

Gas Explosion Technology
and Biomass Refinery

陈洪章 著

气相爆破技术与 生物质炼制



化学工业出版社

陈洪章 著

气相爆破技术与 生物质炼制



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

气相爆破技术与生物质炼制/陈洪章著. —北京:
化学工业出版社, 2013. 10

ISBN 978-7-122-18388-0

I. ①气… II. ①陈… III. ①工业-微生物学
IV. ①Q939. 97

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 212243 号

责任编辑: 傅四周
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 周 侗
装帧设计: 杨 北

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 381 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 79.00 元

版权所有 违者必究

前 言

蒸汽爆破 (steam explosion) 技术被认为是一种最经济高效的生物质预处理技术。蒸汽爆破是将固体物料,特别是木质纤维素原料用饱和蒸汽或高压气体处理一定时间后,瞬间降至常压的过程。1928年,美国的 W. H. Mason 首先发明了蒸汽爆破技术,当时该技术使用 7~8MPa 的饱和水蒸气作为介质进行蒸汽爆破,只用于纤维板制备的研究。因该技术爆破压力高,难以推广。从 20 世纪 80 年代开始,该技术又重新得到重视。

经过几十年的发展,蒸汽爆破技术已取得长足的进步,国内外大多数研究仍然是先用化学药品预处理生物质原料。笔者基于秸秆与木材在化学组成和结构上的差异,提出对秸秆不添加任何化学药品的无污染低压蒸汽爆破新技术。进而推广到烟草加工、中草药提取、麻纤维清洁脱胶等行业领域。

在蒸汽爆破的基础上,作者将爆破介质由传统的水蒸气拓宽到混合气相介质,开发了惰性介质气相爆破和混合介质气相爆破,将蒸汽爆破技术深化完善到梯度温度气相爆破工艺和中草药处理等低温气相爆破工艺;进而发明了以气爆技术为核心的一系列清洁、高效、经济的组合处理技术体系,实现了生物质组分清洁高效分离。爆破技术已不再局限于单一的水蒸气爆破,其介质已提升到依据工艺要求的多种气体排列组合的气相介质。基于汽爆介质由水蒸气介质发展到多种气体介质,因此将蒸汽爆破统称为气相爆破 (gas phase explosion),旨在丰富和提升传统水蒸气爆破技术。目前,气相爆破技术的应用领域主要是面向生物质原料,其共同目的是实现生物质多组分的分离利用,即生物质炼制 (biomass refining)。

2006 年我们出版了国内第一本介绍蒸汽爆破技术的专著,如今,将我们几十年来有关气相爆破技术的研究成果与国内外的同行进行交流,查阅大量文献,结合我们自身的工作,撰写了《气相爆破技术与生物质炼制》一书,希望借此书抛砖引玉,促进气相爆破技术更好地广泛应用!

本书系统分析了气相爆破技术原理及固体多组分物料蒸汽爆破组分分离机制,并对气相爆破的工艺设备进行了介绍,重点对其生物质炼制应用工艺进行了阐述。作者在该方面的研究得到了国家重点基础研究发展计划 (973 计划)、国家 863 计划和中国科学院知识创新工程重要方向性项目的资助;另外,我的二十几位硕士和博士研究生的研究工作构成了本书的重要素材,特别是张玉针、马力通、李冠华、赵军英、王宁、隋文杰等参与了本书中部分章节写作和许多文字整理工作。在本书编著过程中,参考了大量国内外前辈和同行们撰写的书籍和期刊论文资料,在此一并表示衷心的感谢。

书中如有不当之处,诚请读者批评指正,并欢迎来函指导。

陈洪章

2013 年 10 月于北京市中关村北二街 1 号 (100190)

中国科学院过程工程研究所

E-mail: hzchen@home.ipe.ac.cn

目 录

第 1 章 气相爆破技术原理与生物质炼制总论	1
1.1 气相爆破技术概述	1
1.1.1 气相爆破技术的发展历程	1
1.1.2 气相爆破技术分类	2
1.1.3 气相爆破技术最新进展	3
1.2 生物质炼制与气相爆破技术	7
1.2.1 生物质概念及其炼制	7
1.2.2 木质纤维素类生物质的抗生物降解性	8
1.2.3 物理化学预处理仍是暴露细胞壁纤维素的有效方法	8
1.2.4 气相爆破技术为核心的生物质炼制的优势	9
1.3 前景与展望	10
1.3.1 引言	10
1.3.2 生物质原料超分子体认知及选择性结构拆分的必要性	11
1.3.3 生物质原料抗降解屏障的解析及破解途径	12
1.3.4 生物质炼制过程中机械力学变化情况	12
1.3.5 生物质炼制过程中的热力学和动力学	12
1.3.6 生物质工程科学基础	13
参考文献	14
第 2 章 气相爆破技术原理	17
2.1 气相爆破过程中主要影响参数	17
2.1.1 概述	17
2.1.2 原料参数对气相爆破的影响	18
2.1.3 操作参数对气相爆破的影响	24
2.1.4 设备参数对气相爆破的影响	24
2.1.5 产品参数与气相爆破的关系	25
2.2 水蒸气爆破过程中传递模型及脆性断裂判据建立	25
2.2.1 概述	25
2.2.2 水蒸气爆破瞬时泄压阶段的多级模型推导	26
2.2.3 多级模型的意义	30
2.2.4 水蒸气爆破强度新内涵	32
2.3 气相爆破过程中的物化耦合作用机理	33
2.3.1 概述	33
2.3.2 气相爆破物理、化学作用对秸秆的半纤维素及木质素降解率的影响	34
2.3.3 气相爆破物理、化学作用对秸秆孔径分布的影响	34
2.3.4 气相爆破物理、化学作用对物料渗透性的影响	35
2.3.5 物理、化学预处理对酶解率的影响	35

