

碱处理对秸秆厌氧消化的影响

陈广银¹, 郑正^{2*}, 罗艳¹, 邹星星¹, 方彩霞¹

(1. 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; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要:为减少秸秆碱处理的碱用量, 提高秸秆的产气量, 从产气量、XRD 和 FTIR 等角度对碱预处理与后处理进行了初步比较, 并对碱处理前后秸秆浸提液的理化性质以及秸秆的物质结构变化进行了分析. 结果表明, 秸秆经 5% NaOH 处理 48 h 后, 细胞中的有机物大量溶出, COD、TN、NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 分别从 2 311.11、175.40、5.02 和 117.82 mg/L 增至 10 488.89、417.84、248.64 和 141.44 mg/L, 表明碱处理不仅破坏木质纤维结构, 还破坏核酸、氨基酸等含氮物的结构, 将其中的氮以 NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 的形式释放出来; 碱处理破坏了秸秆木质素结构, 木质素含量降低, 但纤维素的相对结晶度增加, 从 0.592 3 增加到 0.662 2. 厌氧消化的结果显示, 秸秆预处理与后处理的产气能力相当, 单位 TS 产气量分别为 382.32 mL/g 和 375.84 mL/g, 较对照分别提高了 28.13% 和 25.96%, 但后处理的碱用量仅为预处理的 50%; 厌氧发酵后对照中的木质素含量增加, 而预处理和后处理均降低, 后处理对木质素的破坏效果更好; 厌氧微生物可破坏纤维素的结晶区, 后处理对纤维素结晶区和无定形区的破坏均强于预处理.

关键词: 秸秆; 厌氧消化; 氢氧化钠; 预处理; 后处理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2208-06

Effect of Alkaline Treatment on Anaerobic Digestion of Rice Straw

CHEN Guang-yin¹, ZHENG Zheng², LUO Yan¹, ZOU Xing-xing¹, FANG Cai-xia¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The biogas yields of rice straw during anaerobic digestion can be improved by alkaline pretreatment, while it increased the cost because of large amount of alkaline. In order to decrease the amount, 3 sets of experiments were performed using straw with alkaline treatment (pretreatment), digested straw with alkaline treatment (post-treatment) and straw digested directly (control). The results showed that cell wall of straw was destroyed by 5% NaOH treated for 48h, the COD (chemical oxygen demand), total nitrogen, NO₃⁻-N and NH₄⁺-N were increased from 2 311.11, 175.40, 5.02 and 117.82 mg/L to 10 488.89, 417.84, 248.64 and 141.44 mg/L respectively. It suggested that not only lignocellulose but also some nitrogenous materials were destroyed or broken down by alkaline treatment. The lignin structure was destroyed through alkaline treatment that caused the decreased lignin, but the crystallinity index (C_rI) of cellulose increased from 0.592 3 to 0.662 2. The results of anaerobic digestion showed that the total solid of straw decreased 50.47% after anaerobic digestion treatment leading to less workload and only 50% alkaline used. However, the biogas yield of post-treatment and pretreatment were 382.32 mL/g of TS_{added} and 375.84 mL/g of TS_{added}. Lignin content of control increased while decreased in pretreatment and post-treatment. After anaerobic digestion, crystalline of cellulose was destroyed significantly, and crystalline and amorphous of post-treatment were destroyed more severely than that of pretreatment. From all those mentioned above, post-treatment of straw with alkaline was economical and feasible for biogas production.

Key words: rice straw; anaerobic digestion; sodium hydroxide; pretreatment; post-treatment

厌氧消化技术以其低能耗、产生的沼气清洁无污染等特点被广泛用于高浓度废水、城市污泥、城市生活垃圾以及农业秸秆等废物处理中^[1-3]. 在各种可供人类使用的生物质中, 木质纤维原料占其中的绝大多数, 主要由木质素、纤维素和半纤维素构成. 木质素在植物细胞壁中与纤维素和半纤维素等碳水化合物结合在一起形成“木质素-碳水化合物联合体”(lignin-carbohydrate complexes, LCC). LCC 的生物降解率较低, 最高仅为纯碳水化合物的 50%^[4], 是阻碍木质纤维类原料厌氧发酵的主要因素. 木质

素的分解是需要分子氧的^[5], 在厌氧条件下的降解能力很差, 是阻碍 LCC 结构破坏的主要因素. 因此, 破坏 LCC 中的木质素结构是提高木质纤维原料生物降解能力的重要途径.

