

# NaOH 处理对互花米草深度气化利用的影响

陈广银<sup>1,2</sup>, 郑正<sup>3\*</sup>, 常志州<sup>1</sup>, 叶小梅<sup>1</sup>

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所 江苏省农业废弃物资源化工程技术研究中心, 南京 210014; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

**摘要:**在实验室条件下,考察了 NaOH 固相处理用于互花米草中温干式发酵以及一次发酵后沼渣二次发酵的预处理方式的可行性,从产气特性、物质转化等角度进行了系统的分析.结果表明,NaOH 处理对互花米草中温干式发酵产气未表现出促进作用,干物质(TS)产气量为 358.94 mL/g,仅为 CK 的 92.42%,但甲烷平均含量提高了 1.84%;互花米草一次发酵后的沼渣经 5% 的 NaOH 溶液固相处理 48 h 后用于进行中温湿式二次发酵实验,TS 产气量为 209.73 mL/g,甲烷平均含量为 70.78%,厌氧生物转化率仅为 23.29%;二次发酵的类型为丙酸型发酵,实验过程中未出现酸化现象;经二次发酵后,纤维素含量大幅降低,木质素被相对浓缩,半纤维素含量稍有增加,FTIR 和 XRD 的结果与常规分析的结果一致.综合以上结果认为,互花米草一次发酵后的沼渣仍具有很大的产气潜力,NaOH 可作为其深度气化利用的预处理方式.

**关键词:**NaOH 处理;互花米草;深度气化;厌氧消化;沼气

**中图分类号:**X705 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)08-2485-07

## Effect of NaOH-Treatment on Advanced Anaerobic Biogasification of *Spartina alterniflora*

CHEN Guang-yin<sup>1,2</sup>, ZHENG Zheng<sup>3</sup>, CHANG Zhi-zhou<sup>1</sup>, YE Xiao-mei<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Agricultural Waste Treatment and Recycle Engineering Research Center, Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:**In order to improve the biotransformation rate of *Spartina alterniflora*, effect of NaOH-treatment on anaerobic dry-mesophilic digestion of *Spartina alterniflora* and feasibility of NaOH-treatment as a pretreatment of biogas residues of *Spartina alterniflora* for advanced anaerobic biogasification were conducted under lab-scale conditions. The results indicated that there was less improvement to biogas yield with NaOH-treatment and the cumulative biogas yield of *Spartina alterniflora* was 358.94 mL/g TS which was 92.42% to that of control (CK). However, the average methane content was improved slightly with 1.84% improvement. After solid-state pretreatment with 5% NaOH solution for 48 h, the biogas residue of *Spartina alterniflora* was used for advanced biogasification. This experiment was conducted under 35°C ± 1°C with initial total solid loading of 8%. The cumulative biogas yield was 209.73 mL/g TS with 70.78% of average methane content, but the biotransformation rate was only 23.29% which was much lower than that of *Spartina alterniflora*. The fermentation type was propionic acid type fermentation. After two-phase fermentation treatment, cellulose content was decreased significantly while lignin and hemicellulose content were increased. The crystallinity of cellulose of biogas residue decreased after two-phase anaerobic fermentation which was consistent to result of FTIR. The comprehensive analysis of experiment indicated that biogas residue of *Spartina alterniflora* was still a good material for biogas production and NaOH-treatment was a good pretreatment for biogas production.

**Key words:**NaOH-treatment; *Spartina alterniflora*; advanced anaerobic biogasification; anaerobic digestion; biogas

互花米草 (*Spartina alterniflora*) 是禾本科米草属的多年生草本植物,具有很强的耐盐耐淹能力,适宜生长在高潮带下部至中潮带上部的潮间带。2003 年,被国家环境保护总局确定为外来入侵物种。据调查,目前互花米草在我国海岸带的分布面积达 34 451 hm<sup>2</sup>,覆盖了除海南岛、台湾岛之外的全部沿海省份,以江苏海岸带分布最广,达 18 711 hm<sup>2</sup><sup>[1]</sup>。互花米草植株高大,生长繁殖速度惊人,据估计,我国每年互花米草的产量达  $6.89 \times 10^5 \sim 1.03 \times 10^6$  t,

通过厌氧发酵的方式将其转化为清洁能源,将会为中国生物质能的发展提供一个丰富的资源库<sup>[2-4]</sup>。

前期的研究发现,互花米草一次发酵后的沼渣中仍含有较多纤维素、半纤维素等厌氧微生物可利用的物质,应仍具有较大的产气潜力,且一次发酵后

收稿日期:2010-09-23;修订日期:2010-11-29

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-004);农业部行业计划项目(200903011-01)

