

甘蔗渣温和碱/氧化法预处理的研究

赵志刚¹,程可可²,张建安^{2*}

(1. 安徽工业大学化学与化工学院,安徽 马鞍山 243002;
2. 清华大学核能与新能源技术研究院,北京 100084)

摘要:为改善甘蔗渣的酶解性能,用含有 NaOH 和 H₂O₂ 的稀溶液对其进行温和碱/氧化法预处理。对影响预处理结果的各个因素进行了研究,对甘蔗渣预处理溶液进行回收循环利用 4 次后,NaOH 的用量可节省 34%;用扫描电镜对预处理前后的甘蔗渣进行表征,结果表明:预处理后甘蔗渣表面的物理结构遭到破坏,平滑连续的表面变的粗糙多孔,可增加甘蔗渣酶解时酶与纤维素的有效接触面积,提高其酶解性能。

关键词:甘蔗渣;碱/氧化;预处理;回收利用

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0085-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.020

Study on mild alkaline/oxidative pretreatment of bagasse

ZHAO Zhi-gang¹, CHENG Ke-ke², ZHANG Jian-an^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China;
2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of bagasse hydrolysis, a mild alkaline/oxidative pretreatment with NaOH and H₂O₂ in solution is carried out. The factors that influence the pretreatment are studied. The recycling of the pretreatment solution is performed, which indicates that NaOH used in the experiment could be reduced by 34% after recycling the filtrate for four times. In addition, the structures of bagasse before and after pretreatment are analyzed by scanning electron microscope. The results make it clear that the structure of bagasse is destroyed after pretreatment by mild alkaline/oxidative method compared with bagasse raw material without pretreatment. Its smooth and contiguous surface is perforated. These pores may increase the enzyme-accessible surface area which increases the enzyme digestibility of the bagasse during hydrolysis.

Key words: bagasse; mild alkaline/oxidative; pretreatment; recycling

甘蔗渣是制糖工业的主要副产物,我国每年产生甘蔗渣约 1 000 万 t^[1]。目前在我国甘蔗渣的主要利用方式有燃烧、造纸和生产人造板等^[2]。此外,可以将甘蔗渣进行水解得到己糖以及戊糖,进而经过发酵转化为酒精,生产燃料乙醇添加到汽油中。目前燃料乙醇已在我国多个省市进行了推广试用,利用甘蔗渣等可再生生物质资源经过转化生产石油的替代品具有非常广阔的前景^[3]。

甘蔗渣主要由纤维素、半纤维素和木质素 3 部分组成。其中木质素与半纤维素形成牢固的结合层,将纤维素包裹在其中,阻碍了纤维素酶解时与酶的接触。因此,要提高纤维素的糖化效率,必须破坏木质素和半纤维素的结合层,使纤维素的孔隙变大,增加纤维素与酶接触的有效面积。对木质纤维素进

行预处理可以改变其结构,提高其酶解性能,是甘蔗渣酶解经济性的重要制约因素之一^[4]。木质纤维素的预处理方法主要有化学法、物理法和生物法^[4]。其中传统的化学法如碱法预处理可有效脱除木质素,但会造成较大的环境污染,并且成本较高^[5];物理法如机械球磨法等可降低木质纤维素结晶度和聚合度,但耗能较高,且对木质素质量分数较高的原料预处理效果不明显^[6];生物处理技术处理条件温和,但处理周期长,不能适用于大规模工业生产^[7]。

笔者利用含有 NaOH 和 H₂O₂ 的稀溶液对甘蔗渣进行温和碱/氧化法预处理,并对影响处理结果的反应条件进行了分析。该方法条件温和,可有效去除阻碍纤维素酶解的木质素和半纤维素,提高纤维

收稿日期:2015-12-13

基金项目:安徽省教育厅高校自然科学研究项目(RD15100176)

作者简介:赵志刚(1981-),男,博士,讲师,主要从事能源化工方面的研究,zzgangel@163.com;张建安(1964-),男,博士,副教授,主要从事生物能源与生物化工方面的研究,通讯联系人,zhangja@tsinghua.edu.cn。

素的酶解性能。此外,对预处理液的回收循环利用也进行了初步研究,以降低处理成本并减小对环境的污染。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

甘蔗渣,购自广西省某制糖厂,于 105℃ 烘干至恒重,过 20~40 目标准筛,其化学组成如表 1 所示。

表 1 甘蔗渣原料的化学组成 质量分数/%

含水量	苯醇抽出物	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
3.42	3.17	44.98	31.78	20.25	1.38

