

农林加工废弃物的综合利用

胡迅, 蒋新元*, 朱媛媛

(1. 中南林业科技大学资源与环境学院, 湖南长沙410004; 2. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙410004)

摘要 介绍利用农林加工废弃物生产生物质能源、生物质环境材料、生物质复合材料、生物质基化学品以及生物质生物利用的概况。

关键词 农林废弃物; 生物质材料; 生物质能源; 生物质基化学品

中图分类号 X7 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2007)28-09007-03

Comprehensive Utilization of Agricultural and Forestry Processing Wastes

HU Xin et al (College of Resources and Environment, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004)

Abstract The outlines of utilizing agricultural and forestry processing wastes to produce biomass energy source, biomass environmental materials, biomass composite, biomass-based chemicals and the biological utilization of biomass were introduced.

Key words Agricultural and forestry processing wastes; Biomass material; Biomass energy source; Biomass-based chemicals

在人类的生产过程中, 农林业生产是基础环节, 在这一系列过程中产生了大量的农林废弃物, 如果简单的将这些农林废弃物焚烧、掩埋处理, 势必会污染环境, 而且消耗人力、物力。农林加工废弃物主要包括秸秆、蔗渣、稻壳、废弃木材和竹材等。21世纪, 可持续发展是人类的主题, 充分利用生产中的农林加工废弃物开发生物质新能源、生物质环境材料、生物质复合材料、生物质精细化学品及生物质生物加工等, 有利于节约资源, 减少环境污染, 走向可持续发展的道路^[1]。

1 生物质能源的综合利用

我国每年露地要燃烧2亿t 秸秆^[2], 如果将其变成生物质燃料, 那至少可代替1亿t 的煤炭, 相当于3个平顶山煤矿1年的产煤量。农业部可再生能源重点实验室主持了一项将秸秆变成燃料炭的科研项目, 所研制的秸秆压块机为这项研究提供了实际运用的保障, 以棉秸秆为例, 热值16 747.2 J/kg, 相当于煤的热值。经压块机处理后, 体积缩小8~15倍, 单位比重增加。秸秆成块为使用、储运提供了许多方便。在煤炭、石油价格不断上涨, 农作物秸秆日益过剩, 人们对环境要求越来越高的今天, 利用秸秆资源开发适宜的固化成型燃料及其配套的燃烧设备, 必定会成为一种发展趋势, 方便快捷地走进城乡, 与农村沼气等成为农村重要的新能源, 从而改善农村的用能结构, 并改善农村的生态环境和提高农民的生活质量。

将农林废弃物用生物质气化技术转化成高品质的可燃气体也是近期很热门的研究课题^[2], 它具有节约石化能源、环保、高经济效益等优点。我国使用的生物质热解气化技术, 主要有固定床、流化床和直接干馏热解3种工艺形式。固定床工艺一般采用空气为气化剂, 气流方式有上吸式、下吸式或是平吸式, 特点是设备结构简单、易于操作、可以实现多种生物质原料的热解气化、投资少等。

我国每年的农林加工废弃物蕴藏着巨大的生物质能, 采用生物质能发电能得到相当可观的经济效益和环保效应, 生物质发电技术主要有直接燃烧发电、混合燃烧发电、热解气

化发电和沼气发电4个种类。由中国科学院广州能源研究所承担的“863”项目的“生物质气化发电优化系统及其示范工程”^[3], 目前已经取得了阶段性成果, 开发出了适合我国国情的生物质中小型气化发电系统。这项技术采用循环流化床气化炉和多级气体净化装置, 配置多台200~400 kW的单气体燃料内燃发电机组, 用谷壳、木屑、稻草等多种生物质作原料, 可以在不同的负荷下运行。气化发电系统燃气热值在5.02~6.27 MJ/m³, 系统发电效率达16%~25%, 发电参数正常稳定。