目前的预处理方式主要包括碱处理、酸处理、爆

收稿日期: 2009-11-04; 修订日期: 2010-01-14

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07101-004); 南京市科技计划项目 (200801072)

作者简介: 陈广银 (1981 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化利用, E-mail: xzcf2004@163.com

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

破、湿式氧化和生物降解处理等,其中,碱处理是目前使用最多且已规模化应用的预处理方式.前期的研究表明,碱处理可大幅提高原料的厌氧产气性能:吴江等^[6]用 NaOH 溶液浸泡 72 h 后的稻草进行厌氧消化,发现累积产气量提高了 38% ~ 119%. He 等^[7]用 6% 的 NaOH 对稻草固相处理后厌氧发酵,累积产气量提高了 27.3% ~ 64.5%. 但是,由于木质纤维原料结构蓬松,碱浸泡处理碱的用量很大,对处理的场所需求及预处理的工作量很大,且发酵后的发酵液中钠离子含量偏高,影响了后续利用,以上问题影响了碱处理的工程应用.作者前期的研究发现,厌氧微生物对木质纤维原料结构的破坏有限,仍应有很大的产气潜力.鉴于以上原因,本研究提出了后处理的概念,即相对于传统的预处理而言,将厌氧发酵后的原料采用化学或生物方法进行处理,将处理后的木质纤维原料再次接种进行厌氧发酵产气,达到提高产气量、减少碱用量(生物菌剂)的目的.

本研究探讨了秸秆后处理厌氧产气的可行性,考察了碱处理前后稻草理化特性及结构的变化,并从产气特性、结构和物质变化等角度对秸秆前处理和后处理进行了对比,以期能为后处理在木质纤维原料厌氧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

稻草取自江苏省大丰市某农场,经风干后,切碎至 1 ~ 2 cm 备用,其总固体(total solid, TS)含量为 89.61%,挥发性固体(volatile solid, VS)含量为 88.36%;污泥是前次厌氧消化实验的消化液,过纱布后于 35℃ 下保存待用,其 TS 含量为 1.11%,VS 含量为 63.16%,pH 为 7.16;NaOH 为分析纯,南京宁试化学试剂有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 碱固态预处理实验

取稻草 48 g(以 TS 计),加入 5.0% 的 NaOH 溶液 100 mL,混匀后置于 1 000 mL 广口瓶内,盖上瓶塞于室温下培养.48 h 后,称取一定量的稻草,按稻草与水质量比 1:5 加入蒸馏水,混匀后于室温下振荡 30 min,频率为 200 r/min.同时,用蒸馏水代替 NaOH 溶液作对照(CK),每个处理 2 个平行,取平均值进行分析.浸提液经过滤后用于测定 pH、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、TN 和 COD 含量;将碱处理前后的稻草 60℃ 烘干后用于 VS、傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)和 X 射线衍射(X-ray

diffraction, XRD)的测定.

1.2.2 厌氧消化实验

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,用橡胶塞密封.实验开始时,向反应器内充入氮气 2 min 以驱赶其中的空气,密封后放入 $35.0^\circ\text{C} \pm 1.0^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中培养,每组 3 个平行,取平均值进行分析.当日产气量明显下降后,停止实验,该阶段进行了 56 d.将发酵后的物料取出,用蒸馏水清洗后晾干,作为后续厌氧消化实验(2 号)的原料.取少许风干后的一次发酵后的秸秆,粉碎,过 100 目筛后用于 FTIR 和 XRD 的分析.实验方案如表 1 所示.

