

玉米秸秆预处理技术及资源化研究进展

杨 兴, 张起凯, 李 萍

(辽宁石油化工大学化材学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 为缓解当前能源危机, 寻求农业秸秆的有效利用途径, 本文介绍了我国玉米秸秆的处理现状及存在问题。利用农业秸秆产生还原糖、生产乙醇、生成腐殖酸、制氢等方面对玉米秸秆资源化应用进行了综述, 并分析了资源化过程中存在的问题, 就其发展前景进行了展望。

关键词: 玉米秸秆; 预处理; 资源化; 生物; 水热; 研究进展

中图分类号: S216.2

文献标识码: B

玉米秸秆居农业固体废弃物首位, 但是我国对玉米秸秆利用率较低, 许多地方将其作为废弃物烧掉或弃置农田, 这不但造成极大的资源浪费和巨大的经济损失, 而且也产生极大的环境污染。在石油煤炭等化工资源日益枯竭的今天, 新能源的开发已刻不容缓, 面对着能源和环境的双重压力, 生物质能源等清洁替代能源的开发利用已引起广泛关注, 而玉米秸秆作为广泛廉价的可再生资源, 对其合理利用变废为宝, 为进一步改善农村环境, 解决能源危机意义重大。因此, 本文就秸秆资源化方面的发展进行了综述。

1 预处理

玉米秸秆主要由植物细胞壁组成, 基本成分为纤维素、半纤维素和木质素等。木质素将纤维素和半纤维素层层包围。纤维素是一种直链多糖, 多个分子平行排列成丝状不溶性微小纤维, 半纤维素主要由木糖、少量阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖组成, 木质素是以苯丙烷及衍生物为基本单位组成的高分子芳香族化合物。其中, 木质素是一种燃料, 半纤维素可水解为五碳糖, 而纤维素水解为六碳糖比较困难。

玉米秸秆的主要成分见下表。纤维素是其结构的重要组成部分, 其分子中的羟基易于和分子内或相邻的纤维素分子上的含氧基团之间形成氢键, 这些氢键使很多纤维素分子共同组成结晶结构, 并进而组成复杂的微纤维、结晶区和无定形区等纤维素聚合物。而这种高度有序地结晶结构使纤维素聚合物显示出刚性和高度水不溶性^[1], 因此高效利用纤维素的关键在于破坏纤维素的结晶结构, 所以必须经过预处理, 使得纤维素、半纤维素、木质素分离开, 切断它们的氢键, 破坏晶体结构, 降低聚合度, 使纤维素结构松散, 使水解更容易进行。常见预处理

方法有物理法、化学法和微生物法等。

表 玉米秸秆的主要成分
Table 1 Main composition of the maize stalk

组成	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
含量/%	50.85	24.94	15.10	2.40

1.1 蒸汽爆破法

木质纤维素生物资源可以用来生产乙醇, 但其结构与化学成分阻碍了酶对纤维素的可及性, 对此, 蒋建新等对原料进行预处理的过程中, 通过对比得出蒸汽爆破法预处理成本低、能耗少、无污染, 效果较好^[2]。中国科学院过程工程研究所的陈洪章等认为, 对于蒸汽爆破法, 一般认为可分成两个阶段, 首先是具有细胞结构的植物纤维原料在高压、高温介质下气相蒸煮, 半纤维素和木质素产生一些酸性物质, 使半纤维素降解成可溶性糖, 同时复合胞间层的木质素软化和部分降解, 从而削弱了纤维间的粘结, 为爆破过程提供选择性的机械分离。其次是爆破过程, 突然减压, 介质和物料共同完成物理的能量释放过程。物料内的汽相介质喷出, 瞬间急速膨胀, 同时物料内的高压液态水迅速暴沸形成闪蒸, 对外做功, 使物料从胞间层解离成单个纤维细胞。在爆破过程中, 膨胀的气体以冲击波的形式作用于物料, 使物料在软化条件下产生剪切力变形运动。由于物料变形速度较冲击波速度小得多, 使之多次产生剪切力, 使纤维有目的分离。

