

秸秆汽爆炼制木质素制备酚醛泡沫材料

王冠华, 陈洪章

中国科学院过程工程研究所 生物质炼制工程北京市重点实验室, 北京 100190

王冠华, 陈洪章. 秸秆汽爆炼制木质素制备酚醛泡沫材料. 生物工程学报, 2014, 30(6): 901-910.

Wang GH, Chen HZ. Phenolic foam prepared by lignin from a steam-explosion derived biorefinery of corn stalk. Chin J Biotech, 2014, 30(6): 901-910.

摘要: 以木质纤维素为原料的生物炼制不仅需要考虑到纤维素和半纤维素, 同时也需要考虑到木质素的利用, 以提高木质纤维素炼制的整体经济效益。利用汽爆处理的玉米秸秆为原料, 通过优化碱提取的温度以及碱浓度, 获得木质素得率较高, 糖含量较少的提取液, 同时该提取液经过浓缩后直接部分替代苯酚与甲醛反应制备酚醛泡沫。结果表明: 当提取温度 120 °C, 碱浓度 1%, 固液比 1:10, 提取时间 2 h, 木质素的提取率达到 79.67%。由该提取液替代苯酚制备的酚醛泡沫随着替代率的增加, 其泡沫的密度逐渐增加, 其压缩强度相对于纯酚醛泡沫也得到了提高。而木质素的加入并没有显著影响其热导率以及阻燃性能, 同时由于其利用较为低廉的可再生资源木质素替代不可再生的苯酚原料, 成本低, 环保性好, 具有更好的市场应用前景。采用木质素提液直接制备酚醛泡沫材料, 工艺流程简单; 增加了副产物木质素的经济价值, 提高了整个木质纤维素炼制的经济性。

关键词: 玉米秸秆, 汽爆炼制, 碱提取, 木质素应用, 酚醛泡沫材料, 性能表征

Received: January 25, 2014; **Accepted:** March 26, 2014

Supported by: Special Funds of the Science and Technology Innovation Base for Beijing Key Laboratory of Biomass Refining Engineering (No. Z13111000280000), National Natural Science Foundation of China (No. 21206176), National Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2011CB707401).

Corresponding author: Hongzhang Chen. Tel: +86-10-82544982; Fax: +86-10-82627071; E-mail: hzchen@home.ipe.ac.cn

生物质炼制工程北京市重点实验室 2013 年度科技创新基地培育与发展工程专项项目 (No. Z13111000280000), 国家自然科学基金 (No. 21203176), 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (No. 2011CB707401) 资助。

Phenolic foam prepared by lignin from a steam-explosion derived biorefinery of corn stalk

Guanhua Wang, and Hongzhang Chen

Beijing Key Laboratory of Biomass Refining Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: To increase the integral economic effectiveness, biorefineries of lignocellulosic materials should not only utilize carbohydrates hydrolyzed from cellulose and hemicellulose but also use lignin. We used steam-exploded corn stalk as raw materials and optimized the temperature and alkali concentration in the lignin extraction process to obtain lignin liquor with higher yield and purity. Then the concentrated lignin liquor was used directly to substitute phenol for phenolic foam preparation and the performances of phenolic foam were characterized by microscopic structure analysis, FTIR, compression strength and thermal conductivity detection. The results indicated that, when steam-exploded corn stalk was extracted at 120 °C for 2 h by 1% NaOH with a solid to liquid ratio of 1:10, the extraction yield of lignin was 79.67%. The phenolic foam prepared from the concentrated lignin liquor showed higher apparent density and compression strength with the increasing substitution rate of lignin liquor. However, there were not significant differences of thermal conductivity and flame retardant properties by the addition of lignin, which meant that the phenolic foam substituted by lignin liquor was approved for commercial application. This study, which uses alkali-extracted lignin liquor directly for phenolic foam preparation, provides a relatively simple way for utilization of lignin and finally increases the overall commercial operability of a lignocellulosic biorefinery derived by steam explosion.

Keywords: corn stalk, steam-explosion derived biorefinery, alkali extraction, lignin application, phenolic foam, performance characterization

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，因此以木质纤维素为原料的生物炼制就是通过一定的处理分离出其中的3个组分，分别转化为不同的产品，实现木质纤维素这种大量的可再生资源综合利用^[1-3]。蒸汽爆破是一种常见的木质纤维素原料的炼制方法，其主要的分离特点是在高温蒸煮的过程中，半纤维素在乙酰基脱除形成的弱酸环境下水解，经过水洗回收，剩余固体物料主要含纤维素和木质素^[4-6]。由于木质素相对容易溶于碱，可以通过碱提取的方法溶出木质素，剩余纤维素残渣，这部分纤维素残渣通过酶解糖化后作为发酵的底物生产乙醇或其他化学品^[7-9]。汽爆能够脱除部分易溶半纤维素，通过碱法提取可以获得纯