表 1 实验设计

Table 1 Experimental set-up

处理	一次发酵(1 号)	二次发酵(2 号)
预处理	取稻草 48 g(TS),用 100 mL 5.0% 的 NaOH 溶液浸泡 48 h 后,用稀 HCl 调节 pH 至 7.0,接种,接种率 50%,将 TS 负荷调至 6.0%	将一次发酵后的稻草用蒸馏水原位清洗后晾干,将发酵后的稻草用 50 mL 蒸馏水浸泡 48 h 后接种,接种率 50%,将 TS 负荷调至 6.0%
后处理	用等量的水浸泡处理,其余同上	用 50 mL 5.0% 的 NaOH 溶液浸泡处理后,用稀 HCl 调节 pH 至 7.0,接种,其余同上
对照	用等量的水浸泡处理,其余同上	用 50 mL 蒸馏水浸泡处理,其余同上

1.3 分析方法

浸提液的 pH 值用精密 pH 计测定(METER 6219); NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、TN 和 COD 的测定参见文献[8];以排水(饱和 NaCl 溶液)集气法收集气体,每日测定产气量;105℃ 烘 24 h 差重法测定 TS;VS 采用 550℃ 灼烧 4 h 后差重法测定;分别取未处理和碱处理后的稻草风干后,粉碎,过 100 目筛后用于 FTIR(Nexus 870,美国 NICOLET 公司)和 XRD(XTRA,瑞士 ARL 公司)测定.

结晶度的变化:纤维素的结晶度是指纤维素构成的结晶区占纤维素整体的百分率,它反映纤维素聚集时形成结晶的程度,其计算公式为:

$$C_r I = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}}$$

式中, $C_r I$ 为相对结晶度; I_{002} 为 $2\theta = 22.00^\circ$ 附近(002)晶面衍射强度; I_{am} 为无定形区衍射强度,对于天然纤维素,为 2θ 接近 18° 时的衍射强度^[9].

2 结果与分析

2.1 碱处理对稻草理化特性的影响

2.1.1 对稻草浸提液理化性质的影响

稻草经碱处理 48 h 后,其理化特性发生了明显的变化,碱处理前后浸提液的理化性质见表 2。碱处理后稻草的颜色由淡橘黄色变为棕褐色,打开瓶盖可以闻到明显的氨味,表明碱处理后稻草的物质结构和某些官能团受到破坏。秸秆经碱处理后,细胞壁受到破坏,细胞中的有机物溶出,COD 从未处理时的 2 311.11 mg/L 增至 10 488.89 mg/L; Γ^- 、 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 分别从未处理时的 175.40、5.02 和 117.82 mg/L 增至 417.84、248.64 和 141.44 mg/L, NH_4^+ -N 含量增加了 23.62 mg/L, NO_3^- -N 含量大幅增加了 243.62 mg/L,有机氮含量有少许降低,表明碱处理过程中蛋白质、氨基酸等含氮物的结构受到

破坏,其中的氮以 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 的形式释放出来,同时还可能发生了较强的脱硝基作用,具体以何种方式释放氮还需要作进一步研究。pH 的增加与碱处理后有少量碱过剩有关。

表 2 浸提液的理化性质

Table 2 Chemical compositions of the extract of straw

处理	COD /mg·L ⁻¹	pH	TN /mg·L ⁻¹	NO_3^- -N /mg·L ⁻¹	NH_4^+ -N /mg·L ⁻¹
CK	2 311.11	8.02	175.40	5.02	117.82
碱处理	10 488.89	12.2	417.84	248.64	141.44

2.1.2 碱处理对稻草物质结构的破坏

经 5.0% 的 NaOH 溶液处理 48 h 后,稻草的 XRD 和 FTIR 的变化见图 1。

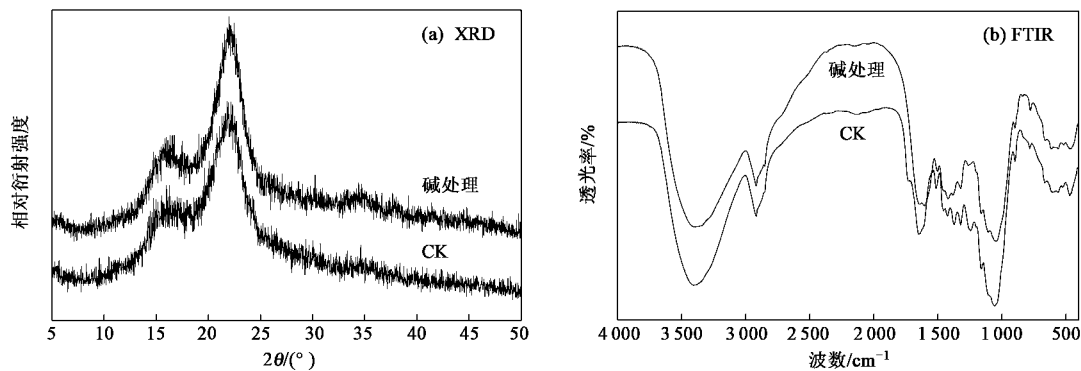


图 1 碱处理前后稻草的 XRD 和红外光谱变化

Fig. 1 X-ray diffraction patterns and FT-IR spectra of rice straw obtained before and after alkaline treatment

