

水稻与棉花秸秆不同预处理厌氧发酵产沼气

樊婷婷^{1,2} 刘思颖^{1,2} 赵雪峰² 王金华^{1*} 张婷¹

(1. 湖北工业大学生物工程学院发酵工程教育部重点实验室, 武汉 430068;
2. 北京国环清华环境工程设计研究院有限公司华东分院, 无锡 214200)

摘要 以猪粪为接种物,以棉花秸秆和水稻秸秆为发酵原料,分别对秸秆进行稀碱法预处理和稀碱法与超声波联合预处理,在发酵温度为 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下进行厌氧发酵产沼气的研究。结果表明,以联合预处理的秸秆为发酵原料,厌氧发酵的各项指标均比以稀碱预处理秸秆发酵的效果好,其中累积产气量和沼气中甲烷含量分别提高35.23%和2.4%,发酵后TS、VS含量相对减少2.6%~10.94%,发酵液代谢产物中的有机酸丙酮酸、乙酸和柠檬酸含量相对减少23.9%~25.9%、20.24%~24.53%和41.08%~45.91%。

关键词 秸秆 预处理 厌氧发酵 沼气

中图分类号 X712 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)07-2461-04

Different pretreatments of straws and cotton in anaerobic fermentation to produce biogas

Fan Tingting^{1,2} Liu Siying^{1,2} Zhao Xuefeng² Wang Jinhua¹ Zhang Ting¹

(1. Key Laboratory of Fermentation Engineering, Minister of Education, College of Bioengineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. East China Branch of Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design and Research Institute, Wuxi 214200, China)

Abstract With pig manure as inoculum, cotton stalks and rice straw as raw materials, dilute alkali pretreatment and dilute alkali combined with ultrasonic pretreatment of straw were carried out at the fermentation temperature of $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ to produce biogas. The results showed that the effect of pretreatment of straw as combined fermentation was better than the dilute alkali pretreatment of straw in anaerobic fermentation, in which the cumulative gas production and methane content increased 35.23% and 2.4%, respectively, after fermentation the liquid TS, VS content reduced 2.6%~10.94%, respectively. Metabolites in the fermentation of organic acids, the content of pyruvic-acid, acetic acid and citric acid relatively reduced 23.9%~25.9%, 20.24%~24.53% and 41.08%~45.91%, respectively.

Key words stalk; pretreatment; anaerobic fermentation; biogas

农作物秸秆因其复杂的晶体结构,不能被厌氧菌群利用来生产沼气^[1]。因此,以秸秆作为厌氧发酵产沼气的原料时,一般都要进行预处理,使复杂的晶体结构得到破坏,让易于被厌氧菌群利用的纤维素和半纤维素暴露出来^[2]。已有的预处理稀碱法^[3,4]由于碱的用量少,不仅可以减少预处理废液对环境造成的污染,而且其成本低,不足沼气增产效益的20%,已成为近年来研究的热点^[5]。本文选取稀碱法和稀碱超声波联合预处理法^[3,6],将无污染的物理预处理方法与化学预处理方法耦合起来,研究了预处理对水稻及棉花秸秆厌氧发酵产气效果,以期提高原料的利用率和产气效果,从而进一步减

少腐质秸秆对环境造成的破坏。

1 材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 发酵原料

棉花秸秆、水稻秸秆均采自湖北省江夏区田间,

基金项目:武汉市科学技术局攻关项目(201020212029);湖北省教育厅重点项目(D20081401)

收稿日期:2010-09-30; 修订日期:2011-01-14

作者简介:樊婷婷(1986-),女,硕士研究生,主要从事生物质能与发酵工程的研究工作。E-mail:ftcool@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jinhwang99@126.com

剪至 5 cm 以下,再用药物粉碎机粉碎成 20 ~ 40 目的粉末,65℃烘干至恒重^[7]。

1.1.2 接种物

接种物猪粪采集自武汉某养猪场,总干物质(TS)为 15.21%,挥发性有机物(VS)为 68.96%,pH 为 7.08。

1.1.3 实验装置

分别以橡皮塞封口的 1 000 mL 三角瓶作为反应瓶和集气瓶,自制实验型水压式厌氧消化装置^[8]。

1.2 实验方法

1.2.1 秸秆预处理

(1)稀碱法预处理:将粉碎的秸秆粉用浓度为 2% 的 NaOH 溶液预处理 24 h,用稀盐酸过滤至 pH 7 于 65℃烘干备用。

(2)稀碱法与超声波联合预处理:将粉碎的秸秆粉用浓度为 2% 的 NaOH 溶液预处理,采用固液比为 1:20(g/v)、超声波功率为 400 W、超声时间为 60 min,用稀盐酸过滤至 pH 7 于 65℃烘干备用。

