

棉秆在 NaOH 中水解过程的神经网络模拟与优化

呼肖娜, 杨 鹏, 杨月霞, 洪会霞, 雷 倩, 周 娜*

(石河子大学 化学化工学院, 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆 石河子 832003)

摘 要: 生物质糖化是生物质高值化利用的重要途径。以棉花秸秆为原料, 研究 NaOH 浓度、反应温度、时间及固含量等因素对棉秆水解后还原糖含量和木质素含量的影响, 并采用神经网络对棉秆在 NaOH 中的水解过程进行模拟与优化, 建立棉秆在 NaOH 中水解过程的神经网络模型, 得到棉秆在 NaOH 中水解的最佳条件为: 10% NaOH、60℃、24 h 和 5% 固含量, 预处理后棉秆的还原糖含量为 74.80%, 木质素含量为 23.21%。通过试验及神经网络模型的预测和优化, 提高了棉秆在 NaOH 中水解后的还原糖含量, 为棉秆水解发酵生产燃料乙醇技术的研究奠定了基础。

关键词: 棉秆; NaOH; 水解; 还原糖; 神经网络

中图分类号: TQ353 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-7461(2019)01-0237-05

Simulation and Optimization of Hydrolysis of Cotton Stalk in NaOH Solution by Artificial Neural Network

HU Xiao-na, YANG Peng, YANG Yue-xia, HONG Hui-xia, LEI Qian, ZHOU Na*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China)

Abstract: The saccharification of biomass is an important approach to the high value utilization of biomass. In this study, cotton stalk was selected as raw material, the effects of NaOH concentration, reaction temperature, time and solid content on the hydrolysis yield of the cotton stalk were investigated. Artificial neural network (ANN) was used to predict and optimize the process of hydrolysis of cotton stalk in NaOH. After training, testing and validation, the ANN model was established. The optimized condition of hydrolysis of cotton stalk in NaOH was obtained as: 10% NaOH, 60℃, 24 h and 10% solid content, and 74.80% of reducing sugar content in the pretreated cotton stalk was achieved. The corresponding lignin content was 23.21%. After simulation and optimization of hydrolysis of cotton stalk in NaOH solution by ANN model, the reducing sugar content was enhanced, which provided an important application basis for the effective utilization of cotton stalk.

Key words: cotton stalk; NaOH; hydrolysis; reducing sugar; artificial neural network

新疆是我国特大型棉花 (*Gossypium herbaceum*) 生产基地, 棉秆资源非常丰富。目前棉秆的主要处理方法是还田或焚烧, 这种处理方法既浪费资源又破坏环境, 秸秆得不到有效利用。棉秆中含有大量的纤维素、半纤维素和木质素等, 将其转化为糖类物质, 从而生产高附加值的化学品, 可克服传统处

理方式利用效率低且污染环境的缺陷, 实现对秸秆的高效转化利用, 有效补充化石等不可再生资源^[1]。

目前作物秸秆的主要化学处理方法有酸化法、蒸汽爆破法、氨化法和碱化法等^[2-9]。A. Singh^[6] 等研究了 FeCl₃ 浓度、微波辐射时间和底物浓度对棉秆预处理的影响, 发现在 FeCl₃ 浓度为 0.15 mol ·

收稿日期: 2018-03-27 修回日期: 2018-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(21464011); 石河子大学大学生研究训练计划项目(SRP2017169)。

