

稀盐酸预处理对稻草厌氧消化的影响

徐龙君¹ 安丽娜¹ 农丽薇¹ 陈 魏¹ 李 礼^{1,2}

(1. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400044;
2. 重庆市环境监测中心, 重庆 401147)

摘 要 为探明稀酸预处理对稻草厌氧消化的影响,采用不同浓度的稀盐酸溶液对稻草进行了浸泡预处理,并在完全混合厌氧消化条件下,研究了稻草厌氧发酵过程中的产气量、甲烷含量,发酵液中 COD、pH 值及挥发性脂肪酸(VFA)的变化情况。结果表明,增大稀盐酸溶液浓度会提高稻草厌氧消化反应的效果。分别经 4%、8% 和 12% 的稀盐酸溶液浸泡预处理后,稻草厌氧消化系统总产气量分别提高了 80.8%、110.8% 和 241.3%;甲烷含量分别提高了 8.2%、9.2% 和 11.7%;COD 去除率分别提高了 23.9%、39% 和 44%;挥发性固体(VS)去除率分别提高了 6.9%、12% 和 13.7%。

关键词 稀盐酸 预处理 稻草 厌氧消化

中图分类号 X712 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)03-0671-04

Effect of pretreatment of dilute hydrochloric acid on anaerobic digestion of rice straw

Xu Longjun¹ An Lina¹ Nong Liwei¹ Chen Wei¹ Li Li^{1,2}

(1. Key Laboratory for the Exploitation of Southwestern Resources and the Environmental Disaster Control Engineering,
Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China)

Abstract In order to investigate the effect of pretreatment of dilute acid on anaerobic digestion of rice straw the rice straw was anticipated with the different concentration hydrochloric acid solutions. The variations of biogas production, methane content, COD, pH and volatile fatty acid (VFA) were studied under the complete mixture anaerobic condition. The results showed that the concentration increase of the diluted hydrochloric acid solution can improve the effectiveness of anaerobic digestion for straw. After pretreatment with 4%, 8% and 12% of hydrochloric acid solution, the total gas production increased by 80.8%, 110.8% and 241.3%, respectively. Methane contents in gas increased by 8.2%, 9.2% and 11.7%, respectively. Removal rate of volatile solid (VS) increased by 6.9%, 12% and 13.7%, respectively and that of COD in digestion solution increased by 23.9%, 39% and 44%, respectively.

Key words dilute hydrochloric acid; pretreatment; rice straw; anaerobic digestion

我国是一个农业大国,秸秆资源非常丰富,每年仅稻草产量就达 1.8 亿 t^[1],因热值低、营养含量低不适于发电和用作饲料,绝大部分直接在田间焚烧或堆弃,导致严重的空气污染和资源浪费。稻草主要由木质素、半纤维素和纤维素组成,木质素对纤维原纤束的包埋作用以及纤维素本身的晶状结构使得木质纤维素酶水解糖化过程中酶的可及度降低,很难被微生物或酶水解,因此,必须通过预处理降解木质素并打破纤维素的晶状结构,使稻草中纤维素更易被酶或微生物接近,从而促进其水解或酶解,提高最终的生物气体产量^[2-6]。目前,多种不同方法被运用到木质纤维素的预处理,主要有蒸汽爆破^[7-8]、碱处理^[9-10]、碱性臭氧预处理^[11]、酸处理^[12]、酸-超声波预处理^[13]及热化学处理^[14]等,针对不同木质纤

维素采用不同预处理方法,对后续厌氧消化的改善效果则不同。作者前期研究了微量 Co、Ni 对稻草厌氧消化的影响,取得了很好的效果^[15]。本研究旨在通过对不同浓度稀盐酸预处理对稻草厌氧消化的影响,探讨稀酸浓度与稻草厌氧消化产气效果的关系。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验材料为干稻草,采自重庆郊区农村,人工切

基金项目:重庆市院士基金资助项目(2004-8260)

