

基于秸秆后发酵产沼气的一次发酵时间优化

陈广银^{1,2*}, 曹海南², 黄艳², 汪玉², 王静², 常志州³, 董金竹², 吴佩², 方彩霞^{1,2} (1.安徽省水土污染治理与修复工程实验室, 安徽 芜湖 241002; 2.安徽师范大学生态与环境学院, 安徽 芜湖 241002; 3.阜南县林海生态技术有限公司, 安徽 阜阳 236000)

摘要: 采用“一次发酵+NaOH处理+二次发酵”工艺,以稻秸为原料,研究一次发酵时间对稻秸沼气发酵的影响.结果表明,一次发酵后的稻秸仍有一定的产气能力,干物质(TS)产气量为28.11~50.73mL/g TS,产气量大小与一次发酵时间成反比;一次发酵后的稻秸经NaOH处理后,稻秸物质结构受到明显破坏,有机物大量溶出,稻秸浸提液COD、总氮、铵态氮和硝态氮浓度分别较未经NaOH处理的稻秸提高128.56%~213.62%、93.92%~110.59%、53.90%~73.78%和112.08%~188.98%;NaOH处理并不能破坏稻秸的骨架结构,但稻秸官能团相对含量发生变化,加剧了纤维素、半纤维素和木质素结构的破坏.将一次发酵15、25和35d的稻秸经NaOH处理后用于沼气发酵,产气量较相应的对照分别提高了77.37%、119.41%和159.94%,一次发酵时间越长NaOH处理促进秸秆产气的效果越好.实验结束时,一次发酵15、25和35d的稻秸总产气量分别为202.78、205.15、210.21mL/g TS,三者间差异不显著,但较对照(CK)显著提高了11.89%、13.20%、15.99%,发酵周期较CK分别增加了-12、-2、8d.综上所述,采用“一次发酵+NaOH处理+二次发酵”工艺时,一次发酵时间选择15d更合适.

关键词: 后发酵; 厌氧消化; 一次发酵时间; NaOH处理; 稻秸; 沼气

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)04-1780-08

Optimization of the first fermentation time based on biogas post-fermentation with rice straw. CHEN Guang-yin^{1,2*}, CAO Hai-nan², HUANG Yan², WANG Yu², WANG Jing², CHANG Zhi-zhou³, DONG Jin-zhu², WU Pei², FANG Cai-xia^{1,2} (1. Anhui Engineering Laboratory of Soil and Water Pollution Control and Remediation, Wuhu 241002, China; 2. School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China; 3. Funan Linhai Ecological Technology Co. Ltd, Fuyang 236000, China). *China Environmental Science*, 2022,42(4): 1780~1787

Abstract: To solve the problems of low chemical treatment efficiency and high treatment cost caused by entanglement of cellulose, hemicellulose and lignin in straw, the process of "first fermentation + NaOH treatment + secondary fermentation (PNS)" was adopted, and the effect of primary fermentation time on biogas production of straw was studied. The results indicated that the digested rice straw could still be used for biogas production with total solid (TS) biogas yield of 28.11~50.73mL/g TS, and the biogas yield was inversely proportional to first fermentation time. After the NaOH treatment, the material structure of digested rice straw was obviously damaged and a large amount of organic matter was leached out. The concentrations of COD, TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in the rice straw leachate were significantly increased by 128.56%~213.62%, 93.92%~110.59%, 53.90%~73.78% and 112.08%~188.98%, respectively, compared with those without NaOH treatment. NaOH treatment did not destroy the skeletal structure of digested rice straw, but changed the relative content of functional groups of digested rice straw, which intensified the destruction of cellulose, hemicellulose and lignin. After first fermentation of 15, 25, 35d and NaOH-treatment, the digested rice straw were reused for biogas production. The TS biogas production of digested rice straw were increased by 77.37%, 119.41% and 159.94%, respectively, compared with that under control treatment. The longer primary fermentation time, the better effect of promoting biogas production. After the experiment, the total biogas yield of rice straw of the treatment of primary fermentation time with 15, 25 and 35d were 202.78, 205.15 and 210.21mL/g TS, respectively, which were significantly increased by 11.89%, 13.20% and 15.99% compared with that of corresponding control, and the total fermentation time were extended by -12, -2 and 8days. In summary, when adopting the process of PNS, the primary fermentation time of 15d is suitable.

Key words: post-fermentation; anaerobic digestion; primary fermentation time; NaOH treatment; rice straw; biogas

我国农业生产每年产生各类农作物秸秆近10亿t^[1],通过厌氧消化技术将其转化为沼气、沼液和沼渣,实现秸秆碳氮资源的循环利用,符合循环农业的要求.秸秆的主要有机组成为纤维素、半纤维素和木质素,三者之和占秸秆有机物的80%~92%^[2],木质

素与纤维素和半纤维素互相缠绕,加之木质素在厌氧

收稿日期: 2021-09-24

基金项目: 安徽高校协同创新项目(GXXT-2019-010);安徽省自然科学基金资助项目(1808085ME132);安徽师范大学博士科研启动金资助项目(2017XJJ40);国家自然科学基金资助项目(21707001)

* 责任作者, 副研究员, xzcf2004@163.com

氧消化过程中不能被厌氧微生物分解破坏^[3],造成秸秆直接厌氧消化时生物转化率偏低,发酵周期较长^[4-5].因此,如何破坏秸秆的木质纤维结构成为提高秸秆厌氧生物转化率的关键.

