doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.04.034

玉米秸秆纤维素的磷酸结合碱性过氧化氢分离

肖卫华　赵广路　农植嵩　杜泽宇　吕　雪
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 传统玉米秸秆纤维素分离工艺中,一般采用硫酸等强酸进行处理,存在酸腐蚀性强及碱消耗量大等问题。基于此,研究以磷酸预处理结合碱性过氧化氢的处理工艺,探究处理过程中玉米秸秆纤维素、半纤维素及木质素质量分数的变化。通过单因素试验优化得到适宜工艺为:磷酸处理温度 150℃,处理时间 1.5 h,磷酸质量分数 1.67%,氢氧化钠质量分数 1.0%,过氧化氢质量分数 2.0%,处理温度 50℃,处理时间 3 h,在此条件下制备的玉米秸秆纤维素得率达 89.02%,半纤维素去除率达 93.25%,木质素去除率达 95.18%,纤维素质量分数达 90.19%,同时在稀磷酸处理过程获得的滤液中能得到高副加值产物木糖、阿拉伯糖以及糠醛,半纤维素的回收率高达 93.81%。通过 FTIR、SEM、AFM 和 XRD 等测试分析发现,玉米秸秆经过磷酸处理后能有效去除半纤维素,碱性过氧化氢处理能脱除木质素组分,两步处理过程中秸秆纤维素晶型无变化,但是结晶度显著提高,热稳定性增强。

关键词: 玉米秸秆; 纤维素; 磷酸; 碱性过氧化氢
中图分类号: X712; S216.2　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2019)04-0298-11

Separation of Corn Stover Cellulose by Phosphoric Acid Combined with Alkaline Hydrogen Peroxide

XIAO Weihua　ZHAO Guanglu　NONG Zhisong　DU Zeyu　LÜ Xue
(*College of Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract: In the traditional corn stover cellulose separation process, it is generally treated with strong acid such as sulfuric acid, which has strong acid corrosion and large alkali consumption. Based on this, the treatment of phosphoric acid pretreatment combined with alkaline hydrogen peroxide was studied, and the changes of cellulose, hemicellulose and lignin contents in corn stover during the treatment were investigated. The optimum process was optimized by single factor experiments: phosphoric acid treatment temperature of 150℃, treatment time of 1.5 h, phosphoric acid concentration of 1.67%, sodium hydroxide concentration of 1.0%, hydrogen peroxide concentration of 2.0%, treatment temperature of 50℃, treatment time of 3 h, the yield of cellulose obtained from corn stalk under this condition was 89.02%, hemicellulose removal rate was 93.25%, lignin removal rate was 95.18%, the purity of the cellulose reached 90.19%. Meanwhile, a high secondary value product can be obtained in the filtrate obtained by the phosphoric acid treatment process, including xylose of 68.72%, arabicose of 65.14% and furfural of 30.25%. The characterization of the raw materials and the treated materials showed that the phosphoric acid treatment can effectively remove the hemicellulose and the alkaline hydrogen peroxide treatment can remove lignin components. The cellulose crystal form was not changed, but the crystallinity was increased significantly, and the thermal stability was increased. In addition to obtaining high-purity cellulose, the use of this pre-acid post-base treatment can also give high added value as a by-product of xylose and furfural. The research laid a theoretical foundation for the efficient utilization of corn stover cellulose.

Key words: corn stover; cellulose; phosphoric acid; alkaline hydrogen peroxide

收稿日期: 2018-10-15　修回日期: 2018-11-08
基金项目: 国家自然科学基金项目(31671572)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2018TC027)
作者简介: 肖卫华(1977—),女,副教授,博士生导师,主要从事生物质资源转化利用研究,E-mail: xwhddd@163.com

0　引言

我国农作物秸秆产量巨大、分布广泛、种类繁多，其中玉米秸秆产量最大。随着我国农村产业结构调整、农村生活条件的改善，秸秆逐渐出现区域性、季节性和结构过剩，随意丢弃和露天直接焚烧现象严重，不仅造成了资源浪费，同时也导致了火灾隐患和环境污染问题[1]。作为一类重要的木质纤维素资源，秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，还有少量的蛋白质、可溶性糖和粗灰分等[2]。纤维素具有良好的机械性能（例如高强度、高模量、低密度），并且具有可再生、可生物降解、无毒、可重复利用性，用分离纯化的纤维素作为原料可以制造人造丝、硝酸酯、醋酸酯等酯类衍生物和羟甲基纤维素、乙基纤维素等醚类衍生物，用于食品、装饰、塑料、炸药、科研器材等方面[3-5]。因此开发高效的玉米秸秆利用技术，分离具有高利用价值的纤维素，既能有效利用自然资源，又具有经济和生态意义。

目前，纤维素分离技术主要有：物理处理法、化学处理法、物理化学法、组合法等。其中，物理处理法主要包括机械粉碎、蒸汽爆破、超声波辅助提取法等，一般用于纤维素分离提取的预处理工艺；化学处理法是应用化学制剂打破木质素与纤维素链接，同时使半纤维素溶解，常见的化学处理法包括无机酸处理、碱液分离法、离子液体处理等。无机酸由于其应用的高效性、广泛性及其经济可行性而被广泛研究[6-7]，其中硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、乙酸等常用于不同木质纤维的预处理[8-9]。硫酸为最常用的无机酸，但磷酸与其相比，具有温和、低腐蚀性、低毒性的特点，此外，由于磷酸的大多数增值化学品（磷酸盐）可以回收做肥料，使其对环境的影响较小[10]。一些学者利用磷酸能够有效水解半纤维素的特性，对玉米秸秆[11]、油菜秸秆[12]、甘蔗渣[13]等作预处理，能够有效提高产糖率，但其对木质素的降解作用很弱，限制了其应用范围。碱液分离法是发现较早、应用较广的纤维素提取方法之一，常用的碱液提取试剂有氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等，可用于脱除木质素、部分半纤维素以及分子间酯键的脱酯化[14-15]。WANG 等[16]利用氢氧化钠处理沿海百慕大草，脱除 86% 木质素。ELIANA 等[17]在 2% 氢氧化钠、120℃、1 h 条件下处理象草，能够脱除 88% 的木质素。氢氧化钠由于其优异的脱木质素作用被广泛应用，但碱液的单独使用通常存在碱浓度高、工艺复杂等问题。碱性过氧化氢预处理也是目前研究较多的一种方法，它能有效去除木质纤维原料中的木质素，但对半纤维素的去除效果不理想，该方法也被作为环境较为友好的漂白方法被造纸产业使用多年。虽然存在多种预处理方法，但由于天然纤维素材料中存在结构和成分复杂，以及难以工艺化等因素，高效提取纤维素仍然是国内外研究的热点和难点。

基于以上问题，本文研究磷酸处理条件下，加热温度、加热时间以及磷酸质量分数对玉米秸秆化学组成的影响，在此基础上进一步做碱性过氧化氢处理，研究氢氧化钠质量分数、过氧化氢质量分数、加热温度和加热时间对玉米秸秆化学组成的影响。

