

知识介绍

蒸汽爆破生物质秸秆的工业应用

任向荣,徐敏强,李伟然,王三保

(郑州大学化工与能源学院,河南 郑州 450002)

摘要:介绍了蒸汽爆破法的原理及其在秸秆生物质预处理方面的应用,探讨蒸汽爆破秸秆生物质转化产品在工业中的应用,并对蒸汽爆破法的应用前景进行了展望。

关键词:秸秆;蒸汽爆破预处理;应用

中图分类号:TQ353.42

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)11-0089-03

Industrial utilization of steam explosion of efficient straw

REN Xiang-rong, XU Min-qiang, LI Wei-ran, WANG San-bao

(School of Chemical and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The mechanism of steam explosion pretreatment and its application in straw biomass pretreatment are introduced. The products' industrial application of steam exploded straw biomass is discussed, and its future prospect is previewed.

Key words: straw; steam explosion pretreatment; application

当今世界石化能源日趋枯竭,一方面能源需求不断增大,另一方面保护全球环境刻不容缓,生物质秸秆这一天然可再生资源的能源价值引起了世界各国的普遍关注。我国每年农作物秸秆就达 7 亿 t 以上^[1],然而秸秆利用还很不充分。加大生物质秸秆资源的开发利用,对维护我国能源安全、调整能源结构、缓解能源资源矛盾,保护环境,促进农村经济的发展和农村社会进步,实现可持续发展战略等都具有十分重要的意义。

生物质秸秆是一种木质纤维原料,化学组成主要含有纤维素、半纤维素、木质素三大组分,约占固体物料总质量的 80%,其他的还有树脂、脂肪、少量果胶、淀粉、单宁、色素以及灰分^[2]。如何把作物秸秆各组分有效地分离开是首要的也是关键的一步,目前已有的物理法、化学法、生物法或几种方法的结合,由于存在能耗高、污染大、效率低等缺点,单一的物理法、化学法、生物法都不适合作为工业化生产的预处理方法。蒸汽爆破法是一种物理化学方法,自被发现以来就以其独特的效果引起了研究者的注目。

1 蒸汽爆破机理

蒸汽爆破法技术最早在 20 世纪 20 年代由 Ma-

son 提出并取得专利,该专利使用 7~8 MPa 的饱和蒸汽作为工作介质进行爆破,由于爆破压力过高,对装备和操作控制的技术要求很高,故而难于推广,仅用于纤维板生产中。1980 年加拿大 E.A. Delong 发明了 iotech 专利,使用 3.8~5.2 MPa 的饱和水蒸气爆破经化学预处理的木片;加拿大的 Stake 推出了连续爆破技术,于 1.48~1.76 MPa 下每 4 min 喷放 1 次。其他爆破工艺还有 Siropulper、Kokta 等^[3]。随着爆破压力由高压降低为低压(1.0~2.0 MPa),应用也得到较大发展^[4]。王三保等^[5]研制成功新型压力喷放罐,在低压下蒸汽爆破多种农作物秸秆的爆破,应用于造纸制浆、烟叶处理、饲料加工等工艺过程。

蒸汽爆破过程,是原料在高温条件下的热降解、半纤维素自催化降解、爆破过程中蒸汽的闪蒸、爆破过程中物料相互的剪切撕裂的复合过程,实质上是一个“热机械化学过程”^[6]。在反应器里,蒸汽把物料快速加热到预定温度,高压之下的水蒸气通过扩散作用,渗透进木质纤维细胞壁内,冷凝成液态水,使细胞壁受到润湿,纤维素结晶度提高,聚合度减小,木质素软化,秸秆内部横向联结强度下降,一部分半纤维素的乙酰基团水解,生成有机酸,如乙酸和糠醛酸。生成的酸作为催化剂又加速了半纤维素的

收稿日期:2009-08-07

作者简介:任向荣(1984-),女,硕士生;王三保(1950-),男,大学,副教授,主要从事化工装备、过程工业设备的强化方面的研究,通讯联系人,0371-63887306, wangsb@zzu.edu.cn。

