

网络出版时间:2019-03-07 13:33 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2019.09.006
网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20190307.1332.012.html

超声联合 NaOH 预处理小麦秸秆与猪粪混合厌氧发酵特性

赵楠^{1,2}, 薛胜荣^{1,2}, 杨改河^{1,2}, 王晓娇^{1,2}

(1 西北农林科技大学 农学院, 陕西 杨凌 712100; 2 陕西省循环农业工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100)

【摘要】【目的】研究 NaOH 及其与超声联合预处理对小麦秸秆与猪粪混合厌氧发酵特性的影响。【方法】采用 0%, 3%, 6% NaOH 单独(分别命名为 CK, 3%, 6% 处理)或其联合 250 W 超声波 15 min(分别命名为 CK+, 3%+, 6%+ 处理)预处理小麦秸秆, 用扫描电镜观察小麦秸秆表层结构的变化, 之后将预处理的小麦秸秆与猪粪按照 2:1, 1:1, 1:2 比例(质量比)进行混合发酵, 测定小麦秸秆与猪粪不同配比下混合厌氧发酵过程中产气量、pH、碱度和挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFA)的变化。【结果】经 NaOH 单独预处理或其与超声波联合预处理后, 小麦秸秆表面结构均受到了明显破坏。从发酵开始, 各处理的日产气量均在第 3 天左右达到第 1 次峰值, 在第 8 天左右下降到最低值; 随着水解酸化的进行, 各处理的日产气量又出现第 2 次高峰, 但出现高峰时间差异较大。在 NaOH 单独预处理组或其与超声波联合处理组中, 当小麦秸秆与猪粪按照 2:1, 1:1 比例混合时, 随 NaOH 含量的增加, 累积产气量均呈增大趋势; 当小麦秸秆与猪粪按照 1:2 比例混合时, NaOH 单独预处理组中 CK 组累积产气量最大, 而联合预处理组中 3%+ 处理累积产气量最大。预处理小麦秸秆与猪粪混合厌氧发酵效果依赖于两者混合比例。在整个发酵过程中, 当小麦秸秆与猪粪配比分别为 2:1, 1:1 和 1:2 时, NaOH 单独预处理的 pH 分别为 5.6~7.7, 5.6~7.6, 5.7~7.7, NaOH 与超声波联合预处理的 pH 分别为 5.7~7.9, 5.6~7.6, 5.7~7.7, 可见 NaOH 单独预处理及其与超声波联合预处理的 pH 并无明显差异。当小麦秸秆与猪粪按照 2:1 比例混合时, 碱度增加速率最快, 并在整个发酵期内总体较高, 其次是 1:1 配比组, 1:2 配比组最低。在发酵过程前期 VFA 质量浓度变动幅度较大, 发酵后期 VFA 质量浓度变动幅度较小。总体上各预处理小麦秸秆与猪粪配比为 1:1 时的 VFA 质量浓度与 1:2 配比组接近, 但是高于 2:1 配比组。超声单独预处理可提升产气效果, 但相比 NaOH 单独处理, 超声与 NaOH 联合预处理并不具有增强产气效果的协同作用。【结论】经 6% NaOH 预处理后小麦秸秆与猪粪按照 2:1 比例混合后, 可获得良好的产气效果。

【关键词】 沼气; 小麦秸秆; 混合预处理; 猪粪; 厌氧发酵

【中图分类号】 S216.4

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2019)09-0044-11

Anaerobic co-digestion characteristics of pig manure and pretreated wheat straw with ultrasonic and NaOH

ZHAO Nan^{1,2}, XUE Shengrong^{1,2}, YANG Gaihe^{1,2}, WANG Xiaojiao^{1,2}

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

2 Research Center of Agricultural Engineering and Technology of Shaanxi Province, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】 The effects of NaOH pretreatment and its combination with ultrasound on anae-

【收稿日期】 2018-08-02

【基金项目】 西北农林科技大学青年英才培育计划资助项目; 国家自然科学基金项目(51508467); 中国博士后科学基金项目(2016T90950, 2015M582708); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2016JQ4007)

【作者简介】 赵楠(1994—), 女, 陕西蒲城人, 在读硕士, 主要从事生物质能和循环农业技术研究。

E-mail: zhaonan940108@163.com

【通信作者】 杨改河(1957—), 男, 陕西耀县人, 教授, 博士生导师, 主要从事生态农业与循环农业技术研究。

E-mail: ygh@nwsuaf.edu.cn

robic co-digestion performance of wheat straw and pig manure were studied. 【Method】 Pretreatments with 0%, 3%, and 6% NaOH (CK, 3% and 6%) and its combination with 15 min 250 W ultrasonic pretreatment (CK+, 3%+ and 6%+) were conducted for wheat straw before the fermentation with pig manure at mass ratios of 2 : 1, 1 : 1 and 1 : 2 was carried out. The changes in anaerobic fermentation characteristics including biogas production, pH, alkaline and volatile fatty acids (VFA) were determined. 【Result】 The surface structure of wheat straw was obviously damaged by NaOH pretreatment alone or combined with ultrasonic pretreatment. At the beginning of fermentation, daily biogas productions of all treatments reached the first peak around day 3, and dropped to the lowest value around day 8. With hydrolytic acidification, daily biogas productions showed the second peak at different times. In the NaOH pretreatment or ultrasound combined with NaOH pretreatment groups, when wheat straw was mixed with pig manure at ratios of 2 : 1 and 1 : 1, the cumulative gas production increased with the increase of NaOH content. When wheat straw was mixed with pig manure at the ratio of 1 : 2, CK group had the largest cumulative gas production in NaOH pretreatment alone groups, while 3%+ treatment had the largest cumulative gas production in the combined pretreatment groups. The anaerobic fermentation efficiency of pretreated wheat straw and pig manure depended on mixture ratio. When the ratios of wheat straw to pig dung were 2 : 1, 1 : 1 and 1 : 2, the pH values of NaOH pretreatment alone were 5.6—7.7, 5.6—7.6, and 5.7—7.7, and those of NaOH pretreatment combined with ultrasound pretreatment were 5.7—7.9, 5.6—7.6, and 5.7—7.7. There was no significant difference in pH values. When the wheat straw to pig manure ratio was 2 : 1, the alkaline increase rate was the fastest and remained high during the whole fermentation period, followed by 1 : 1 groups and 1 : 2 groups. In the early stage of fermentation, VFA mass concentration fluctuated greatly, while it changed slightly in the later stage. Overall, VFA of pretreated wheat straw with pig manure at the ratio of 1 : 1 was close to that of the 1 : 2 groups, both were higher than that of the 2 : 1 groups. Ultrasonic treatment alone can improve gas production effect, and ultrasonic treatment combined with NaOH did not show synergistic effect on gas production. 【Conclusion】 The wheat straw after pretreatment with 6% NaOH mixed with pig manure at the ratio of 2 : 1 could achieve good anaerobic co-digestion performance.

