

稀酸稀碱预处理的稻秸两步厌氧发酵性能分析\*

王殿龙<sup>1</sup> 艾平<sup>1</sup> 鄢烈亮<sup>2</sup> 郁亮<sup>3</sup> 晏水平<sup>1</sup> 张衍林<sup>1</sup>

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 荆门市农村能源技术推广站, 荆门 448000;  
3. 华盛顿州立大学生物系统工程学院, 普尔曼 99164)

**摘要:** 基于两步厌氧发酵工艺,对比稀酸、稀碱预处理条件下的稻秸降解规律和水解液产甲烷潜力。HCl 质量分数为 0.5% ~ 2.5% 范围内(60℃),1.0% 和 1.5% 的水解液 COD 值最高,HCl 水解时稻秸半纤维素下降幅度大,水解液中葡萄糖质量浓度较低。NaOH 质量分数为 0.5% ~ 4.0% 范围内(60℃),0.5% 和 1.0% 的水解能力弱,2.0% 和 3.0% 时水解效率高,当 NaOH 质量分数高于 2.0% 时,纤维素、半纤维素和木质素均下降,木质素降解率最高。酸、碱实验组固液比为 7.5% 时均有良好的水解效率。以 HCl 和 NaOH 水解液序批式产甲烷,5 个进料周期中 HCl 水解液 COD 的平均单位质量产气率为 631 ~ 906 mL/g,NaOH 实验组为 340 ~ 373 mL/g,单位质量产气率受进料浓度差异的影响较小,主要受酸、碱等不同水解方法的影响,酸、碱实验组发酵类型不同,酸实验组的产酸过程更充分。

**关键词:** 稻秸 两步发酵 水解液 木质纤维素 甲烷

**中图分类号:** X705; S713      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-1298(2015)02-0168-08

Property Analysis of Two-step Anaerobic Digestion of Rice Straw Pretreated by Dilute Acid and Dilute Alkali

Wang Dianlong<sup>1</sup> Ai Ping<sup>1</sup> Yan Lieliang<sup>2</sup> Yu Liang<sup>3</sup> Yan Shuiping<sup>1</sup> Zhang Yanlin<sup>1</sup>

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China 2. Jingmen Rural Energy Technical Extending Station, Jingmen 448000, China 3. Department of Biological System Engineering, Washington State University, Pullman 99164, USA)

**Abstract:** Based on two-step anaerobic fermentation process, this study compares the degradation feature of rice straw and the methane production potential of hydrolyzate under the conditions of dilute acid and dilute alkali pretreatment. In the HCl mass fraction range of 0.5% ~ 2.5% (60℃), the hydrolyzates in the tests of 1.0% and 1.5% obtained higher COD mass concentration. During dilute acid hydrolysis, the hemicellulose fraction decreased significantly, and the glucose concentration was low. In the NaOH mass fraction of 0.5% ~ 4.0%, the hydrolysis of rice straw was weak in the tests of 0.5% and 1.0%, while the hydrolysis efficiency in the tests of 2.0% and 3.0% was high. When the mass fraction of NaOH was higher than 2.0%, cellulose, hemicellulose and lignin all decreased, and degradation rate of lignin was the highest. The tests of acid and alkali could achieve good hydrolysis efficiency at weight-in-volume ratio of 7.5%. Used the hydrolyzate from acid and alkali pretreatment for acid and alkali pretreatment for methane production, the average gas production of unit COD mass were 631 ~ 906 mL/g from HCl hydrolyzate tests and 340 ~ 373 mL/g from NaOH hydrolyzate tests in five feeding periods. The biogas production rate of unit mass was less affected by concentration of feeding, and mainly affected by different methods of hydrolysis of acid and alkali. The types of anaerobic fermentation were different in the acid and alkali tests, and the process of generating volatile acid was more sufficient in the tests of acid hydrolyzates.

**Key words:** Straw Two-step fermentation Hydrolyzate Lignocelluloses Methane

收稿日期: 2014-02-11 修回日期: 2014-04-15  
\* 国家自然科学基金资助项目(51406064)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2013PY053)  
作者简介: 王殿龙, 博士生, 主要从事生物质转化与利用技术研究, E-mail: wangdl177@yahoo.com  
通讯作者: 艾平, 副教授, 博士, 主要从事农业生物环境能源与农业系统工程研究, E-mail: aiping@mail.hzau.edu.cn

**引言**

秸杆产沼气是一种清洁有效的秸杆能源化利用途径<sup>[1-2]</sup>,其应用难点为,木质纤维素降解困难,且存在着表面易结壳和进出料难等问题<sup>[3]</sup>,对此,采用秸杆两步厌氧发酵工艺可以较好解决。在秸杆两步厌氧发酵工艺中,第 1 步为秸杆水解,即获得富含可溶性有机成分的秸杆水解液,第 2 步为产酸产甲烷步骤,将秸杆水解液转化为沼气<sup>[4]</sup>。采取两步分离,可以减小厌氧反应器的容积,降低建造成本,也有利于在 2 个步骤采取相应的最优条件,避免秸杆入池带来的操作不便。近年来,秸杆两步厌氧发酵引起了研究者的广泛关注。

秸杆产沼气过程中,水解为限速步骤,常采取预处理方法以加快秸杆分解。其中,化学处理法多采用酸或碱破坏秸杆细胞壁中半纤维素与木质素形成的共价键,例如 NaOH 可分离半纤维素和木质素的醚键,大量溶解木质素和半纤维素;稀酸处理可大量溶解半纤维素,部分降解纤维素<sup>[5-6]</sup>。通过酸、碱预处理所得到的秸杆水解液具有不同的组分特性,导致在产甲烷阶段有着不同产气效率<sup>[7]</sup>,有研究者发现玉米秸杆在碱处理后所得水解糖液的产气延迟小于酸预处理,但酸预处理后得到的溶液的最大产气量大于碱预处理<sup>[8]</sup>,然而,对此现象尚未有深入分析。秸杆水解是一个复杂的过程,与预处理方式、固液比(Weight-in-volume, W/V)和温度等多因素有关,目前秸杆预处理的高温水解(160~240℃)和低温水解(80~140℃)研究得较为广泛,80℃以下水解研究较少<sup>[9-10]</sup>。

因此,本文首先研究采用稀酸、稀碱预处理稻秸的水解液组分特征和稻秸降解规律,比较稻秸水解糖化的转化效率,进而分析秸杆酸、碱水解液的产甲烷特性,考察不同水解液进料浓度梯度下的产沼气效率,以期为秸杆两步厌氧发酵中工艺参数的选择提供一定理论依据。