分解,生成木糖和少量的葡萄糖,在高温、高压下,导致纤维素无定型区某种程度的水解,并导致木糖降解成糠醛,葡萄糖降解成 5-羟甲基糖醛。在预处理结束时,反应器里的压力骤然释放,快速降低温度并中止反应,使润湿了的木质纤维发生爆破。这是由于压力的突然降低,细胞壁里的冷凝的水立即蒸发,蒸汽的膨胀对周围的细胞壁结构施加了一个剪切力,如果这个剪切力足够高,将会导致木质纤维细胞壁破裂。

蒸汽爆破过程中,在半纤维素部分降解产生的少量醋酸和高温蒸汽共同影响下,秸秆纤维结构发生了以下作用^[7]:类酸性水解及热降解,类机械断裂,氢键破坏,结构重排。

2 蒸汽爆破生物质秸秆的工业应用

传统的秸秆利用包括直接燃烧、秸秆还田、秸秆青贮或微贮、制作培养基养菇、秸秆饲料、肥料,还用来制作工艺来发挥其农业价值,这些应用都不能充分利用秸秆资源,要使作物秸秆得到更充分清洁的利用,只有通过工业手段实现。然而作物秸秆在广大的地区分布不均,需要集中、运输、储存,同时由于技术不完善,现在秸秆工业化利用往往只利用其中一种组分,其他组分则作为废弃物,既造成环境污染,又造成资源浪费。

当作物秸秆被有效地分离为纤维素、半纤维素、木质素之后,纤维素可以直接用于造纸、功能纤维或进一步深加工为燃料酒精、饲料酵母。半纤维素可通过水解、氢化而成糠醛、木糖醇。木质素易于与其他高分子单体形成复合材料,如木质素酚醛树脂、环氧树脂等,各自获取更高的附加值^[8]。

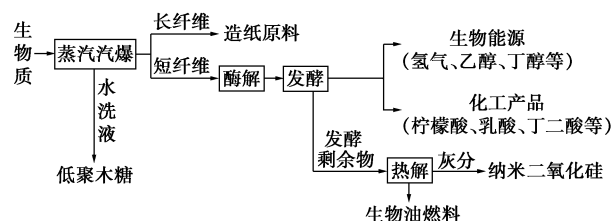


图 1 生物质汽爆分级后的综合利用

2.1 用于造纸和生产人造纤维板

制浆造纸利用的是秸秆中的纤维素组分,传统的制浆方法主要有 2 类:化学法制浆和机械法制浆。化学法制浆消耗药品较多,产品得率低,废水难处理,固定投资大;机械法制浆存在能耗高,制浆强度较差,成本高等缺点。蒸汽爆破法制浆由于加入的

化学品少或不添加化学品,废液的污染负荷大大减小,是一种新型清洁生产技术。

华南理工大学最早从事这方面研究,北京林业大学、南京林业大学、中国科学院过程工程研究所等都进行了这方面的工作。用于爆破制浆的原料种类繁多,吴胜龙等^[9]对蔗渣爆破制浆,得率在 70% 以上,并与废纸配抄高强瓦楞原纸。用 CEHD 顺序可将爆破蔗渣浆漂至白度为 88.6%。麦草在低于 2.0 MPa 下爆破制浆,得率为 70% ~ 80%,并具有一定强度^[10]。曾靖山等^[11]对棕榈纤维中低压爆破制浆并取得专利。殷蕴华等^[12]对烟秆汽爆制浆,得到高得率本色浆。爆破烟秆制浆,纸浆性能可以达到 A 等瓦楞原纸和 A 等箱纸板的要求^[13]。汤伯歌等^[14]对麦草、棉秆、白蜡秆的汽蒸爆破浆 HP 漂白,可达 70% SBD 以上的白度。舒安庆等^[15]爆破芦苇制浆,漂后白度 69.14% ISO。

