

生物质能源干式厌氧发酵预处理的研究进展

刘琪, 马兴元, 马君

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西西安 710021)

摘要: 秸秆干式厌氧发酵以农作物秸秆为原料, 在较小的规模和较少资本投入的条件下, 产生可以循环使用的生物质能。通过物理法、化学法、物理化学法、生物法等预处理方法, 可使后续发酵效率大大提高。本文论述了国内外生物质秸秆预处理技术的研究现状, 对各种预处理方法的优缺点进行了分析与讨论, 并对生物质秸秆预处理技术用于厌氧发酵的前景进行了展望。

关键词: 秸秆; 干式厌氧发酵; 预处理; 纤维素; 半纤维素

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2011)04-0005-05

THE RESEARCH PROGRESS OF BIOMASS ENERGY DRY ANAEROBIC DIGESTION PRETREATMENT

LIU Qi, MA Xing-yuan, MA Jun

(College of Resource & Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xian City, Shanxi Province, 710021, China)

Abstract: Straw dry anaerobic fermentation technology could produce the recycle biomass energy with the small scale and less capital investment. According to Physical method, chemical method and physical and chemical method, biological method pretreatment methods, follow-up fermentation efficiency can be greatly improved. This paper has discussed the research development of biomass straw preprocessing technologies at home and abroad, analyzed and discussed the advantages and disadvantages of each pretreatment method and forecasted the prospect of anaerobic fermentation under biomass straw pretreatment technology.

Keywords: crop straw; dry-anaerobic fermentation; pretreatment; cellulose; hemicellulose

我国作为一个农业大国, 随着粮食产量的增加, 农作物秸秆年产量逐年上升, 目前我国每年秸秆产量大约有 7 亿多 t^[1]。传统上, 人们对大量的剩余秸秆往往进行直接焚烧或者随意堆放处理, 因而造成大气污染、火灾事故、堵塞交通等大量的社会、经济和生态问题^[2]。随着科技的不断发展, 人们对新能源的开发越来越重视, 秸秆中潜在的生物质能源得到人们的广泛关注。秸秆干式厌氧发酵

是以生物质秸秆作为原料 (总固体含量在 20%以上), 利用厌氧微生物将其分解为 CH₄ 和 CO₂ 等气体的清洁发酵工艺^[3]。在干式厌氧发酵中, 生物质秸秆中的纤维素、半纤维素等成分经预处理后生物降解率明显提高、发酵过程中生物气的产气量增大并且发酵后的残渣可直接用于农田或生产饲料, 实现了生物质秸秆的清洁化生产。预处理是干式厌氧发酵重要的步骤, 它是利用物理、化学或生物的方法, 将相互交联的木质素、纤维素和半纤维素分离, 有利于微生物对生物质秸秆的利用, 对后续发酵起决定性作用, 是干式厌氧发酵的限速步骤, 因此得到人们的广泛关注与研究。

收稿日期: 2011-04-06

基金项目: 咸阳市科技计划项目 (XK0909-9), 陕西省农产品加工技术研究院计划项目 (项目编号: NYY-090203), 陕西科技大学博士科研启动基金 (项目编号: BJ09-05), 陕西科技大学研究生创新基金。

1 生物质秸秆的组成

生物质秸秆是由大量的有机物、少量的无机物和水所组成。有机物的主要成分是由纤维素类和可溶性糖类组成的碳水化合物,此外还有少量的粗蛋白和粗脂肪。纤维素类物质是生物质秸秆细胞壁的主要成分,它包括纤维素、半纤维素和木质素等。纤维素在秸秆中含量丰富为40%~50%,它是由1 000~10 000个吡喃葡萄糖分子经 β -1,4糖苷键结合组成的直链多糖。半纤维素是戊糖、己糖和多糖醛酸及其甲酯的缩合物,其主要成分是戊聚糖,在秸秆的木质素部分含量较高^[4]。木质素是一类酚酸多聚体混合物,它是由苯丙烷及其衍生物为基本单位构成的高分子芳香醇,常与半纤维素、纤维素紧密结合在一起,化学特性十分稳定,极难被一般微生物分解,动物无法吸收利用。

