

甘蔗渣微波辅助定向裂解制备糠醛联产土壤改良剂研究^①

曾稳稳^{1,2}, 刘玉环^{2,3*}, 李积华¹, 王允圃^{2,3}, 杨柳^{2,3}, 阮榕生^{2,3}, 万益琴²

(1 农业部热带作物产品加工重点开放实验室, 广东湛江 524012; 2 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330047; 3 南昌大学生物转化教育部工程研究中心, 南昌 330047)

摘要: 为提高蔗渣的综合利用效率, 采用催化剂定向的蔗渣微波辅助裂解技术, 系统探讨了影响糠醛得率的工艺参数, 以及裂解残余生物焦经过中和后作为土壤改良剂的使用效果。实验结果表明: 当微波裂解功率为 900 W, 添加蔗渣干重的 10% 的磷酸, 1% 的硫酸, 100% 的红壤黏粒时, 糠醛的得率最高, 为蔗渣干重的 4.5%, 该处理生物焦具有多孔性, 经傅里叶红外光谱分析表明存在有机磷酸酯键和 Si-C 共价键, 表明裂解过程中形成有机无机复合物。生物焦经中和后, 对于红壤的改土增产效果显著: 盆栽大豆出苗率、株高、地上部干重、地下部干重、根瘤数量、单株结荚数分别比对照提高了 33.3%、24.3%、115%、60%、326% 和 267%。盆栽白菜抗早存苗率、株高、鲜重、地上部干重、根重分别比对照提高 2.3、0.36、12.3、6.8 和 5.5 倍。

关键词: 甘蔗渣; 微波定向裂解; 糠醛; 土壤改良剂; 盆栽实验

中图分类号: S156.6

甘蔗渣是甘蔗经破碎和提取蔗汁后的甘蔗茎的纤维性残渣, 是制糖工业的主要副产品, 为可再生资源。每生产出 1 t 的蔗糖就会产生约 1 t 的蔗渣。甘蔗渣含有 43.6% 的纤维素, 33.8% 的半纤维素, 18.1% 的木质素, 2.3% 的灰分, 0.8% 的蜡^[1]。甘蔗渣是一大批非常集中而数量又较多的资源, 但是如果不经科学的加工处理, 只会导致资源的浪费和环境的污染。甘蔗渣含有丰富的聚戊糖, 是生产糠醛的好原料^[2-3], 但是传统的生产工艺能耗大, 蒸汽消耗量大, 糠醛废水及废渣的污染也一直是两糠(糠醛, 糠醇)企业难题。另一方面, 南方旱作土壤类型主要为红壤、赤红壤、砖红壤等, 其共同点是有机物分解过快、土壤质地粘重, 结构不良, 阳离子代换量低^[4]。本实验探讨利用高效的微波加热和定向催化相结合的化学工艺裂解蔗渣, 分段收集包括糠醛在内的化学品^[5-7], 并对裂解残余的蔗渣焦作为土壤改良材料的可行性进行了研究, 旨在在裂解工艺上寻求一个高糠醛得率和产出优质蔗渣焦最佳的结合点, 为利用生物质炼制兼顾土壤培肥的需要提供了一个新的途径。

1 材料与方

1.1 材料

供试甘蔗渣: 由福建省农科院甘蔗研究所陈玉水

研究员提供, 粒径 0.1 ~ 3 cm。

供试土壤: 采自南昌郊区红壤底土层。

供试作物: 白菜, 苏州矮箕(市售); 大豆, 国审中黄 19 号。

化学试剂: 糠醛、磷酸、硫酸、95%乙醇、氧化钙等, 均为分析纯。

仪器与设备: DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精密试验设备有限公司生产; Sartorius 电子天平, 北京赛多利斯仪器系统公司生产; MAS-I-900 型常压微波辅助合成反应仪, 上海新仪微波化学科技有限公司生产; T6 型紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司生产。QUANTA200F 扫描电镜(SEM), 美国 FEI 公司生产; NICOLET 5700 红外光谱仪, 美国热电公司生产。