由图 1(a) 可知,稻草处理前后均在 22° 左右出现一极大峰值,这是 002 晶面衍射强度峰,18° 是纤维素无定形区的衍射强度峰。经碱处理后,稻草在 22° 和 18° 的相对衍射强度均发生了较大变化,分别从碱处理前的 1 625 和 662.5 变为碱处理后的 1 850 和 625,这是因为在碱处理过程中,碱对稻草纤维素结晶区和无定形区均有破坏,但对无定形区的破坏强度高于结晶区。同时,在碱的作用下,纤维素具有还原性末端基的葡萄糖基会逐个掉下来,直到纤维素末端基转化为偏变糖酸基的反应稳定为止,这种反应主要发生在纤维素的无定形区^[11]。此外,纤维素结晶区也可能发生了较强的重结晶作用,结果出现了碱处理后无定形区衍射峰强度减弱,结晶区衍射峰强度增强的现象。相对结晶度可以表征纤维素的结晶程度,碱处理后稻草的相对结晶度指数 C_r 从处理前的 0.592 3 增加到处理后的 0.662 2,这与 He 等^[7]的研究结果一致。

由图 1(b) 可知,碱处理前后,稻草的红外光谱

吸收峰形状变化不大,但吸收峰强度发生了较大变化。碱处理后,稻草在 3 396 ~ 3 410、2 920、1 640 ~ 1 655、1 425 和 778 ~ 785 cm^{-1} 的吸收峰增强,在 2 852.8 cm^{-1} 和 1 106.9 cm^{-1} 出现新的吸收峰,在 1 502 ~ 1 515、1 373 ~ 1 383、1 322、1 245 ~ 1 263、1 161 和 898 cm^{-1} 处的吸收峰减弱,在 1 455.8 cm^{-1} 处的吸收峰消失。根据文献和有关资料显示^[11~13]: 3 396 ~ 3 410 cm^{-1} 是碳水化合物(纤维素、半纤维素、淀粉和单糖等)中的—OH 或蛋白质和酰胺化合物中—NH 的伸缩振动吸收峰,2 920 cm^{-1} 属于纤维素中—CH₂—和—CH 官能团的伸缩振动吸收峰,2 852.8 cm^{-1} 为芳香族化合物的—CH₃ 的 C—H 振动,1 640 ~ 1 655 cm^{-1} 是苯环上的 —C=C— 和分子间或分子内形成氢键的羧酸中 —C=O 的伸缩振动吸收峰,1 502 ~ 1 515 cm^{-1} 是木质素中苯环的骨架伸缩振动峰,1 425 cm^{-1} 和 1 455.8 cm^{-1} 是木质素和碳水化合物中 C—H 的弯曲振动峰,1 373 ~ 1 383 cm^{-1} 是纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振

动峰, $1\,322\text{ cm}^{-1}$ 是纤维素中 C—H 和紫丁香基衍生物中 C—O 的振动峰, $1\,245 \sim 1\,263\text{ cm}^{-1}$ 是木质素和木聚糖中紫丁香基芳香环和 C—O 的伸缩振动峰, $1\,161\text{ cm}^{-1}$ 是纤维素和半纤维素中 C—O—C 振动峰, $1\,106.9\text{ cm}^{-1}$ 是苯环的骨架振动和 C—O 的伸缩振动峰, 898 cm^{-1} 是纤维素的 β -D-葡萄糖苷特征峰, $778 \sim 785\text{ cm}^{-1}$ 是硅酸盐的 Si—O 弯曲振动峰. 碱处理破坏了木质素与碳水化合物之间的氢键, 秸秆变得蓬松, 微生物的可及性增加; 对木质素结构有一定的破坏, 木质素含量降低; 同时, 碱对纤维素分子内氢键也有一定的破坏, 纤维素大分子中甲基、亚甲基发生了部分断裂, 纤维素含量降低; 在碱处理过程中, 对硅酸盐的分子结构也造成了一定的破坏, 生成了一些类似 SiO_2 的物质.

