



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190047

数字出版日期: 2020-05-20; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20200519.1312.002.html>

## 小麦秸秆的蒸汽爆破及其产物表征

郑续, 王慧梅, 刘忠, 惠岚峰, 孙晚红, 李景芝

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用蒸汽爆破对小麦秸秆进行处理, 并通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD)、热重分析 (TGA)、扫描电镜 (SEM) 对处理前后的物料进行表征. 结果表明: 小麦秸秆在压力 1.8 MPa、保压时间 6 min 的条件下半纤维素的脱除效果较好, 半纤维素脱除了 88.2%; 蒸汽爆破使得小麦秸秆原本的抗降解屏障被破坏; 物料中半纤维素大量降解并脱除, 细胞壁被破坏, 所得纤维束结构松弛, 表面积增大; 物料结晶度由 57.4% 增至 63.4%; 最大分解速率温度向高温方向移动, 由 330.7 °C 升至 383.7 °C.

**关键词:** 小麦秸秆; 蒸汽爆破; 纤维素; 半纤维素

中图分类号: TQ353

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2020)04-0026-05

## Steam Explosion of Wheat Straw and Characterization of its Products

ZHENG Xu, WANG Huimei, LIU Zhong, HUI Lanfeng, SUN Wanhong, LI Jingzhi

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering,

Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Wheat straw was pretreated through steam explosion. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the materials before and after pretreatment. The results showed that when pressure was 1.8 MPa, and the retention time was 6 min, hemicellulose removal was better, and reached 88.2%. The research showed that with the degradation of hemicellulose, the original anti-degradation barrier of the material and the cell walls were destroyed, the structure of the fiber bundle became relaxed and curled to a certain extent, and the surface area increased. The crystallinity of the material increased from 57.4% to 63.4%, and the maximum decomposition rate moved to high temperature, from 330.7 °C to 383.7 °C.

**Key words:** wheat straw; steam explosion; cellulose; hemicellulose

近年来,随着人口和经济的快速增长,不可再生资源的消耗日益增大,开发和利用可再生资源迫在眉睫<sup>[1-2]</sup>. 众所周知,我国是农业大国,大量农作物秸秆并没有得到合理的利用,而是被焚烧或者被直接废弃在农田里,使得我国每年产生了大量的农作物废弃物,这不仅造成了环境污染,更是一种资源浪费. 农作物秸秆中含有丰富的纤维素、半纤维素、木质素,适合用于生物质资源的开发和利用<sup>[3]</sup>. 以此类天然木质纤维类可再生资源为主要原料的生物炼制需要进行预处理,以破坏生物质复杂的抗降解屏障,提高纤维素酶以及化学药品的可及性,进而促进生物质资源

高效高值化利用.

生物质抗降解屏障是指植物(或植物材料)用来抵抗微生物或者酶降解特性的总称<sup>[4]</sup>. 我们可以将生物质抗降解屏障分为天然抗降解组成屏障、结构屏障以及构成细胞壁复杂结构的半纤维素等基质多糖屏障<sup>[5]</sup>. 破除植物的抗降解屏障的预处理方式主要包括物理法、化学法、生物法以及物理化学法等<sup>[6]</sup>. 蒸汽爆破是一种低能耗、少污染且可以有效实现组分分离的物理化学预处理方法<sup>[7-8]</sup>. 蒸汽爆破是采用高温高压蒸汽使物料处于一定的压力下,作用一段时间后突然减压释放终止反应,从而实现木质纤维原料的组分

收稿日期: 2019-02-11; 修回日期: 2019-06-06

基金项目: 科技部重点研发计划项目(2017YFB0307901); 国家自然科学基金资助项目(21576213)

作者简介: 郑续(1992—),女,山东人,硕士研究生; 通信作者: 刘忠,教授, [mglz@tust.edu.cn](mailto:mglz@tust.edu.cn)

分离<sup>[9]</sup>.

