

文章编号:1007-9629(2011)06-0864-05

木聚糖酶预处理麦秸对麦秸/水泥体系水化的影响

刘一星, 李 刚, 韩景泉, 于海鹏

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 研究了木聚糖酶预处理麦秸对改善麦秸与水泥之间相适性及提高麦秸水泥板性能的作用。结果表明:麦秸对水泥水化有阻碍作用,体现在水泥与其混合后水化热峰值温度 T 由 $42.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 适合系数 C_A 降低到 30.49% , 水泥浆体的水化结合水量也明显降低;用木聚糖酶处理麦秸后可将麦秸中的部分木聚糖溶出,减少麦秸在水泥碱性环境中低聚糖的溶出量,进而减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用,表现为木聚糖酶处理后该混合体系的 T 升高到 $28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_A 升高到 50.04% , 水泥浆体的水化结合水量也相应提高;XRD 分析结果表明,木聚糖酶处理后混合体系中水泥熟料组分峰强较弱,生成物组分($\text{Ca}(\text{OH})_2$)的峰强较强,用木聚糖酶处理后麦秸制得的麦秸水泥板各项性能也均强于由未处理麦秸制得的麦秸水泥板。

关键词: 水泥; 麦秸; 水泥水化; 木聚糖酶预处理

中图分类号: TU528.01 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.028

Influence of Xylanase Pretreatment of Wheat Straw on the Hydration Process of Wheat Straw-Cement Mixture

LIU Yi-xing, LI Gang, HAN Jing-quan, YU Hai-peng

(Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The improvement of wheat straw-cement compatibility and wheat straw-cement board property by xylanase pretreating wheat straw were studied. Results show that wheat straw may hinder cement hydration, when cement mixed with wheat straw(untreated), the peak temperature T reduce from $42.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, the compatibility factor C_A reduce to 30.49% and the bonding water content of cement is reduced. During the pretreatment process, xylanase dissolves part of xylan from wheat straw with the result that the oligosaccharides dissolution of wheat straw in the alkaline cement environment is reduced, furthermore, hinderance of cement hydration by wheat straw is also reduced. When xylanase pretreated wheat straw and cement are mixed, compared with untreated wheat straw, its peak temperature T improves to $28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, its compatibility factor C_A improves to 50.04% , its bonding water content of cement is also increased. The result of XRD analysis shows that after xylanase pretreatment the cement of its mixture has lower peak intensity of clinker and stronger peak intensity of hydration products($\text{Ca}(\text{OH})_2$). The properties of wheat straw(xylanase pretreated)-cement board are better than wheat straw(untreated)-cement board.

Key words: cement; wheat straw; cement hydration; xylanase pretreatment

水泥刨花板是将木质刨花以水泥为胶黏剂制成 的板材,该类板材具有防水、防腐、隔音、隔热、加工

方便等特性,是一种优良的建筑用材.随着木质资源的减少,越来越多的国内外学者尝试用其他生物材料代替木材来制作水泥基复合材料. Savastano Jr 等^[1]的研究表明,用剑麻、巨桉和香蕉茎纸浆增强水泥基体制得的板材能满足力学性能要求; Luiz 等^[2]分别用剑麻和桉树纤维与水泥混合所制得的屋顶瓦具有很好的物理力学性能和热力学性能,可代替传统的石棉水泥板; Agopyan 等^[3]将桉树、剑麻和椰壳纤维分别与水泥混合制得具有良好力学性能的板材,并着手研究解决该类板材耐久性差的问题.

鉴于中国木材资源短缺和农作物资源得不到充分利用的国情,众多科研工作者尝试利用麦秸代替木材刨花研制麦秸水泥板^[4-5].笔者也在这方面做了一定研究^[6],研究发现麦秸对水泥水化有阻碍作用,其半纤维素主要是阿拉伯糖基-葡萄糖醛酸基-木聚糖,可在水泥的碱性环境中快速水解成单糖,该单糖与水泥水化产生的钙离子反应并生成不溶于水的糖酸钙,包围在水泥颗粒表面并阻碍水泥颗粒与水分接触,进而阻碍水泥的进一步水化^[4].因此,要制备具有良好性能的麦秸水泥板,必须对麦秸进行预处理,减少麦秸中对水泥水化起阻碍作用的成分含量.