2 预处理的方法

生物质秸秆的预处理方法主要有物理法、化学法、物理化学法和生物法等。

2.1 物理方法

物理预处理包括机械粉碎和研磨、微波处理、液态高温水处理等,该处理方式可增加厌氧微生物与基质的接触面积,并通过破坏细胞壁结构使秸秆更易于消化。

2.1.1 粉碎和研磨

粉碎和研磨可有效地破坏木质素和纤维素、半纤维素的连接,从而降低纤维素的结晶度,增加生物质秸秆的比表面积,有利于微生物分解利用。Muller^[5]通过研究机械破碎对底物厌氧发酵影响,发现生物质秸秆机械粉碎处理组的产气量比未处理组高出46%。Zhang Ruihong^[6]通过研磨、切碎两种物理预处理方法分别对稻草进行干式厌氧发酵研究,发现在秸秆粒径为10 mm时,研磨处理比粉碎处理在气产量上高出17.5%。但纤维素经球磨机粉碎以后结构不稳定,粉碎和球磨机械化程度较高,耗能较大,增加了生产成本

2.1.2 微波处理

微波为频率300MHz~300GHz、波长1 m~1 mm的电磁波,微波预处理生物质秸秆可使纤维素分子间的氢键发生变化,使其失去涨润性,提高了纤维素的反应活性,并且处理过程中糖化浓度增大。

侯丽丽等^[7]采用微波预处理秸秆,发现在基质浓度为7%,并且 H_2SO_4 浓度为2%、微波的功率为180 W的条件下,稻草预处理5 min得到最高单位能耗酶活增加量,并且羧甲基纤维素酶活、纤维蛋白酶A酶活分别比未处理的稻草发酵后所得酶活升高135.6%和82.7%。可见微波预处理增强了纤维素的反应灵活性,并且缩短了预处理的时间。朱圣东等^[8]利用微波和碱联合预处理稻草,稻草糖化的初始糖化速度升高,并且还原糖得率达到56.5%,表明微波有助于稻草的糖化过程。但在实际生产过程中微波预处理较高的能耗,制约了该法大规模工业推广。

2.1.3 液态高温水技术

液态高温水技术机理是利用高温液态蒸汽、水联用预处理纤维素物质,水蒸气可通过空隙渗透到物料内,使纤维素降解成可溶性糖,同时使木质素软化、降解,纤维的连结强度降低,纤维比表面积及孔隙结构提高。Mosier NS等^[9]对玉米秸秆粉末在流体化的沙浴中加热,发现在190℃加热15 min,90%纤维素被水解为葡萄糖。Kim TH等^[10]利用高温液态水技术对粉碎的玉米秸秆进行预处理,发现木质素的去除率达到75%~81%,实现了去除木质素的目的。

使用液态高温水技术进行预处理过程中不需要添加化学物质,即可使单糖的形成最低化,通过与湿法磨碎相结合,可提高了纤维素的降解速率,并降低运行成本。缺点是预处理中生物质秸秆的固体含量不得超过20%,并处理过程需要大量的水形成高流速,处理能耗较高,生产效率低。

2.2 化学法

常用的化学预处理方法有酸水解法、碱水解法、湿氧化法等,该处理方式可快速破坏生物质秸秆中木质素与纤维素、半纤维素的交联,进而缩短后续发酵反应的时间。

2.2.1 酸水解法

主要有浓酸水解和稀酸水解两种预处理方法。稀酸水解过程为多相水解反应,在0.5%~2%的硫酸浓度下,反应可持续几分钟到几小时。浓酸水解为单水相水解,纤维素首先在浓酸的作用下溶解,再在溶液中进行水解反应。