虽然蒸汽爆破预处理技术得到了广泛的研究,但仅侧重于蒸汽爆破预处理技术对目标产物影响的研究,而对理化特性的影响研究甚少<sup>[10]</sup>. 本实验主要探究蒸汽爆破处理过程中压力和保压时间两个因素对小麦秸秆中纤维素和半纤维素含量变化的影响,并采用红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TGA)、扫描电镜 (SEM) 表征蒸汽爆破处理前后物料结构特性的变化.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

小麦秸秆,取自山东德州;D-(+)-葡萄糖、D-(+)-木聚糖、D-(+)-阿拉伯糖,色谱纯, Sigma-Aldrich 公司.

BL-08 型汽爆试验台,鹤壁正道生物能源有限公司;DFT-50A 型 50 克手提式高速粉碎机,温岭市林大机械有限公司;HHS-21-4 型电热恒温水浴锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;YA28X-4T 型立式压力蒸汽灭菌器,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;安捷伦 1200 series 型高效液相色谱仪,色谱柱为 Aminex HPX-87H,检测器为 RID;FTIR 650 型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司;Q50 型热重分析仪,美国 TA 公司;XRD-6100 型 X 射线衍射仪,日本岛津公司;JSM-IT300 LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司.

### 1.2 处理方法

#### 1.2.1 小麦秸秆的前处理方法

将小麦秸秆原料进行除杂(去除其中的土和非秸秆物质)处理后,剪切成 3~5 cm 长的试样,调节水分至 35% 后置入自封袋中平衡水分 24~48 h.

#### 1.2.2 蒸汽爆破处理

将平衡水分后的样品置于汽爆装置中,密封,分别在不同压力(1.4、1.6、1.8、2.0 MPa)和不同保压时间(4、6、8、10 min)条件下处理样品,反应结束后收集样品.

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 组分分析

将蒸汽爆破处理前后的样品经过洗涤、风干后粉碎,过 40~60 目筛,采用美国可再生能源实验室 NREL 方法<sup>[11]</sup>测定蒸汽爆破处理前后样品的主要化学组成. 根据式(1)和(2)计算试样的纤维素、半纤维素回收率.

$$Y_{\text{纤维素}} = \frac{C_{\text{爆破后纤维素}} \times Y_{\text{残渣}}}{C_{\text{原料中纤维素}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{半纤维素}} = \frac{C_{\text{爆破后半纤维素}} \times Y_{\text{残渣}}}{C_{\text{原料中半纤维素}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:Y 表示回收率;C 表示含量.

#### 1.3.2 红外光谱分析

取少量干燥样品,按照  $m(\text{样品}) : m(\text{KBr}) = 1 : 100$  的比例加入 KBr,在玛瑙研钵中研磨,然后在压片机中压成薄而透明的薄片,在红外光谱仪上进行测定<sup>[12]</sup>. 扫描的波数范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 1.3.3 X 射线衍射分析

取少量蒸汽爆破处理前后干燥的样品进行 X 射线衍射分析,X 射线管为铜靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,采用  $2\theta$  联动扫描,扫描范围为  $10^\circ \sim 40^\circ$ ,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ <sup>[12]</sup>. 扫描完成后,根据式(3)计算试样的结晶度<sup>[13]</sup>.

$$\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:CrI 表示结晶度; $I_{002}$  表示  $2\theta \approx 22.5^\circ$  处纤维素结晶区部分的衍射峰强度; $I_{\text{am}}$  表示  $2\theta \approx 18^\circ$  处纤维素无定形区部分的衍射峰强度.

#### 1.3.4 热重分析

称取 5~10 mg 样品,颗粒大小为 40~60 目,将样品放入氧化铝坩埚内进行热重分析. 在热分析仪中通入高纯度氮气(纯度  $\geq 99.99\%$ )作为载气,载气流量为 100 mL/min,升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,终温为  $800^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>.