1.2 实验方法

1.2.1 预处理过程

取一定质量 20~40 目烘干恒重的甘蔗渣于锥形瓶中,加入一定量的预处理溶液,在实验设计的条件下放入振荡器中反应一定时间。实验结束后,用去离子水洗涤、抽滤经过预处理的甘蔗渣。将洗涤至中性的甘蔗渣在鼓风干燥箱中 105℃ 烘 4 h,在干燥器中冷却至室温,置于样品袋中保存备用。

1.2.2 预处理液的回收利用

将与甘蔗渣反应后的滤液和洗涤液用锥形瓶进行收集,滴定其中残留的 NaOH 和 H₂O₂ 的质量分数。补加适量的 NaOH、H₂O₂ 和水,使其与原始处理溶液的浓度相同,然后重新加入甘蔗渣原料进行处理。

1.2.3 分析方法

预处理液中氢氧化钠的质量分数用 0.1 mol/L 的盐酸溶液滴定,过氧化氢的质量分数用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定;甘蔗渣的成分用国标规定的方法测定^[8];预处理前后甘蔗渣的结构用 JSM 7401 超高分辨场发射扫描电镜进行分析。

预处理后甘蔗渣纤维素得率 X (%) 的计算式为:

$$X = [(n \times a) / (m \times 44.98\%)] \times 100 \quad (1)$$

式中: m 为甘蔗渣试样预处理前的质量(g); n 为甘蔗渣试样预处理后的质量(g); a 为甘蔗渣试样预处理后纤维素的质量分数(%)。

纤维素去除率 X_1 (%) = 1 - X 。

半纤维素得率 Y (%) 的计算式为:

$$Y = [(n \times b) / (m \times 31.78\%)] \times 100 \quad (2)$$

式中: b 为甘蔗渣试样预处理后半纤维素的质量分数(%)。

半纤维素去除率 Y_1 (%) = 1 - Y 。

木质素得率 Z (%) 的计算式为:

$$Z = [(n \times c) / (m \times 20.25\%)] \times 100 \quad (3)$$

式中: c 为甘蔗渣试样预处理后木质素的质量分数(%)。

木质素去除率 Z_1 (%) = 1 - Z 。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 和 H₂O₂ 对甘蔗渣预处理结果的影响

在处理温度为 30℃,预处理液与甘蔗渣质量比为 100:5 的条件下,分别用质量分数为 1% NaOH、0.6% H₂O₂ 及两者的混合溶液浸泡甘蔗渣 24 h,考察 NaOH 和 H₂O₂ 及其协同作用对甘蔗渣预处理结果的影响,结果如表 2 所示。

表 2 NaOH 与 H₂O₂ 及其混合溶液对甘蔗渣各组分得率的影响

预处理方法	纤维素得率/%	半纤维素得率/%	木质素得率/%
NaOH 预处理	97.63	72.49	44.41
H ₂ O ₂ 预处理	99.68	98.74	87.21
混合溶液预处理	93.70	78.34	29.18

(上接第 84 页)

[16] Devi R, Yadav S, Nehra R, *et al.* Electrochemical biosensor based on gold coated iron nanoparticles/chitosan composite bound xanthine oxidase for detection of xanthine in fish meat[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(2): 207-214.

[17] Srinivasan V, Weidner J W. Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 108(1/2): 15-20.

[18] Kim H, Park D W, Woo H C, *et al.* Reduction of SO₂ by CO to elemental sulfur over Co₃O₄-TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 1998, 19(3): 233-243.

[19] Yoshino T, Baba N. Characterization and properties of electrochro-

mic cobalt oxide thin film prepared by electrodeposition[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1995, 39(2/4): 391-397.

[20] Cao D, Chao J, Sun L, *et al.* Catalytic behavior of Co₃O₄ in electroreduction of H₂O₂ [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(1): 87-91.

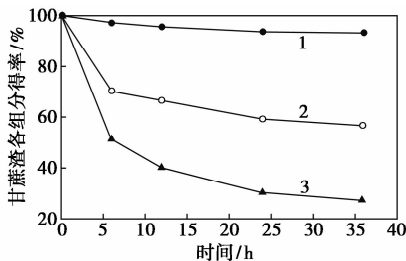
[21] Lin M, Huang H, Liu Y, *et al.* High loading of uniformly dispersed Pt nanoparticles on polydopamine coated carbon nanotubes and its application in simultaneous determination of dopamine and uric acid[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(6): 065501.

