第36卷 第1期 2021年2月



天津科技大学学报 Journal of Tianjin University of Science & Technology

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190275 数字出版日期: 2020-09-29; 数字出版网址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20200928.1325.002.html

温压分控爆破处理杨木及其产物性能分析

王慧梅,刘 忠,惠岚峰,马 兰,王晓迪 (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:采用传统蒸汽爆破技术和温压分控爆破技术对杨木片进行处理,并采用¹³C固体核磁技术(MAS¹³C-NMR)、 热重分析(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)对爆破前后的样品进行表征.结果表明:两种爆破产物中半纤维素含量和木 素含量都明显降低,纤维素含量增加,其中温压分控爆破技术作用更强,特别是当温度低于 209℃时;爆破处理后,纤 维化学性质发生了明显的变化,同时细胞壁结构被破坏,所得样品结构变得疏松;此外,样品的热降解特性也发生明显 变化,最大热分解速率温度由 352℃升至 381℃.

关键词:杨木;温压分控爆破;纤维素;半纤维素;木素 中图分类号:TQ353 文献标志码:A 文章编号:1672-6510(2021)01-0019-06

Temperature-pressure Severally Controlled Explosion Pretreatment of Poplar and Characterization of the Product

WANG Huimei, LIU Zhong, HUI Lanfeng, MA Lan, WANG Xiaodi (Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, College of Light Industrial Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Poplar was pretreated through traditional steam explosion and temperature-pressure severally controlled explosion. Solid-state nuclear magnetic resonance (MAS ¹³C-NMR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the properties of poplar samples before and after pretreatment. The results showed that the contents of hemicellulose and lignin in both kinds of exploded products decreased, while cellulose content increased. The effect of temperature-pressure severally controlled explosion on poplar was better than that of steam explosion, especially when the temperature was lower than 209 °C. After pretreated by temperature-pressure severally controlled explosion, the chemical properties of the poplar fiber changed obviously; the cell wall was destroyed, resulting in the relaxation of the structure of fiber bundle; the thermal degradation characteristics also changed significantly after pretreatment; and the temperature for maximum decomposition rate increased from 352 °C to 381 °C.

Key words: poplar; temperature-pressure severally controlled explosion; cellulose; hemicellulose; lignin

木质生物质原料中含有丰富的纤维素、半纤维素 以及木素,且三者紧密相连,构成了具有高度有序结 构的植物细胞壁,这也赋予了其微观结构的复杂性, 从而使得其对常规化学试剂有一定的抵抗性,即形成 了抗降解屏障^[1-2].因此,为打破屏障,提高木质纤维 的利用效率,木质纤维的预处理过程是必要的^[3].其 中蒸汽爆破是一种能耗低、污染小且可以有效实现组 分分离的热机械化学预处理方法^[4-5]. 蒸汽爆破过程 是一个在高压蒸汽中汽相蒸煮的过程,作用一段时间 后瞬间释压终止反应,从而实现木质纤维原料的组分 分离,纤维结构发生改变^[6-7].

影响蒸汽爆破的因素主要有两个:保留时间和温度^[8-9].研究^[10]发现,在高温条件下,即使保留时间较短(如 270℃保留 1 min),半纤维素也可以大量水解

收稿日期: 2019-11-07; 修回日期: 2019-12-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0307901)

作者简介:王慧梅(1990-),女,山东人,博士研究生;通信作者:刘忠,教授,mglz@tust.edu.cn

溶出;此外,在较低的温度条件下,通过延长保留时间(如 190℃保留 10 min)也可实现半纤维素的大量 溶出.但是,此过程中温度是由蒸汽压力控制的,这 说明温度增加时,压力也会随之增加.因此,采用蒸 汽压力控制温度的方法不能将温度和压力对木质纤 维原料的影响区分开来.

本文研究一种温压分控爆破技术,通过控制系统 中的蒸汽分压来控制温度,同时通过调节氮气的分压 来控制爆破压力,从而探究压力恒定时,温度对爆破 产物的影响.与传统蒸汽爆破技术一样,采用此方法 对木质纤维原料进行预处理,大部分半纤维素和部分 木素会降解溶出.本研究主要对比了温压分控爆破 技术与传统蒸汽爆破技术对杨木片中纤维素、半纤维 素和木素相对含量的影响,并采用¹³C固体核磁技术 (MAS¹³C-NMR)、热重分析(TGA)、扫描电子显微镜 (SEM)探究了爆破预处理对杨木纤维性能的影响.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

