

秸秆干式厌氧发酵渗滤液回流技术研究

徐 霄^{1,2}, 叶小梅¹, 常志州¹, 钟盛华², 钱玉婷¹, 吴军伟¹

(1.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014; 2.江西农业大学理学院, 江西 南昌 330045)

摘 要:采用室内模拟试验方法,研究了秸秆干式厌氧发酵渗滤液回流量、回流方式对产气量的影响,分析比较了渗滤液的 COD、VFA、pH 变化以及其与产气率的相互关系。结果表明,在中温、底物浓度(TS)为 18%条件下,发酵培养 43 d,以 0、0.2、0.4、0.6、0.8 L·d⁻¹ 的量回流,不同回流量处理间累积产气量差异不显著。底物浓度为 20%、发酵 84 d 条件下,每天回流与产气趋势下降后回流以及两相法回流其总产气量较不回流对照分别提高了 9.53%、23.13%、12.74%,其中以产气趋势下降后再回流的方式为最优。

关键词:秸秆;干式厌氧发酵;渗滤液回流;产气量

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)06-1273-06

Technique on Recycle of Leachate in Biogas Production from Rice Straw with Dry Anaerobic Digestion

XU Xiao^{1,2}, YE Xiao-mei¹, CHANG Zhi-zhou¹, ZHONG Sheng-hua², QIAN Yu-ting¹, WU Jun-wei¹

(1.Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2.College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: The rice straw can be used for production of biogas. The recycle of the leachate may enhance the rate of biogas production for rice straw with dry anaerobic digestion. The effects of different leachate recycle volumes and methods on biogas production from rice straw with dry anaerobic digestion were investigated. There was no obvious difference in the cumulated biogas production among the leachate recycle volumes (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 L·d⁻¹) in room temperature after 43 days of anaerobic digestion. In contrast, there were marked differences in the biogas production among the different leachate recycle methods. The rates of biogas production with dry anaerobic digestion in room temperature and 20% TS after 84 days were increased by 9.53% for the recycle everyday, 23.13% for the recycle while biogas production decreasing and 12.74% for the recycle using two-phase method compared to no-recycle. The changes of COD, VAS and pH in leachate were consistent with the rates of biogas production in different leachate recycle methods. The contents of degraded cellulose, hemicelluloses and lignin in rice straw were the highest in the leachate recycle while biogas production decreasing, followed by the recycle using two-phase method, the recycle everyday and no-recycle. Hence, the recycle of leachate while the rate of biogas production decreasing could maximumly enhance the biogas production and degradation of cellulose for rice straw using dry anaerobic digestion.

Keywords: rice straw; dry anaerobic digestion; leachate recycle; biogas production

秸秆厌氧发酵工艺可分为湿式厌氧发酵和干式厌氧发酵。常规的湿发酵工艺,秸秆容易在沼气池中漂浮,形成结壳,产气效果不理想,并且湿式沼气池池型不适宜秸秆发酵出料,致使湿法秸秆沼气发酵技术难以扩大应用。而现今研究较多的干式发酵又具有产

气速率缓慢、发酵过程中传质不均、局部有机酸过量积累、渗滤液污染强度高为缺点。因此对秸秆干发酵过程中产生的渗滤液进行回流,既可提高发酵罐内底物的湿度,加强了底物、微生物和水分间的相互接触和作用,又避免了干发酵中反应器内底物传质不均的缺点。从而造就一个适合反应器内微生物生长繁衍的场所^[1]。渗滤液回流技术是将消化容器中渗滤液回流喷淋,通过渗滤液的淋流,可以促进养分均匀分布,促进微生物与底物的接触从而促进底物的充分降解,提高沼气产量,与此同时也可以减少消化液的排放量,降低消化液后续处理的费用。

收稿日期:2008-10-16

基金项目:江苏省自主创新(BM2008009);江苏农科院基金项目(6110725)

