

磁感应热反应器预处理生物质的应用案例

张令涛¹, 薛丽萍¹, 金亚美¹, 徐学明¹, 杨哪¹, 李荣明², 黄文哲², 周宇益²

(1. 江南大学食品学院, 无锡 214000; 2. 英都斯特(无锡)感应科技有限公司, 江苏省无锡市 214000)

摘要: 木质纤维生物质是继煤炭、石油、天然气等化石能源之后最重要的可应用能源之一, 被认为世界第四大能源。它的主要成分是半纤维素、纤维素和木质素, 这些都是可循环利用的碳源。因此, 通过必要的预处理和酶解步骤, 合理、高效地利用木质纤维素生物质资源是必要和迫切的。本文应用磁感应热反应器(MIH-P10)协同稀酸碱来预处理小麦秸秆以实现半纤维素和木质素的分离并提高酶解效率, 对比了感应电场预处理和水热预处理的分离效果, 首次将新型电场技术应用于生物质资源开发领域, 为今后该设备的应用提供技术支持。

关键词: 感应电场; 稀酸碱预处理; 小麦秸秆; 半纤维素去除率; 木质素去除率

中图分类号: TS205

Pretreatment of biomass using magneto-induced thermal reactor

ZHANG Lingtao¹, XUE Liping¹, ZHENG Zitao¹, JIN Yamei¹, XU Xueming¹, YANG Na^{1,2}

(1. School of food science and technology, Jiangnan University, Wuxi 214000, China; 2. Induce-Tech Co., Ltd, Wuxi, 214000, China)

Abstract: Lignocellulosic biomass is one of the most important applicable energy sources after fossil fuels such as coal, oil and natural gas, and is considered to be the fourth largest energy source in the world. Its main components are hemicellulose, cellulose and lignin, which are recyclable carbon sources. Therefore, rational and efficient utilization of lignocellulosic biomass resources through the necessary pre-treatment and enzymatic steps is necessary and urgent. In this paper, a magneto-induced thermal reactor (MIH-P10) was applied to pretreat wheat straw with dilute acid and alkali to achieve the separation of hemicellulose and lignin and to improve the enzymatic efficiency. The separation effects of induced electric field pretreatment and hydrothermal pretreatment were compared, and the novel electric field technology was applied to the field of biomass resources development for the first time, which provides technical support for the application of this equipment in the future.

Keywords: Induced electric field; Dilute acid-base pretreatment; Wheat straw; Hemicellulose removal; Lignin removal

中国仪器仪表杂志

1 仪器设备

磁感应热反应器（MIH-P10）如图 1 所示，其包括：储料罐、泵送系统、电场水解系统、散热系统、冷凝系统等。应用范畴包括：天然高分子改性、生物质处理、功能性成分提取、流体细胞破碎/破壁、淀粉/纤维素/聚合物水解。

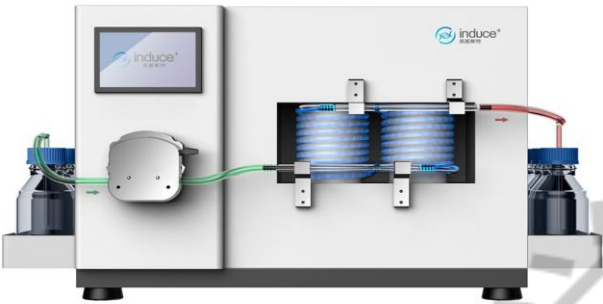


图 1 磁感应热反应器（MIH-P10）

磁感应热反应器（MIH-P10）相关技术参数如表 1 所示，具备激励电压、频率、电场强度、电流密度可调，根据物料特点选择相关处理方式和处理量。

表 1 磁感应电场水解提取系统—技术参数

指标	仪器性能
激励电压	0-1000 V
频率	50-80 kHz
磁感应电流密度	0-20 A/cm ² （热效应）
磁感应电场强度	0-200 V/cm ² （非热效应）
处理方式	间歇式/连续式
处理量	0-3000 mL/min (0-180 L/h)