预处理可破坏秸秆的木质纤维结构,提高秸秆的微生物可及度和生物可降解性,常用的预处理技术包括物理、化学、生物以及联合预处理等^[6-7].秸秆中纤维素、半纤维素与木质素互相缠绕,表面还可能含有一定量的淀粉、粗蛋白等,直接进行化学预处理时,秸秆中木质素以外的物质会消耗大量化学试剂,极大地降低了化学试剂的针对性和处理效率,增加了化学试剂用量和处理成本^[8];直接进行生物预处理,分解木质素的微生物将优先分解秸秆中的易分解物质,造成易分解有机物损失,降低了预处理效果^[9],故提出后处理的方式.后处理以经一次发酵后的固体残渣为原料,经物理、化学或生物处理后再次进行沼气发酵,该过程中物理、化学或生物处理称为后处理^[10].研究人员在后处理方面进行一些研究,发现 NaOH 预处理与后处理均可显著提高秸秆产气量,预处理与后处理秸秆产气量差异不显著,但后处理 NaOH 用量仅为预处理的 50%^[11].其它研究人员在 NaOH 溶液浓度^[12]、超声处理^[13]以及其它处理方式^[14]等方面进行了大量研究,均发现后处理提高了秸秆沼渣产气量.然而,现有关于后处理的处理对象均为一次发酵完全后的沼渣,尽管后处理提高了沼渣产气率,但该方式造成发酵周期大幅延长,增加了工程成本.不同一次发酵时间后的秸秆固体残渣的物质组成、木质纤维裸露程度以及干物质损失率不同,进而影响 NaOH 处理的 NaOH 用量、处理效果及处理效率.文献调研发现,开展物料一次发酵程度对后处理效果及物料总产气量的影响还未见研究报道.

本文以稻秸为原料,以 NaOH 处理为后处理技术,将不同一次发酵时间的稻秸经 NaOH 处理后再次沼气发酵,分析发酵前后稻秸物质损失、NaOH 处理前后稻秸物质结构变化以及稻秸产气情况等,研究一次发酵时间对稻秸“一次发酵+NaOH 处理+二次发酵”工艺产气效果及发酵周期的影响,优化稻秸一次发酵时间,以期为秸秆沼气工程提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 材料

稻秸取自安徽省芜湖市周边农田,经风干后剪切至 2~3cm 小段,于干燥阴凉处备用.稻秸干物质(TS)含量为 89.84%,挥发性固体(VS)含量为 83.36%,有机碳为 40.93%,全氮为 0.99%,纤维素、半纤维素和木质素含量分别为 28.64%、24.47%和 14.20%.接种物由秸秆中温厌氧发酵后的发酵液以猪粪为底物于(37±1)℃下驯化培养,pH 值、TS 和 VS 含量分别为 7.35、2.85%和 47.22%.

1.2 试验方法

试验分 3 个阶段,即一次发酵、NaOH 处理和二次发酵.

1.2.1 一次发酵 取 TS 质量 48g 的稻秸于总容积 1L 序批式厌氧消化装置内,加入接种物 400g,用蒸馏水将装置内发酵物总质量补充至 800g,混匀密封后于(37±1)℃下进行沼气发酵.一次发酵时间设置 15、25 和 35d,每组 12 个平行,取平均值进行分析.同时,采用一组稻秸直接厌氧消化为对照组(发酵过程中不做任何处理至完全不产气,CK),进行 3 个平行.

1.2.2 NaOH 处理 将一次发酵后的稻秸残渣人工挤压脱水后,加入 5%NaOH 溶液,混匀后于常温下反应 24h.NaOH 添加量等于稻秸残渣 TS 质量的 5%.将一次发酵 15、25 和 35d 的稻秸沼渣 NaOH 处理后标记为 T15、T25、T35,相应的对照(未经 NaOH 处理)标记为 T15_{CK}、T25_{CK} 和 T35_{CK}.取 NaOH 处理前后的稻秸沼渣浸提液进行理化指标分析.

1.2.3 二次发酵 取 NaOH 处理后的稻秸沼渣 42g(以 TS 计)于总容积 1L 序批式厌氧消化装置内,加入一次发酵后的沼液至发酵物总质量 700g(秸秆 TS 浓度为 6%),混匀密封后于(37±1)℃下进行沼气发酵.每个处理 3 个平行,取平均值进行分析.

1.3 测定指标及方法

稻秸浸提液总氮、氨氮、硝态氮以及 COD 的测定参照《水和废水监测分析方法》^[15];稻秸有机碳和全氮测定参照《土壤农化分析》^[16];纤维素、半纤维素和木质素采用范氏法(Van Soest)测定^[17];以排水(饱和 NaCl 溶液)集气法收集气体,每日测定产气量;105℃烘 24h 差重法测定 TS;VS 采用 550℃灼烧 4h 后差重法测定;将发酵前后的稻秸风干后粉碎,过 100 目筛后用于 FTIR(NEXUS 870FT,美国 Nicolet 公司)和 XRD(XTRA,美国 Thermo Fisher 公司)的测定.

