

超微粉碎/NaOH同步处理麦秸纤维素分离特性研究

高崇风^{1,2} 韩鲁佳²

(1. 湖南农业大学机电工程学院, 长沙 410128; 2. 中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 为了探究超微粉碎/NaOH同步处理对小麦秸秆纤维素分离及其微观形貌结构和热稳定性的影响,将小麦秸秆与质量分数6%的NaOH溶液按照料液比0.1 g/mL混合,进行了不同时长的超微粉碎/NaOH同步处理,并使用1.4%酸性亚氯酸钠溶液漂白和水浴式超声处理,分离得到纤维素纤维。系统表征了不同处理时长对小麦秸秆木质纤维素分离以及小麦秸秆纤维素微观形貌、晶体结构和热稳定性影响。结果表明:在同步处理0~60 min范围内,机械力显著降低了麦秸样品的粒度,有效促进了秸秆木质纤维组分分离;经不同时长超微粉碎/NaOH同步处理后分离获得的小麦秸秆纤维素中,大量微米和纳米纤维素呈相互缠绕的网状分布;随处理时间延长,纤维素结晶度先降低后趋于稳定,处理30~60 min是纤维素结晶度降低的转折点;Person相关性分析结果表明,小麦秸秆纤维素热稳定性与其结晶度以及处理时长呈现显著相关性($P < 0.05$)。

关键词: 小麦秸秆; 纤维素纤维; 机械化学同步处理; 超微粉碎; NaOH处理

中图分类号: S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2024)02-0346-07

OSID:



Effect of Ultrafine-grinding/NaOH Synchronous Treatment on Separation of Wheat Straw Cellulose

GAO Chongfeng^{1,2} HAN Lujia²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

2. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the effects of ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatment on the separation of wheat straw cellulose, wheat straw was mixed with 6% NaOH solution at a ratio of 0.1 g/mL and subjected to ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatment with different time. Then, 1.4% acidified sodium chlorite solution and water bath ultrasound was used for cellulose fibers separation. The effects of different treatment times on wheat straw lignocellulosic components and microstructure, crystal structure and thermal stability of separated cellulose were systematically characterized. The results showed that within 0~60 min treatment, mechanical force significantly reduced the particle size of wheat straw samples, which effectively promoted the separation of lignocellulosic components. In the separated wheat straw cellulose obtained by ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatment, a large amount of micron and nanoscale cellulose fibers was intertwined together. As the treatment time prolonged, the crystallinity of cellulose was firstly decreased and then tended to stabilize after 30~60 min. The results of Person correlation analysis indicated that the thermal stability of cellulose was significantly correlated with its crystallinity and treatment time ($P < 0.05$). The research provided important experimental data for the innovative research and development of straw based cellulose materials prepared by mechanochemical synchronous treatment.

Key words: wheat straw; cellulose fiber; mechanochemical synchronous treatment; ultrafine-grinding; NaOH treatment

收稿日期: 2023-06-02 修回日期: 2023-07-19

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2022JJ40166)

作者简介: 高崇风(1992—),男,讲师,博士,主要从事农作物秸秆转化利用装备与技术研究,E-mail: gordongaocf@163.com

通信作者: 韩鲁佳(1964—),女,教授,博士生导师,主要从事生物质资源转化利用研究,E-mail: hanlj@cau.edu.cn

0 引言

纤维素是一种自然基高分子聚合物,具有产量大、可再生和可降解的特性,其在人类日常生活中的应用非常广泛,如用作燃料、建筑材料、造纸原料和生产纺织品等。纳米纤维素通常是指有至少一个维度在纳米尺度的纤维素材料,近年来,纳米纤维素因其在纳米尺度下特有的结构而产生的优良机械性能与物理化学性能,受到了学术界和工业界的广泛关注^[1-3]。研究表明,纳米纤维素在包装材料^[4-6]、复合材料^[7-8]、废水处理^[9-10]、生物医学^[11-12]和能源设备^[13-14]等领域展现出了良好的应用前景。

秸秆是重要的生物质资源,其作为制备纳米纤维素的天然原料,具有来源广、产出量大、成本低和可再生等优势。植物复杂的化学聚合结构,使其呈现出不同的抗降解特性^[15-16]。在细胞尺度下,细胞壁中纤维素微纤丝作为骨架结构起到支撑作用,半纤维素包裹于纤维素微纤丝表面并通过氢键与之相连,木质素通过共价键与半纤维素相连,填充在纤维之间的空隙中进一步增强了结构的稳定性^[17]。因此,制备秸秆基纳米纤维素,需要打破秸秆致密复杂的化学聚合结构,将纤维素从秸秆原料中分离出来。

常用的秸秆纤维素分离制备步骤主要包括机械粉碎、碱处理和氧化剂漂白等物理化学过程^[18]。机械粉碎用于减小原料尺寸便于后续化学反应的进行^[19];然后利用 NaOH 或 KOH 等强碱溶液,脱除半纤维素和木质素以及残留的蜡质、果胶和灰分等杂质^[20-21],但常需要较高的碱浓度、高温或长时间的反应过程^[22-23];最后利用亚氯酸钠或过氧化氢等氧化剂去除样品中残留的半纤维素和木质素^[24-25]。