作者简介:陈广银(1981~),男,博士,助理研究员,主要研究方向为固体废弃物资源化, E-mail:chengy522@gmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: zzhenghj@fudan.edu.cn

互花米草的减量化率仅为 50% 左右<sup>[3,5]</sup>,增加了沼渣处理和运输的成本. 陈广银等<sup>[6]</sup>用 5% NaOH 溶液处理稻草一次发酵后的沼渣,将 NaOH 处理后的沼渣再次接种进行二次发酵产沼气,结果表明,稻草一次发酵后的沼渣仍具有很高的产气能力,干物质(TS)产气量为 211.04 mL/g,与一般的农业秸秆相当. 研究表明,对于以秸秆类为主要发酵原料的大中型沼气工程,原料的收集运输和沼渣的处理占运行成本的 50% 以上<sup>[7]</sup>. 因此,如何经济有效地提高秸秆的厌氧生物转化率和减量化率成为这类沼气工程能否大规模推广应用急需解决的问题.

本研究探讨了 NaOH 处理作为互花米草一次发酵后沼渣二次沼气利用的预处理方式的可行性,并对发酵过程中的产气特性、物质转化等进行了较系统的研究,以期互花米草厌氧发酵制沼气工程化应用提供理论参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

互花米草取自江苏省大丰市川东闸滩涂,自然风干后剪切成 1~2 cm 的小段,于干燥阴凉处待用. 互花米草的 TS 为 87.93%,挥发性固体(VS)为 92.27%,C/N 为 30.30. 采用上一批次互花米草厌氧发酵后的发酵液作为接种物,TS 和 VS 分别为 4.26% 和 60.16%,pH 为 6.90,NaOH 为分析纯.

### 1.2 实验方法

采用 1 000 mL 广口瓶模拟厌氧反应器,将实验原料放入瓶中,接种,用蒸馏水调整到合适的 TS 浓度,密封后,向反应器内充入氮气 2 min 以驱赶反应器内的空气,转移至恒温水浴锅中培养,每组 2 个平行,取平均值进行分析,定期取样进行相关指标的分析.

一次发酵实验:取 TS 质量 120 g 的互花米草 4 份,2 份分别用 120 mL 5% 的 NaOH 溶液处理后于室温下培养 48 h 后,接种,进行厌氧发酵,另 2 份直接用于厌氧发酵实验. 厌氧反应器内发酵物总量为 600 g,其中厌氧消化污泥 300 g,互花米草 120 g,厌氧反应器内发酵物的初始 TS 浓度为 20%,不足部分加水补充. 本实验在  $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$  下进行,共持续了 90 d. 取发酵后的沼渣 5 g,按固水比 1:5 添加蒸馏水,于室温下 200 r/min 振荡 30 min,将浸提液转移至 50 mL 离心管内,于室温下 4 000 r/min 离心 20 min 后,过滤,滤液用于测定  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ .

二次发酵实验:互花米草一次中温干式发酵后

的沼渣经水洗后风干,作为本实验的原料(标记为 FS). 取 TS 质量 64 g 的 FS 2 份,分别加入 64 mL 5% 的 NaOH 溶液,混匀后于室温下培养 48 h,接种,进行厌氧发酵. 厌氧反应器容积为 1 000 mL,每个反应器所装料液总量均为 800 g,加入中温污泥 400 g,用蒸馏水将发酵物的初始 TS 浓度调节至 8.0%. 混匀后于  $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$  下进行厌氧发酵实验. 本实验进行了 32 d,将发酵后的沼渣取出,取少量用蒸馏水清洗至洗出液清澈为止,60℃ 烘 3 d,粉碎过 100 目筛后用于 TS、VS、三素、元素分析、X-射线衍射光谱(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)和固相核磁共振( $^{13}\text{C}$  NMR)分析. 取发酵后的发酵液用于  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的测定.

以排水(饱和 NaCl 溶液)集气法收集气体,每日测定产气量;采用 GC-2014 气相色谱仪分析产气中甲烷含量(TCD 检测器);消化液的 pH 值用精密 pH 计测定(METER 6219);TS 的测定采用 105℃ 烘 24 h,差重法测定;VS 的测定采用 550℃ 灼烧 4 h,差重法测定;互花米草中纤维素、半纤维素和木质素的含量采用范氏法(Van Soest)测定<sup>[8]</sup>,所用仪器为意大利 Velp Scientifica 公司生产的 FIWE-3 型纤维素分析仪; $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子的测定采用 ICP-AES 测定(J-A1100,美国 Jarrell-Ash 公司);分别取发酵前后的互花米草风干样粉碎过 100 目筛后测定 FTIR(Nexus 870,美国 NICOLET 公司)、固相  $^{13}\text{C}$  NMR(DSX-400,瑞士 Bruker 公司)和 XRD(XTRA,瑞士 ARL 公司),纤维素结晶度的变化见文献[9].