1 实验

实验分两部分,稻秸稀酸、稀碱水解影响因素实验和稻秸稀酸、稀碱水解液序批式产甲烷实验。

1.1 实验材料

水稻秸杆取自华中农业大学实验田,自然风干。经测定,秸杆总固体(Total solid, TS)质量分数 90.12%,挥发性固体(Valatile solid, VS)质量分数 82.47%,灰分质量分数 2.16%,纤维素质量分数 35.42%,半纤维素质量分数 24.26%,木质素质量分数 5.68%。厌氧发酵的接种污泥取自华中农业

大学农业生物环境与能源实验基地正常运行的以猪粪为原料的户用沼气池,污泥 TS 质量分数 9.07%,VS 质量分数 4.63%,灰分质量分数 4.44%,pH 值 8.03。

1.2 实验方法

1.2.1 稻秸稀酸、稀碱水解影响因素实验

稻秸稀酸、稀碱水解实验采用 1 L 烧杯进行。秸杆风干后粉碎至 1~2 cm。取质量分数 96.0%的分析纯 NaOH 加蒸馏水得到质量分数 0.5%~4.0%的 NaOH 溶液。取质量分数为 37%的分析纯浓 HCl 加蒸馏水配置成质量分数 0.5%~2.5%的 HCl 溶液。分别称取 12.5、25.0、37.5、50.0、62.5 g 秸杆,加入设定质量分数的 HCl 和 NaOH 溶液,定容至 500 mL 得到 2.5%~12.5%的固液比。定容后,透明膜封口,水解糖化 60 h,固样残渣在实验结束后分析。

水解温度影响实验中,NaOH 水解温度设定为 15、30、45、60、75℃ 5 个温度水平,此时 NaOH 质量分数 2.0%,固液比为 7.5%。HCl 水解温度设定为 45、60、75℃ 3 个温度水平,此时 HCl 质量分数 1.0%,固液比为 2.5%。

稀酸、稀碱的质量分数影响实验以及固液比影响因素实验中的因素水平设定如表 1 所示。

表 1 实验水平  
Tab.1 Test levels

| 实验因素                      | 因素水平 |     |     |      |      |
|---------------------------|------|-----|-----|------|------|
|                           | 1    | 2   | 3   | 4    | 5    |
| NaOH 质量分数 <sup>a</sup> /% | 0.5  | 1.0 | 2.0 | 3.0  | 4.0  |
| HCl 质量分数 <sup>b</sup> /%  | 0.5  | 1.0 | 1.5 | 2.0  | 2.5  |
| 固液比 <sup>c</sup> /%       | 2.5  | 5.0 | 7.5 | 10.0 | 12.5 |

注:a 表示固液比 7.5%,60℃;b 表示固液比 2.5%,60℃;c 表示 HCl 质量分数 1%,NaOH 质量分数 2%,60℃。

1.2.2 稻秸稀酸、稀碱水解液序批式产甲烷实验

产甲烷实验前需先获得稀酸、稀碱水解液,稻秸酸、碱水解反应器均采用 10 L 烧杯,水解温度 60℃,固液比 7.5%,其中 HCl 质量分数 1%,NaOH 质量分数 2%。每次进料前从酸、碱水解反应器分别取出 5 L 稻秸水解液为产甲烷原料,再补充加入相同量 HCl、NaOH 溶液备用下次取料,当监测到水解液 COD(Chemical oxygen demand)值低于 5 000 mg/L 时,补充替换部分稻秸,各批次水解液的 COD 值会有一定波动(表 2)。

序批式产甲烷的厌氧反应装置采用 1 L 血清瓶,工作容积 800 mL,其中水解液 500 mL,接种污泥 300 mL,排水法集气。各处理每次进料均为 500 mL 水解液,当处理组产气率下降至 100 mL/d 左右时开

表 2 每进料周期的水解液 COD 值

Tab.2 Feed concentration of hydrolysate mg/L

| 处理组  | 进料批次  |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
|      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| HCl  | 8 840 | 6 015 | 6 317 | 6 073 | 9 326 |
| NaOH | 9 970 | 8 800 | 8 750 | 9 500 | 9 000 |

始下一批进料,共进行 5 个批次进料。每批进料时设置 4 组 COD 值,即以进料前所取水解液原液质量分数(表 2)为 100% 水平,另加蒸馏水稀释得到 75%、50% 和 25% 的其他 3 个 COD 值水平。

1.3 测定指标及方法

沼气产气量以排水集气法测定;沼气气体成分用 GC9790II 型气相色谱仪(中国浙江)测量,TCD 检测器,使用 5 A 分子筛 1.5 m 不锈钢填充柱和 Hayesep Q 填充柱;COD 值采用重铬酸钾法测定;葡萄糖采用 SBA-40E 型生物传感分析仪(中国山东)测定;挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFAs)和乙醇质量浓度测量采用 GC9790II 型气相色谱仪, FID 检测器,KB-WAX 毛细管柱 30 m×0.32 mm×0.25 μm,载气为氮气,进样口温度 250℃,柱箱温度 130℃,检测器温度 250℃;TS 采用 105℃ 干燥 24 h, VS 采用 550℃ 灼烧 4 h,差重法测定;木质纤维素成分采用 ANKOM A2000i 型全自动纤维分析仪(美国),范氏法(Van Soest)测定。

1.4 计算方法

葡萄糖得率计算公式为<sup>[11]</sup>

$$R = \frac{CV}{1.11MW} \times 100\%$$

式中 R——葡萄糖得率,%  
C——预处理后葡萄糖质量浓度,g/L  
V——水解液体积,L  
M——预处理前稻秸 TS 质量,g  
W——稻秸的纤维素质量分数,%

厌氧产气周期的 COD 去除率计算方法为

$$D = \frac{C_{initial} - C_{final}}{C_{initial}} \times 100\%$$

式中 D——COD 去除率,%  
 $C_{initial}$ ——进料 COD 质量浓度,mg/L  
 $C_{final}$ ——出料 COD 质量浓度,mg/L

