

稻秸好氧厌氧两相发酵工艺与产气特性研究

李文哲¹ 丁清华¹ 魏东辉² 罗立娜¹ 王庆庆¹ 王金秋¹

(1. 东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 东北农业大学电气与信息学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 木质纤维素水解困难是制约秸秆沼气生产效率提高的主要因素, 针对秸秆的木质纤维素难降解问题, 提出湿法好氧厌氧两相发酵工艺。在中温 37℃ 的条件下, 水解产酸发酵容器不密封, 采用搅拌供气、不供气的好氧水解方式, 进行两相发酵实验。结果表明, 好氧厌氧两相发酵工艺能够显著破坏稻秸的木质素结构, 提高木质素降解率, 其搅拌供气组的木质素降解率可达 4.57%, 而单相厌氧发酵结束时的木质素降解率仅为 0.13%, 两相发酵工艺的 TS 产气率可达到 411.19 mL/g, 较单相厌氧发酵高 30% 左右。表明好氧厌氧两相发酵工艺可有效降解木质素并提高产气率。

关键词: 水稻秸秆; 沼气; 木质纤维素; 好氧厌氧两相发酵

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)03-0150-08

Aerobic and Anaerobic Two-phase Fermentation Process and Biogas Production Characteristic of Rice Straw

Li Wenzhe¹ Ding Qinghua¹ Wei Donghui² Luo Li'na¹ Wang Qingqing¹ Wang Jinqiu¹

(1. College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. College of Electric and Information, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The main factor of hindering straw fermentation is lignocellulose hydrolysis due to the shielding effect of lignin. The shielding effect of lignin stops the extracellular enzymes of microorganisms getting in touch with cellulose leads to hydrolysis of acid fermentation process slowly. So the key to solving the bottleneck of the anaerobic fermentation process of straw is to damage the lignin structure in the hydrolysis stage and promote the contact of hydrolytic bacteria with the cellulose and hemicellulose. The reproductive capacity of aerobic microorganism is much higher than that of anaerobic microorganism and the initial cleavage of lignin requires the molecular oxygen. So the aerobic and anaerobic two-phase fermentation process was put forward in order to improve the degradation rate of lignocellulose. The fermentation process was divided into aerobic hydrolysis fermentation and anaerobic methane fermentation in order to degrade lignocellulose of rice straw which was carried out at 37℃. Hydrolysis of acid fermentation tank was not sealed by stirring gas supply or non gas supply. The results showed that lignin structure of rice straw was damaged by aerobic and anaerobic two-phase fermentation and higher lignin degradation rate was obtained. Lignin degradation rate of the stirring gas group was 4.57%, while degradation rate of lignin was only 0.13% at the end of the single-phase anaerobic fermentation. The highest biogas yield of TS was about 411.19 mL/g at the stirring gas group 30% higher than the single-phase anaerobic fermentation. Therefore aerobic and anaerobic two-phase fermentation process could effectively degrade lignin and increase biogas yield of TS.

Key words: rice straw; biogas; lignocellulose; aerobic and anaerobic two-phase fermentation

收稿日期: 2015-09-14 修回日期: 2015-10-14

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD02B04)、东北农业大学博士启动基金项目(2012RCB72)和哈尔滨市应用技术研究
与开发项目(2013RFQXJ094)

作者简介: 李文哲(1955—),男,教授,博士生导师,主要从事农畜废弃物资源化利用研究,E-mail: liwenzhe9@163.com

引言

秸秆发酵生产沼气主要经历 3 个阶段,即水解产酸发酵、产氢产乙酸、产甲烷,其中水解酸化阶段为后续发酵菌群提供底物基质,而水解酸化速率的快慢主要由胞外酶能否有效地接触底物决定。由于秸秆的主要成分是木质素、纤维素和半纤维素,厌氧细菌只能利用其中的纤维素和半纤维素,而木质素、纤维素和半纤维素相互缠绕在植物细胞壁中形成一个致密的物理屏障^[1],阻碍了水解微生物胞外酶与纤维素的接触,导致水解产酸发酵过程缓慢,成为秸秆沼气的限速步骤。因此在水解发酵阶段最大限度地破坏木质素结构,促进水解菌与纤维素及半纤维素的接触,是解决秸秆厌氧发酵瓶颈的关键。由于好氧微生物的繁殖能力远高于厌氧微生物,并且木质素最初的裂解需要分子氧的存在,未经过好氧处理的木质素几乎不能在厌氧环境下被微生物降解^[2-7],因此,采用好氧厌氧两相发酵工艺。

