

秸秆高固体厌氧消化预处理实验研究

蒋建国, 赵振振, 杜雪娟, 隋继超, 吴时要

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 农作物秸秆含有大量难降解的木质素, 难于直接被厌氧微生物利用, 降低了高固体厌氧消化技术处理农作物秸秆的效率. 本研究采用 4 种不同化学药剂浸泡的方法对秸秆进行预处理以破坏木质素结构、加快高固体厌氧消化的进程. 实验分别利用浸泡液 COD 浓度、COD 溶出总量和 14 d 加速产气实验结果来表征预处理效果, 考察了预处理药剂种类、浓度, 预处理时间、温度, 秸秆种类及其破碎程度等因素对预处理效果的影响. 结果表明, NaOH 溶液是预处理效果最好的药剂, 提高秸秆的破碎程度和预处理温度, 同样能提高预处理效果. 利用 4 mg/L 的 NaOH 进行秸秆预处理, 14 d 加速产气实验共产气约 1 500 mL (10 g 秸秆); 预处理 24 h 后其浸泡液 COD 浓度达到 39 000 mg/L. 经过 NaOH 溶液预处理, 秸秆中难降解木质素的含量从 28% 下降到 19%, 有利于提高高固体厌氧消化技术处理秸秆的效率.

关键词: 秸秆; 高固体厌氧消化; 生物质能; 木质素; 加速产气实验

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0886-05

Experimental Investigation of the Straw Pre-treatment to Enhance Its High Solid Anaerobic Digestion

JIANG Jian-guo, ZHAO Zhen-zhen, DU Xue-juan, SUI Ji-chao, WU Shi-yao

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The straw contains a high content of lignin, which cannot be well utilized by anaerobic bacteria in high solid anaerobic digestion process. This paper presents the experimental investigation of the straw pre-treatment, which aims to destroy the complex structure of the lignin to enhance its high solid anaerobic digestion. The straw is pre-treated in different solutions including NaOH, ammonia, H_2SO_4 , and carbamide. The pre-treating effects are expressed by COD concentration dissolved in the solutions and the 14-day biogas generation in the enhanced aerogenic experiment. Different affecting factors, such as the concentration of the chemical solution, the species of the straw, the pre-treatment reaction time, the reaction temperature and the size of the straw, are investigated. The results show that NaOH solution is the most effective pre-treatment chemical among the four different solutions. The experimental results still indicate that the accumulative biogas production can be 1 500 mL (10 g straw) in 14 days after pre-treatment in 4 mg/L NaOH solution and the dissolved COD in the solution reaches 39 000 mg/L after 24 hours. In addition, the experiment shows that the lignin content in the straw is reduced from 28% to 19% after pre-treatment in 1.5% (in weight) NaOH solution, and it can improve the straw treatment efficiency using high solid anaerobic digestion process.

Key words: straw; high solid anaerobic digestion; bio-energy; lignin; enhanced aerogenic experiment

中国是农业大国, 也是秸秆资源最丰富的国家之一^[1,2]. 每年中国约产生 6 亿 t 秸秆, 相当于 3.08 亿 t 标准煤所含能量^[3]. 农作物秸秆蕴含着丰富的生物质能, 但目前大部分秸秆资源没有得到合理的利用^[4~7]. 在中国, 秸秆处理方式包括用作牲畜饲料^[8]、农村生活能源和秸秆还田等^[9~13]. 此外, 还有相当一部分秸秆被弃置堆放, 造成了资源的极大浪费^[14~16]. 近年来, 随着农村商用能源的普及, 秸秆用作生活能源的比例也在逐年下降, 更多的秸秆在露天被焚烧掉, 不但无法回收其中的生物质能, 而且严重污染了空气. 因此, 开发一种高效、合理的秸秆利用技术就显得尤为重要.

