

付嘉琦, 夏 嵩, 陈小平, 等. 碱预处理稻秆与猪粪混合厌氧发酵特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1255–1261.

FU Jia-qi, XIA Song, CHEN Xiao-ping, et al. Anaerobic co-digestion of rice straw after alkali pretreatment with pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1255–1261.

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

(江西省科学院能源研究所, 南昌 330096)

摘 要:采用不同浓度的 NaOH 对稻秆进行预处理, 对碱处理的糖化效果、作用机制以及对混合厌氧发酵产甲烷的影响进行了研究。结果表明: 当 NaOH 溶液浓度为 1.5% (W/V) 时产还原糖质量分数最高, 达到 $71.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 稻秆, 远高于对照组 ($P < 0.01$); 扫描电镜 (SEM) 分析发现预处理后稻秆结构松散, 细胞壁松弛, 外壁比表面积增大, 生物可利用性增加; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 和同步热分析仪 (TG) 分析均发现, NaOH 预处理改变了稻秆的结构特征, 木质素和半纤维素含量发生了变化; 采用全自动甲烷潜力测试系统 (AMPTS) 对预处理稻秆及其与猪粪混合发酵产甲烷特性进行了分析, 发现经 1.5% NaOH 预处理的稻秆中温厌氧发酵累积产甲烷量为 $327.10 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$, 远高于对照组稻秆的产甲烷量 ($P < 0.01$); 将经 1.5% NaOH 处理后的稻草秸秆与猪粪进行混合厌氧发酵, 累积甲烷产量达到了 $340.95 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$, 比未处理稻秆猪粪混合组的 $272.23 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ 提高了 25.24% ($P < 0.01$), 比单一碱处理稻秆组提高了 4.23% ($P < 0.05$)。研究结果表明 1.5% NaOH 预处理能够有效改善稻秆纤维结构, 提高其与猪粪混合厌氧发酵的产甲烷效率。

关键词: 碱处理; 稻秆; 猪粪; 混合厌氧发酵

中图分类号: X71 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)06-1255-07 doi:10.11654/jaes.2017-1498

Anaerobic co-digestion of rice straw after alkali pretreatment with pig manure

FU Jia-qi, XIA Song*, CHEN Xiao-ping, FU Yin-xuan, YAN Heng, WU Jiu-jiu

(Institute of Energy, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China)

Abstract: Rice straw was pretreated with different concentrations of NaOH before anaerobic co-digestion with pig manure to study the impact of alkali pretreatment on methane production efficiency. The weight and enzymatic hydrolysis saccharification of pretreated and untreated rice straw were determined. When rice straw was pretreated by 1.5% (W/V) NaOH, the reducing sugar content was as high as $71.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ rice straw. The scanning electron microscope (SEM) results showed that NaOH pretreatment could loosen the structure of rice straw and cell wall, enlarge specific surface area and increase its bioavailability. The Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetry results showed that the structure characteristics of rice straw were changed after NaOH pretreatment and the contents of lignin and semicellulose were changed. The methane producing characteristics of anaerobic co-digestion of pretreated rice straw with pig manure were analyzed by automatic methane potential test system II. The highest methane production was $327.10 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ and achieved under 1.5% (W/V) NaOH pretreatment, which was much higher than that of untreated group ($P < 0.01$). The methane production of co-digestion of rice straw after 1.5% (W/V) NaOH pretreatment with pig manure was $340.95 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$, which was increased by 25.24% ($P < 0.01$) and 4.23% ($P < 0.05$) compared with untreated group and with single pretreated rice straw digestion. 1.5% NaOH pretreatment could effectively improve the rice straw fiber structure and improve methane production efficiency of anaerobic co-digestion with pig manure.

Keywords: alkali pretreatment; rice straw; pig manure; anaerobic co-digestion

收稿日期: 2017-10-31 录用日期: 2017-12-19

作者简介: 付嘉琦 (1989—), 女, 江西南昌人, 硕士研究生, 从事生物质能源及环保技术研究。E-mail: fujqcc@163.com

* 通信作者: 夏 嵩 E-mail: xiasongsummer212@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31700311); 江西省重点研发计划项目 (20171BBF60025); 江西省青年科学基金项目 (20161BAB214181); 江西省新能源发展专项 (赣能综字[2014]248 号); 江西省科学院重大科技专项 (2016-YZD1-03)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (31700311); Key Research and Development Program of Jiangxi Province (20171BBF60025); Jiangxi Province Science Foundation for Youths (20161BAB214181); Jiangxi Province New Energy Development Project (2014-248); Key Scientific and Technological Project of Jiangxi Academy of Sciences (2016-YZD1-03)

能源消费需求持续加大导致化石燃料消耗和环境污染加剧, 人们需要寻求可代替的再生能源和清洁能源。厌氧发酵可以通过厌氧微生物的新陈代谢作用将动物粪便、农作物秸秆以及其他农业有机废弃物转化为沼气, 实现废物资源化和无害化, 因此受到越来越多的关注。以猪粪为底物的厌氧发酵沼气工程已成为农村畜禽粪便处理及资源化利用的主要途径之一^[1]。