1.2.2 发酵液配制

猪粪的接种量均为 50 g/L,水稻秸秆和棉花秸秆的添加量均为 100 g/L。发酵液配制好后在 37℃,75% RH 的恒温恒湿环境中培养。

1.2.3 分析检测方法

(1)产气量的检测

采用杨永泽等^[8]用的水压式法收集发酵产生的气体。根据量筒中收集饱和食盐水的体积计量每日产生气体的体积。从进行厌氧发酵的第 1 天开始,每天定时记录各套装置的产气量。每组实验 3 次平行,测得的各实验指标都是 3 次实验的平均值。

(2)甲烷含量检测

发酵产气结束后,用注射器取样 10 μL,用气相测定所收集气体中甲烷的含量^[9],以高纯度甲烷为外标。气相分析条件为:色谱装置为岛津 2014 配备气体进样装置,色谱柱为毛细管柱,进样口温度为 100℃,检测器温度为 120℃,柱温为 80℃,流量为 30.2 mL/min,分流比为 50.1,在此条件下,甲烷保留时间为 5 min。

(3)发酵液成分的分析

发酵液中代谢有机酸的分析^[10]。发酵结束后取发酵液进行衍生化,以庚二酸为内标物,参照文献^[6]用内标法测定代谢产物中的丙酮酸、乙酸和柠檬酸的含量。用气相色谱装置为岛津 2014 配备气

体进样装置分析,色谱柱为:毛细管柱,柱长 30 m、内径 0.25 mm;进样器温度 250℃,柱温 230℃,FID 温度 280℃;载气为氮气,压力 12.4 Pa,氢气与空气流速为 30:340 mL/min。每个样品分析时间为 17 min。

发酵前后料液中的 TS、VS 含量及 pH 值参照文献方法测定。TS:(105 ± 5)℃ 的恒温箱中烘至恒重;VS:(550 ± 5)℃ 马弗炉中灼烧至恒重;采用 pH 计测定接种物和发酵前后料液的 pH 值。

2 结果与分析

2.1 不同预处理方法秸秆厌氧发酵产气的比较

对经稀碱预处理过的秸秆和稀碱与超声波联合预处理秸秆进行 30 d 的厌氧消化实验,使用的负荷率均为 100 g/L。图 1 和图 2 分别为水稻秸秆和棉花秸秆经不同预处理方法添加猪粪厌氧发酵日产气的变化情况。在同一负荷率不同预处理条件下,与未处理的秸秆相比,经预处理过的秸秆的日产气量皆有明显提高,且秸秆的日产气量呈现先升高之后

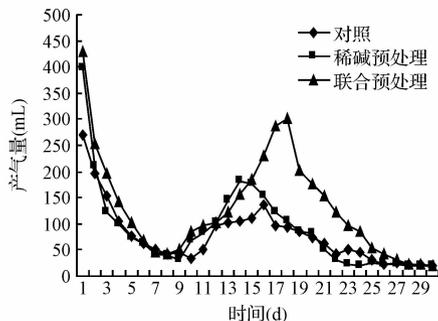


图 1 水稻秸秆不同预处理厌氧发酵日产气量的比较
Fig. 1 Comparison of different pretreatments of rice straw's daily biogas production in anaerobic fermentation

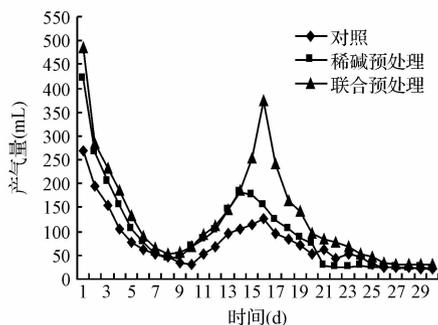


图 2 棉花秸秆不同预处理厌氧发酵日产气量的比较
Fig. 2 Comparison of different pretreatments of cotton stalk's daily biogas production in anaerobic fermentation

趋于稳定再出现第 2 个产气高峰最后略有下降的趋势。这是因为在发酵初期,发酵原料中被猪粪接种物中的菌群迅速利用而不断减少,随着木质纤维素的利用,秸秆中的纤维素被不断降解,甲烷菌的活性提高,进而出现了第 2 个产气高峰。从图中可看出,水稻秸秆和棉花秸秆经联合预处理厌氧发酵产气效果远比稀碱法和未处理的产气效果好且明显。