1　材料与方法

1.1　试验材料

玉米秸秆，采自河北省怀安县。玉米秸秆取回后在空旷通风处自然风干，再经过粗粉、细粉，过 40 目筛，105℃干燥 48 h，最后密封于自封袋中室温（25℃）避光保存。其中玉米秸秆的纤维素质量分数为 36.94%，半纤维素质量分数为 21.10%，木质素质量分数为 18.28%，灰分质量分数为 2.43%。

磷酸（H_3PO_4，85%）、氢氧化钠、过氧化氢（H_2O_2，30%）、硫酸（H_2SO_4，98%）、碳酸钙均为分析纯，购于北京蓝弋化工产品有限责任公司；标准品葡萄糖、纤维二糖、木糖、半乳糖、糠醛，购于 Sigma 公司。

1.2　试验步骤

图 1 为玉米秸秆纤维素的制备流程，首先，将 105℃干燥至质量恒定的玉米秸秆于高压反应釜（岩征仪器（上海）公司）中进行稀磷酸水溶液处理，处理一段时间后将反应物取出，过滤、去离子水洗涤至中性得到滤液及滤渣。将滤渣于 60℃下加热干燥至质量恒定，再将该干燥样品与氢氧化钠过氧化氢溶液混合后置于恒温水浴锅中一定温度加热一段时间，冷却后利用 10% 硫酸溶液中和，过滤洗涤得到玉米秸秆纤维素。

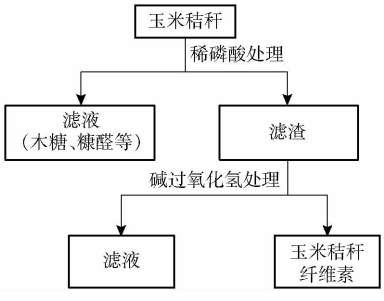


图 1　玉米秸秆纤维素制备流程

Fig. 1　Corn stover cellulose preparation process

1.3　样品化学成分及结构分析

1.3.1　木质纤维成分测定

不同预处理方法样品中纤维素、半纤维素和木

质素含量的测定采用美国国家可再生能源实验室(NREL)的 NREL/TP-510-42618 标准方法[18],各阶段的数据均以初始玉米秸秆原料中各组分质量分数为基准计算其得率或者去除率,其计算公式为

$$P=\frac{m_1}{m_2}\times 100\% \tag{1}$$

$$Q_1=C_{c2}\frac{P}{C_{c1}}\times 100\% \tag{2}$$

$$D_1=\left(1-C_{h2}\frac{P}{C_{h1}}\right)\times 100\% \tag{3}$$

$$D_2=\left(1-C_{l2}\frac{P}{C_{l1}}\right)\times 100\% \tag{4}$$

式中 P——固体回收率,%

m_1——预处理后质量,g

m_2——预处理前质量,g

Q_1——纤维素得率,%

C_{c2}——预处理样中纤维素质量分数,%

C_{c1}——玉米秸秆纤维素质量分数,%

D_1——半纤维素去除率,%

C_{h2}——预处理样中半纤维素质量分数,%

C_{h1}——玉米秸秆半纤维素质量分数,%

D_2——木质素去除率,%

C_{l2}——预处理样中木质素质量分数,%

C_{l1}——玉米秸秆木质素质量分数,%

1.3.2 稀磷酸水解产物和副产物含量测定

通过液相色谱分析(e2695 型液相色谱仪)稀磷酸处理玉米秸秆后水解液中产物(木糖、阿拉伯糖)和副产物(糠醛)含量。采用 Benson BP-800H$^+$型碳水化合物色谱柱,同时配备保护柱。液相色谱条件:进样体积为 20 μL;流动相为 0.005 mol/L 硫酸溶液,过 0.22 μm 滤膜并且脱气;流动速率为 0.6 mL/min;柱温为 55℃;检测器温度为尽量接近柱温;检测器为示差折光检测器;运行时间为 50 min。其中稀磷酸水解产物和副产物得率及半纤维素回收率计算方法为

$$Q_2=\frac{m_3}{m_4}\times 100\% \tag{5}$$

$$Q_3=\frac{m_5}{m_6}\times 100\% \tag{6}$$

$$Q_4=\frac{m_7}{0.64(m_3+m_5)}\times 100\% \tag{7}$$

$$P_1=\frac{0.88m_3+0.88m_5+1.38m_7}{m_8}\times 100\% \tag{8}$$

式中 Q_2——木糖得率,%

m_3——滤液中木糖质量,g

m_4——样品中木糖质量,g

Q_3——阿拉伯糖得率,%

m_5——滤液中阿拉伯糖质量,g

m_6——样品中阿拉伯糖质量,g

Q_4——糠醛得率,%

m_7——滤液中糠醛质量,g

P_1——半纤维素回收率,%

m_8——样品中半纤维素质量,g

1.3.3 预处理前后样品表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:采用红外光谱分析法对处理前后样品进行测定,用以描述预处理前后分子结构及化学键的变化。

扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM):样品处理前后的微观形貌观察和表面形貌分别采用 SEM 和 AFM 来观察,用以描述预处理前后的表面结构变化。

X 射线衍射(XRD)和热重(TG)分析:分别对处理前后样品的结晶度以及热重做测定,用以描述预处理前后玉米秸秆内部结构及物理特性的变化。

1.3.4 数据处理与分析

采用 Microsoft Excel 2010 软件进行数据的收集与整理;利用 SPSS Statistics V20.0 软件进行数据的统计与分析。

2 结果与讨论

2.1 稀磷酸处理对玉米秸秆化学组成的影响

2.1.1 温度

在磷酸质量分数为 2.50%、处理时间为 1.5 h、液固比 10 mL/g 的条件下,考察了温度对玉米秸秆纤维素、半纤维素及木质素质量分数(图 2)以及对磷酸处理后滤液中木糖、阿拉伯糖及糠醛得率(表 1)的影响。