度相对较高的木质素提取液。这种提取液在不经过得到木质素固体样品的情况下，可以直接作为木质素的原料利用，有效降低木质素利用的原料纯化成本^[10]。同时这部分木质素提取液的利用直接提高了副产物木质素的经济价值，增加了木质纤维素炼制的整体经济效益。

酚醛泡沫材料是一种性能优异的保温材料，其导热系数低，隔热效果好，被称为“保温之王”^[11]。与目前市场的有机保温泡沫，如聚苯乙烯、聚氨酯、聚乙烯等相比较，酚醛树脂具有耐高温、难燃、自熄、耐火焰等绝对优势^[12]。同时其重量轻、刚性大、尺寸稳定性好、绝缘、吸水率低、遇火无洒落物，是建筑、电器、仪表和石油化工等行业较为理想的绝缘隔热保温

材料。随着高层建筑、航空航天等领域对保温材料阻燃性能要求越来越严格,酚醛泡沫已经成为泡沫塑料中发展最快的品种之一^[13-14]。本文以汽爆处理的玉米秸秆为原料,通过优化碱提取的温度以及碱浓度,获得木质素得率较高、糖含量较少的提取液。该提取液经过浓缩后直接替代部分苯酚与甲醛反应制备酚醛泡沫材料。同时通过与纯酚醛泡沫材料的密度、压缩强度以及热导率等物理性能对比,来检验木质素替代酚醛泡沫材料的性能变化,并分析其市场应用前景。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

蒸汽爆破装置(实验室自制),三口烧瓶,电动搅拌机,离心机,真空抽滤泵,旋转蒸发器, PB-10 普及型 pH 计(Sartorius), KD2 Pro 热特性分析仪(Decagon),安捷伦 1200s 高效液相色谱(Agilent),傅里叶变换红外光谱仪(Shimadzu FTIR-8400S),冠测试力学电子测试仪,奥林巴斯 BX41 显微镜。

玉米秸秆于 2012 年 9 月采自中国农业科学院玉米试验田,于阴暗通风处自然存储。氢氧化钠、硫酸、苯酚、甲醛、三羟甲基氨基甲烷均为分析纯。

1.2 秸秆汽爆处理以及木质素提取液制备

去叶玉米秸秆通过粉碎至 2-3 cm,控制含水量约为 40%。每次取约 200 g 玉米秸秆投入汽爆罐,通入蒸汽,达到需要的压力后开始维压,时间为 5 min,为减少误差,每种操作条件平行重复两罐。秸秆汽爆处理后用蒸馏水洗 3 次(10 mL/g 秸秆)^[10],烘干。汽爆秸秆按照固液比

1:10 加入不同浓度的 NaOH 溶液,在一定的温度下萃取木质素 2 h。之后通过 12 层纱布分离提取液,残渣用蒸馏水洗,测纤维素残渣得率。过滤液合并后作为提取液置于 4 °C 冷藏备用。提取液中木质素的得率以及糖含量的测定方法参照文献[10]。

1.3 替代苯酚制备酚醛泡沫材料

木质素提取液经过旋转蒸发浓缩至固体含量为 30%,取一定量于三口烧瓶中,在 45 °C 下加入一定量融化的苯酚。开动搅拌器,搅拌均匀。10 min 后缓慢加入 37% 甲醛溶液(加入的甲醛为与苯酚反应的甲醛和与木质素反应的甲醛的总和,加入量参照文献[10]),于 65 °C 反应 1 h;随后升温至 92 °C,保温 1 h。冷却至 40 °C 后,在搅拌条件下,用 4 mol/L 盐酸中和体系的 pH 值,旋蒸脱水即为可发泡酚醛树脂。将一定比例的液化树脂、发泡剂(正戊烷)、表面活性剂(吐温 80)搅拌混合均匀,加入固化剂(盐酸),继续搅拌均匀后倒入开口纸质模具,置于 70 °C 预先加热的烘箱,固化 30 min,成型后脱模得到酚醛泡沫。

1.4 木质素表征

提取液中木质素分子量参照文献[15]测定,采用安捷伦 1200s 高效液相色谱仪分析,柱子为水性凝胶色谱柱 TSK G3000PWxl。红外光谱分析采用岛津 FTIR-8400S 傅里叶变换红外分析仪,用 KBr 压片法,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 40 次。

1.5 酚醛泡沫材料物理性能表征

酚醛泡沫放置 24 h 熟化后,进行表观密度、压缩强度及导热系数性能的测定。表观密度根据 GB/T 6343-2009《泡沫塑料及橡胶表观密度

的测定》进行测定，压缩强度按照 GB/T 8813-2008《硬质泡沫塑料压缩性能的测定》进行测定。导热系数通过 KD2 Pro 热特性分析仪测定，探头选用 TR-1 型。酚醛泡沫的显微观察通过奥林巴斯 BX41 显微镜，成像系统为 JVC610 万像素 CCD。