2 结果与讨论

2.1 稻秸 HCl、NaOH 水解的影响因素

2.1.1 水解温度的影响

首先考察水解温度对秸秆稀酸、稀碱水解液 COD 值的影响,以确定后期实验的温度。  
NaOH 水解选取了 15~75℃ 的 5 个温度水平,

NaOH 质量分数为 2%,固液比为 7.5%。图 1 可见,水解温度在 45~75℃ 范围时,反应 12 h 后水解液即已经达到较高 COD 值,反应时间延长时并无太大波动,且 45℃、60℃、75℃ 实验组之间 COD 值差别并不显著,特别是在 75℃ 较高温度下,实验组 COD 值在 36 h 后有小幅下降,说明较之 60℃ 和 45℃ 而言,其水解产物容易进一步分解。碱水解温度在 15~30℃ 范围时,秸秆水解速度明显变慢,其中 30℃ 时需较长时间(60 h)才能达到 45℃ 以上实验组 12 h 初始水解阶段即可获得的较高 COD 值,而 15℃ 条件下至 60 h 其 COD 值仍低于其他各组。由此说明,温度对秸秆水解速度影响显著。为此在酸水解实验中未包括 45℃ 以下实验组。

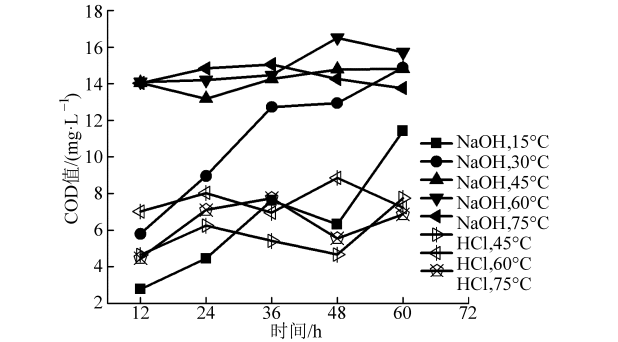


图 1 NaOH 和 HCl 水解温度对 COD 值的影响  
Fig.1 Effect of temperature of NaOH and HCl on COD

HCl 水解选取 45、60、75℃ 的 3 个温度水平, HCl 质量分数为 1%,固液比为 2.5%。因固液比较低,其 COD 值整体低于碱水解,但与 NaOH 水解类似,45℃、60℃、75℃ 实验组均在 12 h 即可获得较高 COD 值,其中 60℃ 实验组 COD 值相对较高,说明酸、碱水解条件下 75℃ 实验组较之 60℃ 均没有优势。另外,从两步发酵产甲烷的操作条件而言,75℃ 水解时水分蒸发速率大大高于 60℃ 时的水分蒸发速率。综合考虑,选取反应温度为 60℃,低于 80~140℃ 的常规稀酸低温水解条件<sup>[12]</sup>。

2.1.2 HCl、NaOH 质量分数的影响

以质量分数为 0.5%~2.5% 的 5 个水平的 HCl 溶液预处理稻秸(温度 60℃,固液比 2.5%),分别在 12 h、36 h 和 60 h 取水解液分析。图 2 可得,HCl 溶液质量分数为 1.0% 和 1.5% 时,水解液 60 h 的 COD 值最高;HCl 质量分数为 2.0% 和 2.5% 时,36~60 h 的 COD 值相差较小,说明提高浓度可缩短水解时间。低质量分数(0.5% 和 1.0%)组的葡萄糖质量浓度在 12~60 h 逐步增长,而高于 1.5% 时则在 36~60 h 有一定下降,说明高于 1.5% 质量分数时 12 h 后葡萄糖进一步降解。综合 COD 值和葡萄糖等指标,HCl 质量分数为 1.0% 时较佳。

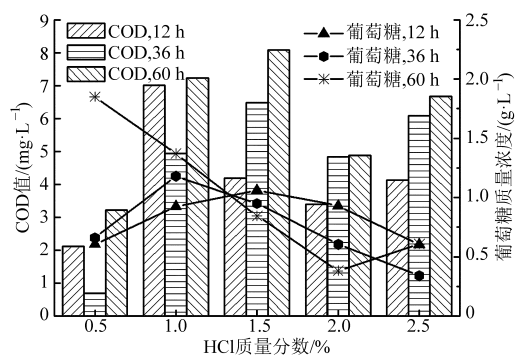


图 2 HCl 质量分数对水解液中 COD 值和葡萄糖的影响  
Fig. 2 Effect of HCl concentration on COD and glucose

此处,水解液葡萄糖质量浓度较低,且最高的葡萄糖质量浓度并不是在较高 HCl 质量分数处获得,这与前期研究相一致<sup>[7]</sup>。已知纤维素是 D-葡萄糖以  $\beta$ -1,4 糖苷键组成的天然大分子多糖,水解产物为葡萄糖;半纤维素是多种类型单糖构成的多聚体,水解产物主要为木糖、阿拉伯糖和半乳糖等<sup>[13]</sup>。根据酸水解原理,HCl 主要对半纤维素去除有效<sup>[14]</sup>,在纤维素乙醇的预处理过程中,常采用稀酸以尽量多去除难以转化为乙醇的半纤维素<sup>[15]</sup>。由木质纤维素成分比例(图 3)可见,半纤维素质量分数下降幅度最大,且随酸质量分数增加而增大,而纤维素比例未下降,说明随酸质量分数增加,主要是半纤维素降解得到的木糖增加,而对葡萄糖质量浓度影响较小。另外,在较高质量分数的酸溶液中,容易发生葡萄糖等单糖脱去一个水分子转化成其他醛类物质等反应<sup>[16]</sup>,也可能导致葡萄糖质量浓度相对较低。

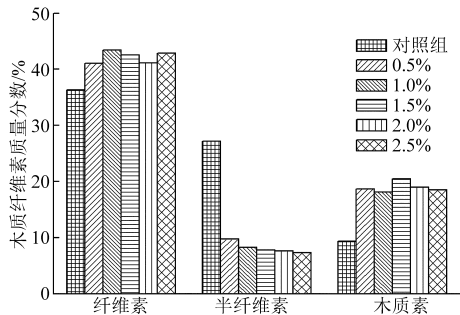


图 3 HCl 质量分数对木质纤维素降解的影响  
Fig. 3 Effect of acid concentration on lignocellulose

以质量分数为 0.5% ~ 4.0% 的 NaOH 溶液进行稻秸预处理(温度 60℃,固液比 7.5%)。图 4 分析可得,NaOH 水解液的 COD 值和葡萄糖质量浓度变化较为一致,随 NaOH 质量分数从 0.5% 增加至 2.0% 时,水解液 COD 值和葡萄糖质量浓度均增加,增加至 4.0% 时则开始降低。NaOH 质量分数 2.0% 和 3.0% 的水解效率高,有最高的 COD 值,同时 36 ~ 60 h 的葡萄糖质量浓度也最高,因两组水解效果相近,考虑碱成本后期实验选 NaOH 质量分数