1.2 方法

1.2.1 蔗渣裂解条件筛选 取 100 ml 蒸馏水, 加入设计用量的磷酸和 0.6 g 硫酸, 与 60 g 干燥蔗渣混合搅拌均匀, 再往湿润的蔗渣中撒入设计用量的过 100 目筛的红壤黏粒, 使蔗渣颗粒表面均匀地裹上红壤黏粒, 包裹红壤黏粒后的蔗渣装入石英裂解反应瓶中, 在设定的微波功率下, 400℃ 裂解 30 min 后, 收集裂解液立即测试其中糠醛含量, 同时收集裂解残余蔗渣焦以供后续试验。蔗渣裂解条件筛选方案如下:

①基金项目: 农业部热带作物产品加工重点开放实验室科技基金项目和江西省教育厅自然科学基金项目资助。

* 通讯作者 (liuyuhuan@ncu.edu.cn)

作者简介: 曾稳稳 (1984—), 男, 江西宁都人, 硕士研究生, 研究方向为食物(含生物质)资源开发与利用。E-mail: ndjiabm@126.com

(1) 微波功率筛选。每处理磷酸、红壤黏粒用量分别为 6、60 g, 设定的微波功率分别为 500、600、700、800、900 W。

(2) 磷酸用量筛选。每处理红壤黏粒用量 60 g, 微波功率 900 W, 设计的磷酸用量分别为 0、3、6、7.2、9 g。

(3) 红壤黏粒用量筛选。每处理磷酸用量 6 g, 微波功率 900 W, 设计的红壤黏粒用量分别 0、36、60、84、120 g。

1.2.2 盆栽试验 (1) 大豆盆栽实验。每盆用土 750 g。试验设 A、B、C 三个处理, 每个处理重复 3 次。A 处理: 对照, 不加蔗渣。B 处理: 加入湿裂解蔗渣焦, 蔗渣裂解条件为 60 g 干燥蔗渣, 磷酸 6 g, 硫酸 0.6 g、红壤黏粒 60 g, 微波功率 900 W, 裂解过程如 1.2.1。将收集的裂解残余蔗渣焦, 经中和处理(加入与裂解过程中酸性物质等当量的石灰水中中和)后与土壤混合均匀。C 处理: 加入干裂解蔗渣焦, 与 B 处理不同的是蔗渣及其辅料在 80℃ 的条件下烘干后再装入石英裂解反应瓶进行裂解。大豆播种时间为 8 月 5 日, 每盆随机选取完好无损的种子 5 粒, 浸种 3h 后均匀播种, 播种深度 2 cm。每天每盆等量浇蒸馏水 75 ml, 播种 45 天后对大豆地上部和地下部的生长发育状况做全面的考察、记录。

(2) 白菜盆栽实验。每盆用土 1000 g, 设 a、b、c、d、e 五组处理, 每处理重复 3 次, 白菜于 12 月 30 日采用沙盘育苗, 两叶一心的时候移栽, 每日每盆等量浇蒸馏水 100 ml, 1 月 20 日每盆施用尿素 2 g, 从移栽后 60 天, 对白菜的地上部和地下部生长发育状况做全面的考察记录。其中, 从移栽到结束维持两个月的观察与记录。a 处理: 加入蔗渣焦, 蔗渣裂解条件为 60 g 干燥蔗渣, 磷酸 6 g, 硫酸 0.6 g、红壤黏粒 60 g, 微波功率 900 W, 裂解过程如 1.2.1。收集裂解残余蔗渣焦, 取 50 g 加入与酸性催化剂等当量的石灰水中中和后与 1000 g 红壤混合均匀。b 处理: 与 a 处理不同的是蔗渣裂解时不加硫酸, 其余过程相同。c 处理: 蔗渣裂解时不加硫酸、磷酸、红壤黏粒, 裂解后收集裂解残余蔗渣焦 50 g 与 1000 g 红壤混匀。d 处理: 蔗渣对照组, 每盆混入 50 g 的干燥蔗渣。e 处理: 空白对照组, 不加蔗渣或蔗渣焦。

1.3 分析项目及方法

1.3.1 糠醛含量^[8] 首先, 将重蒸糠醛用 95% 的乙醇配制成 10 mg/L 的糠醛标准液, 分别取标液 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 ml 于 50 ml 比色管中, 用 95% 乙醇稀释至 25 ml 刻度, 使用 1 cm 比色皿以 95% 乙醇作