2.2 预处理与后处理的

2.2.1 产气量

产气的数据分为 2 部分, 第一部分为稻草一次发酵, 该阶段进行了 56 d. 将一次发酵后的秸秆按实验方案处理后接种进行二次发酵, 该阶段进行了 40 d. 图 2 是 2 个阶段厌氧发酵过程中单位 TS 日产气量的变化曲线.

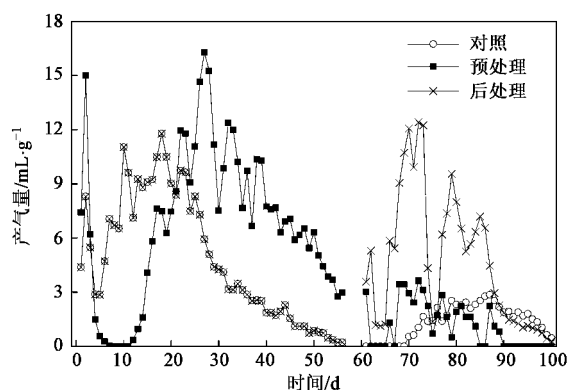


图 2 日产气量的变化曲线

Fig. 2 Daily biogas yields during anaerobic digestion process

由图 2 可知, 在一次发酵阶段, 碱处理后稻草的水解酸化性能明显提高, 有机酸大量积累, 单位 TS 产气量急剧下降, 6 d 后停止产气. 实验第 8 d 用 5% 的 NaOH 溶液调整 pH 至 6.8 后仍不产气, 第 12 d 后产气逐渐恢复并很快达到峰值, 为 16.28 mL/g , 之后, 产气量逐渐下降. 对照和后处理为同一批实验的平均值, 与预处理的结果相似, 日产气量也经过了降低→增加→降低的过程, 但日产气量下降的幅度较缓和, 并在实验第 5 d 达到最低值, 为 2.86 mL/g , 之后产气迅速增加, 并在第 18 d 达到峰值, 为

11.79 mL/g , 之后产气逐渐下降. 稻草经碱处理后, 无论是产气峰值还是平均日产气量均明显高于对照, 这与其他学者的研究结果一致^[6,7]. 一次发酵结束时, 预处理和后处理(对照)的 TS 产气量和累积产气量分别为 375.55 mL/g 、 271.88 mL/g 和 $18\,026.50\text{ mL}$ 、 $13\,050.25\text{ mL}$, 碱处理较对照提高了 38.13%.

一次发酵后, 稻草的干物质量大幅降低, 碱处理和未处理分别从发酵前的 48 g 降为 9.91 g 和 23.77 g, 分别下降了 79.35% 和 50.47%. 由于一次发酵后预处理的秸秆残余物较少, 为减少二次发酵的实验误差, 采取将 3 个平行合并的方法进行. 从二次发酵的结果来看, 后处理的产气能力明显高于对照和预处理, 产气能力由大到小依次为: 后处理 > 对照 > 预处理. 后处理在二次发酵前期出现了产气短暂下降的现象, 表明一次发酵后的稻草中仍含有数量可观的厌氧微生物可利用的有机物; 除对照外, 预处理和后处理发酵过程中日产气量的波动均较大, 推测这可能与发酵原料中较高含量的木质素抑制产甲烷菌活性有关^[14,15]; 对照在该阶段的日产气量为先增加后降低的趋势, 这可能是因为水洗过程将部分包裹碳水化合物的木质素碎片除去, 增加了微生物的可及性, 但这种作用有限, 因而日产气量较低. 二次发酵结束时, 对照、预处理和后处理的单位 TS 累积产气量分别为 54.64、45.53 和 211.04 mL/g , 累积产气量分别为 $1\,299$ 、 451 和 $5\,017\text{ mL}$, 表明一次发酵后的稻草仍有很大的产气潜力, 后处理可以提高秸秆的厌氧生物转化率.