高固体厌氧消化技术适宜于处理包括秸秆在内的可降解有机废物, 然而, 农作物秸秆中含有大量难降解的木质素, 难于被厌氧微生物利用, 降低了高固

体厌氧消化技术处理农作物秸秆的效率. 为了提高秸秆厌氧消化的效率, 国内外学者进行了广泛的研究, 主要集中在通过一定的预处理手段破坏秸秆(尤其是木质素)的复杂结构, 降低厌氧菌利用秸秆的难度^[17~20]. Zhang 等^[21]采用中温厌氧发酵工艺处理水稻秸秆, 实验中采用了磨碎、切断、热处理和氨水浸泡 4 种预处理方法, 结果表明, 秸秆经过磨碎并在 110℃ 下用 20 mg/L 氨水浸泡后发酵效果最好. 高志坚等^[22]比较了不预处理、生物预处理和化学预处理后玉米秸秆的产气效果, 指出采用 50 g/L 的 NaOH 溶液浸泡预处理可明显提高厌氧消化的效率. 郑万里

收稿日期: 2006-04-20; 修订日期: 2006-06-25

基金项目: 科技部 SIF 基金项目 (Sino-Italy Facilitates); 科技部国际科技合作项目 (2006DFB93580)

作者简介: 蒋建国 (1970 ~), 男, 副教授, 主要研究方向为固体废物处理处置及资源化技术, E-mail: jiangguoj@tsinghua.edu.cn

等^[23]提出了利用秸秆浸泡液溶解性 COD 的变化来表征预处理效果的好坏,并分析了热碱液浸泡预处理对厌氧消化效果的影响.

本研究的对象是木质素含量最高,最难处理的玉米秸秆,同时对小麦秸秆的预处理效果也进行了考察,以作参照.本实验分别采用秸秆浸泡液 COD 浓度、COD 溶出总量和 14 d 加速产气实验结果来表征预处理效果.考察了预处理药剂种类、浓度,预处理时间、温度,秸秆种类及其破碎程度等因素对预处理效果的影响,并分析了 NaOH 对木质素的降解效果.

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验用玉米秸秆取自北京市延庆县农场,小麦秸秆取自农科院试验田.其中玉米秸秆经过机器破碎成 2~6 cm 的小段.所用试剂购自化学品商店,其中硫酸亚铁铵、硫酸汞、喹菲罗琳、硫酸亚铁均为分析纯;浓硫酸、重铬酸钾、氢氧化钠、氨水为优级纯.

1.2 实验设备

实验设备包括 1 000 μ L 液体取样器、精密 pH 计 (Model868 型)、COD 消解仪、分析天平 (AY-120 型)、电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9070 型)、恒温水浴锅和加速产气装置等.其中,加速产气装置由厌氧消化瓶、恒温水浴锅、水箱、量筒和排气软管组成,其结构如图 1 所示.

另取 15 g 浸泡后的秸秆 (含固率约为 12%),与 150 mL 厌氧污泥混合,利用稀硫酸或 NaOH 调节 pH 至 7.7 左右,装入加速产气装置中的厌氧消化瓶,保持水浴锅温度在 35~38℃,测定日产气量和累计产气量.实验分别考察了预处理药剂种类、浓度,预处理时间、温度,秸秆种类及其破碎程度等因素对预处理效果的影响.

(2)预处理药剂种类影响实验 将 NaOH,氨水, H₂SO₄ 和尿素 4 种预处理药剂分别配制成 4 mg/L 和 20 mg/L 的溶液.分别利用 50 mL 4 mg/L 和 200 mL 20 mg/L 的溶液浸泡 10.0 g 玉米秸秆,预处理时间分别为 24 h 和 96 h.测定浸泡液的 COD 浓度及浸泡后秸秆的 14 d 加速产气量.同时采用纯水进行对照实验.

(3)预处理药剂浓度影响实验 分别采用 0、4、10、20、40 mg/L 的 NaOH 溶液各 200 mL 对 10.0 g 玉米秸秆进行浸泡预处理,实验 1 浸泡时间为 42 h,实验 2 浸泡时间为 96 h.测定浸泡液的 COD 浓度及浸泡后秸秆的 14 d 加速产气量.

(4)预处理时间影响实验 采用 20 mg/L NaOH 溶液对玉米秸秆进行浸泡预处理,浸泡时间分别为 1、2、6、20、24 h.测定浸泡液的 COD 浓度.

(5)其他因素影响实验 在不同温度下,采用 1.5% NaOH 溶液对不同破碎程度的玉米秸秆和小麦秸秆进行预处理,浸泡时间在 96 h 以上.测定浸泡液的 COD 浓度.

