

# 黄姜皂素工业固体废弃物的综合利用

周旋,左森,邓光天

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

**摘要:**黄姜皂素行业传统工艺产生的废渣的综合利用方法主要包括制备燃料、肥料、板材和活性炭以及栽培食用菌等,通过比较分析,提出利用废渣制备炭材料,并将其用于农业、废水处理等领域具有较好的经济技术价值,可以成为黄姜皂素行业废渣处置和利用的重要发展方向.此外,采用直接分离法生产皂素的新工艺可以减少环境和能源方面的压力,具有较高的清洁生产水平,是黄姜皂素行业的发展趋势.

**关键词:**皂素;废渣;综合利用;活性炭;述评

**中图分类号:**X71

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.08.014

## 0 引言

黄姜,学名盾叶薯蓣,黄姜根状茎中所含的薯蓣皂苷元含量高达16.15%,是理想的提取甾体激素类药物的重要原料<sup>[1-2]</sup>.在 market 需求的带动下,我国作为薯蓣皂素原料的主要产地,作为世界上主要的皂素生产和出口国,加大了薯蓣黄姜的种植力度,促进了加工黄姜、生产皂素企业的发展.发展黄姜种植、皂素加工产业不仅可以引导当地农民因地制宜种植黄姜,脱贫致富,而且有利于加快西部大开发的战略步伐,加速西部经济的发展<sup>[3-4]</sup>.因此,保障黄姜产业的健康与迅速发展具有重大的社会意义.然而黄姜皂素生产中产生的生产废弃物却给区域环境带来了巨大的压力,造成了严重的污染,已成为当地黄姜产业健康发展的瓶颈<sup>[5-7]</sup>.

目前国内外对于黄姜皂素行业对环境造成的污染方面主要关注水污染问题,对于其固体废弃物的环境污染以及综合利用等问题研究不多,而且都是集中在传统工艺所产生的皂素工业废渣方面.对于直接分离法黄姜皂素废渣的资源化研究在国内尚处于一个起步阶段,目前急需一种适合直接分离法新工艺黄姜皂素纤维渣的资源化技术,解决该行业固体废弃物的环境污染问题,减少碳的排放,促进黄姜皂素行业清洁生产技术的进步.

本研究拟在将各种技术进行综合比较的前提下,找出不同技术的优缺点,最后推荐一些比较有发展前景的综合利用技术以及发展方向.

## 1 黄姜皂素废渣的主要来源

目前黄姜皂素生产行业主要有两类不同的工艺,即传统工艺和直接分离法新型工艺,两类工艺的生产方法、皂素水解物产量和产出的废渣等有着明显的差别.

### 1.1 传统工艺黄姜皂素废渣

皂素生产的传统工艺一般采用“自然发酵-酸解-提取皂素”的流程来提取皂素,黄姜经粉碎、发酵、加入盐酸或硫酸水解、过滤、洗涤、干燥等过程制成皂素水解物;将皂素水解物经120#汽油萃取、结晶析出、离心、干燥制成皂素成品,同时回收汽油<sup>[8]</sup>,具体如图1所示<sup>[9-14]</sup>.

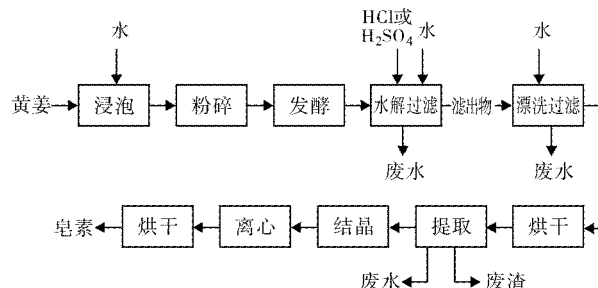


图1 传统工艺黄姜皂素生产流程图

Fig. 1 Flow chart of traditional process

传统黄姜皂素生产工艺特点是操作简单,存在的主要问题是生产过程中资源消耗大,污染严重,如盐酸水解工艺每生产1 t皂素,约需鲜黄姜130~180 t,35%的工业盐酸15~20 t,平均排放废水500 t、残渣10 t左右<sup>[9]</sup>.传统工艺的皂素废渣(照片见图2)是黄姜等中药原材料经过高温酸解,除去了其中的淀粉、蛋白质和纤维素等的剩余

收稿日期:2012-05-24

作者简介:周旋(1971-),女,湖北黄冈人,副教授,博士.研究方向:清洁生产、固废资源化.

