

不同黄贮预处理对水稻秸秆干法厌氧发酵特性的影响

王振旗, 张敏, 沈根祥, 王晨, 钱晓雍, 倪远之, 张心良

引用本文:

王振旗, 张敏, 沈根祥, 等. 不同黄贮预处理对水稻秸秆干法厌氧发酵特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 894-901.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1100>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

UPLC-MS/MS直接进样快速测定水体中41种初级芳香胺

王璐, 贺泽英, 孙小杰, 史小萌, 何沛桥, 王策, 刘潇威

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2098-2104 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0082>

不同温度下NaOH-绿氧联合预处理对麦秆厌氧发酵的影响

黎雪, 张彤, 邹书珍, 杨改河, 王晓娇, 韩新辉, 任广鑫

农业环境科学学报. 2015(9): 1812-1821 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.09.026>

碱预处理稻秆与猪粪混合厌氧发酵特性研究

付嘉琦, 夏嵩, 陈小平, 付尹宣, 晏恒, 吴九九

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1255-1261 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1498>

农村有机生活垃圾等混合物料厌氧发酵产沼气性能

王艳芹, 付龙云, 杨光, 袁长波, 李明华, 姚利

农业环境科学学报. 2016, 35(6): 1173-1179 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.06.021>

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, 李强, 周正, 贺静, 邓雅月, 张敏, 尹小波

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 394-400 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1387>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王振旗, 张敏, 沈根祥, 等. 不同黄贮预处理对水稻秸秆干法厌氧发酵特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 894–901.
WANG Zhen-qi, ZHANG Min, SHEN Gen-xiang, et al. Effects of different yellow-storage pretreatments on the dry anaerobic digestion characteristics of rice straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4): 894–901.



开放科学 OSID

不同黄贮预处理对水稻秸秆干法厌氧发酵特性的影响

王振旗¹, 张敏¹, 沈根祥^{1*}, 王晨², 钱晓雍¹, 倪远之¹, 张心良¹

(1. 上海市环境科学研究院国家环境保护新型污染物环境健康影响评价重点实验室, 上海 200233; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要:针对长三角水源区高 C/N 水稻秸秆干法厌氧发酵产气效率低的问题, 利用自制全自动不锈钢发酵罐装置, 探索了不同黄贮预处理技术对厌氧发酵效率的影响, 并从预处理前后物料结构变化与降解效果方面对秸秆产沼机理进行了初探。结果表明, 在发酵物料 C/N 为 50 的条件下, 8 mg·L⁻¹ Ca(OH)₂ 的稀碱处理组和稀释 20 倍沼液的微生物处理组产气效果最佳, 单位干物质产气量分别达 407 L·kg⁻¹ VS 与 397 L·kg⁻¹ VS, 总产气量分别是对照组的 1.64 倍和 1.59 倍, 可以达到最佳 C/N 条件下的 80%~115%, 表明适宜的预处理方式可在一定程度上解决因氮源不足造成的产气效率低下问题。两种预处理方式均可使水稻秸秆表面蜡质层、颗粒物与丝状物分解, 进而提高纤维素类物质降解效率。研究表明, 稀碱预处理可缓冲发酵前期酸化对产气的抑制作用, 沼液处理组可显著提高发酵初期沼气中的甲烷含量, 但所需预处理时间相对较长, 约为稀碱预处理的 4 倍, 工程应用中可根据实际需求选择适合的预处理方式。

关键词: 水稻秸秆; 干法厌氧发酵; 预处理; 碳氮比(C/N); 产气量

中图分类号: S216.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)04-0894-08 doi:10.11654/jaes.2020-1100

Effects of different yellow-storage pretreatments on the dry anaerobic digestion characteristics of rice straw

WANG Zhen-qi¹, ZHANG Min¹, SHEN Gen-xiang^{1*}, WANG Chen², QIAN Xiao-yong¹, NI Yuan-zhi¹, ZHANG Xin-liang¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Health Impact Assessment of Emerging Contaminants, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The aim of this study was to improve the biogas production efficiency of rice straw in a dry anaerobic digestion system with a high C/N ratio in a water source reservoir area in the Yangtze River Delta, using a self-made automatic stainless-steel digester. We explored the effects of different yellow-storage pretreatments on the dry anaerobic digestion efficiency, change in feed structure, and rice straw degradation. Results showed that at a C/N ratio of 50, the diluted alkaline pretreatment with 8 mg·L⁻¹ Ca(OH)₂ and microbial pretreatment with 20-times diluted biogas slurry gave the highest biogas yields of 407 L·kg⁻¹ VS and 397 L·kg⁻¹ VS (dry matter), respectively. These were 1.64 times and 1.59 times higher than the yields of CK, respectively, and achieved 80%~115% of the yield generated under optimal C/N conditions. Our results indicated that appropriate pretreatment options could eliminate the inefficiency resulting from insufficient nitrogen sources. Both pretreatment methods improved the cellulose degradation efficiency by decomposing the wax layer, particulate, and filamentous matter on the rice straw surface. The results indicated that diluted alkaline pretreatment buffered the

