

温钰娟, 申哲民, 董 宇, 等. 农作物秸秆水热糖化及其残渣的综合利用[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(5): 269–271, 278.

# 农作物秸秆水热糖化及其残渣的综合利用

温钰娟, 申哲民, 董 宇, 刘婷婷

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 采用亚临界/超临界水解方法开展农作物秸秆水热糖化试验, 并考察了糖化残渣制备活性炭的性能。结果表明: 在 325 ℃、液固比 6 : 1 时, 秸秆水解产生的还原糖浓度较高, 为较优的水热糖化条件; 在活化温度 950 ℃、活化时间 60 min、液固比 3 : 1、浸渍时间 12 h 条件下, 利用糖化残渣制得的活性炭性能远远优于利用秸秆制得的活性炭性能。

**关键词:** 水热; 糖化; 秸秆; 残渣; 活性炭

**中图分类号:** S216.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2013)05–0269–03

随着能源需求日益增长和石油供应紧张的矛盾加剧, 以及全球环境压力的不断加大, 燃料乙醇正以其清洁、环保、可再生的特性越来越受到世界各国的普遍关注<sup>[1]</sup>。农作物秸秆分布广泛、来源丰富, 积极发展以秸秆类木质纤维素生物质为原料的生物燃料乙醇技术, 是解决燃料乙醇原料成本高、资源有限的根本出路<sup>[2]</sup>。由于秸秆等木质纤维原料的特殊物质结构和性质, 导致其在预处理和水解糖化过程与传统淀粉原料生产酒精工艺有较大差别, 存在的技术问题更为突出, 是目前阻碍木质纤维原料工业化生产燃料乙醇的主要因素, 也是相关领域研究的核心环节<sup>[3–6]</sup>。

近年来, 以水为溶剂的超临界流体反应技术被广泛研究。Sasaki 等研究了纤维素及其水解产物在超临界和亚临界水体中的反应, 发现即使没有催化剂的参与, 生物质的水解转化率仍相当高。水在亚临界条件下的特殊流体性质更有利于将稻草秸秆中的纤维素或半纤维素的氢键切断, 从而水解得到还原糖类物质<sup>[7–8]</sup>。目前国内外针对农作物秸秆水解糖化后的残渣综合利用的报道较少, 而是多将其作为燃料, 这势必会造成巨大的资源浪费<sup>[9]</sup>, 但有不少学者对以秸秆原料制备活性炭开展了大量研究<sup>[10–12]</sup>。本研究以农作物秸秆为原料, 考察不同反应条件下还原糖产量及其副产物糠醛的产生问题, 并在笔者以往的研究结果<sup>[13]</sup>基础上, 利用水解糖化后的残渣制备活性炭, 考察其吸附性能, 以期为农作物秸秆综合利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料、试剂、仪器

供试小麦秸秆、甘蔗渣、稻草秸秆、油菜秸秆取自江苏省

常州市礼嘉镇周边农田。将自然风干的秸秆用粉碎机粉碎为 20 目备用。

试剂: 氢氧化钠、无水葡萄糖、重铬酸钾、淀粉、磷酸、亚甲基蓝、氯化锌、硫代硫酸钠、碘化钾、碘、盐酸, 均为分析纯。

仪器: 永磁旋转搅拌高压釜 (GSHA–0.5 型), 威海鑫泰化工设备厂; 摇摆式中药粉碎机 (LK–400B 型), 浙江省温岭市创新药材器械厂; 紫外可见分光光度计 (UV–1600), 上海美谱达仪器有限公司; 电子分析天平 (FA1104A 型), 上海精天电子仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG–9053A), 上海一恒科学仪器有限公司。

### 1.2 试验装置

秸秆超临界水液化反应装置采用威海鑫泰化工设备厂生产的 GSHA–0.5 型永磁旋转搅拌高压釜。反应容积为 0.5 L, 最高使用温度为 450 ℃, 最高工作压力为 35 MPa, 磁力搅拌器最高转速为 1 500 r/min (图 1)。