作者简介: 呼肖娜, 女, 硕士生, 研究方向: 天然产物化学。E-mail: huxn_shzu@163.com

* 通信作者: 周 娜, 女, 博士, 副教授, 研究方向: 生物质转化与利用。E-mail: jndxzzl@163.com

L⁻¹、微波辐射时间为 20 min 和底物浓度为 55 g · L⁻¹ 的最佳预处理条件下,棉秆中还原糖释放量可达到 6.6 g · L⁻¹。C. W. Chang^[7] 等采用蒸汽爆破联合碱处理对狼尾草进行两步预处理,发现通过两步处理过程能有效去除木质素,去除率高达 85%,处理后的狼尾草酶解率高达 96.1%。R. A. Silverstein^[9] 等对比研究了 H₂SO₄、NaOH、H₂O₂ 与臭氧预处理棉秆的过程,发现经 NaOH 处理的棉秆,其纤维素转化率高于经 H₂O₂、H₂SO₄ 和臭氧处理的棉秆,NaOH 处理可以去除 65.63% 的木质素,纤维素转化率可达到 60.8%。碱预处理是一种反应条件温和、操作较为简单、对设备腐蚀较小的方法,利用木质素在室温条件就可以溶解于碱性溶液,可将秸秆中的木质素有效脱除,生成富含纤维素和半纤维素的物质,从而将其转化为糖类物质,生产高附加值的化学品。然而,秸秆类生物质的结构复杂,秸秆中 3 种主要组分纤维素、半纤维素和木质素的含量会随预处理反应条件(如碱用量、反应温度和时间等)的改变而发生变化,是一个复杂的非线性过程。选用适当的模型,才能准确模拟作物秸秆的水解过程,拟合真实水解的极限状态,寻找影响秸秆水解前后组分发生改变的主要影响因素。

近年来,人工神经网络(Artificial neural network, ANN)广泛应用于许多研究领域^[10-12],它是通过模拟人脑神经元的结构,运用数学抽象思维建立的一种人工网络模型,对非线性关系具有较好的优化效果,可将数据高度简化处理,是一种模拟生物神经系统的数学模型。本研究以棉花秸秆为原料,充分利用碱处理法的优点,研究 NaOH 浓度、反应温度、时间及固含量等因素对棉秆水解后还原糖含量和木质素含量的影响,并采用神经网络对棉秆在 NaOH 中的水解过程进行模拟与优化,期望得到最佳的水解条件,找到影响棉秆水解前后组分发生改变的主要影响因素,提高棉秆水解后的还原糖含量,为实现新疆棉秆的高值化利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

试验所用棉秆收集于石河子大学农试场试验田,自然风干后粉碎,过 20 目筛,密封保存,备用。

1.2 预处理方法

取 2 g 棉秆于反应器中,固定固液比为 5%,在不同温度(30、40、50、60、70℃),不同碱用量(2%、4%、6%、8%、10% NaOH)下,反应 0~72 h;固定反应时间为 24 h,在不同温度(30、40、50、60、

70℃)、不同碱用量(2%、6%、10%)、不同固液比(5%、10%、15%、20%)下反应,反应完毕后,将预处理后的棉秆快速冷却、洗涤、干燥。

1.3 棉秆组分的测定

棉秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,NaOH 处理过后,棉秆残渣采用美国国家可再生能源实验室(NREL)提出的两步酸水解方法^[13]和 DNS 法^[14-15]进行组分分析和还原糖浓度的测定。

1.4 神经网络模型的建立

BP 神经网络(back propagation neural network)是一种连续传递函数的多层前馈人工神经网络,主要是通过模拟人脑神经系统的结构和功能,采用误差反向传播算法不断的调整权值和阈值使均方误差最小化,用于解决非线性连续优化问题^[16]。BP 神经网络模型有确定的输入层与输出层,以及一个或多个隐含层作用于输出层。网络信息传递的过程是信息由外界传入到输入层,接着传递到隐含层,在隐含层经过处理和转化后传递,输出层接收处理后信息并传出。将得到的实际输出值与期望输出值进行比较,计算均方误差,若均方误差没有达到预定要求,则需将误差信号由输出层反向传回,分摊给各层神经元,获得各层神经元的误差信号,并以此为依据,修改权值和阈值,进行反复正向和反向传播,直至误差信号收敛于预定要求。

本研究中输入层和输出层的神经元分别为 4 和 2,4 个输入层神经元分别为 NaOH 浓度、反应温度、时间和固含量,2 个输出层神经元分别为还原糖含量和木质素含量。隐含层神经元个数是通过经验公式及神经网络模型的训练和优化来确定的^[17],结合经验公式以及实际网络训练结果可知,当隐含层神经元的个数为 15 时,可获得最优的神经网络模型。