Key words: methane; wheat straw; pretreatment; pig manure; anaerobic digestion

我国是一个农业大国, 全年粮食种植面积 11 222 万 hm^2 , 其中小麦种植面积 2 399 万 hm^2 , 成为世界上秸秆资源最丰富的国家之一^[1]。秸秆的碳素含量很高, 一般 C/N 在 50 : 1 以上, 主要由纤维素、半纤维素、木质素和植物蜡质等化合物组成, 正常条件下不容易消化分解, 厌氧分解慢, 产气周期长^[2]。研究表明, 预处理能够打破秸秆的结构生态, 增加微生物以及微生物分解的酶类物质与纤维接触的比表面积, 提高水解速率, 促进发酵进程^[3]。宋籽霖等^[4]对秸秆进行预处理后发现, 厌氧发酵的产气速率、累积产气量和甲烷含量都有明显的增加。预处理方法中, NaOH 预处理使用较为普遍, 且有很好的效果^[5], 但 NaOH 预处理在提高甲烷产量的同时, 高浓度 NaOH 会腐蚀设备且会造成二次污染, 增加了处理成本。超声波作为一种物理预处理, 是一种清洁有效的预处理方法。兰艳艳^[6]、邹书珍等^[7]研究均表明, 超声波预处理能提高秸秆发酵的

累积产气量和产气效率。而将 NaOH 与超声波联合预处理作物秸秆, 能否在提高产气效果的同时减小 NaOH 的用量, 此方面的研究则鲜有报道。

除对秸秆预处理外, 多物料混合发酵也是提高发酵效率的有效方式。大量研究表明, 秸秆与牛粪^[8]、猪粪^[9]、餐厨垃圾^[10]等原料混合后, 均表现出提高甲烷产量的协同效应, 总体产气效率显著高于单一发酵。由于预处理与混合发酵对促进生物物质产气率都有积极的促进作用, 而两者联合应用是否具有更好的效果, 这方面研究也较少。付嘉琦等^[5]通过碱预处理稻秆与猪粪混合厌氧发酵, 累积甲烷产量达到了 340.95 mL/g, 高于单一原料发酵以及未处理稻草与猪粪混合发酵的甲烷产量。周莎^[11]用醋酸对小麦秸秆预处理后与粪便混合发酵, 发现混合发酵过程中的 pH 值更加稳定, 挥发性脂肪酸 (volatile fatty acids, VFA) 与氨态氮的比值远低于单独发酵组。Hassan 等^[12]将 NaOH 预处理的玉米

秸秆与鹅粪按照 3 : 2, 2 : 3, 1 : 4 体积比混合发酵, 甲烷产量较对照分别提高了 86. 1%, 92. 1% 和 83. 1%。

NaOH 浓度会影响秸秆预处理效果。王小韦^[13]发现, 随 NaOH 浓度的增大, 能够有效增加小麦秸秆中可溶组分进入水相中的速率, 并在 4% NaOH 处理下获得最大值。在稻秸和蓝藻混合厌氧发酵产沼气研究中, 吴强等^[14]、刘爱民等^[15]均采用 6% NaOH 对稻秸进行预处理, 但其产气效果差异大, 主要原因在于稻秸和蓝藻混合配比不同。目前此方面研究未突出预处理的作用, 或者未突出发酵原料混合配比的影响, 即对预处理强度与发酵原料混合配比间的交互作用未进行过多关注; 而优化两者交互作用, 可能是保证高产气率, 同时降低预处理强度以节省能源或资源投入的有效方法。因此, 本试验研究了 3 种含量的 NaOH 单独预处理及其联合 15 min 超声预处理对小麦秸秆的效果, 在此基础上分析了预处理小麦秸秆与猪粪不同配比下的混合厌氧发酵效果, 旨在明确 NaOH 处理和超声处理是否存在协同作用, 以及预处理与发酵原料混合配比

间的交互作用, 进而为小麦秸秆预处理以及多物料发酵技术研究提供理论和技术依据。

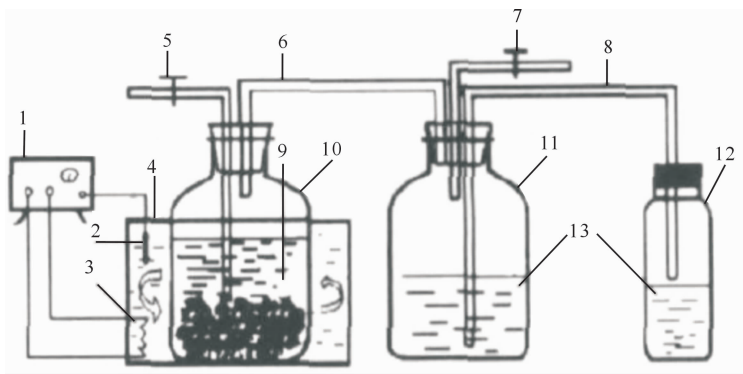
1 材料与方法

1.1 发酵原材料

发酵的原料为小麦秸秆、猪粪、沼液, 均取自陕西杨凌西北农林科技大学周边的农户家和养殖场。接种物是用鲜猪粪与沼液混合在室温密闭驯化 7 d 得到的。

1.2 试验装置

试验装置为陕西省循环农业工程技术研究中心实验室自行设置的可控恒温厌氧发酵装置^[16](图 1)。该装置主要由温控、发酵、集气 3 部分构成, 各装置间用玻璃管和橡胶管连接。采用 1 L 抽滤瓶作为发酵瓶, 集气装置由 1 000 mL 的三角瓶和 1 000 mL 的量筒连接而成。将准备好的发酵装置放置于水槽内, 用 1 000 W 地热丝水浴加热, 智能温度控制仪(PC-1000)和继电器控制显示发酵温度, 温度波动范围为±1℃。



1. 控温箱; 2. 控温传感器; 3. 温度加热丝; 4. 恒温水槽; 5. 取样口; 6. 导气管; 7. 排气口; 8. 导水管; 9. 发酵基质; 10. 发酵瓶; 11. 集气瓶; 12. 集水瓶; 13. 水

1. Temperature controlling box; 2. Temperature sensor; 3. Strip heater; 4. Thermostatic water tank; 5. Taking sampling; 6. Airway tube; 7. Air outlet; 8. Water pipe; 9. Substrate; 10. AD reactor; 11. Biogas collecting bottle; 12. Water collecting bottle; 13. Water

图 1 可控恒温厌氧发酵装置^[16]

Fig. 1 Anaerobic fermentation device with controlled constant temperature^[16]

1.3 试验设计

预处理前将风干的小麦秸秆剪碎至长度 2~3 cm 的小段后置于塑料小桶中, 预处理分为 0%, 3%, 6% NaOH 单独处理及 0%, 3%, 6% NaOH 联合超声波(KH-250B 型超声波清洗器(250 W))处理(以下简称联合预处理), 预处理过程中小麦秸秆密封置于塑料桶内, 每天对各桶内的小麦秸秆手动搅拌 5 min, 预处理时间为 5 d。预处理完成后, 用

扫描电镜(JSM-6360LV, 日本电子株式会社)观察小麦秸秆表层结构的变化。将不同的预处理小麦秸秆与猪粪按照 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 比例(质量比, 下同)混合进行发酵 80 d, 每个比例设置 3 个重复, 具体试验设计如表 1 所示。发酵液总量为 600 mL, 干物质浓度为 8%, 发酵温度为 35℃。

1.4 测定项目及方法

发酵过程中, 每天采用排水法定时测量产气量;

每 5 d 为 1 个周期,取样测定挥发性脂肪酸(volatile fatty acids,VFA)、碱度、pH,取样时从出样口取出,保证整个过程不和空气接触。

日产气量和累积产气量:日产气量采用排水法测定,每天 19:00 定时测定水的体积。累积产气量

为每日产气量总和。
VFA 质量浓度采用比色法测定^[17];碱度采用甲酚绿-甲基红指示剂滴定法测定^[18];pH 值采用 pHs-3CT 型智能 pH 计测定。