笔者所在实验室前期秸秆机械/化学复合预处理的研究结果表明:超微粉碎将秸秆粒度降至细胞尺度,可有效瓦解木质纤维素致密结构,显著提高酶的可及性和秸秆酶解效果^[26-30];超微粉碎/NaOH 同步处理,由于机械化学力的增强作用,秸秆木质纤维素组分分离效果及其酶解效果均得到了显著改善的同时,有利于降低碱处理反应条件要求,实现环境友好^[31-34]。

为了进一步探究超微粉碎/NaOH 同步处理对秸秆纤维素微观形貌结构及其性能的影响,本文以小麦秸秆为对象,制备不同超微粉碎/NaOH 同步处理时长的小麦秸秆样品,结合漂白处理和超声分散得到麦秸秆纤维素纤维,系统表征不同处理时长对麦秸秆纤维素分离效果及其纤维素微观形貌结构和热特性变化的影响,以期为深入揭示机械化学复合处理

过程中机械力辅助增强解构秸秆细胞壁作用效果,实现秸秆纤维素材料转化与利用提供新的实验数据支撑。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

小麦秸秆取自中国农业大学上庄实验站。选取完熟期小麦秸秆,挑选颜色均匀、呈淡黄色无发霉现象的秸秆整株,在阴凉通风处晾干后去除根和穗备用。小麦秸秆的主要成分为纤维素((37.5 ± 0.6)%)、半纤维素((21.3 ± 0.4)%)、木质素((21.7 ± 0.1)%)、灰分((8.3 ± 0.1)%)和乙醇提取物((12.1 ± 0.3)%)。

氢氧化钠(纯度 96% 以上)、亚氯酸钠(纯度 80%)、冰醋酸(纯度 99.5% 以上)均为分析纯试剂,由北京化工厂生产,使用前没有进一步纯化。

1.2 小麦秸秆超微粉碎/NaOH 同步处理及纤维素纤维分离

自然晾干的小麦秸秆首先用铡刀切断至(5 ± 1)cm,然后使用研磨粉碎机(弘荃机械企业有限公司)粉碎过 1.0 mm 筛,得到小麦秸秆粗粉碎样品,记为 CM。

1.2.1 小麦秸秆超微粉碎/NaOH 同步处理

将 4.0 g 小麦秸秆粗粉碎样品与 40 mL 质量分数为 6% 的 NaOH 溶液混合后加入 125 mL 研磨罐中,然后加入 341 g 直径 3 mm 的不锈钢球(填充体积约 80 mL),使用 Emax 型高能球磨机(德国 Verder Scientific 公司)进行超微粉碎(Ultrafine grinding, UG)处理,运行转速设定为 600 r/min,球磨过程中每运行 5 min 暂停 5 min 以保持球磨过程中的温度在 40℃ 以下,球磨过程的总运行时间分别为 10、30、60、120、180 min,球磨结束后用大量去离子水将样品冲洗至中性,得到的样品分别记为 UG/NaOH10、UG/NaOH30、UG/NaOH60、UG/NaOH120 和 UG/NaOH180。将小麦秸秆粗粉碎样品与质量分数 6% 的 NaOH 溶液按料液比 0.1 g/mL 混合后在 35℃ 条件下反应 2 h 得到的样品设置为对照,记为 CK。

1.2.2 小麦秸秆纤维素纤维分离

将上述不同样品置于适量去离子水中,形成质量分数约 1% 的样品悬浮液;取适量亚氯酸钠颗粒加入样品悬浮液中,配制成质量分数为 1.4% 的亚氯酸钠溶液,利用冰醋酸调节溶液的 pH 值至 3.5 后置于 70℃ 水浴振荡锅中反应 4 h;反应结束后使用去离子水通过真空抽滤将样品冲洗至中性,得到白色小麦秸秆纤维素(Cellulose fiber, CF),随后分

散至去离子水中备用。

将漂白得到的小麦秸秆纤维素样品溶液稀释至样品质量分数约 0.8%,使用水浴式超声仪,进行超声分散处理 2 h。仪器参数为工作频率 53 kHz,额定功率 500 W,超声功率 350 W(单位面积超声功率 0.33 W/cm²)。将得到的悬浮状纤维素纤维样品分别记为 CK - CF、UG/NaOH10 - CF、UG/NaOH30 - CF、UG/NaOH60 - CF、UG/NaOH120 - CF 和 UG/NaOH180 - CF。

1.3 样品表征分析方法

木质纤维组分含量:木质纤维组分纤维素、半纤维素和木质素含量的分析参照 NREL/TP - 510 - 42618 方法进行^[35],每个样品重复测量 3 次。

粒径分布测量:粒径分布使用 MASTERSIZER 3000 型激光粒度仪(英国 Malvern 公司)进行测量,每个样品测试 5 次。测量时,取稀释至 0.5% 左右的样品悬浮液添加至样品分散池中,用水作为分散介质,通过搅拌和超声辅助分散样品^[33]。样品粒径跨度 S_{span} 计算公式为

$$S_{span} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \tag{1}$$

式中 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} ——样品累计体积分数分别达到 10%、50%、90% 时对应的粒径,μm

