不同预处理条件对于秸秆厌氧发酵产气效果的影响

王欣，陆佳，苏小红，刘伟

(黑龙江省能源环境研究院，哈尔滨150027)

摘要：通过稀碱、稀酸和生物酶解预处理玉米秸秆，研究不同的预处理条件对秸秆厌氧发酵过程中pH值、日产气量、CH_4产气量及H_2
产气量等因素的影
响。根据试验结果得出预处理条件的
预处理效果由高到低的顺序依次为50U · g^{-1}纤维素酶＞5%NaOH＞2.5%H_2SO_4，为沼液发酵工艺优化提供数据参考。

秸秆富含纤维素及木质素，相互混杂及交联形成了复杂的纤维组织结构，其难以被微生物直接降解，如将秸秆直接厌氧发酵处理，实际产气量少且慢，发酵时间过长，整体经济利用率不高。秸秆预处理技术能够明显提升秸秆沼气化利用率及产气率。秸秆预处理方法种类多，包括物理、化学及生物预处理技术等，其中，物理、化学预处理技术研究应用较多，但实际应用过程中，会明显增加成本费用，易出现二次污染问题[1]。而生物预处理技术主要基于细菌、真菌等各种微生物分解作用，整体处理过程高效清洁。

当前，国内外学者过于重视单一预处理方法工艺优化，对不同类型预处理方法处理效果比较分析的报道较少。本研究以玉米秸秆为研究对象，通过稀碱、稀酸和生物酶解预处理秸秆，分析不同预处理条件对秸秆厌氧发酵产气效果的影响。

1试验部分

1.1试验材料

试验材料为自然条件下风干的玉米水稻秸秆，来自于哈尔滨市江北区黑龙江科技大学附近村庄，并使用粉碎机粉碎。试验的接种物取自黑龙江省能源院集成粪便综合利用系统(IMUS)，为牛粪高温厌氧消化产沼气后的固液混合物，其相关理化性质见表1。

表1　原料固含量

Tab. 1　The solid content of raw material

项目	TS/%
秸秆	88.6
牛粪	83.4
接种沼液	8.86

1.2试验装置

如图1所示，试验装置主要利用恒温循环水浴锅(HH－4型)，其中，发酵瓶使用广口玻璃瓶，容积为2L，集气装置是1L容积的锥形瓶，发酵瓶设置发酵料液取样口及气体取样口，定期取样检测料液pH值及沼气气体成分[2]。实际厌氧发酵产沼气过程中，利用中温发酵方式，试验温度控制在35℃±1℃。

待处理样品放入25℃恒温培养箱中，7d后倒入发酵罐中进行发酵。秸秆和牛粪质量比为1：1，干物质各取50g，然后添加一定量接种沼液，定容至2L装罐，最后放入35℃±1℃的恒温循环水浴锅中进行发酵，定时检测发酵料液pH值

