

王 星, 李 强, 周 正, 等. 蒸汽爆破/氧化钙联合预处理对水稻秸秆厌氧干发酵影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 394–400.

WANG Xing, LI Qiang, ZHOU Zheng, et al. Research on effect of combination of steam explosion and calcium oxide pretreatment on rice straw solid-state anaerobic digestion[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 394–400.

蒸汽爆破/氧化钙联合预处理对水稻秸秆 厌氧干发酵影响研究

王 星¹, 李 强^{1,2}, 周 正^{1,2}, 贺 静^{1,2}, 邓雅月^{1,2}, 张 敏^{1,2}, 尹小波^{1,2*}

(1.农业部沼气科学研究所, 成都 610041; 2.农业部农村可再生能源开发利用重点实验室, 成都 610041)

摘 要: 为了提高水稻秸秆在厌氧干发酵中的利用效率, 采用蒸汽爆破、氧化钙以及蒸汽爆破/氧化钙联合预处理(以下简称“联合处理”)水稻秸秆, 考察不同处理方式对水稻秸秆的理化性质和厌氧干发酵的影响。结果表明: 从扫描电子显微镜照片观察到, 联合处理组与其他处理方式相比对水稻秸秆结构破坏最彻底。木质素含量测试结果显示, 经过联合处理水稻秸秆中木质素含量从17.2%下降到12.2%, 去除率可达29.1%。纤维素酶水解实验中, 联合处理组的葡萄糖产量与木糖产量分别为877.56 mg·L⁻¹和400.85 mg·L⁻¹, 比CK组提高了85.43%和1 283.39%。在厌氧干发酵实验中, 联合处理组产甲烷延滞期最短(5 d), 比CK组缩短了约6 d, 第30 d累积产甲烷量占总产甲烷量(60 d)的86.4%, 而CK组仅占55.7%, 原料产甲烷率提升最明显(0.24 L·g⁻¹ VS), 比CK组提高了20.0%。动力学模型拟合结果表明, 与蒸汽爆破处理、氧化钙处理相比, 联合处理组对厌氧干发酵的促进作用最显著。

关键词: 蒸汽爆破; 氧化钙; 预处理; 秸秆; 厌氧发酵; 干发酵; 沼气

中图分类号: X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)02-0394-07 doi:10.11654/jaes.2016-1387

Research on effect of combination of steam explosion and calcium oxide pretreatment on rice straw solid-state anaerobic digestion

WANG Xing¹, LI Qiang^{1,2}, ZHOU Zheng^{1,2}, HE Jing^{1,2}, DENG Ya-yue^{1,2}, ZHANG Min^{1,2}, YIN Xiao-bo^{1,2*}

(1. Biogas Institute of Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China; 2. Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy of Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to enhance the utilization of rice straw, the methods steam explosion (SE), calcium oxide (CaO) and combination of SE/CaO were used to pretreat rice straw, and the characteristic of rice straw and solid-state anaerobic digestion were also investigated. The results showed that the structure of rice straw was destroyed seriously, as while as the lignin content of rice straw decreased from 17.2% to 12.2% and the removal rate of lignin was 29.1% in the condition of SE/CaO pretreatment. The results of cellulose hydrolysis indicated that yield of glucose and xylose which pretreat by SE/CaO were 877.56 mg·L⁻¹ and 400.85 mg·L⁻¹, and were increased by 85.43% and 1 283.39% compared with the untreated samples. The solid-state anaerobic digestion experiment showed that the lag phase of samples pretreat by SE/CaO was 5 days which shorter 6 day than the untreated samples. The cumulative methane production in previous 30 days accounted 86.4% of total cumulative methane production in the condition of SE/CaO pretreatment, and the untreated was only 55.7%. The methane production potential of samples pretreat by SE/CaO was 0.24 L·g⁻¹ VS which was the highest in three pretreatment, and increased 20.2% than the untreated. The fitting results of kinetic model indicated that SE/CaO pretreatment was the more suitable method to pretreat rice straw which compared with SE pretreatment and CaO pretreatment.

