

氧化电解水对油菜秸秆降解处理研究

郝 腾 鲁明珠 袁 敏 邓 力 任占冬 张开诚 朱玉婵*

(武汉轻工大学化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘 要 为了提高油菜秸秆木质纤维素的能源化利用效率,研究了常压温和条件下利用氧化电解水(EOW)处理油菜秸秆的效果。研究结果表明,在处理时间 3h,温度 30℃,pH=2.04,EOW 有效氯含量 105mg/L 条件下,EOW 对油菜秸秆的还原糖得率达到 16.88%,而对照组仅为 11.35%,具有较好的处理效果。

关键词 酸性氧化电解水,油菜秸秆,预处理,还原糖得率

Influence of rape straw degradation pretreatment by electrolyzed oxidizing water

Xi Teng Lu Mingzhu Yuan Min Deng Li Ren Zhandong Zhang Kaicheng Zhu Yuchan

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023)

Abstract In order to improve the energy utilization efficiency of rape straw lignin cellulose, the effect of electrolyzed oxidizing water (EOW) pretreatment on rape straw was studied under a normal pressure and mild condition. EOW shown good pretreatment effect. The study shown that the yield of reducing sugar was 16.88% at the time of 3h, the temperature of 30℃, the pH value of 2.04 and the available chlorine content (ACC) of 105mg/L, while the control group was only 11.35%.

Key words electrolyzed oxidizing water, rape straw, pretreatment, reducing sugar yield

农作物秸秆的主要有机成分是纤维素、半纤维素和木质素,三者总含量达到 70%以上^[1]。将农作物秸秆中的纤维素进行降解,并转化为液体燃料和化工原料,是秸秆高效利用的理想途径之一。但是纤维素本身含有大量羟基,分子之间存在大量的氢键,导致晶体结构致密,很难进行降解。另外,农作物秸秆中纤维素、半纤维素和木质素 3 种组分之间互相交错,使纤维素降解酶无法接触到纤维素,从而影响纤维素的降解效果。所以,对农作物秸秆必须进行预处理。预处理方法主要有酸处理、碱处理和氧化处理等^[2-7],其中稀酸预处理是一种研究较多的方法^[8-12]。半纤维素在酸性水溶液中可以水解为木糖、阿拉伯糖、半乳糖和甘露糖等单糖,增大原料的多孔性,破坏生物质内部稳定结构,从而提高后续酶水解的效率。但稀酸预处理无法有效破坏秸秆中的木质素,而采用臭氧、次氯酸钠等氧化处理可以提高木质素脱除效果,如果能将两者有机结合则可以进

一步提高秸秆的降解效率。另外,传统使用的稀酸溶液为硫酸、盐酸等,其预处理后存在严重污染问题,影响环境安全。

氧化电解水(EOW),又名强酸性电解水或电解强酸性水溶液,无色透明,无明显刺激和异味,外观似自来水。EOW 具有 3 个特性指标,即 pH 小于 2.7,氧化还原电位值大于 1100mV,有效氯含量介于 30~80mg/L^[13]。EOW 具有酸性,与稀酸溶液类似,所以可以水解秸秆中半纤维素。同时 EOW 还具有高效的氧化性,可以对秸秆中包裹在纤维素外面的木质素进行氧化破坏,促进酶与底物相互接触并发生生化反应,提高酶解速率和得糖率。此外,EOW 是通过电解极稀氯化钠溶液(质量分数小于 0.5%)获得的,其具有安全、环保和无毒害等特点^[14-15],从而可以避免使用稀酸溶液对环境的危害。本研究以油菜秸秆为代表,考察利用 EOW 对秸秆的处理效果,期望得到一种高效、环保的处理方法。

基金项目:湖北省教育厅科学研究计划重点项目(D20171703)

作者简介:郝腾(1996-),男,学士,研究方向为应用电化学。

联系人:朱玉婵(1980-),女,博士,副教授,研究方向为功能材料及应用。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

氯化钠、氯化钾、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、硫酸、葡萄糖、磷酸氢二钠、柠檬酸、3,5-二硝基水杨酸、氢氧化钠、酒石酸钾钠、亚硫酸氢钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;葡萄糖酶、Viscozyme L beta-葡聚糖酶,阿拉丁化学试剂有限公司;油菜秸秆,取自武汉市郊区。

数字酸度计(pHS-3C 型),杭州东星仪器设备厂;恒流电源(RXN-3020A 型),深圳兆信电子仪器设备厂;电子天平(BS210S 型),北京赛多利斯仪器系统有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Z102PC 型),尤尼柯(上海)仪器有限公司;粉碎搅拌机(FW-500 型),河南科丰仪器设备有限公司。

