



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105672012 B

(45)授权公告日 2018.11.06

(21)申请号 201610056923.8

D21C 3/02(2006.01)

(22)申请日 2016.01.27

D21C 5/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

D21H 11/12(2006.01)

申请公布号 CN 105672012 A

C08B 37/14(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.15

C08H 7/00(2012.01)

C08B 11/12(2006.01)

(73)专利权人 中信格义循环经济有限公司

(56)对比文件

地址 232200 安徽省淮南市寿县炎刘镇丰收大道西侧创业大道北侧

CN 101497833 A,2009.08.05,

CN 102261007 A,2011.11.30,

(72)发明人 邹海平 刘志刚 邹妍 黄裔梅虎 周婉莹

CN 103483595 A,2014.01.01,

CN 103483596 A,2014.01.01,

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司 37212

WO 0061858 A1,2000.10.19,

审查员 耿秀娟

代理人 耿霞

(51)Int.Cl.

D21C 1/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

从生物质原料中同时提取半纤维素、纤维素和木质素的方法

(57)摘要

本发明提供一种从生物质原料中同时提取半纤维素、纤维素和木质素的方法,包括一级分离步骤、二级分离步骤、三级分离步骤、第三液相的膜处理步骤以及pH调节步骤。通过本发明的方法可实现用pH值为10以上至13以下的木质素膜处理上清液替代或部分替代碱液来调节IC厌氧塔的pH至所需的范围。本发明的方法能够降低上清液的单独处理费用,并且有效解决该液体对环境潜在的污染危害,减少繁琐的采购流程,消除装卸液碱存在安全风险。

1. 一种从生物质原料中同时提取半纤维素、纤维素和木质素的方法,其中所述生物质原料选自自由麦类秸秆、谷物秸秆、芦苇、亚麻类、玉米秸秆、芒秆、巨菌草、高粱秆、葵花秆、玉米芯、杂草、食用菌废料、谷物壳、麦糠、豆类秸秆、棉花秆、薯类秧组成的组的至少一种;所述方法包括如下步骤:

(1) 一级分离步骤:将收集的生物质原料进行预处理,然后通过输送设备送入一级分离装置,用0.6MPa~3.0MPa的蒸汽蒸煮1min~5min,蒸煮后再进行多级清洗,然后进行第一固液分离得到第一液相以及第一固相,其中所述第一液相为pH低于6.8的半纤维素液相;

(2) 二级分离步骤:以第一固相的总质量计,向所述第一固相加入碱溶液,在60℃~130℃的条件下蒸煮0.5h~3h,蒸煮后进行二级固液分离得到第二液相和第二固相;

(3) 三级分离步骤:将第二液相进行沉淀、过滤、活化、精选处理,得到第三液相和第三固相,其中所述第三液相为生化木素原液;

(4) 第三液相的膜处理步骤:将生化木素原液经膜装置处理,得到上清液及生化木素产品的步骤,其中所述上清液的温度为0℃以上至45℃以下,pH值为10以上至13以下,化学需氧量含量为15000mg/L以下,悬浮物含量为300mg/L以下;

(5) pH调节步骤:将所述第一液相与所述上清液混合以使混合相的pH为6.8以上至7.5以下,将所述混合相进一步用于进入厌氧塔进行发酵以产生沼气。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在循环池中进行所述混合。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中还包括在所述第一液相与所述上清液混合之前进行沉淀、预酸化处理。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述碱溶液选自自由氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化钙水溶液、氨水和碳酸氢钠水溶液组成的组的至少一种。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述碱溶液的浓度基于溶液总重量为4%~10%。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中还包括将所述第二固相进一步加工制成纤维素或羧甲基纤维素产品。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中还包括将第三固相进行沉淀、固液分离处理后,制备生物质成型燃料产品。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在所述pH调节步骤中,包括将所述第一液相、所述上清液和所述碱溶液混合以使混合相的pH为6.8以上至7.5以下。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述上清液和所述碱溶液的混合体积比90:10至80:20,且混合相的pH为6.8以上至7.5以下。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中还包括实时在线监测所述混合相的pH,并根据所监测的pH自动控制所述上清液的混合量以使混合相的pH维持于6.8以上至7.5以下的范围内。