Keywords: steam explosion; calcium oxide; pretreatment; straw; anaerobic digestion; solid-state fermentation; biogas

收稿日期: 2016-10-31

作者简介: 王 星(1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质能源。E-mail: wangxingcaas@foxmail.com

* 通信作者: 尹小波 E-mail: yinxiaobo@caas.cn

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303099-01)

Project supported: The Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest(201303099-01)

我国秸秆资源总量已经达到了 7.1 亿 $t^{[1]}$ 。就地堆放或焚烧是常见的秸秆处理方式,在焚烧秸秆的过程中会产生大量的二氧化碳、氮氧化物、二氧化硫和粉尘,这些物质的大量排放会对空气造成严重影响^[2]。为了处理废弃秸秆的同时又不对环境造成危害,采用厌氧发酵的方法处理秸秆是一种费用低、技术成熟、能量回收率高的方法^[3]。然而,由于秸秆的内部结构复杂,导致秸秆在厌氧发酵过程中存在水解效率低、可生化性能低等问题^[4]。因此,在对秸秆进行厌氧发酵之前,通常需要对秸秆进行预处理。常见的预处理方法有蒸汽爆破预处理^[5]、碱处理^[6]等。Theuretzbacher 等^[7]发现采用蒸汽爆破处理秸秆,可以显著提高原料的分解速率,从而缩短产气延滞期。Li 等^[8]发现采用 1.5% NaOH 处理后的秸秆与未处理的秸秆相比,厌氧发酵的产气量有明显提高。

针对水稻秸秆这类固体含量高的废弃物,采用厌氧干发酵技术进行发酵优势明显^[9]。该方法的特点是:厌氧发酵可以产生沼气,带来直接的经济利益;经过厌氧发酵的秸秆可以有效减少自身带有的病原体,有利于发酵后进一步处理^[10];相比于其他种类的厌氧发酵,干发酵不需要额外的能量进行搅拌,且更加节约水资源^[11]。当然采用干发酵的方法处理秸秆也存在产气延滞期较长^[11]、原料产气率低^[12]等缺点。

为了进一步提高水稻秸秆预处理效果以及其在干发酵过程中的利用率,本实验采用氧化钙与蒸汽爆破技术联合处理秸秆,研究该技术对厌氧干发酵的影响,期望为秸秆类废弃物处理的理论研究和工程应用提供相关参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验所用水稻秸秆、猪粪取自成都市双流县实验基地。实验所用菌种由实验室自行培养所得。原料特性见表 1。

将取得的水稻秸秆风干、粉碎、过筛(40 目)后进行预处理,预处理方法如下:

(1)未处理:将收集好的秸秆加入蒸馏水,调整总固体(TS)至 20%左右,之后放置于 4℃冰箱冷藏。

(2)氧化钙处理:将收集好的秸秆加入饱和的 CaO 溶液,调整 TS 为 20%,之后放置于 4℃冰箱冷藏。

(3)汽爆处理:将收集好的秸秆加入蒸馏水,调整 TS 为 20%,放入蒸汽爆破装置中,待装置压力上升至 1.2 MPa,保温 10 min 后瞬间释放压力,之后放置于 4

表 1 原料特性

Table 1 Characteristics of materials

项目	菌种	猪粪	秸秆
总固体/%	21.43	26.9	89.51
挥发性固体/%	12.25	20.23	74.43
总碳/%	29.96	39.73	40.22
总氮/%	1.08	2.15	0.63
碳氮比	27.74	18.48	63.84
纤维素/%	—	—	26.8
半纤维素/%	—	—	16.54
木质素/%	—	—	17.2

℃冰箱冷藏。

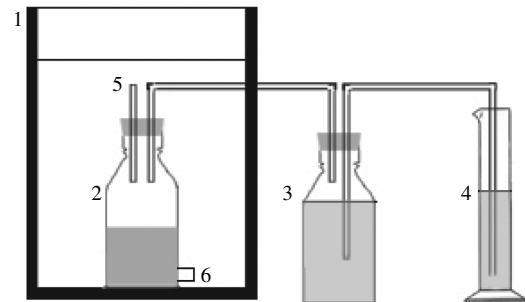
(4)联合处理:将(2)中处理的原料取出一部分,再按照(3)中的操作进行处理,之后放置于 4℃冰箱冷藏。

1.2 酶水解实验

使用 250 mL 锥形瓶作为反应容器,每个处理组的水稻秸秆干燥后称取 1 g,分别加入到锥形瓶中,并向锥形瓶中加入 100 mL 的乙酸钠-乙酸(pH=4.6)缓冲液、70 μL 纤维素酶溶液($\geq 700 \text{ units} \cdot \text{g}^{-1}$)和青霉素钠溶液。在恒温摇床中培养 72 h,培养条件为 50℃、120 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,每隔一定时间取样测定样品中葡萄糖和木糖的含量。