2.0%。  
NaOH 质量分数为 2.0% 和 3.0% 时,12 ~ 60 h 之间 COD 值变化较小,说明在此相对较高的质量分数下,半纤维素和木质素水解效率高,而同时葡萄糖质量浓度至 36 h 后才有大幅度升高,体现了纤维素降解相对于木质素的滞后。在 NaOH 质量分数为 0.5% 和 1.0% 时,COD 值 12 ~ 60 h 逐步增加,可见在较低质量分数下,NaOH 溶液对木质素水解能力弱,水解速率慢,这与图 5 显示的 NaOH 质量分数为 0.5% 和 1.0% 时的较低木质纤维素降解率表现一致。同时注意到较高的 NaOH 质量分数(4.0%) 时,12 h COD 值和葡萄糖质量浓度也较低,可见在较高 NaOH 质量分数冲击下,可能导致初始水解阶段对纤维素酶和半纤维素酶活性的抑制。

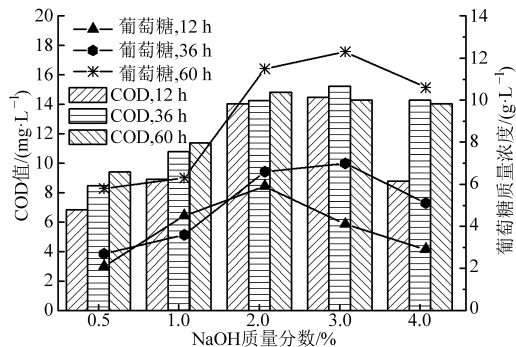


图 4 NaOH 质量分数对水解液中 COD 值和葡萄糖的影响  
Fig. 4 Effect of NaOH concentration on COD and glucose

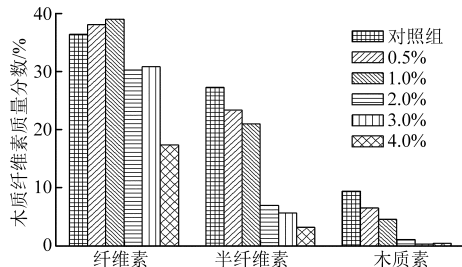


图 5 NaOH 质量分数对木质纤维素降解的影响  
Fig. 5 Effect of NaOH concentration on lignocellulose

图 3 和图 5 为稻秸稀酸、稀碱水解结束后,即水解 60 h 后取稻秸残渣进行木质纤维素分析得到的 3 组分比例,其中对照组为原始稻秸。图 3 中,酸水解稻秸残渣主要是半纤维素质量分数下降幅度大,以至于纤维素和木质素在总量中的相对百分比有所升高,60 h 后不同 HCl 质量分数实验组的木质纤维素 3 组分差别较小。图 5 中,碱水解稻秸残渣随 NaOH 质量分数增加表现为不同的降解特性,在 NaOH 质量分数高于 2.0% 时,纤维素、半纤维素和木质素表现为全面下降,其中木质素降解率最高,2.0% 和 3.0% 实验组降幅相近,4.0% 实验组降幅最大;NaOH 质量分数为 0.5% 和 1.0% 时,半纤维素和木质素降解率相对较小,且纤维素降解效果差,纤维素

百分比未见降低。

2.1.3 HCl、NaOH 预处理的固液比影响

固液比也是影响水解液 COD 值和葡萄糖得率的一个重要因素,固液比越高,相同容积可用于分解的原料就越多,更容易获得高 COD 值水解液。但根据稻秸吸水特性,在保证秸秆完全浸润且容易获得一定量水解液的前提下,本实验中当稻秸未经细粉碎时,固液比提高到 12.5% 后难以进一步提高。

由图 6a 得出,HCl 水解稻秸时(HCl 质量分数 1%,温度 60℃),加大固液比对提高水解液 COD 值十分有效,在固液比 12.5% 时 60 h 的 COD 值高达 37.0 mg/L,但可用于第 2 步产甲烷的水解液体积量没有低固液比充分,考虑到实验中产甲烷阶段并非采取高质量浓度的固态发酵,而是以水解液为进料,从水解液泵送角度出发,不宜采用 12.5% 的高固液比,但同时固液比也不宜过低,否则影响水解液 COD 值。以葡萄糖得率为指标考察稻秸转化效率,水解 60 h 时,在固液比为 2.5% ~ 12.5% 的 5 个水平上,葡萄糖得率依次为 15.29%、19.65%、21.59%、16.24% 和 11.79%,固液比 7.5% 的葡萄糖得率 21.59% 最高,同时根据图 6b 水解 60 h 的稻

秸残渣的木质纤维素含量可见,固液比大小对水解 60 h 后稻秸木质纤维素组分影响较小,其中固液比 7.5% 时半纤维素降解率最高。

NaOH 水解稻秸时(NaOH 质量分数 2%,温度 60℃),固液比 7.5%、10.0% 的 COD 值和葡萄糖质量浓度差别较小(图 7a)。在以获得高 COD 值水解液为目标的同时,考察葡萄糖得率,水解 60 h 时固液比为 2.5% ~ 12.5% 的 5 个水平上,葡萄糖得率依次为 61.42%、34.06%、42.81%、30.99% 和 31.71%。可见,尽管固液比为 2.5% 时的 COD 值和葡萄糖质量浓度都最低,但水解更充分,葡萄糖的得率达到了 61.42%。固液比 12.5% 时葡萄糖得率最低,因为此时水解液黏度上升,不利于稻秸充分水解<sup>[16]</sup>。同时考虑葡萄糖得率和 3 组分降解,则固液比为 7.5% 时最理想,此时葡萄糖质量浓度和得率为 11.5 g/L 和 42.81%,且水解 60 h 后稻秸的纤维素、半纤维素和木质素降解幅度均较大(图 7b)。

