

高压湿氧冲爆技术处理原料粉渣的工艺研究

崔福洲

(德州市产品质量监督检验所, 山东 德州 253016)

摘要: 采用高压湿氧冲爆技术对粉渣原料进行预处理, 利用单因素和正交试验优化预处理条件, 得到最佳的预处理条件为: 温度 210 ℃, 氧气压力 1.2 MPa, 液固比 3:1, 保温时间 10 min。预处理后的原料松弛度提高, 比表面积增大至 0.298 m²/g, 是原来的 12 倍, 从而提高了原料中纤维素的转化率。

关键词: 燃料乙醇; 粉渣; 高压湿氧冲爆技术; 预处理

中图分类号: TS262.2; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)08-0088-03

Technical Research on Residue Pretreatment by Substitute Detonation Coupled with Enriched Humid-Oxygen and High Pressure

CUI Fuzhou

(Dezhou Product Quality Supervision Institute, Dezhou, Shandong 253016, China)

Abstract: The residue was pretreated by substitute detonation coupled with enriched humid-oxygen and high pressure. The pretreatment conditions were optimized by single factor test and orthogonal test as follows: pretreatment temperature was at 210 ℃, oxygen pressure was 1.2 MPa, liquid-solid ratio was 3:1, and heat preservation time was 10 min. After the pretreatment, we could get high-fraction void residue with its specific surface area as 0.298 m²/g (12 times than before). Thereby, we could improve the conversion percentage of cellulose in residue.

Key words: fuel alcohol; residue; substitute detonation coupled with enriched humid-oxygen and high pressure; pretreatment

目前, 纤维素转化燃料乙醇技术对解决当前世界能源危机、粮食短缺和环境污染等问题具有重要意义, 我国粉渣资源十分丰富且大量的粉渣资源没有得到有效利用, 造成大量纤维素浪费。随着现代工业的迅速发展, 以高纤维素含量的粉渣为原料生产酒精具有很大的开发前景。

利用粉渣进行酒精生产的工艺中, 预处理技术是一大难点。本课题采用高压湿氧冲爆技术, 在高温水蒸汽和高压氧气共同存在条件下处理原料, 通过使原料中水分子迅速汽化而膨胀做功, 打破多糖链内的链接, 使原料变得疏松多孔, 增大原料的比表面积, 从而增大后续工艺中纤维素酶与原料的接触面积, 提高纤维素转化率。

1 材料与方法

1.1 原料及设备

1.1.1 原料

马铃薯粉渣、红薯粉渣、木薯粉渣、绿豆粉渣及蚕豆粉渣。

1.1.2 设备

Gentle Machine LB-7 数控全自动连续汽爆机; 宇泰

SHL35-2.5-A 散装水管蒸汽锅炉; 瑞德 RDO 制氧机; ST-03 型表面积与孔径测定仪; LW14-264 型自动记录仪; F1102C 数字积分仪; IBM-PC 计算机。

1.2 工艺流程与操作要点

1.2.1 工艺流程

原料→粉碎→水预浸→装罐→充氧→升温→保温→泄压→输出→调 pH

1.2.2 操作要点

①用粉碎机将原料粉渣研磨成直径约为 1.0 mm 的粉末;

②将水与粉渣按一定液固比混合, 对粉渣进行水预浸处理, 然后在 85 ℃条件下保温 1 h;

③将预浸处理后的粉渣输送至高压湿氧冲爆装置, 并向装置内充入一定压力的氧气;

④升高装置中的环境温度, 然后保温一定时间;

⑤在此条件下瞬间泄压, 使粉渣充分爆破, 打破原料间的氢键连接, 完成高压湿氧冲爆处理;