2 结果与分析

2.1 棉秆的化学组分

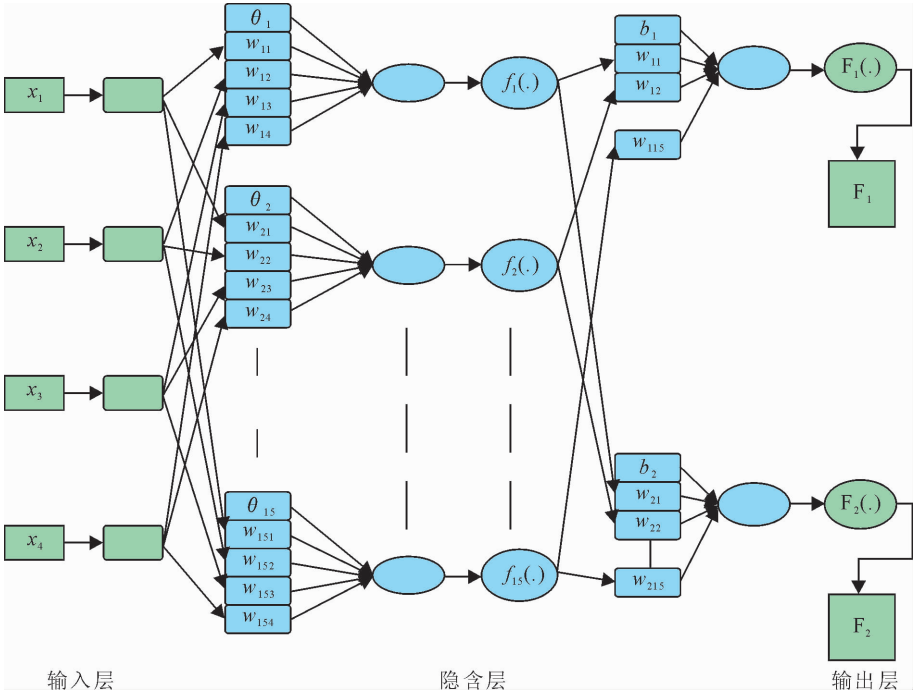
从棉秆在 NaOH 中水解前后的化学组分变化(表 1)可知,棉秆在 NaOH 中水解后,纤维素含量明显增加,木质素含量和灰分含量下降,半纤维素含量无明显变化。说明 NaOH 预处理可以去除棉秆中的木质素,并有效提高棉秆中纤维素的含量,有利于棉秆的水解,提高还原糖含量。

2.2 神经网络模型的建立

以 NaOH 浓度、反应温度、时间和固含量 4 个影响参数为输入层,还原糖含量和木质素含量为输出层,通过训练确定隐含层个数为 15,得到棉秆在 NaOH 中水解的神经网络结构为 4-15-2(图 1)。

表 1 棉秆在 NaOH 中水解前后的组分

Table 1 Chemical compositions of cotton stalk raw material before and after hydrolysis in NaOH solution						%
原料种类	反应条件	纤维素	半纤维素	木质素	灰分	
棉秆原料	—	30.32	17.88	25.54	5.29	
NaOH 水解后的棉秆	4% NaOH, 30℃, 24 h, 10% 固含量	32.42	20.81	18.25	3.67	
	4% NaOH, 30℃, 60 h, 10% 固含量	35.12	19.41	17.13	3.92	
	10% NaOH, 60℃, 60 h, 10% 固含量	49.79	17.09	21.40	3.00	



注: x 为神经网络的输入变量, x_1 、 x_2 、 x_3 和 x_4 分别代表 NaOH 浓度、反应温度、时间和固含量; θ 为隐含层的阈值; w 为输入层与隐含层之间的连接权值或隐含层与输出层的连接权值; $f(\cdot)$ 和 $F(\cdot)$ 为激励函数; F 为输出参数, F_1 和 F_2 分别代表还原糖含量和木质素含量。

图 1 棉秆在 NaOH 中水解的神经网络结构示意图

Fig. 1 Optimal ANN structure used for hydrolysis of cotton stalk in NaOH solution

为减小试验的训练次数和误差,在本试验大量数据中选择 176 组数据作为神经网络输入和输出变量,建立 BP 神经网络模型,其中 50% 用于训练, 25% 用于验证, 25% 用于测试。根据均方误差 (MSE) 可以得到神经网络模型预测的能力^[18]:

$$MSE=[\sum_{k=1}^K(d_k-g_k)^2]$$

(1)

式中, d_k 为试验值, g_k 为神经网络的预测值, K 为输出层神经元的个数, k 为输出层的第 k 个神经元。

表 2 列出了棉秆在 NaOH 中水解的神经网络模型的训练、验证和测试的均方误差,可以看出,均方误差较小,表明该模型预测棉秆在 NaOH 中水解过程的准确度较高。