刘培旺^[11]等人研究化学试剂预处理秸秆时,发现预处理可以将秸秆中相当一部分纤维素、半纤维素水解成还原糖,并通过实验研究提出1%

的硫酸浓度对秸秆的水解效果最好。李岩等[12]通过研究稀酸水解玉米秸秆,发现在硫酸浓度为 1.0%、水解时间 1 h、底物浓度为 50~80 g/L 的情况下,玉米秸秆的水解得率为 24.6%,木糖得率为 77.1%,处理后的秸秆可直接用于发酵。Jun 等[13]通过采用高压釜反应器研究稀酸预处理玉米秸秆,发现硫酸浓度为 2%、反应温度 121 ℃、反应时间为 120 min 时,半纤维素的水解率可达到 90%,表明稀酸处理可以有效地水解半纤维素,从而使生物质能源得到充分利用。

稀酸水解可以破坏秸秆中纤维素的晶体结构,使秸秆变得疏松,缺点是容易产生大量的副产物;浓酸水解过程的优点是反应过程中,半纤维素和纤维素转化的糖大约有 90%可被回收,收率高,但浓硫酸腐蚀性强,对反应器装置要求较高,增加了工艺的复杂程度。

2.2.2 碱水解法

碱水解法的机理是利用碱破坏木质素的醚键,皂化连接半纤维素和木质素之间的酯键,从而削弱纤维素、半纤维素内部氢键的结合,使纤维素水解膨胀,结晶度降低,并且半纤维素在碱作用下溶解,有利于生物质秸秆的酶解。

NaOH 处理:NaOH 强脱除木质素的能力较强,它可降低木质素结晶度,使秸秆膨胀,表面积增大,具有明显预处理效果。高志坚[14]等通过对不同负荷率下玉米秸秆干式厌氧发酵的日产气量、累积产气量进行研究,发现玉米秸秆经 NaOH 化学预处理后,在中温条件下进行厌氧消化,相比未处理的秸秆其产气率有明显提高。Luo[15]等利用 NaOH 预处理秸秆纤维素和半纤维素,研究结果表明沼气产率提高 75%。

此方法的优点是稀 NaOH 对木质素含量较低的生物质秸秆预处理效果明显。缺点是碱水解的过程使大量的半纤维素分解,并且在后续处理中,需要大量的酸中和,运行成本较高。

氨化处理:氨溶于水后形成氢氧化氨,氢氧根离子破坏木质素和纤维素的镶嵌结构,使纤维素内部氢键结合变弱,纤维分子水解膨胀,并且氨与秸秆中的有机物发生氨解反应,在破坏木质素与多糖间酯键的同时,可形成铵盐。铵盐是一种非蛋白质氮化合物,是发酵产沼气微生物获得生长所必需的氮源,有利于生物质能源的利用。

吕贞龙等[16]通过对小麦秸秆氨化中尿素氮水

平进行研究,发现氨化处理使秸秆中粗蛋白含量提高 4%~6%,其中尿素水平为 5%时,秸秆氨化处理效果最显著。刘丹[17]通过研究化学处理对稻草的影响时,发现稻草秸秆经尿素预处理后,结构性多糖降解产物明显减少,并且构成半纤维素的木糖和阿拉伯糖也明显减少,说明尿素能部分溶解半纤维素。

氨化预处理对改变秸秆的形态结构效果显著,氨源一般为弱酸性,可引起碱化作用,提高秸秆的降解率。缺点是在一定程度上造成氮损失,氨回收率降低。

2.2.3 湿氧化法

湿氧化法是由丹麦 Anne Belinda 提出,其原理是在加温加压条件下,氧气与水共同作用于秸秆的反应。生物质秸秆经湿氧化预处理时,纤维素遇碱发生膨胀,但保持原有骨架,形成碱化纤维素。木质素溶于碱液中与纤维素分离,酶可直接作用于纤维素使其发生水解,从而获得较多的可发酵性糖,用于后续发酵。

刘娇等[18]发现玉米秸秆经过湿氧化预处理后,其纤维素含量增加 4.5%,半纤维素和木质素含量分别减少 17.5%和 1.9%,说明湿氧化预处理有利酶水解纤维素,提高可发酵性糖得率,从而后续发酵反应。张强等[19]通过研究湿氧化预处理玉米秸秆,发现秸秆经预处理后,纤维素损失率低于 10%,并且回收率达到 95.87%。