2.4	气相爆破秸秆降解物的溶解热力学研究	37
2.4.1	概述	37
2.4.2	温度对气相爆破秸秆中可溶性分子溶出的影响	37
2.4.3	液固比对气相爆破物料中糖类及酚类物质溶出率的影响	37
2.4.4	离子强度对气相爆破物料中糖类及酚类物质溶出率的影响	37
2.4.5	pH 对气相爆破物料中糖类及酚类物质溶出率的影响	39
2.4.6	各类物质最佳溶出条件的选择	39
2.4.7	气相爆破秸秆降解物的溶解热力学原理	39
2.5	气相爆破过程发酵抑制物生成动力学研究	41
2.5.1	概述	41
2.5.2	气相爆破水洗液中的发酵抑制物成分测定	41
2.5.3	不同气相爆破条件下的抑制物转化率	43
2.5.4	气相爆破过程中抑制物产生的动力学参数及转化率方程	45
2.6	水蒸气爆破技术能耗分析	46
2.6.1	概述	46
2.6.2	水蒸气爆破能耗组成	46
2.6.3	各部分能耗计算公式	46
2.6.4	水蒸气能耗实验设计	47
2.6.5	水蒸气爆破总能耗的影响因素	48
2.6.6	水蒸气爆破过程能耗解析	49
	参考文献	53

第3章 气相爆破设备

3.1	切断除尘设备	55
3.1.1	刀辊式切草机	55
3.1.2	秸秆打包机	61
3.1.3	秸秆散包机	65
3.1.4	输送机	68
3.2	复水及脱水设备	69
3.2.1	复水设备	69
3.2.2	脱水设备	70
3.3	气相爆破装置	72
3.3.1	分批气相爆破的装置	72
3.3.2	连续气相爆破的装置	73
3.3.3	原位气相爆破的装置	75
3.4	蒸汽发生器	76
3.4.1	蒸汽发生器概述	76
3.4.2	电蒸汽发生器	78
3.4.3	燃油蒸汽发生器	81
3.4.4	燃煤蒸汽发生器	82
3.5	接收器	83
3.6	参数检测设备	83
3.6.1	动态数据测试系统	83

3.6.2	压力传感器	83
3.6.3	温度传感器	84
3.6.4	固体流量计	85
3.7	分梳设备	86
3.7.1	水力梳分装置 (保尔筛分仪)	86
3.7.2	气流分级装置	87
3.7.3	机械梳分装置	88
	参考文献	89

第4章 气相爆破过程开发 90

4.1	气相爆破技术工艺开发过程	90
4.1.1	气相爆破工艺简介	90
4.1.2	Iogen 水蒸气气相爆破工艺	90
4.1.3	Stake 水蒸气气相爆破工艺	91
4.1.4	低压无污染水蒸气气相爆破工艺	94
4.1.5	原位气相爆破工艺	96
4.1.6	原位多级闪蒸水蒸气气相爆破干燥工艺	96
4.1.7	水蒸气气相爆破分梳二段工艺	96
4.2	气相爆破原料的生态产业化开发过程	100
4.2.1	生物质资源与分布	100
4.2.2	生物质原料收集输送	101
4.2.3	木质纤维素原料特性	105
4.2.4	木质纤维素应用现状及存在问题	108
4.2.5	木质纤维素原料炼制的必要性	110
4.2.6	木质纤维素原料炼制	110
4.2.7	水蒸气气相爆破工艺的过程集成	112
4.2.8	固相多组分物料生态产业化开发实例	112
	参考文献	119

第5章 气相爆破物料表征与研究方法 121

5.1	气相爆破物料结构形貌表征	121
5.1.1	纤维细胞长宽测定	121
5.1.2	纤维粗度、毫克根数及重量因子研究方法	121
5.1.3	显微镜表征	121
5.1.4	扫描电镜表征	122
5.1.5	透射电镜表征	123
5.1.6	原子力显微镜表征	123
5.1.7	环境扫描电镜表征	124
5.1.8	X射线衍射表征	126
5.1.9	分子量测定	128
5.1.10	聚合度研究方法	128
5.2	气相爆破物料组成成分测定	128
5.2.1	纤维素含量测定	128

5.2.2	木质素含量测定	129
5.2.3	半纤维素含量测定	129
5.2.4	抽提物含量测定	129
5.2.5	非纤维细胞含量测定	129
5.2.6	蛋白质含量测定	129
5.2.7	蜡质含量测定	130
5.2.8	油脂含量测定	130
5.2.9	灰分含量测定	130
5.2.10	水分含量测定	130
5.2.11	黄酮含量测定	130
5.2.12	果胶含量测定	130
5.2.13	单宁含量测定	130
5.3	气相爆破物料活性基团测定	130
5.3.1	甲氧基含量测定	130
5.3.2	羟基含量测定	130
5.3.3	羧基含量测定	131
5.3.4	羧基和酚羟基含量同时测定	131
5.4	气相爆破物料的颗粒性能表征	131
5.4.1	粒径分析	131
5.4.2	分形维数在颗粒表征中的应用	132
5.5	气相爆破物料的界面性能表征	132
5.5.1	比表面积测定	132
5.5.2	界面张力表征	133
5.5.3	接触角的表征	133
5.6	气相爆破物料多孔介质性能表征	134
5.6.1	孔径分布表征	134
5.6.2	渗透系数表征	134
5.6.3	多孔介质其他性能的表征	135
5.7	气相爆破物料的生物力学性能表征	135
5.7.1	氢键含量表征	135
5.7.2	拉伸强度	135
5.7.3	抗压强度	135
5.7.4	抗弯性质	135
5.7.5	抗剪强度	135
5.7.6	硬度和冲击韧性	135
5.8	气相爆破物料干湿性能表征	135
5.8.1	含水率干缩性	135
5.8.2	水的存在状态	136
5.8.3	纤维饱和点	136
5.9	气相爆破物料的物理性能表征	136
5.9.1	化学键能	136
5.9.2	热力学能	136
5.9.3	焓值	136