1.4 数据处理

实验数据采用 Excel 2016 处理,绘图以及红外光谱图峰面积积分采用 Origin 2017,采用 SPSS 24.0 对实验结果进行统计分析,采用 Jade 6.0 用于 XRD 图谱拟合。

2 结果与分析

2.1 对稻秸产气的影响

实验产气的的数据包括两部分,即一次发酵和二次发酵。实验过程中各处理日产气量的结果见图 1。可以看出,一次发酵秸秆日产气量的变化总体呈先增加后降低趋势,在实验第 6d 产气达到最大,为 17.76mL/g TS,并在第 10d 再次出现一个高峰,之后逐渐下降,这与王振旗等^[18]的研究结果一致。从二次发酵产气的结果看,一次发酵后的秸秆残渣仍有一

定的产气能力,但日产气量不高,且日产气量与一次发酵时间成反比,即一次发酵时间越长,二次发酵日产气量越小;将一次发酵后的秸秆固体残渣经 NaOH 处理后再次沼气发酵,发酵初期 NaOH 处理组日产气量均低于相应的对照,这可能是 NaOH 处理破坏了稻秸的木质纤维结构,有机物大量水解溶出,有机酸快速积累,加之大量 Na^+ 的带入对产甲烷菌有一定的抑制作用^[19],之后日产气迅速升高,且显著高于未经 NaOH 处理的对照,T15、T25、T35 分别在 7,9,7d 日产气量达到最大,分别为 8.78,6.49,6.14mL/g TS,较相应的对照分别提高了 26.51%、38.28%、10.83%,表明 NaOH 处理较大程度地破坏了一次发酵后秸秆残渣中的木质纤维结构,有利于秸秆中易分解有机物沼气发酵。

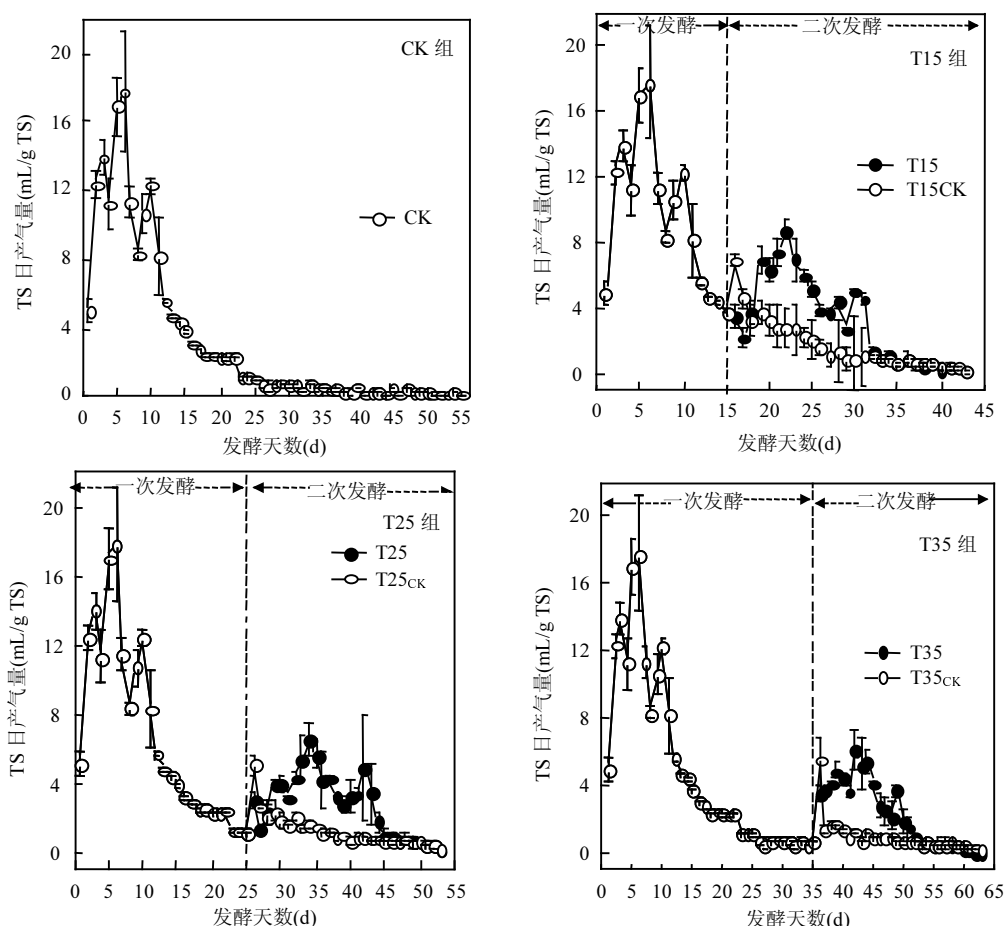


图 1 各处理日产气量的变化

Fig.1 Changes of daily biogas yield during the experiment

实验结束后,将一次发酵和二次发酵的发酵周期、TS 产气量以及各阶段产气占总产气量的比重汇总,结果见表 1。可以看出,一次发酵时间越长,一次发

酵后秸秆残渣的累积产气量越低,T15_{CK}、T25_{CK} 和 T35_{CK} 的 TS 产气量分别为 50.73,34.10 和 28.11mL/g TS;一次发酵后的秸秆残渣经 NaOH 处理后,其 TS

产气量均有不同幅度地增加,T15、T25 和 T35 较相应的对照分别提高了 77.37%、119.41%和 159.94%,一次发酵时间越长 NaOH 处理促进秸秆残渣产气的效果越好,即一次发酵越充分的秸秆残渣 NaOH 处理的效果越好,该结果印证了 NaOH 后处理的理论基础.从各阶段产气占总产气量的比重看,一次发酵产气是产气的主要来源,比重最低的 T15 也高达 72.40%,T35_{CK} 甚至达到 92.79%;NaOH 处理不同程度地提高了二次发酵产气占总产气的比重,提升幅度与一次发酵时间成正比.