二次发酵的原料为一次发酵后的稻草经水洗后的残余物, 水洗过程中不可避免地会有稻草的损失, 这部分占稻草总质量的比例较小, 故将其忽略. 在计算稻草总 TS 产气量时, 以一次发酵和二次发酵的累积产气量之和除以稻草的质量 (48 g) 而得. 实验结束时, 对照、预处理和后处理的总产气量分别为 $14\,349.25$ 、 $18\,477.5$ 和 $18\,040.5\text{ mL}$, TS 产气量分别为 298.39 、 382.32 和 375.84 mL/g , 预处理和后处理较对照分别增加了 28.13% 和 25.96%. 预处理和后处理对秸秆厌氧产气量的影响不大, 但由于一次发酵后的秸秆干物质量大幅降低了 50.47%, 碱处理时碱的用量仅为预处理的一半. 下面就预处理与后处理对稻草结构的破坏进行初步比较.

2.2.2 FTIR 的变化

由图 3(a) 可知, 厌氧发酵前后稻草的红外光谱谱形特征相似, 表明厌氧处理后稻草的主要成分并

未发生很大的改变;但吸收峰的强度变化较大,可见,这些峰所对应的官能团的含量发生了很大变化.

3 350 ~ 3 410、2 919、1 652 和 1 050 ~ 1 100 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应碳水化合物(纤维素、半纤维素、淀粉和单糖等)中的一OH或蛋白质和酰胺化合物中—NH的伸缩振动吸收峰^[16]、—CH₂ 基团的 C—H 反对称伸缩振动吸收峰^[17]、有机酸盐 COO—反对称伸缩振动的吸收峰和木质素中与芳香环相连的 C=O 的伸缩振动以及酰胺化合物的特征吸收谱带^[18],发酵后的稻草在这些位置的吸收峰强度降低,吸收峰强度顺序为:未处理 > 预处理 > 后处理 > 对照,说明二次发酵后稻草中的碳水化合物、蛋白质和酰胺化合物含量均降低,且对照的含量最低,后处理次之,这可能是因为二次发酵后稻草中的碳水化合物含量大幅降低,对照中的木质纤维素相对被浓缩,预处理和后处理稻草中的碳水化合物在被厌氧微生物利用的同时,木质纤维素也被碱破坏溶出,结果出现对照中的含量低于其它处理的现象. 2 850 ~ 2 852 cm^{-1} 是芳香族化合物的一CH₃的C—H 振动峰, 795 ~ 785 cm^{-1} 和 467 ~ 472 cm^{-1} 是硅酸盐矿物与 SiO₂ 中的 Si—O 伸缩振动吸收峰^[16],二次发酵后稻草在 2 850 ~ 2 852 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,在 795 ~ 785 cm^{-1} 和 467 ~ 472 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显增强,且吸收峰强度均为后处理 > 预处理 > 对照 > 未处理,表明厌氧发酵后木质素的大分子被分解成带甲氧基的氢醌类物质^[19],有机物分解后

产生一些硅酸盐及类 SiO₂ 的物质. 有机物分解程度越高硅酸盐含量越高,从这一点可以看出后处理稻草有机物的分解程度最大. 1 510 ~ 1 515 cm^{-1} 是木质素中苯环的骨架伸缩振动峰,发酵后的稻草除对照增加外,在该处的吸收峰强度均减弱,这是因为木质素的分解是需要分子氧的^[5],厌氧发酵过程中木质素基本不能被分解,然而,稻草中的碳水化合物大量被厌氧微生物分解,因此,对照在该处的吸收峰增强;由于碱处理破坏了稻草中的木质纤维结构,故预处理和后处理在该处的吸收峰减弱,且后处理的吸收峰低于预处理,表明后处理对木质素的破坏程度更大. 1 373 ~ 1 383 cm^{-1} 是纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动峰、1 322 cm^{-1} 是纤维素中 C—H 和紫丁香基衍生物中 C—O 的振动峰, 1 245 ~ 1 263 cm^{-1} 是木质素和木聚糖中紫丁香基芳香环和 C—O 的伸缩振动峰,二次发酵后这些吸收峰的强度均降低,吸收峰强度顺序为未处理 > 对照 > 预处理 > 后处理,表明二次发酵后稻草中的纤维素、半纤维素以及木聚糖含量均降低,且后处理的分解效果最好. 897 cm^{-1} 和 1 161 cm^{-1} 分别对应纤维素的 β -D-葡萄糖苷特征峰和纤维素与半纤维素中 C—O—C 振动峰,二次发酵后各处理在这 2 个波段的吸收峰均消失,表明发酵后稻草中纤维素和半纤维素含量大幅降低. 以上结果表明,后处理对稻草碳水化合物和木质纤维素的分解、破坏具有更好的效果.

