

温度和紧实度对秸秆水解产酸的影响

陈广银, 吕利利, 杜静, 常志州*, 叶小梅

江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 农业部农村可再生能源开发利用华东科学观测实验站, 南京 210014

摘要 为了解紧实度和温度对秸秆水解产酸过程的影响,以麦秸为原料,在不密封条件下,设置秸秆容重分别为 0.03 、 0.05 和 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$,水解温度为 10 、 20 和 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$,分析了实验过程中水解酸化液 COD、SCOD、pH 值、挥发性脂肪酸组成和含量的变化。结果表明:秸秆紧实度对秸秆有机物水解溶出速率影响明显,秸秆紧实度与秸秆有机物水解溶出速率成反比,与水解酸化液 COD、SCOD 和挥发性脂肪酸含量达到峰值的时间成正比,但在同等体积反应器内紧实度越大秸秆 TS 负荷越高,有利于提高水解酸化液 COD、SCOD 和 VFAs 浓度;秸秆紧实度对秸秆水解产酸产物的组成和含量影响明显,秸秆容重为 0.03 和 $0.05 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理水解产酸产物中乙酸占比达 75% 以上,丙酸、丁酸等含量较低,而秸秆容重为 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理水解产酸产物中以丁酸和乙酸为主,为典型的丁酸型发酵,11 d 后转变为丙酸型发酵;实验 12 d 后,不同紧实度处理水解酸化液中丙酸含量均逐渐增加;温度对秸秆有机物水解溶出的影响明显,水解酸化液 COD、SCOD 和 pH 值与温度成正比,温度高对秸秆有机物水解溶出有利,但同时也提高了可分解利用秸秆水解产酸产物的微生物活性,造成实验后期水解产酸产物大量损失。当温度为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水解产酸时间控制在 5 d 左右较合适,当温度为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水解产酸时间控制在 2 周左右较合适。

关键词 秸秆;水解产酸;紧实度;温度;挥发性脂肪酸

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)01-0522-07 DOI 10.12030/j.cjee.201508169

Effects of temperature and compaction on hydrolysis and acidification of agricultural straw

CHEN Guangyin, LYU Lili, DU Jing, CHANG Zhizhou*, YE Xiaomei

Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, East China Scientific Observing and Experimental Station of Development and Utilization of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Nanjing 210014, China

Abstract The effects of temperature and compaction on hydrolysis and acidification of agricultural straw were investigated under laboratory conditions. In this study, wheat straw was used as the material. The bulk densities of wheat straw were 0.03 , 0.05 , and $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$, while the fermentation temperatures were 10 , 20 , and $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The contents of chemical oxygen demand (COD), soluble COD (SCOD), and volatile solid acids (VFAs) and pH value were analyzed during the experiments. The results showed that a high bulk density of straw was unfavorable for the hydrolysis of wheat straw; a higher bulk density led to a lower hydrolysis rate of the organic matter of wheat straw and longer times required to reach the highest contents of COD, SCOD, and VFAs. However, a higher bulk density of straw means a larger mass of wheat straw in the same reactor volume, which leads to higher contents of COD, SCOD, and VFAs in the hydrolyzate. The composition and content of the hydrolyzate of wheat straw were also influenced by straw bulk density. In the treatments of wheat straw with bulk densities of 0.03 and $0.05 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$, acetic acid accounted for an absolute majority of the hydrolyzate, with low contents of propionic acid and butyric acid, while butyric acid and acetic acid were the main hydrolyzates in the treatment of wheat straw with a bulk density of $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$. The treatment of wheat straw with a bulk density of $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ involved butyric-acid-type fermentation, which became propionic-acid-type fermentation after 11 days of reaction. The propionic acid content increased throughout the hydrolysis and acidification process. Temperature is one of the important factors in dissolution of wheat straw. COD and SCOD contents and pH value of

基金项目:国家水体污染控制与治理重大专项(2012ZX07101-004);国家科技支撑计划项目(2014BAL02B04);农业部公益性行业专项(201403019);江苏省农业自主创新项目(CX(12)1002)

收稿日期:2015-08-26; **录用日期:**2016-01-15

第一作者:陈广银(1981—),男,博士,副研究员,研究方向:固体废物处理与资源化。E-mail: xzcf2004@163.com

*通信作者, E-mail: czhizhou@hotmail.com

the hydrolyzate were proportional to the temperature. A higher temperature was beneficial for dissolution of organic matter of straw. The activity of microbes that can decompose the hydrolyzate of wheat straw also increased, resulting in decreased hydrolyzate content after five days of reaction. Therefore, the appropriate hydrolysis and acidification time was five days.

