

技术进展

植物提取生产中固形废弃物生态化利用的现状与发展趋势

杨磊, 夏禄华, 张衷华, 祖元刚

(东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 论述了目前我国植物提取生产中固形废弃物生态化利用问题, 重点介绍了植物提取生产中固形废弃物生态化利用的现状与发展趋势。提出了通过生物质固化成型与无氧热解技术处理植物提取生产中固形废弃物这一技术, 将植物提取生产中固形废弃物转化为生物质炭、生物质焦油、生物质醋液和生物质燃气等具有市场价值的产品, 并论证了这一生态化利用技术的经济价值以及现实意义。

关键词: 植物提取物; 固形废弃物; 生态化利用; 热解

中图分类号: R28, TQ9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0014-04

Present situation and development trend of eco-utilization of residue production in plant extraction

YANG Lei, XIA Lu-hua, ZHANG Zhong-hua, ZU Yuan-gang

(Key Laboratory of Forest Plant Ecology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin150040, China)

Abstract: In this paper, the eco-utilization of residue from plant extraction is discussed, the current situation and development trend of residue treatment are introduced with emphasis on it. The technology of biomass briquetting and pyrolysis without oxygen for the treatment of residue production in plant extraction is proposed, by which the residue is transformed into the product such as bio-char, bio-oil, biomass vinegar, biomass gas and so on. And the economic value and practical significance of this method is also expounded.

Key words: plant extraction; residue production; eco-utilization; pyrolysis

植物提取物是指以物理、化学和生物学等手段分离、纯化植物原料中的某一种或多种有效成分为目的而形成的以生物小分子和高分子为主体的植物产品, 它和以动物为原料制成的生化制剂以及应用基因工程手段制成的生物工程产品一样, 是以生物质为原料生产生物产品的生物产业的重要组成部分, 目前被广泛应用于医药、食品添加剂、功能食品、日用化学品、植物农药和植物兽药等生产领域。

植物提取业作为我国具有悠久历史的特色产业, 近年来已经成为我国发展最快的行业之一。据海关统计, 2005年我国植物提取物出口额2.93亿美元, 2006年出口额4.77亿美元, 2007年仅上半年出口额已达2.50亿美元^[1-3]。植物提取物作为目的有效物质一般在植物体内含量都不高, 为了得到一定数量的植物提取物, 往往需要加工大量的植物原料, 同时也产生数量巨大的废弃物。据统计, 我国每

年生产植物提取物、中成药、保健品等要消耗药材70万t左右, 如果植物提取物在植物中的平均质量分数按5%计算, 全国产生的植物固形废弃物就达到65万t, 数量惊人。对于植物提取物生产企业来说, 植物提取生产中的固形废弃物(以下简称废弃物)属于工业“三废”中的废渣, 如果处理不当, 会对生产企业造成严重的经济损失, 同时对生态环境和人类健康造成威胁。能够将废弃物生态化利用, 为植物提取业带来良好的经济效益, 同时对环境不造成危害的资源化利用技术是目前植物提取业的一个重要的发展课题。

1 植物提取生产中固形废弃物生态化利用的现状

废弃物的处理一直都是植物提取厂家的棘手问题, 早期处理的形式主要包括填埋、焚烧等。填埋处

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2006BAD18B04)

作者简介: 杨磊(1964-), 男, 博士, 副教授, 从事天然产物分离和生态化工工艺研究工作; 祖元刚(1954-), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事植物资源生态化工研究, 通讯联系人, zygol@vip.hl.cn。

理只是对废弃物进行了无害化处理,需要占用大量的土地,目前该法主要用于对环境对人体健康有严重影响的固体废物,如易溶难分解、易爆、放射性废弃物的处理。焚烧处理虽然解决了废弃物的大量占地问题,但没有考虑到生态化利用问题,对于废弃物燃烧过程中产生的热量是一种能源的浪费。

在全球提倡可持续发展战略的大环境下,发展资源化利用,变废为宝,提高产品附加值已经成为废弃物再生利用发展的新思路。我国针对植物提取业产生的废弃物利用问题已经展开内容丰富的研究,主要的利用途径有如下几种。