为参比, 在 272 nm 处测定吸光度值 A, 绘制标准曲线。其次, 取 1 g 裂解液于 100 ml 容量瓶中, 用 95% 乙醇稀释定容, 再从中取 1 ml 于 50 ml 的比色管中, 用 95% 乙醇稀释至 25 ml 刻度, 以 1 cm 比色皿在 272 nm 处测定 A 值, 根据标准曲线计算裂解液中糠醛的含量, 计算公式为:

$$V = \frac{(A-0.05) \times m \times 0.1}{3 \times M} \times 100\%$$

式中, V 为糠醛得率(%), A 为样品的吸光度, m 为裂解液的总重(g), M 蔗渣干重(g)。

1.3.2 红壤黏粒和蔗渣焦结构 电镜分析法。

1.3.3 土壤平均含水量 白菜盆栽试验停止浇水两天后, 取 5 cm 深处的土壤样品, 测其含水量。

2 结果与分析

2.1 微波功率对糠醛得率的影响

物料在不同的微波功率下裂解, 其木质纤维素的裂解过程存在很大的差异, 裂解产物的量也各不相同^[9-10]。由图 1 可见, 在各种微波功率下, 糠醛的得率随着功率的增大而增大。功率越大物料的加热速度越快, 微波功率 900 W 时, 糠醛得率提高幅度最大。糠醛系由戊糖脱水而成, 较高的微波功率不仅可以提供戊糖脱水所需要的活化能, 而且有助于糠醛蒸汽快速逸出反应区域, 避免了糠醛在反应体系内由于长时间滞留而发生聚合, 从而提高糠醛的得率。

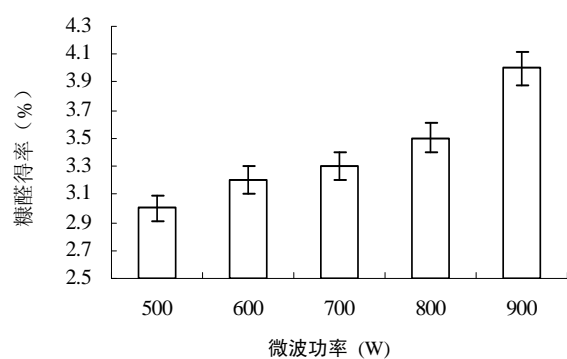


图 1 微波功率对糠醛得率的影响

Fig. 1 Effect of microwave power on furfural yield

2.2 催化剂对糠醛得率的影响

2.2.1 磷酸添加量对糠醛得率的影响 根据本实验室的前期研究, 向生物质中添加磷酸作为催化剂能使裂解产物简单化, 糠醛是其中的一种, 所以本实验通过改变磷酸的使用量, 考察其对糠醛产量的影响, 结

果见图 2。由图 2 可知随着磷酸用量的增加, 糠醛的得率也增大。不添加磷酸的空白组的效果明显不如其他组, 这说明磷酸催化蔗渣裂解成为糠醛的效果明显。但是磷酸用量在蔗渣干重 10% 以上时, 糠醛得率增长的速度较慢。考虑磷酸使用成本的问题, 磷酸的添加量为蔗渣干重的 10% 为宜。

