

磷酸预处理对芦苇秸秆与牛粪混合厌氧发酵的影响

柴 阳, 田永兰, 郝 和, 江 伟, 熊元武, 张化永*

(华北电力大学工程生态学与非线性科学研究中心, 北京 102206)

摘要:为研究酸预处理对芦苇秸秆-牛粪混合厌氧发酵的影响,采用6%磷酸对芦苇秸秆进行预处理,并与牛粪混合进行厌氧发酵制沼气实验,同时对酸预处理组和对照组在厌氧发酵过程中产气量、pH、COD以及发酵前后混合原料木质纤维素变化情况进行分析。结果表明,酸预处理提高混合原料发酵的产气量,其总产气量为97.24 mL/g,比对照组的产气量13.69 mL/g高出610.3%;酸预处理组pH更接近中性,表明该系统具有更好的抵御酸化能力和稳定性;酸预处理提高了发酵体系COD的含量,促进发酵原料的降解。研究表明,芦苇秸秆可以作为发酵原料进行再利用,且磷酸预处理可以提高发酵系统缓冲能力和原料利用效率。

关键词:酸预处理;芦苇;木质纤维素;降解;厌氧发酵;生物能源

中图分类号:Q815;S216.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0086-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.020

The effect of acid pretreatment on anaerobic co-digestion performance of Phragmites straw and cow dung

CHAI Yang, TIAN Yong-lan, HAO He, JIANG Wei, XIONG Yuan-wu, ZHANG Hua-yong*

(Research Center for Engineering Ecology and Nonlinear Science, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: In order to study the effects of acid pretreatment on anaerobic fermentation of mixed Phragmites straw and cow dung, the straw is pretreated with 6% phosphoric acid before anaerobic fermentation. The biogas yields, pH value, chemical oxygen demand (COD) variations and component of mixed substrate are determined. The results show that the pretreatment significantly enhances the biogas production. The total biogas yield of pretreated group is 97.24 mL/g, which is 610.3% higher than the control group. The pH value of the pretreatment group is closer to neutral condition, indicating that the pretreatment is benefit to resisting acidification and keeping stable. The higher COD concentration indicates that the pretreatment promotes the biodegradation of feedstock. The potential of using Phragmites straw as substrate for biogas production is pointed out in this study. In addition, H_3PO_4 pretreatment improves the buffering capacity of fermentation system and the utilization of feedstock.

Key words: acid pretreatment; Phragmites; lignocellulose; degradation; anaerobic fermentation; bioenergy

芦苇是湿地中最常见的草本植物,具有良好的污水净化能力,在恢复水体水质,控制藻类数量等方面有积极作用。芦苇适应性强,繁殖速度较快,在修复环境过程中迅速生长^[1-2]。然而,目前很多湿地系统缺乏对水生植物的有效管理,大量芦苇秸秆未经收割或收割后随意堆放,一方面造成了二次污染,另一方面浪费了生物质资源^[3-4]。

厌氧发酵制取沼气是一种有效的废物利用方式。利用沼气发酵技术处理芦苇秸秆,不仅可以产

生清洁能源,而且可以缓解现阶段的能源问题,同时还能减轻植株腐烂和任意堆放对环境造成的危害。秸秆的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素^[5-6],其结构紧密,难被微生物降解,直接用于发酵制沼气有一定困难,故需要对其进行预处理。常见的预处理手段包括物理、化学和生物预处理3种方法。刘庆玉^[7]、谢欣欣等^[8]利用稀硫酸处理农作物秸秆,取得较好的处理效果,产气量明显提高。磷酸也曾被作为预处理酸使用,Nilsson等^[9]利用磷酸处理磨

收稿日期:2016-05-23

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07210-009,2015ZX07203-011,015ZX07204-007);山东省环境瓶颈解析与突破(SDHBPI-ZB-08);国家自然科学基金项目(39560023)

作者简介:柴阳(1990-),男,硕士研究生,研究方向为生态恢复与生物能源,13681258601,ncpeuchaiyang@gmail.com;张化永(1963-),男,博士,教授,研究方向为能源与污染控制生物学,通讯联系人,010-61773250,rcceens@ncepu.edu.cn。