扫描电子显微镜观察:将质量分数约为 0.1% 的样品悬浮液滴在碳基胶带上,60℃ 干燥 12 h,然后喷金处理后,使用 SU3500 型扫描电镜(日本 Hitachi 公司)进行观察。测试条件为加速电压 15.00 kV,工作距离为 10 mm。

X 射线衍射分析:采用普析 XD3 系列 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司)进行小麦秸秆纤维素纤维的晶体结构分析。测试条件为 Cu 靶,采样步宽 0.02°,在 2θ = 5° ~ 40° 内以扫描速度

2(°)/min 进行分析。每个样品测量 2 次。结晶度 C_{cri} 计算公式为^[26]

$$C_{cri} = (1 - I_{am} / I_{max}) \times 100\% \tag{2}$$

式中 I_{max} ——衍射峰强度最大值
 I_{am} ——无定形峰的衍射强度,取 2θ = 18° 的衍射强度

原子力显微镜观察:取不同纤维素纤维样品悬浮液(约 0.005%)滴至新剥离的云母片表面,室温(20℃)干燥静置 12 h 后用布鲁克 Multimode 8 型原子力显微镜(美国 Bruker 公司)的 Scanasyst in air/ Peakforce tapping mode 模式分析,探针选用 SNL - 10,扫描分辨率为 512 像素 × 512 像素。用软件 NanoScope Analysis 1.8 进行图像分析。

热重分析:纤维素纤维的热解特性采用 SDTQ600 型同步热分析仪(美国 TA 仪器有限公司)测定。实验条件为:以 99.99% 高纯氮气为载气和保护气体,气流速率为 50 mL/min,测量样品质量控制在 5 mg 左右,置于铂金坩埚内。测试在连续通氮气条件下进行,测试温度为 25 ~ 600℃,升温速率为 10℃/min。样品最大热解速率温度 T_{max} 、开始热解温度 T_{start} 和残渣质量分数 R_{solid} 通过 Universal Analysis 软件分析得到。

1.4 数据统计分析

重复实验结果采用均值 ± 标准差表示。使用 SPSS 20.0 软件对数据进行 Duncan 单因素方差分析及 Pearson 相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 小麦秸秆理化性质

不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆木质纤维组分(纤维素、半纤维素和木质素)质量分数变化如表 1 所示。

表 1 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆木质纤维组分质量分数变化

Tab.1 Lignocellulosic components content of wheat straw after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments %

样品	固体得率	纤维素回收率	木质纤维素组分质量分数		
			纤维素	半纤维素	木质素
CK	(57.9 ± 2.7) ^e	(94.7 ± 0.7) ^d	(61.3 ± 0.4) ^a	(13.9 ± 0.1) ^e	(12.3 ± 0.4) ^{ab}
UG/NaOH10	(52.3 ± 0.4) ^d	(87.4 ± 1.4) ^c	(62.7 ± 1.0) ^a	(11.4 ± 0.1) ^d	(13.7 ± 0.6) ^b
UG/NaOH30	(50.9 ± 0.1) ^{cd}	(85.4 ± 1.0) ^c	(62.9 ± 0.8) ^a	(10.2 ± 0.2) ^c	(14.0 ± 0.1) ^b
UG/NaOH60	(48.0 ± 0.1) ^{bc}	(81.8 ± 0.1) ^b	(63.9 ± 0.1) ^a	(9.3 ± 0.1) ^{ab}	(11.6 ± 0.9) ^a
UG/NaOH120	(46.3 ± 0.1) ^{ab}	(78.0 ± 1.1) ^a	(63.2 ± 0.9) ^a	(9.6 ± 0.1) ^b	(12.1 ± 0.4) ^{ab}
UG/NaOH180	(44.7 ± 1.3) ^a	(76.7 ± 1.7) ^a	(64.3 ± 1.4) ^a	(8.9 ± 0.1) ^a	(12.8 ± 0.3) ^{ab}

注:同列数据不同字母表示差异显著(P < 0.05),下同。

由表 1 可知,经过超微粉碎/NaOH 同步处理 10 min(UG/NaOH10),麦秸样品中半纤维素和木质

素质量分数分别由原料的 21.3% 和 21.7% 迅速降低至 11.4% 和 13.7%,纤维素质量分数显著增加至

62.7%, 并与单独 NaOH 处理 2 h 样品 (CK) 的成分相当(61.3% 纤维素、13.9% 半纤维素和 12.3% 木质素); 伴随处理时间的延长, 超微粉碎/NaOH 同步处理样品的固体得率由 57.9% 降低至 44.7%, 纤维素回收率由 94.7% 降低至 76.7%, 与此同时, 样品的纤维素质量分数和木质素质量分数变化不显著 ($P>0.05$)。而半纤维素质量分数显著降低 ($P<0.05$), 这可能是由于机械作用打破秸秆中致密的纤维结构, 使木质纤维组分能够更容易与碱溶液发生反应。

