

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.11.035

尿素预处理玉米秸秆降解木质素动力学研究

王忠江^{1,2} 邹舰洋¹ 曹振¹ 王丽丽¹ 刘卓¹ 李一博¹

(1. 东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 寒地农业可再生资源利用技术与装备黑龙江省重点实验室, 哈尔滨 150030)

摘要: 为探究尿素预处理玉米秸秆降解木质素的动力学特性, 解析尿素对玉米秸秆木质素的作用规律, 研究了总固体质量分数(10%、30%、50%和70%)和尿素添加比例(1:100、1:20、1:10、1:2和7:10)对玉米秸秆木质素含量的影响, 并进行模型拟合, 获得了尿素预处理玉米秸秆降解木质素动力学模型。结果表明: 总固体质量分数在50%以内时, 随着尿素添加比例的增加, 玉米秸秆的木质素去除率先增加、后降低, 总固体质量分数为70%时木质素去除率随着尿素添加比例的增加而增加, 当总固体质量分数为10%和70%、对应尿素添加比例为1:20和7:10时, 获得的最大木质素去除率分别为71.05%、68.69%; 不同预处理条件下, 玉米秸秆的残余木质素质量与总固体回收量均呈现较好的线性关系, 在整个尿素预处理过程中脱木质素选择性系数稳定在0.32~0.48 g/g之间; 尿素预处理玉米秸秆的脱木质素过程符合初始脱木质素、大量脱木质素和残余脱木质素3个阶段连续一阶动力学模型, 大量脱木质素阶段的最大可脱除木质素质量比可达0.71, 在低、高总固体含量下, 尿素转化的液态铵和气态氨对玉米秸秆均具有较好的脱木质素作用。

关键词: 尿素; 玉米秸秆; 木质素; 动力学模型

中图分类号: S216 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)11-0321-08

OSID:



Delignification Kinetics of Corn Stover with Urea Pretreatment

WANG Zhongjiang^{1,2} ZOU Jianyang¹ CAO Zhen¹ WANG Lili¹ LIU Zhuo¹ LI Yibo¹

(1. College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. Heilongjiang Key Laboratory of Technology and Equipment for the Utilization of Agricultural Renewable Resources, Harbin 150030, China)

Abstract: Urea is easily dissolved in water and converted into gaseous ammonia or ammonium and bicarbonate ions under the catalysis of urease. The effects of total solids (10%, 30%, 50% and 70%) and ratios of urea to corn stover (1:100, 1:20, 1:10, 1:2 and 7:10) on residual lignin content of corn stover were studied systematically at 75°C to achieve the delignification kinetics of urea-pretreated corn stover, and the urea pretreatment characteristics of corn stover at different total solids were compared. The delignification kinetics characteristics of corn stover during urea pretreatment were fitted based on three first-order reactions. The first, second and third terms were based on the initial, bulk and residual phases of delignification, respectively. The results showed that the residual lignin content of urea-pretreated corn stover was decreased as the ratio of urea to corn stover was increased firstly, reached minimum and then increased as the ratio of urea to corn stover was increased when total solids was less than 50%. In comparison, the residual lignin content of urea-pretreated corn stover was decreased as the ratio of urea to corn stover was increased during pretreatment with total solids of 70%. The two optimal lignin removal rates of 71.05% and 68.69% were achieved at total solids of 10% and 70% with urea to corn stover ratios of 1:20 and 7:10, respectively. A good linear relationship between the residual lignin content of urea-pretreated corn stover and the solid recovery yield was obtained under different pretreatment conditions. The delignification selectivity of urea-pretreated corn stover was stable at 0.32~0.48 g/g during pretreatment process. The delignification kinetics of urea-pretreated corn stover conformed to the three first-order models of initial, bulk and residual phases. The maximum delignification fraction of the bulk-phase reached up to 0.71. Therefore, the aqueous or gaseous ammonia

收稿日期: 2020-01-14 修回日期: 2020-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51406032)、东北农业大学“学术骨干”项目(18XG15)、中央引导地方科技发展专项(ZY17C05)和黑龙江省博士后科研启动基金项目(LBH-Q19008)

作者简介: 王忠江(1978—),男,教授,主要从事农业生物环境与能源工程研究,E-mail: neauwzj@126.com

converted from urea at low or high total solids were equally favorable for the delignification of corn stover. The results provided good insights into the urea pretreatment of lignocellulosic biomass.

Key words: urea; corn stover; lignin; kinetic model

0 引言

随着全球能源的日益枯竭,寻找可替代能源迫在眉睫。以木质纤维类生物质为原料生产生物乙醇、沼气等新能源越来越受到关注^[1-4]。农作物秸秆是产生量较大且亟待处理的一类废弃生物质,我国每年可收集的秸秆资源量高达 7×10^8 t 以上^[5]。然而,秸秆表面的木质素是一种以苯基丙烷为基本结构的天然芳香三维网状聚合物^[6-7],其结构稳定、难降解,成为制约秸秆纤维素资源化利用的屏障。

预处理是脱除或打破秸秆木质素,增加木质纤维的多孔性,降低纤维素的结晶度,促进酶解糖化产乙醇、厌氧发酵产甲烷等后续生产的关键步骤^[4,8]。氨化预处理作为一种弱碱预处理方法近年来受到越来越多的关注。文献[8-14]研究发现,氨化预处理能有效打破细胞壁的交联结构,且腐蚀性小,能在较低温度下去除木质素,较好地保护纤维素和半纤维素不被破坏,氨的高挥发性有助于后续的回收利用。但目前氨水、无水液氨、碳酸铵、氨纤维爆破、氨循环浸透、氨气吸附纤维爆破等预处理方法仍存在氨的运输和贮存需要专用设备及安全防护措施、压缩和加热液氨过程中的能耗较高、氨回收需要专用设备及回收能耗高、成本高等一系列问题,限制了氨化预处理的推广和应用^[15-17]。