目前,研究人员就如何减弱生物材料对水泥水化阻碍作用方面已做了大量研究.徐兰英等^[4]通过往麦秸和水泥混合体系中加入 CaCl_2 、 MgCl_2 等化学试剂加速水泥固化来抵消麦秸对水泥水化的阻碍. Yasuda^[7],叶良明等^[8]通过 NaOH 溶液和甲醇等化学试剂对竹材和木材进行抽提处理,很明显地减弱了其对水泥水化的阻碍作用.本文尝试采用一种环境友好型的方法对麦秸进行预处理,即采用木聚糖酶预处理麦秸,以减少麦秸中对水泥水化有阻碍作用的物质——木聚糖的含量,减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用,并通过测定木聚糖酶处理前后麦秸与水泥混合体系的水化热、水化结合水量和水化产物的变化,评价木聚糖酶的处理效果.

1 材料与方法

1.1 材料

麦秸:取自哈尔滨近郊,打碎筛选处理(长度为 0.6~2.0 mm),烘干至含水率为 8%~10%(质量分数,本文所涉及的含水率、化学结合水量、水灰比等均为质量分数或质量比),通风干燥处保存,备用.

水泥:52.5 早强硅酸盐水泥,购自哈尔滨亚泰天鹅水泥厂,其化学组成和矿物组成见表 1.

酶制剂:木聚糖酶,购自肇东市日成酶制剂有限公司.

表 1 硅酸盐水泥的化学组成和矿物组成
Table 1 Chemical composition and mineral compositions(by mass) of Portland cement %

Chemical composition					Mineral composition			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
64.60	23.60	4.98	3.60	2.40	45.16	33.18	9.02	9.27

1.2 木聚糖酶处理麦秸

根据文献^[9]以及肇东市日成酶制剂有限公司提供的相关资料,确定木聚糖酶最适温度和 pH 值,结果见表 2.

表 2 木聚糖酶处理麦秸的条件
Table 2 Xylanase pretreatment conditions of wheat straw

Temperature/℃	Time/h	pH value	Enzyme amount/(g·L ⁻¹)	Liquid ratio	Buffer solution
40	8	4.25	15	1:6	Citric acid-sodium citrate

木聚糖酶处理麦秸的过程:
(1)缓冲液的配置.确定试验用木聚糖酶的缓冲液 pH 值为 4.25.

(2)酶液的配置.先根据要处理的麦秸质量(m_s)和液比(L),计算出缓冲液的质量(m_H),再根据缓冲液的质量和酶用量(K)计算所需酶制剂的质量(m_M),计算式见式(1).根据计算结果,称量酶制剂和缓冲液,将称量好的酶制剂溶入定量的缓冲液中配置成需要的酶液.

$$m_H = m_s \times L, m_M = m_H \times K \quad (1)$$

(3)酶处理麦秸.称取定量的麦秸,放入反应容器中,用压力喷壶将定量的酶液均匀地喷洒在麦秸上,以保证麦秸与酶液的接触均匀充分.将反应容器放入 40℃恒温箱中,8 h 后用清水将麦秸冲洗干净,并在 70℃下将麦秸干燥至含水率为 8%~10%,备用.

1.3 水泥水化热测定

硅酸盐水泥拌水后发生一系列物理变化和化学变化,并释放出大量的热,通过检测麦秸与水泥混合体系水化放热,可评价麦秸对水泥水化进程的影响.本文中采用实验室自制水化热测定仪测定并记录 49 h 内 5 种混合体系的水化放热,包括:纯水泥体系 A;未处理麦秸与水泥混合体系 B;经过木聚糖酶处理麦秸与水泥的混合体系 C;木聚糖酶处理麦秸后的酶处理液与水泥的混合体系 D;木聚糖酶原液与水泥的混合体系 E.试验时将 200 g 的水泥按照 $m(\text{水泥}):m(\text{麦秸}):m(\text{水})=200:15:90.5$ 的质量比^[10]装入聚乙烯袋,迅速混合搅拌均匀后放入保温瓶中,然后迅速将热电偶插入混合体系中,密封保温