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 处理对互花米草厌氧发酵产气的影响

一次发酵实验在中温  $(35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C})$  干式(20% TS)条件下进行,进行了 90 d,发酵过程中日产气量和累积产气量的变化见图 1.

由图 1 可知,CK 和碱处理的日产气量均经历了一个迅速降低→缓慢增加→缓慢降低的过程,表明互花米草中温干式发酵是一个相对温和的过程. CK 和碱处理在发酵前期日产气量迅速降低,均在第 6 d 达最低,分别为 1.25 mL/g 和 2.91 mL/g,之后缓慢回升,于第 33 d 和 22 d 达到最大值,分别为 7.28 mL/g 和 7.75 mL/g,之后不断下降. 实验结束时,CK 和碱处理的日产气量分别为 2.55 mL/g 和 1.45 mL/g. 从日产气量的结果来看,碱处理在 27 d 前日产气量明显高于 CK,这可能是因为碱处理提高了系统

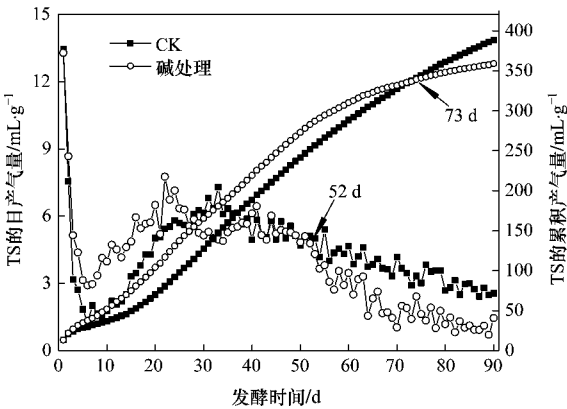


图1 厌氧发酵过程中日产气量和累积产气量的变化  
Fig.1 Daily and cumulative biogas yields during dry mesophilic anaerobic digestion

的缓冲能力,缓解了发酵前期由于有机酸积累导致的酸抑制. 52 d 后,CK 的日产气量超过碱处理,之后二者间差距不断拉大,并于第 70 d 时达最大,达 3.14 mL/g,之后始终保持在较高的水平,可能的原因是:随着互花米草中有机物的分解,储存于有机物中的金属离子逐渐溶出,对厌氧微生物产生了抑制(检测得  $\text{Na}^+$  浓度达 6 124.40 mg/L,超过了  $\text{Na}^+$  的中等抑制 5 500 mg/L 的水平),CK 到实验结束时  $\text{Na}^+$  浓度尚未达到中等抑制水平(3 500 mg/L).

实验结束时,CK 和碱处理的 TS 产气量分别为 388.39 mL/g 和 358.94 mL/g,表明 5% NaOH 固相处理不适合作为互花米草中温干式发酵的预处理方式,将互花米草直接进行中温干式发酵产沼气具有很好的产气效果. 根据元素分析的结果,采用生物体经验分子式建立方法和沼气产量理论计算方法建立互花米草的经验分子式并推算其产气量<sup>[10]</sup>,进而计算其生物转化率,求得 CK 和碱处理的厌氧生物转化率分别为 50.53% 和 46.70%.

厌氧发酵过程中,产气中甲烷含量的变化见图 2. 从图 2 可知,CK 和碱处理的甲烷含量的变化趋势相似,在实验初期均迅速增加,分别于第 4 d 和第 3 d 达到最低值,为 28.5% 和 21.5%,之后迅速回升. 23 d 后,CK 的甲烷含量保持在 60% 左右,碱处理保持在 65% 左右,碱处理提高了产气中的甲烷含量,这与 Lin 等<sup>[11]</sup>用不同浓度 NaOH 溶液处理污泥厌氧发酵的结果一致. 实验结束时,CK 和碱处理的平均甲烷含量分别为 59.62% 和 61.47%,单位 TS 产甲烷量分别为 231.56 mL/g 和 220.64 mL/g,远高于一般的农业秸秆<sup>[12,13]</sup>,表明互花米草是一种很好的厌氧发酵产沼气的原料. 5% NaOH 处理对互花米草

中温干式厌氧发酵产气并未表现出促进作用,但对提高甲烷含量有一定促进作用.