2 预处理流程和分析方法

2.1 酸预处理流程

感应电场预处理采用英都斯特（无锡）感应科技有限公司生产的磁感应热反应器（MIH-P10）来进行。分别称取 20 g 小麦秸秆粉末，加入 800 mL 0.5%、1%、1.5%和 2%H₂SO₄ 溶

液。将混合料液置于热反应器中，通过调节励磁电压选择预处理温度为 90℃，在不同酸浓度和预处理时间下对小麦秸秆进行处理。反应完成后，真空过滤收集上清液，并用蒸馏水洗涤残渣至中性，残渣烘箱干燥后并称重，以备后续分析。

水热预处理采用自主搭建的恒温水浴循环流动装置来进行，以与感应电场预处理进行效果对比。处理条件与上述一致，调节恒温水浴为 90℃，在不同酸浓度和预处理时间下对小麦秸秆进行处理，反应结束收集固体残渣。

2.2 碱预处理流程

感应电场预处理采用英都斯特（无锡）感应科技有限公司生产的磁感应热反应器（MIH-P10）来进行。分别称取 20 g 小麦秸秆粉末，加入 800 mL 0.5%、1%、1.5%和 2%NaOH 溶液。将混合料液置于热反应器中，通过调节励磁电压选择不同的预处理温度，在不同酸浓度和预处理时间下对小麦秸秆进行处理。反应完成后，真空过滤，并用蒸馏水洗涤残渣至中性，残渣烘箱干燥后并称重，以备后续分析。

水热预处理采用自主搭建的恒温水浴循环流动装置来进行，以与感应电场预处理进行效果对比。处理条件与上述一致，调节恒温水浴与感应电场预处理温度一致，在不同酸浓度和预处理时间下对小麦秸秆进行处理，反应结束收集固体残渣。

2.3 分析方法

2.3.1 预处理前后小麦秸秆的化学组成测定

根据美国可再生能源国家实验室（NREL）的标准方法来测定小麦秸秆中纤维素、半纤维素、酸溶木质素和酸不溶木质素的含量（参考文献）。具体流程如下：称取 300 mg 预处理前后的小麦秸秆置于 100 mL 水解管中，加入 3 mL72%的硫酸，室温下反应 1 h 并不间断摇晃以使物料充分浸透，然后加入 84 mL 去离子水，在高压灭菌锅中 121℃酸解 1 h。冷却至室温，取上清液中和并稀释一定倍数，稀释后的样品过 0.45 μm 微孔滤膜，采用上述 2.3.2 中配有脉冲安培检测器的高效阴离子交换色谱（HPAEC-PAD）来测定水解液中的单糖含量。

水解液中酸溶木质素的含量采用紫外-可见分光光度计在 320 nm 处进行测定，采用 4% 硫酸溶液作为空白背景，用 4%硫酸溶液将样品稀释至吸光值为 0.7-1.0 之间，计算酸溶木质素的含量（参考文献）。将水解后的样品采用干燥恒重的 G4 玻璃砂芯坩埚真空过滤，并在 105℃下烘干至恒重，称重以测定酸不溶木质素的含量；将恒重的 G4 玻璃砂芯坩埚置于马弗炉中在 600℃下灼烧 5 h，灰化结束后降温至恒重，称重以测定灰分的含量。

2.3.2 水解液的化学组成测定

水解液中含有部分低聚糖未完全降解，将水解液调节至 4%稀硫酸溶液在 121℃下酸解 1 h，以充分得到单糖组分。充分水解的样品过 0.45 μm 微孔滤膜，采用配有脉冲安培检测器的高效阴离子交换色谱(HPAEC-PAD)来测定水解液中的单糖含量。该离子色谱(ICS-5000) (ICS-5000, Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA)配有 Dionex™ CarboPac™ PA20 离子色谱柱 (3 mm*150 mm)。色谱条件如下：流动相 A-水；流动相 B-1M 醋酸钠溶液；流动相 C-250 mM 氢氧化钠溶液；洗脱程序为 0%至 5%B 和 0%至 2%C 在 13 min 内，5%至 20%B 和 2%C 在 7 min 内，20%至 0%B 和 2%至 80%C 在 1 min 内，80%C 在 9 min 内；流速为 0.5 mL/min。