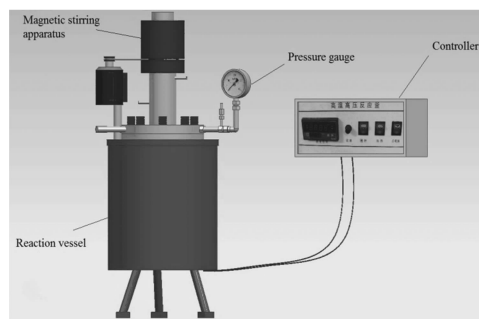


图1 反应釜结构

活性炭制备装置: 原料经浸渍烘干后放入耐高温的坩埚中, 送入管式炉内, 在氮气保护条件下进行炭化、活化 (图 2)。

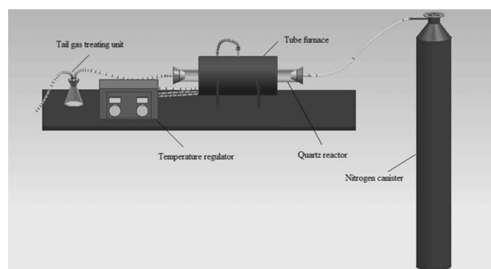


图2 活性炭的制备装置

收稿日期: 2012–10–23

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 21177083); 国家水专项 (编号: 2009ZX07101–015); 江苏省科技支撑计划 (编号: BE2011199)。

作者简介: 温钰娟 (1987—), 女, 安徽巢湖人, 硕士研究生, 研究方向为生物质资源化。Tel: (021) 54741065; E-mail: wenyujuan1987@126.com。

通信作者: 申哲民, 博士, 教授, 研究方向为生物质资源化。Tel: (021) 54741065; E-mail: zmshen@sjtu.edu.cn。

### 1.3 方法

**1.3.1 水热糖化** 分别称取 30 g 已粉碎至 20 目的秸秆置于反应釜中,按照不同的固液比向反应釜中加入一定量蒸馏水,密闭反应釜后设定不同温度对反应釜加热,将反应釜内搅拌速度设定为 80 r/min,当升到所需反应温度时即停止加热,待冷却至室温时打开反应釜取出液化产物。

采用碘量法<sup>[13]</sup>测定反应液化产物中的还原糖含量。

还原糖浓度计算公式如下:

$$C_{C_6H_{12}O_6} = (2C_{I_2} V_{I_2} - C_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}) \times M_{C_6H_{12}O_6} / 2$$

式中: $C_{C_6H_{12}O_6}$ 为还原糖浓度; $C_{I_2}$ 为  $I_2$  标准溶液浓度; $V_{I_2}$ 为  $I_2$  标准溶液体积; $V_{Na_2S_2O_3}$ 为  $Na_2S_2O_3$  浓度; $C_{Na_2S_2O_3}$ 为消耗  $Na_2S_2O_3$  的体积。

**1.3.2 活性炭制备** 将不同种类的秸秆粉碎过 20 目,将秸秆糖化残渣在 105 ℃ 烘箱中放置 6 h。称取一定量残渣,按不同固液比加入不同体积的 20% 磷酸溶液,搅拌均匀,浸渍一段时间后在烘箱中烘干,放入耐高温的坩埚中,送入管式炉内,在氮气保护条件下进行炭化、活化,反应结束后取出,用 70~80 ℃ 热水反复洗涤,直至洗涤液的 pH 值达到 6~7,烘干,研细,过 0.076 mm 筛,备用<sup>[14]</sup>。

活性炭吸附性能的测定参照 GB/T 12496.8—1999《木质颗粒活性炭试验方法——碘吸附值的测定》<sup>[15]</sup> 和 GB/T 12496.10—1999《木质活性炭试验方法亚甲基蓝吸附值的测定》<sup>[16]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 农作物秸秆水热糖化结果

**2.1.1 反应温度对农作物秸秆水热糖化的影响** 如图 3 所示,在液固比为 9:1 的条件下,考察不同反应温度对水解液中还原糖浓度的影响。从图 3 可以看出,随着反应温度的变化,不同秸秆水解液中还原糖浓度的变化趋势较为一致。在反应温度低于 325 ℃ 时,随着温度的上升,水解液中还原糖浓度呈上升趋势,温度达到 325 ℃ 时还原糖浓度最高,之后随着温度的升高,还原糖浓度呈下降趋势。