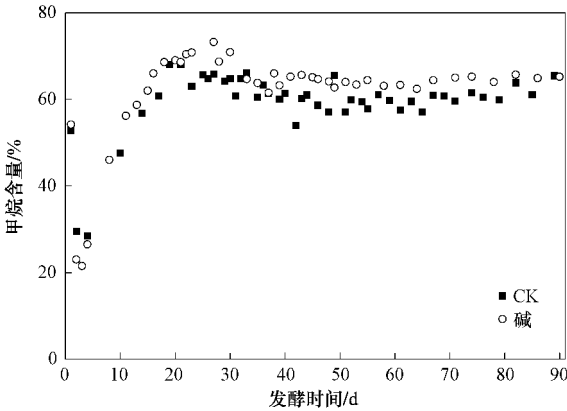


图2 中温干式厌氧发酵所产沼气中甲烷含量的变化  
Fig.2 Changes of methane contents of biogas during dry mesophilic anaerobic digestion

2.2 NaOH 处理对互花米草二次发酵特性的影响  
以互花米草一次发酵后的 FS 为原料,经 NaOH 处理后接种进行二次发酵实验,实验进行了 32 d.

2.2.1 产气特性

发酵过程中日产气量和累积产气量的变化见图 3. 由图 3 可知,日产气量在实验初期迅速增加,第 3 d 时达最大,为 18.94 mL/g,之后迅速降低,到第 6 d 时降至 8.36 mL/g. 在实验第 6 ~ 17 d,产气处于一个相对稳定期,日产气量稳定在 6.0 ~ 8.0 mL/g,17 d 后产气迅速下降. 实验结束时,累积产气量为 209.73 mL/g,低于互花米草一次发酵的产气量,但与稻草、麦秆的产气量相当<sup>[14-16]</sup>. 可以看出,互花米草一次发酵后的沼渣仍具有很高的产气能力. 由于沼渣中易分解有机物含量较低,故维持高日产气量的时间较短,但发酵周期也大大缩短. FS 的厌氧生物转化率为 23.29%,远低于互花米草一次发酵时的 50.53%,这是因为一次发酵后的互花米草沼渣中主要是木质素以及结晶的纤维素,微生物易分解的碳水化合物含量较低的缘故.

发酵过程中甲烷含量的变化见图 4,可以看出,甲烷含量在实验前期迅速降低,第 2 d 达最低,仅为 47.4%,之后迅速增加,到第 10 d 时达 74.1%,之后保持在 74% ~ 83%. 实验结束时,所产沼气中甲烷的平均含量为 70.78%,远高于一次发酵时的 59.62%,具体原因有待于进一步研究.

2.2.2 厌氧发酵液特性

对发酵液特性的分析主要从发酵液中 TVFAs、pH 值以及发酵前后发酵液中金属阳离子含量的变

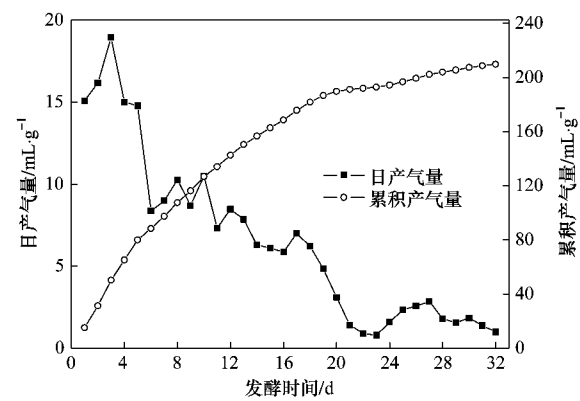


图3 发酵过程中日产气量和累积产气量的变化  
Fig.3 Changes of daily and cumulative biogas yields during post-fermentation process

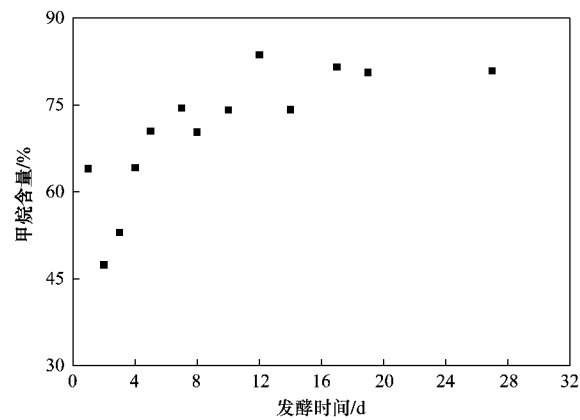


图4 发酵产沼气中甲烷含量的变化  
Fig.4 Changes of methane contents of biogas during post-fermentation process

化等方面进行分析。

(1)有机酸和 pH 的变化 发酵过程中有机酸和 pH 的变化见图 5。厌氧发酵过程中有机酸含量的变化为先增加后降低,各种有机酸的变化相似,且均在第 5 d 达到最大值,之后迅速下降。实验结束时,厌氧发酵液中乙酸、丙酸、正丁酸和异丁酸的浓度分别为 355.85、220.35、30.07 和 18.18 mg/L。在各种有机酸中,以乙酸和丙酸为主,丁酸浓度最低,说明该发酵过程更接近于丙酸型发酵。研究发现<sup>[17,18]</sup>,与乙酸和丁酸相比,丙酸对产甲烷菌具有较强的抑制作用。但在本实验中,虽然丙酸的浓度相对丁酸而言较高,但其绝对值较低,尚未达到抑制水平。