碎的滤纸制取乙醇,可以提高乙醇的产量。Tian^[10]采用 0%、2%、4%、6% 和 8% 的磷酸预处理玉米秸秆,结果表明,6% 磷酸处理下的玉米秸秆和牛粪的混合物具有最佳的产气效果,其累积产气量比对照组高出 56.53%。玉米秸秆的纤维素和半纤维素的质量分数与芦苇秸秆相近,但芦苇秸秆的木质素质量分数明显小于玉米秸秆^[11],而木质素质量分数低的原料更易于降解,更适于厌氧发酵产沼气。

笔者将芦苇秸秆经过 6% 磷酸预处理后用于发酵实验,与未处理秸秆进行对比,通过分析与产气效果密切相关指标,研究酸预处理对发酵过程的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

芦苇取自滕州市七星湖近自然湿地,自然风干,粉碎,过 2 mm 筛,密封保存。牛粪取自北京奶牛中心延庆基地,挑选出明显杂质,存于 -20℃ 冷藏。测定原料基本性质如表 1 所示。

表 1 芦苇和牛粪的基本性质

基本性质	芦苇	牛粪
总固体(TS)/%	93.34 ± 0.11	16.57 ± 0.22
挥发性固体(VS)/% TS	77.65 ± 0.27	72.16 ± 0.57
总氮(TN)/% TS	0.41 ± 0.03	2.77 ± 0.01
有机碳(TOC)/% TS	34.29 ± 0.01	32.34 ± 0.01
碳氮比	83.83 ± 1.73	11.68 ± 0.07

1.2 实验装置

自动搅拌不锈钢发酵系统如图 1 所示,该装置主要包括罐体部分、温度控制系统、pH 检测系统及控制软件系统。发酵罐罐体总容积为 30 L,温度控制范围为 5.0 ~ 65.0℃,pH 测量范围为 2.0 ~ 12.0。

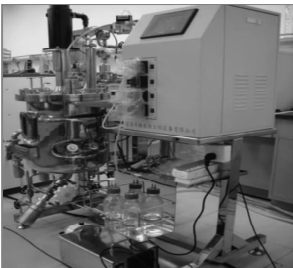


图 1 实验装置

1.3 实验方法

实验装置工作体积为 20 L,发酵 TS 质量分数为 8%,芦苇秸秆和牛粪的干物质质量比为 1:1,发酵温度为 (37.0 ± 0.1)℃,发酵周期为 43 d。

预处理方法:取一定量秸秆,在常温条件下放入 6% 磷酸溶液中浸泡 24 h;处理结束,用去离子水冲洗,过滤,60℃ 烘干,准备用于厌氧消化实验。

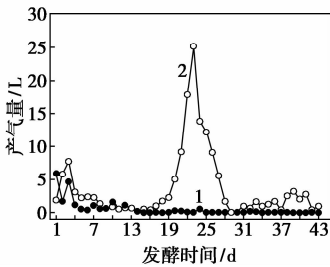
1.4 测定项目及方法

产气量:通过 Rigamo 软件实时记录气体流量;pH:发酵控制系统自动记录 pH;TS 和 VS:干燥法测定^[12];TN:过硫酸钾氧化分光光度法测定;TOC:重铬酸钾氧化分光光度法测定;化学需氧量(COD):重铬酸钾法测定;纤维素:硝酸乙醇法测定;半纤维素:亚氯酸钠法测定;木质素:80% 硫酸法测定^[13]。

2 结果与讨论

2.1 磷酸预处理对产气量的影响

厌氧发酵过程日产气量变化如图 2 所示。在整个厌氧发酵过程中,日产气量基本呈现先升高后降低的趋势。由图 2 可知,酸处理组的日产气量高于对照组,并且酸预处理组有明显的双波峰,高峰日产气量分别为 7.74 L(第 3 d)、25.13 L(第 23 d),而对照组仅在实验初期出现产气小高峰,日产气量为 4.66 L(第 3 d),之后产气量一直很低。