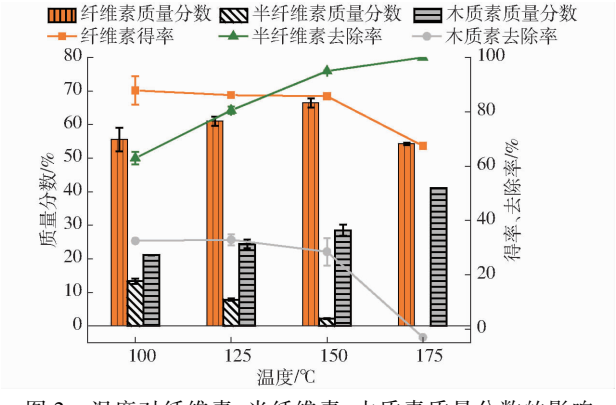


图 2 温度对纤维素、半纤维素、木质素质量分数的影响

Fig. 2 Effect of temperature on cellulose, hemicellulose and lignin contents

由图 2 可知,随着温度的增加,纤维素质量分数先增加后减小,在 150℃达到最大值,质量分数为 66.41%,纤维素得率在 100~150℃基本保持不变,

但在 175℃下，得率以及纤维素质量分数显著下降；其原因可能是，其一，175℃条件下样品出现明显的炭化现象，造成纤维素损失，进而使纤维素得率降低，其二，由于纤维素与半纤维素的反应性能差异性，半纤维素优先于纤维素降解，但随着温度的升高，反应液中 H^+ 浓度不断上升，反应速率加快，这使得反应选择性降低，纤维素开始大量降解，使得纤维素质量分数显著降低。半纤维素去除率从 62.94%（100℃）提高至接近 100%（175℃），可见温度对半纤维素的影响较大，这与文献[19]一定温度范围内加热，可以改变木质纤维的束状结构，降解半纤维素相一致，这主要是因为半纤维素是由不同糖组成的具有短侧链分支的聚合物，以无定形态存在，更易被水解[20-21]，而木质素在试验条件下较为稳定，去除率仅维持在 30% 左右，且在 175℃还降低为负值，这主要是因为样品中出现了炭化现象，而在利用 NREL/TP－510－42618 标准方法测定其化学组分的实际计算过程中就会把碳化的秸秆归于酸不溶木质素，从而导致计算结果中木质素质量分数过高，去除率为负。

表 1　稀磷酸处理对玉米秸秆中半纤维素的影响

Tab. 1　Effect of dilute phosphoric acid treatment on hemicellulose in corn stover

试验序号	温度/℃	时间/h	磷酸质量分数/%	半纤维素去除率/%	木糖得率/%	阿拉伯糖得率/%	糠醛得率/%	半纤维素回收率/%
1	100	1.5	2.50	62.94	49.98	64.11	1.90	53.81
2	125	1.5	2.50	80.54	73.60	72.62	7.70	79.98
3	150	1.5	2.50	94.93	64.27	67.82	36.03	95.38
4	175	1.5	2.50	100	6.32	11.77	56.44	55.03
5	150	0.5	2.50	88.95	74.03	68.89	20.94	90.98
6	150	1.0	2.50	93.47	66.56	67.42	29.69	91.88
7	150	2.0	2.50	96.04	55.40	64.03	43.15	93.35
8	150	1.5	0.83	87.04	67.33	62.92	24.33	87.28
9	150	1.5	1.67	93.41	68.72	65.14	30.25	93.81

由表 1 对比分析可知，100～150℃木糖、阿拉伯糖的得率随着温度的增加先升高后降低，糠醛得率随着温度的增加逐渐升高，这是因为在低温条件下半纤维素逐渐转化为木糖和阿拉伯糖，但随着温度的升高由于木糖、阿拉伯糖脱水生成糠醛，导致糠醛的得率逐渐升高，由式(8)计算得到的半纤维素回收率在 100～150℃条件下的数值与对滤渣中分析半纤维素去除率是相一致的，但在 175℃虽然木糖和阿拉伯糖得率很低，本应该接近于完全转化为糠醛，但糠醛得率仅为 56.44%，半纤维素回收率仅为 55.03%，这主要是因为在高温条件下糠醛不稳定，它会转化为其他副产物导致该现象的发生[22]。因此在 150℃下不仅纤维素的得率较高，半纤维素的可回收利用率也较高，综合考虑，选用 150℃为稀磷酸处理最优温度。

2.1.2　时间

在磷酸质量分数 2.50%、温度 150℃、液固比 10 mL/g 的条件下，考察了磷酸处理时间对玉米秸秆纤维素、半纤维素及木质素质量分数(图 3)以及对磷酸处理后滤液中木糖、阿拉伯糖及糠醛得率(表 1)的影响。

由图 3 可知，随着反应时间的延长，纤维素质量分数变化不显著，而纤维素得率起初维持稳定，处理

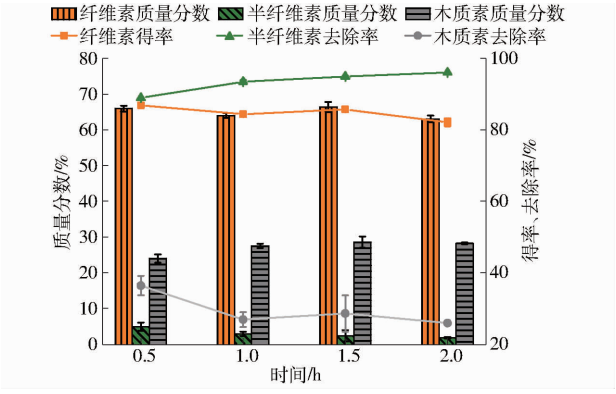


图 3　时间对纤维素、半纤维素、木质素质量分数的影响

Fig. 3　Effect of time on cellulose, hemicellulose and lignin contents

1.5 h 后显著下降，半纤维素的去除率先快速增长后期增加缓慢。这可能是因为与半纤维素相比，较难断裂的纤维素糖苷键在反应前期保持稳定，而半纤维素大量降解，出现纤维素得率稳定、半纤维素去除率较快增加的现象，随着时间的延长，半纤维素的降解产物大量累积，从而抑制了半纤维素的进一步降解，而半纤维素降解产物有乙酸、糠醛酸等[23]，使得反应体系 H^+ 浓度增加，糖苷键开始断裂，纤维素降解，所以纤维素的得率随着处理时间延长显著降低。0.5 h 后木质素的质量分数与去除率无显著性差异，且木质素去除率仅在 28% 左右，再次证明木质素在

稀酸处理条件下较为稳定。由表 1 可知在 0.5 ~ 1.5 h 范围内木糖、阿拉伯糖以及糠醛的得率均未发生显著变化,当时间延长至 2 h 时,木糖和阿拉伯糖的得率显著下降,糠醛的得率显著上升,出现这种现象的原因是当反应时间足够长时,木糖和阿拉伯糖发生脱水反应生成糠醛[24],但半纤维素回收率在整个时间范围内并没有显著差异且与滤渣分析中半纤维素去除率相吻合。综合考虑纤维素得率和半纤维素去除效果,选择 1.5 h 为最佳反应时间。

2.1.3 磷酸质量分数

在处理温度 150℃、时间 1.5 h、液固比 10 mL/g 的条件下,考察了磷酸质量分数对玉米秸秆纤维素、半纤维素及木质素质量分数(图 4)以及对磷酸处理后滤液中木糖、阿拉伯糖及糠醛得率(表 1)的影响。