5.9.4	比热容	137
5.9.5	热导率	137
5.10	气相爆破物料流变学表征	137
	参考文献	137

第6章 气相爆破技术在生物质炼制中的应用

6.1	气相爆破技术在食品工业的应用	139
6.1.1	果蔬榨汁残渣加工	139
6.1.2	肉类剩余物加工	140
6.1.3	海产品加工	144
6.1.4	粮食深加工	146
6.1.5	粗饲料加工	147
6.2	气相爆破技术在制药行业的应用	150
6.2.1	中药加工提取过程中的问题	150
6.2.2	气相爆破中药有效成分的提取	152
6.2.3	中药气相爆破炮制	160
6.2.4	以气相爆破技术为核心的药用植物资源生态产业	166
6.3	气相爆破技术在生物能领域的应用	172
6.3.1	生物能领域的原料预处理问题	172
6.3.2	气相爆破技术处理生物能原料的优势	173
6.3.3	气相爆破技术在生物能领域的典型应用	173
6.4	气相爆破技术在生物基材料领域的应用	177
6.4.1	气相爆破提取天然纺织纤维	178
6.4.2	气相爆破制备天然纤维素纳米纤维	185
6.4.3	气相爆破秸秆制备人造板	186
6.4.4	气相爆破秸秆制备溶解浆	188
6.4.5	气相爆破秸秆液化制备聚氨酯泡沫	190
6.4.6	蛋白纤维加工	194
6.5	气相爆破技术在化学品领域的应用	198
6.5.1	草酸	198
6.5.2	糠醛	200
6.5.3	乙酰丙酸	202
6.5.4	低聚木糖/木糖/木糖醇	203
6.5.5	柠檬酸	205
6.5.6	黄原胶	205
6.5.7	酚酸类物质	207
6.5.8	二氧化硅	209
6.5.9	气相爆破技术生产化学品实例	209
6.6	气相爆破技术在环境保护领域的应用	211
6.6.1	固体废物危害和处理	211
6.6.2	有机肥料加工	214
6.6.3	造纸工业中的应用	215
6.6.4	气相爆破秸秆制备环保材料	220
	参考文献	223

第 1 章

气相爆破技术原理与生物质炼制总论

1.1 气相爆破技术概述

1.1.1 气相爆破技术的发展历程

以木质纤维素类生物可再生资源为主要原料的生物炼制，需要进行预处理破坏生物质致密复杂的结构，实现结构拆分，进而实现生物质高效高值转化，其中水蒸气爆破技术是近年来发展起来的一种生物质原料预处理方法。木质纤维素原料的主要成分为纤维素、半纤维素及木质素。而气相爆破主要是利用高温高压水蒸气或其他气相介质处理纤维原料，在物理化学作用下，半纤维素部分水解，木质素软化变得易降解，从而使木材横向联结强度下降，细胞孔隙中充满高压气体，变得柔软可塑。当骤然减压时，孔隙中的气体急剧膨胀，产生爆炸，将木材爆裂成细小的纤维束状，从而实现原料的组分分离和结构变化。

水蒸气爆破预处理技术最早始于 1928 年，当时为间歇法生产，主要应用于人造纤维板生产。从 20 世纪 70 年代开始，此项技术也被广泛用于动物饲料的生产和从木材纤维中提取乙醇和特殊化学品。20 世纪 80 年代后，此项技术有很大的发展，使用领域也逐步扩大，出现了连续水蒸气爆破法生产技术及设备，即加拿大 Stake Technology 公司开发的连续水蒸气爆破法工艺及设备。20 世纪 80 年代后期，Stake Technology 公司将此项技术应用于制浆造纸领域，通过与加拿大魁北克大学合作，对杨木以及许多非木材纤维原料进行了大量的水蒸气爆破试验，在此基础上，开发研制了水蒸气爆破制浆技术和设备，并在制浆废液用于生产动物饲料技术方面也有深入的研究^[1]。

水蒸气爆破技术经过几十年的研究，已经发展到不同国家用于不同原料的预处理上，并用于众多领域。比如在食品工业、制药行业、生物能源、材料、化学品和环境保护等领域均有广泛应用，其应用前景和优势日益突显^[2]。但任何技术均有一定的限制，比如水蒸气爆破过程中，纤维组织和薄壁组织等不同组成均在同一条件下爆破，由于二者自身组成差异，对爆破条件要求不一致，难以同时较好地实现增加酶解率和避免发酵抑制物产生的目的^[3]；又比如水蒸气爆破中草药过程中，高温水蒸气会破坏中草药中某些有效成分，降低药效或引起药效的改变^[4,5]；同理对于食品的加工，较高的温度会引起食品的糊化、焦化等变质现象；又或者根据不同的预处理目的，对花生、菜籽等含油果实的处理，较低的温度和适当的压力即能较好地破坏果实，实现提取油脂的目的^[4]；而对于麻类纤维的脱胶处理，过高的温度会造成脱胶过度，引起麻纤维颜色变深及其强度降低。

针对水蒸气爆破技术存在的上述不足之处，中国科学院过程工程研究所陈洪章研究员基于爆破原理，将爆破介质由传统的水蒸气拓宽到混合气相介质，开发了惰性介质气相爆破和混合介质气相爆破，将水蒸气爆破技术深化完善到梯度温度气相爆破工艺和中草药处理等低温气相爆破工艺；同时，依据原料在爆破罐内的运动情况，在目前非原位爆破工艺的基础上又开发了原位爆破工艺，以满足如食品和麻类等特殊物料的预处理；依据纤维组织和薄壁组织等对爆破条件的选择差异性，开发了二段爆破工艺，以同时实现较好的酶解效果和降低发酵抑制物含量的目的。爆破技术已不再局限于单一的水蒸气爆破，其爆破介质已提升到依据

工艺要求的多种气体排列组合的气相介质，水蒸气爆破已不能完全覆盖其内涵，因此陈洪章研究员首次提出气相爆破概念，旨在丰富和提升传统水蒸气爆破技术，同时爆破技术的应用领域也得到极大的拓宽。

