

王凤学,王春明,钟超,等. 固体碱预处理小麦秸秆对厌氧消化的影响[J]. 江苏农业科学,2015,43(5):328-331.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.107

固体碱预处理小麦秸秆对厌氧消化的影响

王凤学¹, 王春明¹, 钟超¹, 黄凡¹, 贾红华¹, 韦萍¹, 赵印²

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 211816; 2. 河南天冠企业集团有限公司, 河南南阳 473003)

摘要:采用浸渍法制备 $K_2CO_3-Al_2O_3$ 负载型固体碱, 研究秸秆经固体碱预处理后木质素脱除率的变化及木质素脱除后对后期产甲烷量的影响。结果表明: 当反应温度为 170 ℃、反应时间 5 h、固液比为 1 g : 20 mL、固固比 1 g : 20 mL 时, 木质素脱除率较高, 达 50% 左右。秸秆碱处理后的日产气量、总产气量均高于未处理过的秸秆, 并且发酵过程中固体碱用量较少。

关键词: 秸秆; 木质素; 沼气

中图分类号: Q539⁺.3; S216.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2015)05-0328-03

随着经济的快速发展, 煤炭、石油等资源日益减少, 仅依靠有限的化石能源已经不能满足经济发展的需要^[1]。我国生物质资源丰富, 每年产生的生物质总量约 50 亿 t, 其中秸秆资源尤其丰富^[2]。作为重要的可再生资源, 秸秆的能源化、资源化利用具有重要的战略意义。秸秆的主要成分包括纤维素、半纤维素、木质素^[3-6]。木质素在植物细胞壁中与纤维素、半纤维素等碳水化合物结合在一起形成木质素-碳水化合物联合体 (lignin-carbohydrate complexes, LCC)^[7]。LCC 的生物降解率较低, 因此, 破坏 LCC 中的木质素结构是提高木质纤维原料生物降解能力的重要途径之一。目前, 木质纤维素预处理方式主要包括碱处理、酸处理、蒸汽爆破、湿式氧化、生物降解处理等几种, 其中碱处理方式应用最多且已实现规模化应用。固体碱催化剂具有可循环使用、环境友好、无腐蚀、高选择性、高催化活性等特点。研究表明, 固体催化剂的碱性有着特殊的催化作用。本研究将固体碱用于秸秆预处理, 考察了碱处理前后秸秆结构的变化, 并初步开展了固体碱预处理秸秆的厌氧发酵研究, 旨在为木质纤维原料的资源化利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 固体碱的制备

称取一定量的 Al_2O_3 粉末置于马弗炉中煅烧。煅烧完成后准确称取一定量的 K_2CO_3 粉末置于 50 mL 烧杯中并加入一定量的水使其溶解, 待完全溶解后向其中加入煅烧好的 Al_2O_3 粉末, 边加边搅拌, 搅拌 3 h 后静置一段时间, 过滤烘干。将烘干的固体碱放入马弗炉中煅烧, 煅烧完成后取出备用。

收稿日期: 2014-06-03

基金项目: 国家“863”计划 (编号: 2012AA021405); 车用生物燃料技术国家重点实验室开放课题 (编号: 2013024); 广西壮族自治区科学技术研究与技术开发计划 (编号: 桂科重 1348004-4)。

作者简介: 王凤学 (1989—), 女, 硕士研究生, 从事生物能源研究。

E-mail: wangfengxue0725@163.com。

通信作者: 贾红华, 副教授, 从事生物能源研究。E-mail: hhjia@njtech.edu.cn。

1.2 秸秆中木质素含量测定

准确称取过 40 目筛的秸秆若干, 加入 72% 硫酸搅拌均匀后于室温下静置 2 h, 随后将其转移至锥形瓶中, 加入一定量的水使其混合均匀, 回流 2 h 后进行抽滤, 得到秸秆残渣, 烘干称质量。重复 3 次取平均值, 得到原秸秆中木质素含量。