2.3.3 扫描电镜观察

采用冷冻发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌结构变化。将预处理前后的小麦秸秆粉末固定于样品台并进行喷金处理，在 3-5 kV 加速电压下观察处理前后的形貌变化。

3 感应电场预处理小麦秸秆的案例分析

3.1 感应电场稀酸预处理对小麦秸秆中半纤维素的分离及分析

用不同浓度的硫酸溶液在 90℃下持续不同的处理时间，处理前后小麦秸秆的组分含量变化如表 1 所示，通常以葡聚糖含量来表示纤维素含量，以木聚糖和阿拉伯糖含量来表示半纤维素含量。可以看出，随预处理时间的延长和酸浓度的增加，小麦秸秆的纤维素含量和木质素含量相对提高，而半纤维素含量相对降低；固体保留率逐渐降低，这主要归因于小麦秸秆中的半纤维素被去除；灰分含量逐渐提高，这可能是小麦秸秆中木质素的相对含量提高导致的。如图 1 所示，通过分析小麦秸秆的微观结构发现，未处理的小麦秸秆表面较光滑，且具有高度致密、有序和刚性的结构，经水热预处理后，表面开始变得粗糙、不规则和结块，而感应电场预处理后表面变得更加易碎、多孔且结块严重。此外，同样预处理条件下，感应电场预处理比水热预处理的效果更加明显，主要体现在半纤维素（木聚糖和阿拉伯糖）的去除率上，这可能是因为在电场作用下硫酸对 H^+ 的释放能力更强，导致木聚糖糖苷键的断裂程度更高。由此可知，感应电场预处理通过额外的电效应使得小麦秸秆中的半纤维素去除率高于水热预处理组，这种结果导致了更为复杂的表面形态结构，增加了小麦秸秆的孔隙度和表面积，使得纤维素酶更多地接近纤维素，从而改善酶解效率。

3.2 感应电场稀碱预处理对小麦秸秆中木质素的分离及分析

用不同浓度的 NaOH 溶液在不同温度下预处理小麦秸秆并持续不同时间，处理前后的组分含量变化如表 2 所示，通常以葡聚糖含量来表示纤维素含量，以木聚糖和阿拉伯糖含量来表示半纤维素含量。由此可知，在温度、时间和浓度因素下，纤维素的含量显著提高，而木质素含量显著下降，半纤维素（木聚糖和阿拉伯聚糖）的含量对碱浓度因素比较敏感，而对时间和温度因素没有显著差异性。固体保留率下降显著，这主要归因于小麦秸秆中的木质素被去除；其次，木质素得率与木质素的含量成反比。如图 2 所示，未处理的小麦秸秆的束状结构彼此紧密结合，而经碱预处理后束状结构疏松，表面粗糙且结块，这归因于木质素的去除。此外，同样预处理条件下，感应电场预处理比水热预处理的效果更加明显，主要体现在木质素的去除率上，这可能是因为电效应加速了碱对半纤维素和木质素之间的键的作用，特别是木质素中的酯键和醚键，以及酯和碳-碳键。由此可知，感应电场预处理通过额外的电效应使得小麦秸秆中的木质素去除率高于水热预处理组，木质素与维持完整的细胞形态密切相关，从而阻止纤维素酶接近纤维素，这种结果可使得纤维素酶更多地接近纤维素，从而改善酶解效率。

参考文献:

- NY/T 3494-2019 中华人民共和国农业行业标准 农业生物质原料 纤维素、半纤维素、木质素测定[S].
- A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and D. Crocker, 2008. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass: laboratory analytical procedure (LAP); Issue Date: April 2008; Revision Date: August 2012 (Version 08-03-2012).
- Miyamoto, T., Mihashi, A., Yamamura, M., Tobimatsu, Y., Suzuki, S., Takada, R., Kobayashi, Y., Umezawa, T., 2018. Comparative analysis of lignin chemical structures of sugarcane bagasse pretreated by alkaline, hydrothermal, and dilute sulfuric acid methods. *Ind. Crops Prod.* 121, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.077>.
- Tang, W., Wu, X., Huang, C., Ling, Z., Lai, C., Yong, Q., 2021. Natural surfactant-aided dilute sulfuric acid pretreatment of waste wheat straw to enhance enzymatic hydrolysis efficiency. *Bioresour. Technol.* 324, 124651. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124651>.

