

玉米秸秆预处理对厌氧发酵制氢影响的研究

曾召刚¹, 孙学习^{1,2}, 李 涛¹, 任保增¹, 樊耀亭¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 中州大学 化工食品学院, 河南 郑州 450044)

摘要: 为提高玉米秸秆的产氢能力, 实验研究了蒸汽爆破预处理、硫酸预处理、氢氧化钠预处理、盐酸预处理和酸化(碱化)气爆预处理 5 种预处理方法对玉米秸秆发酵产氢能力的影响。结果表明, 预处理可以将秸秆中相当一部分纤维素和半纤维素水解生成还原糖, 其中质量分数为 0.8% 的 H₂SO₄ 酸化汽爆预处理对秸秆的水解效果最好。在固-液比 1:10、H₂SO₄ 质量分数 0.8%、保持微沸状态 30 min 的处理条件下, 秸秆的糖含量达到最大值 24.57%, 最大氢气产量为 141 mL/g。

关键词: 玉米秸秆; 预处理; 发酵; 生物制氢

中图分类号: S216.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2010)02-0059-03

Study on the impact of corn straw pretreatment on anaerobic fermentation for hydrogen

ZENG Zhao-gang¹, SUN Xue-xi^{1,2}, LI Tao¹, REN Bao-zeng¹, FAN Yao-ting¹,

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Chemical Engineering and food, Zhongzhou University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Five different pretreatment methods including steam explosion pretreatment, H₂SO₄ pretreatment, NaOH pretreatment, HCl pretreatment and mixed pretreatment were tested to improve bio-hydrogen production from corn stalk. The experiments showed that a considerable portion of cellulose and hemicelluloses in straw could be hydrolyzed and be converted to reducing sugar by the pretreatments, the best hydrolytic result of straw was attained by 0.8% H₂SO₄ mixed with steam explosion pretreatment. A maximum rate of 23.76% of reducing sugars recovery was obtained at optimum boiling time of 18 min, sulfuric acid of 0.8% (mass fraction), liquid-solid ratio of 10 and retention time of 30 min, and the maximum hydrogen production potential of corn straw was 140.79 ml/g.

Key words: corn straw; pretreatment; fermentation; bio-hydrogen production

0 引言

利用生物质固体废弃物厌氧发酵制氢是一项利用微生物的生理代谢作用分解有机物从而产生氢气的生物技术。它可以有效地利用生物质能源, 减少农业废弃物对环境的污染, 因此已成为可再生能源领域的一个研究热点^[1]。由于其使用的原料低廉, 生产过程清洁、节能且不消耗化石资源, 越来越受到人们的关注^[2]。我国的生物质原料

十分丰富, 仅生物秸秆年产量就约达 7 亿 t, 其中玉米秸秆约占 35%, 为我国解决能源和环境问题提供了巨大的资源。但是玉米秸秆结构复杂, 半纤维素和纤维素不但被木质素包裹, 而且半纤维素部分共价还与木质素结合、纤维素具有高度有序晶体结构, 因此, 必须经过预处理。不同的预处理方法由于其作用原理不同, 对玉米秸秆的降解效果和产氢能力产生不同的影响^[3]。本文选取几种

收稿日期: 2009-11-05。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB220005); 国家自然科学基金项目(20871106)。

作者简介: 曾召刚(1983-), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事生物质厌氧发酵等方面的研究工作。

E-mail: zenggang131421@163.com

通讯作者: 任保增(1962-), 男, 河南新野人, 博士, 教授, 博导, 主要从事化工热力学与生物质可再生能源方面的研究工作。

E-mail: renbz@zzu.edu.cn

具有代表性的预处理方法, 研究其对玉米秸秆发酵产氢能力的影响。

1 材料与与方法

1.1 玉米秸秆的来源及预处理

玉米秸秆采自郑州北郊农田。先将自然风干的玉米秸秆切成 3~5 cm, 然后利用植物粉碎机将这些小段粉碎成 30~60 目的粉末, 再进行预处理。

(1) 蒸汽爆破预处理

在 2.5 MPa 的压力下, 用蒸汽将玉米秸秆加热到 150 ℃, 维持 5 min, 然后瞬间减至常压, 以固液比 1:10 (秸秆粉末与水溶液的比例) 混合, 用电炉加热, 保持微沸状态 30 min。

(2) 酸(碱)预处理

配制质量分数为 0.1%、0.2%、0.5%、0.8%、1.0% 的 H₂SO₄、NaOH、HCL 溶液, 固液比为 1:10, 室温浸泡 2 h, 用电炉加热, 保持微沸状态 30 min, 冷却后调节 pH 至中性。