1.3 干发酵实验

图 1 为本实验所用发酵装置示意图。首先,将各个处理组的秸秆与猪粪按照 TS 比为 1:1 混合,并加入适量蒸馏水,将 TS 调整至 20%左右,混合均匀。之后,将各处理组分装在自封袋中,扎好袋口,放置在 35℃恒温培养箱中,培养 5 d。这样做的目的是使原料充分产生挥发性脂肪酸,便于后期厌氧发酵^[13]。待 5 d 后,取出培养箱中的原料,按照总质量(干重)的 25%的比例将原料与 1.1 节中已经备好的菌种混合并



1.恒温培养箱 2.发酵瓶 3.集气瓶 4.量筒 5.气体采样口 6.固体采样口

图 1 实验装置

Figure 1 Experimental apparatus

调整 TS 至 20%, 混合均匀后分装入 1 L 发酵瓶中进行发酵, 发酵总质量为 500 g。

1.4 动力学模型

式(1)为一级水解动力学模型, 该模型常用于描述畜禽粪便^[14]、餐厨垃圾^[15]等有机物厌氧发酵过程中底物水解。式(2)为 Gompertz 模型, 该模型常用于描述秸秆^[16]等有机物发酵过程中理论产甲烷量、产甲烷速率和产甲烷延滞期的变化。

$$B=B_0 \times [1 - e^{(-k \cdot t)}] \quad (1)$$

$$B=B_0 \times e^{-\left[\frac{d}{\mu} \ln \left(\frac{B_0}{B_0 - B} \right) + t \right]} \quad (2)$$

式中: B 代表原料产气率, $L \cdot g^{-1} VS$; B_0 代表最高原料产气率, $L \cdot g^{-1} VS$; t 代表时间, d ; k 代表水解速率常数, d^{-1} ; μ 代表最高产甲烷速率, $L \cdot g^{-1} VS \cdot d^{-1}$; λ 代表产甲烷延滞期, d 。

1.5 分析测试方法

蒸汽爆破采用河南正道公司生产的蒸汽爆破设备; 扫描电子显微镜为 JEOL 公司生产的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜; 实验所用纤维素酶为 SIGMA 公司生产的纤维素酶(ATCC26921, $\geq 700 \text{ units} \cdot g^{-1}$); 厌氧干发酵产气量采用排水集气法计量; 甲烷含量采用安捷伦公司 A7820 气相色谱测定, 色谱条件为: FID 检测器, 3 m Porapak Q 色谱柱, 柱箱温度 105 $^{\circ}C$, 进样器温度 115 $^{\circ}C$, 检测器温度 130 $^{\circ}C$; 糖类含量采用安捷伦公司 1200 液相色谱测定, 色谱条件为: DAD 检测器、RID 检测器, hpx-78h 色谱柱(300 mm $\times$ 7.8 mm), 柱温 30 $^{\circ}C$, 流动相 0.05 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 硫酸溶液, 流速为 0.6 mL $\cdot$ min $^{-1}$; TS 采用将样品放置于 105 $^{\circ}C$ 烘箱内, 烘干至恒重的方法测定; 挥发性固体(VS)采用将样品放置于 550 $^{\circ}C$ 的马弗炉内, 灼烧至恒重的方法测定; 挥发性脂肪酸(VFA)采用上海精密科学仪器制造有限公司 GC112A 型气相色谱测定, 色谱条件为: FID 检测器, 1.5 m GDX103+5%磷酸色谱柱, 柱箱温度 160 $^{\circ}C$, 进样器温度 210 $^{\circ}C$, 检测器温度 230 $^{\circ}C$; 木质纤维素含量采用 NREL 法测定^[17]。

2 结果与讨论

2.1 预处理对水稻秸秆性质的影响

2.1.1 对水稻秸秆微观结构的影响

图 2 为采用不同方法预处理水稻秸秆后, 水稻秸秆结构的扫描电子显微镜照片。可以看出, CK 组水稻秸秆结构平整、光滑。蒸汽爆破处理组水稻秸秆结构明显破损并出现了大量的孔洞。水稻秸秆结构形成孔

洞的原理是: 在爆破过程中, 植物组织内部的水蒸汽由于瞬间外部压力变小, 而冲破植物组织结构, 形成大量的孔洞。根据陈洪章等^[18]的研究, 随着蒸汽爆破剧烈程度的增加, 可以使得秸秆的孔隙体积增大, 渗透系数提高。氧化钙处理组与 CK 组比较, 水稻秸秆结构出现一定程度的破损, 但并未出现类似于蒸汽爆破处理组水稻秸秆结构的孔洞。根据 Bolado-Rodriguez 等^[19]的报道, 碱处理可以改变秸秆的结构, 与本文的实验结果相吻合。联合处理组的水稻秸秆结构出现大量密集的孔洞, 水稻秸秆呈碎片和细丝状结构, 破损程度相比其他处理组更明显。产生这种现象是由于联合处理组将蒸汽爆破对水稻秸秆产生的物理作用 and 高温(190 $^{\circ}C$)条件下氧化钙处理对水稻秸秆产生的化学作用相互结合。因此, 该组对水稻秸秆结构的破坏程度最剧烈。