2.2.3 XRD 谱图分析

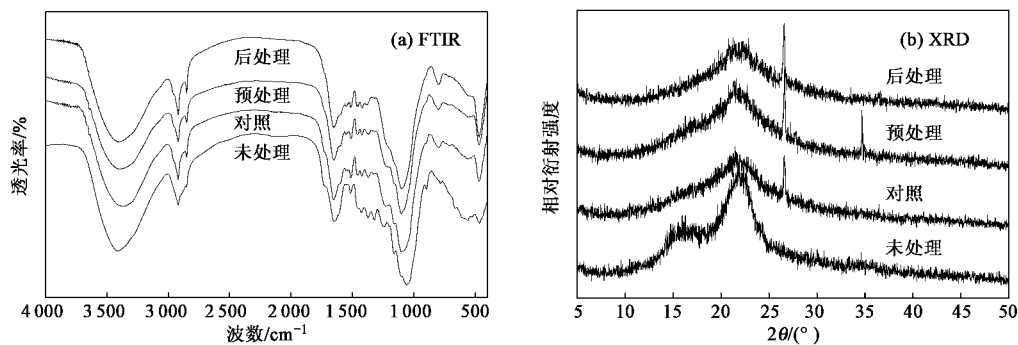


图3 发酵前后稻草的红外光谱和 X 射线衍射谱图变化

Fig. 3 FT-IR spectra and X-ray diffraction patterns of rice straw obtained before and after anaerobic digestion

由图3(b)可知,厌氧发酵后各处理稻草的 XRD 图谱均发生了很大改变,各处理均在 $2\theta = 22^\circ$ 附近有一极大峰,这是 002 晶面的衍射峰,单从图谱来说,衍射峰越明锐,晶体结晶程度越高^[20],厌氧发酵后各处理在该处的衍射峰强度均明显减弱,未处理、

对照、预处理和后处理的衍射峰强度分别为 1 625、1 141.67、1 270.83 和 1 066.67,后处理对稻草纤维素 002 晶面的破坏程度最大,而预处理的破坏程度低于对照,这需要结合 2.1.2 部分 XRD 的结果进行分析. 从 2.1.2 部分 XRD 的结果可知,稻草经碱处

理后 002 晶面的衍射强度峰从 1 625 增加到 1 850, 这是造成预处理稻草在该处的衍射强度峰高于对照的原因. 对照经厌氧处理后在该处的衍射强度峰从 1 625 大幅降为 1 141.67, 说明厌氧发酵可以很大程度地破坏纤维素的结晶区. 18°附近的波谷是纤维素无定形区的衍射强度峰, 厌氧发酵后各处理在该处的波谷消失, 预处理在该处的波谷减弱, 表明厌氧发酵过程中纤维素的无定形区受到了破坏. 结晶度指数可以反映纤维素结晶区被破坏的程度. 未处理、对照、预处理和后处理的结晶度指数 C_rI 分别为 0.5923、0.5329、0.5148 和 0.5117, 厌氧发酵可以有效地破坏稻草纤维素的结晶区, 后处理与预处理相差不大. 由于结晶度指数是个相对值, 并不能真实地反映稻草纤维素结晶区的破坏情况, 而在厌氧处理过程中, 纤维素的结晶区和无定形区均受到破坏, 故不宜作为评价厌氧发酵中纤维素结晶区破坏程度的参数, 但在 002 晶面以及无定形区的峰强度可以间接反映纤维素结晶区的破坏情况.

从图 3(b) 还可以看出, 除未处理外, 发酵后的稻草在 $2\theta = 26.60^\circ$ 左右均出现一个较强的峰, 此处是 SiO_2 的衍射强度峰, 各处理在该处的峰强度依次为预处理 > 后处理 > 对照, 表明厌氧发酵可以破坏稻草中的硅酸盐类物质的结构, 碱处理对这种破坏有一定的促进作用, 这与红外的结果一致.