好氧厌氧两相发酵即将沼气发酵分为好氧水解发酵相和厌氧产甲烷发酵相。目前秸秆沼气发酵工艺多利用干法对秸秆进行水解处理,即通常所说的堆沤处理^[8-9]。如 Linder KCA 工艺中,第一阶段采用干法好氧水解,水解产物经输送机输送至卧式塞流发酵罐,发酵罐内设搅拌装置将物料混合后进行厌氧发酵^[10-11];Biopercolat 工艺也是一种典型的干-湿两相连续厌氧发酵工艺,水解相采用微好氧水解技术使总固体质量分数(TS)大于 20%的有机物分解,之后再行固液分离,分离液进入产甲烷相进行厌氧发酵^[12-14]。高白茹等^[15]通过研究发现秸秆经过堆沤处理,虽然可以破坏其木质纤维素结晶结构,但并不能显著增加秸秆产气量。分析认为其原因可能是在堆沤过程中出现过度降解,导致纤维素、半纤维素损失。并且干法发酵物料浓度高,传热传质条件差,降解不均匀。而湿法发酵干物质浓度可控制在 10% 以下,发酵料液外观特征为固液混相流体,具有良好的流动性和传热传质环境,有利于微生物向粗纤维内部的渗透,促进木质素的破坏降解,并且流动性物料便于输送和调控,可以有效防止过度降解。目前湿法好氧厌氧两相发酵工艺主要应用于废水处理和污泥减量化处理等领域^[16-18],主要利用该工艺提高 COD 去除率,达到污水排放标准。谭水成等^[19]通过研究发现好氧厌氧耦合工艺出水 COD、NH₃-N、SS 均达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》,适于处理城镇污水。在秸秆发酵领域利用该工艺破坏秸秆木质纤维素结构,提高纤维素、半纤维素降解率,从而提高产气量的研究较少。

因此,本文结合秸秆原料的特点提出秸秆湿法好氧厌氧两相发酵工艺并进行工艺流程设计和分析,推导出以秸秆为原料进行发酵时,该工艺各主要环节的计算方法。同时利用这一工艺路线进行小试,探讨相关工艺参数,研究其产气特性,为该工艺的进一步研究提供数据支持。

1 秸秆湿法好氧厌氧两相发酵工艺

1.1 工艺设计

秸秆湿法好氧厌氧两相发酵工艺流程如图 1 所示,主要包括湿法好氧水解发酵相和湿法厌氧产甲烷发酵相两部分,前期的水解相通过不同的供气方式进行好氧发酵,而产甲烷相采用严格厌氧的方式进行发酵。该工艺的主要特点如下。

图 1 好氧厌氧两相发酵产沼气工艺框图

Fig. 1 Biogas aerobic and anaerobic two-phase fermentation production process

将粒径为 10 ~ 30 mm 的秸秆与产甲烷发酵相回流沼液混合调浆,调浆总固体浓度为 10% 左右,进入好氧发酵相进行水解产酸发酵。好氧发酵相控制温度为 $(37 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 。

采用曝气和搅拌的供气方式,根据水解产酸发酵相溶解氧、均质状况等控制曝气和搅拌的周期及频率,根据 pH 值控制水解产酸发酵相水力停留时间。当 pH 值达到设定值后,好氧水解产酸相物料进入湿法厌氧产甲烷相发酵。

产甲烷发酵相设置料液自旋离心出料装置,将含有悬浮污泥的沼液回流至甲烷发酵相富集菌种。对高固含量沼渣沼液进一步固液分离,分离液回流到好氧水解产酸发酵相进行调质,沼渣粉碎调质制备栽培基质。

1.2 好氧厌氧两相负荷匹配

好氧厌氧两相发酵工艺主要包括好氧水解相和

厌氧产甲烷相两部分,其分别在不同的设备中进行。在实际生产应用中,要实现对设备的经济、高效利用,两相间的负荷匹配变得尤为重要。根据好氧厌氧两相之间的物料平衡关系,推导出两相间负荷比的计算式为

$$R_{\text{OLR}} = \frac{L_{\text{OLR}_1}}{L_{\text{OLR}_2}} = \frac{(T_1 m_1 - T_2 m_2) V_2 t_2}{T_2 m_2 V_1 t_1} \tag{1}$$

式中 R_{OLR} ——好氧水解相与厌氧产甲烷相的有机负荷比

L_{OLR_1} ——好氧水解相有机负荷,kg/(m³·d)

L_{OLR_2} ——厌氧发酵相有机负荷,kg/(m³·d)

m_1 ——好氧水解相进料量,可根据实际沼气的规模进行设定,kg

m_2 ——好氧水解相出料量,可通过计算得出,kg

T_1 ——好氧水解相总固体质量分数,根据实验要求设定,%

T_2 ——好氧水解相出料料液总固体质量分数,通过实验测得,%

V_1 ——好氧水解相有效容积,根据实际沼气的规模设定,L

V_2 ——厌氧产甲烷相有效容积,根据实验要求设定,L

t_1 ——好氧水解相水力停留时间,通过实验优化获得,d

t_2 ——厌氧发酵相水力停留时间,通过实验优化获得,d

1.3 沼液回流比计算

好氧厌氧两相间负荷匹配是系统高效运行的保证,而湿法厌氧产甲烷相沼液的回流为系统连续运行提供接种物,根据好氧水解相的物料平衡关系,推导出回流比的计算式为

$$H = \frac{M_1}{M_2} = \frac{(T_3 - T_1) M_3}{(T_1 - T_4) M_2} \tag{2}$$

式中 H ——回流至好氧水解相调质的沼液与产甲烷相出料沼液之比

M_1 ——回流至好氧水解相调质的沼液量,可通过计算得出,kg

M_2 ——产甲烷相出料沼液量,根据水力停留时间确定,kg

M_3 ——好氧水解相进料的秸秆量,根据沼气的规模设定,kg

T_3 ——原秸秆总固体质量分数,通过实验测得,%

T_4 ——产甲烷相出料沼液总固体质量分数,通过实验测得,%

1.4 氧传递过程

好氧发酵过程中,菌种多为好氧菌,因此一般需要额外供给氧气促使菌体进行好氧发酵。但好氧微生物在进行发酵时主要利用的是发酵液中的溶解氧,发酵液中溶氧充足,才能更有利于好氧水解过程的进行。发酵液的溶氧浓度是由供氧和耗氧两方面决定的,其供氧与耗氧须保持平衡,即