1.3 固体碱预处理秸秆的研究

考察温度、时间、固液比、固固比等几个因素对木质素脱除率的影响。准确称取 2 g 秸秆若干份, 分别加入反应釜中, 按固液比 (g : mL) 1 : 10、1 : 15、1 : 20、1 : 25、1 : 30, 固固比 (g : g) 1 : 10、1 : 15、1 : 20、1 : 25、1 : 30 向每个反应釜中分别加入去离子水、无水乙醇、 $K_2CO_3-Al_2O_3$ 固体碱, 搅拌均匀后分别置于 110、130、150、170、190 ℃ 油浴中反应 1、3、5、7、9 h, 取烘干后的秸秆 0.5 g 置于研钵中, 加入 72% 硫酸搅拌均匀, 于室温下静置 2 h, 随后将其转移至锥形瓶中, 加入去离子水使其混合均匀, 回流 2 h 后抽滤烘干。木质素脱除率计算公式如下:

$$\text{脱除率} = \frac{m_1 \times n - 2 \times m_2 \times (m_3 - m_4)}{m_1 \times n} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 响应面试验

为了优化反应条件, 在单因素试验基础上根据中心组合 (Box-Behnken) 试验设计原理, 采用响应面分析法^[8-9], 获得多元二次线性回归方程, 以木质素脱除率为响应值作响应面、等高线, 得到最优反应条件。

1.5 发酵产甲烷试验^[10-11]

用 1 000 mL 锥形瓶模拟厌氧发酵装置, 分别取未处理过及碱处理过的秸秆若干, 加入适量沼液, 调节氮碳比, 用橡胶塞密封。试验开始时, 向反应器中充入氮气以驱赶其中的空气, 密封后放入 37 ℃ 恒温水浴锅中培养, 对比相同周期内的日产气量、总产气量。

2 结果与分析

2.1 原秸秆与碱处理过的秸秆光谱学分析

由图 1 可知, 经过固体碱处理后的秸秆其内部结构有所改变, 这可能是由于固体碱中的氢氧根破坏了纤维素、半纤维素、木质素之间的连接键, 并使部分木质素、纤维素、半纤维素

得以分离或分解,而且还使细胞膨胀、结构疏松。

原秸秆 碱处理过的秸秆

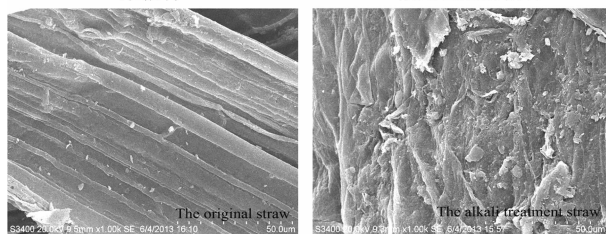


图1 原秸秆、碱处理过的秸秆扫描电镜图

2.2 反应温度对木质素脱除率的影响

在反应时间、固液比、固固比等因素恒定的条件下,考察反应温度对木质素脱除率的影响,将反应温度分别设定为 110、130、150、170、190 ℃ 进行试验。由图 2 可知,170 ℃ 时木质素脱除率较高,达 49.70%,随后木质素脱除率趋于平缓。这可能是由于在本试验温度范围内,采用高温碱预处理破坏木质素、半纤维素的同时,部分纤维素被破坏,影响木质素降解。因此最适反应温度为 170 ℃。

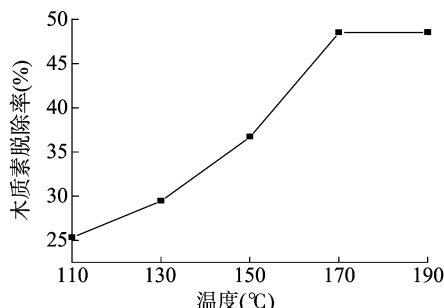


图2 反应温度对木质素脱除率的影响

2.3 反应时间对木质素脱除率的影响

在反应温度、固液比、固固比等因素恒定的条件下,考察反应时间对木质素脱除率的影响,将反应时间分别设定为 1、3、5、7、9 h 进行试验。由图 3 可知,3~5 h 内木质素脱除率增长幅度较大,最高达 48.53%。随着反应时间的延长,木质素脱除率虽然有所提高,但增加幅度较小,考虑到经济因素,选择反应时间为 5 h。