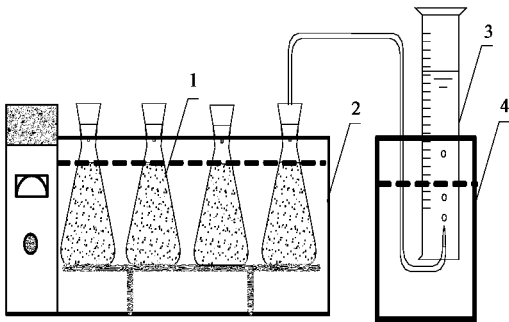
2 结果与讨论

2.1 预处理药剂种类的影响

玉米秸秆经不同种类药剂预处理后的 COD 溶出实验结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出,预处理药剂的浓度越高,玉米秸秆的溶出 COD 溶出总量越大.其中,NaOH 溶液的预处理效果最明显.10 g 玉米秸秆在 50 mL 的 4 mg/L NaOH 溶液中浸泡 24 h 后,浸泡液 COD 浓度高达 55 238 mg/L,接近 50 mL 水浸泡后浸泡液 COD 浓度的 10 倍.其他药剂也有不同程度的预处理效果.在较低浓度的药剂作用下,NaOH 仍然是溶出 COD 浓度最高的预处理药剂,但尿素和氨水的预处理效果并不明显.

与浸泡液 COD 浓度、COD 溶出总量相比,加速产气实验结果可更直观地反映不同预处理药剂对玉米秸秆的处理效果.200 mL 20 mg/L 的不同预处理药剂作用 24h 后的秸秆加速产气实验结果如图 2 和图 3 所示.



1. 厌氧消化瓶 2. 恒温水浴锅 3. 倒扣大量筒 4. 水箱

图 1 加速产气装置

Fig.1 Accelerate aerogenic set-up diagram

1.3 实验方法

(1)实验流程 首先对秸秆进行破碎,取待处理秸秆 10.0 g,将其浸泡于配制好的预处理溶液中.秸秆浸泡液在室温下或恒温水浴锅中静置一定时间后,取其中 1 mL 浸泡后溶液测定其 COD 浓度,COD 的测定采用国内广泛使用的消解-重铬酸钾滴定法.

表 1 不同药剂种类实验结果

Table 1 Result of different chemical agent experiment					
秸秆量/g	药剂用量/mL	药剂种类	浸泡时间/h	浸泡液 COD/mg·L ⁻¹	溶出 COD 量/mg
10.0	50	水	24	5 554	278
10.0	50	4 mg/L NaOH	24	55 238	2 762
10.0	50	4 mg/L 氨水	24	20 846	1 042
10.0	50	4 mg/L H ₂ SO ₄	24	12 387	619
10.0	50	4 mg/L 尿素溶液	24	9 207	460
10.0	200	水	96	14 752	2 950
10.0	200	20 mg/L NaOH	96	29 504	5 901
10.0	200	20 mg/L 氨水	96	11 064	2 213
10.0	200	20 mg/L H ₂ SO ₄	96	23 972	4 794
10.0	200	20 mg/L 尿素溶液	96	14 752	2 950

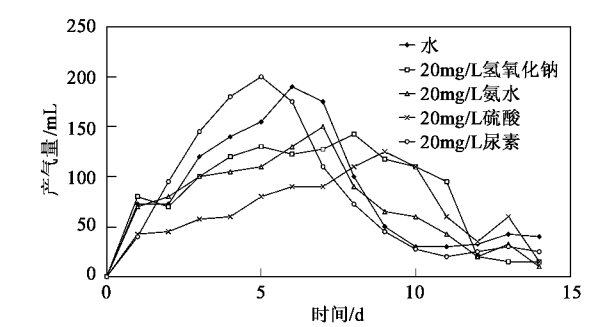


图 2 不同药剂种类日产气量

Fig.2 Everyday biogas production of different kind of chemical agents experiment

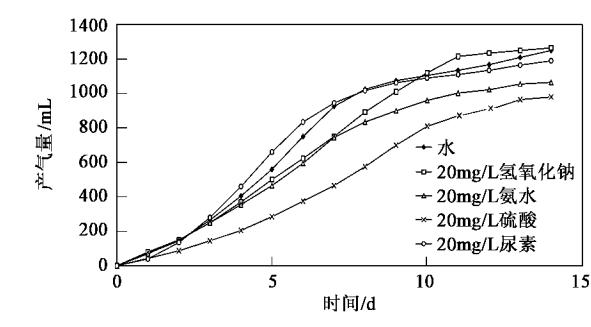


图 3 不同药剂种类累计产气量

Fig.3 Accumulative biogas production of different kind of chemical agents experiment

图 2 和图 3 分别反映了不同预处理药剂作用下,厌氧污泥日产气量和累计产气量的变化情况.可以看出,在 4 种预处理药剂中,NaOH 溶液效果最佳,同水的效果相比较,20 mg/L NaOH 的累计产气量略高于纯水.这个结果同 COD 浓度的结果是基本吻合的.尿素的效果非常接近纯水,硫酸的效果最差.这与 COD 实验结果(第 2 组)相一致,证明利用溶出 COD 来表征预处理效果的好坏是较为合理的.