然而, 自 2013 年起我国生猪存栏量总体延续下行趋势, 并且猪粪原料集中于规模化养殖场, 猪粪供应量无法确保。此外, 猪粪本身的营养特性和结构具有一定局限性, 限制了单一猪粪厌氧发酵制沼气的运行和推广^[2]。农作物秸秆是另一种重要的有机废物, 其中稻草秸秆是我国南方主要的农副产物, 具有丰富的储量, 容易获得且价格便宜。稻草通常被用作动物饲料、炊火材料等, 但绝大部分稻草未经使用便被露天焚烧从而引发严重的环境问题。将动物粪便和农作物秸秆进行混合厌氧发酵, 可以弥补单一原料发酵的不足, 平衡发酵底物的营养配比, 获得更好的产沼气效能, 同时实现两者的无害化处理和资源化利用^[3-4]。

稻草作为一种木质纤维素生物质, 主要由纤维素、半纤维素和木质素这 3 种自然有机聚合物构成, 不同地区的稻草成分稍有不同^[5]。由于木质纤维素难溶于水且具有复杂的化学结构, 被酶解成简单化合物的效率比较低, 影响了微生物的利用效率。为了提高甲烷的产量, 稻草在用于厌氧发酵前需要进行一定的预处理^[6-7]。常用的预处理方法包括热处理^[8-9]、化学处理^[10]、生物处理^[11]、物理处理^[12]以及多种预处理方法联用^[13], 其中碱预处理通常对温度条件和专业仪器的需求较低, 运行的投入较小。朱益志等^[14]和 Zhang 等^[15]分别利用 4.0% 和 3.0% 的 NaOH 对稻草进行预处理发酵产甲烷, 发现与未经处理的稻草相比, 均能够提高发酵时的甲烷产量, 然而, 对于碱处理稻草的作用机制并未进行研究。

本试验旨在探究碱预处理对稻草与猪粪混合厌氧发酵产甲烷的影响, 并通过光谱学和热力学分析阐明碱处理稻草的作用机制。研究采用不同浓度的 NaOH 对稻草进行预处理, 借助扫描电镜比较表观形貌变化, 利用红外光谱研究化学键及官能团, 采用热重分析仪了解热解特性。利用碱预处理后的稻草与猪粪进行混合厌氧发酵, 探讨了发酵产甲烷的效能, 为猪粪和稻草无害化、资源化利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 发酵原料与接种物

稻草秸秆取自江西省万年县。稻草在自然条件下风干后经粉碎机粉碎后筛分, 取 40 目的稻草待用。猪粪取自江西省万年县某猪场, 接种污泥取自运行良好的猪场中温厌氧发酵罐。各发酵材料的基本性质见表 1。

表 1 厌氧发酵材料的基本性质

Table 1 Basic properties of anaerobic digestion materials

物料	pH	总固体 TS/%	挥发性固体 VS/%	总碳 TC/%	总氮 TN/%	C/N
猪粪	7.2	28.6	21.6	44.1	3.1	14.1
稻草	—	89.9	75.6	49.7	1.1	45.3
污泥	7.8	12.5	7.2	30.8	2.7	11.4

1.2 设备与仪器

1.2.1 发酵试验设备

发酵试验采用瑞典 Bioprocess Control 公司的全自动甲烷潜力测试系统 (AMPTS II) (图 1), 配备有 15 组分辨率为 10 mL 的微量气体流量计组阵, 能够在整个发酵周期连续自动地批量采集实验数据, 并通过内置的温度及压力传感器自动校正数据, 获取精确的实验数据。

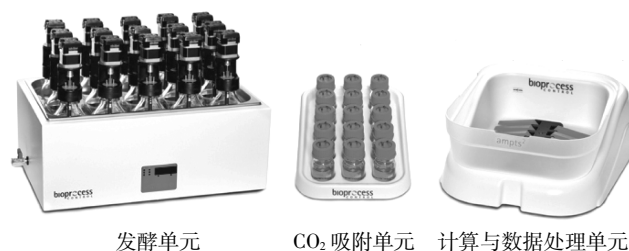


图 1 全自动甲烷潜力测试系统

Figure 1 Automatic methane potential test system II

1.2.2 试验与测试仪器

试验及测试的主要仪器包括上海三发科学仪器有限公司 DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱、湖南三德科技公司 SDAF 2000d 灰熔融性测试仪、奥豪斯仪器公司 AR224CN 电子天平、上海雷磁仪器厂 PHS-3C pH 计、湖南三德科技公司 SDCHN435 碳氢氮元素分析仪、北京博医康公司 FD-1E-50 冷冻干燥机、日本日立公司 S-3400N 扫描电子显微镜、德国 NETZSCH 公司 STA449 F3 同步热分析仪、德国 Bruker 公司 TEN-