2 结果与分析

2.1 秸秆汽爆炼制脱糖提纯木质素

玉米秸秆经汽爆处理脱除部分半纤维素之后，再通过碱溶解分离木质素时，能够较少地溶出碱溶性半纤维素，获得木质素纯度相对较高的提取液。如图 1 所示，与未经汽爆处理的空白相对比，随着秸秆汽爆强度的提高，其提取液中多糖的含量逐渐下降，而木质素的含量逐渐上升。当蒸汽压力为 1.8 MPa，维压时间为 5 min 时，木质素占提取液中固形物含量的 65.04%，相对于没有经过汽爆的秸秆碱提取液

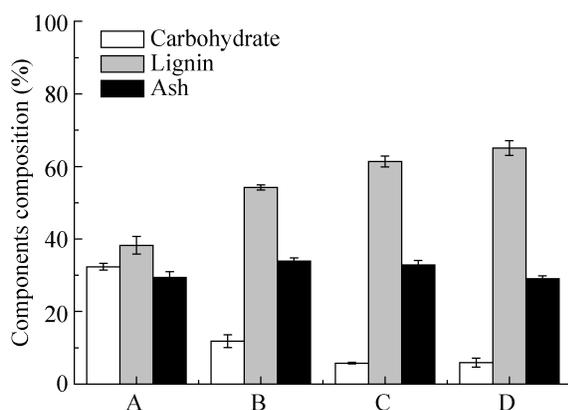


图 1 不同汽爆条件下碱提液中木质素、多糖以及灰分相对含量的对比

Fig. 1 Comparison of lignin, carbohydrate and ash content in alkali extraction under different conditions of steam explosion. A: control; B: 1.3 MPa, 5 min; C: 1.5 MPa, 5 min; D: 1.8 MPa, 5 min.

中木质素的含量 38.24%提高了 70.08%。同时由于提取液中的灰分主要来自提取时加入的 NaOH，其实是可以作为酚醛树脂合成的催化剂。基于此，本研究直接将提取液浓缩后作为苯酚的替代制备酚醛树脂泡沫，省去从提取液回收木质素所需要的多个步骤，包括酸析、固液分离以及干燥等，工艺流程较为简单。

2.2 汽爆秸秆木质素提取条件的优化

在汽爆秸秆的碱提取过程中，提取温度以及碱的用量都会显著影响到木质素的提取率以及纯度，同时也需要考虑到纤维素残渣的得率，因此我们分别考察了不同提取温度以及不同碱浓度对提取液中木质素的得率及纯度的影响。

2.2.1 提取温度

固液比为 1:10 (M/V)，碱的浓度为 1% 的条件下，考察了不同的提取温度对木质素得率以及纯度的影响。从图 2 可以看出，随着提取温度的提高，木质素得率逐渐增加，当提取温度高于 120 °C 时，随着温度的提高，木质素的得率出现了略微的下降，其主要原因是在高温提取的过程中，部分木质素回吸沉积至纤维上面，导致脱木质素率下降。而提取液中的多糖含量 (相对于木质素)，随着提取的温度增加从 6.69% 逐渐降低 5.35% 左右，100 °C 后变化量趋于平缓，主要原因为提取液中木质素的含量的相对提高。同时随着温度上升，溶出的木质素逐渐增加，因此纤维素残渣的得率也逐渐下降，当温度升至 120 °C 时，纤维素残渣的得率趋于平稳，约占物料 59% 左右。因此，在考虑到木质素的提取率以及含糖量，同时保证纤维素得率的情况下，碱提取的最佳温度为 120 °C。

通过对不同温度提取的木质素分子量进行

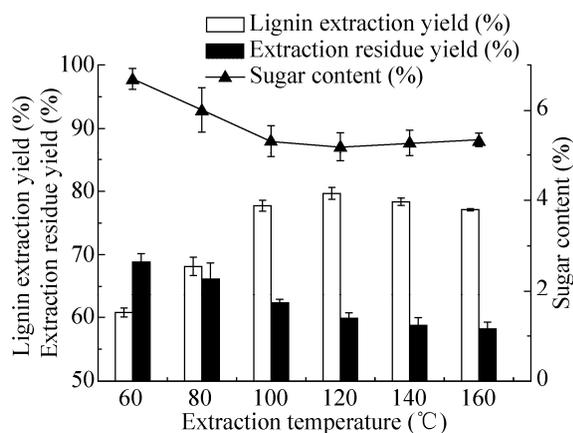


图 2 不同提取温度下木质素的提取率、含糖量以及纤维素残渣得率

Fig. 2 Lignin extraction yield, carbohydrate content and yield of extraction residue at different extraction temperature.