物质以及提取皂素后所剩的固体粉状物,其中含有木质素 40% ~ 45%, 纤维素 38% ~ 43%, 灰分 17%<sup>[10-14]</sup>。

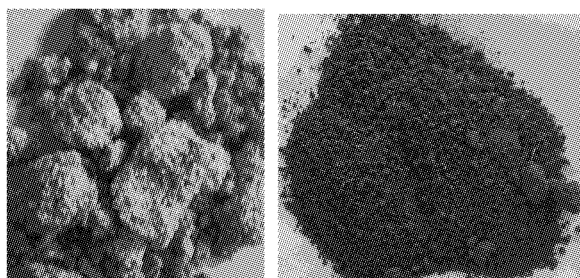


图2 皂素废渣(左-来自直接分离法, 右-来自传统工艺)

Fig.2 Saponin residue(left - direct separation, right-traditional process)

### 1.2 直接分离法黄姜皂素纤维渣

直接分离法是近几年才应用的新型工艺,是用物理方法先将黄姜中纤维、淀粉分离出来后,再进行“发酵-酸解-提取皂素”,其主要流程为:鲜黄姜经清洗、粉碎、搅拌、过筛,筛上料经过挤压晒干后即纤维废渣(照片见图2),筛下浆料经过旋流分离出较高纯度淀粉,余下浆料进行自然发酵后加入酸高温高压酸解,然后经水洗、离心烘干等过程制成皂素水解物,最后和传统工艺一样进行汽油提取(具体流程见图3)<sup>[15]</sup>。相比于传统工艺,能将99%以上纤维分离出来,纤维中皂素夹带量低于0.3%;能将99%以上淀粉分离出来,淀粉中皂素夹带量为万分之一以下;料浆能脱水至15%浓度。每生产1 t皂素,少耗盐酸17 t,减少85%;少产生污水450 t,少排放废水接近90%;污水中COD从30 000 mg/L降到12 000 mg/L,为后续治污提供了有利条件,而且可实现淀粉和纤维的分离和分别回收,有利于废物的资源化<sup>[16]</sup>。

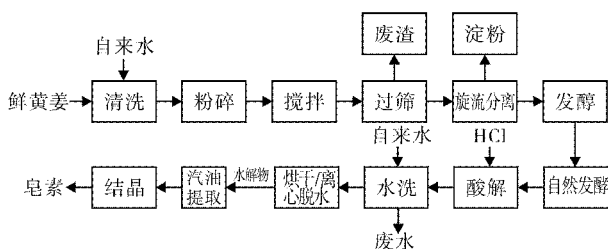


图3 直接分离法黄姜皂素生产流程图

Fig.3 Flow chart of direct separation process

直接分离法由于是在高温酸解之前就分离出了纤维渣,所以相对传统工艺废渣,其纤维素、半纤维数含量更高,灰分和密度更小,比表面积更大。

## 2 黄姜皂素废渣综合利用现状

黄姜皂素废渣作为一种有机固体废弃物,主要有能源利用、农业利用、材料等三大方式<sup>[11,17]</sup>。目前传统工艺皂素废渣主要有以下几种综合处理利用方式。

### 2.1 燃料利用

燃料即是将黄姜废渣经过加工制成工业或生活中所需的燃料,包括生产可燃气、直接燃烧和加工成型后制备燃料等三种途径<sup>[18]</sup>。吴正舜等<sup>[19]</sup>利用黄姜废渣制备可燃气的方法,通过控制空气与黄姜废渣比例以及黄姜废渣在气化装置内的停留时间,在高温下热解产生可燃气。米铁等<sup>[20]</sup>开发出一种利用黄姜废渣生产可燃气的装置,由床料仓、沸腾段和悬浮段构成的气化炉,沸腾段上连接进料装置,沸腾段下端设有管道进风装置,可以十分方便地清除燃料中的杂质及渣块,能保证气化炉能够长期安全的运行。刘宏军等<sup>[21]</sup>在砖瓦窑直接燃烧皂素废渣,替代煤炭用于烧纸红砖、石灰等,将燃烧后的灰烬集中装袋,与使用草木灰同等方式施入农田,或作底肥等使用。

