

不同吸波介质下微波预处理废纸纤维产氢的研究及机理探讨



ZHANG Pei-li

章佩丽^{1,2}, 马邕文^{1,2*}

(1. 华南理工大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 工业聚集区
污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

摘 要: 采用微波预处理技术, 探讨在 H_2SO_4 、 HCl 、 H_2O 、 $NaOH$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 5 种吸波介质中纤维素化学成分、结构的不同变化, 及对后续厌氧发酵产氢的影响。结果表明: 经微波处理后的废纸, 其纤维水解率、产氢量均高于未处理底物; 利用微波- H_2O 处理产氢率最高, 达 44.6 mL 氢气(以挥发性固体含量计算), 而未处理对照组每克纤维只产 13.7 mL 氢气。纤维原料经微波处理后, 纤维结晶程度降低, 增加了底物的可及性, 但并未发生化学结构的变化。

关键词: 废纸; 纤维物料; 微波; 纤维

中图分类号: TQ351.0; X712

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2011)01-0047-05

Microwave Pretreatment of Waste Paper Fiber for Hydrogen Production

ZHANG Pei-li^{1,2}, MA Yong-wen^{1,2}

(1. College of Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. The Key Lab. of
Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Pretreatment has a significant influence on hydrogen production from cellulosic materials by anaerobic fermentation. Microwave heating can change the crystal line structure of the fiber material to increase the hydrolysis degree of fiber. In this study, microwave pretreatments with H_2SO_4 , HCl , H_2O , $NaOH$ and $NH_3 \cdot H_2O$ respectively were studied. The results showed that through microwave treatment of waste paper, the fiber hydrolysis rates during hydrogen production were higher than those of the untreated. Among them, it produced the highest hydrogen production rate of 44.6 mL hydrogen from 1 g fiber (calculates by volatile solid, S_V) after the treatment of microwave- $NH_3 \cdot H_2O$, while the untreated group produced only 13.7 mL hydrogen/g fiber. Through microwave treatment of fiber material, fiber crystallinity was decreased, the accessibility of substrate was increased, but no change of chemical structure was found.

Key words: waste paper; cellulosic material; microwave; fiber

废纸是一种数量庞大的可回用资源。据统计, 2008 年我国消费箱纸板 1 605 万吨, 以 40% 的废纸回收率来计算, 回用 3 次以上的箱纸板数量也达到约 100 万吨/年^[1]。对废纸重新利用, 不仅可以节约大量植物纤维原料, 还可以减少固体废弃物的排放, 减少环境污染。目前全世界对废纸的利用主要是回收生产中低档次纸。由于废纸纤维经过反复多次利用后, 纤维含量降低, 纤维经打磨、抄造等过程长度变短, 导致利用效率低, 而且在造纸过程中添加了大量的化学物质, 回收来的低档纸不宜再抄纸, 作为造纸原料已失去其利用价值^[2]。但是, 废纸中木质素、半纤维素含量低, 大量以纤维素态存在, 若将其水解可产生葡萄糖, 相对于原生纤维素, 更利于水解利用^[3]。如果能将这二次废纸纤维转化为清洁氢能, 不仅可以减少废弃物对环境的污染, 也有助于改善能源结构^[4]。预处理是利用纤维素类物质进行

收稿日期: 2010-07-25

作者简介: 章佩丽(1986-)女, 浙江台州人, 硕士生, 主要研究方向为植物纤维资源化利用; E-mail: peilizhang86@163.com

* 通讯作者: 马邕文, 男, 教授, 主要研究方向为植物纤维资源化利用; E-mail: yongwenma@scut.edu.cn.