2 生物质环境材料的综合利用

近年来, 通常将竹材加工生产所剩余的大量竹类生物质废弃物制备成竹炭加以利用, 竹炭有极其广泛的环境保护应用价值。首先, 可作为水净化功能^[4], 竹材作为一种多孔介质材料, 热解后形成的竹炭具有较高的孔隙度, 其孔隙包括大孔隙、中孔、微孔, 竹炭丰富的孔隙分布特征和高比表面积使其具有良好的吸附特征。南京林业大学张齐生院士领导的研究小组对竹炭的比表面积进行了详细的研究^[5], 结果表明竹炭的比表面积在360 m²/g左右, 是普通木炭的比表面积的2.5倍, 相当于优质木炭, 若进一步经水蒸汽法活化处理后成为竹活性炭, 则其比表面积可达1 000 m²/g以上, 并且具有均匀的细孔状结构, 得率为68%, 具有和椰子壳活性炭同等的比表面积和吸附率, 因此依靠其比表面积和优良的吸附性能可开发环境净化用竹炭材料。其次, 可改善居住环境^[6], 随着人们对室内装饰要求越来越高, 由于追求室内的装饰效果和防水性能, 过多地应用有机物或合成有机溶剂的涂料。其中有机挥发物(VOC)的含量较高, 难免存在污染居住环境的现象, 易造成室内湿度过大而挂“水珠”现象或由于湿度过小引起室内居住人员口干舌燥等问题。据有关资料介绍, 100 kg竹炭可以吸收空气中的4 kg水分, 净化5 000 L空气, 一个100 m²的三居室, 使用40~50 kg竹炭即可达到调节室内水分和净化空气的目的。环境调湿材料是用竹炭装填地板下和墙壁中, 由于竹炭对水分的吸放调节功能, 可以遏制湿度上升和霉菌、微生物的繁衍, 起到防菌、调节湿度的功效, 使住宅保持舒适宜人。第三, 可遮挡电磁辐射^[7], 体积电阻率小于1 000 Ω·cm的材料可以作为静电屏蔽材料使用。经处理后的竹炭的体积电阻率小于30 Ω·cm, 由于竹炭的密度较低, 化学稳定性好, 可以利用它发展轻质静电屏蔽材料。

基金项目 湖南省科技厅计划项目(2006GK3088); 湖南省教育厅青年项目(06B100)。

作者简介 胡迅(1982-), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生, 研究方向: 环境科学与环境污染控制工程。* 通讯作者。蒋新元(1968-), 博士, 副教授。

收稿日期 2007-04-27

中南林业科技大学研究了利用农林废弃物棉秸秆为原料^[8],采用氯化锌活化法制取活性炭的工艺,以及制备过程中各种因素对活性炭吸附性能的影响,得出了适宜的工艺条件:氯化锌溶液浓度为40 Be,固液比为1 2.0,400 炭化180 min,650 活化60 min。研究结果表明,利用棉秆可制得较高质量的活性炭,所得活性炭性能指标优于林业部颁一级品标准,对Cr⁶⁺的吸附容量测定表明所制备的棉秆活性炭对重金属离子有较好的吸附性。

近几十年来,汞、铅、镍、铬、镉、铜、锌等重金属污染负荷与日俱增,其危害性引起了世界各国环境学者的关注。将农林废弃物直接用于吸附溶液中的金属离子^[9],一方面是由于其物理结构上孔隙度较高,比表面积较大,可以与金属离子发生物理吸附;另一方面,某些农林废弃物中含有较多的活性物质,这些物质的存在有利于金属离子的吸附。尽管农林废弃物具有一定的重金属离子吸附能力,但由于活性组分含量较少,吸附能力较差,除含有活性组分外,农林废弃物还含有大量的羟基,这些羟基易于化学改性,通过化学改性可在农林废弃物中引入金属离子吸附能力强的活性基团,如羧基、巯基、磷酸根、硫酸根、胺基等。

印染废水具有成分复杂、毒性强、色度深、有机物和无机盐浓度高、难以生化降解等特点,一直是废水处理的难点,所以印染废水的治理是化工环保行业关注的焦点。吸附法能够选择性地富集某些化合物,在印染废水处理上有着重要的应用。很多科学家对农林废弃物在印染废水中的吸附行为进行了研究^[9],发现桉树皮、稻壳、竹子、麦秆、椰子壳、野草、木薯皮、花生壳、李子核、棕榈果等农林废弃物经过处理后对染料均具有很好的吸附效果。