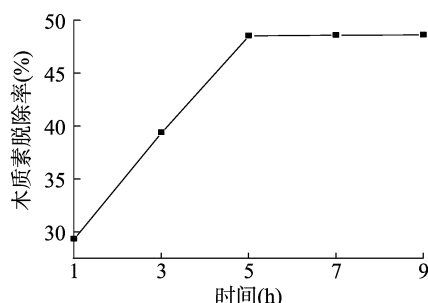


图3 反应时间对木质素脱除率的影响

2.4 固液比对木质素脱除率的影响

在反应温度、反应时间、固固比等因素恒定的条件下,考察固液比对木质素脱除率的影响,设定固液比(g:mL)分别为 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30。如图 4 所示,当固液比为 1 g:20 mL 时,木质素脱除率达 49.70%;当固液比为 1 g:10 mL 时,木质素脱除率较低;当固液比为 1 g:15 mL

时,脱除率有所上升;当固液比为 1 g:25 mL 时,木质素脱除率转而下降。其原因可能是预处理固体碱浓度过高或过低时,导致渗透压失衡,影响木质素的降解。因此最适固液比为 1 g:20 mL。

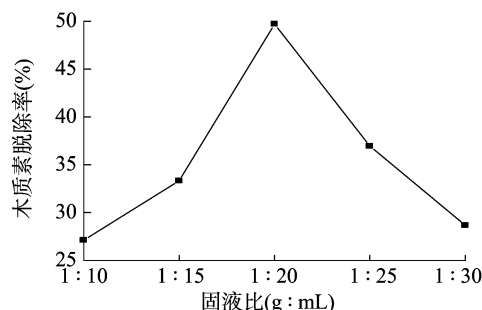


图4 固液比对木质素脱除率的影响

2.5 固固比对木质素脱除率的影响

在反应温度、反应时间、固液比等因素恒定的条件下,考察固固比对木质素脱除率的影响,设定固固比(g:g)分别为 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25。由图 5 所示,当固固比为 1 g:20 g 时,木质素脱除率最高。因此,最适固固比为 1 g:20 g。

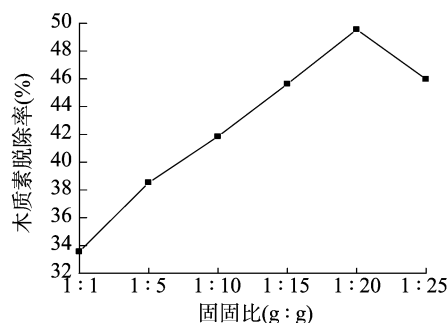


图5 固固比对木质素脱除率的影响

2.6 响应面分析

在单因素试验的基础上,根据响应面的试验设计原理,选取影响木质素脱除率的 4 个主要因素:温度、时间、固液比、固固比进行优化组合。试验因素水平见表 1,试验结果见表 2。

表 1 响应面设计方案

水平	温度(℃)	时间(h)	固液比(g:mL)	固固比(g:g)
-1	150	3	1:15	1:15
0	170	5	1:20	1:20
1	190	7	1:25	1:25

采用 SAS RSREG 程序对响应值与各因素进行回归拟合,得到回归方程:

$$\begin{aligned} \text{木质素脱除率} = & 49.53 + 6.24 \times A - 0.077 \times B - 0.27 \times C - \\ & 0.16 \times D - 1.85 \times A \times B - 0.020 \times A \times C + 0.27 \times A \times D - \\ & 0.017 \times B \times C + 0.28 \times B \times D - 1.34 \times C \times D - 4.42 \times A^2 - \\ & 3.11 \times B^2 - 6.78 \times C^2 - 5.11 \times D^2. \end{aligned}$$

