张元生. 螺旋板式静态混合器在造纸工业中的应用及系列产品设计介绍[J]. *轻工机械*, 1986(2): 4.
- [39] Liu Chuanfu, Sun Runcuang, Ye Jun. Research Progress of Cellulose Adsorbents[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2005, 20(2): 207.
刘传富, 孙润仓, 叶君. 纤维素类吸附剂的研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2005, 20(2): 207.
- [40] Liu Juntai. Development and current situation of paper chemicals at home and abroad(2010—2013 years)(Continued)[J]. *China Pulp and Paper*, 2014, 33(2): 56.
刘军钰. 国内外造纸化学品的发展及现状(2010—2013 年)(续)[J]. *中国造纸*, 2014, 33(2): 56.

Structure of the Triangular Tube-wall-blade Static Mixer and Numerical Simulation of Its Internal Flow Field

CHEN Chen^{1,2} PI Cheng-zhong^{1,2} YANG Zhen-liang³ ZHANG Hui^{1,2,*}

(1. Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037; 2. Jiangsu Co-Innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037;

3. Jiangsu Lee & Man Paper Manufacture Limited, Changshu, Jiangsu Province, 215536)

(* E-mail: zhnjfu@163.com)

Abstract: In order to meet the development requirements of more and more chemicals added through static mixers in papermaking process, and to overcome the shortcomings of traditional static mixer, such as the complex structure of the mixer, the difficulty of cleaning up, common occurrence of plugging and damaging the structure of some added polymer chemicals, a new type of static mixer with triangular tube-wall-blade was developed. The internal structure characteristic of the device was that 3 blades from the tube-wall were evenly distributed on the inner wall of the tube with 120 degrees. The internal flow field in working process was simulated by FLUENT software, and an experimental device was established to verify the simulation results. The flow field simulation analysis of FLUENT showed that the static mixer could make the internal flow field change effectively in pressure, velocity, direction and fluid turbulence, and then mix the fluid material fully. Compared with the commonly used Kenics standard static mixer at present, the new static mixer with the triangular tube-wall-blade was simple, efficient, energy saving, not easy to happen adhering the pulp to the blade and the tube wall, and not easy to destroy the structure of polymer chemicals. It could divert and mix fluid materials.

Keywords: triangular tube-wall-blade; static mixer; structure; mixing flow field characteristics; FLUENT; numerical simulation

(责任编辑:陈丽卿)

基于 PSO 算法的大时滞过程 双自由度内模控制器设计

汤伟^{1,2} 袁志敏² 党世红²

(1. 陕西科技大学工业自动化研究所, 陕西西安, 710021; 2. 陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西西安, 710021)

摘要: 借助双控制器设计技术和粒子群优化 (PSO) 算法, 提出了一种基于 PSO 算法的双自由度内模控制方法, 即 PSO-TDF-IMC, 并用于对大时滞工业过程的控制。该方法的基本思想是: 以时间乘误差绝对值积分 (ITAE) 为目标函数, 运用 PSO 算法, 优化整定 IMC 滤波器时间常数。MATLAB 仿真结果表明, PSO-TDF-IMC 具有算法简单、搜索速度快、效率高等优点, 可明显提高双自由度内模控制系统的设定值跟踪性能和鲁棒性能。

关键词: 大时滞过程; 双自由度 IMC; PSO 算法; 滤波器时间常数优化

中图分类号: TS736; TP312

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.43

大时滞过程作为工业过程普遍存在的控制问题, 受到广泛的关注。内模控制 (IMC) 对大时滞过程具有良好的控制效果, 但常规的 IMC 只有一个自由度, 其不具有使系统的目标跟踪特性和干扰抑制特性同时达到最佳的能力^[1]。基于以上原因, 本研究采用双自由度内模控制 (TDF-IMC), 使系统控制性能达到最佳。然而对于 TDF-IMC 而言, 控制器参数整定是一个重要问题。卫开夏采用 Taylor 级数展开的方法整定参数^[2], 邢卓异等采用幅相裕度参数整定方法优化参数^[3-4], 孙功武等利用最大灵敏度函数整定滤波器时间常数^[5], Kennedy I 等利用时间乘误差绝对值积分 (ITAE) 指标函数对滤波参数呈单峰性的特点, 采用黄金分割法对常规 IMC 参数进行优化^[6]。然而, 上述整定方法计算量大, 往往需根据经验对参数进行试凑整定, 对参数的整定具有一定的盲目性。本研究以 ITAE 为目标函数, 运用粒子群优化算法 (PSO) 对控制器滤波器时间常数进行整定。该算法具有算法简单、搜索速度快、效率高等优点, 其基于 PSO 算法的 TDF-IMC 控制策略避免了参数整定优化的盲目性, 在保证快速性的同时, 确保闭环系统具有良好的跟踪性能和鲁棒性能。

1 控制策略研究

1.1 传统 IMC 控制器设计

传统 IMC 结构框图如图 1 所示。其中, $G_p(s)$ 为

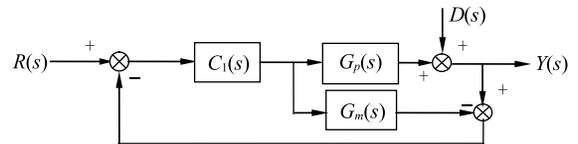


图 1 传统 IMC 简化结构图

被控对象, $G_m(s)$ 为对象模型, $C_1(s)$ 为 IMC 控制器。

通常, 传统 IMC 设计过程分为 2 步。

(1) 将对象模型 $G_m(s)$ 分解为 $G_{m+}(s)$ 和 $G_{m-}(s)$, 即:

$$G_m(s) = G_{m+}(s)G_{m-}(s) \quad (1)$$

其中, $G_{m+}(s)$ 为模型中包含纯滞后和不稳定零点的部分, $G_{m-}(s)$ 为模型中的最小相位部分。

(2) IMC 控制器设计过程中, 为确保系统的物理可实现性, 需在 $G_{m-}(s)$ 的逆上增加滤波器。定义 IMC 控制器为:

$$C_1(s) = G_{m-}(s)^{-1}F(s) \quad (2)$$

式中, $F(s)$ 为低通滤波器, 其最简形式为 $F(s) = 1/(1 + \tau s)^r$, 其中, r 应选择足够大以保证 $C_1(s)$ 的可实现性, τ 为滤波器时间常数, 是内模控制唯一需要调节的参数, 但其值的选取是系统抗干扰性能和鲁棒性能的折中, 本研究采用 TDF-IMC 控制不仅能够有效地解决此问题, 而且几乎不增加 IMC 的设计过程^[1]。

1.2 TDF-IMC 控制器设计

为克服传统 IMC 的缺点, 本研究采用 TDF-IMC

收稿日期: 2017-02-24

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (No. 2012KTCQ01-19); 陕西省重点科技创新团队计划项目 (No. 2014KCT-15)。

作者简介: 汤伟, 博士, 教授; 主要研究方向: 工业过程控制及智能控制。

E-mail: 18392185043@163.com

控制策略,使系统的跟踪性能和鲁棒性能均达到良好的效果。该控制策略的结构框图,如图 2 所示。

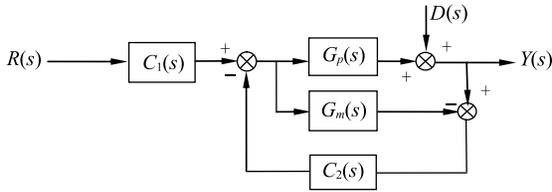


图 2 TDF-IMC 结构框图

图 2 中, $C_1(s)$ 为设定值跟踪控制器, $C_2(s)$ 为干扰衰减控制器。当模型精准时, $C_1(s)$ 和 $C_2(s)$ 的控制作用分离,可采用传统 IMC 设计思路来设计 TDF-IMC。根据式(2)可得:

$$C_1(s) = G_m^{-1} F_1(s) \tag{3}$$

$$C_2(s) = G_m^{-1} F_2(s) \tag{4}$$

式中, $F_1(s) = 1/(1 + \tau_1 s)^r$, $F_2(s) = 1/(1 + \tau_2 s)^r$, τ_1 和 τ_2 为滤波器时间常数,非负整数 r 的取值保证双控制器 $C_1(s)$ 和 $C_2(s)$ 的物理可实现性。

针对工业时滞过程中一阶时滞过程 (FOPDT) 和二阶时滞过程 (SOPDT) 2 个典型过程对象模型,其双控制器 $C_1(s)$ 和 $C_2(s)$ 的具体表达式见表 1,其中滤波器时间常数 τ_1 和 τ_2 为 2 个可调节参数。

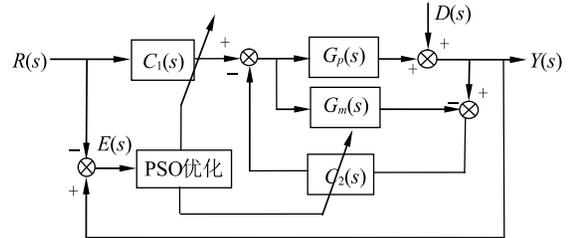
通常情况下, τ_1 的取值是系统响应速度和稳定性之间的折中, τ_2 的取值是干扰衰减和鲁棒性能之间的折中。其滤波器时间常数的整定需要依靠经验,具有一定的盲目性^[1]。

1.3 基于 PSO 算法的 TDF-IMC 控制策略研究

针对双自由度参数优化整定过程的盲目性问题,本研究利用内模控制思想提出了一种基于 PSO 算法的 TDF-IMC 控制策略,即 PSO-TDF-IMC,其控制系统框图如图 3 所示。图 3 中, $R(s)$ 为系统输入; $Y(s)$ 为系统输出; $D(s)$ 为干扰信号; $G_p(s)$ 为被控过程的实际数学模型; $G_m(s)$ 为被控过程的标称模型; $C_1(s)$ 为设置点控制器,用来调整系统的目标跟踪特性; $C_2(s)$ 为抗干扰控制器,

用以调节系统鲁棒性。

PSO 算法以 ITAE 为目标函数,根据社会认知和个体认知不断地更新自己的位置及速度,以此来优化双控制器的滤波器时间常数,从而解决了参数优化的盲目性问题。



注 $E(s)$ 为误差。

图 3 PSO-TDF-IMC 结构框图

2 基于 PSO 算法的滤波器时间常数优化整定

PSO 算法是一种仿生智能优化算法,由 Eberhart 博士和 Kennedy 博士在 1995 年根据鸟群觅食行为提出的用粒子最佳位置来表征最优解的全局优化算法^[7]。由于其结构简单,可快速寻优,因此 PSO 算法在许多领域得到应用。与其他的演化类算法类似,PSO 算法首先要初始化一群随机粒子,通过粒子的速度向量迭代找到最优解^[8-9]。

在每一次迭代中,粒子依据 2 个“极值”个体最优解 ($pbest_{ij}^k$) 和社会最优解 ($gbest_{ij}^k$) 来更新自己。其中,迭代公式为^[8]:

$$v_{ij}^{k+1} = wv_{ij}^k + c_1(pbest_{ij}^k - x_{ij}^k)rand_1() + c_2(gbest_{ij}^k - x_{ij}^k)rand_2() \tag{5}$$

$$x_{ij}^{k+1} = x_{ij}^k + v_{ij}^{k+1} \tag{6}$$

式中,初始化粒子数 $i = 1, 2, \dots, N$; j 表示粒子的第 j 维; k 表示迭代次数; $rand_1()$ 和 $rand_2()$ 表示产生 2 个相互独立的 $[0, 1]$ 的随机数; v_{ij}^k 表示第 i 个粒子在第 j 维第 k 次迭代时的速度; x_{ij}^k 表示第 i 个粒子在第 j 维第 k 次迭代时的位置; w 表示惯性权重; c_1 和 c_2 表示加速度常数。粒子群通过不断更新迭代,

表 1 TDF-IMC 表达式

典型工业时滞过程	对象模型 $G_m(s)$	设定值跟踪控制器 $C_1(s)$	干扰衰减控制器 $C_2(s)$
FOPDT	$G_m(s) = \frac{K}{Ts + 1} e^{-\tau s}$	$C_1(s) = \frac{Ts + 1}{K(\tau_1 Ts + 1)}$	$C_2(s) = \frac{Ts + 1}{K(\tau_2 Ts + 1)}$
SOPDT	$G_m(s) = \frac{K}{(T_1 s + 1)(T_2 s + 1)} e^{-\tau s}$	$C_1(s) = \frac{(T_1 s + 1)(T_2 s + 1)}{K(\tau_1 Ts + 1)^2}$	$C_2(s) = \frac{(T_1 s + 1)(T_2 s + 1)}{K(\tau_2 Ts + 1)^2}$

注 K 为增益, T 为过程时间常数。

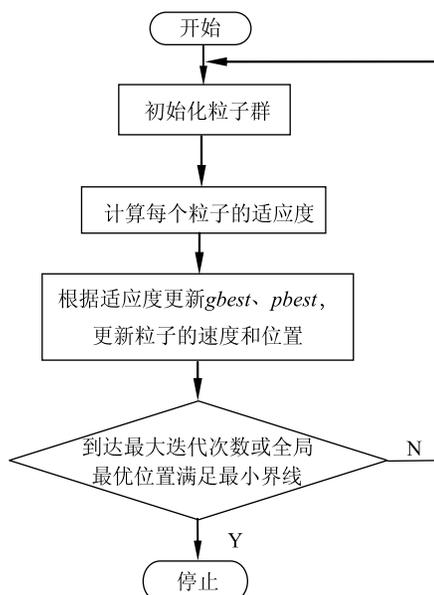


图4 PSO算法流程图

最终得到 $gbest$ 结束运算, 其算法实现框图如图 4 所示。

根据 TDF-IMC 控制策略研究结果, 利用 PSO 算法优化整定 TDF-IMC 控制器参数设计实际上是 j 维函数优化问题, 将问题转换为寻找 2 个最优参数 τ_1 和 τ_2 。PSO 算法可采用实数编码, 对于 2 个参数寻优中的粒子可以直接编码为 $x = [\tau_1, \tau_2]$ 。控制器参数优化的目的为使静差趋于零, 并且有较短的调节时间和较小的超调量。

设初始化种群中粒子数目为 N , 每个粒子的位置又由 IMC 控制策略中 2 个参数决定, 即维数为 2, 因此参数编码的矩阵形式为:

$$P = (2, N) = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{21} \\ \vdots & \vdots \\ \tau_{1N} & \tau_{2N} \end{bmatrix} \quad (7)$$

根据 TDF-IMC 参数经验整定方法得出 τ_1 和 τ_2 的范围为 $[0, 3T]$ 。

大量仿真实验表明, 对于时滞系统, 尤其是时滞较大的系统, 往往可以将 ITAE 指标作为优化的目标函数, 不需要加上控制量的修正^[10]。选取适应度函数为:

$$J = \frac{1}{\int_0^t |e(t)| dt} \quad (8)$$

根据标准 PSO 算法流程^[11-12], 本系统算法实现的具体步骤如下:

(1) 初始化种群规模 $N = 40$ 、确定表征粒子的维数 $j = 2$, 初始化粒子的速度和位置以及相关的常量参数 $c_1 = c_2 = 2$, 最大迭代次数 $iter_max = 40$ 。 ω 为随

着迭代次数的线性递减, 其递减公式见式 (9)^[13], 此时粒子的速度和位置就是个体最优解。

$$\omega = 0.9 - \frac{(0.9 - 0.4) iter}{iter_max} \quad (9)$$

(2) 将初值代入式 (5) 和式 (6) 中得到新的位置和速度, 检验适应度函数 J , 找到新的个体最优解, 并且与社会最优解比较, 若是新的个体极值比上一次的全局最优解更优, 则替换为新的全局极值。

(3) 以此类推, 粒子在空间中不断变异寻找最优解, 直到粒子满足迭代条件。通常情况下, 迭代的终止条件为最大迭代次数, 且计算精度小于要求精度或最优解的最大停止步数 Δt 。否则, 程序回到 (2), 继续寻找。

3 仿真举例及运行情况

3.1 仿真举例

为验证本研究方法的有效性, 以某火炉温度控制系统和油压控制系统为研究对象^[5], 在 MATLAB/Simulink 平台上, 进行仿真研究。油压控制系统为 FOPTD, 该控制系统的传递函数为:

$$G_p(s) = \frac{1}{s+1} e^{-0.5s} \quad (10)$$

火炉温度控制系统为 SOPTD, 传递函数为:

$$G_m(s) = \frac{1}{(10s+1)(5s+1)} e^{-5s} \quad (11)$$

运用经验整定方法 (EM-TDF-IMC)、基于最大灵敏度函数的双自由度 IMC 整定方法 (Ms-TDF-IMC) 以及 PSO-TDF-IMC 分别对 FOPTD 和 SOPTD 的滤波器时间常数 τ_1 和 τ_2 进行优化整定, 结果如表 2 所示。

表 2 不同整定方法得到的滤波器时间常数

整定方法	FOPTD		SOPTD	
	τ_1	τ_2	τ_1	τ_2
EM-TDF-IMC	1.468	2.975	1.952	4.576
Ms-TDF-IMC	1.6579	2.0729	1.4142	3.4364
PSO-TDF-IMC	0.8904	1.0223	0.85717	0.82264

通常, 工业现场存在很多可测或不可测的扰动因素^[14]。在 FOPTD 系统中, 实验仿真采用单位阶跃信号为输入信号, 将 40% 单位阶跃信号作为扰动信号并在 $t = 25$ s 时加入系统中。FOPTD 系统的控制效果见图 5。

由图 5 可知, 与 EM-TDF-IMC 及 Ms-TDF-IMC 整定方法相比, PSO-TDF-IMC 的调节时间及响应时间

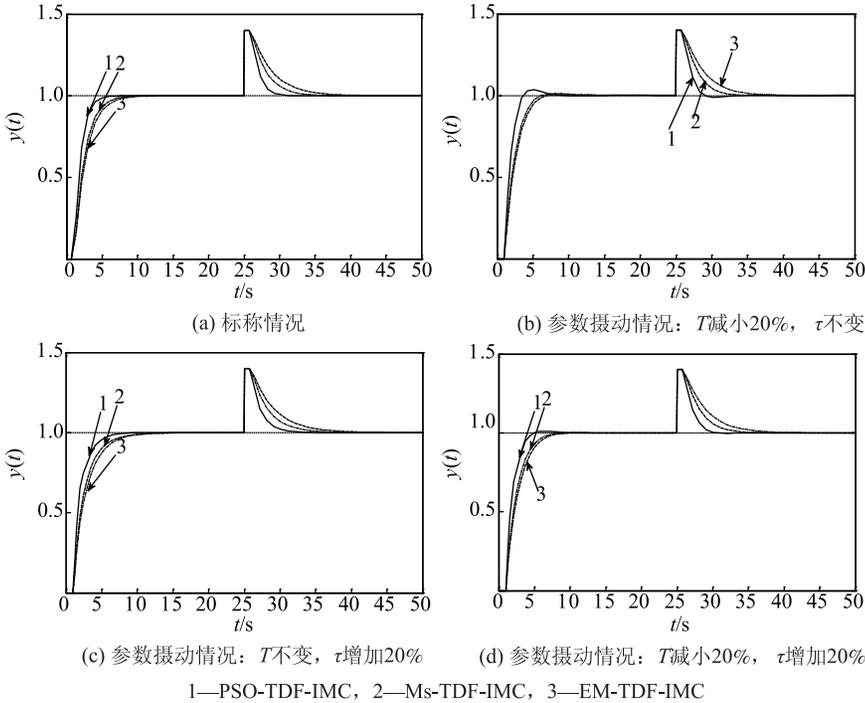


图 5 FOPTD 系统阶跃响应曲线图

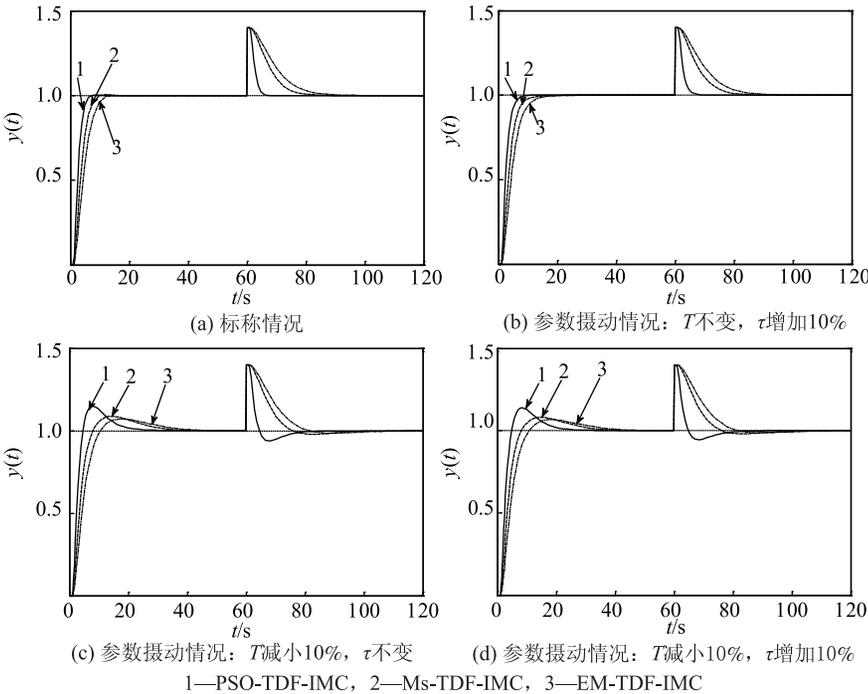


图 6 SOPTD 系统阶跃响应曲线

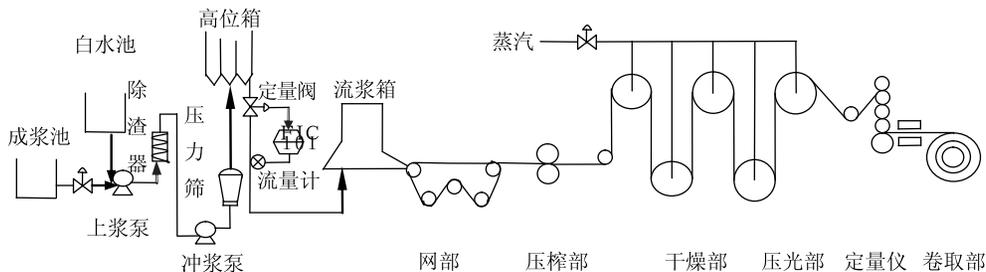


图 7 长网纸机抄纸过程工艺流程图

均明显缩短,且在干扰过程中能够迅速回到设定值。可见,PSO 算法起到了明显的优化作用。在控制系统的设计过程中,难免会出现模型失配的问题,即模型摄动。仿真结果表明,PSO 算法优化的 IMC 参数在模型摄动幅度为 20% 时,控制器依旧能够表现出良好的控制功能,响应时间及调节时间明显缩短。