图 2 为得到的神经网络模型回归图,模型训练、测试、验证和所有数据的 R 值接近 1,表明该模型对预测棉秆在 NaOH 中水解过程的效果较显著。

2.3 模型的训练与优化

BP 神经网络的权重和偏差可以有效反映试验的误差,经过对模型的优化和训练,得到棉秆在

NaOH 中水解最优条件下的权重和偏差值(表 3)。

表 2 棉秆在 NaOH 中水解的神经网络模型的训练、测试和验证均方误差

Table 2 Error and regression values of the ANN model		
项目	样品数	均方误差
训练	88	0.063 56 e ⁻¹
验证	44	0.384 30 e ⁻¹
测试	44	0.328 91 e ⁻¹

经过 BP 神经网络的反复训练、测试和验证,当误差达到最小时,得到最优的网络模型(图 3)。还原糖含量和木质素含量的试验值与预测值接近,表明棉秆在 NaOH 中的水解过程可以被较准确的预测。

根据棉秆在 NaOH 中水解过程的神经网络模型的连接权值,计算 4 个输入变量对输出结果的贡献率(表 4)。不同的预处理条件对棉秆的还原糖含量和木质素含量的影响不同,其中预处理条件对还原糖含量影响大小排序是:NaOH 用量>反应时间>温度>固含量;对棉秆中木质素影响强弱为:温度

>固含量>NaOH 用量>反应时间。

本研究的主要目的是探索棉秆在 NaOH 中的水解对棉秆剩余固形物中还原糖含量和木质素含量的影响,通过神经网络模型的预测和优化,当预处理

条件为 10% NaOH,60℃,24 h 和 5%固含量时,水解后棉秆的还原糖含量最大,为 74.80%,其对应的木质素含量为 23.21%。

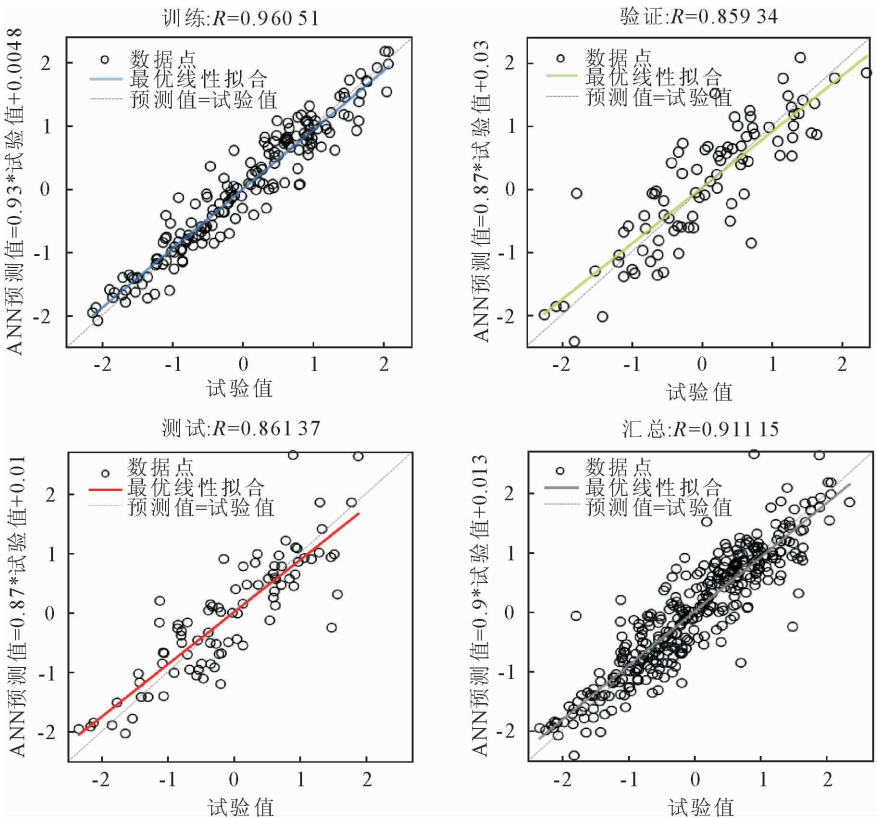


图 2 神经网络模型的回归图

Fig. 2 Regression diagram of the ANN model

表 3 棉秆在 NaOH 中水解的神经网络模型优化后的权重和偏差

Table 3 Optimized parameters (weights and bias) of the ANN model of hydrolysis of cotton stalk in NaOH solution