2.2 预处理药剂浓度的影响

采用不同浓度的 NaOH 溶液对玉米秸秆进行预处理,浸泡时间分别为 42 h 和 96 h, COD 溶出实验结果如图 4 所示.

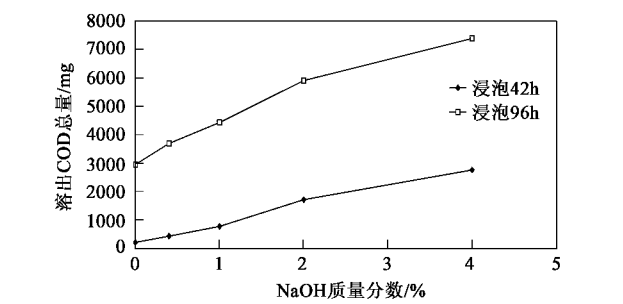


图 4 不同 NaOH 质量分数实验结果

Fig.4 Result of different NaOH ratio experiment

从图 4 中可以看出,浸出液的 COD 浓度和 NaOH 质量分数呈正相关,经 4 mg/L NaOH 溶液浸泡 42 h 后,玉米秸秆溶出的 COD 量达到2 757 mg,比用水浸泡后溶出的 COD 总量提高了接近 12 倍.但 4 mg/L 的氢氧化钠浸泡 96 h 后,溶出的 COD 总量7 376 mg,比用水浸泡后的 COD 溶出量仅高了 1.5 倍,由此可见,NaOH 预处理提高了秸秆可溶性组分进入水相的速率.

加速产气实验结果如图 5 和图 6 所示.可以看到,产气实验结果和 COD 实验结果不吻合.4 mg/L NaOH 溶液预处理后的玉米秸秆第 5 d 就达到了最大日产气量,比用纯水提前 1 d,10 mg/L NaOH 溶液和 20 mg/L NaOH 溶液预处理后的玉米秸秆产气效果比较接近,40 mg/L NaOH 预处理效果最差.从累计产气量也可以看出,4 mg/L NaOH 溶液预处理后的玉米秸秆累计产气量最高,10 mg/L 和 20 mg/L NaOH 溶液预处理后的玉米秸秆产气效果略好于纯

水, 40 mg/L NaOH 效果最差(图 6). 导致产气实验结果和 COD 实验结果不吻合的原因在于高浓度 Na^+ 对微生物的抑制作用. 当 NaOH 浓度只有 4 mg/L 时, 预处理后进入产气瓶中的 Na^+ 低于微生物的容许负荷, 因此产气效率很高. NaOH 浓度提高后, 虽然溶出的营养物质增加了, 但高浓度的 Na^+ 也对微生物生命活动产生了抑制作用, 在 40 mg/L 的浓度下, 抑制作用非常明显, 因此产气效率大大低于其他几组浓度的结果.

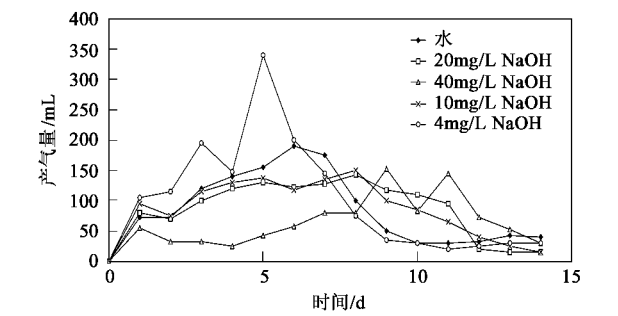


图 5 不同药剂浓度日产气量

Fig.5 Everyday biogas production of different concentration of chemical agents experiment