收稿日期:2010-01-27;修订日期:2010-02-12

作者简介:徐龙君(1963~),男,教授,主要从事环境保护和安全科学研究工作。E-mail: xulj@cqu.edu.cn

成不大于 2 cm 的小段。所用稻草的总固体(TS)、挥发性固体(VS)、总有机碳(TOC)和总氮(TN)含量分别为:88.05%、82.32%、38.69%和 0.75%^[15]。接种物为来源于沼气池并在自制的 300 L 厌氧发酵罐进行厌氧发酵驯化超过 10 个月的活性污泥。

1.2 实验装置

以 10 L 玻璃容器为发酵罐,置于玻璃恒温水浴箱中,加料后以橡皮塞密封,瓶塞设置温度计、取液管和导气管;水浴箱使用节点加热棒进行加热,使发酵罐内温度保持在 34~38℃^[16];采用排水集气法,以 10 L 玻璃容器装饱和食盐水收集气体^[17]。

1.3 实验方法

稀盐酸预处理方法:实验分为 A、B、C 和 D 4 组,各组发酵罐分装破碎后的干稻草 0.1 kg,依次分别用质量分数为 0%、4%、8% 和 12% 的稀盐酸溶液按 4 mL/g TS 的添加量常温浸泡 72 h 进行预处理。预处理完毕后,投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将各组实验物料的 pH 值调至 7。

各组按进料 $\text{TS} = \text{消化干物质质量} / (\text{总质量} + \text{加水量})$,加自来水将进料 TS 调至 8%;根据测定实验干稻草 C/N 为 51.59,加入尿素(C/N 为 0.43)将各组 C/N 调节至 25;加入 750 mL 的发酵液,充分摇匀;然后在 34~38℃ 恒温条件下进行完全混合厌氧消化。

1.4 测定方法

以 105~110℃ 烘干稻草至恒重后测定其 TS 含量;将 TS 测定过程中烘干至恒重的稻草置于管式炉中,以 600℃ 灼烧 1 h,前后质量差值的百分数即为 VS 含量;以 VS 质量的 0.47 倍^[18]确定总 TOC 含量;TN 含量采用凯氏定氮法测定;采用 PHS-3C 型 pH 计(傲乐科学仪器(上海)有限公司)及精密试纸测定 pH;采用蒸馏法测定 $\rho(\text{VFA})$;采用重铬酸钾氧化法测定 $\rho(\text{COD})$;每天定期用液体置换计量装置测定产气量,并用气相色谱法测集气瓶内气体成分。

2 结果与讨论

2.1 产气量与发酵时间的关系

图 1 描述了各组实验日产气量随时间变化的曲线。由图 1 可知,各组变化曲线均较为波动,B、C 和 D 3 组均在反应开始后第 2 天开始产气。D 组实验日产气量明显高于 B、C 2 组,在第 15 天到达峰值 1 500 mL,第 41 天停止产气,共计产气 40 d;B、C 2 组实验反应初期均出现一次产气中断,后分别在第 17 天和第 16 天达到峰值 958 mL 和 1 258 mL;B 组实验第 38 天中断产气 1 d,第 41 天停止产气,共计产气 38 d;C 组第 39 天停止产气,共计产气 38 d;A

组实验第 4 天才开始产气,随后变化曲线波动较为强烈,无明显产气高峰阶段,第 20 天达到峰值 742 mL,反应后期中断产气 3 d,第 40 天停止产气,共计产气 34 d。

以上结果表明,经稀盐酸预处理后,厌氧消化产气的速率、周期及稳定性均变好,产气量增加,这主要是由于稀盐酸浸泡预处理促使纤维素、半纤维素水解转化成了可溶性糖,在为厌氧消化菌群提供丰富基质的同时,在稻草秸秆内部形成许多孔穴,使稻草的结构变得疏松多孔,增加了反应结合点,使更多微生物菌群可以附着在稻草上,大大降低了厌氧消化系统负荷;且预处理的稀盐酸浓度越高,稻草结构越疏松,其厌氧分解效果越好,因此 D 组实验产气效果最好。