综合而言,酸、碱实验组均取 7.5% 的固液比较为适宜。

2.2 稻秸 HCl、NaOH 水解液序批式产甲烷

为考察稻秸在稀酸、稀碱处理的水解液产甲烷

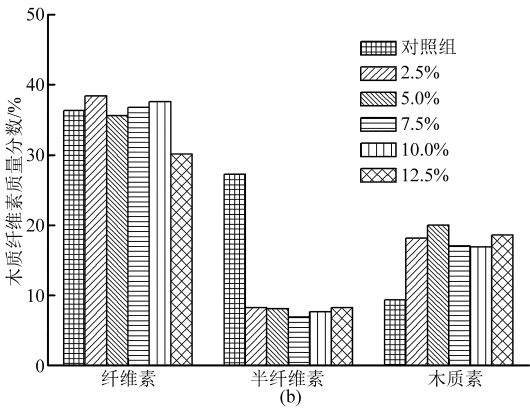
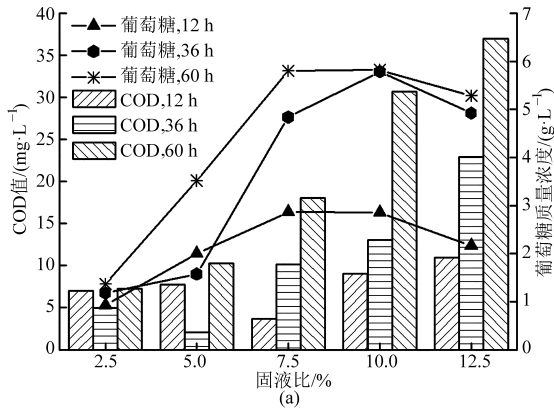


图 6 固液比对 HCl 水解的 COD 值、葡萄糖和木质纤维素影响

Fig. 6 Effect of W/V ratio on COD, glucose and lignocelluloses by HCl pretreatment

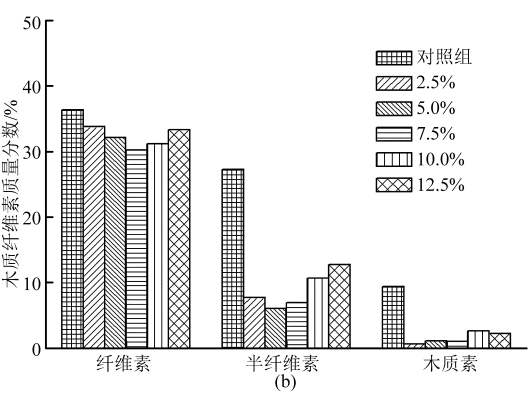
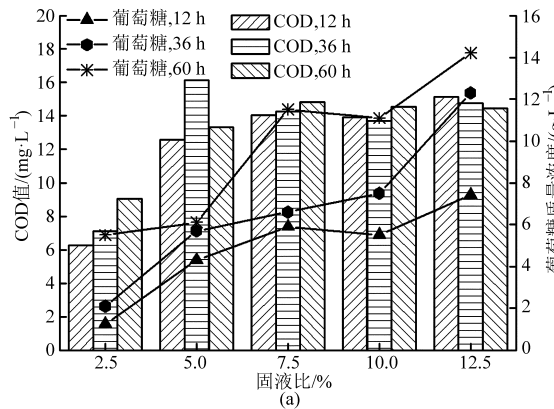


图 7 固液比对 NaOH 水解的 COD 值、葡萄糖和木质纤维素影响

Fig. 7 Effect of W/V ratio on COD, glucose and lignocelluloses by NaOH pretreatment

潜力,采用序批式进料分别进行稻秸的酸、碱水解液产甲烷实验。多批次大容量的水解条件使得各批次进料的 COD 值有一定波动,酸水解液 COD 平均值低于碱水解液 25.8%,因此采用单位质量 COD 产气率( $\text{mL/g}$ )衡量产气效率。低有机负荷或高有机负荷的进料方式将影响厌氧系统的稳定性和转化效率<sup>[17]</sup>,此处通过稀释设置了 100%、75%、50% 和 25% 4 个进料负荷水平,其中 100% 实验组即未经稀释的水解液。

2.2.1 不同有机负荷的稻秸 HCl 水解液产沼气

以 HCl 水解液为基质时,5 个进料周期中水解液原液 COD 值为 6 015 ~ 9 326  $\text{mg/L}$ ,分别按原液质量浓度的 75%、50% 和 25% 配置另外 3 个水平的实验组(表 2)。由图 8a 可见,第 1 周期进料后次日即达产气高峰,且甲烷体积分数均在 50% 以上,各负荷均能顺利启动。第 2 ~ 4 周期水解液进料质量浓度较低,为 6 015 ~ 6 037  $\text{mg/L}$ ,但第 2 周期受上一周期影响,产气量下降有一定延迟;至第 3 和第 4 周期,产气量明显降低,但当第 5 周期的进料质量浓度

提高至 9 326  $\text{mg/L}$  时,产气量随即出现较大幅度增长。

连续 5 批次进料,高质量浓度的 100% 和 75% 实验组日产气量最高(进料负荷范围分别为 6 015 ~ 9 326  $\text{mg/L}$  和 4 511 ~ 6 995  $\text{mg/L}$ ),但就单位质量 COD 产气率( $\text{mL/g}$ )而言(表 3),25% 实验组前 3 周期均最高,证明产甲烷阶段采取低负荷启动的重要性,低质量浓度进料时累积产气量低但单位产气率高。第 4 至第 5 周期,75% 的单位质量产气率最高,且与 100% 的累积产气量相近,考虑水解成本,采取高质量浓度进料时可选取 75% 实验组的进料负荷范围。

2.2.2 不同有机负荷的稻秸 NaOH 水解液产沼气

以 NaOH 水解液为基质时,由图 9a 可见,每批次的产气周期为 4 d,产气高峰期多为进料后第 1 ~ 2 天,甲烷体积分数在启动第 2 天即升至 50% 以上,高质量浓度的 100% 和 75% 实验组甲烷体积分数最高,产气高峰时 100% 实验组的甲烷体积分数可达 71.96% ~ 72.79% (数据未列出)。5 个进料周期中