表 1 各处理产气汇总
Table 1 Gas datas of each treatment after the experiment

处理	一次发酵			二次发酵			总计	
	周期 (d)	TS 产气量 (mL/g TS)	占总产量 百分比(%)	周期 (d)	TS 产气量 (mL/g TS)	占总产百分比 (%)	总周期 (d)	TS 产气量 (mL/g TS)
T15	15	146.8	72.40	28	89.98	27.60	43	202.78ab
T15 _{CK}	15	146.8	82.31	28	50.73	17.69	43	178.36d
T25	25	168.09	81.93	28	74.82	18.07	53	205.15a
T25 _{CK}	25	168.09	90.87	27	34.10	9.13	52	184.98cd
T35	35	174.86	83.18	28	73.07	16.82	63	210.21a
T35 _{CK}	35	174.86	92.79	26	28.11	7.21	61	188.45bc
CK							55	181.23d

注:小写字母表示在 $P<0.05$ 水平上的差异显著性,相同字母表示无显著差异,不同字母表示显著差异.

实验结束时,T15、T25、T35 秸秆 TS 总产气量分别为 202.78,205.15,210.21mL/g TS,三者间差异不显著,但均显著高于 CK,较 CK 分别提高了 11.89%、13.20%、15.99%,发酵周期较 CK 分别增加了 -12,-2,8d.对企业而言,原料产气率固然重要,但发酵周期同样重要.如果能够在不降低原料产气的前提下大幅缩短发酵周期,这将极大地提高装置处理效率和处理能力,降低企业运行成本,故选择一次发酵 15d 的方式.

2.2 NaOH 处理前后稻秸沼渣水浸提液理化特性变化

由 NaOH 处理前、后稻秸残渣水浸提液理化特性的结果(表 2)可以看出,NaOH 处理后各处理水浸提液各指标浓度均显著增加($P<0.05$),COD、总氮、氨氮和硝态氮浓度增加幅度分别为 128.56%~213.62%、93.92%~110.59%、53.90%~73.78%和 112.08%~188.98%,表明 NaOH 处理破坏了稻秸沼渣中蛋白质、氨基酸等含氮物的结构,其中的氮以硝态氮和铵态氮等形式释放出来^[20].稻秸沼渣的木质纤维结构受到破坏,被木质素和结晶态纤维包裹的水溶性有机物大量溶出,但一次发酵不同时间的处理间差异不显著.

表 2 NaOH 处理前后稻秸沼渣水浸提液理化特性的变化

Table 2 Changes of physica-chemical properties of water solution extracted from biogas residue of rice straw obtained before and after NaOH treatment

处理组	COD(mg/L)	总氮(mg/L)	氨氮(mg/L)	硝态氮(mg/L)
T15 _{CK}	6004.29±469.51 ^c	185.88±24.79 ^c	92.75±1.96 ^b	71.34±1.03 ^c
T15	18830.17±566.59 ^a	360.45±7.81 ^b	142.74±5.89 ^a	206.16±2.44 ^b
T25 _{CK}	7104.72±403.30 ^c	198.25±13.12 ^c	87.20±1.96 ^b	107.08±1.54 ^c
T25	16239.36±185.05 ^b	417.49±7.29 ^a	151.54±3.21 ^a	227.10±2.98 ^a
T35 _{CK}	6997.88±462.62 ^c	196.19±17.50 ^c	95.53±13.75 ^b	89.21±0.85 ^d
T35	17574.83±403.30 ^a	389.25±19.30 ^{ab}	153.85±9.82 ^a	233.44±3.50 ^a

注:小写字母表示在 $P<0.05$ 水平上的差异显著性,相同字母表示无显著差异,不同字母表示显著差异.

2.3 厌氧消化前后稻秸物质结构的变化

2.3.1 FTIR 谱图的变化 由发酵前后稻秸 FTIR 图(图 2)可以看出,各处理 FTIR 谱图的形状特征相似,

但指纹区(600~1800cm⁻¹)吸收峰的吸光度变化较大,表明稻秸的骨架结构并未受到明显破坏,但部分官能团含量发生了变化.1800~4000cm⁻¹波段是红外光

谱官能团区, $3350\sim 3450\text{cm}^{-1}$ 波段表示 $-\text{OH}$ 伸缩振动, 来源于碳水化合物、蛋白质、水分、酰胺化化合物的羟基吸收峰; $2850\sim 2922\text{cm}^{-1}$ 波段代表碳水化合物或脂肪族化合物中甲基 ($-\text{CH}_3$) 和亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 的不对称和对称拉伸峰^[11,20]. 实验结束后, 各处理在 $3350\sim 3450\text{cm}^{-1}$ 和 $2850\sim 2922\text{cm}^{-1}$ 波段峰强度均降低, 大小顺序均为: 稻秸>T25>CK>T35>T15, 表明厌氧消化后稻秸中纤维素的晶体结构受到破坏, 纤维素聚合体断裂, 导致纤维素分子内氢键减弱^[21], NaOH 处理加剧了这一过程, 以一次发酵 15d 的处理破坏程度最大.