收稿日期: 2020-09-21 录用日期: 2020-12-15

作者简介: 王振旗(1985—), 硕士, 高级工程师, 从事农业废弃物处理利用技术研究。E-mail: wangzq@saes.sh.cn

*通信作者: 沈根祥 E-mail: shengx@saes.sh.cn

基金项目: 上海市科委“科技创新行动计划”项目(19DZ1204801); 上海市重大环保科研项目(沪环科[2015]第8号, 沪环科[2020]第10号)

Project supported: The Shanghai Committee of Scientific and Technical Innovation Action Project, China(19DZ1204801); The Major Scientific and Technology Program of Shanghai Municipal Bureau of Ecology and Environment(2015-8, 2020-10)

inhibition effects of acidification on gas production, while slurry treatment significantly increased the methane content of biogas at the initial stage of digestion. However, pretreatment duration using the microbial method with slurry was 4 times longer than that of the diluted alkaline method. Therefore, under engineering conditions, the choice of pretreatment option should be guided by actual needs.

Keywords: rice straw; dry anaerobic digestion; pretreatment; carbon-nitrogen ratio (C/N); biogas production

我国农作物秸秆资源丰富,占生物质资源总量的52.8%,年产量达7亿t左右,其中水稻秸秆约占1/3^[1]。因收集运输成本高、市场机制不健全等原因,大部分秸秆得不到有效处置,造成了潜在的环境污染^[2]。作为解决当前全球能源危机的途径之一,干法厌氧发酵技术越来越多地应用于农业废弃物处理工程^[3-4]。碳氮比(C/N)是影响厌氧发酵的关键因素,未经处理的水稻秸秆C/N在60以上,难以在单消化过程中实现高甲烷产率^[5-6],将水稻秸秆与高氮有机物进行共发酵则可有效提高甲烷产量80%以上^[7-8]。大量研究表明,猪粪可作为水稻秸秆等富含碳类有机物共发酵最有效的氮源添加物之一^[9-10]。但在以种植业为主的长三角水源区,畜禽粪便等高氮有机废弃物可收集量小,水稻秸秆厌氧发酵面临发酵C/N高、产气效率低的实际问题,亟须探索经济可行的黄贮预处理方法来提高水稻秸秆干法厌氧发酵的产气效率。

水稻秸秆不仅因C/N高而在厌氧发酵过程中的分解速度慢^[11],更由于存在木质素和半纤维素共价结合包裹纤维素和纤维素的晶体结构,造成发酵启动慢、产气率低^[12],通常需要采用一定的预处理来促进酶解,进而缩短发酵时间、提高产气潜力和发酵效率^[13]。水稻秸秆预处理通常有物理、生物和化学3种方式^[14]。其中,物理预处理主要指粉碎和研磨,通过增加秸秆磨碎度和表面积来提高厌氧发酵效果^[15]。生物预处理主要包括酶预处理与真菌预处理,因菌种要求高造成工程化应用困难^[16-17],但考虑到厌氧发酵沼液中含有大量的厌氧微生物且易获得,因此也可作为一种经济可行的生物预处理方式。化学预处理对木质纤维素结构破坏效果较好,酸处理过程主要发生反应的是半纤维素物质,但木质素几乎不溶解^[18];碱预处理可以有效破坏木质素,使木质素与碳水化合物之间的链接键解聚,且纤维素类物质受到破坏的程度小,进而能够通过去木质素化来提高甲烷产量^[19]。

为此,针对长三角水源区水稻秸秆干法厌氧发酵产气效率低的问题,考虑到水稻秸秆集中采收后需长期有效保存,本研究采用稀碱与沼液两种预处理方式,探索了水稻秸秆在C/N为50的条件下厌氧发酵

产沼规律、料液pH变化和沼渣性质等,并从发酵物料预处理前后木质素纤维素类物质的结构变化与降解效果方面探讨了提高水稻秸秆产沼效率的机理,以期为我国其他以种植业为主的农业主产区秸秆干法厌氧发酵处理提供技术参考,在现有秸秆机械化还田的基础上拓展秸秆处理利用的新途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验主发酵物料水稻秸秆于2019年11月采自上海市青浦现代农业园区,自然风干后揉搓破碎至粒径 ≤ 3 cm,打捆冷库(≤ 4 °C)保存。氮源选用鲜猪粪,取自区域内生猪非规模养殖户,分装于若干塑料桶,冷库内密封备用。接种物(沼液)采自上海市某奶牛场沼气池出料沼渣固液分离后的新鲜沼液,为黑褐色黏稠状液体,化学需氧量(COD)为 $4\ 550\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,富含纤维素分解菌、双歧杆菌属、甲烷古菌等多种功能微生物,试验前1 d采集使用。底物与接种物的理化性质见表1。

表1 试验材料理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of test materials

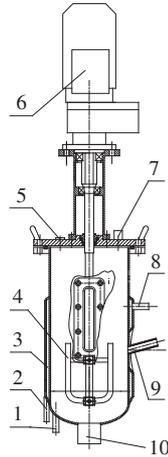
| 参数 Parameter | 水稻秸秆 Rice straw | 鲜猪粪 Swine manure | 沼液 Biogas slurry |
|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 总固体 TS/% | 86.8±0.8 | 22.7±0.6 | 4.0±0.6 |
| 挥发性固体 VS/% | 97.3±0.8 | 86.6±0.8 | — |
| C/% | 42.1±0.2 | 37.1±1.0 | 45.3±0.7 |
| N/% | 0.6±0.1 | 4.2±0.6 | 6.2±0.2 |
| H/% | 5.9±0.1 | 6.5±0.1 | — |
| 木质素 Lignin/% | 14.4±1.0 | — | — |
| 纤维素 Cellulose/% | 41.5±1.3 | — | — |
| 半纤维 Hemi-cellulose/% | 19.2±1.0 | — | — |
| pH | — | 6.8±0.1 | 7.1±0.1 |
| 碳氮比 C/N | 68:1 | 9:1 | 7:1 |

注:表中除TS、pH外,其余指标均以干基计算。

Note: Except TS and pH, all other indexes are calculated on dry basis.