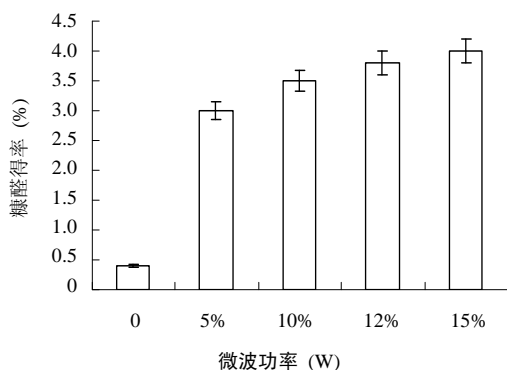


图 2 磷酸用量对糠醛得率的影响

Fig. 2 Effect of phosphoric acid content on furfural yield

2.2.2 红壤黏粒用量对糠醛得率的影响 红壤黏粒具有固体酸的特性, 可以使裂解产物中的五碳糖在其表面转化为糠醛。红壤黏粒还可以和裂解产物中的多种成分发生化学结合, 吸附和滞留可能造成糠醛缩合和分离困难的酚类物质, 形成具有稳定的和具有高阳离子代换量的有机无机复合物。本实验中红壤黏粒的添加量为蔗渣干重的 0 ~ 200%, 其对糠醛得率的影响见图 3。由图 3 可知, 少量添加红壤黏粒对糠醛得率影响很小, 但当红壤黏粒的添加量为蔗渣干重的 100% 时, 糠醛得率显著增大, 达到蔗渣干重的 4%。此后随着红壤黏粒用量的增加, 其对包括糠醛在内的裂解产物的吸附作用过大, 束缚了糠醛的挥发。

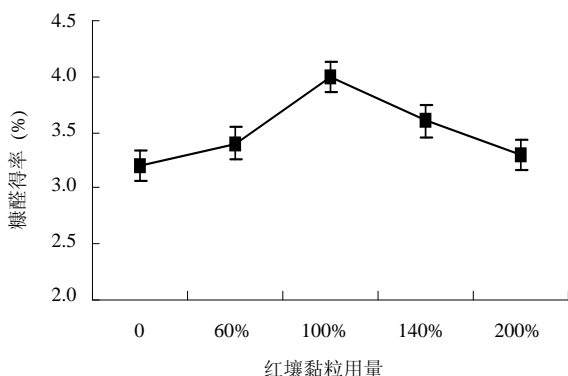


图 3 红壤黏粒用量对糠醛得率的影响

Fig. 3 Effect of red soil cosmids amount on furfural yield

2.2.3 催化剂对生物焦红外图谱特征的影响 从图 4 看出, 1 号蔗渣在波长 1 250 nm 处有吸收, 在 1 300 ~ 1 200 nm 之间出现的吸收带归属于羟基的 C-O 伸缩振动, 而其他 3 个样在此波段的吸收峰消失了, 这可能是因为蔗渣裂解物与磷酸发生了酯化反应或者是因为高温裂解使木质纤维素的结构发生了变化。在 1 050 ~ 910 nm 波段出现的吸收峰归属于 P-O-C 脂肪族的伸缩振动^[1], 2, 3, 4 号蔗渣裂解物分别在 990, 999, 1 031 nm 处有吸收峰, 说明木质纤维素中的羟基确实与磷酸发生了酯化反应, 蔗渣焦中有机磷酸酯的形成赋予其缓慢释放磷肥的潜力。4 号蔗渣裂解物在 779 nm 和 689 nm 有强的吸收峰属于 Si-C 的特征吸收峰^[1], 而其他不加红壤黏粒的蔗渣焦样品在此波段并没有相同的吸收峰说明黏粒中的 Si 原子在催化裂解反应条件下与有机物上的碳原子发生了化学反应, 形成了共价键。这是生物焦中形成了稳定性好的有机-无机复合体的有力证据。

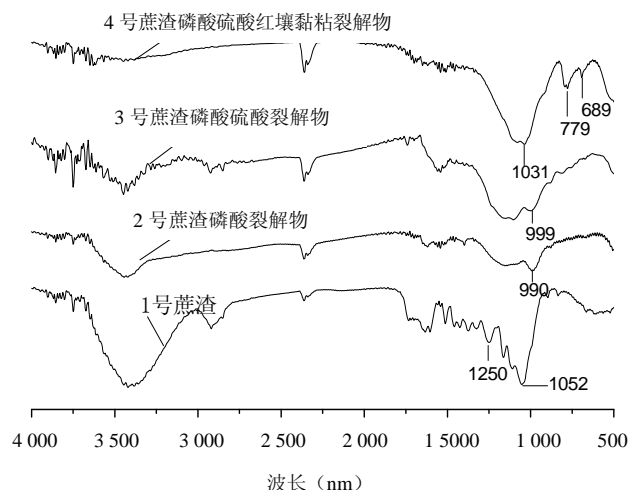


图 4 蔗渣以及加催化剂的裂解固体产物的红外图谱

Fig. 4 IR spectra of bagasse and solid products from pyrolysis of bagasse after catalysts added