尿素是一种普通氮肥,氮质量分数为 46%^[18],其运输、储存和使用过程中均无需专用设备及特殊条件。目前,尿素在秸秆预处理方面主要作为 NaOH 预处理^[19-21]的辅助试剂,而将尿素作为单独试剂进行秸秆预处理的研究较少。文献[22-24]证明尿素能有效打破秸秆木质素的包裹,获得较优的糖化效率和甲烷产量,但有关尿素预处理降解秸秆木质素动力学的相关研究鲜见报道。由于尿素易溶解于水,在秸秆中脲酶的催化作用下快速转化为 NH_3 或 NH_4^+ 、 HCO_3^- ,在总固体(Total solids, TS)含量较低时,尿素转化为碳酸铵、碳酸氢铵或氢氧化铵,而在 TS 含量较高时,尿素则可转化为氨气和二氧化碳,其预处理反应机理差异较大。因此,研究比较不同 TS 含量尿素预处理降解秸秆木质素的动力学特性对解析尿素对秸秆木质素的作用规律具有重要意义。

本文选取玉米秸秆为原料,研究 TS、尿素添加比例对玉米秸秆木质素含量的影响,并进行模型拟

合,以明确尿素预处理玉米秸秆降解木质素的动力学特性,获得不同条件下的动力学模型。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用玉米秸秆取自黑龙江省哈尔滨市东北农业大学农学院试验田,风干玉米秸秆粉碎过 2 mm 筛后室温(20℃)下密封保存。TS、纤维素、半纤维素、木质素、总碳(Total carbon, TC)和总氮(Total nitrogen, TN)的质量分数分别为 $(96.06 \pm 0.66)\%$ 、 $(42.14 \pm 0.40)\%$ 、 $(31.02 \pm 0.42)\%$ 、 $(14.85 \pm 0.35)\%$ 、 $(44.33 \pm 0.58)\%$ 、 $(0.74 \pm 0.04)\%$,碳氮比为 60.23。

1.2 试验方法与设计

1.2.1 尿素预处理方法

将 10 g 玉米秸秆装入 150 mL 锥形瓶,按比例添加尿素,用蒸馏水调至试验所需 TS 含量,然后将密封后的锥形瓶放入干燥箱中,保持稳定的预处理温度(75℃),达到设定的预处理时间后取出用蒸馏水洗涤至冲洗水 pH 值为 7.0,在 60℃ 下干燥后测定木质素含量。

1.2.2 试验设计

尿素与秸秆的质量比分别为 1:100、1:20、1:10、1:2 和 7:10;TS 质量分数分别为 10%、30%、50% 和 70%;预处理时间分别为 2、4、6、9、12、15 d。未经尿素处理的玉米秸秆为空白对照组,每组作 3 次重复。

1.2.3 指标测定

TS 含量采用 (105 ± 5) ℃ 干燥法测定^[22]。木质素、纤维素和半纤维素含量采用 ANKOM 200i 型半自动纤维素分析仪测定。TC、TN 含量采用 EA3000 型元素分析仪测定。

1.2.4 数据处理

采用 SPSS 22.0 进行数据整理及统计性分析,取 3 次重复平均值;采用 Origin 2018 进行绘图及模型拟合。

1.3 动力学模型

目前,秸秆预处理过程降解木质素的动力学模型主要基于硫酸盐法制浆过程的脱除木质素动力学模型^[25-27],其动力学过程分为初始脱木质素、大量脱木质素以及残余脱木质素 3 个阶段,方程为

$$R_L = a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp(-k_2 t) + a_3 \exp(-k_3 t) \quad (1)$$

$$R_L = \frac{L}{L_0} \quad (2)$$

式中 R_L ——残余木质素质量比, g/g
 t ——预处理时间, d
 k_i ——阶段 i 的反应动力学常数, $k_i \geq 0, d^{-1}$
 L, L_0 ——预处理秸秆、初始未预处理秸秆的木质素质量, g
 a_i ——阶段 i 的最大可脱除木质素质量比, $0 \leq a_i \leq 1$

当 $R_L = 1, t = 0$ 时, a_1, a_2, a_3 应服从边界条件

$$a_1 + a_2 + a_3 = 1 \quad (3)$$

根据预处理时间 t 的不同, 方程可定义为 3 个阶段, 即

$$R_L = a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp(-k_2 t) + a_3 \exp(-k_3 t) \quad (0 \leq t \leq r) \quad (4)$$

$$R_L = a_1 \exp(-\infty t) + a_2 \exp(-k_2 t) + a_3 \exp(-k_3 t) \quad (p \leq t \leq r) \quad (5)$$

$$R_L = a_1 \exp(-\infty t) + a_2 \exp(-\infty t) + a_3 \exp(-k_3 t) \quad (q \leq t \leq r) \quad (6)$$

式中 p ——初始脱木质素阶段结束时间, d

q ——大量脱木质素阶段结束时间, d

r ——预处理周期, 取 15 d

脱木质素选择性系数是预处理过程中木质素去除量与秸秆总固体损失量的比值, 即

$$S_L = \frac{\Delta L}{\Delta Y_T} = \frac{L_0 - L}{Y_{T0} - Y_T} \quad (7)$$

式中 S_L ——脱木质素选择性系数, g/g

Y_T, Y_{T0} ——预处理秸秆、初始未预处理秸秆的总固体质量, g

2 结果与分析

2.1 尿素添加比例和 TS 质量分数

尿素添加比例(尿素与秸秆质量比)和 TS 质量分数对玉米秸秆残余木质素质量的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出, 玉米秸秆残余木质素质量均随着预处理时间的增加而降低 ($P < 0.05$), 且前 2 d 缓慢降低, 2 ~ 6 d 快速降低, 6 d 之后又逐渐平缓, 15 d 时基本平稳。各对比组前 2 d、前 6 d 的木质素去除量占 15 d 木质素去除总量的百分比分别达到 8.95% ~ 32.61%、60.96% ~ 89.34%。同时, 预处理玉米秸秆残余木质素质量随尿素添加比例、TS 质量分数的不同而差异显著。TS 质量分数为 10%、30% 和 50% 时, 预处理过程中玉米秸秆残余木质素质量随着尿素添加比例的增加先显著降低, 1:20 尿素添加比例时达到最低, 其 15 d 时木质素去除率达到最大, 分别为 71.05%、60.53% 和 56.92%, 10% TS 组最优, 之后玉米秸秆残余木质素质量则随着尿素添加比例的增加又增加。TS 质量分数为 70% 时, 预处理过程中玉米秸秆残余木质素质量随着尿素添

