

绿氧与 NaOH 组合处理对玉米秸厌氧消化性能影响

王 苹¹ 李秀金¹ 袁海荣^{1,2} 庞云芝^{1*}

(1. 北京化工大学 资源与环境研究中心, 北京 100029; 2. 北京市延庆县种植业服务中心, 北京 102100)

摘要: 用绿氧(GO)与 NaOH 组合对玉米秸秆进行预处理,研究了不同 GO 添加量对玉米秸厌氧消化产气性能的影响。结果表明:绿氧与 NaOH 组合预处理可使产气高峰提前,在 2% NaOH 中分别添加 0.05% GO(1#)和 0.1% GO(2#)的预处理样品 T_{80} 时间为 31 d 和 34 d,比 2% NaOH 预处理样品(3#)分别缩短了 5 d 和 2 d;总产气量较 3#样品都有明显的提高,其中 1#样品总产气量为 40750 mL,是 3#样品的 1.1 倍;其反应后总固体(TS)、挥发性固体(VS)减少的也最多,分别由 32.8% 和 47.8% 提高到了 37% 和 50.9%。因此,绿氧(GO)与 NaOH 组合可以提高秸秆的可生物降解性和发酵产气率。

关键词: 玉米秸秆; 绿氧; 厌氧消化

中图分类号: TK6

引 言

我国是农业大国,每年产生 7 亿 t 左右作物秸秆,其中玉米秸秆约 2 亿 t。通过厌氧消化技术可以把玉米秸秆转化成清洁能源,同时解决了秸秆焚烧导致的环境污染问题。但是,玉米秸秆的化学结构非常复杂,使得厌氧微生物难以对纤维素和半纤维素进行有效的消化,从而导致秸秆发酵时间长、产气率低等问题。

国内学者在破坏秸秆的复杂结构,降低厌氧菌利用秸秆的难度方面进行了一些研究。罗庆明等^[1]发现用 NaOH 固态预处理可使玉米秸秆的产气量提高 50% 以上。为了节约成本,降低 NaOH 的使用量,郑明霞等^[2]用 2% 的 NaOH 对玉米秸秆进行湿式预处理,其厌氧消化产气效果显著。李秀金等^[3]发现用固态化学预处理能实现纤维素、半纤维素与木质素的分离和部分降解,与未处理的玉米秸秆相比,可使整个厌氧消化反应周期的平均产气量提高 60% ~ 100%。以上研究均采用单一药品对秸秆进行预处理,而采用两种药品共同对其进行预处

理的研究鲜有报道。

绿氧(GO)是 20 世纪 90 年代发明的新型造纸添加剂^[4],含有氮、氧等配位原子的高分子合成材料^[5],具有很强的润湿、渗透能力,可以促进 NaOH 迅速将纤维表面润湿并渗透到内部,加速胶质溶解及木素脱除反应^[4]。为了进一步提高玉米秸秆 NaOH 预处理效果,本文把本课题组已研究出的 NaOH 化学预处理技术^[2]与 GO 技术结合在一起,以期进一步加速氢氧化钠的反应过程,提高玉米秸秆的可生物降解性和发酵产气率。

1 材料与方 法

1.1 原料

实验原料为玉米秸,取自北京市顺义郊区,自然风干,经粉碎后过 200 目筛,放置备用。接种物为北京某污水处理厂的消化污泥。经分析测定,玉米秸秆的纤维素质量分数为 33.1%,半纤维素为 30.1%,木质素为 7.1%。秸秆和消化污泥的基本性质如表 1 所示。

表 1 玉米秸和消化污泥基本性质

Table 1 Characteristics of the corn stalk and sludge

成分	玉米秸	消化污泥
水分	5.8%	94.7%
总固体(TS)	94.2%	53.5 g/L
挥发性固体(VS)	86.7%	35 g/L
灰分(ASH)	7.5%	18.3 g/L
总氮(TN)	0.9%	2.4%
总碳(TC)	28.1%	

收稿日期: 2009-12-22

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划(2008BAD4C4B13); 农业成果转化资金项目(2008GB23600458);北京市优秀人才培养资助个人项目(20071D0901200354)

第一作者:女,1981年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: pangyz@mail.buct.edu.cn

1.2 实验装置

厌氧消化实验装置主要由 2L 锥形瓶、1L 广口瓶和 1L 烧杯及恒温振荡箱组成。其中锥形瓶作为消化反应器,广口瓶计量并收集生物气,烧杯为出水收集器,采用集气排水法收集沼气。实验采用中温厌氧消化(35℃),反应时将反应器放入恒温振荡箱中,通过振荡箱温控装置和振荡装置控制温度和进行物料的混合。