蒸汽爆破后的农作物秸秆,也可以发展人造板生产,1948 年比利时就建成了世界上第一条亚麻屑碎料板生产线。20 世纪 90 年代初期,中欧地区主要采用亚麻和大麻屑,热带地区主要采用甘蔗渣。麦秸为原料生产人造板在北美与欧洲已经形成一种强劲的态势。我国也已先后研制成功了以竹材、亚麻屑、棉秆、甘蔗渣、豆秸、烟秆、谷秆、葵花秆和芦苇等 10 多种非木材植物纤维为原料的人造板,板材性能可达到相应的木材植物纤维人造板标准。此外,我国还开发了无胶人造板,并已经建成以甘蔗渣为原料的无胶中密度纤维板厂。欧阳平凯等^[16]对农作物秸秆采用蒸爆处理,加入少量无机盐,半纤维素分解成低分子糖类,免去了脱胶工序。

2.2 用于燃料乙醇和饲料酵母生产

木质纤维素发酵生产燃料酒精的研究已经成为全世界研究的热点课题之一。用农作物秸秆发酵生产燃料酒精可以生产出辛烷值高,对大气无污染的液体燃料乙醇,而且以秸秆为原料生产燃料乙醇具有其他淀粉质原料不可比拟的优势^[17]。

生物质秸秆制乙醇的关键技术之一就是采用有效的预处理方法,以破坏细胞壁结构,增大纤维的比表面积,提高酶对纤维素的可及度,达到提高酶解得率的目的,而蒸汽爆破法正是一种有效的预处理方法^[18]。在我国制备燃料乙醇的作物秸秆包括玉米秸秆、甘蔗渣、甜高粱秆、麦草等。赖文衡研究的间歇蒸汽汽爆器对玉米秸秆进行爆破处理,爆破后纤维素水解转化率(ECC)可达 70% 以上。罗鹏等^[19]蒸汽爆破麦草同步糖化发酵转化乙醇,乙醇质量浓

度和得率分别达到 22.7 g/L 和 65.8%。勇强等^[20]汽爆玉米秸秆制酒精,纤维素和半纤维素水解得率达到 71.3%,醪液酒精质量浓度达到 16.5 g/L。

爆破后可以提高饲料的消化率,并且能增加动物的采食量。90年代就利用热喷技术处理玉米秸秆直接作为饲料,消化率可提高到 75.5%^[21]。杨雪霞等^[22]汽爆玉米秸秆,采用胃蛋白酶—纤维素酶复合酶解法测得有机物消化率为 68.6%,比未经汽爆秸秆消化率提高 26%。

2.3 用于制糖业中生产木聚糖

木聚糖是植物半纤维素的重要组分,蒸汽喷爆法消耗能少、生产周期短,是工业化生产提取木聚糖的可行方法。随着秸秆造纸制浆工艺的改进,采用蒸汽爆破预处理,使半纤维素降解为木聚糖或低聚木糖从秸秆中溶出,从而可进行酶水解制备低聚木糖,同时并不会影响后续纤维素造纸,这样可以大大提高秸秆的利用价值。洪枫等^[23]采用蒸汽爆破技术制备木低聚糖,汽爆玉米秸秆后,戊聚糖回收率达 40.0%~59.0%,其中低聚糖得率达 36.0%~59.0%。

此外,秸秆经过汽爆后还可以制备糠醛、木糖、木糖醇等。糠醛是迄今为止唯一的无法从石油化工产品合成,只能用植物水解方法得到的产品,因而糠醛的发现为水解工业打开了一个新的突破口。植物纤维原料中的多聚戊糖水解后形成了戊糖和糠醛酸,经脱水而生成糠醛。木糖醇是一种五碳糖醇,被广泛用于国防、医药、食品和化学等工业,木糖醇可作为糖尿病人的食糖代用品。

2.4 制备化工添加剂及酚醛树脂、环氧树脂等

蒸汽爆破处理秸秆后,木质素可以进一步深加成混凝土添加剂、染料分散剂、金属精炼助剂、石油钻井泥浆稀释剂、驱油剂、表面活性剂、粘合剂等高附加值产品,也可直接模制成燃料棒或转化为农药和肥料的缓释剂广泛应用于农业生产。利用改性木质素与其他高分子化合物的交联接枝,可以制备酚醛树脂、脲密胺树脂、脲醛树脂、木质素-氨基酸树脂等,汽爆方法提高了液化效果^[24]。