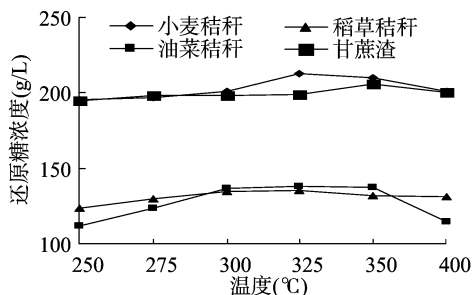


图3 反应温度对农作物秸秆水热糖化的影响

325 ℃ 左右为水的超临界温度,该温度下水的形态和性质发生变化,促进了秸秆中纤维素分解为还原性糖类,但随着温度的进一步升高,还原糖分解速率超过了纤维素分解速率,从而造成还原糖浓度的降低。从图 3 还可以看出,不同秸秆生成的还原糖浓度有高低之分,这与不同秸秆的成分与结构不同有很大关系,本研究中 4 种秸秆的纤维素含量不同,此外秸秆结构差异造成水解难易程度不同,从而造成还原糖浓度有所差异。

**2.1.2 液固比对农作物秸秆水热糖化的影响** 如图 4 所示,在反应温度为 325 ℃ 条件下,考察不同液固比对水解液中还原糖浓度的影响。从图 4 可以看出,随着液固比的变化,各类型秸秆水解液中还原糖浓度的变化也呈一致的变化趋势。当液固比在 6:1 以内时,随着液固比的增大,水解液中还原糖浓度呈上升趋势;当液固比达到 6:1 时还原糖浓度最高;之后随着液固比的进一步增大,还原糖浓度开始呈下降趋势。

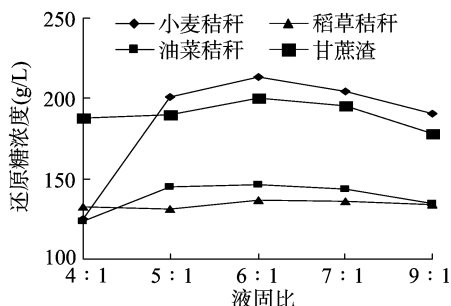


图4 液固比对农作物秸秆水热糖化的影响

秸秆在亚临界/超临界条件下发生的反应主要包括水解、脱水、热解过程。当反应物的液固比较小时,参与反应的水溶液较少,秸秆不能充分与其接触,水溶液中电离产生的氢自由基无法与秸秆充分接触,无法有效发挥其作为催化剂的效用,因而不利于秸秆发生水解反应,从而不能充分转化成多聚糖和纤维多糖,产生的还原糖浓度较低。而当液固比较大时,纤维多糖脱水产生的葡萄糖又经水解转化成小分子的糠醛、乙醇醛、甘油醛等,因此须选择合适的液固比才能达到较优的还原糖转化效率。

### 2.2 利用农作物秸秆及其糖化残渣制备活性炭的结果

为了进一步探讨秸秆糖化残渣制备活性炭的可行性,本研究分别采用秸秆原料和糖化残渣制备活性炭,并对其吸附性能进行分析。首先选择稻草秸秆为原料,分别考察活化温度、时间、浸渍时间、液固比等单因素对活性炭吸附性能的影响。

**2.2.1 活化温度的影响** 碘吸附值和亚甲基蓝吸附值反映了活性炭微孔和中孔的数量。图 5 给出了液固比 3:1、活化时间 60 min、浸渍时间 12 h 条件下活化温度对活性炭吸附性能的影响。在 950 ℃ 时,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均达到最大值,之后随着温度的升高,活性炭的吸附效果呈下降趋势。秸秆残渣的炭化程度是由活化温度所决定,温度较高时其炭化程度较彻底,但当超过适宜温度时,温度过高又会破坏其内部孔隙结构,导致其吸附性能降低,因此活化温度对活性炭的吸附性能影响较大。

