

产酸沼渣再利用稻秸两级联合产酸工艺研究

艾平^{1,2} 田启欢³ 席江² 梅自力² 晏水平¹ 樊启洲¹

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 农业农村部农村可再生能源开发利用重点实验室, 成都 610041;
3. 杭州能源环境工程有限公司, 杭州 310020)

摘要: 秸秆厌氧产挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFAs)工艺可生产具有较高经济价值的混合短链脂肪酸,但存在发酵周期短、秸秆降解率低等不足。为了提高VFAs产率和秸秆利用率,对产酸沼渣开展了二次产酸利用试验。将秸秆在3种预处理、3种产酸温度得到的产酸沼渣,统一在35℃进行二次产酸发酵,以考察各预处理组的二次产酸效果。结果表明,各组在二次产酸时均能获得更为稳定和适宜的pH值,水热组和2% HCl组在二次产酸时均有更佳产酸表现,1% Ca(OH)₂组在两级均采用35℃温度时获最大产酸量。采用两级联合产酸工艺,可将1% Ca(OH)₂预处理组的0.07~0.20 g/g的一次产酸率提高至0.27~0.38 g/g的总固体产酸率。以初始100 g原秸秆计算,1% Ca(OH)₂、35℃发酵时一次产酸和二次产酸量分别为12.24 g和11.69 g,两级联合的总产酸量为23.93 g,采用两级联合产酸比一次产酸的产酸量提高了95.5%,二次产酸使得木质纤维素各组分降解利用更为充分。

关键词: 稻秸; 挥发性脂肪酸; 沼渣; 厌氧发酵

中图分类号: X705; S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)01-0292-07

VFAs Production Technology by Two-stage Fermentation from Rice Straw Based on Digestate Reuse

AI Ping^{1,2} TIAN Qihuan³ XI Jiang² MEI Zili² YAN Shuiping¹ FAN Qizhou¹

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu 610041, China

3. Hangzhou Energy Environment Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310020, China)

Abstract: Volatile fatty acids (VFAs) production process via anaerobic digestion from rice straw is highly promising due to the preferable economic value of mixed short-chain fatty acids. However, the VFA fermentation has critical disadvantage as low digestion rate of rice straw owing to the relatively short digestion time. To increase the VFAs yield and enhance rice straw utilization, the anaerobic digestion (AD) digestate from the VFAs production was exploited for the second stage VFAs production. The first stage VFAs production was conducted by three different pretreatment methods and three different fermentation temperatures, thus the AD digestate of all sets after fermentation was used as substrates for the second stage VFAs production, and VFAs potential production for all AD digestate sets still needed to be investigated. The AD digestate of all sets was directly fermented at the same temperature of 35℃ for the second stage VFAs production without further additional pretreatment. The results revealed that all sets can have more stable and suitable pH value at the second stage. Both hydrothermal and 2% HCl sets had higher VFAs yield at the second stage. The maximum VFAs yield was achieved under the condition of 1% Ca(OH)₂ pretreatment and temperature of 35℃. By combining the two stages together, the total VFAs yield of 1% Ca(OH)₂ group was enhanced from 0.07~0.20 g/g at the first stage to 0.27~0.38 g/g in total. The mass balance analysis was based on the hypotheses that the initial substrate was 100 g rice straw and 1% Ca(OH)₂ pretreatment was chosen at the first stage. The 1% Ca(OH)₂ and

收稿日期: 2018-08-14 修回日期: 2018-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51406064)和湖北省自然科学基金项目(2018CFB512)

作者简介: 艾平(1976—),女,副教授,博士,主要从事厌氧发酵技术研究,E-mail: aiping@mail.hzau.edu.cn

通信作者: 樊启洲(1961—),男,副教授,博士,主要从事农业生物环境与能源研究,E-mail: qizhoufan@mail.hzau.edu.cn

35℃ group produced 12.24 g VFAs at the first stage and 11.69 g VFAs at the second stage. The VFAs yield for the combined two-stage was 95.5% greater than that of the first stage. The research result could provide useful reference for enhancing VFAs yield by further fermentation of the AD digestate obtained from the first stage.

Key words: rice straw; volatile fatty acids; anaerobic digestate; anaerobic digestion

0 引言

我国是农业大国,近年来,粮食增产的同时秸秆量也同步增长,秸秆综合利用成为社会关注的热点问题^[1]。农作物秸秆是富含碳氢的生物资源,利用秸秆产沼气是一种资源化利用途径,秸秆厌氧发酵产沼气在我国已有广泛应用^[2],但秸秆产沼气工艺存在降解周期长、原料降解率低、工程投资高及效益低下等问题^[3]。而秸秆厌氧发酵产挥发性脂肪酸(VFAs)工艺,因其发酵周期短、经济效益高等显著优势成为秸秆厌氧发酵利用的新方向。

厌氧发酵过程中会产生 C1 - C5 的短链脂肪酸或醇类等有价值的中间产品,厌氧产 VFAs 即通过添加甲烷菌抑制剂,使得产甲烷菌停止作用,VFAs 无法被转换为甲烷,从而可获得高浓度的乙醇、乙酸、丙酸、丁酸等混合型 VFAs^[4]。VFAs 经过进一步的化工炼制,可制取醇、醚、烯烃、芳烃等化工原料,替代不可再生的化石资源^[5]。厌氧产 VFAs 是一种极具前景的秸秆厌氧发酵新型高值化利用方向。