作者简介:徐 霄(1982—),男,浙江衢州人,硕士研究生,研究方向为固体废弃物处理与资源化利用。

E-mail:xuxiao4680@163.com

通讯作者:常志州 E-mail:chang02@jaas.ac.cn

从 20 世纪 90 年代中期开始,我国学者相继开始对干式厌氧消化渗滤液回灌进行模拟试验研究。一直以来该手段主要针对填埋场垃圾的处理,而到目前为止国内对该工艺在秸秆的厌氧消化领域的应用,开展的还不多^[2-3]。为此,笔者试图对秸秆厌氧消化过程中产生的渗滤液进行回流试验,确定最佳的回流工艺参数,为提高秸秆干式厌氧发酵产甲烷效率提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

干稻草取自江苏省农业科学院试验田,猪粪取自南京市麒麟门泉水村养猪场,污泥取自南京市锁金村污水处理厂。原料的基本理化性状如表 1 所示。

表 1 底物的基本理化性状				
Table 1 Chemical and physical properties of tested materials				
原料	TS/%	VS/%	C/%	N/%
稻草	80.2	63.6	44.8	0.9
猪粪	86.6	51.3	35.1	1.4
污泥	7.5	55.1	—	—

1.2 试验方法

1.2.1 渗滤液回流量的优化研究

试验设置回流量分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8 L·d⁻¹ 5 个处理(回流的液体量分别约占总渗滤液的 0%、20%、40%、60%、80%)。蠕动泵流量 0.4 L·min⁻¹(200 r·min⁻¹),每天回流。发酵罐容积为 5 L,发酵温度为(35±1)℃,将发酵容器置于水浴锅中以保证发酵温度。

装罐时反应器底部用碎石铺垫,以防止回流和取样时堵塞取样口。调节入罐底物 TS (Total Solid)为 18%(填充物以上),物料 C/N 为 25。稻草经 1 周堆沤,装罐粪草干物质比为 1:7;污泥按入罐总干重 40%接种;微量元素 CoCl₂·6H₂O、NiCl₂·6H₂O 按罐内含水量加入,其添加量为 2 μmol·L⁻¹。入罐原料配比见表 2。

1.2.2 渗滤液回流方式的优化研究

设置不回流(CK)、每天回流(A)、产气趋势下降

表 2 入罐原料配比			
Table 2 Composition of feeds			
入罐原料	鲜重/g	TS/%	干重/g
稻草(堆沤后)	1 600	27.4	438
猪粪	72	86.6	63
污泥	200	7.5	15

后回流(B)和两相法回流(C)4 个处理。其中两相厌氧消化工艺由 Pohland 和 Ghosh 于 1971 年提出,该工艺基于参与厌氧消化的两类微生物(即产酸菌和产甲烷菌)在营养需要、生理和动力学上存在差异的情况,通过将产酸菌和产甲烷菌分别在各自独立的反应罐内培养(如图 2),使两类细菌的生长和代谢均达到最佳状态,从而提高整个系统的处理效能与稳定性^[4,9]。

试验材料、污泥接种量、C/N、粪草比、微量元素的添加量以及反应条件同 1.2.1。入罐底物浓度 TS 调节为 20%,回流量为 0.6 L·d⁻¹。入罐原料配比见表 3。

表 3 入罐原料配比			
Table 3 Proportion of feeds			
入罐原料	鲜重/g	TS/%	干重/g
稻草(堆沤后)	1 200	26.4	317
猪粪	58	78.6	45
污泥	145	10.1	15

1.3 反应装置

详见图 1、图 2。

1.4 分析检测项目与方法

总固体含量(TS):采用(105±5)℃烘干法^[5];挥发性固体含量(VS):采用 550~600 ℃灼烧法^[5];产气量:

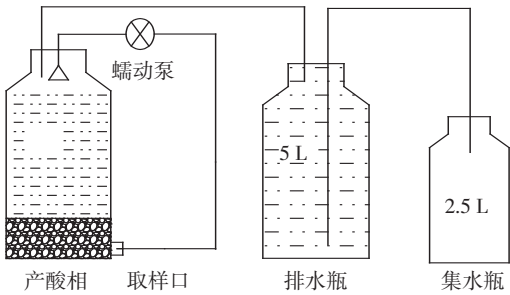


图 1 秸秆厌氧发酵回流装置
Figure 1 Schematic configuration of leachate recycle

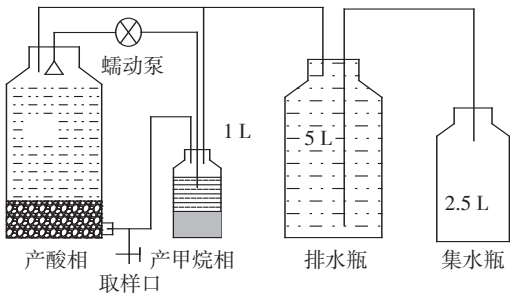


图 2 两相法厌氧消化反应装置
Figure 2 Schematic configuration of anaerobic digestion by two-phase method

排水法;渗滤液 pH:pHS-25 型酸度计^[5];COD:快速消解仪消解,Spectrum lab 725 s 分光光度计在波长 610 nm 条件下比色测定;挥发性脂肪酸 (Volatile Fatty Acid,VFA)总量:蒸馏滴定法^[6];甲烷含量:GC-9890A 气相色谱仪^[7];纤维素、半纤维素、木质素含量:采用 Van Soest 法^[8]。木质纤维素的降解率 $= (A/B) \times 100\%$ ^[9], 式中: A 为半纤维素(或纤维素、木质素)的降解总量; B 为秸秆原样中半纤维素(纤维素、木质素)的总量。数据整理与分析: 采用 SPASS 11.5 统计分析软件进行试验方差分析。

2 结果与分析

2.1 回流量优化试验

2.1.1 不同回流量处理间的累积产气量比较

发酵培养 43 d, 其各处理累积产气量如图 3 所示,各处理间差异不显著。其中,0.6 L·d⁻¹ 的回流量处理略高于其他处理, 其余各回流量处理与对照处理无显著性差异。由此可见,在底物浓度为 18%条件下,回流对提高产气的效果不明显,究其原因可能是 18%的底物浓度含水量比较多,发酵罐内的传质比较均匀。

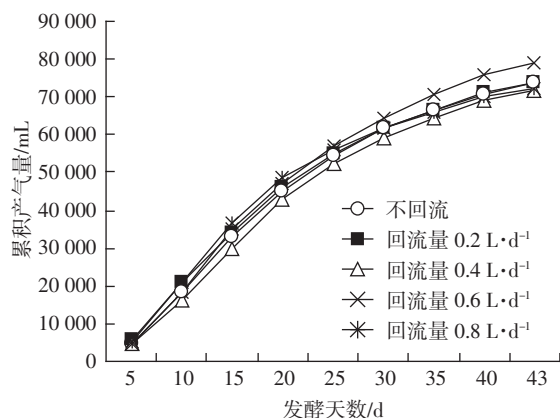


图3 不同回流量处理的累积产气量比较

Figure 3 Cumulate volumes of biogas in different leachate recycle volume

2.1.2 不同回流量处理渗滤液中 COD 与 pH 值的变化

渗滤液中 COD 的变化情况如图 4 所示,COD 在前期有明显下降,在 1 周后明显上升,随即达到最高值。说明在系统稳定产气后发酵罐内分解纤维素细菌的分解能力达到最大。对照各处理的产气量关系,可以看出 COD 水解较好的处理其对应的产气量也相对较高。pH 变化如图 5 所示,发酵的前期 pH 有一个下降的过程,说明在前期罐内出现了酸化的现象。随着