湿氧化法的优点是易使纤维素与木质素分离,并得到较高纯度的纤维素,反应过程中副产物产生量较少。缺点是湿式氧化对木质素具有破坏作用,影响生物质秸秆高效能源化利用。

2.3 物理化学方法

物理化学法有蒸气爆破法、氨纤维爆破、超临界处理等预处理方法。

2.3.1 蒸气爆破法

蒸气爆破法是用蒸汽,将生物质秸秆加热至 200 ℃~240 ℃,在 0.69 MPa~4.83 MPa 的压力下,维持 30 s~20 min,将蒸汽经扩散作用渗透到生物质秸秆的细胞壁内,造成木质素的软化,然后迅速减压,造成纤维素晶体纤维束的爆裂,使木质素和纤维素分离。

宁欣强等[20]研究蒸汽爆破玉米秸秆对酶解还原糖产率的影响时,发现与未处理秸秆相比,汽爆处理后样品的还原糖产率提高了 97%,并且半纤

纤维素、可溶性物质质量分数减少,纤维素质量分数增加 29.7%。罗鹏等^[21]发现温度为 190 °C、停留时间为 2 min 的条件下,蒸汽爆破处理对麦草纤维素回收率最高,达到 57.6%,表明纤维素和半纤维素的溶解度提高,有利于酶的水解。

蒸气爆破法使秸秆原料中纤维素结晶度降低,纤维结构变得蓬松,有利于底物与酶分子接触,促进酶水解。缺点是反应过程中容易造成木糖损失,影响后续发酵产气量。

2.3.2 氨纤维爆破

氨纤维爆破预处理,就是采用液态氨在温度为 60 °C~100 °C、压强为 1 732 kPa ~2 069kPa 的条件下分解纤维素和半纤维素,当维持一定的时间后,迅速开阀释压,氨因压力突然降低蒸发进入生物质内,在外热作用下与纤维素上的部分羟基络合,而使纤维素发生膨胀^[22]。

杨盛茹等^[23]采用堆氨纤维爆对木质纤维秸秆进行预处理,发现氨纤维爆破预处理降低了纤维素的结晶度,使半纤维素发生解聚,木质素分解、游离,秸秆表面水解特性增加。Ming^[24]等发现玉米秸秆经氨纤维爆破预处理后,更易于微生物细胞生长,并且得出氨纤维爆破预处理的秸秆,其酶水解后总糖产量高达 80%,有利于后续厌氧发酵。氨纤维爆破预处理反应条件温和,对温度和压力的要求较低,并且反应结束后 98%的氨可以回收再利用,节约了生产成本,有利于工业化生产。缺点是在反应过程中,半纤维素不能彻底分解,需要添加半纤维酶辅助分解。

2.3.3 超临界水预处理

超临界水预处理是打破木质素对纤维素、半纤维素的包裹作用及纤维素的结晶结构,利用水中电离的氢离子将纤维素迅速催化水解为低聚糖,再将低聚糖水解为葡萄糖。但超临界条件下,生成的葡萄糖易分解成赤藓糖、糠醛等副产物,导致发酵产率难以提高。为解决这一瓶颈,有学者提出超临界亚临界组合工艺,在亚临界条件下葡萄糖的分解速率下降,可以将秸秆首先在超临界状态下分解产生低聚糖,然后在亚临界条件下继续水解成葡萄糖,从而解决了发酵产率低的难题。

阳金龙等^[25]发现玉米秸秆在 388 °C超临界水中反应 21 s 后,低聚糖转化率为 24.1%,低聚糖达到最佳分解率。赵岩等^[26]发现超临界条件下,在较短反应时间内,低聚糖和六碳糖转化率出现峰

值,而后随反应时间的延长快速下降,并且固液比对于低聚糖和六碳糖转化也有显著影响。

超临界预处理优点是超临界水溶剂化能力强,电离程度比常温下高,生物质秸秆中纤维素可以迅速溶解,与木质素完全分离。但超临界状态下,发酵糖转化率较低,反应条件较难控制,影响后续发酵反应的进行。