秸秆厌氧发酵通常需要对秸秆进行预处理,秸秆复杂的木质纤维素交联结构,导致其在发酵过程中难以被降解,秸秆产沼气后的沼渣固体总降解率仅 40% 左右^[6],沼渣中还含有大量未被利用的木质纤维素,若对沼渣进行二次发酵利用,可有效提高秸秆利用率。有关秸秆沼渣的二次发酵利用已有一些研究,其中沼渣二次发酵可采用厌氧发酵、好氧堆肥、乙醇发酵等不同的二次发酵类型。罗艳等^[7]利用互花米草一次厌氧发酵后的沼渣进行二次厌氧发酵,结果显示,二次发酵仍然具有良好的产沼气特性,产气量提高 80% 以上;连淑娟等^[8]对玉米秸秆湿式发酵沼渣进行二次干式厌氧发酵,使秸秆降解率提高到 70% 以上;王殿龙等^[9]通过利用稻秸沼渣进行二次乙醇发酵,沼渣的乙醇产率为 41 g/kg。目前,尚未见对秸秆产酸沼渣进行二次产酸的相关研究,而秸秆产酸工艺由于发酵周期短、秸秆降解率低等特点,理论上产酸沼渣具有较大的二次产酸利用潜力。

厌氧发酵产沼气通常采用中温 35℃ 和高温 55℃ 的发酵温度,但产酸菌具有更高的温度耐受性,65 ~ 85℃ 的超高温发酵也适用于厌氧产酸,但超高

温度对产酸的影响尚未有统一认识^[10-13]。本文以提高稻秸厌氧 VFAs 产率和木质纤维素降解率为目的,对稻秸经过水热、稀酸、稀碱等预处理,中温 35℃、高温 55℃、超高温 70℃ 等不同温度厌氧产酸后的沼渣进行二次产酸,通过产酸率及过程参数分析,探寻最佳的二次发酵预处理和温度等条件,为稻秸两级联合厌氧发酵产 VFAs 工艺提供一定的理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

所用水稻秸秆来自华中农业大学水稻试验田,风干粉碎后过 20 目筛网常温((20 ± 5)℃)保存。厌氧污泥取自华中农业大学工程训练基地稳定运行的以猪粪为主要发酵原料的厌氧发酵池。秸秆首先预处理,取相同质量的稻秸 300 g,在 121℃ 时分别采用水热(去离子水)、稀酸(2% HCl 溶液)、稀碱(1% Ca(OH)₂ 溶液)等 3 种预处理方法,各组液固比均为 10 mL/g,反应时间为 1 h,预处理后秸秆冲洗至中性,用于厌氧产酸发酵,为方便表述,后文统一将此称为一次产酸,产酸结束后的稻秸沼渣即为二次产酸的原料。接种物、稻秸和 3 种预处理后的原料特性如表 1 所示。

1.2 厌氧产酸发酵试验设计

厌氧产酸发酵采用 500 mL 血清瓶,有效发酵体积为 400 mL,总固体质量分数为 10%,干物质接种率 10%,发酵周期 14 d,均设 3 组重复。为抑制甲烷的产生,发酵起始阶段添加 160 μL 质量浓度为 20 g/L 的碘仿乙醇溶液作为甲烷抑制剂。

首先进行一次产酸,水热、2% HCl 溶液、1% Ca(OH)₂ 等 3 种预处理后的秸秆分别在 3 种发酵温度,即中温 35℃、高温 55℃、超高温 70℃ 等条件下进行厌氧产酸发酵,每组取 40 g 预处理后秸秆,接种污泥 35 g,加入蒸馏水定容至 400 mL。然后进行二次产酸,对一次产酸沼渣不再进行预处理,直接用于二次产酸。将产酸结束后的 9 组稻秸沼渣于 105℃ 干燥箱干燥 72 h 后待用,根据一次产酸试验结果分析,在二次产酸时均采用 35℃ 的产酸温度。每组取 20 g 稻秸产酸沼渣,加入接种污泥 20 g,加入蒸馏水定容至 200 mL。

表1 试验原料特性

Tab.1 Composition characteristics of experimental raw materials

参数	接种污泥	原秸秆	预处理后秸秆		
			水热	2% HCl	1% Ca(OH) ₂
总固体质量分数(湿基)/%	10.79 ± 1.40	83.91 ± 3.00	97.31 ± 0.39	95.61 ± 0.54	90.95 ± 0.59
挥发性固体质量分数(湿基)/%	3.50 ± 0.40	74.43 ± 3.02	65.81 ± 0.75	56.27 ± 1.06	59.90 ± 0.33
碳氮比		65.00 ± 4.37	70.00 ± 2.10	78.00 ± 1.21	75.00 ± 4.33
pH 值	5.05 ± 0.20				
纤维素质量分数(干基)/%	18.16 ± 0.91	43.48 ± 0.53	40.74 ± 0.78	45.31 ± 1.93	38.72 ± 0.28
半纤维素质量分数(干基)/%	9.40 ± 0.40	28.13 ± 0.14	26.05 ± 0.40	1.52 ± 0.15	14.77 ± 0.21
木质素质量分数(干基)/%	6.37 ± 0.78	4.29 ± 0.30	5.59 ± 0.26	10.91 ± 1.01	3.75 ± 0.24
灰分质量分数(干基)/%	3.31 ± 0.29	6.11 ± 0.28	6.33 ± 0.67	6.37 ± 1.16	3.56 ± 0.29