Key words agricultural straw; hydrolysis and acidification; compaction; temperature; volatile fatty acid

目前,秸秆厌氧生物产沼气的工艺主要有 2 种:一是粉碎后采用完全混合式发酵,该工艺存在单位容积处理能力低,秸秆需粉碎、能耗大等缺点;另一种是序批式厌氧发酵工艺,该工艺典型的装置为车库式反应器,秸秆无需粉碎直接进入反应器,实现原料的高固体或干式厌氧发酵^[1-3]。此外,结合农村地区农业生物质资源丰富、经济条件相对落后、农民居住分散等特点,农村集中供气式沼气工程池容一般在 1 000 m³ 以内,沼气工程采用简单易操作的工艺措施。对于以农业秸秆和生活垃圾为主要发酵原料的沼气工程,采用“水解产酸 + 产甲烷”的两阶段厌氧发酵工艺在农村集中供气式沼气工程中较为常见,如江浙地区已建设了一大批基于该模式的集中供气式沼气工程。尽管沼气工程已建设了一批,且为方便进出料,水解产酸池不密封,但这方面的研究相对滞后,基于不密封条件下的物料水解产酸特性的研究还鲜有报道。

对于以农作物秸秆为主要发酵原料的序批式沼气工程,提高秸秆的紧实度是增加秸秆进料量的最佳方式,秸秆紧实度提高对秸秆水解产酸过程的影响如何,大量文献查阅并未发现相关研究报道。此外,由于物料自身重力导致的物料压实在高固体尤其是干式厌氧发酵过程中尤其明显,关于高固体厌氧发酵的研究很多^[4-5],但未见关于物料紧实(压实)影响物料产气方面的研究报道,故开展本研究很有必要。

一般认为,温度是影响微生物活性和物料厌氧发酵产气速率的重要因素^[6-8]。HE 等^[9]比较了 35、55 和 70 ℃ 下食品废物的水解产酸特性,结果显示,食品废物水解率与温度成正比,水解产酸产物受温度的影响明显,35 ℃ 下水解产酸产物主要为乙醇和乙酸,且最高乙醇浓度在 35 ℃ 下获得,55 ℃ 和 70 ℃ 下主要为乙酸、异丁酸和正丁酸。江志坚等^[10]研究发现,35 ℃ 有利于乙醇转化成乙酸,但发酵速度慢;55 ℃ 可快速进入乙醇型发酵,但发酵过程不稳定;45 ℃ 能保留 35 ℃ 和 55 ℃ 的酸化优点,但在反应后期可能进入丁酸型发酵。王华等^[11]研究表明,在 10 ~ 30 ℃ 范围内,产甲烷菌的产气能力随着温度的降低而减小,且日产气量的最高峰也随之推迟;微生物菌群受温度的影响明显,初期以球菌占优势,后期则转为杆菌类为优势菌。可以看出,目前对温度影响物料厌氧生物转化的研究较多,温度范围覆盖了常温到高温,但考虑到我国农村沼气工程的实际情况,大多采用常温发酵,温度变化范围在 10 ~ 30 ℃。在不密封状态下研究农业秸秆的水解产酸特性,还未见这方面的研究报道。

本研究以麦秸为原料,在未密封条件下,探讨麦秸不同紧实度和不同水解酸化温度(常温范围)下的水解产酸特性,分析了水解酸化液 pH 值、COD、SCOD 和 VFAs 组成及其含量的变化,为秸秆沼气工程提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

麦秸取自于江苏省农业科学院小麦实验田,风干,于通风阴凉处备用。实验用麦秸干物质含量(total solid, TS)为 86.74%,总有机碳含量为 48.87%,总氮含量为 0.86%,C/N 为 56.83;接种物取自江苏省农业科学院六合基地猪场沼气工程,为露天沼液贮存池上清液,pH 值为 7.70,COD 为 1 494.50 mg · L⁻¹。

1.2 实验方法

实验在总容积 7.3 L 的塑料桶内进行,有效容积为 6 L,规格为:高度 24.5 cm,上口直径 22 cm,下口直径 17 cm。

1.2.1 秸秆紧实度对其水解产酸的影响

将实验用秸秆人工捆成不同紧实度的秸秆捆,秸秆捆规格为高 20 cm,直径 18 cm。本实验设置 3 个处理,对应的秸秆捆容重分别为 0.03、0.05 和 0.08 t · m⁻³,分别将 150、250 和 400 g(鲜重)上述对应的不