厌氧发酵获取氢气的关键步骤之一。纤维预处理的主要目的是破坏纤维素的结晶结构,使纤维素结构松散,增加底物的可及性,使得酶水解或化学水解更容易进行^[5]。微波加热处理技术是一种节能高效的热能技术^[6]。张春红等^[7]研究发现微波使纤维分子中的氢键受到破坏,结晶度下降,纤维变得疏松,反应活性提高。Kitchaiya 等^[8]发现微波预处理后可以部分降解木质素和半纤维素,从而增加其可及度,提高植物纤维素的酶水解(糖化)的效率。因此,采用微波预处理技术,提高纤维素水解程度与效率,是值得研究和探讨的。本实验探讨在 H₂SO₄、HCl、H₂O、NaOH、NH₃·H₂O 等 5 种吸波介质中纤维素化学成分、结构的不同变化,及对后续厌氧发酵产氢的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用废纸为瓦楞纸,经干燥粉碎后,取 0.38~0.83 mm 粒径废纸使用。该废纸含纤维素 64.83% (质量分数,下同)、半纤维素 13.24%、灰分 5.51%、含水率 9.06% 发酵接种污泥取自广州某造纸厂浓缩污泥,该污泥含总固体值(S_T)88.9% (质量分数,下同),可挥发性固体(S_V) 87.5%, S_V/S_T 98.4%,pH 值 7.41。

1.2 实验方法

微波预处理:准确称取 1.000 g 干燥废纸,分别加入到装有 35 mL 质量分数为 0.5% 的 H₂SO₄ 溶液,0.5% 的 HCl 溶液,0.5% 的 NaOH 溶液,0.5% 的 NH₃·H₂O 溶液和水的 250 mL 锥形瓶中,放至微波炉中,在 700 W 功率下微波处理 6 min 后取出。过滤后,测定滤液还原糖含量,残渣一部分直接烘干至质量恒定后称质量及供后续发酵使用,另一部分蒸馏水洗涤至中性后使用。

酶解实验:称取 0.050 g 预处理后的洗涤过的与未洗涤的两种废纸,按 20 FPIU/g(以底物质量为对照,下同)加入适量纤维素酶,按液固比 20:1(mL:g)加入浓度为 0.05 mol/L 的 pH 值 4.8 柠檬酸缓冲液,于 50℃、80 r/min 的恒温水浴中酶解 48 h。酶解结束后离心(6 000 r/min,10 min),上清液用 3,5-二硝基水杨酸(DNS)法测其总还原糖含量。计算公式如下:

$$\text{酶水解还原糖得率} = (\text{酶水解液中总糖} \times 0.9 \times 100\%) / \text{底物中的纤维素含量}$$

$$\text{酶解率} = \text{还原糖含量} / \text{底物纤维素含量} \times 100\%$$

$$\text{酶解抑制率} = (\text{洗涤后酶解率} - \text{未洗涤酶解率}) / \text{洗涤后酶解率} \times 100\%$$

厌氧发酵实验:将经过微波预处理洗涤后的 20 g 废纸,加入 400 mL 接种污泥,然后将混合物加入到 1 L 的锥形瓶中,加水补充至 1 L,密封后用氮气吹扫保证厌氧条件,放入恒温摇床中,在 35℃ 下恒温培养,每隔 48 h 检测产气的总体积和氢气含量。

1.3 分析方法

采用排饱和食盐水法测定气体总产生量^[9];用 GC-7900 型气相色谱仪测定氢气含量;采用 DNS 法测定滤液还原糖含量^[10];用酸度计测定发酵液 pH 值;溴化钾压片法进行红外光谱分析;废纸纤维素含量测定采用硝酸-乙醇法,半纤维素含量和木质素的测定见文献^[9]。

2 结果与讨论

2.1 吸波介质对 pH 值的影响

不同吸波介质对体系 pH 值的影响见表 1。由表 1 可见:各组介质在微波处理前后均有不同程度的下降,表明经微波处理后,会有酸性物质的产生。以水为吸波介质的反应中,体系前后 pH 值保持在中性左右,有利于厌氧发酵的进行。在 H₂SO₄ 介质中,烘干后废纸残渣呈发黑、松软状态,结构成分发生变化,在后续实验中不考虑。

2.2 吸波介质对纤维素酶活性的影响

不同吸波介质中,微波处理后的酶解效率均有一定的提高,说明经处理后,底物纤维结构有松散,对酶的接触程度增加,提高了可及性。纤维素酶的活性受 pH 值的影响。在最适 pH 值下,酶具有最大活