由表 3 可知:模型 F 值 = 15.04, $P < 0.001$,表明本试验所采用的二次模型极显著,在统计学上有意义。失拟项表示所用模型与试验拟合的程度,即二者差异的程度。本试验失拟项不显著,对模型有利,表示无失拟因素存在,因此可用该回归方程代替试验真实点对结果进行分析。反应时间的 $P <$

表 2 试验设计与试验结果

序号	时间 (h)	温度 (℃)	固固比 (g : mL)	固液比 (g : g)	木质素脱除 率(%)
1	3	150	1 : 20	1 : 20	37.28
2	7	150	1 : 20	1 : 20	48.97
3	3	190	1 : 20	1 : 20	38.23
4	7	190	1 : 20	1 : 20	42.51
5	5	170	1 : 25	1 : 25	36.53
6	5	170	1 : 15	1 : 25	39.72
7	5	170	1 : 25	1 : 15	37.74
8	5	170	1 : 15	1 : 15	35.57
9	3	170	1 : 20	1 : 25	32.14
10	7	170	1 : 20	1 : 25	46.51
11	3	170	1 : 20	1 : 15	31.23
12	7	170	1 : 20	1 : 15	46.68
13	5	150	1 : 25	1 : 20	39.27
14	5	190	1 : 25	1 : 20	39.93
15	5	150	1 : 15	1 : 20	37.68
16	5	190	1 : 15	1 : 20	38.27
17	3	170	1 : 25	1 : 20	32.42
18	7	170	1 : 25	1 : 20	46.98
19	3	170	1 : 15	1 : 20	31.94
20	7	170	1 : 15	1 : 20	46.42
21	5	150	1 : 20	1 : 25	41.43
22	5	190	1 : 20	1 : 25	42.54
23	5	150	1 : 20	1 : 15	41.74
24	5	190	1 : 20	1 : 15	43.97
25	5	170	1 : 20	1 : 20	49.53
26	5	170	1 : 20	1 : 20	49.53
27	5	170	1 : 20	1 : 20	49.53
28	5	170	1 : 20	1 : 20	49.53
29	5	170	1 : 20	1 : 20	49.53

表 3 回归系数取值分析结果

来源	平方和	df	均方	F 值	F > P
模型	935.48	14	66.82	15.04	<0.000 1
时间 A	466.63	1	466.63	105	<0.000 1
温度 B	0.071	1	0.071	0.016	0.009 0
固固比 C	0.89	1	0.89	0.2	0.066 1
固液比 D	0.31	1	0.31	0.071	0.079 4
AB	13.73	1	13.73	3.09	0.100 7
AC	1.60×10^{-3}	1	1.60×10^{-3}	3.60×10^{-4}	0.985 1
AD	0.29	1	0.29	0.066	0.801 6
BC	1.23×10^{-3}	1	1.23×10^{-3}	2.76×10^{-4}	0.987 0
BD	0.31	1	0.31	0.071	0.794 4
CD	7.18	1	7.18	1.62	0.224 3
A ²	126.84	1	126.84	28.54	0.000 1
B ²	62.67	1	62.67	14.1	0.002 1
C ²	297.92	1	297.92	67.04	<0.000 1
D ²	169.43	1	169.43	38.12	<0.000 1
残差	62.22	14	4.44		
失拟项	62.22	10	6.22		
纯误差	0	4	0		
总计	997.7	28			

注:模型 $R^2 = 0.866 5$ 。
0.000 1,说明反应时间对脱除率影响极显著。时间的 2 次方、温度的 2 次方、固固比的 2 次方、固液比的 2 次方的 P 值均小于 0.05,说明 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 对提取率均有显著影响。交互项的 P 值均大于 0.05,说明交互项对提取率没有显著影响。对响应曲面的交互作用进行分析,发现各因素之间的交互作用对木质素的脱除率没有显著影响,因此需要对提取条

件进行优化。根据回归模型,得到最优工艺条件为:温度 170.93℃,时间 4.86 h,固液比 1 g : 20.8 mL,固固比 1 g : 20 g。考虑到试验成本,选取反应温度为 170℃,时间 5.00 h,固液比 1 g : 20 mL,固固比 1 g : 20 g。验证试验表明,在最优工艺条件下,秸秆的木质素脱除率为 50% 左右。