实验使用的杨木片由山东太阳纸业有限公司提供,平均尺寸约为 30 mm × 30 mm × 5 mm. D-(+)-葡萄糖、D-(+)-木聚糖、D-(+)-阿拉伯糖,色谱级, 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-50 A 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、 YA28X-4 T 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; 1200 series 型高效液相色谱 仪, 其中检测器为 RID 检测器, 美国安捷伦科技有限 公司; Aminex HPX-87 H 型色谱柱, 美国伯乐公司; AVANCE Ⅲ HD 600 型超导核磁共振波谱仪, 德国 布鲁克公司; Q50 型热重分析仪, 美国 TA 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 杨木片前处理

将杨木片进行清理,去除泥土杂质.风干后将原料的水分调节到 35%,并置于自封袋中平衡水分24~48h.

1.2.2 蒸汽爆破和温压分控爆破处理

取 400g 杨木片(绝干)装入到容量为 5L 的汽爆 试验台反应容器中,然后通入不同比例的蒸汽和氮 气,以达到预先设定的实验条件(见表 1),其中 SE 和 SNE 分别代表传统蒸汽爆破和温压分控爆破.爆破 处理后,从收集仓内收集爆破后的产物.

用尼龙浆袋挤出产物中的水分后,按固液比 1: 10 加入蒸馏水洗涤产物,挤出水洗液,该步骤重复 5 次以去除水溶性糖.水洗后的爆破样品置于 50 ℃ 的 鼓风干燥箱中,干燥 12 h 后置于密封袋中保存备用.

表1 实验设计

Tab. 1Design of the experiment				
样品名	爆破介质	压力/MPa	温度/℃	时间/min
SE195	蒸汽	1.4	195 ± 0.5	7
SE204	蒸汽	1.7	204 ± 0.5	7
SE209	蒸汽	1.9	209 ± 0.5	7
SE213	蒸汽	2.0	213 ± 0.5	7
SE217	蒸汽	2.2	217 ± 0.5	7
SNE ₁₉₅	蒸汽和氮气	2.8	195 ± 0.5	7
SNE ₂₀₄	蒸汽和氮气	2.8	204 ± 0.5	7
SNE ₂₀₉	蒸汽和氮气	2.8	209 ± 0.5	7
SNE ₂₁₃	蒸汽和氮气	2.8	213 ± 0.5	7
SNE ₂₁₆	蒸汽和氮气	2.8	216 ± 0.5	7

1.3 分析方法

1.3.1 组分分析

采用 NREL/TP-510-42618 方法^[11]测定杨木片及 爆破产物组分的相对含量.将杨木片及爆破后产物 用手提式高速粉碎机粉碎,筛分出 40~60 目的样 品,然后用乙醇对样品抽提 8h.称取(300±10)mg 抽提后的样品于锥形瓶中,加入 3mL 质量分数为 72%的硫酸溶液,充分搅拌后置于 30℃的水浴中反 应 1h.向反应后的产物中加入 84mL 去离子水(此 时硫酸的质量分数为 4%),混合均匀后封口,置于立 式压力蒸汽灭菌器中,在 121℃条件下保温 1h.最 后采用质量恒定的 G4 砂芯坩埚式过滤器对样品进 行固液分离,并将固体残渣多次洗涤至表面为中性, 固体残渣即为酸不溶木素.

将砂芯坩埚式过滤器及酸不溶木素置于 105 ℃ 的烘箱中干燥后称量质量,通过式(1)计算酸不溶木 素的相对含量.采用紫外分光光度计测定酸溶木素 的相对含量,测量波长为 240 nm,参比液为质量分数 为 4%的硫酸溶液,由式(2)计算酸溶木素的相对含 量.总木素的相对含量即为酸不溶木素的相对含量 和酸溶木素的相对含量之和.

将滤液过 0.22 µm 的聚醚砜滤膜后,用高效液相 色谱仪测定滤液中葡萄糖、木糖以及阿拉伯糖的含 量,并由式(3)和式(4)分别计算纤维素和半纤维的相 对含量.检测过程中色谱条件如下:检测器为示差检 测器,Aminex HPX-87 H型色谱柱,柱温为 55 ℃,流 动相为 5 mmol/L 的 H₂SO₄ 溶液,流量 0.6 mL/min.