针对 SOPTD 系统,采用单位阶跃响应为输入信号,在 $t = 60\text{ s}$ 时加入 40% 单位阶跃信号作为扰动信号,运用 3 种方法优化整定滤波器时间常数,结果如表 2 所示。

SOPTD 系统的控制效果如图 6 所示。由图 6 可知,与 EM-TDF-IMC 及 Ms-TDF-IMC 整定方法相比,基于 PSO-TDF-IMC 的控制效果具有明显的优势。针对模型摄动,仿真结果表明,PSO 算法优化的 IMC 参数在模型摄动幅度为 10% 时,虽然前期出现一些超调,但其控制器响应速度快,且依旧能够表现出良好跟踪性能和鲁棒性能。

3.2 实际投运情况

PSO-TDF-IMC 控制策略已成功应用于我国涂布白板纸基地浙江富阳春江造纸工业园区的某造纸厂涂布白板纸生产线的纸张定量控制系统。该纸机长期生产 250 g/m^2 的 A 级涂布白板纸,一等品的定量波动指标要求是 $-7 \sim 6\text{ g/m}^2$ 。图 7 为长网纸机抄纸过程工艺流程图。混合浆被打入成浆池,被清水和白水稀释成规定浓度的纸浆,再与明矾等混合,经除渣器、压力筛、高位箱和流浆箱后上网,

再经压榨、干燥、施胶、压光和卷取得到成品纸。纸张定量检测点（定量仪处）与执行机构（定量阀）之间距离较长，因此抄纸过程是一个大时滞过程^[15-16]。本研究提出的 PSO-TDF-IMC 控制策略能有效解决生产过程中存在的定量控制回路大时滞、非线性、多干扰、时变等控制难点。

通过常用的阶跃响应曲线法对造纸厂的定量控制回路进行建模，得到其 FOPTD 数学模型^[15]为：

$$G(s) = \frac{Y(s)}{R(s)} = \frac{1.7}{30s + 1} e^{-80s} \quad (12)$$

利用 PSO-TDF-IMC 对系统滤波器时间常数进行整定优化得： $\tau_1 = 15.0858$ ， $\tau_2 = 34.0071$ ，再经过现场调试，调整纸机抄前池浆浓、流浆箱浆网速比等参数，得到如图 8 所示的运行结果。

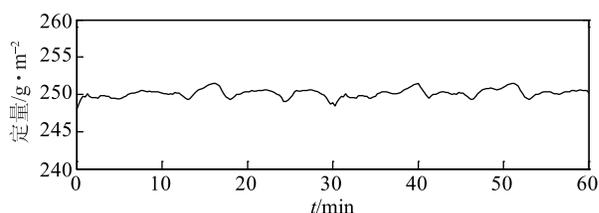


图 8 稳定工况下定量纵向变化曲线

在自动控制运行状态下，白纸板机纸张定量波动范围变为 $\pm 2 \text{ g/m}^2$ （产品合格标准要求为 $-7 \sim 6 \text{ g/m}^2$ ），大大地改善了控制品质，明显提高了产品质量，带来了可观的经济效益。

4 结 语

本研究结合内模控制（IMC）和双自由度（TDF）控制的优点，设计了一种 TDF-IMC 控制器。提出了基于 PSO 算法的滤波器时间常数整定优化方法，即 PSO-TDF-IMC，通过 MATLAB 仿真分析验证了该方法的有效性。该控制策略避免了跟踪性能和鲁棒性能需要折中的矛盾，解决了滤波器参数选取盲目性的问题。同时研究了过程模型参数摄动时，系统的鲁棒性能和抗干扰性能，对控制器的设计提供了一定的理论指导。实际运行中，PSO-TDF-IMC 控制策略也满足了生产及工艺的要求。

参 考 文 献

- [1] JIN N, HENG H Y. Investigation of Internal Model Control Based on the Relay Feedback[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2006(S3): 1913.
金妮, 何宏源. 基于继电器反馈的内模控制方法研究[J]. 仪器仪表学报, 2006(S3): 1913.
- [2] WEI K X. The Application of Taylor Series in IMC-PID Parameters Tuning[J]. Journal of Xuzhou Normal University: Natural Science, 2003(3): 30.
卫开夏. Taylor 级数在 IMC-PID 控制器参数整定中的应用[J]. 徐州师范大学学报: 自然科学版, 2003(3): 30.
- [3] XING Z Y, ZHU Q D, DING Y. Two-degree-of-freedom IMC-PID Design of Missile Servo System Based on Tuning Gain and Phase Margin[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2006(3): 404.
邢卓异, 朱齐丹, 定宇. 基于幅相裕度参数整定的二自由度 IMC-PID 导引头伺服系统设计[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2006(3): 404.
- [4] Kaya I. Two-degree-of-freedom IMC structure and controller design for integrating processes based on gain and phase-margin specifications [J]. IEEE Proceedings-Control Theory and Applications, 2004, 151(4): 481.
- [5] SUN G W, NIE H W, SU Y X, et al. Research on two-degree-of-freedom IMC-PID Control for Time-delay Systems [J]. Application Research of Computers, 2014(8): 2357.
孙功武, 聂红伟, 苏义鑫, 等. 时滞系统的二自由度 IMC-PID 控制研究[J]. 计算机应用研究, 2014(8): 2357.
- [6] Kennedy J, Eberhart R. Particle swarm optimization in Process[C]// IEEE Int. Conf. Neural Networks. Perth, Australia, 1995.
- [7] Turki Y Abdalla, Abdulkareem A. PSO-based Optimum Design of PID Controller for Mobile Robot Trajectory Tracking[J]. International Journal of Computer Applications, 2012(6): 30.
- [8] LIU J H, LIU G M, YANG R H, et al. Analysis of Interactivity and Randomness in Particle Swarm Optimization [J]. Acta Automatica Sinica, 2012(9): 1471.
刘建华, 刘国买, 杨荣华, 等. 粒子群算法的交互性与随机性分析[J]. 自动化学报, 2012(9): 1471.
- [9] LIU Y M, SUI C L, ZHAO Q Z. Dynamic Multi-swarm Particle Swarm Optimizer Based on K-means Clustering and Its Application [J]. Control and Decision, 2011, 26(7): 1019.
刘衍民, 隋常玲, 赵庆祯. 基于 K-均值聚类的动态多种群粒子群算法及其应用[J]. 控制与决策, 2011, 26(7): 1019.
- [10] LIU J. Application of Improved Particle Swarm Optimization Algorithm in PID Controller Parameters Optimization for Main Steam Temperature System [J]. Computers and Modernization, 2009(12): 29.
刘娇. 改进 PSO 算法在主汽温系统 PID 参数优化中的应用[J]. 计算机与现代化, 2009(12): 29.
- [11] JIAO S M, TAN Y L, SANG S J. PID Controller Parameters Optimization of the Main Steam Temperature System Based on Improved Particle Swarm Optimization [J]. Journal of North China Electric Power University, 2012(12): 9.
焦嵩鸣, 谭雨林, 桑士杰. 基于改进粒子群算法的主汽温控制系统 PID 参数优化[J]. 电力科学与工程, 2012(12): 9.
- [12] HUANG S Z, HUANG T K. Application of Improved Particle Swarm Algorithm on Controlling of Water Turbine Generator [J]. Computer Simulation, 2012(4): 345.
黄胜忠, 黄天开. 一种改进粒子群算法在水轮机控制中的应用[J]. 计算机仿真, 2012(4): 345.
- [13] CHEN J, LI Y, JIANG W. Application of Particle Swarm Optimiza-

- tion in PID Parameter Optimization[J]. Automation and instrumentation, 2010(6): 72.
- 陈杰, 李勇, 江维. 微粒群算法在 PID 参数优化中的应用[J]. 自动化与仪器仪表, 2010(6): 72.
- [14] ZHANG Y, ZHU H C, WANG L C. Study of Internal Model Control for Three-tank Experimental Systems [J]. Control Engineering of China, 2016(1): 59.
- 张英, 朱宏超, 王丽超. 三容实验系统内模控制研究[J]. 控制工程, 2016(1): 59.
- [15] JIANG X J, YANG J Q, LI Y C, et al. The Application of Fuzzy Auto-tuning PID in the Paper Basis Weight Control[J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2009, 37(1): 14.
- 蒋向军, 杨建桥, 李英春, 等. 模糊自整定 PID 在造纸定量控制中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2009, 37(1): 14.
- [16] TANG W, SHI J S, WANG M X. Auto-tuning PID for Large Time-delay Processes and Its Application to Paper Basis Weight Control [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 36(4): 559.

Two-degree-of-freedom IMC Design Based on PSO Algorithm for Large Time Delay Process

TANG Wei^{1,2,*} YUAN Zhi-min² DANG Shi-hong²

(1. Industrial Automation Institute, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi Province, 710021;

2. College of Electric and Information Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi Province, 710021)

(* E-mail: 18392185043@163.com)

Abstract: With the aid of two-controller design technique and particle swarm optimization(PSO) algorithm, a two-degree-of-freedom(TDF) internal model control(IMC) method based on PSO algorithm was proposed, which was suitable for large time delay process. The basic idea of this method was illustrated as follows: taking integral time absolute error(ITAE) as target function, the TDF-IMC filtering time constants were optimized by PSO algorithm. It was indicated by MATLAB simulation results that the proposed TDF-IMC method based on PSO algorithm had such advantages as simplicity for algorithm, fast searching speed and high efficiency, which could improve the setpoint tracking performance and robustness of the TDF-IMC system.

Keywords: large time delay process; two-degree-of-freedom IMC; PSO algorithm; filtering time constant optimization

(责任编辑:陈丽卿)

交流伺服系统在复卷机设计中的应用

胡向明 舒志兵* 刘康

(南京工业大学电气工程与控制科学学院, 江苏南京, 211800)

摘要: 针对部分复卷机控制系统设备混杂导致的设备兼容性低、维护费用高及间接张力控制等问题, 设计了一套新的交流伺服系统, 并加入直接张力控制, 通过复合张力控制来实现纸卷张力实时控制; 结合退卷机机械结构图, 介绍了恒张力退卷原理; 采用新的交流伺服系统可对上下复卷辊进行负荷分配控制, 实现上下复卷辊输出转矩的控制及确保驱动力输出的稳定, 从而保障复卷机构的安全运行; 实际运行结果表明, 交流伺服系统的稳定性良好。

关键词: 交流伺服系统; 复卷机; 复合张力控制; 负荷分配

中图分类号: TS734+.7

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.49

随着人们对纸张需求的日益提高, 复卷机亦需不断改进, 以适应更加苛刻、复杂、节能优化的工艺要求^[1], 从而提高生产效率。针对部分复卷机控制系统设备混杂及张力控制响应慢, 造成设备维护难、控制难、生产效率低等问题, 本研究运用 LUST 公司的 Lti-MO CM 整套交流伺服系统, 结合复合张力控制, 以确保复卷机控制系统张力控制的稳定, 解决原复卷机控制系统存在的纸幅松弛或断裂问题, 提高设备兼容性 & 产品质量, 从而提高生产效率、降低生产成本。

1 交流伺服系统总体设计

1.1 交流伺服系统架构设计

本研究中, 复卷机控制系统的原型是西门子 Pilz 安全继电器 + Robox 控制系统, 该系统采用了来自多个公司的多种设备。该复卷机混杂的控制系统给设备调试、通信带来了极大的不便, 增加了设备的维护成本。

针对这些问题, 重新研发控制系统, 采用 LUST 公司 Lti-MO CM 整套交流伺服系统代替多种设备混杂

的原复卷机控制系统。复卷机交流伺服系统的控制架构设计如图 1 所示。

1.2 退卷机机械设计

复卷系统中包括了退卷、复卷、封尾、存储及分切 5 个部分, 核心部分为退卷机构与复卷机构。退卷机组的核心作用除了提供放卷动力外, 还可保持放卷张力恒定, 其机械结构图如图 2 所示。

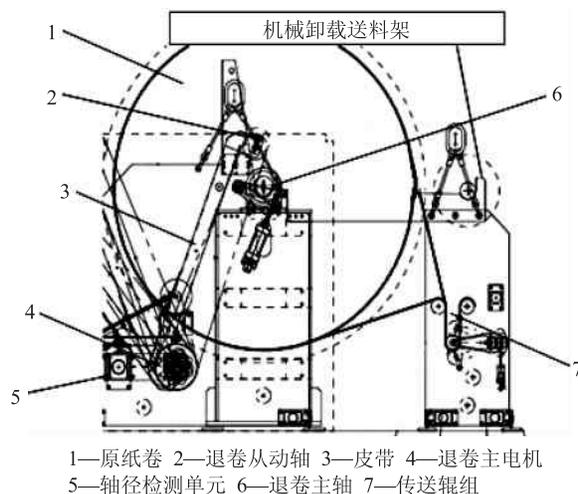


图2 退卷机机械结构图

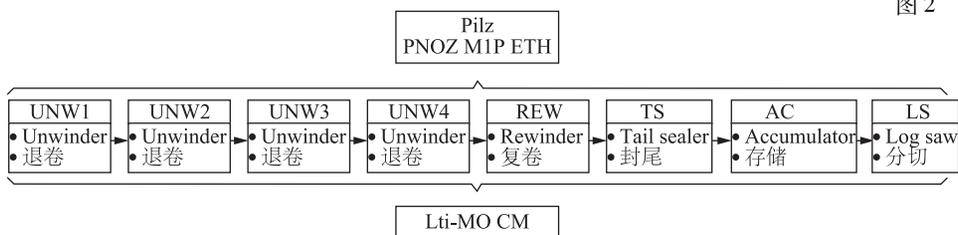


图1 复卷机交流伺服系统控制架构设计图

该复卷机共有 3 组退卷机, 这 3 组退卷机的机械组成与软件设计均相同。与传统的直接轴心驱动退卷不同, 这些退卷机通过皮带来驱动原纸卷, 且皮带的摩擦力可提供一

收稿日期: 2017-04-20

作者简介: 胡向明, 男, 1992 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 伺服运动控制。

* 通信联系人: 舒志兵, 副教授; 主要研究方向: 伺服运动控制; E-mail: shuzhibing@163.com。

个反向力矩,从而提供退卷与复卷间纸幅的恒张力;轴径检测单元采用高精度的激光距离检测器,可更为直接且精准地实时检测纸卷轴径宽度。

复卷机的内部结构更为复杂,但其核心作用为上卷纸辊、下卷纸辊、骑辊之间的协调配合。

1.3 总体工艺流程

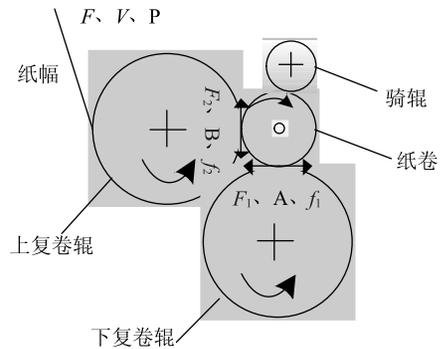
本复卷系统不仅可以生产带纸芯的中空纸卷,还可以生产实芯纸卷。这2种生产工艺在退卷部分相同,区别主要发生在复卷部分。以有芯复卷为例,该生产工艺流程如图3所示。

2 复卷机控制工艺与原理

2.1 复卷机控制工艺

退卷机需要保持放卷的张力恒定,这对退卷辊的控制要求很高。原纸在退卷辊中转动,其卷径、质量、转动惯量不断减小,要保持张力及线速度恒定,需要对电机的转矩与转速进行控制,且退卷辊在加减速状态下,会产生额外的转动惯量,破坏张力平衡,因此,加速时应间接减小力矩给定,反之减速时要适

当补偿力矩^[2]。纸卷半径动态变化时,在采用间接张力控制基础上,加入直接张力控制,以保持张力恒定。而若要使产品质量达到要求,除了需要恒定放卷张力外,还需要保证纸幅的线速度恒定,并确保电机的安全运行,因此,需要对复卷机组的上下复卷辊进行双电机负荷分配控制,上下复卷辊受力示意图如图4所示。



A—下复卷辊 B—上复卷辊 P—送卷纸幅 F₁—下复卷辊驱动力 F₂—上复卷辊驱动力 f₁—下复卷辊摩擦力 f₂—上复卷辊摩擦力 F—送卷纸幅张力 V—送卷纸幅线速度

图4 上下复卷辊受力示意图

2.2 复卷机控制原理

2.2.1 退卷张力控制

退卷辊的正常运行依靠再生制动,其在传动辊和复卷机组的带动下产生了沿纸幅前进方向的张力 F 和线速度 V 。此时退卷轴上的转矩包括退卷主电机电磁转矩 T 、退卷辊动态转矩 T_d 、主电机自身的空载转矩 T_0 。主电机转速为 ω ,纸卷半径为 R 。

再生制动状态下,退卷辊主轴纸卷张力转矩 T_F 为:

$$T_d = J \frac{d\omega}{dt} \tag{1}$$

$$T_F = T + T_0 + T_d = T + T_0 + J \frac{d\omega}{dt} \tag{2}$$

由于退卷辊的转动惯量很大,可以忽略退卷辊主电机自身的空载转矩,即 $T_0 = 0$ 。退卷辊在匀速状态下,退卷辊动态转矩 $T_d = 0$,所以 $T_F = T$ 。退卷辊变速运行时,会产生动态转矩,减速运行时,反向力矩会削弱张力;加速运行时,正向力矩会增大张力。以有芯复卷为例,退卷辊动态转矩为:

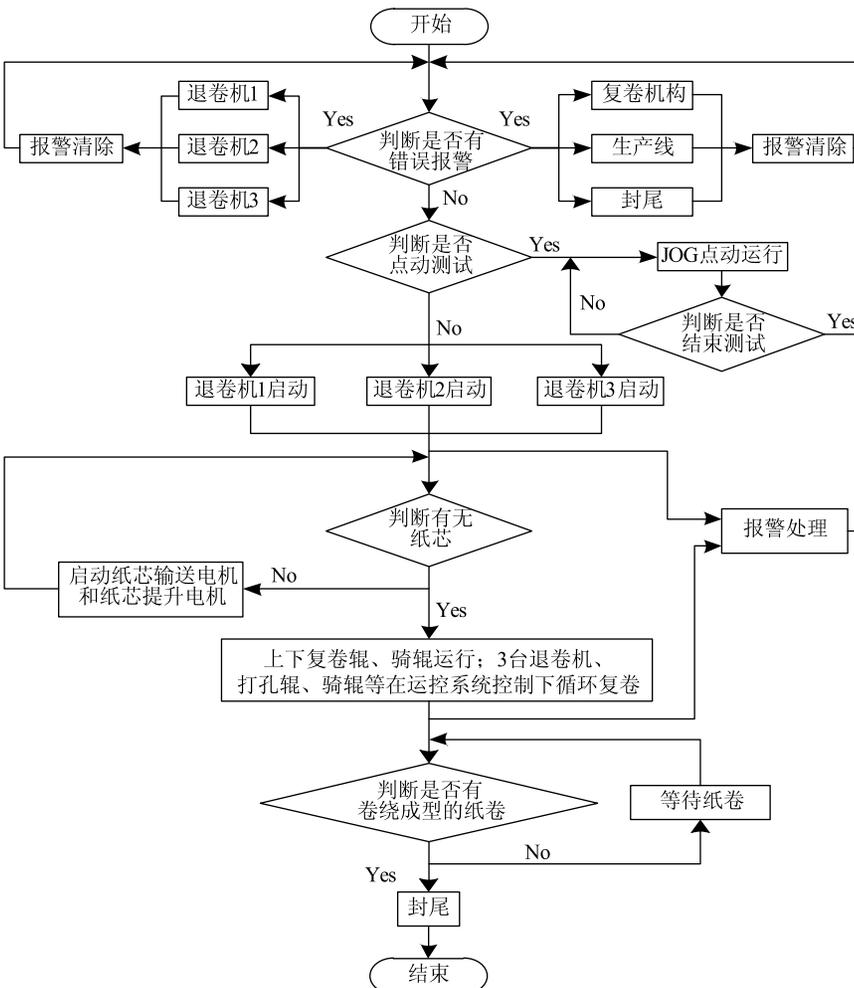


图3 有芯复卷生产工艺流程

$$T_d = J_U \frac{d\omega}{dt} \quad (3)$$

其中, J_U 为纸卷的转动惯量, 其值随纸卷半径 R 的变化而变化。 J_U 与纸幅宽度 l 、原纸密度 ρ 、纸卷半径 R 及退卷纸芯半径 r 的关系如下:

$$J_U = \int_r^R (2\pi R \rho l) R^2 dR \quad (4)$$

$$J_U = \frac{\pi}{2} \rho l (R^4 - r^4) \quad (5)$$

且 $V = \omega R$, 对其两边求导可得: $\frac{d\omega}{dt} = \frac{1}{R} \frac{dV}{dt}$; 由此可得:

$$T_d = \frac{\pi \rho l}{2R} (R^4 - r^4) \frac{dV}{dt} \quad (6)$$

式(6)表明, 退卷辊动态转矩 T_d 随纸卷半径 R 及纸卷加速度 (dV/dt) 的变化而变化。这种动态环境下, 通过监测纸卷半径及纸卷加速度来计算退卷辊主电机的输出转矩的方法称为间接控制方法。这种方法对退卷辊动态转矩补偿控制较为有效, 但它需对监测数据进行采样及计算, 存在计算误差和采样滞后等缺点。为解决该问题, 在间接张力控制的基础上加入直接张力控制, 即采用张力传感器 + 舞辊的控制方法。张力传感器直接测量纸幅的张力, 并将反馈值传入舞辊控制单元, 反馈值与给定值相比较, 从而形成一个闭环张力控制系统。舞辊是一个悬臂式的轴装置, 悬臂由液压传动控制。舞辊轴根据纸幅实时张力的大小而上下移动, 张力过大时, 舞辊向上移动; 张力过小时, 舞辊向下移动。舞辊直接张力控制结构如图5所示。