同紧实度秸秆装入塑料桶内,分别加入 5.5 L 接种物,秸秆完全浸没于接种物中,用塑料膜将桶口密封,并在塑料膜上扎若干小孔后于 30 ℃ 下进行水解产酸实验。实验启动后隔天取一次液体样,测定其 pH 值、COD、SCOD 和 VFAs 组成及含量,实验持续了 17 d。每个处理 3 个重复,取平均值进行分析。

1.2.2 温度对秸秆水解产酸的影响

向实验用塑料桶内加入秸秆 150 g (鲜重,容重为 $0.03 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$)、接种物 5.5 L,混匀后,将秸秆完全浸没于液位以下,用塑料膜将桶口密封,并在塑料膜上扎若干小孔后于 10、20 和 30 ℃ 下进行水解产酸实验。实验启动后每 2 d 取一次液体样,测定其 pH 值、化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD)、水溶性化学需氧量 (soluble chemical oxygen demand, SCOD),实验持续了 17 d。每个处理 3 个重复,取平均值进行分析。

1.3 测定指标及方法

麦秸 TS 采用 105 ℃ 烘 24 h 差重法测定;pH 值采用雷磁 pH S-2F 型酸度计测定;有机碳含量采用重铬酸钾氧化-外加热法 (NY 525-2002)^[12];全氮采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 消煮,凯氏定氮法;COD、SCOD 的测定参照 GB 1194-1989^[13];挥发性脂肪酸 (VFA) 采用气相色谱仪 (GC-2014) 进行测定,使用 Stabil-Wax-DA 30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 0.25 μm 型毛细管柱,FID 检测器,程序升温,以 4-甲基戊酸为内标物。

2 结果与分析

2.1 秸秆紧实度对其水解产酸过程的影响

2.1.1 对水解液 COD 和 SCOD 浓度的影响

实验过程中,各处理水解酸化液 COD 和 SCOD 浓度变化的结果见图 1。考虑到各处理发酵系统内秸秆总质量并不相同,故将各处理水解酸化液中 COD 和 SCOD 浓度折算成单位质量秸秆产 COD 和 SCOD 的能力,以方便比较。

由图 1(a)可知,各处理秸秆产 COD 的变化趋势相似,均为先迅速增加,达到峰值后缓慢降低。秸秆容重为 0.03、0.05 和 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理分别在实验第 5、7 和 7 天水解液 COD 浓度达到最大值,分别为 37.98 、 38.59 和 $39.05 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{g})^{-1}$ 秸秆,之后 COD 浓度均逐渐降低,但秸秆容重 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理 COD 浓度降低最慢,秸秆容重 $0.03 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理最快。在实验前 5 d,容重 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理秸秆产 COD 速率明显低于其他处理,但增长速率最快,表明紧实度大不利于秸秆有机物快速水解溶出,但并不影响秸秆中有机物最终水解溶出。

由图 1(b)可知,各处理秸秆产 SCOD 的变化趋势与 COD 的结果相似,均为先增加后降低的趋势。秸秆容重为 0.03、0.05 和 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理分别在实验第 3、7 和 9 天水解液 SCOD 浓度达到最大值,分别为 28.15 、 25.83 和 $30.73 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{g})^{-1}$ 秸秆,之后逐渐降低。实验启动 5 d 后,秸秆容重 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理 SCOD 浓度与秸秆容重 0.03 和 $0.05 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理间差异极显著 ($P < 0.01$)。在水解产酸体系中,秸秆 TS 浓度与微生物繁殖、新陈代谢速率并不成比例,造成秸秆 TS 浓度高的处理水解液 SCOD 浓度相对较高。