蒸汽爆破主要是利用高温高压水蒸汽处理纤维原料, 并通过瞬间泄压过程实现原料的组分分离和结构变化。所以该方法比较实用, 只是要求高温高压, 条件比较苛刻, 但是其能耗小、无污染、成本低, 适合批量工业化, 使得该法在此项领域有广阔的前景, 必将成为以木质纤

收稿日期: 2009-02-19

作者简介: 杨兴(1983-)男, 辽宁石油化工大学分析化学专业在读研究生, 主要从事固体废弃物资源化方面的研究。

通讯作者: 李萍(1961-)女, 辽宁铁岭人, 教授, 博士, 研究方向, 固体废弃物资源化, 水处理, 微波化学, 腐蚀与防护。

纤维素为原料转化燃料乙醇的关键预处理技术之一。

1.2 稀酸处理法

酸处理法应用较早,该法是采用硫酸、硝酸、盐酸、磷酸等对纤维素原料进行预处理,其中以硫酸的研究和应用的最多。处理后,半纤维素首先水解得到无碳糖,纤维素的结晶结构被破坏,原料疏松,可发酵性强。农作物秸秆的有机成分以纤维素、半纤维素为主,其次是木质素、蛋白质、氨基酸、树脂、单宁等。由于秸秆组分结构特殊,秸秆中的木质纤维素较难直接被酸和酶降解。唐锴研究开发了适宜的预处理技术,提高了纤维素的降解性能,从而利于随后的厌氧消化过程^[3]。通过预处理,使木质纤维素降解成简单成分,通过试验,得出在硫酸浓度为0.7%,处理温度在120℃左右,预处理时间为1h为最适宜条件。对比了不同预处理方法对秸秆中各组分含量的影响以及对发酵产酸的影响,稀酸处理效果比较好,只是在反应后存留大量废酸,并且水解前必须将pH值调整到中性,还应该注意反应器的耐酸性,对产物中废酸处理代价比较高,且对环境有污染,不适合工业化。

1.3 湿氧化法

湿氧化法属于化学处理法,是指在加温加压条件下,水和氧气共同参加的反应。湿氧化法对玉米秸秆处理效果很好,纤维素遇碱,只引起纤维素膨胀,形成了碱化纤维素,但能保持原来骨架,加入 Na_2CO_3 后起缓和作用,能防止纤维素被破坏,使木质素和半纤维素溶解于碱液中而与纤维素分离。这样得到的纤维素纯度较高,且副产物很少。湿氧化法也是在目前预处理秸秆领域比较常用的方法。

1.4 生物处理法

生物处理方法具有节约化工原料、能源和减轻环境污染等方面的优点。有许多微生物能产生木质素分解酶,如白腐菌,其分解木质素的能力较强,但是其活性较低,而且微生物处理周期长、菌体会破坏部分纤维素和半纤维素,降低纤维素的水解率,因此有一定的局限性。另外,还有氨处理法,有机溶剂处理法等。

2 资源化

2.1 微生物法

我国在秸秆的处理过程中,微生物处理技术占很大一部分,近年来也有很大的进展。秸秆属于木质纤维素类物质,由上表可以看出主要成分包括纤维素、半纤维素、木质素三种物质,其中半纤维素和纤维素约占干重的2/3左右。半纤维素是戊糖、己糖和糖酸所组成的不均一聚糖,为非结晶异质多糖,半纤维素分子量相对较低,往往带有支链。由于半纤维素结构及组成的混杂性,且聚合度较低,因而降解比纤维素容易得多,采用热或酸解即可使半纤维素降解为单糖或寡糖。木糖作为植物纤维原料半纤维素降解产生的主要成分,它的利用将使木质纤维素类物质乙醇发酵的产量得到提高。所以木糖发酵产乙醇已成为决定木质纤维素类物质生产乙醇的经济可行

的关键因素。谢琼霞通过稀酸水洗甜高粱秸秆,并利用诱变体N6和酿酒酵母TO5对其酸解液进行发酵,结果发现水洗秸秆酸解液中木糖为主要成分,诱变体N6能很好发酵木糖,效果非常显著^[4]。