从 pH 的结果来看,其变化趋势为先降低后增加,最后保持相对稳定。实验初期,pH 迅速下降,并于第 2 d 达到最低值,为 7.2,之后缓慢增加,5 d 后 pH 基本稳定在 7.3~7.8 之间,处于甲烷菌的最佳

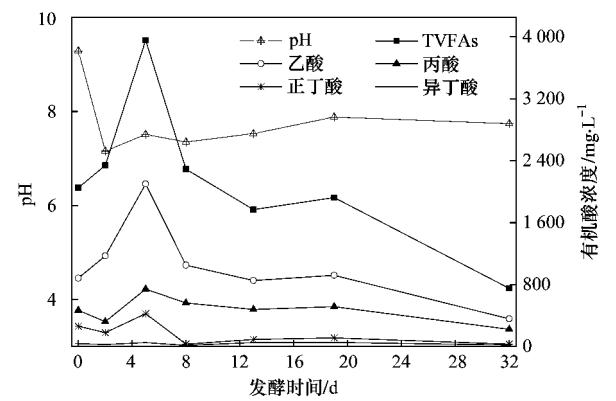


图5 厌氧发酵过程中有机酸和 pH 的变化  
Fig.5 Changes of organic acids concentration and pH values during post-fermentation process

pH 值范围(pH 为 6.5~7.8 左右)。从有机酸和 pH 的结果来看,将 FS 碱处理后再次接种发酵是完全可行的,发酵过程稳定,不会出现酸抑制。

(2)发酵液中金属阳离子浓度的变化 从表 1 的结果来看,经厌氧发酵后,厌氧发酵液中金属阳离子浓度明显增加, $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  分别增加了 39.37%、47.56%、114.76% 和 147.79%,表明厌氧发酵过程中有机物被大量分解破坏,金属阳离子大量溶出。由于  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  在弱碱性环境下的溶解性较差,在一次发酵阶段溶出的较少,很大一部分仍残留在 FS 中,这是造成二次发酵后增加幅度较大的原因。发酵液中  $Na^+$  浓度仍达到了中等抑制水平,这与碱处理过程带入的大量  $Na^+$  有关,也是目前碱处理工艺自身的缺陷。

表 1 厌氧发酵液中金属阳离子浓度/ $mg \cdot L^{-1}$

| 处理       | $K^+$   | $Na^+$  | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
|----------|---------|---------|-----------|-----------|
| CK 一次发酵后 | 1622.80 | 1965.95 | 175.30    | 149.20    |
| 二次发酵前    | 644.50  | 3327.50 | 113.63    | 101.60    |
| 二次发酵后    | 898.25  | 4910.00 | 244.03    | 251.75    |

### 2.2.3 FS 理化特性和物质结构的变化

对二次发酵前后 FS 理化特性和物质结构的变化主要通过常规指标和光谱分析来研究,常规指标包括发酵前后 FS 的 TS 质量、VS、纤维素、半纤维素和木质素含量的变化,光谱分析主要包括 FTIR、XRD 以及固相<sup>13</sup>C NMR 分析。

(1)理化特性的变化 表 2 是厌氧发酵前后 FS 理化特性的数据。可以看出,经 32 d 的厌氧发酵处理后,FS 的 TS 质量明显降低,从发酵前的 64 g 降低为发酵后的 29.12 g,降低了 54.50%;发酵前后 VS

的变化不大,这主要与厌氧发酵过程中 FS 中的无机盐类大量溶出进入厌氧发酵液中有关;与发酵前相比,FS 中木质素含量大幅增加,半纤维素含量少许增加,纤维素含量明显降低,表明经厌氧发酵后,FS 中的有机物被大量分解,纤维素被分解的比例更大,纤维素在分解过程中也可能生成了一些类半纤维素的物质,结果出现了纤维素含量大幅降低,半纤维素却略有增加的现象,这与一次发酵的结果不同。

表 2 厌氧发酵前后固形物理化特性的变化

| Table 2 Physico-chemical properties of digested <i>S. alterniflora</i> before and after post-fermentation process |         |       |       |       |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|-------|--------|
| 处理                                                                                                                | TS 质量/g | VS/%  | 木质素/% | 纤维素/% | 半纤维素/% |
| 发酵前                                                                                                               | 64.00   | 95.50 | 16.89 | 32.23 | 26.45  |
| 发酵后                                                                                                               | 29.12   | 96.67 | 30.37 | 18.11 | 30.89  |