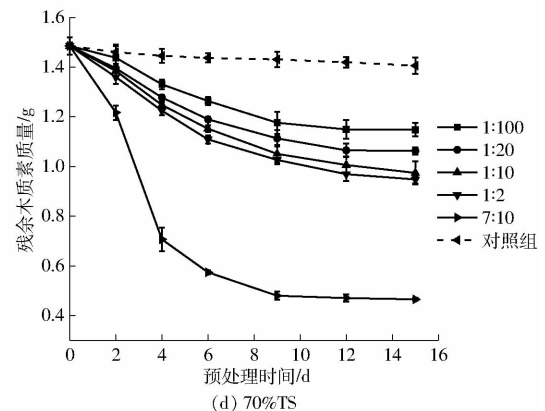
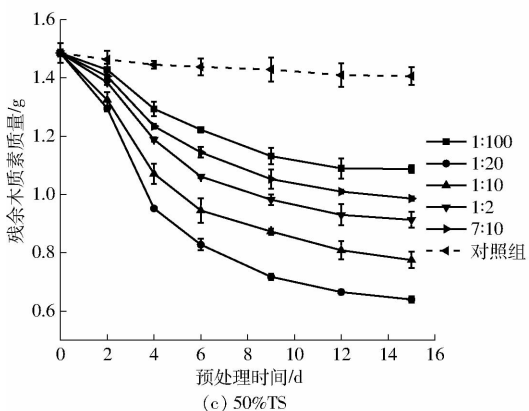
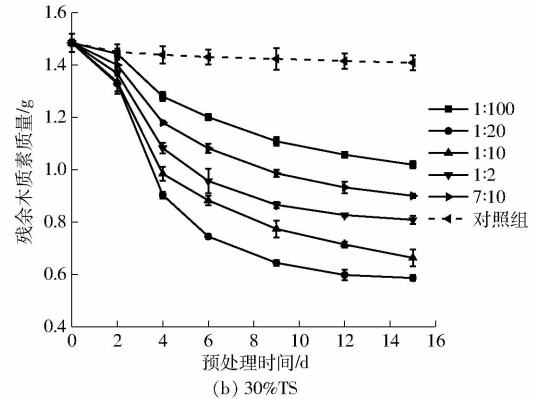
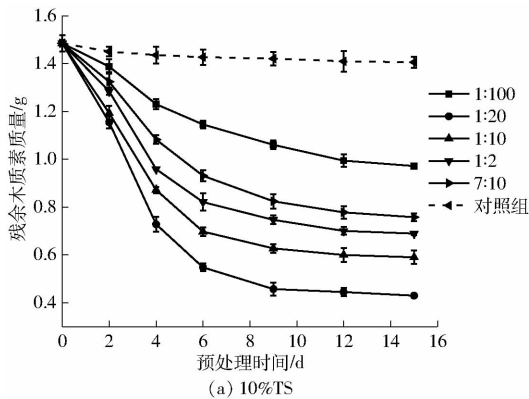


图 1 尿素添加比例和 TS 质量分数对预处理玉米秸秆残余木质素质量的影响

Fig. 1 Effects of ratios of urea to corn stover and total solids on residual lignin contents of pretreated corn stover

加比例的增加而显著降低,但尿素添加比例小于1:2的各组在整个预处理过程中残余木质素质量降低速度均较缓慢,其15 d时木质素去除率仅达到22.71%~36.19%,而7:10尿素添加比例组残余木质素质量在前4 d就迅速降低,其15 d时木质素去除率达到68.69%。该结果说明,TS质量分数为70%的高固体含量尿素预处理降解玉米秸秆木质素规律与TS质量分数小于等于50%较低固体含量时规律差异显著。因为尿素预处理过程中,秸秆中的脲酶先将尿素转化为 NH_3 和氨基甲酸酯,氨基甲酸酯又快速分解为 CO_2 和 NH_3 ^[28-29]。由于 NH_3 极易溶于水,当TS质量分数较低时, NH_3 快速溶于水转化为碳酸铵、碳酸氢铵或氢氧化铵,此时预处理效果取决于液体中铵浓度,尿素添加比例越大,液体中的铵浓度越大,且TS含量越低时,玉米秸秆与液体接触越充分,但过量尿素反而会抑制预处理效果^[23-24]。因此,本试验中,TS质量分数在50%以内时玉米秸秆木质素去除率随着尿素添加比例的增加先增加而后降低。而且,碳氮比也是影响后续秸秆利用(例如厌氧发酵)的重要因素。1:20尿素添加比例组在10%TS下预处理效果优于其他各组,其碳氮比为23.56,恰好在厌氧发酵过程较优碳氮比范围20~30之间^[23],可节省厌氧发酵之前调节碳氮比的操作步骤。当TS质量分数为70%时, NH_3 主要以气态形式存在,容器内压力升高,此时预处理效果主要取决于氨气浓