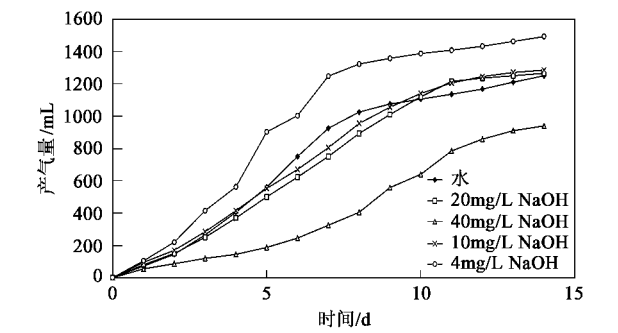


图 6 不同药剂浓度累计产气量

Fig.6 Accumulative biogas production of different concentration of chemical agents experiment

2.3 预处理时间的影响

采用 COD 溶出实验考察预处理时间的影响. 实验结果如图 7 所示.

从图 7 可以看出, 在 24 h 内, 随着预处理时间的增加, 溶出的 COD 浓度也在升高. 10.0 g 玉米秸秆浸泡 24 h 后, 溶出的 COD 浓度为 39 000 mg/L, 比浸泡 1 h 溶出的 COD 浓度提高了 42% .

2.4 其他因素的影响

除了预处理药剂种类、浓度和预处理时间以外, 其他因素包括预处理温度、秸秆种类及其破碎程度

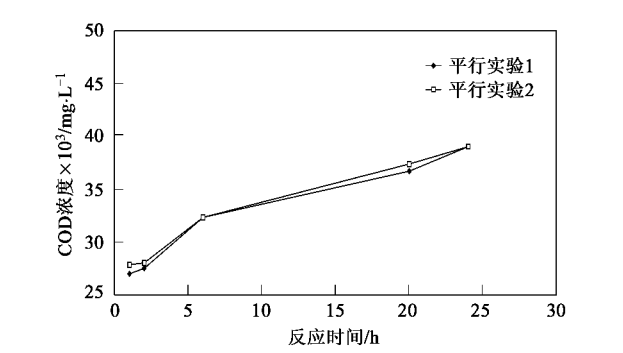


图 7 不同预处理时间对浸泡预处理结果的影响

Fig.7 Influence of pre-treatment result with different reaction time

等都会对浸泡预处理效果产生影响, 预处理药剂选用 20 mg/L NaOH 溶液. COD 溶出实验结果如表 2 所示.

表 2 其他因素对浸泡预处理结果的影响

Table 2 Influence of pre-treatment result by other factors				
秸秆种类	破碎程度	预处理温度 /℃	预处理时间 /h	COD 浓度 /mg·L ⁻¹
玉米	2~3 cm	20	10	30 752
玉米	粉末	20	10	56 054
玉米	2~3 cm	65	12	48 952
小麦	5 cm	20	10	15 783
小麦	粉末	20	10	46 291

由表 2 可知, 预处理温度、秸秆种类及其破碎程度都对浸泡液的 COD 浓度有影响. 相同实验条件下, 玉米秸秆要比小麦秸秆预处理效果更好; 破碎成粉末能极大地增加秸秆与浸泡液的接触面积, 从而提高浸泡液的 COD 浓度; 65℃ 水浴处理比室温下的预处理效果好.

2.5 NaOH 预处理对秸秆组成成分的影响

对秸秆进行预处理, 不但增加了可溶性的营养成分, 而且部分地破坏了木质素的复杂结构, 对秸秆组成成分产生了一定的影响. 采用 1.5% (质量分数) 的 NaOH 溶液浸泡 96 h 以上, 秸秆中木质素、纤维素和半纤维素含量的变化如表 3 所示. 从表 3 可以看出, 经过预处理后, 玉米秸秆的木质素含量有了明显下降, 转化为较易降解的纤维素和半纤维素, 从而提高了厌氧微生物利用的效率.

表 3 预处理前后秸秆成分的变化/%

Table 3 Component change before and after pre-treatment procedure/%			
处理	木质素	纤维素	半纤维素
预处理前	28.0	12.0	12.8
预处理后	19.1	14.3	18.8

3 结论

(1)农作物秸秆中含有大量难降解的木质素,难于被微生物利用,降低了高固体厌氧消化处理农作物秸秆的效率.对秸秆进行预处理,可有效破坏其中木质素的复杂结构,降低木质素含量,加速高固体厌氧消化进程.