1.2 试验装置

本研究采用非标定制的4组全自动不锈钢发酵罐装置(图1)进行小试试验。其中,单个发酵罐容积



1. 温度监控探头; 2. 进水管; 3. 温控水套; 4. 搅拌桨叶; 5. 进料口; 6. 电动机; 7. 排气口(接流量计); 8. 出水管; 9. pH 监控探头; 10. 出料口
1. Temperature monitoring probe; 2. Inlet pipe; 3. Temperature control water jacket; 4. Stirring blade; 5. Feed inlet; 6. Electric motor; 7. Exhaust port (connected to flow meter); 8. Outlet pipe; 9. pH monitoring probe; 10. Discharging port

图1 不锈钢发酵罐装置剖面图

Figure 1 Sectional view of stainless steel fermenter tank device

5 L, 配机械搅拌系统、水浴循环保温系统, 通过在线 pH 玻璃凝胶电极和在线温度传感器实时记录发酵罐内 pH 和温度, 并通过在线气体流量计(瑞士 Vogtlin/red-y smart GSM)对沼气产量进行实时监控。另外, 该装置配套全自动 PLC 下位机控制系统, 可实现实时监控、运行控制和数据读取。

1.3 试验设计

不同水稻秸秆预处理试验设计见表 2, 每个处理组设置 2 个平行, 若试验结果有明显差异, 则重做 2 个平行直到总产气量误差在 5% 以内。各组分别称取 300 g 秸秆物料, 均匀喷洒 700 mL 相应的预处理液后置入避光密封袋, 将袋中空气抽出密封保存, 模拟无氧条件下“黄贮”处理, 每隔 7 d 定期取少量样品测定理化性质。预处理 30 d 后, 将水稻秸秆物料移至发酵罐, 添加 75 g 鲜猪粪调节发酵物料 C/N 为 50:1, 接种 15% 的沼液, 并将各组发酵物料总固体调至 20%, 启动干法厌氧发酵试验, 周期 40 d。试验过程中, 控制夹套水浴温度为 35 °C, 每 12 h 搅拌翻动物料 30 min,

转速 20 r·min⁻¹, 以达到传质均匀的目的。

1.4 样品分析与测定

1.4.1 常规指标测定

总固体(TS): (105±5) °C 烘箱烘干至恒质量后测定; 挥发性固体(VS): 550~600 °C 马弗炉灼烧至恒质量后测定^[20]。总碳采用重铬酸钾-稀释热法; 总氮采用半微量开氏法; 总氢采用全元素分析仪(美国 Thermo Electron SPA 公司); CH₄ 含量采用便携式甲烷测定仪(型号 HND 880, 深圳市万安迪科技有限公司)测定; 通过 Van Soest 法测定木质素、酸性洗涤纤维(ADF)和中性洗涤纤维(NDF)的含量来计算预处理后水稻秸秆中木质素、半纤维素和纤维素的含量^[21]。

1.4.2 SEM 分析

将不同黄贮预处理条件(PK、P3、P6组)下预处理前后的水稻秸秆样品通过冻干机处理, 将处理好后的样品分别在放大 50、200 倍和 1 000 倍下用扫描电子显微镜观察水稻秸秆表面的结构变化^[22]。

1.4.3 评价方法

理论产沼气潜力(Theoretical biogas potential, TBP)可用来评估有机物完全降解产生的最大沼气产量, 通过测定和分析底物不同元素组成(C、H、O、N的含量)并结合 Buswell 方程^[23]和相关公式计算, 本研究水稻秸秆、猪粪的理论产气参数分别按照 523.21 L·kg⁻¹ TS 和 805.98 L·kg⁻¹ TS 计^[24]。

2 结果与讨论

2.1 预处理对水稻秸秆产气效果的影响

2.1.1 总产气量情况分析

不同预处理组总产气量情况如表 3 所示。结果显示, 对水稻秸秆进行“黄贮”预处理可明显提高沼气产量, 其中 P3 组的产气量最高, 40 d 产气总量为 PK 组的 1.64 倍, 单位产气量达 407.0 L·kg⁻¹ VS。P5 组与 P6 组总产量分别为 PK 组的 1.60 倍和 1.59 倍, 干物质产气量分别达到 400.3 L·kg⁻¹ VS 与 397.0 L·kg⁻¹ VS, 产气率基本无差异。PK 组总产气量仅达到理论产气量的 46.3%, 而经稀碱或沼液预处理后的水稻秸秆实际产气潜力有所增加, P3 组和 P6 组分别达到理论产