度和压力,尿素添加比例越大,氨气量越多,压力也相对越大。本试验中,在70%TS下,实现了玉米秸秆在较低压力下气态氨化预处理,且达到了较好的木质素去除率,7:10尿素添加比例组的预处理效果显著好于该TS质量分数下其他各组,其15 d时木质素去除率也接近10%TS、1:20尿素添加比例组。可以看出,在10%、70%TS质量分数条件下获得了相似的木质素去除率,说明尿素预处理过程中,转化的液态氨和气态氨均具有良好的脱木质素作用。

尿素预处理玉米秸秆的残余木质素质量与总固体回收量的线性拟合如图2所示。木质素脱除是预处理过程中最主要的化学反应,脱木质素选择性系数 S_L 是评价木质素去除量与总固体损失量之间动态关系的重要指标^[25,27]。由图2可以看出,在不同的TS质量分数和尿素添加比例时,预处理后玉米秸秆残余木质素质量与总固体回收量均呈现较好的线性关系($R^2 \geq 0.96$)。当TS质量分数在50%以内时, S_L 在预处理前4 d时增加显著,之后略呈下降趋势,但波动很小,基本稳定在0.32~0.45 g/g之间。TS质量分数为10%和30%时,尿素添加比例为1:20、1:10和1:2各组的 S_L 显著大于1:100各组,但TS质量分数为50%时各组 S_L 未表现出显著性差异。当TS质量分数为70%时,7:10尿素添加比例组的 S_L 在15 d预处理过程中稳定在0.39~0.48 g/g范围内,第4天时最大,均显著高于其他尿

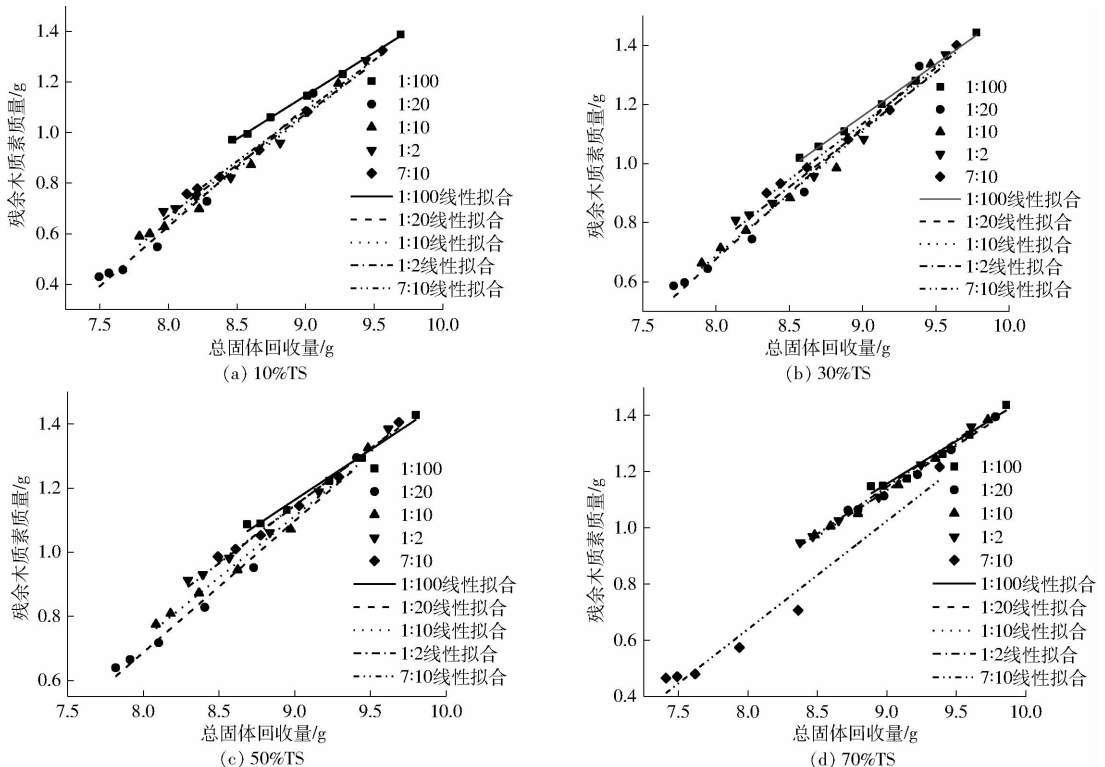


图2 尿素预处理玉米秸秆残余木质素质量与总固体回收量的线性拟合

Fig. 2 Liner fitting of residual lignin contents vs total solid yields after urea pretreatment

素添加比例组。本试验中脱木质素选择性系数显著高于文献[30]采用液氨浸泡玉米秸秆预处理方法得到的结果,进一步证明了尿素预处理不仅具有很好的脱除木质素作用,而且也能有效地保护纤维素和半纤维素。

2.2 反应动力学模型构建

文献[25-27]根据 NaOH、石灰等碱预处理过程中木质素各组分的溶解速度的差异,将脱木质素动力学过程分为初始、大量和残余脱木质素 3 个阶段。目前,连续一阶动力学模型已广泛用于计算碱预处理过程中的脱木质素含量及特定条件下的反应速率常数。该模型假设木质纤维类生物质中不同的木质素组分在脱木质素过程中是依次连续的发生反应。文献[30]采用一阶动力学模型较好地拟合了液氨浸泡预处理玉米秸秆的脱木质素过程,说明低 TS 质量分数(11.11%)下的氨基预处理脱木质素过

程与碱处理类似。本研究中,为比较不同 TS 质量分数下尿素预处理玉米秸秆脱木质素动力学过程的差异,采用脱木质素 3 个阶段反应动力学模型(式(4)~(6))拟合了不同 TS 质量分数、尿素添加比例、预处理时间时玉米秸秆残余木质素质量与总固体回收量之间的动态关系,系统分析由尿素转化的不同状态的氨在预处理玉米秸秆时降解木质素的动力学行为。同时,针对试验结果进行回归分析,得到不同条件下的脱木质素动力学参数 k_1 、 k_2 和 k_3 及决定系数 R^2 如表 1 所示。 a_1 、 a_2 和 a_3 估计结果如表 2 所示。 n 代表动力学模型的反应阶段数, n 为 1、2、3 时,分别对应式(6)、(5)、(4)。

