

沼液预处理对小麦秸秆厌氧发酵产气特性的影响

楚莉莉^{1,3}, 李轶冰^{1,3}, 冯永忠^{2,3}, 杨改河^{2,3}, 任广鑫^{2,3}

(1. 西北农林科技大学林学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学农学院, 陕西 杨凌 712100;

3. 陕西省循环农业工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:以沼液预处理 0、3、6、9 d 的小麦秸秆为原料,以未经处理的小麦秸秆作为对照进行厌氧发酵,同时还研究了发酵液的 pH 值、挥发性脂肪酸(VFA)和总碱度的变化。结果表明,预处理后小麦秸秆的碳氮比下降到 20~30:1;与对照相比,预处理后的小麦秸秆产气速率显著增大,产气高峰出现时间提前;随着预处理时间(0、3、6、9 d)的增长,单位挥发性固体(VS)累积产气量分别为 99.9、115.3、149.4、131.4 mL/g,甲烷平均含量为 64%~71%,VS 去除率为 17.1%~25.7%;在所设预处理时间内,预处理 6 d 的产气效果最好。进一步的研究表明,各个预处理的发酵原料总碱度与对照相比均处在较高的水平,能有效缓冲发酵前期发酵液酸度,使得大量 VFA 分解,增大产气速率和产气量。

关键词:生物预处理;沼液;小麦秸秆;沼气;厌氧消化

中图分类号:S216.4;X382 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7601(2011)01-0247-05

我国农村每年生产的农作物秸秆约为 7 亿 t^[1],除少量秸秆被利用外,大量秸秆被堆弃或直接焚烧,使生物资源巨大浪费。沼气发酵是提高作物秸秆资源化利用率的有效途径,虽然农作物秸秆生产沼气潜力巨大,但由于其含有较多的大分子物质,分解较慢,导致能量转化率不高,如何提高秸秆的利用率和产气率已成为研究的热点问题。前人研究发现,对秸秆进行预处理^[2~7],秸秆粪便混合发酵^[8~11]、添加尿素和纤维素酶^[12,13]都能提高秸秆的产气量。其中,对秸秆进行生物预处理是目前研究的热点^[14~19],主要集中于生物菌剂对秸秆预处理的影响。沼液富含酶和微生物,对秸秆有腐解作用,也可以用于秸秆预处理,目前还少见文献报道沼液预处理对秸秆厌氧发酵的影响。

本试验选取小麦秸秆为原料,用沼液进行预处理,并用处理后秸秆进行厌氧发酵,从产气特性、发酵液的 pH 值、挥发性脂肪酸(VFA)和总碱度的变化等方面进行研究,旨在为小麦秸秆厌氧消化预处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为陕西省杨凌示范区农民家里风干的

小麦秸秆,接种物是通过正常厌氧发酵的沼气池中的沼液驯化得到的。

1.2 试验装置

选用 1 000 mL 三角瓶作为发酵瓶,放置于水槽内,采用地热丝进行加热,智能温度控制仪(PC-1000)控制发酵温度,用排水法收集气体。

1.3 方法

将 5 kg 小麦秸秆粉碎成长度为 2 cm 左右,喷施 2 kg 的沼液,搅拌均匀后装入塑料桶内密封,预处理时间分别为 0、3、6、9 d。按总固体浓度为 8% 配置发酵料液,在 1 000 mL 的三角瓶里分别装入搅拌均匀的发酵料液 500 g,再加入 200 g 的接种物,发酵温度为 25 ± 1℃。在预处理过程中,有少量的气体产生,经测定主要成分为 CO₂,产气量没有计入总气产量。试验设置 3 个重复,并以未经沼液处理的小麦秸秆作为对照。发酵周期 29 d,每 5 d 取 1 次样。

1.4 测定项目及方法

(1) 干物质(TS)、挥发性干物质(VS)^[20]:TS, 105 ± 5℃的烘箱中烘至恒重;VS,560 ± 2℃马弗炉中烘至恒重。

(2) 总碳^[20]:K₂Cr₂O₇—外热源法测定。

(3) 总氮:凯氏定氮法测定。

(4) 气体成分:沼气气体成分分析仪(ZS—2

收稿日期:2010-05-31

基金项目:十一五科技支撑计划项目(2007BAD89B16);陕西省 13115 重大科技计划项目(2009ZDKG-03);国家自然科学基金(30700482)