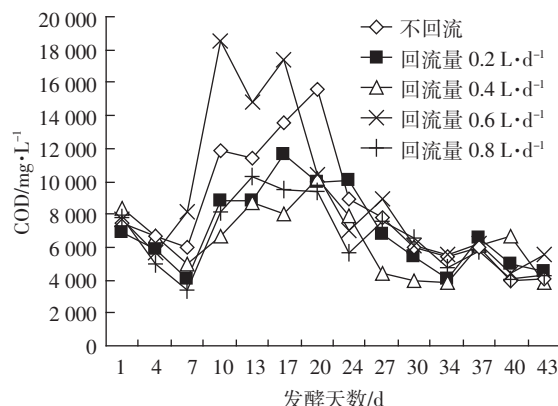


图4 不同回流量处理下渗滤液 COD 的变化

Figure 4 COD variations in different leachate recycle volume

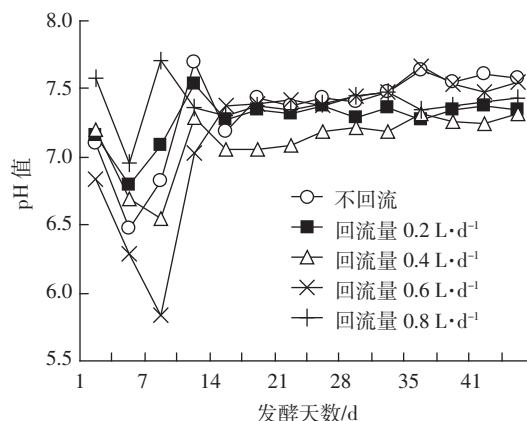


图5 不同回流量处理下渗滤液 pH 的变化

Figure 5 pH variations in different leachate recycle volumes

渗滤液的回流和系统的自我调节之后 pH 值又恢复到一个正常水平。pH 的稳定有助于反应物料快速进入甲烷化阶段^[10-11]。

2.2 渗滤液回流方式优化试验

2.2.1 不同回流方式的累积产气量与单位原料产气量间的比较

如图 6、图 7 所示,3 种不同回流处理的累积产气量均高于 CK 处理。与 CK 相比, B 处理和 C 处理产气量分别提高了 23.13%和 12.74%,达显著水平($P < 0.05$); A 处理产气量提高了 9.53%,与对照差异不显著($P > 0.05$)。说明在秸秆干式发酵中渗滤液的回流有助于提高其产气效率。

试验中设计的两相法处理(C 处理)其回流的时间与 B 处理相同。从图 6 的累积产气量图中可以看出, C 处理在前 30 d 的产气量、产气速率是最高的,但随着回流次数增多造成产甲烷相中的污泥不断被回流至产酸相中,使得两相的相分离开始不明确,其

产气速率相对于其他回流处理开始下降,因此在两相法厌氧工艺的过程中,是否需要回流以及如何回流还有待进一步研究^[12]。通过对该 4 个不同处理的产气量与底物每克 TS 产气量(图 7)的对比发现 B 处理的产气量大于 A 处理,其原因可能是由于每天对渗滤液的频繁回流可能影响了产甲烷阶段微生物活性^[13]。根据有关文献报道,当 VFA 过大时,会对葡萄糖和纤维素的水解过程产生抑制^[14]。这说明在渗滤液回流时控制回灌滤液的 VFA 浓度是有必要的。针对秸秆的干式厌氧消化,该机制还有待于进一步地研究。

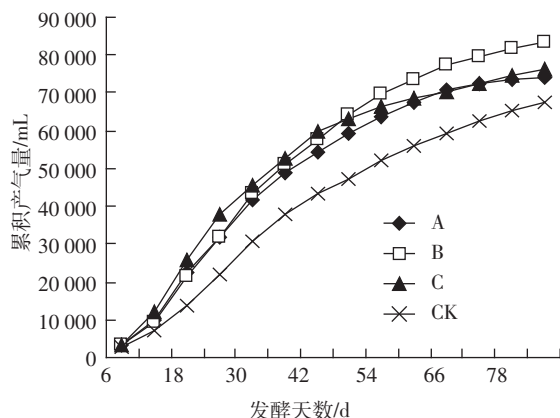


图 6 渗滤液不同回流方式处理下的累积产气量
Figure 6 Cumulate volumes of biogas in different leachate recycle means