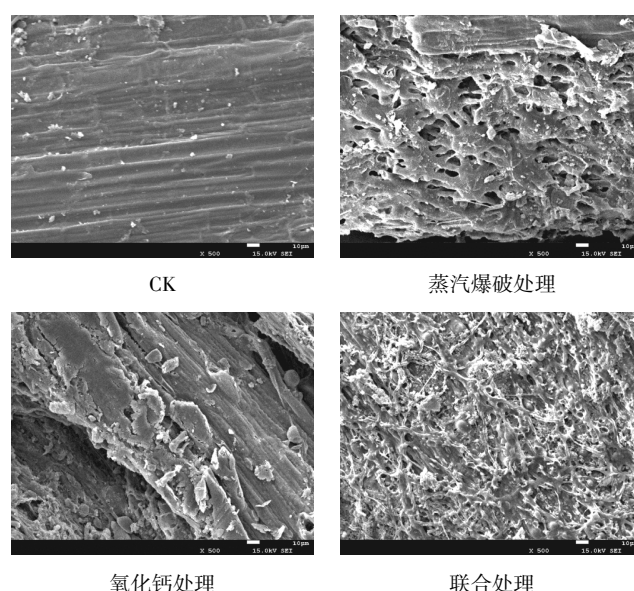


图 2 扫描电子显微镜(SEM)照片
Figure 2 SEM images of pretreatment groups

2.1.2 对木质纤维素含量的影响

图 3 为不同预处理后水稻秸秆木质纤维素含量测试结果。蒸汽爆破处理组、联合处理组的纤维素含量与 CK 组相比有明显的提升, 分别从 26.8% 提升到 30.6% 和 31.7%, 而经过氧化钙处理纤维素含量与 CK 组相比提升不明显; 蒸汽爆破处理组、联合处理组的半纤维素含量与 CK 组相比有一定程度的下降, 分别从 16.5% 下降到 14.0% 和 14.5%, 而经过氧化钙处理的水稻秸秆, 在半纤维素含量上与 CK 组相比没有明显的改变; 各处理组的木质素含量与 CK 组相比均有

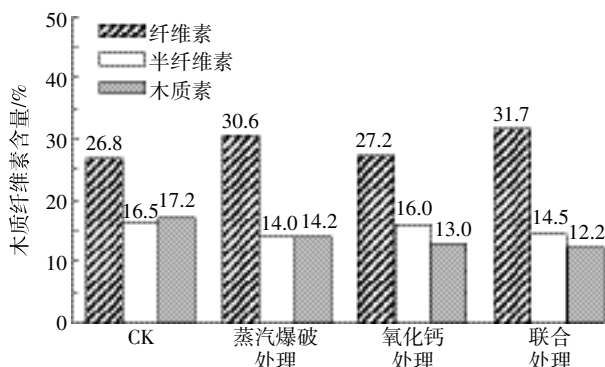


图3 不同预处理水稻秸秆木质纤维素含量

Figure 3 Content of lignocelluloses contained in different pretreatment groups

明显的下降,其中下降幅度最大的为联合处理组,从17.2%下降到12.2%,去除率可达29.1%,下降幅度最小的是蒸汽爆破处理组,从17.2%下降到14.2%。Li等^[8]的研究结果也证实,碱处理和汽爆处理均能使秸秆中半纤维素和木质素含量下降,纤维素含量升高。综上,由于联合处理组结合了蒸汽爆破处理和碱处理各自的特点,因此该组对于改变水稻秸秆木质纤维素含量最有效。

2.1.3 对纤维素酶水解作用的影响

水稻秸秆中所含有的纤维素主要由直链的 β -(1-4)-D-吡喃葡萄糖组成,半纤维素主要由木聚糖等组成^[20]。在厌氧发酵中,纤维素和半纤维素首先在微生物的酶水解作用下分解为单糖(主要是葡萄糖和木糖),然后生成挥发性脂肪酸,最后被产甲烷菌利用生成甲烷和二氧化碳^[21]。因此可以采用酶水解实验,测定生成的葡萄糖和木糖产量,来评价预处理对秸秆中纤维素和半纤维素的影响。