3 生物质复合材料的综合利用

世界森林面积正在呈下降的趋势,可供采伐利用的工业林资源也日渐减少。与此同时,环境污染也一直影响着人民的生产和生活。研究者在充分利用稻草类废弃物取代木材制备建筑材料方面取得了一些成果^[10],利用稻草废弃物生产水泥碎料板,一方面可以减少由于合成树脂胶所带来的在生产或使用中的污染,还可达到降低成本、节约木材资源的目的。研究人员对稻草等废弃物和水泥相适性做了研究,将稻草粉碎烘干后分别加入水泥、水及促凝剂,将稻草、水泥、水按一定比例混合,然后用塑料袋包装好放入含有双层间隔的保温瓶内,周围用聚苯乙烯粒子做保温材料填充,以防止热量损失,将混合物采用铜—康铜热电偶,将热电偶连接到毫伏表上进行测试。试验结果表明,稻草与水泥的相适性比较差,但采用标号为42.5R的普通硅酸盐水泥,有利于促进稻草水泥混合物的水化,选用CaCl₂为促凝剂,且用量在5%~8%,可满足其混合物的硬化,适用于稻草水泥碎料板的生产。

蔗渣废弃物再利用一直是人们热衷研究的内容。目前,通过对蔗渣的改性制备高附加值的产品^[11],如热塑性材料、吸附剂等来代替石化产品方面的研究已取得一定成果。蔗渣最主要的成分是纤维素,其次是半纤维素和木素,其中纤维素约占40%~50%,大多以结晶态存在,而半纤维素约占25%~35%,是一种无定形聚合物,此外还含有木素和少量矿物质、蜡及其他化合物。从分析可以看出,蔗渣含有丰富

的纤维素,故蔗渣作为一种纤维原料具有很大的优越性。由于蔗渣中富含纤维素,所以许多学者对以蔗渣为基质与其他聚合物共混制备可降解塑料进行了研究。意大利学者Fernandes^[12]等研究了甘蔗渣和聚乙烯醇的复合材料,甘蔗渣与聚乙烯醇复合能够提高聚乙烯醇对土壤结构的影响及在土壤中的耐久时间。另外,木质纤维在复合物中直接降解对土壤有积极作用。天然纤维可以增加塑料的强度,可以利用的天然纤维有很多,如黄麻、竹子、剑麻、椰子、大麻等。但是很少有人研究蔗渣和塑料的复合。蔗渣纤维在强度方面受到限制,但是在价格方面比较有竞争优势,因此有许多国外人士研究了蔗渣与聚乙烯醇复合材料的热机械性能。反应型可降解塑料主要是对木质纤维改性而得到的热塑性材料,用丙烯腈化学处理是一种可行的方法,埃及Hassan^[13]把蔗渣在合适条件下用丙烯腈处理后得到一种热塑性材料,这种材料能够在加热或加压下在一定容器里面形成任意形状,蔗渣经过丙烯腈处理后能够改变其纤维的超微结构,使得蔗渣的热稳定性增强,同时还对蔗渣进行酯化改性,通过与琥珀酸酐在无溶剂的情况下发生酯化反应,考察其热塑性。

合理开发蔗渣中的半纤维素是目前很多学者研究的重点,同时对于半纤维素的改性及新型聚合物的特性研究成为半纤维素研究的重要组成部分。蔗渣中半纤维素主要是由木聚糖组成,木聚糖主链的木糖重复单元上的糖组成、糖苷键及糖基侧链结构的多变性及两个反应性羟基为半纤维素的化学和酶法改性提供了各种可能的机会。半纤维素羟基的乙酰化能够增加半纤维素疏水性从而能够抵制水的浸湿,半纤维素羟基衍生化反应能够降低半纤维素的韧性而形成较强的氢键网络增加了它的弹性。纤维素的乙酰化产物能够用来生产可降解的食品包装膜。利用乙酸酐对半纤维素羟基进行乙酰化作用能增强半纤维素的抗水性能,半纤维素羟基基团的衍生作用还可以减少半纤维素形成强氢键结合网络的倾向,能提高半纤维素膜的柔韧性。研究者对蔗渣半纤维素的改性进行了初步研究^[14],首次采用在均相反应体系中以NBS为催化剂对半纤维素进行了乙酰化。通过热分析检测显示了改性后的产物具有很好的热塑性,可以用来作为可降解的食品包装膜。