上述用作燃料的各种研究中,热解生产可燃气法设备较复杂、投入较大,还涉及与现有的锅炉匹配问题;直接燃烧存在需对原料预处理后与煤掺烧、对锅炉进行改造以及燃烧中污染物对锅炉腐蚀等问题<sup>[22]</sup>。

燃料木炭制作过程较复杂,产品销路不佳;皂素废渣中纤维素、半纤维素、木质素等之间的缠绕、包裹复杂结构使得酶解效果差,还原糖得率低等限制了纤维渣利用,尚无成熟的燃料利用技术<sup>[23]</sup>。

### 2.2 制备肥料/饲料

缪礼鸿等<sup>[24]</sup>将皂素废水预先经生石灰中和至pH值7.5左右,按 $m(\text{皂素渣}):m(\text{废水})=1:2.5$ 与皂素渣混合均匀,然后进行堆肥发酵制备有机肥。赵同根等<sup>[25]</sup>将黄姜废渣用氢氧化钾、碳酸氢铵、草木灰等碱性物质中和后制肥料。李永发等<sup>[26]</sup>利用木霉发酵黄姜纤维素废渣,发酵后,黄姜纤维废渣蛋白质的含量由原来的5%提升到15.8%,通过对传统工艺黄姜废纤维素渣以及糖化新工艺皂素废渣融合发酵制得菌体蛋白饲料。

利用黄姜皂素的废渣和废水制备有机肥等,由于废水中大量的酸及盐,中和后含盐量高,长期作肥料使用可能导致盐碱化,影响其使用;同时目

前农村实际上土肥使用量呈减少趋势,使用不经济,难以推广。

### 2.3 制备材料

黄姜皂素工业废渣含有丰富的木质素和纤维素,可利用其制备板材、包装等相关材料。毕亚凡等<sup>[10]</sup>将皂素废渣与一定比例胶黏剂和固化剂混合,在一定的温度和压力下,热压制成基板,再经过熟化和边角整理、表面喷涂涂料层等处理,或者粘贴装饰面,制成人造板等材料。

虽然人造板材等应用广泛,但利用黄姜皂素工业废渣生产板材的材料还处于研究试制阶段,尚未得到工业化的应用。

### 2.4 活性炭

张彩香等<sup>[11-13]</sup><sup>[27-28]</sup>以  $\text{ZnCl}_2$  为活化剂,采用炭化、活化两段法利用皂素废渣制备活性炭。夏洪应等<sup>[29]</sup>也选择  $\text{ZnCl}_2$  作为活化剂,利用黄姜提取皂素后的残渣制备活性炭,并将自制活性炭应用于对含  $\text{Cr}^{6+}$  废水进行研究,对  $\text{Cr}^{6+}$  的去除率达到了 86.95%,其  $\text{Cr}^{6+}$  吸附容量为 18.45 mg/g。

用黄姜皂素工业废渣制备活性炭有着广阔的市场前景,但存在制备的活性炭比传统活性炭吸附性能低,成形效果不理想等问题,而且活性炭制备过程控制条件比较严格,也未得到广泛应用。

### 2.5 生产食用菌

黄姜皂素工业废渣主要成分类似于食用菌生产原料基质,可以用做食用菌生产基质<sup>[30-31]</sup>。王定育等<sup>[32]</sup>以黄姜纤维 50%、锯木 38%、麸皮 10%、石膏粉 1%、石灰 1%、水适量配成培养基生产食用菌。江新华等<sup>[33]</sup>确定了利用黄姜皂素纤维栽培食用菌的最佳的培养基制备方案,发现纯黄姜纤维种植食用菌效果比传统锯末效果更好,无需添加其他辅料,成本更低,但是从高产和大面积推广角度,针对某些黄姜废渣氮源丰富,碳源不足的特性,使用黄姜纤维和硬锯末或者秸秆搭配养殖,有利于培养基中碳氮比的协调<sup>[31]</sup>。利用黄姜皂素废渣生产食用菌,可以通过向皂素废渣中添加营养物质来替代传统的锯末等培养基。但种植完后的废渣依然需要处理,所以该方法在环境效益上并无太大影响<sup>[34]</sup>。