以上结果表明,增加秸秆紧实度对秸秆中有机

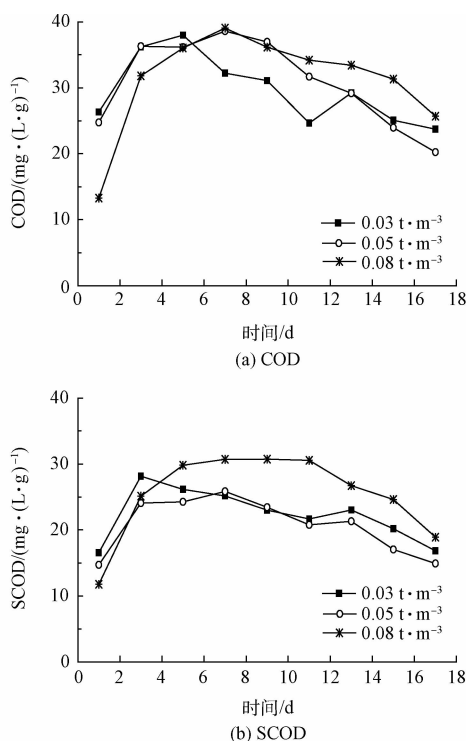


图 1 水解液 COD 和 SCOD 的变化

Fig. 1 Changes of COD and SCOD content in hydrolysate

物水解溶出有阻碍作用,减缓秸秆有机物溶出速率,但不影响最终秸秆有机物溶出量;在同等体积反应器内,使用紧实度大的秸秆有利于提高反应器内秸秆 TS 浓度和保存水解液中可溶性有机物(SCOD)。

2.1.2 对水解液 pH 值的影响

pH 值是反映水解产酸体系运行状况的重要指标。图 2 是实验过程中各处理水解酸化液 pH 值变化的结果。可以看出,各处理 pH 值的变化趋势高度相似,均为先迅速降低后缓慢增加之后保持相对稳定。实验启动后,随着秸秆有机物大量水解溶出并转化为小分子有机酸,水解液 pH 值迅速降低,容重为 0.03、0.05 和 0.08 t · m⁻³ 的处理分别在实验第 3、5 和 7 天水解液 pH 值达到最低值,分别为 6.74、6.76 和 6.69,可以看出,秸秆紧实度越大 pH 值达到最低值的时间越长,这与 COD 的结果一致。在本实验中,秸秆容重为 0.03、0.05 和 0.08 t · m⁻³ 的处理水解产酸体系中秸秆 TS 浓度分别为 2.30%、3.77% 和 5.88%,各处理秸秆 TS 浓度均较低,加之各处理接种物添加量大,水解产酸体系缓冲能力较强,故各处理间 pH 值未表现出明显差别,但总体趋势仍然是 pH 值与秸秆紧实度成反比。

2.1.3 对水解液 VFAs 组成及含量的影响

与 COD 的结果相同,考虑到各处理水解产酸体系中秸秆总质量不同,故将 VFAs 的结果折算成单位质量秸秆的产 VFAs 结果以便于比较。实验过程中各处理水解酸化液单位质量秸秆产 VFAs 的结果见图 3。由图 3 可知,各处理的变化趋势相似,均为实验启动后迅速增加,容重为 0.03、0.05 和 0.08 t · m⁻³ 的处理分别在实验第 3、3 和 5 天水解液 VFAs 浓度达到最大值,分别为 1.38、1.65 和 1.94 mmol · (L · g)⁻¹ 秸秆,表明秸秆紧实度影响 VFAs 的产生速率,但对提高 VFAs 浓度有促进作用,这与 COD 和 SCOD 的结果一致。实验启动 4 d 后,各处理 VFAs 浓度与秸秆紧实度成正比。本实验是在未密封条件下进行,水解产酸体系中不仅存在水解产酸微生物,还存在大量可分解利用水解产酸产物的好氧和兼氧微生物,随着秸秆有机物水解溶出速率下降,实验进行一段时间后各处理 VFAs 浓度均逐渐下降。

有机固体物料的水解产酸产物主要为醇及小分子有机酸,不同紧实度秸秆水解产酸产物的结果见图 4。需要说明的是,该部分结果仅仅是为了阐释秸秆紧实度对其水解产物组成的影响,故其结果并未折算成单位干物质质量秸秆的结果。从图 4 可以看出,不同紧实度秸秆水解产酸产物组成差异明显,在实验前 7 d,秸秆容重为 0.03 和 0.05 t · m⁻³ 的处理水解酸化液中乙酸占绝对多数,乙酸含量占总有机酸比例达 75% 以上,其次为丙酸,再次为丁酸;秸秆容重为 0.08 t · m⁻³ 的处理水解酸化液中以乙酸和异丁酸为主,丙酸含量大幅增加,实验第 13 天后,丙酸比例达 70% 以上。将各组分含量折算至总酸和醇的百分比发现,秸秆容重 0.03 和 0.05 t · m⁻³ 的处理水解酸化液中乙酸所占比重随水解产酸时间的延长逐渐降低,分别从第 1 天时的 100% 和 92.22% 降低至实验结束时的 50.50% 和 17.91%,丙酸所占比重分别自实验第 1 天时的 0.00% 和 4.27% 增加至实验结束时的 49.50% 和 79.31%,可见,丙酸含量随着实验的进行逐渐增加,这对水解酸化液后续产甲烷是不利的。然而,当秸秆容重增加到 0.08 t · m⁻³ 时,水解酸化液中有有机酸品种的丰富度大幅增加,实验启动后,乙酸含量从实验第 1 天时的 87.59% 大幅降低至实验第 5 天

