

预处理方式对水稻秸秆厌氧发酵产气特性的影响*

罗立娜¹ 李文哲¹ 徐名汉¹ 李承毅² 窦钰程³

(1. 东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 黑龙江农垦北大荒牛业有限公司, 双鸭山 155100;
3. 黑龙江省农业机械工程科学研究院, 哈尔滨 150030)

【摘要】 在中温(35℃)条件下,分析了不同预处理方式对水稻秸秆厌氧发酵过程中产气特性的影响,比较了厌氧发酵前、后水稻秸秆组分变化的情况,结果表明:氨化预处理的秸秆产气量最大,VS(挥发性固体)产气量达到356.80 mL/g,比对照组高11.70%;各组甲烷质量分数的最大值均达到了70%以上,甲烷含量差异不显著;水稻秸秆厌氧发酵后的木质纤维素含量均呈现下降的趋势,木质纤维素的降解率与产气量成正比,氨化后的水稻秸秆与原水稻秸秆相比,纤维素、半纤维素和木质素的降解率分别为28.49%、51.73%和7.13%。

关键词: 水稻秸秆 预处理 厌氧发酵 甲烷 产气特性

中图分类号: S216.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)11-0152-05

Effect of Pretreatment Methods on Anaerobic Fermentation Characteristics from Rice Straw

Luo Lina¹ Li Wenzhe¹ Xu Minghan¹ Li Chengyi² Dou Yucheng³

(1. College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China
2. Heilongjiang Nongken Great Northern Wilderness Cattle Industry, Shuangyashan 155100, China
3. Heilongjiang Institute of Agricultural Mechanical Engineering Science, Harbin 150030, China)

Abstract

Under mesophilic temperature (35℃), the component changes of rice straw before and after anaerobic fermentation were compared. Results show that gas production of amination pretreatment straw is the largest, and VS gas production is 356.80 mL/g, 11.70% higher than the control group; the maximum of methane is achieved 70% above, which shows no significant difference between each group. Lignocellulose content presented down trend after anaerobic fermentation, and degradation rate is proportional to the gas production. Compared with the original rice straw, cellulose, hemicellulose and lignin degradation rates of amination pretreatment straw are 28.49%, 51.73% and 7.13% respectively.

Key words Rice straw, Pretreatment, Anaerobic fermentation, Methane, Characteristics of gas production

引言

利用农作物秸秆产沼是秸秆能源化利用的有效途径^[1~2],但秸秆中木质纤维素不宜被微生物降解,出现水解酸化缓慢、产气周期长、秸秆利用效率低等问题,严重限制了秸秆的能源化利用。利用预

处理技术提高秸秆的可降解程度成为目前学者研究的热点^[3~5]。

为了系统地研究各种预处理方式以及处理条件对秸秆厌氧发酵的影响,选用水稻秸秆为原料,研究不同预处理方法对其厌氧发酵产气特性的影响,为水稻秸秆的厌氧发酵预处理技术提供理论依据。

收稿日期: 2011-11-25 修回日期: 2012-01-16

* “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD15B04)和国际科技合作项目(2010DFB606801)

作者简介: 罗立娜,博士生,主要从事干湿耦合发酵研究, E-mail: luolina21333@163.com

通讯作者: 李文哲,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

1 材料与方法

1.1 试验材料

稻秸取自哈尔滨市周边农田,将稻秸剪成 3 ~ 5 cm 的小段,取样测定各项指标。接种物为实验室沼气中试系统厌氧发酵后的沼液。试验时将接种物与稻秸混合至总固体质量分数 (TS) 为 20% 左右。厌氧发酵原料的基本性状如表 1 所示。

表 1 厌氧发酵原料的基本性状

Tab.1 Basic properties of anaerobic fermentation raw materials

原料	总固体质量 分数/%	挥发性固体 质量分数/%	总有机碳	总氮质量 分数/%
稻秸	89.83	75.32	37.05%	0.89
氨化稻秸	92.14	79.58	31.23%	0.95
沼液	5.19	3.52	761.00 mg/L	0.21