表 2 不同预处理组对产气效率影响的试验设计

Table 2 Experimental design of different pretreatments groups on biogas production efficiency

| 处理组 Treatment | PK (对照) | P1 | 稀碱处理组 | | | 微生物处理组 | | |
|------------------|------------|-----|--|--|---|-----------|-----------|-----------|
| | | | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 | P7 |
| 预处理溶液 | 无 | 自来水 | 4 mg·L ⁻¹ Ca(OH) ₂ | 8 mg·L ⁻¹ Ca(OH) ₂ | 12 mg·L ⁻¹ Ca(OH) ₂ | 稀释 10 倍沼液 | 稀释 20 倍沼液 | 稀释 50 倍沼液 |

表3 不同预处理试验组产沼气特征

Table 3 Biogas production characteristics of different pretreatment groups

| 处理组 Treatments | 总产气量 Total volume/L | 30 d产气量 30 d volume/L | 30 d产气量占比 30 d total volume ratio/% | 单位产气量 Volume of per unit/(L·kg ⁻¹ VS) | 达到理论产气量比例 Total volume proportion of TBP/% |
|-------------------|------------------------|--------------------------|--|---|---|
| PK | 66.9 | 41.5 | 62.0 | 249.6 | 46.3 |
| P1 | 89.6 | 78.4 | 87.5 | 334.3 | 62.0 |
| P2 | 100.5 | 81.1 | 80.7 | 375.0 | 69.7 |
| P3 | 109.5 | 94.5 | 86.3 | 407.0 | 75.8 |
| P4 | 94.0 | 80.6 | 85.7 | 350.1 | 65.2 |
| P5 | 107.5 | 89.5 | 83.1 | 400.3 | 74.2 |
| P6 | 106.4 | 89.9 | 84.5 | 397.0 | 73.7 |
| P7 | 94.0 | 66.5 | 70.1 | 350.5 | 64.9 |

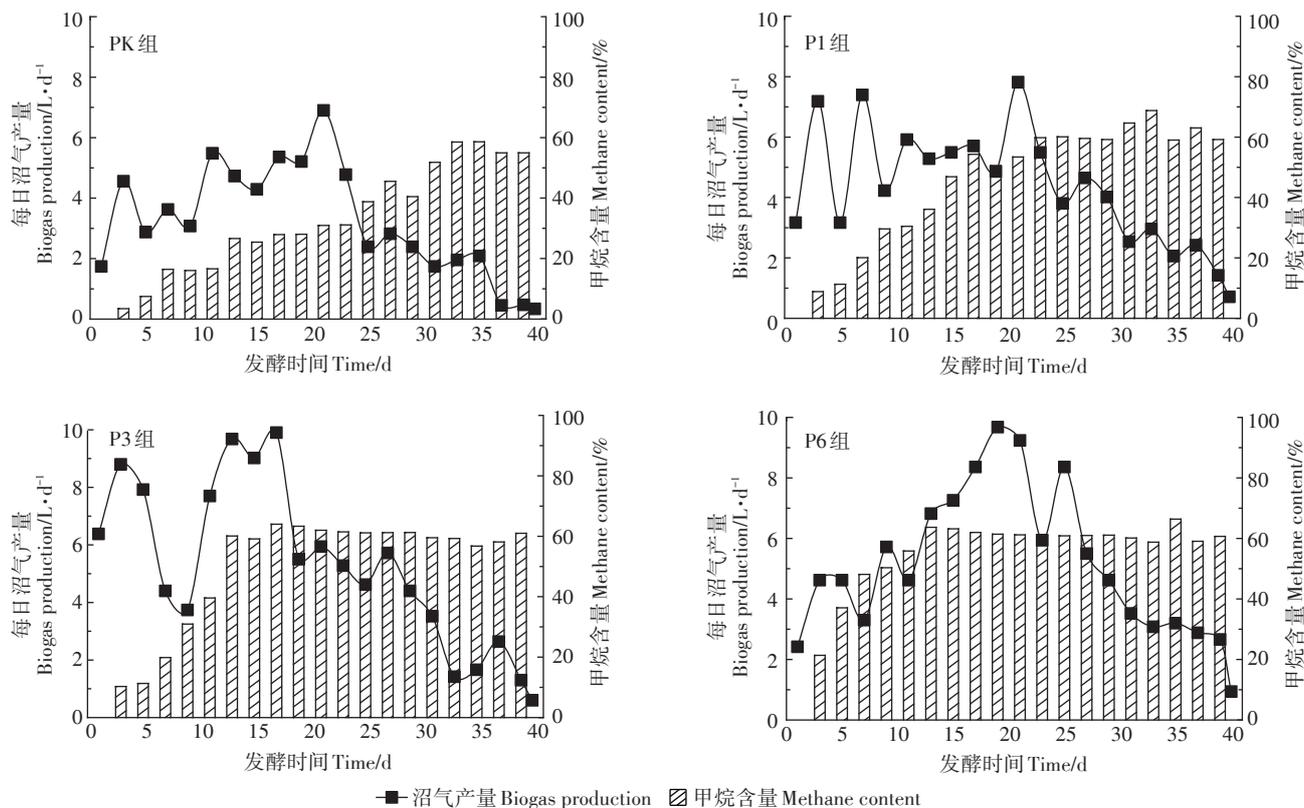
气量的75.8%与73.7%,且P3组30 d产气量已达到总产气量的86.3%,优于其他处理组,说明P3处理组可显著缩短反应周期。因此,不同稀碱预处理与沼液预处理组中P3组与P6组优于其他处理组。