1.3 分析方法

总固体质量分数和挥发性固体质量分数采用差重法测量。木质素纤维素含量采用范式法测定(ANKOM A2000i 型全自动纤维分析仪,美国)。化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)采用 CM-03 型便携式 COD 测定仪(北京双晖京承公司)测定。挥发性脂肪酸检测采用 GC9790II 型气相色谱仪(浙江福立公司)检测,条件为:FID(火焰离子化)检测器,KB-WAX 型毛细管柱,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,载气为氩气和氢气,进样口温度 250℃,柱箱温度 80℃,程序升温,检测器温度 250℃。碳氮比分析采用 Multi N/C 2100 型 TOC/TN(总有机碳/总氮)分析仪(德国)测定。

2 结果与讨论

2.1 厌氧产酸发酵过程参数影响

2.1.1 两级产酸的 pH 值和可溶性有机物含量

产酸细菌的生存 pH 值范围很宽,在 pH 值为 3.5 ~ 8.0 范围内均可生长,一般认为最适 pH 值为

5.5 ~ 7.0。pH 值直接影响产酸发酵的代谢速率、生长速率和发酵类型等。一次产酸时,1% Ca(OH)₂ 预处理组受预处理试剂残留影响,大大高于 2% HCl 和水热组初始 pH 值(图 1),但随着 VFAs 逐步累积使得 pH 值持续下降,发酵末期 pH 值可自然下降至 5.5 ~ 6.5 较适宜产酸范围。

将一次产酸过程和二次产酸过程 pH 值进行对比,其 pH 值变化趋势有较大区别。一次产酸时 pH 值下降趋势明显,但产酸沼渣二次产酸时 pH 值相对保持稳定,二次产酸的 pH 值始终在 5.5 ~ 6.5 适宜产酸范围内变化。一次产酸时水热组和 2% HCl 组出现了明显酸化,产酸末期的 pH 值降至 5.5 以下,但在利用一次产酸沼渣进行二次产酸时并没有发生酸化现象,表明无论是易酸化的水热和 2% HCl 预处理组,还是初始 pH 值较高的 1% Ca(OH)₂ 预处理组,在二次产酸都能获得更为稳定和适宜的发酵液 pH 值。