酸不溶木素相对含量=
$$\frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\%$$
 (1)

酸溶木素相对含量=
$$\frac{AVn}{\varepsilon m_0 d} \times 100\%$$
 (2)

纤维素相对含量=
$$\frac{\rho_1 \times V \times 10^{-3} \times 0.90}{m_0} \times 100\%$$
(3)

半纤维素相对含量= $\frac{(\rho_2 + \rho_3) \times V \times 10^{-3} \times 0.88}{m_0} \times 100\%$ (4)

式中: m_0 为样品质量, $g; m_1$ 为砂芯坩埚式过滤器质量, $g; m_2$ 为酸不溶木素和砂芯坩埚式过滤器总质量, g; A 为在波长为 240 nm 处的吸光度; V 为溶液体积, mL;n 为稀释倍数; ε 为吸光系数,取 25 × 10^3 mL/(g·cm);d 为比色皿厚度, 1 cm; ρ_1 为葡萄糖质 量浓度, mg/mL; ρ_2 为木糖质量浓度, mg/mL; ρ_3 为阿 拉伯糖质量浓度, mg/mL; 0.90 为纤维素转化系数; 0.88 为半纤维素转化系数.

1.3.2 MAS ¹³C-NMR 谱图分析

采用布鲁克 AVANCE III HD 600 型超导核磁共 振波谱仪在室温条件下进行 MAS¹³C-NMR 谱图测 定.测试频率 100.6 MHz, 弛豫时间为 2.0 s.测试过 程中样品需为粉末状,因此,在检测之前需要对样品 研磨处理.

1.3.3 热重(TGA)分析

采用热重分析法研究爆破对杨木片热解特性的 影响.称取 5~10 mg 样品,放入氧化铝坩埚内进行 分析,以高纯氮气作为载气,载气流量为 100 mL/min,以 20 ℃/min 进行程序升温,将试样从 室温加热至 800 ℃^[12].

1.3.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

取部分爆破前后的物料表面镀金后,在加速电压为 10 kV 的条件下观察样品纤维表面及纤维横切面 形态变化.

2 结果与讨论

2.1 不同爆破条件下对物料各组分的影响

在不同实验温度下,传统蒸汽爆破产物和温压分 控爆破(恒定压力为 2.8 MPa)产物中纤维素、半纤维 素、木素相对含量随温度的变化趋势如图 1 所示.由 图 1 可知:随温度的增加,纤维素的相对含量明显升 高,半纤维素以及木素的相对含量都发生了不同程度 的减少,这是因为爆破过程中半纤维素结构中的乙酰 基发生脱落,生成了以 CH₃COOH 为主的有机酸,从 而使得半纤维素降解程度增加,促使半纤维素水解成 了可溶性多糖或单糖;同时,有机酸的存在也可以使 木素的 β-O-4 结构部分断裂,部分木素发生解聚.



Fig. 1 Effect of temperature on component relative contents

此外,由图 1(a)可知,当温度低于 212 ℃(两条 曲线交点)时,温压分控爆破产物中纤维素的相对含 量相对较高,但高于此温度时,该现象消失.由图 1(b)和图 1(c)可知,经温压分控爆破处理后,产物中 半纤维素和木素的相对含量都低于相同温度下蒸汽 爆破产物中这两种组分的相对含量.这说明在爆破 过程中,温度相同时压力增加也会对各组分的相对含 量存在一定的影响.这可能是因为 N₂分子和 H₂O 分 子在整个过程中起着协同作用导致的.H₂O 分子的 直径为 0.4 nm,大于 N₂ 分子直径(0.364 nm),因此 N2 分子可以进入杨木片中相对较小的孔隙,从而提 高了爆破对原料的作用. 当温度较低时,主要是半纤 维素的降解溶出,且当温度相同时,温压分控爆破压 力高于传统爆破,由于大量 N₂分子的存在,所以温 压分控爆破对原料的作用强度更高,使得半纤维素降 解溶出较多,从而导致温压分控爆破样品中纤维素的 相对含量较高. 但是, 当温度升至(209±0.5)℃时, 半纤维素的相对含量的减少程度变得相对缓慢,且当 温度继续升高时,该现象越来越明显,同时纤维素开 始发生降解,而温压分控爆破过程中由于 N₂分子的 存在会使得作用强度更高,且压力越高,N2分子越 多,作用越强,从而会使得纤维素降解程度更强.相 比之下,温压分控爆破产物中纤维素相对含量低于传 统爆破样品.而对于木素而言,随着温度的增加,木 素的降解程度也增加,其中温压分控爆破过程由于压 力较高,对木素的作用强度更高,所以导致温压分控 爆破样品中木素相对含量较低.