2.2 不同预处理秸秆厌氧发酵累计总产气量及甲烷含量的比较

由图 3 和图 4 可知,以稀碱预处理的水稻秸秆和棉花秸秆为发酵原料,秸秆厌氧发酵的累积产气量比未处理的秸秆分别高 30.75% 和 25.53%,沼气中甲烷含量分别提高 15.24% 和 13.89%;以联合预处理的水稻秸秆和棉花秸秆为发酵原料,秸秆厌氧发酵的累积产气量同比稀碱处理法分别高 35.23% 和 30.97%,沼气中甲烷含量分别提高 2.4% 和 2.02%。这表明联合预处理方法更有利于提高厌氧微生物对秸秆的利用效率。

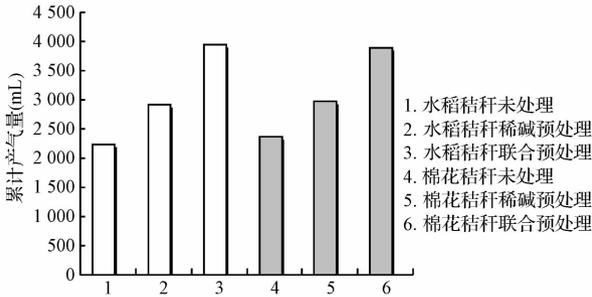


图 3 秸秆不同预处理厌氧发酵总产气量的比较

Fig.3 Comparison of different pretreatments of the stalk's cumulative gas production in anaerobic fermentation

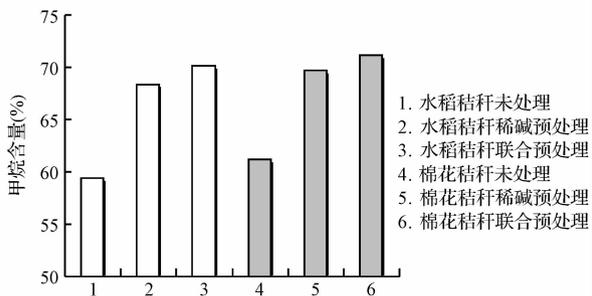


图 4 秸秆不同预处理厌氧发酵产甲烷含量的比较

Fig.4 Comparison of different pretreatments of the stalk's methane concentration in anaerobic fermentation

2.3 发酵料液的成分变化分析

通过测定各实验组发酵料液的 TS、VS 和 pH,可以确定料液中有机的降解程度。

表 1 发酵后料液 TS、VS 和 pH 的测定结果

Table 1 Determination results of liquid TS, VS and pH after fermentation

		VS (%)	TS (%)	pH 值
水稻 秸秆	未处理	41.52	12.01	6.87 ± 0.1
	稀碱预处理	40.02	10.24	6.21 ± 0.1
	联合预处理	39.01	9.23	6.1 ± 0.1
棉花 秸秆	未处理	41.27	9.76	7.02 ± 0.1
	稀碱预处理	39.58	9.23	6.64 ± 0.1
	联合预处理	38.41	8.54	6.17 ± 0.1

由表 1 可知,发酵结束后经稀碱预处理的水稻秸秆和棉花秸秆的 VS、TS 含量比未处理的秸秆减少 3.7% ~ 17.29%,以联合预处理方法处理的水稻秸秆和棉花秸秆发酵后 VS、TS 含量又比稀碱法处理的秸秆减少 2.6% ~ 10.94%,原因是稀碱和超声波联合技术破坏了秸秆原有紧密的木质结构,加速秸秆的降解及产气率。秸秆经不同预处理发酵后 pH 分别比未处理秸秆有所降低,说明经预处理的秸秆原料在发酵过程中更有利于被厌氧微生物降解利用而产生了有机酸,从而导致了 pH 的下降。

通过测定各实验组发酵料液残留的有机酸含量,可以初步确定微生物在发酵过程中对有机酸的利用程度。

表 2 秸秆不同预处理厌氧发酵代谢产物中有机酸的含量

Table 2 Organic acids content of different metabolites through anaerobic fermentation

(mmol/L)

	水稻秸秆			棉花秸秆		
	未处理	稀碱预处理	联合预处理	未处理	稀碱预处理	联合预处理
丙酮酸	14.86	12.47	9.24	14.02	13.47	10.25
乙酸	10.24	7.46	5.95	11.2	9.58	7.23
柠檬酸	13.52	11.74	6.35	10.03	7.57	4.46

由表 2 可知,秸秆经不同预处理后,厌氧微生物代谢产物中的有机酸含量也有很大变化。由表 2 可知,2 种秸秆经联合预处理后发酵液中的有机酸丙酮酸、乙酸和柠檬酸含量分别比稀碱预处理的发酵液中的含量少 23.9% ~ 25.9%、20.24% ~ 24.53% 和 41.08% ~ 45.91%,这说明经不同预处理后的秸秆被猪粪中厌氧微生物所利用的程度不同,主要的