由表 1 可以看出,基于式(6)拟合结果得到的决定系数中存在多个 $R^2 < 0.9$,说明式(6)拟合模型与实际数据不符。而基于式(4)和式(5)拟合曲线决定系数 R^2 均较高,但式(4)在满足接近初始条

表 1 尿素预处理玉米秸秆降解木质素动力学参数
Tab. 1 Kinetic parameters of lignin removal of urea-pretreated corn stover

TS 质量 分数/%	尿素添 加比例	k_1/d^{-1}	k_2/d^{-1}	k_3/d^{-1}	R^2	TS 质量 分数/%	尿素添 加比例	k_1/d^{-1}	k_2/d^{-1}	k_3/d^{-1}	R^2
1	1:100			2.37×10^{-2}	0.927	1	1:100			1.92×10^{-2}	0.864
	1:20			6.36×10^{-2}	0.781		1:20			5.39×10^{-2}	0.928
	1:10			7.90×10^{-2}	0.802		1:10			5.14×10^{-2}	0.881
	1:2			3.25×10^{-2}	0.881		1:2			5.01×10^{-2}	0.948
	7:10			4.26×10^{-2}	0.931		7:10			2.83×10^{-2}	0.892
10	1:100		1.14×10^{-1}	3.43×10^{-3}	0.986	50	1:100		1.24×10^{-1}	1.00×10^{-2}	0.913
	1:20		5.51×10^{-2}	5.92×10^{-1}	0.970		1:20		3.68×10^{-2}	1.47×10^{-1}	0.933
	1:10		2.54×10^{-2}	3.43×10^{-1}	0.963		1:10		7.38×10^{-3}	1.73×10^{-1}	0.979
	1:2		1.89×10^{-2}	2.64×10^{-1}	0.973		1:2		3.13×10^{-2}	1.23×10^{-1}	0.935
	7:10		1.98×10^{-1}	1.13×10^{-1}	0.977		7:10		9.29×10^{-2}	2.27×10^{-1}	0.964
3	1:100	1.26×10^{-1}	1.26×10^{-1}	1.27×10^{-3}	0.985	3	1:100	9.71×10^{-2}	9.87×10^{-2}	6.00×10^{-18}	0.941
	1:20	3.60×10^{-1}	3.60×10^{-1}	2.22×10^{-2}	0.963		1:20	5.78×10^{-1}	1.10×10^{-1}	3.11×10^{-17}	0.909
	1:10	4.30×10^{-1}	2.13×10^{-1}	1.17×10^{-16}	0.969		1:10	1.51×10^{-1}	1.51×10^{-1}	5.96×10^{-20}	0.976
	1:2	5.55×10^{-1}	1.57×10^{-1}	1.94×10^{-18}	0.949		1:2	1.27×10^{-1}	1.29×10^{-1}	6.44×10^{-17}	0.922
	7:10	4.19×10^{-1}	1.18×10^{-1}	1.99×10^{-19}	0.964		7:10	9.58×10^{-2}	9.58×10^{-2}	4.52×10^{-3}	0.964
1	1:100			2.56×10^{-2}	0.931	1	1:100			1.75×10^{-2}	0.892
	1:20			5.75×10^{-2}	0.730		1:20			2.09×10^{-2}	0.878
	1:10			5.49×10^{-2}	0.897		1:10			3.65×10^{-2}	0.948
	1:2			4.05×10^{-2}	0.919		1:2			2.83×10^{-2}	0.901
	7:10			2.76×10^{-2}	0.926		7:10			5.52×10^{-2}	0.551
30	1:100		1.35×10^{-1}	8.41×10^{-2}	0.921	70	1:100		8.80×10^{-2}	3.80×10^{-2}	0.957
	1:20		3.72×10^{-2}	4.43×10^{-1}	0.912		1:20		6.93×10^{-2}	5.04×10^{-2}	0.927
	1:10		2.37×10^{-2}	2.78×10^{-1}	0.976		1:10		1.62×10^{-1}	9.68×10^{-2}	0.984
	1:2		3.25×10^{-2}	1.33×10^{-1}	0.968		1:2		2.38×10^{-3}	1.58×10^{-1}	0.991
	7:10		3.85×10^{-1}	1.67×10^{-1}	0.965		7:10		1.23×10^{-1}	3.31×10^{-1}	0.913
3	1:100	2.27×10^{-2}	9.37×10^{-2}	1.99×10^{-19}	0.969	3	1:100	2.51×10^{-2}	1.16×10^{-1}	1.50×10^{-17}	0.973
	1:20	3.47×10^{-1}	1.53×10^{-1}	6.33×10^{-17}	0.935		1:20	1.31×10^{-1}	1.31×10^{-1}	6.09×10^{-20}	0.976
	1:10	1.48×10^{-1}	1.89×10^{-1}	1.64×10^{-21}	0.935		1:10	1.03×10^{-1}	1.03×10^{-1}	2.66×10^{-22}	0.944
	1:2	4.66×10^{-2}	4.65×10^{-2}	4.69×10^{-2}	0.971		1:2	1.31×10^{-1}	1.31×10^{-1}	5.63×10^{-17}	0.979
	7:10	1.50×10^{-1}	1.74×10^{-2}	9.65×10^{-24}	0.986		7:10	3.26×10^{-1}	3.26×10^{-1}	1.46×10^{-18}	0.945

表2 尿素预处理玉米秸秆降解木质素动力学常数 a_1 、 a_2 、 a_3 的估计结果Tab.2 Parameter estimation results for the kinetic constants (a_1 , a_2 and a_3) of lignin removal of urea-pretreated corn stover