#### 1.3.5 扫描电镜分析

各取适量蒸汽爆破处理风干后的样品进行镀金处理,在加速电压为 10 kV 的条件下观察纤维表面形态的变化<sup>[10]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同蒸汽爆破条件对物料各组分的影响

不同蒸汽爆破条件对物料各组分的影响见表 1. 通过分析表 1 可知:在保压时间一定(6 min)的条件下,随着压力的增加,纤维素的含量呈上升趋势,而半纤维素的含量呈下降趋势. 当压力条件为 2.0 MPa 时,纤维素含量虽然升高,但变化量减少,此时半纤维素的脱除也不明显,说明半纤维素在低压条件下变化更加明显. 在高压条件下虽然半纤维素含量呈下降的趋势,但是变化量变小,又因样品的回收率不断减少,故在探究蒸汽爆破保压时间对组分的影

响时选取压力为 1.8 MPa。在蒸汽压力一定 (1.8 MPa) 的条件下,随着保压时间的延长,纤维素含量呈先上升后略有下降的趋势,与此同时,半纤维素含量呈下降的趋势。在保压时间为 6 min 以后,纤维素的含量虽然是变化的,但变化不大;半纤维素含量虽然呈下降趋势,但半纤维素含量的下降量相对变小。又因样

品的回收率随着保压时间的延长而不断减少,综合考虑,蒸汽爆破处理条件为压力 1.8 MPa、保压时间 6 min 时纤维素的保留和半纤维素的脱除效果较好,纤维素的回收率为 80.5%,半纤维素脱除了 88.2%,故选择此条件下的试样进行组分分析和结构特性的表征。

表 1 蒸汽爆破处理对小麦秸秆物料组分及其回收率的影响

Tab. 1 Effect of steam explosion treatment on composition and recovery of wheat straw

压力/MPa	保压时间/min	质量分数/%		回收率/%		
		纤维素	半纤维素	爆破后残渣	纤维素	半纤维素
0	0	37.0	23.5	—	—	—
1.4	6	53.5	14.1	63.6	92.0	38.2
1.6	6	57.3	10.0	54.7	84.7	23.3
1.8	6	59.1	5.5	50.4	80.5	11.8
2.0	6	59.7	5.4	50.3	81.2	11.6
1.8	4	53.8	8.2	57.5	83.6	20.1
1.8	6	59.1	5.5	50.4	80.5	11.8
1.8	8	60.4	5.3	45.1	73.6	10.2
1.8	10	60.0	4.3	43.6	70.7	8.0

2.2 物料红外光谱分析

蒸汽爆破处理前后物料的红外光谱图如图 1 所示。3 388  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰是—OH 的伸缩振动峰,蒸汽爆破处理后物料此处的特征峰相对于未处理的小麦秸秆在此处的峰变得尖锐,这是因为在处理过程中,半纤维素不断降解,当反应到一定的程度时半纤维素和木质素连接键也发生断裂,从而进一步促使纤维素、半纤维素和木质素之间的连接断裂或分离而暴露出更多的纤维<sup>[14]</sup>。2 904  $\text{cm}^{-1}$  是纤维素和半纤维素的 C—H 伸缩振动的吸收峰<sup>[13]</sup>,此处伸缩振动峰变化不明显。1 733  $\text{cm}^{-1}$  处的伸缩振动吸收峰为半纤维素 C=O 的特征峰<sup>[15]</sup>,蒸汽爆破处理后此处的吸收峰消失,说明半纤维素 C=O 键连接被破坏。1 247  $\text{cm}^{-1}$  是愈创木基木素 C—H 振动的特征峰<sup>[13, 16]</sup>,此处特征峰强度降低,表明木质素部分结构被破坏。1 110  $\text{cm}^{-1}$  处是 O—H 缔合光带(纤维素和半纤维素)<sup>[17]</sup>。

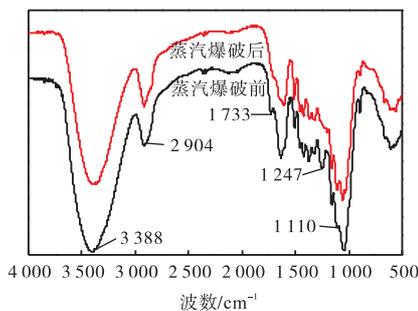


图 1 小麦秸秆蒸汽爆破前后红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of wheat straw before and after steam explosion