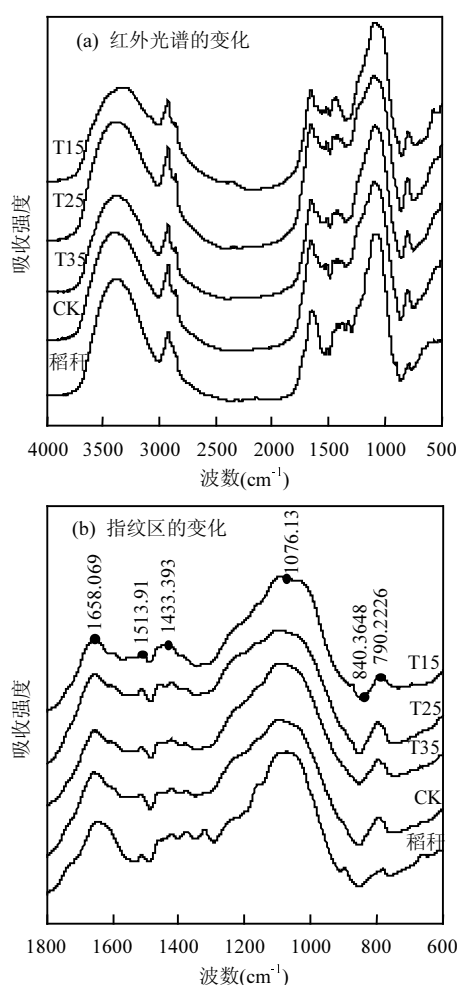


图2 发酵前后稻秸 FTIR 图变化

Fig.2 Changes of FTIR spectra of rice straw obtained before and after anaerobic fermentation

$1640\sim 1655\text{cm}^{-1}$ 是苯环上的 $-\text{C}=\text{C}-$ 和分子间或分子内形成氢键的羧酸中 $-\text{C}=\text{O}-$ 的伸缩振动吸收峰, $1502\sim 1515\text{cm}^{-1}$ 是木质素中苯环的骨架伸缩振动峰^[11], 各处理在 $1640\sim 1655\text{cm}^{-1}$ 和 $1502\sim 1515\text{cm}^{-1}$ 波

段吸收峰强度为: 稻秸>CK>T25>T35>T15, CK 峰强略低于稻秸, 而 NaOH 处理组峰强显著低于 CK, 表明厌氧微生物对木质素的破坏非常有限, 这与 Komilis 等^[3]的结果一致; NaOH 处理对破坏稻秸木质素结构效果较好, 以一次发酵 15d 后 NaOH 处理的效果最好. 1425cm^{-1} 和 1455cm^{-1} 是木质素和碳水化合物中 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动峰; $1420\sim 1430\text{cm}^{-1}$ 对应于羧酸盐、木质素的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动、 $-\text{COO}-$ 的对称振动; $1373\sim 1383\text{cm}^{-1}$ 是纤维素和半纤维素中 $-\text{C}-\text{H}$ 的变形振动峰; $1050\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处是木质素中与芳香环相连的 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和酰胺化化合物的特征吸收谱带, 各处理在这些波段的吸收峰强度均降低, 表明碱处理破坏了木质素与碳水化合物之间的氢键, 秸秆变得蓬松, 微生物可及度增加, 稻秸中的碳水化合物大量被分解^[11,22]. $785\sim 795\text{cm}^{-1}$ 处是 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动引起^[23], 各处理在该处吸收峰强度明显增强, 峰强度顺序为 T25>T15>T35>CK>稻秸, 表明厌氧消化后稻秸中的 Si 被释放出来, NaOH 处理加剧了这一过程.

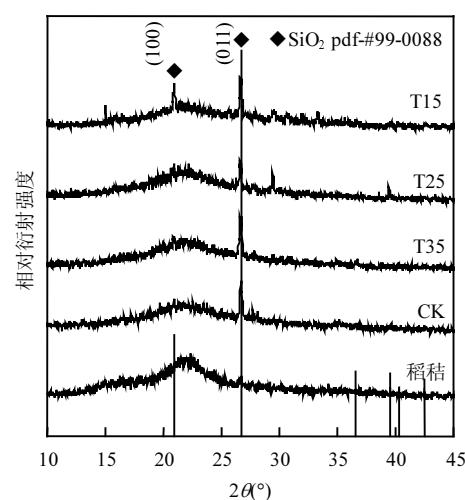


图3 实验前后稻秸 XRD 谱图变化

Fig.3 Changes of X-ray diffraction patterns of rice straw obtained before and after anaerobic fermentation

2.3.2 XRD 谱图的变化 由实验前、后稻秸 XRD 谱图的结果(图 3). 可以看出, 实验结束后, 稻秸 XRD 谱图变化较大. 与实验前相比, 各处理在 $2\theta=22^\circ$ 附近的衍射峰强度均明显减弱, 该处是 002 晶面的衍射峰, 单从图谱来说, 衍射峰越尖锐, 晶体结晶度越高^[24], CK、T35、T25 和 T15 分别从发酵前的 1116.67 下降至发酵后的 720.83、945.83、966.67 和 720.83, 表

明稻秸中结晶态纤维受到明显破坏.纤维素由结晶区和无定形区两部分组成,18°是纤维素无定形区的衍射峰^[25],CK、T35、T25 和 T15 在该处的衍射峰强度较实验前大幅降低了 26.70%、25.57%、25.00% 和 32.20%,表明实验后稻秸中纤维素的无定形区受到明显破坏.各处理中均以 T15 的纤维素结晶区和无定形区的破坏程度最大,这与表 2 中 COD 的结果一致.

除未处理的稻秸外,各处理均在 $2\theta=26.60^\circ$ 左右出现一个较强的峰,通过 pdf-#99-0088 标准比色卡比对,确认此处是 SiO_2 的衍射强度峰,各处理在该处的峰强度依次为 $\text{T35}>\text{T15}>\text{T25}>\text{CK}>\text{稻秸}$,表明实验后稻秸中的 Si 被释放出来,NaOH 处理加剧了这一过程,这与 FTIR 的结果一致.