SOR II 研究型傅里叶变换红外光谱仪。

1.3 分析与试验方法

1.3.1 稻秆预处理

配制质量分数分别为 0.2%、0.75%、1.5%、3.0% (W/V) 的 NaOH 溶液,按 1:10 的固液比(W/V)向一定量粉碎后的稻秆加入 NaOH 溶液,混合均匀后常温常压下浸泡 72 h,用去离子水洗涤至中性后冷冻干燥至恒质量。空白对照组为常温常压下,稻秆粉末用去离子水浸泡 72 h 后冷冻干燥至恒质量。

1.3.2 分析方法

厌氧发酵材料总固体(TS)和挥发性固体(VS)通过重量法测定,pH 值采用 pH 计测定,总碳(TC)和总氮(TN)通过元素分析仪测定。稻草碱处理后的还原糖含量采用二硝基水杨酸法测定。预处理前后的稻秆样品镀金后利用扫描电子显微镜(SEM)进行观察分析。

预处理后稻秆的热重分析(TGA)采用同步热分析仪测定。称取 5 mg 试样置入 TGA 专用坩埚,通入 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 高纯氮气,加热炉以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从初始温度(40°C)升至加热终温(800°C),对试样质量变化(TG 曲线)进行记录。

红外光谱特性利用傅里叶变换红外光谱仪进行测定,将 1 mg 经冰冻干燥后的稻草样品与 400 mg 干燥的光谱纯 KBr 置于玛瑙研钵中,在红外灯照射环境下磨细混匀。在 10 MPa 压强下压成薄片并维持 1 min 后测定并记录光谱。

1.3.3 发酵试验方法

发酵采用 500 mL 标准批式进料反应器,通过水浴控制为中温(37°C),反应体系总量设为 400 g,按污泥和接种物料的挥发性固体质量分数比为 2:1 接种,猪粪与稻秆进行一定配比使得接种物料碳氮比为 25:1,反应体系总固体质量分数为 8%,搅拌通过电机自动控制,搅拌间隔为 5 min。

1.3.4 数据分析

所有试验至少 3 组平行,试验结果为平均值 $\pm$ 标准误差。采用 SPSS 19.0 对数据进行差异显著性分析,利用 Turkey HSD 法进行多重比较, $P < 0.05$ 即表示差异显著。

2 结果与讨论

2.1 碱预处理对稻秆质量和酶解糖化的影响

不同浓度 NaOH 预处理后稻秆质量损失情况和酶解糖化的效果如图 2 所示。随着 NaOH 浓度的增加,稻秆的质量损失率急剧升高。预处理后的稻秆经

酶解产生的还原糖质量分数随着 NaOH 浓度的增加而增大,当 NaOH 浓度为 1.5% 时达到 $71.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 稻秆,是对照组的 2.96 倍($P < 0.01$)。在植物体内,木质素通过各种化学键与半纤维素相连,继而包裹在纤维素四周,形成木质纤维素,大部分分子规律性地排列形成结晶结构,只有部分分子规律性差形成无定形区,而纤维素酶只能作用于稻秆的非结晶区^[7]。结果表明碱液预处理可能脱去了稻秆中的木质素并改变了木质纤维素的晶体结构,使得更多的纤维素暴露于纤维素酶的作用下,促进了酶解糖化效果^[10]。当预处理碱浓度为 3.0% 时,生成的还原糖质量分数略有下降,可能是由于高浓度碱环境使还原糖转化为其他副产物^[10]。因此,浓度为 1.5% 的 NaOH 预处理稻秆的效果最佳。

2.2 稻秆的扫描电镜分析

稻秆经 1.5% NaOH 预处理前后的扫描电镜结果如图 3 所示。图 3A1~图 3A3 分别是未处理稻秆放大 100、500、1000 倍的电镜照片,稻秆大部分呈块状,表面较平滑且高度有序,微观上呈纤维束状结构,这是因为其表面存在果胶和蜡质层结构^[17]。图 3B1~图 3B3 分别是经 1.5% NaOH 处理后的稻秆放大 100、500、1000 倍的电镜照片,经碱处理后的稻秆呈撕开状的