瓶,开启微机记录仪记录混合体系温度随时间的变化。

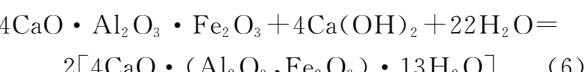
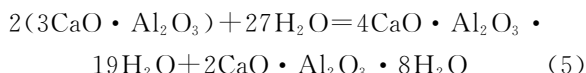
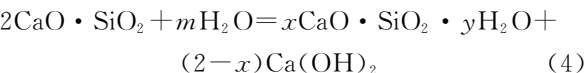
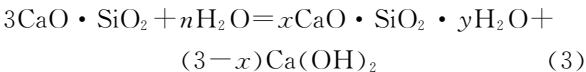
本文参考 Hachmi 等^[10]提出的评价方法,选用麦秸与水泥混合物适合系数(C_A)为评定指标,其计算方法见式(2):

$$C_A = (A_{wc}/A_{nc}) \times 100\% \quad (2)$$

其中: A_{wc} 为混合物水化开始后在 24 h 内的水化放热量,即室温与水化曲线所围面积, $h \cdot ^\circ C$; A_{nc} 为纯水泥水化开始后在 24 h 内的水化放热量, $h \cdot ^\circ C$ 。

1.4 水泥化学结合水量测定

硅酸盐水泥各熟料的水化反应式为:



水泥、麦秸、水按 200:15:90.5 的质量比在聚乙烯袋中混合后密封,置于恒温恒湿养护箱中养护,到达规定龄期后用无水乙醇浸泡终止其水化.测试时用研钵将水泥块研制成粉末状,在烘箱中 105 $^\circ C$ 下干燥 2 h 以除去自由水,然后在马弗炉中 950 $^\circ C$ 下灼烧至恒重,扣除未水化水泥在该温度下的烧失量,求得化学结合水量.化学结合水量 W_n 按式(7)

计算:

$$W_n = [(m_1 - m_2)/m_2 - W_m] \times 100\% \quad (7)$$

式中: m_1, m_2 分别为硬化水泥灼烧前、后的质量,g; W_m 为新鲜水泥烧失量,%.

本文对 5 种混合体系中水泥的化学结合水量进行测定及对比分析。

1.5 水泥水化 XRD 分析

水泥的水化过程是复杂的物理变化和化学变化过程,主要反应物包括水泥熟料($C_3S, \beta-C_2S, C_3A, C_4AF$)和硫酸钙,主要产物是 $Ca(OH)_2$, 水化硅酸钙(C-S-H)和钙矾石($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4$). 水化反应过程是反应物逐渐减少、产物逐渐增多的过程,因此可以对同一批试样进行 XRD 检测,通过比较不同试样中同物相的衍射峰强度来比较各试样水化进程的快慢^[11]. 本文主要对木聚糖酶处理前后麦秸与水泥混合体系中水泥与纯水泥的 XRD 谱图进行了对比分析。

用无水乙醇浸泡硬化的水泥浆体,终止其水化,将其粉碎成粉末后,在 40 $^\circ C$ 下干燥,用 XRD 检测,检测角度为 5 $^\circ \sim 65^\circ$,扫描速度为 4 ($^\circ$)/min.

1.6 麦秸水泥板的制造工艺

采用冷压法制备麦秸水泥板.选用的麦秸尺寸为 0.6~2.0 mm(混合麦秸碎料),水灰比为 0.45,灰桔比为 0.4,铺装成型后冷压 4 h,自然养生 28 d,最终含水率小于 12%.工艺见图 1.