2.7 应用

秸秆速效养分低,通常由木质素、纤维素、半纤维素、果胶、蜡质等化合物组成,其产气特点是分解速度较慢,产气周期较长,但单位原料总产气量较高。通过一定的预处理可以有效破坏秸秆中纤维素、半纤维素、木质素之间的结构,提高纤维素对酶的敏感性。秸秆预处理方法主要包括蒸汽爆破处理、酸碱处理、辐射处理及氨处理等。固体碱处理时间较短且试剂易于回收,对纤维素及半纤维素破坏性较小,不会产生对后续发酵不利的副产物,因此选用固体碱对秸秆进行预处理。将碱处理过的秸秆与未处理的秸秆进行发酵,观察其沼气产生情况。采用排水集气法收集厌氧发酵产生的甲烷量,每天定时记录产甲烷量。

由图 6 可知,在相同的发酵周期内,秸秆经固体碱处理后,无论是产气峰值还是平均日产气量都高于未处理的秸秆,并且日产气量都经历增加—降低—增加—降低的过程。原因可能是碱处理破坏了木质素与碳水化合物之间的氢键,使秸秆变得蓬松,因此日产气量呈现增加趋势;碱处理脱除部分木质素的同时,对纤维素分子内氢键也有一定的破坏作用,纤维素大分子中甲基、亚甲基发生了部分断裂,纤维素含量降低,所以日产气量达到一定峰值后有所下降。

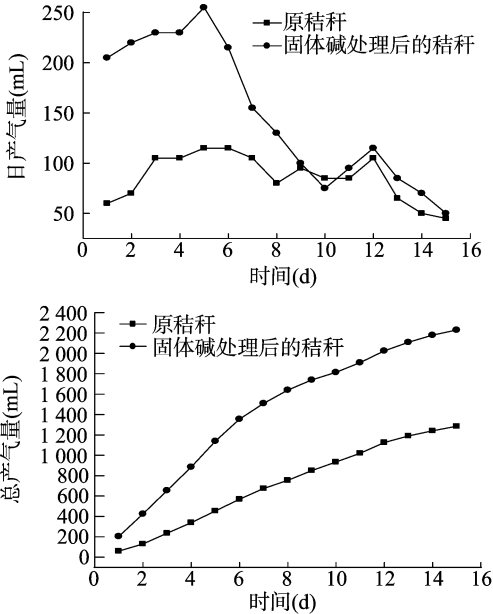


图6 原秸秆与碱处理过的秸秆日产气量、总产气量

3 结论

本研究表明,采用浸渍法制备 $K_2CO_3 - Al_2O_3$ 负载型固体碱,当反应温度为 170℃、反应时间 5 h、固液比为 1 g : 20 mL、固固比 1 g : 20 g 时,木质素脱除率较高,达 50% 左右。秸秆碱处理后的日产气量、总产气量均高于未处理过的秸秆,并且发酵过程中固体碱用量较少,因此该秸秆预处理

柏松,梁健,蔡勤,等.氯化锌活化芒果皮制备活性炭及其吸附性能[J].江苏农业科学,2015,43(5):331-333.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.108

氯化锌活化芒果皮制备活性炭及其吸附性能

柏松¹,梁健¹,蔡勤¹,李建红²,李熹²

(1. 贵州理工学院化学工程学院, 贵州贵阳 550003; 2. 贵州省煤田地质局实验室, 贵州贵阳 550008)

摘要:工业副产物芒果皮在企业生产中常作为废弃物丢弃,不仅污染环境,也浪费了资源,针对此现状,以芒果皮为原料,氯化锌为活化剂制备活性炭。试验结果表明,制备芒果皮活性炭的最佳工艺条件为:活化时间 30 min、活化温度 600 ℃、炭化温度 400 ℃、活化剂浓度 2 mol/L。在此工艺条件下,芒果皮活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值分别为 1 394.17、184.52 mg/g,采用扫描电镜分析产品的表面形态,发现其具有丰富的不规则孔隙结构。试验结果为芒果皮的综合利用提供了新途径,具有一定的应用前景。