1.3 厌氧消化实验方法

在室温下,将 0.05%^[6] 和 0.1%^[7] (相对于绝干秸秆)的 GO 添加到 2% NaOH 中,固液比为 1:9,预处理时间为 3 d。为阐述方便,将 2% NaOH + 0.05% GO 预处理样品记为 1#,2% NaOH + 0.1% GO 预处理样品记为 2#,2% NaOH 预处理样品记为 3#。将预处理后的秸秆按 65 g/L 负荷率(反应器工作体积为 1.5 L)直接添加到厌氧消化反应器中,接种污泥按混合液悬浮固体浓度为 15000 mg/L^[8] 接种,然后加水至反应器的工作体积。将反应器放入恒温振荡箱中进行中温厌氧消化,保持反应温度为(35 ± 1)℃,恒温箱转速 120 r/min。

通过分析日产气量、总产气量、单位 VS 产气量和实验前后 TS、VS 等的变化情况,来讨论其对厌氧消化产气效果的影响。其中总产气量为整个厌氧消化过程中日产气量的加和;单位 VS 产气量为平均每投加 1 g VS 所产生的生物气体积;消化单位 VS 产气量为平均每消化 1 g VS 所产生的生物气体积。采用 SP-2100 气相色谱分析仪分析沼气中 CH₄ 的体积分数,每 3 d 测定 1 次。

2 结果与讨论

2.1 日产气量

不同预处理样品厌氧消化过程有着较为一致的变化趋势,在整个产气过程中日产气量呈波浪式趋势变化,有 4 个产气高峰(如图 1 所示)。可以看出,接种后第 2 天均出现了第 1 个产气高峰,其中 1#样品产气量最高,为 3000 mL,甲烷体积分数达 29%。2#和 3#样品产气量相当。在第 15 天,1#样品出现了第 2 个产气高峰,产气量为 1900 mL,比 2#和 3#样品分别提前了 3 d 和 1 d。1#样品在第 26 天和第 44 天出现了第 3 个和第 4 个产气高峰。

在 2% NaOH 中添加 GO 均可使样品的产气高峰提前,是因为 GO 可以使蒸煮液的氧化还原电位迅速下降,而脱木质素的速度和蒸煮液的还原性相

一致,加速了木质素的降解^[9],木质素与碳水化合物之间的键被破坏,纤维素大分子被降解为小分子,易于被厌氧菌消化利用,从而被消化生成大量气体。

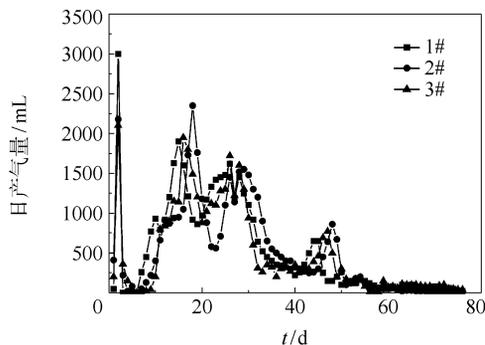


图 1 不同预处理样品的日产气量

Fig. 1 Daily biogas production with different samples

2.2 总产气量

不同样品的总产气量依次为 1# > 2# > 3#(如表 2 所示),其中 1#和 2#样品的总产气量分别为 40750 mL 和 39320 mL,是 3#样品的 1.1 倍和 1.05 倍。为进一步比较 GO 和 NaOH 组合预处理的效果,采用达到总产气量 80% 时所用时间 T_{80} ^[2] 计,则 1#和 2#样品 T_{80} 时间为 31 d 和 34 d,分别比 3#样品缩短了 5 d 和 2 d。原因是 GO 具有很强的润湿、渗透能力,可以促进 NaOH 迅速将纤维表面润湿并渗透到内部,加速胶质溶解及木素脱除反应^[4],使纤维素半纤维素裸露出来,增加了与厌氧菌的接触面积,更易于厌氧菌的消化利用,从而缩短了厌氧时间,提高了消化速率。2#样品产气量不如 1#样品,是因为 GO 本身是一种氧化剂,当 GO 浓度过高时,大分子聚合物可提供一个活性氧,使得碳水化合物的末端醛基还原为对碱稳定的伯醇基^[10],在纤维表面形成一层保护膜,阻止了剥皮反应的进行,从而保护了纤维素^[11],影响了甲烷菌对纤维素的消化。