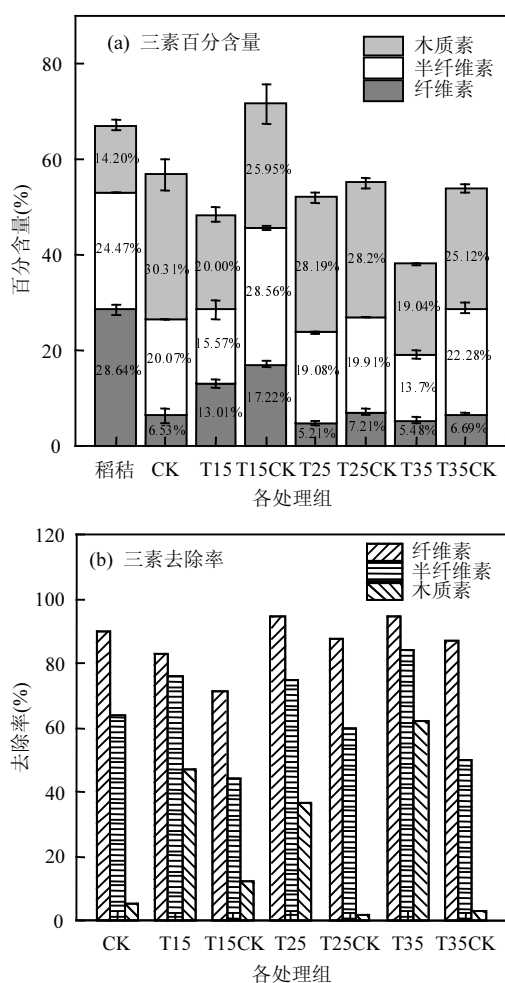


图4 实验前后各处理稻秸三素的变化

Fig.4 Changes of cellulose, hemicellulose and lignin of rice straw obtained before and after the experiment

OH·削弱纤维素和半纤维素之间的氢键及皂化半纤维素和木质素之间的酯键^[26],从而破坏物料的木质纤维结构.由实验前后稻秸三素含量的变化(图 4)可以看出,实验后各处理三素总量均大幅降低,从实验前的 32.31g 降低到实验后的 5.18~16.52g,且 NaOH 处理组低于相应的对照组,三素去除率为: $\text{T35}>\text{T25}>\text{T15}$,这与产气的结果一致,表明厌氧发酵极大地破坏了稻秸纤维素和半纤维素结构,NaOH 处理加剧了纤维素和木质素的破坏;实验后各处理纤维素和半纤维素去除率分别达 71.15%~94.59% 和 44.00%~84.18%,而木质素含量大幅增加了 25.42%~53.15%,各处理木质素去除率仅为 1.67%~12.32%,这是因为纤维素和半纤维素易被厌氧微生物分解,而木质素在厌氧条件下很难被分解,故其相对被浓缩,表现为含量增加^[3].T15、T25、T35 木质素去除率较对照分别提高 73.82%、95.43%、95.31%,表明 NaOH 处理大幅破坏了木质素结构,且一次发酵越充分,越有利于稻秸中木质素结构的破坏,这与表 1 中 T35 产气量最多的结果一致.

3 讨论

秸秆中纤维素、半纤维素与木质素互相缠绕的特点造成秸秆直接厌氧发酵产气率较低,经厌氧发酵后的固体残渣中仍含有数量可观的可被厌氧微生物利用的有机物.由于秸秆表面既有糖类、蛋白质等易分解和可分解有机物,也有不能被厌氧微生物分解利用的木质素、单宁等物质,造成秸秆直接化学处理时化学试剂的浪费和低效,增加了处理成本.由秸秆 NaOH 后处理的机理示意图(图 5)可以看出,经厌氧消化后的秸秆表面可被厌氧微生物分解的有机物大多被分解破坏,木质素和结晶态纤维裸露出来,提高了化学试剂的针对性和处理效率,加之发酵后秸秆的干物质质量大幅降低,减少了化学试剂用量.陈广银等^[11]比较了 NaOH 预处理与后处理对秸秆产气的影响,发现 NaOH 预处理与后处理秸秆产气量间差异不显著,但 NaOH 预处理易造成发酵前期系统酸化,NaOH 后处理不存在酸化问题,且 NaOH 用量大幅减少 50%.一次发酵时间不同,意味着秸秆中有机物被厌氧微生物分解的程度不同,秸秆中木质素和结晶态纤维的裸露程度不同,对 NaOH 处理的效率和效果影响也不同.从本文结果

2.3.3 稻秸三素含量的变化 NaOH 处理是通过

看,一次发酵时间越长,秸秆 NaOH 处理后二次发酵产气量增加幅度越大,说明一次发酵时间越长 NaOH 处理的效率越高,这印证了后处理的理论基础.从 XRD 的结果看,以一次发酵 15d 的秸秆经 NaOH 处理后二次沼气发酵后的固体残渣中纤维素结晶区和无定形区的破坏程度最大,即适当的一次发酵在去除秸秆表面易分解有机物、提高 NaOH 处理效率、利于二次发酵秸秆物质结构破坏和缩短发酵周期等方面均有较好的效果.一次发酵时间越长,秸秆表面可被厌氧微生物分解破坏的有机物被分解破坏的程度越高,木质素和结晶态纤维的裸露程度越高,进行 NaOH 处理时的效率越高,对提高秸秆产气的效果越好,但也造成发酵周期延长.秸秆沼气工程需同时考虑原料产气和原料停留时间两个因素,故并不是一次发酵时间越长越好.