表征后发现 (图 3 和表 1), 在较低的提取温度下 (60–100 °C), 木质素分子量的分布出现了大面积的重叠, 重均分子量和数均分子量均没有出现较大的变化。因此, 此时的提取温度对木质素的分子量的影响并不是特别明显。在低温提取的过程中并没有出现大部分的木质素分子解聚的情况, 表明汽爆秸秆木质素的碱提取并不是依赖于木质素的解聚后溶出, 而是一种通过溶解的方式溶于碱液中。这部分木质素可能是通过汽爆处理解聚形成的, 在遇到碱性溶剂时直接溶出^[16]。因此, 其分子量随提取温度的变化差异不大。当温度高于 100 °C 时, 随着温度的升高, 木质素的分子量分布向小分子方向偏移, 重均分子量从 100 °C 时的 7 104 Da 降至 160 °C 时的 5 424 Da。分子量的降低主要是木质素在高温提取过程的进一步解聚。结合上述的温度提高有利于提高木质素的提取率, 可以推断在提取温度较高的条件下, 木质素提取率高可能是因为木质素的进一步解聚溶出。

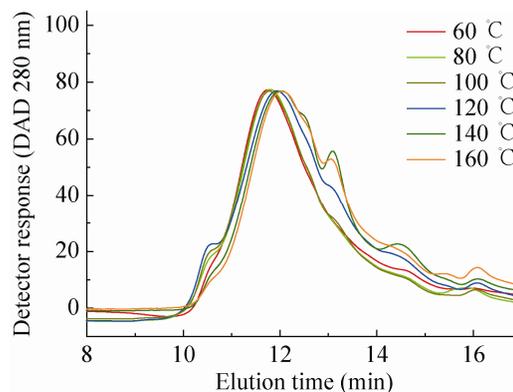


图 3 不同提取温度下木质素分子量分布

Fig. 3 Molecular weight distributions of lignin extracted at different temperature.

表 1 不同提取温度下木质素重均分子量、数均分子量及分散度

Table 1 Weight-average (\bar{M}_w), number-average (\bar{M}_n) molecular weight and polydispersity (\bar{M}_w / \bar{M}_n) of lignin extracted under different temperature

Extraction temperature (°C)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	(\bar{M}_w / \bar{M}_n)
60	7 054	3 048	2.31
80	7 165	3 105	2.31
100	7 104	3 126	2.27
120	6 848	2 675	2.56
140	5 516	2 274	2.42
160	5 424	2 208	2.46

2.2.2 碱浓度

固液比为 1 : 10 (M/V), 提取温度为 120 °C, 考察了不同 NaOH 浓度提取对木质素得率以及纯度的影响。从图 4 中可以发现随着碱浓度的提高, 木质素的提取率逐渐增加, 而相对应的纤维素残渣得率逐渐下降。当提取液 NaOH 的浓度为 0.25% 时, 木质素的提取率只有 26.80%, 大部分木质素没有溶出, 留于纤维残渣中。而随着提取液中碱浓度的提高, 木质素溶出量迅

速增加,当碱浓度超过 1%时,木质素的提取增加量趋于平缓。图 5 和表 2 给出了不同 NaOH 浓度提取获得的木质素分子量的分布图及其数据,可以发现,随着 NaOH 浓度的增加,洗脱时间为 10–12 min 的这部分大分子木质素减少,重均分子量从 0.25% NaOH 的 7 299 Da 降至 1.5% NaOH 的 6 716 Da。其原因主要是在较多的 NaOH 催化剂存在时,加速了木质素 β -O-4 醚键的断裂,导致木质素分子量的降低^[17]。木质素的解聚有利于提取过程的溶出,提高提取率。但是在相对较高的 NaOH 浓度下,汽爆秸秆中残留的聚糖碱性水解增加^[18],提高提取液中糖的含量,降低木质素的纯度。同时,由于较多的碱存在于提取液中,也可能对后续の利用过程产生影响。因此,综合考虑木质素的得率以及纯度,选用 1%作为木质素提取的 NaOH 浓度。

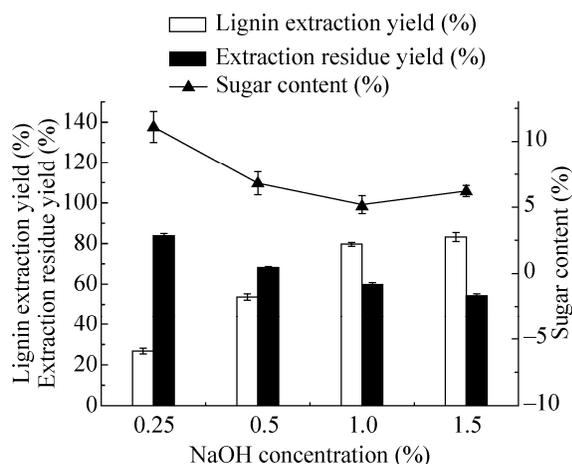


图 4 不同碱浓度提取下木质素的提取率、含糖量以及纤维素残渣得率

Fig. 4 Lignin extraction yield, carbohydrate content and yield of cellulose residue extracted by NaOH solutions with different concentrations.