根据低C/N条件下的水稻秸秆共发酵产气效果的研究报道,Yan等^[1]将秸秆堆肥预处理后,在C/N为30的条件下,干法厌氧发酵的沼气产量为353 L·kg⁻¹ VS;Kainthola等^[25]将秸秆与好氧污泥在曝气预处理下进行高固体厌氧消化,在C/N为25的条件下,共发酵

的产气量为355.3 L·kg⁻¹ VS;Zhou等^[26]将秸秆与猪粪的高固体进行厌氧消化,在C/N为25的条件下,共发酵的产气量为474 L·kg⁻¹ VS。本研究在C/N为50的条件下,P3组与P6组的单位干物质产气量可以达到低C/N条件下80%~115%,说明利用稀碱及沼液预处理方式可以确保在高C/N条件下正常产气,且可提高单位干物质产气量、缩短发酵反应周期。

2.1.2 单日产气变化规律

不同预处理方式日产气量及甲烷含量变化见图2。



■ 沼气产量 Biogas production ▨ 甲烷含量 Methane content

图2 不同预处理组日产气量变化和甲烷含量变化

Figure 2 Change of daily biogas production and methane percentage of different pretreatment groups

结果显示,各预处理组均出现了两个产气峰值,第一个产气峰值持续时间在第4~10 d,第二个产气峰值在第10~15 d,说明高C/N条件下,初期发酵主要处于水解酸化阶段,每个预处理组日产气量会出现先短暂下降后上升进入稳定产甲烷阶段^[27]。PK组日产气量低于其他预处理组,第17 d产生第二个产气高峰,日产气量5.3 L。并且PK组甲烷含量约30%,远低于厌氧发酵达到平衡状态时甲烷含量不低于60%的要求^[28]。P3组与P6组在40 d发酵周期内的单日产气量明显高于其他处理组,P3组在第13 d达到产气峰值,日产气量9.68 L,P6组在第19 d达到产气峰值,日产气量9.24 L,仅低于P3组约5%,但P3组明显缩短了反应周期。P6组甲烷含量在第7 d达到50%以上,第11 d达到65%,P3组则在前10 d甲烷含量仅达到30%,第13 d时达到64%,而P1组在第17 d时甲烷含量达到50%以上。因此,在C/N为50的条件下,通过碱预处理方式与沼液预处理方式可以明显提高发酵前期产气量和沼气中的甲烷含量,这在一定程度上弥补了碳氮营养不均衡对厌氧发酵过程的抑制作用。

P6组在发酵初期就含有大量的产甲烷菌,使其发酵初期甲烷含量就一直高于其他处理组,但单日产气量发酵前期一直低于P3组,发酵后期第19 d时才出现产气高峰。而P3组前期甲烷含量低,但是发酵产气高峰值出现比P6组早6 d,这不仅提高了产气总量,而且还缩短了反应周期。因此,在高C/N条件下的工程应用中,可从提高发酵初期甲烷含量及缩短发酵周期角度考虑,选择适合的预处理方式。

2.2 发酵料液pH变化规律

不同预处理组料液pH变化见图3,各处理组均呈现出明显的先下降、后逐步回升的趋势,主要是由

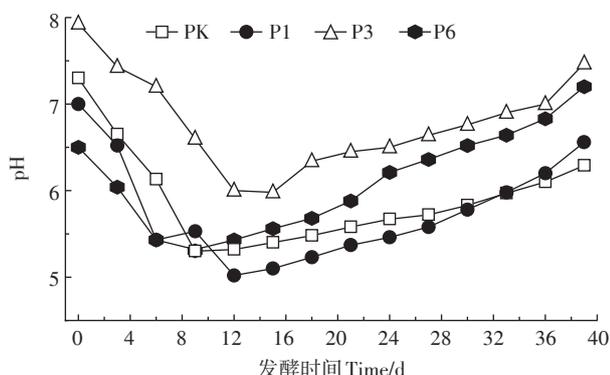


图3 不同预处理组料液pH随时间的变化

Figure 3 Change of pH of feed liquid in different pretreatment groups

于在发酵启动阶段,干法厌氧发酵总固体含量高、含水量低、有机负荷大,容易造成有机酸过量积累,且产甲烷菌的数量尚未达到成熟稳定状态,致使料液pH迅速下降^[29]。但P3组pH从初始7.9下降至6.0后缓慢上升,且在发酵后期始终高于PK组(5.3)、P1组(5.0)、P6组(5.3),结合不同处理组产气效率可知,稀碱预处理组物料水解产酸阶段pH的缓慢下降减少了酸化作用对产气的不利影响,缩短了发酵周期,快速进入产甲烷阶段提高产气效率。而其他处理组在pH低于5.5的情况下,产酸菌尽管仍较为活跃,但产甲烷菌受到一定抑制^[11]。