1.2 试验方法

试验以有效容积 100 mL 玻璃瓶为反应器,厌氧发酵温度为 $(35 \pm 1) ^\circ\text{C}$,采用排水法收集产生的气体,用量筒计量排出水的体积,试验装置如图 1 所示。

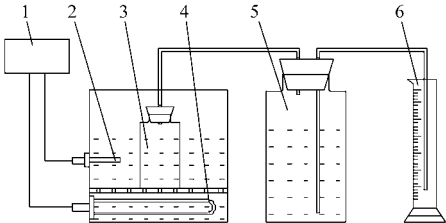


图 1 试验装置示意图

Fig.1 Scheme of test device

1. 控制箱 2. 温度传感器 3. 反应器 4. 加热器 5. 集气瓶
6. 量筒

将剪碎后的秸秆采用氨化和堆沤 3 d 两种方式进行预处理。试验分为 3 组:不做处理的对照组,记为 A 组;经过 3 d 堆沤预处理记为 B 组,处理过程为将剪好后的秸秆与一定质量的沼液混合均匀,混合后的 TS 为 30%,之后进行密封堆沤处理,处理温度为 35°C ;经过氨化处理记为 C 组,处理方式东北农业大学包军、谢晓来等研究的快速负压氨化罐处理工艺:稻草捆在氨化罐中经负压真空后再给予压强为 0.2 MPa (表压) 的气压条件,氨化处理时间为 1 h,之后从氨化罐取出稻草捆,自然通风散味^[6]。对其接种进行厌氧发酵试验,当每组产气出现停止状况时,重新加入厌氧发酵过后的沼液进行补氮,直到最终日产气量很少,并且变化不大时视为产气周期结束。

1.3 检测方法

TS 测定:采用 $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 干燥法;VS 测定:采用 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧法^[7];总氮测定:Kjeltec 2300 自动定氮系统;总有机碳的测定:liquic TOC;稻秆失重的测定:在整个发酵过程结束后,将发酵剩余物用 8 层纱布放入抽滤装置的漏斗中进行抽滤,用清水反复冲洗,最后置于干燥箱中干燥至恒质量;纤维素的测定:FOSS 纤维素测定仪;气体成分 ($\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) 的测定:柱型号 TDX - 01,柱温 170°C ,运行 2.5 min,总流量 30.8 mL/min,进样口温度为室温,TCD 检测器,检测器温度 220°C ,载气为氩气,尾吹气为氮气,标准样为 5 个浓度,包含甲烷质量分数范围为 9.8% ~ 80.3%,采用外标法测定气体的成分及含量;稻秸表面结构观察:S - 3400N 型扫描电子显微镜。

2 结果与分析

2.1 对稻秸厌氧发酵产气影响

2.1.1 日产气量

图 2 为不同预处理组 28 d 的日产气量变化情况,从图中可以看出,B 组在第 16 d 停止产气,而其余两组继续产气,但产气量一直处于下降趋势,到第 28 d 时 A 组和 C 组日产气量分别下降到各自平均日产气量的 25.41% 和 35.84% 以下,产气率很低,已经没有工程意义,为此图 2 只给出了 28 d 的数据。可见这种发酵方式不能实现原料较大比例的降解。

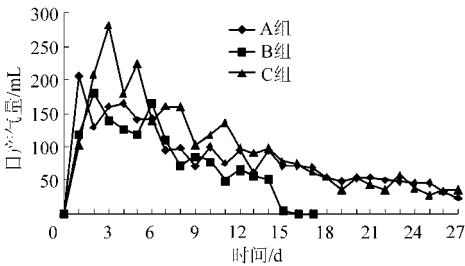


图 2 不同预处理组稻秸的日产气量曲线

Fig.2 Daily biogas production yields of different pretreatments

2.1.2 累积产气量

图 3 和图 4 为不同预处理稻秸 28 d 累积产气量的变化情况。综合两幅图进行分析,可以看出不同预处理试验组厌氧发酵周期结束时累积产气量由大到小的顺序分别为:C 组、A 组、B 组。3 组累积产气量在前 5 d 无显著差异,5 d 后 B 组累积产气量明显低于其他两组,原因可能是堆沤导致半纤维素的损失,致使产气量下降。C、A 组前 8 d 无显著差异,之后 C 组明显高于其他组,并将优势持续到产气周