从生物质原料中同时提取半纤维素、纤维素和木质素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物质资源化高效综合利用领域,具体地涉及由生物质原料通过三级分离技术生产纤维素、半纤维素和木质素时产生的废水的循环利用技术。

背景技术

[0002] 在农业生物质资源例如各种植物秸秆中含有大量纤维组分。生物质资源化综合利用的重要研究方向之一是将生物质资源通过分离技术得到纤维素、半纤维素以及木质素,三者统称为“三素”。在三素分离过程中需要使用大量用水,同时也伴随产生相当多的各种液体,其中包括在一级分离时产生的半纤维素液相以及在三级分离时得到的生化木素原液以及由原液经膜装置处理后得到的上清液。

[0003] 在传统的生物质资源综合利用技术中,对于生化木素原液经膜处理后得到的上清液则一般作为废水直接排出。众所周知,木质素膜处理上清液是一种碱性较高、含有大量固体成分且化学需氧量极高的液体。将其直接排出会造成严重环境污染。这也是三素分离工艺中最大的污染来源。因此传统处理方法既不利于环境保护,也造成了资源浪费,不利于生物质资源的综合利用。随着中国经济日益向高效、低碳转型,高加工成本和原料成本是制约传统工艺的商业化是重要的障碍,木质素膜处理上清液的再利用技术的研究具有重大意义。

[0004] 目前,对于木质素膜处理上清液再利用的相关研究较少。例如在CN103373784A中公开了用于返回循环利用或送去溶解锅炉燃烧后的碱灰。在CN101045535A中公开了浓缩炭化来生产炭黑的技术。然而,这些再利用技术本身并不完美,并且也不能满足当前多样化的需要。因此,需要针对木质素膜处理上清液开发新的再利用技术。

发明内容

[0005] 为了进一步开发利用三素分离时产生的废水,特别是木质素膜处理上清液,提高生物质资源综合利用效率,本发明的发明人对于三素分离时产生的废水的各种物质和化学性质进行了分析,并在此基础上,发明人发现厌氧塔进水要求pH在6.8~7.5,用于厌氧发酵的一级分离时产生的半纤维素液相的pH通常低于6.8,为了满足IC厌氧塔进水要求,通常需使用液碱调节pH。另一方面,发明人还发现木质素膜处理上清液的pH值为10以上至13以下,并且通过对木质素膜处理上清液简单处理,即可使用其替代或部分替代碱液来调节IC厌氧塔的pH至所需的范围。基于此完成了本发明。

[0006] 本发明一方面,提供从生物质原料中同时提取半纤维素、纤维素和木质素的方法,其包括如下步骤:

[0007] (1) 一级分离步骤:将收集的生物质原料进行预处理,然后通过输送设备送入一级分离装置,用0.6MPa~3.0MPa的蒸汽蒸煮1min~5min,蒸煮后再进行多级清洗,然后进行第一固液分离得到第一液相以及第一固相,其中所述第一液相为pH低于6.8的半纤维素液相;

[0008] (2) 二级分离步骤:以第一固相的总质量计,向所述第一固相加入4%~10%的碱

溶液,在60℃~130℃的条件下蒸煮0.5h~3h,蒸煮后进行二级固液分离得到第二液相和第二固相;

[0009] (3) 三级分离步骤:将第二液相进行沉淀、过滤、活化、精选处理,得到第三液相和第三固相,其中所述第三液相为生化木素原液;

[0010] (4) 第三液相的膜处理步骤:将生化木素原液经膜装置处理,得到上清液及生化木素产品的步骤,其中所述上清液的温度为0℃以上至45℃以下,pH值为10以上至13以下,化学需氧量含量为15000mg/L以下,悬浮物含量为300mg/L以下;