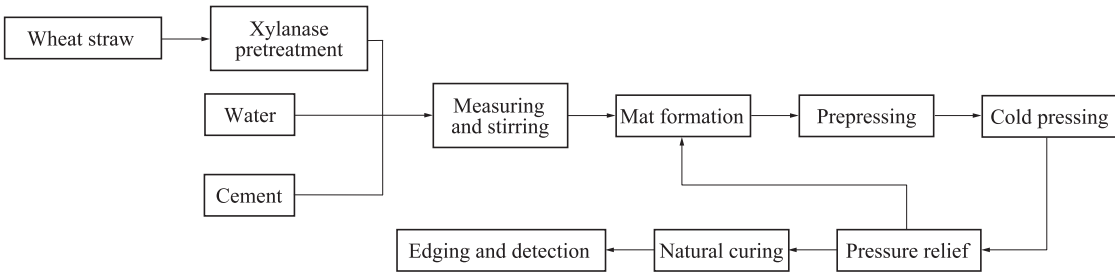


图 1 冷压法制造麦秸水泥板
Fig. 1 Wheat straw-cement board produced by cold pressing

2 试验结果及讨论

2.1 木聚糖酶预处理对麦秸/水泥体系水化热的影响

图 2,表 3 分别为 5 种混合体系的水化热测定结果及适合系数.由图 2 和表 3 可知,麦秸加入后水泥水化峰值温度显著降低,由 42.5 $^\circ C$ 降至 23.5 $^\circ C$, C_A 降低到 30.49%,可见麦秸的加入在很大程度上影响了水泥的水化;木聚糖酶处理后麦秸与水泥混

合体系(C)的水化峰值温度 T 上升到 28.5 $^\circ C$, C_A 上升到 50.04%,麦秸与水泥的相适性得到了改善,这可能是由于经木聚糖酶处理后,麦秸中部分木聚糖分解溶出,减少了麦秸在水泥碱性环境中低聚糖的溶出量,从而减弱了麦秸对水泥水化过程的阻碍作用,改善了两者的相适性;酶处理液与水泥混合体系(D)的 $T(24.5^\circ C)$ 和 $C_A(26.44\%)$ 都接近于未处理麦秸与水泥组成的混合体系(B),证实了木聚糖酶可以将阻碍水泥水化的成分溶出的推测;木聚糖

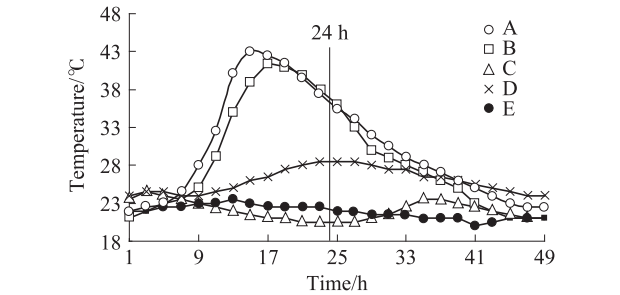


图 2 加入麦秸及木聚糖酶处理对水泥水化温度的影响
Fig. 2 Influence of wheat straw and xylanase pretreatment on hydration temperature of cement

表 3 各混合体系的适合系数

Table 3 Compatibility factor(C_A) of each mixture

Mixture	A	B	C	D	E
Peak temperature/°C	42.5	23.5	28.5	24.5	41.5
C_A /%	100	30.49	50.04	26.44	88.24

酶原液与水泥混合体系(E)的 $T(41.5\text{ }^{\circ}\text{C})$ 和 $C_A(88.24\%)$ 都接近纯水泥体系(A),从而排除了混合体系 B 中酶液本身影响水泥水化的可能性.

2.2 木聚糖酶预处理对麦秸/水泥体系水化程度的影响

由反应式(3)~(6)可知,伴随水泥水化反应的进行,水泥浆体中的化学结合水量随水化产物的增多和水化程度的提高而增大,因此可通过测定并比较各混合体系中水泥的化学结合水量来评价木聚糖酶处理对麦秸/水泥体系水化进程的影响.

表 4 为 28 d 内各混合体系水泥水化结合水量.由表 4 可以看出,未处理麦秸、木聚糖酶预处理麦秸和酶处理液与水泥混合后制得的 3 种混合体系中,在 7 d 龄期前水泥的化学结合水量都较低,表明麦秸的加入对水泥 7 d 内的水化进程影响较严重;相对于未处理麦秸,木聚糖酶预处理麦秸与水泥混合体系(C)中水泥的化学结合水量明显增加,表明木聚糖酶预处理可减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用;酶处理液与水泥混合体系(D)中,水泥的化学结合水量也较低,表明木聚糖酶溶解出了麦秸中对水