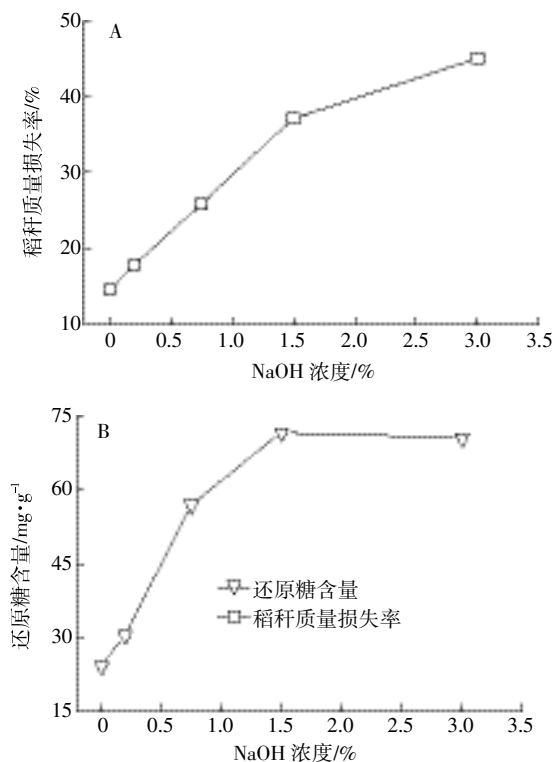
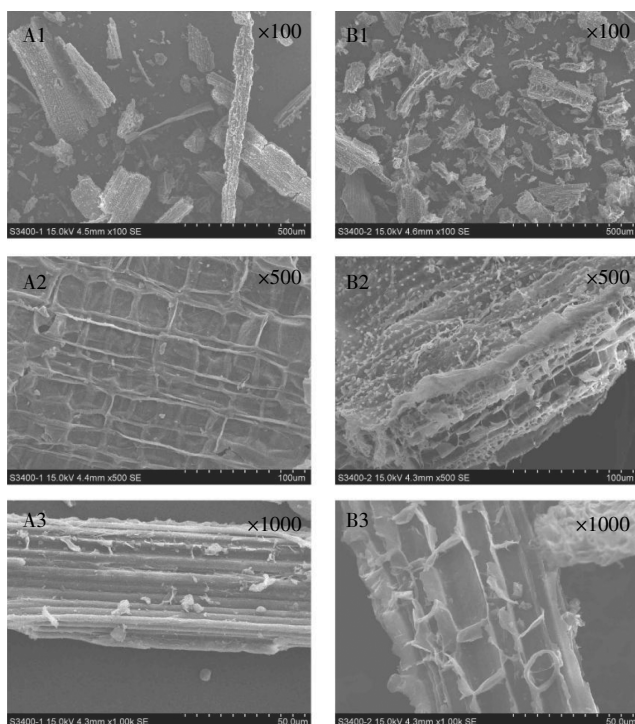


图 2 碱预处理对稻秆质量(A)和酶解糖化(B)的影响
Figure 2 Effect of alkali pretreatment on mass and enzymatic hydrolysis saccharification of rice straw



A: 未处理稻秆; B: 1.5% NaOH 预处理稻秆
A: Untreated rice straw; B: 1.5% NaOH pretreated rice straw

图 3 1.5% NaOH 预处理前后稻秆扫描电镜图

Figure 3 SEM of untreated and 1.5% NaOH pretreated rice straw

纤维织物形态,表面形态发生了很大变化,整体变得粗糙不平,纤维发生润胀。NaOH 溶液可能削弱了纤维素与半纤维素之间的氢键及皂化半纤维素与木质素之间的酯键,从而破坏了稻秆表层的果胶和蜡质层,使内部纤维素组分充分暴露出来,放大观察发现碱处理后的稻秆髓腔薄壁细胞外露且其中的物质基本失去^[18]。因而,NaOH 溶液可以有效改变稻秆的结构,使其在酶解时具有更大的有效比表面积,从而提高酶解效果。

2.3 稻秆处理前后红外分析

稻秆经 1.5% NaOH 处理前后的红外图谱如图 4 所示。1.5% NaOH 预处理前后的稻秆的红外光谱峰形状基本一致,但全波段的透过率和吸收强度均有所不同,表明 NaOH 预处理使稻秆的分子内键、分子间键发生了变化^[19]。

波数 3450 cm^{-1} 附近很强很宽的谱带是羟基的 O-H 伸缩振动^[20],预处理后强度变小表明 NaOH 预处理使分子间氢键强度减小。 2991 cm^{-1} 附近的吸收峰是蜡质成分里亚甲基中的 C-H 伸缩振动^[21],经碱预处理后,该处的吸收峰强度略有减小,说明碱处理促进了稻秆表面蜡质层的去除。 1612 cm^{-1} 附近的