[22] Yan L, Bo X, Zhu D, *et al.* Well-dispersed Pt nanoparticles on polydopamine-coated ordered mesoporous carbons and their electrocatalytic application[J]. *Talanta*, 2014, 120: 304-311. ■

从表2中可以看出:单独用NaOH溶液预处理时,木质素和半纤维素的去除效果较好,纤维素基本没有损失;只用 H_2O_2 溶液处理甘蔗渣时,木质素的去除率只有10%左右,纤维素和半纤维素的得率均最高;当使用混合溶液处理时,木质素的去除率可以达到70%以上,半纤维素的得率介于前2种处理方法之间,纤维素得率达到90%以上。这是因为溶液中的 H_2O_2 中和了部分NaOH,弱化了对半纤维素的溶解能力。碱性环境会使 H_2O_2 产生过氧根离子,过氧根离子的氧化能力不如 H_2O_2 ,但是由于他对亲电子中心具有更高的反应活性,可以更有效地氧化溶解木质素。而且在弱碱性介质中, H_2O_2 只会与木质素降解产生的酚类化合物发生作用,导致其降解,但不会改变纤维素的成分^[9]。因此,使用含有少量NaOH和 H_2O_2 的稀溶液即温和碱/氧化法对甘蔗渣进行预处理,木质素的去除效果较好,同时纤维素的得率较高,是一种比较理想的预处理方法。

2.2 反应时间对甘蔗渣预处理结果的影响

在反应温度为30℃,预处理液与甘蔗渣质量比为100:5的条件下,用含有质量分数为1%NaOH和0.6% H_2O_2 的混合溶液处理甘蔗渣6~36h,考察处理时间对甘蔗渣预处理结果的影响,结果如图1所示。



1—纤维素;2—半纤维素;3—木质素

图1 反应时间对甘蔗渣各组分得率的影响

从图1中可以看出,处理后的甘蔗渣中纤维素、半纤维素、木质素的得率均随着反应时间的延长而降低。预处理前6h,木质素得率降低速度最快,其次是半纤维素,而纤维素略有降低;6h之后,3种组分的溶解速率变慢;24h后趋于平稳。当反应进行到6h,木质素去除率已达到49%,半纤维素的去除率也已达30%,从24h到36h,木质素去除率只增加3%,达到72.5%,半纤维素去除率增加2.5%,达到56.5%;纤维素的损失很小,得率在93%(质量分数)以上。

2.3 预处理液与甘蔗渣质量比对甘蔗渣预处理结果的影响

在反应温度为30℃,反应时间为24h,处理液中NaOH和 H_2O_2 的质量分数分别为1%和0.6%,预处理液与甘蔗渣质量比分别为400:15、300:15和200:15条件下,甘蔗渣中各组分的得率如表3所示。

表3 预处理液与甘蔗渣质量比对甘蔗渣各组分得率的影响

处理液与甘蔗渣质量比	纤维素得率/%	半纤维素得率/%	木质素得率/%
200:15	93.26	50.10	56.67
300:15	93.70	44.36	28.45
400:15	89.13	44.18	22.17

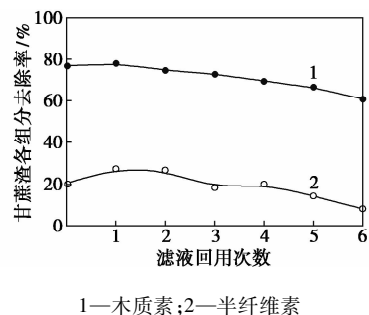
从表3中可以看出,随着预处理液与甘蔗渣质量比的增大,甘蔗渣中木质素去除率降低幅度最大,半纤维素次之,而纤维素只是略有降低。预处理液与甘蔗渣质量比为200:15与300:15相比,3个组分得率间的差别较大。液固比从200:15提高到300:15时,木质素得率降低了28%,预处理液与甘蔗渣质量比继续提高到400:15时,木质素的得率仅降低了6%;纤维素的得率最高,均可达到90%以上,半纤维素次之,木质素的得率最低。

2.4 预处理溶液回收循环利用的研究

预处理溶液中对环境有害的物质主要是木质素分解产生的酚类和反应残留的NaOH^[9],直接排放不仅会污染环境,而且也浪费了资源。因此,从保护环境和降低生产成本的角度出发,对预处理甘蔗渣的滤液进行了回收利用。结果如表4和图2所示。

表4 不同回用次数预处理液中 H_2O_2 和NaOH残留量

滤液回用次数	0	1	2	3	4	5	6
H_2O_2 质量分数/%	20.96	7.75	1.55	1.35	1.15	0.85	1.15
NaOH质量分数/%	42.90	44.18	38.66	43.24	40.84	41.87	42.34



1—木质素;2—半纤维素

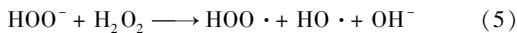
图2 预处理液回用次数对甘蔗渣中木质素和半纤维素去除率的影响

从表 4 中可以看出,回用 1 次后,滤液中 H_2O_2 的残留质量分数迅速降低到 10% 以下。回用 6 次后, H_2O_2 基本上已消耗殆尽,但 NaOH 还残留 40% 左右,而且比较稳定。因此,对甘蔗渣预处理溶液进行回收利用是可行的。