4 生物质基化学品的综合利用

农林加工废弃物中含有大量的纤维素、半纤维素、木质素、淀粉和甲壳素等,近年来,利用农林加工废弃物的生物质特性制备精细化学品也成为了重点研究的对象。利用生物质资源制备的绿色表面活性剂是重要的精细化工产品之一^[15],随着世界经济的发展和科学技术的开拓,作为工业味精的表面活性剂发展更为迅速,表面活性剂所用原料最早是动植物油脂等天然生物质资源。进入21世纪后,表面活性剂的发展面临巨大的压力和挑战,主要是原料成本的提高,尤其是石油价格的影响,整个表面活性剂工业的利润急剧下降,以及环保要求的增长,以生物质资源为原材料发展表面活性剂工业又成为表面活性剂研究的新热点。

纤维素是自然界中储量最大,分布最广的天然有机物。地球上每年由生物合成的纤维素5 000亿t,其中用于化学改性的纤维素仅700万t。它是由葡萄糖结构单元通过-1,

4 糖苷键连接而成的大分子。纤维素分子具有3个活泼的羟基,可以发生一系列与羟基有关的化学反应,如酯化、醚化、接枝共聚、交联等。同时,纤维素还可以发生氧化、酸解、碱解和生物降解等各种降解反应。通过这些反应,纤维素可以合成一系列表面活性剂。

木质素就总量而言,仅低于纤维素,全球每年可产生1 500 亿t 木质素。我国仅农作物秸秆每年就有7 亿t,同时木质素作为造纸工业的副产物,一直没有得到充分利用,且污染了环境^[16]。木质素具有含活泼氢的羟基和双键,可以引入各种亲水基团,合成各种表面活性剂,如通过磺化改性合成阴离子表面活性剂——木质素磺酸盐,在木质素上引入阳离子亲水基团可以合成阳离子表面活性剂,木质素磺酸盐还可通过氧化与甲醛的缩聚以及接枝共聚等化学改性法制备新型表面活性剂。

淀粉、纤维素、木质素和甲壳素都是最丰富的生物质资源,用其制成的各种表面活性剂可以应用于石油、涂料、纺织、食品、医药、农药等行业^[17]。淀粉广泛分布在植物的根、茎、种子内,它是直链淀粉和支链淀粉的混合物。淀粉在热、酸、碱、氧化剂、酶作用下可以分解,同时,它可以利用羟基的反应,生成一系列衍生物,也可以与许多单体发生接枝共聚反应^[18]。将甲壳素脱乙酰基所得产物是壳聚糖^[19],它们具有羟基、氨基、乙酰氨基和羰基,可进行酰化、酯化、醚化、烷基化、氧化、螯合、接枝共聚、交联等反应。

利用农林废弃物所含的纤维素、半纤维素、木质素还可制备吸附剂、交换剂等化学产品。通过利用处理的蔗渣纤维和丙烯腈,在氢氧化钠和氢氧化铵存在条件下改性制得氨烷基化的改性蔗渣金属离子吸附剂,这种改性增加了木质纤维的吸附量和吸附效率^[20],能够有效吸附的重金属离子有 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} ,结果显示在没有除去木质素和半纤维素蔗渣的改性物对金属离子的吸附顺序: $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$,试验还发现改性的蔗渣能够重新利用,而且没有影响本身的吸附效率。孙润仓教授近几年来一直致力于蔗渣可再生性资源利用的研究^[21],对蔗渣全组分化学改性制备高效吸附剂等工业新产品进行了研究,通过蔗渣的乙酰化制备天然可生物降解的吸附剂,不仅能用于重金属离子吸附方面,还能够应用于溢出油清理地区的吸油剂。埃及学者 Mitwally 在20 世纪90 年代就研究蔗渣的改性^[22],利用简单方法制备了阳离子型树脂,利用蔗渣与酚酸的缩聚反应合成的,反应中利用多聚甲醛作为交联剂,合成的树脂在水中和有机溶剂中都稳定,以及对热处理和矿物酸处理十分稳定,阳离子交换容量能够达到 3.92 meq/g (绝干树脂),是一种新型高效的阳离子交换剂。离子交换剂对从水中除去金属和水质颜色都十分有用,为了提高它的性能,这些材料一般在微酸性或pH 值在2~12 的条件下使用,表氯醇作为交联剂对于制备弱酸性阳离子交换剂能够有效稳定农业废弃物。