(2) FTIR 分析 图 6 是二次发酵前后 FS 的红外光谱图。从图 6 的结果来看,FS 厌氧发酵前后的红外光谱相似,只是在某些吸收峰的吸收强度上不同,表明厌氧发酵并不能破坏固形物的骨架结构,只是某些官能团的含量发生了变化。厌氧发酵后在 2 920  $\text{cm}^{-1}$ 和2 852  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度均增强,表明 FS 中的纤维素和半纤维素在厌氧发酵过程中均受到了破坏,从而使 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 增加。

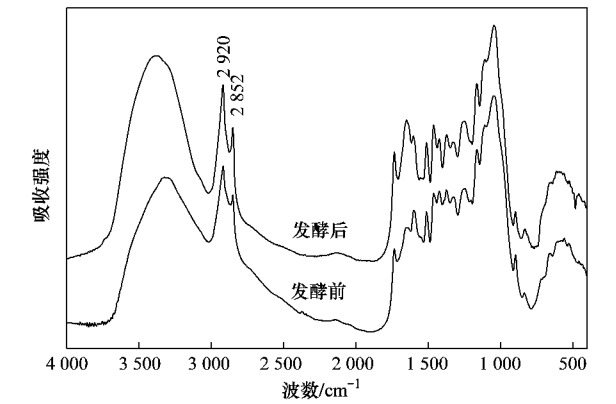


图 6 发酵前后互花米草的红外光谱变化

Fig. 6 FT-IR spectra patterns of digested *S. alterniflora* obtained before and after anaerobic digestion

图 7 是发酵前后固形物 FTIR 光谱指纹区 (1 800 ~ 600  $\text{cm}^{-1}$ ) 的变化。可以看出,厌氧发酵后一些吸收峰的强度发生了明显的变化,在1 735、1 375和1 162  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度增加,表明厌氧发酵后半纤维素的相对含量增加,碱处理后二次发酵不利于半纤维素的分解,这与常规分析的结果一致。1 512、1 462和1 254  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度的增加表明厌氧发酵后 FS 中木质素的相对含量增加。895

$\text{cm}^{-1}$ 处纤维素中C—H弯曲振动的峰高和峰面积分别从厌氧发酵前的 8.73 和 16.73 降低到发酵后的 6.47 和 12.89,表明纤维素含量降低。1 651  $\text{cm}^{-1}$ 处被吸收的O—H和共轭C=O振动峰强度的大幅提高,表明厌氧发酵后固形物中的有机物被分解破坏严重,产生了很多中间产物。

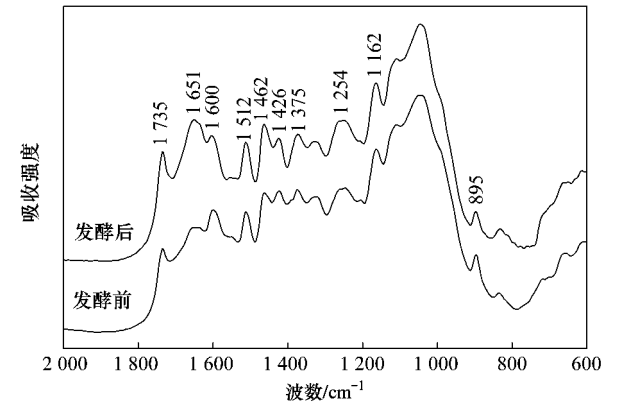


图 7 发酵前后互花米草红外光谱指纹区的变化

Fig. 7 Fingerprint region of FTIR spectra of digested *S. alterniflora* obtained before and after anaerobic digestion

(3) XRD 分析 经 32 d 的中温厌氧消化处理后,FS 的 XRD 曲线见图 8。可以看出,发酵前后固形物的 XRD 谱图发生了较大的变化,衍射强度  $2\theta = 22^\circ$ 附近的峰强度降低,从发酵前的2 495.83降低为发酵后的 2 266.67,该处是 002 晶面的衍射强度峰,衍射峰越明锐,晶体结晶程度越高<sup>[19]</sup>,表明厌氧发酵后固形物中纤维素的结晶区受到了明显的破坏。厌氧发酵后,结晶度指数  $C_r I$  从发酵前的0.599 3降低为0.573 5,厌氧发酵前后固形物结晶度指数的变化不大,这与厌氧发酵过程中纤维素的结晶区和