作者简介:楚莉莉(1981—),女,河南郑州人,在读博士,主要从事农业废弃物利用方面的研究。

通讯作者:冯永忠(1972—),男,甘肃渭源人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事资源与环境生态方面的研究。E-mail: fengyz@nwsuaf.edu.cn。

型)。

- (5) pH 值:智能 pH 计(pHS—3CT 型)测定。
- (6) 挥发性脂肪酸(VFA)含量^[20]:比色法测定。
- (7) 总碱度^[20]:溴甲酚绿—甲基红指示剂滴定法。

2 结果与分析

2.1 预处理后小麦秸秆的基本性状

预处理后小麦秸秆的基本性状见表 1。与对照

相比,经过沼液预处理后的小麦秸秆碳含量变化不大,氮含量升高,碳氮比由 70:1 下降到 19~31:1。随着预处理时间的增长,小麦秸秆氮含量增加,碳氮比呈下降趋势。这可能是由于沼液中的氮含量较高,用沼液处理秸秆可提高小麦秸秆的氮含量。前人研究表明,沼气发酵细菌消耗碳的速度比消耗氮的速度要快 20~30 倍,厌氧发酵的最佳碳氮比在 20~30:1 之间。由此可见,沼液预处理可以调节小麦秸秆的碳氮比,使之达到最佳碳氮比。

表 1 发酵原料的基本性状

Table 1 Basic properties of anaerobic digestion of raw materials

原料 Material	TS(%)	VS(%)	灰分(%) Ash	碳含量(%) Carbon content	氮含量(%) Nitrogen content	碳氮比 C/N ration
接种物 Inoculum	7.37	70.08	29.92	35.13	1.74	20.23
对照 Control	81.83	83.19	16.81	35.61	0.51	69.82
预处理 0 d Pretreated 0 d	14.31	81.42	18.58	35.61	1.18	30.28
预处理 3 d Pretreated 3 d	14.43	82.42	17.58	36.96	1.51	24.48
预处理 6 d Pretreated 6 d	15.23	84.28	15.72	35.97	1.66	21.67
预处理 9 d Pretreated 9 d	14.53	79.36	20.64	35.24	1.78	19.80

注:VS 和灰分为其所占 TS 的百分比。

Note: VS(%) and ash(%) mean the percentage of VS and ash content in TS.

2.2 产气速率分析

从图 1 可以看出,5 种小麦秸秆均能在较短的时间内开始正常产气。预处理 6 d 的小麦秸秆在第 8 天最先达到产气高峰,峰值为 280 mL/d。预处理 0 d 和 9 d 的小麦秸秆在第 13 天达到产气高峰,峰值分别为 227 mL/d、262 mL/d。预处理 3 d 的小麦秸秆第 16 天达到产气高峰,峰值为 263 mL/d。对照组在发酵过程中产气速率变化波动较大,在第 25 天达到产气高峰,峰值为 152 mL/d。除对照组外,各组在 29 d 的发酵过程中产气速率变化趋势显著,主要产气期集中在第 6~18 天,产气高峰过后,各组产气量都呈下降趋势。经沼液预处理后的小麦秸秆产气高峰出现的时间、高峰值与对照相比有明显不同。刘战广^[8]等研究发现,粪秆混合发酵产气峰值出现的时间提前了 11~15 d,产气高峰值提高 14.1%~26.7%。李敏^[21]等研究得出,添加纤维素酶可使产气高峰提早 11 d,产气高峰值没有明显提高。本试验结果表明,预处理后小麦秸秆的产气高峰提前了 9~17 d,产气高峰值提高 49.2%~83.6%。产气高峰提早时间与粪秆混合发酵和添加纤维素接近,产气高峰值有显著提高。说明沼液预处理可增大小麦秸秆的产气速率,提早产气高峰的出现时间。