⑥将物料从爆破罐中输出, 以比表面积测定仪测定处理后原料的比表面积, 并将结果进行对比, 得到最佳的预处理条件。

收稿日期: 2011-04-11; 修回日期: 2011-06-16

作者简介: 崔福洲, 男, 山东德州人, 德州市产品质量监督检验所。

1.3 研究方法

1.3.1 比表面积测定

BET 氮吸附法。

1.3.2 比表面积计算

比表面积的计算公式如下：

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

式中：P——氮气分压；

P_0 ——总压强；

V——吸附量(mL)；

V_m ——覆盖单分子层时的饱和吸附量(mL)；

C——与第一层吸附热与凝聚热有关的常数。

通过实验测出与各相对压力 P/P_0 相应的吸附量 V 后, 根据 BET 公式, 以 $P/V(P_0-P)$ 对 P/P_0 作图, 在一定 P/P_0 范围内可得到一条直线, 其斜率 $a=(C-1)/(V_m \times C)$, 由此可计算出单分子层的饱和吸附量 $V_m=1/(a+b)$ 。

根据每一个被吸附分子在吸附剂表面所占面积, 可由 V_m 计算出固体样品所具有的表面积 $A(m^2/g)$ 。计算公式如下：

$$A=4.36 \times 1/M(a+b)$$

式中：M——样品的绝干重量, g；

4.36——为 1 mL 被吸附分子在吸附剂表面所占面积, m^2/mL 。

1.3.3 单因素试验和正交试验

分别从液固比、温度、氧气压力与保温时间 4 个因素对原料比表面积的影响进行考察, 以确定相关因素及其影响范围。然后以单因素试验为基础, 选出影响比表面积较大的因素: 液固比、温度、压力与保温时间。利用 4 因素 4 水平正交试验分析了上述因素对比表面积的影响。

2 结果与分析

2.1 原料比表面积的影响条件确定

2.1.1 液固比对原料比表面积的影响

分别考察液固比在 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1 和 7:1 时, 对原料比表面积的影响, 结果见图 1。

由图 1 可以看出, 在一定范围内, 随着液固比的增加, 原料的比表面积也逐渐增大, 这是由于汽相蒸煮, 高压下水分子蒸汽渗透到物料内的孔隙, 使原料得到润胀, 从而增加其内部比表面积, 降低聚合度和结晶度。当液固比达到 2:1 时, 比表面积最大可达 $0.198 m^2/g$ 。随着液固比继续升高, 水分子的比例增大, 原料细胞中会被大量的水充盈, 阻碍水分子进入组织内部, 冲爆过程中缺乏气体膨爆介质, 影响冲爆效果, 并且大量的多余水分子充满物料结构内部, 阻碍物料与氧分子的充分接触, 导致纤维素氧化不完全, 降低纤维质分离程度, 影响原料的预处理效果, 原料的比表面积降低。因此, 选择固液比在 1:1~4 之

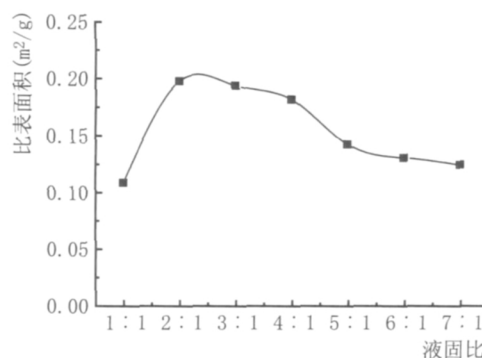


图 1 液固对比比表面积的影响

间较为合适。

2.1.2 温度对原料比表面积的影响

分别考察温度在 $160^\circ C$ 、 $180^\circ C$ 、 $200^\circ C$ 、 $210^\circ C$ 、 $220^\circ C$ 、 $230^\circ C$ 和 $250^\circ C$ 时对原料比表面积的影响, 结果见图 2。