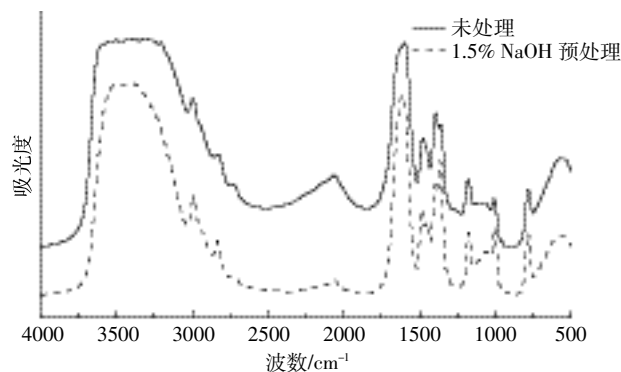


图 4 1.5% NaOH 处理前后稻秆红外图谱

Figure 4 FTIR of untreated and 1.5% NaOH pretreated rice straw

吸收峰为吸收的 O-H 和分子间或分子内形成氢键的羧酸中的共轭 C-O 伸缩振动峰,后者是木质素所含的苯环特征峰,经碱处理后吸收强度减小,说明木质素含量有所下降。 1484 cm^{-1} 附近处的吸收峰代表了碳水化合物和脂肪族类化合物中甲基和亚甲基的弯曲振动,碱处理后强度明显减小,说明稻秆中含有的大量碳水化合物发生了分解。经碱处理后, 1265 cm^{-1} 附近处表征愈创木基环甲氧基伸缩振动的吸收峰和 1177 cm^{-1} 附近处表征酯键中 C-O 伸缩的振动峰均发生了改变,表明预处理使稻秆中的木质素发生了一定改变。 1058 cm^{-1} 处代表 C-O 振动的吸收峰,经处理后强度增加,说明木质纤维素聚合物发生了解聚,晶体结构遭到破坏^[22]。 899 cm^{-1} 处是 β -糖苷键的特征峰^[23],碱处理后的吸收峰增强,可能是由于蜡质层和木质素的剥离使得更多的纤维素暴露导致^[16]。

2.4 稻秆处理前后热重分析

稻秆经 1.5% NaOH 预处理前后的热重(TG)曲线如图 5 所示。未处理稻秆热解过程可大致划分为 3 个阶段:第 I 阶段从室温到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,属于湿度损失阶段^[24],失重为稻秆物理吸附水的解吸过程,稻秆里

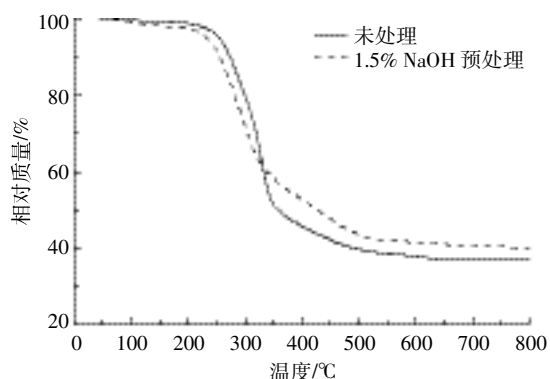


图 5 稻秆预处理前后 TG 曲线

Figure 5 TG curves of untreated and 1.5% NaOH pretreated rice straw

的水分受热蒸发汽化逸出;第Ⅱ阶段在 200~360 ℃左右,生物质快速热解挥发析出,是主要的失重阶段;第Ⅲ阶段是从 360 ℃至终温,最后的阶段是一个残余物慢速降解阶段,对应的 TG 曲线基本趋于直线。经 1.5% NaOH 预处理后的稻秆热解过程如未处理组,同样可划分为上述 3 个阶段:第Ⅰ阶段从室温到 200 ℃左右,第Ⅱ阶段在 200~500 ℃左右,第Ⅲ阶段是从 500 ℃至终温。

图 6 为稻秆预处理前后的 DTG 曲线。在 110 ℃左右出现了一个明显的肩状峰,是生物质自由水挥发且结合水解析脱水所致^[25]。在 TG 曲线第Ⅱ阶段对应的 DTG 曲线上稻秆预处理前后均出现了尖锐的失重速率峰,分别是温度为 325 ℃时的最大失重速率 $-7.18\% \cdot \text{min}^{-1}$ (未处理)和温度为 295 ℃时的最大失重速率 $-4.58\% \cdot \text{min}^{-1}$ (1.5% NaOH 预处理)。碱预处理使稻秆主要失重阶段的最大失重速率降低,说明碱处理增加了稻秆的热稳定性,可能是由于碱溶液在溶解部分纤维素和半纤维素的同时,生成了具有一定黏性的糖类、单宁等物质,降低了热解速率^[26-27]。对照组 DTG 曲线在 285 ℃时出现的肩峰为半纤维素热解产生,而碱处理后稻秆在该温度附近的 DTG 曲线较光滑,可能是因为碱处理后的稻秆半纤维素含量更低,原本分离的两个 DTG 峰合并成了一个光滑的 DTG 峰^[28]。

2.5 厌氧发酵产甲烷结果分析

未处理稻秆、经 1.5% NaOH 预处理稻秆和猪粪单一原料的中温厌氧发酵结果见图 7。各发酵原料均能在较短时间内开始正常产气,在 3 d 左右即达到产气高峰,随后产气率开始逐渐下降,至 14~17 d 趋于稳定。其中经 1.5% NaOH 预处理稻秆产气出现三峰特性,在第 3 d、第 6 d 和第 15 d 出现产气峰值,日甲