不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆样品的粒径变化如图 1 和表 2 所示。

表 2 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆样品粒径

Tab.2 Particle size of wheat straw samples after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments				
样品	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	S_{span}
CM	$(39.5 \pm 0.9)^{\text{e}}$	$(287.6 \pm 6.9)^{\text{e}}$	$(942.4 \pm 33.5)^{\text{e}}$	$(3.14 \pm 0.10)^{\text{a}}$
CK	$(45.4 \pm 1.3)^{\text{f}}$	$(295.4 \pm 9.5)^{\text{f}}$	$(950.2 \pm 57.0)^{\text{e}}$	$(3.06 \pm 0.13)^{\text{a}}$
UG/NaOH10	$(20.7 \pm 0.2)^{\text{d}}$	$(107.8 \pm 1.1)^{\text{d}}$	$(564.2 \pm 22.4)^{\text{d}}$	$(5.04 \pm 0.16)^{\text{c}}$
UG/NaOH30	$(16.6 \pm 0.1)^{\text{e}}$	$(69.6 \pm 1.2)^{\text{e}}$	$(352.6 \pm 31.2)^{\text{c}}$	$(4.82 \pm 0.36)^{\text{c}}$
UG/NaOH60	$(15.3 \pm 0.1)^{\text{b}}$	$(59.2 \pm 0.6)^{\text{b}}$	$(264.0 \pm 12.1)^{\text{b}}$	$(4.20 \pm 0.16)^{\text{b}}$
UG/NaOH120	$(14.4 \pm 0.3)^{\text{b}}$	$(55.9 \pm 1.5)^{\text{b}}$	$(237.0 \pm 23.1)^{\text{b}}$	$(3.98 \pm 0.31)^{\text{b}}$
UG/NaOH180	$(12.8 \pm 0.2)^{\text{a}}$	$(49.8 \pm 0.9)^{\text{a}}$	$(175.2 \pm 4.7)^{\text{a}}$	$(3.26 \pm 0.04)^{\text{a}}$

由图 1 可知, CM 样品粒径分布曲线的峰值在 500 μm 附近, 样品颗粒大多处于组织尺度范围 (100 ~ 500 μm); CK 样品的粒径分布曲线与 CM 基本保持一致, 表明单独 NaOH 处理对麦秸样品的粒径几乎没有影响。然而, 随着超微粉碎/NaOH 同步处理时间的延长, 麦秸样品的粒径分布曲线逐步左移, 且粒径 100 μm 以上的占比不断减少, 粒径分布曲线的峰值多处于 50 μm 左右; 进一步的粒径结果 (表 2) 显示, 与 CK 样品相比, 超微粉碎/NaOH 同步处理样品的粒径 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 均大幅减少, 且随着处理时间延长显著降低, 处理 60 min 和 120 min 样品的粒径变化差异不显著, 而当处理时间继续延长至 180 min, 样品粒径进一步减小。

电镜图像 (图 2) 显示, CK 样品颗粒大多保留其组织尺度下的维管束形貌和结构, 纤维细胞和薄壁细胞清晰可见。对于超微粉碎/NaOH 同步处理, 仅处理 10 min, 样品 (UG/NaOH10) 维管束破坏严重; 处理 30 min, 样品 (UG/NaOH30) 维管束组织结构完全消失; 随着处理时间增加, 样品中纤维类结构的直径不断减小。以上表明, 超微粉碎/NaOH 同步处理过程中, 机械化学力有效克服了小麦秸秆木质纤维素大分子间的连接力, 通过瓦解植物组织结构显著降低样品的粒径, 促进了纤维素分离。

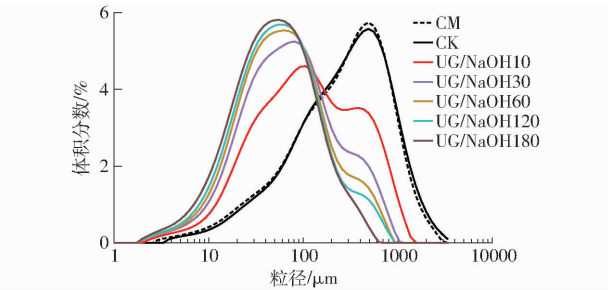


图 1 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆样品粒径分布曲线

Fig.1 Particle size distribution curves of wheat straw samples after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments

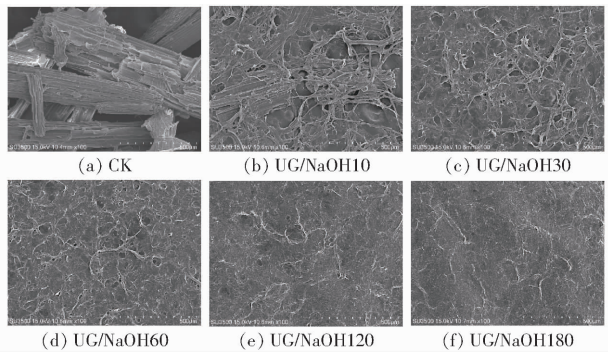


图 2 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆样品扫描电镜图像

Fig.2 Scanning electron microscope images of wheat straw samples after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments

2.2 小麦秸秆纤维素形貌结构

2.2.1 微观形貌结构变化

不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素扫描电镜图像如图 3 所示。

CK - CF 纤维素样品中, 长度 500 μm 、宽度 100 μm 左右的规则状结构, 是小麦秸秆中的维管束或表皮组织等结构在经过 NaOH 处理和漂白处理, 去除半纤维素和木质素等填充在纤维素纤维之间的基质物质后留下的纤维素框架, 其表面沟壑和纤维细胞之间的缝隙清晰可见; 周边可见一些直径约 10 μm 、长度达数百微米的单根细长纤维结构, 可能

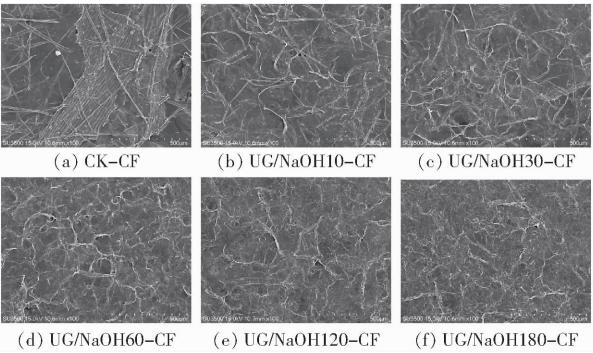


图 3 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素扫描电镜图像

Fig. 3 Scanning electron microscope images of separated wheat straw cellulose fiber after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments

是超声分散处理过程从纤维素框架剥离脱落形成。

经超微粉碎/NaOH 同步处理的纤维素样品,维管束等植物组织结构基本消失,大量直径 10 μm 左右、长度数百微米的纤维素纤维相互缠绕呈网状结构,说明细胞壁中纤维素纤维紧密排列的结构被打开;UG/NaOH10 - CF 样品纤维素纤维表面光滑完整;UG/NaOH30 - CF 样品,纤维素纤维表面开始变得粗糙且呈现扭曲状,说明细胞壁结构受到破坏;随着处理时间的延长,可见纤维更加纤细化。

通过对不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素悬浮液进行原子力显微镜观察(图 4)发现,经不同超微粉碎/NaOH 同步处理分离的小麦秸秆纤维素样品中存在大量纳米级纤维素,直径多为 10 nm 以下,纳米纤维长度达数百微米,当处理时间为 180 min 时,出现了大量团聚的球状颗粒,说明超微粉碎/NaOH 同步处理 120 min 以内,纳米纤维素的微观形貌保留较为完整。由此可以推测,在超微粉碎/NaOH 同步处理过程中,溶液起到的缓冲作用和纤维素纤维之间相互纠缠形成的网状结构,在一定程度上有助于避免球磨过程对纤维素结构造成过

度粉碎的现象。

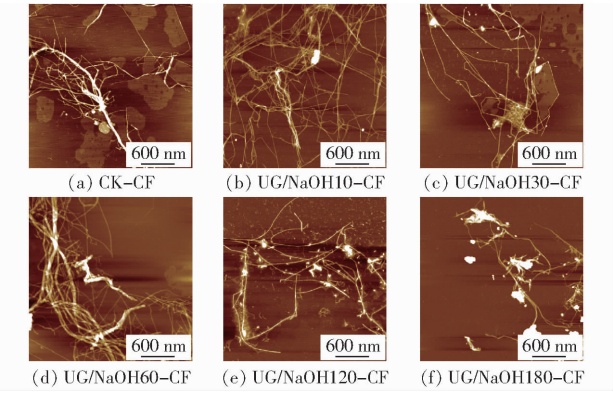


图 4 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纳米纤维素原子力显微镜图像

Fig. 4 Atomic force microscope images of separated wheat straw nanocellulose after different ultrafine grinding/NaOH synchronous treatments

2.2.2 晶体结构变化

不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素的 X 射线衍射曲线及其结晶度变化如图 5 和表 3 所示。

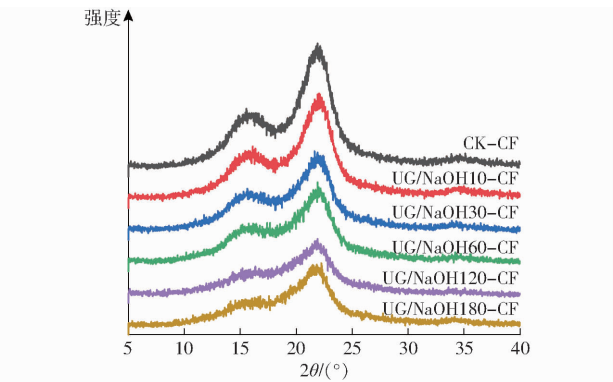


图 5 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素 X 射线衍射曲线

Fig. 5 X-ray diffraction curves of separated wheat straw cellulose fiber after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments

表 3 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素结晶度

Tab.3 Crystallinity index of separated wheat straw cellulose fiber after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments							%
样品	CK - CF	UG/NaOH10 - CF	UG/NaOH30 - CF	UG/NaOH60 - CF	UG/NaOH120 - CF	UG/NaOH180 - CF	
C_{cri}	63.9 ± 1.9	59.5 ± 0.4	52.3 ± 1.0	51.8 ± 1.0	47.8 ± 1.1	48.7 ± 0.5	

由图 5 可知,不同样品的衍射图谱均在 2θ 为 16° 和 22° 附近出现衍射峰,均呈现为典型的纤维素 I 晶体结构,表明在处理过程中没有出现纤维素晶型转变现象。随着处理时间的延长,超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素样品纤维素衍射峰高度略有降低。与对照样品 CK - CF 相比较,经超微粉碎/NaOH 同步处理获得的纤维素结晶度显著降低($P <$

0.05),且随着处理时间的延长结晶度呈先下降后稳定趋势。当处理 30 min 时,UG/NaOH30 - CF 的纤维素结晶度由 CK - CF 的 63.9% 降低至 52.3%,下降 11.6 个百分点;伴随处理时间进一步延长,纤维素结晶度虽有变化,但差异不显著($P > 0.05$),说明球磨过程产生的机械力对纤维素晶体结构的影响有限。

2.2.3 热稳定性变化

不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素的热解曲线和热解特性参数分别如图 6 和表 4 所示。

由图 6 可知,样品失重主要出现在 200 ~ 400℃ 之间,这与纤维素的热解温度区间一致,表明制备的纤维素纤维样品中主要成分是纤维素,半纤维素和木质素等杂质在处理过程中基本已去除。随着超微粉碎/NaOH 同步处理时间增加,样品的最大热解速率温度 $T_{\max}$ 和开始热解温度 T_{start} 分别由 345.8℃ 和 313.4℃ 降低至 328.2℃ 和 296.6℃,这与纤维素结晶度变化规律相吻合。CK - CF 的 R_{solid} 为 14.8%,而经不同时间超微粉碎/NaOH 同步处理分离的纤维素热解残渣质量分数均在 26% 左右,且随处理时间延长变化不显著 ($P>0.05$)。这可能与样品粒径小、干燥过程中易形成致密团聚结构^[36],从而限制了热解过程挥发性物质的析出有关。

2.2.4 相关性分析

表 5 为超微粉碎/NaOH 同步处理时长与前述小麦秸秆纤维素结构特性参数间的相关性分析结果。

表 4 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素热解特性参数

Tab.4 Pyrolysis characteristic parameters of separated wheat straw cellulose fiber after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments			
样品	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{start}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{solid}}/\%$
CK - CF	(345.8 ± 2.4) ^d	(313.4 ± 2.8) ^c	(14.8 ± 0.5) ^a
UG/NaOH10 - CF	(339.7 ± 0.8) ^c	(305.9 ± 0.7) ^b	(26.8 ± 0.1) ^b
UG/NaOH30 - CF	(336.0 ± 1.2) ^{bc}	(302.3 ± 1.8) ^{ab}	(25.0 ± 0.6) ^b
UG/NaOH60 - CF	(338.8 ± 1.0) ^{bc}	(304.2 ± 0.1) ^b	(26.3 ± 1.4) ^b
UG/NaOH120 - CF	(334.0 ± 0.6) ^b	(299.5 ± 2.0) ^{ab}	(26.6 ± 4.9) ^b
UG/NaOH180 - CF	(328.2 ± 0.6) ^a	(296.6 ± 1.8) ^a	(27.7 ± 2.7) ^b

表 5 超微粉碎/NaOH 同步处理时长及其与纤维素纤维各特性指标之间的相关系数

Tab.5 Correlation analysis between ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatment time and various characteristic parameters of cellulose fibers				
	处理时长	C_{cri}	$T_{\max}$	T_{start}
处理时长	1			
C_{cri}	-0.82	1		
$T_{\max}$	-0.90 *	0.88 *	1	
T_{start}	-0.86 *	0.94 **	0.98 **	1