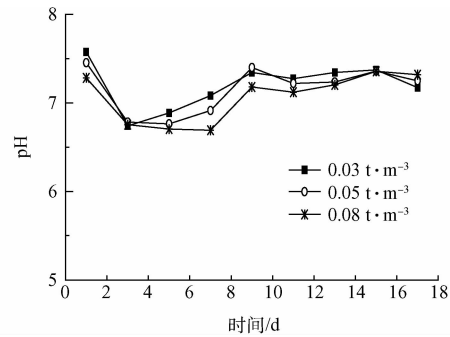


图 2 水解液 pH 的变化
Fig.2 Changes of pH in hydrolysate

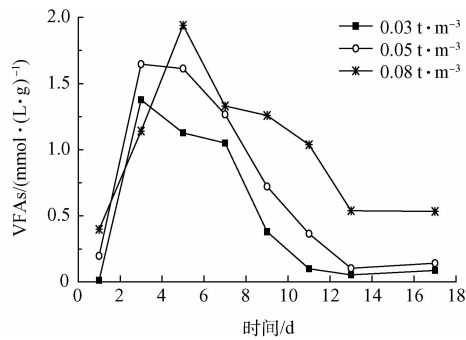


图 3 实验过程中各处理水解液 TVFAs 含量的变化
Fig.3 Changes of TVFAs content in hydrolysate during the experiment

时的 25.01%,丙酸和异丁酸含量分别从实验第 1 天时的 8.40% 和 2.06% 大幅增加至实验第 13 和 7 天时的 54.04% 和 40.63%,实验前 11 d 为典型的丁酸型发酵,之后转变为丙酸型发酵。

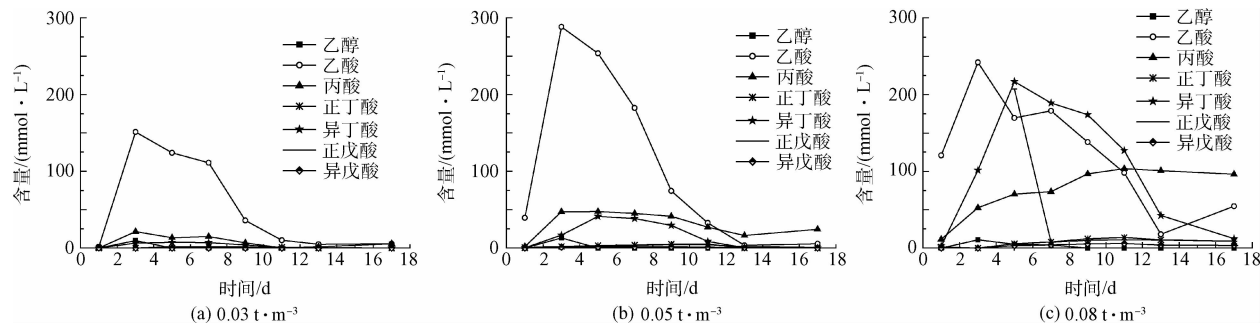


图 4 实验过程中各处理水解液 TVFAs 组成的变化
Fig. 4 Changes of TVFAs composition in hydrolysate during the experiment

2.2 温度对秸秆水解产酸过程的影响

2.2.1 对水解液 COD 浓度的影响

实验过程中各处理水解液 COD 浓度的结果见图 5。由图 5 可知,温度对秸秆水解液中 COD 浓度的影响明显,水解液 COD 浓度与水解温度成正比。30 ℃ 的处理在实验启动后,水解液 COD 浓度迅速增加,从实验第 1 天时的 3 427.30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 快速增加到实验第 5 天的 4 941.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,之后缓慢降低;10 ℃ 和 20 ℃ 的处理 COD 浓度整体成缓慢增加的趋势,分别从实验第 1 天时的 861.33 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 2 133.65 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到实验结束时的 2 201.34 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 2 913.98 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在整个实验过程中,各处理水解液 COD 浓度均与水解温度成正比。