表 1. 不同酸预处理条件下小麦秸秆的组分含量

处理方式	温度 (°C)	酸浓度 (%)	时间 (h)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)	阿拉伯聚糖 (%)	Klason 木质素 (%)	酸溶木质素 (%)	灰分 (%)	固体保留率 (%)
未处理	-	-	-	33.33±0.19e	22.74±0.56a	4.31±0.08a	20.60±0.52 d	1.78±0.08a	2.37±0.09d	100a
感应电场	90	1	1	34.57±0.21d	16.05±0.18b	0.71± 0.04b	25.87±0.52c	1.43±0.06b	3.28±0.07c	78.58±0.60b
			3	41.24±0.15c	13.58±0.26c	0.41±0.02c	28.88±0.26b	1.27±0.05c	4.73±0.14b	69.03±0.11c
			5	44.38±0.12a	11.57±0.21d	0.37±0.01c	29.72±0.40ab	1.23±0.04c	5.12±0.40b	65.98±0.53d
			7	43.36±0.31b	11.45±0.25d	0.33±0.01c	30.10±0.42a	1.20±0.04c	5.63±0.09a	62.30±0.35e
未处理	-	-	-	33.33±0.19d	22.74±0.56a	4.31±0.08a	20.60±0.52 d	1.78±0.08a	2.37±0.09d	100a
水热	90	1	1	36.20±0.61c	21.08±0.22b	0.93±0.01b	24.02±0.31c	1.37±0.13b	3.40±0.14c	85.00±0.28b
			3	40.10±0.56b	18.05±0.19c	0.62±0.03c	25.45±0.12b	1.23±0.04bc	3.70±0.14c	72.70±1.13c
			5	43.25±0.37a	15.63±0.26d	0.49±0.08cd	26.80±0.33a	1.17±0.07bc	4.10±0.09b	71.40±0.85c
			7	43.83±1.47a	14.34±0.07e	0.46±0.01d	27.00±0.85a	1.01±0.04c	4.57±0.19a	68.65±0.64d
处理方式	温度 (°C)	时间 (h)	酸浓度 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)	阿拉伯聚糖 (%)	Klason 木质素 (%)	酸溶木质素 (%)	灰分 (%)	固体保留率 (%)
未处理	-	-	-	33.33±0.19d	22.74±0.56a	4.31±0.08a	20.60±0.52d	1.78±0.08a	2.37±0.09c	100a
感应电场	90	5	0.5	40.27±2.16c	17.27±0.32b	0.42±0.03b	28.00±0.42c	1.42±0.09b	4.40±0.14b	73.05±0.28b
			1	44.38±0.12b	11.57±0.21c	0.37±0.01bc	29.72±0.40b	1.26±0.02bc	5.12±0.40a	65.55±0.14c
			1.5	45.05±0.20b	10.77±0.30cd	0.30±0.01cd	30.67±0.28a	1.13±0.02c	5.15±0.17a	64.45±0.14c
			2	48.68±1.22a	10.35±0.11d	0.26±0.02d	31.35±0.12a	1.22±0.07bc	5.43±0.28a	62.18±1.10d
未处理	-	-	-	33.33±0.19c	22.74±0.56a	4.31±0.08a	20.60±0.52d	1.78±0.08a	2.37±0.09d	100a
水热	90	5	0.5	38.95±0.33b	21.53±0.27b	0.78±0.02b	24.47±0.38c	1.42±0.13b	3.68±0.12c	78.65±0.64b
			1	43.25±0.37a	15.63±0.26c	0.49±0.08c	26.80±0.33b	1.13±0.02c	4.10±0.09b	71.85±0.92c
			1.5	44.61±0.38a	14.63±0.22d	0.37±0.01cd	27.45±0.21ab	1.11±0.01c	4.42±0.16a	70.90±0.42c
			2	44.66±2.32a	12.74±0.18e	0.35±0.03d	28.12±0.12a	1.05±0.07c	4.70±0.09a	66.90±1.70d