图4为水稻秸秆酶水解试验中葡萄糖含量随时间变化图。经过72 h培养,CK组、蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组、联合处理组的葡萄糖产量分别为473.25、510.55、810.25、877.56 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可以看出,联合处理组和氧化钙处理组葡萄糖的产生速率和产量均明显高于CK组,而蒸汽爆破处理对提高水稻秸秆在酶水解实验中葡萄糖产量不明显。Zhang等^[22]认为,脱除木质素是提高纤维素利用率的关键。结合2.1.2节中木质纤维素含量测定结果,氧化钙处理组和联合处理的木质素去除效果更好,因此这两组的纤维素更加容易被水解为葡萄糖。

图5为水稻秸秆酶水解试验中木糖含量随时间变化图。经过72 h培养,CK组、蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组、联合处理组的木糖产量分别为28.96、

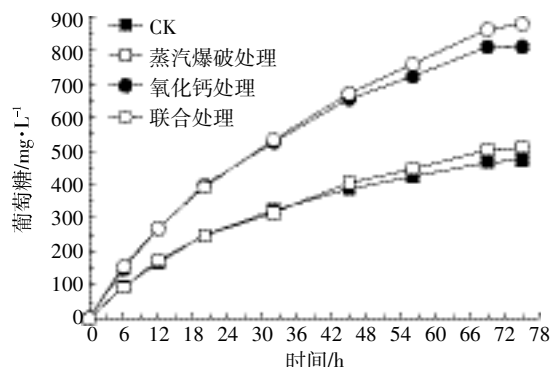


图4 葡萄糖含量变化

Figure 4 Changes of glucose contents

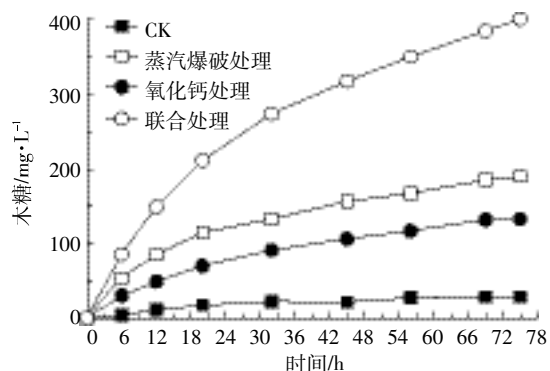


图5 木糖含量变化

Figure 5 Changes of xylose contents

190.25、133.00、400.85 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可以看出,联合处理组木糖产生速率和产量最高,而蒸汽爆破处理组的木糖产生速率和产量略高于氧化钙处理组。该现象说明,在蒸汽爆破和氧化钙双重作用下,水稻秸秆中的半纤维素更容易被分解成为木糖。

2.2 不同预处理对水稻秸秆厌氧干发酵的影响

2.2.1 对总VFA含量的影响

利用有机物产生VFA是厌氧发酵过程中的一个重要阶段^[21]。在干发酵过程中由于发酵原料浓度高,VFA产生速率过快,通常会导致厌氧发酵出现“酸化”现象,使得发酵失败^[23]。因此,总VFA的含量变化是厌氧发酵实验中的一个重要指标。

图6为厌氧发酵过程中总VFA含量变化。在第0 d,CK组、蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组和联合处理组的总VFA含量分别为5 913.8、5 867.1、5 795.0、7 386.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。联合处理组的总VFA最高,说明水稻秸秆经过联合处理后原料更易水解产生VFA,有利于生成甲烷。在实验开始阶段,各处理组的VFA含量出现上升趋势,蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组和联合处理组的总VFA含量在第8 d均达到最高值,分别为

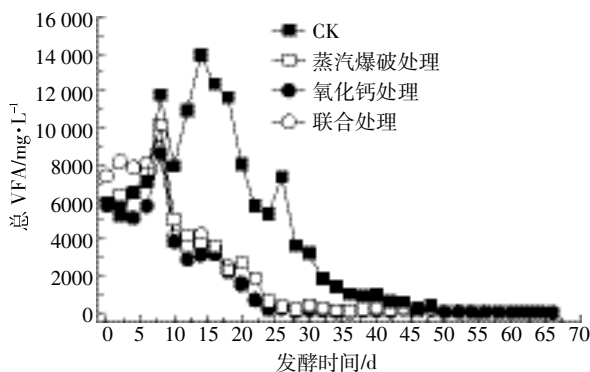


图6 厌氧干发酵中VFA的变化规律

Figure 6 Variations of VFA in dry-anaerobic digestion

10 186.1、8 616.2、9 618.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,为产甲烷过程提供了充足的底物;至第30 d,各处理组的VFA基本消耗殆尽,累计甲烷产量的增加幅度很小(图7)。在实验开始阶段,CK组总VFA含量出现大幅度上升,至14 d达到最高值13 921.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。高浓度的VFA会使厌氧发酵过程中pH值降低,不利于发酵微生物的生长代谢^[24]。到第50 d CK组的VFA才基本消耗完,产甲烷速率明显低于各处理组(图7)。