[0011] (5) pH调节步骤:将所述第一液相与所述上清液混合以使混合相的pH为6.8以上至7.5以下。

[0012] 优选地,本发明的某一实施方案中,混合相进一步用于进入厌氧塔进行发酵。可选地,在循环池中进行所述混合。

[0013] 在某些实施方案中,从生物质原料中同时提取半纤维素、纤维素和木质素的方法还包括在第一液相与上清液混合之前进行沉淀、预酸化处理。

[0014] 在某些实施方案中,碱溶液选自氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化钙水溶液、氨水和碳酸氢钠水溶液组成的组的至少一种。

[0015] 在某些实施方案中,从生物质原料中同时提取半纤维素、纤维素和木质素的方法还包括将所述第二固相进一步加工制成纤维素或羧甲基纤维素产品。

[0016] 在某些实施方案中,上述方案还包括将第三固相进行沉淀、固液分离处理后,制备生物质成型燃料产品。

[0017] 优选地,生物质原料选自麦类秸秆、谷物秸秆、芦苇、木材类、亚麻类、玉米秸秆、芒秆、巨菌草、高粱秆、葵花秆、玉米芯、核桃壳、杂草、食用菌废料、谷物壳、麦糠、豆类秸秆、棉花秆、薯类秧组成的组的至少一种。进一步优选地,生物质原料为树枝和/或锯末。

[0018] 在某些实施方案的方法中,还包括实时监测混合相的pH,并根据所监测的pH自动控制上清液的混合量以使混合相的pH维持于6.8以上至7.5以下的范围内。

[0019] 在传统方法中,厌氧发酵液pH的调节需要使用碱液在循环池中进行,需要使用大量碱液,每次成本消耗大,并且液碱消耗用完,需要繁琐的采购流程,并且装卸液碱存在安全风险。在本发明的方法中,通过在作为发酵液的半纤维素液相中加入木质素膜处理后的上清液能够保持IC厌氧塔的pH值要求,并且从污水处理系统监测数据来看,上清液替代液碱没有影响到生化系统运行和深度处理运行,各项监测指标符合工艺指标。因此,本发明的方法能够降低上清液的单独处理费用,并且有效减少繁琐的采购流程,消除装卸液碱存在安全风险。

附图说明

[0020] 图1为三级分离技术的示意性说明图。

[0021] 图2为示意性示出本发明所述方法的流程图。

具体实施方式

[0022] 现对本发明的各示例性实施方案进行详细描述,其中的实施例用附图加以说明。可以理解的是,以下的详细说明不是对本发明的限定,相反是为读者提供对本发明的某些

方面和特征的细节更好的理解。

[0023] 在本发明中,各种科技术语、名词均具有本领域内通常的含义,除非另作说明。另外,本申请所述的表示重量的单位均为千克(Kg),除非另作说明。

[0024] 在本发明中,生物质原料通过三级分离技术可以生产纤维素、半纤维素和木质素。本文将这三种物质总称为“三素”,将通过三级分离技术生产三素的技术称作“三素分离技术”。其中包括通过三次分离手段分别得到不同产品,并将不同产品开发用于生产三素。下面参考示例性的附图1来说明三级分离步骤。

[0025] 一级分离步骤:将收集的生物质原料进行预处理,然后通过输送设备送入一级分离装置,用0.6MPa~3.0MPa的蒸汽蒸煮1min~5min,蒸煮后再进行多级清洗,然后进行固液分离得到半纤维素液相(第一液相)以及作为固形物的第一固相;

[0026] 二级分离步骤:以上述固形物的总质量计,向固形物中加入4%~10%的碱溶液,在60℃~130℃的条件下蒸煮0.5h~3h,蒸煮后进行二级固液分离得到第二液相和第二固相;

[0027] 三级分离步骤:将第二液相进行沉淀、过滤、活化、精选处理,得到第三液相和第三固相,其中所述第三液相为生化木素原液。

[0028] 在上述三级分离中,第一液相优选地可进一步用于厌氧发酵产生沼气或制备糠醛产品。第二固相优选地可进一步用于加工制成纤维素或其衍生产品,例如羧甲基纤维素产品。作为第三液相的生化木素原液优选地可经膜装置进一步浓缩,制成液态生化木素产品,将液体生化木素产品经蒸发和干燥后制得固态生化木素产品。另外,作为第三固相的固形物可优选地经沉淀、固液分离处理后,用于制备例如生物质成型燃料产品。