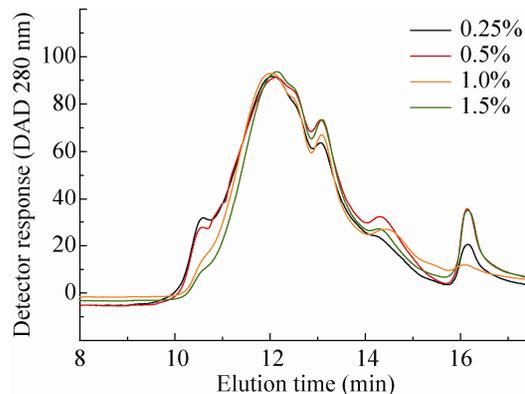


图 5 不同碱浓度提取下木质素分子量分布
Fig. 5 Molecular weight distributions of lignin extracted by NaOH solutions with different concentrations.

表 2 不同碱浓度提取木质素重均分子量、数均分子量及分散度

Table 2 Weight-average (\bar{M}_w), number-average (\bar{M}_n) molecular weight and polydispersity (\bar{M}_w / \bar{M}_n) of lignin extracted under different concentrations of NaOH

NaOH concentration (%)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	(\bar{M}_w / \bar{M}_n)
0.25	7 229	2 711	2.66
0.50	7 196	2 626	2.74
1.00	6 848	2 675	2.56
1.50	6 716	2 599	2.58

2.3 木质素酚醛泡沫制备及表征

NaOH 浓度 1%, 固液比为 1 : 10 在 120 °C 提取汽爆秸秆, 提取液经过旋转蒸发浓缩至固含 30%左右后, 直接部分替代苯酚制备可发性甲阶酚醛树脂, 替代率按照浓缩液中木质素的含量计算。木质素提取液替代的酚醛树脂通过正戊烷发泡, 盐酸固化制备泡沫树脂。由于发泡剂不能溶于树脂中, 因此通过加入表面活性剂后剧烈搅拌, 形成稳定乳化液后再加入固化剂, 搅拌均匀至于 70 °C 烘箱中发泡。图 6 给出