图 2 对比了一次产酸和二次产酸的可溶性有机物质量浓度,一次产酸时采用中温 35℃ 和高温

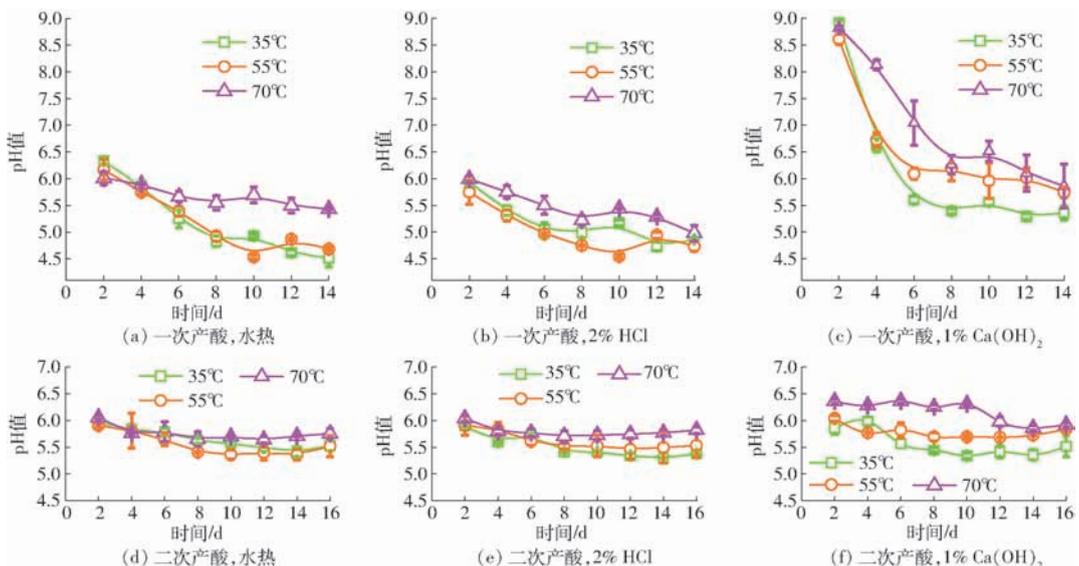


图1 稻秸两级产酸发酵液 pH 值

Fig.1 pH values of two-stage fermentation broth with rice straw

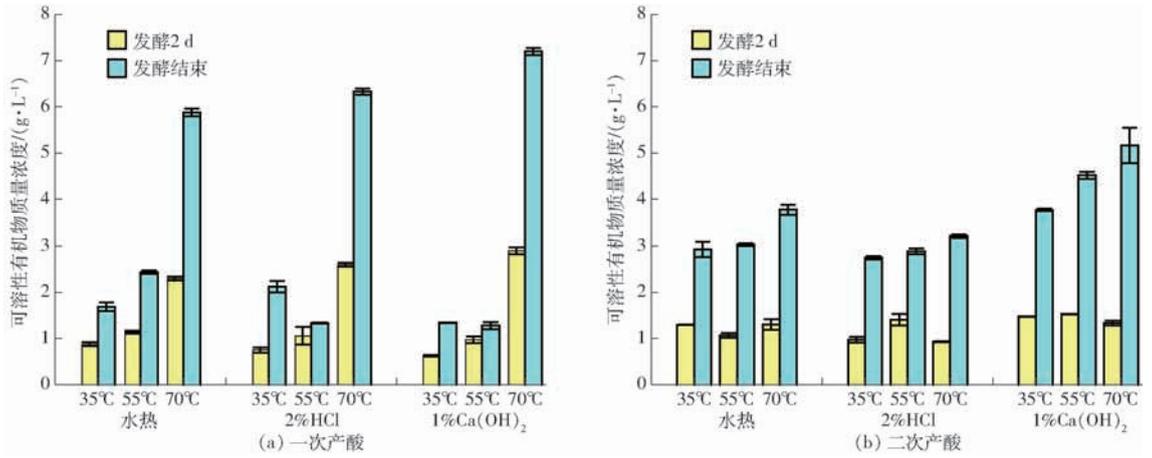


图 2 两级产酸的前期和末期可溶性有机物质量浓度

Fig. 2 sCOD mass concentrations of two-stage fermentation broth during earlier and later periods

55℃, 则二次产酸时的可溶性有机物质量浓度较一次产酸时明显增加, 如 1% Ca(OH)₂ 预处理组在一次产酸温度分别为 35℃ 和 55℃ 时, 二次产酸末期的可溶性有机物质量浓度较一次产酸末期分别提高 181.4% 和 253.4%; 一次产酸时采用 70℃ 超高温发酵, 则二次产酸的可溶性有机物质量浓度有所降低, 如 1% Ca(OH)₂ 预处理组一次产酸时采用 70℃ 超高温, 则二次产酸末期可溶性有机物质量浓度为 5.16 g/L, 较一次产酸降低 28.3%, 但依然保持在较高水平。整体上, 产酸沼渣在二次产酸时可获得较高的可溶性有机物质量浓度, 这是提高二次产酸量的基础。

2.1.2 两级产酸的挥发性脂肪酸浓度

总体而言, 二次产酸均较一次产酸有更佳产酸表现。水热预处理组采用 55℃ 和 70℃ 的一次产酸

温度时, 一次产酸所获得的挥发性脂肪酸浓度较低, 但产酸沼渣在二次产酸时挥发性脂肪酸浓度都有较大增长; 2% HCl 预处理组在一次产酸温度为 35、55、70℃ 时所得 VFAs 质量浓度峰值分别为 3.13、1.53、0.95 g/L, 而其沼渣二次产酸时分别为 4.94、4.72、4.94 g/L, 二次产酸峰值大幅增长, 且各组间差别较小(图 3)。可见, 水热和 2% HCl 预处理组一次产酸时, 温度较低的 35℃ 产酸更好, 但一次产酸率相对较低的 55℃ 和 70℃ 试验组二次产酸时增长更快, 因其一次产酸率低, 从而二次产酸时具有更高的可溶性有机物质量浓度和更好的产酸潜力。

1% Ca(OH)₂ 预处理组产酸最佳, 但一次产酸时不同温度差别较大, 35℃ 时 VFAs 质量浓度峰值为 13.63 g/L, 远高于 55℃ 和 70℃ 的 4.79 g/L 和