$$N = K_{La} (c^* - c_L) = Q_{O_2} X \Rightarrow$$

$$K_{La} = \frac{Q_{O_2} X}{c^* - c_L} \Rightarrow$$

$$\frac{dc_t}{dt} = K_{La} (c^* - c_L) - Q_{O_2} X \tag{3}$$

在恒定状态下, $\frac{dc_t}{dt} = 0$, 可得

$$c_L = c^* - \frac{Q_{O_2} X}{K_{La}} \tag{4}$$

式中 N ——氧的传递速率,mmol/L

c^* ——溶液中饱和溶氧浓度,mmol/L

c_L ——溶液主流中的溶氧浓度,mmol/L

K_{La} ——溶氧系数,1/h

Q_{O_2} ——呼吸强度(以干菌体消耗的氧气计),mmol/(g·h)

X ——发酵液中菌体质量浓度,kg/m³

$$K_{La} = k \left[\left(\frac{P}{V} \right)^\alpha V_s^\beta \eta_{app}^{-\gamma} \right] \tag{5}$$

式中 V_s ——空气直线流速,m/h

η_{app} ——发酵液的表现粘度,kg·s/m³

k ——经验常数

α, β, γ ——指数,与搅拌器等有关,一般通过实验测得

$\frac{P}{V}$ 表示单位体积发酵液实际消耗功率,kW/m³。

因此,要增加发酵液中溶氧浓度需要提高 K_{La} , 增加通风量是其提高方法之一。

1.5 单位容积风机流量计算

好氧厌氧两相发酵工艺中,好氧水解相中发酵液的溶氧量是重要影响因素之一,为满足好氧水解相微生物对氧气的需求,在实际工程中常通过改变通风量的方式控制溶氧量,因此需明确发酵液的溶氧量 Q_1 与单位容积风机流量之间的关系,通过推导出其单位容积风机气体流量计算式为

$$q_2 = \frac{Q_1}{bKV_1} \tag{6}$$

式中 Q_1 ——发酵料液所需溶氧量,通过实验优化得出,m³/min

q_2 ——单位容积风机气体流量,m³/(min·L)

K ——液体中溶解氧系数,可通过实验测得
 b ——标准状态下,空气中氧的体积分数,工程中取 0.21

2 好氧厌氧两相发酵实验

按照上述工艺路线,进行了好氧厌氧两相发酵实验,探讨在较佳负荷匹配、回流比以及一定溶解氧条件下,利用该工艺进行沼气发酵时水稻秸秆的降解效果及产气特性。

2.1 实验材料和方法

水稻秸秆取自哈尔滨市香坊农场,风干后将水稻秸秆剪成 2~3 cm 小段,取样测定基本指标,剩余部分待用。接种物取自实验室沼气发酵中试系统厌氧发酵后的沼液。原料和接种物的基本特性如表 1 所示。

表 1 发酵原料的基本特性

Tab.1 Basic properties of fermentation raw materials					
原料	TS 质量	VS 质量	C 质量	N 质量	碳氮比
	分数/ %	分数/ %	分数 (干基)/%	分数 (干基)/%	
稻秸	91.52	83.29	43.29	0.59	73.37
接种物	4.92	3.74		0.19	

实验采用有效容积为 2 500 mL 的广口瓶为反应容器,采用 37℃ 的中温进行好氧水解和厌氧发酵。用排水法收集产生的气体,并进行测量。实验装置如图 2 所示。

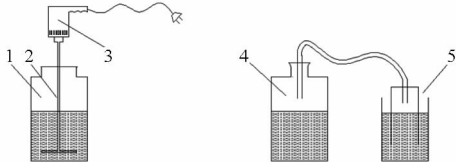


图 2 实验装置简图
Fig.2 Test device schemes

1. 好氧水解发酵瓶 2. 搅拌桨 3. 搅拌器 4. 厌氧发酵瓶
5. 集气装置

实验方案如表 2 所示,分 3 组进行。A、B 组为好氧厌氧两相发酵组,即好氧水解 24 h 后,进行厌氧发酵;C 组为单相发酵的对照组。好氧水解阶段除了采用不密封的敞口瓶以外,A 组采用搅拌的供气方式,B 组只是敞口不加搅拌。好氧微生物的临界氧质量浓度为 0.096~1.6 mg/L,发酵液中氧的饱和质量浓度为 8 mg/L,为减少能量消耗,在本实验中的供氧只达到了好氧微生物的临界氧浓度而没有达到发酵液中的饱和氧浓度。设定搅拌供气的时间间隔为 1 h,时长为 2 min,在搅拌结束时,其溶解氧质量浓度为 1.67 mg/L,不供气组溶解氧质量浓度为 0.51 mg/L。好氧水解阶段按照总 TS 质量分数为 10% 进行配料,每 4 h 检测一次 pH 值。厌氧发

酵时按照总 TS 质量分数为 8% 进行配料,每天 2 次手动摇匀发酵液,每 24 h 测一次气体产量和成分,直至实验结束。本文所得数据均为扣除沼液空白组数据。

表 2 实验方案及参数
Tab.2 Scheme and parameters of experiment

组别	发酵方式	供气方式	操作参数	好氧水解	厌氧发酵
				TS 质量 分数/%	TS 质量 分数/%
A	两相发酵	搅拌供气	时间间隔 1 h, 时长 2 min	10	8
B	两相发酵	不供气		10	8
C	单相发酵				8