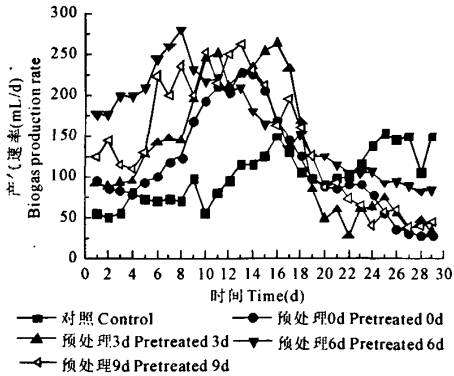


图 1 5 种原料的产气速率变化

Fig.1 Biogas production rates of 5 materials

2.3 产气量、VS 去除率、甲烷含量和厌氧发酵时间分析

5 种小麦秸秆的总产气量和 VS 产气量如表 2 所示,预处理后小麦秸秆的总产气量是对照的 1.1~1.6 倍,VS 产气量分别比对照高 13.4%、30.9%、69.5%、49.0%,方差分析结果表明,预处理 0d 和 3d 的小麦秸秆与对照差异不显著,预处理 6d 和 9d 的小麦秸秆与对照差异达到显著水平($P < 0.05$)。从预处理时间来看,预处理 6 d 处理效果最佳,VS 产气量比其余预处理高 13.7%~49.5%。刘战广^[8]等研究发现,粪秆混合发酵对发酵原料的产气潜力没

有明显影响。南艳艳^[22]等研究发现,添加尿素后秸秆的产气量提高了 38%。本试验研究结果表明,沼液预处理可显著提高秸秆的产气量和产气潜力,特别是预处理 6 d 的小麦秸秆,VS 产气量比对照提高 69.5%。

VS 是厌氧发酵过程中最主要的物质来源,发酵原料在厌氧发酵产沼气过程中几乎所有的消解物质都来源于 VS,原料的 VS 去除率反映了原料的利用程度。从表 2 可以看出,小麦秸秆厌氧发酵过程中 VS 去除率的变化规律与总产气量变化规律相似,预处理后的小麦秸秆 VS 去除率高于对照,增幅为 16.3%~74.8%,且随着预处理时间的增长,预处理

后的小麦秸秆的 VS 去除率呈增长趋势,这说明沼液预处理可提高小麦秸秆的利用率。预处理 6 d 的小麦秸秆 VS 去除率最高,为 25.7%,这比 Rowena^[23]研究得出的不同于处理小麦秸秆在 50℃下的 VS 去除率(32%~48%)低。

甲烷含量是反映发酵工艺参数的重要因素。由表 2 可以看出,与对照相比,预处理后的小麦秸秆甲烷平均含量明显升高,增幅为 20.5%~32.9%,预处理 9d 的小麦秸秆甲烷含量最高,为 70.6%,这说明沼液预处理后的小麦秸秆所产沼气质量优于未经处理的小麦秸秆。Isici A^[24]等研究发现棉花废弃物所产沼气的甲烷含量为 60%,本试验与之相比较

表 2 5 种原料的产气量、VS 去除率、甲烷含量和厌氧发酵时间

Table 2 Biogas production yield, VS reduction, methane content and digestion time of 5 materials

指标 Index	对照 Control	预处理 0 d Pretreated 0 d	预处理 3 d Pretreated 3 d	预处理 6 d Pretreated 6 d	预处理 9 d Pretreated 9 d
总产气量 Biogas yield(mL)	2932±196	3368±55	3802±79	4742±175	4146±458
VS 产气量 Biogas yield per VS(mL/g)	88.1±5.9	99.9±1.6	115.3±2.4	149.4±5.5	131.4±14.5
VS 去除率 VS reduction(%)	14.7±1.1	17.1±1.2	19.5±1.0	25.7±1.4	22.4±0.9
甲烷含量 Methane content(%)	53.1±8.9	66.9±7.9	64.0±7.5	67.6±8.7	70.6±7.4