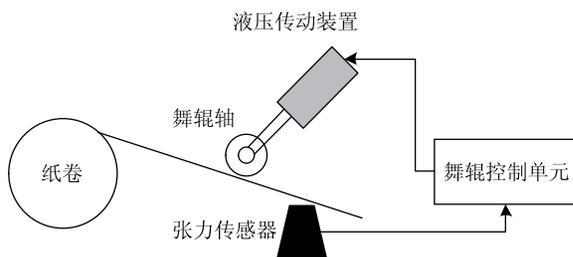


图5 舞辊直接张力控制结构图

舞辊控制单元在复卷机运动控制器中有专用的控制程序, 在张力传感器的反馈下, 直接形成闭环控制, 使得舞辊张力控制更加快速、精确。

2.2.2 复卷机上下复卷辊负荷分配控制

纸幅经过复卷机构后成为纸卷, 纸卷轴心没有电机驱动, 其绕卷动力全靠上下复卷辊的转动而产生的摩擦力来提供。如图4所示, 上复卷辊将纸幅拉进复卷部分并持续提供摩擦力, 下复卷辊通过摩擦力使纸卷起卷, 两辊之间没有直接的机械和电气联系, 留有较小空隙, 只有纸卷存在的情况下, 两者之间才会产

生耦合。下复卷辊的转矩为 T_1 、驱动力为 F_1 、摩擦力为 f_1 ; 上复卷辊的转矩为 T_2 、驱动力为 F_2 、摩擦力为 f_2 。设纸卷在转动过程中的合转矩为 T_h , 上下复卷辊的轴半径都为 r 。

纸卷由于受到骑辊的压力, 其与上下复卷辊的摩擦力均为静摩擦力, 不会发生相对滑动现象, 此时各辊的摩擦力与驱动力均相等。纸幅在受到上复卷辊的驱动后, 纸幅张力随之被上复卷辊的力矩 τ 消除, 从而可推导出上下复卷辊的转矩输出: $T_1 = F_1 r$, $T_2 = (F_2 - \tau) r$, $T_h = (f_1 + f_2) r$ 。当纸幅通过, 上下复卷辊之间形成耦合, 其合转矩受2个摩擦力的影响。若下复卷辊转矩突然增大, 相应的驱动力和摩擦力也会随之增大, 而这时上复卷辊的转矩是不变的, 就会造成 T_h 增大并导致纸幅的线速度增大, 这与复卷过程中纸幅线速度不变的原则相悖, 因此只有相应的改变上复卷辊输出转矩才能保持恒定的纸幅线速度。同理, 若上复卷辊转矩变化, 也要进行相应的调整。这些都是由上下复卷辊之间的耦合决定。

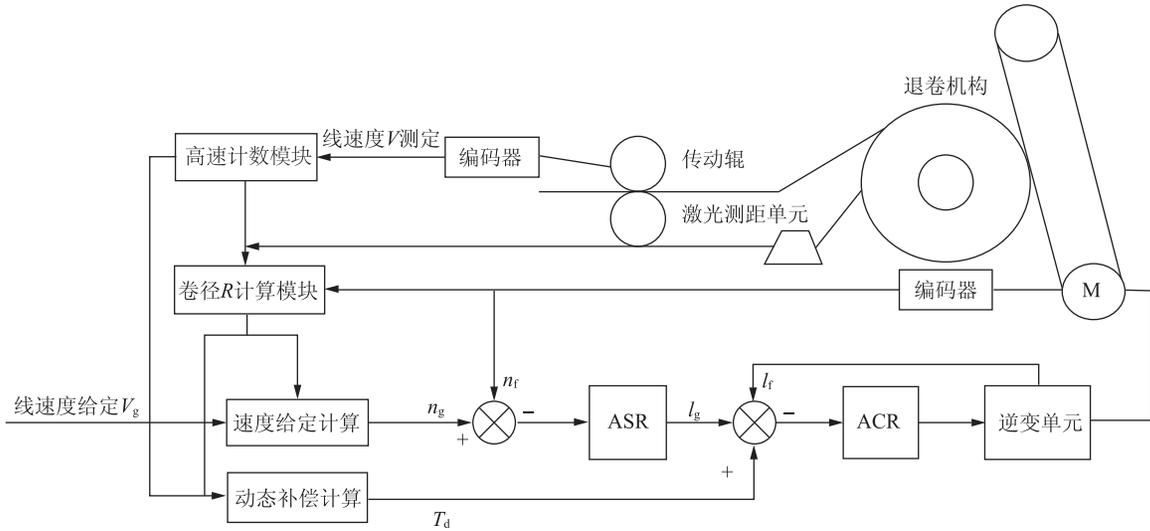
上下复卷辊的耦合现象使得对电机的控制不再只是单回路控制, 电机的信号反馈不只影响单个复卷辊, 而是相互影响。纸幅的线速度和紧度也从单变量函数变为 T_1 和 T_2 双变量函数, 其线速度 V 和紧度 M 分别为 $V = f(T_1, T_2)$, $M = g(T_1, T_2)$ 。双变量控制难度大, 需要将其转变为单变量控制, 运用负荷系数 K 来表示 T_1 和 T_2 之间的比例关系, 则 $T_2 = K T_1$, $T_h = (1 + K) T_1$, 因此只需对上复卷辊进行转矩控制, 便能对整个复卷机构进行相应的转矩控制^[3]。根据 K 的大小来控制电机的功率输出, 既控制电机的转矩电流, 上下复卷辊的转矩分配采用彼消此涨的原则, 并且都是线性变化, 若 T_1 线性增大, 则 T_2 线性减小, 从而保持合转矩 T_h 最终不变。

传统的电机控制采用的是速度/电流双闭环控制, 速度环是外环, 电流环是内环。速度环经速度调节器计算的结果作为电流环的输入, 这种控制下, 电机的转矩响应跟随负载的变化而变化, 无法实现直接控制。因此, 对上下复卷辊进行负荷分配控制, 下复卷辊的电机控制采用速度/电流双闭环控制, 作为分配控制中的主轴, 提供一个基准速度; 上复卷辊采用单闭环转矩控制, 作为从动轴, 其速度跟随主轴转速。负荷分配控制框图如图6所示。

3 复卷机电气机构选型

3.1 复卷辊电机选型

上复卷辊承接着纸幅并与下复卷辊互相配合, 将



注 n_g 和 n_f 分别给定转速和反馈转速, I_g 和 I_f 分别为给定电流和反馈电流。

图6 负荷分配控制框图

纸幅卷成要求的纸卷。由于两复卷辊功能相近,因此两复卷辊主电机选型相同。电机的选型,不仅要依据电机转矩,还需要考虑电机的工作方式。上下复卷辊连续工作时间长,其温升需保持稳定值,电机在恒功率 P_L 下运行,温度恒定为 τ_w 。上下复卷辊加速时间设定为 2 s,其中负载转矩 $T_L = 20 \text{ N}\cdot\text{m}$,负载转动惯量 $J_m = 2.15 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$,负载转速 $n = 300 \text{ r/min}$,减速比 $i = 10$,传动效率 $\eta = 75\%$,安全系数 $S = 1.5$ 。

$$\text{加速转矩: } T_a = J \cdot a = J \frac{\omega}{t} = J \frac{2\pi n}{60} \frac{1}{t}$$

根据必要转矩: $T = (T_a + T_L)S$ 及电机转矩 $T_M = \frac{T}{i\eta}$ 的计算结果,选择电机型号为 B10.36J,其额定转矩 $T = 15 \text{ N}\cdot\text{m}$ 、额定功率 $P = 4.7 \text{ kW}$ 、额定转速 $n = 3000 \text{ r/min}$ 、额定电流 $I = 11.8 \text{ A}$ 。

3.2 制动电阻选型

上下复卷辊在减速及启停时都处于再生制动状态,负载拖动产生的动能会反馈到直流电路中,因此会造成直流电压 U_D 上升,持续升高的 U_D 会产生安全隐患^[4]。因此,必须将制动再生到直流电路的能量消耗掉,使 U_D 保持在允许范围内,因此需要选择合适的制动电阻。电机制动时,产生能量 E_m 为:

$$E_m = \left(\frac{1.356}{2}\right) \left[(J_m + J_1) \omega_M^2 - 3I_M^2 \frac{R_M}{2} t_d - T_F \omega_M t_d \right] \quad (7)$$

其中,电机惯量 $J_m = 0.00502 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$,负载惯量 $J_1 = 2.15 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$,最大角速度 $\omega_M = (4000/9.55) \text{ r/s}$,电机减速时的电流 $I_M = 32.1 \text{ A}$,电机自带电阻 $R_M = 0.265 \Omega$,依据加速度转矩公式 $T_a = J \cdot a$,可得加速

度 $a = \frac{T_a}{J_m} = 5976 \text{ r/s}^2$,则减速时间 $t_d = \frac{\omega}{a} = 0.07 \text{ s}$ 。

代入式(7)可得, $E_m = 256204 \text{ J}$ 。

制动电阻的阻值 $R_{\max} = \frac{V_M^2}{\sqrt{3}V_B I_M}$,其中最大母线

电压 V_M 为 745 V,反向电动势常数 K_B 为 72.7,电机最高转速 n_{\max} 为 4000 r/min,电机反向电动势损耗 $V_B = K_B n - \sqrt{3}I_M \frac{R_M}{2} = 283.4 \text{ V}$,则 $R_{\max} = 35 \Omega$ 。

额定电压 400 V 的驱动器母线电容 $C = 0.000565 \text{ F}$,额定母线电压 $V_{\text{HVS}} = 565 \text{ V}$,此时取循环时间 $t_{\text{cycle}} = 4 \text{ s}$,

制动电阻功率 $P_{\text{AV}} = \frac{E_m - \frac{1}{2}C(V_M^2 - V_{\text{HVS}}^2)}{t_{\text{cycle}}} = 64 \text{ kW}$ 。

由此,可根据 $R_{\max} = 35 \Omega$ 、 $P_{\text{AV}} = 64 \text{ kW}$ 来选择制动电阻的型号。

3.3 控制器、伺服驱动器选型

传统的运动控制系统多为上位控制器+单轴伺服驱动器的控制模式,这种模式存在电器柜安装空间大、通信及动力线缆连接复杂、供电繁琐等问题^[5]。针对这些问题,LUST公司设计了Li-MO CM交流伺服系统,该系统拥有上位运动控制器、整流电源及3轴伺服驱动器一体化的设计,这样的设计在安装空间上比单轴伺服驱动控制系统节省了70%,比传统多轴伺服驱动控制系统节省了20%,减少了电器柜的设计空间,大大降低了设备生产成本和后期维护费用。Li-MO CM交流伺服系统中的控制器模块自带运动控制算法,其内部集成了CoDeSys工控软件编程平台,支持IEC61131-3标准IL、ST、FBD、LD、CFC、

SFC 6 种 PLC 编程语言，并提供了多种功能模块，编程人员可以利用不同领域的功能模块，快速开发应用程序，也支持自定义扩展。驱动器选择配套的 3 轴模块驱动器，型号为 SOCM-3.00241100.0。

4 软件设计

整个复卷机软件结构分为“三层一线”，其中“三层”指的是 HMI 人机界面设计、运动控制器控制程序设计以及伺服驱动器软件调试与配置，“一线”为 EtherCAT 总线通信设计。HMI、控制器、驱动器通过 EtherCAT 总线进行连接，自上而下，层层控制，同时又相互传递信息。

HMI 人机界面使复卷机操作控制更加简洁，操作人员通过 HMI 接口即可对整个复卷机进行控制。运动控制器中包含着整个系统的控制软件，包括逻辑运算模块、算术运算模块、张力控制模块及报警模块等，其能够判断设备报警原因。伺服驱动器中含有复杂的电机控制算法，可编辑应用自带的算法控制器，也可以根据需要自定义控制算法，例如本研究中提到的上下复卷辊转矩分配控制即可在其中编写。EtherCAT 总线连接整个控制系统，起到高速传输信号的作用，其精确稳定的信号传输也是系统稳定运行的基础。图 7 为交流伺服系统的软件设计结构。

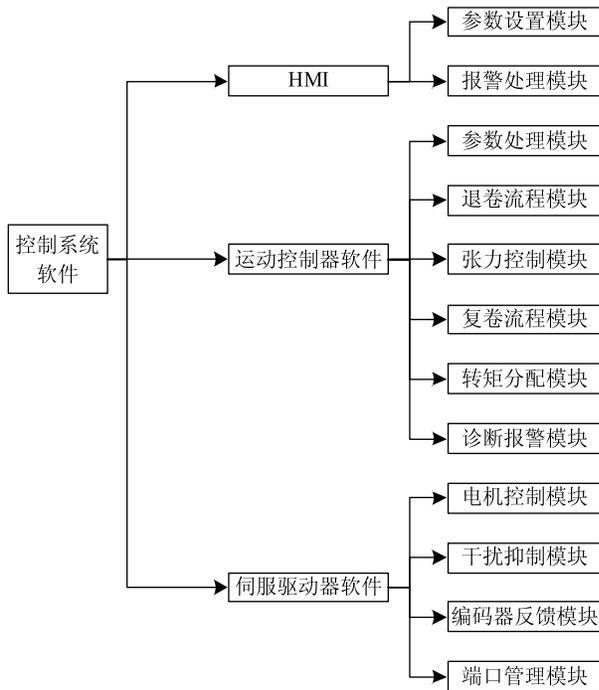


图 7 交流伺服系统软件设计结构图

5 现场测试

以生产三层复合纸卷的退卷机构为例。

应用交流伺服系统后，复卷机下复卷辊电流环反馈如图 8 所示。由图 8 可知，下复卷辊整体响应时间不超过 1 ms，超调量约为 3% 且从波动到稳定的时间为 3 ms。在响应 0.5 ms 的时候，电流开始上升，在 1.1855 ms 时，实际电流值达到给定值，且波动较小。此电流调节过程表明，应用交流伺服系统后，下复卷辊电流环响应时间短且调节性能优良。

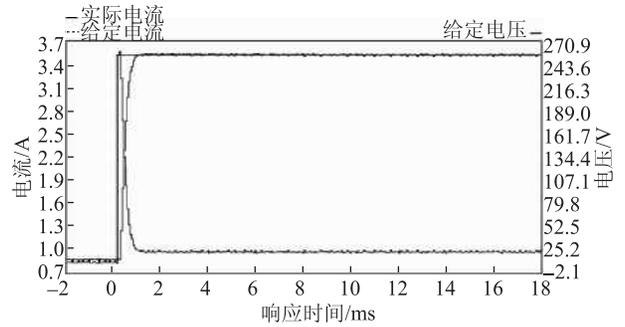


图 8 电流环测试曲线

交流伺服系统的主要优势在于动态跟随性能较好。为了测试复卷机现场工作状态，令上复卷辊处于正反切换状态并对其进行数据采样。设置速度环的采样时间为 123 μs，上复卷辊的速度反馈波形如图 9 所示。从图 9 可以看出，上复卷辊的实际速度与给定速度偏差极小，基本保持一致，表明交流伺服系统的跟随性能良好。

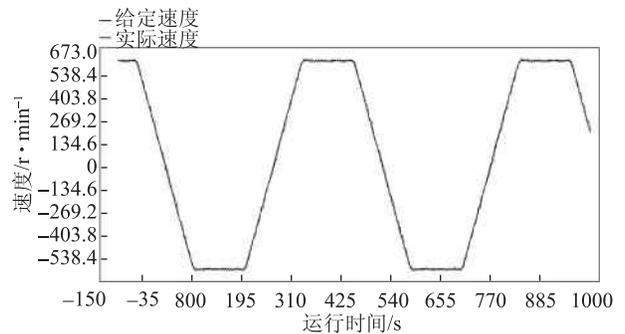


图 9 上复卷辊的速度反馈图

6 结语

运用整套交流伺服系统，结合复合张力控制及负荷分配控制的方法，可实现纸卷张力的恒定控制，提高了张力控制的稳定性及精确性，有效降低了原复卷机控制系统存在的纸幅松弛或断裂等问题，提高了不同设备间的兼容性及产品质量、减少了设备后期维护的费用。实际运行结果表明，交流伺服系统具有良好的准确性及稳定性，能够胜任实际的生产任务。

参 考 文 献

- [1] Yang Fucheng, Yang Juan. The Developing Tendency and Present State of Modernized Winder [J]. World Pulp and Paper, 2001 (4): 9.
杨福成, 杨娟. 现代复卷机的现状与发展趋势[J]. 国际造纸, 2001(4): 9.
- [2] Zhou Chunlei. Modeling, Simulation and Experiment of Tension Control in Flexible Film Discontinuous Unwinding System [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.
周春雷. 柔性膜非连续放卷系统张力控制建模、仿真及实验 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [3] Gao Xiaogao. Research and Development of Field-based Rewind Control System [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2000.
高小篙. 基于现场总线的复卷控制系统的研究与开发 [D]. 西安: 西安交通大学, 2000.
- [4] Shu Zhibing. Advanced motion control system and its application [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2015.
舒志兵. 高级运动控制系统及其应用研究 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2015.
- [5] Er Guihua, Dou Yuexuan. Motion Control System [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002.
尔桂花, 窦曰轩. 运动控制系统 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.

Application of AC Servo System in Rewinder Design

HU Xiang-ming SHU Zhi-bing* LIU Kang

(College of Electrical Engineering and Control Science, Nanjing Technology University, Nanjing, Jiangsu Province, 211800)

(* E-mail: shuzhibing@163.com)

Abstract: In this paper, a new set of AC servo system was designed and direct tension control was added into the system, using compound tension control to implement the system's real-time tension control, in order to solve the low compatibility, high maintenance cost and indirect tension control problems caused by the miscellaneous equipment in some rewinder control system. Combined with mechanical configuration diagram of the unwinding, the principle of constant tension unwinding was introduced. The Load distribution method was applied to the upper and lower rewinding rollers to realize the control of the output torque of the upper and lower rewinding rollers to ensure the stability of the driving force output and ensure the safe operation of the rewinding mechanism. The system performance and stability was verified in the actual operation.