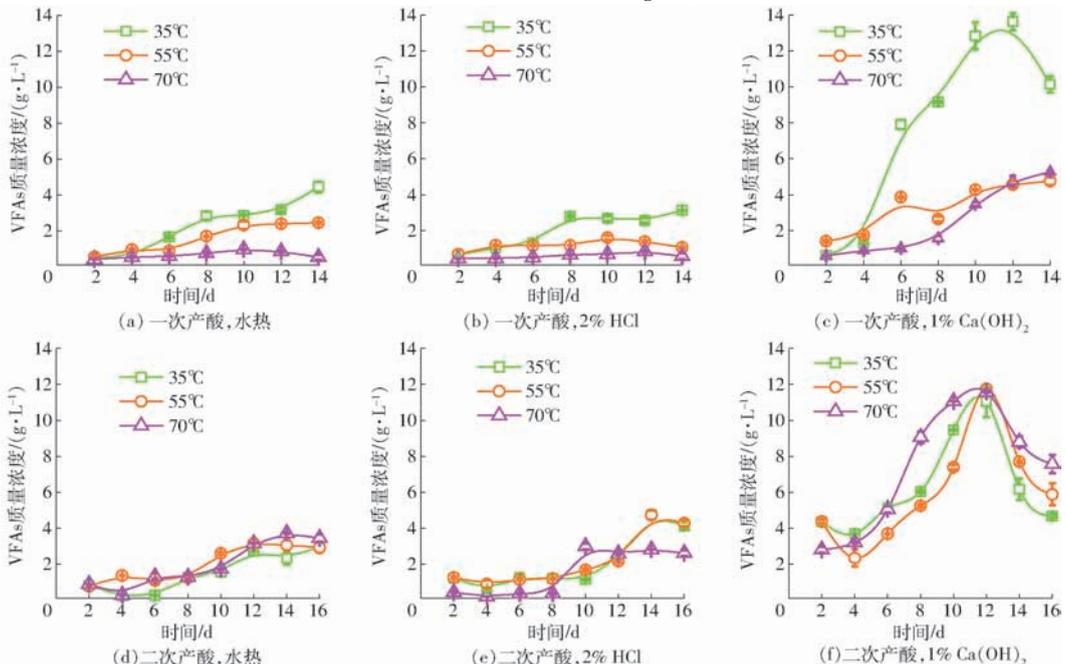


图 3 两级产酸的挥发性脂肪酸质量浓度

Fig. 3 VFAs concentrations of two-stage anaerobic fermentation broth

5.26 g/L,但二次产酸时差别较小,VFAs质量浓度峰值分别为11.58、11.04、11.75 g/L,且二次产酸时间缩短,在第12天即可达到最大。稀碱预处理能够引起木质纤维润胀,结晶度下降,木质素溶解,纤维素和半纤维素分离,是较佳的秸秆产酸预处理方式^[14-15]。采用1% Ca(OH)₂预处理时,当一次产酸条件不佳使得产酸率较低时,通过二次产酸可使VFAs浓度得到显著提高。各试验组挥发性脂肪酸组分均是乙酸和丁酸占总酸质量分数80%以上,呈现显著的丁酸型发酵类型。

2.2 各预处理组厌氧发酵产酸过程影响

采用产酸率、总固体降解率及木质纤维素组分去除率等参数对一次产酸、二次产酸以及总的两级联合产酸进行评价(表2)。其中,一次产酸、二次产酸为单批次发酵,一次产酸以预处理后秸秆为产酸底物、二次产酸以一次产酸沼渣为产酸底物;两级联合产酸指将一次、二次产酸联合起来的两步总和。一次产酸率、二次产酸率和两级联合产酸率均以占原秸秆总固体质量比表示,原秸秆总固体质量以挥发分质量计入。

表2 单级和两级联合的产酸率、总固体降解率及木质纤维素组分去除率

Tab.2 VFAs yield, VS and lignocellulose content degradation in single and combined fermentations

预处理	温度/ ℃	产酸率/ (g·g ⁻¹)	总固体 降解率/%	木质纤维素各组分去除率/%			
				纤维素	半纤维素	木质素	
一次产酸	水热	35	0.06 ± 0.01	9.22 ± 0.1	9.31 ± 1.9	7.19 ± 1.5	12.45 ± 0.9
		55	0.03 ± 0.01	5.59	2.34 ± 0.3	1.96 ± 0.3	4.95 ± 0.3
		70	0.02 ± 0.01	12.60 ± 0.2	10.77 ± 0.9	9.08 ± 0.2	17.16 ± 0.1
	2% HCl	35	0.08 ± 0.01	9.80	8.05 ± 0.7	46.50 ± 0.6	12.4 ± 0.4
		55	0.04	6.12	4.75 ± 0.9	28.85 ± 0.1	4.96 ± 1.0
		70	0.02	12.40 ± 0.1	6.19 ± 0.4	13.30 ± 0.1	8.75 ± 3.4
	1% Ca(OH) ₂	35	0.20 ± 0.02	20.44 ± 0.1	22.41 ± 1.0	30.46 ± 0.8	63.27 ± 0.8
		55	0.09 ± 0.01	16.47 ± 0.2	19.00 ± 0.4	12.17 ± 0.3	34.12 ± 1.6
		70	0.07 ± 0.02	20.28 ± 0.1	26.65 ± 0.5	14.65 ± 0.1	46.92 ± 0.2
二次产酸	水热	35	0.05	14.38 ± 1.2	13.85 ± 0.9	17.69 ± 2.8	22.12 ± 2.8
		55	0.07	15.74 ± 1.1	18.43 ± 0.5	19.66 ± 1.6	34.64 ± 6.5
		70	0.06 ± 0.01	16.20 ± 0.9	4.91 ± 1.1	15.93 ± 0.5	27.18 ± 7.1
	2% HCl	35	0.06 ± 0.02	11.54 ± 1.1	10.91 ± 0.5	6.06 ± 0.7	14.63 ± 3.2
		55	0.06 ± 0.01	13.04 ± 0.6	6.41 ± 2.5	12.92 ± 3.1	38.74 ± 4.6
		70	0.04	14.45 ± 0.1	3.53 ± 0.3	34.97 ± 0.5	8.16 ± 0.6
	1% Ca(OH) ₂	35	0.19 ± 0.01	13.55 ± 0.4	5.86 ± 3.3	28.68 ± 2.6	23.64 ± 2.9
		55	0.22 ± 0.02	23.06 ± 2.0	12.52 ± 0.5	35.58 ± 0.9	22.10 ± 3.3
		70	0.20 ± 0.02	29.00 ± 2.1	20.02 ± 1.5	37.15 ± 2.1	32.26 ± 2.9
两级联合产酸	水热	35	0.12	22.27 ± 1.2	31.15 ± 0.3	38.31 ± 1.0	48.84 ± 0.3
		55	0.10 ± 0.01	20.37 ± 1.2	37.73 ± 0.1	40.05 ± 0.7	71.11 ± 4.2
		70	0.09	26.76 ± 0.9	13.81 ± 1.2	35.22 ± 2.1	60.71 ± 2.3
	2% HCl	35	0.14 ± 0.01	20.21 ± 1.1	24.80 ± 1.6	29.32 ± 0.4	33.85 ± 5.1
		55	0.11	18.34 ± 1.4	14.58 ± 2.2	36.51 ± 1.4	79.31 ± 0.9
		70	0.06	25.06 ± 0.1	9.63 ± 0.6	74.86 ± 3.2	19.56 ± 2.7
	1% Ca(OH) ₂	35	0.38 ± 0.02	31.19 ± 0.2	20.01 ± 1.1	68.63 ± 0.2	70.69 ± 2.0
		55	0.31 ± 0.01	35.76 ± 2.0	32.07 ± 1.2	75.67 ± 2.1	56.82 ± 2.1
		70	0.27 ± 0.02	43.41 ± 2.0	49.90 ± 0.9	79.72 ± 4.6	81.88 ± 4.1