2.3 蔗渣微波裂解固体残渣的理化性质研究

2.3.1 蔗渣微波裂解固体残渣多孔性电镜观察

由图 5 和图 6 对比可以看出, 红壤黏粒结构非常致密, 不利于植物根系的生长。生物焦疏松多孔, 当其与土壤混合后可以显著改变红壤不良的物理特性。发挥疏松土壤、提高土壤的保水保肥能力, 改善植物的根部生长条件。

2.3.2 黏粒和生物焦之间发生相互作用的电镜观察

图 7 是添加红壤黏粒作为催化剂后所得到的生物焦的扫描电镜图像。在蔗焦和黏粒之间存在既不同于

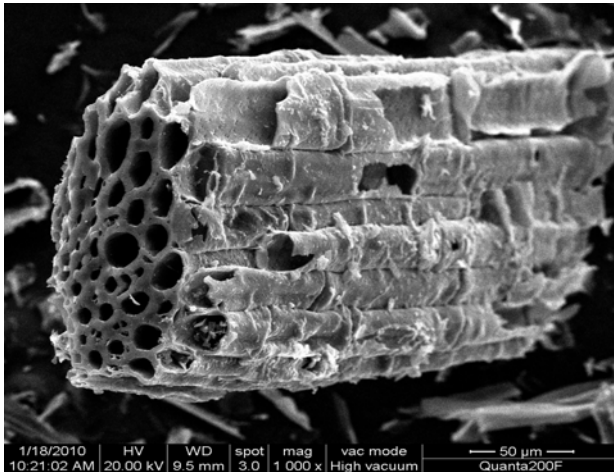


图 5 蔗渣生物焦的多孔特征

Fig. 5 Porous characteristics of bagasse biochar

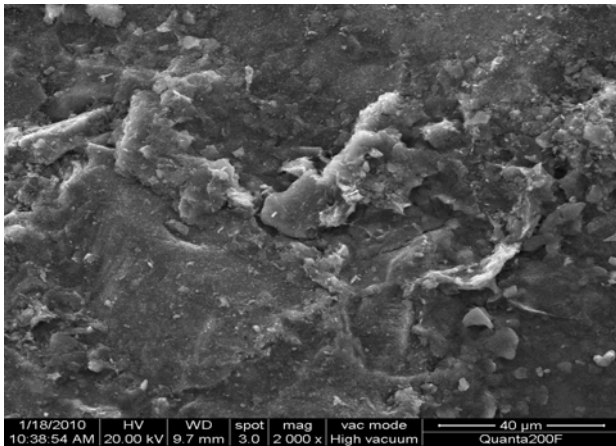


图 6 结构非常致密的红壤黏粒

Fig. 6 Very-densded structure of red soil clays

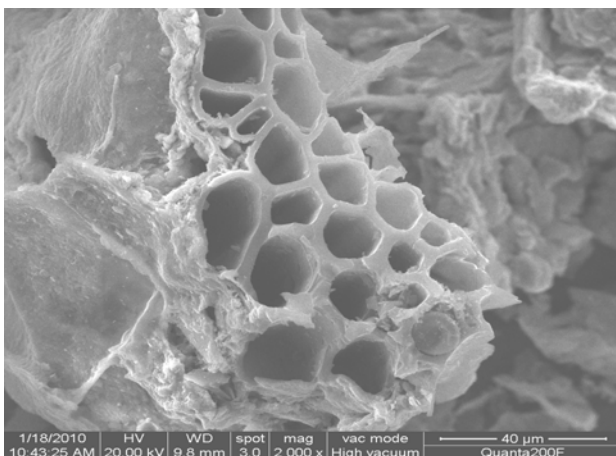


图 7 生物焦和黏土之间的相互作用

Fig.7 Interaction between biochar and red soil clays

黏粒，又不同于蔗焦的物质。这是在黏土生物焦中存在有机无机复合物的直观证据。

2.4 盆栽实验

2.4.1 大豆盆栽实验 在大豆生长的苗期，对照处理 A 旱情较重，成苗率低，为 40%，长势较弱；施用湿裂解蔗焦的 B 处理，大豆成苗率 60%，生长状况有所改善；施用干裂解蔗焦的 C 处理，大豆成苗率 80%，生长状况最好（图 8）。