2.3 物料 X 射线衍射分析

小麦秸秆蒸汽爆破前后 XRD 谱图如图 2 所示。根据式 (3) 计算得到蒸汽爆破处理前后的物料结晶度分别为  $\text{CrI}_1 = 57.4\%$ ,  $\text{CrI}_2 = 63.4\%$ , 处理后结晶度增加,这是因为在蒸汽爆破的过程中,半纤维素不断降解,无定型区比例降低,从而结晶区占比增加,结晶度增加;但当半纤维素降解到一定的程度后,纤维素结晶区也会发生降解,致使物料的相对结晶度增加,然而绝对结晶度下降。

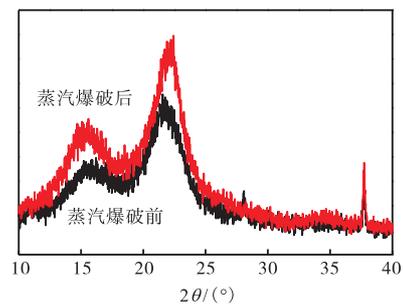


图 2 小麦秸秆蒸汽爆破前后 XRD 图

Fig. 2 XRD diagram of wheat straw before and after steam explosion

2.4 物料热重分析

蒸汽爆破处理前后物料的热失重曲线(TG)和失重速率曲线(DTG)如图 3 所示。文献[18]表明纤维素的失重区间为 290 ~ 410  $^{\circ}\text{C}$ ,最大峰值在 372  $^{\circ}\text{C}$ ,半纤维素的失重区间为 217 ~ 390  $^{\circ}\text{C}$ ,最大峰值在 297  $^{\circ}\text{C}$ ,木质素的失重区间为 227 ~ 550  $^{\circ}\text{C}$ ,最大峰值在

374 °C. 由图 3 可以看出,小麦秸秆处理前后的失重总趋势基本相似,可分为 3 个阶段:预热解阶段(< 200 °C),快速热解(200 ~ 400 °C)和缓慢热解阶段(> 400 °C),与文献[18]趋势相符. 温度低于 200 °C 的变化是物料表面水分的蒸发及小分子有机物的挥发导致的; 200 ~ 400 °C 的降解则是纤维素、半纤维素以及木质素共同热解的结果,随着温度的不断升高,热分解速率不断提高,加速失重,半纤维素和纤维素发生热解; 温度高于 400 °C 时,残渣缓慢分解. 蒸汽爆破处理后试样的热降解温度向高温方向移动,且最大分解速率温度  $T_{max}$  向高温方向移动<sup>[8]</sup>,由 330.7 °C 升至 383.7 °C; 但经过蒸汽爆破处理后,试样的热解残渣少于小麦秸秆原料. 这是因为蒸汽爆破后半纤维素溶出,半纤维素相对含量减少,纤维素相对含量增多,随着温度的升高,纤维素和木质素开始降解,三

大组分结合而成的抗降解屏障被破坏,所以小麦秸秆经过处理之后其残渣热解的变化量更大.

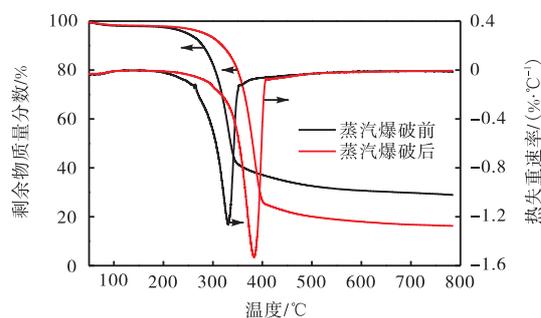
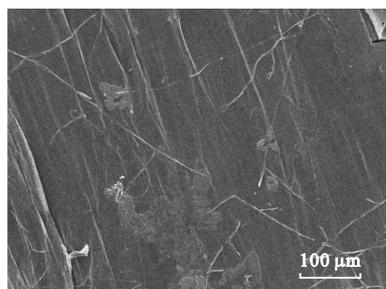