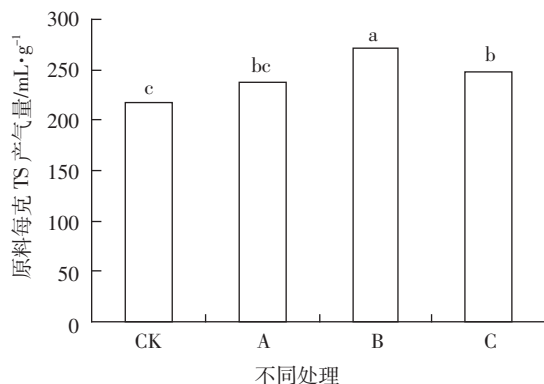


图 7 各处理的原料单位(g)TS 产气量
Figure 7 The rate of biogas per g of rice straw in different leachate recycle means

2.2.2 不同回流方式处理渗滤液中 COD、挥发性脂肪酸(VFA)、pH 值的变化

图 8~图 10 分别为各处理在不同回流方式下滤液中 COD、VFA、pH 的变化趋势。发酵前 30 d, A 处理滤液中 COD 含量相对高于其他处理, B 处理次之, C 处理和 CK 处理相对较低。C 处理比其他处理多出

一个产甲烷相,其水分的添加量多于其他处理,因此 COD、VFA 的浓度相对偏低。将图 8、图 9 和图 6 相比较,除处理 C 外, COD、总有机酸含量与产气量表现一定的相关性,而 C 处理是因为增加了一个产气相,回流液中有机酸在产气相中被利用不再进入产酸相,因而使产酸相渗滤液中的 COD 及有机酸含量与其他处理的表现不一致。图 10 所示,滤液 pH 在前期由于有一个酸化的过程,不回流处理(CK)的酸化程度最大,达到相对平稳的时间也比其他 3 个回流处理所需的时间长,进一步说明在厌氧消化过程中对渗滤液的回流可将底物之间局部积累的酸冲刷、溶解至滤液,防止反应器内的局部酸化。

2.2.3 甲烷含量

图 11 表示各不同处理产生的气体中甲烷的含量。从趋势上看甲烷含量在前 30 d 保持平稳上升趋势,前 30 d,回流处理的甲烷含量明显高于 CK。其中以 C 处理最为明显, A 处理和 B 处理次之。30 d 以后甲烷含量基本平衡在 60% 左右,各处理间的差异变得

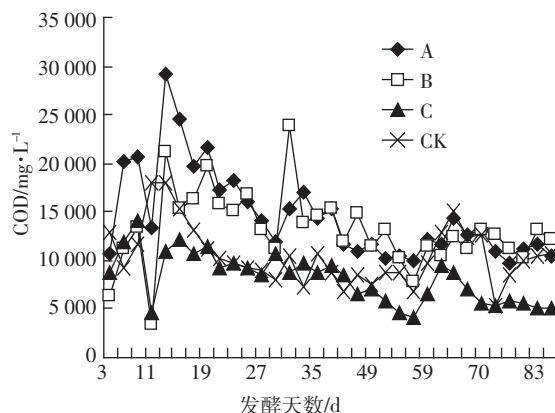


图 8 不同回流方式处理下滤液 COD 变化
Figure 8 COD variations in different leachate recycle means