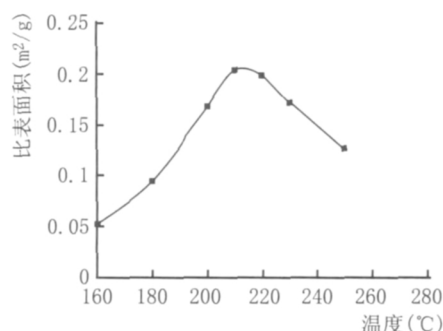


图 2 温度对比表面积的影响

由图 2 可知, 随着温度升高, 原料的比表面积也逐渐增大。当温度上升到 $210^\circ C$ 时, 比表面积最大。这是由于温度升高, 半纤维素中的乙酰基在高温条件下水解, 打破半纤维素中的糖苷键, 部分水解小分子的单糖和低聚糖, 从而增大了原料的比表面积。当温度继续升高, 单糖会容易降解产生弱酸、呋喃、酚类等衍生物, 这些衍生物吸附在纤维质内部, 阻碍了水分子与原料的结合, 影响冲爆效果, 导致比表面积下降。因此, 选择温度在 $200 \sim 230^\circ C$ 较为合适。

2.1.3 氧气压力对原料比表面积的影响

分别考察氧气压力在 $0.6 MPa$ 、 $0.8 MPa$ 、 $1.0 MPa$ 、 $1.2 MPa$ 、 $1.4 MPa$ 、 $1.6 MPa$ 和 $1.8 MPa$ 条件下对原料比表面积的影响, 结果见图 3。

由图 3 可知, 随氧气压力的上升, 原料的比表面积先增大后趋于平稳。在高压湿氧化作用下, 随着氧气压力的增大, 氧气对纤维素的氧化能力增强, 当氧气压力达到 $1.2 MPa$ 时, 原料处理效果最好, 比表面积达到最大值。这时, 氧分子已经与纤维素完全结合, 当再增加氧气压力时, 氧分子已不再是影响原料比表面积的重要因素, 因此继续增大氧气压力, 比表面积的值仍然保持平稳趋势。同

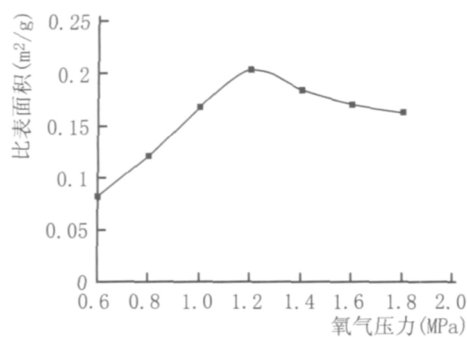


图3 氧气压力对比表面积的影响

时,压力过大对设备的要求也相应提高,结合经济可行性,故选取1.0~1.6 MPa最为合适。

2.1.4 保温时间对原料比表面积的影响

分别考察保温时间在4 min、6 min、8 min、10 min、12 min、14 min、16 min和18 min条件下,对原料比表面积的影响,结果见图4。

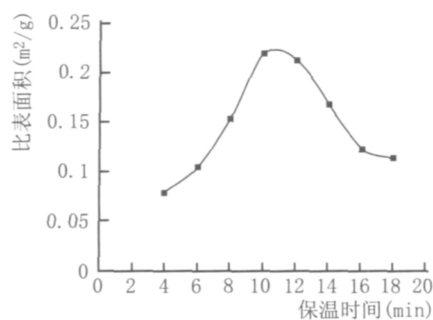


图4 保温时间对比表面积的影响

由图4可知,随着保温时间的延长,原料比表面积逐渐增大,达到一定程度后趋于下降。木质纤维原料在高温、高压、充水和充氧条件下,半纤维素和木质素产生一些酸性物质催化半纤维素水解,同时木质素软化,削弱了纤维质间的粘结性,木质纤维素原料变得疏松多孔,从而提高了原料的比表面积。由图4可以看出,选取保温时间为8~14 min时较为合适。

2.2 正交试验设计与方差分析

对考察因素进行正交试验,其设计与方差分析结果见表1、表2,正交方差分析结果见表3。

表1 正交试验水平表

水平	因素			
	A	B	C	D
	温度(℃)	氧气压力(MPa)	液固比	保温时间(min)
1	200	1.0	1:1	8
2	210	1.2	2:1	10
3	220	1.4	3:1	12
4	230	1.6	4:1	14