1.2 EOW 制备

在自制三室型电解槽中,阳极是自制钽铌氧化物电极(有效面积 1cm²),阴极为纯钛板。在自制三室型电解槽中,用均相阴、阳离子交换膜将电解槽分成中间区、阳极区和阴极区,体积分别为 10、50 和 50mL。电解过程中,添加量为 0.1%~0.5%(wt,质量分数,下同)的氯化钠溶液为电解质,电流密度为 1~5A/dm²,电极间距为 2cm,电解一定时间后,在阳极区得到 EOW。

1.3 纤维素降解预处理及酶降解

称取 1.5g 油菜秸秆置于 100mL 预处理的溶液中,在一定温度范围内预处理 3h,抽滤,滤渣用去离子水洗涤至中性,在(105±2)℃烘 3h。烘干的样品用研钵研成粉末状,称取 1.0g 于 100mL pH=4.8 的柠檬酸和柠檬酸钠缓冲液中,加入 1mL10%的酶液,置于摇床中,在 45℃、120r/min 酶解 24h。再取上清液冷却离心,即完成纤维素降解预处理和酶降解处理。

1.4 样品测试

EOW 物性测定按照参考文献[16-17]。油菜秸秆中纤维素、半纤维素和木质素以及水含量的测定按照参考文献[18]。采用 DNS 显色法测试样品的还原性糖含量。

1.5 还原糖得率计算

还原糖得率计算公式见式(1)。

$$\text{还原糖得率} = \frac{\text{还原糖浓度} \times \text{溶液体积} \times 0.9}{\text{纤维素和半纤维素质量}} \times 100\%$$

(1)

2 结果与讨论

2.1 油菜秸秆的成分分析

本研究采用的油菜秸秆中纤维素含量为 35.89%,半纤维素含量为 20.88%,木质素含量为 28.99%。

2.2 不同预处理方法的比较

稀硫酸和氧化剂预处理是常见的木质纤维素预处理方法。EOW 具有低 pH 和高氧化性的特点,对木质纤维素的降解会有较好的预处理效果。不同预处理方式对油菜秸秆的降解效果见表 1。从表 1 可知,EOW 的预处理效果最好,降解后还原糖得率达到 16.88%,而对照组仅为 11.35%,比对照组提高了 1.49 倍;而与其 pH 相近的稀盐酸溶液预处理后还原糖得率也达到 16.72%,两者相差不多,较为相近。这是因为两者都具有低 pH 的特点,在预处理过程中都可以高效溶解半纤维素,增大原料的多孔性,从而有利于提高后续酶水解的效率。而次氯酸钠作为一种常用的氧化剂,对油菜秸秆的降解也有较好的效果,降解后还原糖得率达到 16.21%,这是因为氧化剂可以在降解过程中有效地分离木质素和溶解半纤维素。综合对比来看,EOW 的预处理效果要优于稀盐酸溶液和次氯酸钠溶液,这是因为它本身既有酸性,又有氧化性,两者结合有利于秸秆的降解。另外,使用 EOW 对油菜秸秆进行降解预处理可以解决传统使用稀盐酸溶液等对环境造成的污染。

表 1 不同预处理方式对油菜秸秆的降解效果^①

预处理方法	还原糖得率/%
EOW[pH=2.04,初始浓度 105/(mg·L ⁻¹)]	16.88
稀盐酸(pH=1.91)	16.72
次氯酸钠[初始浓度 109/(mg·L ⁻¹)]	16.21
对照组(去离子水)	11.35

注:①预处理温度为 30℃,预处理时间为 3h。

2.3 预处理时间对还原糖得率的影响

预处理时间对 EOW 还原糖得率的影响见图 1。从图可以看出,随着预处理时间的延长,EOW 还原糖得率明显增加,从预处理时间开始到 3h 时呈快速增长态势,在 3h 时达到 16.88%,预处理时间大于 3h 时后,还原糖得率呈平稳增长态势,增加不明显,当预处理时间为 12h 时,还原糖得率为 16.96%,提高了 0.08%;当预处理时间为 24h,还原糖得率仅为 17.04%,增加十分缓慢。这是因为预处理时间越长,EOW 对油菜秸秆中半纤维素溶解

