

引用格式:于凯,谢飞,赵博玮,等. 基于不同时间碱液预处理条件下厌氧发酵物料的转化[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(2): 267-274
Yu Kai, Xie Fei, Zhao Bowei, et al. Material conversion of anaerobic fermentation on alkaline pretreatment in different time[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(2): 267-274

基于不同时间碱液预处理条件下 厌氧发酵物料的转化

于凯 谢飞 赵博玮 岳秀萍* 端允

(太原理工大学环境科学与工程学院,太原 030024)

摘要 碱液预处理法操作简便、木质素去除效果显著,是目前较为常用和有效的秸秆预处理方法。研究以玉米秸秆为原料,采用较低浓度碱液(1.2%)预处理,分别测量预处理2 d、4 d、6 d、8 d、10 d后的原料中纤维素、半纤维素和木质素的变化水平;选择COD、产甲烷率、产气率等指标对比分析不同预处理时间对于发酵产气率的影响及物料平衡情况,为探求预处理和厌氧发酵过程中物料转化原理、碱液成分分析以及碱液回收利用等研究方向提供参考依据。结果表明,预处理2 d的条件下,破坏木质素纤维结构所析出的半纤维素占比最高为11.93%,半纤维素得到最大程度解离是高产气率的重要原因之一;同时该条件下COD浓度最高达到17.93 g/L,秸秆损耗率最低,仅占15.24%。厌氧发酵实验中,预处理2 d后的原料产气率最高为49.43%,能够满足在高产气率的前提下,实现缩短预处理时间和提高产气效率的双重效果。

关键词 碱液预处理 厌氧发酵 产甲烷 物料转化

中图分类号 X712; **文献标志码** B

秸秆和猪粪是中国农业废弃物中占比最大的两类,其中农作物秸秆每年产生约7.0亿吨,畜禽粪便排放量约26.1亿吨^[1]。秸秆是一种贮存太阳能的可再生生物质能源^[2],由于相对于化石能源具有可持续、低碳、绿色发展等优势,引起世界范围的广泛关注^[3],但这种优质的能源物质只有一少部分被有效利用^[4],仍有大量秸秆被直接燃烧,不仅造成资源的浪费,更是对环境造成严重的污染^[5]。目前,厌氧发酵产沼气是对秸秆较为有效处理方式之一,但是将秸秆作为发酵唯一底物的效果并不理想,Weiland^[6]指出,秸秆和畜禽粪混合厌氧发酵是未来厌氧消化技术的重要研究方向。

秸秆表面含有丰富的纤维素、半纤维素和木质素等物质,通过相互交联形成了聚合度很高的结晶体^[7],导致秸秆在直接作为厌氧发酵底物时,存在水解速率慢、利用率低等问题。长期以来,国内外学者经过研究发现,通过采用物理、化学和生物等预处理方法,可以很大程度提高秸秆厌氧发酵的产气效

率^[8];其中碱液预处理是最为常用有效的方法之一,据研究表明,经NaOH预处理后的秸秆产气量可比经生物预处理和未预处理的秸秆分别提高74%和114%^[9,10]。

常温条件下,艾平等^[11]研究表明,碱液质量浓度为0.9%时,预处理5 d效果最佳;郑明霞等^[12]研究表明,NaOH浓度为2.5%时,预处理3 d产气效果最佳;陈广银等^[13]研究发现,秸秆预处理碱浓度为5%,预处理效果最佳时间为2 d。较高温度(50℃)下,袁志慧等^[14]研究得出,玉米秸秆的最佳预处理碱浓度为6%,预处理时间仅为12 h。可以看出,在广泛针对不同浓度碱液预处理的研究中,通过常见的提高碱液浓度和升温等方式可有效缩短预处理时间,但碱液浓度和温度的提高均会提高成本,并且高浓度碱液废弃后会产生更为严重的二次污染,在实际应用中存在问题,且对于预处理的时间和原理仍存在一定分歧。目前研究主要集中在对于碱液种类、浓度和温度等方面,使用COD溶出量及累计产气量为指标来说明预处理效果,少有研究关注碱液预处理和厌氧发酵过程中物料转化、损耗等问题。

本研究以玉米秸秆为原料,在较低浓度1.2% NaOH碱液、中温(35℃)条件下,进行预处理和厌氧发酵实验,目的在于研究避免高浓度和高温产生高成本的前提下,通过测量不同时间预处理后的原

2018年9月6日收到 山西省重点研发计划重点项目
(201603D2110-5,201603D2110-3)资助
第一作者简介:于凯(1993—),男,汉族,硕士研究生。E-mail: 444863726@qq.com。
*通信作者简介:岳秀萍(1963—),女,汉族,博士,教授。E-mail: yuexiuping1990@126.com。

料中纤维素、半纤维素和木质素的含量,选取 COD、产甲烷率、产气率等作为研究指标,分析碱液预处理时间对于发酵产气率的影响及物料转化情况。此外,由于碱液中 OH⁻ 能弱化秸秆内部的氢键,同时皂化糖醛酸及乙酸的酯键,中和糖醛酸,使得半纤维素溶解^[15];并且少量的木质素会与碱结合形成不可溶的盐或以盐的形式形成结合物残留在碱液中,从而导致预处理后的碱液直接回收再利用存在较大难度。本研究通过从碱液预处理和厌氧发酵过程中物料平衡关系角度分析,为未来研究碱液回收利用等研究方向提供参考,也为选择适宜预处理时间和物料转化分析提供依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验所用玉米秸秆采自山西省太谷县养殖场,自然风干后裁剪至 3~5 cm,备用;所用猪粪取自太原理工大学附近农场;接种的活性污泥取自山西省晋中市正阳污水处理厂二沉池,实验材料具体理化指标见表 1。