注:表中两相发酵为好氧厌氧两相发酵,下同。

2.2 测定指标及方法

TS 采用(105±5)℃ 的烘箱恒温干燥法进行测量;VS 采用 550~600℃ 的马弗炉灼烧法测定;pH 值采用上海雷磁酸度计进行测定;总氮测定将样品经过 380℃,2 h 消解后采用 Kjeltec2300 型凯氏定氮仪进行测定;氨氮测定直接将液样离心后取 5 mL 上清液,用 Kjeltec2300 型凯氏定氮仪进行测定;气体成分采用安捷伦 6890 型气相色谱进行测定,柱型号 TDX-01,柱温 150℃,总流量 40.0 mL/min,运行时间 2 min,TCD 检测器,温度为 220℃,氮气为尾吹气,氩气为载气,进样口温度为室温,采用外标法测定气体的成分及含量,标准曲线包含 5 个浓度的甲烷含量,其范围为 9.85%~80.3%;纤维素、半纤维素、木质素采用 ANKOM200i 型半自动纤维分析仪测定。

3 实验结果分析

3.1 对稻秸组分的影响

3.1.1 好氧水解阶段 pH 值和碱度变化

pH 值是反映整个体系运行稳定情况的重要参数,图 3 为水解产酸阶段各处理组 pH 值变化曲线。由图 3 可以看出在前 8 h 料液 pH 值迅速下降,其原因可能是在好氧水解初期物料中易被微生物利用的成分充足,在微生物胞外酶和胞内酶的作用下水解产酸^[20]。在 8 h 之后,料液 pH 值趋于平稳。

碱度是指体系结合氢离子使 pH 值波动减小的能力,是衡量厌氧发酵体系缓冲能力的的尺度^[21]。当总碱度为 3 000~8 500 mg/L 且与 VFA 含量之比在 2:1 以上时,沼气发酵产气比较稳定^[22]。通过实验发现在好氧水解结束时搅拌供气组和不供气组的总碱度为 5 071.5 mg/L、4 450.1 mg/L,均在厌氧发酵的正常范围内。因此,好氧水解阶段可以提升料

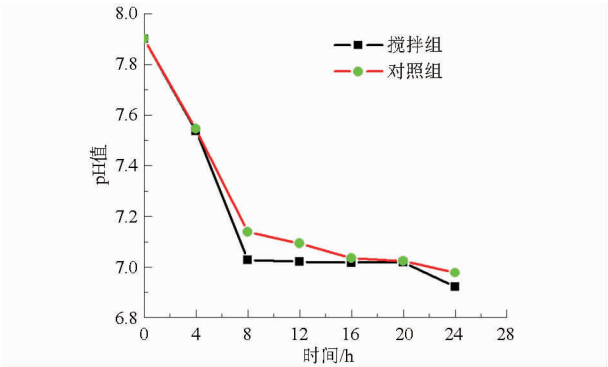


图 3 不同好氧水解组 pH 值变化曲线
Fig.3 Changes of pH value in different aerobic hydrolysis groups

液的稳定性,有利于后续产沼气发酵,使系统在后续厌氧发酵阶段能够快速启动。

3.1.2 稻秸木质纤维素含量变化

水稻秸秆中纤维素因其外部被以共价键连接的半纤维素和木质素包埋,导致水稻秸秆在厌氧发酵过程中酶分子与纤维素的接触困难,从而降低了其利用率。好氧水解阶段各处理组的木质纤维素降解情况如图 4 所示。由图可见好氧水解阶段主要降解的是半纤维素,这与杜静等^[23]研究的稻草在启动阶段半纤维素的降解明显高于纤维素和木质素这一结论相吻合。好氧水解阶段搅拌供气组的木质素降解率为 3.75%,显著高于不供气组,其原因是空气中的分子氧能够与木质素的侧链基团发生反应,使木质素结构发生变化,不供气组因溶氧量太低,氧分子与木质素反应困难,好氧微生物生长繁殖困难,其木质素几乎没有降解。

单相发酵和好氧厌氧两相发酵木质纤维素降解率如图 5 所示。由图可以看出好氧厌氧两相发酵的搅拌供气组其纤维素、半纤维素、木质素降解率均显著高于单相发酵。单相发酵木质素几乎没有降解,而好氧厌氧两相发酵的搅拌供气组对木质素的降解效果明显,其总体降解率达到了 4.57%,这主要是

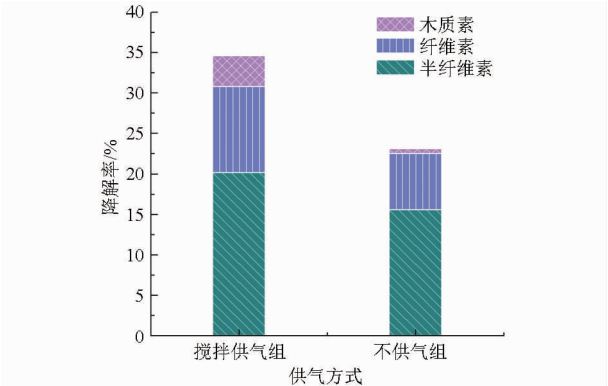


图 4 好氧水解阶段各组木质纤维素降解率
Fig.4 Degradation rate of lignocellulose at aerobic hydrolysis phase