烷产量分别达到 51.74、45.89、15.50 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$,而未处理的稻秆产气在第 3 d 和第 11 d 出现双峰,相应的日甲烷产量分别为 30.79、16.93 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ 。经过 26 d 的中温厌氧发酵,经 1.5% NaOH 预处理的稻秆获得了最高的累积甲烷产量,达到了 327.10 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$,高于未处理稻秆的 244.67 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ ($P < 0.01$)和猪粪的 237.07 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ ($P < 0.01$)。稻秆处理前、处理后和猪粪三组单一原料发酵期间的总产气率分别为 9.41、12.58 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 9.12 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS} \cdot \text{d}^{-1}$ 。Zhang 等^[15]、Gu 等^[29]、Dehghani 等^[30]分别采用 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 预处理稻秆进行厌氧发酵,发现甲烷产量均得到显著提升。这是由于碱处理后稻秆中被木质素包裹的纤维素组分暴露出来,更多微生物易利用成分溶出,厌氧菌养料增加,同时在碱处理过程中也可能生成易被酶作用的有机酸和糖类,因而碱预处理后的稻秆厌氧发酵累积甲烷产量和甲烷产气率高于未处理的稻秆^[31]。

预处理前后的稻秆与猪粪混合厌氧发酵结果如图 8 所示。经过 1.5% NaOH 预处理的稻秆与猪粪混合发酵的产气启动速度和持续时间都高于未处理稻

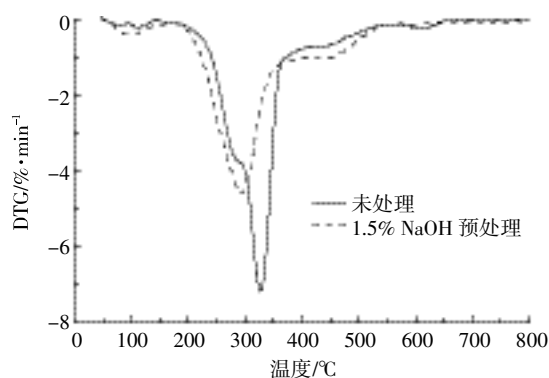


图 6 稻秆预处理前后 DTG 曲线

Figure 6 DTG curves of untreated and 1.5% NaOH pretreated rice straw

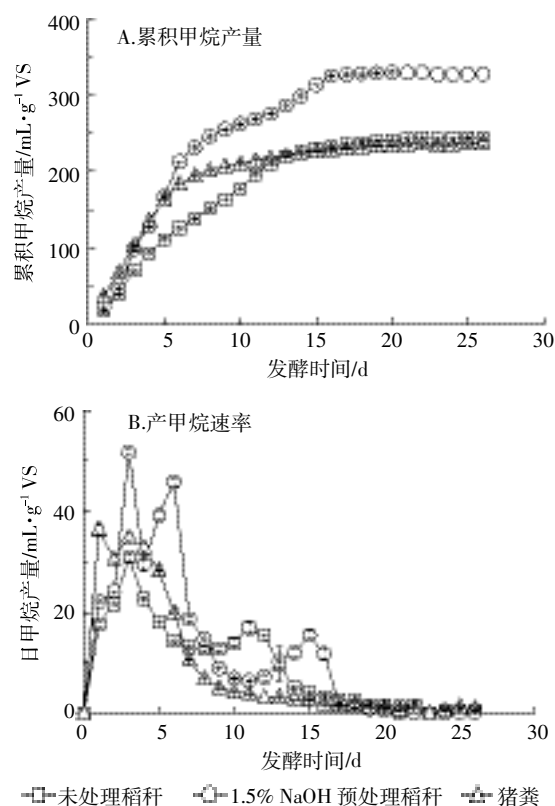


图 7 单一原料发酵产甲烷情况

Figure 7 Methane production of anaerobic digestion with single material

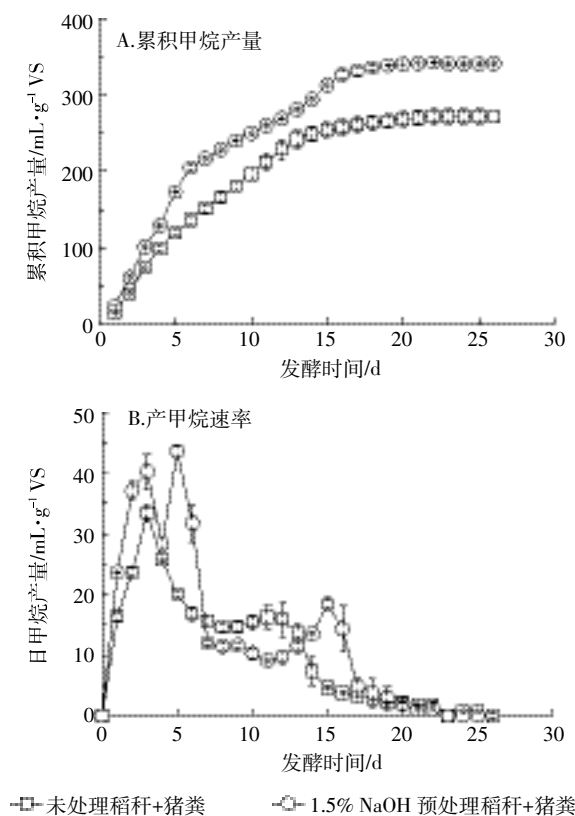


图8 混合原料发酵产甲烷情况

Figure 8 Methane production of anaerobic co-digestion with rice straw and pig manure