1.1.2 气相爆破技术分类

1.1.2.1 蒸汽气相爆破、惰性介质气相爆破和混合介质气相爆破

按介质分，气相爆破技术分为蒸汽气相爆破、惰性介质气相爆破和混合介质气相爆破。蒸汽气相爆破，气相爆破介质为水蒸气，包括饱和水蒸气和过热水蒸气。水蒸气作为气相爆破介质，既能起到给物料复水的作用，又是物料化学自催化过程的催化剂及物理撕裂动力源。蒸汽气相爆破，可以省去物料预浸等复水操作，简化气相爆破工艺。

惰性介质气相爆破，气相爆破介质可为空气、 N_2 、 CO_2 、干冰、液氮等。这些惰性介质仅充当瞬时泄压过程动力源的作用，不起催化化学反应的作用，也不改变物料的含水率。惰性介质气相爆破，气相爆破温度为常温或者低于常温，气相爆破过程仅为物理过程，物料只发生撕裂作用，增大比表面积，而不发生化学反应，其化学组成也不发生变化。因此，惰性介质气相爆破可广泛应用于食品及中草药等加工领域。

混合介质气相爆破，气相爆破介质可为水蒸气、空气、 N_2 、 CO_2 、干冰、液氮等多种介质的排列组合，根据不同气相爆破目的选择不同组合的气相爆破介质。比如，水蒸气与惰性气体混合介质，可以通过调节水蒸气与惰性气体的比例调节气相爆破介质的温度和湿度，进而选择性地控制气相爆破化学反应和物理撕裂各自作用的权重系数，实现不同预处理目的。

1.1.2.2 分批气相爆破和连续气相爆破

按操作方式分，气相爆破技术分为分批气相爆破（批式处理）和连续气相爆破（连续式处理）。所谓批式处理是指物料投入后，在密闭反应器中依次经过高温高压、骤然爆破的处理，在这期间不再进行投料。批式处理用于木质纤维素的组分分离最初见于 DeLong 的专利^[6]，他采用 Masonite 工艺反应器将木材中的半纤维素分离出来，然后再通过水和乙醇溶液连续抽提去除木质素，从而得到较纯的纤维素。批式处理设备最初是由 Marchessault^[7] 等设计展示的，并申请了专利，同时他在该专利中也提出了抽提、组分分离的技术路线。随后 DeLong 和 Foody 分别于 1983 年^[8] 和 1984 年^[9,10] 申请了关于批式处理分离木质纤维素材料的详细操作过程和适用领域的专利。不久该技术也逐渐应用于非木材纤维原料制浆行业。

连续式处理则是指物料以一定的速度投入气相爆破反应器，经过处理之后，以一定的速度排出物料，从而使整个反应器中的物料加载量保持恒定。连续气相爆破处理的研究开始于 1973 年，最初是用于动物饲料的加工，后来此工艺应用于木质纤维原料的组分分离。目前连续气相爆破的设备是 Stake Technology 公司开发的 Stake 气相爆破系统。该系统主要由一个水平高压消化器（反应器）和一个排料阀门系统构成，该消化器可以通过一个共轴往复喂料器实现连续供料。物料在消化器内的存留时间可以通过喂料器和排料阀门系统来控制。其中 Stake II 系统的喂料器长 25.4cm，每年可处理生物质 10 万吨^[1]。

批式处理具有设备简单、成本较低的特点，适合于实验室和小型工厂的原料处理，但相对处理的效率低于连续式处理。连续式处理的处理能力较大，效率更高，适合于大型工业应用。但连续式处理的设备较少，目前仅有加拿大的 Stake Technology 公司拥有此产品，设备价格昂贵。我国科研工作者也在研制连续式处理设备，并取得了较大进展。中国科学院过程工程研究所开发的连续式气相爆破设备目前已在加工。

1.1.2.3 非原位气相爆破和原位气相爆破

按固体物料运动情况分，气相爆破技术分为非原位气相爆破和原位气相爆破。传统气相

爆破操作中,物料总在泄压过程中由于介质压力的推动被输送到指定接收器,这种气相爆破操作被称为非原位气相爆破。中国科学院过程工程研究所陈洪章开发的原位气相爆破技术是指泄压过程中蒸汽等气相爆破介质分离出来,而物料停留在气相爆破罐内,相对停留在原来位置。该工艺的优势在于:①在应用于麻纤维的气相爆破预处理时,降低了对原料纤维结构的破坏,解决了原料的缠绕和打结的问题,便于后续的分选和梳理工艺;②原料的回收简单,回收率可达100%;③拓宽了原料的应用领域,可应用于食品或中药等对安全卫生系数高的原料;④气体得到回收。既不造成环境的污染,也使得资源得到充分回收和利用,也便于实验过程物料衡算和定量定性分析^[11]。

此外,原位气相爆破可以不断改进,气相爆破介质为过热蒸汽或者水蒸气与高温空气混合介质时,通过多次闪蒸操作及一次气相爆破实现气相爆破-原位-干燥三重目的。一方面对物料进行预处理微料化,一方面又可以有效降低其含水率,对某些物料还可起到消化和灭菌的作用,因此应用范围广,适用于多种物料的处理,如干燥畜禽粪便、活性淤泥等;而且通过多次闪蒸实现多次干燥的目的,所以干燥效率高,能耗小,成本费用低。

1.1.3 气相爆破技术最新进展

经过几十年的发展,气相爆破技术已取得长足的进步,但由于生物质原料本身的不均匀性及单一气相爆破预处理技术自身存在的局限性,仍然难以实现生物质中三大组分的清洁高效分离。中国科学院过程工程研究所陈洪章等在以无污染低压气相爆破预处理技术的基础上,开发了一系列清洁、高效、经济的组合预处理技术体系。

1.1.3.1 无污染低压气相爆破工艺的建立

陈洪章研究员基于秸秆与木材在化学组成和结构上的差异,对以往的气相爆破工艺进行了改进,提出对秸秆不加任何化学药品的低压气相爆破技术,并研制出3m³和5m³具快开门的气相爆破罐,申请了多项国家发明专利。无污染气相爆破工艺从根本上解决气相爆破的污染问题,大幅度降低了生产成本。