TS 质量 分数/%	尿素添 加比例	a_1	a_2	a_3	$a_1 + a_2 + a_3$	TS 质量 分数/%	尿素添 加比例	a_1	a_2	a_3	$a_1 + a_2 + a_3$
1	1:100			0.92	0.92	1	1:100			0.94	0.94
	1:20			0.75	0.75		1:20			0.83	0.83
	1:10			0.86	0.86		1:10			0.95	0.95
	1:2			0.75	0.75		1:2			0.99	0.99
	7:10			0.89	0.89		7:10			0.97	0.97
10	1:100		0.39	0.59	0.98	50	1:100		0.37	0.62	0.99
	1:20		0.71	0.28	0.99		1:20		0.69	0.30	0.99
	1:10		0.52	0.46	0.98		1:10		0.53	0.45	0.98
	1:2		0.46	0.53	0.99		1:2		0.49	0.50	0.99
	7:10		0.45	0.52	0.97		7:10		0.39	0.59	0.98
3	1:100	0.12	0.24	0.61	0.97	3	1:100	0.17	0.15	0.65	0.97
	1:20	0.24	0.35	0.40	0.99		1:20	0.06	0.62	0.26	0.94
	1:10	0.05	0.62	0.32	0.99		1:10	0.25	0.26	0.46	0.97
	1:2	0.11	0.45	0.40	0.96		1:2	0.06	0.42	0.51	0.99
	7:10	0.03	0.40	0.56	0.99		7:10	0.29	0.09	0.60	0.98
1	1:100			0.97	0.97	1	1:100			0.96	0.96
	1:20			0.77	0.77		1:20			0.93	0.93
	1:10			0.90	0.90		1:10			0.99	0.99
	1:2			0.95	0.95		1:2			0.93	0.93
	7:10			0.89	0.89		7:10			0.63	0.63
30	1:100		0.40	0.58	0.98	70	1:100		0.28	0.70	0.98
	1:20		0.63	0.36	0.99		1:20		0.41	0.56	0.97
	1:10		0.62	0.35	0.97		1:10		0.54	0.45	0.99
	1:2		0.59	0.40	0.99		1:2		0.61	0.38	0.99
	7:10		0.43	0.56	0.99		7:10		0.69	0.30	0.99
3	1:100	0.03	0.40	0.56	0.99	3	1:100	0.04	0.26	0.69	0.99
	1:20	0.20	0.44	0.32	0.96		1:20	0.32	0.01	0.66	0.99
	1:10	0.33	0.21	0.40	0.94		1:10	0.02	0.40	0.57	0.99
	1:2	0.20	0.42	0.37	0.99		1:2	0.23	0.16	0.58	0.97
	7:10	0.40	0.08	0.50	0.98		7:10	0.32	0.35	0.31	0.98

件 $a_1 + a_2 + a_3 = 1$ 时不及式(5)(表2)。与此相似,文献[30]在利用式(4)拟合脱木质素动力学参数时,得到的结果也没有式(5)理想。基于式(5)拟合尿素预处理玉米秸秆降解木质素的动力学模型如表3所示。

$k_1 \rightarrow \infty$ 表示初始脱木质素阶段发生很快,很难在第1次取样时观察到。由表3中各模型的 a_1 、 a_2 、 a_3 可以看出,随着 TS 质量分数和尿素添加比例的不同, a_1 波动不大,均维持在 0.01 ~ 0.03 之间,进一步证明初始脱木质素阶段时间很短^[25,30]。TS 质量分数为 10%、30% 和 50%,对应尿素添加比例为 1:20 时,大量脱木质素阶段 a_2 最大,分别为 0.71、0.63 和 0.69,说明大量脱木质素阶段木质素去除率理论上最高分别可达 71%、63% 和 69%,而该条件下残余脱木质素阶段 a_3 分别为 0.28、0.36 和 0.30,说明 TS 质量分数在 50% 以内,尿素添加比例为 1:20 时,木

质素脱除主要集中在大量脱木质素阶段,尿素预处理可以在较短时间内脱除大部分的木质素。而当尿素添加比例为 1:100 和大于 1:10 时,大量脱木质素阶段 a_2 逐渐减小,而残余脱木质素阶段 a_3 逐渐增大,这使得脱除大部分木质素的时间延长至反应后期。当 TS 质量分数为 70% 时,大量脱木质素阶段 a_2 随着尿素添加比例的增加而增大,而残余脱木质素阶段 a_3 则随着尿素添加比例的增加而减小。当尿素添加比例为 7:10 时,大量脱木质素阶段 a_2 为 0.69,与 TS 质量分数为 10%、尿素添加比例为 1:20 时 a_2 接近,该条件下的大量脱木质素阶段的木质素去除率理论上最高也可达 69%。该结果说明高固体含量条件下,高添加比例的尿素可以使大部分木质素在反应前期被去除,缩短预处理周期。本试验条件下,初始脱木质素阶段发生在前 2 d。虽然在 TS 质量分数为 10% 和 70%,对应尿素添加比例为