1—对照组;2—处理组

图 2 厌氧发酵过程日产气量变化

由于粪便类原料多为小分子化合物,容易分解,发酵启动速度快,产气周期短;秸秆类原料富含纤维,难以降解,发酵启动速度慢,产气周期长^[14]。酸预处理组的日产气双峰主要是因为在实验初期牛粪被微生物利用。随着反应进行,秸秆中的纤维素不断地被分解,导致了第 2 个产气高峰。对照组的单峰现象是因为初期的牛粪利用殆尽后,未经预处理的秸秆没有得到有效利用,导致发酵后期产气量始终很低甚至不产气。从图 2 中可以看到,对照组的 TS 平均日产气量为 0.32 mL/g;处理组的 TS 平均日产气量为 2.26 mL/g,这一结果说明,芦苇秸秆不经过预处理直接作为发酵原料会影响到厌氧发酵产气的效果,而酸预处理能显著提高厌氧发酵产气量。

从表 2 可知,对照组发酵 15 d 的累积产气量占

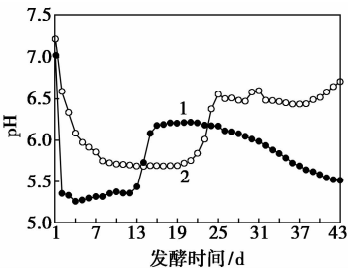
总产气量的 93.43%,即前 15 d 为快速、主要产气阶段;处理组发酵 30 d 的累积产气量占总产气量的 87.41%,即前 30 d 为主要产气阶段。同时,处理组的 TS 产气率为 97.24 mL/g,明显高于对照组的 13.69 mL/g,充分说明 6% 磷酸预处理有利于提高沼气产量。Tian 对玉米秸秆采用磷酸预处理,质量分数为 6% 的磷酸具有最佳产气效果,产气率为 75.26 mL/g^[10],相比较来说,芦苇秸秆的 TS 产气率高于玉米秸秆。

表 2 产气情况统计

组别	前 15 d 累积产 气量/L	前 30 d 累积产 气量/L	前 40 d 累积产 气量/L	总产 气量/ L	TS 产气率/ (mL·g ⁻¹)
对照组	20.47	21.60	21.91	21.91	13.69
处理组	30.94	136.04	151.37	155.58	97.24

2.2 磷酸预处理对 pH 的影响

厌氧发酵过程中 pH 随时间变化情况如图 3 所示。由图 3 可知,对照组 pH 呈现降低、升高、降低的趋势,而处理组 pH 呈现降低、升高、平稳的趋势。



1—对照组;2—处理组

图 3 厌氧发酵过程 pH 变化

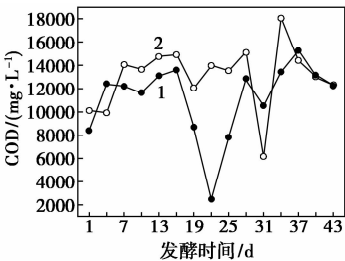
第 1~4 d,对照组 pH 从 7.02 跌至 5.26,处理组从 7.23 跌至 6.08,表明刚刚启动的发酵系统处于水解酸化阶段;第 4~16 d,对照组 pH 逐渐回升,处理组 pH 慢慢下降,第 14 d 降到 5.68,对照组第 4 d 降到 5.26,处理组 pH 下降速度缓慢,说明酸预处理组抵御酸化能力较强;第 16~22 d,对照组 pH 保持平稳,而 COD 含量急剧下降,说明有机质牛粪利用殆尽后,未经处理的秸秆没有马上得到利用,而处理组 pH 在 5.70 上下波动,COD 小幅度降低后立即升高,与对照组相比,经过酸预处理的秸秆更易于微生物利用,产生挥发性脂肪酸等中间产物用于产甲烷过程;第 22~43 d,对照组 pH 逐渐下降,COD 质量分数快速升高,说明在牛粪被利用后,未经处理的秸秆开始被微生物水解酸化,处理组 pH 先上升