因为木质素的最初裂解需分子氧的存在。好氧厌氧两相发酵的纤维素降解率可达到 50%,而单相发酵纤维素降解率仅为 20%,其原因可能是好氧阶段木质素的降解,使纤维素裸露面积增大,与微生物胞外酶的有效接触面积加大,促进了纤维素的降解^[24]。

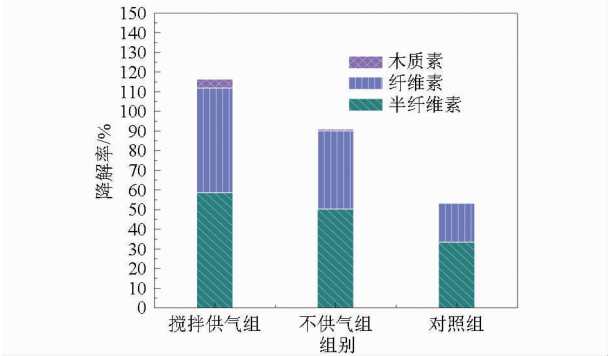


图 5 单相与两相发酵木质纤维素降解率
Fig.5 Degradation rate of lignocellulose by different fermentation ways

3.1.3 稻秸总固体含量变化

不同处理组的总固体降解率如表 3 所示。由表 3 可知好氧厌氧两相发酵工艺秸秆总固体降解率达到了 63%,而单相发酵总固体降解率只有 44%,其总固体降解率提高了 40%,这说明好氧厌氧两相发酵能够提高秸秆的降解利用率,其原因可能是经过好氧水解产酸过程中分子氧与木质素的作用,木质素的缠绕包裹作用遭到破坏,秸秆的木质纤维素结构变得松散,更易被产甲烷菌利用,并且好氧水解阶段搅拌的供气方式不但增加了料液的溶氧量,也促进了料液的传热传质,打散了菌团,增大了木质纤维素与微生物的接触面积,从而为微生物提供充足原料,加速微生物的生长繁殖^[25]。

表 3 不同处理组总固体含量变化

Tab.3 Changes of total solid with different treatments

发酵方式	组别	总固体降解率/%
两相发酵	搅拌供气组	62.25
两相发酵	不供气组	51.44
单相发酵	对照组	44.35

3.2 对稻秸厌氧发酵产气的影响

3.2.1 日产气量

不同处理组稻秸厌氧发酵日产气量如图 6 所示。从总体上看,3 组日产气量的变化趋势基本相同,在产气前期都呈现先迅速升高后迅速下降的趋势,在产气中期日产气量缓慢下降,产气后期保持平稳。其中,产气前 4 天各组日产气量相差不大,在产气第 5 天之后搅拌供气组的日产气量显著高于单相

发酵组,说明好氧厌氧两相发酵可以显著提高水稻秸秆的日产气量。而搅拌供气组在第 11 天、第 14 天、第 16 天再次出现新的产气小高峰,说明好氧水解效果较好,这对实际中沼气工程的稳定运行具有重要意义。

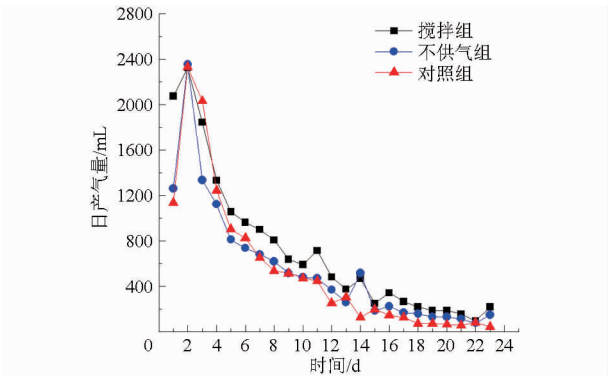


图 6 不同处理组稻秸日产气量曲线

Fig. 6 Daily biogas production of different pretreatments

3.2.2 累积产气量

不同处理组累积产气量如图 7 所示,从图中可以看出 3 组在厌氧发酵周期结束时累积产气量由大到小依次为搅拌供气组、不供气组、对照组。在发酵前期,好氧厌氧两相发酵与单相发酵的各组累积产气量差异不大,原因在于好氧厌氧两相发酵过程中前期的好氧水解过程导致半纤维素和可溶性物质损失,因此与对照组相比,前期会损失一部分可产气物质。随着厌氧发酵的进行,易被降解的物质逐渐减少,各组累积产气量差距逐渐增大,对照组因没进行好氧水解过程,木质纤维素结构致密,微生物难以与纤维素接触,导致产气量下降,而搅拌供气组因在好氧阶段打破了稻秸纤维素外部的屏障,纤维素逐渐和微生物接触并被降解。因此,对照组的累积产气量逐渐低于搅拌供气组,并且与搅拌供气组的累积产气量的差距逐渐增大。