微生物发酵剂就是一种新型的秸秆发酵剂,使用新型发酵剂处理后的秸秆吸收率大幅提高,粗纤维降低,粗蛋白含量上升,可以有效地节约粮食生产所需空间。随后石娇蕊等从微生物方面对处理秸秆,提高饲用价值方面做出了很多研究,包括单菌种微生物处理技术和常用的多菌种微生物处理方法,并且对微生物处理秸秆,针对秸秆各组成结构化学成分的不同,做了几种常见的高效降解秸秆的菌株及其培养条件^[5]。

微生物处理秸秆的另外一个重要用途是产沼气,沼气是一种重要的生物质能源,是可再生能源的重要组成部分。在我国,沼气已成为农村能源的重要组成部分,是农村使用清洁能源的标志工程,也是发展生态农业,改善农村环境卫生必不可少的部分。对于秸秆处理产沼气黄如一等进行了加菌与不加菌及用复合菌剂四种不同处理方式对秸秆产沼气的对比试验,后来发现用菌剂预处理过的秸秆试验组和秸秆与猪粪混合发酵组的平均产气量均高于不加菌剂预处理的纯秸秆对照组,提高幅度非常显著,用复合菌剂预处理过的秸秆产沼气启动时间比不加菌剂预处理的纯秸秆时间要缩短好几天,两组加菌剂预处理过的秸秆的沼气产气量和产甲烷量相差极小,这对于秸秆的资源化处理有着非常重要的意义^[6]。

2.2 水热法

水热条件下水与普通水相比,具有其特殊的性质,在水热条件下水的密度、离子积、粘度及介电常数发生急剧变化。表现出类似于稠密气体的特性,因分子间的氢键作用减弱导致其对有机物和气体的溶解度增强,同时无机物的溶解度也大幅下降,这些溶剂性能和物理性质使其成为处理有机废物的理想介质。水热条件下因水的特殊性质而发生的质子催化、亲核反应、氢氧根离子催化以及自由基反应,使得反应过程中水既是反应介质同时又是反应物。在特定的条件下能够起到酸碱催化剂的作用。水热条件下发生的氧化、脱水、脱氢、烷基化、水合、水解和裂解等反应,为其在有机废物资源化应用的领域的发展提供了重要的理论基础依据。

用水热法技术处理秸秆类生物原料可以生产生物肥料,产生的生物肥料腐殖酸能很好的改良土壤。水热法与传统堆肥法相比,水热堆肥技术处理时间短、所需场地小、设备简单、无甲烷等气体排出、反应安全,得到的产品十分稳定。李传华等在水热条件下,利用高压反应釜,通过控制反应条件,加入 Na_2CO_3 做催化剂,实现了秸秆蔗渣转化为腐殖酸,制取生物肥料,对条件进行了优化,所得产物腐殖酸质量分数高达4%左右^[7]。对转化产物和机理进行了深入研究。用水热技术处理秸秆产生的生物肥料腐殖酸产率高,并且产物腐殖酸克服单施化肥的弊端,提高土壤肥力,具有良好的经济价值。另外,利用水

热技术通过控制条件还可制氢气,吕友军、冀承猛等以农业废弃物为原料,羧甲基纤维素钠为添加剂,利用连续管流反应器,在反应器壁温为 650 °C,压力为 25 MPa 的条件下进行了生物质气化制氢气实验研究^[8]。这种方法非常适于工业生产。

目前,出现了利用农业秸秆废弃物生产生物柴油,将秸秆类废弃物快速热解液化是在传统裂解基础上发展起来的一种技术,也属于水热法的范畴。相对于传统裂解,采用超高加快速率、超短产物停留时间及适中的裂解温度,使农业废弃物中的有机高聚物分子在隔绝空气的条件下迅速断裂为短链分子,使焦炭和产物气降到最低限度,从而最大限度获得液体产品。这种棕黑色黏性液体产品被称为生物油,可以直接作为燃料使用。