2.2.2 对水解液 SCOD 浓度的影响

SCOD 可反映水解液中可溶性有机物含量的多少,更准确的反映秸秆有机物水解溶出情况。各处理实验过程中水解液 SCOD 浓度的结果见图 6。由图 6 可知,SCOD 的变化趋势与 COD 的结果相似,实验启动后,30 ℃ 的处理水解液 SCOD 浓度迅速增加,从实验第 1 天时的 2 154.59 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 快速增加到实验第 5 天的 3 662.80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,之后缓慢降低;10 ℃ 的处理 COD 浓度成缓慢增加的趋势,从实验第 1 天时的 760.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到实验结束时的 1 705.33 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;20 ℃ 的处理 COD 浓度在实验启动后逐渐增加,在第 13 天达到峰值,为 3 304.53 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,之后逐渐降低。可见,秸秆水解产酸速率与温度成正比,在秸秆常温两阶段厌氧发酵中,水解酸化液 2 周出料较合适。实验结束时,30 ℃ 的处理水解液 SCOD 浓度低于 20 ℃ 的处理,说明温度越高水解系统中微生物的活动越剧烈,造成 SCOD 大量损失。

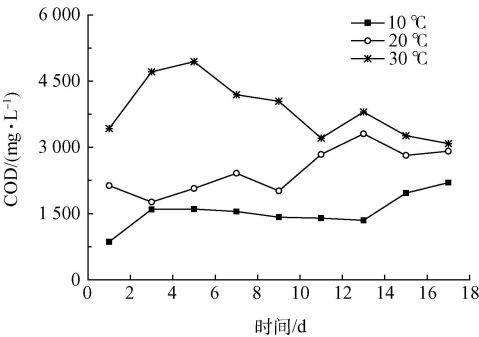


图 5 实验过程中水解液 COD 的变化
Fig. 5 Changes of COD content in hydrolysate during the experiment

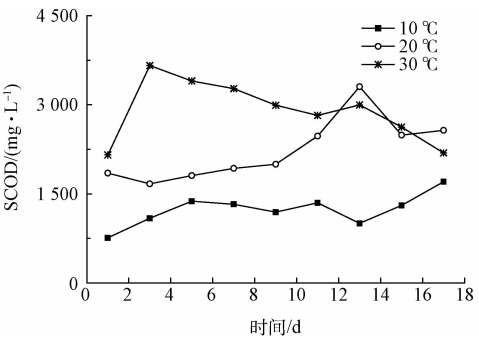


图 6 实验过程中水解液 SCOD 的变化
Fig. 6 Changes of SCOD content in hydrolysate during the experiment

2.2.3 对水解液 pH 值的影响

实验过程中各处理水解液 pH 值的变化结果见图 7,由图 7 可知,各处理 pH 值的变化趋势与 COD、SCOD 的结果刚好相反,且保持高度的统一。实验启动后,30 ℃ 的处理水解液 pH 值迅速降低,从实验第 1 天时的 7.58 快速降低至实验第 3 天的 6.74,之后缓慢增加,实验结束时为 7.17;10 ℃ 和 20 ℃ 的处理 pH 值整体成缓慢降低趋势,分别从实验第 1 天时的 6.96 和 7.44 降低至实验结束时的 6.13 和 6.66。

3 讨论

在有机固体物料水解产酸过程中,伴随着微生物自身繁殖、新陈代谢以及有机物分解转化为甲烷、二氧化碳的过程。就液体体系而言,该过程伴随着固体有机物溶出进入液体体系的过程和进入液体体系中的有机物转化合成为微生物机体以及气体损失的过程^[13],只是在水解产酸初期固体有机物水解溶出占优势,在水解产酸后期溶出的有机物转化为微生物体和气体损失占优势^[14],表现为实验初期水解液 COD 和 SCOD 浓度逐渐增加,实验后期水解液 COD 和 SCOD 浓度逐渐降低。