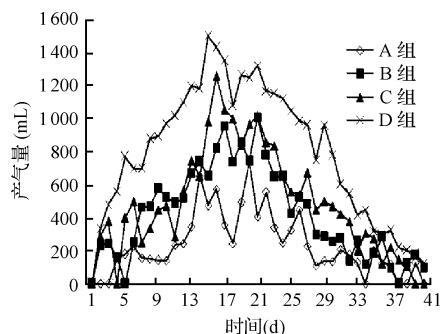


图 1 厌氧消化过程中各组日产气量随反应时间的变化

Fig.1 Temporal changes of daily biogas yield of four experiments in anaerobic digestion

2.2 发酵液中 COD 的变化

图 2 描述了各组实验渗滤液中 COD 随时间变化的曲线。由图 2 可知,B、C 和 D 3 组进料 COD 值(3 640、6 216 和 6 540 mg/L)都明显高于 A 组(2 080 mg/L),且稀盐酸浓度越高,其对稻草中半纤维素水解促进作用越强,进料 COD 值也越高。实验开始后各组 COD 值均呈先升后降趋势,D 组峰值最高(8 677 mg/L),降幅最大;B、C 组次之(B、C 2 组峰值均为 6 920 mg/L);A 组峰值最低(5 280 mg/L),降幅最为平缓。由于稀盐酸浸泡预处理促进了稻草纤维素、半纤维素的水解,使其内部可被微生物利用的有机物大量溶出,且反应初期可溶性有机物的溶出速度大于它被甲烷菌利用生成气体的速度,故反应初期各组 COD 值呈上升趋势;后期可溶性有机物的溶出速度不断减小,甲烷菌分解利用相对占优势,从而消化液中 COD 浓度呈下降趋势。

2.3 发酵液中 pH 值的变化

微生物正常发酵的 pH 值适应范围在 4~8.5 之间^[20]。图 3 描述了各组实验 pH 值随时间变化的曲线。由图 3 可知,厌氧消化液的 pH 值变化范围

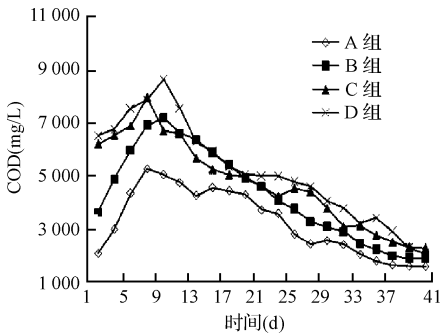


图 2 各组厌氧消化液中 COD 随时间的变化
Fig. 2 Temporal changes of COD in four anaerobic digestion liquors

为 5.2~7 之间,属于正常范围。反应开始后,经稀盐酸浸泡预处理的 B、C 和 D 3 组 pH 值下降较为迅速,到第 3 天均下降至 6.3 以下,B、C 2 组均在第 11 天达最低值 5.3,D 组在第 13 天达最低值 5.2;A 组在反应开始后 pH 值下降缓慢且不稳定,第 9 天出现略为回升的现象,在第 13 天达最低值 5.2,其后回升仍比较迟缓。

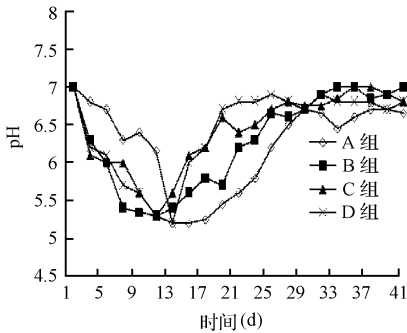


图 3 各组厌氧消化液中 pH 随时间的变化
Fig. 3 Temporal changes of pH in four anaerobic digestion liquors

从图 3 还可看出,反应初期 B、C 和 D 3 组实验发酵酸化现象明显,主要由于稀盐酸浸泡预处理后,稻草内部稳定结构被破坏,纤维素大量膨胀解体、结构分离,组织细胞的连接疏松,大大促进大分子物质的水解,进而导致消化系统 pH 值迅速下降。A 组实验由于未经预处理,稻草结构稳定,难于被降解,在初期的水解酸化阶段反应难以进行,导致 pH 值下降缓慢且不稳定,而后期存在明显的酸积累现象,表明 A 组实验整个厌氧消化过程不稳定,到反应后期仍未达到良好的动态平衡。