表 4 28 d 内各混合体系水泥水化结合水量

Table 4 Bonding water content of each mixture in 28 d

Mixture	Bonding water content/%						
	1 h	3 h	6 h	1 d	3 d	7 d	28 d
A	0.76	1.01	1.50	2.40	6.18	9.55	16.99
B	1.17	1.20	1.24	1.32	1.46	1.55	5.99
C	0.93	1.01	1.01	1.18	1.35	3.29	7.72
D	1.12	1.38	1.51	1.65	1.70	2.06	15.89
E	1.18	1.30	1.53	1.53	4.30	8.84	16.66

泥水化有阻碍作用的物质(木聚糖等低聚糖);酶液与水泥组成的混合体系(E)中,水泥的化学结合水量与纯水泥没有明显差距,从而排除了酶液本身对水泥水化有阻碍作用的可能性.该结果与 2.1 小节中的结论具有很好的一致性.

2.3 木聚糖酶预处理对麦秸/水泥体系物相结构的影响

图 3 为不同水泥混合体系水化 3,28 d 时的 XRD 图.

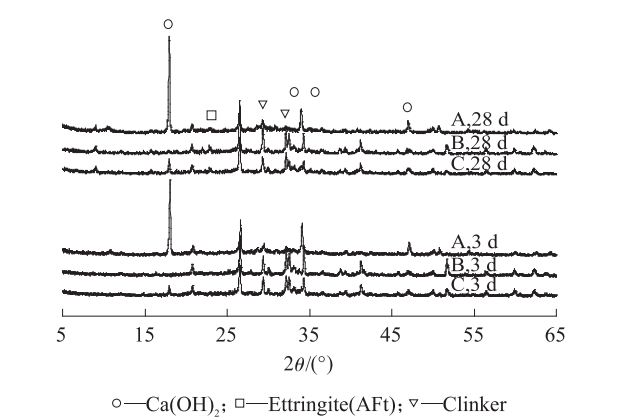


图 3 水泥浆体 3,28 d 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectra of cement paste in 3,28 d

由图 3 可知,龄期为 3,28 d 时,与纯水泥体系 A 相比,混合体系 B 中的水泥熟料(C_2S, C_3S)衍射峰强度较大,生成物 $Ca(OH)_2$ 的衍射峰强度很弱,说明麦秸的加入对水泥的水化有强烈的阻碍作用,这可能是由于麦秸在水泥的碱性环境中有大量低聚糖溶出,低聚糖与水泥水化生成的钙离子在水泥颗粒表面形成一层络合物,阻碍了水与水泥颗粒的接触,从而抑制了水泥熟料(C_2S, C_3S)的水化;混合体系 B,C 的 XRD 谱图区别并不明显,但两者相比,混合体系 C 中水泥熟料衍射峰强度稍小,生成物 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度明显较大,表明木聚糖酶预处理麦秸可在一定程度上减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用,这主要是木聚糖酶将麦秸中的一部分木聚糖降解,并通过冲洗工艺除去了降解产物,从而减少了麦秸在水泥碱性环境中低聚糖的溶出量,进而减弱了其对水泥水化的阻碍作用.3 种体系中钙矾石的衍射峰弱且变化不明显,不便于对比分析.

2.4 木聚糖酶预处理对麦秸水泥板性能的影响

表 5 为木聚糖酶预处理对麦秸水泥复合材性能的影响.其中:MOR 为静曲强度;24 h MOR 为室温条件下试件在水中浸泡 24 h 后的静曲强度;MOE 为弹性模量;IB 为内结合强度;TS(24 h)为室温条件下试件在水中浸泡 24 h 后的吸水厚度膨胀率.

表 5 木聚糖酶预处理对麦秸水泥复合材性能的影响

Table 5 Influence of xylanase pretreatment on properties of wheat straw-cement board

Cement board	MOR/ MPa	24 h MOR/ MPa	MOE/ MPa	IB/ MPa	TS (24 h)/%
Wheat straw (untreated)- cement board	7.2	5.4	3 412	0.29	1.78
Wheat straw (xylanase pretreated)- cement board	9.7	8.2	3 848	0.37	1.47