关键词:芒果皮;活性炭;吸附剂;制备

中图分类号: TQ424.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)05-0331-03

活性炭的孔隙结构发达,面积超过其表面积。活性炭作为优良的吸附剂和载体材料,被广泛应用于食品、医药、化工、环保等领域^[1-6],其原料为含碳无机物或有机物,主要原料为煤炭、木材、椰壳、竹等。随着活性炭产业快速、可持续发展倡导的不断深入,以作物秸秆、残渣、果壳等农业废弃资源制备活性炭吸附剂的研究引起了广泛关注^[7-12]。芒果被誉为“热带果王”,其果肉细腻、营养丰富,是世界第 2 大热带水果^[13]。芒果产于全球 100 多个国家,年产量超过 1 600 万 t。我国是芒果的主要生产国之一,产地分布于台湾、广东、福建、海南、云南(东南部)、贵州(南部)、广西(南部),是当地重要的经济作物^[14-16]。除鲜食外,大量芒果还用于加工芒果果酱、芒

果干、芒果罐头等,而芒果的工业化加工产生了大量的加工副产物——芒果皮。芒果皮中富含植物纤维,占鲜果质量的 25%~40%,除少量用作饲料外,大部分被视为废弃物抛弃,既浪费资源又污染环境^[17-18]。目前,能源短缺和环境污染已经成为当今世界面临的主要问题,利用农业废弃物芒果皮制备活性炭,不仅可以减轻对煤、木材资源的过度依赖,还可以增加多孔碳材料产业的可持续性发展。以芒果废弃物为前驱体制备活性炭的研究尚未见相关报道,本试验以芒果皮为原料,经氯化锌活化制备活性炭吸附剂,以期为芒果皮的综合利用开辟一条新途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验以废弃的芒果皮为原料。试验主要仪器:高分辨率蔡司场发射扫描电镜 SIGMA 型(德国卡尔蔡司公司);GZXGF-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海玺恒实业有限公司);SHA-C 型恒温振荡器(常州国华电器有限公司);

(1):15-17.

[6] 侯霖,薛冬桦,李涛,等.玉米秸秆预处理及水解生成可发酵性糖[J]. 长春工业大学学报:自然科学版,2007,28(1):26-28.

[7] Lissens G, Thomsen A B, Baere L D, et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 3418-3424.

[8] Tanyildizi M S, Ozer D, Elibil M. Optimization of α -amylase production by *Bacillus* sp. using response surface methodology[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(7): 2291-2296.

[9] 费荣昌. 试验设计与数据处理[M]. 无锡:江南大学出版社, 2001.

[10] 吴江,徐龙君,谢金连. 碱浸泡预处理对固体有机物厌氧消化的影响研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 252-255.

[11] He Y F, Pang Y Z, Liu Y P, et al. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2775-2781.

收稿日期:2014-12-08

基金项目:贵州省 2014 年大学生创新创业训练计划重点项目(编号:201414440004)。

作者简介:柏松(1983—),男,湖南祁阳人,博士,副教授,主要从事农业废弃资源综合利用研究。E-mail: basonmail@163.com。

方法具有成本低、环境效益好等特点。

参考文献:

[1] 石磊,赵由才,柴晓利. 我国农作物秸秆的综合利用技术进展[J]. 中国沼气, 2005, 23(2): 11-14, 19.

[2] Saha B C, Cotta M A. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw[J]. Biotechnol Prog, 2006, 22: 449-453.

[3] Saha B C, Iten L B, Cotta M A, et al. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 3693-3700.

[4] Ruiz E, Cara C, Ballesteros M, et al. Ethanol production from pretreated olive tree wood and sunflower stalks by an SSF process[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006, 129: 631-643.

[5] Ojumu T V, Ogunkunle O A. Production of glucose from lignocellulosic under extremely low acid and high temperature in batch process, auto-hydrolysis approach[J]. Journal of Applied Sciences, 2005, 5