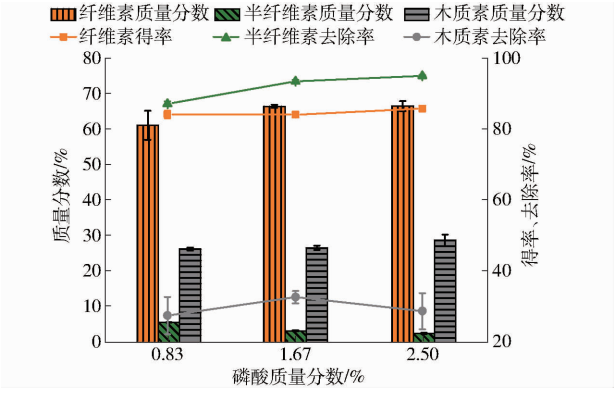


图 4 磷酸质量分数对纤维素、半纤维素、木质素质量分数的影响

Fig. 4 Effect of phosphate concentration on cellulose, hemicellulose and lignin contents

由图 4 可知,随着磷酸质量分数的增加,纤维素质量分数以及得率均无显著变化,半纤维素质量分数逐渐降低,去除率逐渐增加但后期增加不到 2%,出现此种现象可能的原因是:随着磷酸质量分数的增加,无定形态的半纤维素逐步水解使得半纤维素去除率逐渐升高,而纤维素由于结晶结构的存在使得纤维素得率以及质量分数最终能维持恒定。磷酸质量分数对木质素的影响仍与温度和时间的影响一致,均没有显著变化,从而可得磷酸预处理主要是水解半纤维素而对木质素影响不大。由表 1 可以看出,磷酸处理滤液中木糖、阿拉伯糖、糠醛得率无显著性差异,半纤维素回收率随着磷酸质量分数的增加先缓慢上升后稳定不变,因此在考虑酸浓度的增高对反应器的腐蚀性的条件下,选择 1.67% 为磷酸处理的最佳质量分数。

2.2 磷酸结合碱性过氧化氢处理对玉米秸秆化学组成的影响

以最优磷酸处理条件即处理温度 150℃、处理时间 1.5 h、磷酸质量分数 1.67% 条件下制备的酸预处理后的样品作为碱性过氧化氢试验优化的样品。

2.2.1 氢氧化钠质量分数

在过氧化氢质量分数 2.0%、温度 40℃、时间 6 h、液固比 15 mL/g 的条件下,考察了碱处理质量分数对玉米秸秆纤维素、半纤维素及木质素质量分数的影响,结果如图 5 所示。

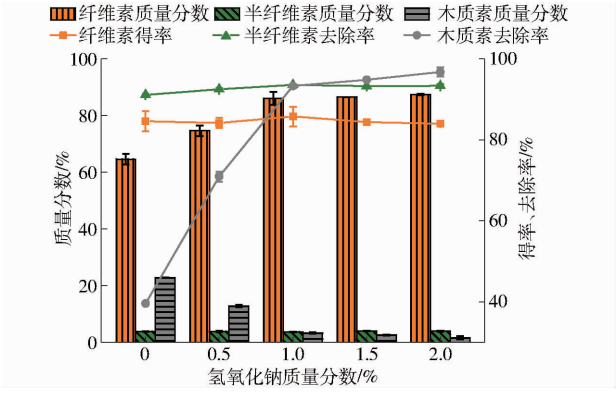


图 5 氢氧化钠质量分数对纤维素、半纤维素、木质素质量分数的影响

Fig. 5 Effect of sodium hydroxide concentration on cellulose, hemicellulose and lignin contents

由图 5 可知,随着氢氧化钠质量分数的增加,纤维素质量分数快速增加后趋于稳定。木质素质量分数逐渐降低,去除率先快速升高后缓慢升高至稳定,在氢氧化钠质量分数为 1.5% 时达到较大去除率,但实际 1.0% 和 1.5% 的氢氧化钠质量分数下木质素的去除率相差仅在 3% 左右。出现这种现象主要是因为随着氢氧化钠质量分数的增加,加剧了木质素单体之间一些碱不稳定键如酯键、醚键等的破坏,并且木质素结构中的酸性基团如醇羟基、酚羟基、羧基等能与碱反应生成盐,从而增加了单个片段的溶解[25],同时碱处理能够使细胞壁溶胀增加内比表面积[26],因此促进了木质素的溶解。但大部分木质素降解以后,对碱相对稳定的键不受其影响,因此后期木质素去除率增加不显著。半纤维素去除率几乎不变,可见在此预处理流程中低质量分数氢氧化钠处理主要是去除秸秆中的木质素,对半纤维素影响不大,显著增加纤维素质量分数,因此,综合以上因素以及为减少碱处理黑液对环境造成的危害,选用 1.0% 氢氧化钠质量分数为最优处理条件。

2.2.2 过氧化氢质量分数

在氢氧化钠质量分数 1.0%、温度 40℃、时间 6 h、液固比 15 mL/g 的条件下,考察了过氧化氢质量分数对纤维素、半纤维素及木质素质量分数的影响,结果如图 6、7 所示。

由图 6 可知,随着过氧化氢质量分数的升高,纤

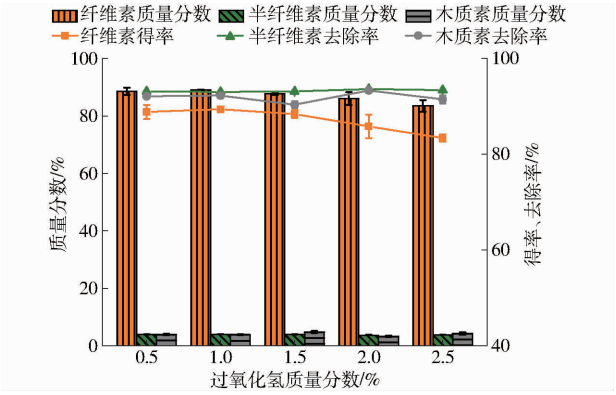


图 6　过氧化氢质量分数对纤维素、半纤维素、木质素质量分数的影响

Fig. 6　Effect of hydrogen peroxide concentration on cellulose, hemicellulose and lignin contents

维素质量分数先稳定不变后在 2.5% 处出现降低，而纤维素得率在 2.0% 处显著下降。木质素质量分数逐渐降低，去除率有缓慢升高趋势。半纤维素质量分数及去除率变化不显著。综合以上结果可知，过氧化氢能够起到去除木质素的效果。图 7 中 1.0% 氢氧化钠质量分数下，随着过氧化氢质量分数的增加处理后秸秆的颜色逐渐变浅，由此可知过氧化氢质量分数的增加促进了对秸秆漂白效果，当氢氧化钠质量分数为 1.5%，过氧化氢质量分数为 2.0% 时，颜色显著变白，因此对于颜色要求较高的试验，在此试验流程中也可以通过增加碱浓度来达到这一效果，本文在 1.0% 氢氧化钠质量分数下，选择 2.0% 过氧化氢质量分数为最佳处理条件。



图 7　不同过氧化氢质量分数处理的玉米秸秆样品

Fig. 7　Samples of corn stover treated under different hydrogen peroxide concentrations