该生产工艺为批式爆破,主要由高压蒸汽发生器、气相爆破罐以及接收器等组成。除尘后的秸秆等原料进入气相爆破车间,首先要进行预浸处理,由于起始物料含水量的不同影响到达蒸煮最高温度的速率,从而影响气相爆破的效果。实验证实当物料含水量为34%时,气相爆破效果较好,半纤维素回收率最高,也利于纤维素磨浆和纸浆性能的提高。预浸处理后的物料送入气相爆破罐,通入高压蒸汽到所需压力和温度后,维持一定时间,然后迅速释压爆碎。气相爆破过程中温度(压力)、维压时间和初始物料含水量是影响气相爆破的主要工艺因素,可以根据气相爆破原料的性质、爆破后物料的用途以及所用爆破装置的不同而进行调节,以达到所要求。

该工艺不仅实现了对秸秆的无污染综合利用,而且已经应用于烟草加工、造纸工业、中草药提取和麻纤维清洁脱胶等行业,具有重要的经济实用意义^[1]。

图1.1为最新研发的实验室研究型气相爆破装置^[12]。在工业装置高压蒸汽发生器1、气相爆破罐2以及接收器3的基础上,还配备了温度传感器(4,5,6)、高频压力传感器(7,8,9)、固体流量计(10)动态数据采集和分析系统(11)、气体冷凝及回收系统(12)、便携式图像采集设备(13)及视镜窗口(14)。该装置新增的功能有:①通过动态数据采集系统,采集卸料瞬间的压力、温度变化,从而进行气相爆破过程的能量、质量、动量衡算;②通过视镜窗口和图像采集设备,可连续监测维压及卸料瞬间物料的形态变化和水汽的汽化情况,更加直观地了解气相爆破效果;③通过出料口的固体流量计,可动态监测卸料瞬间的多相物料瞬时质量流量、瞬时密度、累计质量流量等参数,便于三传的衡算。联合三传和一反,可知气相爆破过程中的主要影响参数以及气相爆破效果和参数间的动力学模型,从而使

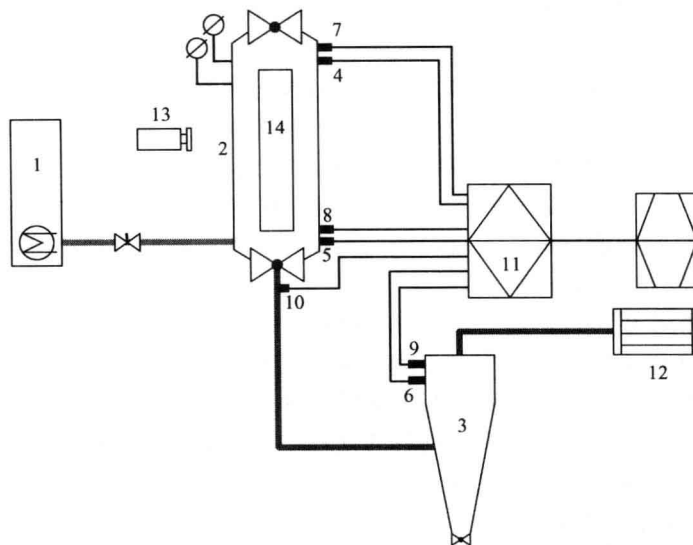


图 1.1 实验室研究型气相爆破装置图

于气相爆破设备的工程放大设计和应用领域的拓展。

1.1.3.2 气相爆破-溶剂萃取组合预处理技术

(1) 气相爆破与乙醇萃取组合预处理

在有机溶剂制浆中，通常采用有机溶剂和水的混合溶液作为蒸煮液，例如乙醇-水溶液、丙酮-水溶液、甲醇-水溶液等^[13]。Xu 等^[14]以 0.1% HCl 作为催化剂，在醋酸-水溶液、蚁酸-醋酸-水溶液、甲醇-水溶液和乙醇-水溶液中对脱蜡的麦草进行预处理，甲醇-水（60/40，体积比）和蚁酸-醋酸-水溶液（30/60/10，体积比）的木质素脱除率分别为 37.4% 和 94.1%。以乙醇有机溶剂对 Loblolly 松进行预处理，以 1.1% 硫酸作为催化剂，以 65% 乙醇-水溶液在 170℃ 下预处理 1h，Loblolly 松的纤维结晶度下降，提高了纤维素酶的可及性^[15]。陈洪章和刘丽英^[16]将气相爆破预处理结合乙醇萃取，首先以气相爆破处理麦草，再以 40% 乙醇处理气相爆破麦草，使得麦草中木质素的去除率达到 82.33%，显著高于乙醇直接萃取麦草的木质素脱除率。气相爆破过程中半纤维素可以得到有效回收，在同样处理条件下，乙醇萃取气相爆破麦草可以有效地分离出木质素，并且回收的总得糖率是直接乙醇萃取麦草的 2.5 倍，并且可分别获得较纯的木糖、葡萄糖和乙醇萃取木质素^[17]。通过对乙醇萃取后的气相爆破麦草电镜观察表明，乙醇萃取后的气相爆破麦草的纤维细胞被分散开，从而可增加纤维素的可及度，使得原料的酶解发酵性能得到改善。

(2) 气相爆破与高沸醇有机溶剂组合预处理

相对于乙醇等低沸点有机溶剂而言，高沸醇有机溶剂具有更高的安全性。Rodríguez^[18,19]等采用乙烯基-乙二醇 (ethyleneglycol)、二甲基乙二醇 (diethyleneglycol)、乙醇胺 (ethanolamine) 和二乙醇胺 (diethanolamine) 等高沸醇溶剂处理稻草制浆，它们的制浆性能均显著高于乙二醇作为溶剂的制浆性能。甘油作为一种新型预处理溶剂，沸点高 (290℃)，可实现低压高温预处理；热敏性强，温控性好，可实现处理时的快速升温 and 降温，另外它还是一种三元醇，可通过氧化、醇解等反应改变木质素化学结构，将木质素从纤维素、半纤维素上断裂脱落，实现三大化学组分的分离。Sun 和 Chen 等^[20]将气相爆破预处理和甘油微波耦合处理实现木质纤维原料组分分离，首先将木质纤维原料进行气相爆破预处理，然后将水洗后的气相爆破原料加入甘油混匀，进行间歇性微波处理，处理完毕后加入热