经过水热、2% HCl、1% Ca(OH)₂等3种预处理后秸秆的木质纤维素组分列于表1。因HCl主要对半纤维素去除有效^[16],则2% HCl预处理后以百分比表示的纤维素和木质素质量分数有所升高,如表1所示;同理,因Ca(OH)₂对木质素、半纤维素有一定去除作用^[17-18],则1% Ca(OH)₂预处理后木质素、半纤维素质量分数明显降低。秸秆经过预处理会损失一定质量,3种预处理条件下对应的秸秆

总固体损失率分别为13.76%、44.32%和21.60%,该数据已在前期研究论文给出^[4]。一次产酸时,对3种预处理后秸秆均取相同质量进行产酸发酵,受预处理影响,产酸后秸秆总固体降解率从大到小依次为碱预处理组、酸预处理组、水热预处理组。

各试验组中,70℃产酸时秸秆总固体降解率最高,因为提高温度可促进秸秆水解和消化^[19],但虽

然超高温 70℃ 发酵具有最高总固体降解率, 但该温度下产酸率并没有凸显温度优势。考察最佳的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理组, 一次产酸在 35℃ 时底物产酸率为 0.20 g/g, 70℃ 时仅为 0.07 g/g; 产酸沼渣的二次产酸却呈现相反趋势, 55℃ 和 70℃ 组二次产酸的底物产酸率分别为 0.22、0.20 g/g, 高于 35℃ 的 0.19 g/g; 综合考察两级联合产酸的总底物产酸率, 中温 35℃ 时获得最高值 0.38 g/g, 即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理, 两级产酸均采用 35℃ 时获得最优产酸率。

采用两级联合产酸, 促进了秸秆降解, 提高了产酸率, 大多数水热和 HCl 预处理组的总固体降解率均增加到 20% 以上, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理组的总固体降解率提升到 30% 以上。两级联合产酸通过对产酸沼渣的二次利用使得产酸率大幅增加, 水热组两级联合产酸率从一次产酸的 0.02 ~ 0.06 g/g 提升到 0.09 ~ 0.12 g/g, HCl 预处理组从 0.02 ~ 0.08 g/g 增加到 0.06 ~ 0.14 g/g, 最佳的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 组产酸率则从 0.07 ~ 0.20 g/g 提高至 0.27 ~ 0.38 g/g。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理组一次产酸时木质素去除率最

高, 为 63.27%, 而二次产酸时则主要是半纤维素的降解, 降解率最高达 37.15%; HCl 预处理组一次产酸时主要为半纤维素大幅度降解, 去除率最高为 46.50%, 二次产酸时木质素降解率幅度相对较大, 最高为 38.74%; 水热预处理组各组分的降解率在二次产酸时都有明显提高。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理组较高的原料降解率与其较高的 VFAs 产率表现相一致。厌氧产 VFAs 相对于产甲烷来说, 一般发酵周期较短, 导致秸秆降解不完全, 但通过一次发酵微生物降解, 有利于加强沼渣在二次产酸时的水解^[20-21], 因此采用两级联合产酸促进了秸秆降解和挥发性脂肪酸产率提高。

2.3 两级联合产酸总质量平衡分析

以 100 g 原秸秆为基准, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理组在不同温度条件下的一次产酸、二次产酸之后的稻秸固体质量及组分变化如图 4 所示。在单级的一次产酸过程中, 稻秸的纤维素、半纤维素和木质素降解并不均衡, 通过二次产酸能使得纤维素、半纤维素质量整体下降。