2.2.3　处理温度

在氢氧化钠质量分数 1.0%、过氧化氢质量分数 2.0%、时间 6 h、液固比 15 mL/g 的条件下，考察处理温度对玉米秸秆纤维素、半纤维素及木质素质量分数的影响，结果如图 8 所示。

由图 8 可知，随着温度的升高，纤维素质量分数以及得率无显著性变化，半纤维素质量分数和去除率也无显著性变化。但木质素质量分数出现先降低后稳定的趋势，去除率先快速升高后保持稳定，在 50℃ 获得最低木质素质量分数和最大木质素去除率。出现此现象的原因可能是温度的升高加剧了反应程度，从而加快了反应进程[27]，因此选用 50℃ 为最佳反应温度。

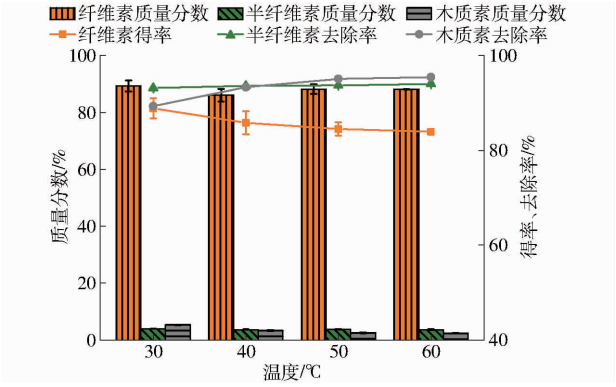


图 8　碱性过氧化氢加热温度对纤维素、半纤维素、木质素质量分数的影响

Fig. 8　Effect of temperature on cellulose, hemicellulose, and lignin contents

2.2.4　处理时间

在氢氧化钠质量分数 1.0%、过氧化氢质量分数 2.0%、温度 50℃、液固比 15 mL/g 的条件下，考察了处理时间对纤维素、半纤维素及木质素质量分数的影响，结果如图 9 所示。

由图可知，随着反应时间的延长，纤维素质量分数无明显变化，得率先升高，4 h 后出现显著下降，半纤维素质量分数无显著变化，木质素质量分数呈

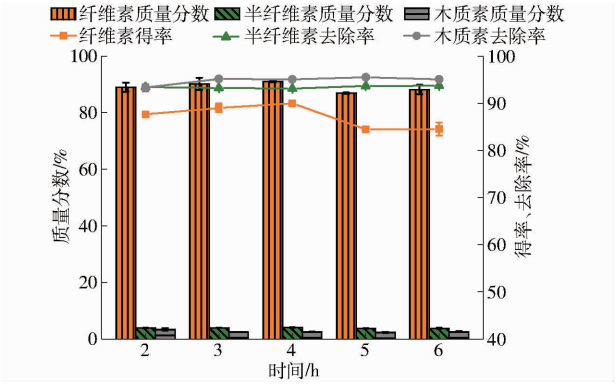


图 9 碱性过氧化氢处理时间对纤维素、半纤维素、木质素质量分数的影响

Fig. 9 Effect of time on cellulose, hemicellulose, and lignin contents

先下降后稳定的趋势,去除率也在 3 h 达到最大值 95.18%,之后维持稳定,出现这种现象可能是因为在氢氧化钠及过氧化氢质量分数一定的情况下,随着时间的延长,反应更彻底从而更多的木质素中的键被破坏,随着时间的增加,脱木质剂具有更多的与木质素相互作用的机会[28],但 3 h 后木质素大部分被去除,剩余的部分不能被进一步降解。因此,选用反应 3 h 为最佳处理时间,此时纤维素质量分数达 90.19%,纤维素得率达 89.02%,半纤维素去除率达 93.25%。由表 2 数据对比分析可知,本文优化的制备纤维素的方法,不仅条件温和,而且纤维素得率和质量分数都相对可观,因此为以后秸秆利用提供一个有效的分离纤维素的方法。

表 2 不同处理方式纤维素分离的效果

Tab. 2 Effect of cellulose separation under different treatments

编号	原料	反应条件	纤维素		数据来源
			质量分数/%	得率/%	
1	玉米秸秆	1.67% H_3PO_4,150℃,1.5 h;1.0% NaOH/2.0% H_2O_2,50℃,3 h	90.19	89.02	本文
2	玉米秸秆	5% NaOH,55℃,1.5 h;9.5 g/L $NaClO_2$,75℃	70.12	—	文献[29]
3	甘蔗渣	10% H_2SO_4,100℃,1 h;5% NaOH,100℃,1 h;0.5% EDTA,70℃,0.5 h;5% H_2O_2,70℃,1 h	86.00	72.00	文献[30]
4	小麦秸秆	6% HNO_3,100℃,4 h;5% NaOH,100℃,2 h	95.80	37.50	文献[31]
5	甘蔗渣	超声波 80℃,70 min,功率 200 W,0.7% H_2O_2/6% NaOH	87.54	—	文献[32]

2.3 磷酸结合碱性过氧化氢处理对玉米秸秆理化结构的影响

2.3.1 FTIR 分析

为了进一步揭示预处理过程中玉米秸秆化学键及基团的变化规律,分别对玉米秸秆以及预处理样进行了红外光谱分析,如图 10 中 3 条光谱 U(玉米秸秆)、PA(磷酸预处理样品)、PA/Alkali(磷酸结合碱性过氧化氢预处理样品)所示。表 3 总结了在 FTIR 光谱中纤维素、半纤维素、木质素的特征官能团。

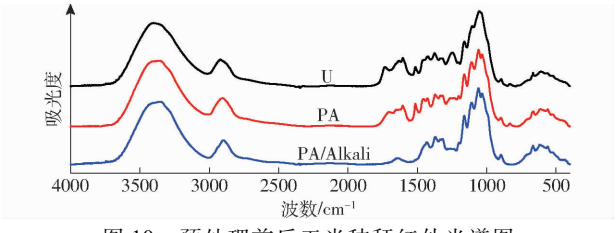


图 10 预处理前后玉米秸秆红外光谱图

Fig. 10 FTIR spectra of corn stover before and after pretreatment

如图 10 所示,预处理前后的玉米秸秆红外光谱图类似,但在相同的波数处峰值有明显差异。PA 与 U 谱对比,与半纤维素相关吸收峰中,1 733 cm^{-1}处的吸光度明显变弱,1 250 cm^{-1}处的吸收峰消失,可得磷酸处理去除了大部分半纤维素,PA/Alkali 与 U 和

表 3 纤维素、半纤维素、木质素在傅里叶红外光谱中特征官能团的归属

Tab. 3 Ascription of functional groups in FTIR of cellulose, hemicellulose, and lignin