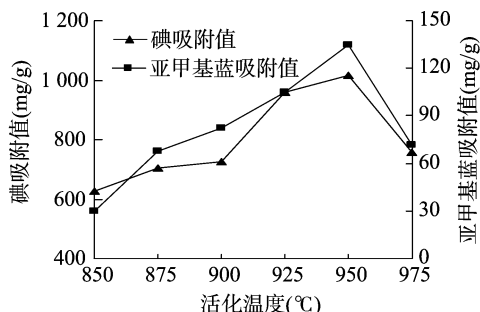


图5 活化温度对活性炭碘吸附值和亚甲基蓝吸附值的影响

2.2.2 液固比的影响 图6给出了活化时间60 min、活化温度950 ℃、浸渍时间12 h条件下液固比对活性炭吸附性能的影响。当液固比由2:1增加到5:1时,活性炭的吸附性能呈先增后减的趋势。如液固比较低,固液接触不够,对活性炭孔隙的形成产生消极影响;另一方面,如液固比过大在一定程度上会减少秸秆残渣中活性炭的产量,原因是过量添加磷酸致使残渣与磷酸反应生成灰分,形成硅磷酸盐及其他盐分,从而也会影响活性炭吸附性能。

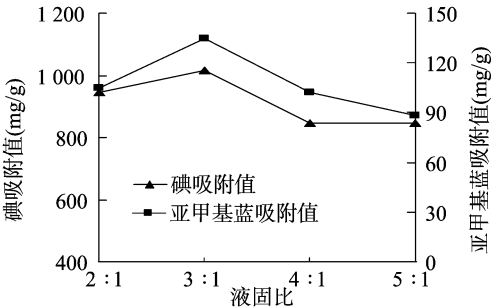


图6 液固比对活性炭碘吸附值和亚甲基蓝吸附值的影响

2.2.3 浸渍时间的影响 图7给出了液固比3:1、活化温度950 ℃、活化时间60 min条件下浸渍时间对活性炭吸附性能的影响。浸渍时间影响磷酸对残渣内部的侵入程度,在浸渍阶段磷酸被引入秸秆残渣内部,对活性炭的形成和性能起到了两方面作用:一方面,它会削弱粒子膨胀、产生水解及一些内部结构后续的偏提取技术;另一方面,磷酸侵占了一定体积,抑制了处于加热状态粒子的收缩,因此在炭化后清洗掉活性炭内部的酸,会留下孔状结构。浸渍时间过短,则入侵程度不够,无法形成适宜的孔状结构;浸渍时间过长又会破坏形成的孔状结构。由图7可以看出,浸渍时间为12 h时所制备的活性炭吸附性能最优。

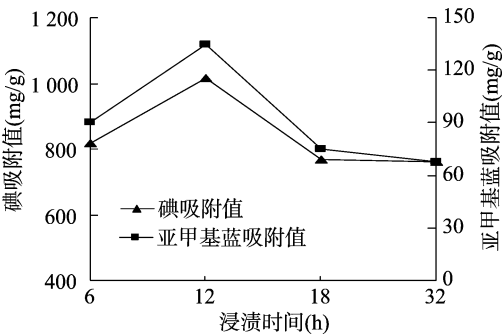


图7 浸渍时间对活性炭碘吸附值和亚甲基蓝吸附值的影响

2.2.4 活化时间的影响 图8给出了液固比3:1、活化温度950 ℃、浸渍时间12 h条件下活化时间对活性炭吸附性能的影响。由图8可以看出,当活化时间低于60 min时,随着活化时间的增加,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值逐渐上升;当活化时间为60 min时,活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均达到最大值;之后随着活化时间的进一步延长,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值逐渐下降,活性炭吸附能力下降,这是因为随着活化时间延长,反应不断进行,会对内部已经成型的孔状结构造成破坏。同时在酸性环境中,可能发生生物大分子的脱水和分配。据推测,添加磷酸可能导致重组反应的发生,使得形成较大的结构单元,最终形成交联固体<sup>[15]</sup>。

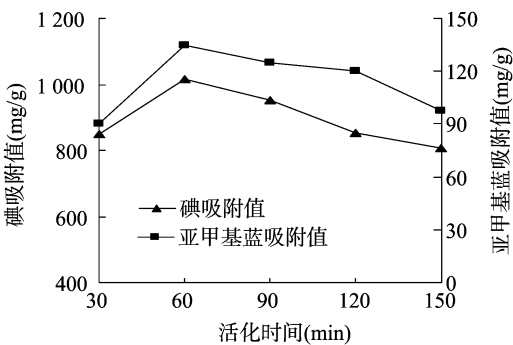


图8 活化时间对活性炭碘吸附值和亚甲基蓝吸附值的影响

2.2.5 秸秆残渣与秸秆原料制备的活性炭性能比较 由上述结果可以看出,活化温度、时间、浸渍时间、液固比均会对活性炭吸附性能产生较大的影响,在上述试验基础上,分别以秸秆原料和糖化后的残渣为原料,以20%磷酸为活化剂,在活化温度950 ℃、活化时间60 min、液固比为3:1、浸渍时间12 h下制备活性炭,比较秸秆原料和秸秆残渣制备的活性炭性能,结果见表1。