表 1 预处理小麦秸秆与猪粪配比的试验设计
Table 1 Experiment design of straw and pig manure under treatments

处理 Treatment	预处理 Ptreatment		<i>m</i> (小麦秸秆): <i>m</i> (猪粪) <i>m</i> (Straw): <i>m</i> (pig manure)
	方法 Method	编号 Code	
CK 2:1	0% NaOH	CK	2:1
CK 1:1			1:1
CK 1:2			1:2
CK+2:1			2:1
CK+1:1	0% NaOH+超声波处理 15 min 0% NaOH+15 min ultrasonic	CK+	1:1
CK+1:2			1:2
3% 2:1	3% NaOH	3%	2:1
3% 1:1			1:1
3% 1:2			1:2
3%+2:1			2:1
3%+1:1	3% NaOH+超声波处理 15 min 3% NaOH+15 min ultrasonic	3%+	1:1
3%+1:2			1:2
6% 2:1	6% NaOH	6%	2:1
6% 1:1			1:1
6% 1:2			1:2
6%+2:1			2:1
6%+1:1	6% NaOH+超声波处理 15 min 6% NaOH+15 min ultrasonic	6%+	1:1
6%+1:2			1:2

2 结果与分析

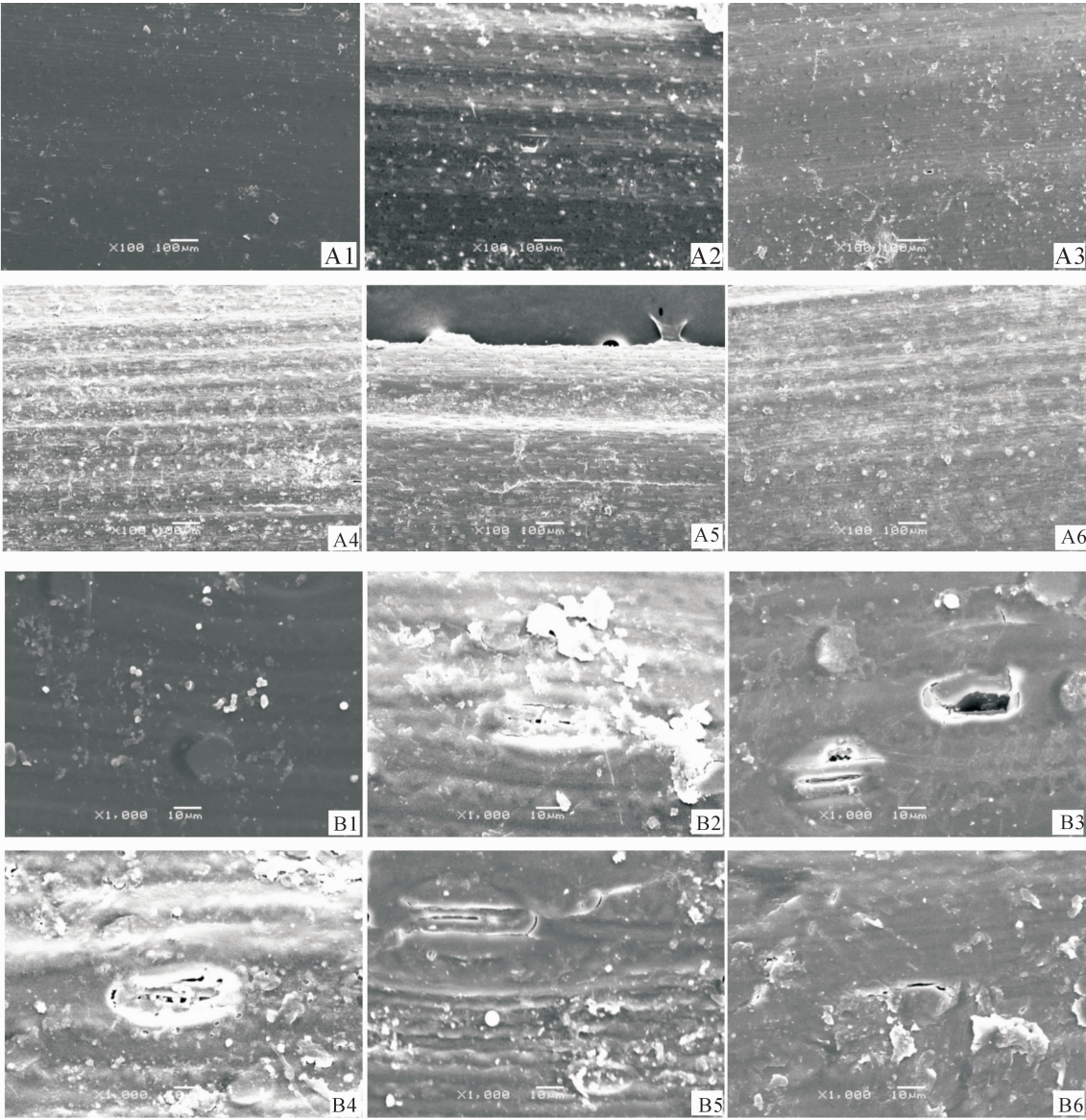
2.1 不同预处理对小麦秸秆表层结构的影响

从图 2 可以看出,在 100 倍扫描电镜下,CK 小麦秸秆表层光滑、纹理缜密,而经过 NaOH 单独预处理或 NaOH 与超声波联合预处理的小麦秸秆表层较为粗糙。在 1 000 倍扫描电镜下,CK 处理的小麦秸秆表层光滑、没有破损,而经过 NaOH 单独预处理或 NaOH 与超声波联合预处理的小麦秸秆表层表现出不同程度的破损,孔洞大小不一。在同一含量 NaOH 下,附加超声处理的小麦秸秆表层出现的孔洞明显比 NaOH 单独预处理多;随着 NaOH 含量的升高,小麦秸秆表层出现的孔洞直径逐渐增大。

2.2 不同预处理对小麦秸秆与猪粪配比混合发酵效果的影响

2.2.1 日产气量的动态变化 图 3 显示,从发酵开始,各处理的日产气量均在第 3 天左右达到第 1 次峰值,在第 8 天左右下降到最低值;随着水解酸化的进行,各处理的日产气量又出现第 2 次高峰,但出现高峰时间差异较大。CK 和 CK+处理下,小麦秸秆

与猪粪按照 2:1,1:1,1:2 比例混合发酵处理日产气量达到第 2 次峰值的时间依次是 32,22,20 d 和 19,19,21 d。可知当小麦秸秆与猪粪按照 2:1 和 1:1 比例混合时,CK+达到第 2 次峰值的时间早于 CK;当按照 1:2 比例混合时,CK+与 CK 处理达到第 2 次峰值的时间基本相同。3%和 3%+处理下,小麦秸秆与猪粪按照 2:1,1:1,1:2 比例混合发酵处理日产气量达到第 2 次高峰的时间依次是 24,28,29 d 和 19,28,30 d,可知联合预处理缩短了 2:1 配比组的发酵进程,但对其余配比组无明显影响。6%和 6%+处理下,小麦秸秆与猪粪按照 2:1,1:1,1:2 比例混合发酵处理日产气量出现第 2 次高峰的时间依次为 18,31,30 d 和 23,22,30 d,可知联合预处理会明显缩短 1:1 配比组的发酵进程。可见联合预处理对发酵进程的影响明显依赖于原料配比,而随 NaOH 含量的增加,单独 NaOH 预处理组也仅在 2:1 配比下使产气高峰提前;与 CK 和 CK+相比,NaOH 单独预处理或与超声波联合预处理组在 1:1 和 1:2 配比下均延迟了产气高峰的出现,但前者产气高峰值显著高于后者。