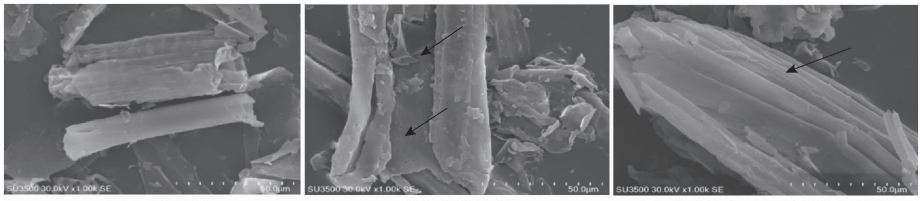
序号	纤维组分	波数/cm^{-1}	对应官能团/键	数据来源
1	纤维素	3 400	羟基上 O—H 伸缩振动	文献[33]
2		2 900	C—H 伸缩振动	文献[33]
3		1 161	C—O—C 伸缩振动	文献[34]
4		1 058	C—O 伸缩振动	文献[34]
5		898	β-1,4 糖苷键	文献[34]
6	半纤维素	3 400	羟基上 O—H 伸缩振动	文献[33]
7		2 900	C—H 伸缩振动	文献[33]
8		1 733	C═O 伸缩	文献[35]
9		1 250	C—O 伸缩振动	文献[35]
10	木质素	3 400	羟基上 O—H 伸缩振动	文献[33]
11		2 900	C—H 伸缩振动	文献[33]
12		1 733	C═O 伸缩	文献[35]
13		1 600	芳香骨架振动	文献[35]
14		1 514	芳香环中 C═C 伸缩振动	文献[36]
15		1 462	—CH3、—CH2 变形	文献[36]
16		832	酚羟基上的 O—H	文献[37]

PA 谱对比,与半纤维素相关的吸收峰中,1 733 cm^{-1}和 1 250 cm^{-1}处的吸收峰都消失,与木质素相关的吸收峰中,1 600、1 514、832 cm^{-1}处的吸收峰消失,1 462 cm^{-1}处的吸光度明显减弱,可知碱性过氧化

氢处理脱除了大部分木质素和残留的半纤维素，这与前文组分分析的结果相吻合。

2.3.2　SEM 和 AFM 分析

为了观察预处理对玉米秸秆微观结构的变化，采用 SEM、AFM 进行测定分析，玉米秸秆、磷酸处理以及碱处理的 SEM 及 AFM 形态特征图像分别如图 11、12 所示，其中图 12 中右侧图像均为左侧图像黄色矩形区域内放大后结果。



(a) 玉米秸秆　　(b) 磷酸处理　　(c) 磷酸结合碱性过氧化氢处理

图 11　玉米秸秆预处理前后的 SEM 图像

Fig. 11　SEM images of corn stover before and after pretreatment

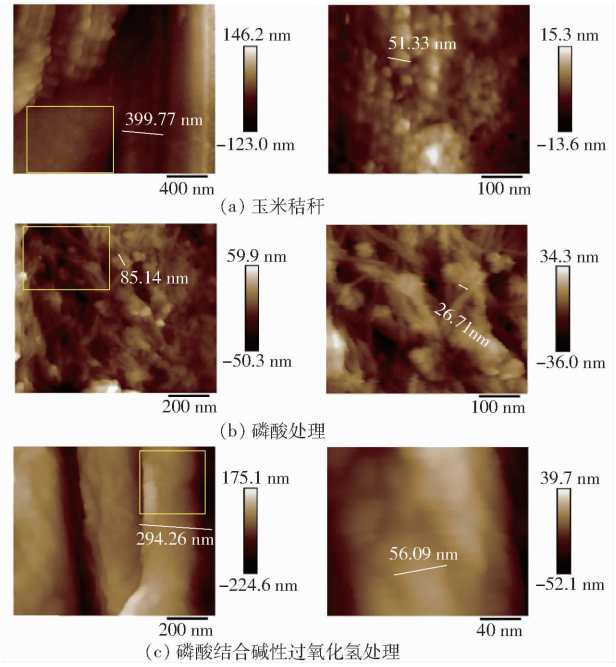


图 12　玉米秸秆处理前后的 AFM 图像

Fig. 12　AFM images before and after corn stover treatment

图 11a 表明预处理前，秸秆具有光滑、规则、紧凑的表面结构，经过磷酸处理，即图 11b 所示表面被破碎剥离，出现了裂纹，孔状结构明显，碱处理后，由图 11c 可知，表面形态变得更宽松、光滑，暴露出纤维束，出现这些现象的原因可能是起初秸秆被蜡质层包裹，经磷酸处理去除了蜡质层、降解了大部分半纤维素，打开了秸秆的大孔结构，再经碱性过氧化氢处理，脱除了大部分木质素，增大了比表面积。以上现象表明，该种联合预处理可以有效破坏纤维素-半纤维素-木质素的网络结构，去除大部分半纤维素和木质素，该结果与文献[38]报道相符。

由图 12 可知，未经处理的玉米秸秆，表面有很多 50 nm 左右大颗粒存在，这可能是蜡质层包裹着的酚类物质和亲脂性提取物[39-40]，经过磷酸处理以后出现大量交织在一起的纤维素微原纤聚集体以及 85 nm 左右的小球，猜测该小球可能是木质素的沉积物[41-42]。

由此可知经磷酸处理去除了秸秆外表的脂质物质和大部分半纤维素，从而使纤维素暴露，由碱处理图像可以看出，纤维素变得光滑且微纤丝溶胀直径由 30 nm 增加至 50 nm 左右，由此结合扫描电镜以及组分分析结果可判断，碱处理去除了大量木质素从而使得纤维素表面光滑，并且发生溶胀，这种现象有利于后续纤维素的利用，比如用其酶解，增大了纤维素的比表面积，会在一定程度上增加葡萄糖产率[43]。

2.3.3　XRD 分析

为了进一步探究预处理前后玉米秸秆晶型及结晶度的变化，采用 XRD 衍射仪进行测定分析，得到不同处理样品的 X 射线衍射图谱如图 13 所示。从图 13 可以看出，3 个样品均在 $2\theta=15°$和 $2\theta=22°$附近有一个极大峰，这是典型的纤维素 I 的结构[44-45]，由此可见经过磷酸处理以及碱性过氧化氢处理均未改变纤维素的晶型结构。根据峰高法计算其结晶度可得，玉米秸秆原样结晶度为 45.5%，经磷酸处理后结晶度显著增高为 61.0%，碱性过氧化氢进一步处理后，结晶度为 69.4%，发生显著变化，这主要是两步预处理分别将无定形态的半纤维素和木质素去除的结果。