(3) 酸化(碱化)汽爆预处理

将高温、高压下蒸汽爆破的玉米秸秆与质量分数为 0.1%、0.2%、0.5%、0.8%、1.0% 的 H₂SO₄、HCL、NaOH 溶液以固液比 1:10 混合, 室温浸泡 2 h; 用电炉加热, 保持微沸状态 30 min, 冷却后调节 pH 至中性。

1.2 预处理的原理

(1) 酸法预处理的原理

通过酸降解使纤维素的平均聚合度下降, 内部表面积增加, 结晶度下降, 从而破坏木质素保护层, 达到降解纤维素的目的。

(2) 碱法预处理的原理

利用碱液对半纤维素中木糖及木质素等物质相互联结的点进行皂化, 随着木质素的移除, 物料的孔隙率和渗透性就会不断增大^[4], 从而导致内部表面积增加、聚合度降低、结晶度下降、木质素和碳水化合物之间化学键断裂, 破坏木质素结构。

(3) 蒸汽爆破预处理的原理

玉米秸秆在高温、高压蒸汽中蒸煮, 使高压蒸汽渗透到物料内的空隙, 水解半纤维素, 同时使木质素软化, 并部分降解。然后突然减压, 使物料内的气相介质在喷出瞬间急速膨胀, 同时物料内的高温液态水迅速暴沸形成闪蒸, 造成纤维素晶体和纤维束的爆裂, 使物料从胞间层分离成单个纤维细胞^{[5]~[6]}, 造成木质素和纤维素分离。

1.3 实验仪器

实验仪器包括恒温摇床、气体流量计、微电脑 pH 计、植物粉碎机、气相色谱仪。

1.4 测定方法

采用 GC9900 气相色谱仪测定发酵气体成分^[7]; 采用 DNS 法, 测秸秆预处理后还原糖含量; 秸秆中纤维素和半纤维素含量测定方法参照文献^[8]。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度 HCL 预处理与 HCL 酸化汽爆预处理的效果比较

从图 1 可看出在不同浓度的 HCL 溶液中, 质量分数为 0.2% 的 HCL 处理玉米秸秆效果最好。在该浓度下直接酸化预处理法每克秸秆氢气产量为 104 ml, 预处理后还原糖产率为 13.15%; 而通过酸化汽爆处理, 每克秸秆的氢气产量达到 133 ml, 预处理后还原糖产率为 21.25%。

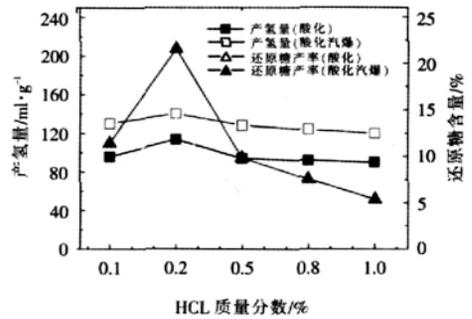


图 1 不同浓度 HCL 预处理与盐酸酸化汽爆预处理的效果比较

Fig.1 Comparison of different concentrations of HCL pretreatment and HCL mixed with steam explosion pretreatment

2.2 不同浓度 H₂SO₄ 预处理与 H₂SO₄ 酸化汽爆预处理的效果比较

从图 2 可看出, 质量分数为 0.8% 的 H₂SO₄ 处

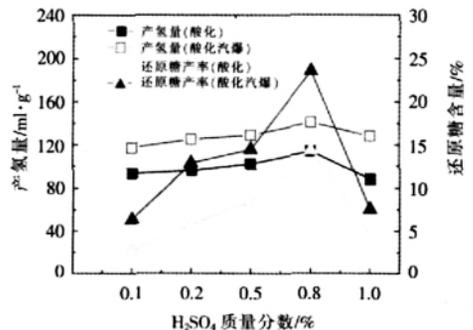


图 2 不同浓度 H₂SO₄ 预处理与硫酸酸化汽爆预处理的比较

Fig.2 Comparison of different concentrations of H₂SO₄ pretreatment and H₂SO₄ mixed with steam explosion pretreatment

理玉米秸秆效果最好。在该浓度下,直接酸化处理,每克秸秆的氢气产量达到 114 ml,预处理后还原糖产率为 14.39%;而经过酸化汽爆处理,每克秸秆的氢气产量达到 141 ml,预处理后还原糖产率为 24.57%。