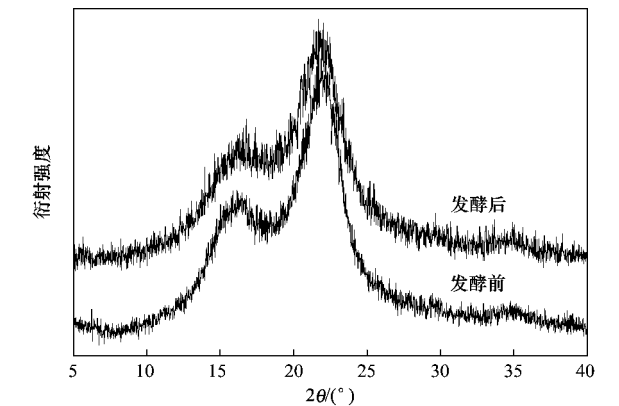


图 8 发酵前后互花米草的 X 射线衍射谱图变化

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of digested *S. alterniflora* obtained before and after anaerobic digestion

无定形区均受到较大的破坏有关.

(4)固相<sup>13</sup>C-NMR 分析 厌氧发酵前后 FS 的<sup>13</sup>C-NMR 谱图见图 9. 厌氧发酵后,固形物在 30 × 10<sup>-6</sup> ~ 33 × 10<sup>-6</sup>、57 × 10<sup>-6</sup>、83 × 10<sup>-6</sup>、130 × 10<sup>-6</sup>、150 × 10<sup>-6</sup>和 173 × 10<sup>-6</sup>处的吸收峰增强,在 74 × 10<sup>-6</sup>和 105 × 10<sup>-6</sup>处的吸收峰减弱.30 × 10<sup>-6</sup> ~ 33 × 10<sup>-6</sup>是饱和烃中—CH<sub>2</sub>的信号,57 × 10<sup>-6</sup>是木质素中—OCH<sub>3</sub>的信号,83 × 10<sup>-6</sup>是表面结晶的纤维素中 C-4 的信号峰,130 × 10<sup>-6</sup>为被—COOH 或—COOMe取代的芳香碳,150 × 10<sup>-6</sup>为酚羟基碳的信号,173 × 10<sup>-6</sup>是乙酰基中—COOH 的信号,74 × 10<sup>-6</sup>为碳水化合物中仲醇基碳的共振信号,105 × 10<sup>-6</sup>是纤维素中 C-1 的信号,表明厌氧发酵后碳水化合物和纤维素被大量分解,木质素和结晶的纤维素的相对含量增加.由于纤维素和半纤维素在厌氧发酵过程中被大量分解,使不饱和烃中—CH<sub>2</sub>的信号增强.

表 3 是由<sup>13</sup>C-NMR 波谱计算的厌氧发酵前后固形物不同官能团碳的相对含量的变化,从计算结果

表 3 厌氧发酵前后 FS 不同官能团碳的相对含量的变化

Table 3 Relative contents of various carbon types calculated by <sup>13</sup>C-NMR spectra of digested *S. alterniflora* obtained before and after anaerobic digestion

| 处理  | 烷基碳<br>(0 ~ 45) × 10 <sup>-6</sup> | 烷氧碳<br>(45 ~ 110) × 10 <sup>-6</sup> | 芳香碳<br>(110 ~ 165) × 10 <sup>-6</sup> | 羧基碳<br>(165 ~ 200) × 10 <sup>-6</sup> | 芳香度 <sup>1)</sup> |
|-----|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| 发酵前 | 8.44                               | 82.96                                | 8.24                                  | 1.35                                  | 8.35              |
| 发酵后 | 14.54                              | 74.62                                | 9.31                                  | 1.52                                  | 9.45              |

1)芳香度 = 芳香碳 × 100 / (烷基碳 + 烷氧碳 + 芳香碳)

3 结论

(1)在温度为 35℃ ± 1℃,初始 TS 浓度为 20% 的条件下,将互花米草切碎后直接进行厌氧发酵是完全可行的,日产气量较高,稳定产气的时间长,TS 产气量为 388.39 mL/g,平均甲烷含量为 59.62%.

(2)5% NaOH 处理对互花米草中温干式发酵未表现出明显的促进作用,TS 产气量仅为 CK 的 92.42%,但对甲烷含量有一定的促进作用,平均甲烷含量为 61.47%.

(3)以互花米草中温干式发酵后的沼渣为原料,经 5% 的 NaOH 溶液固相处理 48 h 后,进行中温湿式二次发酵,TS 累积产气量为 209.73 mL/g,甲烷平均含量为 70.78%,但厌氧生物转化率偏低,为 23.29%,远低于一次发酵时的 50.53%.