A1—A6(100×)和 B1—B6(1 000×). 分别为 0% NaOH,3% NaOH,6% NaOH 以及 0% NaOH+超声预处理 15 min,
3% NaOH+超声预处理 15 min,6% NaOH+超声预处理 15 min
A1—A6(100×)和 B1—B6(1 000×). 0% NaOH, 3% NaOH,6% NaOH,0% NaOH+15 min ultrasonic,
3% NaOH+15 min ultrasonic,6% NaOH+15 min ultrasonic

图 2 不同预处理小麦秸秆表层结构的扫描电镜观察结果

Fig. 2 Images of wheat straw surface structure examined by scanning electron microscopy

2.2.2 累积产气量的变化 如图 4 所示,在 NaOH 单独预处理组或与超声波联合处理组中,当小麦秸秆与猪粪按照 2 : 1,1 : 1 比例混合时,随 NaOH 含量的增加,累积产气量均呈增大趋势;当小麦秸秆与猪粪按照 1 : 2 比例混合时,NaOH 单独预处理组中 CK 组累积产气量最大,而联合预处理组中 3%+处理累积产气量最大。当小麦秸秆与猪粪按照 2 : 1 比例混合时,CK+处理累积产气量(10 384 mL)显著高于 CK(8 101 mL),表明超声波预处理对猪粪与小麦秸秆混合发酵效果有促进作用;当小麦秸秆

与猪粪按照 1 : 1 比例混合时,CK+处理累积产气量仅较 CK 提高了 3.7%;当小麦秸秆与猪粪按照 1 : 2 比例混合时,CK+累积产气量反而低于 CK。当小麦秸秆与猪粪按照 2 : 1 比例混合时,3%+处理累积产气量较 3%处理提高了 2.0%,6%+处理累积产气量较 6%处理提高了 4.2%;当小麦秸秆与猪粪按照 1 : 1 和 1 : 2 比例混合时,3%+处理累积产气量低于 3%处理,同时 6%+处理累积产气量也低于 6%处理。6%和 6%+处理小麦秸秆与猪粪按照 2 : 1 比例混合时累积产气量均达到最大值,分别