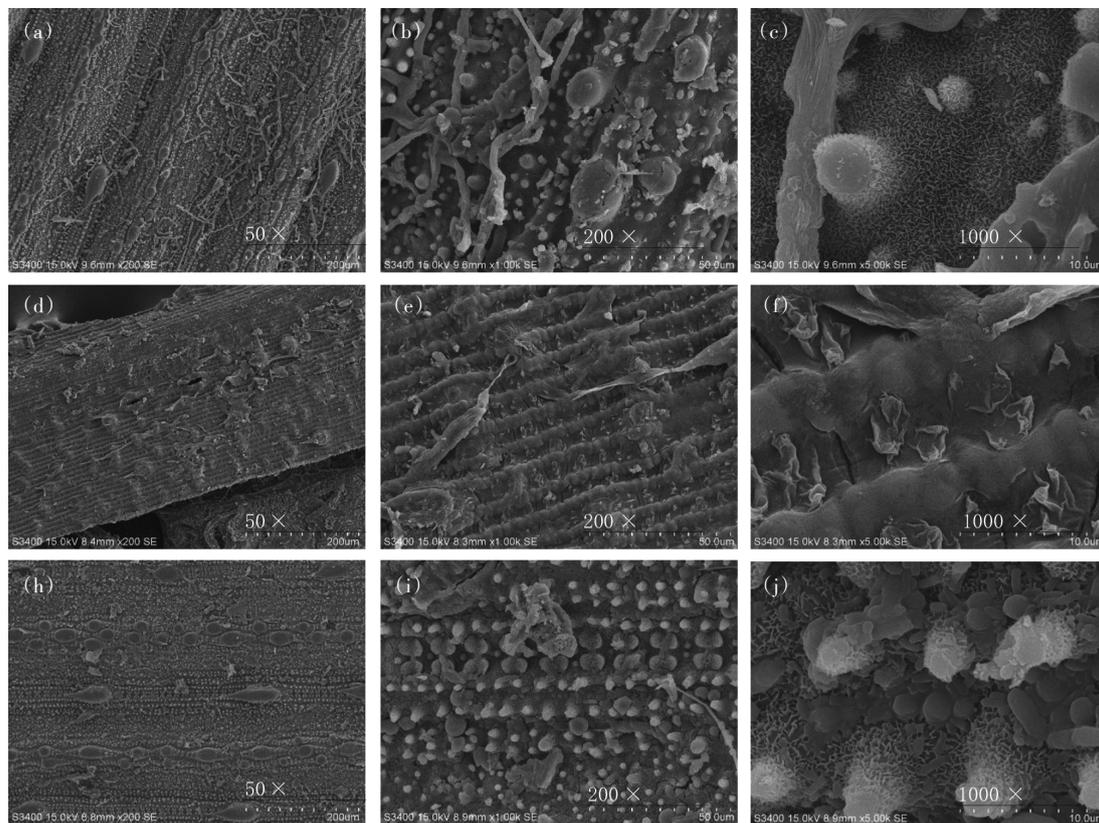
另外,P6组发酵初期pH最低,在第9 d缓慢上升后产气量才逐渐升高,说明发酵前期产气量受pH影响较大,在高C/N的水稻秸秆干法厌氧发酵过程中产生的酸抑制可通过稀碱预处理方式进行调控。沼液预处理方式尽管受低pH抑制导致总产气量偏低,但沼液中携带的大量厌氧菌群可以提高沼气中的甲烷含量。因此,通过控制发酵过程中的pH变化,结合稀碱与沼液组合预处理方式可以达到最优的产气效果,在C/N为50条件下实现水稻秸秆的厌氧发酵稳定运行具有技术可行性。

2.3 预处理对水稻秸秆结构的影响分析

为探索黄贮预处理对水稻秸秆结构的影响,本研究对PK、P3和P6组预处理前后的水稻秸秆进行了扫描电镜分析,如图4所示。由图4a至图4c可知,未处理水稻秸秆外层规律性间隔分布着颗粒物区和非颗粒物区,分别为圆状颗粒物与丝状物,颗粒物区分布着大量的小颗粒和少量大颗粒物与丝状物,同时可以观察到水稻秸秆表面均匀覆盖着大量的蜡质层,阻止了微生物与秸秆表面相接触。由图4d至图4f可知,在经过稀碱预处理后,水稻秸秆表面的蜡质层、颗粒物与丝状物已被分解,无序的纤维排列与粗糙的木质素表面增加了厌氧微生物与其的接触面积,因此可以有效提高纤维素类物质在厌氧消化过程的降解效率与性能^[30]。由图4h至图4j可知,水稻秸秆经富含微生物的沼液预处理后,其表面的蜡质层和颗粒状与丝状物的硅质凸起已被破坏,破坏程度轻于碱处理方式,但表面积和孔隙率有所增加,降低了纤维素的结晶率^[31],有利于厌氧微生物分解碳类物质。

2.4 预处理对水稻秸秆有机组分降解的影响分析

不同预处理后水稻秸秆中VS含量如图5A所示。P3组第7 d时秸秆的VS为82%,随黄贮时间的延长,VS变化不明显,而P1组与P6组的VS随着时间的延长



(a)、(b)、(c):PK; (d)、(e)、(f):P3; (h)、(i)、(j):P6

图4 不同预处理后水稻秸秆表面结构分析

Figure 4 Analysis of surface structure of rice straw after different pretreatment groups