、气体组分含量及日产气量，并详细记录相关数据。

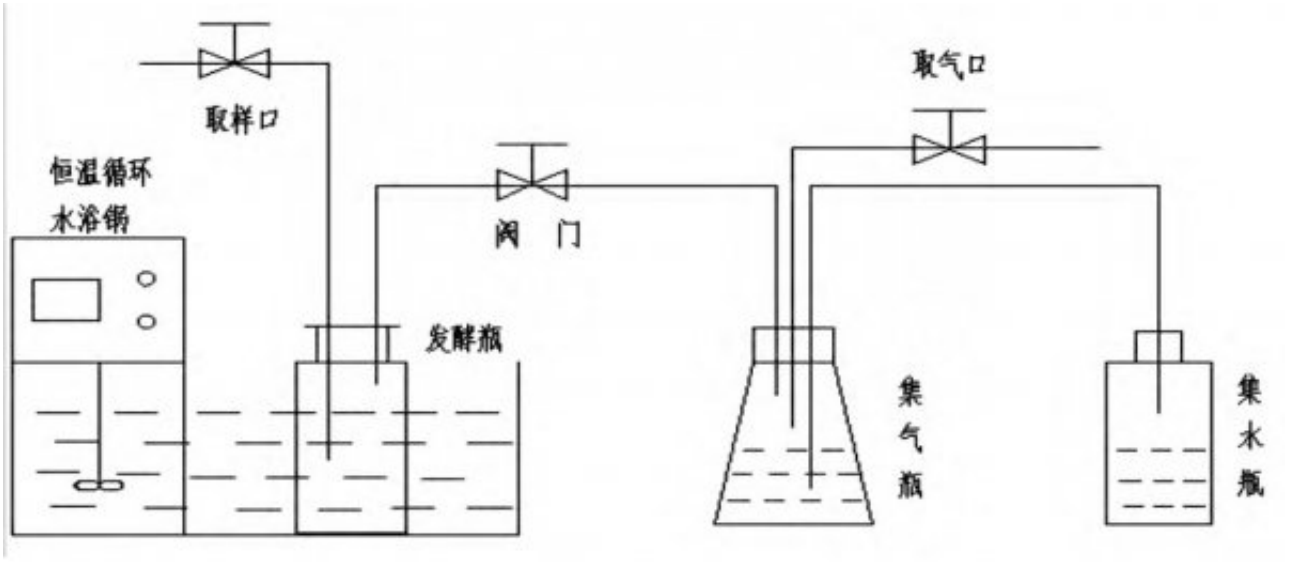

图1 厌氧发酵工艺流程图

Fig. 1 The flow chart of anaerobic fermentation process

1.3分析项目及分析方法

试验中分析项目使用的设备及方法如下：总固体质量百分数TS：烘干法(电热鼓风干燥箱)；pH值，pH计(梅特勒FE 20－S)；产气量，使用排水集
气法收集气体，每日定时使用量筒测量集水瓶排水量。CH_4
检测：沼气分析仪(GASBOARD－3200L)。H_2检测：氢气检测仪(TIF－8800A)。灰分检测：GB/T2677.31993。

2结果与分析

前期试验分
别采用稀碱、稀酸及纤维素
酶预处理秸秆，其中NaOH溶液浓度为1%、3%、5%、7
%，H_2SO_4
溶液浓度为1.5%、2%、2.5%、3%，同时利用3%NaOH预处理秸秆，添加一定量的磷酸，将pH值调整至5，再添加20U
$\cdot g^{-1}$、30U$\cdot g^{-1}$、40U$\cdot g^{-1}$、50U$\cdot g^{-1}$
TS的纤
维素酶，分别将
上述预处理后的秸秆和接种沼液
混匀进行厌氧发酵[3]。本研究选择5%NaOH、2.5%H_2SO_4及50U$\cdot g^{-1}$
TS纤维素酶预处理秸秆，评估其对秸秆发酵pH值、日产气量、CH_4产气量、H_2产气量等因素的影响。

2.1不同预处理对秸秆厌氧发酵pH值的影响

pH值作为沼气发酵反应关键性检测指标之一。一般沼气微生物发酵pH值基本控制在4.0～8.5，以确保秸秆处理质量
。所以，研究厌氧发酵过程中，不同预处理方法pH值变化情况十分必要，具体见图2所示。