性,高于或低于此值,酶活性均受到抑制。由表1看出:酶解受到的抑制程度 $\text{NaOH} > \text{HCl} > \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}$ 。

表1 吸波介质对pH值及纤维素酶活性的影响

Table 1 Effects of microwave absorber on pH value and cellulase activity

介质 absorbers	pH值 pH value		酶解效率 enzymatic hydrolysis efficiency/%		抑制率/% inhibitory rate
	处理前 untreated	处理后 treated	未洗涤 unwashed	洗涤 washed	
H_2SO_4	1.18	0.82			
HCl	1.70	1.09	20.8	43.5	52.1
H_2O	7.16	6.87	32.2	39.3	18.1
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.35	8.94	23.4	40.8	22.6
NaOH	12.75	10.38	15.4	42.6	63.8

2.3 吸波介质对废纸化学成分的影响

以未经微波处理,原废纸为对照,微波预处理前后废纸质量损失,纤维素、半纤维素、木质素含量变化如表2所示。由表2可以看出:在酸、碱溶液中,废纸质量损失较在 H_2O 中大。一般认为:在碱性溶液中, OH^- 能打破木质素与纤维素之间的联系;在酸性溶液中,则有利于半纤维素的溶解,从而降低纤维素的结晶程度,有利于酶和纤维的接触^[11]。微波处理后,纤维素和半纤维素含量均降低,木质素含量有所增加,这是因为废纸质量损失导致其相对含量增加。经HCl处理的半纤维素含量损失量较大,经 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、NaOH处理的木质素含量损失较多。另外,因本实验以废纸为原料,本身木质素含量较低,因此微波前后木质素整体含量变化并不突出。

表2 吸波介质对废纸化学成分的影响

Table 2 Effects of microwave absorber on chemical constituents of waste paper

介质 absorbers	质量损失/% mass loss	主要成分的含量 main chemical constituents/%		
		纤维素 cellulose	半纤维素 hemicellulose	木质素 lignin
对照 control		64.83	13.24	3.65
H_2O	14.71	59.64	9.82	4.22
HCl	19.18	53.46	9.10	4.79
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16.07	55.70	10.07	3.84
NaOH	17.59	51.32	12.16	3.71

2.4 吸波介质对发酵产氢量的影响

不同吸波介质对发酵产氢量的影响见图1。由图1可见,各组发酵产氢的趋势基本一致,随着发酵时间的延长,产氢量随之增加。微波- H_2O 最早进入产气,3h后开始产气,其余因含有 OH^- 、 H^+ 离子,微生物有一个适应的过程,在9.5~11h后开始产气,反应各组在192h基本停止产氢。对照组因为底物未经处理,较难被微生物利用,产氢量较少,至反应结束有130.4 mL氢气产生,产氢率每克纤维为13.7 mL(以 S_V 含量计,下同)。微波-HCl处理组产氢325.8 mL,产氢率每克纤维为34.3 mL;微波-NaOH产氢383.7 mL,产氢率每克纤维为40.4 mL,微波- H_2O 产氢425.2 mL,产氢率每克纤维为44.6 mL,微波- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 产氢409.3 mL,产氢率每克纤维为43.1 mL。微波-HCl处理组产氢较其他3组少,可能因为底物含有 Cl^- ,对微生物起到了抑制作用。产氢效率为: $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{NaOH} > \text{HCl}$ 。