[0029] 作为本发明中使用的术语“生物质”,是指为各种各样的纤维材料,如硬木、软木、再生纸、废纸、林业废料、纸浆和造纸废液、农作物秸秆、甘蔗渣和柳枝稷,以及一种以上类型的纤维素生物质的混合物。本领域技术人员将认可存在其它的含纤维素原料,并且可以通过实施本发明的方法将其分级分离。例如,作为硬木类生物质包括,但不局限于,各类树枝例如灌木枝、枯树叶,和/或由其加工产生的材料,包括锯末、木屑、刨花等。作为作物秸秆,包括玉米秆、小麦秆、大麦秆、稻秆等。还包括其他植物类纤维,例如芦苇、亚麻类、杂草、食用菌废料、谷物壳、麦糠、豆类秸秆、棉花秆、薯类秧等。从降低糖分含量的角度,优选小麦秆、大麦秆、稻秆等作物秸秆以及芦苇、亚麻类等其他植物类纤维,从成本经济、来源广泛性以及加工方便角度,特别优选小麦秆。

[0030] 本发明所述的术语“分级分离”,指从生物质原料中除去至少部分物质,例如除去至少部分纤维素。包括但不限于过滤分离、沉淀分离等。

[0031] “预处理”指以某种方式改变生物质的物理性质,例如,改变生物质的长度、尺寸的切割粉碎处理;还包括改变生物质的化学性质,例如,在结晶度、聚合度、表面积、至半纤维素和/或木质素的结合和在特定溶剂中的溶解度方面的改变。

[0032] 在三级分离中使用的“碱溶液”(亦可称作“碱液”、“液碱”)为本领域内通常使用的碱性液体,通常为碱金属的氢氧化物的水溶液,例如,NaOH、KOH、Ca(OH)₂等水溶液,也可包括氨水、NaHCO₃等本领域内通常的碱性物质的溶液。作为碱液的浓度基于重量优选为4%~10%,优选6%~8%,还优选6.5%~7.5%,最优选7%。

[0033] 本发明中,“半纤维素液”(本文中有时也称作“厌氧发酵液”)优选是指通过用

0.6MPa~3.0MPa的蒸汽蒸煮1min~5min,蒸煮后再进行多级清洗并固液分离得到的富含半纤维素的有机液相。由此得到的半纤维素液相的pH值通常低于6.8。例如,在某些情况下低于6.5,特别情况下低于6.0。由于半纤维素液相是含有大量有机物质的液体,因此,是厌氧发酵产生沼气的良好原料。

[0034] 本发明中所述的术语“木质素的膜处理上清液”(本文中有时也称作“上清液”、“清液”、“工业废水”、“膜处理上清液”或“pH调节液”)是指通过三级分离技术得到木质素液相后,再通过分离膜过滤去除杂质后得到的上清液。通常情况下,上清液的温度为0℃以上至45℃以下,pH值为10以上至13以下,化学需氧量含量为15000mg/L以下,悬浮物含量为300mg/L以下。从便于后续发酵的观点,优选上清液的温度为30℃以上至40℃以下,特别优选37℃。关于上清液的pH值因碱液的使用量而不同,但通常为10以上至13以下。从作为厌氧发酵液的pH调节液的观点,优选较高的pH值,例如优选pH值为12.5、12.4、12.3、12.2或还可选择12、11或甚至为10等。关于悬浮物的含量因使用的膜不同而不同,一般情况下,可为任意的含量只要不影响本发明所述的目的即可。虽然没有特别限定,但在通常情况下经膜处理后悬浮物的含量为300mg/L以下,尽管也可超过300mg/L以上。从使用具有细小孔径膜的情况下,悬浮物的含量较小,例如可为250mg/L以下,230mg/L以下,200mg/L以下,甚至150或100mg/L以下。在使用较大孔径膜的情况下,悬浮物的含量会变大,例如可为350mg/L以下,400mg/L以下,甚至450mg/L以下。