5 生物质生物利用

随着经济的发展,我国蛋白饲料的生产已不能满足迅猛发展的养殖业对蛋白饲料的要求。而我国有丰富的农林废弃物,发展利用农林废弃物生产蛋白饲料的产业,是立足国内解决蛋白饲料短缺的有效途径之一。利用生物技术将纤

维素、半纤维素分解成单糖,继而发酵成单细胞蛋白或直接制成粗蛋白饲料。我国在农林废弃物生产饲料方面的研究^[23]主要包括秸秆氨化技术、固态发酵制取粗蛋白饲料技术、利用农作物秸秆生产单细胞蛋白的技术,以及利用农林废弃物生产饲料用复合酶的技术等。

随着人民基本生活水平的不断提高,在饮食环节上流行起了功能性食品的热潮。低聚糖就是其中特殊的一种功能性食品。目前,日本在这方面的研究、开发与应用位居前沿,已形成工业化生产规模的低聚糖品种多达十几种,而我国低聚糖开发尚处于起步阶段,随着国民经济的日益发展、人民生活水平的提高、科学知识的不断普及、消费者对健康保护意识的增强,对功能性低聚糖的需求将越来越大,目前,我国利用农林废弃物已成功开发出低聚糖和帕拉金糖等^[24],其他功能性低聚糖及糖醇的开发是未来植物纤维资源高值利用研究的一个重要内容。

木糖醇是一种重要的食品添加剂,其甜度与蔗糖一样,能量值仅为 $11.7 \sim 12.1 \text{ kJ/g}$,比蔗糖低,木糖醇由于其特殊的生理功能而被人们广泛地接受,尤其是近年来糖尿病患者的增多。木糖醇不会引起血糖水平的波动,可作为非肠道营养的能量来源并具有防蛀齿功能。利用农林废弃物化学法生产木糖醇的工艺已经十分成熟^[25],主要包括水解、分离、氢化、结晶4 步,但化学法存在设备要求高、投资大、成本高等缺点,因此近年来利用微生物生物转化制取木糖醇得到了深入的研究。研究者将能产生木糖醇的假丝酵母属、德巴利酵母属、管囊酵母属系列中的酵母与半纤维木糖基质反应^[26],通过各种异构酶调控反应条件,从而发酵生产高质量的酵母。研究人员将农林废弃物制备的酵母应用到养鱼饲料中^[27],通过生物转化,杨树叶等纤维废料生产出来的复合酵母培养物,蛋白质含量高、活性酵母数量多、氨基酸种类齐全、平衡性好,且粗纤维等聚糖含量低,是一种具有生物活性的饲料添加剂,它对鱼等动物的生长有着明显的促进作用,具有增重快、料肉比小、抗病力强的优势。

6 结语

人类社会高速发展的同时,环境污染、能源短缺等一系列重大的问题始终存在。如何解决好这些阻碍人类发展的重要负面因素,关系到整个世界的可持续发展。随着生物质时代的来临,只要运用科学的手段和方法,利用农林加工废弃物的生物质特性开发新的高效的生物质能、生物质材料和生物基产品,就能带领我们走一条高效的、经济的、环保的可持续发展道路,在不产生负面影响的情况下推动人类社会的高速协调发展。