2.4 生物法

生物预处理就是利用可降解木质纤维素的微生物对秸秆进行发酵,将秸秆中的木质纤维素降解成微生物容易利用的物质,从而缩短厌氧发酵时间、提高干物质消化率和产气率。白腐菌是目前研究得最为广泛的木质素降解菌种,大量的研究表明,白腐菌是降解秸秆木质素类化合物能力最强的微生物^[27]。经白腐菌预处理后的秸秆其发酵的时间可大大缩短,可以很好的提高甲烷转化率,有效接近秸秆的理论产气率。

杨玉楠^[28]等发现秸秆经白腐菌预处理后,木质素含量降低,甲烷转化率为 47.63%,当继续发酵时甲烷转化率升高 11.09%,大大缩短了厌氧发酵周期,提高了甲烷转化效率。此外,也有实验研究表明,白腐菌对生物质秸秆具有很好的降解作用,刘庆玉^[29]通过对白腐菌降解玉米秸秆进行优化,发现白腐菌在以 4 层纱布、吐温 80 为活性剂,经过 20 d 的培养,木质素降解率达到 47.29%。

生物预处理的优点是反应体条件温和,对木质素的降解具有专一性,反应过程能耗较低,对环境产生污染较少,但木质素分解酶的酶活力较低并易失活,反应时间较长。

3 结语

秸秆干式厌氧发酵技术减少了资源浪费和环境污染,合理有效地开发和利用农作物秸秆资源,已被越来越多学者关注研究。预处理作为干式厌氧发酵技术关键步骤也成为人们关注的焦点。传统的机械、化学处理技术能耗大,对设备要求高,后续处理繁琐并对环境造成一定的污染;氨纤维爆破预处理具有反应条件温和,对温度和压力的要求较低等优点,并且氨可以回收再利用,节约了生产成本,有利于工业化生产,是很有发展的与处理技术;生物预处理具有技术专一降解性强,能耗低,无污染等优点,随着生物技术和基因工程的对菌种和酶活力的不断改进,生物预处理技术将会

是今后生物质秸秆预处理的发展趋势。

参考文献

- [1]何荣玉,闫志英,刘晓风,等. 秸秆干发酵沼气增产研究[J]. 应用与环境生物学报,2007,13(4):583~585.
- [2]董佑福,侯方安.重新认识秸秆发展秸秆循环经济[J]. 当代农机,2007(9):14~15.
- [3]李想,赵立欣,等.农业废弃物资源化利用新方向—沼气干发酵技术[J].中国沼气,2006,24(4):23~27.
- [4]王佳堃,朱素丽,刘建新,等. 预处理改变稻草亚细胞结构的化学基础[J]. 浙江大学学报(理学版),2006,33(4):424~427.
- [5]MULLUR C D,ABUORF M,NOVAK J T.The effect of mechanical shear on mesophilic anaerobic digestion [A].WEFTEC.76th Annual Conference & Exhibition[C].los Angeles:Water Environment Federation,2003.54~56.
- [6]Zhang Ruihong, Zhang Zhiqin. Biogasification of rice straw with an anerobic - phased solids digester system [J].Bioresource Technology, 1999,68:235~245.
- [7]侯丽丽,车程川,杨革,等.不同预处理方法对秸秆固态发酵产纤维素酶的影响[J].曲阜师范大学学报,2010,36(1):100~103.
- [8]朱圣东,吴元欣,喻子牛,等.微波预处理稻草糖化工艺研究林产化学与工业[J]. 林产化学与工业,2005,25(1):112~114.
- [9] Mosier NS, Hendrickson R brewer M et al. Industrial scale-up of pH-controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production [J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2005,125(2):772~971.
- [10] Kim TH, Lee YY. Fractionation of corn stover by hot-water and aqueous ammonia treatment. [J].bioresource Technology,2006,97(2):224~232.
- [11] 刘培旺,袁月祥等.秸秆的不同预处理方法对发酵产氢的影响[J].应用与环境生物学报,2009,15(1):125~129.
- [12]李岩,张晓东,孟祥梅等.玉米秸秆稀酸水解与水解液发酵的实验研究[J].现代化工,2008,28(2):352~356.
- [13] Jun Seok Kim, Lee Y Y, Robert W Torget Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high temperature conditions [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2001, 91 /93 (1~9):

331~340.