由爆破产物分析结果可知:在压力恒定为 2.8 MPa时,当温度高于(209±0.5)℃,纤维素和半纤 维素的相对含量变化开始变小,尤其是纤维素的相对 含量,因此,选取(209±0.5)℃条件下的温压分控爆 破样品进行性能分析,并探究爆破后样品纤维性能的 变化.

2.2 MAS ¹³C-NMR 谱图分析

爆破前与爆破后样品的 MAS ¹³C-NMR 谱图如 图 2 所示.





Fig. 2 MAS ¹³C-NMR spectra of poplar before and after explosion

其中,化学位移 60~100 的信号峰主要归属于碳 水化合物.对纤维素而言,化学位移 64.8 (C-6) 和 85.7 (C-4)处的峰是无定型纤维素的吸收峰^[13],爆破 前后,这两处峰强度变化不大.化学位移 66.9 (C-6) 和 90.7 (C-4)处的峰是晶型纤维素的吸收峰^[13],该处 峰强度增加,这可能是由于爆破处理过程中渗入到纤 维内部的蒸汽和氮气以气流的方式从孔隙中释放出 来,纤维发生断裂,并且高温高压加剧了纤维原料 内部氢键的破坏,氢键重排,纤维素出现重结晶的 现象^[14].

对半纤维素而言,化学位移 174.8 和 23.4 处分别 对应的是半纤维素的乙酰基和甲基^[13],爆破处理后 这两处峰几乎消失,这再次证明了爆破过程中大量半 纤维素发生了脱除.对木素而言^[15],化学位移 154.6 处 S 型木素的芳环的峰强度降低,化学位移 149.7 处 G 型木素的芳环的峰强度增强,这说明爆破后暴露出 了更多的愈创木基型木素结构单元(G).

2.3 TGA分析

爆破前后样品的热重(TG)和热失重速率(DTG) 曲线如图 3 所示.



Fig. 3 TG and DTG curves of poplar before and after explosion

由图 3 所示,爆破前后样品的失重总趋势基本相 似,可分为3个阶段:预热解阶段(50~<200℃)、快 速热解阶段(200~400℃)和缓慢热解阶段(>400~ 800 ℃)^[16]. 此外,在爆破前样品和爆破后样品的两条 TG 曲线相交(385 ℃)之前,两种纤维的质量随着温 度的升高都具有较大损失,并且在同一温度下,爆破 后样品的质量损失小于爆破前样品的质量损失.这 是由于经爆破处理后,半纤维素以及木素被大量溶 出,同时纤维素的相对含量增加导致的.在纤维的三 大组分中,半纤维素的热性能最差,热解温度为 220~315℃,低于纤维素的热解温度(315~400℃), 而木素的热解在整个温度范围内缓慢进行. 在 400 ℃ 之前,纤维的质量损失主要由纤维素以及半纤维素决 定. 与爆破前样品相比,爆破后样品的纤维素相对含 量高,半纤维素相对含量较低,所以相同温度条件 下,爆破后样品的质量损失小于爆破前样品的质量损 失. 在温度大于 400 ℃时, 主要为木素的热解, 最终 热解含碳残渣的质量分数分别为 21.37% 和 17.60%, 即爆破后样品的热解残渣少于爆破前样品. 这是因 为与爆破后样品相比,爆破前样品中的木素含量较

高,所以热解残渣的质量百分比相对较高.

由爆破前后样品的热失重速率曲线可知,随着温度的不断升高,热解速率不断提高,加速失重,半纤维素和纤维素发生热解,但当温度高于一定值时,样品的热解速率又逐渐降低.同时可以看出,爆破处理后样品的热解温度向高温方向移动,且最大热解速率温度 *T*_{max} 向高温移动,这与文献[17]的研究结果一致.爆破后样品的 *T*_{max} 由 352 ℃升至了 381 ℃,这是因为爆破后半纤维素溶出,易降解的结构已经降解,但随着温度的升高,纤维素和木素开始降解,爆破后样品的抗降解屏障在较高温度下会被破坏,所以经过爆破处理后的试样热分解温度会向高温方向移动.