参考文献

- [1] 曲音波. 开发生物质资源,实现可持续发展[J]. 国际技术经济研究, 1999,2(2):29-33.
- [2] 王健梅. 秸秆:被抛弃的“煤炭”[J]. 特别观察,2005(9):6-7.
- [3] 姚志彪,李云全. 应用物质气化技术实现农业废弃物资源化[J]. 资源与环境,2005(3):35-37.
- [4] 朱江涛,黄正宏,康飞宇. 竹炭的性能和应用研究进展[J]. 材料导报, 2006(4):41-52.
- [5] 张齐生. 重视竹材化学利用,开发竹炭应用技术[J]. 竹子研究汇刊, 2001,20(3):34-35.
- [6] 徐和钢,历利利. 竹炭对2,4-二氯苯酚的吸附特性及影响因素研究[J]. 农村生态环境,2002,18(1):35-37.

(上接第9009 页)

- [7] 田岛次朗, 德田进助. 木竹炭的新用途开发和研究[J]. 日本科学技术文献速报, 1999, 6(4) :2- 4.
- [8] 李湘洲. 棉科制活性炭的确研究[J]. 林产工业, 2004, 31(4) :35- 37.
- [9] 刘传富, 孙润仓, 张爱萍, 等. 农林废弃物处理工业废水的研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26(27) :84- 87.
- [10] 饶六平, 谢拥群, 林铭, 等. 稻草等废弃物积水泥相适性的研究[J]. 林产工业, 2004(3) :25- 27.
- [11] 孙美琴, 彭超英. 甘蔗制糖副产品蔗渣的综合利用[J]. 中国糖料, 2003(2) :58- 60.
- [12] FEMANDES E G C, CHELIN E. Thermal behavior of composites based on poly and sugar cane bagasse[J]. Microdeular Symposia, 2004, 2(1) :231 - 240.
- [13] HASSAN M L, ROWELL R M, FADI N A, et al. The nonplasticization of bagasse[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 70(4) :575 - 581.
- [14] SUN X F, SUN R C, SUN J X. Leoylation of sugarcane bagasse hemicelluloses using Nbronsucrindeas as catalyst [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(8) : 800 - 810.
- [15] 张淑芬, 杨锦宗. 生物质精细化学品的发展机遇[J]. 现代化工, 2006, 26(4) :1- 3.
- [16] 邱学青, 楼宏铭, 杨东杰, 等. 工业木质素的改性及其作为精细化工产品的研究进展[J]. 精细化工, 2005, 22(3) :161- 167.

- [17] 宋湛谦, 周永红. 利用生物质资源, 发展表面活性剂[J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(20) :1- 3.
- [18] 王军. 从天然可再生资源制备表面活性剂的研究发展[J]. 精细与专用化学品, 2002, 10(15) :3- 5.
- [19] 龙柏华, 张滔, 王科军, 等. 低聚壳聚糖的制备与应用研究[J]. 江西化工, 2006(4) :34- 37.
- [20] HASSAN M L, EI WAKIL N A. Heavy metal removal by ariodoxinated bagasse[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(4) :666 - 670.
- [21] 任俊莉, 孙润仓, 刘传富. 蔗渣可再生资源的最新利用进展[J]. 中国糖料, 2006(2) :55- 57.
- [22] METWALLY MS, METWALLY NE, SAMY T M. Synthesis studies of egyptian bagasse pith phenol formaldehyde cationic exchanges [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 50(1) :61 - 67.
- [23] 勇强, 刘超纲, 余世袁. 农林废弃物的高效生物利用[J]. 化工纵横, 1999(8) :5- 7.
- [24] 洪砢, 陈琳, 余世袁, 等. 新型功能性低聚糖的生产与研究[J]. 林产化工通讯, 1999, 33(4) :14- 19.
- [25] 郑建仙. 功能性食品甜味剂 M. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.
- [26] 张厚瑞, 何成新, 梁小燕, 等. 半纤维素水解物生物转化生产木糖醇[J]. 生物工程学报, 2000, 16(3) :304- 307.
- [27] 赵林果, 五书翰, 叶汉玲, 等. 农林废弃物制备的酵母真培养物养鱼应用研究[J]. 饲料研究, 2000(5) :11- 13.