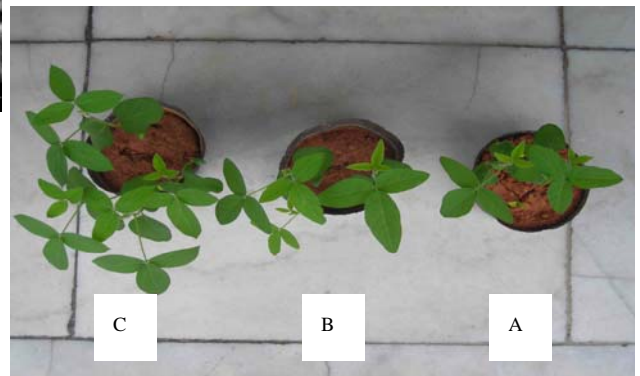


图 8 大豆生长前期的照片

Fig. 8 Photos of early soybean growth, from right to left

通过 45 天的观察，结果表明，无论大豆营养生长状况或生殖生长状况都表现为 C 处理 > B 处理 > A 处理（表 1）。湿裂解由于原料中的水分含量高，导致裂解过程升温速度慢，蔗渣在规定的时间内裂解反应不完全，可能是导致上述差异的原因。

2.4.2 白菜盆栽实验 由表 2 可知，a 处理施用蔗渣焦效果明显，白菜的各项生长指标都比其他处理好，其原因可能是中和后的磷酸、硫酸可作为植物的磷肥、硫肥，并且裂解中添加的红壤黏粒能够吸收蔗渣裂解时产生的有机物，施到土壤后该有机质能促进植物的生长，而且 a 处理中添加的红壤黏粒经过高温灼烧后施用到土壤中能够起到疏松土壤，增加土壤通透性的作用。b 处理蔗渣焦施用到土壤中相对来说有比较好的效果，但次于 a 处理；c 处理添加物为蔗渣直接裂解成的炭，施用到土壤后没有明显的促进作用；d 处理为蔗渣直接施用到土壤中，并没有什么作用；e 处理为对照，其土壤保水能力差，白菜的存活率低。测定停止浇水两天后 5 cm 深处的土壤含水率显示存在非常大的差异。可见，a、b 处理的土壤含水率最高，所以经过严重干旱后，a、b 组的存活率较高（图 9）。

表 1 大豆生长特性

Table 1 Growth characteristics of soybean

处理	成苗率 (%)	株高 (cm)	根瘤菌数 (个/株)	单株结荚数 (个/株)	地上部分生物量 (g/株)		地下部分生物量 (g/株)	
					湿重	干重	湿重	干重
A	40	18.5	15	3	7.2	2.0	1.7	0.5
B	60	20	35	8	8.9	3.2	2.5	0.7
C	80	22	64	11	13.4	4.3	2.9	0.8

表 2 不同土壤改良剂对白菜的使用效果

Table 2 Effects of different soil amendents to Chinese cabbage

处理	土壤含水量	平均存活数	平均株高	平均鲜重	平均干重	根系平均干重
	(g/kg)	(株/盆)	(cm)	(g/株)	(g/株)	(g/株)
a	253 ± 4	3.3	14.0	50.7	3.9	1.3
b	248 ± 3	3.3	10.0	39.6	2.9	0.7
c	225 ± 5	3.0	6.9	15.2	1.3	0.6
d	187 ± 3	3.7	3.8	11.4	1.0	0.4
e	191 ± 4	1.0	10.3	3.8	0.5	0.2

注: 表中含水量为停水 2 日后深度 5 cm 处土壤含水量。



图 9 白菜在不同处理土壤上经历一轮严重干旱后的生长情况

Fig. 9 Cabbage in different soils experienced a severe drought

3 结论

在本实验条件下, 当微波输入功率为 900 W, 添加蔗渣干重的 10% 的磷酸, 1% 的硫酸, 100% 的红壤黏粒蔗渣, 在 400℃ 的裂解温度下裂解 30 min 后, 糠醛的得率最高, 为蔗渣干重的 4.5%。该条件下得到的生物焦具有多孔性, 有机无机复合作用明显。生物焦经中和后, 对于红壤的改土增产效果显著。本研究为综合利用蔗渣寻到了一个很好的接合点。