此外,还有研究利用黄姜废渣提取木素。王瑾等<sup>[35]</sup>从黄姜废渣中提取出木素,与苯酚和催化剂等投入反应器中,搅拌、升温、恒温、加入甲醛等制备木素-酚醛树脂。李美秀等<sup>[23]</sup>还利用酸-菌-霉法结合工艺对黄姜皂素废渣进行降解,确定了最佳糖化工艺条件以制备还原糖。但这些在国内研究起步较晚,也没有生产实践的应用报道<sup>[36]</sup>。

## 3 存在的问题和发展趋势

### a. 目前存在的主要问题:

①大部分的黄姜皂素废渣的处理利用工艺仍在实验阶段,技术经济分析不够全面,离工业应用尚有一定距离。②资源化应用存在工艺复杂、投入较多、产品附加值低、市场前景有限等问题。③众多的技术研发,相互封闭,鱼目混珠,缺乏必要的交流和权威部门的技术评估,企业难以选择。④每个皂素企业由于生产季节性问题的,产渣量较小单独进行资源化处理成本较高;集中处理又缺乏政府有关部门相应的引导和相应的资金及政策支持。⑤目前,监管部门关注的重点主要为废水污染防治,对废渣的管理要求、制度等尚不健全,导致企业重视不够。⑥接分离法的皂素纤维渣还未见综合利用的报道。

### b. 发展趋势:

资源化的产品往往要考虑到市场前景、投资费用以及环境方面的问题,因此应尽可能简单、方便、快捷、费用低廉、不产生二次污染,尽可能就地消化、使用。直接分离法与传统的酸解工艺相比,纤维素等废渣未受高温酸解、腐蚀等影响,废渣更接近自然黄姜纤维,含人工添加物质较少,强度可能更强等更有利于资源化利用的特点,所以利用直接分离黄姜皂素工业废渣制备活性炭、生物碳等原料,更具有技术性和广阔的市场前景。因此,针对利用传统工艺黄姜皂素废渣所制备的活性炭存在的缺陷,进一步完善工艺参数,开拓应用领域,提供一种工艺技术可行,市场潜力大的产品极具意义。

特别是利用废渣生产生物炭,一方面无需活化,工艺简单,投资省、成本较低,同时可以就地应用于企业污水处理中作为菌种固定的填料和深度处理的吸附剂,提高废水处理效率;而且还可以利用生物炭生产土壤改良(固肥剂、缓释肥)等,广泛应用于黄姜生产基地,因此应作为研究的重点。

### 参考文献:

- [1] 郑良永,罗文扬,林家丽,等. 我国黄姜生产现状及可持续发展对策[J]. 广西热带农业, 2006(4): 35-36.
- [2] Yuqing Zhang, Linru Tang, Xuan An, et al. Modification of cellulase and its application to extraction of diosgenin from *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright[J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 47: 80-86.
- [3] 张燕,梅明,董梅,等. 黄姜产业概况及污染防治对策[J]. 黄石高等专科学校学报, 2004(8): 58-60.