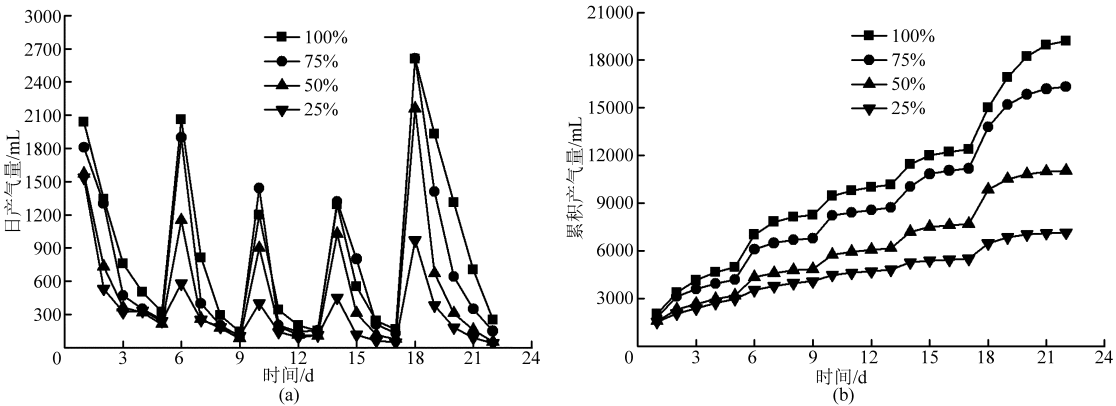


图 8 不同有机负荷的 HCl 水解液产气率与累积产气量  
Fig. 8 Biogas yield and cumulative production with different OLR of HCl hydrolysate

表 3 稻秸 HCl 和 NaOH 水解液每个厌氧产气周期的单位质量 COD 产气率和 COD 去除率

Tab. 3 COD degradation rate and biogas yield of HCl and NaOH pretreated methods with rice straw

| 参数                                             | 周期数    | HCl 水解 |     |     |      | NaOH 水解 |     |     |     |
|------------------------------------------------|--------|--------|-----|-----|------|---------|-----|-----|-----|
|                                                |        | 100%   | 75% | 50% | 25%  | 100%    | 75% | 50% | 25% |
| 单位质量 COD 产气率/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 第 1 周期 | 701    | 750 | 901 | 1571 | 265     | 278 | 188 | 268 |
|                                                | 第 2 周期 | 705    | 745 | 717 | 963  | 453     | 408 | 422 | 442 |
|                                                | 第 3 周期 | 374    | 510 | 518 | 590  | 381     | 369 | 365 | 363 |
|                                                | 第 4 周期 | 462    | 704 | 628 | 553  | 455     | 450 | 459 | 393 |
|                                                | 第 5 周期 | 912    | 923 | 898 | 855  | 312     | 302 | 264 | 222 |
|                                                | 各周期平均值 | 631    | 726 | 732 | 906  | 373     | 361 | 340 | 337 |
| COD 去除率/%                                      | 第 1 周期 | 89     | 89  | 87  | 75   | 72      | 73  | 78  | 76  |
|                                                | 第 2 周期 | 88     | 88  | 86  | 78   | 62      | 65  | 53  | 62  |
|                                                | 第 3 周期 | 88     | 87  | 92  | 92   | 65      | 64  | 61  | 71  |
|                                                | 第 4 周期 | 76     | 70  | 80  | 79   | 67      | 59  | 60  | 65  |
|                                                | 第 5 周期 | 71     | 81  | 84  | 88   | 65      | 61  | 64  | 69  |
|                                                | 各周期平均值 | 82     | 83  | 86  | 82   | 66      | 64  | 63  | 69  |

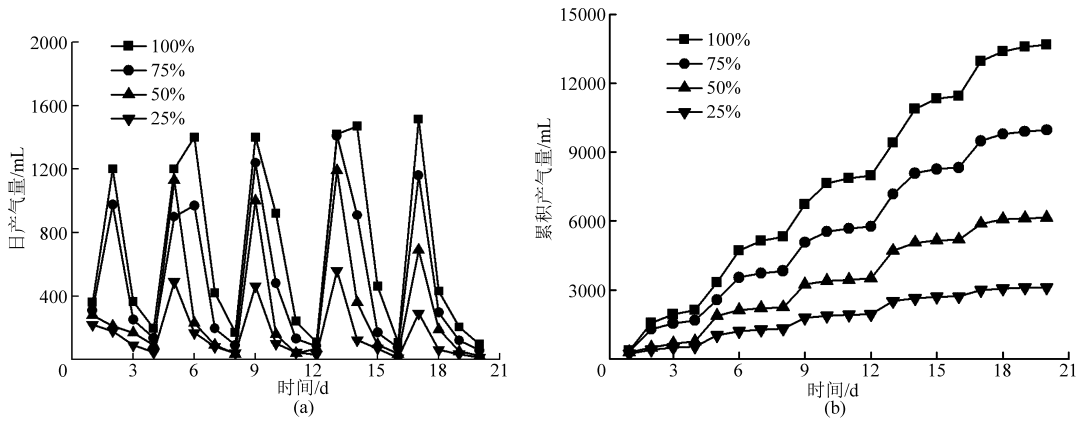


图 9 不同有机负荷的 NaOH 水解液产气率与累积产气量

Fig. 9 Biogas yield and cumulative production with different OLR of NaOH hydrolysate

水解液原液质量浓度为 8 750 ~ 9 970 mg/L, 由于进料负荷波动较小, 启动期后各批次的日产气量相对较为平稳。

NaOH 水解液同样为进料质量浓度越高则日产气量越大。考虑单位质量 COD 产气率 (mL/g), 一方面, 在第 2 ~ 4 周期时, 同一组在不同周期的单位质量产气率波动较小 (表 3), 均处于稳定运行状态; 另一方面, 同一周期中, 不同组的单位质量产气率差别不显著, 高质量浓度的 100% 实验组稍高于其他各组, 说明在质量浓度 9 970 mg/L 范围内, 未出现负荷冲击现象, 且 COD 降解效率相近, 所以累积产气量与进料质量浓度呈近似线性相关 (图 9b)。

2.2.3 单位质量 COD 产气率和 COD 去除率的比较

对比 HCl 和 NaOH 水解液的单位质量产气率, 尽管进料中 HCl 水解液的有机负荷相对较低, 但 HCl 水解液的累积产气量和单位质量 COD 产气率均高于 NaOH 水解液。5 个产气周期中, HCl 水解液实验组的平均单位质量 COD 产气率为 631 ~ 906 mL/g, NaOH 为 340 ~ 373 mL/g。