从表2可以看出,经高压湿氧冲爆后,各因素对原料比表面积的影响主次顺序为B>A>C>D,即氧气压

表2 正交试验结果表

实验号	因素				比表面积 (m²/g)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	0.081
2	1	2	2	2	0.170
3	1	3	3	3	0.170
4	1	4	4	4	0.108
5	2	1	2	3	0.127
6	2	2	1	4	0.237
7	2	3	4	1	0.138
8	2	4	3	2	0.163
9	3	1	3	4	0.108
10	3	2	4	3	0.123
11	3	3	1	2	0.138
12	3	4	2	1	0.144
13	4	1	4	2	0.105
14	4	2	3	1	0.156
15	4	3	2	4	0.119
16	4	4	1	3	0.138
K ₁	0.529	0.421	0.594	0.519	
K ₂	0.665	0.686	0.560	0.609	
K ₃	0.513	0.565	0.597	0.558	
K ₄	0.518	0.553	0.474	0.572	
k ₁	0.132	0.105	0.149	0.130	
k ₂	0.166	0.171	0.140	0.152	
k ₃	0.128	0.141	0.149	0.140	
k ₄	0.129	0.138	0.118	0.143	
极差	0.038	0.066	0.031	0.022	

表3 正交方差分析表

因素	自由度	平方和	均方和	F值	P值
温度(℃)	3	0.02648	0.00883	1.55	0.016
氧气压力(MPa)	3	0.02385	0.00795	2.84	0.044
液固比	3	0.03603	0.01201	0.15	0.931
保温时间(min)	3	0.02949	0.00983	0.47	0.707
误差	3	0.01830	0.00042		

力>温度>液固比>保温时间,其中氧气压力的影响最大,其次是温度。冲爆的最优方案为A₂B₂C₃D₂,即温度210℃,氧气压力1.2 MPa,液固比3:1,保温时间10 min。在此工艺条件下,进行验证实验,结果是比表面积达到0.298 m²/g,高于表2中16组实验的比表面积,所以选用方案是A₂B₂C₃D₂。

由方差分析结果表3可以看出,影响原料比表面积的最大影响因素是氧气压力,F=2.84,P=0.044<0.05;其次为温度,F=1.55,P=0.0160<0.05,而保温时间与液固对比表面积影响不显著,其F值分别为0.47与0.15,且P=0.707与0.931,P>0.05。因此,在高压湿氧冲爆过程中,氧气压力与温度是影响比表面积的关键性因素。

3 结论

本实验采用高压湿氧冲爆技术对原料粉渣进行有效

(下转第95页)

利用鸭梨来酿造鸭梨酒的困难在于:①鸭梨本身香气淡雅,在榨汁和发酵过程如何保持鸭梨自身的香气成分不损失,以保证鸭梨酒具有鸭梨独特的果香;②如何促使鸭梨在发酵过程中产香;③鸭梨酒的评定,对酒的评定一般分为感官分析和仪器分析,感官评定又分为分析型感官评定和嗜好型感官评定,由于感官评定总会受到天气、温度和感官差异的影响,所以现在开发了电子舌、电子鼻等仪器设备来模拟人的感官对食品的风味进行检测,收到了不错的效果,所以,以后的试验中可能要用这些仪器来做进一步的检测。另外,鸭梨和鸭梨酒的香气成分有什么变化还需进一步的测定。

参考文献:

[1] 吴慧芳.防止梨酒氧化褐变的探讨[J].酿酒科技,1999(1):

50-52.

[2] 王颖.果品蔬菜贮藏加工[M].河北:河北人民出版社,2001.

[3] 袁丽,张伟,王颖,等.鸭梨酒酵母菌的筛选[J].酿酒,2004(1):90-92.

[4] 袁丽,张伟,王颖,等.鸭梨酒酿造中存在的问题及防止措施[J].酿酒科技,2003(1):72-74.