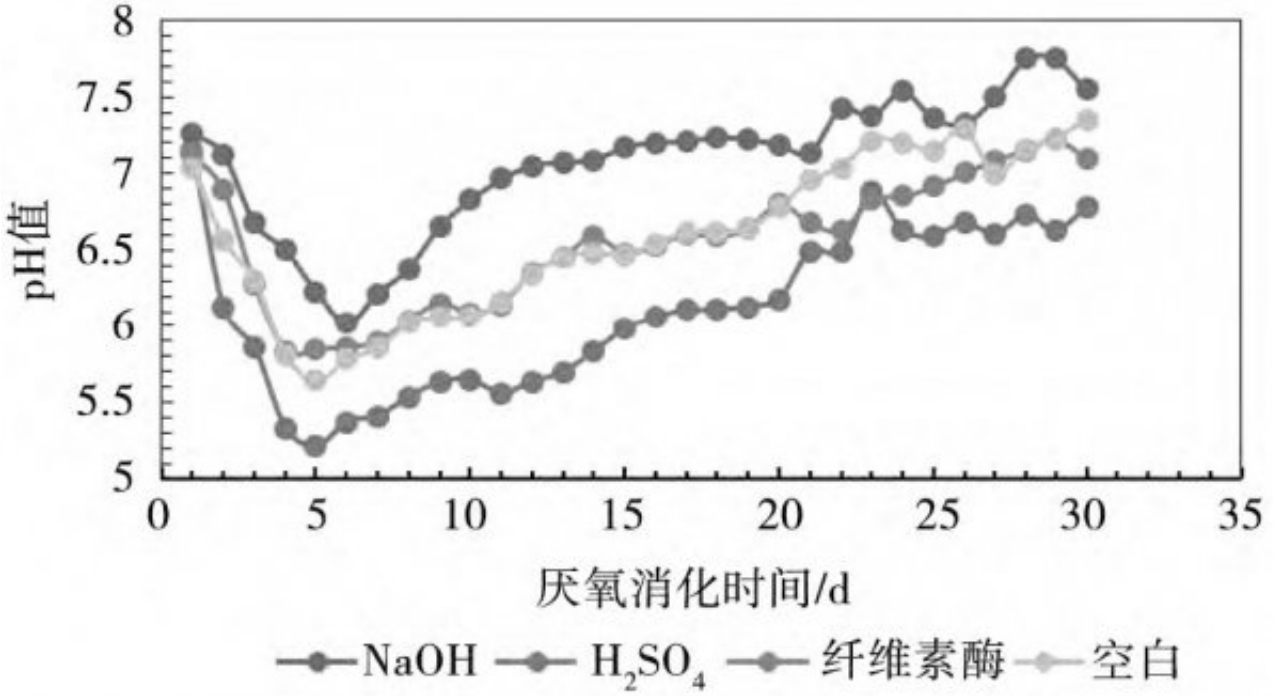

图 2　不同预处理条件下的秸秆厌氧发酵 pH

Fig. 2　The anaerobic fermentation pH of straw under different pretreatment conditions

由图2可知，不同预处理组实际发酵的初期阶段，pH值均出现显著下降，5～6d，pH值基本为最低点，然后逐步上升，第25d后，pH值相对稳定，pH值大体在5～7.8，这主要与微生物活动具有一定关联性。秸秆木质素、半纤维素及纤维素水解反应完成后，产氢产乙酸菌处理预处理产物产生乙酸、H_2及CO_2，致使pH值显著降低。产甲烷过程中，产甲烷菌能够将H_2及CO_2转化为CH_4，或将甲酸转化为CH_4，还可基于乙酸脱羧反应生成CH_4，使pH值明显增加。与5%NaOH及纤维素酶相比，2.5%H_2SO_4预处理组pH值相对较低。

2.2不同预处理对秸秆厌氧发酵CH_4产气量的影响

由图3可知，除了空白组外，使用其他预处理方法时，均有显著的厌氧发酵产气高峰期。其中，采用5%NaOH预处理时，最高日产气量为第19d，实际产气量为1130mL。2.5%H_2SO_4预处理组第20d达到最大产气量，为978mL。50U · g^{-1} TS的纤维素酶第4d达到最低点，日产气量仅为27mL，然后进入高峰期，第9d日产气量为1312mL。