越好,使油菜秸秆表面大量组织结构发生溶胀破坏,从而有利于后续的酶降解,但预处理时间大于 3h 时,还原糖得率增加不明显,这可能是因为 EOW 本身稳定性不够,另一方面也可能是 EOW 的预处理只能部分破坏溶解油菜秸秆中组织结构不太紧密的半纤维素和木质素,所以当油菜秸秆中大部分半纤维素和木质素遭到溶解破坏后,即使再延长预处理时间也不能提高预处理效果。

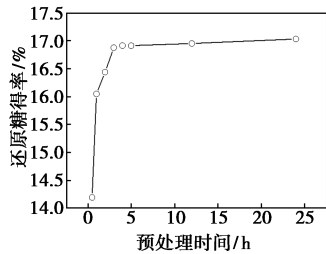


图 1 预处理时间对 EOW 还原糖得率的影响

2.4 预处理温度对还原糖得率的影响

由于温度升高对 EOW 稳定性影响较大,选择预处理温度范围为 30~70℃。预处理温度对 EOW 还原糖得率的影响见图 2。从图可以看出,EOW 还原糖得率随着预处理温度的提高而逐渐提高,但提高幅度较小,当预处理温度为 30℃ 时,还原糖得率为 16.88%;而当温度提高至 70℃ 时,还原糖得率为 17.39%,比预处理温度为 30℃ 时仅提高了 0.51%。这一方面是因为考察的温度范围较小,所以温度变化对还原糖得率影响不大;另一方面是因为即使在这个温度范围内变化时 EOW 稳定性仍然较差,虽然处理温度增加会部分提高对油菜秸秆的破坏作用,但是有效氯损失会降低 EOW 的氧化作用,两者之间相互抵消,所以大幅度提高预处理温度对油菜秸秆的还原糖得率影响不大。

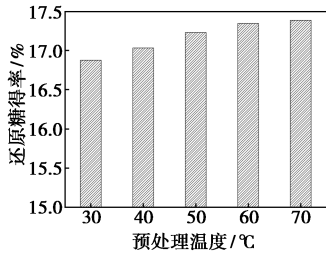


图 2 预处理温度对 EOW 还原糖得率的影响

2.5 pH 对还原糖得率的影响

pH 对 EOW 还原糖得率的影响见图 3。从图可以看出,随着 EOW 的 pH 升高,还原糖得率明显降低,特别是当 pH 由 2.04 升至 3.95 时,还原糖得率由 16.88% 降至 15.02%,减少了 1.86%;而当 EOW 的 pH 继续升高时,还原糖得率趋于平稳,在

15.02%~14.83% 之间。这是因为当 EOW 的 pH 大于 4 时,水中氢离子浓度已经很少了,EOW 对半纤维素的溶解能力变差,主要依靠 EOW 的氧化作用分离木质素和溶解半纤维素,所以受 pH 影响很小。

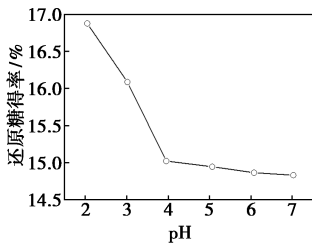


图 3 pH 对 EOW 还原糖得率的影响

2.6 有效氯含量对还原糖得率的影响

EOW 有效氯含量对还原糖得率的影响见图 4。从图可以看出,当 EOW 有效氯含量为 25mg/L 时,还原糖得率为 15.07%;而当 EOW 有效氯含量增加到 58 和 85mg/L 时,还原糖得率提高到 15.97% 和 16.64%;EOW 有效氯含量增加到 165mg/L 时还原糖得率达到 16.88%。由此可以看出,EOW 有效氯含量提高,增强了氧化预处理能力,从而提高了后续酶解的效果。但当 EOW 有效氯含量进一步增加,还原糖得率趋于平稳,所以选择 EOW 进行预处理时,有效氯浓度不易过大。

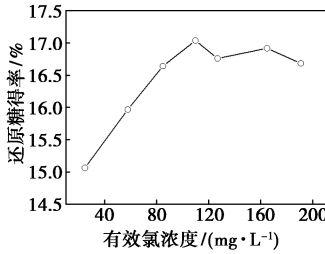


图 4 EOW 有效氯含量对还原糖得率的影响

3 结论

EOW 具有较好的预处理效果,优于目前常用的稀酸和次氯酸钠溶液。这是因为其兼具酸性和氧化性,两者相互促进,提高了预处理效果。另外,通过预处理条件的优化,发现随着预处理时间的延长、pH 的降低和有效氯含量的增加,油菜秸秆降解的还原糖得率会明显增加。

参考文献

[1] 赵蒙蒙,姜曼,周祚万.几种农作物秸秆的成分分析[J].材料导报,2011,25(8):122-125.