参考文献:

- [1] Sun JX, Sun XF, Zhao H, Sun RC. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, 84(2): 331-339
- [2] Adsul MG, Ghule JE, Singh R, Shaikh H, Bastawde KB, Gokhale DV, Varma AJ. Polysaccharides from bagasse: Applications in cellulase and xylanase production. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 57: 67-72
- [3] Ayhan D. Furfural production from fruit shells by acid-catalyzed

- hydrolysis. *Energy Sources*, 2006, 28(2): 157-165
- [4] 赵记军, 徐培智, 解开治, 陈建生, 杨少海, 唐栓虎, 张发宝, 黄旭, 严超. 土壤改良剂研究现状及其在南方旱坡地的应用前景. *广东农业科学*, 2007(10): 38-41
- [5] Chen MQ, Wang J, Zhang MX, Chen MG, Zhu XF, Min FF, Tan ZC. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82: 145-150
- [6] Yu F, Deng SB, Ruan R. Physical and chemical properties of bio-oils from microwave pyrolysis of corn stover. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2007, 137/140: 957-970
- [7] 万益琴, 刘玉环, 林向阳, 杨昌炎, 张波, 陈灵, 雷寒武, 阮榕生. 玉米秸秆的催化微波裂解及生物油成分. *农业工程学报*, 2009, 25(4): 190-194
- [8] 张玉霞, 石君辉, 刘国庆, 刘清平. 紫外分光光度法测定白酒中糠醛的含量. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2002, 15(1): 56-57
- [9] Menéndez JA, Domínguez A, Inguanzo M, Pis JJ. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71: 657-667
- [10] Dominguez A, Menendez JA, Fernandez Y, Pis JJ. Evidence of selfgasification during the microwave-induced pyrolysis of coffee hulls. *Energy Fuels*, 2007, 21: 373-378
- [11] 宋国斌. 波谱数据表——有机化合物的结构解析. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 304-306

Microwave Assisted and Catalyst Oriented Bagasse Pyrolysis for Furfural and Soil Amendent Production

ZENG Wen-wen^{1,2}, LIU Yu-huan^{2,3}, LI Ji-hua¹, WANG Yun-pu^{2,3}, YANG Liu^{2,3}, RUAN Rong-sheng^{1,2}, WAN Yi-qin²

(1 *Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing, Ministry of Agriculture, zhanjiang, Guangdong* 524012, China;

2 *State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang* 330047, China;

3 *Engineering Research Center for Biomass Conversion, Nanchang University, Nanchang* 330047, China)

Abstract: In order to improve the synthetical utilization efficiency of bagasse, microwave assisted and catalyst oriented pyrolysis technology were adopted to investigate the process parameters which affect the furfural yield and the properties of the corresponding biochar. Biochars was then neutralized and served as soil amendent. The results showed that: the highest yield of furfural, 4.5% of dry bagasse mass was achieved when pyrolysis power was 900 W, phosphoric acid was 10%, sulphuric acid was 1% and the red earth clay was 100% of the dry bagasse mass. It was testified by FTIR that there existed organic phosphate bond and Si-C covalent bond in this porous biochar obtained under this experimental condition. The fertility of red soil was significantly improved by using the neutralized biochar: soybean planting percentage, plant height, dry weight of aerial part, dry weight underground part, root nodule number, pod number per plant were increased by 33.3%, 24.3%, 115%, 60%, 326% and 267% in the soybean pot culture test respectively. Drought survival rate of Chinese cabbage seedlings, plant height, fresh weight and dry weight of aerial part, the fresh weight of underground part were increased by 2.3, 0.36, 12.3, 6.8 and 5.5 times, respectively.

Key words: Bagasse, Microwave assisted and catalyst oriented pyrolysis, Furfural, Soil amendent, Pot culture test