图 3 小麦秸秆蒸汽爆破前后 TG 和 DTG 图

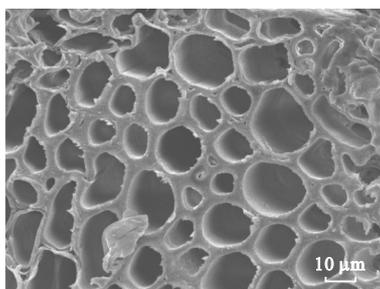
Fig. 3 TG and DTG diagram of wheat straw before and after steam explosion

## 2.5 物料扫描电镜分析

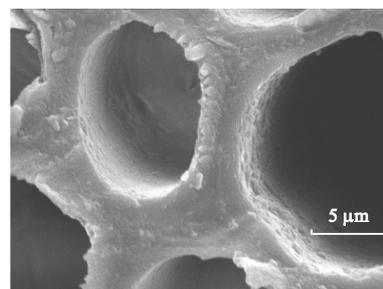
不同样品的扫描电镜图如图 4 和图 5 所示.



(a) 表面形貌图



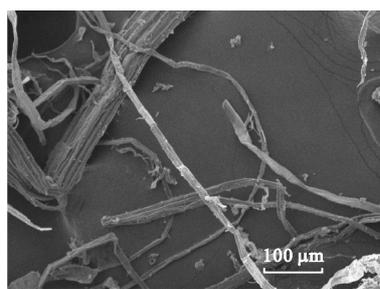
(b) 截面形貌图



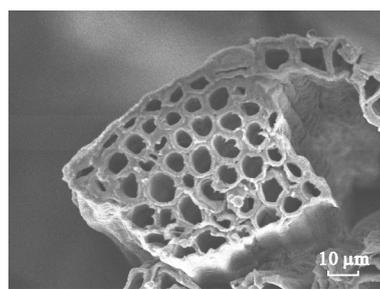
(c) 截面形貌图放大图

图 4 小麦秸秆原料的扫描电镜图

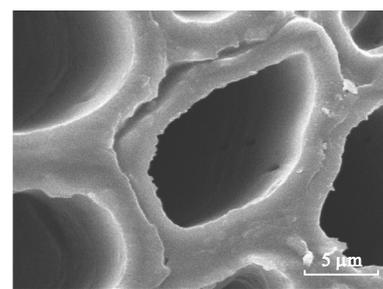
Fig. 4 SEM images of wheat straw



(a) 表面形貌图



(b) 截面形貌图



(c) 截面形貌图放大图

图 5 小麦秸秆经蒸汽爆破处理后的扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of wheat straw after steam explosion

由图 4 和图 5 可以看出: 未经蒸汽爆破处理的小麦秸秆结构致密, 纤维排列有序, 且表面光滑; 而小麦秸秆经过处理后的纤维部分分离, 并且有一定程度的卷曲和明显褶皱. 这是因为蒸汽爆破处理破坏了三大组分结合而成的抗降解屏障, 纤维素、半纤维素和木质素之间不再紧密结合, 物料的结构发生了明显的变化. 图 4 (b) 和 4 (c) 是未经蒸汽爆破处理的小麦

秸秆截面形貌图, 可以发现小麦秸秆细胞壁结构紧密且完整, 但细胞腔内略不平滑. 图 5 (b) 和 5 (c) 则为小麦秸秆经过蒸汽爆破处理后的截面形貌图, 从中可观察到, 物料的细胞壁破裂, 物料变得蓬松且细胞腔内表面光滑. 这是因为物料表面易降解的成分大量溶出, 与此同时大量的半纤维素和部分木质素被降解, 致使细胞壁分离结构变得疏松, 纤维出现褶皱.