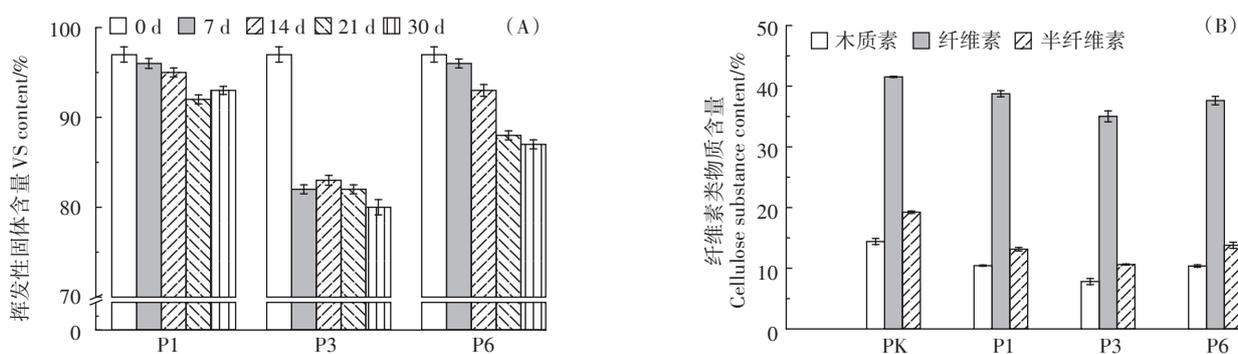


图5 水稻秸秆挥发性固体和木质纤维素随预处理时间的变化情况

Figure 5 Change of volatile solid and lignocellulose of rice straw with different pretreatment treatments

不断降低,P6组第7 d的VS为94%,预处理前期VS缓慢降解,在第30 d时可达87%,说明稀碱预处理可以有效促进秸秆的软化效果且作用时间短,而沼液预处理也可以有效促进秸秆的软化,但是作用时间相对较长,约为碱处理的4倍。

不同预处理后水稻秸秆中木质纤维素类物质的降解效果如图5B所示。P3组木质素含量最低,较PK

组降低了6.95个百分点,而P1组与P6组分别降低了4.03个百分点与3.97个百分点。P3组半纤维素的含量较CK组下降8.62个百分点,是P1组与P6组的1.41倍和1.58倍。说明稀碱预处理可以迅速破坏水稻秸秆复杂的木质素与半纤维素之间的共价结合,降低了纤维素的结晶度,有利于酶的水解,提高了高C/N条件下水稻秸秆干法厌氧发酵的产气效率。因此,工程

应用中可根据秸秆采购后黄贮时间长短,选择适合的水稻秸秆预处理方式。

3 结论

(1)针对长三角水源区高C/N水稻秸秆干法厌氧发酵处理,稀碱预处理和奶牛场沼液生物预处理均可有效提高发酵初期甲烷含量并缩短发酵周期、提高产气量,特别是 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ca}(\text{OH})_2$ 和稀释20倍沼液预处理组产气量可以达到最佳C/N条件下的80%~115%,说明适宜的预处理方式可以弥补高C/N水稻秸秆干法厌氧发酵因氮源不足造成的产气效率低下问题。

(2)水稻秸秆干法厌氧发酵料液pH呈现出明显的先下降后逐步回升趋势, $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ca}(\text{OH})_2$ 的稀碱预处理有效减少了酸化作用对发酵初期产气的不利影响,沼液预处理则由于酸抑制影响了发酵初期产气总量,工程实践中可结合稀碱与沼液组合预处理方式来达到较优的产气效果。

(3)稀碱预处理与沼液预处理方式主要是通过分解水稻秸秆表面蜡质层、颗粒物与丝状物,来提高纤维素类物质的降解性能,进而提高水稻秸秆干法厌氧发酵效率。其中,稀碱预处理作用起效快,7 d即可将水稻秸秆VS降低至82%,并可缓冲高C/N下pH下降引发的酸化作用;沼液预处理方式软化秸秆所需作用时长约为碱处理的4倍,但可以明显提高沼气中甲烷含量。

参考文献:

- [1] Yan Z Y, Song Z L, Li D, et al. The effects of initial substrate concentration, C/N ratio, and temperature on solid-state anaerobic digestion from composting rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177:266-273.
- [2] 曹阳,陈新兵,沙之敏,等.水稻秸秆还田量对土壤重金属及小麦产量的影响[J].上海交通大学学报(农业科学版),2019,37(4):6-11. CAO Yang, CHEN Xin-bing, SHA Zhi-min, et al. Effect of rice straw returning on accumulation of heavy metals in soil and yield of wheat[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Agricultural Science)*, 2019, 37(4):6-11.
- [3] 张敏,王振旗,沈根祥,等.基于连续运行条件下的稻秸干法厌氧发酵中试研究[J].农业环境科学学报,2019,38(12):2852-2859. ZHANG Min, WANG Zhen-qi, SHEN Gen-xiang, et al. Effect of operating conditions on the dry anaerobic fermentation of rice straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12):2852-2859.
- [4] 齐利格娃,高文萱,杜连柱,等.粪草比对猪粪与稻草干发酵产沼气及古菌群落的影响[J].农业工程学报,2018,34(23):240-246. QI Li-gewa, GAO Wen-xun, DU Lian-zhu, et al. Influence of pig manure and rice straw mass ratio on its biogas production and archaeal communities in dry anaerobic co-digestion system[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(23):240-246.
- [5] Lei Z F, Chen J Y, Zhang Z Y, et al. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: Effect of phosphate supplementation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(12):4343-4348.
- [6] Tran S, Vo T, Nguyen H, et al. Enhancing biogas production by supplementing rice straw[J]. *Journal of Science Technology*, 2014, 52(3A):294-301.
- [7] Lin Y Q, Ge X M, Li Y B. Solid-state anaerobic co-digestion of spent mushroom substrate with yard trimmings and wheat straw for biogas production[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169:468-474.
- [8] Ge X M, Xu F Q, Li Y B. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205:239-249.
- [9] Al Saedi T, Rutz D, Janssen R. Biomass resources, feedstock treatment and biogas production[M]. *The Biogas Handbook*, 2013:19-51.
- [10] 李奥,刘丽丽,张克强,等.原料比例与接种量对猪粪秸秆厌氧干发酵产气率及微生物群落的影响[J].中国沼气,2019,37(6):3-10. LI Ao, LIU Li-li, ZHANG Ke-qiang, et al. Effects of raw material ratio and inoculation amount on biogas production and microbial community in anaerobic dry fermentations of pig manure with straw[J]. *China Biogas*, 2019, 37(6):3-10.
- [11] Ngan N V C, Chan F M S, Nam T S, et al. Anaerobic digestion of rice straw for biogas production[J]. *Sustainable Rice Straw Management*, 2020:65-92.
- [12] Yu Q, Liu R H, Li K, et al. A review of crop straw pretreatment methods for biogas production by anaerobic digestion in China[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 107:51-58.
- [13] Li Y B, Park S Y, Zhu J Y. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1):821-826.
- [14] 崔文文,梁军锋,杜连柱,等.中国规模化秸秆沼气工程现状及存在问题[J].中国农学通报,2013,29(11):121-125. CUI Wen-wen, LIANG Jun-feng, DU Lian-zhu, et al. The current situation and problems of the large-scale biogas plants for straw in China[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(11):121-125.
- [15] Bai N, Me Z, Kong Z, et al. The effects of temperature on anaerobic digestion of three different straws for biogas production[J]. *China Biogas*, 2011, 29(1):16-21.
- [16] Rouches E, Herpoel-Gimbert I, Steyer J P, et al. Improvement of anaerobic degradation by white-rot fungi pretreatment of lignocellulosic biomass: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 59:179-198.
- [17] Du J, Liang J R, Gao X H, et al. Optimization of an artificial cellulase cocktail for high-solids enzymatic hydrolysis of cellulosic materials with different pretreatment methods[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 295:122272.
- [18] Dai B L, Guo X J, Yuan D H, et al. Comparison of different pretreatments of rice straw substrate to improve biogas production[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 9:1503-1512.
- [19] Monlau F, Sambusiti C, Barakat A, et al. Predictive models of biohy-

- drogen and biomethane production based on the compositional and structural features of lignocellulosic materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21):12217-12225.
- [20] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. State Environmental Protection Administration. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater [M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [21] Van S P J, Wine R H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents[J]. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 1967, 50(1):50-55.
- [22] Semerci I, Guler F. Protic ionic liquids as effective agents for pretreatment of cotton stalks at high biomass loading[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 125:588-595.
- [23] Buswell A, Mueller H J I, Chemistry E. Mechanism of methane fermentation[J]. *Industrial Engineering Chemistry*, 1952, 44(3):550-552.
- [24] Li D, Liu S C, Mi L, et al. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and pig manure[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 187:120-127.
- [25] Kainthola J, Kalamdhad A S, Goud V V J R E. Optimization of process parameters for accelerated methane yield from anaerobic co-digestion of rice straw and food waste[J]. *Renewable Energy*, 2020, 149:1352-1359.
- [26] Zhou S, Zhang J, Zou G, et al. Mass and energy balances of dry thermophilic anaerobic digestion treating swine manure mixed with rice straw[J]. *Biotechnology Research International*, 2015:895015.
- [27] Deublein D, Steinhauser A. Biogas from waste and renewable resources: An introduction[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- [28] Zhang M, Wang Z, Zhang X, et al. Biogas and quality fertilizer production from dry anaerobic digestion of rice straw with nitrogen addition [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2020, 11:100509.
- [29] Xie S H, Lawlor P G, Frost P, et al. A pilot scale study on synergistic effects of co-digestion of pig manure and grass silage[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 123:244-250.
- [30] Peng J J, Abomohra A, Elsayed M, et al. Compositional changes of rice straw fibers after pretreatment with diluted acetic acid: Towards enhanced biomethane production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 230:775-782.
- [31] Rajput A A, Zeshan, Visvanathan C. Effect of thermal pretreatment on chemical composition, physical structure and biogas production kinetics of wheat straw[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 221:45-52.