表 1 实验材料的主要理化指标
Table 1 Main physicochemical indicators of experimental materials

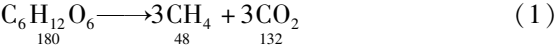
项目	总固体含量/%	挥发性固体含量/%	挥发性固体占比/%
玉米秸秆	93.21	84.76	90.93
猪粪	28.76	20.05	69.71
接种污泥	16.02	10.65	66.48

1.2 测定方法

测量 TS(总固体)、VS(挥发性固体)采用质量法测量;测量 COD 采用重铬酸钾法测量;测量挥发酸和甲烷浓度采用 GC—4004A 型气相色谱仪;测量还原糖采用 DNS 法;测量 TS、VS 采用质量法;测量纤维素、半纤维素、木质素采用范氏纤维素测定法。

理论产气量计算方法如下。

有机物厌氧消化转化为甲烷的理论计算方法,以葡萄糖为例:



根据式(1),1 g 葡萄糖被微生物完全分解为 CH₄ 和 CO₂,可产生 $\text{CH}_4 \ 1 \times \frac{48}{180} = 0.267 \text{ g}$ 、 $\text{CO}_2 \ 1 \times \frac{132}{180} = 0.733 \text{ g}$ 。

所以理论上每产生 1 mol 甲烷,会产生 2 mol 沼气,由于厌氧发酵过程中产生的 CO₂ 会有部分溶于

水,且受厌氧呼吸等过程的影响,实际收集的气体存在偏差的原因,研究界定产气量是根据实验测得的甲烷量推算得出。

1.3 碱液预处理实验方法

如图 1 所示,实验选取 1 L 三角锥形瓶作为碱液预处理实验装置,用橡胶塞密封,橡胶塞左侧设有一个取样口(测定 COD 备用),右侧出气口连接 1 L 的铝箔集气袋(厌氧发酵实验集气备用),通过乳胶管密封连接,预处理实验阶段用止水夹将右侧出气口夹住密封。

实验包括 5 组碱液预处理装置,在 1 L 三角锥形瓶中分别加入 20 g 玉米秸秆碎片和 500 mL 蒸馏水,配成总固体质量浓度为 40 g/L 的料液,加入 NaOH 溶液使碱液质量分数达到 1.2%,放入 35℃ 恒温箱中,5 组装置预处理时间分别为 2 d、4 d、6 d、8 d、10 d,各实验组均设有一组平行实验对照组。

预处理过程中每天检测锥形瓶中 COD 值的变化情况。预处理结束后将碱液倒出回收,并用蒸馏水反复冲洗掉原料中的残留碱液,用以厌氧发酵实验备用。碱液预处理后分别测量对照组中原料的纤维素、半纤维素和木质素含量以及 TS、VS 的回收率。

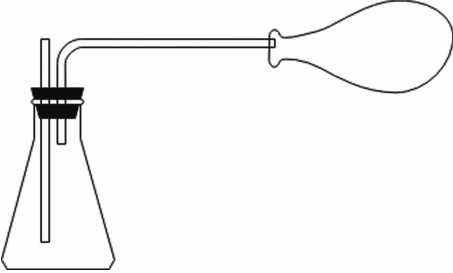


图 1 碱液预处理和厌氧发酵实验装置
Fig. 1 Apparatus for alkali pretreatment and anaerobic fermentation

1.4 厌氧发酵实验方法

预处理完成后,将 30 g 猪粪与预处理后的玉米秸秆混合后加入厌氧发酵装置,见图 1,与预处理装置相同,并将右侧出气口打开,左侧取样口密封(仅在测定 COD 时打开取样,确保瓶内厌氧环境),加入 500 mL 蒸馏水,同时接种 250 mL 活性污泥,用缓冲溶液调节 pH 至 7,密闭橡胶塞,放到 35℃ 恒温箱中厌氧发酵 30 d。厌氧发酵过程中每 2 d 更换一次右侧的集气袋,并测量总产气量、甲烷含量、挥发酸含量以及还原糖含量。