期结束;分析其原因主要是氨化预处理导致稻秸表面易被微生物利用的物质损失,如半纤维素的损失,致使前 8 d 累积产气量与对照组无显著差异,但是氨化预处理破坏了稻秸木质纤维结构,把纤维素从木质素和半纤维素的包裹中释放出来,更加有利于微生物利用纤维素产气,所以 8 d 后累积产气量明显高于其他组。

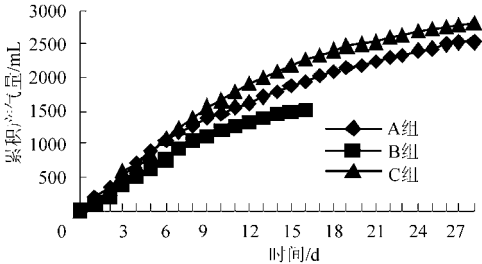


图 3 不同天数累积产气量的变化曲线
Fig. 3 Cumulative biogas production yields of different days during anaerobic digestion

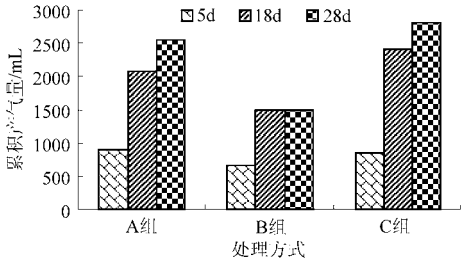


图 4 不同处理累积产气量的变化
Fig. 4 Cumulative biogas production yields of different treatments during anaerobic digestion

2.1.3 TS、VS 产气量

不同预处理组稻秸原料整个发酵周期内的 TS、VS 产气率如表 2 所示。

表 2 不同预处理组的 TS、VS 产气量
Tab.2 Biogas yields of TS, VS with different pretreatments

处理方式	总产	TS 产气量	VS 产气量
	气量/mL	/mL·g ⁻¹	/mL·g ⁻¹
A 组	3 172	264. 33	319. 44
B 组	1 500	116. 97	141. 36
C 组	3 543	295. 25	356. 80

由表 2 可以看出 C 组预处理的 TS 和 VS 产气率最高,比 A 组高 11. 70%。沼气的产生源自微生物对木质纤维素等成分的降解,而稻秸有一部分物质不能微生物利用,单位 VS 产气量反映了秸秆的可生物降解性,单位 VS 产气量越高,可生物降解性就越好,说明产气效果好^[8]。试验结果表明氨化预处理可提高稻秸的可生物降解性。

2.1.4 CH₄ 含量

沼气是沼气微生物在厌氧条件下利用、分解有

机物而产生的一种可燃性混合气体^[9],主要成分是 CH₄ 和 CO₂,还含有少量的 N₂、O₂、H₂、NH₃ 和 H₂S 等气体。沼气的成分不仅取决于发酵原料的种类和总固体质量分数,也随着发酵条件及发酵阶段的不同而变化。因此 CH₄ 含量的高低不仅影响到生物气的品位,还能反映厌氧发酵反应器内的运行情况。在厌氧发酵前期每天测一次甲烷质量分数,到产气后期隔几天测一次。不同预处理组对沼气中甲烷质量分数的影响见图 5。

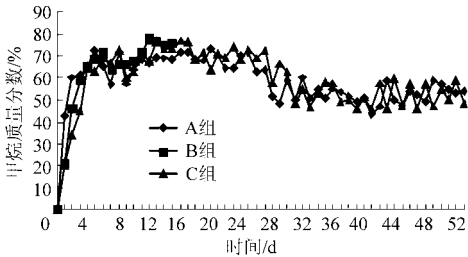


图 5 不同预处理组稻秸的甲烷质量分数变化曲线
Fig. 5 Methane concentrations of different pretreatments during anaerobic digestion