为 15 179 和 15 811 mL,较相应对照分别提高了 87.4%和52.3%。

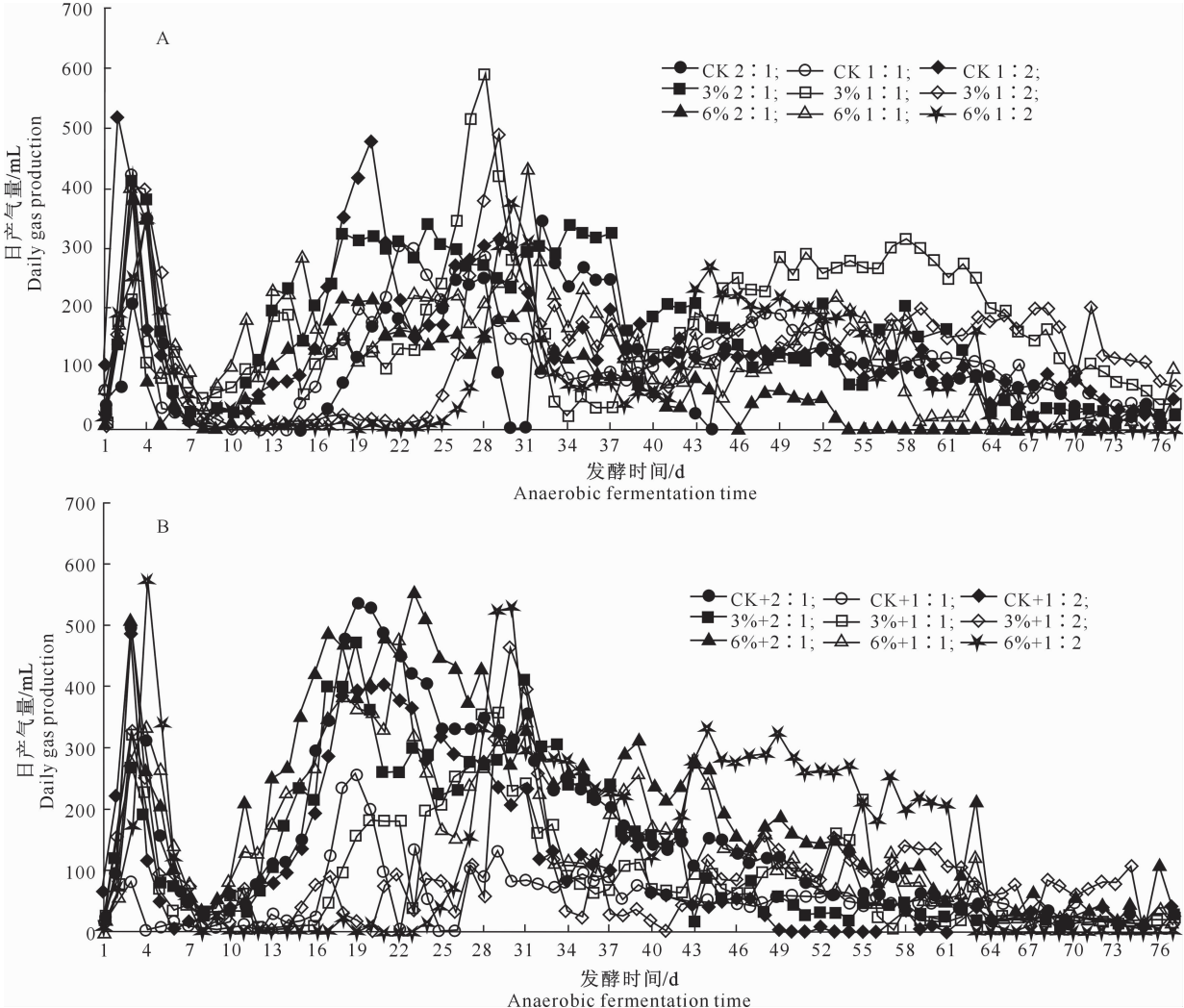


图 3 不同预处理对小麦秸秆与猪粪配比混合发酵日产气量的影响

Fig. 3 Changes of daily gas production under different treatments

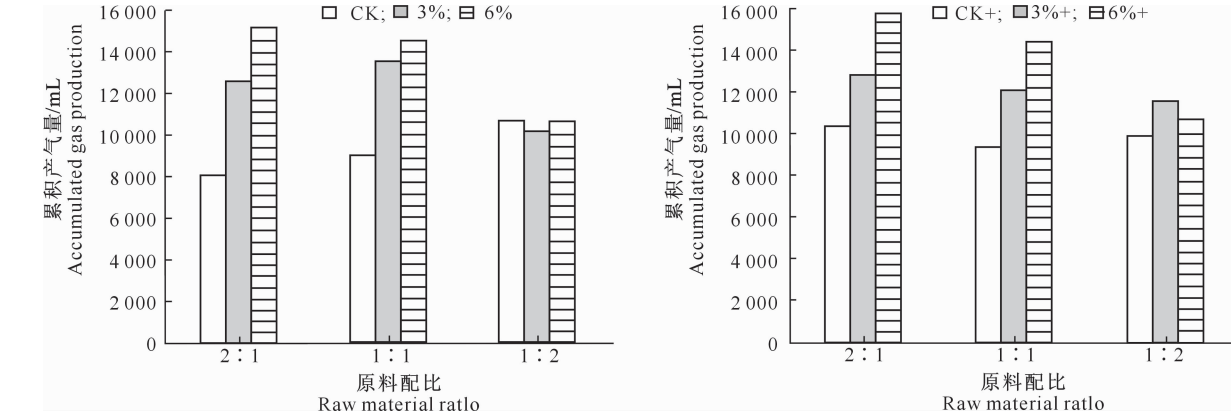


图 4 不同预处理对小麦秸秆与猪粪配比混合发酵累积产气量的影响

Fig. 4 Change of accumulated gas production under different treatments

2.2.2.3 pH、碱度和 VFA 的动态变化 图 5 显示,随着发酵时间的推移,pH 呈逐渐升高的趋势。在整个发酵过程中,当小麦秸秆与猪粪配比如分别为

2:1,1:1 和 1:2 时,NaOH 单独预处理的 pH 分别为 5.6~7.7,5.6~7.6,5.7~7.7,NaOH 与超声波联合预处理的 pH 分别为 5.7~7.9,5.6~7.6,

5.7~7.7,可见 NaOH 单独预处理及其与超声波联合预处理的 pH 并无明显差异。大体来看,小麦秸

秆与猪粪按照 1 : 2 比例混合时的 pH 值低于其余 2 个配比。

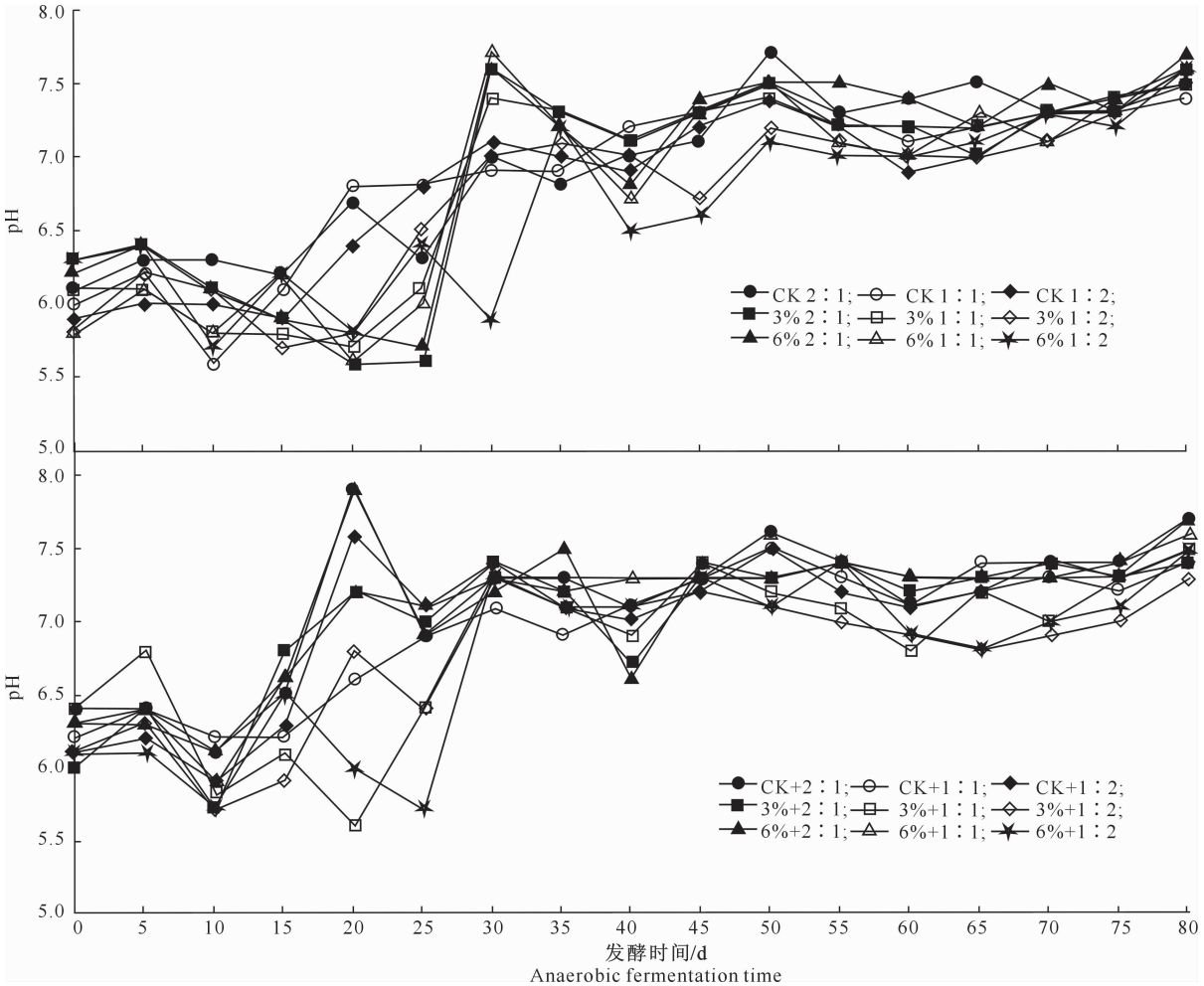


图 5 不同预处理小麦秸秆与猪粪配比混合发酵过程中 pH 值的动态变化

Fig. 5 Dynamic change of pH value under different treatments

图 6 显示,不同预处理碱度在发酵的前期均有不同程度的增加,变动幅度较大,在发酵后期变动幅度较小,基本趋于平缓。不论是 NaOH 单独预处理还是其与超声波联合预处理,总体上 NaOH 含量高时,发酵体系中碱度较高,当 NaOH 含量为 6% 时,碱度达到 6.2 mg/L,但这种规律在整个发酵周期不同配比间并不总是一致。当小麦秸秆与猪粪按照 2 : 1 比例混合时,碱度增加速率最快,并在整个发酵期内总体较高,其次是 1 : 1 配比组,1 : 2 配比组最低。

图 7 显示,VFA 质量浓度在发酵过程前期变动幅度较大,发酵后期 VFA 质量浓度变动幅度较小。发酵前期,所有处理组 VFA 质量浓度在 5 和 15 d 均出现高峰,且表现为 NaOH 处理组 VFA 质量浓度高于 CK 组。CK 处理下,小麦秸秆与猪粪不同配比组的 VFA 质量浓度在 15 d 后总体呈下降趋势;

而 3% 和 6% 处理下,小麦秸秆与猪粪不同配比组的 VFA 质量浓度均在 25 d 出现高峰(除 6% 1 : 1 处理外),之后呈下降趋势。在发酵前 40 d,NaOH 含量的影响比较明显,6% 处理小麦秸秆与猪粪不同配比组的 VFA 质量浓度均高于 3% 处理,CK 各配比组最低;在发酵后 40 d,各处理 VFA 质量浓度变化无明显规律。可见经过预处理后提高了小麦秸秆的降解,且在 6% 处理下降解更彻底,导致 VFA 质量浓度较高。联合预处理 VFA 质量浓度无明显增加,可知超声波辅助处理并未明显增加混合体系原料的降解程度。总体上各预处理 1 : 1 和 1 : 2 配比组的 VFA 质量浓度接近,最高 VFA 质量浓度在 25.11~31.35 mg/L,2 : 1 配比组最高 VFA 质量浓度在 23.12~28.45 mg/L,可见 1 : 1 与 1 : 2 配比组的 VFA 质量浓度高于 2 : 1 配比组。