Keywords: AC servo system; rewinder; composite tension control; load distribution

(责任编辑:陈丽卿)

基于支持向量机的造纸 废水处理过程故障诊断

李祥宇¹ 杨冲¹ 宋留¹ 赵小燕¹ 刘鸿斌^{1,2,3,*}

(1. 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏南京, 210037;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州, 510640;

3. 南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京, 210037)

摘要: 故障检测和故障诊断是工业过程监控的主要内容。针对造纸废水处理过程的多变量、非线性、大时变等特点, 本课题首先采用主成分分析 (PCA) 对故障进行检测, 然后分别采用马氏距离判别分析和支持向量机 (SVM) 对偏移、漂移和精度下降 3 种故障类型进行故障诊断。计算结果表明, 基于主成分分析的故障检测率达 97.50%; 基于支持向量机故障诊断方法的故障分离能力为 90.00%, 而基于马氏距离判别分析方法的故障分离能力为 73.75%。相比基于马氏距离判别分析的故障诊断方法, 基于支持向量机的故障诊断方法更适用于非线性时变的造纸废水处理过程。

关键词: 故障检测; 故障诊断; 主成分分析; 马氏距离判别分析; 支持向量机

中图分类号: TS7; X793

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.55

随着现代工业系统变得越来越复杂, 提高复杂系统的稳定性也变得越来越重要。故障诊断技术是提高系统稳定性和保障系统安全性的重要技术之一。在造纸废水处理过程中, 恶劣的工作环境会加大系统故障发生的概率, 特别是传感器等一些系统硬件设备经不起长期恶劣环境的考验, 因此, 在废水处理过程中, 需要对这些故障进行准确的诊断, 以防止因故障造成的损害扩大^[1]。故障诊断技术可以分为 3 类, 即基于解析模型、基于专家知识和基于数据驱动的故障诊断技术^[2]。前两种因系统的复杂性和知识的局限性适合于具有较少过程变量的系统, 对于具有大量历史数据的复杂工业系统, 采用基于数据驱动的故障诊断技术更为合适。基于数据驱动的故障诊断技术包括统计分析法、机器学习法、信号处理法以及信息融合法等^[3]。其中, 统计分析法和机器学习法在废水处理领域应用较多。由于造纸废水处理过程中的生化反应机理非常复杂, 而且文献对该过程的研究起步较晚, 专家知识比较缺乏, 因而在此情况下基于数据驱动的故障诊断方法更适用于该过程。

随着工业监控系统需要监控的过程变量越来越

多, 单变量监控方法已经不能满足监控要求, 以主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 方法为核心的多变量统计过程监控在工业领域得到了迅速发展^[4]。基于 PCA 的故障检测方法通过一组线性变换来捕捉过程变量中变化最大的方向, 从而监控整个变量空间。纪洪泉等^[5]在采用 PCA 方法进行田纳西化工过程 (Tennessee Eastman Process, TEP) 故障检测时发现, 虽然该方法可以检测故障, 但由于过程是非线性的, 所以鲁棒性不理想。判别分析是对未知类别样品进行归类的一种方法, 可应用于工业过程监控的故障诊断。贝叶斯判别分析和费舍尔判别分析在工业故障诊断中的应用已有很多研究, 距离判别分析更多应用于机电故障诊断中。距离判别分析是基于统计分析的故障诊断方法。在距离判别分析中, 距离计算是非常重要的环节。黄亮等^[6]在对模拟电路进行故障诊断时指出, 常见的欧式距离计算虽然简单, 但没有考虑样品各分量的差别, 而马氏距离计算考虑了变量参数的大小以及变量间的相关性, 所以马氏距离计算不受量纲影响, 其性能优于传统的欧式距离计算。针对工业生产过程的非线性特点, Vapnik 提出的基于

收稿日期: 2017-04-07

基金项目: 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金资助项目 (201813, 201610); 南京林业大学高层次人才科研启动基金 (163105996); 江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金项目 (201530)。

作者简介: 李祥宇, 男, 1992 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 制浆造纸过程监测与控制。

* 通信联系人: 刘鸿斌, 副教授; 主要研究方向: 制浆造纸监测与控制; E-mail: hongbinliu@njfu.edu.cn。

神经网络的支持向量机 (Support Vector Machine, SVM) 机器学习算法在工业故障诊断中表现出更多特有优势^[7]。它的机理是寻找一个满足分类要求的最优分类超平面, 使得该超平面在保证分类精度的同时, 能够使超平面两侧的空白区域最大化^[8]。李芳^[9]采用 SVM 方法对 TEP 过程进行故障诊断, 该方法具有针对小样本的分类精度高且测试时间短的优点。SVM 属于黑箱建模方法, 不要求确定监控对象内部机理, 比较适合复杂的废水处理过程^[10]。

针对造纸废水处理过程的特点, 本课题首先采用 PCA 的监测指标平方预测误差 (Square Prediction Error, SPE) 和 T^2 统计量对造纸废水数据进行故障检测, 然后分别采用基于马氏距离判别分析和基于 SVM 的分类方法对偏移、漂移和精度下降这 3 种传感器故障类型进行故障诊断对比分析。

1 方法原理

1.1 基于 PCA 模型的过程监测方法

PCA 的主要思想是降维, 假设一组数据中有 n 个样本, p 个向量 x_1, \dots, x_p 构成原始矩阵, 见式 (1):

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{p-1} \mathbf{B} \mathbf{B}^T \quad (2)$$

式(2)是式(1)的协方差矩阵。特征值的大小反映了其对应的特征变量所包含的信息大小。将协方差矩阵的特征值大小按照降序排列, 取前 k ($k < p$) 个特征值对应的特征向量, 这些特征向量称为主成分, 这个过程称为降维。根据特征值大于 1 的原则, 来确定 k 的数值。主成分降维将原始数据 \mathbf{X} 矩阵分解成式(3)^[11]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T + \mathbf{E} = \sum_{i=1}^p t_i p_i^T + \mathbf{E} \quad (3)$$

式中, t_i 是得分向量, 包含着不同样本之间的信息关系; p_i 是加载向量, 包含着不同变量之间的信息关系; p 是独立变量的个数, \mathbf{E} 是剩余矩阵。

基于 PCA 模型的过程监测是通过监视两个多元统计量, 即 Hotelling 的 T^2 和残差子空间的 Q 统计量, 来监测生产过程运行状态是否正常^[11]。 p 个过程变量 x_1, \dots, x_p 所对应的 T^2 统计量定义如式(4):

$$T_p^2 = t_p \mathbf{S}^{-1} t_p^T = \sum_{k=1}^K \frac{t_{pk}^2}{\lambda_k} \quad (4)$$

式中, t_p 是建模样本 x_p 所对应生成的主成分得

分向量; 对角矩阵 \mathbf{S} 由 \mathbf{X} 的协方差矩阵的前 k 个特征值所构成。 Q 为统计量, 也称为 SPE 统计量, 定义为式(5):

$$\text{SPE} = (x_p - \hat{x}_p)(x_p - \hat{x}_p)^T \quad (5)$$

T^2 统计量的控制限分布采用 F 分布, 计算如式(6)所示:

$$T_\alpha^2 = \frac{k(I-1)}{I-k} F_{k, I-k, \alpha} \quad (6)$$

式中, k 为主成分个数; I 为数据采样次数; α 为显著性水平。

SPE 统计量的控制限计算公式如式(7)~式(9)所示。

$$\text{SPE}_\alpha = g x_{h, \alpha}^2 \quad (7)$$

$$g = \frac{v}{2m} \quad (8)$$

$$h = \frac{2m^2}{v} \quad (9)$$

式中, m 是建模数据集中所有测量数据的 SPE 统计量的均值; v 是对应的方差。

1.2 基于马氏距离判别分析的故障诊断方法

设 $\mathbf{X}\mathbf{X}$ 和 $\mathbf{Y}\mathbf{Y}$ 是从总体 \mathbf{G} 中抽取的样品, \mathbf{G} 的均值和协方差阵分别为 $\boldsymbol{\mu}$ 和 \mathbf{V} ($\mathbf{V} > 0$), 定义 $\mathbf{X}\mathbf{X}$ 与 $\mathbf{Y}\mathbf{Y}$ 之间的马氏距离 $D^2(\mathbf{X}\mathbf{X}, \mathbf{Y}\mathbf{Y})$ 为式(10)^[12]:

$$D^2(\mathbf{X}\mathbf{X}, \mathbf{Y}\mathbf{Y}) = (\mathbf{X}\mathbf{X} - \mathbf{Y}\mathbf{Y})^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{X}\mathbf{X} - \mathbf{Y}\mathbf{Y}) \quad (10)$$

定义 $\mathbf{X}\mathbf{X}$ 与总体 \mathbf{G} 之间的马氏距离 $D^2(\mathbf{X}\mathbf{X}, \mathbf{G})$ 为式(11):

$$D^2(\mathbf{X}\mathbf{X}, \mathbf{G}) = (\mathbf{X}\mathbf{X} - \boldsymbol{\mu})^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{X}\mathbf{X} - \boldsymbol{\mu}) \quad (11)$$

设有两个总体 \mathbf{G}_1 和 \mathbf{G}_2 , 对于给定的样品 \mathbf{X} , 判别规则为: 当 $D^2(\mathbf{X}, \mathbf{G}_1) \leq D^2(\mathbf{X}, \mathbf{G}_2)$ 时, 判定 $\mathbf{X} \in \mathbf{G}_1$; 否则判定 $\mathbf{X} \in \mathbf{G}_2$ 。

设有 m 个总体: $\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \dots, \mathbf{G}_m$, 其均值和协方差阵分别为 $\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2, \dots, \boldsymbol{\mu}_m$ 及 $\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2, \dots, \mathbf{V}_m$, 且所有的 $\mathbf{V}_i > 0$, 马氏距离计算如式(12)所示:

$$D^2(\mathbf{X}, \mathbf{G}_i) = (\mathbf{X} - \mathbf{G}_i)^T \mathbf{V}_i^{-1} (\mathbf{X} - \mathbf{G}_i), \quad i = 1, \dots, m \quad (12)$$

若存在某个 k 使得 $D^2(\mathbf{X}, \mathbf{G}_k) = \min_{1 \leq i \leq m} \{D^2(\mathbf{X}, \mathbf{G}_i)\}$ 成立, 则判别 $\mathbf{X} \in \mathbf{G}_k$ 。在故障诊断中, 根据以上的判定规则来判断未知类别样本属于的总体类别, 从而判断出样本的故障类别。

1.3 基于 SVM 分类的故障诊断方法

核函数在支持向量机中起着非常关键的作用。本课题采用径向基 (Radial Basis Function, RBF) 核函数实现某一非线性变换后的线性分类, RBF 核函数如式(13)所示^[13]:

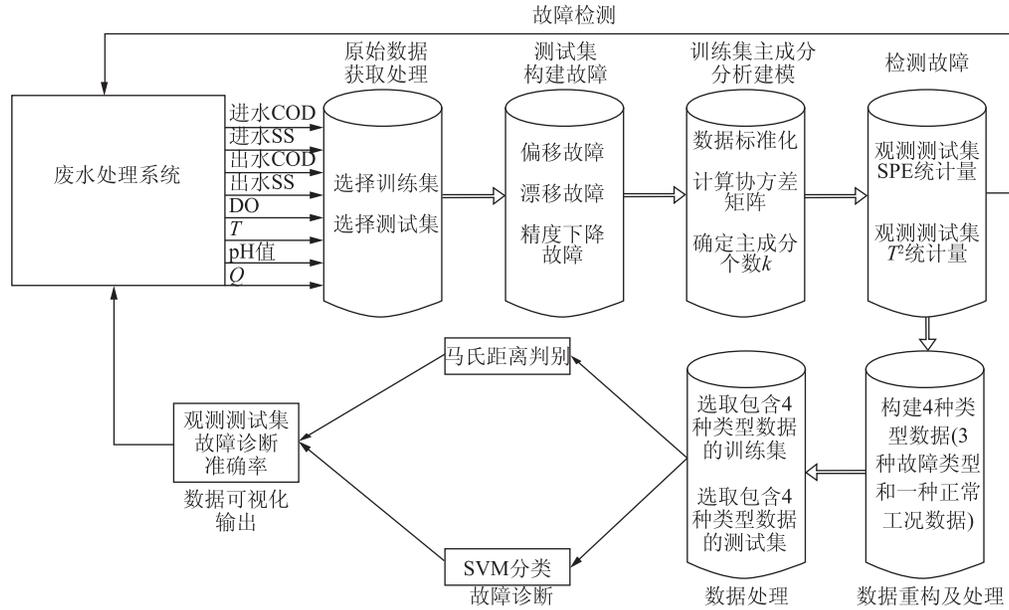


图 1 造纸废水处理过程故障诊断流程图

$$k(x_i, x_j) = e^{-P x_i - x_j P^2 / (2\sigma^2)} \quad (13)$$

式中, σ 为核函数的宽度。给定训练集如式 (14):

$$T = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_l, y_l)\} \in (X \times Y)^l \quad (14)$$

式中, $x_i \in X = R^n, y_i \in Y = \{1, -1\}, i = 1, 2, \dots, l$, 为样本编号。寻找 $X \in R^n$ 上的一个实值函数 $g(x)$, 用决策函数 $f(x) = \text{sign}(g(x))$ 推断任一模式 x 对应的 y 值。SVM 算法最初是为二值分类问题设计的, 当处理多值分类问题时, 就需要构造合适的多类分类器。在故障诊断中, 采用一对多法构造分类器, 即训练时以此把某个类别的样本归为一类, 其他剩余的样本归为另一类, 这样 M 个类别的样本就构造出来 M 个 SVM。分类时将未知样本归为具有最大分类函数值的那类。

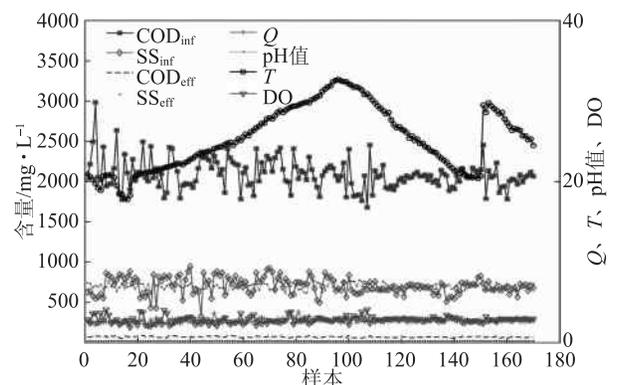
SVM 的参数优化主要是针对惩罚参数 c 和核函数参数 σ 进行优化, c 是确定的特征子空间中调节学习机器的置信范围和经验风险比例, 使学习的推广能力最好。这两个参数的取值直接影响 SVM 分类的好坏。本课题采用网格法进行参数优化。在一定的范围内对 c 和 σ 进行取值, 对于取定的 c 和 σ , 把训练集作为原始数据, 采用交叉验证法得到在此组 c 和 σ 数值下训练集, 验证分类准确率, 把验证分类准确率最高的那组 c 和 σ 作为最佳参数。若有多组 c 和 σ 对应于最高的分类准确率, 选取能够达到最高分类准确率中最小的参数 c 和 σ 作为最佳参数; 若对应最小的 c 有多组 σ , 则选择第一组 c 和 σ 作为最佳参数。参数优化很大程度上是靠经验调参数。

造纸废水处理过程故障诊断流程图如图 1 所示, 该流程包括了数据的收集与处理、故障的构建、基于 PCA 的故障检测、基于马氏距离判别和 SVM 的故障诊断。

2 仿真实验与讨论

2.1 造纸废水处理过程数据

造纸废水数据^[14] 采自广东东莞的一家造纸厂废水处理车间, 测量数据展示了好氧段废水的工况, 结果如图 2 所示。图 2 中的数据包含 170 个样本点, 8 个废水变量, 其中左边纵坐标分别代表的是进水化学需氧量 (COD_{inf})、出水化学需氧量 (COD_{eff})、进水悬浮固形物 (SS_{inf})、出水悬浮固形物 (SS_{eff}); 右边纵坐标分别代表的是溶解氧量 (DO)、流量 (Q)、温度 (T)、pH 值, 其中, 把 COD_{eff} 和 SS_{eff} 作为输出



注 左边纵坐标表示 COD_{inf} 和 SS_{inf} 及 COD_{eff} 和 SS_{eff} 含量; 右边纵坐标表示流量 Q ($10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)、温度 T ($^\circ\text{C}$)、pH 值和 DO (mg/L)。

图 2 造纸废水处理过程数据

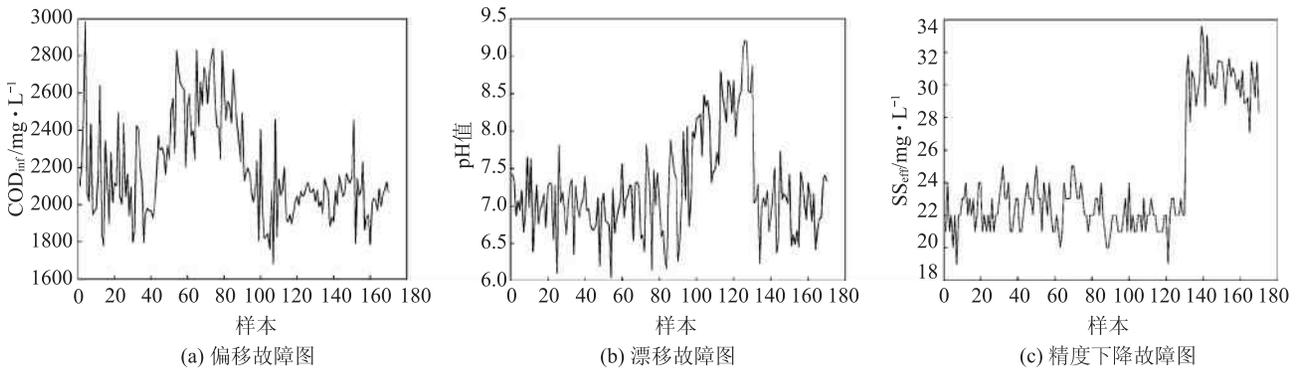


图 3 造纸废水处理过程的故障构建

变量。在 MATLAB 中分析处理 170 个样本数据，将前 50 个样本数据作为训练集，后 120 个样本数据作为测试集。

本课题针对自变量 COD_{inf} 、pH 值和因变量 SS_{eff} 分别构建数据故障。在样本编号“51 ~ 90”中对 COD_{inf} 加入均值的 20% 数据故障，在样本编号“91 ~ 130”中对 pH 值加入时间系数为 0.05 的数据故障，在样本编号“131 ~ 170”将 SS_{eff} 的数据修改为平均值 30 mg/L，标准差为 1 的精度下降故障。分别得到偏移、漂移和精度下降 3 种故障类型。故障大小如表 1 所示。偏移，漂移和精度下降的 3 种故障类型数据分别如图 3(a) ~ 图 3(c) 所示^[15]。

表 1 3 种类型的故障大小

	偏移	漂移	精度下降
故障产生公式	$COD_{inf}(t) + 418$	$pH(t) + 0.05t$	$SS_{eff}(t) + (30, 1^2)$

2.2 基于 PCA 的故障检测

由 50 个样本构建的 PCA 模型主成分贡献率如表 2 所示，选取 3 个主成分进行建模，测试集的 SPE 和 T^2 统计量如图 4 和图 5 所示。

表 2 主成分累积贡献率

主成分	均方差矩阵特征值/%	主成分累积贡献率/%
1	2.41	30.17
2	1.64	50.61
3	1.21	65.76
4	0.98	78.03
5	0.75	87.72
6	0.61	95.34
7	0.22	98.13
8	0.15	100

图 4 和图 5 中虚线代表控制限。根据 SPE 或 T^2 统计量超出置信度控制限 95% 的样本点占所有测试

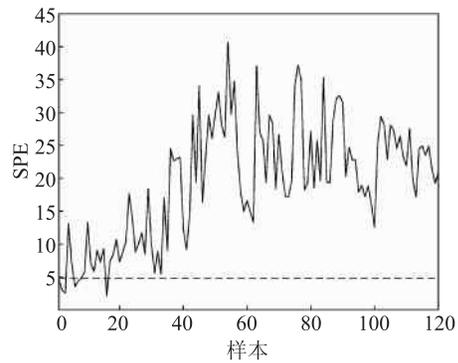


图 4 PCA 对测试集的 SPE 统计量

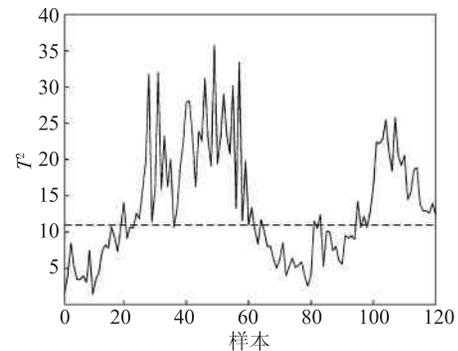


图 5 PCA 对测试集的 T^2 统计量

集故障样本点的比例计算故障检测率。SPE 或 T^2 统计量中任意一个统计量超出控制限都说明发生了故障，因此，统计故障检测率时选用超出控制限较多的统计量的样本点作为故障样本点。实验结果显示，基于 PCA 的故障检测方法故障检测率达到了 97.50%。

2.3 基于马氏距离判别和 SVM 的故障诊断

本课题构建 3 种故障类型，加上正常工况下的样本类型一共是 4 种类型的样本。3 种故障类型共包含了 120 个样本，每种故障类型含有 40 个样本，正常工况下的样本为 50 个。选取部分 4 种类型样本作为训练集，剩下的作为测试集，比如选取样本编号“1 ~ 30”“51 ~ 70”“91 ~ 110”“131 ~ 150”作为训

练集, 则样本编号“31~50”“71~90”“111~130”“151~170”为测试集。

将正常工况下的样本设定为第1类, 偏移故障类型设定为第2类, 漂移故障类型设定为第3类, 精度下降故障类型设定为第4类。将重构数据的90个样本作为训练集, 80个样本作为测试集。用马氏距离判别分析和SVM两种方法进行故障诊断, 预测测试集样本的故障类型。SVM网格法选择 c 和 σ 的参数范围为 $[-10, 10]$ 。测试集样本分类的仿真结果如图6和图7所示。