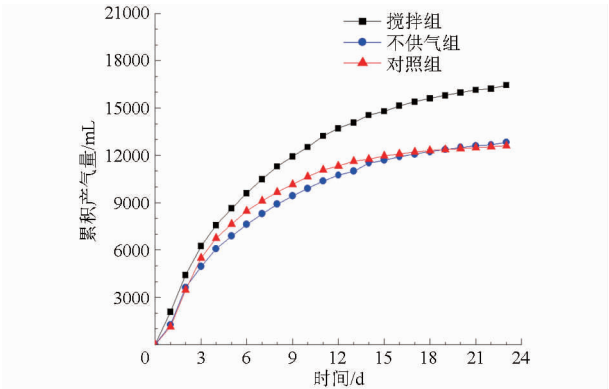


图 7 不同处理组累积产气量曲线

Fig. 7 Cumulative biogas production of different treatments

3.2.3 CH₄ 含量

甲烷气体含量的高低决定着生物气的品位^[26]。

图 8 为各处理组在厌氧发酵时的甲烷含量曲线,各组的甲烷含量均是从厌氧发酵第 1 天开始测量。由图 8 可见,在整个发酵过程中各组甲烷含量均呈先迅速增加达到峰值后保持的趋势,在 14 d 之后,即发酵后期无物料补充导致菌群的活性降低,各组甲烷质量分数开始下降,保持在 50% ~ 60% 之间,各组甲烷质量分数无显著差异。其中,前 14 天搅拌供气组的甲烷质量分数均高于单相发酵的对照组,且稳定在 65% ~ 70% 之间。这说明好氧厌氧两相发酵工艺可以提高稳定产气期的甲烷含量。好氧厌氧两相发酵的各组甲烷质量分数于第 3 天达到最大值,而单相发酵的对照组相对滞后,这是由于经过前期的好氧水解过程,体系中易被产甲烷菌利用的小分子物质含量升高,产甲烷发酵迅速启动。所以,好氧厌氧两相发酵不仅可以提高稳定产气期的甲烷含量,而且能够使产甲烷发酵迅速启动。

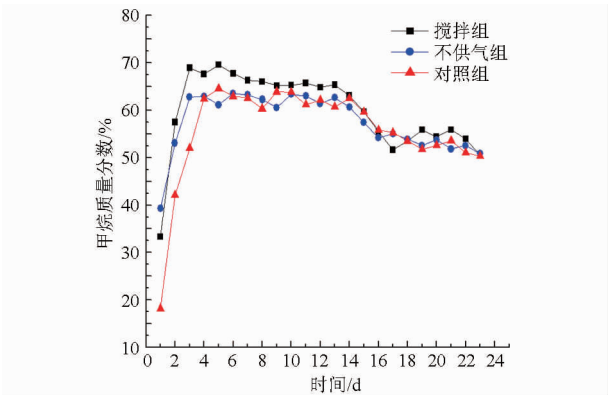


图 8 不同处理组甲烷质量分数变化曲线

Fig. 8 Methane concentrations of different treatments

3.2.4 TS、VS 产气率及产甲烷率

好氧厌氧两相发酵对稻秸 TS、VS 产气率及产甲烷率的影响如图 9 所示,由图 9 可以看出好氧厌氧两相发酵的搅拌供气组其 TS 产气率和 VS 产气率均显著高于单相发酵的对照组而不供气组因好氧水解阶段没采取供气措施,并且在好氧水解阶段损

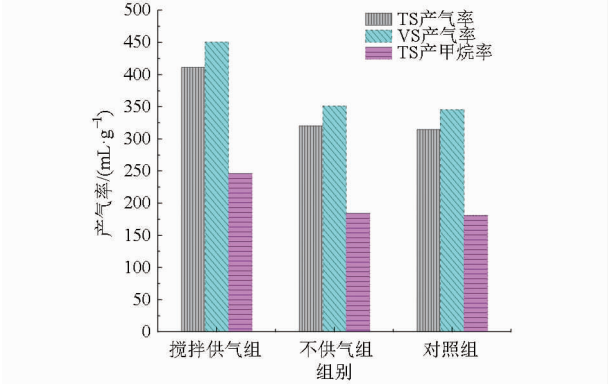


图 9 不同处理组 TS、VS 产气率及产甲烷率

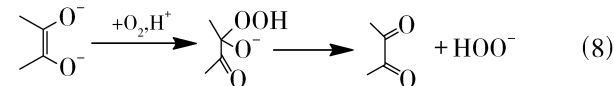
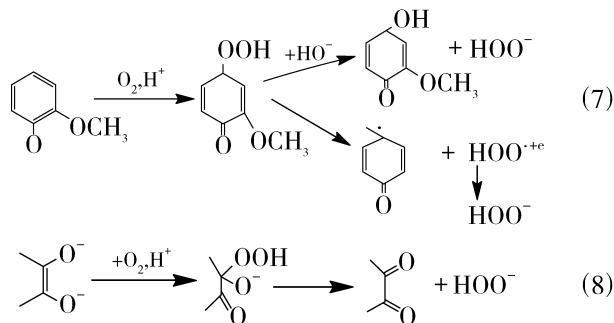
Fig. 9 Biogas yield and methane yield of different treatments

失了部分可产气物质,其 TS、VS 产气率与单相发酵差别不大。其中最高的 TS、VS 产气率可分别达到 411.19 mL/g、450.97 mL/g,比单相发酵的对照组提高约 30%。TS 产气率反映的是总固体有机物降解的程度,VS 产气率反映的是稻秸的可生物降解性,单位 TS、VS 产气量越高说明稻秸可降解性越好,产气效果越好。因此,好氧厌氧两相发酵可以显著提高稻秸利用率,提升单位固体有机物沼气产量。