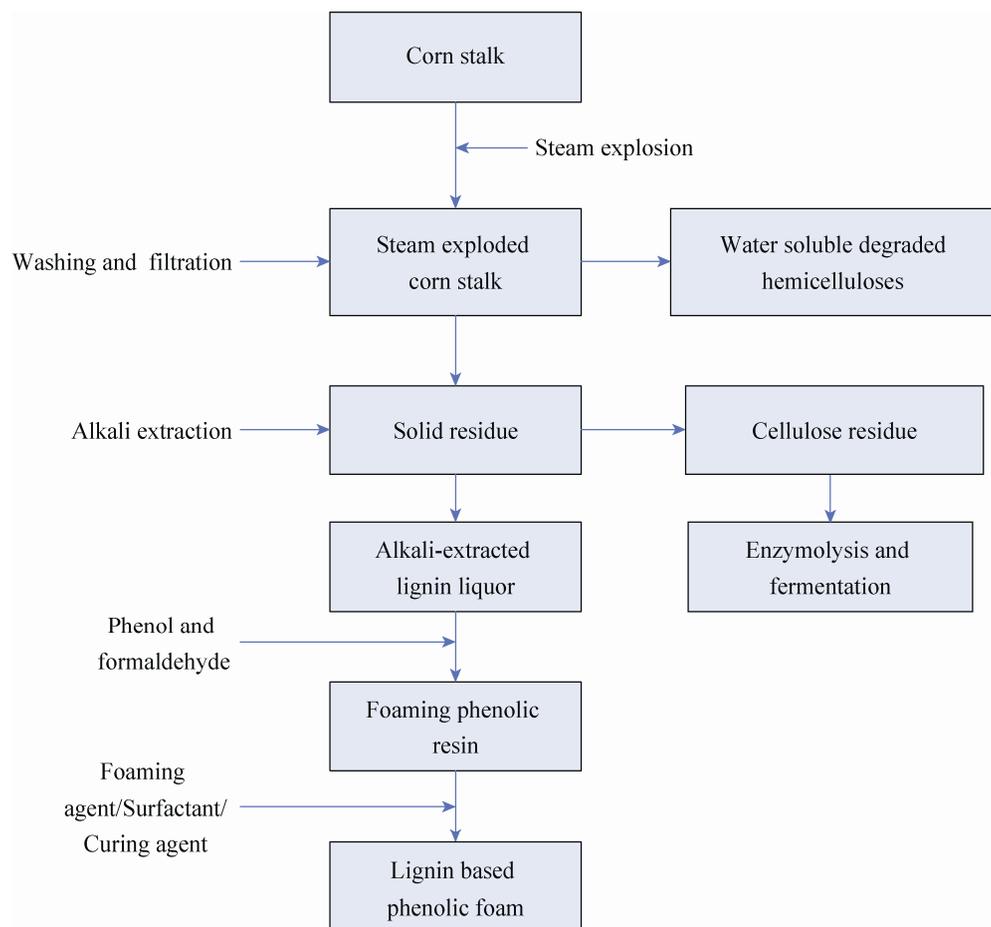


图6 秸秆汽爆炼制木质素制备酚醛泡沫材料的工艺流程图

Fig. 6 Scheme for phenolic foam prepared by lignin from steam-explosion derived biorefinery of corn stalk.

了秸秆炼制木质素制备酚醛泡沫材料的工艺流程图。

2.3.1 表观形貌分析

图7给出了在相同添加剂添加量以及发泡条件下制备的纯酚醛树脂泡沫以及木质素提取液替代30%酚醛泡沫的表观形貌。从图中泡沫表观形貌可以发现,所制备的泡沫材料孔隙分布相对均匀,没有出现塌泡现象。纯酚醛泡沫颜色为淡黄至浅粉红色,而添加木质素的酚醛

泡沫颜色为棕色,其主要是来自木质素在酸性条件下的颜色。在光学显微镜(放大倍数 10×10)下,可以看出纯酚醛泡沫与木质素酚醛泡沫在显微结构上都具有独立的泡孔结构,剖面呈六边形结构,其孔径分布上在 $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ 左右,差异不大。这种泡孔内部结构密闭,有利于阻止热对流的产生,使泡沫具有较好的保温隔热效果,同时泡孔之间在各个方位紧密相连,使其具有一定的拉伸以及压缩强度^[19]。

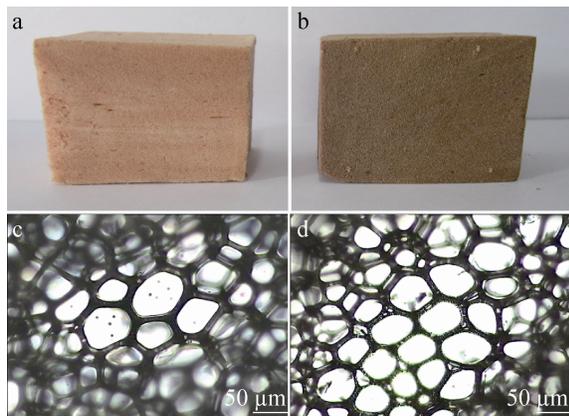


图 7 纯酚醛泡沫和木质素酚醛泡沫的外观形貌以及显微结构对比 (a 和 c: 纯酚醛树脂; b 和 d: 木质素酚醛泡沫)

Fig. 7 Morphological and microscopic structure comparison of pure phenolic foam and lignin substituted phenolic foam (a and c: pure phenolic foam; b and d: lignin substituted phenolic foam).

2.3.2 红外表征

图 8 给出了木质素提取液、木质素替代 30% 的酚醛泡沫以及纯酚醛泡沫的红外光谱图。从图中可以看出木质素提取液的红外光谱是典型秸秆类木质素的吸收谱图^[20-21], 其中包括由醇羟基和酚羟基伸缩振动引起的宽峰 ($3\ 424\text{--}3\ 392\ \text{cm}^{-1}$), 甲基和亚甲基伸缩振动吸收峰 ($2\ 940\text{--}2\ 870\ \text{cm}^{-1}$); 苯环骨架振动吸收峰 ($1\ 610\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 426\ \text{cm}^{-1}$), 紫丁香环 C-O 振动吸收峰 ($1\ 329\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$) 以及愈创木环 C-O 振动吸收峰 ($1\ 270\ \text{cm}^{-1}$)。而木质素酚醛泡沫以及纯酚醛泡沫的红外对比图中可以发现, 两者红外图谱基本一致, 包括酚羟基伸缩振动吸收峰 ($3\ 342\ \text{cm}^{-1}$), 苯环的骨架振动 ($1\ 610\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$), 芳环 C-H 面内弯曲振动 ($1\ 145\ \text{cm}^{-1}$) 以及木质素光谱中没有明显发现的共轭羰基伸缩振动 ($1\ 645\ \text{cm}^{-1}$) 和二亚

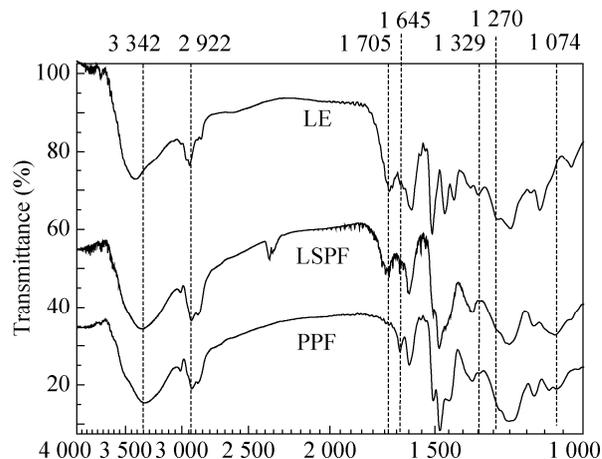


图 8 木质素提取液 (LE)、木质素酚醛泡沫 (LSPF) 以及纯酚醛泡沫 (PPF) 的红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of lignin extract (LE), lignin substituted phenolic foam (LSPF) and pure phenolic foam (PPF).