图 2 为秸秆厌氧发酵的流程图,未利用物质及预处理中排出的气体即为实验过程中的能量损耗,通过物料平衡计算出发酵过程中的物料损耗及秸秆的利用率。

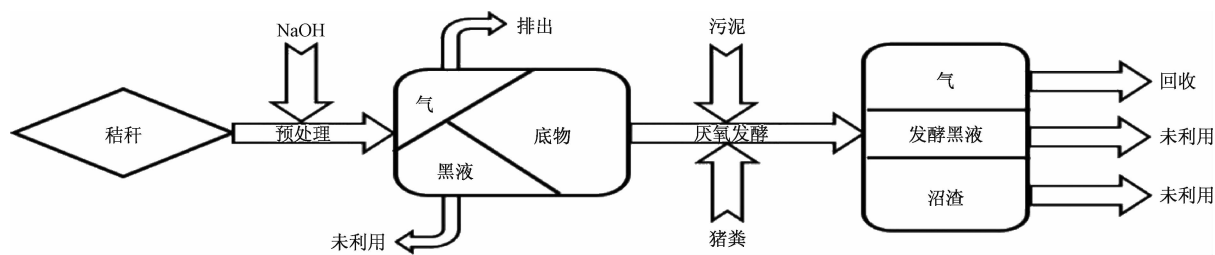


图 2 秸秆厌氧发酵流程

Fig. 2 Anaerobic fermentation process of straw

2 结果与分析

2.1 预处理过程中的物质变化及能量损耗

如图 3 所示,所有碱液中的 COD 均呈上升趋势,说明 NaOH 溶液可以有效地破坏秸秆中纤维素、半纤维素、木质素的结构,使这些物质的质量比都有所下降,下降的部分溶于预处理料液中,从而增加料液中 COD 的浓度^[16]。预处理过程中,秸秆表面细菌会利用 COD 物质产生少部分沼气直接流失未被收集利用。用 1.2% 碱液对 5 组秸秆分别浸泡 2 d、4 d、6 d、8 d、10 d,得到不同预处理时间下 COD 的变化趋势如图 3 所示。

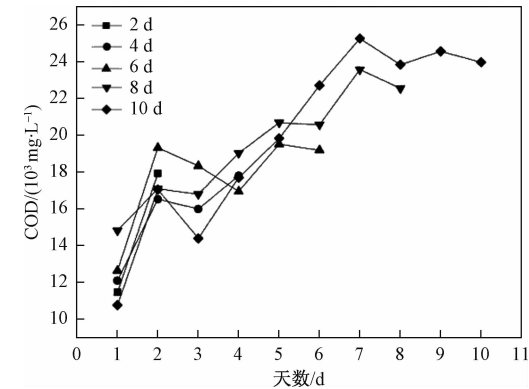


图 3 COD 浓度变化曲线

Fig. 3 Changing curves of COD concentration

秸秆在碱液中浸泡不同的时间,COD 浓度都发生了上升趋势,但程度有所不同。浸泡 2 d、4 d、6 d、8 d、10 d 的组分中,COD 浓度分别上升到 17 933、17 813、19 200、22 573、23 984 mg/L。其中第 2 d、第 7 d 有 COD 下降情况发生,可能是由于秸秆经过碱液浸泡后,表面易分解的大分子有机物会迅速分解为 COD 物质,接着表面细菌会快速利用这些 COD 物质,导致纤维素分解速度低于菌类利用 COD 物质的速率,出现 COD 下降。结果表明预处理阶段,秸秆在强碱溶液的浸泡下,很快就会溶出大量的 COD 物质,随着预处理时间的加长,COD 浓度基本达到稳定。

预处理后,实验将碱液倒出,反复冲洗物料至完

全去除残留碱液,原料中纤维素、半纤维素和木质素的质量占比数据如表 2 所示,随着预处理时间的增加,由于原来秸秆原料中木质素和半纤维素包裹纤维素外部,形成木质化和结晶化^[7],碱液处理可以将纤维素解离出来,并且由表 2 中数据可以看出,4~10 d 预处理后纤维素含量均在 70% 左右,由此可以得出结论:在预处理 4 d 后纤维素解离程度基本完成;半纤维素在预处理 2 d 时出现占比上升的情况,之后由半纤维素分解出的物质会逐渐溶解在碱液中导致流失;由于半纤维素和木质素是共同包裹在纤维素周围而存在,木质素在被解离过程中与半纤维素表现水平相近,由初始的 20.51% 逐渐降低至 11.93%。

表 2 预处理后纤维素、半纤维素和木质素占比

Table 2 Fractions of cellulose, hemicellulose and lignin after pretreatment

预处理时间/d	占比/%		
	纤维素	半纤维素	木质素
0	47.55	10.27	20.51
2	59.24	11.93	22.87
4	70.71	8.88	14.41
6	71.68	7.93	14.41
8	70.78	6.06	12.80
10	70.27	6.71	11.93

由于发酵实验的实际原料为预处理后的物料,研究界定固液分离后,秸秆固体的含量为不包括预处理黑液中溶解的纤维素、半纤维素、木质素的含量。有机物固体厌氧消化进程的三个重要指标为 COD、TS、VS,由于 COD 测量误差较大,TS 包含了不能被厌氧消化的部分,所以 VS 为最佳指标^[17]。

预处理过程中物料平衡计算如下:

$$VS_{\text{秸秆}} = VS_{\text{底物}} + M_{\text{预处理黑液}} + M_{\text{沼气}}$$
 (2)

式(2)中, $M_{\text{预处理黑液}}$ 包括再预处理过程中,纤维素、半纤维素、木质素等物质被分解成为 COD 溶于强碱液中的部分,以及在固液分离中未被提取出来的秸秆部分; $M_{\text{沼气}}$ 包括在预处理过程中,COD 被秸秆表面细菌利用,所产生的气体质量; $M_{\text{预处理黑液}} + M_{\text{沼气}}$ 即为预处理过程中能量的损耗。

20 g 秸秆中 VS 为 15.8 g,通过表 3 计算可得预处理 2 d 后,回收秸秆为 13.39 g,损耗 2.4 g。预处理 4 d 后,回收秸秆为 11.98 g,损耗 3.8 g。预处理 6 d 后,回收秸秆为 11.17 g,损耗 4.6 g。预处理 8 d 后,回收秸秆为 10.79 g,损耗 5 g。预处理 10 d 后,回收秸秆为 9.72 g,损耗 6.1 g。由此可知,预处理时间越长,秸秆损耗量越大,因为随着碱液浸泡时间加长,纤维素等物质被破坏,溶解程度越大,且黑液中 COD 越大,秸秆损耗越多。