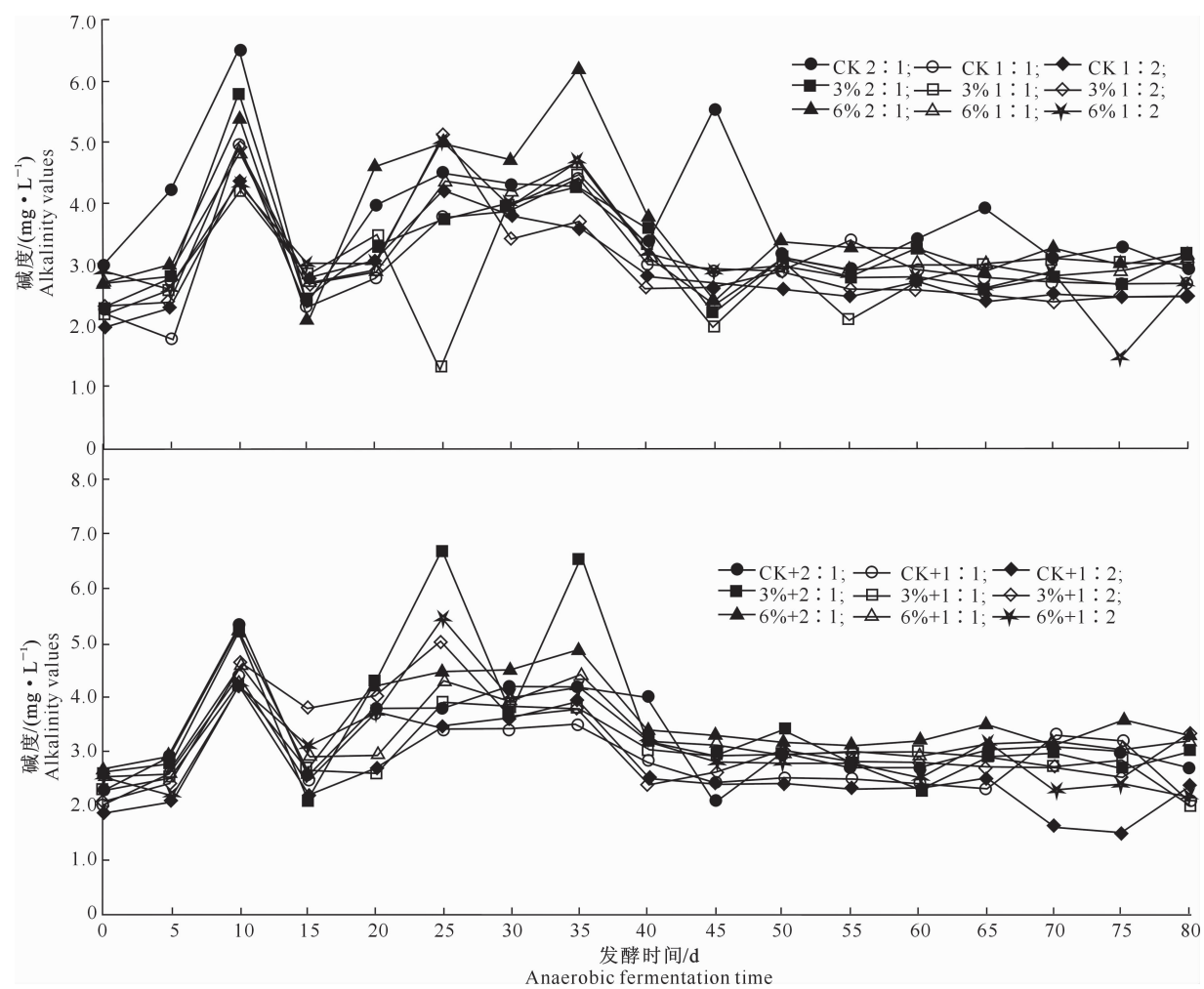


图6 不同预处理小麦秸秆与猪粪配比混合发酵过程中碱度的动态变化
Fig. 6 Dynamic changes in alkalinity values under different treatments

3 讨论

3.1 小麦秸秆表层结构对不同预处理的反应规律

研究表明,NaOH 处理能够有效提高秸秆中木质纤维素的降解效率,原因是 NaOH 处理能够在一定程度上改变原料的化学特性、物理结构和基本分子构架^[19]。NaOH 处理使得作物秸秆单位面积上的孔洞数增加,有效改变了秸秆表面木质素的结构,打断了木质素、纤维素和半纤维素紧密连接的酯键,同时木质素也被进一步移除^[20-22]。本研究发现,未进行预处理的小麦秸秆表面光滑、结构连续,呈现严格的排序。冯磊等^[23]发现,超声波预处理能够改变秸秆内部结构,其空化作用能够对纤维素的结构产生一定的破坏作用,便于微生物的利用,有利于提高秸秆厌氧发酵的进程,从而提高秸秆发酵的产气量和产气率,同时还能缩短产气时间。本试验结果表明,NaOH 单独预处理的小麦秸秆表层出现破损,且随着 NaOH 含量的升高,小麦秸秆表层出现的孔洞

直径逐渐增大;经过超声波和 NaOH 联合预处理的小麦秸秆表层表现出不同程度的破损,孔洞大小不一,小麦秸秆表层出现的孔洞明显比 NaOH 单独预处理的多。

3.2 不同预处理对小麦秸秆与猪粪混合发酵产气的影响

本试验结果表明,预处理后的小麦秸秆与猪粪混合发酵较不处理小麦秸秆发酵有明显的产气优势。从发酵开始,各处理的日产气量均在第 3 天达到第 1 次峰值,在第 8 天又都下降到最低值,随着水解酸化的进行,供产甲烷菌利用的小分子营养物质增多,产气量逐渐回升。预处理对产气高峰出现时间及发酵进程的影响明显依赖于发酵原料的配比,当小麦秸秆与猪粪按照 2:1 比例混合时,NaOH 单独预处理使产气高峰提前,这可能是因为预处理过程分解了小麦秸秆中部分大分子物质,加快了酸化进程,进而为甲烷菌的生长繁殖创造了良好条件;但与 CK 和 CK+相比,NaOH 单独预处理或与超声波

联合预处理延迟了小麦秸秆与猪粪配比为 1 : 1 和 1 : 2 时的产气高峰,这可能是由于这 2 个配比下秸秆占比降低,猪粪占比增加,猪粪发酵容易酸化,很快被微生物分解,而秸秆中的纤维素还没有被利用,产甲烷菌的数目远远小于不产甲烷菌的数目,不产甲烷菌类产生的 VFA 不能及时得到利用,导致发酵体系中的酸富集,进而出现酸抑制,这与张鸣等^[24]的研究结果相一致。在发酵过程中,小麦秸秆与猪粪配比为 1 : 1 和 1 : 2 时 VFA 质量浓度高于

2 : 1 配比组,预处理组 VFA 质量浓度高于未处理组,进一步论证了以上产气差异的原因。未预处理时,小麦秸秆与猪粪配比为 1 : 2 时累积产气量最高;而预处理后,小麦秸秆与猪粪配比为 2 : 1 时累积产气量最高,且相对于该配比下的未预处理组显著提升。这说明秸秆预处理与原料配比对产气效果影响存在交互作用,而显然这种交互作用对优化秸秆与猪粪发酵过程中 VFA 积累与转化,进而影响产甲烷效率有重要影响。