2.4 发酵原料的 pH 值和挥发性脂肪酸(VFA)的变化

适宜的酸碱度是沼气微生物生长的必要条件,通常沼气池中适宜的 pH 值范围为 6.5~7.8,在这个 pH 值范围内厌氧微生物能够正常生长,甲烷菌也能够正常代谢产生甲烷。由图 2 可以看出,在整个反应过程中,pH 值在 6.45~7.23 之间,且处于动态变化之中。在发酵初期,预处理后的小麦秸秆的 pH 值在 6.6~6.8 之间,与对照的 pH 值 7.13 差异较大,随后,pH 值变化的总体趋势为先降低,再升高,最后稳定。沼液预处理后的小麦秸秆的 pH 值在第 7~12 天降到最低,对照的 pH 值在第 17 天降到最低。在发酵前 12 d,预处理后的小麦秸秆 pH 值(6.45~6.9)低于对照(7.04~7.13),17 d 后预处理后的小麦秸秆 pH 值(6.98~7.23)高于对照(6.84~6.90)。

VFA 是厌氧发酵生产沼气产酸阶段的主要产物,是产甲烷的直接前体,是反映厌氧发酵过程的一个重要指标。由图 3 可以看出,VFA 的变化总体趋势为先升高再降低,最后趋于稳定,这与厌氧发酵理论相吻合^[25]。5 组原料的 VFA 含量达到峰值的时间不同,预处理 9 d 的小麦秸秆在第 7 天,峰值为 4 395.8 mg/kg,预处理 0 d、3 d、6 d 的小麦秸秆在第 12 天,峰值分别为 4 459.2、4 601.6、4 765.4 mg/kg,

对照组在第 17 天,峰值为 3 783.2 mg/kg。这主要与菌群种类、数量及其将 VFA 转变为甲烷的能力有关^[26],经沼液处理后的小麦秸秆,碳氮比在 20~30:1 之间,有利于微生物生长繁殖。

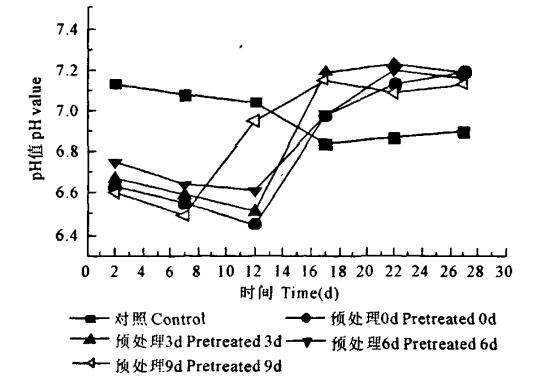


图 2 发酵过程中 pH 值的变化

Fig. 2 Variations of pH value

从图 1、图 2 和图 3 可以看出,产气量与 pH 值和 VFA 含量具有一定的联系,都呈先升高后降低的变化趋势,从峰值出现的时间来看,产气高峰的出现时间基本晚于 VFA 含量高峰出现时间。这是由于沼气发酵初期是产酸阶段,微生物产生大量有机酸,导致 VFA 含量升高(图 3),pH 值下降(图 2),之后随着产甲烷细菌的增多,VFA 被转化生成甲烷,产气速

率增大(图 1),同时 VFA 含量下降,pH 值升高。对照的产酸阶段在发酵的前 17 d,随后进入产甲烷阶段,这也是对照在发酵后期产气速率增大,出现产气高峰的原因。