表 2 不同碱预处理条件下小麦秸秆的组分含量

处理方式	温度 (°C)	碱浓度 (%)	时间 (h)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)	阿拉伯聚糖 (%)	Klason 木质素 (%)	木质素得率 (%)	固体保留率 (%)
未处理	-	-	-	33.33±0.19d	22.74±0.56b	4.31±0.08a	20.60±0.52a	-	100a
感应电场	80	0.5	1	48.97±0.62c	20.56±0.06c	3.19±0.15bc	10.70±0.14b	7.80±0.85ab	67.00±0.45b
			2	49.83±0.81c	20.96±0.61c	3.43±0.02b	9.70±0.10c	8.30±0.57a	64.26±0.42c
			3	52.07±0.57b	19.79±0.21c	2.95±0.07c	9.35±0.07cd	8.00±0.85ab	63.10±0.71cd
			4	56.64±0.77a	24.57±1.77a	3.04±0.05c	8.95±0.35d	5.70±1.13b	62.00±1.02d
未处理	-	-	-	33.33±0.19d	22.74±0.56d	4.31±0.08a	20.60±0.52a	-	100a
水热	80	0.5	1	47.42±0.13c	28.23±0.34a	3.96±0.14a	11.30±0.14b	5.86±0.65b	70.35±0.92b
			2	49.59±0.72b	26.39±0.81b	3.28±0.14b	10.35±0.21c	9.00±0.62a	68.30±1.13bc
			3	50.84±0.64b	25.82±0.70b	3.17±0.29b	9.75±0.15d	8.82±0.54a	65.35±1.63cd
			4	56.87±0.46a	23.68±0.04c	3.19±0.22b	9.30±0.09d	8.16±0.28a	63.60±0.42d
处理方式	温度 (°C)	时间 (h)	碱浓度 (%)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)	阿拉伯聚糖 (%)	Klason 木质素 (%)	木质素得率 (%)	固体保留率 (%)
未处理	-	-	-	33.33±0.19d	22.74±0.56a	4.31±0.08a	20.60±0.52a	-	100a
感应电场	80	2	0.5	49.83±0.81c	22.30±0.89a	3.24±0.29b	9.70±0.14b	8.30±0.57c	64.26±0.42b
			1	54.58±0.26b	19.77±0.57b	2.99±0.22bc	9.00±0.10c	10.90±0.42b	59.64±0.34c
			1.5	54.72±1.42b	13.94±0.97c	2.23±0.25d	8.50±0.14cd	14.15±0.49a	56.26±0.48d
			2	60.16±0.10a	13.61±0.20c	2.41±0.04cd	8.30±0.28d	14.35±0.07a	53.20±0.74e
未处理	-	-	-	33.33±0.19d	22.74±0.56b	4.31±0.08a	20.60±0.52a	-	100a
水热	80	2	0.5	49.59±0.72c	26.39±0.81a	3.60±0.38b	10.35±0.21b	9.00±0.62a	68.30±1.13b
			1	52.07±0.45b	21.34±2.76b	2.93±0.07c	9.95±0.07bc	11.06±0.48a	63.50±0.80c
			1.5	56.47±0.29a	16.68±0.26c	2.78±0.12c	9.50±0.14cd	10.76±1.52a	59.25±0.63d
			2	55.58±1.00a	16.22±0.36c	2.44±0.11c	9.20±0.20d	9.28±0.17a	58.15±0.45d