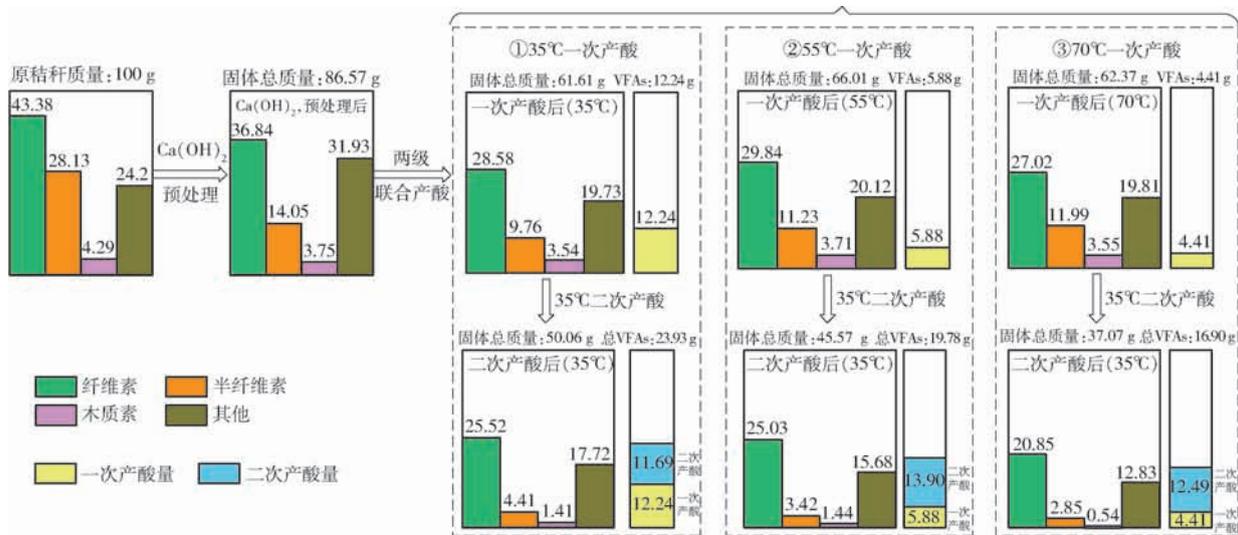


图 4 稻秸厌氧发酵产 VFAs 过程质量平衡

Fig. 4 Mass balance of rice straw from anaerobic fermentation to produce VFAs

在最优条件, 即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理, 35℃ 两级产酸时, 100 g 原秸秆的一次产酸和二次产酸质量较为接近, 分别为 12.24 g 和 11.69 g, 两级联合的总产酸量为 23.93 g; 在 55℃ 和 70℃ 时, 100 g 原秸秆的总产酸量分别为 19.78 g 和 16.90 g, 其中二次产酸分别占到了总产酸量的 70.3% 和 73.9%, 是总产酸量的主要来源。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理在 35、55、70℃ 时采用两级联合产酸比一次产酸的产酸量分别提高了 95.5%、236.4%、283.2%。

3 结论

(1) 一次产酸时各组 pH 值均为下降趋势, 水热

组和 2% HCl 组出现了明显酸化, 产酸末期的 pH 值降至 5.5 以下, 但利用一次产酸沼渣进行二次产酸时并未发生酸化现象, 沼渣二次产酸时 pH 值始终在 5.5 ~ 6.5 适宜产酸范围内变化, 水热、2% HCl、1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等预处理组在二次产酸均能获得更为稳定和适宜的 pH 值。

(2) 水热组和 2% HCl 组在二次产酸时均有更佳产酸表现, 二次产酸峰值大幅增长。一次产酸时, 水热组和 2% HCl 组在 35℃ 产酸温度较低时产酸更好, 但一次产酸表现不佳的 55℃ 和 70℃ 产酸组在二次产酸时 VFAs 浓度大幅度提高, 且二次产酸高峰期提前。1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 组产酸优于其他两个预处理

组,最高产酸量在35℃产酸温度条件获得。各产酸组的乙酸和丁酸占总酸质量分数80%以上,呈现显著的丁酸型发酵类型。

(3)采用两级联合产酸,促进了秸秆降解,提高了总产酸率,最佳的1%Ca(OH)₂预处理组总固体降解率提升到30%以上,总产酸率则从一次产酸的

0.07~0.20 g/g提高至0.27~0.38 g/g,通过二次产酸能使木质纤维素各组分质量整体下降。以100 g原秸秆计算,1%Ca(OH)₂预处理,35℃两级产酸时,一次产酸和二次产酸量分别为12.24 g和11.69 g,两级联合的总产酸量为23.93 g,采用两级联合产酸比一次产酸的产酸量提高了95.5%。