2.2.2 对产甲烷的影响

厌氧干发酵处理农业固体有机废弃物的技术优势越来越受到关注,但存在发酵启动慢、传质困难、容易酸化、转化效率低等问题。在本试验中,通过观察累积甲烷产量的变化来评价不同预处理方式对厌氧干发酵的影响。

图7为各处理组累积甲烷产量的变化。在实验启动阶段,蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组和联合处理的产甲烷延滞期大约为5 d,而CK组的产甲烷延滞期约为15 d。孙志岩等^[25]的研究证实秸秆类原料的产

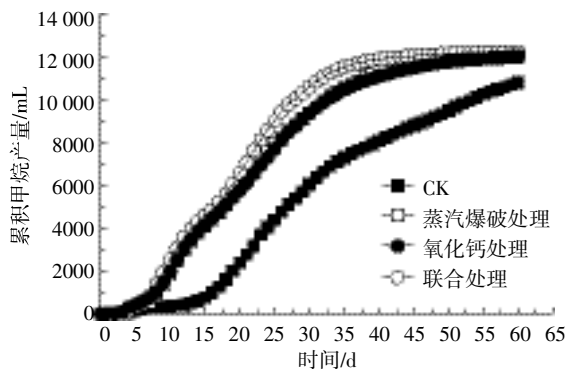


图7 不同预处理方法对原料累积甲烷产量的影响

Figure 7 Cumulative methane production at different pretreatment groups

甲烷延滞期约在14 d左右。上述结果说明,采用三种预处理方法均可有效缩短水稻秸秆厌氧干发酵启动时的产甲烷延滞期。从累积产甲烷曲线变化规律来看,联合处理组累积甲烷产量在5~30 d期间增速最快,其次是蒸汽爆破处理组与氧化钙处理组,CK组的累积甲烷产量增速最慢。在第30 d,联合处理组的累积产甲烷量占总产甲烷量的86.4%、蒸汽爆破处理组占78.5%、氧化钙处理组占77.9%,而CK组仅占55.9%。

图8为各组实验在30 d与60 d的原料产甲烷率。在第30 d时,CK组、蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组和联合处理的原料产气率分别为0.11、0.18、0.17 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ 和0.21 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$,实验组与CK组原料产甲烷率相比,蒸汽爆破处理组提高了63.6%,氧化钙处理组提高了54.5%,联合处理提高了90.9%。截至60 d产甲烷停止时,CK组、蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组和联合处理的原料产气率分别为0.20、0.23、0.22 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ 和0.24 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$,实验组与CK组原料产甲烷率相比,蒸汽爆破处理组提高了15.0%,氧化钙处理组提高了10.0%,联合处理提高了20.0%。Li等^[26]以水稻秸秆为原料,厌氧干发酵的原料产气率为0.123 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$,低于本实验所得结果。

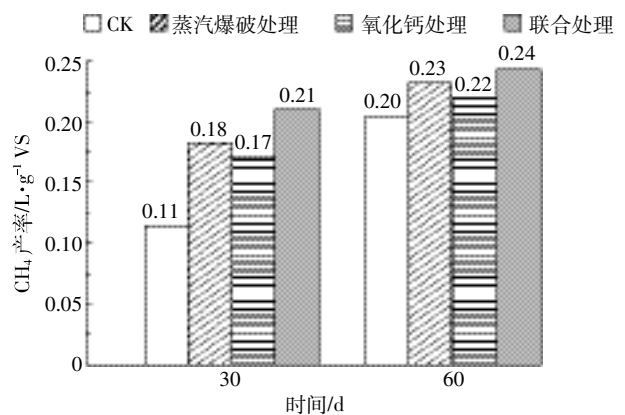


图8 不同预处理方法对原料产气率的影响

Figure 8 Unit VS cumulative methane production at different pretreatment groups

以上结果说明,经过预处理的原料,产甲烷延滞期短,且在30 d左右经过预处理的原料基本完成产甲烷过程,其中联合处理组的累积甲烷产量增速最快,其次为蒸汽爆破处理组,再次为氧化钙处理组。而CK组累积甲烷产量增速最慢,至60 d才基本完成产甲烷过程。以上结果还说明,蒸汽爆破和氧化钙处理对提高水稻秸秆的产甲烷潜力有明显作用,且联合处