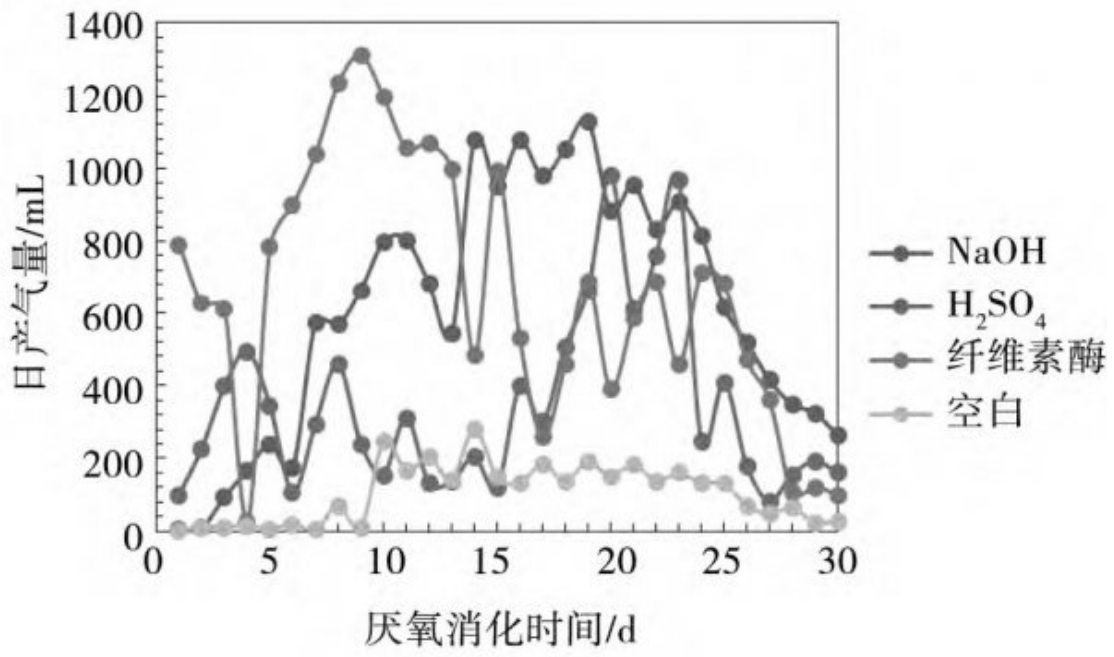

图 3　不同预处理条件下的秸秆日产气量

Fig. 3　The daily gas production of straw under different pretreatment conditions

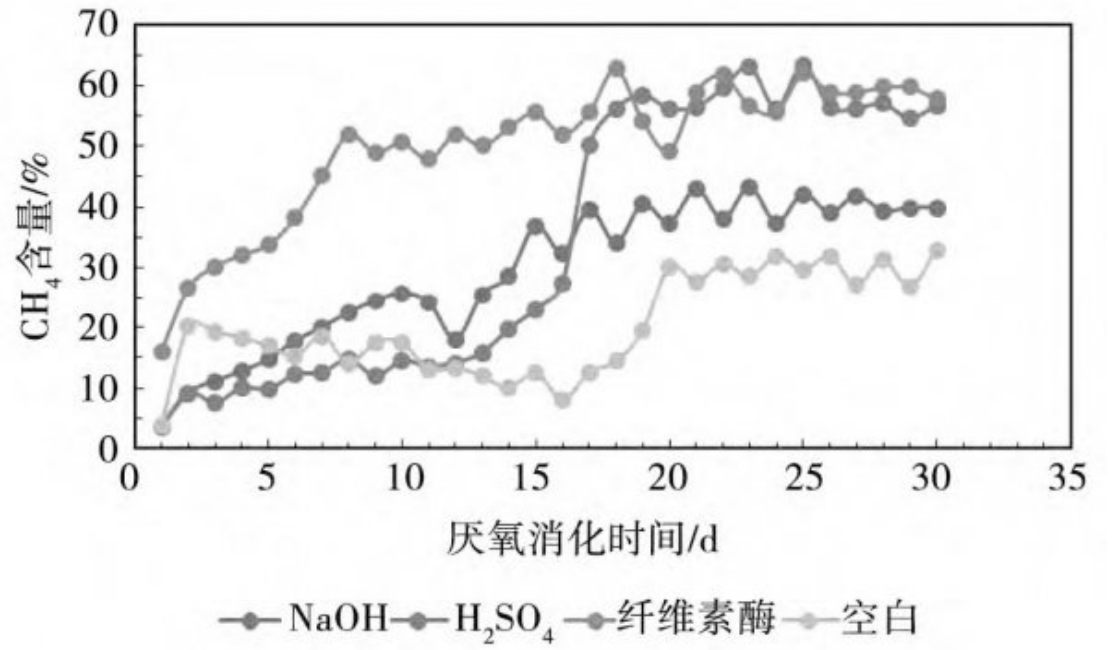

图 4　不同预处理条件下的 CH_4 产气量

Fig. 4　The gas production of CH_4 under different pretreatment conditions

从图4可以看出，与空白组比较，其他预处理组发酵过程中，CH_4含量增加速度快，自第16d开始，CH_4含量均可超过30%，而空白组CH_4含量低，低于30%。其中，5%NaOH预处理组CH_4含量最高值为42.8%；2.5%H_2SO_4预处理组CH_4含量最高值为62.7%；50U·g^{-1}TS纤维素酶生物预处理组第4dCH_4含量超过30%，其CH_4含量最高值为63.8%。

根据上述数据分析，采用不同预处理技术均可使秸秆组分分解，且发酵液中存在产酸菌及产甲烷菌，其可利用底物进行高质量的代谢活动，产生一定量的气体。基于反应的持续进行，秸秆组分消耗增多，导致产酸菌及产甲烷菌代谢活动减缓，产气量相应降低。从这些数据可知，与其他预处理组相比，5%NaOH溶液预处理组日产气量最高值大，而50U·g^{-1}TS纤维素酶预处理组的CH_4含量最高。

2.3不同预处理对秸秆厌氧发酵H_2产气量的影响

由图5数据可知，空白组H_2含量低，基本低于200ppm。2.5%H_2SO_4预处理组H_2含量为100～250ppm。5%NaOH预处理组H_2含量为100～375ppm。50U·g^{-1}TS纤维素酶预处理组H_2含量为100～456ppm，H_2含量峰值最高。