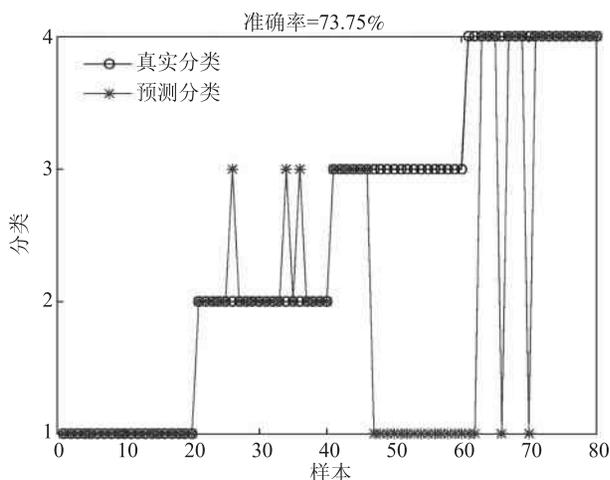


图6 马氏距离判别分析测试集分类图

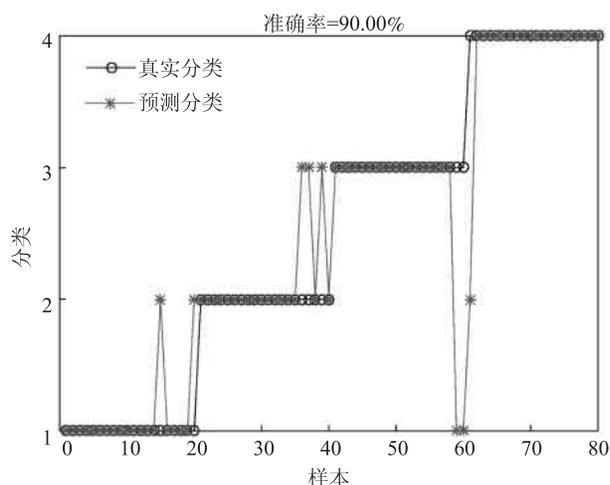


图7 SVM测试集分类图

测试集样本编号“1~20”为正常工况下的样本, 应该分在第1类; 样本编号“21~40”为偏移故障类型, 应该分在第2类; 样本编号“41~60”为漂移故障类型, 应该分在第3类; 样本编号“61~80”为精度下降故障类型, 应该分在第4类。本课题用误报率、漏报率和样本类型分离能力3种指标来对比这两种方法的诊断效果。误报是指系统没有出现故障却被错误地检测出发生故障, 漏报指的是系

统发生了故障却没有被检测出来, 样本类型分离能力是诊断系统对不同样本类型的区分能力。表3给出了两种方法的诊断效果性能对比。从表3可以看出, 基于马氏距离判别分析的故障诊断方法与基于SVM的故障诊断方法漏报率相同, 相比于基于马氏距离判别分析法, 基于SVM方法的误报率较高, 但其样本类型分离能力更好。

表3 马氏距离判别分析和SVM的故障诊断性能指标 %

诊断方法	误报率	漏报率	样本类型分离能力
马氏距离判别分析	10	3	76.2
SVM	20	3	88.8

3 结论

针对造纸废水处理过程的非线性、时变性等特点, 本课题首先对造纸废水数据构建3种故障类型, 然后采用主成分分析(PCA)对故障进行检测, 最后分别采用马氏距离判别分析和支持向量机(SVM)对检测到的故障进行分类诊断分析。故障诊断结果表明, SVM的故障诊断能力优于马氏距离判别分析。PCA具有特征提取的特点, SVM对小样本数据具有良好的泛化能力, 把这两种方法结合起来进行故障诊断, 可以取得更好的效果。本课题组下一步将研究基于PCA和SVM的集成故障诊断方法, 即首先使用PCA对样本特征信息进行提取, 然后使用SVM进行故障分类。

参考文献

- [1] Huang D P, Qiu Y, Liu Y Q, et al. Review of data-driven fault diagnosis and prognosis for wastewater treatment [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2015, 43(3): 111.
黄道平, 邱禹, 刘乙奇, 等. 面向污水处理的数据驱动故障诊断及预测方法综述[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2015, 43(3): 111.
- [2] Wen C L, Lv F Y, Bao Z J, et al. A review of data driven-based incipient fault diagnosis [J]. Acta Automatica Sinica, 2016, 42(9): 1285.
文成林, 吕菲亚, 包哲静, 等. 基于数据驱动的微小故障诊断方法综述[J]. 自动化学报, 2016, 42(9): 1285.
- [3] Zhou D H, Hu Y Y. Fault diagnosis techniques for dynamic systems [J]. Acta Automatica Sinica, 2009, 35(6): 748.
周东华, 胡艳艳. 动态系统的故障诊断技术[J]. 自动化学报, 2009, 35(6): 748.
- [4] Fan J C, Wang Y Q, Qin S Z. Combined indices for ICA and their applications to multivariate process fault diagnosis [J]. Acta Automatica Sinica, 2013, 39(5): 494.

- 樊继聪, 王友清, 秦泗钊. 联合指标独立成分分析在多变量过程故障诊断中的应用[J]. 自动化学报, 2013, 39(5): 494.
- [5] Ji H Q, He X, Zhou D H, et al. Fault detection techniques based on multivariate statistical analysis [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2015, 49(6): 842.
- 纪洪泉, 何 潇, 周东华, 等. 基于多元统计分析的故障检测方法[J]. 上海交通大学学报, 2015, 49(6): 842.
- [6] Huang L, Hou J J, Liu Y. Fault analysis of hierarchical cluster and fault diagnosis of Mahalanobis distance in analog circuit[J]. Journal of Electronic Measurement and Instrument, 2010, 24(7): 610.
- 黄 亮, 侯建军, 刘 颖. 模拟电路层次聚类故障分析与马氏距离故障诊断[J]. 电子测量与仪器学报, 2010, 24(7): 610.
- [7] Wan P, Wang H J, Xu X L. Fault diagnosis model based on local tangent space alignment and support vector machine [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2012, 33(12): 2789.
- 万 鹏, 王红军, 徐小力. 局部切空间排列和支持向量机的故障诊断模型[J]. 仪器仪表学报, 2012, 33(12): 2789.
- [8] Ding S F, Qi B J, Tan H Y. An overview on theory and algorithm of support vector machines[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2011, 40(1): 2.
- 丁世飞, 齐丙娟, 谭红艳. 支持向量机理论与算法研究综述[J]. 电子科技大学学报, 2011, 40(1): 2.
- [9] Li F. Application of support vector machine in TE process[J]. Journal of Anhui University of Technology: Natural Science Edition, 2010, 27(2): 195.
- 李 芳. 支持向量机在 TE 过程故障诊断中的应用[J]. 安徽工业大学学报: 自然科学版, 2010, 27(2): 195.
- [10] Liu B, Wan J Q, Huang M Z, et al. A PCA-LSSVM model for on-line prediction of the effluent VFA in an anaerobic wastewater treatment system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(6): 1768.
- 刘 博, 万金泉, 黄明智, 等. 基于 PCA-LSSVM 的厌氧废水处理系统出水 VFA 在线预测模型[J]. 环境科学学报, 2015, 35(6): 1768.
- [11] Qin S J. Survey on data-driven industrial process monitoring and diagnosis[J]. Annual Reviews in Control, 2012, 36(2): 220.
- [12] Xie Z H. Statistical analysis and application of MATLAB: analysis of 40 cases[M]. Beijing: Beihang University Press, 2010.
- 谢中华. MATLAB 统计分析与应用: 40 个案例分析[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2010.
- [13] Wang X C. Analysis of 43 cases of MATLAB neural network[M]. Beijing: Beihang University Press, 2013.
- 王小川. MATLAB 神经网络 43 个案例分析[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2013.
- [14] WANG Yao, XU Liang, YIN Wen-zhi, et al. Soft sensor modeling of papermaking wastewater treatment processes based on ANN and LSSVR [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2017, 32(1): 50.
- 汪 瑶, 徐 亮, 殷文志, 等. 基于 ANN 和 LSSVR 的造纸废水处理过程软测量建模[J]. 中国造纸学报, 2017, 32(1): 50.
- [15] WANG Ling-song, MA Pu-fan, YE Feng-ying, et al. Incipient Fault Detection in Papermaking Wastewater Treatment Processes[J]. China Pulp & Paper, 2017, 36(8): 20.
- 王龄松, 马璞璠, 叶凤英, 等. 造纸废水处理过程微小故障检测方法研究[J]. 中国造纸, 2017, 36(8): 20.

Fault Diagnosis of Papermaking Wastewater Treatment Processes Based on Support Vector Machine

LI Xiang-yu¹ YANG Chong¹ SONG Liu¹ ZHAO Xiao-yan¹ LIU Hong-bin^{1,2,3,*}

(1. Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640; 3. Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037)

(* E-mail: hongbinliu@njfu.edu.cn)

Abstract: Fault detection and fault diagnosis are main topics in the industrial process monitoring field. Concerning the complicated characteristics of papermaking wastewater treatment processes (WWTP), principal component analysis (PCA) was used for the fault detection, firstly. Then Mahalanobis distance discriminant analysis and support vector machine (SVM) were used for the fault diagnosis of three constructed types of sensor faults, respectively. The results showed that the fault detection rate using PCA was 97.50%. The separation rates using SVM and Mahalanobis distance discriminant analysis were 88.75% and 76.25%, respectively. Compared with the fault diagnosis method based on Mahalanobis distance discriminant analysis, the fault diagnosis method based on SVM was more suitable for the papermaking WWTP.

Keywords: fault detection; fault diagnosis; principal component analysis; Mahalanobis distance discriminant analysis; support vector machine

(责任编辑: 马 忻)

综述

木质纤维原料与纤维素酶相互作用的研究进展

万广聪^{1,2} 贾 转^{1,2} 李明富^{1,2} 覃程荣^{1,2} 王双飞^{1,2} 闵斗勇^{1,2,*}

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁, 530004; 2. 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西南宁, 530004)

摘 要: 阐述木质纤维原料与纤维素酶系统间的相互作用有助于揭示底物物理及化学性能对纤维素酶的抑制机理, 提高木质纤维原料的纤维素酶解转化率。本文主要介绍了木质纤维模型物薄膜的制备进展, 各种新兴技术在实时观测木质纤维原料与纤维素酶相互作用方面的应用进展以及人们对提高纤维素酶解效率所做的努力, 为木质纤维原料的高效利用提供理论支持。

关键词: 木质纤维原料; 纤维素酶; 酶解效率

中图分类号: TS721⁺.1; Q55

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.61

随着气候和环境的恶化, 人们日益重视人类社会的可持续发展。近年来, 利用木质纤维原料生产生物质能源以替代化石能源越来越受到人们的高度关注。与化石能源相比, 生物质能源具有可再生、储量大等优势。实现生物质乙醇的工业化生产, 可以减轻人类对化石能源的过度依赖^[1]。木质纤维原料的主要化学成分包括纤维素、木质素、半纤维素等, 它们相互交织形成的复杂空间网状结构是木质纤维原料抵抗降解的天然屏障, 使纤维素酶很难降解未经预处理的木质纤维原料。其中, 木质素常作为“黏合剂”和“填充剂”填充在胞间层和微纤丝之间, 使纤维间粘结更加牢固, 从而使植物纤维原料具有更高的机械强度且更难被降解。此外, 木质素对纤维素酶的无效吸附是纤维素酶活性降低的主要因素^[2]。研究发现, 酶解后纤维素酶的回收率低主要是因为纤维素酶不可逆地吸附在木质素表面^[3]。探究木质纤维原料性能(如木质素、半纤维素、纤维素的含量及结构、木质素分布等)对纤维素酶酶解的影响机理, 有助于寻找更有效的预处理方法来提高木质纤维原料的酶解转化率。

为了提高木质纤维原料的酶解转化率, 研究人员已开发出多种预处理方法, 通过降低半纤维素或木质素的含量、纤维素的结晶度, 增加木质纤维原料表面的孔隙率和比表面积, 从而增加酶的可及性。预处理在一定程度上能有效提高木质纤维原料的酶解转化率^[4]。由于预处理不能完全脱除木质素, 因此木质

素对纤维素酶的无效吸附仍然是影响酶解效率的主要因素^[5]。在各种预处理方法(包括生物法、化学法和机械法等)日趋成熟的条件下^[6], 目前仍然缺乏木质纤维原料与纤维素酶相互作用的基础理论, 这将阻碍利用木质纤维原料生产生物质乙醇的产业化应用。

由于木质纤维原料与纤维素酶相互作用的复杂性, 目前酶解过程中葡萄糖产量仍然是衡量木质纤维原料酶解效率的重要指标。但这种衡量方法具有较大的局限性, 只能研究纤维素酶水解底物的效率, 不能研究纤维素酶与底物的相互作用, 因而不能系统阐述木质纤维原料结构对纤维素酶的抑制机理。为克服这些局限, 研究人员通过制作木质纤维薄膜, 利用石英晶体微量天平(QCM)、紫外可见分光光度计、椭圆偏振光谱仪(简称椭圆仪)、原子力显微镜(AFM)等技术探究纤维素酶与木质纤维原料的相互作用, 以及纤维素酶对木质纤维原料的水解过程, 以揭示木质纤维原料对纤维素酶酶解的各种限制因素, 阐述木质纤维原料与纤维素酶的相互作用机理。

1 木质纤维薄膜的制备

木质素被认为是抑制木质纤维原料酶解的最主要组分。为了探究木质素对纤维素酶的抑制作用, 研究人员开始使用 QCM、AFM 和椭圆仪等仪器对木质纤维原料与纤维素酶相互作用机理进行研究, 而未经处理的木质纤维原料很难在以上仪器进行研究, 因此有

收稿日期: 2017-09-30

基金项目: 中国博士后基金(2015M570419); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(2015-05-SKLPPPE)。

作者简介: 万广聪, 男, 1990年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 木质纤维原料高值化利用。

* 通信联系人: 闵斗勇, 教授, 博士生导师; 主要研究方向: 木质纤维原料全组分高值化利用基础研究; E-mail: mindouyong@gxu.edu.cn。

学者制备了再生单组分或双组分的木质纤维薄膜并用作模型物,以研究木质纤维原料与纤维素酶之间的相互作用。Gunnars 等^[7]用 50% N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)作为溶剂溶解纤维素,配制成纤维素溶液,利用旋涂法将纤维素附着在 SiO₂ 晶片上,成功制备了可吸附在 SiO₂ 晶片上且纯度较高的纤维素薄膜,方便利用 QCM 研究纤维素性能。Falt 等^[8-9]对 Gunnars 在 SiO₂ 上旋涂制备纤维素薄膜的方法进行了优化,通过纤维素浓度控制膜厚度,通过溶液的温度控制膜表面粗糙度,成功制得具有较高润胀性能且可利用 QCM 进行溶胀测量的纤维素薄膜。

纤维素单组分薄膜的成功开发为利用 QCM 监测纤维素的酶水解过程提供了一个优良的模型物。为了能够更好地了解木质纤维原料酶水解的动态过程和木质素对纤维素酶的抑制机理,需要开发出一种化学结构与原生木质纤维原料相似的模型物。目前,已有研究人员开发出成分更加接近天然木质纤维原料的纤维素-木质素双组分薄膜。Hoeger 等^[10]将三甲基硅烷基纤维素(TMSC)和木质素乙酸酯混合溶解在常规溶剂中,然后旋涂在 SiO₂ 晶片上,制得混溶性较好、疏水性较强的纤维素-木质素双组分薄膜。Martin-Sampedro 等^[11]利用三乙酸纤维素(CTA)代替 TMSC,简化了纤维素-木质素双组分薄膜的制备过程,不仅显著降低了实验难度,而且得到了各项性能更加优异的纤维素-木质素双组分薄膜。纤维素-木质素双组分薄膜的开发加速了对纤维素酶水解的动态研究,但仍然缺乏木质素对纤维素酶抑制机理的研究。为了研究木质素单个变量对纤维素酶解的影响,有学者对木质素单组分薄膜开展了大量研究。Wang 等^[12]合成了比天然木质素摩尔质量更低、醚键和端基比例更高的木质素薄膜。Pereira 等^[13]制作了一种可沉积在 SiO₂ 晶片上的木质素薄膜;研究发现,木质素的来源和 S/G 比例等都会显著影响木质素与纤维素酶的相互作用。

模型物薄膜的开发实现了使用先进设备研究木质纤维原料与纤维素酶的相互作用,但模型物薄膜在空间结构和化学成分上都与天然木质纤维原料有一定差别,因此开发制备空间结构与化学成分更加接近天然木质纤维原料的底物模型物薄膜将是今后研究的主要方向。

2 新兴技术在研究木质纤维原料酶解过程中的应用

随着底物模型(单组分/双组分木质纤维薄膜)制备方法的完善,研究人员开始利用新兴技术来探究

酶与底物的相互作用。目前,用于分析酶处理前后及处理过程中底物的组分及结构变化的常用方法有红外光谱和核磁共振,但这 2 种方法具有很大局限性,只能提供酶处理前后底物化学结构变化的信息,无法提供酶水解过程的更多信息。通过新兴技术可以观测酶处理前后底物表面结构的变化,揭示酶与底物之间的相互作用规律。本文主要介绍了 QCM、紫外可见分光光度计、椭圆仪及 AFM 在观测酶解过程中木质纤维原料与纤维素酶相互作用的应用进展。除了这些技术,还有学者开发出其他方法,如氘标记法和正交建模法,加深了对木质纤维原料酶解过程的认识。

2.1 QCM

QCM 是通过石英晶体器件超高频电阻抗谱、频谱或相位等参数变化对环境介质包括质量、黏弹性、异纳、介电或流变特性等作出相关应答并转换为相应传感检测信号,获取有关目标组分或多元组分体系成分、形状的一维或多维信息,实现对研究对象全面、动态的在线检测技术^[14]。因为轻微的质量变化都会引起 QCM 频率的变化,所以根据 QCM 频率变化可以计算出纤维素酶在模型物薄膜(底物)表面的附着量以及了解薄膜的酶解程度。Turon 等^[15]通过水解过程中 QCM 频率和能量耗散变化探究了纤维素酶水解纤维素薄膜的酶解动力学;研究发现,QCM 频率变化和能量耗散是由酶解过程中膜的质量和形态变化而引起的。Kumagai 等^[16]利用 QCM 研究了木质纤维素纳米纤丝薄膜(LCNF)的酶解过程;研究发现,LCNF 表面上存在的半纤维素和木质素使得 QCM 的特征频率和能量耗散变化不同于 QCM 在纯纤维素中的特征频率和能量耗散变化。

底物模型物薄膜的黏弹性变化也会引起 QCM 频率的变化。Josefsson 等^[17]利用 QCM 研究了真菌纤维素酶对纳米厚度纤维素膜的水解过程;研究发现,内切葡聚糖酶不仅可使纤维素产生新的端基,而且会引起纤维素膜软化和润胀,从而使纤维素膜降解。利用 QCM 除了可以监测底物的微观变化外,还可以监测酶的活性。Zhou 等^[18]建立关于纤维素酶吸附降解机理的动力学模型,量化环境变化对纤维素酶活性的影响,探究了酶解过程中纤维素酶活性的变化。Ahola 等^[19]利用天然纤维素纳米纤丝薄膜研究了纤维素酶的酶解动力学和活性,利用 QCM 监测不同酶浓度和温度下晶体的频率和能量耗散变化;研究发现,纤维素酶活性受纤维素结晶度的影响显著。Cheng 等^[20]利用 QCM 研究了内切葡聚糖酶与无定形纤维素膜的相互作用;研究结果表明,各种内切葡聚糖酶在无定

形纤维素薄膜中都表现出较高活性。

此外,在研究纤维素酶酶解底物膜系统的动态过程中,利用 QCM 可实时监测酶与底物模型物相互作用的整个过程。Selig 等^[21]利用 QCM 研究了多糖单加氧酶 CelS2 (ScLPMO10C) 与纤维素的相互作用;研究发现,减少 CelS2 与纤维素的无效吸附、增加 CelS2 在纤维素表面的流动性可以增强纤维二糖水解酶的活性。Martin-Sampedro 等^[11]利用 QCM 研究了纤维二糖水解酶 (CBH I 和 EG I) 酶解纤维素-木质素双组分薄膜的动态过程;研究发现, CBH I 与纤维素的亲和力高于木质素; EG I 可随机切割纤维素非结晶位点处的糖苷键, EG I 通过降低纤维素聚合度使纤维素产生新端基,引起纤维素润胀。Pfeiffer 等^[22]开发了一种与木质素化学结构相似的均匀木质素薄膜,利用 QCM 实时测量木质素薄膜表面上纤维素酶的吸附量,描述了纤维二糖水解酶 Cel7B 与木质素结合的动力学机理。

2.2 紫外可见分光光度计

紫外可见分光光度计是利用紫外吸收光谱对物质进行定性或定量的分析方法,不需要对试样进行分离,可以直接分析试样的不同组分。紫外可见分光光度法通过双波长或光谱衍生法测量木质纤维原料在酶解过程中吸附纤维素酶的质量。酶解过程中,紫外可见分光光度计能够快速分辨纤维素酶和木质纤维原料,因此能够测量出纤维素酶在底物表面的吸附量。在研究酶水解过程中,通过紫外可见分光光度计可以清晰地观察酶解的动态过程^[23]。Liu 等^[24]用原位紫外可见分光光度法了解了酶解过程中木质纤维底物吸附纤维素酶的情况。利用双波长法和光谱衍生法,可校正木质素和固体颗粒对内切葡聚糖酶吸附光谱的干扰,实现纤维素酶吸附到木质纤维底物上的原位测量。紫外可见分光光度法只能通过测量纤维素酶在底物上的吸附量来观察酶解的动态过程,但对其作用机理的揭示仍有局限性。目前,还没有研究人员利用紫外可见分光光度计观察膜系统酶水解过程进行深入研究。

2.3 AFM

AFM 通过检测样品表面与一个微型力敏感元件之间的极微弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构与性质。将对微弱力极敏感的微悬臂一端固定,另一端的微小针尖接近样品时会产生相互作用力,作用力将使得微悬臂发生形变或运动状态发生变化。扫描样品时,利用传感器检测这些变化,就可获得作用力分布信息,从而以纳米级分辨率获得样品表面形貌