甲基醚桥 C-O-C 伸缩振动 ($1\ 074\ \text{cm}^{-1}$)^[22]。同时, 木质素酚醛泡沫保留了木质素 $1\ 705\ \text{cm}^{-1}$ 非共轭羰基吸收峰^[20]。

2.3.3 物理性能表征

表 1 中给出了不同木质素替代率酚醛泡沫材料的一些应用性能的分析数据。泡沫材料的密度与压缩强度及热导率都有较大的关系, 当密度较大时, 压缩强度较好, 但是导热率较高同时泡沫材料的成本也提高^[14]。因此, 在对比不同替代率的酚醛泡沫时, 必须考虑到密度对泡沫性能的重要影响。从表中可以发现, 添加木质素提取液酚醛泡沫的密度相对于纯酚醛泡沫有不同程度的提高, 其主要原因是提取液中的木质素分子量相对于甲阶酚醛树脂来说较大, 导致混合体系的粘度增加, 而在发泡的过程密度相对提高。随着提取液替代率的提高, 其泡沫材料密度逐渐增加, 但是增加的量并不显著, 当替代率达到 30% 时, 其密度也保持在

表 3 不同替代率酚醛泡沫密度、压缩强度及热导率的参数以及同相关文献对比

Table 3 Density, compression strength and thermal conductivity of phenolic foam with different substitution rate and a comparison with those reported by literatures

Substitution rate (%)	Density (kg/m ³)	Compression strength (MPa)	Thermal conductivity (W/(m·k))
0	31.44±3.68	0.231±0.026	0.023
10	34.98±2.18	0.245±0.007	0.024
20	35.14±2.92	0.259±0.020	0.025
30	36.84±4.17	0.236±0.019	0.023
33 ^[15]	45.20	0.11	0.032
16.67 ^[16]	28.55	0.15	—

40 kg/m³ 以下, 低于之前文献报道^[15]。同时可以发现, 随着木质素添加量的提高, 泡沫材料的压缩强度增加, 主要是密度的增加导致。热导率的测试可以发现, 木质素的添加并没有显著提高泡沫的热导率, 其热导率低于 0.025 W/(m·k), 具有较好的保温效果。同时, 在泡沫阻燃性能方面, 4 种酚醛泡沫都能达到离火即熄, 燃烧过程并无滴落或熔融现象, 而且在燃烧的表面能够形成碳膜, 阻止进一步燃烧, 具有较好的阻燃性能。因此, 木质素提取液替代的酚醛泡沫相对于纯酚醛泡沫在应用性能上并没有显著的不足, 同时由于其利用较为低廉的可再生资源木质素替代不可再生的苯酚原料, 成本低, 环保性好, 具有更好的市场应用前景^[15]。

3 结论

汽爆处理有效降低秸秆半纤维素含量, 进而提高了木质素提取液的中木质素的相对纯度。在汽爆秸秆碱提取的过程中, 当提取温度为 120 °C, 碱浓度为 1%, 固液比为 1:10 时, 木质素的提取率达到 79.67%。由该提取液制备的酚醛泡沫随着提取液替代率的增加, 其泡沫的密度逐渐增加, 其压缩强度相对于纯酚醛泡

沫也得到了提高, 而且木质素的加入并没有显著影响其热导率以及阻燃性能。在显微结构上木质素酚醛泡沫具有相对均匀的六边形封闭泡孔结构, 有利于阻止热对流的产生, 使其具有较好的保温隔热效果。本文首次直接采用木质素提取液制备酚醛泡沫, 工艺流程简单; 同时增加了副产物木质素的经济价值, 提高了整个木质纤维素炼制的经济性。

REFERENCES

- [1] Zhang YP. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *J Ind Microbiol Biot*, 2008, 35(3): 367–375.
- [2] Fernando S, Adhikari S, Chandrapal C, et al. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. *Energ Fuel*, 2006, 20(4): 1727–1737.
- [3] Sannigrahi P, Pu Y, Ragauskas A. Cellulosic biorefineries—unleashing lignin opportunities. *Curr Opin Env Sust*, 2010, 2(5): 383–393.
- [4] Chen HZ, Liu LY. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction. *Bioresour Technol*, 2007, 98(3): 666–676.
- [5] Li J, Gellerstedt G, Toven K. Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals. *Bioresour Technol*, 2009, 100(9): 2556–2561.
- [6] Jin SY, Chen HZ. Fractionation of fibrous fraction from steam-exploded rice straw. *Process Biochem*,