[0035] 另外,本文所述的“膜”为本领域内通常使用的膜,包括微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜及它们的组合。

[0036] 需要说明的是,虽然本发明中使用了上清液作为pH调节液来调节厌氧发酵液的pH值,但是这并不排除或限制使用本领域内常规使用的碱液。在某些实施方案中,本发明仅使用上清液来调节厌氧发酵液的pH值。在另外的某些实施方案中,本发明使用一部分上清液同时使用一部分碱液来调节厌氧发酵液的pH值。只要能够实现调节厌氧发酵液的pH值到所需范围内,本发明可组合使用上清液及碱液。关于两者的配合量,并不特别限定,只要能实现本发明的目的即可。例如,在某些实施方案中,可使用80体积%的上清液和20体积%的碱液(5%NaOH水溶液)来调节pH值。

[0037] 本发明中所述的“调节”包括将上清液和/或碱液与厌氧发酵液通过本领域内公知的手段,例如搅拌等进行混合,从而将高pH的值上清液和/或碱液与低pH的厌氧发酵液发生中和反应,使pH值控制在所需的范围内,例如,6.8~7.5范围内,或6.9~7.4范围内,优选控制于7.0。所述“调节”可发生于发酵进行时,例如正在进行发酵的发酵罐(例如IC厌氧塔)内,也可发生于进行发酵之前。从pH稳定性、有利于均匀发酵的观点,优选在厌氧发酵液进入发酵罐之前的循环池中进行所述调节或混合。

[0038] 在发明优选的实施方案中,所述调节包括实时监测所述厌氧发酵液的pH,并根据所监测的pH通过自动控制手段来调节厌氧发酵液与上清液和/或碱液的混合量。优选地,通过pH测定装置测定厌氧发酵液的pH,并通过数据线将pH数据实时传送到计算机,并由计算机运算程序分析数据并计算得出混合液的pH维持于6.8以上至7.5以下的范围内所需要的上清液和/或碱液,然后根据计算结果发送指令控制上清液和/或碱液进入厌氧发酵液的量。

[0039] 需要特别说明的是,本发明的关键在于利用酸碱中和反应原理将上清液替代液碱

调节循环池内混合液的pH,在合理提高半纤维素液pH值的前提下,减少单独处理上清液费用,并且省去液碱的使用。IC厌氧塔进水pH要求范围6.8~7.5,循环池中的半纤维素液pH往往低于6.8,在循环池进水处加入膜处理上清液,流量大小控制在能够保持循环池pH在6.8~7.5范围内,方可保证IC厌氧塔在工艺指标范围内正常运行。加药流程:车间膜处理上清液是通过管道进入储存罐,通过储存罐上的加药管道阀门调节流量使清液进入循环池,循环池潜水搅拌器的运行促进清液和半纤维素液均匀混合。

[0040] 实施例

[0041] 1、清液储罐:储罐为长方体不锈钢箱式,体积12m³。

[0042] 2、清液来到水处理先进入储罐,随后通过调节储罐出口阀门,流量大小控制在能够保持循环池pH在6.8~7.5范围内。

[0043] 3、清液各项指标:温度≤45℃,pH值12~12.5,COD(化学需氧量)含量≤15000mg/L,SS(悬浮物)含量≤300mg/L。

[0044] 4、进入循环池中半纤维素液各项指标:温度30℃~37℃,pH值5.0~7.5,COD(化学需氧量)含量≤8000mg/L,SS(悬浮物)含量≤500mg/L。

[0045] 5、循环池中半纤维素液各项指标:温度30℃~37℃,pH值6.8~7.5,COD(化学需氧量)含量≤8000mg/L,SS(悬浮物)含量≤500mg/L。

[0046] 6、检测IC厌氧塔进出水、氧化沟进出水COD(化学需氧量),计算COD(化学需氧量)去除率,检测深度处理外排水各项指标,记录观察15天。

[0047] 表1.液碱调节循环池pH运行监测数据

[0048]