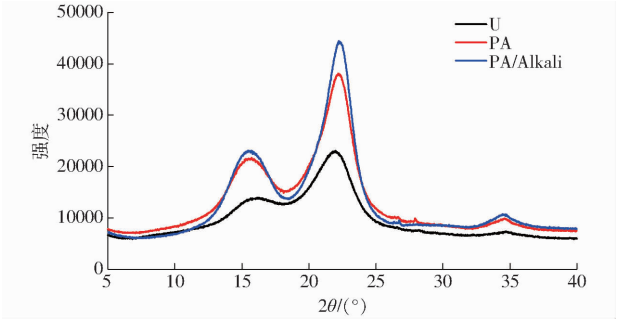


图 13　不同预处理玉米秸秆 X 射线衍射图谱

Fig. 13　X-ray diffraction pattern of different pretreated corn stover

2.3.4 热稳定性分析

为了揭示预处理过程对玉米秸秆物理特性的影响,对其处理前后样品分别进行热稳定性分析,结果如图 14 所示。

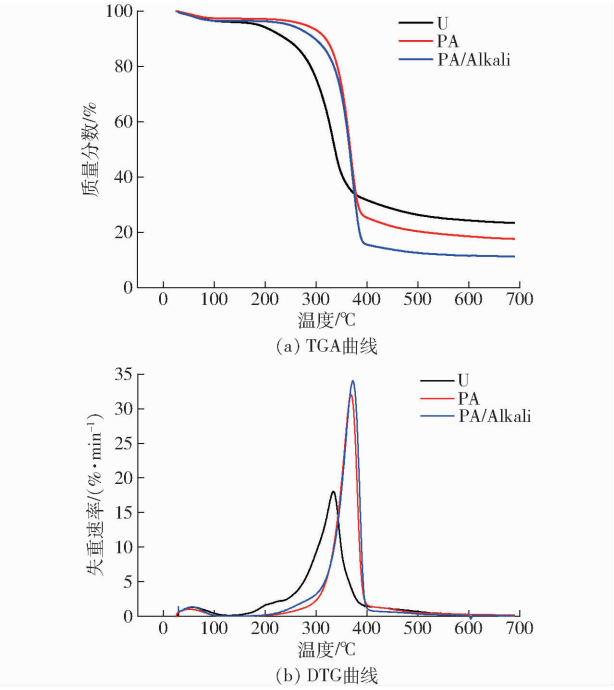


图 14 不同预处理样品的热重分析

Fig. 14 TGA of different pretreated samples

3 个样品在加热至 100℃均出现了约 4% 的失重,这是由于样品失水引起的;由 DTG 曲线可明显看出,玉米秸秆在 180 ~ 280℃之间有一个小的热解峰,而两个预处理样品没有类似峰出现,通过预处理前后的组分分析以及由文献[46]得知纯半纤维素的主要热解峰在 220 ~ 315℃,因此该峰的出现归因于半纤维素分解;在 300 ~ 400℃进入秸秆热解的主要阶段,经过预处理秸秆的最大降解温度从 330℃提高到了 370℃左右,初始降解温度也有所提高,这种现象的发生主要是因为三组分不同的化学结构造成的,半纤维素最易分解,其次是纤维素和木质素,经磷酸处理去除了大部分半纤维素,因此最大降解温度明显增加,这也与 XRD 的结果相一致,结晶度的增加增大了降解难度;除此之外还能观察到玉米秸秆的残留率随着处理步骤的进行而逐渐降低,这主要是因为纤维素和半纤维素的分解大部分生成挥发物,而木质素的分解则主要生成炭,因此最后的残留物主要是木质素中的炭和灰渣[47-48],这正与前文的组分分析中预处理后木质素显著减少的结果相一致。

3 结论

(1)由磷酸预处理玉米秸秆过程中的化学组分的变化结果表明:磷酸处理的作用主要是水解玉米秸秆半纤维素,且处理温度对半纤维素水解及木糖、阿拉伯糖、糠醛得率影响最为显著;温度升高加快了木糖和阿拉伯糖转化为糠醛的速率;分离玉米秸秆纤维素适宜磷酸处理工艺为:磷酸处理温度 150℃,处理时间 1.5 h,磷酸质量分数 1.67%;在该条件下能获得高附加值产物,包括 68.72% 的木糖、65.14% 的阿拉伯糖和 30.25% 的糠醛。

(2)磷酸/碱性过氧化氢两步处理,分离制备高得率、高纯度纤维素的过程发现,碱性过氧化氢主要作用是脱除木质素,其中氢氧化钠质量分数影响最为显著;在磷酸处理基础上得到分离玉米秸秆纤维素适宜碱性处理工艺为:氢氧化钠质量分数 1.0%,过氧化氢质量分数 2.0%,处理温度 50℃,处理时间 3 h;在两步处理的最适条件下,纤维素得率达 89.02%,质量分数高达 90.19%,半纤维素去除率达 93.25%,木质素去除率达 95.18%。

(3)揭示了磷酸/碱性过氧化氢两步法对玉米秸秆理化结构的影响,制备得到的高纯度纤维素化学结构和晶型在处理前后几乎没有变化,结晶度显著增加,热稳定性明显增强,这为今后玉米秸秆纤维素的高效利用提供了理论依据。

参 考 文 献

[1] 石祖梁, 贾涛, 王亚静,等. 我国农作物秸秆综合利用现状及焚烧碳排放估算[J]. 中国农业资源与区划, 2017,38(9):32 - 37.
SHI Zuliang,JIA Tao,WANG Yajing,et al. Current status of comprehensive utilization of crop straw in China and estimation of carbon emissions from incineration[J]. Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning, 2017,38(9):32 - 37. (in Chinese)

[2] 牛文娟. 主要农作物秸秆组成成分和能源利用潜力[D]. 北京:中国农业大学, 2015.
NIU Wenjuan. Main crop straw composition and energy utilization potential [D]. Beijing:China Agricultural University, 2015. (in Chinese)

[3] EDGAR K J, BUCHANAN C M, DEBENHAM J S, et al. Advances in cellulose ester performance and application[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9):1605 - 1688.

[4] ORTS W J, SHEY J, IMAM S H, et al. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2005, 13(4):301 - 306.

[5] LIAO L, LIU J, DAI Y, et al. New development and application of cellulose[J]. China Medical Education Technology, 2006, 20(2):113.

[6] GÍRIO F M, FONSECA C, CARVALHEIRO F, et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13):4775 - 4800.

[7] KUMAR D, MURTHY G S. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy use in cellulosic ethanol production[J]. Biotechnology for Biofuels, 2011, 4(1):27.

[8] SINGH J, SUHAG M, DHAKA A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: a review[J]. Carbohydr Polym, 2015, 117:624 - 631.

[9] 王殿龙,吴波,艾平,等. 两步预处理对厌氧消化产酸纤维酶解和沼气发酵的影响[J/OL]. 农业机械学报,2018,49(3):322 - 327.
WANG Dianlong, WU Bo, AI Ping, et al. Effect of two-step pretreatment on enzymatic hydrolysis and biogas fermentation of anaerobically digested fiber from VFAs production[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(3):322 - 327. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag=1&file_no=20180339&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.03.039. (in Chinese)

[10] GEDDES C C, PETERSON J J, ROSLANDER C, et al. Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6):1851 - 1857.

[11] UM B H, KARIM M, HENK L. Effect of sulfuric and phosphoric acid pretreatments on enzymatic hydrolysis of corn stover [J]. Appl. Biochem. Biotechnol., 2003, 105(1 - 3):115 - 125.