1.1 直接燃烧

废弃物直接燃烧是一种利用热能的方式。将废弃物进行干燥处理后作为燃料用于生产中,可以降低成本和能源消耗。但是植物提取后的固形废弃物用于直接燃烧存在如下缺点:植物提取后的固形废弃物原料松散,且挥发分含量高,热分解产生的可燃挥发分一般在 350℃ 时就能放出约 80%,这段时间较短,一般锅炉或焚烧炉不能提供大量空气助燃,在自然通风灶内氧气扩散速度慢,未燃尽的有机挥发物会被气流带走而产生黑烟,在浪费原料的同时带来污染问题;待挥发成分逐渐烧尽,由于燃料的形态决定其失去挥发物后的炭结构为松散骨架,气流的运动可使其解体,又会使一部分未经燃烧的炭粒裹入烟道,产生飞扬的黑絮,进一步造成环境污染;待挥发物和炭逐渐烧尽时,空气量又过剩,这些过剩的空气流又会白白带走一部分热量,造成实际热效率低。以上 3 个效应的共同作用,使热效率大大降低。因此,现有直接燃烧方法不能从根本上解决松散废料高效燃烧的问题。

1.2 加工食用菌

余红、姜国银等^[4-5]采用黄芪、甘草和柴胡等废弃物培植食用菌,得到了较好的种植效果,但对于红豆杉、喜树等用于抗肿瘤药物提取后的植物废渣,若培植食用菌,食用安全性将会受到质疑,同时由于废弃物有可能含有微量的农药残留、重金属等有害健康成分,作为加工食用菌的培养基有一定的安全隐患。另外用于食用菌生产后,仍然留存植物残渣,没有做到全部生态化利用。

1.3 牲畜饲料

在肉仔鸡饲料中添加 3% 植物渣,肉仔鸡日增质量提高 8.2%,节省饲料 5.7%;育肥猪饲料中添加 3% ~ 5% 药渣,出栏增重提高 7.7% ~ 8.2%^[6];开发含有特定活性物质的植物残渣用作禽畜饲料具

有提供营养、促进生长的优势,但存在食用安全问题。

1.4 堆肥化处理

堆肥化是在人工控制下,通过微生物的发酵作用,将废弃物转变为肥料的过程。堆肥化是目前研究最多也是最广泛使用的植物废渣处理方法^[7-8],但由于在发酵过程中不可避免地产生氨、硫化氢、甲基硫醇、胺类等臭气,对环境保护而言不是一个理想的方法。

1.5 其他利用手段

废弃物是天然高分子物质,这类生物基物质对有机废水具有一定的絮凝作用,经处理可用于造纸等废水的絮凝剂^[9];制备硝化纤维素,以废弃物中分离出的纤维素代替成熟工艺中所用原料,如棉纤维、木纤维等,进行化学反应而获得硝化纤维^[10];将工业纤维素酶应用于植物药渣,使药渣中的纤维素酶解,制备 β -葡萄糖^[11];利用废弃物制造硬质纸包装^[12]等,所有这些废弃物的处理方案都是建立在最大限度增加产品附加值基础上进行研究的,然而仅处于研究阶段,很多实质性问题没有解决,难以进行大批量利用。

2 植物提取生产中固形废弃物的热解

2.1 生物质组成及热解技术的发展现状

一般说来,植物在初级代谢过程中所积累的纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、核酸等生物高分子属于丰量生物质,亦称生物基物质;植物在次生代谢过程中所积累的萜类、酚类、生物碱、苯丙素、甾类、脂类等生物小分子属于痕量生物质,这些痕量生物质也可作为原料通过化学利用途径制备出对自身或其他生物有机体具有靶点功效的生物活性物质。这些植物提取物可进一步通过化学利用途径生产出功能食品、保健食品、生物医药、生物农药、生物兽药、生物日化等维护或保障人类健康以及控制其他植物、动物疾病的生物产品。植物提取后剩余的固形物则可进一步通过化学利用途径生产出生物燃料、生物乙醇、生物乙烯、生物塑料、生物树脂、生物吸附剂和其他生物基化学品等保障和提高人类生产、生活质量以及改善生态环境质量的生物产品。因此,无论是生物活性物质,还是生物基物质,均是生物质的重要组成部分(见图 1)。