水保温搅拌溶解, 洗涤过滤, 滤渣即为粗纤维; 最后将滤液静置沉淀便可获得木质素。采用气相爆破预处理和甘油微波耦合处理, 可以从木质纤维原料中分离到原料干重 70% 左右的粗纤维, 分离到的半纤维素和木质素分别占到原料中原含量的 80% 和 85% 左右^[21~23]。

(3) 气相爆破与离子液体溶解组合预处理

与传统的有机溶剂和电解质相比, 离子液体无色、无味、污染小, 且化学性能稳定。通过阴阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性, 并且其酸度可调至超酸^[24]。自 2002 年 Swatloski^[25] 发现离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑能够溶解纤维素, 为离子液体在生物质研究中的应用打开了新的大门。陈洪章和刘丽英^[26] 对秸秆在离子液体中的溶解性能进行了研究, 发现 [BMIM] Cl 能够通过 Cl⁻ 来破坏分子链中的氢键, 从而溶解纤维素、半纤维素; [BMIM] Cl 也能够溶解低分子的木质素, 但对大分子的木质素则不溶解。基于这一点, 可以将气相爆破预处理和离子液体溶解性相结合, 实现半纤维素、木质素和纤维素的有效分离。以离子液体 [BMIM] Cl 处理后麦草和气相爆破麦草为底物进行酶解和发酵, 研究表明^[26], 麦草、气相爆破麦草经过离子液体 [BMIM] Cl 处理后, 酶解率大大提高, 经过处理的气相爆破麦草发酵产纤维素酶的能力增强, 在发酵第五天最高产酶活力为 118.64 FPU/g 干曲, 而未处理组的酶活只有 99.20 FPU/g 干曲; 经过处理的纤维素酶解效率为 70.37%。

(4) 气相爆破与碱性双氧水组合预处理

碱性双氧水可以有效脱除木质素并润胀纤维素, 其主要是利用 H₂O₂ 在碱性介质下脱木质素, 以及对大分子半纤维素的温和增溶功能^[27,28]。陈洪章^[29] 等将气相爆破预处理和碱性双氧水处理相结合, 使气相爆破麦草中纤维素含量提高到 67.2%, 水解糖浓度达到 110.9g/L。Yamashita 等^[30] 以 1% (体积分数) 过氧化氢和 1% (质量分数) 氢氧化钠溶液对竹子进行预处理, 发现竹子的酶解率达到 568mg/g 干物质。姚秀清等^[31] 采用碱性双氧水处理玉米秸秆粉, 通过实验设计分析得出结论: 对于总糖回收率而言, 碱性双氧水预处理的影响因素中 NaOH 浓度 > H₂O₂ 用量 > 液固比 > 反应温度 > 反应时间, 并确定了最佳的反应条件为 1% 双氧水和 10g/L 氢氧化钠, 在 70℃ 处理 18h。

1.1.3.3 气相爆破-湿法超细粉碎组合预处理技术

超细粉碎可将粉碎颗粒粉碎至微米级, 从而大大提高颗粒的表面积, 从提高反应表面积的角度衡量, 超细粉碎的能耗并不比传统机械粉碎高^[32]。Jin 和 Chen^[32] 将气相爆破与湿法超细粉碎技术相结合, 以稻草为研究对象研究低强度气相爆破耦合超细技术对于原料分级分离效果的影响, 结果表明, 气相爆破-超细分级分离稻草, 可以在基本不破坏稻草主要化学成分、不产生下游过程抑制性物质的前提下, 短时间、高效率地将稻草分为容易酶解转化的粉体部分和不易酶解转化的残渣部分。但是同时也发现气相爆破-超细分级分离稻草对纤维本身具有粉碎和破坏作用。因此, 以高水分含量的气相爆破稻草为材料, 采用湿法粉碎技术, 在 FJM-200 流化床对喷式超细气流粉碎机中粉碎处理高水分含量的气相爆破稻草, 分离高纤维含量和高纤维素组成的纤维组织部分, 在优化工艺参数条件下, 气相爆破-湿法超细分级分离技术可以初步将稻草分级分离成为两大部分: 纤维组织部分和非纤维组织部分, 纤维组织分离度达到 2.04 (原稻草的纤维组织分离度为 1.00), 纤维组织部分的分离得率为气相爆破稻草干重的 70.4%。

1.1.3.4 气相爆破-机械梳理分级组合预处理技术

气相爆破预处理能够使玉米秸秆的纤维充分暴露, 使其中的杂细胞破碎或变形, 半纤维素部分降解。陈洪章等^[33] 进一步将气相爆破预处理技术与机械梳理进行耦合, 实现了原料在组织水平上纤维束组织和杂细胞组织的分离。机械梳理能够去除黏附在纤维束表面的杂细

细胞和细小纤维，实现纤维束组织和杂细胞组织的分离。气相爆破梳理后得到的玉米秸秆杂细胞组织具有良好的发酵性能，其中叶的杂细胞组织发酵纤维素酶的最高产量达到 194.18 FPU/g 干曲；而分离得到的纤维组织具有优良的制浆性能，在乙醇浓度为 50%、温度 180℃、反应时间 2h 条件下，浆得率可达 45%，浆中木质素含量低于 3.5%。