表1 不同秸秆及其残渣活性炭吸附特征			mg/g		
原料	碘吸附值	亚甲基蓝吸附值	原料	碘吸附值	亚甲基蓝吸附值
小麦秸秆	618.4	25.2	小麦秸秆残渣	1 066.4	112.8
油菜秸秆	586.6	21.4	油菜秸秆残渣	948.3	100.5
稻草秸秆	529.0	8.7	稻草秸秆残渣	1 014.7	135.0
甘蔗渣	626.3	29.3	甘蔗渣残渣	1 232.7	141.6

由表1可见,直接通过活化剂浸泡,然后炭化、活化的秸秆所制得活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值都不高。相较于秸秆原料制备的活性炭,经过亚临界/超临界水热后产生的秸秆残渣制备活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值有了较大提高,主要原因可能是经过亚临界/超临界水热处理后秸秆残渣的成分和结构均发生了很大变化,对于后续活化过程较为有利。由表1可见,甘蔗残渣所制备活性炭的最高碘吸附值高于1 200 mg/g,亚甲基蓝吸附值高于140 mg/g,该活性炭已具备很好的吸附性能,达到木质活性炭一级标准。

3 结论

本研究利用亚临界/超临界工艺进行秸秆的水解糖化,与常规秸秆处理方法相比,该方法具有反应迅速、操作简单、环境友好等优点。与超临界水相比,该反应具有较低的操作温度和压力,从而减少能耗和降低对设备的性能要求,具备更广泛的应用空间。本研究采用化学活化的方法将上述秸秆糖化的残渣制备成活性炭,使秸秆得到充分利用,减少了废弃物排放,并且提高了经济效益。

研究表明,当亚临界/超临界水解温度达到325 ℃左右,液固比为6:1时,秸秆水解产生的还原糖浓度较高,为120~215 g/L。在20%磷酸、活化温度950 ℃、活化时间60 min、液固比3:1、浸渍时间12 h条件下,利用秸秆糖化残渣制得的活性炭性能远远优于利用秸秆原料制得的活性炭性能,其制备活性炭的最高碘吸附值高于1 200 mg/g,亚甲基蓝

2.3 正交试验结果与分析

单因素试验确定了以 300 r/min 的振荡速度为辅助浸提条件、正交因素水平(表 2)及  $L_9(3^4)$  正交试验设计。 $L_9(3^4)$  正交试验结果与分析见表 3 和表 4。

表 2 杏鲍菇多糖提取正交试验因素水平

水平	因素		
	A:料液比 (g : mL)	B:浸提温度 (℃)	C:浸提时间 (h)
1	1 : 20	70	0.5
2	1 : 30	80	1.0
3	1 : 40	90	1.5

表 3 杏鲍菇多糖提取正交试验方案及结果

编号	因素				粗多糖得率 (%)
	A	B	C	D(空列)	
1	1	1	1	1	32.63
2	1	2	2	2	30.83
3	1	3	3	3	28.65
4	2	1	2	3	31.95
5	2	2	3	1	29.23
6	2	3	1	2	31.99
7	3	1	3	2	28.93
8	3	2	1	3	30.97
9	3	3	2	1	29.37
$k_1$	30.70	31.17	31.86	30.41	
$k_2$	31.06	30.34	30.72	30.58	
$k_3$	29.76	30.00	28.94	30.52	
R	1.30	1.17	2.92	0.17	

正交试验的极差和方差分析结果表明,在振荡速度一定的条件下,浸提时间对粗多糖提取的影响最大,其次是料液比和浸提温度,主次关系依次是浸提时间 > 料液比 > 温度。

2.4 验证性试验结果分析

以振荡频率 300 r/min、料液比 1 g : 30 mL、浸提温度 70 ℃、浸提时间 0.5 h 为条件进行验证性试验,结果粗多糖的提取率为 33.55%,高于正交试验中的 9 个试验组。