- [4] 李祥,马建中,史云东. 盾叶薯蓣、薯蓣皂素研究进展及展望[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(2): 107-112.
- [5] 黄诗铿,张希. 中国黄姜生产的现状及对策[J]. 世界农业, 2003(9): 49-50.
- [6] Yuling Zhu, Wen Huang, Jinren Ni. A promising clean process for production of diosgenin from *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright [J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18: 242-247.
- [7] 秦天才,张友德,张君芝. 湖北省黄姜生产中的问题与对策[J]. 长江流域资源与环境, 1997, 6(1): 35-38.
- [8] 黄进,张肇煌,李林. 黄姜提取薯蓣皂甙元及葡萄糖的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2001, 17(6): 119-122.
- [9] 刘亚平. 江汉流域黄姜产业开发中的环境问题及对策[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(增刊): 38-39.
- [10] 毕亚凡,刘大银,梅明,等. 用皂素工业废渣生产人造板材料:中国, 200510018195[P]. 2005-07-27.
- [11] 钟世彬,闫喜凤,蔡鹤生,等. 黄姜皂素残渣的资源化利用[J]. 中国资源综合利用, 2006(3): 25-27.
- [12] 张彩香,王焰新,胡立嵩,等. 氯化锌活化黄姜皂素废渣的动力学研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(2): 177-180.
- [13] 张彩香,王焰新,阎喜凤. 黄姜皂素生产纤维渣制备活性炭的研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(3): 50-54.
- [14] 潘鹤林,陈晨,商利容. 黄姜皂素清洁生产工艺研究[J]. 精细化工, 2010, 27(5): 504-508.
- [15] 郭湘芬,张荣太,晁念英. 直接分离法黄姜提取皂素的工艺:中国, 03125387 [P]. 2004-04-14.
- [16] 中国地质大学. 直接分离法生产黄姜皂素新工艺研究 [EB/OL]. <http://china.chemnet.com/tech/patent/detail--89.htm>, 2006-04-28.
- [17] 阴春梅,刘忠,齐宏升. 生物质发酵生产乙醇的研究进展[J]. 酿酒科技, 2007(1): 87-90.
- [18] 武冬梅,李冀新,孙新纪. 纤维素类物质发酵生产燃料乙醇的研究进展[J]. 酿酒科技, 2007(4): 116-120.
- [19] 吴正舜,吴海波. 一种利用黄姜废渣制备可燃气的方法:中国, 200410061463[P]. 2005-08-03.
- [20] 米铁,余新明,谭析,等. 采用黄姜废渣或中药材生产可燃气的装置与方法:中国, 200910272464[P]. 2010-05-05.
- [21] 刘宏军,彭天贵. 一种皂素生产过程中的废渣的利用:中国, 200510019897[P]. 2006-06-28.
- [22] 王丽. 两级水解酸化-好氧工艺处理燃料生产废水[D]. 哈尔滨:哈尔滨建筑大学, 1998.
- [23] 李美秀,呼世斌,王燕洁,等. 酸-菌-酶法处理黄姜皂素生产废渣的工艺[J]. 西北农业学报, 2010, 19(7): 196-201.
- [24] 缪礼鸿,毛义华,朱薇玲,等. 黄姜皂素废渣废水制备有机肥的研究和应用[J]. 湖北农业科学, 2007, 64(2): 218-220.
- [25] 赵同根,樊学庭,卢煜照,等. 利用黄姜残渣生产农肥的方法:中国, 1392120[P]. 2003-01-22.
- [26] 李永发,呼世斌,郑志伟,等. 黄姜皂素生产废渣固态发酵纤维素酶产酶条件优化及酶学特性初探[J]. 西北农业学报, 2007, 16(6): 227-281.
- [27] 钟世彬,闫喜凤,蔡鹤生. 用黄姜皂素残渣制备活性炭[J]. 化工环保, 2006, 26(1): 48-51.
- [28] Caixiang Zhang, Yanxin Wang, Xifeng Yan. Liquid-phase adsorption: Characterization and use of activated carbon prepared from diosgenin production residue, Colloids and Surfaces A: Physicochem [J]. Eng Aspects, 2006, 280: 9-16.
- [29] 夏洪应. 优质活性炭制备及机理分析[D]. 昆明:昆明理工大学, 2006.
- [30] 王燕洁,呼世斌. 黄姜皂素废渣生产乙酰丙酸的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2010.
- [31] 崔英俊. 利用黄姜纤维废渣栽培食用菌技术与开发成果[J]. 中国科技成果, 2011(20): 70-72.
- [32] 王定育,向锋,王旬. 黄姜纤维生产食用菌技术[J]. 种子科技, 2008(6): 68.
- [33] 江新华,邹桂安,余悦贵,等. 利用黄姜纤维栽培食用菌的实验研究[J]. 2009, 28(5): 21-23.
- [34] 李永发,呼世斌. 黄姜皂素生产废渣的综合利用研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2008.
- [35] 王瑾,陈均志,侯赞,等. 黄姜木素-酚醛树脂的研究进展[J]. 中国胶黏剂, 2008, 17(9): 9.
- [36] Hui Li, Jinren Ni, Wei Liu, et al. Cleaner production alternatives for saponin industry by recycling starch, Resources [J]. Conservation and Recycling, 2010, 54: 1145-1151.

(下转第61页)