秆混合组。碱预处理稻秆混合组的产甲烷速率变化趋势同单一碱预处理稻秆发酵,在发酵产气阶段出现3个高峰。经1.5% NaOH预处理的稻秆与猪粪混合发酵的累积甲烷产量达到了 $340.95 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$,比未处理稻秆混合组的 $272.23 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ 提高了25.24% ($P < 0.01$),比单一经碱预处理后的稻秆发酵的累积产气量提高了4.23% ($P < 0.05$)。稻秆处理前混合组和处理后混合组发酵期间总产气率分别为 $10.47 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $13.11 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS} \cdot \text{d}^{-1}$ 。由于动物粪便C/N比较低,为提高厌氧发酵效果,不少研究加入富碳木质纤维素类物质进行混合厌氧发酵。吴笛^[32]研究发现马铃薯皮渣和牛粪混合厌氧发酵的累积产气量高于单一原料,说明稻秆和猪粪混合发酵过程中的协同作用能够提高甲烷产量。Romero-Güiza等^[33]利用经KOH预处理后的小麦秸秆和猪粪进行中温混合厌氧发酵,甲烷产量比未处理组的混合发酵产量提高了128%,说明碱处理能促进混合发酵中物料的协同作用。

3 结论

(1)碱处理可以改变稻秆的水解性能和结构特

征。当NaOH浓度为1.5%时,预处理稻秆产生的还原糖远高于对照组,稻秆的水解性能提高;扫描电镜发现预处理后稻秆结构松散,细胞壁松弛,外壁比表面积增大,生物可利用性增加;红外和热重分析均发现,NaOH预处理改变了稻秆的结构特征,木质素和半纤维素含量发生了变化。

(2)碱预处理能显著提高稻秆与猪粪混合厌氧发酵效率。碱预处理通过改变稻秆的组分及结构,增加了厌氧发酵中可供厌氧菌利用的有效养分,碱预处理后稻秆的甲烷产量和产气率大幅提高,预处理后的稻秆与猪粪进行混合发酵,累积产甲烷量达到了 $340.95 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$,总产气率为 $13.11 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS} \cdot \text{d}^{-1}$,均高于单一原料发酵以及未处理稻草与猪粪混合发酵的产量和产气率。

参考文献

- [1] 史金才, 廖新佛, 吴银宝. 4种畜禽粪便厌氧发酵产甲烷特性研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(3): 632-636.
SHI Jin-cai, LIAO Xin-di, WU Yin-bao. Methane generation during anaerobic fermentation of four livestock slurries[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(3): 632-636.
- [2] 王晓娇, 杨改河, 冯永忠, 等. 牲畜粪便与秸秆混合的厌氧发酵效果及影响因素分析[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12): 2594-2601.
WANG Xiao-jiao, YANG Gai-he, FENG Yong-zhong, et al. Anaerobic co-digestion effects of manure and straw and analysis of influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12): 2594-2601.
- [3] Demirbas A. Biogas potential of manure and straw mixtures[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2006, 28(1): 71-78.
- [4] Ye J Q, Li D, Sun Y M, et al. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure[J]. *Waste Management*, 2013, 33(12): 2653-2658.
- [5] Singh R, Krishna B B, Kumar J, et al. Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment[J]. *Biore-source Technology*, 2016, 199: 398-407.
- [6] Hendriks A T, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 10-18.
- [7] 张木明, 徐振林, 张兴秀, 等. 预处理对稻草秸秆纤维素酶解产糖及纤维素木质素含量的影响[J]. 农产品加工·学刊, 2006(3): 4-6.
ZHANG Mu-ming, XU Zhen-lin, ZHANG Xing-xiu, et al. Effects of pretreatments on the enzymatic hydrolysis and the content of cellulose and lignin of rice straw[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2006(3): 4-6.
- [8] Kumar P, Barrett D M, Delwiche M J, et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(8): 3713-3729.