2.4 发酵液中 VFA 值的变化

图 4 描述了各组实验 VFA 随时间变化的曲线。由图 4 可知,反应开始后各组实验 VFA 值均呈先升后降的趋势,其中 C、D 2 组峰值较高,分别为 4 305 mg/L 和 3 948 mg/L;B 组次之,为 2 782.9 mg/L;A

组最低,仅为 1 890 mg/L。在到达峰值后,C、D 2 组 VFA 值稳定下降;B 组变化曲线则在反应中后期出现一定波动,VFA 值下降不甚平稳;A 组 VFA 值下降最为缓慢。B 组实验 VFA 峰值明显低于 C、D 2 组,表明预处理溶液中稀盐酸浓度越高,对有机物的水解溶出作用越强,对后续反应中厌氧消化菌群的激活作用也越强。A 组实验 VFA 峰值最低,且反应中后期产甲烷菌群对乙酸利用率不高,导致 A 组 VFA 值在到达峰值后的下降过程缓慢,出现酸积累,这表明未经预处理的稻草难以被降解,使得后续反应难以进行,导致整个厌氧反应过程被抑制。

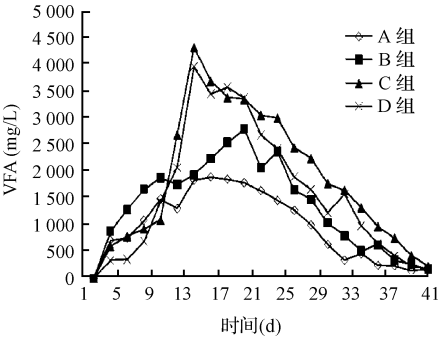


图 4 各组厌氧消化液中 VFA 随时间的变化
Fig. 4 Temporal changes of VFA in four anaerobic digestion liquors

2.5 厌氧消化结果

各组实验的厌氧消化产气结果如表 1 所示。可以看出,经稀盐酸预处理后,稻草厌氧消化的 COD 去除率、VS 去除率、总产气量及甲烷含量等 6 项指标均得到明显的提高。这表明稀盐酸预处理能够较大地提高厌氧消化产气效率、稻草中有机物的利用率,且均随稀盐酸浓度的升高而增大。此外,C 组实验相对 B 组而言,仅 COD 去除率显著提高,其余 5 项指标的提高不明显;D 组与 C 组相比各项指标均明显提高,这表明预处理采用的稀盐酸浓度越高,越有利于后续厌氧消化过程的优化,但浓度在 4%~8% 时稀盐酸预处理改善厌氧消化的效果不显著。在本实验中,浓度为 12% 的稀盐酸溶液预处理效果最佳。

表 1 厌氧消化结果				
Table 1	Results of anaerobic digestion			
	A	B	C	D
COD 去除率(%)	24.52	48.46	63.48	68.55
VS 去除率(%)	34.6	41.5	46.6	48.3
总产气量(mL)	9 553	17 270	20 138	32 607
甲烷含量(%)	42.3	50.5	51.5	54.0
mL (CH ₄)/g(VS)	49	106	126	214
mL (CH ₄)/g(稻草)	40.4	87.2	103.7	176

王许涛等^[7]用 3 MPa 的蒸气爆破预处理玉米秸秆后厌氧发酵最大产气量为 304.72 mL (产气量)/g(稻草),而 12% 的稀盐酸溶液预处理的产气量为 326.07 mL (产气量)/g(稻草),比前者产气量略高一点,但没有用高压蒸气处理,能耗低了很多。另外,12% 的稀盐酸溶液预处理的甲烷产率为 214 mL (CH_4)/g(VS),这与李东等^[21]用白腐预处理稻草后厌氧干式发酵的甲烷产率为 240 mL (CH_4)/g(VS)相比,甲烷产量相近,并且 2 种前处理方法较温和,对前处理反应容器要求和能耗较低。