注: * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上显著相关。

由表 5 可知,纤维素结晶度与开始热解温度 T_{start} 极显著正相关 ($P<0.01$)、与最大热解速率温度

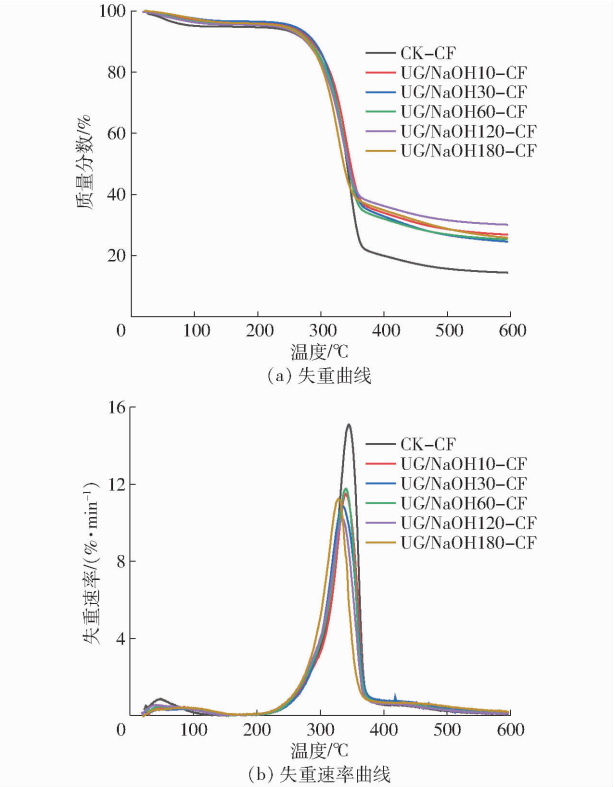


图 6 不同超微粉碎/NaOH 同步处理小麦秸秆纤维素热解曲线

Fig.6 Pyrolysis curves of separated wheat straw cellulose fiber after different ultrafine-grinding/NaOH synchronous treatments

$T_{\max}$ 显著正相关 ($P<0.05$),这是由于热解过程中需要一部分能量破坏纤维素结晶区,因此纤维素结晶度越高其热稳定性越高^[37]。超微粉碎/NaOH 同步处理时长与热稳定性相关参数 $T_{\max}$ 和 T_{start} 显著负相关 ($P<0.05$),在一定程度上可以解释为超微粉碎引起样品的粒径和结晶度变化共同作用对热稳定性产生的影响。

超微粉碎/NaOH 同步处理时长与小麦秸秆纤维素结晶度 C_{cri} 间没有显著的相关性 ($P>0.05$),如前分析可知,在处理时间 10 ~ 30 min 内,结晶度随时间增加持续下降,但 30 min 后样品中纤维束结构被打开形成了微纤丝网状结构,有效防止了纤维尺寸降低,从而避免纤维素晶体结构受到破坏。

3 结 束 语

超微粉碎/NaOH 同步处理过程中,机械化学力将小麦秸秆的植物组织结构快速(>10 min)瓦解,显著降低样品粒径,促进了小麦秸秆纤维素的分离。经超微粉碎/NaOH 同步处理分离获得的小

麦秸秆纤维素中,微米和纳米纤维素纤维呈相互缠绕的网状分布,避免了纤维素晶体结构在机械力作用下发生过度解聚,从而使纤维素具有较高的热稳定性。研究结果为机械化学同步复合处理绿色高效制备秸秆基纤维素材料提供了数据支撑。

参 考 文 献

[1] KLEMM D, CRANSTON E D, FISCHER D, et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: today's state[J]. *Materials Today*, 2018, 21(7):720–748.

[2] FOSTER E J, MOON R J, AGARWAL U P, et al. Current characterization methods for cellulose nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(8):2609–2679.

[3] REID M S, VILLALOBOS M, CRANSTON E D. Benchmarking cellulose nanocrystals: from the laboratory to industrial production[J]. *Langmuir*, 2017, 33(7):1583–1598.

[4] AZEREDO H M C, ROSA M F, MATTOSO L H C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 97:664–671.

[5] FERRER A, PAL L, HUBBE M. Nanocellulose in packaging: advances in barrier layer technologies[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 95:574–582.

[6] LI F, MASCHERONI E, PIERGIOVANNI L. The potential of nanocellulose in the packaging field: a review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(6):475–508.

[7] DE FRANCE K, HOARE T, CRANSTON E. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(11):4609–4631.

[8] LEE K, AITOMÄKI Y, BERGLUND L, et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 105:15–27.

[9] CARPENTER A W, DE LANNOY C, WIESNER M R. Cellulose nanomaterials in water treatment technologies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9):5277–5287.

[10] MAHFOUDHI N, BOUFI S. Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review[J]. *Cellulose*, 2017, 24(3):1171–1197.

[11] JORFI M, FOSTER E. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(14):41719.

[12] XUE Y, MOU Z, XIAO H. Nanocellulose as a sustainable biomass material: structure, properties, present status and future prospects in biomedical applications[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(39):14758–14781.

[13] DU X, ZHANG Z, LIU W, et al. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices—a review[J]. *Nano Energy*, 2017, 35:299–320.

[14] ZHU H, LUO W, CIESIELSKI P N, et al. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(16):9305–9374.

[15] CHUNDAWAT S, DONOHOE B, DA COSTA SOUSA L, et al. Multi-scale visualization and characterization of lignocellulosic plant cell wall deconstruction during thermochemical pretreatment[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3):973–984.

[16] HIMMEL M E, DING S Y, JOHNSON D K, et al. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production[J]. *Science*, 2007, 315(5813):804–807.