表 3 预处理后 VS、TS 的回收率

Table 3 The recovery rate of VS and TS after pretreatment

预处理时间/d	TS/%	VS/%
2	82.32	84.76
4	73.48	75.83
6	71.83	70.67
8	67.24	68.26
10	65.21	61.51

2.2 发酵过程中物质变化及物料分析

在预处理后,将固液分离获得预处理后的秸秆和预处理黑液,为了避免秸秆表面黑液对后期秸秆发酵造成影响,使用超纯水对秸秆进行冲洗用以去除残留的碱液,为了提高产气率,实验将预处理后的秸秆与猪粪混合进行发酵实验。在发酵过程中秸秆依照厌氧产甲烷“三阶段”反应过程,首先被纤维素酶分解为还原糖等物质,接着还原糖会被产酸酶利用产生挥发酸,最后挥发酸会被产甲烷酶利用产生沼气。所以还原糖和挥发酸是厌氧发酵的中间产物,沼气则为厌氧发酵的最终产物。

还原糖为纤维素、半纤维素、木质素分解的产物,所以还原糖的变化可以进一步体现出预处理对秸秆的预处理效果。在厌氧产气阶段还原糖变化趋势如图 4 所示。在前 6 d 时,5 组发酵罐中的还原糖随着纤维素酶活性的增加而上升,但是第 6 d 后,预处理 2 d 和 4 d 实验组的还原糖含量还在上升,而预

处理 6 d、8 d 和 10 d 的实验组由于初始状态时发酵瓶中有简单易降解的小部分纤维素类有机物质被消耗完,纤维素酶暂时无法利用秸秆表面上难分解的纤维素。

同时,还原糖参与厌氧发酵过程中被不停地消耗,还原糖量开始下降。在第 10 d 时,预处理 2 d 和 4 d 实验组中纤维素酶分解出来的还原糖被厌氧发酵所利用,开始出现下降趋势,接着还原糖浓度保持平衡状态,直至 20 d 左右开始大量产气后,还原糖消耗速度大于生成速度,开始出现下降趋势,而预处理 6 d、8 d 和 10 d 实验组在第 20 d 才开始明显出现上升状态,说明纤维素酶分解纤维素产生还原糖的速率大于厌氧发酵还原糖的分解速率,紧接着后三组开始大量产气,还原糖浓度有了下降趋势。实验的还原糖浓度变化趋势基本和产气变化趋势相吻合。

2.2.1 挥发酸

图 5 展示了在最适碱溶液预处理不同时间后产气阶段中挥发酸含量的变化情况。5 组实验乙酸(图 5)的变化趋势一致,乙酸含量在第 2 d 时快速上升,在第 6 d 时增加量变缓或保持稳定。预处理 2 d 和 4 d 实验组的乙酸含量在第 18 d 时快速下降,而后三组是在第 22 d 开始快速下降,下降的时间点会随着预处理时间的增加而往后移,在 30 d 时乙酸基本被消耗完全。乙酸的变化趋势基本可以和产气的趋势是一致的,在厌氧发酵的过程中,乙酸是最重要的一个中间产物,在整个发酵过程产生的挥发酸中,乙酸含量占 80%,而 70% 的甲烷都直接来自于乙酸的分解,所以乙酸的量直接影响着甲烷的生成量^[18]。