2.5 吸波介质对废纸结构变化的影响

利用扫描电子显微镜在放大200倍下观察了废纸微波处理1[#]~5[#]样和发酵产氢后6[#]样的表面形

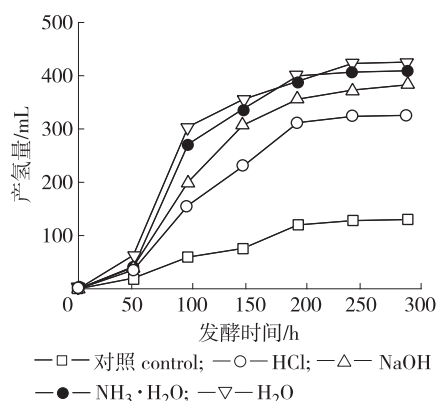
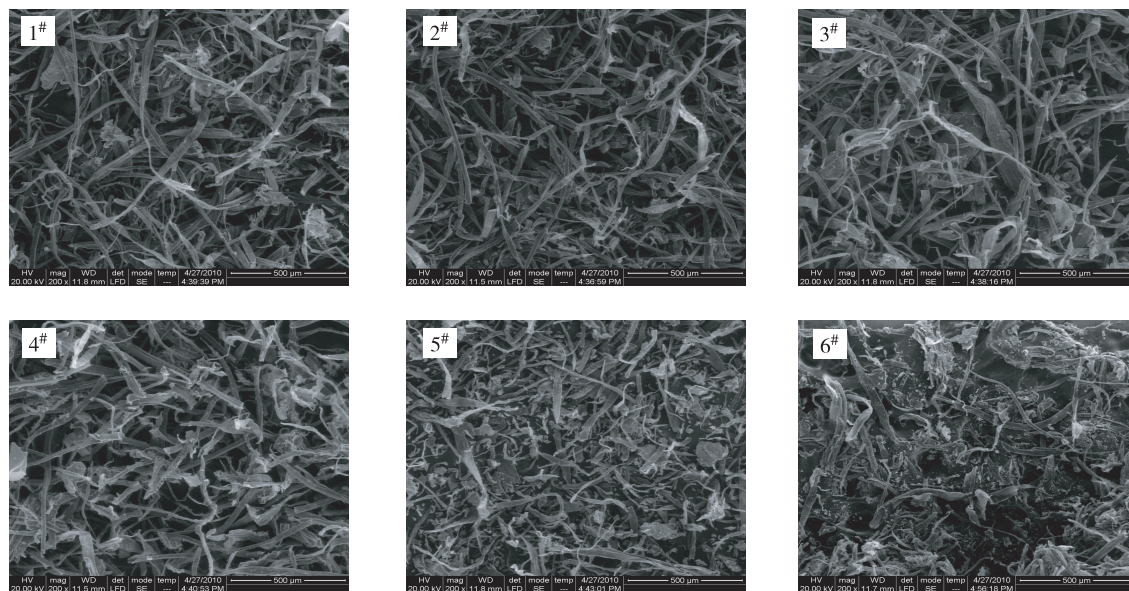


图1 不同吸波介质对发酵产氢量的影响

Fig. 1 Effects of microwave absorber on hydrogen production by fermentation of waste paper

貌,如图2所示。废纸纤维在经过微波处理之后,表面变得粗糙,纤维长度变短,纤维排列交错,无规则性。初步表明经微波处理后,纤维结构遭到破坏,纤维素之间的大分子链断裂。6#样经微生物作用后断裂程度更大。



1#. 对照 control; 2#. 微波-NaOH microwave-NaOH; 3#. 微波-H₂O microwave-H₂O;
4#. 微波-NH₃·H₂O microwave-NH₃·H₂O; 5#. 微波-HCl microwave-HCl; 6#. 发酵后 after fermentation

图2 不同介质下微波处理的废纸放大200倍SEM照片

Fig. 2 200 times magnification SEM images of waste paper after microwave treatments with different absorbers

图3是微波处理废纸的红外谱图。由图可知:在4000~400 cm⁻¹范围内,废纸微波处理前后的红外光谱均表现相似的特性。3400 cm⁻¹处是羟基(-OH)伸缩振动吸收峰,大宽峰说明纤维素上的羟基具有一定的缔合现象;波数2920 cm⁻¹是-CH₃、-CH₂-的伸缩振动峰。在3400和2900 cm⁻¹,微波处理后,吸收峰均有变弱,说明纤维素的缔合作用变弱,大分子间氢键的破坏程度变大。1630 cm⁻¹为木质素C=O伸缩振动峰,几乎无变化,反应前后芳环结构不变。1426 cm⁻¹是纤维素-CH₂-、木质素-CH₃弯曲振动吸收峰,1160 cm⁻¹为纤维素、半纤维素C-O-C伸缩振动吸收峰,1050 cm⁻¹是纤维素和半纤维素C=O伸缩振动吸收峰,经处理后,均有一定程度的移动。吸收峰的移动可能为水分子进入到纤维素结晶区内部,纤维的无定形区和结晶区遭到破坏,纤维聚合度降低^[12]。897 cm⁻¹是β-糖苷键振动吸收峰,经微波处理后,1#~4#峰变弱,说明微波可以增强对β-糖苷键和分子氢键的断裂程度。微波处理后,并未出现新的吸收峰,说明经酸、碱微波处理,不会使废纸纤维的化学结构发生变化。