好氧厌氧两相发酵在提高稻秸利用率的同时,也提高了稻秸的单位干物质产能量。通过图 9 可知,好氧厌氧两相发酵组的搅拌供气组 TS 产甲烷率显著高于对照组,达到 246.63 mL/g,比单相发酵的对照组高约 36%,因此好氧厌氧两相发酵较单相发酵更能提高稻秸的单位干物质产能量。稻秸的理论干物质产甲烷量约为 270 mL/g,搅拌供气组能够达到其理论干物质产甲烷量的 91.3%,而不供气组和对照组分别为理论干物质产甲烷量的 68.3% 和 67.1%,这说明好氧水解阶段适当的供氧对提高沼气中甲烷含量有较好的效果。因此好氧厌氧两相发酵不仅能够提高稻秸单位固体有机物的气体产量,对提高单位干物质产能量也有显著效果。

4 讨论

木质素作为纤维素形成微纤维过程中的填充剂和粘合剂,紧紧缠绕包裹着纤维素,严重阻碍纤维素与微生物胞外酶的接触。因此,打破木质素的包裹是解决秸秆厌氧产甲烷发酵瓶颈的方法之一。由于分子氧的 2 个未成对电子易引起对酚型和烯醇式木质素结构单元发生如反应式所示的自耦氧化反应,形成过氧化氢游离基,虽然这并不能使木质素结构发生很大变化或使大分子变小,但分子氧需在此基础上才能进一步与苯环发生氧化反应,形成氧五环结构或使侧链氧化消除^[27],从而改变木质素分子结构,且降解木质素的微生物多为好氧微生物,而好氧微生物在繁殖过程中所利用的氧化剂是氧气,其细胞产率远大于厌氧微生物^[28]。



因此,提出的秸秆湿法好氧厌氧两相发酵工艺结果表明:好氧厌氧两相发酵工艺能够破坏水稻秸秆中的部分木质素,与单相厌氧发酵相比效果显著,但是其木质素降解效率仍然不高,可能与分子氧和木质素结构单元发生自耦氧化形成过氧化氢游离基反应需在碱性环境进行及供氧方式两方面有关。由图 3 好氧阶段 pH 值曲线发现,在好氧阶段只有前 8 h 体系处于弱碱环境中,随着易降解有机物的降解,有机酸的产生,8 h 之后体系 pH 值已是中性偏弱酸性,影响木质素与分子氧的反应。

好氧水解相的溶氧量影响氧与木质素的自耦氧化反应以及好氧微生物的代谢繁殖,是影响好氧水解相运行情况的重要因素之一。因此,在本工艺的后续研究中应加强对供气方式的探讨,可采取搅拌和曝气联合以及寻找其他的供气方式,并在此基础上进一步优化工艺参数。

5 结论

(1)按照好氧厌氧两相发酵产沼气工艺,采用各主要工艺环节的计算方法及前期实验的优化参数进行实验,可明显提高水稻秸秆的产沼气量。

(2)不经好氧水解的单相厌氧发酵结束时,木质素降解率仅为 0.13%,湿法水解发酵可显著破坏水稻秸秆木质素结构,木质素的降解率为 4.57%,提高约 35 倍。有效地促进了厌氧阶段纤维素的降解,其纤维素降解率达 50% 以上。

(3)好氧厌氧两相发酵工艺显著提高了水稻秸秆的单位干物质产气量,其 TS 产气率最高达到 411.19 mL/g,比单相发酵的对照组提高了约 30%,TS 产甲烷量达到 246.63 mL/g。

参 考 文 献

- 1 陈洪章. 秸秆资源生态高值化理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- 2 焦翔翔, 靳红燕, 王明明. 我国秸秆沼气预处理技术的研究及应用进展[J]. 中国沼气, 2011, 29(1): 29-33.
- JIAO Xiangxiang, JIN Hongyan, WANG Mingming. Research progress of straw pretreatment for anaerobic fermentation producing biogas in China[J]. China Biogas, 2011, 29(1): 29-33. (in Chinese)
- 3 李世密, 魏雅洁, 张晓健, 等. 秸秆类木质纤维素原料厌氧发酵产沼气研究[J]. 可再生能源, 2008, 26(1): 50-54.
- LI Shimi, WEI Yajie, ZHANG Xiaojian, et al. Research on the biogas production from lignocellulosic material[J]. Renewable Energy, 2008, 26(1): 50-54. (in Chinese)
- 4 李东, 叶景清, 甄峰, 等. 稻草与鸡粪配比对混合厌氧消化产气率的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(2): 232-238.