隐含层 神经元	连接输入层和隐含层变量的优化值					连接隐含层和输出层变量的优化值		
	θ_j	$W_{j1}(i=1)$	$W_{j1}(i=2)$	$W_{j1}(i=3)$	$W_{j1}(i=4)$	$W_{1j}(k=1)$	$W_{2j}(k=2)$	$b_k(k=1,2)$
j=1	-0.4346	1.6454	-1.4176	0.7978	4.1168	-0.6135	-0.1659	-0.4134
j=2	-0.6826	-1.0805	1.2663	-0.5170	-3.8495	-0.9867	2.6570	2.3711
j=3	-0.5484	2.5302	-3.6581	1.1713	-4.4913	-1.9003	0.0235	—
j=4	-0.4544	-1.9815	-1.1417	-1.4329	-4.8397	-0.5475	-0.4382	—
j=5	0.5145	-0.2754	-1.1868	2.4707	-3.3624	0.0190	-0.9482	—
j=6	-1.4233	-1.4637	0.8580	-0.0827	-1.6803	0.5128	-0.4082	—
j=7	-2.6168	-1.9026	3.0751	-0.3283	0.5772	0.0926	0.9225	—
j=8	0.9227	0.5632	3.1754	3.5811	-3.7890	0.1168	-0.7063	—
j=9	-1.1373	1.6266	-0.0643	-0.6125	0.5172	-0.0739	0.8393	—
j=10	-1.9416	-0.8188	0.3789	0.0964	0.4566	-0.3409	-1.0660	—
j=11	-2.1482	0.7530	-1.5683	0.7828	0.8169	-1.3953	-0.4905	—
j=12	0.8091	0.2186	0.3811	1.1543	1.4656	0.6760	0.5959	—
j=13	3.2505	-0.3155	1.1951	-1.4413	1.7225	-1.2602	-1.2134	—
j=14	-1.0483	2.0910	-3.2296	0.9698	-3.5413	2.4236	0.1759	—
j=15	1.5210	-0.1763	-0.1080	2.7167	-4.2689	-0.2875	1.6204	—

注:W 为输入层与隐含层之间的连接权值或隐含层与输出层的连接权值;i 代表输入层的第 i 个神经元;j 代表隐含层的第 j 个神经元;k 代表输出层的第 k 个神经元。

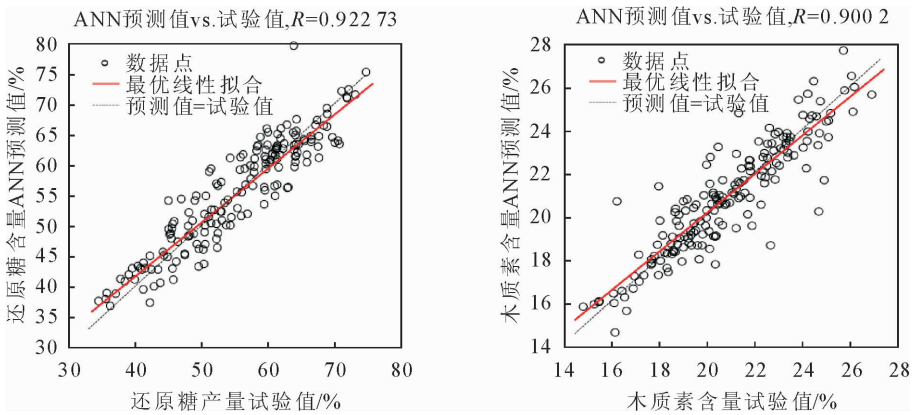


图3 棉秆在 NaOH 中水解后的还原糖含量和木质素含量的试验值与神经网络预测值的对比

Fig. 3 Comparison of experimental and ANN simulated reducing sugar content and lignin content in NaOH solution

表4 预处理条件对棉秆在 NaOH 中水解后的还原糖含量和木质素含量的贡献率

反应条件	贡献率/%	
	还原糖含量	木质素含量
NaOH 用量/%	35.03	24.80
反应温度/℃	22.60	29.97
时间/h	24.75	18.72
固含量/%	17.62	26.51
总计	100.00	100.00