(4)在二次发酵的各种有机酸中,乙酸的含量最高,其次是丙酸,丁酸最低;反应过程中不会出现

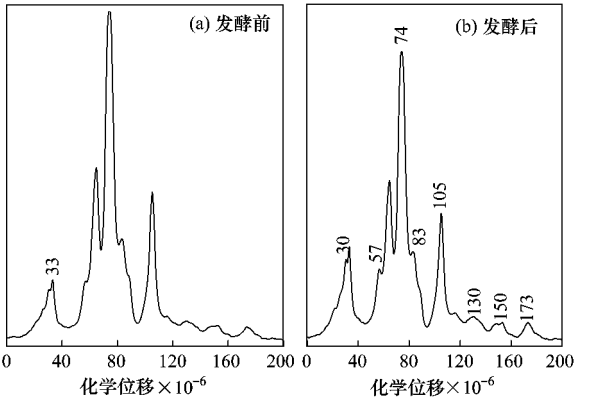


图 9 厌氧发酵前后固形物<sup>13</sup>C-NMR 的变化

Fig. 9 Changes of <sup>13</sup>C-NMR spectra of digested *S. alterniflora* obtained before and after anaerobic digestion

可见,厌氧发酵后固形物中烷氧碳含量降低,烷基碳含量明显增加,芳香碳稍有增加,芳香度增加,表明厌氧发酵后互花米草的脂肪族特性减弱.<sup>13</sup>C-NMR 波谱的结果证明碳水化合物是固形物的主要成分,厌氧发酵后碳水化合物大幅降低,但仍是固形物的主要成分.

酸化;二次发酵后,纤维素含量大幅降低,木质素被相对浓缩,半纤维素含量稍有增加,FTIR 和 XRD 的结果与常规分析的结果一致.

(5)固相<sup>13</sup>C-NMR 的结果表明,FS 中主要为碳水化合物,厌氧发酵后,FS 的芳构化程度增加,被厌氧微生物分解的难度增加.

参考文献:

[ 1 ] 关道明. 中国滨海湿地米草盐沼生态系统与管理[ M ]. 北京:海洋出版社, 2009. 1-2.

[ 2 ] 朱洪光,陈小华,唐集兴. 以互花米草为原料生产沼气的初步研究[ J ]. 农业工程学报, 2007, 23 ( 5 ): 201-204.

[ 3 ] 陈广银,郑正,邹星星,等. 互花米草厌氧消化产沼气的实验研究[ J ]. 中国环境科学, 2009, 29 ( 8 ): 861-866.

[ 4 ] Yang S G, Li J H, Zheng Z, et al. Characterization of *Spartina alterniflora* as feedstock for anaerobic digestion[ J ]. Biomass and Bioenergy, 2008, 33 ( 4 ): 597-602.

[ 5 ] 陈广银,郑正,邹星星,等. 牛粪对互花米草混合厌氧消化过程的影响研究[ J ]. 环境科学, 2009, 30 ( 7 ): 2130-2135.

[ 6 ] 陈广银,郑正,罗艳,等. 碱处理对秸秆厌氧消化的影响[J]. 环境科学, 2010,31(9):2208-2213.

[ 7 ] 张展,王利生,张培栋,等. 区域秸秆资源最优化收集路径与运输成本分析[J]. 可再生能源, 2009,3:102-106.

[ 8 ] 杨胜. 饲料分析及饲料质量检测技术[M]. 北京:北京农业大学出版社, 1983.

[ 9 ] 陈广银,郑正,邹星星,等. 牛粪与互花米草混合厌氧消化产沼气的试验[J]. 农业工程学报, 2009,25(3):179-183.

[ 10 ] Thanakoses P, Black A S, Holtzapple M T. Fermentation of corn stover to carboxylic acids[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 83: 191-200.

[ 11 ] Lin J G, Chang C N, Chang S C. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization[J]. Bioresource Technology, 1997, 62: 85-90.

[ 12 ] Zhang R H, Zhang Z Q. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester System [ J ]. Bioresource Technology, 1999, 68: 235-245.

[ 13 ] 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: 4343-4348.

[ 14 ] 李连华,马隆龙,袁振宏,等. 农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2007,26(1): 335-338.

[ 15 ] 张翠丽,李轶冰,卜东升,等. 牲畜粪便与麦秆混合厌氧发酵的产气量、发酵时间及最优温度[J]. 应用生态学报, 2008, 19(8): 1817-1822.

[ 16 ] Wang G, Gaval H N, Skiadas I V, *et al.* Wet explosion of wheat straw and codigestion with swine manure: Effect on the methane productivity[J]. Waste Management, 2009, 29: 2830-2835.

[ 17 ] Siegert I, Banks C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 3412-3418.

[ 18 ] Griffin M E, McMahon K D, Mackie R I, *et al.* Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids [ J ]. Biotechnology Bioengineering, 1998, 57(3): 342-355.

[ 19 ] 刘粤惠,刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 127-132.