- LI Dong, YE Jingqing, ZHEN Feng, et al. Effects of anaerobic co-digestion of different proportions between rice straw and chicken manure on biogas yield rate[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(2):232–238. (in Chinese)
- 5 周祺, 刘研萍, 邹德勋, 等. 餐厨垃圾与玉米秸秆联合厌氧消化产甲烷性能的试验研究[J]. 中国沼气, 2014, 32(1):27–31. ZHOU Qi, LIU Yanping, ZOU Dexun, et al. Methane production performance of anaerobic co-digestion of food waste and corn stalk[J]. China Biogas, 2014, 32(1):27–28. (in Chinese)
- 6 王殿龙, 艾平, 鄢烈亮, 等. 稀酸稀碱预处理的稻秸两步厌氧发酵性能分析[J]. 农业机械学报, 2015, 46(2):169–175. WANG Dianlong, AI Ping, YAN Lieliang, et al. Property analysis of two-step anaerobic digestion of rice straw pretreated by dilute acid and dilute alkali[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(2):169–175. (in Chinese)
- 7 季敏敏. 不同预处理对小麦秸秆和玉米秸秆厌氧发酵产气特性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012. JI Yanmin. Effect of different pretreatments on biogas production characteristics of anaerobic fermentation of wheat and corn straw [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2012. (in Chinese)
- 8 白晓凤, 李子富, 尹福斌, 等. 鸡粪与玉米秸秆混合“干-湿两相”厌氧发酵启动研究[J]. 中国沼气, 2014, 32(2):22–25. BAI Xiaofeng, LI Zifu, YIN Fubin, et al. Research on start-up of “dry-wet two phase” anaerobic fermentation for chicken manure mixed with corn straw[J]. China Biogas, 2014, 32(2):22–25. (in Chinese)
- 9 董丽丽, 王悦宇, 韩松. 白腐菌预处理水稻秸秆产沼气的研究[J]. 中国沼气, 2014, 32(6):33–35. DONG Lili, WANG Yueyu, HAN Song. Biogas production by white-rot fungi pretreated rice straw[J]. China Biogas, 2014, 32(6):33–35. (in Chinese)
- 10 LISSENS G, THOMSEN A B, BAEREL D E, et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste[J]. Environment Science Technology, 2004, 38(12):3418–3424.
- 11 ZHANG Ruihong, ZHANG Zhiqin. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system[J]. Bioresource Technology, 1999, 68(3):235–245.
- 12 HENDRIKS A, ZEEMAN G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1):10–18.
- 13 RUIZ E, CARA C, MANZANARES P, et al. Evaluation of steam explosion pre-treatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2008, 42(2):160–166.
- 14 HE eilei, HUANG He, LEI Zhongfang, et al. Enhanced hydrogen production from anaerobic fermentation of rice straw pretreated by hydrothermal technology[J]. Bioresource Technology, 2014, 171:145–151.
- 15 高白茹, 常志州, 叶小梅, 等. 堆肥预处理对稻秸厌氧发酵产气量的影响[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5):251–256. GAO Bairu, CHANG Zhizhou, YE Xiaomei, et al. Effect of compost pre-treatment on biogas production from rice straw[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(5):251–256. (in Chinese)
- 16 刘俊新. 厌氧+好氧耦合工艺深度处理城镇污水处理厂二级出水的试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014. LIU Junxin. Study on sewage advanced treatment from sewage urban treatment plant by using an anaerobic-aerobic treatment process[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014. (in Chinese)
- 17 李巡案, 贺延龄, 张翠萍, 等. 厌氧-好氧工艺处理造纸废水工程实例及清洁生产[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8):2595–2599. LI Xun'an, HE Yanling, ZHANG Cuiping, et al. Project of anaerobic-aerobic intergrated treatment of papermaking wastewater and clean production[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8):2595–2599. (in Chinese)
- 18 王建芳, 赵庆良, 刘志刚, 等. 好氧-沉淀-厌氧工艺剩余污泥减量化的影响因素[J]. 中国环境科学, 2008, 28(5):427–432. WANG Jianfang, ZHAO Qingliang, LIU Zhigang, et al. Influence factors of excess sludge reduction of the oxic-settling-anaerobic technique[J]. China Environmental Science, 2008, 28(5):427–432. (in Chinese)
- 19 谭水成, 王现丽, 殷世强, 等. 一体化好氧-厌氧耦合工艺处理农村生活污水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(6):89–96. TAN Shuicheng, WANG Xianli, YIN Shiqiang, et al. Treatment of rural domestic sewage with integrated aerobic and anaerobic process[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(6):89–96. (in Chinese)
- 20 李玉春. 稻秸厌氧发酵工程运行技术参数研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012. LI Yuchun. Studies on anaerobic digestion engineering parameter of rice straw[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012. (in Chinese)
- 21 刘丹. 餐厨废弃物厌氧发酵特性研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2014. LIU Dan. Study on characteristics of anaerobic fermentation with food wastes[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2014. (in Chinese)
- 22 邢杰, 尹冬雪, 翟宁宁, 等. 羊粪与麦秆不同配比中温厌氧发酵特性[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3):593–599. XING Jie, YIN Dongxue, ZHAI Ningning, et al. Mesophilic anaerobic digestion of sheep manure and wheat straw mixture with different mixing ratios[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(3):593–599. (in Chinese)
- 23 杜静, 常志州, 王世梅, 等. 不同底物沼气干发酵启动阶段的产酸特征研究[J]. 江苏农业科学, 2008(1):225–227. DU Jing, CHANG Zhizhou, WANG Shimei, et al. Study on the characteristics of acid production in different substrates of biogas dry fermentation start-up phase[J]. Jiangsu Agricultural Science, 2008(1):225–227. (in Chinese)
- 24 詹怀宇, 李志强, 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- 25 李淑君. 植物纤维水解技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- 26 罗立娜, 李文哲, 徐名汉, 等. 预处理方式对水稻秸秆厌氧发酵产气特性的影响[J]. 农业机械学报, 2012, 43(11):152–156. LUO Lina, LI Wenzhe, XU Minghan, et al. Effect of pretreatment methods on anaerobic fermentation characteristics from rice straw[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(11):152–156. (in Chinese)
- 27 杨淑蕙等. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- 28 王建龙, 文湘华. 现代环境生物技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.