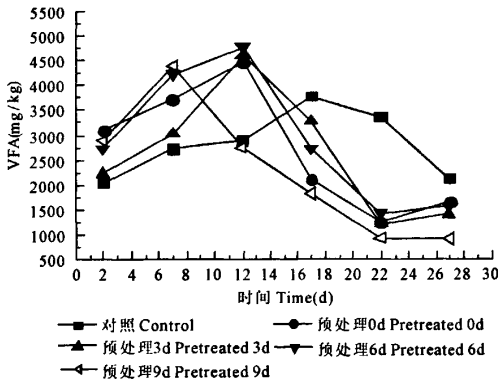


图 3 发酵过程中 VFA 的变化
Fig.3 Variations of volatile fatty acid

2.5 发酵原料的总碱度变化

碱度是指发酵液结合氢离子的能力,主要由碳酸盐、重碳酸盐及氢氧化物所组成,它们对发酵过程中出现的过酸过碱物质,能起到一定的缓冲作用,碱度越高,发酵液的缓冲能力越强。图 4 显示,在整个发酵过程中,5 组发酵原料的总碱度都在 4 000 mg/kg 以上,在发酵前期和中期波动较大,随后趋于平稳,总碱度平均含量大小顺序为:预处理 9 d (6 168.3 mg/kg),预处理 3 d(5 835.0 mg/kg),预处理 6 d(5 809.2 mg/kg),预处理 0 d(5 651.7 mg/kg),对照(4 466.9 mg/kg)。对照组总碱度在发酵过程中一直低于预处理后的小麦秸秆,预处理 9 d 的小麦秸秆总碱度在发酵的前 22 d 一直高于其余 5 组,随后略低于其他预处理组。相关研究表明^[20],当总碱度在 3 000~8 500 mg/kg 且与 VFA 含量之比在 2:1 以上时,沼气发酵产气比较稳定。经计算,除对照组的总碱度与 VFA 比例小于 2:1 外,其余 4 组比例基本接近 2:1 或大于 2:1,说明对照发酵液的缓冲能力较弱,这可能是造成对照沼气产量较低的原因^[27]。

3 结 论

1) 小麦秸秆经沼液预处理后,碳氮比下降到 20~30:1。在预处理时间为 0、3、6、9 d 时,与对照相比,产气速率显著增大,产气高峰的出现时间提前,VS 产气量分别为 99.9 mL/g,115.3 mL/g,149.4 mL/g,131.4 mL/g,增加幅度为 13.4%~69.5%,甲

烷平均含量为 64%~71%,VS 去除率为 17.1%~25.7%。

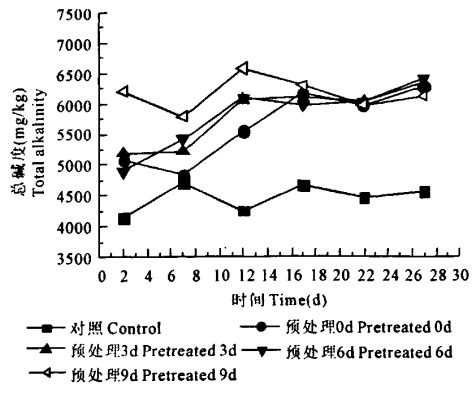


图 4 发酵过程中总碱度的变化
Fig.4 Variations of total alkalinity

2) 预处理时间对小麦秸秆的产气量也有影响,预处理 6 d 的产气效果最好,VS 产气量比对照提高 69.5%。与粪便秸秆混合发酵、添加尿素和纤维素酶相比,沼液预处理可显著提高秸秆的产气潜力。

3) 各个预处理的发酵原料总碱度与对照相比均处在较高的水平,能有效缓冲发酵前期反应液酸度,使得大量 VFA 分解,增大产气速率和产气量。

参 考 文 献:

[1] 张雪松,朱建良. 秸秆的利用与深加工[J]. 化工时刊, 2004, (5):1-5.

[2] Dar G H, Tandon S M. Biogas production from pretreated wheat straw, lantana residue, apple and peach leaf litter with cattle dung [J]. Biological Wastes, 1987, 21(2):75-83.

[3] Chen H Z, Wang H, Zhang A J, et al. Biogasification of steam-explode wheat straw by a two-phased digestion system[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2005, 21(11): 116-120.

[4] Luo Q M, Li X J, Zhu B N, et al. Anaerobic biogasification of NaOH-treated corn stalk[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2005, 21(2):111-115.

[5] Silverstein R, Chen Y, Sharma-Shivappa, et al. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(16):3000-3011.

[6] 周俊虎, 戚峰, 程军, 等. 秸秆发酵产氢的影响因素研究[J]. 环境科学, 2007, 28(5):1153-1157.

[7] 王许涛, 张百良, 宋安东, 等. 蒸汽爆破技术在秸秆厌氧发酵中的应用[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8):189-192.

[8] 刘战广, 朱洪光, 王彪, 等. 粪草比对于干式厌氧发酵产气效果的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4):196-200.

[9] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 稻草与猪粪混合厌氧消化特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1):185-188.