2.3 产气率

生物气的产生源自厌氧菌对木质纤维素等成分的降解,VS 的变化情况直接影响到生物气的产生情况。单位 VS 产气量反映了玉米秸秆的可生物降解性,单位 VS 产气量越高,可生物降解性就越好,说明产气效果好^[12]。单位 VS 产气量和消化单位 VS 的产气量如表 2 所示。1#和 2#样品的单位 VS 产气量都较 3#样品有明显提高,分别为 390 mL/g 和 376.3 mL/g,比 3#样品提高了 9.1% 和 5.2%;消化单位 VS 产气量为 783.1 mL/g 和 762.5 mL/g,分别比 3#样品提高了 4.8% 和 2.0%。

表2 不同预处理样品的产气效果比较

Table 2 Comparison of gas production with different samples

样品	总产气量/mL	单位 VS 产气量/mL·g ⁻¹	消化单位 VS 产气量/mL·g ⁻¹	TS 减少率/%	VS 减少率/%
1#	40750	390.0	783.1	37.0	50.9
2#	39320	376.3	762.5	36.5	49.3
3#	37370	357.6	747.2	32.8	47.8

1#样品总产气量最高,其反应后 TS、VS 减少的也最多,分别由 32.8% 和 47.8% 提高到了 37% 和 50.9%。这说明添加 GO 后,木质素被破坏的更完全,使纤维素、半纤维素裸露出来,更易于被厌氧菌消化,从而有更多的有机物被转化为生物气,增加了 TS、VS 减少率。

2.4 甲烷体积分数

生物气中甲烷体积分数的变化如图 2 所示,由此可知厌氧反应初期,生物气中的甲烷体积分数很低,为 20% 左右,随着实验的进行,甲烷体积分数逐渐上升,1#样品在第 12 天甲烷体积分数达到 75.5%,2#和 3#样品在第 15 天甲烷体积分数达到约 74.2%。随后,甲烷体积分数逐渐趋于稳定,保持在 55%~70% 之间。在整个厌氧消化过程中,1#和 2#样品的甲烷体积分数平均值都比 3#样品高,分别为 58.2%、54.4% 和 53.7%。

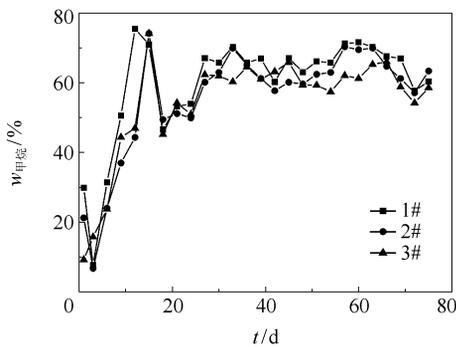


图2 厌氧消化生物气中甲烷体积分数变化

Fig.2 Variation of methane volume fraction of samples

3 结论

(1) 在 2% NaOH 中添加 GO 能够缩短达到产气高峰的时间,1#和 2#预处理样品 T_{80} 时间分别为 31 d 和 34 d,比 3#预处理样品缩短了 5 d 和 2 d。

(2) 1#、2#样品总产气量均较 3#样品有明显提高,其中 1#样品总产气量为 40750 mL,是 3#样品的 1.1 倍,其反应后 TS、VS 减少的也最多,分别由 32.8% 和 47.8% 提高到了 37% 和 50.9%。

(3) VS 减少率和单位 VS 产气量都较 3#样品有明显的提高,1#和 2#样品单位 VS 产气量为 390 mL/g 和 376.3 mL/g,分别比 3#样品提高了 9.1% 和 5.2%;消化单位 VS 产气量为 783.1 mL/g 和 762.5 mL/g,比 3#样品提高了 4.8% 和 2.0%。

参考文献:

- [1] Luo Q M, Li X J, Zhu B N, et al. Anaerobic biogasification of NaOH-treated corn stalk [J]. Transactions of CSAE, 2005, 21(2): 111-115.
- [2] Zheng M X, Li X J, Li L Q, et al. Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 5140-5145.
- [3] 李秀金, 郑明霞, 李来庆, 等. 氢氧化钠湿式固态常温处理提高玉米秸生物气产量的方法: 中国, 200810224492.7 [P]. 2008-10-17.
Li X J, Zheng M X, Li L Q, et al. The method of enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet solid-state NaOH pretreatment: CN, 200810224492.7 [P]. 2008-10-17. (in Chinese)
- [4] 万小红, 陈克利. 蒸煮添加剂在碱法制浆中的应用进展[J]. 江苏造纸, 2007, 3: 5-12.
Wan X H, Chen K L. Application and research development of cooking additive in soda pulping process [J]. Jiangsu Pulp and Paper, 2007, 3: 5-12. (in Chinese)
- [5] 冯改灵, 朱雁, 谢青, 等. 绿氧助剂在麦草碱法蒸煮工艺中应用的初步探讨[J]. 平原大学学报, 2002, 19(2): 16-17.
Feng G L, Zhu Y, Xie Q, et al. Applied explored of green oxygen auxiliaries in technology of braising with basic straw [J]. Journal of Pingyuan University, 2002, 19(2): 16-17. (in Chinese)
- [6] 任涛, 林素琼, 刘书钗. 用棉短绒烧碱绿氧法抄造卫生纸的研究[J]. 西南造纸, 2004, 33(4): 16-17.
Ren T, Lin S Q, Liu S C. The study on producing toilet paper in soda-green oxygen pulping process with cotton linter [J]. South West Pulp and Paper, 2004, 33(4): 16-17. (in Chinese)

- [7] 邱玉桂, 王洪涛, 张莉. 亚铵:绿氧法蔗渣浆的氧气漂白[J]. 造纸化学品, 1999(2): 12 - 15.
Qiu Y G, Wang H T, Zhang L. Oxygen bleaching of bagasse by ammonium: green oxygen [J]. Paper Chemicals, 1999(2): 12 - 15. (in Chinese)
- [8] Zhang R H, Zhang Z Q. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system [J]. Biore-source Technology, 1999, 68(3): 235 - 245.
- [9] 牛华. 绿氧[J]. 国际造纸, 1998, 17(2/3): 47.
Niu H. Green oxygen [J]. World Pulp and Paper, 1998, 17(2/3): 47. (in Chinese)
- [10] 李正国, 胡志琼, 王蓉, 等. 芦苇绿氧——烧碱法制浆工艺研究[J]. 中华纸业, 1999, 3: 65 - 66.
Li Z G, Hu Z Q, Wang R, et al. Study on green oxygen-soda pulping process of reed [J]. China Pulp & Paper Industry, 1999, 3: 65 - 66. (in Chinese)
- [11] 唐琿军, 安显慧, 于钢. 绿氧在碱法阔叶木蒸煮中应用的初步探讨[J]. 造纸化学品, 2005(6): 26 - 28.
Tang H J, An X H, Yu G. Application of green oxygen in alkaline pulping of hardwoods [J]. Paper Chemicals, 2005(6): 26 - 28. (in Chinese)
- [12] 罗庆明. 作物秸秆高效厌氧生物气化技术研究[D]. 北京: 北京化工大学化学工程学院, 2005.
Luo Q M. High-efficiency anaerobic biogasification of corn stalk [D]. Beijing: College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, 2005. (in Chinese)

Anaerobic biogasification performance of corn stalk pretreated by a combination of green oxygen and NaOH

WANG Ping¹ LI XiuJin¹ YUAN HaiRong^{1,2} PANG YunZhi¹

(1. Research Center for Resources and Environment, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Planting Industry Service Centre of Yanqing County of Beijing Municipality, Beijing 102100, China)

Abstract: Green oxygen (GO) and NaOH have been used in combination to treat corn stalk. The biogasification performance of corn stalk pretreated by different amounts of GO and NaOH was investigated. The results showed that the gas production peak appeared earlier for the treated corn stalk. Values of the technical digestion time T_{80} (the time to reach 80% of the maximal production) were 31 days and 34 days for the corn stalks treated by 0.05% GO + 2% NaOH (1#) and 0.1% GO + 2% NaOH (2#), respectively; these are 5 days and 2 days shorter, respectively than the corresponding values for the corn stalk treated by 2% NaOH alone (3#). The total biogas production of samples 1# and 2# showed an obvious increase compared with that for sample 3#. Sample 1# afforded a total biogas production of 40750 mL, which was 1.1 times that of sample 3#. Sample 1# also showed the biggest reductions in total solids (TS) and volatile solids (VS), with the reductions of VS and TS being increased from 47.8% and 32.8% for sample 3# to 50.9% and 37.0%, respectively, for sample 1#. The results suggest that pretreatment by a combination of GO and NaOH is an effective method to improve the biodegradability and gas production rate of corn stalk.

Key words: corn stalk; green oxygen; anaerobic digestion