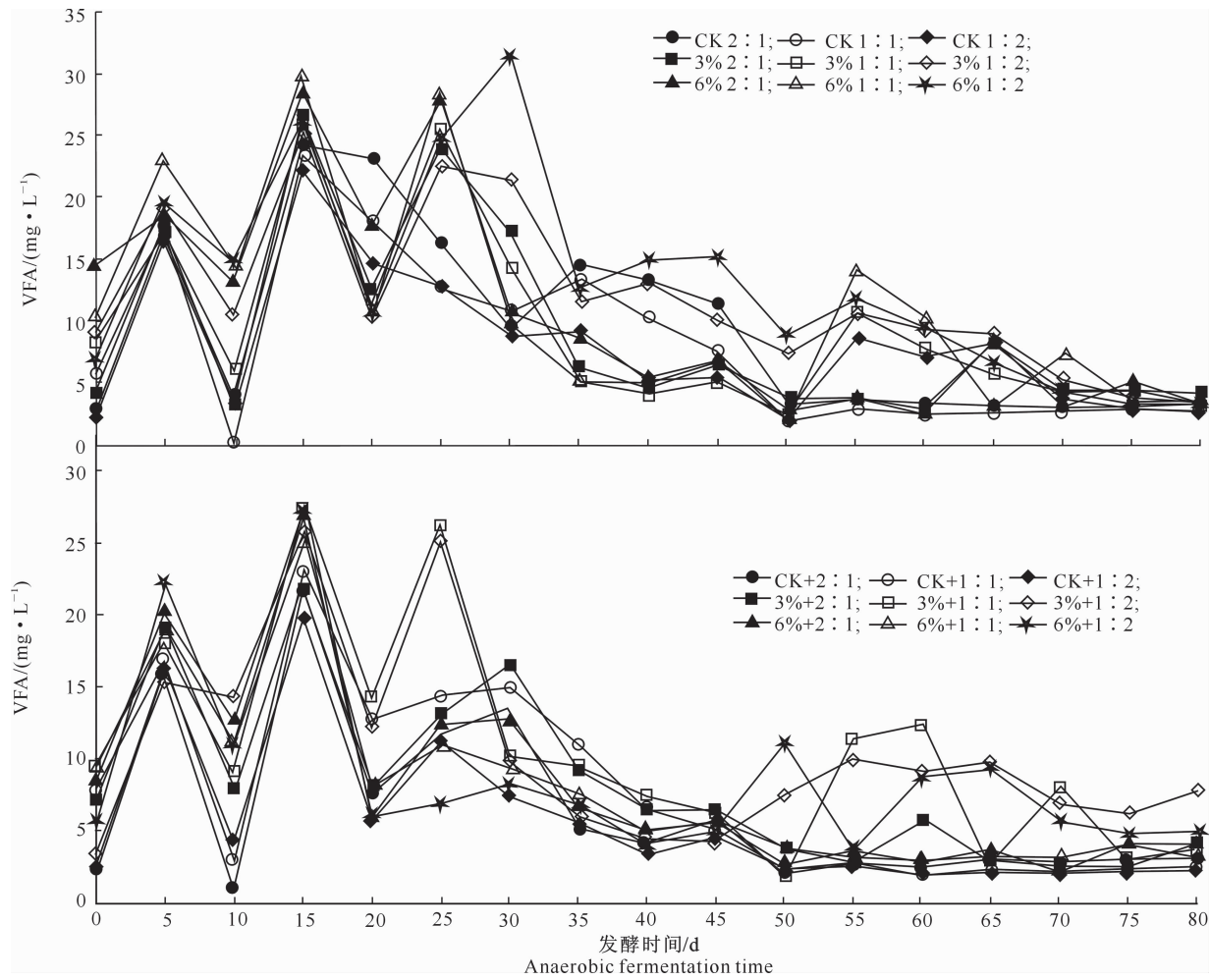


图 7 不同预处理小麦秸秆与猪粪配比混合发酵过程中 VFA 质量浓度的动态变化

Fig. 7 Dynamic change of VFA content under different treatments

3.3 不同预处理发酵产气过程中 pH、碱度和 VFA 的变化

本研究中,在整个发酵期间,各处理的 pH 为 5.6~7.9,未出现明显差异。产甲烷菌的最适生长 pH 值为 6.8~7.8^[25]。本研究中,由于在发酵初期酸碱环境不能满足产甲烷菌生长繁殖,导致产气量低,一直到第 5 天左右 pH 值呈上升趋势,表明厌氧发酵经历了短暂的酸化水解阶段后,pH 值迅速回升^[4],伴随着第 1 次产气高峰出现之后 pH 值呈现

波动性变化;第 2 次产气高峰后 pH 值变化趋于平缓。总体来看,由于猪粪含量高的处理在中温发酵中酸化强烈,小麦秸秆与猪粪配比为 1 : 2 处理的 pH 低于其余 2 个配比组。

在厌氧发酵过程中,系统碱度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,认为碱度是衡量发酵体系缓冲能力的尺度^[9,26]。碱度越高,发酵液的缓冲能力越强^[18]。本试验结果表明,碱度在发酵初期和结束时都保持在 2.0~3.5

mg/L,随着发酵的进行呈现一定的波动性。小麦秸秆预处理后明显提高了发酵系统的碱度,其中6%处理下各配比组的碱度最高,这可能归于预处理体系中NaOH的引入对碱度的提升起到作用。小麦秸秆与猪粪配比为2:1时碱度最高,可见在该配比下,发酵系统的缓冲能力强,其厌氧发酵产气也比较稳定。

在厌氧发酵过程中,VFA是生物代谢的重要中间产物,甲烷菌主要利用VFA形成甲烷^[27]。本研究中,各处理VFA质量浓度均在发酵第5天达到第1次高峰,过量的VFA累积导致了发酵液中pH值降低,使甲烷菌生长受到抑制;之后随着发酵的进行,VFA被逐渐消耗,pH值缓慢升高,产气量也增加。经预处理小麦秸秆与猪粪混合后VFA质量浓度提升,且大多处理会在25d左右再次出现VFA高峰,主要原因是经预处理后小麦秸秆降解更彻底。小麦秸秆与猪粪配比为1:1和1:2时VFA质量浓度高于2:1配比组,这可能是由于前2个配比体系缓冲能力弱,体系发生酸化抑制,对产甲烷菌繁殖产生一定程度抑制,进而导致VFA利用率低,产气效果弱于2:1配比组。

4 结 论

1)经NaOH单独预处理或其与超声波联合预处理后,小麦秸秆表面结构均受到了明显破坏。

2)与未预处理的小麦秸秆相比,预处理小麦秸秆与猪粪按照2:1和1:1配比时均可明显提高累积产气量,但在1:2配比下提升效果不明显,可知预处理小麦秸秆与猪粪混合厌氧发酵效果依赖于两者混合比例。

3)超声波单独预处理(CK+)可提升产气效果,但与NaOH单独预处理相比,超声与NaOH联合预处理并不具有增强产气效果的协同作用。

4)将6%NaOH预处理小麦秸秆与猪粪按照2:1比例混合后发酵,可获得良好的产气效果,相比未预处理小麦秸秆与猪粪按照相同比例混合,累计产气量提高了87.4%。

[参考文献]

- [1] 国家统计局. 中华人民共和国2017年国民经济和社会发展统计公报[R]. 北京:国家统计局,2018.
National Bureau of Statistics. People's Republic of China 2017 national economic and social development statistical bulletin [R]. Beijing: National Bureau of Statistics, 2018.
- [2] 李荣峰,兰翠玲,马博,等. 沼气发酵原料研究进展[J]. 中国