(上接第 271 页)

吸附值高于 140 mg/g,达到木质活性炭一级标准。

参考文献:

[1]柳羽丰,王滨生,王佳祥. 非粮燃料乙醇发展综述[J]. 化学工程师,2009(7):53-55.  
[2]吴创之,马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.  
[3]Galbe M,Zacchi G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production[J]. Advances in Biochemical Engineering Biotechnology,2007,108:41-65.  
[4]Sun Y,Cheng J J. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermuda-grass for ethanol production[J]. Bioresource Technology,2005,96(14):1599-1606.  
[5]张鑫,刘岩. 木质纤维素原料预处理技术的研究进展[J]. 节能与环保,2005(3):19-21.  
[6]辛芬,陈汉平,王贤华,等. 木质纤维素生物质生产乙醇的预处理技术[J]. 能源工程,2006(3):24-28.  
[7]Sasaki M,Kabyemela B,Malaluan R,et al. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water[J]. The Journal of Supercritical

表 4 杏鲍菇多糖提取正交试验方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
料液比	2.711	2	1.356	58.315	*
提取温度	2.160	2	1.080	46.465	*
提取时间	13.049	2	6.524	280.683	**
误差	0.046	2	0.023		

注: $F_{0.05(2,2)}=19.00$ , $F_{0.01(2,2)}=99$ ,\*表示 $P<0.05$ ,\*\*表示 $P<0.01$ 。

3 结论

水浴振荡提取杏鲍菇试验的结果表明,振荡速度对粗多糖得率有显著影响,在所研究的范围内,随着转速的增加,糖释放量增加。

在振荡转速一定的条件下,浸提温度、浸提时间、料液比对水浸提粗多糖均有影响。其最佳条件是振荡转速 300 r/min,料液比 1 g : 30 mL,浸提温度 70 ℃,浸提时间 0.5 h。与传统的水浸提方法相比,在相同的浸提时间、浸提温度、料液比的条件下,该试验会获取更多的粗多糖。说明正交试验所优选的杏鲍菇粗多糖提取方法稳定可行。

参考文献:

[1]郭金龙,陈有君,孙国琴,等. 苯酚-硫酸法测定杏鲍菇多糖方法的研究[J]. 食品科学,2008,29(12):555-558.  
[2]高娟娟,梁安慧,阳敏,等. 超声波对杏鲍菇多糖提取率影响试验[J]. 食用菌,2005,27(6):49-50.  
[3]杜敏华,田龙. 微波辅助法提取杏鲍菇多糖研究[J]. 食品科技,2007(3):117-119.  
[4]孟思,刘晓宇,李信辉,等. 杏鲍菇粗多糖提取工艺研究[J]. 食品科学,2007,28(9):141-144.  
[5]朱月,毕晓丹,赵雪梅. “洛阳红”牡丹多糖提取条件的研究[J]. 北方园艺,2011(4):149-151.  
Fluids,1998,13(1-3):261-268.  
[8]Sasaki M,Zhen F,Fukushima Y,et al. Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2000,39(8):2883-2890.  
[9]程贤甦,刘晓玲. 玉米秸秆发酵残渣中木质素的分离与性质研究[J]. 现代化工,2006(增刊):99-100.  
[10]崔春霞,司崇殿,郭庆杰. 麦秸活性炭的制备及脱色性能[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版,2010,31(1):42-46.  
[11]邓辉,查志华,张根林,等. 氯化锌活化棉杆制备活性炭及孔结构表征[J]. 石河子大学学报:自然科学版,2009,27(6):760-763.  
[12]韩彬,薛罡,荣达,等. 稻草秸秆基活性炭对苯酚和亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(7):3196-3199.  
[13]陈晓红. 碘量法测定葡萄糖含量微型实验研究[J]. 光谱实验室,2006,23(6):1265-1266.  
[14]董宇,申哲民,雷阳明,等. 亚临界水解预处理稻草秸秆制备活性炭及表征[J]. 环境科学,2012(5):1753-1759.  
[15]El-Hendawy A N A,Samra S E,Girgis B S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2001,180(3):209-221.