- [9] Monlau F, Barakat A, Trahly E, et al. Lignocellulosic materials into bio-hydrogen and biomethane: Impact of structural features and pretreatment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, 43(3):260-322.
- [10] Wang D L, Ai P, Yu L, et al. Comparing the hydrolysis and biogas production performance of alkali and acid pretreatments of rice straw using two-stage anaerobic fermentation[J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 132: 47-55.
- [11] Fu S F, Shi X S, Wang F, et al. Comparison of thermophilic microaerobic and alkali pretreatment of sugarcane bagasse for anaerobic digestion[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(78):63903-63908.
- [12] Chen X H, Zhang Y L, Gu Y, et al. Enhancing methane production from rice straw by extrusion pretreatment[J]. *Applied Energy*, 2014, 122(2): 34-41.
- [13] Michalska K, Bizukojć M, Ledakowicz S. Pretreatment of energy crops with sodium hydroxide and cellulolytic enzymes of increase biogas production[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 80:213-221.
- [14] 朱益志, Zaw Lin, 成艳芬, 等. 不同长度和化学预处理方式对稻草厌氧发酵产甲烷特性的影响[J]. 畜牧与兽医, 2013, 45(11):5-10.
ZHU Yi-zhi, Zaw Lin, CHENG Yan-fen, et al. Effects of different lengths and chemical treatments on anaerobic methane production of rice straw[J]. *Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2013, 45(11):5-10.
- [15] Zhang Y L, Chen X H, Gu Y, et al. A physicochemical method for increasing methane production from rice straw: Extrusion combined with alkali pretreatment[J]. *Applied Energy*, 2015, 160:39-48.
- [16] 胡华佳, 姚日生, 邓胜松, 等. 超声波协同稀碱液处理稻草秸秆酶解糖化的研究[J]. 安徽化工, 2010, 36(增刊1):37-39, 24.
HU Hua-jia, YAO Ri-sheng, DENG Sheng-song, et al. Enzymatic hydrolysis saccharification of rice straw pretreated with ultrasonic wave collaborative dilutes alkali[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2010, 36(Suppl 1):37-39, 24.
- [17] Almarsdottir A R, Sigurbjornsdottir M A, Orlygsson J. Effect of various factors on ethanol yields from lignocellulosic biomass by *Thermoanaerobacterium* AK17[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(3): 686-694.
- [18] 吕顺, 吴志超, 王志伟, 等. 碱预处理稻草补充反硝化碳源特性研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(12):25-29.
LÜ Shun, WU Zhi-chao, WANG Zhi-wei, et al. Study on alkali-pretreatment of straw to provide carbon source for denitrification[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(12):25-29.
- [19] Oh S Y, Yoo D I, Shin Y, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Research*, 2005, 340(15):2376-2391.
- [20] 付鹏, 胡松, 孙路石, 等. 稻草和玉米秆热解气体产物的释放特性及形成机理[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(2):113-118.
FU Peng, HU Song, SUN Lu-shi, et al. Release characteristics and formation mechanism of gas products during rice straw and maize stalk pyrolysis[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(2):113-118.
- [21] Merk S, Blume A, Riederer M. Phase behaviour and crystallinity of plant cuticular waxes studied by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Planta*, 1997, 204(1):44-53.
- [22] Laureano-Perez L, Teymouri F, Alizadeh H, et al. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass: Characterization of pretreated corn stover[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005, 124(1/2/3):1081-1099.
- [23] Sugiyama J, Persson J, Chanzy H. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(9):2461-2466.
- [24] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. *Fuel*, 1996, 75(8):987-998.
- [25] 姚锡文, 许开立, 贾彦强, 等. 稻壳和稻草的热重-质谱分析及其反应动力学[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(3):426-430.
YAO Xi-wen, XU Kai-li, JIA Yan-qiang, et al. Thermogravimetric-mass spectrometry analysis and pyrolysis kinetic of rice husk and rice straw[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016, 37(3):426-430.
- [26] 梁越敢, 程备久, 司友斌, 等. 石灰预处理和干发酵对稻草热解特性影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2):701-704.
LIANG Yue-gan, CHENG Bei-jiu, SI You-bin, et al. Effect of lime pretreatment and dry digestion on pyrolysis characteristics of rice straw[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(2):701-704.
- [27] 白红春, 孙清, 周鹏, 等. 碱处理水稻秆对成型工艺的影响分析[J]. 农业机械学报, 2009, 40(3):121-124.
BAI Hong-chun, SUN Qing, ZHOU Peng, et al. Effect of alkali treatment on straw forming technology[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2009, 40(3):121-124.
- [28] 文丽华, 王树荣, 洛仲决, 等. 生物质的多组分热裂解动力学模型[J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, 39(2):247-252.
WEN Li-hua, WANG Shu-rong, LUO Zhong-yang, et al. Multicomponent kinetic model of biomass pyrolysis[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2005, 39(2):247-252.
- [29] 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.
- [30] Dehghani M, Karimi K, Sadeghi M. Pretreatment of rice straw for the improvement of biogas production[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(6): 3770-3775.
- [31] Kang X H, Sun Y M, Li L H, et al. Improving methane production from anaerobic digestion of *Pennisetum Hybrid* by alkaline pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 255:205-212.
- [32] 吴笛. 马铃薯皮渣与牛粪不同配比产沼气效果研究[J]. 中国沼气, 2017, 35(2):77-80.
WU Di. Biogas productions with different ration of potato peels and cattle manure as substrate[J]. *China Biogas*, 2017, 35(2):77-80.
- [33] Romero-Güiza M S, Wahid R, Hernández V, et al. Improvement of wheat straw anaerobic digestion through alkali pre-treatment: Carbohydrates bioavailability evaluation and economic feasibility[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595:651-659.