热解技术是实现生物基物质高附加值转化的一种技术,是一种具有良好发展前途的生态技术^[13-16]。生物质热解是在完全无氧或有限供氧条件下进行的生物质降解反应,利用热能切断生物基

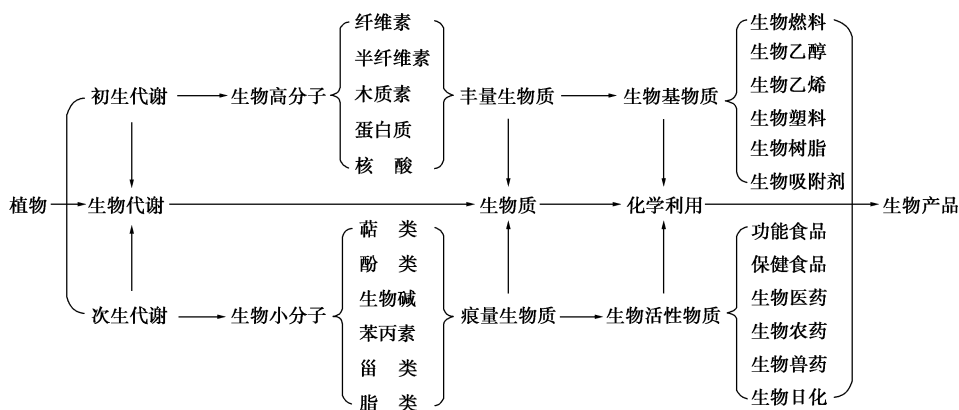


图 1 生物质组成及化学利用途径理论模式

物质大分子的化学键,使之转变为低分子物质的过程,主要产物有生物质炭、生物质焦油、生物质醋液和生物质燃气^[17-18]。因其无氧降解,产生的 NO_x、SO_x、HCl 等很少,排气量也少,可减轻对大气环境的二次污染。主要产品生物质炭可以作为木炭的替代品用于民用和工业金属冶炼等方面,还可以用于铸造脱模、农作物土壤改良剂,制成活性炭可用于处理污水和吸附剂等,经深加工可制成橡胶用碳黑,还可用作燃料和高档食品烧烤;生物质焦油是橡胶行业抗聚剂的唯一原料,同时利用生物质焦油再加工可以得到柴油、汽油等产品,这种利用模式可以降低对石油的依赖;生物质醋液是一种对环境具有良好调节功能的产品,具有空气杀菌、消毒、除臭等功效,还可以用来调节植物生长,作为植物叶面肥料和绿色驱虫剂;生物质燃气是一种洁净的气体燃料,具有热值高、含硫量低、燃烧后不产生有害气体等特点,同时生物质燃气主要含有 CO 和 H₂,可以作为合成甲醇等液体化学品的优良原料。

林产化工行业中,以木材热解生产木炭、木焦油、木醋液、木煤气受到严格的控制。而废弃物生物质热解资源化利用这一生态化工艺,不以木材为原料,而是在废渣资源化利用的基础上,生产出生物质炭、生物质焦油、生物质醋液和生物质燃气,实现了创造出更大经济价值的目的,发展前景十分乐观^[19-23]。

2.2 植物提取生产中固形废弃物热解生态化利用的工艺流程

植物提取生产中固形废弃物生态化利用工艺流程如图 1 所示。植物原料通过粉碎或匀浆后经过溶剂萃取,剩余的固形废弃物通过滚筒干燥和气流干燥设备进行干燥,降低水分含量,含水率过高将会造成固化成型工艺不能正常进行,当干燥后水分含量

达到固化成型工艺的要求后,就可以送入固化成型工艺阶段。在固化成型工艺阶段,植物残渣装入生物质固化成型机的料斗,启动固化成型机的加热系统,当固化成型系统温度达到设定温度时,启动螺旋推进器进行固化成型操作,从出料口得到生物质固化成型棒,将固化成型棒装入无氧热解釜内,加热热解釜进行无氧热解,热解产生的气态产物从热解釜顶部进入冷凝、冷却系统,可凝成分即生物质馏出液被冷凝冷却后流入储罐,通过低温快速沉降分离出生物质醋液和生物质焦油;不凝成分生物质燃气经过冷却、洗涤和静电除焦后通过风机送入生物质燃气储罐;热解操作结束后热解固体产物即生物质炭在无氧热解釜内降至室温后取出。