- 2007, 42(2): 188–192.
- [7] Chen HZ, Qiu WH. Key technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biotechnol Adv*, 2010, 28(5): 556–562.
- [8] Öhgren K, Bura R, Saddler J, et al. Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover. *Bioresour Technol*, 2007, 98(13): 2503–2510.
- [9] Chen HZ, Han YJ, Xu J. Simultaneous saccharification and fermentation of steam exploded wheat straw pretreated with alkaline peroxide. *Process Biochem*, 2008, 43(12): 1462–1466.
- [10] Wang GH, Chen HZ. Carbohydrate elimination of alkaline-extracted lignin liquor by steam explosion and its methylation for substitution of phenolic adhesive. *Ind Crop Prod*, 2014, 53: 93–101.
- [11] Xie JJ. Review on the application of phenolic-aluminium foil compound airduct. *Contam Control Air-cond Technol*, 2004, 4: 39–43 (in Chinese).
谢建军. 浅谈酚醛泡沫材料在中央空调风管中的应用. *洁净与空调技术*, 2004, 4: 39–43.
- [12] Yin YC. Development and application of phenolic foam at home and abroad. *Insul Mater Build Energ Saving*, 2004(10): 46–48 (in Chinese).
殷宜初. 国内外酚醛泡沫的开发与应用. *新型建筑材料*, 2004(10): 46–48.
- [13] Zheng C, Li CB, Lü ZM, et al. Development and application of phenolic foam. *Guangzhou Chem Ind*, 2011, 39(7): 16–18 (in Chinese).
郑超, 李长彬, 吕占美, 等. 酚醛泡沫的发展现状及应用. *广州化工*, 2011, 39(7): 16–18.
- [14] Ji C. Application of phenolic foam in the external wall thermal insulation. *Building*, 2009(22): 62 (in Chinese).
戢超. 酚醛泡沫在外墙外保温中的应用. *建筑*, 2009(22): 62.
- [15] Wang GH, Chen HZ. Fractionation of alkali-extracted lignin from steam-exploded stalk by gradient acid precipitation. *Sep Purif Technol*, 2013, 105: 98–105.
- [16] Li J, Henriksson G, Gellerstedt G. Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresour Technol*, 2007, 98(16): 3061–3068.
- [17] Adler E, Wesslén B. The behavior of lignin in alkaline pulping. *Acta Chem Scand*, 1964, 18(5): 1314–1316.
- [18] Xiao B, Sun XF, Sun RC. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74(2): 307–319.
- [19] Wang HF. Study on the phenolic resin synthesized by paraformaldehyde and foaming process[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012 (in Chinese).
王洪府. 固体多聚甲醛制备酚醛树脂及其发泡工艺研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [20] Wang GH, Chen HZ. Fractionation and characterization of lignin from steam-exploded corn stalk by sequential dissolution in ethanol-water solvent. *Sep Purif Technol*, 2013, 105: 98–105.
- [21] Nada A, El-Saied H, Fadl M, et al. Infrared spectroscopic characteristics of bagasse cresol lignin. *Polym Degrad Stabil*, 1994, 43(1): 55–59.
- [22] Zhang Y, Wang JG, Liu YJ. IR analysis of phenyl-phenol modified phenolic resins. *Fiber Reinforced Plast/Compos*, 2003, 6: 27–29 (in Chinese).
张衍, 王井岗, 刘育建. 红外红外光谱法对苯基苯酚改性酚醛树脂的研究. *玻璃钢/复合材料*, 2003, 6: 27–29.
- [23] Lei SW, Guo QG, Zhang DQ, et al. Preparation and properties of the phenolic foams with controllable nanometer pore structure. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(6): 3545–3550.
- [24] Wu QL, Fang HX, Ding YS, et al. Study on the structure and properties of lignin-based phenolic resin and foam. 16th China symposium for epoxy applied technology and 5th Northwest branch symposium of China epoxy applied technology and symposium of Xi'an technological association of cum bonding, 2012 (in Chinese).
吴强林, 方红霞, 丁运生, 等. 木质素基酚醛树脂及其泡沫塑料的结构与性能研究. 第十六次全国环氧树脂应用技术学术交流会暨中国环氧树脂应用技术学会西北地区分会第五次学术交流会暨西安粘接技术协会学术交流会论文集, 2012.
- [25] Hu LH, Zhou YH, Meng Z, et al. Characterization and properties of a liginosulfonate-based phenolic foam. *Bioresources*, 2012, 7(1): 554–564.

(本文责编 郝丽芳)