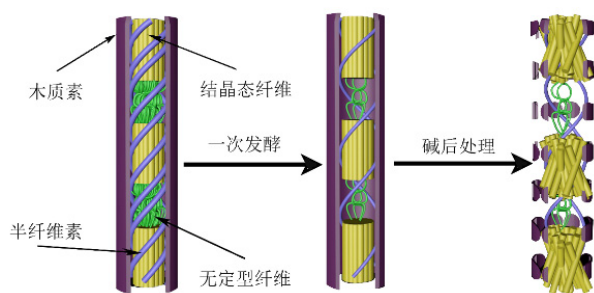


图5 秸秆 NaOH 后处理机理图

Fig.5 Mechanism diagram of NaOH post-treatment of crop straw

杜静等^[27]研究发现,秸秆发酵前 20d 累积产气量可达总产气量的 70%左右.在本实验中,一次发酵 15d 和 25d 的处理一次发酵产气量占总产气量的比值均在 80%以上,这可能与本实验用稻秸存放时间较久有关.陈广银等^[11]将当季的稻秸经一次发酵 56d 后经 NaOH 处理后二次发酵产沼气,一次发酵产气量占总产气量的比重为 72.34%,远低于本实验一次发酵 35d 的处理(83.18%),秸秆存放时间会影响秸秆中易分解有机物含量,进而影响产气速率和发酵周期.陈广银^[8]以互花米草为原料的研究结果表明,一次发酵方式也会影响一次发酵产气占总产气的比重.此外,本实验二次发酵稻秸 TS 产气量偏低,仅为 28.11~50.73mL/g TS,远低于本文前期以稻秸^[11]和互花米草^[8]研究的结果,这可能与原料的物质组成有关.尽管我国每年产生大量农作物秸秆,但由于

秸秆资源分布散、产生时间集中、收集运输成本较高等问题,给秸秆贮存带来了较大压力,秸秆沼气工程对贮存设施容量的要求较大,增加了一次性投资及运营成本.采用后处理的方式,将发酵后的秸秆沼渣经适当处理后再次作为沼气发酵原料,提高了秸秆产气率,减少了沼气工程秸秆贮存设施容量,且减少了化学试剂用量,降低了运行成本.考虑到二次发酵原料产气率较低,且几乎不存在系统酸化问题,可考虑二次发酵采用高固体或干式厌氧发酵方式,提高发酵装置容积产气和处理能力.

4 结论

4.1 采用“一次发酵+NaOH 处理+二次发酵”工艺技术可行,稻秸 TS 产气量较 CK 提高了 11.89%~15.99%,不同一次发酵时间的处理稻秸 TS 产气量间无显著差异,但显著影响发酵周期,一次发酵 15d 的处理可获得较高的产气量和较短的发酵周期,稻秸 TS 产气量较 CK 提高 11.89%,发酵周期缩短 12d.

4.2 NaOH 处理显著提高了一次发酵后稻秸残渣的产气量,TS 产气量较相应的对照分别提高了 77.37%~159.94%,一次发酵时间越长 NaOH 处理促进秸秆产气效果越好.

4.3 经两次厌氧发酵处理并不能破坏稻秸的骨架结构,但官能团相对含量发生变化,NaOH 处理强化了对稻秸纤维素和木质素的破坏,发酵后稻秸三素总量去除率为 T35>T25>T15.

4.4 从提高发酵装置处理能力的角度,建议采用“一次发酵 15d+5%NaOH 处理 24h+二次发酵”的工艺,更符合生产实际.

参考文献:

- [1] 孔军军,牛子一,于同金,等.水热预处理过程中 pH 值对玉米秸秆水解特性的影响 [J]. 中国造纸, 2020,39(11):30-36.
Kong J J, Niu Z Y, Yu T J, et al. Effect of pH value on hydrolysis performance of corn stover during hydrothermal pretreatment [J]. China Pulp & Paper, 2020,39(11):30-36.
- [2] 杨淑惠.植物纤维化学(第三版) [M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001:5-8.
Yang S H. Lignocellulosic chemistry (3rd ed.) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001:5-8.
- [3] Komilis D P, Ham R K. The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid wastes [J]. Waste Management, 2003,23(5): 419-423.
- [4] Hendriks A T W M, Zeeman G. Pretreatments to enhance the