从图 5 可以看出各预处理组的甲烷质量分数都在前几天迅速升高,按升高速率的快慢顺序依次为 A 组、B 组、C 组,甲烷质量分数最大值均达到了 70% 以上,厌氧发酵 30 d 左右,甲烷质量分数开始下降,产气后期各预处理组的甲烷质量分数保持在 50% 左右,各预处理组的甲烷无显著差异。甲烷质量分数的变化与厌氧发酵阶段是相对应的,前几天主要是水解酸化阶段,产生的主要是 H₂、CO₂ 和挥发性脂肪酸,随着产甲烷菌的富集,甲烷质量分数呈现上升趋势并向第 2 阶段转变;第 2 阶段产甲烷菌利用挥发酸产生 CH₄,所以甲烷的质量分数达到最大值,到产气后期,由于批式发酵有机物消耗,没有新的营养物质补充,甲烷质量分数下降。

2.2 稻秸厌氧发酵前后各组分变化

2.2.1 稻秸厌氧发酵前后质量变化

稻秸质量的变化可以直接反映整个厌氧发酵过程中稻秸的降解程度,各预处理组稻秸失重率的变化如表 3 所示。从表中可以看出稻秸失重率与总产气量的高低有关,稻秸的失重率越大,表明稻秸厌氧发酵过程中降解量越大,则总产气量越高。但失重率只能从质量上反映稻秸的降解情况,无法得知稻秸厌氧发酵过程中组分的变化,因此需要对稻秸进行木质纤维含量的测定。

2.2.2 稻秸厌氧发酵前后木质纤维素质量分数

稻秸厌氧发酵前后的主要木质纤维素质量分数变化如表 4 所示。原稻秸的纤维素质量分数最高为 34. 78%,其次为半纤维素,质量分数为 28. 63%,木

质素质量分数最少为 9.96%,这与文献记载稻秸木质纤维素含量的变化范围相符。

表 3 不同预处理组稻秸的失重率

Tab.3 Weightlessness rate of different pretreatments

处理方式	发酵前稻秸	发酵后稻秸	稻秸失重率
	质量/g	质量/g	
A 组	13	6.143 4	52.74
B 组	13	7.231 9	44.37
C 组	13	6.039 0	53.55

表 4 稻秸厌氧发酵前后的主要木质纤维素质量分数

Tab.4 Changes of the components of rice straw after different pretreatments %

处理方式	纤维素	半纤维素	木质素
原稻秸	34.78	28.63	9.96
氨化稻秸	34.28	24.18	9.83
对照组发酵后稻秸	25.42	14.64	9.41
堆沤 3 d 组发酵后稻秸	27.41	15.59	9.64
氨化组发酵后稻秸	24.87	13.82	9.25

氨化稻秸的纤维素、半纤维素和木质素的质量分数均有所下降,其中纤维素和木质素的变化范围不大,半纤维素从 28.63% 下降到 24.18%,降解率为 15% 左右。

由表 4 可知,各组预处理厌氧发酵后的木质纤维素质量分数都呈现下降的趋势,降解率与产气量呈正比。其中 C 组的降解率最大,C 组厌氧发酵后与原稻秸相比纤维素、半纤维素和木质素降解率分别为 28.49%、51.73% 和 7.13%;与氨化后的秸秆相比纤维素、半纤维素和木质素降解率分别为 27.45%、42.85% 和 5.90%。

2.3 稻秸厌氧发酵后表面形貌的变化

采用 S-3400N 型扫描电子显微镜对稻秸厌氧发酵前后的微观结构进行观察,300 倍电镜扫描结果如图 6 所示。从原秸秆的表面形貌可以看出,原秸秆的表面较粗糙,孔隙少,结构致密,各预处理组稻秸厌氧发酵后稻秸表面都出现了锯齿蚀痕,是由于纤维素被微生物消化所致。C 组稻秸纤维结构破坏严重,呈现出松散状态。