### 3 结 论

(1) 蒸汽爆破处理小麦秸秆可以有效去除半纤维素。小麦秸秆原料中半纤维素质量分数为 23.5%，在压力 1.8 MPa、保压时间 6 min 的条件下对半纤维素的脱除效果较好，半纤维素脱除 88.2%；此条件下对纤维素的保留效果也较好，纤维素回收率为 80.5%。

(2) 蒸汽爆破处理对小麦秸秆纤维结构有显著的影响，可以使其相对结晶度增加；同时，经过蒸汽爆破处理物料的最大分解速率温度也会升高。

(3) 通过对物料的 SEM 分析可知，蒸汽爆破处理后物料细胞壁被破坏，纤维束结构变得松弛，表面积增大，纤维表面形态发生了明显变化。

#### 参考文献:

- [1] Hammett A L, Youngs R L, Sun X, et al. Non-wood fiber as an alternative to wood fiber in Chinas pulp and paper industry[J]. *Holzforchung*, 2001, 55(2): 219–224.
- [2] 李蕊, 杨桂花, 吕高金, 等. 玉米秸秆半纤维素的逐级分离及其结构表征[J]. *中国造纸学报*, 2017, 32(3): 1–6.
- [3] 肖琳. 秸秆预处理工艺与水解糖发酵生产乙醇适配性探索[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [4] 希默尔. 生物质抗降解屏障[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [5] 赵军英. 植物生物质多孔介质特性与抗降解屏障的破解[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [6] 张中山, 杨桂花, 李蕊, 等. 蒸汽爆破预处理对杨木化学组分溶出效率的影响[J]. *中华纸业*, 2016, 37(20): 82–85.
- [7] 王风芹, 尹双耀, 谢慧, 等. 前处理对玉米秸秆蒸汽爆破效果的影响[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(12): 273–280.
- [8] 曾靖山, 胡健, 郑焱嵩, 等. 蔗渣蒸汽爆破法制浆蒸汽爆破因子的研究[J]. *中国造纸*, 2004, 23(11): 23–24.
- [9] Peng F, Bian J, Ren J L, et al. Fractionation and characterization of alkali-extracted hemicelluloses from peashrub[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 39: 20–30.
- [10] 任天宝, 徐桂转, 马孝琴, 等. 蒸汽爆破对玉米秸秆理化特性的影响[J]. *高压物理学报*, 2012, 26(2): 227–234.
- [11] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2008.
- [12] 李心收. 能源草的蒸汽爆破法预处理研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
- [13] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 3版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [14] 潘诚, 刘忠, 惠岚峰. 蒸汽爆破-乙醇蒸煮两步预处理对麦秆结构的影响[J]. *林产化学与工业*, 2016, 36(6): 76–80.
- [15] Bu L, Tang Y, Gao Y, et al. Comparative characterization of milled wood lignin from furfural residues and corn-cob[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175: 176–184.
- [16] Sun R, Tomkinson J, Sun X, et al. Fractional isolation and physico-chemical characterization of alkali-soluble lignins from fast-growing poplar wood[J]. *Polymer*, 2000, 41(23): 8409–8417.
- [17] 陈德坤, 陈嘉川, 杨桂花, 等. 氧气-离子液体预处理对麦草酶解效率的影响[J]. *中国造纸*, 2016, 35(6): 33–37.
- [18] 付顺鑫. 麦秸蒸汽爆破改性处理与制板工艺研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.

责任编辑: 周建军

(上接第 25 页)

some plant starches and carrageenan as fat substitutes in chicken patties[J]. *Journal of Animal Science*, 2015, 93(7): 3704–3712.

- [18] Fan M, Hu T, Zhao S, et al. Gel characteristics and microstructure of fish myofibrillar protein/cassava starch composites[J]. *Food Chemistry*, 2017, 218: 221–230.
- [19] Sun F, Huang Q, Xiong S, et al. Effects and mechanism

of modified starches on the gel properties of myofibrillar protein from grass carp[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64: 17–24.

- [20] Barbut S, Foegeding E A. Ca<sup>2+</sup>-induced gelation of pre-heated whey protein isolate[J]. *Journal of Food Science*, 1993, 58(4): 867–871.

责任编辑: 郎婧