由表 5 可知,由木聚糖酶预处理麦秸制备的麦秸水泥板的各项性能均优于由未处理麦秸制备的麦秸水泥板,表明用木聚糖酶来处理麦秸,可减少麦秸在水泥水化过程中低聚糖的溶出量,减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用,进而提高麦秸水泥板的各项性能。

3 结论

(1)麦秸对水泥水化有很强的阻碍作用,会降低水泥水化峰值温度和适合系数,减少水泥水化结合水量;通过木聚糖酶预处理麦秸,可以提高上述 3 种指标,减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用。

(2)木聚糖酶在预处理麦秸的过程中,可将麦秸中部分木聚糖溶出,减少麦秸在水泥碱性环境中低聚糖的溶出量,进而减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用。

(3)木聚糖酶处理前后麦秸与水泥混合浆体的 XRD 谱图无明显区别,但它们与纯水泥体系中水泥熟料(C₂S、C₃S)和水化产物(Ca(OH)₂)衍射峰强度的对比分析结果,与水化热和水泥化学结合水量的测定结果具有很好的一致性。

(4)由木聚糖酶预处理麦秸制备的麦秸水泥板各项性能优于由未处理麦秸制备的麦秸水泥板,表明通过木聚糖酶处理后,可减弱麦秸对水泥水化的阻碍作用,有助于提高麦秸水泥板的各项性能。

参考文献:

[1] SAVASTANO JR H, WARDEN P G, COUTTS R S P. Potential of alternative fiber cements as building materials for developing areas[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(6):585-592.

[2] ROMA JR L C, MARTELLO L S, SAVASTANO JR H. Evaluation of mechanical, physical and thermal performance of cement-based tiles reinforced with vegetable fibers[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(4):668-674.

[3] AGOPYAN V, SAVASTANO JR H, JOHN V M, et al. Developments on vegetable fibre-cement based materials in Sao Paulo, Brazil: An overview[J]. Cement & Concrete Composites, 2005, 27(5):527-536.

[4] 徐兰英,王厚军,王春明. 麦秸-水泥相适性及水泥刨花板制作的研究[J]. 林业科技, 2002, 27(2):41-44.

XU Lan-ying, WANG Hou-jun, WANG Chun-ming. Study on the straw-cement suitability and manufacturing for wood-cement board[J]. Forestry Science and Technology, 2002, 27(2):41-44. (in Chinese)

[5] SOROUSHIAN P, AOUDI F, CHOWDHURY H, et al. Cement-bonded straw board subjected to accelerated processing[J]. Cement & Concrete Composites, 2004, 26(7):797-802.

[6] 刘一星,韩景泉,张显权,等. 水泥基麦秸碎料复合材的制备工艺研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(3):369-374.

LIU Yi-xing, HAN Jing-quan, ZHANG Xian-quan, et al. Preparation process of cement-bonded wheat straw composites[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(3):369-374. (in Chinese)

[7] YASUDA S, IMA K, MATSUSHITA Y. Manufacture of wood-cement boards(Ⅱ): Cement-hardening inhibitory compounds of hannoki (Japanese alder, *Alnus japonica* Steud.) [J]. Journal of Wood Science, 2002, 48(3):242-244.

[8] 叶良明,余学军,韩红,等. 高节竹和水泥混合物的水化特性[J]. 浙江林学院学报, 2002, 19(1):1-4.

YE Liang-ming, YU Xue-jun, HAN Hong. Hydration characteristics of phyllostachys prominens wood-cement-water mixtures[J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2002, 19(1):1-4. (in Chinese)

[9] 张一萍. 酶处理对麦秸表面润湿性能影响机理的研究[D]. 南京:南京林业大学, 2008.

ZHANG Yi-ping. Enzyme treatments affect surface wettability of wheat straw and research on the effect mechanism [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008. (in Chinese)

[10] HACHMI M, MOSLEM A A, CAMPBELL A G. A new technique to classify the compatibility of wood with cement[J]. Wood Science and Technology, 1990, 24(4):345-354.

[11] 杨淑珍,宋汉唐,谢荣. XRD 法研究水泥水化反应速度[J]. 分析测试学报, 1996, 15(5):73-76.

YANG Shu-zhen, SONG Han-tang, XIE Rong. XRD study of hydration rate of cement[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1996, 15(5):73-76. (in Chinese)