处理方式	时间 (h)	碱浓度 (%)	温度 (°C)	葡聚糖 (%)	木聚糖 (%)	阿拉伯聚糖 (%)	Klason 木质素 (%)	木质素得率 (%)	固体保留率 (%)
	-	-	-	33.33±0.19d	22.74±0.56a	4.31±0.08a	20.60±0.52a	-	100a
感应电场	2	0.5	60	45.07±0.26c	22.26±0.86a	3.56±0.12b	11.35±0.07b	5.90±0.57b	69.16±0.51b
			70	46.82±0.60c	21.63±0.06a	3.32±0.24bc	10.6±0.14c	6.60±0.28b	66.64±0.40c
			80	49.83±0.81b	20.70±0.25a	3.24±0.29bc	9.70±0.10d	8.30±0.40a	64.26±0.42d
			90	56.74±0.93a	22.20±0.94a	2.87±0.09c	9.00±0.14e	8.70±0.20a	61.66±0.31e
	-	-	-	33.33±0.19b	22.74±0.56a	4.31±0.08a	20.60±0.52a	-	100a
水热	2	0.5	60	45.83±0.18c	27.83±0.85a	3.97±0.43b	12.85±0.07b	7.16±0.40a	72.45±1.34b
			70	45.93±0.32c	24.42±1.88a	3.26±0.09bc	11.85±0.21c	8.60±0.96a	69.25±1.48bc
			80	49.85±0.35b	26.65±1.17a	3.30±0.09c	10.35±0.15d	9.00±0.62a	68.30±1.13c
			90	58.01±0.88a	24.35±0.68a	3.00±0.19c	9.55±0.21e	8.08±0.45a	63.25±0.64d

A: Untreated B: WB treatment C: IEF treatment

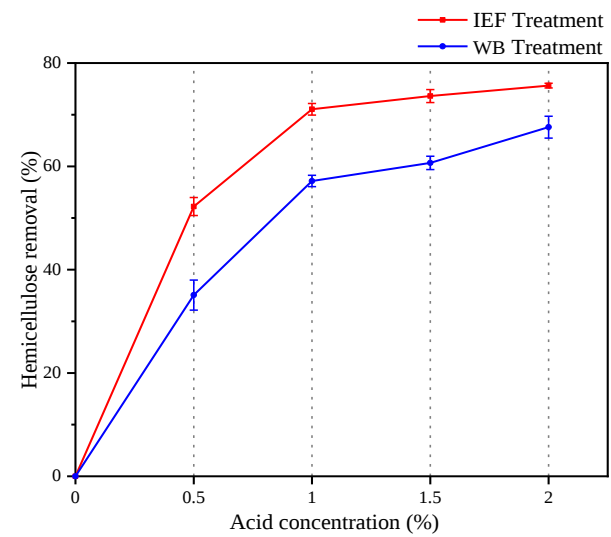
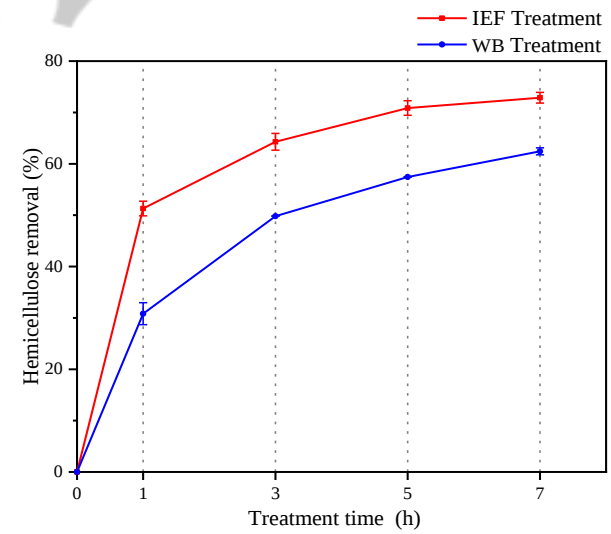
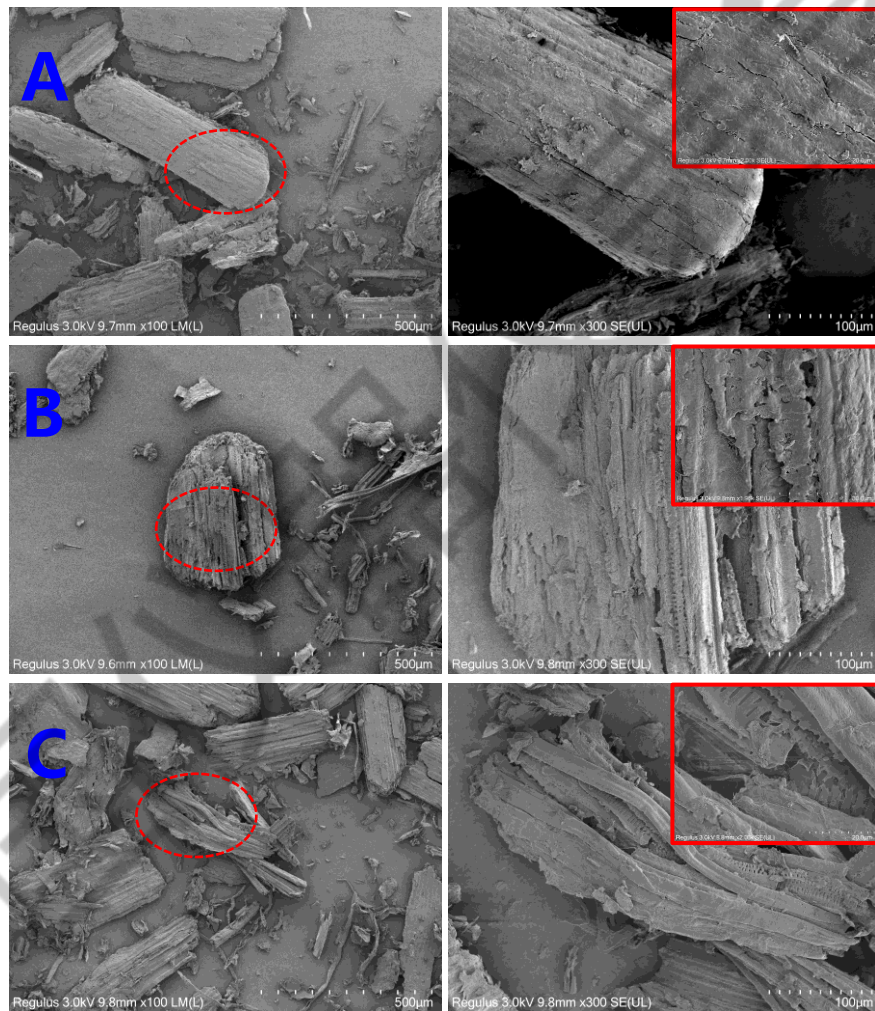