3 结 论

(1)采用稀盐酸对稻草进行预处理,能够促进可溶性有机物的水解,从而降低系统负荷,起到优化后续厌氧消化过程的作用。

(2)预处理采用的稀盐酸浓度越高,对后续厌氧消化反应的优化效果越佳;但浓度在 4%~8% 时稀盐酸预处理对厌氧消化系统改善效果不显著。分别经 4%、8% 和 12% 稀盐酸预处理后,稻草厌氧消化系统总产气量分别提高了 80.8%、110.8% 和 241.3%;甲烷含量分别提高了 8.2%、9.2% 和 11.7%;VS 去除率分别提高了 6.9%、12% 和 13.7%;COD 去除率分别提高了 23.9%、39% 和 44%。实验结果表明,增大稀盐酸溶液浓度会提高稻草厌氧消化反应的效果。

参 考 文 献

- [1] Cai Q. Y., Mo C. H., Wu Q. T., *et al.* Quantitative determination of organic priority pollutants in the composts of sewage sludge with rice straw by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, **2007**, A 1143(1-2):207-214
- [2] Li Zhu, Jonathan P. O., Vincent S. C., *et al.* Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(9):3817-3828
- [3] Fernandes T. V., Klaasse Bos G. J., Zeeman G., *et al.* Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, **2009**, 100(9):2575-2579
- [4] Saha B. C., Cotta M. A. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw. *Biotechnol. Prog.*, **2006**, 22(2):449-453
- [5] Saha B. C., Iten L. B., Cotta M. A., *et al.* Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*, **2005**, 40(12):3693-3700
- [6] Mosier N., Wyman C. E., Dale B., *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, **2005**, 96(6):673-686
- [7] 王许涛,张百良,宋安东,等. 蒸汽爆破技术在秸秆厌氧发酵中的应用. *农业工程学报*,**2008**,24(8):189-192
- [8] Yue Z. B., Liu R. H., Yu H. Q., *et al.* Enhanced anaerobic ruminal degradation of bulrush through steam explosion pretreatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,**2008**, 47(16):5899-5905
- [9] Fox M. H., Noike T., Ohki T. Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste. *Water Science and Technology*, **2003**, 48(4):77-84
- [10] 何艳峰,李秀金,方文杰,等. 氢氧化钠固态预处理对稻草中木素结构特性的影响. *环境科学学报*,**2008**,28(3):534-539
- [11] 李辉勇,黄可龙,金密,等. 碱性臭氧预处理对稻草秸秆酶水解的影响. *化学与生物工程*,**2009**,26(10):60-62
- [12] 何品晶,方文娟,吕凡,等. 乙酸常温预处理对木质纤维素厌氧消化的影响. *中国环境科学*,**2008**,28(12):1116-1121
- [13] 康广博,袁兴中,曾光明,等. 酸-超声波预处理及糖化水解稻草研究. *农业环境科学学报*,**2009**,28(2):375-379
- [14] 王昊,王洪涛. 碱热水解改善杨树落叶厌氧消化性能的研究. *中国环境科学*,**2009**,29(2):181-185
- [15] 农丽薇. 微量 Co、Ni 对稻草厌氧消化的影响研究. 重庆:重庆大学硕士学位论文,**2008**
- [16] 周晓俭. 厌氧发酵系统温度的选择和热量平衡. *环境科学研究*,**1992**,5(1):30-35
- [17] 兰劲涛. 影响有机固体废弃物厌氧成气因素的研究. 重庆:重庆大学硕士学位论文,**2005**
- [18] Wang Z., Banks C. J. Accelerated hydrolysis and acidification of municipal solid waste (MSW) in a flushing anaerobic bioreactor using treated leachate recirculation. *Waste Management and Research*, **2000**, 18(3):215-223
- [19] 美国公共卫生协会. 宋仁元,张亚杰,王维一,等译. 水和废水标准检验法(第 15 版). 北京:中国建筑工业出版社,**1985**
- [20] Hwang M. H., Jang N. J., Hyum S. H., *et al.* Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: The role of pH. *Journal of Biotechnology*, **2008**, 111(3):297-309
- [21] 李东,李连华,马隆龙,等. 华南地区稻草的厌氧干发酵制取沼气研究. *太阳能学报*,**2008**,29(6):756-760