表 3 尿素预处理玉米秸秆降解木质素动力学模型

TS 质量 尿素添 分数/% 加比例		木质素降解动力学模型
10	1:100	$R_L = 0.02\exp(-\infty t) + 0.39\exp(-k_2 t) + 0.59\exp(-k_3 t)$
	1:20	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.71\exp(-k_2 t) + 0.28\exp(-k_3 t)$
	1:10	$R_L = 0.02\exp(-\infty t) + 0.52\exp(-k_2 t) + 0.46\exp(-k_3 t)$
30	1:2	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.46\exp(-k_2 t) + 0.53\exp(-k_3 t)$
	7:10	$R_L = 0.03\exp(-\infty t) + 0.45\exp(-k_2 t) + 0.52\exp(-k_3 t)$
	1:100	$R_L = 0.02\exp(-\infty t) + 0.40\exp(-k_2 t) + 0.58\exp(-k_3 t)$
50	1:20	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.63\exp(-k_2 t) + 0.36\exp(-k_3 t)$
	1:10	$R_L = 0.03\exp(-\infty t) + 0.62\exp(-k_2 t) + 0.35\exp(-k_3 t)$
	1:2	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.59\exp(-k_2 t) + 0.40\exp(-k_3 t)$
70	7:10	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.43\exp(-k_2 t) + 0.56\exp(-k_3 t)$
	1:100	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.37\exp(-k_2 t) + 0.62\exp(-k_3 t)$
	1:20	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.69\exp(-k_2 t) + 0.30\exp(-k_3 t)$
100	1:10	$R_L = 0.02\exp(-\infty t) + 0.53\exp(-k_2 t) + 0.45\exp(-k_3 t)$
	1:2	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.49\exp(-k_2 t) + 0.50\exp(-k_3 t)$
	7:10	$R_L = 0.02\exp(-\infty t) + 0.39\exp(-k_2 t) + 0.59\exp(-k_3 t)$
100	1:100	$R_L = 0.02\exp(-\infty t) + 0.28\exp(-k_2 t) + 0.70\exp(-k_3 t)$
	1:20	$R_L = 0.03\exp(-\infty t) + 0.41\exp(-k_2 t) + 0.56\exp(-k_3 t)$
	1:10	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.54\exp(-k_2 t) + 0.45\exp(-k_3 t)$
100	1:2	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.61\exp(-k_2 t) + 0.38\exp(-k_3 t)$
	7:10	$R_L = 0.01\exp(-\infty t) + 0.69\exp(-k_2 t) + 0.30\exp(-k_3 t)$

1:20 和 7:10 的两个最优条件下,预处理 15 d 时木质素去除率(71.05%、68.69%)略高于这两个条件下初始脱木质素质量比(a_1)和大量脱木质素质量比(a_2)之和,但本试验条件下大量脱木质素时间段主要集中在 2~6 d,第 4 天时两个最优条件下的木

质素去除率就已经达到木质素总去除率 71.71%、76.34%,而第 6 天时达到 88.8%、89.34%,这是因为本试验条件下整个尿素预处理周期 15 d 木质素总去除率并没有达到 100%。因此,两个最优条件下实际大量脱木质素阶段发生在前 4 d,4~6 d 的预处理时间对实际生产相对更可行。

综上,不同 TS 质量分数下的尿素预处理玉米秸秆的脱木质素过程符合初始、大量和残余脱木质素 3 个阶段连续一阶动力学模型,拟合结果与尿素预处理玉米秸秆实际脱木质素的变化规律相一致,进一步说明不同 TS 质量分数下尿素转化的液态铵和气态氨对玉米秸秆均具有较好的脱木质素作用。虽然高 TS 尿素预处理的初期尿素投入量相对较大,但气态氨更易于回收利用。而且,高固体负荷量的尿素预处理能够有效降低废水的产生量,降低预处理、保温加热、氨回收系统的规模及运行成本。因此,高 TS 尿素预处理对实现规模化预处理生产具有更重要的意义。

3 结论

(1) 尿素预处理玉米秸秆的残余木质素含量随着 TS 质量分数、尿素添加比例的不同而差异显著。TS 质量分数在 50% 以内时,玉米秸秆的木质素去除率随着尿素添加比例的增加先增加、后降低,TS 质量分数为 70% 时,则随着尿素添加比例的增加而增加。当 TS 质量分数为 10% 和 70%、对应尿素添加比例为 1:20 和 7:10 时,获得的最大木质素去除率分别为 71.05%、68.69%。不同 TS 质量分数下尿素转化的液态铵和气态氨对玉米秸秆均具有较好的脱木质素作用。

(2) 不同预处理条件下,玉米秸秆的残余木质素质量与总固体回收量均呈现较好的线性关系。尿素预处理玉米秸秆的脱木质素选择性系数在预处理前 4 d 增加显著,在整个预处理过程中基本稳定在 0.32~0.48 g/g 之间,尿素预处理不仅具有很好的脱除木质素作用,而且也能有效地保护纤维素和半纤维素。

(3) 尿素预处理玉米秸秆的脱木质素过程符合初始脱木质素、大量脱木质素和残余脱木质素 3 个阶段连续一阶动力学模型。在 TS 质量分数为 10%、70%、对应尿素添加比例为 1:20、7:10 的两个最优预处理条件下,大量脱木质素阶段最大可脱除木质素质量比 a_2 理论上可达 0.71 和 0.69。实际试验条件下,大量脱木质素阶段发生在前 4 d。