[17] ABRAHAM E, DEEPA B, POTHAN L A, et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4):1468–1475.

[18] MALUCELLI L C, LACERDA L G, DZIEDZIC M, et al. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2017, 16(1):131–145.

[19] BARAKAT A, DE VRIES H, ROUAU X. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 134:362–373.

[20] KATHIRSELVAM M, KUMARAVEL A, ARTHANARIESWARAN V P, et al. Characterization of cellulose fibers in *Thespesia populnea* barks: influence of alkali treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 217:178–189.

[21] MELIKOGLU A Y, BILEK S E, CESUR S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 215:330–337.

[22] ALEMDAR A, SAIN M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6):1664–1671.

[23] SONI B, HASSAN E B, MAHMOUD B. Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134:581–589.

[24] JIANG F, HSIEH Y L. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 122:60–68.

[27] DEVNANI B, ONG L, KENTISH S, et al. Structure and functionality of almond proteins as a function of pH[J]. Food Structure,2021, 30: 100229.

[28] JIANG Z, GAO Y, LI J, et al. Consecutive pH-shift and ultrasound treatment modify the physicochemical properties of whey protein isolate[J]. International Dairy Journal,2022, 127: 105211.

[29] DAI H, ZHAN F, CHEN Y, et al. Improvement of the solubility and emulsification of rice protein isolate by the pH shift treatment[J]. International Journal of Food Science & Technology,2023, 58(1): 355 – 366.

[30] 郑环宇,孔洋,郑丽,等. 大豆蛋白-多糖复合物结构与性能及其稳定性研究[J].农业机械学报, 2022,53(6): 406 – 415.
ZHENG Huanyu, KONG Yang, ZHENG Li, et al. Effect of soybean protein – polysaccharides complexes on structure, properties and stability[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022,53(6): 406 – 415. (in Chinese)

[31] 王欣. 核诱导乳清浓缩蛋白纤维聚合物乳化性的研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2019.
WANG Xin. Study on the emulsifying properties of nuclei induced fibril polymer of whey protein concentrate[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2019. (in Chinese)

[32] 徐红华,郭芮池,谢明明,等. CaCl₂ 作用下核诱导形成乳清蛋白纤维聚合物特性研究[J]. 农业机械学报, 2021,52(9): 361 – 368.
XU Honghua, GUO Ruichi, XIE Mingming, et al. Properties of CaCl₂ on nucleation-induced whey protein fiber polymer[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021,52(9): 361 – 368. (in Chinese)

(上接第 352 页)

[25] SUN X F, SUN R C, SU Y Q, et al. Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(4):839 – 847.

[26] YANG Y, JI G, XIAO W, et al. Changes to the physicochemical characteristics of wheat straw by mechanical ultrafine grinding[J]. Cellulose, 2014, 21(5):3257 – 3268.

[27] GAO C, XIAO W, JI G, et al. Regularity and mechanism of wheat straw properties change in ball milling process at cellular scale[J]. Bioresource Technology, 2017, 241:214 – 219.

[28] JI G, GAO C, XIAO W, et al. Mechanical fragmentation of corncob at different plant scales: impact and mechanism on microstructure features and enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2016, 205:159 – 165.

[29] JI G, HAN L, GAO C, et al. Quantitative approaches for illustrating correlations among the mechanical fragmentation scales, crystallinity and enzymatic hydrolysis glucose yield of rice straw[J]. Bioresource Technology, 2017, 241:262 – 268.

[30] ZHANG H, FAN Z, LI J, et al. A comparative study on enzyme adsorption and hydrolytic performance for different scale of corn stover in the course of two-step kinetics[J]. Bioresource Technology, 2019, 282:384 – 389.

[31] ZHANG H, LI J, HUANG G, et al. Understanding the synergistic effect and the main factors influencing the enzymatic hydrolyzability of corn stover at low enzyme loading by hydrothermal and/or ultrafine grinding pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2018, 264:327 – 334.

[32] GAO C, YANG J, ZHANG H, et al. Quantitative and qualitative characterization of dual scale mechanical enhancement on cellulosic and crystalline-structural variation of NaOH treated wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2020, 312:123535.

[33] GAO C, YANG J, HAN L. Systematic comparison for effects of different scale mechanical-NaOH coupling treatments on lignocellulosic components, micromorphology and cellulose crystal structure of wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2021, 326:124786.

[34] YANG J, GAO C, YANG X, et al. Effect of combined wet alkaline mechanical pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn stover and its mechanism[J]. Biotechnology for Biofuels and Bioproducts, 2022, 15(1):31.

[35] SLUITER A, HANMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2008.

[36] PENG Y, GARDNER D, HAN Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method[J]. Cellulose, 2011, 19(1): 91 – 102.

[37] KHAN A S, MAN Z, BUSTAM M A, et al. Impact of ball-milling pretreatment on pyrolysis behavior and kinetics of crystalline cellulose[J]. Waste and Biomass Valorization, 2015, 7(3):571 – 581.