- digestibility of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2009,100(1):10-18.
- [5] Zieliński M, Dębowski M, Kisiełowska M, et al. Comparison of ultrasonic and hydrothermal cavitation pretreatments of cattle manure mixed with straw wheat on fermentative biogas production [J]. *Springer Netherlands*, 2019,10(4):747-754.
- [6] Taherzadeh M, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2008,9(9):1621-1651.
- [7] Zheng Y, Zhao J, Xu F Q, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014,42:35-53.
- [8] 陈广银.互花米草厌氧发酵新工艺及其机理研究 [D]. 南京: 南京大学, 2010.
- Chen G Y. New anaerobic fermentation process of *Spartina Alterniflora* and its mechanism [D]. Nanjing: Nanjing University, 2010.
- [9] 陈广银,马慧娟,常志州,等.堆肥预处理温度控制促进麦秸厌氧发酵产沼气 [J]. *农业工程学报*, 2013,29(23):179-185.
- Chen G Y, Ma H J, Chang Z Z, et al. Promotion of biogas production of wheat straw by controlling composting pretreatment temperature [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013,29(23):179-185.
- [10] 罗 艳.互花米草沼渣二次发酵特性研究 [D]. 南京: 南京大学, 2011.
- Luo Y. Study of anaerobic digestion of *Spartina Alterniflora*'s biogas residue [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [11] 陈广银,郑 正,罗 艳,等.碱处理对秸秆厌氧消化的影响 [J]. *环境科学*, 2010,31(9):2208-2213.
- Chen G Y, Zheng Z, Luo Y, et al. Effect of alkaline treatment on anaerobic digestion of rice straw [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(9):2208-2213.
- [12] 罗 艳,陈广银,罗兴章,等. NaOH 溶液间歇式处理对互花米草厌氧发酵特性的影响 [J]. *环境科学学报*, 2010,30(10):2017-2021.
- Luo Y, Chen G Y, Luo XZ, et al. Effect of intermittent treatment with NaOH solution on anaerobic digestion with *Spartina alterniflora* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(10): 2017-2021.
- [13] Cesaro A, Velten S, Belgiorio V, et al. Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014,74:119-124.
- [14] Sambusiti C, Monlau F, Ficara E, et al. Comparison of various post-treatments for recovering methane from agricultural digestate [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015,137:359-365.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:254-284.
- State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002:254-284.
- [16] 鲍士旦.土壤农化分析 [M]. 北京:中国农业出版社, 2000:30-110.
- Bao S D. Analysis of soil agrochemistry [M]. Beijing: Beijing China Agricultural Press, 2000:30-110.
- [17] 杨 胜.饲料分析及饲料质量检测技术 [M]. 北京:北京农业大学出版社, 1983:58-63.
- Yang S. Feed analysis and quality test technology [M]. Beijing: Beijing Agricultural University Press, 1983:58-63.
- [18] 王振旗,张 敏,沈根祥,等.不同黄贮预处理对稻秆干法厌氧发酵特性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2021,40(4):894-901.
- Wang Z Q, Zhang M, Shen G X, et al. Effects of different yellow- storage pretreatments on the dry anaerobic digestion characteristics of rice straw [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021,40(4):894-901.
- [19] Yao Y Q, Zhou J Y, An L Z, et al. Role of soil in improving process performance and methane yield of anaerobic digestion with corn straw as substrate [J]. *Energy*, 2018,151:998-1006.
- [20] 李 轶,宫兴隆,郭敬阳,等.不同预处理玉米秸秆对猪粪厌氧发酵重金属钝化效果 [J]. *农业工程学报*, 2020,36(11):254-260.
- Li Y, Gong X L, Guo J Y, et al. Effects of various pretreated maize stovers on the passivation of cadmium by anaerobic fermentation of pig manure [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020,36(11):254-260.
- [21] 梁越敢,郑 正,汪龙眠,等.干发酵对稻草结构及产沼气的的影响 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(3):417-422.
- Liang Y G, Zheng Z, Wang L M, et al. Effect of dry digestion on structure changes and biogas production from rice straw [J]. *China Environmental Science*, 2011,31(3):417-422.
- [22] Kumar V, Rawat J, Patil, R C, et al. Exploring the functional significance of novel cellulolytic bacteria for the anaerobic digestion of rice straw [J]. *Renewable Energy*, 2021,169:485-497.
- [23] 王 景,魏俊岭,章力干,等.厌氧和好气条件下油菜秸秆腐解的红外光谱特征研究 [J]. *中国生态农业学报*, 2015,23(7):892-899.
- Wang J, Wei J L, Zhang L G, et al. FTIR characteristic of rapeseed straw decomposition under anaerobic and aerobic conditions [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015,23(7):892-899.
- [24] 陈广银,郑 正,常志州,等.NaOH 处理对互花米草深度气化利用的影响 [J]. *环境科学*, 2011,32(8):2485-2491.
- Chen G Y, Zheng Z, Chang Z Z, et al. Effect of NaOH-treatment on advanced anaerobic biogasification of *Spartina Alterniflora* [J]. *Environmental Science*, 2011,32(8):2485-2491.
- [25] 任海伟,沈佳莉,朱晓倩,等.菊芋秸秆制备微晶纤维素的工艺优化及结构表征 [J]. *中国食品学报*, 2018,18(1):119-127.
- Ren H W, Shen J L, Zhu X Q, et al. Structural characterization and optimization of extraction of microcrystalline cellulose from Jerusalem Artichoke stalk [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018,18(1):119-127.
- [26] 罗 娟,赵立欣,孟海波,等.NaOH 预处理提高甘蔗叶产甲烷性能及其机理分析 [J]. *农业工程学报*, 2019,35(24):262-270.
- Luo J, Zhao L X, Meng H B, et al. Improving methane production performance via NaOH pretreatment of sugarcane leaves and its mechanism analysis [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019,35(24):262-270.
- [27] 杜 静,陈广银,黄红英,等.秸秆批次和半连续式发酵物料浓度对沼气的产率的影响 [J]. *农业工程学报*, 2015,31(15):201-207.
- Du J, Chen G Y, Huang H Y, et al. Effect of fermenting material concentration on biogas yield in batch and continuous biogas fermentation with straws [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015,31(15):201-207.

作者简介: 陈广银(1981-),男,江苏盐城人,副研究员,博士,主要从事有机固体沼气化及畜禽养殖污染治理方面的研究.发表论文 60 余篇。