1.1.3.5 气相爆破分梳二段工艺

一些学者对稀酸水解和气相爆破预处理生物质中产生的抑制物的性能做了研究，抑制物的性质、组成以及最终浓度随着预处理强度（主要考虑预处理温度和时间）、原料性质（硬木、软木以及草本）以及酸催化剂存在情况等的不同而相差很大^[34~36]。这些抑制物因它们的化学结构被分为 3 类^[37]。①弱酸：乙酸、甲酸、乙酰丙酸等。乙酸由半纤维素脱乙酰生成，甲酸和乙酰丙酸是 5-羟甲基糠醛（5-hydroxymethylfurfural, HMF）的降解产物，同时甲酸也可由糠醛在酸性环境下降解产生。②呋喃醛类：主要是糠醛（furfural）和 HMF，分别由戊糖和己糖在酸性环境下脱水生成。③酚类化合物：主要由木质素降解形成，Klinke 等^[38]详细列举了木质纤维素预处理过程中形成的酚类化合物。此外，推测在纤维素预处理液中尚存在痕量或不明确的微生物生长抑制物。抑制物对随后发酵微生物的抑制已成为木质纤维素生物炼制过程的主要瓶颈之一。需采取必要的应对抑制物的措施以减少或消除其抑制作用。

人们尝试了多种方法对木质纤维素水解液进行发酵前的脱毒处理，包括生物、物理及化学方法等^[39]及不同措施组合使用。但是，脱毒步骤无疑增加了纤维素产品的发酵成本，使工艺过程更为复杂，同时也导致一部分可发酵性糖的损失^[40~42]，所以在发酵过程中须尽量减少发酵前的脱毒环节。选育高抗性菌株，提高其自身内在的耐受能力，被认为是一种可行的方法^[43]，但其仍不是从抑制物的产生和来源等根本性问题上提出解决方案，而是通过提高菌株自身耐受性和优化发酵条件等后续工艺来满足发酵要求，其性质依然类似于常规脱毒步骤。因此，最根本可行降低抑制物的方法是从源头上优化水解工艺，控制抑制物的产生，降低其含量^[37]。

木质纤维素原料具有复杂的、不均一的多级结构。从细胞组成上看，包括纤维状的纤维细胞和薄壁细胞（包括导管、薄壁细胞、表皮细胞等）。纤维细胞是植物纤维原料中最主要、最基本的细胞，是植物原料的支持组织。纤维细胞一般具有发达的次生壁（即厚度较大）。植物原料中另一类比较重要的细胞是薄壁细胞（薄壁细胞的主要代表之一），在植物生长中起着储存营养的作用。薄壁细胞具有腔大、壁薄、长度短的特点^[44]。鉴于两类细胞的结构和形态上的差异，可知这两类细胞所要求的预处理条件不一样。纤维细胞，细胞壁木质化程度高，结构致密，受热过程中其传质传热阻力大，且不易被撕裂。薄壁细胞，壁薄而腔大，利于传质传热，又利于水蒸气闪蒸对其物理撕裂。不同原料中，这两类细胞的含量、结构各不相同，这就从本质上决定了其所需的处理条件的差异。因此，可以针对不同组织细胞分别优化处理条件，从而达到各自最好的水解效果并且副反应控制在最小。

陈洪章等基于气相爆破产生抑制物以及木质纤维原料的结构特性等，开发了新型二段气相爆破分梳预处理工艺，采用较温和的气相爆破条件进行第一段气相爆破，通过气流分级装置将第一段物料分级，得到薄壁组织和纤维组织，再将纤维组织在合适的条件下进行第二段气相爆破。二段气相爆破分梳方法有效地针对其各组织的特征要求选择性地进行处理，既能保证纤维组织达到较好的预处理效果，又能避免薄壁组织的过度降解，从而提高纤维原料酶解率的同时，又能有效控制副反应的发生，即降低抑制物含量，省去了脱毒单元操作的引入。另外，该方法中，纤维组织和薄壁组织的分离和选择性预处理，为木质纤维原料的分层多级转化提供了新途径。

1.1.3.6 低温气相爆破工艺

高效预处理,是要实现提高木质纤维原料酶解率和降低发酵抑制物的双重目的。目前,预处理技术繁多,难以确切比较各自优越,但不难看出,目前人们主要集中关注化学预处理(稀酸预处理等)和一些新型预处理技术(气相爆破技术和水热预处理等),其共性均是涉及化学反应,降解其中的半纤维素等,使得纤维暴露,从而提高纤维素酶解率。而物理预处理则往往是化学预处理的前处理过程,因其提高酶解率有限和高能耗等原因不被人们看好,因此目前生物质炼制中预处理的工业化趋势是化学预处理和一些物理化学预处理方式。

化学预处理,在提高纤维暴露方面的优势不容置疑,但是其最大的劣势在于随之而来会产生发酵抑制物,而发酵抑制物的问题,也成为纤维原料生物质炼制工业最大的瓶颈之一。因此,面对该现象,不得不重新引起反思,重新关注物理预处理的优势。

物理预处理,同样会提高物料的比表面积而不引起抑制物的产生,传统认为其能耗高的问题主要是针对球磨及粉碎等技术而言,气相爆破作用照样可以达到物理预处理的目的。

因此,重新思考气相爆破技术,跳出传统化学作用的束缚,根据需要,既可以朝化学预处理方向发展,也可以朝物理预处理方向发展。

气相爆破技术的发展,陈洪章等^[45]已提出了“低压气相爆破”,在提高酶解率方面优势明显,但是其仍会产生抑制物的问题。分析其根本原因,是气相爆破过程中的高温高压,促使糖类及木质素类物质的进一步降解,从而形成了所谓的发酵抑制物。因此,在此基础上,陈洪章等提出通过提高压力和降低温度,充分发挥气相爆破技术的物理撕裂作用,而适当抑制化学反应作用,从而实现纤维的暴露和抑制物降低的双重目的。

“低温气相爆破”使得气相爆破技术不再是仅仅通过调节含水率、维压时间和压力等传统意义上的操作,而是新的操作方式,介质可以是干空气或 CO₂ 或 N₂ 与水蒸气的混合介质,也可以是液氮、干冰、臭氧,或者各自的组合等,它既能实现之前气相爆破预处理所达到的纤维暴露的目的,又能解决发酵抑制物的问题。另外,低温气相爆破在中草药和食品加工方面也会发挥更大的优势。