工艺	IC 厌氧塔 COD 去除 率	氧化沟 COD 去除 率	深度处理外排水			
			pH	COD (mg/L)	SS (mg/L)	色度
范围值	>75%	>75%	6.00~ 8.00	<80	<50	<50

[0049] 表2.清液替代液碱调节循环池pH运行监测15天数据

[0050]

工艺 时间	IC 厌氧塔 COD 去除率	氧化沟 COD 去除率	深度处理外排水			
			pH	COD (mg/L)	SS (mg/L)	色度
第一天	83%	84%	6.44	53	23	40
第二天	82%	85%	6.21	48	18	30
第三天	84%	83%	6.35	67	32	30
第四天	85%	81%	6.42	72	27	40
第五天	81%	83%	6.53	61	19	30
第六天	83%	82%	6.61	58	24	20
第七天	84%	85%	6.41	64	32	20
第八天	82%	82%	6.68	73	16	30
第九天	84%	86%	6.71	59	25	40
第十天	85%	83%	6.53	66	27	40
第十一天	81%	84%	6.66	56	15	30
第十二天	83%	85%	6.87	68	24	30
第十三天	84%	83%	6.73	54	26	20
第十四天	83%	84%	6.54	45	21	30
第十五天	82%	83%	6.67	61	24	40

[0051] 从表1和表2前后数据对比来看,清液替代液碱加入循环池调节IC反应塔进水pH,没有因为使用清液而影响污水处理系统的正常运行和工艺指标。即,使用清液作为pH调节液在技术上是完全可行的。

[0052] 虽然本发明已描述关于示例性实施方案,但本发明并不局限于所述公开的示例性实施方案。权利要求的范围与最宽的解释一致以便包括所有此类改良和等效结构与作用。