高固体厌氧发酵系统受水分和物料自身特性等限制,物质交换、传递等较湿发酵困难,大量研究已证实,高固体发酵产气速率低于湿发酵^[15-16]。在高固体发酵中,物料受自身重力、发酵造成的物料机械强度下降以及发酵液下渗等多种因素作用,堆体中下部物料紧实度逐渐增加,对物料水解产酸及产甲烷的影响如何还未见研究报道。但物料紧实度对物料中微生物及酶活的影响是肯定的,在土壤学中已有相关研究,土壤微生物数量和土壤酶活性受土壤紧实度的影响明显,土壤紧实度影响玫瑰幼苗氮代谢活动、限制棉花产量提高^[17-19]。在本研究中,秸秆紧实度明显影响水解产酸产物组成,丙酸含量大幅增加,这对厌氧发酵过程是不利的^[13]。有学者^[20]认为,丙酸产生是在厌氧反应器启动阶段、有冲击负荷或超负荷运行时出现,也有报道^[21]提出丙酸积累是由于氢分压较高所致,而 COHEN 等^[22]曾得出高 ORP 可导致丙酸型发酵的结论。在本实验中,反应体系并不是完全密封状态,故可以排除氢分压的影响;水解产酸体系内丙酸含量与秸秆 TS 浓度成正比;对于秸秆容重 $0.08 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理,在实验启动初期,秸秆中易分解有机物水解溶出,大量消耗水解酸化液中溶解氧,水解酸化液 ORP 迅速降低,丙酸含量相对较低,但到后期,随着水解酸化体系中有有机物挥发、降解损失,加之秸秆有机物水解溶出速率明显降低,水解产酸体系 ORP 值逐渐增加,丙酸含量随之增加,这与 COHEN 等^[22]研究结果一致。

在秸秆水解产酸体系中,秸秆有机物水解溶出与溶出的有机物被厌氧微生物分解转化同时存在,实验测得的 SCOD 浓度是二者共同作用后的结果,SCOD 浓度增加说明该阶段以秸秆有机物水解溶出为主,反之则以有机物分解转化占优势。温度升高提高了水解产酸系统内微生物活性,水解产酸微生物以及分解转化水解酸化产物的微生物活性均增加^[6-7,23],结果出现 30 ℃ 的处理 SCOD 浓度在实验启动初期增加最快,但之后降幅也最大的结果,这与许智等^[24]、CHO 等^[25]、赵杰红等^[26]的研究结果一致。在固体物料水解产酸中,温度并不是越高越好,中温条件更有利于物料水解产酸^[27-28]。

pH 值可间接反映水解产酸体系内酸碱平衡情况,水解产酸体系 pH 值过高或过低均不利于有机固体物料水解产酸。大量研究表明,水解产酸体系 pH 值在 7 左右对有机固体物料水解产酸最有利^[29-30]。在本实验中,温度越高水解酸化液 pH 值越高,这可能是因为温度高提高了系统内微生物活性,加快了秸秆有机物向水解产酸体系溶出,同时也加快了溶出的有机物分解转化,秸秆中矿质元素大量进入水解酸化液中。温度越高,微生物的活动越剧烈,造成水解产酸体系 pH 值与水解温度成正比。

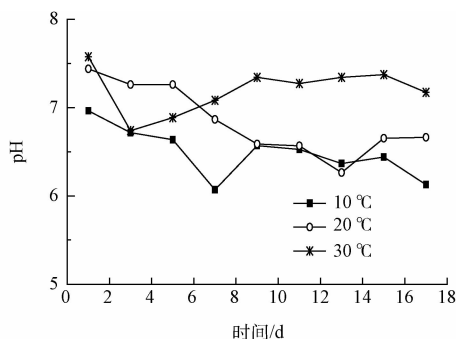


图 7 实验过程中水解液 pH 值的变化

Fig. 7 Changes of pH values in hydrolysate during the experiment

4 结论

1) 秸秆紧实度对秸秆有机物水解产酸的影响明显,与秸秆有机物水解产酸速率成反比。

2) 秸秆紧实度对水解酸化液有机酸组成影响明显,水解酸化液中丙酸含量与秸秆紧实度、水解产酸时间成正比,水解酸化产物随秸秆紧实度增加从以乙酸占绝对多数转变为以异丁酸和乙酸为主,丙酸含量大幅增加。

3) 温度对秸秆水解速率的影响明显,秸秆水解速率和水解量与温度成正比,水解液 COD、SCOD 浓度和 pH 值与水解温度成正比。

在本实验条件下,适当提高秸秆紧实度提高了反应器秸秆处理量,减少了秸秆水解产酸过程中物质的损失,但需提防紧实度过高造成丙酸型发酵的问题;在条件允许的条件下,应尽量使用中温水解,可促进秸秆有机物水解溶出。