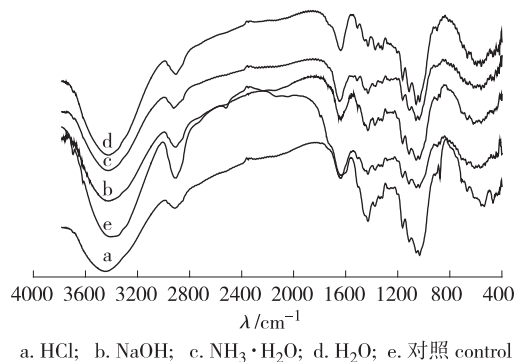


图3 微波处理废纸的FT-IR谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of microwave-processed waste paper

3 结论

3.1 经过微波处理的废纸原料,纤维结构松散,底物可及性提高,其纤维素酶水解还原糖得率均高于未处理底物。

3.2 利用20 g 未经过处理,经微波-HCl、微波-NaOH、微波-NH₃·H₂O、微波-H₂O处理的废纸,经厌氧

发酵,其产氢率分别为每克纤维产 13.7、34.3、40.4、43.1、44.6 mL,微波-H₂O 的处理效果最佳。

3.3 微波处理后,纤维化学结构并未出现新的结构、基团,经红外谱图未发现新的吸收峰出现。

参考文献:

- [1] 中国造纸工业 2008 年度报告[R]. 北京:中国造纸协会,2009,5.
- [2] 陈志开. 对回用废纸纤维性质认识的深化[J]. 广东造纸,1995(2):35-36.
- [3] 肖领平,唐勇,邓立红. 废瓦楞纸纤维素酶解条件及酶解时纤维结构的变化[J]. 林产化学与工业,2010,30(2):83-88.
- [4] LO Yung-chung, BAI Ming-der, CHEN Wen-ming, et al. Cellulosic hydrogen production with a sequencing bacterial hydrolysis and dark fermentation strategy[J]. Bio-resource Technology, 2008, 99(8):8299-8303.
- [5] CRISTOBAL C, MANUEL M, IGNACIO B. Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass[J]. Process Biochemistry, 2007, 42(6):1003-1009.
- [6] 蒋卉, 蒋文举. 微波法制玉米秸秆活性炭工艺条件及性能研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(4):91-93.
- [7] 张春红, 陈秋玲, 孙可伟. 微波强化碱预处理对二次纤维结构及其氧乙基化反应的影响[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(1):97-102.
- [8] KITCHAIYA P, INTANAKUL P, KRAIRISH M. Enhancement of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic wastes by microwave pretreatment under atmospheric pressure[J]. Wood Chemistry Technol, 2003, 23(2):217-225.
- [9] 曹先艳, 赵由才, 袁玉, 等. 氨氮对餐厨垃圾厌氧发酵产氢的影响[J]. 太阳能学报, 2008, 29(6):75-75.
- [10] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [11] YONG K, KIM Heon, HONG Juan. Supercritical CO₂: Pretreatment of lignocelluloses enhances enzymatic cellulose hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2000, 77:139-144.
- [12] 何艳峰, 李秀金, 方文杰, 等. NaOH 固态预处理对稻草中纤维素结构特性的影响[J]. 可再生能源, 2007, 25(5):31-34.

本刊信息

中国精品科技期刊证书

Certificate of Outstanding S&T Journals of China 2008

林产化学与工业

经过中国精品科技期刊遴选指标体系综合评价, 贵刊被评选为 2008 年度中国精品科技期刊, 特此证明。



精品科技期刊服务与保障系统项目组

中国科学技术信息研究所

2008年12月