结构及粗糙度等信息^[25]。因此,利用 AFM 可检测纤维素-木质素双组分薄膜的相分离程度,从而了解纤维素与木质素的混融程度,探究纤维素及木质素的结构和溶剂对纤维素-木质素双组分薄膜的影响。除了观测底物表面形貌,利用 AFM 还可观察纤维素酶酶解的动态过程。利用 AFM 研究酶解过程时,先将酶固定在 AFM 探针尖端,为了既能将酶固定在 AFM 探针尖端又保留酶活性,专家学者做了大量的研究。Amarante 等^[26]运用粗粒度模型来确定固定在 AFM 尖端酶的数量和与底物相互作用的活性位点的平均数量。Casero 等^[27]总结了利用 AFM、扫描电化学显微镜 (SECM) 和 QCM 进行不同实例应用的研究,以及详细阐述了生物酶在电极表面上的固定过程。随着酶固定方法的成熟,利用 AFM 观测酶解过程变得比较容易。Zhang 等^[28]利用 AFM 成像功能实时观测酶在预处理植物细胞壁纤维素的酶解过程;研究发现,酶的作用模式取决于预处理底物裂纹的大小:裂纹小,只有 2 个裂纹之间的纤维素会被纤维素酶水解;裂纹大,裂纹区大量的纤维素会被纤维素酶水解;研究还发现, CBH I 和 β -葡糖苷酶的组合与纤维素复合酶有相似的水解能力。利用 CBH I 和 β -葡糖苷酶代替纤维素复合酶,可降低生物质乙醇制备时的生物酶成本。Igarashi 等^[29]通过 AFM 实时观察纤维二糖水解酶 Cel7A 降解结晶纤维素的动态过程并发现, Cel7A 分子会沿着结晶纤维素表面单向移动,但 Cel7A 分子移动到某一点时会集体停止,这个发现表明,纤维素结晶区会阻碍 Cel7A 的移动,降低 Cel7A 的活性。

2.4 椭圆仪

椭圆仪是一种研究薄膜表面及固体光学性质的仪器,通过分析光在样品上反射的偏振状态变化,获取物质的光学性能。这种分析手段精确度高,且不损伤样品本身,属无损测量^[30]。椭圆仪可用于研究旋涂技术制备的纤维素薄膜模型物的酶解过程。酶解前,用椭圆仪、化学分析电子光谱 (ESCA) 和 AFM 对纤维素薄膜结构进行表征。添加生物酶后,利用椭圆光度法量化纤维素酶在纤维素膜基底的吸附过程和表面酶解过程,实现对完整酶解过程的观察和表征^[31]。Maurer 等^[32]证明了用椭圆光度法定量分析纤维素酶在纤维素膜吸附和活性的有效性,利用椭圆光度法研究了生物酶的结构和活性对纤维素底物降解的影响;研究发现,碳水化合物结合模块 (CBM) 对纤维素底物的吸附和降解起主要作用, CBM 的去除会导致纤维素酶对纤维素的吸附能力和纤维素降解速率的降

低,还会导致纤维素酶对 pH 值依赖性的降低。

2.5 其他方法

除了运用上述技术外,一些学者也尝试利用更加简单直观的方法进行纤维素酶解研究。其中,氘标记法和正交建模法在酶水解过程的研究中取得了新进展。为了探究木质素对纤维素酶的吸附作用,有学者利用氘化 CBH I 和内切葡聚糖酶(EG II)的催化结构域作为示踪剂来确定游离蛋白浓度,从而确定木质素对酶的吸附能力。Palonen 等^[33-34]使用氘标记法比较了 CBH I 和 EG II 2 种纯化纤维素酶在蒸汽预处理软木(SPS)和木质素上的吸附效果;研究发现, CBH I 对 SPS 的亲合力比 EG II 高, EG II 的催化结构域对碱性分离的木质素具有更高的亲合力,而 CBH I 的催化结构域对任何木质素都没有亲合力。实验结果还表明,纤维素结合结构域在纤维素酶与木质素的非特异性结合中的作用显著。Lebaz 等^[35]直接将正交建模方法应用到纤维素酶解过程中 EG 和 CBH 活性的研究;研究结果发现, EG 和 CBH 具有协同作用,纤维二糖和葡萄糖的积累会显著降低酶活性。

QCM、AFM、紫外可见分光光度计、椭圆仪和其他方法在研究纤维素酶与木质纤维原料相互作用的过程中发挥至关重要的作用。大量的实例研究表明,不同的酶水解纤维素的方式以及对木质素的耐受性差异很大。随着这些技术的发展以及它们与其他技术的结合使用,将有可能彻底揭开纤维素酶与木质纤维原料相互作用机理的神秘面纱。

3 提高木质纤维原料酶解效率的方法

3.1 预处理

人们对木质纤维原料性能、木质纤维原料与纤维素酶的相互作用进行了大量研究。研究发现,木质素、纤维素、半纤维素组成的三维立体网络结构使木质纤维原料具有优异的机械强度而难被降解。预处理可以破坏木质纤维原料的网络结构,降低纤维素结晶度和聚合度,脱除部分半纤维素和木质素,有效提高酶的水解效率。预处理方法可分为物理法、物理化学法、化学法和生物法。

物理法的主要方式是机械粉碎,通过物理法可以增大木质纤维原料的比表面积和孔径,降低纤维素结晶度和聚合度。Sidoras 等^[36]研究发现,球磨可以降低纤维素结晶度使纤维素更容易被酶水解。Sun 等^[37]研究发现,在球磨过程中增加球的个数、提高运转速度和延长球磨时间均可显著提高纤维素的酶水解程度,较高处理强度下,纤维素几乎可以完全被酶

水解。除了机械粉碎外,照射 γ 射线、电子束和微波均可提高木质纤维原料的酶水解效率。辐射照射可使纤维脆性增大,纤维素大分子降解成小分子,使寡糖降解为纤维二糖,甚至可以破坏寡糖和葡萄糖的环结构^[38]。虽然物理法可以有效提高纤维素的酶水解效率,但能源消耗大,不适合大规模的工业化生产。

物理化学法是指结合物理和化学过程的预处理方法,主要方式是蒸汽爆破。将木质纤维原料在 160℃ 蒸汽爆破下高温处理 10 ~ 30 min,然后迅速结束反应,汽爆时压力突然降低,使木质纤维原料体积迅速增大,破坏原料原有结构,增大其比表面积和表面孔径,从而有效脱除半纤维素,使纤维素与木质素分离,提高糖转化率^[39]。Varga 等^[40]用蒸汽爆破法处理玉米秸秆;研究发现,蒸汽爆破预处理可以去除玉米秸秆大部分半纤维素并使纤维素更易被酶降解。

化学法是使用酸碱等化学药品对原料进行处理,以有效地破坏木质纤维原料的致密结构,脱除木质素和半纤维素,提高纤维素的酶解转化率^[41]。谢土均等^[42]通过甘蔗渣活性氧固体碱蒸煮脱木素实验发现,当蒸煮温度超过 140℃ 时木素会被大量脱除,最佳保温时间为 80 min。郑杰等^[43]通过绿液预处理杨木实验发现,绿液预处理可脱除大量木质素,木质素的脱除有利于提高纤维素的酶转化率。

生物法是使用能够分离降解木质素的菌类对木质纤维原料中木质素进行有效的生物降解,从而提高木质纤维原料的酶解效率。Taniguchi 等^[44]用 4 种白腐真菌(黄孢原毛平革菌、变色栓菌、平头孢霉和平菇)处理稻草发现,4 种白腐真菌都可以有效地降解木质素,经白腐真菌预处理后稻草的纤维素酶水解转化率明显高于未经预处理的稻草。

3.2 酶解促进剂

虽然预处理能够破坏木质纤维原料结构、降低半纤维素和木质素含量,但是存在能源消耗大、污染环境的弊端。此外,预处理不能完全脱除木质素,木质素对酶的空间阻碍和无效吸附的影响依然存在,所以预处理后的酶水解效果仍不能达到期望值。多年来,研究人员一直致力于进一步提高预处理后木质纤维原料酶解效率的研究。因此,研究人员尝试在酶解过程中使用添加剂如表面活性剂(吐温 80)、非水解蛋白(牛血清蛋白 BSA)和聚合物(聚乙二醇 PEG)来提高酶解效率。研究发现,一些添加剂的使用能够降低木质素对纤维素酶的吸附,提高纤维素酶的活性和稳定性。Méndez 等^[45]在 PEG 和 BSA 等添加剂对酶水解性能影响的实验中发现,添加剂可与纤维素酶和半

纤维素酶发生协同作用,从而有效提高酶的水解性能,但添加剂不是对所有的酶都有促进作用。Li等^[46]在竹子的酶解实验过程中分别添加BSA、PEG和吐温80发现,纤维素和聚木糖的酶解转化率得到提高。Wang等^[47]在纤维素酶水解滤纸的实验中添加了BSA发现,添加BSA可以提高酶活性,纤维素的糖转化率从75%提高到90%以上。Toyosawa等^[48]研究了在微晶纤维素和蒸汽爆破蔗渣(SEB)的酶解过程中加入非催化蛋白质对纤维素酶组分在底物表面的吸附和解吸行为的影响;结果发现,加入非催化蛋白质增强了SEB的酶解效率。加入非催化蛋白质可降低木质素对CBH I、EGI和 β -葡糖苷酶的无效吸附,从而提高纤维素的酶解转化率。

3.3 纤维素结构优化和纤维素酶基因改造

除了使用添加剂外,对酶解底物进行有效的修饰也可达到提高糖转化率的目的,例如从真菌中提炼的水解结晶纤维素的纤维素酶都具有相同的结构(催化结构域和碳水化合物结合结构域),在酶解的开始阶段,纤维素酶的碳水化合物结合结构域会与纤维素疏水基团结合,然后催化结构域将逐步催化降解纤维素^[49],因此通过增加纤维素疏水结构可提高酶解效率。Shibafuji等^[50]利用CBH I水解具有不同晶型的木质纤维原料底物;研究发现,优化酶浓度和增加结晶纤维素表面的疏水性基团,可有效提高CBH I酶解木质纤维原料的效率。随着科学技术的发展,各个学科之间联系越来越密切,有学者开始运用基因技术对纤维素酶进行改造,通过提高酶的性能,使酶的水解效率得到提高。Pereira等^[51]对内切葡聚糖酶Tm_Cel5A进行基因改造,利用大肠杆菌菌株生产内切葡聚糖酶Tm_Cel5A(晶型I和II);结果发现,基因改造提高了Tm_Cel5A的热稳定性,使其在高温下也具有高催化活性。Voutilainen等^[52]利用基因改造嗜热真菌的纤维二糖水解酶Cel7A;研究发现,基因改造后的嗜热乳杆菌Cel7A在45℃下对木质纤维原料底物表现出最高活性,金黄色嗜热子囊菌Cel7A在70℃下对微晶纤维素的水解效率最高。

4 结语及展望

生物酶系统水解木质纤维原料的动态过程十分复杂,制备木质纤维薄膜有助于人们更好地研究木质纤维原料各个组分对酶的影响。由于木质纤维薄膜制备方法的限制,薄膜的物理及化学性能与天然木质纤维原料仍有一定的差距,这些势必影响实验结果的准确性,但其仍然是生物质精炼领域研究的一个创举。石

英晶体微量天平(QCM)和原子力显微镜(AFM)是研究木质纤维原料与生物酶相互作用最重要的技术手段,利用QCM能够实时监测酶水解动态过程,利用AFM可直接观察原料表面的形态变化。此外,紫外可见分光光计、椭圆仪等仪器的应用可更加全面地探究木质纤维原料酶水解动态过程。今后各种技术综合利用以及新技术的开发,将会对木质纤维原料与纤维素酶相互作用机理有更加深入的研究;从而提高木质纤维原料的酶解效率,木质纤维原料生产生物质乙醇将会实现工业化生产,以替代化石能源,为人类社会的长足发展奠定基础。

参 考 文 献

- [1] Alzate C A C, Toro O J S. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass [J]. *Eenergy*, 2006, 31(13SI): 2447.
- [2] Lv F, Chai L, Shao L, et al. Precise pretreatment of lignocellulose: relating substrate modification with subsequent hydrolysis and fermentation to products and by-products [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2017, 10(1): 88.
- [3] Taherzadeh M J, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2008, 9(9): 1621.
- [4] Kumar A K, Sharma S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review [J]. *Bioresources & Bioprocessing*, 2017, 4(1): 7.
- [5] Alvira P, Tomas-pejo E, Ballesteros M, et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 4851.
- [6] Hoeger I C, Filpponen I, Martin-Sampedro R, et al. Bicomponent lignocellulose thin films to study the role of surface lignin in cellulosolytic reactions [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(10): 3228.
- [7] Gunnars S, Wågberg L, Stuart M A C. Model films of cellulose: I. Method development and initial results [J]. *Cellulose*, 2002, 9(3): 239.
- [8] Falt S, Wågberg L, Vesterlind E L, et al. Model films of cellulose II-improved preparation method and characterization of the cellulose film [J]. *Cellulose*, 2004, 11(2): 151.
- [9] Falt S, Wågberg L, Vesterlind E. Swelling of model films of cellulose having different charge densities and comparison to the swelling behavior of corresponding fibers [J]. *Langmuir*, 2003, 19(19): 7895.
- [10] Hoeger I C, Filpponen I, Martin-Sampedro R, et al. Bicomponent lignocellulose thin films to study the role of surface lignin in cellulosolytic reactions [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(10): 3228.
- [11] Martin-Sampedro R, Rahikainen J L, Johansson L, et al. Preferential adsorption and activity of monocomponent cellulases on lignocellulose thin films with varying lignin content [J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(4): 1231.
- [12] Wang C, Qian C, Roman M, et al. Surface-initiated dehydrogena-

- tive polymerization of monolignols: A quartz crystal microbalance with dissipation monitoring and atomic force microscopy study[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(11): 3964.
- [13] Pereira A, Hoeger I C, Ferrer A, et al. Lignin films from spruce, eucalyptus, and wheat straw studied with electroacoustic and optical sensors: Effect of composition and electrostatic screening on enzyme binding[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(4): 1322.
- [14] Guan Luxiong, Liu Lihua. Progress and Prospects of Research on Quartz Crystal Microbalance[J]. *Sensor World*, 2000(3): 1.
关鲁雄, 刘立华. 石英晶体微天平研究进展与展望[J]. *传感器世界*, 2000(3): 1.
- [15] Turon X, Rojas O J, Deinhammer R S. Enzymatic kinetics of cellulose hydrolysis: a QCM-D study[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 3880.
- [16] Kumagai A, Lee S, Endo T. Thin film of lignocellulosic nanofibrils with different chemical composition for QCM-D study[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(7): 2420.
- [17] Josefsson P, Henriksson G, Wagberg L. The physical action of cellulases revealed by a quartz crystal microbalance study using ultrathin cellulose films and pure cellulases[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 249.
- [18] Zhou S, Li H, Garlapalli R, et al. Hydrolysis of model cellulose films by cellulosomes: Extension of quartz crystal microbalance technique to multienzymatic complexes[J]. *Journal of Biotechnology*, 2017, 241: 42.
- [19] Ahola S, Turon X, Österberg M, et al. Enzymatic hydrolysis of native cellulose nanofibrils and other cellulose model films: effect of surface structure[J]. *Langmuir*, 2008, 24(20): 11592.
- [20] Cheng G, Liu Z, Murton J K, et al. Neutron reflectometry and QCM-D study of the interaction of cellulases with films of amorphous cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(6): 2216.
- [21] Selig M J, Vuong T V, Gudmundsson M, et al. Modified cellobiohydrolase-cellulose interactions following treatment with lytic polysaccharide monoxygenase CelS2 (ScLPMO10C) observed by QCMD[J]. *Cellulose*, 2015, 22(4): 2263.
- [22] Pfeiffer K A, Sorek H, Roche C M, et al. Evaluating endoglucanase Cel7B-lignin interaction mechanisms and kinetics using quartz crystal microgravimetry[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2015, 112(11): 2256.
- [23] Aksnes L. Quantitation of the main metabolites of vitamin D in a single serum sample. 2. Determination by UV-absorption and competitive protein binding assays[J]. *Clinica Chimica Acta*, 1980, 104(2): 147.
- [24] Liu H, Zhu J Y, Chai X S. In situ, rapid, and temporally resolved measurements of cellulase adsorption onto lignocellulosic substrates by UV-vis spectrophotometry[J]. *Langmuir*, 2011, 27(1): 272.
- [25] Dong Xiaokun. Research on imaging method of high speed atomic force microscope[D]. Tianjin: Nankai University, 2012.
董晓坤. 高速原子力显微镜的成像方法研究[D]. 天津: 南开大学, 2012.
- [26] Amarante A M, Oliveira G S, Bueno C C, et al. Modeling the coverage of an AFM tip by enzymes and its application in nanobiosensors[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2014, 53: 100.
- [27] Casero E, Vazquez L, Parra-Alfambra A M, et al. AFM, SECM and QCM as useful analytical tools in the characterization of enzyme-based bioanalytical platforms[J]. *The Analyst*, 2010, 135(8): 1878.
- [28] Zhang Y, Zhang M, Reese R A, et al. Real-time single molecular study of a pretreated cellulose hydrolysis mode and individual enzyme movement[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9(1): 1.
- [29] Igarashi K, Uchihashi T, Koivula A, et al. Traffic jams reduce hydrolytic efficiency of cellulase on cellulose surface[J]. *Science*, 2011, 333(6047): 1279.
- [30] Zhu Derui, Lai Tianshu, Li QiuJun, et al. High precision automated ellipsometry[J]. *Journal of Sun Yat-Sen University: Natural Science Edition*, 1997(4): 31.
朱德瑞, 赖天树, 李秋俊, 等. 高精度自动化椭圆偏振光谱仪[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 1997(4): 31.
- [31] Eriksson J, Malmsten M, Tiberg F, et al. Enzymatic degradation of model cellulose films[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2005, 284(1): 99.
- [32] Mauere S A, Bedbrook C N, Radke C J. Cellulase Adsorption and reactivity on a cellulose surface from flow ellipsometry[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(35): 11389.
- [33] Palonen H, Tenkanen M, Linder M. Dynamic interaction of *Trichoderma reesei* cellobiohydrolases Cel6A and Cel7A and cellulose at equilibrium and during hydrolysis[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1999, 65(12): 5229.
- [34] Palonen H, Tjerneld F, Zacchi G, et al. Adsorption of *Trichoderma reesei* CBH I and EG II and their catalytic domains on steam pretreated softwood and isolated lignin[J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, 107(1): 65.
- [35] Lebaz N, Cockx A, Sperandio M, et al. Application of the direct quadrature method of moments for the modelling of the enzymatic hydrolysis of cellulose: I. Case of soluble substrate[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 149: 306.
- [36] Sidiras D K, Koukios E G. Acid saccharification of ball-milled straw[J]. *Biomass*, 1989, 19(4): 289.
- [37] Sun R C, Fang J M, Goodwin A, et al. Fractionation and characterization of ball-milled and enzyme lignins from abaca fibre[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 1999, 79(8): 707.
- [38] Kumakura M, Kaetsu I. Pretreatment by radiation and acids of chaff and its effect on enzymatic hydrolysis of cellulose[J]. *Agricultural Wastes*, 1984, 9(4): 279.
- [39] Boussaid A, Robinson J, Cai Y J, et al. Fermentability of the hemicellulose-derived sugars from steam-exploded softwood (Douglas fir)[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 1999, 64(3): 284.
- [40] Varga E, Réczey K, Zacchi G. Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2004, 114(1-3): 509.
- [41] Carrasco J E, Ma C S, Navarro A, et al. Effects of dilute acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 1994, 45/46(1): 23.

- [42] Xie Tujun, Lin Lu, Pang Chunsheng, et al. Kinetics of delignification of sugarcane bagasse active oxygen solid base cooking [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2012, 27(3): 1. 谢土均, 林鹿, 庞春生, 等. 甘蔗渣活性氧固体碱蒸煮的脱木素动力学[J]. 中国造纸学报, 2012, 27(3): 1.
- [43] Zheng Jie, Sun Guangwei, Li Haiming, et al. Study on the Reaction Process of Delignification by Greenhouse Pretreatment of Poplar Sulfate[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2013, 28(4): 12. 郑杰, 孙广卫, 李海明, 等. 绿液预处理杨木硫酸盐法蒸煮脱木素反应历程研究[J]. 中国造纸学报, 2013, 28(4): 12.
- [44] Taniguchi M, Suzuki H, Watanabe D, et al. Evaluation of pretreatment with *Pleurotus ostreatus*, for enzymatic hydrolysis of rice straw [J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2005, 100(6): 637.
- [45] Méndez A J, de Oliveira Morase A, Modesto L F, et al. Addition of Surfactants and Non-Hydrolytic Proteins and Their Influence on Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Sugarcane Bagasse[J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2017, 181(2): 593.
- [46] Li K, Wang X, Wang J, et al. Benefits from additives and xylanase during enzymatic hydrolysis of bamboo shoot and mature bamboo [J]. Bioresource Technology, 2015, 192: 424.
- [47] Wang H, Mochizuki K, Kobayashi S, et al. Effect of Bovine Serum Albumin(BSA) on Enzymatic Cellulose Hydrolysis [J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2013, 170(3): 541.
- [48] Toyosawa Y, Ikeo M, Taneda D, et al. Quantitative analysis of adsorption and desorption behavior of individual cellulase components during the hydrolysis of lignocellulosic biomass with the addition of lysozyme[J]. Bioresource Technology, 2017, 234: 150.
- [49] Reinikainen T, Teleman O, Teeri T T. Effects of pH and high ionic strength on the adsorption and activity of native and mutated cellobiohydrolase I from *Trichoderma reesei*[J]. Proteins Structure Function & Bioinformatics, 1995, 22(4): 392.
- [50] Shibafuji Y, Nakamura A, Uchihashi T, et al. Single-molecule imaging analysis of elementary reaction steps of *Trichoderma reesei* cellobiohydrolase I(Cel7A) hydrolyzing crystalline cellulose I α and III [J]. Journal of Biological Chemistry, 2014, 289(20): 14056.
- [51] Pereira J H, Chen Z, McAndrew R P, et al. Biochemical characterization and crystal structure of endoglucanase Cel5A from the hyperthermophilic *Thermotoga maritima*[J]. Journal of Structural Biology, 2010, 172(3): 372.
- [52] Voutilainen S P, Puranen T, Siika-Aho M, et al. Cloning, expression, and characterization of novel thermostable family 7 cellobiohydrolases[J]. Biotechnology Bioenergy, 2008, 101(3): 515.