图 1. 不同酸预处理条件下小麦秸秆的表面形态图（左）和半纤维素的去除率（右）

A: Untreated B: WB treatment C: IEF treatment

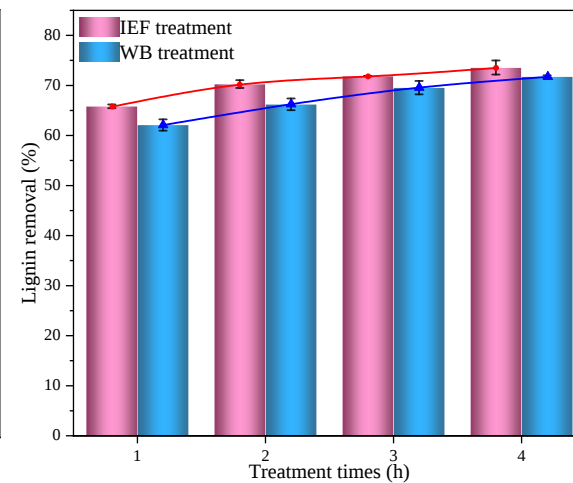
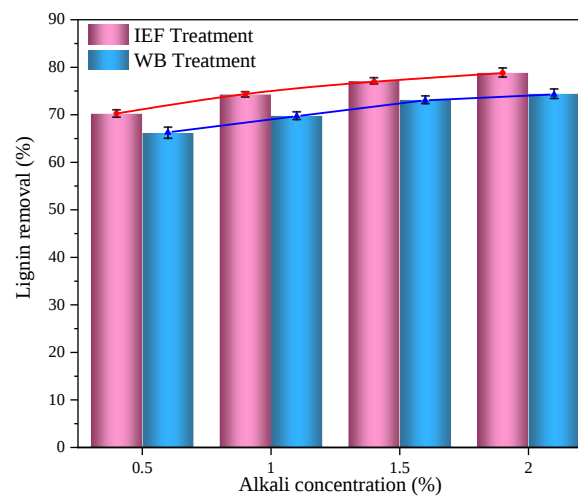
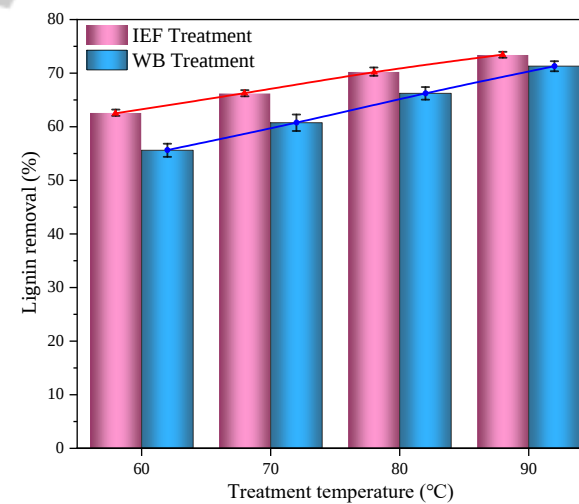
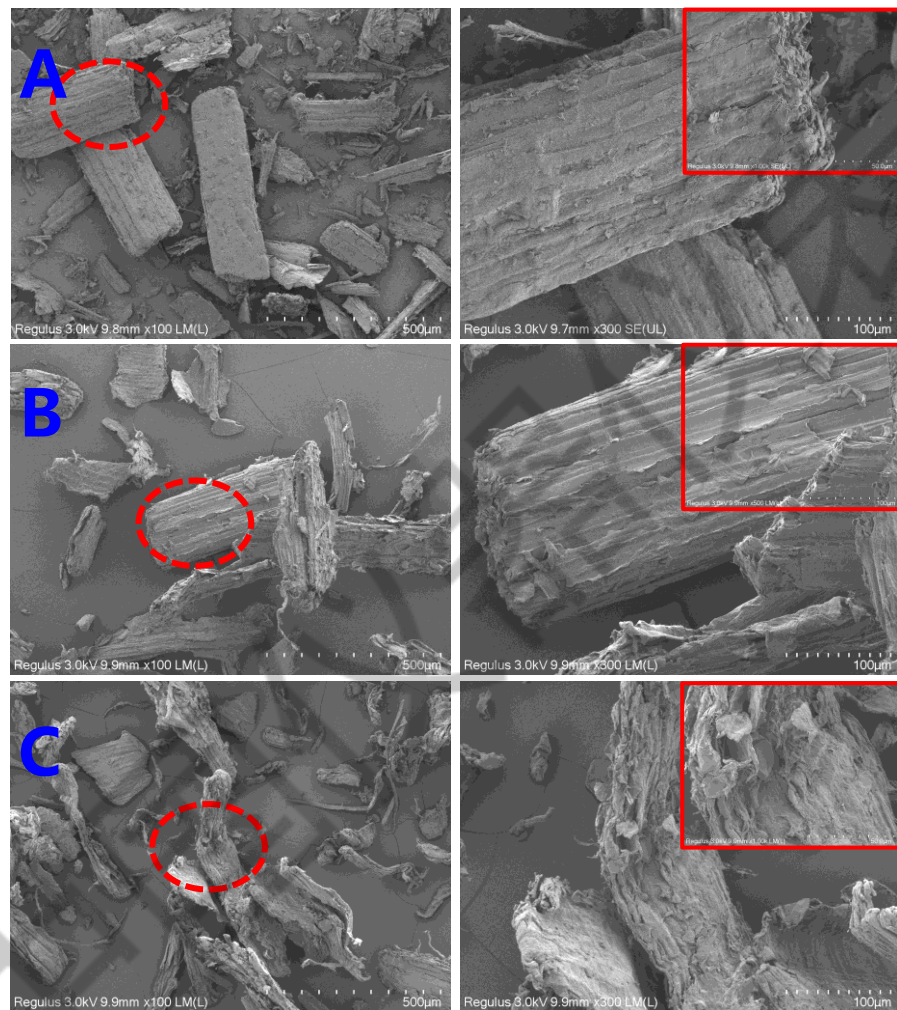


图 2. 不同碱预处理条件下小麦秸秆的表面形态图（左）和木质素的去除率（右）