- 农学通报,2011,27(30):1-5.
- Li R F, Lan C L, Ma B, et al. Research progress on biogas fermentation raw materials [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(30): 1-5.
- [3] 常娟,卢敏,尹清强,等. 秸秆资源预处理研究进展[J]. 中国农学通报,2012,28(11):1-8.
Chang J, Lu M, Yin Q Q, et al. Research progress on straw resource pretreatment [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(11): 1-8.
- [4] 宋籽霖,杨改河,张彤,等. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理对水稻秸秆沼气产量的影响[J]. 农业工程技术(新能源产业),2012,28(19):207-213.
Song Z L, Yang G H, Zhang T, et al. The effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatment on the biogas production of rice straw [J]. Agricultural Engineering Technology (New Energy Industry), 2012, 28(19): 207-213.
- [5] 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 J Q, Xia S, Chen X P, 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.
- [6] 兰艳艳. 超声波预处理对秸秆厌氧发酵产沼气的影响[J]. 建筑工程技术与设计,2015(16):1910.
Lan Y Y. Effect of ultrasonic pretreatment on biogas production from straw anaerobic fermentation [J]. Construction Engineering Technology and Design, 2015(16): 1910.
- [7] 邹书珍,康迪. 超声波预处理对牛粪与玉米秸秆混合厌氧发酵特性的影响[J]. 环境科学学报,2018,38(7):2696-2704.
Zou S Z, Kang D. Influence of ultrasonic pretreatment on characterization of anaerobic co-digestion of dairy manure and maize straw [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(7): 2696-2704.
- [8] 魏璐宇,李淑兰,刘刚金,等. 不同配比牛粪与作物秸秆混合发酵的产气潜力研究[J]. 中国沼气,2013,31(3):34-43.
Wei L Y, Li S L, Liu G J, et al. Study on the gas production potential of mixed fermentation of different proportions of cow dung and crop straw [J]. China Biogas, 2013, 31(3): 34-43.
- [9] 楚莉莉,李铁冰,冯永忠,等. 猪粪麦秆不同比例混合厌氧发酵特性试验[J]. 农业机械学报,2011,42(4):100-104.
Chu L L, Li Y B, Feng Y Z, et al. Experiment on anaerobic fermentation characteristics of mixed wheat straw with different proportions of pig manure [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(4): 100-104.
- [10] 常华. 餐厨垃圾厌氧消化特性研究[D]. 西安:西安工程大学,2013.
Chang H. Anaerobic digestion characteristics of kitchen waste [D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2013.
- [11] 周莎. 麦秆醋酸预处理后与粪便混合厌氧发酵协同效应研究[D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学,2016.
Zhou S. Synergistic effect of mixed anaerobic fermentation with feces after acetic acid pretreatment of wheat straw [D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2016.

- [12] Hassan M, Ding W, Umar M, et al. Methane enhancement and asynchronism minimization through co-digestion of goose manure and NaOH solubilized corn stover with waste activated sludge [J]. *Energy*, 2017, 118: 1256-1263.
- [13] 王小韦. 麦秸高浓度厌氧消化的预处理技术研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- Wang X W. Experimental investigation of the straw pre-treatment to enhance its high solid anaerobic digestion [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [14] 吴 强, 王 宁, 李玉成, 等. NaOH 预处理对秸秆与蓝藻混合厌氧发酵产沼气的影 响 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6727-6731.
- Wu Q, Wang N, Li Y C, et al. Anaerobic fermentation of rice straw and blue algae for biogas under NaOH pretreatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11): 6727-6731.
- [15] 刘爱民, 曹圆圆, 刘 宇, 等. 稻秸蓝藻沼气发酵过程中微生物群落结构解析 [J]. *浙江农业科学*, 2017, 58(9): 1644-1649.
- Liu A M, Cao Y Y, Liu Y, et al. Analysis of microbial community structure in rice straw cyanobacteria biogas fermentation process [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2017, 58(9): 1644-1649.
- [16] 王晓娇, 李铁冰, 杨改河, 等. 牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与工艺优化 [J]. *农业机械学报*, 2010, 41(3): 104-108.
- Wang X J, Li Y B, Yang G H, et al. Biogas fermentation characteristics and technology optimization of mixed cow dung, chicken manure and rice straw [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(3): 104-108.
- [17] 楚莉莉, 李铁冰, 冯永忠, 等. 沼液预处理对小麦秸秆厌氧发酵产气特性的影响 [J]. *干旱地区农业研究*, 2011, 29(1): 247-251.
- Chu L L, Li Y B, Feng Y Z, et al. Effect of pretreatment of biogas slurry on gas production characteristics of wheat straw anaerobic fermentation [J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2011, 29(1): 247-251.
- [18] 邢 杰, 尹冬雪, 翟宁宁, 等. 羊粪与麦秆不同配比中温厌氧发酵特性 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(3): 593-599.
- Xing J, Yin D X, Zhai N N, et al. Characteristics of warm anaerobic fermentation in different proportions of sheep dung and wheat straw [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 593-599.
- [19] Tian M, Liu X, Li S, et al. Biogas production characteristics of solid-state anaerobic co-digestion of banana stalks and manure [J]. *T Chin Soc Agri Eng*, 2013, 29: 177-184.
- [20] Mohsen Ghasemian, Hamid Zilouei, Ahmad Asadinezhad. Enhanced biogas and biohydrogen production from cotton plant wastes using alkaline pretreatment [J]. *Energy Fuels*, 2016, 30: 10484-10493.
- [21] Karimi K, Shafiei M, Kumar R. Progress in physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Biofuel Technologies*, 2013: 53-96.
- [22] Salehian P, Karimi K, Zilouei H, et al. Improvement of biogas production from pine wood by alkali pretreatment [J]. *Fuel*, 2013, 106: 484-489.
- [23] 冯 磊, 陈 岩, 李润东. 超声波预处理对秸秆发酵的影响 [J]. *可再生能源*, 2013(1): 66-70.
- Feng L, Chen Y, Li R D. The effect of ultrasonic pretreatment on the fermentation of straw [J]. *Renewable Energy Resources*, 2013(1): 66-70.
- [24] 张 鸣, 高天鹏, 常国华, 等. 猪粪和羊粪与麦秆不同配比中温厌氧发酵研究 [J]. *环境工程学报*, 2010, 4(9): 2131-2134.
- Zhang M, Gao T P, Chang G H, et al. Study on the medium temperature anaerobic fermentation of pig manure and sheep dung and wheat straw in medium temperature anaerobic fermentation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(9): 2131-2134.
- [25] 李 杰, 李文哲, 许洪伟, 等. 牛粪湿法厌氧消化规律及载体影响的研究 [J]. *农业工程学报*, 2007, 23(3): 186-191.
- Li J, Li W Z, Xu H W, et al. Study on the law of anaerobic digestion of cow dung and the effect of carrier [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23(3): 186-191.
- [26] 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: 34-35.
- Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences. Biogas fermentation routine analysis [M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1984: 34-35.
- [27] 张洪宾, 谷 洁, 孙 薇, 等. 不同原料配比对厌氧发酵过程中产气量 VFA 和脱氢酶活性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 422-427.
- Zhang H B, Gu J, Sun W, et al. Effects of different raw material ratios on the activity of VFA and dehydrogenase during anaerobic fermentation [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 422-427.