HCl 水解液各周期平均 COD 去除率为 82% ~ 86%, NaOH 水解液平均 COD 去除率为 63% ~ 69%, 5 个周期中不同进料质量浓度之间的去除率差别不显著, 去除率主要受酸、碱等不同水解方法的影响。厌氧产气周期中, HCl 水解液的 COD 去除率高于 NaOH 水解液 (表 3), 这与 HCl 水解液的单位质量产气率优于 NaOH 水解液的现象相一致。本研究中 HCl 水解液的厌氧消化性能较优的现象与一些文献结论相同<sup>[8,18]</sup>, 相反, 在一些有机物水解产气的研究中, 出现了碱水解液相对较优的结果<sup>[19]</sup>, 可能是由于酸、碱水解条件对产氢菌、产甲烷菌有着不同的作用效果。前期研究中发现, 混合还原糖液中, 若葡萄糖占主要比例, 则产气率下降<sup>[7]</sup>, 本实验中, NaOH 水解液中葡萄糖质量浓度远高于 HCl, 是否碳源构成对产气造成的影响需进一步研究。

需要说明的是, 通常两相厌氧发酵是将产酸相和产甲烷相分离开来以防止快速产酸对产甲烷过程的抑制, 但本研究中是将秸秆水解作为单独一相以重点解决秸秆水解效率问题, 而产酸产甲烷依然在同一反应器中进行, 因此仍需重视厌氧代谢产物挥发性脂肪酸 (Volatile fatty acids, VFAs) 对产甲烷过程的影响<sup>[20-21]</sup>。图 10 分别给出了酸、碱处理的 100% 和 25% 实验组的 VFAs 代谢过程, 碱实验组初期为丙酸型发酵, 逐渐变为丁酸型发酵为主, 而酸实验组则初期以丁酸型发酵为主, 逐渐变为丙酸型和丁酸型发酵相混合交替。从酸、碱组 VFAs 峰值分析, 在水解液 COD 值相近的情况下, HCl 实验组的 VFAs 高数值多数高于 NaOH 实验组, 可见酸实验组的产挥发酸过程更充分, 在未恶化的 pH 值条件下, 高浓度的 VFAs 有利于提高产甲烷活性。

3 结论

(1) HCl 溶液质量分数为 1.0% 和 1.5% 时 (温度 60℃, 固液比 2.5%), 稻秸水解液 COD 值最高, 综合而言 HCl 质量分数为 1.0% 时较佳, 稀酸处理条件下, 水解液葡萄糖质量浓度低, 半纤维素质量分数下降幅度大。NaOH 质量分数为 2.0% 和 3.0% 时 (温度 60℃, 固液比 7.5%) 水解效率高, 当质量分数再增加时并不能提高水解效率, 纤维素、半纤维素和木质素在 NaOH 质量分数高于 2.0% 时全面下降, 其中木质素降解率最高。

(2) HCl 水解稻秸 (HCl 质量分数 1.0%, 温度 60℃), 加大固液比对提高水解液 COD 值十分有效, 固液比 12.5% 实验组的 COD 值高达 37.0 g/L, 葡萄糖质量浓度和半纤维素降解率在固液比为 7.5% 时最高。NaOH 水解稻秸 (NaOH 质量分数 2%, 温度 60℃), 固液比为 7.5% 时 60 h 的葡萄糖质量浓度和得率分别为 11.5 g/L 和 42.81%, 且 3 组分解幅度均较大。综合而言, 酸、碱实验组均在固液比为

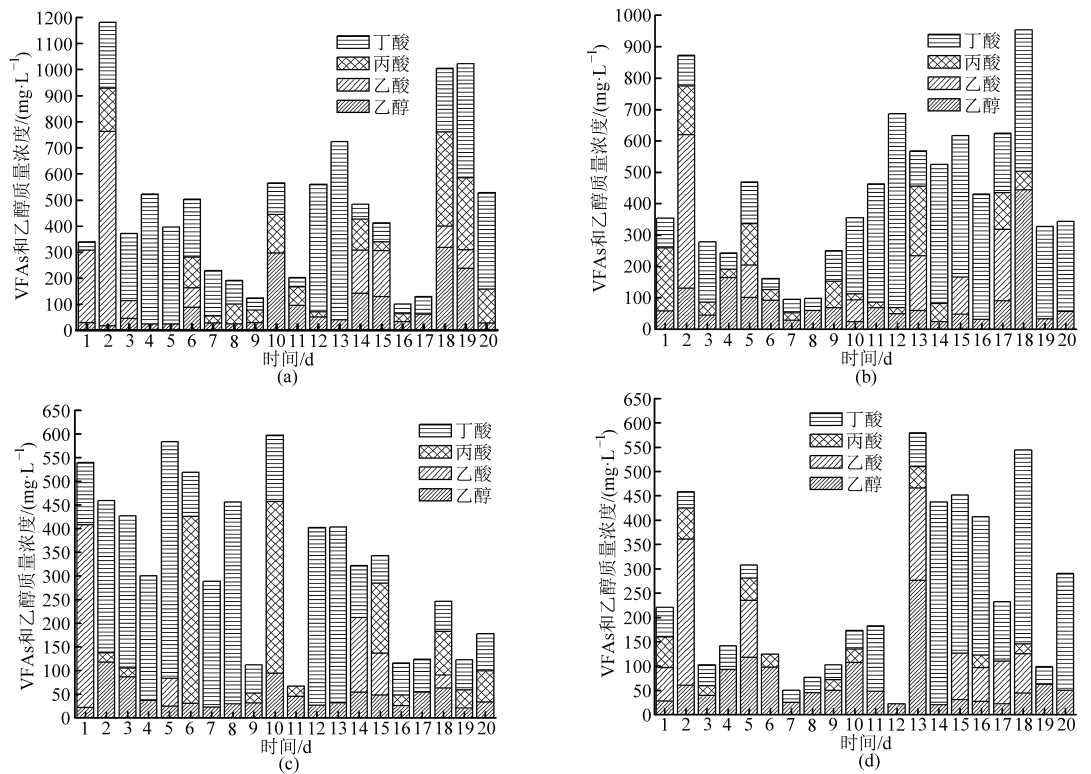


图 10 不同进料负荷的稻秸水解液厌氧消化过程 VFAs 质量浓度变化

Fig. 10 Concentration of VFAs with different feeding concentrations of rice hydrolysate in the anaerobic digestion  
(a) 酸处理, 100% (b) 碱处理, 100% (c) 酸处理, 25% (d) 碱处理, 25%

7.5% 时最佳。

(3) HCl 水解液各实验组的平均单位质量产气率为 631 ~ 906 mL/g, NaOH 为 340 ~ 373 mL/g, HCl 实验组的各周期平均 COD 去除率为 82% ~ 86%, NaOH 实验组为 63% ~ 69%, 水解液降解效率主要

受酸、碱等不同水解方法的影响。碱实验组由丙酸型发酵逐渐变为丁酸型发酵, 酸实验组由丁酸型发酵逐渐变为丙酸型和丁酸型发酵相混合交替, 酸实验组的产酸过程更充分。

参 考 文 献

1 Chen Y, Hua W, Sweeney S. Resource availability for household biogas production in rural China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 25(9): 655 - 659.