3 结论

(1) 稻草经 5% NaOH 处理 48 h 后, 稻草中的细胞结构和部分有机物结构受到破坏, 有机物大量溶出, COD、TN、 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 分别增加了 353.95%、138.22%、4 852.99% 和 20.05%; 木质素结构受到破坏, 但纤维素的相对结晶度增加.

(2) 厌氧消化的结果表明, 秸秆碱预处理与后处理对产气的影响不大, 但后处理的碱用量仅为预处理的一半; 与对照相比, 预处理和后处理均可以大幅提高稻草的产气能力, 产气量分别提高了 28.13% 和 25.96%; 厌氧发酵后, 对照中的木质素含量增加, 但预处理和后处理中的木质素含量均大幅降低, 二者对稻草中的木质素均有很好的破坏效果; 厌氧微生物可破坏纤维素的结晶区, 后处理对纤维素结晶区和无定形区的破坏均大于预处理, 相对结晶度指数并不适合作为评价厌氧发酵对木质纤维原料纤维素结晶区破坏程度的参数; 厌氧发酵可以破坏稻草中的硅酸盐类物质, 碱处理可以促进这种破坏作用.

参考文献:

- [1] Thanh B X, Visvanathan C, Aim R B. Characterization of aerobic granular sludge at various organic loading rates [J]. *Process Biochem*, 2009, **44**: 242-245.
- [2] Vedrenne F, Beline F, Dabert P, *et al.* The effect of incubation conditions on the laboratory measurement of the methane producing capacity of livestock wastes [J]. *Bioresource Technol*, 2008, **99**: 146-155.
- [3] Zhu B N, Gikas P, Zhang R H, *et al.* Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor [J]. *Bioresource Technol*, 2009, **100**: 1122-1129.
- [4] Lissens G, Thomsen A B, Baere L D, *et al.* Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 3418-3424.
- [5] Komilis D P, Ham R K. The effect of lignin and sugars to the anaerobic decomposition of solid waste [J]. *Waste Manage*, 2003, **23**: 419-423.
- [6] 吴江, 徐龙君, 谢金连. 碱浸泡预处理对固体有机物厌氧消化的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(2): 252-255.
- [7] He Y F, Pang Y Z, Liu Y P, *et al.* Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production [J]. *Energ Fuel*, 2008, **22**: 2775-2781.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [9] Segal L, Creely J J, Martin A E, *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. *Text Res J*, 1959, **29**: 786-794.
- [10] 何艳峰, 李秀金, 方文杰, 等. NaOH 固态预处理对稻草中纤维素结构特性的影响[J]. *可再生能源*, 2007, **25**(5): 31-34.
- [11] Stark N M, Matuana L M. Characterization of weathered wood-plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2007, **92**: 1883-1890.
- [12] Pandey K K, Pitman A J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2003, **52**: 151-160.
- [13] Schultz T P, Glasser W G. Quantitative structural analysis of lignin by diffuse reflectance Fourier transform spectrometry [J]. *Holzforschung*, 1986, **40**(Suppl): 37-44.
- [14] Op den Camp H J M, Verhagen F J M, Kivaisi A K, *et al.* Effects of lignin on the anaerobic degradation of (ligno)cellulosic wastes by rumen microorganisms [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1988, **29**: 408-412.
- [15] Benjamin M M, Woods S L, Ferguson J F. Anaerobic toxicity and biodegradability of pulp mill waste constituents [J]. *Water Res*, 1984, **18**: 601-607.
- [16] 吴景贵, 曾广赋, 汪冬梅, 等. 玉米叶片残体腐解过程的傅里叶变换红外光谱研究[J]. *分析化学*, 1997, **25**(12): 1395-1400.
- [17] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Carbon-13 cpmas NMR and FTIR spectroscopic analysis of organic-matter transformations during composting of solid-wastes from wineries [J]. *Soil Sci*, 1991, **152**(4): 272-282.
- [18] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Solid-state C-13 nuclear magnetic-resonance and infrared-spectroscopy of composted organic-matter [J]. *Soil Science Soc Am J*, 1989, **53**(6): 1695-1701.
- [19] 于天仁, 陈志诚. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 213-214.
- [20] 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.