(2)在 NaOH、氨水、H₂SO₄ 和尿素 4 种预处理药剂中,NaOH 的预处理效果最好.10.0 g 玉米秸秆在 50 mL 4 mg/L 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h 后,浸泡液 COD 浓度高达55 238 mg/L,约为相似条件下以 50 mL 水浸泡后浸泡液 COD 浓度的 10 倍.

(3)预处理后的玉米秸秆 COD 溶出总量与 NaOH 溶液浓度呈正相关,经 4 mg/L NaOH 溶液浸泡 42 h 后,玉米秸秆的 COD 溶出总量达到2 757 mg. NaOH 预处理可提高秸秆可溶性组分进入水相的速率.

(4)在 24 h 内,随着预处理时间的增加,溶出的 COD 浓度也升高.10.0 g 玉米秸秆浸泡 24 h 后,溶出的 COD 浓度为 39 000 mg/L,比浸泡 1 h 溶出的 COD 浓度提高了 42%.

(5)预处理温度、秸秆种类及其破碎程度都对浸泡液的 COD 浓度有影响.

参考文献:

[1] 韩鲁佳,闫巧娟,刘向阳. 中国农业秸秆资源及其利用现状[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 87 ~ 91.

[2] 刘巽浩,高旺盛,朱文珊. 秸秆还田的机理与技术模式[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.

[3] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2003.

[4] 高祥照,马文奇,马常宝. 中国农业秸秆资源利用现状分析[J]. 华中农业大学学报, 2002, 21(3): 242 ~ 247.

[5] 杨林书,吴姣娅,阎东. 秸秆资源化考虑[J]. 农业环境保护, 1993, 12(6): 271 ~ 273.

[6] 陆胜龙. 秸秆利用途径初探[J]. 农业环境与发展, 2000, 66(4): 37 ~ 39.

[7] 胡代泽. 我国农业秸秆资源的利用现状与前景[J]. 资源开发与市场, 2000, 16(1): 19 ~ 20.

[8] 朱德文. 农业秸秆用作动物饲料——可行性与限制因素分析[J]. 饲料研究, 2002, 2: 34 ~ 36.

[9] 韩永俊,尹大庆,赵艳忠. 秸秆还田的研究现状[J]. 农机化研究, 2003, 2: 39 ~ 40.

[10] 王玉松,杨育文. 秸秆还田,提高生物质资源利用率[J]. 农村能源, 1999, 88(6): 20 ~ 21.

[11] 杨文钰,王兰英. 农业秸秆还田的现状和展望[J]. 四川农业大学学报, 1999, 17(2): 271 ~ 273.

[12] Ayalon O, Avnimelech Y, Shechter M. Solid waste treatment as high-priority and low-cost alternative for greenhouse gas mitigation [J]. Environmental Management, 2001, 41: 697 ~ 704.

[13] Baldasano J M, Soranio C. Emission of greenhouse gases from anaerobic digestion processes: comparison with other municipal solid waste treatments[J]. Water Science and Technology, 2000, 41: 275 ~ 282.

[14] 季国军,叶小梅,何建桥. 加强秸秆综合利用,促进农业持续发展[J]. 农村能源, 2000, 89(1): 29 ~ 30.

[15] 陈卫民. 农业秸秆主要处理技术的研究[J]. 宁夏农林科技, 2004, 6: 86 ~ 87.

[16] 李伟,蔺树生,谭预之. 农业秸秆综合利用的创新技术[J]. 农业工程学报, 2000, 16(1): 14 ~ 17.

[17] 杨懂艳,李秀金,高志坚. 化学与生物预处理对玉米秸秆生物产气量影响的初步比较[J]. 农业工程学报, 2003, 19(5): 209 ~ 213.

[18] 郑士福,周帆. 半纤维素和纤维素的厌氧消化[J]. 环境科学与技术, 1989, 1: 19 ~ 22.

[19] Barnes S P, Keller J. Cellulosic waste degradation by rumen-enhanced anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 2003, 48(4): 155 ~ 162.

[20] Sankar M, Delgado O, Mattiasson B. Isolation and characterization of solventogenic, cellulose-free xylanolytic Clostridia from cow rumen [J]. Water Science and Technology, 2003, 48(4): 185 ~ 188.

[21] Zhang R H, Zhang Z Q. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system [J]. Bioresource Technology, 1999, 68: 235 ~ 245.

[22] 高志坚. 玉米秸秆厌氧消化试验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004. 1 ~ 62.

[23] 郑万里. 热碱预处理对厌氧发酵的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2004. 1 ~ 51.