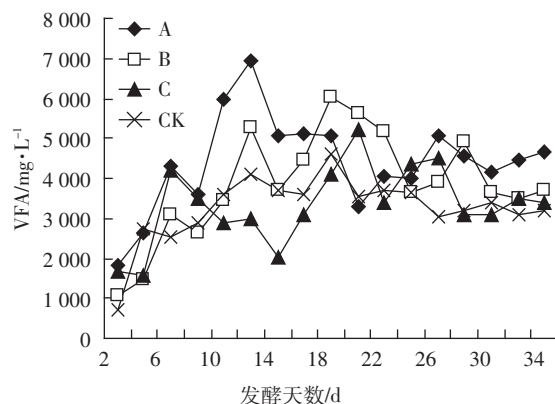


图 9 不同回流方式处理下滤液 VFA 变化
Figure 9 The VFA variations in different leachate recycle means

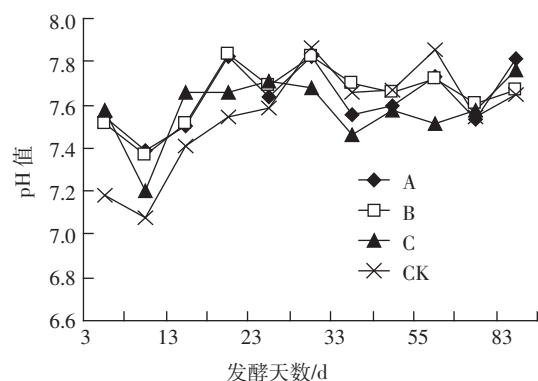


图 10 不同回流方式处理下滤液 pH 变化

Figure 10 pH variations in different leachate recycle means

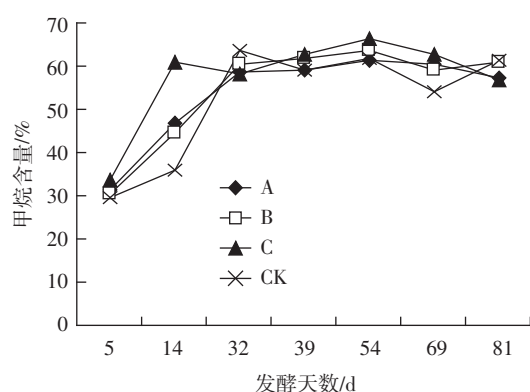


图 11 不同回流方式处理下气体甲烷含量变化

Figure 11 Methane concentration variations in different recycle means

不明显。70 d 之后甲烷含量逐渐降低。

2.2.4 发酵前后原料可降解物质的降解情况比较

各处理的原料经 84 d 厌氧消化, 可降解物质的降解情况如表 4 所示。从半纤维素、纤维素、木质素的总量来看 B 处理的降解情况最好, 其次 C 处理, 这一结果与产气量结果相似。说明渗滤液回流可以增加可降解物降解。

表 4 发酵前后原料的纤维素、半纤维素、木质素以及灰分的比较

Table 4 Change of content of hemicellulose, cellulose, lignose and ash for rice straw before and after digestion

不同处理	半纤维素/%	纤维素/%	木质素/%	灰分/%
入罐	29.50a	30.57a	7.52b	6.65c
出罐 CK	22.94b	18.88b	9.20ab	13.43b
出罐 A	21.59b	19.20b	9.97a	14.43b
出罐 B	20.52b	17.49b	9.51ab	13.93b
出罐 C	20.73b	18.09b	10.74a	17.05a

注: CK. 不回流; A. 每日回流; B. 产气下降后回流; C. 两相法回流。标有相同字母表示差异不显著 ($P>0.05$), 不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

3 结论

在秸秆厌氧发酵中, 当底物浓度低于 18% 时, 渗滤液回流对秸秆厌氧发酵产气率影响不大, 不同回流量处理间的累积产气量无明显差异。仅回流量为 $0.6 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 的处理总产气量略高于其他处理, 回流液中 COD 浓度以及 pH 值变化趋势与产气速率变化相一致。