[12] LÓPEZLINARES J C, CARA C, MOYA M, et al. Fermentable sugar production from rapeseed straw by dilute phosphoric acid pretreatment[J]. Industrial Crops & Products, 2013, 50(4):525 - 531.

[13] NIEVES I U, GEDDES C C, MILLER E N, et al. Effect of reduced sulfur compounds on the fermentation of phosphoric acid pretreated sugarcane bagasse by ethanologenic *Escherichia coli*[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(8):5145 - 5152.

[14] YUE Y, HAN J, HAN G, et al. Characterization of cellulose Ⅰ/Ⅱ hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: morphology, crystallinity and percentage estimation[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133:438 - 447.

[15] SUN S, SUN S, CAO X, et al. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials[J]. Bioresource Technology, 2016, 199:49 - 58.

[16] WANG Z, KESHWANI D R, REDDING A P, et al. Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal bermuda grass[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(10):3583 - 3585.

[17] ELIANA C, JORGE R, JUAN P, et al. Effects of the pretreatment method on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentability of the cellulosic fraction from elephant grass[J]. Fuel, 2014, 118(1):41 - 47.

[18] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples[R]. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2006.

[19] 吴厚凯,李志合,王绍庆,等. 热化学预处理温度对玉米秸秆干发酵的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2016,47(增刊):311 - 316.
WU Houkai, LI Zhihe, WANG Shaoqing, et al. Effects of thermo-chemical pretreatment temperature on dry anaerobic digestion [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(Supp.):311 - 316. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag=1&file_no=2016s048&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.048. (in Chinese)

[20] PÉREZ J, MUÑOZDORADO J, RUBIA T D L, et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview[J]. International Microbiology, 2002, 5(2):53 - 63.

[21] BHANDARI N, MACDONALD D G, BAKHSHI N N. Kinetic studies of corn stover saccharification using sulphuric acid[J]. Biotechnology & Bioengineering, 1984, 26(4):320 - 327.

[22] TAO F T, SONG H S, CHOU L C. Efficient process for the conversion of xylose to furfural with acidic[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2010, 89(1):83 - 87.

[23] KARIMI K, KHERADMANDINIA S, TAHERZADEH M J. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis[J]. Biomass & Bioenergy, 2006, 30(3):247 - 253.

[24] ZHANG L X, YU H B, WANG P, et al. Conversion of xylan, D-xylose and lignocellulosic biomass into furfural using $AlCl_3$ as catalyst in ionic liquid[J]. Bioresource Technology, 2013, 130(2):110 - 116.

[25] XIAO B, SUN X F, SUN R C. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw [J]. Polymer Degradation & Stability, 2001, 74(2):307 - 319.

[26] AGBOR V B, CICEK N, SPARLING R, et al. Biomass pretreatment: fundamentals toward application[J]. Biotechnology Advances, 2011, 29(6):675 - 685.

[27] MUKHERJEE A, BANERJEE S, HALDER G. Parametric optimization of delignification of rice straw through central composite design approach towards application in grafting[J]. Journal of Advanced Research, 2018, 14:11 - 23.

[28] DUTTA S K, HALDER G, MANDAL M K. Modeling and optimization of bi-directional delignification of rice straw for

production of bio-fuel feedstock using central composite design approach[J]. Energy, 2014, 71(71):579 - 587.

[29] 李春光, 王彦秋, 李宁,等. 玉米秸秆纤维素提取及半纤维素与木质素脱除工艺探讨[J]. 中国农学通报, 2011, 27(1):199 - 202.
LI Chunguang, WANG Yanqiu, LI Ning, et al. Study on cellulose extraction of corn stalk and removal process of hemicellulose and lignin[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(1):199 - 202. (in Chinese)

[30] CANDIDO R G, GONÇALVES A R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 152:679 - 686.

[31] 冯利, 周宁川, 张方萍. 酸碱蒸煮法提取小麦秸杆纤维素的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2015, 23(2):62 - 67.
FENG Li, ZHOU Ningchuan, ZHANG Fangping. Study on extraction of wheat straw cellulose by acid-base cooking method[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2015, 23(2):62 - 67. (in Chinese)

[32] 王淋靓, 张思原, 梁琼元,等. 超声波辅助碱性双氧水法提取甘蔗渣纤维素最优工艺探讨[J]. 南方农业学报, 2013, 44(6):1008 - 1013.
WANG Linliang, ZHANG Siyuan, LIANG Qiongyuan, et al. Discussion on the optimum process of extracting sugarcane bagasse cellulose by ultrasonic assisted alkaline hydrogen peroxide[J]. Journal of Southern Agriculture, 2013, 44(6):1008 - 1013. (in Chinese)

[33] JOHAR N, AHMAD I, DUFRESNE A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk[J]. Industrial Crops & Products, 2012, 37(1):93 - 99.

[34] OH S Y, YOO D I, SHIN Y, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(15):2376 - 2391.

[35] KUMAR R, MAGO G, BALAN V, et al. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(17):3948 - 3962.

[36] ROSA S M L, REHMAN N, MIRANDA M I G D, et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2):1131 - 1138.

[37] MORÁN J I, ALVAREZ V A, CYRAS V P, et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers[J]. Cellulose, 2008, 15(1):149 - 159.

[38] ZHENG Q, ZHOU T, WANG Y, et al. Pretreatment of wheat straw leads to structural changes and improved enzymatic hydrolysis[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1):1321.

[39] PANG C S, XIE T J, LIN L, et al. Changes of the surface structure of corn stalk in the cooking process with active oxygen and MgO-based solid alkali as a pretreatment of its biomass conversion[J]. Bioresource Technology, 2012, 103(1):432 - 439.

[40] BARMANA D N, HAQUEA M A, KANG T H, et al. Effect of mild alkali pretreatment on structural changes of reed (*Phragmites communis* trinius) straw[J]. Environmental Technology, 2014, 35(2):232 - 241.

[41] KAPARAJU P, FELBY C. Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pre-treatment processes of wheat straw and corn stover[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(9):3175 - 3181.

[42] ZHANG J H, ZHANG B X, ZHANG J Q, et al. Effect of phosphoric acid pretreatment on enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(5):613 - 619.

[43] GOULD J M. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification[J]. Biotechnology & Bioengineering, 2010, 26(1):46 - 52.

[44] HAN J, ZHOU C, WU Y, et al. Self-assembling behavior of cellulose nanoparticles during freeze-drying: effect of suspension concentration, particle size, crystal structure, and surface charge[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(5):1529 - 1540.

[45] ALFRED D, CINTRON, SANTIAGO M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index[J]. Cellulose, 2013, 20(1):583 - 588.

[46] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12):1781 - 1788.

[47] MOHAN D, PITTMAN C U, STEELE P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3):848 - 889.

[48] FAHMA F, IWAMOTO S, HORI N, et al. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk[J]. Cellulose, 2011, 18(2):443 - 450.