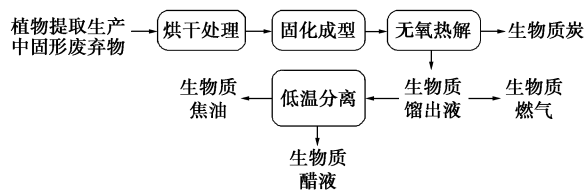


图 2 植物提取生产中固形废弃物生态化利用示意

2.3 固化成型技术与热解技术的原理及应用

固化成型技术将废弃物这种粒度小、堆密度低、能量密度低的生物质原料转化为高能量密度的生物质棒坯,成型后的燃料主要有如下优点:①棒坯密度大,使原来的松散物料致密,从而限制了挥发物的逸出速度,热解产生的挥发物质通过冷凝分离得到生物质炭和焦油 2 种能源产品,能量得以积聚,同时还可获得作为植物生长调节物质的醋液等副产品;②因成型棒坯质地密实,挥发物逸出后剩余的炭结构也致密,运动气流不能将其解体,可充分利用。在生物质炭燃烧过程中可清楚地观察到蓝色火焰包裹着明亮的炭块,炉温大大提高,燃烧时间明显延长。

废弃物通过高温挤压成型的原理是:利用其中含有的木质素属非晶体的特性,具体是指木质素由于是天然高分子化合物,没有熔点但有软化点,当温度为70~110℃时黏合力开始增加,木质素在适当温度下(200~300℃)会软化、液化,适当的水分作用下软化点降低和黏合力增大。此时加以一定的压力使其与纤维素紧密粘接并与相邻颗粒互相胶接,冷却后即可固化成型^[17,24],因此采用热压法成型可不用任何添加剂、粘接剂,大大降低了加工成本,利用木质素的高温软化、粘接的特性,在特制的高温螺旋推进挤压成型设备中,将粉末状的废弃物挤压成型制棒坯,得到中空柱状的生物质成型棒坯,而且利用木质素软化、液化的特点,适当提高热压成型时的温度有利于减小挤压动力。这种生物质成型棒坯一般外径在8~12 cm,内径在3~6 cm,长度可以根据使用条件随意调节,密度为 $(1.0 \sim 1.3) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,通过将废弃物制成生物质棒坯,解决了废弃物由于粒度小、堆密度低、热值低等不利于使用的缺点,使废弃物转化为一种优良的成型生物质资源。

利用无氧热解设备对生物质成型棒坯进行快速热解,得到热解产物生物质炭、生物质焦油、醋液及燃气。无氧热解设备主要由热解装置和产物回收装置2部分构成。热解装置包括热解炉和热解釜,将生物质成型棒坯装入热解釜中,通过热解炉对热解釜进行加热,达到热解温度后,热解釜中的生物质发生快速热解反应,生成大量气态热解产物并释放热能,气态热解产物进入产物回收装置。产物回收装置包括多级冷凝冷却系统、馏出液储罐、洗涤罐和气体储罐等部分。气态热解产物经冷凝冷却后得到液体馏出物,再经低温沉析后得到生物质焦油和生物质醋液,不凝性气体经洗涤或静电除焦后得生物质燃气。热解反应结束后,热解釜内得到生物质炭,待热解釜温度降至常温后出料。生物质炭的得率在29%~35%,生物质焦油得率在11%~18%,生物质醋液得率在43%~53%,生物质燃气得率在9%~12%。

采用高温挤压成型技术和无氧热解技术对废弃物的资源化利用具有良好的市场应用前景:一是这种处理工艺和设备做到了无废物排放,更无污染物排放,并且杜绝了二次污染的产生;二是处理工艺和设备具有处理能力大、效率高的特点,有利于植物提取业规模化使用;三是得到的最终产品都是市场上热销的产品,由于原料成本低,使得产品在价格上有很大竞争力,能够获得更大的效益,有利于推广,也利于植物提取业循环经济的快速实施。