2.3 不同浓度 NaOH 预处理与氢氧化钠碱化汽爆预处理的效果比较

从图 3 可看出,不同浓度的 NaOH 溶液预处理玉米秸秆,对氢气的产量影响不大,但对预处理后还原糖产率有较大影响。相较而言,质量分数为 1.0%的 NaOH 处理玉米秸秆效果最好。在该浓度下,直接碱化处理,每克秸秆的氢气产量为 100 ml,预处理后还原糖产率为 8.35%;而经过碱化汽爆处理,每克秸秆的氢气产量达到 130 ml,预处理后还原糖产率为 16.45%。

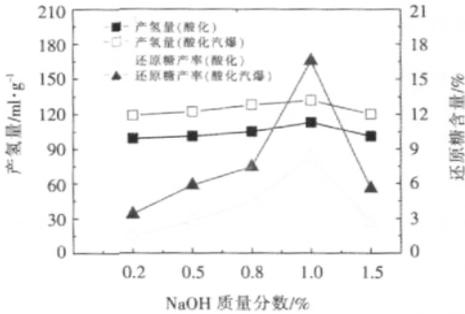


图 3 不同浓度 NaOH 预处理与氢氧化钠碱化汽爆预处理的效果比较

Fig.3 Comparison of different concentrations of NaOH pretreatment and NaOH mixed with steam explosion pretreatment

2.4 不同预处理方法的氢气产量和还原糖产率的比较

图 4 比较了不同预处理方法的氢气产量和还

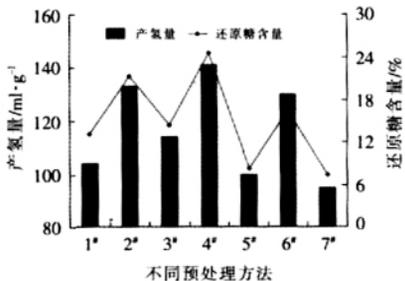


图 4 不同预处理方法的氢气产量和还原糖产率的比较
Fig.4 comparison of hydrogen production and reducing sugar yield for different pretreatment methods

1* 为 0.2% HCL 预处理;2* 为 0.2% HCL 酸化汽爆预处理;3* 为 0.8% H₂SO₄ 预处理;4* 为 0.8% H₂SO₄ 酸化汽爆预处理;5* 为 1.0% NaOH 预处理;6* 为 1.0% NaOH 碱化汽爆预处理;7* 为蒸汽爆破预处理

原糖产率。由图 4 可以看出,处理方法不同,玉米秸秆的氢气产量和还原糖含量都有较大的差异。

各种预处理方法的氢气产量和还原糖含量如表 1 所示。

表 1 各种预处理方法的氢气产量和还原糖含量
Table 1 The content of hydrogen production and reducing sugar with various pretreatment methods

序号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
氢气产量 ml/g	104	133	114	141	100	130	95
还原糖产率/%	13.15	21.25	14.39	24.57	8.35	16.45	7.45

从表中可以看出,处理效果依次是:4[#]>2[#]>6[#]>3[#]>1[#]>5[#]>7[#]。

3 结论

在以上的预处理方法中,酸化(碱化)汽爆预处理是最佳的预处理方式,其中尤以硫酸酸化汽爆预处理效果最好,4[#]预处理(即质量分数为 0.8%时,H₂SO₄酸化汽爆预处理)可以使每克秸秆的氢气产量达到 141ml,预处理后的还原糖产率达到了 24.57%。

参考文献:

- [1] BARRETO L, MAKIHIRA A, RIAHI K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28 (3): 2672284.
- [2] 左宜,左剑恶,张薇.利用有机厌氧发酵生物制氢的研究进展[J].*环境科学与技术*, 2004, 27(1): 97-99.
- [3] LI XIANG, WEI XIUYING, DONG RENJIE. A study of degradation efficiency of corn straw p retreated with different methods [J]. *Transact Ions of the CSAE*, 2006, 22(1): 110-116.
- [4] FANL T, GHARPURAYM M, LEE Y H. Cellulose hydrolysis biotechnology monographs [M]. Berlin: Springer, 1987.
- [5] 陈洪章,李佐虎.无污染秸秆汽爆新技术及其应用[J].*纤维素科学与技术*, 2002, 10(3): 47-52.
- [6] 罗鹏,刘忠.蒸汽爆破法预处理木质纤维原料的研究[J].*林业科技*, 2005, 30(3): 53-56.
- [7] 胡庆丽.玉米秸秆厌氧发酵生物制氢放大实验研究[D].河南:郑州大学,2007.
- [8] DU FY, ZHANG XY, WANG HX. Studies on quantitative assay and degradation law of lignocelluloses [J]. *Biotechnology*, 2004, 14(5): 46-48.