各实验组的 VFA 总浓度变化趋势(图 6)与第一次实验基本一致,整体趋势呈现为先升高后下降。5 个实验组在前 6 d 的发酵初始阶段 VFA 质量浓度

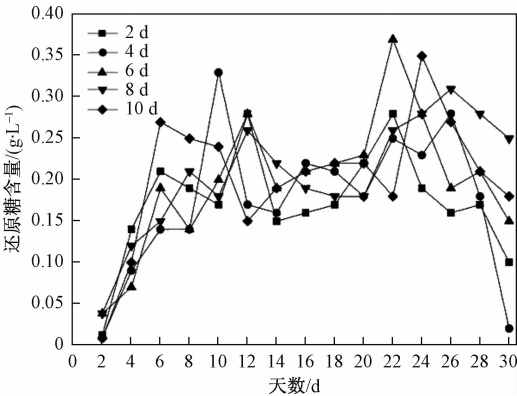


图 4 还原糖变化曲线
Fig. 4 The change curves of reducing sugar

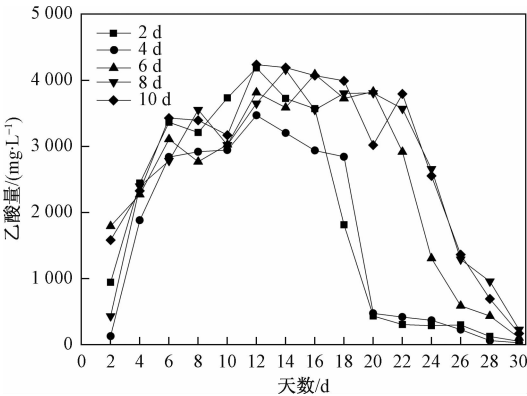


图 5 乙酸变化曲线
Fig. 5 The changing curves of acetic acid

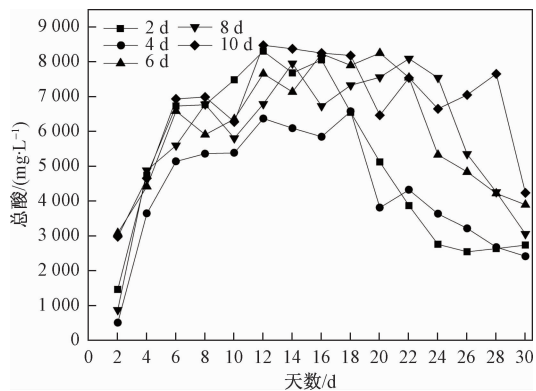


图6 总酸变化曲线
Fig. 6 The changing curves of total acid

总体呈快速上升趋势,然后呈基本持平趋势。其中,预处理2 d和4 d实验组第17 d左右时开始下降,预处理6 d、8 d和10 d实验组在第22 d时开始下降,在第30 d时5组VFA浓度分别为2 734、2 412、3 894、3 054、4 231 mg/L,此时第1组和第2组产气已经结束,但是VFA没有耗尽,说明发酵罐中出现了酸化现象。

2.2.2 产气量

将预处理后秸秆与猪粪混合产气实验,每组产气时间为30 d。如图7所示,总产气量的斜率即为产气速率,共出现有两次产气峰值,第一次为第4 d左右,所有实验组产气量均达到300 mL/d,预处理2 d和4 d实验组第二次的产气峰值出现在为第19 d左右,而预处理6 d、8 d和10 d实验组为27 d左右。产生的“双峰”现象与李连华等^[19]的研究结果基本一致,第二峰的甲烷含量总体远高于第一峰。在预处理为2 d、4 d的实验组中第二次峰值出现的时间明显比预处理时间长的实验组提前,说明适宜的预处理时间会缩短产气速率达峰的时间。在30 d内的产气过程中,预处理为2 d、4 d的实验组最终产量为6 800 mL左右,而预处理为6 d、8 d、10 d产气较慢,最后产气总量在4 800 mL左右,仍未达峰值。

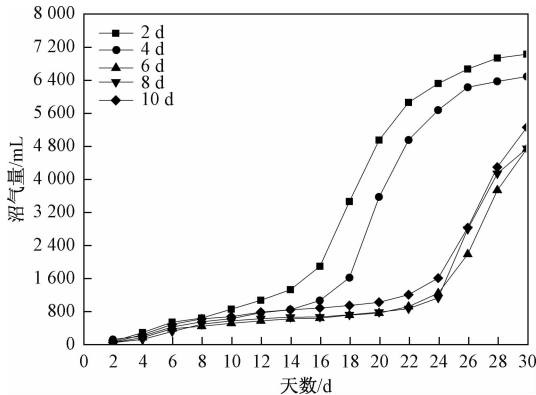


图7 累积产气量变化曲线
Fig. 7 The changing curves of accumulated

研究定义实际产甲烷量在理论产气量中占比的计算过程如下。

猪粪的化学组分为 $C_{161}H_{327}O_{103}N_{10}S_1$ ^[20],根据Buswell等^[21]的经验公式可知,1 g猪粪可以产生0.76 g CO_2 和0.36 g CH_4 。

由表1可知,秸秆TS为93.21%,VS为84.76%;猪粪TS为28.76%,VS为20.05%;接种污泥TS为16.02%,VS为10.65%。所以20 g秸秆与30 g猪粪混合,接种250 mL污泥后理论产甲烷量计算过程如下。

秸秆:

$$20 \times 93.21\% \times 84.76\% \times \frac{48}{180} = 4.21 \text{ g} \quad (3)$$

猪粪:

$$30 \times 28.76\% \times 20.05\% \times 0.36 = 0.62 \text{ g} \quad (4)$$

污泥:

$$250 \times 16.02\% \times 10.65\% \times \frac{48}{180} = 1.14 \text{ g} \quad (5)$$

总甲烷量为5.97 g,相当于0.37 mol CH_4 ,在标准状态下(0℃,101.33 kPa),可产生甲烷量:

$$0.37 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 8.288 \text{ L} \quad (6)$$

在预处理实验和厌氧发酵实验后,实际产气量占理论产气量的比例如表4所示,强碱预处理2 d后该数值最高,达到42.4%,是由于预处理黑液中存在大量木质素和半纤维素分解物,导致部分物料流失,且在厌氧发酵过程中,酸化现象影响溶液中pH的变化和酶活性的降低,从而影响产气效率。

表4 30 d中产甲烷量占理论值比例

Table 4 The proportion of methane production to theoretical value in 30 d			
预处理时间/d	甲烷量/mL	理论产气量/mL	比例/%
2	3 515	8 288	42.4
4	3 244	8 288	39.1
6	2 369	8 288	28.6
8	2 372	8 288	28.6
10	2 629	8 288	31.7

2.2.3 发酵过程中物料平衡

根据研究过程设计秸秆厌氧发酵流程,从原料特征及前面实验结果,从物料平衡的角度来进一步说明预处理对秸秆发酵中的能量的投入和产出,确定发酵过程中能量的损耗,以此判定秸秆预处理效果。