2.4 固形废弃物生态化利用需要注意的问题

随着植物提取业的蓬勃发展及绿色经济理念的深入人心,如何能实现对废弃物的生态化利用也将成为植物提取业新的研究热点,将受到越来越多的关注。废弃物生态化利用将呈现多样化发展,针对不同废弃物生态化利用方案也将不同,而研究的根本落脚点仍要遵循以下几方面:①解决废弃物污染问题;②解决废弃物处理问题并保证不产生二次污染;③实现废弃物的生态化利用,创造更大的经济效益;④实现废弃物批量处理,便于技术和设备推广。

笔者将固化成型技术与热解技术运用到多种植物提取工艺的植物源废弃物的处理中,取得了满意的效果,将废弃物全部转化为生物质炭、生物焦油等能源产品和生物质醋液植物生长调节产品,并且无二次污染产生,实现了植物资源的生态化利用。

3 展望

利用热解技术对废弃物进行生态化利用,具有处理能力大、处理速度快、产品附加值高等优势,对植物提取业走可持续发展、寻求循环经济模式具有重要的作用。为了能进一步推动热解技术在废弃物生态化利用方面的发展,需在以下几个方面进行深入研究:①植物提取生产中固形废弃物固化成型制棒及其热解设备的大型化、工业化、智能化的研发和制造,以利于植物提取业合理选择及配套使用;②进一步优化挤压制棒和热解工艺,降低能耗和处理成本;③对热解产物生物质炭、生物质焦油、生物质醋液和生物质燃气进行深加工,提高附加值,增加企业收入,使植物提取业能够得以可持续发展。

参考文献

- [1] 祖元刚,罗猛,牟瑞松.植物生态提取业的现状与发展趋势[J].现代化工,2007,27(7):1-4.
- [2] 张中朋,刘张林.我国植物提取物出口快速增长[N].中国医药报,2007-06-26(3).
- [3] 张中朋,刘张林.植物提取物出口创新高:2007年上半年提取物出口形势分析及展望[N].中国中医药报,2007-08-09(7).
- [4] 余红,岳文辉,方建龙,等.中药药渣栽培金针菇试验[J].食用菌,2006,28(6):137.
- [5] 美国银,周亚辉,陈昆,等.中药渣瓶栽猴头菇研究[J].食用菌,1998,20(1):28-29.
- [6] 杨亚东,王纪文,戴梅先,等.中药渣添加剂对提高肉用仔鸡增重效果的研究[J].上海农学院学报,1992,10(2):161-165.
- [7] 缪礼鸿,毛义华,朱薇玲.黄姜皂素废渣废水制备有机肥的研究与应用[J].东北农业科学,2007,46(2):218-221.

(下转第19页)

压力,提高产品质量。

2 生物法合成 3-羟基丁酮的研究概况

2.1 酶转化法生产 3-羟基丁酮

1992年,Hummel等^[7]用微生物菌体中的酶作为催化剂进行还原反应,该方法是通过培养乳酸杆菌或酵母菌分离纯化其中的丁二酮还原酶,在 pH 5.0、温度 70℃下,应用该还原酶及辅酶 NAPH 催化转化丁二酮,生成 3-羟基丁酮,使用该方法产率最高达 100%,没有其他副产物,并可以获得旋光度一定的产品。2003年,De Faveri等^[8]开发了一种附有醇脱氢酶活力的膜反应器,采用汉氏醋杆菌(*Acetobacter Hansenii*) MIM 2000/5 全细胞催化 2,3-丁二醇合成 3-羟基丁酮,在建立该过程中物质和能量平衡数学模型的基础上,考察了溶氧水平、P/O 比例对该催化反应的影响,在最适反应条件下 2,3-丁二醇转化为 3-羟基丁酮的最大摩尔转化率达 71.6%,3-羟基丁酮的最高质量浓度达 8.93 g/L。以上这些方法和化学合成法相似,都是以丁二酮或 2,3-丁二醇为原料,经酶法部分还原或氧化生成 3-羟基丁酮,区别在于酶法产物得率高,没有其他副产物,并且产物具有旋光度,但要获得大量特异性的酶比较困难,而且其底物来源受到了限制。酶转化法未能从根本上改变 3-羟基丁酮生产过程中所面临的资源与环境压力,因此该路线尚不具备大规模工业化生产的潜力。