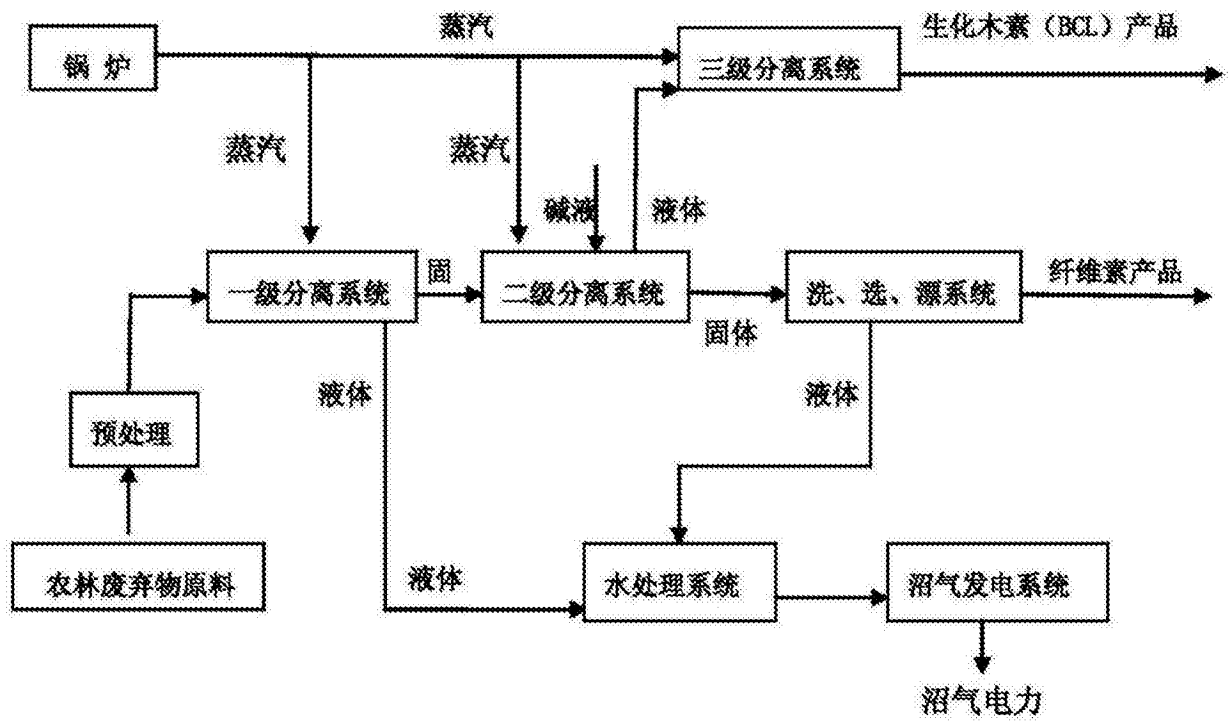


图1

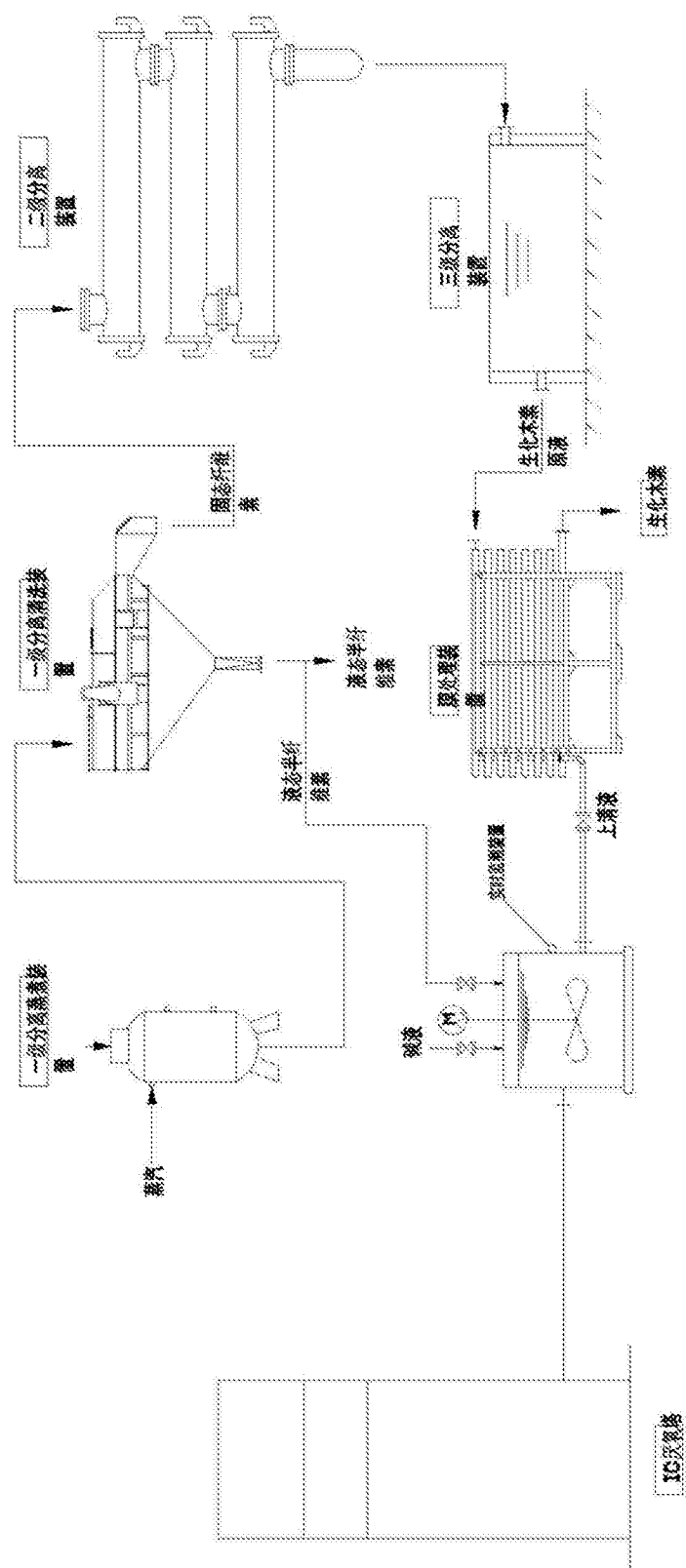


图2