产气阶段过程中:

$$VS_{底物} + VS_{猪粪} + VS_{接种污泥} = M_{沼气} + M_{发酵黑液} + VS_{沼渣} \quad (7)$$

式(7)中, $M_{发酵黑液}$ 包括在产气阶段中厌氧发酵的

间产物,包括还原性糖、挥发酸等; $VS_{\text{沼渣}}$ 包括30 d反应后发酵罐中剩余固体; $M_{\text{沼气}}$ 包括在产气阶段中产生的沼气含量,也是用于回收的目标物质; $VS_{\text{底物}} + VS_{\text{猪粪}} + VS_{\text{接种污泥}} = VS_{\text{反应物}}$,为反应物总固体含量, $M_{\text{沼渣}} + M_{\text{黑液}}$ 为产气阶段中能量损耗。 $VS_{\text{底物}}$ 为秸秆预处理后回收的质量。

所以在预处理2 d后, $TS_{\text{反应物}} = 13.39 + 6.03 = 19.42\text{ g}$,共产沼气7 030 mL,在标准状况下,相当于 $7.030/22.4 = 0.31\text{ mol}$ 的气体,由式(1)得知,有机物厌氧消化产生的甲烷和二氧化碳的物质的量相同,所以甲烷和二氧化碳均为0.16 mol,所以 $M_{\text{沼气}} = 16 \times 0.16 + 44 \times 0.16 = 9.60\text{ g}$ 。

在预处理4 d后, $TS_{\text{反应物}} = 11.98 + 6.03 = 18.01\text{ g}$,共产生沼气6 488 mL,相当于0.29 mol 气体, $M_{\text{沼气}} = 16 \times 0.14 + 44 \times 0.14 = 8.40\text{ g}$ 。

在预处理6 d后, $TS_{\text{反应物}} = 11.17 + 6.03 = 17.2\text{ g}$,共产生沼气4 738 mL,相当于0.21 mol 气体, $M_{\text{沼气}} = 16 \times 0.11 + 44 \times 0.11 = 6.60\text{ g}$ 。

在预处理8 d后, $TS_{\text{反应物}} = 10.79 + 6.03 = 16.82\text{ g}$,共产生沼气4 744 mL,相当于0.21 mol 气体, $M_{\text{沼气}} = 16 \times 0.11 + 44 \times 0.11 = 6.60\text{ g}$ 。

在预处理10 d后, $TS_{\text{反应物}} = 9.72 + 6.03 = 15.75\text{ g}$,共产生沼气5 258 mL,相当于0.23 mol 气体, $M_{\text{沼气}} = 16 \times 0.12 + 44 \times 0.12 = 7.20\text{ g}$ 。

由表5可以看出预处理时间越长,秸秆的损耗量越大,在厌氧消化过程中,输入物料有预处理后的秸秆、猪粪及接种污泥,在30 d的发酵时间后,预处理两天后的秸秆组分产气量最多。所以实验组的产气率均在50%以下,主要原因是由于30 d时间发酵没有完全结束,黑液中有大量的COD及挥发酸等物质,仍存在一定量的剩余沼渣。在30 d发酵中,2 d预处理的秸秆发酵速度最快,利用率最大,且损耗率最小。

3 讨论

所以目前中国关于碱液预处理秸秆产沼气的研究很多,但是结果并不统一。表6中所列出研究均

表5 物料衡算结果
Table 5 Material balance results

预处理阶段			
时间/d	输入/g	回收量/g	损耗率/%
2	15.8	13.39	15
4	15.8	11.98	24
6	15.8	11.17	29
8	15.8	10.79	32
10	15.8	9.72	38

厌氧发酵阶段			
时间/d	输入/g	产气量/g	产气率/%
2	19.42	9.60	49.43
4	18.01	8.40	46.64
6	17.20	6.60	38.37
8	16.82	6.60	39.24
10	15.75	7.20	45.71

已按照本文物料平衡计算方法做出换算。张鸣等^[22]用0.4%浓度的碱液对秸秆预处理7 d,发酵30 d的产气量为2 585 mL 沼气,经过换算为3.46 g的沼气量,产气率为20.53%。李平等^[23]用0.6%浓度的碱液对秸秆预处理8 d,发酵30 d后产气量为5.42 g,产气率为32.26%。

结合预处理后的原料成分组成和厌氧发酵产气率来看,当预处理2 d时,半纤维素析出含量占比最高,而纤维素和半纤维是厌氧产甲烷的主要原料,半纤维素厌氧产甲烷的速率远高于纤维素,提高原料中半纤维素占比是提高发酵产气率的重要途径。虽然预处理4 d和2 d的最终产气率相近,但预处理2 d时间较短,由此判定最适预处理时间为2 d。随着预处理时间增长,部分半纤维素和木质素会发生反应溶解到碱液中造成物料损失,产气率也会随之下降,但是当预处理时间达到10 d后,产气率略有提升,这主要是由于过长时间的预处理会使得原料形态发生改变,通过观察可以发现预处理2~8 d时,秸秆仍保持较完整固体形态,而预处理10 d后,秸秆宏观破碎程度明显,使得原料比表面积增加,在厌氧发酵过程中提高了底物与酶的接触面积,从而达到提高传质的效率,但相较于预处理2 d来看,碱液成本和处理时间均有所增加,故不应采纳。

表6 与其他研究的比较
Table 6 Comparison with other studies

秸秆/g	NaOH 浓度/%	预处理时间/d	温度/℃	接种污泥/g	猪粪/g	30 d 产气量/g	产气率/%	参考文献
16	0.4	7	35	0.85	0	3.46	20.53	[22]
16	1.2	3	35	0.85	0	7.50	44.51	[22]
14.7	1.0	8	35	2.05	0	6.47	38.63	[23]
14.7	0.6	8	35	2.05	0	5.42	32.36	[23]
12.39	0.4	8	35	4.60	6.40	9.95	42.53	[24]
13.39	1.2	2	35	4.30	1.73	9.60	49.43	本研究