2 Zheng Y H, Wei J G, Li J, et al. Anaerobic fermentation technology increases biomass energy use efficiency in crop residue utilization and biogas production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(7): 4588 - 4595.

3 Kadam K L, Forrest L H, Jacobson W A. Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects [J]. Biomass Bioenergy, 2000, 18(5): 369 - 389.

4 Parawira W, Read J S, Mattiasson B, et al. Energy production from agricultural residues: high methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32(1): 44 - 50.

5 Hendriks A, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1): 10 - 18.

6 Nathan Mosier. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6): 673 - 686.

7 艾平, 王殿龙, 谭中欣, 等. 秸秆水解液的还原糖组分特征及产甲烷特性[J]. 农业机械学报, 2013, 44(10): 176 - 182.

Ai Ping, Wang Dianlong, Tan Zhongxin, et al. Reducing sugar component characteristics and methanogenic features of straw hydrolysate[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(10): 176 - 182. (in Chinese)

8 孙向文. 一体化两相厌氧反应器玉米秸秆产气研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.

Sun Xiangwen. Biogas production from corn stover in an intergraded two-phase anaerobic reactor[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012. (in Chinese)

9 Zhao Y, Wang Y, Zhu J, et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of spruce by alkaline pretreatment at low temperature [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2008, 99(6): 1320 - 1328.



- 7 Caravaca F, Garcia C, Hernandez M T, et al. Aggregate stability changes after organic amendment and mycorrhizal inoculation in the afforestation of a semiarid site with pinus halepensis [J]. *Applied Soil Ecology*, 2002, 19(3): 199–208.
- 8 Femandes S A P, Bettiol W, Cerri C C. Effect of sewage sludge on microbial biomass, basal respiration, metabolic quotient and soil enzymatic activity [J]. *Applied Soil Ecology*, 2005, 30(1): 65–77.
- 9 Pascual J A, Hernandez T, Garcia C, et al. Enzymatic activities in an arid soil amended with urban organic wastes: laboratory experiment [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 64(2): 131–138.
- 10 Antolin M C, Pascual I, Garcia C, et al. Growth, yield and solute content of barley in soils treated with sewage sludge under semiarid Mediterranean conditions [J]. *Field Crops Research*, 2005, 94(2–3): 224–237.
- 11 牛波,吕鸿雁. 污水处理厂污泥处理处置方法[J]. *地下水*, 2005, 27(3): 202–203.
- 12 Snyder S A, Wert E C, Rexing D J, et al. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater[J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2006, 28(6): 445–460.
- 13 Ternes T A, Stüber J, Herrmann N, et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater[J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1976–1982.
- 14 Facile N, Barbeau B, Prévost M, et al. Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for *Giardia* and *Cryptosporidium* inactivation by ozone[J]. *Water Research*, 2000, 34(12): 3238–3246.
- 15 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 243–285.
- 16 Scheminske A, Krull R, Hempel D C. Oxidative treatment of digested sewage sludge with ozone [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 42(9): 151–158.
- 17 王风, 张月, 薛长亮, 等. 臭氧曝气对厌氧处理猪场废水磷素形态的影响[J]. *农业机械学报*, 2014, 45(7): 151–155.  
Wang Feng, Zhang Yue, Xue Changliang, et al. Influence of ozone disinfection on phosphorus form transformation in anaerobic swine wastewater[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(7): 151–155. (in Chinese)

(上接第 175 页)

- 10 金强, 张红漫, 严立石, 等. 生物质半纤维素稀酸水解反应[J]. *化学进展*, 2010, 22(4): 654–662.  
Jin Qiang, Zhang Hongman, Yan Lishi, et al. Dilute acid hydrolysis reaction of biomass hemicellulose [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(4): 654–662. (in Chinese)
- 11 Maclellan J, Chen R, Kraemer R, et al. Anaerobic treatment of lignocellulosic material to co-produce methane and digested fiber for ethanol biorefining [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 418–423.
- 12 Wang Ying, Zhao Yulin, Deng Yulin. Effect of enzymatic treatment on cotton fiber dissolution in NaOH/urea solution at cold temperature[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(1): 178–184.
- 13 田龙, 马晓建. 小麦秸秆半纤维素丙酸法预处理降解动力学[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(10): 105–110.  
Tian Long, Ma Xiaojian. Degradation kinetics of hemicellulose of wheat straw pretreated by propionic acid [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(10): 105–110. (in Chinese)
- 14 Hendriks A, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 10–18.
- 15 孙君社, 苏东海, 刘莉. 秸秆生产乙醇预处理关键技术[J]. *化学进展*, 2007, 19(7–8): 1122–1128.  
Sun Junshe, Su Donghai, Liu Li. Pretreatment technology of corn stover for ethanol production[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(7–8): 1122–1128. (in Chinese)
- 16 江滔, 路鹏, 李国学. 玉米秸秆稀酸水解糖化法影响因子的研究[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(7): 175–179.  
Jiang Tao, Lu Peng, Li Guoxue. Influencing factors in saccharification of corn stover by dilute sulfuric acid hydrolyzing method [J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 24(7): 175–179. (in Chinese)
- 17 Luo Gang, Xie Li, Zou Zhonghai, et al. Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 11733–11737.
- 18 袁光环, 周兴求, 伍健东. 酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(6): 1918–1922.  
Yuan Guanghuan, Zhou Xingqiu, Wu Jiandong. Enhancement of anaerobic digestion of excess sludge by acid-alkali pretreatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2012, 33(6): 1918–1922. (in Chinese)
- 19 赵珺, 郭亮, 曹昌丽, 等. 不同预处理条件对海水养殖废弃物发酵产氢的影响[J]. *微生物学通报*, 2012, 39(9): 1225–1233.  
Zhao Jun, Guo Liang, Cao Changli, et al. Effect of different pretreatments on hydrogen production from mariculture organic waste [J]. *Microbiology China*, 2012, 39(9): 1225–1233. (in Chinese)
- 20 Buyukkamaci N, Filibeli A. Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(11): 1491–1494.
- 21 Wang Y Y, Zhang Y L, Wang J B, et al. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(4): 848–853.