1.2 生物质炼制与气相爆破技术

1.2.1 生物质概念及其炼制

生物质指所有通过光合作用将太阳能和二氧化碳转化而形成的有机物质,包括农产品及农作物秸秆、木材及木材废料、能源植物、药用植物及水生植物等。植物在生长过程中通过光合作用把太阳能以碳水化合物的形式存储起来,通过合适的方法把这些存储的太阳能转化为可以直接利用的燃料能源。其中农作物秸秆类生物质资源的产量最大^[46]。

中国是世界上植物资源最为丰富的国家之一,拥有从热带、亚热带、温带至寒带的多种植物资源,仅高等植物就有 30000 余种(规模仅次于巴西和哥伦比亚),而且其中的 50% 以上高等植物是我国的特有物种。其丰富的生物多样性是世界上其他任何国家所不能及的。我国也是世界上药用植物资源最丰富的国家,据调查显示,我国共有中药资源 12807 种,其中植物药有 21146 种(分布于 383 科、2309 属内)。目前,世界天然药物的年贸易额已达 150 亿美元,药用植物及其制品、保健品、天然化妆品及天然香料等成交额可达 300 亿美元以上^[47]。

农作物秸秆是地球上最丰富的可再生资源,据统计,中国每年的秸秆产量是 7 亿吨,居世界之首。其中粮食作物秸秆占了秸秆总量的 90.5%,主要有水稻秸秆、小麦秸秆、玉米秸秆,其中玉米秸秆占 36.7%,稻草秸秆占 27.5%,小麦秸秆占 15.2%^[48]。

然而，由于生物质的主要成分纤维素很难降解，人们对它的开发和利用非常有限。每年收获的秸秆中，约 2800 万吨用于造纸，2.13 亿吨用作饲料或饲料原料，1.089 亿吨在造肥还田及收集过程中损失，剩下的约 3.761 亿吨被直接焚烧或丢弃。随着工业现代化的发展，这些数字还将逐年增加，造成严重的资源浪费和环境污染。

通过生物质炼制开发利用秸秆生物质资源，对于缓解能源危机、保护环境有着重要意义。在当今世界经济高速发展的同时，资源匮乏、能源短缺和环境污染等是各国同时面临的难题。现有的能源和化学工业过分依赖以石油、煤炭和天然气为主的化石燃料，但是，化石燃料造成的环境污染日益加重，加之储量逐渐减少，人类面临着越来越严重的能源和资源危机。植物生物质原料独特的化学组成和可再生性为人类解决能源危机和粮食危机提供了可能^[49]。

生物质炼制 (biorefinery) 技术有一个共同点就是利用淀粉类、木质纤维素类生物质为原料生产各类生物基能源和生物基化学品如燃料乙醇、糠醛等。美国、巴西、日本、加拿大等国家都在大力发展农林业废弃物和柳枝稷等能源作物为原料的生物质炼制产业。然而，实现生物质的转化仍是世界性的难题，至今未能实现高值化利用和商业化放大。陈洪章等综合分析多年的研究成果证明，依靠单一技术或单一组分利用来实现生物质转化制备生物基产品是难以成功的，必须针对现有技术存在的关键问题，充分认识秸秆等生物质原料的物理、化学、生物特性，在研究方法和思路上进行新的重大改进，才能有所突破^[50]。

1.2.2 木质纤维素类生物质的抗生物降解性

植物细胞中的木质纤维素类生物质是植物的结构和支撑组织。在亿万年的长期进化过程中，植物进化出了复杂的结构与化学机制来应对微生物与动物对其结构多糖的攻击及降解，使得木质纤维素资源的成分和结构复杂，形成了抗生物和酶攻击的天然屏障。目前，还缺少低成本生物质生物转化关键技术，生物转化的效率还不能适应大规模工业化的要求。加强相关的基础研究，开发以非粮食的木质纤维素为原料基础的新一代生物质炼制技术，将其转化为液体燃料和化学品，并在经济上同石化产品或粮食发酵产品相比具有竞争力，是实现可持续发展急需解决的迫切任务。

从化学组成上看，木质纤维素原料主要含有三类化学成分：纤维素 (35%~50%)、半纤维素 (20%~40%) 和木质素 (15%~25%)。在分子水平上，纤维素链中 β -糖苷键连接的葡萄糖残基呈现椅式构象，使其分子上的羟基呈线性排列，在两个相邻糖链之间形成强烈的链间氢键相互作用。强的链间氢键使得糖链之间结合紧密，而糖链层层堆叠即又通过疏水作用，这使细胞壁微纤丝中结晶纤维素内核的排列非常紧密，甚至连水分子都很难进入，酶分子就更难达到结晶内部。而在纤维素微纤丝之间，还充满着通过共价键结合在一起的半纤维素和木质素，就像钢筋水泥交错形成的混凝土结构，很难被化学和生物方法水解。

因而，当前木质纤维素生物转化过程还需要付出高额成本。只有技术进步才能实现生物燃料和化学品的可持续性供给并在价格上形成优势。必须提高纤维素产糖的速率，提高其他多糖产糖或发酵的得率，去除木质素并加以利用^[51]。

1.2.3 物理化学预处理仍是暴露细胞壁纤维素的有效方法

几乎没有微生物能直接高效地攻击天然正常的植物体。物理化学预处理仍然是当前去除植物细胞壁中微纤丝的半纤维素、木质素外鞘，暴露出结晶纤维素内核，使酶可以有效作用所必需的。这些预处理的程度既要剧烈到能够建立酶分子接触的通道，但又不能够严重到使产生的单糖转化成非发酵糖类，或继续降解产生对发酵微生物有毒性的物质^[52,53]。

近年来，已经研究开发了很多预处理方法，包括酸法预处理、中性 pH 值（不加入催化剂）下预处理和以碱作为催化剂的预处理。多种预处理方法都能获得高的得糖率。对于农业