2.4 爆破前后样品形貌分析

采用扫描电子显微镜对爆破前后样品的形貌进行表征,结果如图 4 所示.图 4(a)、图 4(c)和图 4(e) 分别是爆破前样品、传统爆破样品(SE₂₀₉)以及温压 分控爆破样品(SNE₂₀₉)的表面形貌图,从中可以看 出,未经爆破处理的样品结构致密,纤维排列整齐, 有规则,且表面光滑.这是由于纤维之间的复合胞间 层(CML)中存在大量木素、半纤维素和果胶,起到了 胶黏剂的作用,使得相邻纤维细胞之间以及细胞壁的 微细纤维之间紧密黏结在一起,最终使得纤维束结构 致密平滑.而传统爆破样品和温压分控爆破样品的 形貌都发生了较大的变化,纤维之间相互分离,有纤 维束及单根纤维形成,排列分散无序,且有细小纤维 和碎片化结构出现.这是由于在传统爆破和温压分 控爆破的保温过程中都有大量半纤维素和部分木素 发生水解并进入液相,失去了保护作用,纤维之间的 黏结力被削弱,使得纤维爆破过程中被分离,纤维变 得疏松,结构发生了明显的变化.

图 4(b)是爆破前样品的截面形貌图,从图中可 以发现样品细胞壁结构紧密且完整,细胞壁较厚.图 4(d)和图 4(f)分别为传统爆破样品和温压分控爆破 样品的截面形貌图,可以观察到两个样品的细胞壁都 发生破裂,且细胞壁都明显变薄.这是因为高压气体 进入到纤维孔隙中,并在减压过程使其瞬间喷出,产 生向外的剪切力,从而使得纤维的细胞壁发生破 裂.与此同时,大量的半纤维素和部分木素被降解, 致使细胞壁变薄.值得注意的是,温压分控爆破样品 的细胞壁破裂程度更强,这可能是因为温压分控爆破 压力高于传统爆破,减压过程中产生的剪切力更强, 从而对纤维细胞的作用程度也相对较大.





(d) 传统爆破样品截面形貌



50 µm

(f) 温压分控爆破样品截面形貌

《e)温压分控爆破样品表面形貌
 《f)温压
 图 4 爆破前后样品的 SEM 图
 Fig. 4 SEM micrographs of samples before and after explosion

压分控爆破技术作用更强,特别是温度低于 209 ℃时. 爆破技术和温压分控爆破 (2)温压分控爆破前后纤维化学性质发生了明显

的变化,处理后的样品中半纤维素降解较明显,且暴

素的相对含量都明显降低,尤其是半纤维素,但是温

3 结 论

(1)通过对比传统蒸汽爆破技术和温压分控爆破 技术发现,两种爆破技术得到的产物中半纤维素和木 露出了更多的 G 型木素结构单元.同时,温压分控爆 破处理对纤维的热性能也有非常大的影响,处理后的 样品最大热分解速率温度升高,且热降解温度整体会 向高温方向移动.此外,通过对爆破前后样品的形貌 分析可知,温压分控爆破后的样品的细胞壁被破坏, 结构变得疏松,有纤维束和单根纤维形成,纤维表面 形态发生明显变化.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Chang V, Holtzapple M. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000, 84: 5–37.
- [3] Silverstein R A, Chen Y, Sharma-Shivappa R R, et al. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks[J]. Bioresource Technology, 2007, 98 (16) : 3000–3011.
- [4] 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.
- [5] 曾靖山,胡健,郑炽嵩,等. 蔗渣爆破法制浆爆破因子的研究[J]. 中国造纸,2004,23(11):23-24.
- [6] 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.
- [7] 廖双泉,邵自强,马凤国,等. 剑麻纤维蒸汽爆破处理 研究[J]. 纤维素科学与技术,2002,10(1):45-49.
- [8] Jacquet N, Maniet G, Vanderghem C, et al. Application of steam explosion as pretreatment on lignocellulosic ma-

terial: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54 (10) : 2593–2598.

- [9] Sun X F, Xu F, Sun R C, et al. Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(1):15–26.
- [10] Duff S J B, Murray W D. Bioconversion of forest products industry waste cellulosics to fuel ethanol: A review[J]. Bioresource Technology, 1996, 55(1): 1–33.
- [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] 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.
- [13] 李慧玲. 复合型固体酸催化剂的制备及其催化生物质 生成糠醛的研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [14] 蒋建新,刘圣英,马雅琦,等. 蒸汽爆破预处理对沙柳 组成及纤维结构性能影响研究[J]. 现代化工,2008, 28(增刊2):49-53.
- [15] Kobayashi T, Kohn B, Holmes L, et al. Molecular-level consequences of biomass pretreatment by dilute sulfuric acid at various temperatures [J]. Energy & Fuels, 2011, 25 (4): 1790–1797.
- [16] 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.
- [17] Chen J, Zhang W, Zhang H, et al. Screw extrude steam explosion: A promising pretreatment of corn stover to enhance enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2014, 161: 230–235.

责任编辑:周建军