Research Progress in Interaction Mechanism between Lignocellulosic Material and Cellulase

WAN Guang-cong^{1,2} JIA Zhuan^{1,2} LI Ming-fu^{1,2} QIN Cheng-rong^{1,2} WANG Shuang-fei^{1,2} MIN Dou-yong^{1,2,*}

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi Zhuang Autonomous Region, 530004;
2. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning, Guangxi Zhuang Autonomous Region, 530004)
(* E-mail: mindouyong@gxu.edu.cn)

Abstract: The observation of the interaction between lignocellulosic material and cellulase can help to elucidate its inhibiting mechanism on enzymes. This paper mainly introduced the progress in the preparation of biomass model film, the application progress of various emerging technologies in real-time observation of the interaction between lignocellulosic material and cellulase, and the efforts made to improve the enzymatic efficiency. It's hoped to provide theoretical support for the efficient utilization of wood fiber raw materials.

Keywords: lignocellulosic material; cellulase; enzymatic efficiency

(责任编辑:陈丽卿)

数字出版日期:2018-06-08;数字出版网址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2075.TS.20180607.1128.002.html>

导电聚合物-纤维素纤维复合材料研究新进展

韩善九¹ 周万鹏² 金海兰¹ 钱学仁^{1,*}

(1. 东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨, 150040;

2. 宣城市产品质量监督检验所, 安徽宣城, 242000)

摘要: 导电聚合物与纤维素纤维的复合可实现功能互补, 相应复合材料具有较大利用潜力。本文概述了近年来导电聚合物-纤维素纤维复合材料研究的一些新进展。导电聚合物-纤维素纤维复合材料的制备方法有: 原位液相化学聚合法、气相化学聚合法、喷墨打印法、聚电解质吸附法、层层自组合法、吸附胶团聚合法、电化学聚合法等。不同方法各具特色, 亦有交叉性与重叠性。其中, 原位液相化学聚合法因制备过程简单、成本较低和环境友好而备受关注, 已有的研究进展为复合材料在功能纸和水体净化材料等方面的应用奠定了理论基础。在对新进展进行概述的基础上, 提出了今后导电聚合物-纤维素纤维复合材料具有发展潜力的研究方向。

关键词: 纤维素纤维; 导电聚合物; 复合材料; 功能纸; 原位液相化学聚合法

中图分类号: TS761

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2018.03.68

复合材料是材料科学与工程领域的重要分支。异质材料间的界面相容性调控与复合是创制新型功能材料的极具前景的策略。复合过程可实现异质材料的功能互补与界面融合, 使复合材料的结构与性能具有可设计性, 进而为交叉领域的融合发展创造新机遇。在此背景下, 纸浆纤维(纤维素纤维)与功能性材料的特性融合及相应生物质基复合材料的功能化、多元化利用具有广阔前景。

作为一类典型的生物质基复合材料, 导电聚合物-纤维素纤维复合材料是由两种不同性质的材料(纤维素纤维和导电聚合物)通过物理或化学的方法, 在宏观上形成具有新性能或新功能的材料。这两种材料在性能或功能上取长补短, 产生协同作用, 使复合材料的综合性能优于原材料, 并可借助过程调控满足不同的使用要求。导电聚合物-纤维素纤维复合材料可赋予纤维素纤维新的功能, 拓展其适用领域, 且可有效解决导电聚合物不易加工成型的技术难题, 进而为其广泛应用奠定基础。

导电聚合物是一类得到广泛关注的功能高分子材料, 但其利用仍存在一些问题。例如, 导电聚合物的化学结构特性限制了其在含水体系中的高效分散与利用。将导电聚合物与纤维素纤维复合, 可利用纤维素纤维的天然特性(如水分散性), 使其应用领域得到拓展。导电聚合物-纤维素纤维复合材料不但能赋予

纤维素纤维特定的功能, 而且还为导电聚合物的加工与拓展性应用提供了新的可能。同时, 纤维素纤维作为导电聚合物的载体可赋予复合材料“绿色特征”, 提高其生物可降解性, 使复合材料具有轻量特性, 为新型功能性可持续材料的开发提供有益思路。

导电聚合物-纤维素纤维复合材料的制备方法有: 原位液相化学聚合法、气相化学聚合法、喷墨打印法、聚电解质吸附法、层层自组合法、吸附胶团聚合法、电化学聚合法等。2010年, 钱学仁曾对聚合物包覆型导电纸的研究进行过概述^[1]。本文在此基础上, 概述近年来导电聚合物-纤维素纤维复合材料研究取得的一些新进展。

1 原位液相化学聚合

在苯胺和吡咯等水溶液介质中, 原位液相化学聚合制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料, 因其制备过程简单、高成本效益和环境友好引起了研究者的极大兴趣。目前, 原位液相化学聚合是制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料最常用的方法。原位液相化学聚合是单体在纤维素纤维上原位化学聚合的过程, 导电聚合物边生成边沉积于纤维素纤维表面, 实现导电聚合物在纤维上的包覆(导电聚合物与纤维间的相互作用具有可调控性), 形成导电聚合物-纤维素纤维复合材料。由于原位液相化学聚合是在含水体系中

收稿日期: 2018-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(31170552)。

作者简介: 韩善九, 男, 1990年生; 在读硕士研究生(国际留学生); 主要研究方向: 纸基功能材料。

* 通信联系人: 钱学仁, 博士, 教授; 主要研究方向: 纸基功能材料与器件; E-mail: qianxueren@aliyun.com。

进行的, 体系中组分间的相互作用规律与造纸湿部化学具有很强的关联性。近年来, 原位液相化学聚合法制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料的主要进展论述如下。

1.1 自掺杂提高复合材料的耐脱掺杂能力

较低的耐脱掺杂能力是聚苯胺沉积纤维素纤维的缺点之一。换言之, 当其浸泡在碱性溶液中时将失去其高电导率。此缺点在一定程度上限制了聚苯胺沉积纤维素纤维的实际应用, 因为在纸张生产及应用的过程中, 纸张成形和浸渍操作是必要的。降低聚苯胺-纤维素纤维纸张对碱性物质的灵敏度会进一步拓展其应用领域, 如用于传感器、制动器及电极等方面的研究。因此, 提高聚苯胺沉积纤维素纤维的耐脱掺杂能力是一个重要的研究课题。

自掺杂聚苯胺 (SPANIs) 是含有负电荷功能基团的聚苯胺衍生物, 与聚苯胺相比, 它们有许多不同的属性。对氨基苯磺酸单体在聚合物链中的介入延伸了自掺杂聚苯胺在中性及 pH 值为 12 的碱性溶液中的电活性。在水介质中原位化学聚合制备自掺杂聚苯胺-纤维素纤维 (SPANI-CF) 复合材料, 其中自掺杂反应物单体为间氨基苯磺酸 (MAA) 和苯胺 (AN), 研究其在碱性溶液浸渍后的导电性能和阻燃性能。结果表明, 与聚苯胺-纤维素纤维复合材料 (HCl-PANI/CF 和 SAA-PANI/CF) 相比, 自掺杂聚苯胺-纤维素纤维复合材料在氨水中具有更优异的耐脱掺杂性能。自掺杂不能提高复合材料的导电性, 但能够提高其阻燃性能。经氨水浸渍处理后, 自掺杂聚苯胺-纤维素纤维复合材料的导电性及氧指数均有所下降, 并且随着氨水浓度的增大, 纤维复合材料从绿色逐渐变成了蓝紫色。对未脱掺杂和脱掺杂的聚苯胺-纤维素纤维和自掺杂聚苯胺-纤维素纤维均进行了衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等表征手段分析, 揭示了氨水浸渍处理过程中纤维复合材料去质子化的反应路径。与聚苯胺-纤维素纤维复合材料相比, 苯环上的磺酸根可能是自掺杂聚苯胺-纤维素纤维具有更优异耐脱掺杂性能的主要原因^[2]。

1.2 木素磺酸盐掺杂提高复合材料的强度性能

由于导电聚合物在纤维素纤维表面的大量沉积, 导致复合材料的结合强度差, 尤其是聚吡咯-纤维素纤维复合材料, 这在一定程度上限制了复合材料的应用。提高聚吡咯-纤维素纤维复合材料结合强度的途径之一, 就是采用含有羟基和羧基的磺酸或磺酸盐掺杂。其中, 磺酸基团作为掺杂剂, 而羟基和羧基为聚

吡咯-纤维素纤维复合材料提供结合强度。

木素磺酸盐 (LS) 作为一种主要商业木素产品, 是亚硫酸盐法制浆过程的副产物之一, 具有价格低廉、产量丰富及可再生等优势。此外, LS 还可以通过碱木素的磺化改性获得。LS 分子质量分布很广, 从 10^3 到 10^6 不等, 拥有大分子质量的碳骨架及亲水基团, 如磺酸基、羟基和羧基等。LS 的这些特性使其可作为掺杂剂, 以提高聚吡咯-纤维素纤维复合材料的结合强度。研究 LS 相对分子质量和用量对聚吡咯-纤维素纤维复合材料导电性和结合强度的影响; 利用 XPS、SEM 和差示扫描量热法 (DSC) 对所得聚吡咯-纤维素纤维复合材料的元素组成、表面形貌和熔融特性进行了表征, 揭示了其相关机理。结果表明, 与 FeCl_3 和对甲苯磺酸掺杂的聚吡咯-纤维素纤维复合材料相比, 由于形成了更多的氢键和聚吡咯更好的熔融特性, LS 掺杂的聚吡咯-纤维素纤维复合材料的结合强度大大提高。在合理的 LS 用量范围内, 分子质量较大的 LS 倾向于导致较低的电导率但较高的结合强度, 这可能是由于 LS 分子的空间效应和 LS 中酸性基团数量不同的缘故。随着 LS 用量的增加, 掺杂 LS 的聚吡咯-纤维素纤维复合材料的电导率降低, 而结合强度先增大后降低。这种现象可能是由非导电性 LS 的引入、大分子 LS 的模板效应和 LS-Fe 配合物的形成等多重因素引起的^[3]。

1.3 阻燃导电双功能复合材料

导电聚合物-纤维素纤维复合材料作为一种新型抗静电或电磁屏蔽包装材料, 若能兼具阻燃性能, 则对内包装物的保护十分有益。导电聚合物-纤维素纤维复合材料的导电性能已被较充分地研究, 但关于其阻燃性能的研究尚不多见。已有研究表明, 沉积在棉织物^[4]和聚酯织物^[5]上的聚苯胺涂层具有阻燃效应。聚苯胺-纤维素纤维燃烧后可得到中空的碳质微管^[6]。

分别采用 3 种无机酸 (即 H_3PO_4 、 H_2SO_4 和 HCl)、2 种有机磺酸 (即对甲苯磺酸 (PTSA) 和磺基水杨酸 (SSA)) 以及植酸 (PA) 为掺杂剂或共掺杂剂制备兼具阻燃、导电双功能的聚苯胺-纤维素纤维复合材料, 考察了其导电性能和阻燃性能, 并进行了脱掺杂和再掺杂实验, 以确定掺杂酸对纸的导电性能和阻燃性能所起的作用。利用 XPS 和 SEM 揭示聚苯胺沉积的纤维素纤维的掺杂水平和形貌。利用热重分析仪 (TGA) 揭示聚苯胺沉积的纤维素纤维的阻燃机理^[7-9]。结果显示, 聚苯胺-纤维素纤维复合材料的导电性能和阻燃性能与掺杂酸的引入均有密切关系。电导率和氧指数值均随掺杂酸浓度的增大而增

大。在所考察的掺杂酸中, SSA 掺杂纸样的导电效果最佳, 而 PA 掺杂纸样的阻燃效果最优。XPS 分析揭示, SSA 掺杂纸样比 PTSA 掺杂纸样具有更高的掺杂率。TGA 结果表明, PA 掺杂纸样的最大分解峰温度比空白纸样低得多, 掺杂酸对阻燃性能贡献很大。采用 SSA 与 PA 进行共掺杂能协同并有效改善聚苯胺-纤维素纤维复合材料的导电性能和阻燃性能。

1.4 具有水体净化功能的复合材料

在去除水体六价铬 Cr(VI) 工艺中, 常作为六价铬还原剂的聚苯胺或聚吡咯可将高毒性的 Cr(VI) 还原为低毒性的三价铬 Cr(III), 但对于这部分 Cr(III), 需附加一个处理过程(如化学沉淀、膜过滤等), 才能实现对总铬的完全去除。这一过程加大了工艺的复杂性, 同时增加了处理成本。针对这一问题, 提出了一种全新的去除水体 Cr(VI) 的工艺构想, 即采用原位液相化学聚合法制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料以去除水体中的 Cr(VI), 该纤维复合材料表面沉积的聚苯胺或聚吡咯可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 随之被复合纤维所吸附, 还有部分 Cr(VI) 经螯合和离子交换作用被直接锚定在复合材料表面, 实现一次性处理水体中的 Cr(VI) 和 Cr(III)。然后采用化学试剂(H_2SO_4 、NaOH 等)对含铬纤维复合材料进行再生, 随之进入下一个处理 Cr(VI) 的过程, 循环往复, 实现处理过程的可持续性^[10-13]。

采用 $FeCl_3/H_2O_2$ 催化氧化原位液相化学聚合法制备聚苯胺-纤维素纤维复合材料, 确定了复合材料的最佳制备工艺条件, 讨论了外部条件对其去除水体中 Cr(VI) 过程的影响, 采用多种等温吸附模型和动力学模型对实验数据进行拟合, 确定了反应过程的热力学参数, 同时与采用传统的过硫酸铵为氧化剂制备的聚苯胺-纤维素纤维复合材料去除水体中 Cr(VI) 的能力进行了对比分析^[10-11]。聚苯胺-纤维素纤维复合材料对水体 Cr(VI) 的去除是一个还原吸附过程, 该过程对 Cr(VI) 的处理效果主要由溶液的 pH 值、Cr(VI) 的初始浓度、纤维复合材料用量以及吸附反应时间决定。还原吸附过程所需的反应时间很短, 在 10 min 内, 聚苯胺-纤维素纤维复合材料就可实现对水体 Cr(VI) 的全部去除, 纤维复合材料对 Cr(III) 的吸附为整个还原吸附过程的控制步骤。

通过原位液相化学聚合法, 分别以 $FeCl_3$ 和 H_2O_2 为氧化剂制备聚吡咯-纤维素纤维复合材料, 对复合材料的制备条件进行了优化, 并探讨了工艺条件对水体中 Cr(VI) 去除效果的影响^[12-13]。发现当溶液

的初始 pH 值 < 5 时, 几乎全部的 Cr(VI) 被去除; 而当初始 pH 值 > 5 时, 纤维复合材料对 Cr(VI) 的处理能力随着 pH 值的升高明显下降, 这与 Ansari 的研究结果^[14]不一致, 他们发现溶液的 pH 值 < 10 时, 聚吡咯-锯屑复合材料对溶液中 Cr(VI) 的去除效果无明显变化。研究结果的差异可能是由于, 聚吡咯沉积在不同的基质上, 其中锯屑中的木素、半纤维素及抽提物的含量明显高于纤维素纤维。

解吸实验结合 XPS、ATR-FTIR 和 SEM 分析表明, 75% 以上的 Cr(VI) 去除遵循还原-吸附机理, 即 Cr(VI) 首先被复合材料还原成 Cr(III), 接着 Cr(III) 被吸附在纤维复合材料表面; 剩余不到 25% 的 Cr(VI) 去除遵循离子交换机理, 即铬负离子($Cr_2O_7^{2-}$ 、 $HCr_2O_7^-$)与纤维复合材料中的掺杂酸根(如 Cl^- 等)进行离子交换。

除了上述去除水体中 Cr(VI) 外, 最近还有关于采用导电聚合物-纤维素纤维复合材料吸附伊红黄^[15]、活性黑^[16]、刚果红^[17]、阴离子染料(酸性红 4 和直接红 23)^[18]、双氯芬酸钾^[19]等的报道。

1.5 聚 3,4 乙烯基二氧噻吩作为导电聚合物

聚苯胺和聚吡咯-纤维素纤维复合材料依然存在一定的缺陷, 例如导电性能较低、环境稳定性较差以及强度性能低等。聚 3,4 乙烯基二氧噻吩(PEDOT)由于在可见光范围内出色的透明性、高电导性能以及很好的环境稳定性等优良性能, 成为最成功的导电聚合物之一。

利用对甲苯磺酸铁($Fe(OTs)_3$)作氧化剂兼作掺杂剂, 通过 3,4 乙烯基二氧噻吩(EDOT)的原位液相化学聚合, 制得 PEDOT-纤维素纤维复合材料。FT-IR 和 SEM 分析证实了 PEDOT 在纤维素纤维上的沉积。研究了影响 PEDOT-纤维素纤维复合材料导电性能的因素, 优化出了电阻率低和环境稳定性优异的 PEDOT-纤维素纤维复合材料的制备条件。研究表明, 最佳反应温度和反应时间分别为 60°C 和 4 h。同时考虑到成本和性能因素, 认为 EDOT 和 $Fe(OTs)_3$ 的摩尔比为 1:1 是最理想的配比。PEDOT-纤维素纤维复合材料的导电性能可以通过调整 EDOT 的浓度来控制。EDOT 的阈值浓度约为 3 g/L, 在此浓度下纤维复合材料的体积电阻率可低至 $5.9 \times 10^3 \Omega \cdot cm$, 达到了静电导体的导电范围。由于 PEDOT 较高的氧化电势, PEDOT-纤维素纤维复合材料的环境稳定性较佳^[20]。

1.6 掺杂剂的新探索

Wang 等^[21]首次采用阳离子聚丙烯酸酯共聚物

(CPS) 为掺杂剂、 FeCl_3 为氧化剂, 原位液相化学聚合制备了聚吡咯-纤维素纤维导电复合材料, 考察了掺杂剂电荷密度对掺杂剂在纤维素纤维上的吸附、复合材料的微观结构、抗张强度、导电性能和稳定性的影响。此外, 通过元素分析和 XPS 测定了导电纤维中聚吡咯的元素组成、分布和掺杂状态。与葱醌-2-磺酸钠盐相比, CPS 是一种更有效的掺杂剂, 能提高导电纸的导电性能和导电稳定性, 机械性能的衰减也变弱。随着掺杂剂电荷密度从 $0.525 \mu\text{mol/g}$ 增大到 $0.820 \mu\text{mol/g}$, 表面电阻率从 $4.6 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ 下降到 $0.3 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, 而后随着掺杂剂电荷密度的进一步增大而增大。研究还发现, 当掺杂剂的电荷密度为 $0.820 \mu\text{mol/g}$ 时, 导电纤维中聚吡咯的留着达到最大。当导电纤维用高电荷密度的掺杂剂掺杂时, 聚吡咯更易进入纤维的细胞腔, 并且更易形成双极化子的载流子。就 $0.820 \mu\text{mol/g}$ 和 $0.525 \mu\text{mol/g}$ 电荷密度的掺杂剂制备的导电纤维而言, 前者的极化子和双极化子的总含量高于后者。此外, 可以通过控制掺杂剂的电荷密度, 以形成均匀致密的纳米纤维状聚吡咯。

2 气相化学聚合

在原位液相化学聚合法中, 单体在溶液聚合的初始阶段出现两个相互竞争的过程: ①新生成的导电聚合物(包括部分低聚物)物理吸附于纤维表面; ②单体在溶液中的聚合, 并且在单体浓度较大时更容易发生溶液聚合。对于制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料, 溶液聚合会减少导电聚合物在纤维素纤维表面的沉积率, 这是不希望看到的。针对这一问题, 诞生了一种全新的制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料的方法——气相化学聚合法。

气相化学聚合法的具体操作过程是: 首先将纤维素纤维材料在含有氧化剂和掺杂剂的溶液中预浸渍一定时间, 然后置于存有气态导电聚合物单体的真空反应体系中, 使该种单体在纤维素纤维材料表面聚合, 实现导电聚合物对纤维素纤维的包覆(如图1所示)^[22]。

由于该方法去除了液相聚合所依赖的溶剂, 大大提高了导电聚合物单体的聚合效率, 并且无需分散剂和稳定剂即可实现导电聚合物的致密有序沉积^[23]。该方法要求单体应具备强挥发性以及高饱和蒸汽压的特性, 这样才能保证单体易于气化且具有较高浓度, 使聚合反应顺利进行。