张彬等^[24]在利用稀碱预处理 8 d 后秸秆与猪粪按照质量比为 1:2 的比例混合,30 d 中产生 9.95 g 沼气,产气率为 42.53% 以上,说明适当量的猪粪与秸秆混合有利于秸秆的厌氧发酵,可以适当弥补稀碱对秸秆预处理不彻底的弊端。

实验中利用 1.2% 的碱液对秸秆预处理 2 d 后,30 d 中产生 9.60 g 沼气,产气率为 49.43%,这个结果与张鸣等^[22]用 1.2% 碱液预处理秸秆 3 d 的结果基本一致,再次验证了实验结果的可靠性。

4 结论

以秸秆为底物,在中温 35 ℃ 条件下,用较低浓度碱液对秸秆进行预处理实验,接着将秸秆与猪粪按照一定比例的混合进行厌氧产气实验,通过对比预处理后纤维素、半纤维素和木质素含量与产甲烷率、产气率等指标,分析碱液预处理对于发酵产气的影响。

(1) 使用 1.2% 碱液分别将秸秆浸泡不同时间,预处理第 2 d 就有大量的 COD 被分解出来,随后 COD 浓度随着预处理时间的延长增加量并没有特别显著。在后期与猪粪混合厌氧发酵产气实验中,预处理 2 d 的组分大量产气的时间明显比预处理时间长的组分提前,且产甲烷总量最大,达到 3 515 mL,还原糖和乙酸的变化趋势与产气趋势基本一致,预处理 2 d 的秸秆产甲烷量占理论产甲烷量的比例最高,为 42.41%,说明 2 d 是最适宜的预处理时间,促进纤维素酶与底物接触发生作用。

(2) 由物料平衡分析可知,2 d 预处理后秸秆的损耗量最小,在厌氧发酵阶段,与猪粪混合后,2 d 预处理后的秸秆发酵速度最快,产气率最高。

(3) 碱液对秸秆预处理成本较高,但是可以重复使用,避免浪费,预处理时间也更短,直接提高实际过程中产气效率。

参 考 文 献

- 王悦,张润,刘莎.猪粪和玉米秸秆的不同配方比对厌氧发酵产沼气的的影响[J].现代农村科技,2018(3):69-72
Wang Yue, Zhang Run, Liu Sha. Effect of different formulations of pig manure and corn straw on biogas production by anaerobic fermentation[J]. Modern Rural Technology, 2018(3): 69-72
- 韩沐昕,谭羽非,刘欢鹏,等.玉米秸秆稀酸-蒸汽爆破预处理和水解糖化的试验研究[J].科学技术与工程,2014,14(10):290-294
Han Muxin, Tan Yufei, Liu Huanpeng, et al. Enzymatic hydrolysis of corn stalk by dilute acid-steam explosion [J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(10):290-294
- Elsayed M, Abomohra A E, Ai Ping, et al. Biorefining of rice straw by sequential fermentation and anaerobic digestion for bioethanol and/or biomethane production: Comparison of structural properties and energy output [J]. Bioresource Technology, 2018, 268: 183-189
- 陆文龙,赵标,郭景海.秸秆不同处理方式对土壤氮磷吸附特性的影响[J].科学技术与工程,2017,17(2):126-129
Lu Wenlong, Zhao Biao, Guo Jinghai. Effects of different treatments on soil nitrogen and phosphorus adsorption characteristics [J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(2): 126-129
- 龚万涛,何瑞银,马建永,等.秸秆还田条件下不同种植方式对土壤养分的影响[J].科学技术与工程,2012,12(8):1737-1739
Gong Wantao, He Ruiyin, Ma Jianyong, et al. Effects of different plant methods with straw retained on soil nutrients [J]. Science Technology and Engineering, 2012, 12(8): 1737-1739
- Weiland P. Anaerobic waste digestion in Germany—Status and recent developments [J]. Biodegradation, 2000, 11(6):415-421
- 张鸣,刘芳,刘畅,等.不同碱液处理对玉米秸秆中温发酵产气的影响[J].环境科学与技术,2018(5):6-10
Zhang Ming, Liu Fang, Liu Chang, et al. Effects of different alkaline pretreatment on biogas production of corn straw under mesophilic anaerobic fermentation [J]. Environmental Science and Technology, 2018(5):6-10
- Seppälä M, Paavola T, Lehtomäki A, et al. Biogas from energy crops—optimal pretreatments and storage, codigestion and energy balance in boreal conditions [J]. Water Science and Technology, 2008, 58(9):1857-1863
- 郑万里.热碱预处理对秸秆厌氧发酵的影响[D].北京:中国农业大学,2004
Zheng Wanli. Effect of thermo-alkaline pretreatment on anaerobic digestion of straw [D]. Beijing: China Agricultural University, 2004
- 杨立,张婷,龚乃超,等.稀碱法预处理对秸秆厌氧发酵产气的影响研究[J].安徽农业科学,2011,39(15):9165-9166
Yang Li, Zhang Ting, Gong Naichao, et al. Effect of alkali pretreatment on the biogas production in the anaerobic fermentation of stalk [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(15):9165-9166
- 艾平,张衍林,盛凯,等.稻秸厌氧发酵产沼气预处理[J].农业工程学报,2010,26(7):266-271
Ai Ping, Zhang Yanling, Sheng Kai, et al. Pretreatment for biogas production by anaerobic fermentation of rice straw [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(7): 266-271
- 郑明霞,李来庆,郑明月,等.碱处理对玉米秸秆纤维素结构的影响[J].环境科学与技术,2012,35(6):32-36
Zheng Mingxia, Li Laiqing, Zheng Mingyue, et al. Effect of alkali pretreatment on cellulosic structural changes of corn stover [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(6):32-36
- 陈广银,郑正,罗艳,等.碱处理对秸秆厌氧消化的影响[J].环境科学,2010,31(9):2208-2213
Chen Guangyin, Zheng Zheng, Luo Yan, et al. Effect of alkaline treatment on anaerobic digestion of rice straw [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 31(9):2208-2213
- 袁志慧,尤朝阳,王磊,等.中温 NaOH 预处理对玉米秸秆发酵产沼气的的影响[J].江苏农业科学,2016,44(6):506-510
Yuan Zhihui, You Chaoyang, Wang Lei, et al. Effect of medium temperature NaOH pretreatment on biogas production from corn straw fermentation [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2016, 44(6):506-