[5] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1999.

[6] 叶日英.固定化酵母低温发酵菠萝酒研究[J].食品科技,2000(2):46-47.

[7] 关慧芳,陈笑媛.红子酒的开发[J].酿酒科技,1994(4):89-90.

[8] 张彬,赵健根,刘月永,等.浅述干型、半干型苹果酒的研究[J].酿酒科技,1996(6):79-80.

[9] 全国仪器发酵标准化中心,中国标准出版社第一编辑室.中国食品工业标准汇编饮料酒卷[M].2版.北京:中国标准出版社,2001.

(上接第90页)

的预处理。由实验结果得出,最佳的预处理条件为温度210℃,氧气压力1.2MPa,液固比3:1,保温时间10min。

在最佳条件下对原料进行预处理,所得到的原料疏松多孔,比表面积增大至0.298m²/g,为原来的12倍,从而增大了纤维素酶与原料的接触面积,有利于后续工艺的进行,最大限度地提高了纤维素的转化率。

参考文献:

[1] 陈洪章,陈继贞,刘健,等.影响麦草蒸汽爆破处理因素及其过程分析[J].纤维素科学与技术,1999,7(2):60-67.

[2] 计红果,庞浩,张容丽.木质纤维素的预处理及其酶解[J].化学通报,2008(5):331.

[3] 许凤,孙润仓,詹怀宇.木质纤维原料生物转化燃料乙醇的研究进展[J].纤维素科学与技术,2004,12(1):45-55.

[4] 林向阳,阮榕生,李资玲.利用纤维素制备燃料乙醇的研究[J].可再生能源,2005(6):50-54.

(上接第92页)

慢的吸收,所以就会感到上头慢,比较温和地并以人体所能接受的速度被吸收分解;同时微量成分含量相对越高,由于分子之间均衡的排列,因此,在感觉上能体会酒有醇厚感,进入人体内,可减轻刺激,有利于保护胃,也能减缓乙醇分子的吸收速度。当然,微量香味成分的复杂度及复杂性较高是相对的较高,不能超过一定的限度^[4]。

酱香型酒所含有的香味物质种类在中国白酒中是最多的,茅台酒饮用舒适度较好,这是公认的事实。可以在勾兑过程中有意识地加一些酱香型原酒,不但可以提高香气的幽雅程度,而且可以提高饮后的舒适度。

2.5 适当开发中低度白酒

适量饮酒有助于加快血液循环,有利于身体健康;而一旦饮酒过量必定会对身体造成一定的伤害。由于乙醇的麻醉和人体的新陈代谢作用,无论何种白酒饮用过量,没有不头晕、不头疼的。因此,既满足消费者的饮用需求,又适当减少乙醇摄入量,也是增进饮用舒适度的有效措施之一。适当开发中低度产品,就是使消费者饮用一定量

的白酒而酒精摄入量明显降低的有效措施之一。

通过多年的勾调经验总结,可以明显地感知到白酒产品的口感质量与饮用舒适度是不可分割、紧密联系的。强调饮用的舒适度不是轻视或放弃感官质量,相反更应当提高感官质量,这两者之间有着高度的统一性,没有良好的感官质量,酒的舒适度就不可能好。高质量的酒不但具有良好的口感质量,而且必须具有良好的饮用舒适度。对于我辈技术人员而言,这是一个系统的工程,必须采用科学的态度,精耕细作,而不是简单的一蹴而就。

参考文献:

[1] 溢香轩.饮酒“上头”[J].酿酒科技,2004(3):118.

[2] 周新虎,崔如生.引起白酒口干、上头问题的初探[J].酿酒科技,2001(5):44-45.

[3] 曾祖训.白酒醉酒度低的产品是消费者的新追求[J].酿酒科技,2008(10):115-116.

[4] 高传强.如何提高白酒饮用后的舒适度[J].酿酒科技,2007(1):123-125.