然后在 6.5 上下波动。从整体 pH 的变化幅度可以看出,酸预处理组的系统稳定性要优于对照组。

产气量和 pH 之间有密切的关系,从产气较好的处理组数据可以看出,从第 4~25 d,pH 在 5~7 的范围内,pH 越低则产气量越低,pH 越高则产气量越高。发酵初期(1~4 d),系统刚刚启动,产甲烷菌适应环境能力差,故产气量低;发酵后期(28~43 d) pH 升至 6.5 上下,然而有机质减少,产气量也不高。对照组的 pH 在发酵中后期先上升后下降,而产气量很低甚至不产气。这是因为发酵液中积累大量挥发性脂肪酸等酸性物质,从而导致酸抑制现象^[15]。

2.3 磷酸预处理对发酵过程中 COD 的影响

厌氧发酵过程中 COD 质量浓度变化情况如图 4 所示。由图 4 可知,2 组实验 COD 质量浓度整体呈现先升高后降低再升高再降低的趋势,而且在大部分时间内,处理组的 COD 质量浓度高于对照组。COD 包括水解产生的有机物和未被利用的 VFA 等^[16],由此可见,酸预处理可以促进原料水解,产生更多的小分子有机物用于产甲烷过程。



1—对照组;2—处理组

图 4 厌氧发酵 COD 质量浓度变化

第 1~16 d,2 组以牛粪为主要基质,随着发酵的进行,COD 质量浓度增加。从第 16 d 起因为牛粪基本已被消耗殆尽,以致 2 组 COD 质量浓度都开始下降,处理组由于秸秆能被微生物继续利用,所以从第 19 d COD 质量浓度又开始上升;而对照组 COD 从第 22 d 才上升,因为未经处理的秸秆从第 22 d 才开始被微生物利用,换言之,经过磷酸预处理的芦苇秸秆发酵启动时间提前 3 d。第 22 d 以后,2 组实验的 COD 质量浓度变化都是上升后降低。然而第 31 d 出现异常变化,由于实验装置突然断电,发酵环境慢慢降至室温(-9~2℃),温度的骤降导致 2 组 COD 出现异常变化。张振华等研究发现:当温度波动较为剧烈,特别是温度日均降幅达 3~5℃ 以上时,系统会做出明显回应^[17],变温对厌氧发酵的影响机制有待进一步研究。

2.4 混合原料发酵前后木质纤维素的变化

芦苇秸秆和牛粪混合原料发酵前后纤维素、半纤维素和木质素质量分数的变化情况如表 3 所示。由表 3 可知,发酵前,与对照组相比,6% 磷酸预处理降低了原料中纤维素、半纤维素和木质素质量分数,同时木质素质量分数下降幅度明显大于纤维素和半纤维素,而且 2 组添加的牛粪来源相同,说明酸预处理有效降低了芦苇秸秆中木质素,酸预处理的目的是通过破坏木质素,使秸秆中的纤维素暴露出来,提高原料降解率^[18]。此外,酸预处理组中纤维素和半纤维素的质量分数降低幅度大于对照组的降低幅度,换言之,酸预处理组中纤维素和半纤维素得到了更有效的降解。这之前关于玉米和牛粪混合厌氧的实验结果一致,即磷酸预处理促进了发酵过程中纤维素和半纤维素的降解^[12]。

表 3 混合原料厌氧发酵反应前后木质纤维素

		质量分数的变化			% TS
		纤维素	半纤维素	木质素	
对照组	发酵前	29.25 ± 0.69	25.94 ± 4.81	24.78 ± 0.12	
	发酵后	27.89 ± 1.56	22.14 ± 2.68	30.68 ± 0.13	
处理组	发酵前	28.28 ± 1.55	25.12 ± 1.52	15.24 ± 0.10	
	发酵后	24.39 ± 2.45	21.49 ± 5.85	17.95 ± 0.08	

3 结论

选用芦苇秸秆为发酵基质,经过 6% 磷酸预处理后用于发酵,通过与未处理秸秆比较分析得到以下结论:

(1) 芦苇秸秆可以沼气化利用,且酸预处理能提高芦苇秸秆厌氧发酵产气的能力。从结果来看,预处理组总产气量为 97.24 mL/g, 比对照组产气量 13.69 mL/g 高出 610.3%, 显著提升产气量。