- 510
- 15 李 平, 龙翰威, 高立洪, 等. 不同预处理方式下水稻秸秆厌氧消化性能比较[J]. 农业工程学报, 2015, 31(12): 200-204
Li Ping, Long Hanwei, Gao Lihong, et al. Comparison of anaerobic digestion capability of rice straw with different pretreatment methods [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(12): 200-204
- 16 李赫龙. 作物秸秆木质素和半纤维素的分离纯化及结构表征[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2016
Li Helong. Isolation and structure characteriation of lignin and hemicelluloses from crop straw[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2016
- 17 周富春. 基于 VS 的有机固体废物厌氧消化的趋势分析[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(6): 121-122
Zhou Fuchun. Trendency ananlysis on anaerobic digestion of organic solid waste with VS [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(6): 121-122
- 18 夏 挺. 高固浓度玉米秸秆厌氧发酵产酸特性及其对产沼气的影晌[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2017
Xia Ting. Effect of volatile acid on the characteristics of solid state anaerobic fermentation of corn stalk[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017
- 19 李连华, 马隆龙, 袁振宏, 等. 农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 335-338
Li Lianhua, Ma Longlong, Yuan Zhenhong, et al. Study on anaerobic digestion of straw stalk [J]. Journal of Agro-environment Science, 2007, 26(1): 335-338
- 20 孙 辰, 刘荣厚, 曹卫星. 猪粪和水牛粪厌氧消化产甲烷潜力的研究[J]. 中国沼气, 2014, 32(1): 49-52
Sun Chen, Liu Ronghou, Cao Weixing. Methane production potential of pig manure and buffalo manure [J]. China Biogas, 2014, 32(1): 49-52
- 21 Buswell A M, Mueller H F. Mechanism of methane fermentation [J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 70(3): 550-552
- 22 张 鸣, 赵国虎, 李万江, 等. 不同时间 NaOH 预处理对玉米秸秆中温厌氧发酵的影响[J]. 生态环境学报, 2017, 26(9): 1605-1611
Zhang Ming, Zhao Guohu, Li Wanjiang, et al. Effects of NaOH pretreatment at different time on anaerobic fermentation of corn straw at mesophilic temperatures [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(9): 1605-1611
- 23 李 平, 蒋 滔, 李 萍, 等. 不同预处理方式对玉米秸秆产气效果的影响[J]. 西南农业学报, 2014, 27(5): 2187-2194
Li Ping, Jiang Tao, Li Ping, et al. Effects of different pretreatment methods on anaerobic digestion of corn straw for biogas production [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2014, 27(5): 2187-2194
- 24 张 彬, 蒋 滔, 高立洪, 等. 猪粪与玉米秸秆混合中温发酵产气效果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 4991-4997
Zhang Bin, Jiang Tao, Gao Lihong, et al. Aerogenesis characteristics of swine feces mixed with corn straw under mesophilic fermentation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(11): 4991-4997

Material Conversion of Anaerobic Fermentation on Alkaline Pretreatment in Different Time

YU Kai, XIE Fei, ZHAO Bo-wei, YUE Xiu-ping*, DUAN Yun

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] The alkaline pretreatment method is easy to operate and has remarkable removal efficiency of lignin. It is a common and effective pretreatment method of straw, nowadays. Corn straw was pretreated with low concentration of alkaline solution (1.2%) to measure the change of cellulose, hemicellulose and lignin in the raw materials after pretreatment for 2, 4, 6, 8 and 10 d, respectively. The influence of different pretreatment time on fermentation gas production rate and material balance were compared and analyzed by the change of COD, methane production rate and gas production rate. Reference for exploring material transformation principle was provided in anaerobic fermentation process, the alkaline component and the recovery and utilization of alkaline after pretreatment were analyzed. The results showed that the highest proportion of hemicellulose was 11.93% after pretreatment for 2 d. The maximum dissociation of hemicellulose was an important reason for high gas production rate. The highest COD concentration was up to 17.93 g/L and the lowest straw loss rate was only 15.24% in the same time. In the experiment of anaerobic fermentation, the highest gas production rate of raw material after pretreatment for 2 d is 49.43%, which own dual effects of shortening pretreatment time and improving gas production efficiency under the premise of high gas production.

[Key words] alkaline pretreatment anaerobic fermentation methanogenesis material conversion