3 结论与讨论

基于大量试验数据,通过多次训练和优化,建立了棉秆在 NaOH 中水解的神经网络模型,得到 NaOH 处理棉秆的最佳条件为:10% NaOH,60℃,24 h 和 5% 固含量,此时,木质素含量为23.21%,还原糖含量高达 74.80%,高于 M. Wang^[19]等采用超声波联合碱预处理获得的碳水化合物含量为 58.02%(对应的还原糖含量为 64.47%);NaOH 预处理条件对棉秆中还原糖含量和木质素含量的影响不同,NaOH 用量对还原糖含量影响最为显著,反应温度对棉秆中木质素影响最为强烈。

棉秆的结构较为复杂,将其直接酶解产糖的效率较低^[19],通过 NaOH 预处理技术可以打破棉秆的结构,降低棉秆中木质素的含量,提高还原糖含量,有利于提高棉秆的糖化效率;棉秆的组分变化主要受预处理的反应条件(如碱用量、预处理温度、反应时间和固含量等)的影响,并非简单的线性关系。本研究采用人工神经网络建立了棉秆在 NaOH 中水解过程的模型,与其他方法建立的模型相比,神经网络模型能够更好地拟合真实极限状态,具有更好的可靠性;同时,通过优化的网络模型的连接变量,可以定量计算 NaOH 预处理条件对棉秆的组分影响^[7],确定影响棉秆中还原糖含量和木质素含量的主要因素。

参考文献:

[1] 余雕,耿增超. 农业秸秆生物质转化利用的研究进展[J]. 西北林学院学报,2010,25(1):157-161.
SHE D,GENG Z C. Progress in biomass conversion and utilization of agricultural cereal straw[J]. Journal of Northwest Forestry University,2010,25(1):157-161. (in Chinese)

[2] KARIMI K,KHERADMANDINIA S,TAHERZADEH M J. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis [J]. Biomass and Bioenergy,2005,30(3):247-253.

[3] 丁绍兰,张敏娜,黄振侠,等. 尿素氨化预处理对稻秆厌氧发酵产气特性的影响[J]. 生态环境学报,2018,27(1):18-23.
DING S L,ZHANG M N,HUANG Z X, *et al.* Effect of urea ammonization pretreatment on anaerobic fermentation characteristics of rice straw [J]. Ecology and Environmental Sciences,2018,27(1):18-23. (in Chinese)

[4] AMNUAYCHEEWA P,HENGAROONPARSAN R,RATTANAPORN K, *et al.* Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids[J]. Industrial Crops & Products,2016,87:247-254.

[5] SHETTY D J,KSHIRSAGAR P,TAPADIA-MAHESHWARI S, *et al.* Alkali pretreatment at ambient temperature: a promising method to enhance biomethanation of rice straw[J]. Bioresource Technology ,2017,226:80-88.

[6] SINGH A,BAJAR S,SISHNOI N R. Physico-chemical pretreatment and enzymatic hydrolysis of cotton stalk for ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Bioresource Technology,2017,244:71-77.

[7] CHANG C W,YU W C,CHEN W J, *et al.* A study on the enzymatic hydrolysis of steam exploded napiergrass with alkaline treatment using artificial neural networks and regression analysis[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011,42(6):889-894.

[8] 朱文远,姜波,寇佳文,等. 酸性亚硫酸盐预处理对棉秆糖化效率的影响[J]. 纤维素科学与技术,2015,23(4):23-29.
ZHU W Y,JIANG B,KOU J W, *et al.* Effects of bisulfite pretreatment on enzymatic saccharification of cotton stalk [J]. Journal of Cellulose Science and Technology,2015,23(4):23-29. (in Chinese)

[9] 秦吉中,童开林. 6 种藤本植物的生态效应比较[J]. 西北林学院学报,2013,28(5):63-65.
QIN J Z,TONG K L. Contrast of ecological benefits on six vines[J]. Journal of Northwest Forestry University,2013,28(5):63-65. (in Chinese)

[10] 寿海洋. 木质藤本植物在上海园林中的应用现状及建议[J]. 中国园林,2017,33(1):78-82.
SHOU H Y. Present situation and suggestions on the application of woody lianas in Shanghai landscape architecture[J]. Chinese Landscape Architecture,2017,33(1):78-82. (in Chinese)

[11] PERINI K,BAZZOCCHI F,CROCI L,*et al.* The use of vertical greening systems to reduce the energy demand for air conditioning. field monitoring in mediterranean climate[J]. Energy & Buildings,2017,143:35-42.