- [14]高志坚,杨懂艳,李秀金,等.化学与生物预处理对玉米秸生物气产量影响的初步比较研究[J].农业工程学报,2003,19(5):209~212.
- [15]Luo Q M, Li X J. Anaerobic Biogasification of NaOH treated Corn Stalk[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(2):111~115.
- [16]吕贞龙,陈后庆,尹召华.小麦秸秆氨化中尿素氮水平对其品质的影响[J]. 饲料工业,2007,28(23):26~28.
- [17]刘丹.化学处理对稻草超微结构和瘤胃微生物活力的影响[D].浙江:浙江大学,2004.
- [18]刘娇,宋公明,马丽娟,等.不同预处理方法对玉米秸秆水解糖化效果的影响[J].饲料工业,2008,29(1):31~32.
- [19]张强,殷涌光, Anders Thygesen,等.玉米秸秆湿氧化预处理同步糖化发酵酒精[J].农业工程学报,2010,26(9):292~295.
- [20]宁欣强,王远亮,曾国明,等.蒸汽爆破玉米秸秆提高酶解还原糖产率的研究[J].精细化工,2010,27(9):862~865.
- [21] 罗鹏,刘忠.蒸汽爆破预处理条件对麦草酶水解影响的研究[J].林业科技,2007,32(5):37~40.
- [22]Dale, B.E. Method for increasing the reactivity and digestibility of cellulose with ammonia[J]. US Patent, 1986, 4: 590.
- [23]杨盛茹,丁长河,王罗琳,等.氨纤维爆破法预处理木质纤维生物质原料[J].酿酒,2010,37(5):16~18.
- [24]Ming W Lau, Christa Gunawan and Bruce E Dale The impact of pretreatment on the fermentability of pretreated lignocellulose biomass: a comparative evaluation between ammonia fiber expansion and dilute acid pretreatment[J].Biotechnol Biofuels, 2009, 2: 30.
- [25]阳金龙,赵岩,陆文静,等.玉米秸秆超临界预处理与水解[J].清华大学学报(自然科学版),2010,50(9):1408~1411.
- [26] 赵岩,李冬,陆文静,等.纤维素超临界水预处理与水解研究[J].化学学报,2008,66(20):2295~2301.
- [27] Andre Ferraz, Jaime Rodriguez, Juanita Freer, et al. Biodegradation of Pinus radiata softwood by white- and brown-rot fungi[J]. World Journal Of Microbiology & Biotechnology, 2001, 17(1):31~34.
- [28]杨玉楠,陈亚松,等.利用白腐菌生物预处理强化秸秆发酵产甲烷研究[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1968~1971.
- [29]刘庆玉,陈志丽,张敏.白腐菌降解玉米秸秆条件的优化试验[J].农机化研究,2009,6(3):110~112.

(上接第 4 页)

- 原烟气脱硝研究[J].中山大学学报(自然科学版),2006,45(1):103~106.
- [21] Antonio Grossale, Isabella Nova, Enrico Tronconi. Study of a Fe-zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust after treatment [J]. Catalysis Today, 2008, 136(1):18~27.
- [22] 孙旭光,姚强,郭鲁阳.飞灰改性脱硝催化剂小型工业化试验研究[J].热力发电(基础研究),2006,10:24~29.
- [23] Zhongbiao Wu, Boqiong Jiang, Yue Liu, et al. Experiment study on a low-temperature SCR catalyst based on MnOx/TiO₂ prepared by sol-gel method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(3):

488~494.

- [24] 李云涛,毛宇杰,钟秦,等.SCR 催化剂的组成对脱硝性能的影响[J].燃料化学学报,2009,37(5):601~606.
- [25] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzlmann, et al. High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts. Part II: Fe-zeolite catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(1):48~56.
- [26] 朱崇兵,金保升,李锋,等.蜂窝状 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂脱硝性能的研究[J].中国电机工程学报,2007,27(29):45~50.