厌氧菌是甲烷菌,柠檬酸是三羧酸循环(TCA)的重要中间代谢产物,在有氧条件下,可引起葡萄糖在糖酵解代谢途径的丙酮酸节点处溢流,生成丙酮酸和乙酸;在严格厌氧状态下,乙酸盐底物又被甲烷菌群利用,这一过程使得没有被利用的有机酸最终积累下来。

3 结 论

以猪粪为接种物,严格控制发酵温度($37 \pm 1^\circ\text{C}$),比较了不同预处理方法对秸秆厌氧发酵产沼气的效果和代谢产物中有机酸情况,得出以下结论:以联合预处理的秸秆为发酵原料,厌氧发酵的累积产气量和沼气中甲烷含量分别比以稀碱预处理的秸秆高35.23%和2.4%;发酵后TS、VS含量比稀碱法处理的秸秆减少2.6%~10.94%,说明联合预处理秸秆更有利于发酵液中有机的降解;发酵液代谢产物中的有机酸,丙酮酸、乙酸和柠檬酸含量比稀碱预处理法中的含量少23.9%~25.9%、20.24%~24.53%和41.08%~45.91%,说明联合预处理方法可促使厌氧微生物在三羧酸循环(TCA)过程中有效利用代谢循环产生的有机酸,从而提高发酵过程中的产气效率。

参 考 文 献

- [1] 袁长波,刘英,姚利,等. 微生物菌剂促进秸秆发酵产沼气试验研究. 中国沼气, **2009**, 27(6):15-16
Yuan Changbo, Liu Ying, Yao Li, et al. Promoting biogas fermentation of straw with microbial agent. China Biogas, **2009**, 27(6):15-16 (in Chinese)
- [2] 伊晓路,孙立,郭东彦,等. 生物质秸秆预处理技术. 可再生能源, **2005**, (2):31-33
Yi Xiaolu, Sun Li, Guo Dongyan, et al. Pretreatment technology of raw biomass stalks. Renewable Energy, **2005**, (2):31-33 (in Chinese)
- [3] L. Qingming, L. Xiujin, Z. Baoning, et al. Anaerobic biogasification of NaOH-treated corn stalk. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, **2005**, 21(2):111-115
- [4] 黄如一,何万宁,唐和建,等. 秸秆预处理产沼气对比试验. 中国沼气, **2008**, 26(4):24-26

- Huang Ruyi, He Wanning, Tang Hejian, et al. Straws biogas fermentation with bacterium additive pretreatment. China Biogas, **2008**, 26(4):24-26 (in Chinese)
- [5] 李湘,魏秀英,董仁杰. 秸秆微生物降解过程中不同预处理方法的比较研究. 农业工程学报, **2006**, 22(1):110-116
Li Xiang, Wei Xiuying, Dong Renjie. A study of degradation efficiency of corn straw pretreated with different methods. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, **2006**, 22(1):110-116 (in Chinese)
 - [6] Taherzadeh M., Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. International Journal of Molecular Sciences, **2008**, 9(9):1621-1651
 - [7] 杨立,张婷,王永泽,等. 不同秸秆厌氧发酵产沼气效果的比较. 可再生能源, **2008**, 26(5):46-48
Yang Li, Zhang Ting, Wang Yongze, et al. Comparison on the biogas production effect of different stalks anaerobic fermentation. Renewable Energy Resources, **2008**, 26(5):46-48 (in Chinese)
 - [8] 王永泽,杨立,邵明胜,等. 棉花秸秆厌氧发酵产沼气工艺条件的研究. 现代农业科技, **2009**, (1):251-252
Wang Yongze, Yang Li, Shao Mingsheng, et al. Anaerobic fermentation of biogas using cotton stalk as raw material. Modern Agricultural Sciences and Technology, **2009**, (1):251-252 (in Chinese)
 - [9] 袁汝红,张承明,陈章玉,等. 气相色谱法测定卷烟主流烟香气相物中的甲烷、乙烯和乙炔. 云南大学学报(自然科学版), **2009**, 31(5):508-512
Yuan Ruhong, Zhang Chengming, Chen Zhangyu, et al. The determination of methane ethylene and acetylene in gas phase of mainstream smoke by GC. Journal of Yunnan University, **2009**, 31(5):508-512 (in Chinese)
 - [10] 刘晨明,曹宏斌,曹俊雅,等. 梯度洗脱高效液相色谱法快速检测厌氧菌代谢物中的有机酸. 分析化学, **2006**, 6(9):1231-1234
Liu Chenming, Cao Hongbin, Cao Junya, et al. Fast detection of organic acid in anaerobe medium with gradient elution 2H igh performance liquid chromatography. Chinese Journal of Analytical Chemistry, **2006**, 6(9):1231-1234 (in Chinese)