由图 2 可以看出,回用 1 次的处理液对木质素的去除率比原始处理液还要高,原因是双氧水是一种弱二元酸,在水溶液中的电离式为:



HOO^- 又是 1 种亲核试剂,具有引发过氧化氢形成游离基的作用:

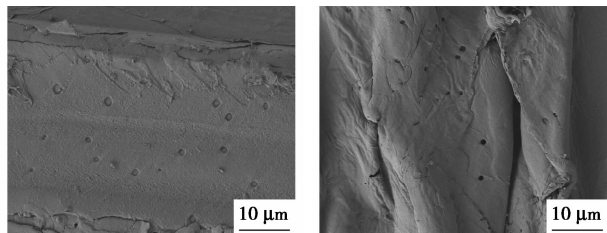


根据式(4)可知,在双氧水溶液中加入氢氧化钠, OH^- 能中和其中的 H^+ 离子,这样便会增加 HOO^- 的浓度。初次处理过甘蔗渣的滤液中残留的 HOO^- 促进了回用滤液中添加的 H_2O_2 的分解,从而增强了溶液溶解木质素的能力。随着滤液回用次数的增加,滤液中杂质的浓度升高,抑制了其对于甘蔗渣的处理能力,木质素和半纤维素的去除效果减弱。

当滤液回用到第 4 次时,甘蔗渣木质素的去除率为 69.3%,与初次预处理的甘蔗渣相比,下降了近 10%,半纤维素去除率略有下降,效果比较理想。当回用到第 5 次时,木质素的去除率下降超过 10%,半纤维素去除率也下降了 6% 左右,处理效果较差。因此,滤液至少可以回用 4 次, NaOH 的用量可节省 34% 以上。

2.5 预处理后甘蔗渣结构的变化

甘蔗渣原料和经过温和/碱氧化法处理后甘蔗渣的扫描电镜图如图 3 所示。



(a) 预处理前

(b) 预处理后

图 3 甘蔗渣扫描电镜照片

从图 3 中可以看出,未经处理的甘蔗渣原料表面比较致密。经过温和/碱氧化法预处理后,这些致密的表面遭到了破坏,出现了许多较深的小孔。这

就增加了酶与纤维素的有效接触面积,有利于提高纤维素的酶解性能。

3 结论

(1) 利用含有少量 NaOH 和 H_2O_2 的稀溶液即温和/碱氧化法对甘蔗渣进行预处理,可有效脱除木质素,同时保留大部分的纤维素,是一种比较理想的预处理方法;反应时间少于 24 h 时,预处理效果随反应时间的延长而提高;24 h 后,预处理效果趋于稳定;甘蔗渣中 3 个组分的得率都随着预处理液与甘蔗渣质量比的增大而降低,纤维素得率最高,半纤维素得率次之,木质素得率最低。

(2) 甘蔗渣预处理溶液回用 4 次,木质素去除率与初次预处理的甘蔗渣相比下降低于 10%,半纤维素去除率略有下降。 NaOH 的用量节省 34%,可有效降低处理成本。

(3) 经温和/碱氧化法预处理后,甘蔗渣表面的结构遭到破坏,平滑连续的表面变的粗糙多孔,增加了酶与纤维素的有效接触面积。

参考文献

- [1] 俞作袖,莫乾凤. 关于甘蔗渣综合利用的现状 & 前景探析[J]. 制糖工程与技术,2013,4:34-58.
- [2] 李继武,李乐,蒋菊生,等. 海南省香蕉茎秆与甘蔗渣利用现状及资源评价研究[J]. 现代农业科技,2015,7:226-228.
- [3] 赵婷婷,胡亚楠,孙玉兰. 燃料乙醇的发展及应用研究[J]. 当代化工,2015,44(10):2374-2380.
- [4] 崔美,黄仁亮,苏荣欣,等. 木质纤维素新型预处理与顽抗特性[J]. 化工学报,2012,63(3):677-687.
- [5] Kim T, Lee Y. Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia at moderate temperatures[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology,2007,137(1):81-92.
- [6] Zhu J Y, Wang G S, Pan X J, et al. Specific surface to evaluate the efficiencies of milling and pretreatment of wood for enzymatic saccharification[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(3): 474-485.
- [7] 胡秋龙,熊兴耀,谭琳,等. 木质纤维素生物质预处理技术的研究进展[J]. 中国农学通报,2011,27(10):1-7.
- [8] 国家技术监督局. 中华人民共和国国家标准:造纸原料综纤维素含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,1995-11-01.
- [9] Nicoletta Curreli, M. Benedetta Fadda. Mild alkaline/oxidative pretreatment of wheat straw[J]. Process Biochemistry, 1997, 32(8): 665-670. ■