3 讨论

试验中氨化稻秸的厌氧发酵效果较好,秸秆氨化的机理为在秸秆氨化过程中,氨与秸秆中的有机质发生氨解反应,破坏木质素与纤维素和半纤维素

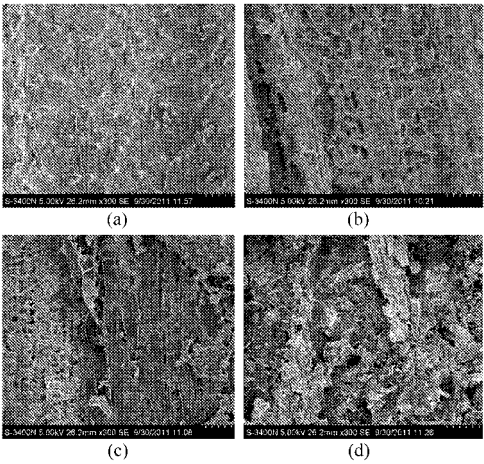


图 6 厌氧发酵前后稻秸的表面形貌

Fig.6 Surface morphology of rice straw before and after anaerobic fermentation

- (a) 原稻秸的表面形貌
- (b) A 组厌氧发酵后稻秸的表面形貌
- (c) B 组厌氧发酵后稻秸的表面形貌
- (d) C 组厌氧发酵后稻秸的表面形貌

链间的酯键,并形成氨盐,作为微生物生长所需的氮源。氨溶于水形成氢氧化氨,呈碱性。碱能使秸秆纤维内部的氢键结合变弱,使纤维分子膨胀,并且能皂化糖醛酸和乙酸的酯键,中和游离的糖醛酸,使细胞壁成分中的纤维素和木质素间的联系削弱以及半纤维素被溶解,因而更有利于厌氧消化^[10-11]。氨化后的稻秸,半纤维素从 28.63% 下降到 24.18%,降解率为 15% 左右,说明木质纤维结构遭到了破坏,总氮质量分数从 0.89%,增加到 0.95%,总氮质量分数增加 6.74%,从试验的结果也可以证明氨化后的稻秸更有利于厌氧消化。秸秆氨化的方式很多,如采用氨水、液氨、尿素和碳铵等^[12],目前秸秆氨化主要是作为牲畜的饲料,应用于秸秆厌氧干发酵预处理过程的研究还不多,研究适合于秸秆厌氧干发酵工艺的氨化设备和工艺条件是下一步研究的重点。

试验日产气量一直呈现下降的趋势,氨化组第 28 天的产气量已经下降到平均产气量的 35.84% 以下,稻秸的失重率在 53.55%,可见此种发酵方式不能实现原料较大比例的降解。秸秆中含有丰富的碳源,分析其产气量下降的原因是氮源不足,没有在试验过程中添加任何物质,如在产气量下降时,向发酵瓶中加入沼液补充氮源,秸秆是否能够继续产气,还需要试验来进一步验证。

目前针对堆沤预处理的效果,文献结论差异很大^[3,13-15]。试验中堆沤预处理的效果不好,分析其原因可能是因为堆沤过程中导致半纤维素的损失,使产气率下降,由于试验条件有限,没有对堆沤后的

秸秆进行分析,堆沤预处理作为一种经济性好、操作简便的预处理方式仍值得进一步研究。

4 结 论

(1)各组处理 VS 产气量分别为 319.44 mL/g、141.36 mL/g 和 356.80 mL/g;氨化预处理的 VS 产气量最高比对照高 11.70%。

(2)各组处理的甲烷质量分数峰值均达到了 70% 以上,甲烷质量分数的差异不显著。

(3)各组处理厌氧发酵后的纤维素、半纤维素和木质素的质量分数均有所降低,降解率与产气量呈正比,即降解率越大,产气量越高。

(4)通过对各处理进行比较,结果表明氨化预处理能获得较好的厌氧发酵效果。

参 考 文 献

1 Li Lianhua, Li Dong, Sun Yongming, et al. Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010,35(13):7 261 ~ 7 266.