2.3 微波法

微波技术在现在的化学应用中是一种非常重要的技术,利用微波辅助强化处理玉米秸秆近年来已有人开始尝试,取得了不错的效果,微波处理的优点是高效率无污染。微波与其它电波、光线一样是一种电磁波,其频率介于无线电波和远红外线之间,大约在 300 MHz 至 300 GHz 之间。微波主要作用于物料中的极性分子,使其由于电场方向的交替变化而以高速改变方向产生摆振,在这种高速摆振状态下,造成分子间的急剧摩擦、碰撞,从而产生大量的热量,这是微波处理玉米秸秆,使得反应强化的原理。

李静等研究了酸预处理正交试验的基础上,利用微波强化酸预处理玉米秸秆糖化工艺进行了研究,提高了酸解和酶解效率,为纤维素酶解糖化提供基础数据^[9]。大幅提高了化学反应速度,缩短反应时间,并且过程高效、清洁。玉米秸秆中大部分为玉米芯,而玉米芯主要成分是木聚糖,在秸秆中的存在形式不是游离态,而是与木质纤维的其它组分如木质素、果胶和纤维素等连接在一起。宋娜等研究了微波处理玉米芯制备低聚木糖的影响因素^[10]。

3 展望

随着全球资源面临的严峻形势,占主导地位的石油煤炭及附加产品价格大幅上涨,对国家经济的发展非常不利。而我国是一个农业大国,玉米产量居世界前列,玉米秸秆作为玉米生产的副产物大多未被合理利用,纤维素类废物又是地球上最丰富、最廉价的再生资源,针对我国的实际情况,对其能充分转化利用,即可极大的缓解国家对于资源的需求,并且秸秆焚烧还造成了严重的环境污染,无论从资源利用还是环境保护的角度而言,变废为宝,对秸秆的转化利用都非常重要。对于形成一种多层次、多途径综合利用的方式,实现秸秆利用的资源化、高效化和产业化是未来生态农业发展的必然趋势。

参考文献:

- [1] 朱道飞,王华,包桂蓉.纤维素亚临界和超临界水液化实验研究[J].能源工程,2004 5:6~10
- [2] 王斌,蒋建新,宋先亮.整齐爆破预处理木质纤维素及其生物转化研究进展[J].生物质化学工程,2006 40(6):37~42
- [3] 唐镭.秸秆预处理方法的筛选[J].化工时刊,2008 22(7):22~26
- [4] 谢琼霞,李勇锋,陈美珍等.甜高粱秸秆中半纤维素酸解液体的发酵研究[J].酿酒科技,2008 10:51~53.
- [5] 石娇蕊,陈玉香.秸秆微生物处理技术的研究进展[J].农产品科技,2007 1(2):37~41.
- [6] 黄如一,何万宁,唐和建.秸秆预处理产沼气对比试验[J].中国沼气,2008 26(4):24~26
- [7] 李传华,钱光人.生物质垃圾转化为生态肥料的水热技术试验性研究[J].农业环境科学学报,2004 23(6):1119~1123
- [8] 吕友军,冀承猛,郭烈锦.农业生物质在超临界水中气化制氢的实验研究[J].西安交通大学学报,2005 39(3):238~242
- [9] 李静,杨红霞,杨勇.微波强化酸预处理玉米秸秆乙醇化工艺研究[J].农业工程学报,2007 23(6):199~202
- [10] 宋娜,丁长河,李里特,等.微波处理玉米芯制备低聚木糖的研究[J].粮食加工,2006 31(5):81~83

Research Advance on Pretreatment Techniques and Recycling in Corn Stalk Research Advance on Recycling Corn Stalk

YANG Xing ZHANG Qikai LIPing

(School of Chemistry and Materials Science Liaoning Shihuo University Fushu Liaoning 113001)

Abstract: To deal with the short of energy sources and look for the best way to use the corn stalk. A briefing on the current situation and the problem of corn stalk in china was given in the paper. The application developments of recycling in gasification, acidification and techniques of producing fertilizer and bio oil were addressed. Its drawbacks and future developments were also analyzed.

Key words: Maize stalk, Recycling, Pretreatment, Reducing sugar, Alcohol