当底物浓度提高到 20% 以上时, 比较不回流、每天回流、产气趋势下降后回流以及两相法回流等 4 种不同回流方式处理, 渗滤液回流可明显地提高秸秆厌氧发酵的产气率, 每日回流与产气趋势下降后回流以及两相法回流的 3 种处理的总产气量与不回流的相比分别提高了 9.53%、23.13%、12.74%, 其中以产气趋势下降后回流方式为最好。通过对渗滤液 COD、VFA 的监测发现, 回流处理的水解效果优于不回流处理, 前期酸化程度轻于不回流处理, 同时, 对秸秆发酵前后化合物组成分析也表明, 回流可提高纤维素、半纤维素的降解率。

参考文献:

- [1] 李启彬, 刘 丹, 欧阳峰. 城市垃圾处理的新动向——生物反应器填埋场技术[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(1): 24-27.
LI Qi-bin, LIU Dan, OUYANG Feng. New trends in municipal solid waste disposal—bioreactor landfill[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2001, 14(1): 24-27.
- [2] 徐迪民, 李国建, 于晓华, 等. 垃圾渗滤水填埋场回灌的影响因素[J]. 同济大学学报, 1995, 23(4): 371-375.
XU Di-min, LI Guo-jian, YU Xiao-hua, et al. Influence factors of back irrigation of leachate from garbage landfill[J]. *Journal of Tongji University*, 1995, 23(4): 371-375.
- [3] Chana G Y S, Chu L M, Wong M H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118: 393-399.
- [4] Ghosh S, Klass D L. Two-phase anaerobic digestion[J]. *Process Biochem*, 2001, 19(1): 11-15.
- [5] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. (第 3 版), 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Monitoring and analysis method of water and wastewater[M]. Third Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.
- [6] 宋仁元. 水和废水标准检验法[M]. (第 15 版), 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 312-313.
SONG Ren-yuan. Standard inspection method of water and wastewater[M]. Fifteenth Edition. Beijing: China Architecture & Building Press, 1985: 312-313.
- [7] 任南琪, 王爱杰, 等. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业

- 出版社, 2004:3.
- REN Nan -qi, WANG Ai -jie, et al. Mechanism and application of anaerobic biotechnology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004:3.
- [8] Goering H K, Van Soest P S. Forage fiber analysis USDA-ARS agric[M]. Washington:Gov Print, 1971:387-598.
- [9] 尤纪雪, 叶汉林. 白腐菌预处理对杨木化学制浆性能的影响[J]. 中国造纸, 2004(3):81-85.
- YOU Ji-xue, YE Han-lin. Effect of white rot fungi phellinus pini pre-treatment on the kraft pulping of populus[J]. *China Pulp & Paper*, 2004(3):81-85.
- [10] Pohland F G. Accelerated solid waste stabilization and leachate treatment by leachate recycle through sanitary landfills[J]. *Progress in Water Technol*, 1975, 7(3P4):753 - 765.
- [11] Tittlebaum M E. Organic carbon content stabilization through landfill leachate recirculation[J]. *JWPCF*, 1982, 54(5):428 - 441.
- [12] 尹 军, 赵纯广, 张立国, 等. 中温两相厌氧消化工艺处理混合污泥的效能[J]. 中国给水排水, 2008(5):1-4.
- YIN Jun, ZHAO Chun-guang, ZHANG Li-guo, et al. Treatment efficiency of mixed sludge by mesophilic two-phase anaerobic digestion process[J]. *China Water & Wastewater*, 2008(5):1-4.
- [13] 邵立明, 何晶晶. 回灌渗滤液 VFA 浓度对填埋层甲烷化代谢的影响[J]. 环境科学研究, 2006(5):65-69.
- SHAO Li-ming, HE Pin-jing. Impact of VFA concentration of recirculated leachate on stabilized methanogenetic landfill layer[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006(5):65-69.
- [14] Siegart I, Banks C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40:3412-3418.