[10] 张翠丽, 李铁冰, 卜东升, 等. 牲畜粪便与麦秆混合厌氧发酵的

- 产气量、发酵时间及最适温度[J].应用生态学报,2008,19(8):1817—1822.
- [11] 郭欧燕,李铁冰,白洁瑞,等.温度对鸡粪与秸秆混合原料厌氧发酵产气特性的影响[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2009,37(6):138—143.
- [12] 吕淑霞,陈祖洁.纤维素酶应用于酒精糟废水厌氧消化中的研究[J].中国沼气,1994,12(1):1—5.
- [13] 白洁瑞,李铁冰,郭欧燕,等.不同温度条件粪秆结构配比及尿素、纤维素酶对沼气产量的影响[J].农业工程学报,2009,25(2):188—193.
- [14] Wyman C, Dale B, Elander R, et al. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(18):1959—1966.
- [15] Zhang X, Yu H, Huang H, et al. Evaluation of biological pretreatment with white rot fungi for the enzymatic hydrolysis of bamboo culms[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2007, 60(3):159—164.
- [16] 潘亚杰,张雷,郭军,等.农作物秸秆生物法降解的研究[J].可再生能源,2005,3:33—35.
- [17] 石卫国.生物复合菌剂处理秸秆产沼气研究[J].农业工程学报,2006,22(增1):93—95.
- [18] 何荣玉,闫志英,刘晓凤,等.秸秆干发酵沼气增产研究[J].应用与环境生物学报,2007,13(4):583—585.
- [19] 闫志英,袁月祥,刘晓凤,等.复合菌剂预处理秸秆产沼气[J].四川农业大学学报,2009,27(2):176—179.
- [20] 中国科学院成都生物研究所.沼气发酵常规分析[M].北京:北京科学技术出版社,1984:17—51.
- [21] 李敏,李铁冰,杨改河,等.尿素和纤维素酶对厌氧发酵的影响[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2010,38(2):165—170.
- [22] 南艳艳,邹华,严群,等.秸秆厌氧发酵产沼气的初步研究[J].食品与生物技术学报,2007,26(6):64—68.
- [23] Rowena T. Romano, Ruihong Zhang, Sarah Teter, et al. The effect of enzyme addition on anaerobic digestion of Jose Tall Wheat Grass[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20):4564—4571.
- [24] Isci A, Demirel G N. Biogas production potential from cotton wastes[J]. Renewable Energy, 2007, 32(5):750—757.
- [25] 吴满昌,孙可伟,李如燕,等.不同反应温度的城市生活垃圾厌氧发酵研究[J].化学与生物工程,2005,22(9):28—30.
- [26] 张翔,刘金盾.接种物特性对牛粪高温厌氧发酵的影响[J].农机化研究,2007,6:86—89.
- [27] Murto M, Björnsson L, Mattiasson B. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure[J]. Journal of Environmental Management, 2004, 70(2):101—107.

Effect of biogas slurry pretreatment on biogas production characteristics of anaerobic fermentation of wheat straw

CHU Li-li^{1,3}, LI Yi-bing^{1,3}, FENG Yong-zhong^{2,3*}, YANG Gai-he^{2,3}, REN Guang-xin^{2,3}

(1. College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. College of Agronomy, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

3. Research Center of Recycle Agricultural Engineering and Technology of Shaanxi Province, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Experiments were carried out in controllable constant-temperature fermentation equipment, in which wheat straws that pretreated by biogas slurry for 0, 3, 6 d and 9 d were used as the digestion material, and no-treatment was used as control. The results showed that, the C/N ratio of wheat straw decreased to 20~30:1. The biogas production rates of pretreated wheat straws increased more significantly compared with control. With the elongation of pretreated time, the cumulative biogas yields increased, which were 99.9, 115.3, 149.4 mL/g and 131.4 mL/g VS, and the maximum cumulative biogas yield was made under 6 d pretreatment that was much more than control. The average methane content of pretreated wheat straws were between 64% and 71%, and the VS reduction were between 17.1% and 25.7%. In addition, the total alkalinity of pretreated wheat straws was higher than control, the buffering capacity was strong and VFA decomposition was fast, which resulting in higher biogas production rates at the anaerobic fermentation prophase. Thus biogas slurry pretreatment has a significant effect on increasing biogas production rate of wheat straw.

Keywords: biopretreatment; biogas slurry; wheat straw; biogas; anaerobic digestion