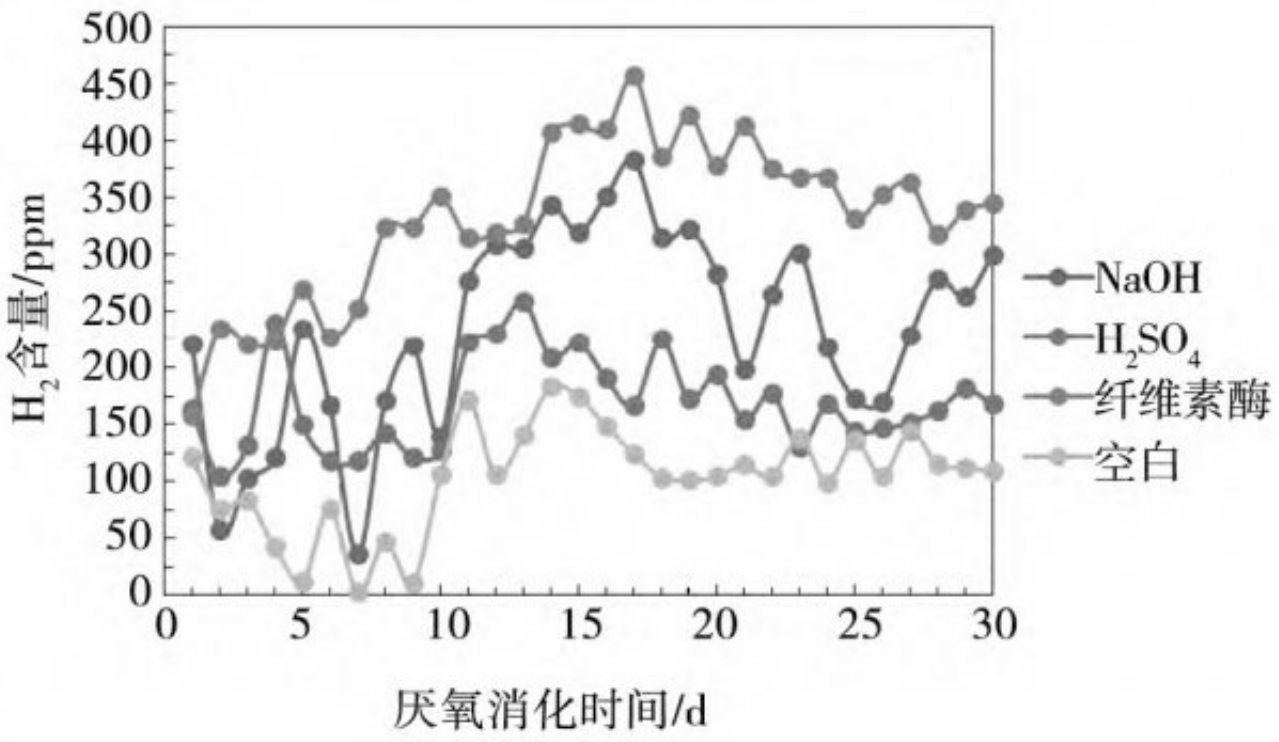

图5　不同预处理条件下的 H_2 产气量

Fig. 5　The gas production of H_2 under different pretreatment conditions

2.4转化效率对比分析

根据上述数据可知，不同预处理技术均能对秸秆的纤维结构起到显著破坏作用，提升微生物对发酵物质的利用率及酶解效率，全面增加秸秆的实际厌氧发酵转化速率。与对照组相比，采用稀酸、稀碱及纤维素酶预处理方式，均可显著缩短发酵产气周期，增加原料的生物降解速率。

表2 不同预处理方法秸秆产气量数据

Tab. 2 The straw gas production data of different pretreatment methods

项目	累积产气量 /mL	TS 产气率 /mL·g^{-1}	TS 产甲烷率 /mL·g^{-1}
空白	3 086.4	61.7	12.1
5% NaOH	18 448.5	369.0	17.6
2% H_2SO_4	10 315.2	206.3	20.4
40 U·g^{-1} TS 纤维素酶	19 724.0	394.5	29.9

根据表2所示，由物能转化率分析，空白组累积产气量为3086.4mL，累积产甲烷量为604.06g，其TS产气率为61.73mL·g^{-1}，TS产甲烷率为12.1mL·g^{-1}，采用不同预处理后的TS产气率及TS产甲烷率均明显增加。NaOH、H_2SO_4及纤维素酶预处理组累积产气量分别为18448.5mL、10315.2mL、19724mL，与空白组比较来说，实际增长597.73%、334.21%和639.06%。所以，就TS产甲烷率及累积产气量来说，纤维素酶处理效果最好，NaOH处理效果略差，而H_2SO_4最低。

3结语

研究主要考虑稀碱、稀酸和生物酶解预处理条件对秸秆厌氧发酵产气效果的影响，依据实验数据获得以下条件：三种预处理后秸秆厌氧发酵沼液pH值为5～7.8，且2.5%H_2SO_4预处理组pH值低，5%NaOH溶液预处理组日产气量最高，50U·g^{-1}TS纤维素酶预处理组的CH_4含量最高，最高值为63.8%，H_2含量为100～456ppm，H_2含量峰值最高。另外，依据TS产甲烷率及累积产气量数据可知，预处理效果：50U·g^{-1}纤维素酶＞5%NaOH＞2.5%H_2SO_4。

参考文献：

[1]王欣，苏小红，郭广亮.秸秆厌氧消化预处理技术研究进展[J]．黑龙江科学，2015，(01)：7－9.

[2]梁仲燕，戴本林，郭旭晶，etal.H3PO4预处理水稻秸秆厌氧发酵产沼气的试验研究[J]．中国沼气，2016，34(03)：31－35.

[3]夏江华，付龙云，杨光.秸秆厌氧发酵产沼气技术研究进展[J]．山东农业科学，2015，(12)：115－119.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/195672.html