参考文献

- [1] 解恒参,赵晓倩. 农作物秸秆综合利用的研究进展综述[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(1): 86-90
- [2] 陈小华,朱洪光. 农作物秸秆产沼气研究进展与展望[J]. 农业工程学报, 2007, 23(3): 279-283
- [3] ZENG Xianyang, MA Yitai, MA Lirong. Utilization of straw in biomass energy in China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(5): 976-987
- [4] CHANAKYA H N, BORGAONKAR S, MEENA G, et al. Solid-phase biogas production with garbage or water hyacinth[J]. Bioresource Technology, 1993, 46(3): 227-231
- [5] CHANAKYA H N, SRIKUMAR K G, ANAND V, et al. Fermentation properties of agro-residues, leaf biomass and urban market garbage in a solid phase biogas fermenter[J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 16(6): 417-429
- [6] 赵立欣,田宜水,董保成. 农村沼气工程技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 31
- [7] 张全国. 沼气技术及其应用[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2013: 49-51
- [8] 蒋建国. 固体废物处置与资源化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 191
- [9] HE Manni, SUN Yanbin, ZOU Dexun, et al. Influence of temperature on hydrolysis acidification of food waste[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 85-94
- [10] 江志坚,朱保宁,袁海荣,等. 温度与负荷对餐厨与果蔬垃圾混合厌氧消化酸化产物的影响[J]. 可再生能源, 2014, 32(1): 81-86
- [11] 王华,杨光,刘小刚,等. 温度对沼气菌群产气能力的影响及菌群变化的研究[J]. 西北农业学报, 2008, 17(5): 294-297
- [12] 中华人民共和国农业部. 有机肥料:NY 525-2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002
- [13] 任南琪,王爱杰,马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 2-13
- [14] 陈广银,杜静,常志州,等. 基于改进秸秆床发酵系统的厌氧发酵产沼气特性[J]. 农业工程学报, 2014, 30(20): 244-251
- [15] 陈广银. NaOH 处理对互花米草厌氧发酵影响机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2010
- [16] 鲍习峰,叶小梅,陈广银,等. 麦秸与奶牛场废水高固体混合厌氧发酵产甲烷研究[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1387-1392
- [17] 吴亚维. 土壤紧实胁迫对苹果生长的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008
- [18] 孙曰波,赵兰勇,张玲. 土壤紧实度对玫瑰幼苗生长及根系氮代谢的影响[J]. 园艺学报, 2011, 38(9): 1775-1780
- [19] 宋家祥,刘世平,马刚,等. 土壤紧实度对棉花产量的影响[J]. 江苏农学院学报, 1997, 18(2): 7-10
- [20] COHEN A, BREURE A M, VAN ANDEL J G, et al. Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose: I maximum COD-turnover rate during continuous operation[J]. Water Research, 1980, 14(10): 1439-1448
- [21] KASPAR H F, WUHRMANN K. Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1978, 36(1): 1-7
- [22] COHEN A, VAN GEMERT J M, ZOETEMEYER R J, et al. Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewater[J]. Processing Biochemistry, 1984, 19: 228-237
- [23] XIONG Huilei, CHEN Jinluan, WANG Hui, et al. Influences of volatile solid concentration, temperature and solid retention time for the hydrolysis of waste activated sludge to recover volatile fatty acids[J]. Bioresource Technology, 2012, 119: 285-292
- [24] 许智,叶小梅,常志州,等. 温度对厨余垃圾和人粪尿污水混合液的水解酸化影响[J]. 中国沼气, 2011, 29(3): 9-12
- [25] CHO H U, KIM Y M, CHOI Y N, et al. Influence of temperature on volatile fatty acid production and microbial community structure during anaerobic fermentation of microalgae[J]. Bioresource Technology, 2015, 191: 475-480
- [26] 赵杰红,张波,蔡伟民. 温度对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1682-1686
- [27] 李玲,闻岳,徐超,等. 温度对木质纤维素水解与挥发性脂肪酸累积的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(10): 3807-3812
- [28] 王忠江,李文哲,石铁,等. 温度和料液浓度对牛粪高浓度厌氧水解酸化的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(11): 212-216
- [29] 何品晶,潘修疆,吕凡,等. pH 值对有机垃圾厌氧水解和酸化速率的影响[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 57-61
- [30] 张波,史红钻,张丽丽,等. pH 对厨余废物两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 665-669