参 考 文 献

- [1] 邓玉莹,黄振兴,阮文权,等.沼液回流比与有机负荷对秸秆厌氧发酵特性的影响[J/OL].农业机械学报,2016,47(11):198-206,133. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20161127&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.11.027.
DENG Yuying, HUANG Zhenxing, RUAN Wenquan, et al. Effect of digestate recirculation ratio and organic loading rate on fermentation characteristics for anaerobic digestion of straw [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016,47(11):198-206,133. (in Chinese)
- [2] 艾平,张衍林,盛凯,等.稻秸厌氧发酵产沼气预处理[J].农业工程学报,2010,26(7):266-271.
- [3] 李伟,吴树彪,HAMIDOM B,等.沼气工程高效稳定运行技术现状及展望[J/OL].农业机械学报,2015,46(7):187-196. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150727&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.07.027.
LI Wei, WU Shubiao, HAMIDOM B, et al. Status analysis and development prospect of biogas engineering technology [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015,46(7):187-196. (in Chinese)
- [4] 艾平,田启欢,席江,等.稻秸预处理厌氧强化产挥发性脂肪酸研究[J/OL].农业机械学报,2018,49(3):309-316. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20180337&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.03.037.
AI Ping, TIAN Qihuan, XI Jiang, et al. Enhancement of volatile fatty acids production from rice straw via anaerobic digestion with different pretreatment [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018,49(3):309-316. (in Chinese)
- [5] CAI M, HONG C, ZHAO Q, et al. Optimal production of polyhydroxyalkanoates (PHA) in activated sludge fed by volatile fatty acids (VFAs) generated from alkaline excess sludge fermentation [J]. Bioresource Technology, 2009,100(3):1399-1405.
- [6] LI Jiang, WEI Luoyu, DUAN Qiwu, et al. Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure with three crop residues for biogas production [J]. Bioresource Technology, 2014,156(6):307-313.
- [7] 罗艳,罗兴章,陈广银,等.高温碱间歇式处理对互花米草厌氧发酵特性的影响[J].中国环境科学,2011,31(9):1492-1496.
- [8] 连淑娟,师晓爽,袁宪正,等.农业秸秆湿干两级厌氧发酵制沼气技术[J].化工学报,2014,65(5):1906-1912.
- [9] 王殿龙,艾平,鄢烈亮,等.稻秸厌氧消化纤维制取乙醇实验研究[J/OL].农业机械学报,2015,46(5):156-163. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150521&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.05.021.
WANG Dianlong, AI Ping, YAN Liliang, et al. Research on ethanol production of anaerobic digestion fiber from rice straw [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015,46(5):156-163. (in Chinese)
- [10] LEPISTÖ R, RINTALA J. Conversion of volatile fatty acids in an extreme thermophilic (76~80℃) upflow anaerobic sludgeblanket reactor [J]. Bioresource Technology, 1996,56(2):221-227.
- [11] PECES M, ASTALS S, CLARKE W P, et al. Semi-aerobic fermentation as a novel pre-treatment to obtain VFA and increase methane yield from primary sludge [J]. Bioresource Technology, 2016,200(2):631-638.
- [12] LEE M, HIDAKA T, TSUNO H. Two-phased hyperthermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge with kitchen garbage [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009,108(5):408-413.
- [13] HASYIM R, IMAI T, REUNGSANG A, et al. Extreme-thermophilic biohydrogen production by an anaerobic heat treated digested sewage sludge culture [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011,36(14):8727-8734.
- [14] YU Lei, ZHANG Wenduo, LIU He, et al. Evaluation of volatile fatty acids production and dewaterability of waste activated sludge with different thermo-chemical pretreatments [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018,129:170-178.
- [15] CHEN Yun, JIANG Xie, XIAO Ke, et al. Enhanced volatile fatty acids (VFAs) production in a thermophilic fermenter with stepwise pH increase-investigation on dissolved organic matter transformation and microbial community shift [J]. Water Research, 2017,112(1):261-268.
- [16] LIU Qiyu, LI Wenzhi, MA Qiaozhi, et al. Pretreatment of corn stover for sugar production using a two-stage dilute acid followed by wet-milling pretreatment process [J]. Bioresource Technology, 2016,211(13):435-442.
- [17] LI Wenzhi, LIU Qiyu, MA Qiaozhi, et al. A two-stage pretreatment process using dilute hydrochloric acid followed by Fenton oxidation to improve sugar recovery from corn stover [J]. Bioresource Technology, 2016,219(21):753-756.
- [18] MA Huijun, CHEN Xingchun, LIU He, et al. Improved volatile fatty acids anaerobic production from waste activated sludge by pH regulation: Alkaline or neutral pH? [J]. Waste Management, 2016,48:397-403.
- [19] 石惠娟,徐得天,朱洪光,等.沼气发酵池动态热负荷特性研究[J/OL].农业机械学报,2017,48(5):296-303. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170537&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.05.037.
SHI Huixian, XU Detian, ZHU Hongguang, et al. Dynamic thermal load characteristics in anaerobic digester [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017,48(5):296-303. (in Chinese)
- [20] WANG Dianlong, XI Jiang, AI Ping, et al. Enhancing ethanol production from thermophilic and mesophilic solid digestate using ozone combined with aqueous ammonia pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2016,207(9):52-58.
- [21] MÖLLER K, MÜLLER T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review [J]. Engineering in Life Science, 2012,12:242-257.