2.2 发酵法生产 3-羟基丁酮

无论化学合成法生产还是酶转化法都是以丁二酮或 2,3-丁二醇等为原料,丁二酮和 2,3-丁二醇也是合成香料而非大宗化工产品,原料来源及价格都受到限制,这可能也是目前 3-羟基丁酮没有得到较好研究开发的原因之一,因此积极开发以糖质为原料利用微生物发酵生产 3-羟基丁酮有望改变这一局面。

2.2.1 发酵菌株

自然界中的某些细菌具有产 3-羟基丁酮的能力,主要包括克雷伯氏菌属(*Klebsiella*)、肠杆菌属(*Enterobacter*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、沙雷氏菌属(*Serratia*)以及乳球菌属(*Lactococcus*)等。但是在大多数菌株代谢过程中,3-羟基丁酮是作为 2,3-丁二醇和丁二酮代谢的副产物而存在的^[9-10],在发酵过程中,积累浓度较低,这直接导致了难以利用这些微生物菌种工业化发酵生产 3-羟基丁酮。针对该问题,赵祥瑞和刘建军等^[11-12]选育获得了一株高产 3-羟基丁酮的枯草芽孢杆菌 SFA-H31 (CGMCC 1869),可有效地转化葡萄糖生成 3-羟基丁酮,该菌株在 50 L 发酵罐中发酵培养 52 h,葡萄糖转化生成 3-羟基丁酮的转化率高达 48.26%,已接近理论转化率(48.9%)^[13],其生物合成 3-羟基丁酮的最高产量达 55.67 g/L,并且该菌株不产生伴随副产物丁二酮和 2,3-丁二醇,是一株极具研究开发价值的 3-羟基丁酮生产菌株。此外 Xu 等^[14]从葡萄园和苹果园的土样中筛选得到一株短小芽孢杆菌 XH195

(上接第 17 页)

[8] 颜廷珍. 提取过喜树碱的喜树种子、树叶堆制肥料的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2001.

[9] 田春,张通,兰辉,等. 用中药渣制备天然碱泥用生物絮凝剂的研究[J]. 内蒙古工业大学学报,2004,23(4):255-260.

[10] 吉媛媛. 利用甘草渣制备硝化纤维素[J]. 太原工业大学学报,1996,27(3):106-111.

[11] 侯蝶娟,孟宪纤,徐育新. 以酶解法从中药及药渣制备 β -葡萄糖的研究[J]. 沈阳药学院学报,1994,11(61):289-294.

[12] 梁海. 日正在进行研究利用中药渣造纸[J]. 包装世界,1995(1):41.

[13] Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. Energy Conversion and Management, 2001,42(7):1357-1378.

[14] Bridgwater A, Meier V D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. Organic Geochemistry, 1999,30:1479-1493.

[15] Sharma A, Rajeswara Rao T. Kinetics of pyrolysis of rice husk[J]. Bioresource Technology, 1999,67:53-59.

[16] Alman S, Stubington J F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates[J]. Biomass and Bioenergy, 1992,5(2):115-120.

[17] 刘荣厚,牛卫生,张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:1-10,77-93.

[18] 东北林业大学,祖元刚. 一种利用中药或植物提取固体废弃物制造机炭的方法:中国,1803981A[P]. 2006-07-19.

[19] 李建政,汪群慧. 废物资源化与生物能源[M]. 北京:化学工业出版社,2004:4-12.

[20] 吴剑之,马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:3-4.

[21] Kuroda K I, Sakai K. Analysis of lignin by pyrolysis-gas chromatography: II. Effect of borosilicate glass fibers on pyrolysis product composition[J]. Makuzai Gakkaishi, 1993,39(5):584-589.

[22] Gercel H F. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake[J]. Biomass and Bioenergy, 2002,23:307-314.

[23] Ates F, Putun A E. Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts[J]. Energy Conversion and Management, 2005,46:421-432.

[24] Hosoya T, Kawamoto H, Saka S. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007,205(1):1-8. ■