参考文献

- [1] LEE J W, RODRIGUES R C L B, KIM H J, et al. The roles of xylan and lignin in oxalic acid pretreated corncob during separate enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(12): 4379–4385.
- [2] 王明峰, 陈志文, 蒋恩臣, 等. 桉树热解产物热物性参数演变特性研究 [J/OL]. *农业机械学报*, 2018, 49(3): 317–321. WANG Mingfeng, CHEN Zhiwen, JIANG Enchen, et al. Thermal parameters properties evolution of eucalyptus pyrolysis biochar [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(3): 317–321. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20180338&flag=1&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.03.038. (in Chinese)
- [3] KIM S, DALE B E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26(4): 361–375.
- [4] LI M F, FAN Y M, XU F, et al. Cold sodium hydroxide/urea based pretreatment of bamboo for bioethanol production; characterization of the cellulose rich fraction [J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32(3): 551–559.
- [5] 王金武, 唐汉, 王金峰. 东北地区作物秸秆资源综合利用现状与发展分析 [J/OL]. *农业机械学报*, 2017, 48(5): 1–21. WANG Jinwu, TANG Han, WANG Jinfeng. Comprehensive utilization status and development analysis of crop straw resource in Northeast China [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery* 2017, 48(5): 1–21. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20170501&flag=1&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.05.001. (in Chinese)
- [6] MOOD S H, GOLFESHAN A H, TABATABAEI M, et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27: 77–93.
- [7] 胡珺. 木质素定向解聚制备单酚类化合物的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2016. HU Jun. Study on depolymerization of lignins into monomeric phenolic compounds [D]. Nanjing: Southeast University, 2016. (in Chinese)
- [8] EL MANSOURI N E, YUAN Q L, HUANG F R. Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins [J]. *Bioresources*, 2011, 6(3): 2647–2662.
- [9] KIM T H, GUPTA R, LEE Y. Pretreatment of biomass by aqueous ammonia for bioethanol production [J]. *Methods in Molecular Biology*, 2009, 581: 79–91.
- [10] YOO C G, KIM H, LU F C, et al. Understanding the physicochemical characteristics and the improved enzymatic saccharification of corn stover pretreated with aqueous and gaseous ammonia [J]. *BioEnergy Research*, 2015, 9(1): 67–76.
- [11] AHMED M A, KIM I, KIM G Y, et al. Ammonium carbonate as a catalyst for lignocellulose pretreatment and a nitrogen source for fermentation [J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2016, 16: 64–68.
- [12] 常娟, 卢敏, 尹清强, 等. 秸秆资源预处理研究进展 [J]. *中国农学通报*, 2012, 28(11): 1–8. CHANG Juan, LU Min, YIN Qingqiang, et al. Progress of research on pretreatment of corn stover [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(11): 1–8. (in Chinese)
- [13] BOUXIN F P, DAVID J S, JARVIS M C. Isolation of high quality lignin as a by-product from ammonia percolation pretreatment of poplar wood [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 236–242.
- [14] APIWATANAPIWAT W, VAITHANOMSAT P, USHIWAKA S, et al. A new pretreatment using ammonia gas absorption fiber expansion for saccharification of cassava pulp [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2016, 6(2): 181–188.
- [15] 丁松, 徐树明, 万里平. 氨化预处理技术在秸秆综合利用中的应用 [J]. *环境工程*, 2016, 34(增刊1): 757–759. DING Song, XU Shuming, WAN Liping. Application of ammonia-pretreatment in comprehensive utilization of straw [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(Supp.1): 757–759. (in Chinese)
- [16] 杨懂艳, 李秀金, 冯亚君, 等. 氨化水饱和预处理麦秸厌氧消化产气性能的研究 [J]. *可再生能源*, 2012, 30(6): 97–102. YANG Dongyan, LI Xiujin, FENG Yajun, et al. Study on biogas production of anaerobically digested wheat straw by water-saturation ammonia pretreatment [J]. *Renewable Energy Resources*, 2012, 30(6): 97–102. (in Chinese)
- [17] YANG M L, ROSENTRATER K A. Comparison of sealing and open conditions for long term storage of corn stover using low-moisture anhydrous ammonia pretreatment method [J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 91: 377–381.
- [18] ZHANG W S, LIANG Z Y, HE X M, et al. The effects of controlled release urea on maize productivity and reactive nitrogen losses: a meta-analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 559–565.
- [19] MOHSENZADEH A, JEIHANPOUR A, KARIMI K, et al. Alkali pretreatment of softwood spruce and hardwood birch by NaOH/thiourea, NaOH/urea, NaOH/urea/thiourea, and NaOH/PEG to improve ethanol and biogas production [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, 87(8): 1209–1214.
- [20] LI M F, FAN Y M, XU F, et al. Characterization of extracted lignin of bamboo (*Neosinocalamus affinis*) pretreated with sodium hydroxide/urea solution at low temperature [J]. *Bioresources*, 2010, 5(3): 1762–1778.
- [21] WEI Y, LI X, YU L, et al. Mesophilic anaerobic co-digestion of cattle manure and corn stover with biological and chemical pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 431–436.
- [22] WANG L L, ZHANG K, XU Y J, et al. High-solid pretreatment of corn stover using urea for enzymatic saccharification [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259: 83–90.
- [23] YAO Y Q, BERGERON A D, DAVARITOUCHAE M. Methane recovery from anaerobic digestion of urea-pretreated wheat straw [J]. *Renewable Energy*, 2018, 115: 139–148.
- [24] 罗立娜, 丁清华, 公维佳, 等. 尿素氨化预处理改善稻秸干法厌氧发酵特性 [J]. *农业工程学报*, 2015, 31(19): 234–239. LUO Li'na, DING Qinghua, GONG Weijia, et al. Urea ammoniated pretreatment improving dry anaerobic fermentation characteristics of rice straw [J]. *Transactions of the CSAE*, 2015, 31(19): 234–239. (in Chinese)
- [25] GILARRANZ M A, SANTOS A, GARCIA J, et al. Kraft pulping of eucalyptus globulus: kinetics of residual delignification [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(8): 1955–1959.
- [26] OLIET M, RODRIGUEZ F, SANTOS A, et al. Organosolv delignification of *Eucalyptus globulus*; kinetic study of autocatalyzed ethanol pulping [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(1): 34–39.
- [27] KIM S, HOLTZAPPLE M T. Delignification kinetics of corn stover in lime pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(5): 778–785.
- [28] BEATRIZ W S, RODRIGO L B, CILIANA R, et al. Structural and transcriptional characterization of a novel member of the soybean urease gene family [J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2016, 101: 96–104.
- [29] CARTER E L, FLUGGA N, BOER J L, et al. Interplay of metal ions and urease [J]. *Metallomics*, 2009, 1(3): 207–221.
- [30] GAO J N, YANG X, WAN J J, et al. Delignification kinetics of corn stover with aqueous ammonia soaking pretreatment [J]. *Bioresources*, 2016, 11(1): 2403–2416.