2 Cui Zhifang, Shi Jian, Li Yebo. Solid-state anaerobic digestion of spent wheat straw from horse stall [J]. Bioresource Technology,2011,102(20):9 432 ~ 9 437.

3 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 ~ 254. 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 ~ 254. (in Chinese)

4 方文杰,李秀金,何艳峰,等. 化学与堆沤预处理对稻草厌氧消化产气量影响的机理研究[J]. 可再生能源,2007,25(4):21 ~ 24. Fang Wenjie, Li Xiujin, He Yanfeng, et al. Study on the mechanism of the influence of chemical and retting pretreatment on rice straw anaerobic biogas production [J]. Renewable Energy Resources, 2007, 25(4):21 ~ 24. (in Chinese)

5 孙辰,刘荣厚,覃国栋. 芦笋秸秆预处理与厌氧发酵制取沼气试验[J]. 农业机械学报,2010,41(8):94 ~ 99,120. Sun Chen, Liu Ronghou, Qin Guodong. Experiments on pretreatment and anaerobic digestion of asparagus stalk for biogas production[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,41(8):94 ~ 99,120. (in Chinese)

6 郭大伟,包军. 不同氨化方法对稻草氨化效果及羔羊生产性能的影响[J]. 营养饲料,2010,46(15):55 ~ 58. Guo Dawei, Bao Jun. Influence on straw ammoniation results and lamb production performance of different ammoniated methods [J]. Nutrition and Feeds Tufts, 2010, 46(15):55 ~ 58. (in Chinese)

7 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 北京:环境科学出版社,1989.

8 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 ~ 53. Li Shimi, Wei Yajie, Zhang Xiaojian, et al. Research on the biogas production from lignocellulose material [J]. Renewable Energy Resources, 2008, 26(1):50 ~ 53. (in Chinese)

9 罗庆明. 作物秸秆高效厌氧生物气技术研究[D]. 北京:北京化工大学,2005. Luo Qingming. High efficiency anaerobic biogasification of corn stalk [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005. (in Chinese)

10 杨富裕,周禾. 尿素氨化秸秆的应用研究进展[J]. 饲料与添加剂,2002(3):34 ~ 35. Yang Fuyu, Zhou He. A review on the urea-treated straw [J]. Livestock and Poultry Industry, 2002(3):34 ~ 35. (in Chinese)

11 田宜水,孟海波. 农作物秸秆开发利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

12 张均国. 氨化条件对稻草氨化效果及其对羔羊增重效果的影响[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2007. Zhang Junguo. Effect of ammoniation conditions on rice straw and the fattening effect of ammoniated rice straw on lamb [D]. Harbin:Northeast Agriculture University, 2007. (in Chinese)

13 方文杰. 通过堆沤预处理提高稻草厌氧消化产气量的实验研究与机理探讨[D]. 北京:北京化工大学,2007. Fang Wenjie. Study on effect and mechanism of retting on anaerobic digestion of rice straw [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007. (in Chinese)

14 方文杰,刘广青,康佳丽,等. 堆沤处理对稻草厌氧消化产气的影响[J]. 生态与农村环境学报,2007,23(4):63 ~ 66. Fang Wenjie, Liu Guangqing, Kang Jiali, et al. Effect of retting on biogas generation of rice straws under anaerobic digestion [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2007, 23(4):63 ~ 66. (in Chinese)

15 李冰冰,肖波,胡智泉,等. 堆肥预处理对生物质厌氧消化特性的影响[J]. 安徽农业科学,2010,38(20):1 084 ~ 1 085. Li Bingbing, Xiao Bo, Hu Zhiqian, et al. Effects of composting pretreatment on biological characteristics of anaerobic digestion [J]. Journal of An Hui Agri. Sci., 2010, 38(20):1 084 ~ 1 085. (in Chinese)