理组在蒸汽爆破和高温氧化钙双重作用下对水稻秸秆的产甲烷潜力提升最为明显。

2.2.3 动力学模拟

采用动力学模型拟合可将厌氧发酵实验中所得到的结果用更加精确的数学公式进行表述,有利于深入了解复杂的厌氧发酵过程并对类似的实验提供参考依据。在水稻秸秆厌氧干发酵中,秸秆的水解和产甲烷过程是关键步骤,本文利用一级水解动力学模型^[19]和 Gompertz 模型^[19]分别对它们进行了描述。

表 2 为利用动力学模型对各实验组原料产气率曲线拟合结果。从一级水解动力学模型拟合结果可看出,蒸汽爆破处理组、氧化钙处理组和联合处理组的水解速率常数 k 分别为 0.023、0.022、0.029 d^{-1} ,均高于 CK 组 (0.001 d^{-1}),说明三种预处理方法对厌氧发酵过程中水稻秸秆水解速率的提高有促进作用,其中联合处理组水解速率常数 k 相比 CK 组提高了 29 倍,提高效果最为明显。柳杨青^[27]的研究也证实,原料预处理有助于提高水稻秸秆在厌氧发酵过程中水解速率常数 k 。

表 2 中 Gompertz 模型拟合结果表明,与 CK 组相比较,蒸汽爆破处理、氧化钙处理以及联合处理的产气延滞期 λ 有明显缩短。CK 组、蒸汽爆破处理、氧化钙处理以及联合处理的最高原料产气率 B_0 分别为 0.215、0.236、0.224 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ 和 0.247 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$,该结果与 3.2.1 节中实测原料产气率接近。预处理组的最大产气速率 μ 分别为 0.009、0.008、0.010 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}\cdot\text{d}^{-1}$,与 CK 组 0.006 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}\cdot\text{d}^{-1}$ 相比均有不同程度的提升。在三种不同的处理方式中,联合处理组比 CK 组产气延滞期 λ 缩短了 6.3 d,原料产气率最高提高了约 14.8%,最大产气速率 μ 提高了 66.7%,该结果与蒸汽爆破处理、氧化钙处理相比对水稻秸秆厌氧干发酵的促进作用最显著。结合 3.1 节的实验结果,经过预处理的水稻秸秆,由于结构与木质纤维素含量发生了变化,有利于增加原料和微生物的接触面积,因此可以促进水稻秸秆在厌氧发酵过程中各项指标的提升。

3 结论

(1)在水稻秸秆预处理实验中,联合处理组对水稻秸秆结构破坏最彻底,木质素去除效果最显著。

(2)在纤维素酶水解实验中,联合处理对葡萄糖产量与木糖产量的提高有显著促进作用。

(3)在厌氧干发酵实验中,联合处理组产甲烷延滞期最短,产甲烷速率最快,对水稻秸秆的产甲烷潜力提升最明显。

(4)动力学模型拟合结果表明,联合预处理可以显著促进秸秆厌氧干发酵。

参考文献:

- [1] 谢光辉, 王晓玉, 任兰天. 中国作物秸秆资源评估研究现状[J]. 生物工程学报, 2010, 26(7): 855-863.
XIE Guang-hui, WANG Xiao-yu, REN Lan-tian. China's crop residues resources evaluation[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2010, 26(7): 855-863
- [2] Hong J, Ren L, Hong J, et al. Environmental impact assessment of corn straw utilization in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112(12): 1700-1708.
- [3] Zhang Y, Chen X, Gu Y, et al. A physicochemical method for increasing methane production from rice straw: Extrusion combined with alkali pretreatment[J]. *Applied Energy*, 2015, 160(9): 39-48.
- [4] Hendriks A T W M, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 10-18.
- [5] Alvira P, Negro M J, Ballesteros I, et al. Steam explosion for wheat straw pretreatment for sugars production[J]. *Bioethanol*, 2016, 2: 66-75.
- [6] Gu Y, Zhang Y L, Zhou X F. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatment on extruded rice straw anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 116-122.
- [7] Theuretzbacher F, Lizasoain J, Lefever C, et al. Steam explosion pretreatment of wheat straw to improve methane yields: Investigation of the degradation kinetics of structural compounds during anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 299-305.
- [8] Li J, Zhang R, Siddhu M A H, et al. Enhancing methane production of corn stover through a novel way: Sequent pretreatment of potassium hydroxide and steam explosion[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 181:

表 2 一级水解动力学模型与 Gompertz 模型对原料产气率曲线拟合结果

Table 2 Simulation results of Unit VS cumulative methane production using first-order hydrolysis model and Gompertz model

处理	一级水解动力学模型		Gompertz 模型			
	k/d^{-1}	R^2	$B_0/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$	$\mu/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}\cdot\text{d}^{-1}$	λ/d	R^2
CK	0.001±0.002	0.949	0.215±0.002	0.006	12.517±0.340	0.996
蒸汽爆破处理	0.023±0.003	0.953	0.236±0.001	0.009	6.626±0.183	0.998
氧化钙处理	0.022±0.003	0.960	0.224±0.001	0.008	6.074±0.174	0.999
联合处理	0.029±0.003	0.945	0.247±0.001	0.010	6.281±0.227	0.997

- 345-350.
- [9] Saady N M C, Massé D I. Impact of organic loading rate on the performance of psychrophilic dry anaerobic digestion of dairy manure and wheat straw: Long-term operation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182:50-57.
- [10] Ward A J, Hobbs P J, Holliman P J, et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17):7928-7940.
- [11] Li Y, Park S Y, Zhu J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1):821-826.
- [12] Abbassi-Guendouz A, Brockmann D, Trably E, et al. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 111(3):55-61.
- [13] 刘 岷, 李茹莹, 季 民, 等. 起始 pH 对秸秆与污泥混合发酵产氢产甲烷的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(6):1271-1276.
- LIU Di, LI Ru-yin, JI Min, et al. Effect of pH on co-production of hydrogen and methane from sewage sludge and cornstalk in the two-stage fermentation process[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(6):1271-1276.
- [14] Pagés Díaz J, Pereda Reyes I, Lundin M, et al. Co-digestion of different waste mixtures from agro-industrial activities: Kinetic evaluation and synergetic effects[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(23):10834-10840.
- [15] 吴 云, 张代钧, 杨 钢. 餐厨垃圾厌氧消化水解机理及动力学模型研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(1):142-147.
- WU Yun, ZHANG Dai-jun, YANG Gang. The mechanism and kinetics of hydrolysis in the anaerobic digestion of kitchen wastes[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(1):142-147.
- [16] Zhang H B, Zhang P Y, Ye J, et al. Improvement of methane production from rice straw with rumen fluid pretreatment: A feasibility study[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 113:9-16.
- [17] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[J]. *Laboratory Analytical Procedure*, 2008, 1617.
- [18] 陈洪章. 气相爆破技术与生物质炼制[M]. 北京:化学工业出版社, 2013:34.
- CHEN Hong-zhang. Gas explosion technology and biomass refinery [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013:34.
- [19] Bolado-Rodríguez S, Toquero C, Martín-Juárez J, et al. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 201:182-190.
- [20] Sharma S, Kumar R, Gaur R, et al. Pilot scale study on steam explosion and mass balance for higher sugar recovery from rice straw[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 175:350-357.
- [21] 野池达也. 甲烷发酵[M]. 北京:化学工业出版社, 2014:4.
- NOIKE Tatsuya. Methane hakkou[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014:4.
- [22] Zhang L H, Li D, Wang L J, et al. Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17):8512-8515.
- [23] 张 望, 李秀金, 庞云芝, 等. 稻草中温干式厌氧发酵产甲烷的中试研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5):2075-2079.
- ZHANG Wang, LI Xiu-jin, PANG Yun-zhi, et al. A pilot study on mesophilic dry anaerobic digestion of rice straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):2075-2079.
- [24] 张美霞, 张盼月, 吴 丹, 等. pH 值对玉米秸秆厌氧消化产气的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6):2997-3001.
- ZHANG Mei-xia, ZHANG Pan-yue, WU Dan, et al. Effect of pH value on biogas production in anaerobic digestion of corn stovers[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(6):2997-3001.
- [25] 孙志岩, 张君枝, 刘翌晨, 等. 牛粪和玉米秸秆厌氧消化产甲烷潜力及动力学[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3):1468-1474.
- SUN Zhi-yan, ZHANG Jun-zhi, LIU Yi-chen, et al. Biochemical methane potential and kinetics of anaerobic digestion of cattle manure compared with corn stover[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(3):1468-1474.
- [26] Li L H, Li D, Sun Y M, 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):7261-7266.
- [27] 柳杨青. 水稻秸秆与猪粪干法厌氧发酵特性研究[D]. 上海:华东理工大学, 2014.
- LIU Yang-qing. Study on the performance of dry anaerobic digestion of rice straw and swine manure[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.