[12] 曾晓阳,柳林安,高永恒. 成都市空间立体绿化藤本植物的选

择[J]. 西北林学院学报,2012,27(1):196-200.
ZENG X Y,LIU L A,GAO Y H. Selection of vine plants in three-dimensional greening in Chengdu[J]. Journal of Northwest Forestry University,2012,27(1):196-200. (in Chinese)

[13] 翁殊斐,朱锦心,苏志尧,等. 岭南地区滨水绿地植物景观评价[J]. 林业科学,2017,53(1):20-27.
WENG S F,ZHU J X,SU Z Y,*et al.* Landscape quality assessment of waterfront plants in green areas of Lingnan region[J]. Scientia Silvae Sinicae,2017,53(1):20-27. (in Chinese)

[14] 马少龙. 福州市城市垂直绿化美学评价及构建初探[D]. 福州:福建农林大学,2011.

[15] BAKAY L. Sustainable Development, Knowledge Society and Smart Future Manufacturing Technologies[M]. Switzerland: Springer,2015.

(上接第 241 页)

[9] SILVERSTEIN R A,CHEN Y,SHARMA-SHIVAPPA R R,*et al.* A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks[J]. Bioresource Technology,2006,98(16):3000-3011.

[10] ANTWI P,LI J Z,BOADI P O,*et al.* Estimation of biogas and methane yields in an UASB treating potato starch processing wastewater with backpropagation artificial neural network [J]. Bioresource Technology,2017,228:106-115.

[11] ASTRAY G,GULLÓN B,LABIDI J,*et al.* Comparison between developed models using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs) with the purpose to optimize oligosaccharide mixtures production from sugar beet pulp[J]. Industrial Crops & Products,2016,92:290-299.

[12] DAS S,BHATTACHARYA A,HALDAR S,*et al.* Optimization of enzymatic saccharification of water hyacinth biomass for bio-ethanol:Comparison between artificial neural network and response surface methodology[J]. Sustainable Materials and Technologies,2015,3:17-28.

[13] 李勇,龚晓武,王珂,等. 稀盐酸水解棉秆产糖工艺的神经网络模拟与优化[J]. 石河子大学学报:自然科学版,2017,35(4):407-413.

[14] 李志霞,聂继云,闫震,等. 响应面法对 3,5-二硝基水杨酸比色法测定水果中还原糖含量条件的优化[J]. 分析测试学报,2016,35(10):1283-1288.

[15] LI Z X,NIE J Y,YAN Z,*et al.* Optimization of 3,5-dinitro-salicylic acid colorimetry determination conditions of reducing sugar in fruits by response surface method[J]. Journal of Instrumental Analysis,2016,35(10):1283-1288. (in Chinese)

[15] 杨博文,王晓晓,李曦,等. 5 种当归类药材多糖量的比较[J]. 中草药,2016,47(21):3896-3900.

[16] 汪雪,周国模,周健,等. 基于贝叶斯改进的人工神经网络毛竹林碳通量估算[J]. 西北林学院学报,2017,32(1):203-209.
WANG X,ZHOU G M,ZHOU J,*et al.* Estimation of *Phyllostachys heterocycla* cv. *pubescens* carbon flux based on artificial neural networks improved by Bayesian[J]. Journal of Northwest Forestry University,2017,32(1):203-209. (in Chinese)

[17] 张义林,董华,周恩泽. 基于 BP 神经网络的热管式真空管集热器热性能预测校正模型[J]. 太阳能学报,2008,29(6):690-693.

[18] VANI S,SUKUMARAN R K,SAVITHRI S. Prediction of sugar yields during hydrolysis of lignocellulosic biomass using artificial neural network modeling[J]. Bioresource Technology,2015,188:128-135.

[19] WANG M,ZHOU D,WANG Y,*et al.* Bioethanol production from cotton stalk: a comparative study of various pretreatments[J]. Fuel,2016,184:527-532.