气相化学聚合法属于一种间歇性过程, 无法满足工业生产的要求; 同时有较强毒性的单体容易泄漏,

造成环境污染; 另外, 在预浸阶段氧化剂会造成纤维强度降低, 以上3点是气相化学聚合法需要改进的方面。

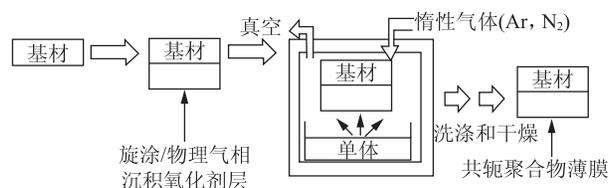


图1 气相化学聚合示意图

3 喷墨打印

喷墨打印法是应用特定的数字打印装置将导电聚合物直接打印到纸张或织物表面, 或者结合气相化学聚合法, 先将氧化剂打印到材料表面, 再将其置于充满导电聚合物单体的密闭气相环境下, 实现导电聚合物对基材表面涂覆的一种方法(打印装置和制备过程见图2)。

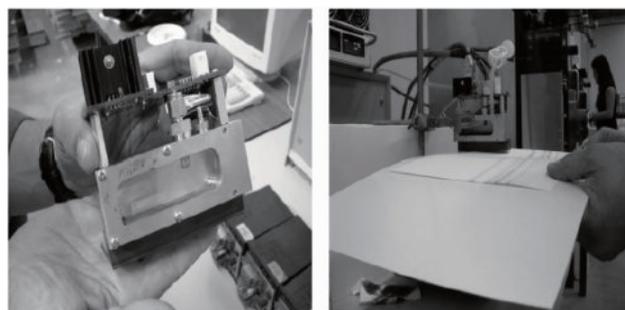


图2 喷墨打印装置

油墨的选择与制备是该方法的主要影响因素, 其中, 黏度和表面张力是选择油墨首先考虑的问题。黏度要低(不超过 100 cP) 以保证在 1 s 内填充整个打印通道; 表面张力要大(35 mN/m 左右) 以保证油墨不从喷嘴处渗出; 控制油墨的黏度和表面张力亦可防止干的油墨堵塞打印头^[24]。此外, 还要保证油墨在纤维材料表面无渗溢、快速干燥、酸度适中、不腐蚀打印头和纤维材料等^[25]。目前, PEDOT 和聚吡咯商用化油墨产品已经出现, 分别由比利时的 Agfa Gevaert 公司和澳大利亚的 Sigma Aldrich 公司出品^[26]。

导电聚合物难溶解, 制备均一稳定的导电聚合物油墨是该技术应用亟待解决的瓶颈问题。解决上述问题主要基于以下3种方法(以聚苯胺为例)。①选择合适的溶剂: 聚苯胺最为常用的溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP), Gomes 等^[27] 将未掺杂和掺杂态聚苯胺粉末分别加入到浓度为 13 mg/mL 的 NMP 溶液中,

磁力搅拌器连续搅拌 24 h, 超声分散 1 h, 操作过程中缓慢加入乙二醇、乙醇和高纯水直至 70% ~ 75% 的聚苯胺粉体溶解为止, 然后将两种 (未掺杂和掺杂态) 聚苯胺复合油墨分别打印至纸张表面, 未掺杂态和掺杂态的聚苯胺表面电阻率分别为 $10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ 和 $2.2 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ 。由于导电聚合物的溶剂多为有毒有害物质, 对环境破坏力大, 因此该方法并不常见。②导电聚合物粒子的纳米化: 纳米粒子可以有效分散于各种溶剂中, 导电聚合物的纳米化为改善其可溶性、制备具有良好导电性能的油墨奠定了基础。以十二烷基苯磺酸 (DBSA) 为表面活性剂和掺杂剂, 原位乳液聚合制备了粒径约为 80 nm 的聚苯胺 (PAn-DBSA) 纳米粒子, 其表面张力等性能与商用导电油墨相当。采用喷墨打印法可制得电导率为 $(4.3 \pm 0.6) \text{ mS/cm}$ 的纤维复合材料^[28]。此外, 还可采用 HCl 将苯胺单体阳离子化, 然后利用静电吸附作用与聚 4-苯乙烯磺酸 (PSS) 复合, 再以过硫酸铵为氧化剂合成 PAn-PSS 纳米粒子, 其粒径范围为 25 ~ 35 nm, 水溶性优良, 经喷墨打印到纸张表面可作为氨气传感器^[29]。③与气相化学聚合相结合: 该方法先将氧化剂及掺杂剂溶液打印至纤维表面, 再将其置于存有气相导电聚合物单体的真空密闭装置内, 通过气相化学聚合制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料。以苯胺为反应单体制备的纤维复合材料的表面电阻率可达 $1.9 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$, 导电聚合物膜厚度为 0.5 μm , 但打印图案边界不是十分清晰^[30]。

喷墨打印法具有成本低、制备速度快、可控性强、不与基材接触、可规模化生产等诸多优点^[31], 该方法的进一步完善将对轻 (微) 型电路板的开发、微型机器人的研制等领域产生革命性的影响。

4 聚电解质吸附

在已成形的纸张表面涂覆导电聚合物 (如喷墨打印法等) 仅可提高纸张的表面电导率, 而不能改善纸张的体积电导率。因此, 将导电聚合物与有机溶剂共混, 采用传统涂布法将导电聚合物涂覆在纸张表面, 制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料。由于有机溶剂的加入提高了导电聚合物的渗透性, 使导电聚合物有效地进入纸张的体相, 从而提高复合材料的体积电导率^[32]。

有机溶剂影响复合材料导电性能的机理主要有以下 4 种。①塑化剂的影响: 高分子的多元醇可以对导电聚合物起到二次掺杂的作用, 在高温条件下促使

PEDOT:PSS 分子链的结构重整, 促进了导电聚合物间更好的交联。②屏蔽效应: 具有较大介电常数的有机极性溶剂对 PEDOT 与掺杂剂 PSS 间的静电力作用产生屏蔽性, 从而减弱两高分子间的静电复合。③ PSS 离子的冲刷作用: 有机溶剂的引入对掺杂剂 PSS 分子具有一定的冲刷作用, 在 PEDOT:PSS 成膜后, PEDOT 含量的增加可由上述机理解释。④分子结构变化的影响: 有机溶剂的引入可使 PEDOT 的分子结构发生变化, 由苯式共振结构转变为具有较高载流子迁移率的醌式共振结构, 从而影响复合材料的导电性能。

5 层层自组装

层层自组装又称分子沉积, 是有序分子膜自组装方法之一, 具体过程为^[33]: 首先将纤维素纤维表面活化, 然后浸入带电荷的聚电解质溶液中, 静置一段时间后, 取出清洗后再浸入另外一种带相反电荷的聚电解质溶液中, 循环往复, 利用静电吸附作用实现纤维素纤维的多层覆膜改性。

采用该法制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料, 最常用的是带负电荷的 PEDOT:PSS, PEDOT:PSS 与阳离子聚电解质 PAH、PEI 分别交替沉积在纸浆纤维表面, 制备的导电纸电导率在 $10^{-3} \sim 10 \text{ S/cm}$ 之间, 贮存 6 个月电导率变化稳定在 10% 以内, 具有良好的贮存稳定性^[34]。PEDOT:PSS 还可与碳纳米管^[35] 或 ITO 纳米粒子^[36] 层层自组装制备复合纤维, 用于抄造导电纸。

影响层层自组装过程的因素有: 聚电解质的沉积量、聚电解质的类型、层间密实度、反应体系的离子强度等。研究表明: 制备过程中溶液离子强度以及层间密实度是制备导电纸材料的控制因素。这是由于在较高的离子强度下, 带相反电荷的聚电解质的形态比较松散, 影响了电子在其间的传递, 从而影响纤维的导电性。采用压光等手段增大纤维密实度, 则增大了聚电解质间的接触, 有利于电子的传递, 是提高纸张导电性十分重要的手段^[37]。

6 吸附胶团聚合

吸附胶团聚合法的具体过程是: 在低于临界胶束浓度 (CMC) 的条件下, 预先在纤维表面用表面活性剂构建胶团“软模板”, 控制聚合物单体在模板内发生聚合反应, 最后移除胶团模板, 暴露出纤维素纤维外表面的聚合物薄膜层, 控制新生成的聚合物更有效地沉积在纤维素纤维表面, 达到纤维素纤维表面改

性的目的。吸附胶团聚合法主要分为胶团模板建立、单体吸附、单体聚合、模板移除4个步骤,具体过程如图3所示^[38]。

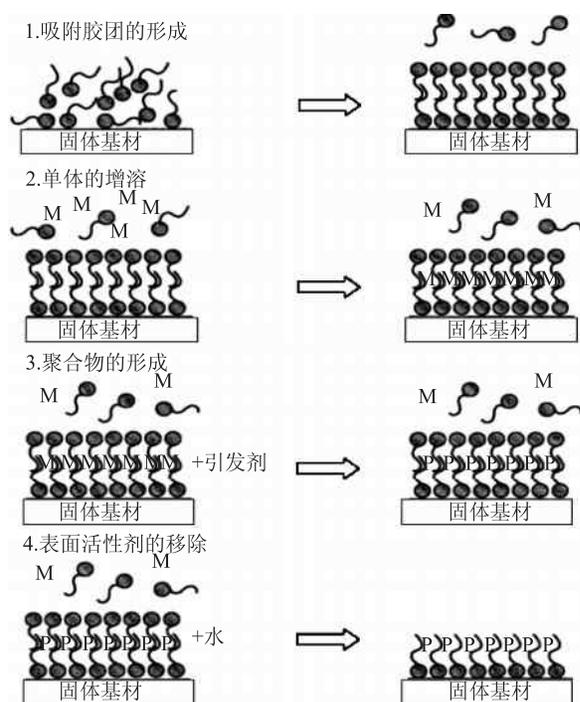


图3 吸附胶团聚合法的基本步骤

Lekpittaya等^[38]采用吡咯、苯胺、噻吩3种导电聚合物为反应单体, DBSA为表面活性剂, 苯胺采用过硫酸铵为氧化剂, 吡咯以及噻吩采用 FeCl_3 为氧化剂, 用吸附胶团聚合法分别制备了3种不同类型的导电聚合物-棉纤维复合材料; 研究发现, 聚吡咯-棉纤维复合材料的表面电阻率最低, 可达 $10^6 \Omega/\text{cm}^2$ 。随着单体用量的增加以及溶液离子强度的增大(加入 NaCl 调节离子强度), 纤维复合材料的电阻率逐渐降低。杨慧婷等^[39]以亚麻纤维织物和棉纤维织物为基材, 分别采用原位吸附聚合法和吸附胶团聚合法制备聚吡咯-纤维素纤维导电复合织物; 结果发现, 通过原位吸附聚合法沉积在织物表面的聚吡咯有一部分松散地分布于表层, 牢固度较差; 而通过吸附胶团聚合法沉积在织物表面的聚吡咯则非常均匀致密且基底织物中纤维素的化学结构和结晶状态未发生改变, 说明吸附胶团聚合法是一种只针对纤维素纤维外表面的有效改性方法。

吸附胶团聚合法可以有效实现改性试剂在纤维素纤维的表面定位, 具有操作简单、成膜效率高等优点, 但在导电聚合物-纤维素纤维复合材料制备方面应用还较少, 是一种独具潜力的新型纤维素纤维表面改性技术。

7 电化学聚合

Wei等^[40]将导电聚吡咯的电加热特性与热致变色油墨的温度响应变色特性相结合, 制备了电压导致颜色变化的纸张(PG-纸)。他们采用电化学聚合法在纸张涂有石墨的那一侧选择性地沉积高导电的聚吡咯。热致变色油墨被涂在纸张白色的背面。由于吡咯环与纤维素羟基之间的氢键作用, 导电层被紧密地包覆在纸张上。得到的纸张被加热至约 45°C 并在 4V 的外加电压下发生颜色变化(图4)。



图4 PG-纸在 4V 外加电压下的变色效应

8 结语

从已有的研究报道可以看出, 制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料的方法有: 原位液相化学聚合法、气相化学聚合法、喷墨打印法、聚电解质吸附法、层层自组装法、吸附胶团聚合法、电化学聚合法等。其中, 原位液相化学聚合法因过程简单、成本较低和环境友好应用得最多。应该指出的是, 从复合材料形成过程的本质来看, 不同方法间具有一定交叉性与重叠性, 但形成方式的区别较明显。就原位液相化学聚合法制备导电聚合物-纤维素纤维复合材料而言, 目前已在自掺杂提高聚苯胺-纤维素纤维复合材料的耐脱掺杂能力、木素磺酸盐掺杂改善聚吡咯-纤维素纤维复合材料的强度性能、阻燃导电双功能聚苯胺-纤维素纤维复合材料、具有水体净化性能的导电聚合物-纤维素纤维复合材料、聚3,4-乙烯基二氧噻吩-纤维素纤维复合材料以及阳离子聚丙烯酸酯作为掺杂剂等方面的研究取得了一些新进展。

今后的研究方向可能包括: ①深入研究自掺杂导电聚合物的聚合机理, 选择新型反应共聚单体, 进一步改善导电聚合物-纤维素纤维复合材料的耐脱掺杂性能; ②尝试开发新型多官能团掺杂剂, 以进一步改善导电聚合物-纤维素纤维复合材料的结合强度性能; ③开发兼具导电、阻燃及抑菌等多功能的复合纸, 尤其需要进一步探讨金属离子对于导电、阻燃及抑菌性能的影响; ④开展有关导电聚合物-纤维素纤维复合材料在超级电容器等储能材料方面的应用以及传感器等电子器件方面的应用研究。

参 考 文 献

- [1] Qian X R. An overview of research on polymer-coated conductive paper[J]. *China Pulp and Paper Industry*, 2010, 31(23): 58.
钱学仁. 聚合物包覆型导电纸研究概述[J]. *中华纸业*, 2010, 31(23): 58.
- [2] Mao H, Liu X, Qian X, et al. Preparation and dedoping-resistant effect of self-doped polyaniline/cellulose fibers (SPANI/CF) hybrid [J]. *Cellulose*, 2015, 22(4): 2641.
- [3] Mao H, Dong Y, Qian X, et al. Enhancement of bonding strength of polypyrrole/cellulose fibers (PPy/CF) hybrid through lignosulfonate doping[J]. *Cellulose*, 2017, 24(5): 2255.
- [4] Bhat N V, Seshhadri D T, Radhakrishnan S. Preparation, characterization, and performance of conductive fabrics: Cotton + PANi [J]. *Textile Research Journal*, 2004, 74(2): 155.
- [5] Salgaonkar L P, Jayaram R V. Thermal and flame-retardant properties of polyester fabric grafted with polyanilines [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4): 1981.
- [6] Stejskal J, Trchová M, Sapurina I. Flame-retardant effect of polyaniline coating deposited on cellulose fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98: 2347.
- [7] Wu X, Qian X, An X. Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92: 435.
- [8] Mao H, Wu X, Qian X, et al. Conductivity and flame retardancy of polyaniline-deposited functional cellulosic paper doped with organic sulfonic acids [J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 697.
- [9] Zhou Y, Ding C, Qian X, et al. Further improvement of flame retardancy of polyaniline-deposited electrically conductive and flame retardant paper composite through using phytic acid as dopant or co-dopant [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 670.
- [10] Liu X, Zhou W, Qian X, et al. Polyaniline/cellulose fiber composite prepared using persulfate as oxidant for Cr(VI)-detoxification [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 659.
- [11] Liu X, Qian X, Shen J, et al. An integrated approach for Cr(VI)-detoxification with polyaniline/cellulose fiber composite prepared using hydrogen peroxide as oxidant [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 516.
- [12] Lei Y, Qian X, Shen J, et al. Integrated reductive/adsorptive detoxification of Cr(VI)-contaminated water by polypyrrole/cellulose fiber composite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(31): 10408.
- [13] Lei Y, Qian X, Shen J, et al. A process of applying polypyrrole-engineered pulp fibers prepared using hydrogen peroxide as oxidant to detoxification of Cr(VI)-contaminated water [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131: 134.
- [14] Ansari R, Fahim N K. Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr(VI) ion from aqueous solutions [J]. *Reactive Functional Polymers*, 2007, 67: 367.
- [15] Debnath S, Ballav N, Maity A, et al. Single stage batch adsorber design for efficient Eosin yellow removal by polyaniline coated lignocellulose [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72: 732.
- [16] Ballav N, Debnath S, Pillay K, et al. Efficient removal of Reactive Black from aqueous solution using polyaniline coated ligno-cellulose composite as a potential adsorbent [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 209: 387.
- [17] Debnath S, Ballav N, Maity A, et al. Development of a polyaniline-lignocellulose composite for optimal adsorption of Congo red [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 75: 199.
- [18] Abbasian M, Niroomand P, Jaymand M. Cellulose/polyaniline derivatives nanocomposites: Synthesis and their performance in removal of anionic dyes from simulated industrial effluents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.45352.
- [19] Pires B C, Dutra F V A, Nascimento T A, et al. Preparation of PPy/cellulose fibre as an effective potassium diclofenac adsorbent [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 113: 40.
- [20] Chen Y, Qian X, An X. Preparation of conductive paper via in situ polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene [J]. *BioResources*, 2011, 6(3): 3410.
- [21] Wang H, Hu M, Fei G, et al. Preparation and characterization of polypyrrole/cellulose fiber conductive composites doped with cationic polyacrylate of different charge density [J]. *Cellulose*, 2015, 22(5): 3305.
- [22] Bhattacharyya D, Howden R M, Borrelli D C, et al. Vapor phase oxidative synthesis of conjugated polymers and applications [J]. *Journal of Polymer Science, Part B-Polymer Physics*, 2012, 50(19): 1329.
- [23] Qian X, Chen J, An X. Polypyrrole-coated conductive paper prepared by vapour-phase deposition method [J]. *Appita Journal*, 2010, 63(2): 102.
- [24] Mabrook M, Pearson C, Petty M. Inkjet-printed polypyrrole thin films for vapour sensing [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2006, 115(1): 547.
- [25] Weng B, Shepherd R L, Crowley K, et al. Printing conducting polymers [J]. *Analyst*, 2010, 135: 2779.
- [26] Winther-Jensen B, Clark N, Subramanian P, et al. Application of polypyrrole to flexible substrates [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(6): 3938.
- [27] Gomes T, Constantino C, Lopes E, et al. Thermal inkjet printing of polyaniline on paper [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(24): 7200.
- [28] Ngamna O, Morrin A, Killard A J, et al. Inkjet printable polyaniline nanoformulations [J]. *Langmuir*, 2007, 23(16): 8569.
- [29] Jang J, Ha J, Cho J. Fabrication of water-dispersible polyaniline-poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical-sensor applications [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(13): 1772.
- [30] Cho J, Shin K H, Jang J. Polyaniline micropattern onto flexible substrate by vapor deposition polymerization-mediated inkjet printing [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(18): 5066.
- [31] Li W, Hoa N D, Cho Y, et al. Nanofibers of conducting polyaniline for aromatic organic compound sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 143(1): 132.

- [32] Montibon E, Lestelius M, Järnström L. Electroconductive paper prepared by coating with blends of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) and organic solvents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(6): 3524.
- [33] Bergbreiter D E, Liao K S. Covalent layer-by-layer assembly—an effective, forgiving way to construct functional robust ultrathin films and nanocomposites[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(1): 23.
- [34] Agarwal M, Lvov Y, Varahramyan K. Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(21): 5319.
- [35] Agarwal M, Xing Q, Shim B S, et al. Conductive paper from ligno-cellulose wood microfibrils coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(21): 215602.
- [36] Peng C Q, Thio Y S, Gerhardt R A. Conductive paper fabricated by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes and ITO nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(50): 505603.
- [37] Lee J, Ryu J, Youn H J. Conductive paper through LbL multilayering with conductive polymer; Dominant factors to increase electrical conductivity[J]. *Cellulose*, 2012, 19(6): 2153.
- [38] Lekpittaya P, Yanumet N, Grady B P, et al. Resistivity of conductive polymer-coated fabric[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(4): 2629.
- [39] Yang H T, Wang L J. Preparation and characterization of conductive PPy/cellulose composite fabric [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2009, 37(8): 74.
- 杨慧婷, 王立娟. 聚吡咯/纤维素导电复合织物的制备及表征 [J]. *东北林业大学学报*, 2009, 37(8): 74.
- [40] Wei C, Fan L, Rao W, et al. Electrothermochromic paper fabricated by depositing polypyrrole on one side[J]. *Cellulose*, 2017, 24(11): 1.

New Progress in the Research of Conductive Polymer-Cellulose Fiber Composites

HAN Sun-gu¹ ZHOU Wan-peng² JIN Hai-lan¹ QIAN Xue-ren^{1,*}

(1. Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang Province, 150040; 2. Xuancheng Product Quality Supervision and Inspection Institute, Xuancheng, Anhui Province, 242000)

(* E-mail: qianxueren@aliyun.com)

Abstract: The combination of conductive polymers and cellulose fibers to generate composites can lead to integrated functionalities, which would have great application potential. The preparation methods and new research progress of conductive polymer-cellulose fiber composites in recent years were reviewed in this paper. The preparation methods include *in-situ* liquid-phase chemical polymerization, gas-phase chemical polymerization, inkjet printing, polyelectrolyte adsorption, layer-by-layer self-assembly, admicellar polymerization, electrochemical polymerization, etc. These methods have distinct features, but overlapping may exist in some cases. The *in-situ* liquid-phase chemical polymerization method has the advantages of simple process, low cost and environmental friendly and is widely used. It is noted that the research progress of *in-situ* polymerization has significant implications to develop multifunctional paper-based products and bio-based adsorbents for wastewater treatment. The research directions of conductive polymer-cellulose fiber composites in the future were put forward.

Keywords: cellulose fibers; conductive polymers; composite materials; functional paper; *in-situ* liquid-phase chemical polymerization

(责任编辑:刘振华)