(2) 产气量和 pH 关系密切,pH 过低会造成酸抑制,导致产气量极低甚至不产气;酸预处理后系统具有较强的抵御酸化的缓冲能力和稳定性,表现为 pH 变化更缓慢而且后期保持平稳。

(3) 酸预处理明显降低芦苇秸秆的木质素质量分数,促进纤维素和半纤维素的降解,改变其降解性质,提高发酵体系内 COD 的质量浓度,使秸秆更易于被微生物利用。

参考文献

[1] Salem Z B, Laffray X, Ashoor A, *et al.* Metal accumulation and distribution in the organs of Reeds and Cattails in a constructed

treatment wetland (Etueffont, France) [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 64: 1 – 17.

[2] Jeke N N, Zvomuya F, Cicek N, *et al.* Biomass, nutrient, and trace element accumulation and partitioning in cattail (L.) during wetland phytoremediation of municipal biosolids [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015, 44 (5) : 1541 – 1549.

[3] Donk E V, Gulati R D, Iedema A, *et al.* Macrophyte-related shifts in the nitrogen and phosphorus contents of the different trophic levels in a biomanipulated shallow lake [J]. *Hydrobiologia*, 1993, 251 (1) : 19 – 26.

[4] Kobayashi T, WU Yapeng, LU Zhijiang, *et al.* Characterization of anaerobic degradability and kinetics of harvested submerged aquatic weeds used for nutrient phytoremediation [J]. *Energies*, 2014, 8 (1) : 304 – 318.

[5] 唐艳军, 刘秉钺, 李友明, 等. 芦苇化学成分及其化学机械浆性能研究 [J]. *林产化学与工业*, 2006, 26 (2) : 69 – 73.

[6] 詹怀宇, 付时雨, 李海龙. 我国非木材纤维制浆的发展概况与技术进步(之二) 蔗渣、芦苇和棉秆 [J]. *中华纸业*, 2011, 32 (10) : 7 – 10.

[7] 刘庆玉, 孟凡磊, 张敏. 稀酸预处理玉米秸秆条件优化的试验研究 [J]. *可再生能源*, 2009, 27 (003) : 40 – 42.

[8] 谢欣欣, 周俊, 吴美容, 等. 酸碱预处理对芦苇秸秆厌氧发酵的影响 [J]. *化工学报*, 2014, 65 (5) : 1883 – 1887.

[9] Nilsson U, Barron N, Mchale L, *et al.* The effects of phosphoric acid pretreatment on conversion of cellulose to ethanol at 45℃ using the thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus* IMB3 [J]. *Biotechnology Letters*, 1995, 17 (9) : 985 – 988.

[10] Tian Yonglan, Zhang Huayong, Mi Xueyue, *et al.* Research on anaerobic digestion of corn stover enhanced by dilute acid pretreatment: Mechanism study and potential utilization in practical application [J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2016, 8 (2) : 023103.

[11] 何明雄, 胡启春, 罗安靖, 等. 人工湿地植物生物质资源能源化利用潜力评估 [J]. *应用与环境生物学报*, 2011, 17 (4) : 527 – 531.

[12] Lei Zhongfang, Chen Jiayi, Zhang Zhenya, *et al.* Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: Effect of phosphate supplementation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (12) : 4343 – 4348.

[13] 苏有勇. 沼气发酵检测技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 21 – 53.

[14] 莫忠磊. 秸秆-牛粪作为沼气原料的产气规律研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2013.

[15] 张彤, 李伟, 李文静, 等. 粪秆结构配比厌氧发酵中 pH, VFA 与产气效果的关系 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (12) : 2425 – 2430.

[16] 郑元景, 杨海林, 蔺金印. 有机废料厌氧发酵技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 6 – 40.

[17] 张振华, 呼世斌, 景岳龙, 等. 变温条件下牲畜粪便与秸秆混合发酵研究 [J]. *农机化研究*, 2010, 32 (7) : 205 – 208.

[18] 邵晋楠, 郑超, 马晓建. 木质纤维素类生物质厌氧消化预处理技术研究进展 [J]. *现代化工*, 2016, (3) : 20 – 23. ■