3 结语

针对不同的用途,蒸汽爆破工艺应有所不同,通过物理、化学作用,真正实现对秸秆结构组分的有效分离。在蒸爆过程中,根据需要控制影响蒸爆效果各因素。研究者对秸秆利用的深入研究,将使秸秆资源实现更充分有效的应用价值。

参考文献

- [1] 毕于运,王道龙,高春雨,等.中国秸秆资源评价与利用[M].北京:中国农业科学技术出版社,2008:5.
- [2] 邝守敏.制浆工艺及设备[M].北京:中国轻工业出版社,2000:10.
- [3] 陈洪章,刘丽英.蒸汽爆破技术原理及应用[M].北京:化学工业出版社,2007:1.
- [4] 陈洪章,李佐虎.秸秆生态工业建设的关键技术[J].农业工程学报,2001,17(2):1-4.
- [5] 王三保,岳希明,袁振伟,等.压力喷放罐:中国,02246643.6[P].2003-06-11.
- [6] 罗鹏,刘忠.蒸汽爆破法预处理木质纤维原料的研究[J].林业科技,2005,30(3):53-56.
- [7] 廖双泉,邵自强,马凤国,等.剑麻纤维蒸汽爆破处理研究[J].纤维素科学与技术,2002,10(1):45-50.
- [8] 陈洪章,李佐虎.无污染秸秆汽爆新技术及其应用[J].纤维素科学与技术,2002,10(3):47-52.
- [9] Mamers H, Yuritta J P, Menz D J. Explosion pulping of bagasse and wheat straw[J]. TAPPI Journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry(USA), 1981,64(7):93-96.
- [10] 殷宁,赖文衡,樊永明,等.麦草低压爆破法制浆研究[J].西南造纸,2000(3):11-13.
- [11] 胡健,曾靖山,刘静.麦草中低压爆破制浆新技术[J].西南造纸,2000(3):10-11.
- [12] 殷蕴华,傅玉全.烟秆爆破法制取高得率本色浆的研究[J].湖北造纸,2003(4):8-10.
- [13] 林芳.对爆破法制浆现状和发展的评价[J].福建轻纺,2007,10(221):30-32.
- [14] 汤伯歌,王三保,岳希明,等.非木材汽蒸爆破[J].中华纸业,2006,27(5):40-42.
- [15] 舒安庆,贺文智,路智敏,等.蒸气爆破制浆技术[J].内蒙古石油化工,2000,26(6):85-87.
- [16] 陈育如,欧阳平凯.农作物秸秆的蒸爆处理与无胶纤维板的制造[J].化工进展,1994(11):40-42.
- [17] 陶荣,白晓峰,蒋磊.未来可持续发展的新动力:秸秆发酵制酒精[J].酿酒,2006,33(3):45-48.
- [18] 徐勇,勇强,单谷,等.汽喷玉米秸秆纤维素酶水解的研究[J].林产化工通讯,1999,33(6):15-18.
- [19] 罗鹏,刘忠,杨传民,等.蒸汽爆破麦草同步糖化发酵转化乙醇的研究[J].化学工程,2007,35(12):42-45.
- [20] 勇强,徐勇,宋向阳,等.玉米秸秆生物转化制取酒精的中间试验[C]//中国资源生物技术与糖工程学术研讨会论文集.南京:南京林业大学,2005:10-14.
- [21] 毕东辉.热喷技术处理玉米秸秆试验[J].饲料工业,1992,13(5):21.
- [22] 杨雪霞,陈洪章,李佐虎.汽爆处理对秸秆化学成分及有机物质消化率的影响[C]//第九届全国生物化学工程学术研讨会论文集.北京:中国化学学会,2000:672-675.
- [23] 洪枫,单谷,孙伟东,等.采用蒸汽爆破技术制备木低聚糖的尝试[J].林产化工通讯,1999,33(6):3-6.
- [24] 王麾,陈洪章.小麦秸秆的催化液化及合成酚醛树脂的初步研究[C]//中国生物质能科学技术论坛论文集.哈尔滨:东北林业大学,2006:228-234. ■