

低强度间歇超声处理对水稻秸秆厌氧发酵的影响

向天勇¹,袁小利²,程辉彩³,张无敌⁴,董仁杰⁵,单胜道²,张昌爱²

(1. 嘉兴职业技术学院 农业与环境学院,浙江 嘉兴 314036;2. 浙江科技学院 环境与资源学院,杭州 310023;
3. 河北省科学院 生物研究所,石家庄 050081;4. 云南师范大学 能源与环境科学学院,
昆明 650500;5. 中国农业大学 工学院,北京 100083)

摘要: 为了探索超声处理对水稻秸秆厌氧发酵的影响机理,通过研究超声处理强度和单次超声处理时间对厌氧微生物生长发育、可溶物溶出度的影响规律,初步确定了超声波声强、单次超声处理时间的有效范围。利用正交试验分析了超声处理强度、作用时间和时间间隔对秸秆厌氧发酵产气量及沼气中 CH_4 含量的影响规律。结果表明:在 1.2 W/cm^2 的声强以下,增加超声波声强可促进厌氧微生物的生长发育; 0.8 W/cm^2 声强处理 15 min 以内对提高生物量的效果较好,但长时间的超声处理会抑制细菌的生长; 0.8 W/cm^2 、30 min 的超声处理,秸秆的溶出率可提高 13.5%;超声处理强度 1.0 W/cm^2 、单次超声处理时间 15 min、超声处理时间间隔 50 min 的超声处理使产气高峰提前 4~5 d,同时总产气量可提高 24.48%, CH_4 产量提高 25.92%。超声处理可促进厌氧菌的生长、加速秸秆养分的溶出以及改善发酵液的传质作用,从而提高产气效率。研究结果能为超声波在沼气厌氧发酵中的应用提供参考。

关键词: 水稻秸秆;超声波;厌氧发酵

中图分类号: S216.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-8798(2019)03-0192-06

Effect of low intensity intermittent ultrasound treatment on anaerobic fermentation of straw

XIANG Tianyong¹, YUAN Xiaoli², CHENG Huicai³, ZHANG Wudi⁴,
DONG Renjie⁵, SHAN Shengdao², ZHANG Changai²

(1. School of Agriculture and Environment, Jiaxing Vocational and Technical College, Jiaxing 314036, Zhejiang, China;
2. School of Environmental and Natural Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 3. Institute of Biology, Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang 050081, Hebei, China;
4. School of Energy and Environmental Sciences, Yunnan Normal University, Kunming 650500, Yunnan, China;
5. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to explore the influencing mechanism of ultrasonic treatment on anaerobic fermentation of straw, the study investigated the effects of ultrasound treatment intensity and

收稿日期: 2019-01-03

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1609214);浙江省重点研发计划项目(2017C03010)

通信作者: 单胜道(1969—),男,浙江省温州人,教授,博士,主要从事农林废弃生物质循环利用研究。E-mail:shanshd@vip.sina.com。

single ultrasound treatment time on the growth of anaerobic microorganisms and dissolution of soluble substances, initially determining the valid range of ultrasound intensity and single ultrasound treatment time. Orthogonal experiment was employed to evaluate the effects of ultrasound treatment intensity, action time and time interval on biogas yield and CH_4 content in biogas obtained from anaerobic fermentation of straw. It is found that the growth of anaerobic microorganisms could be promoted by increasing the sound intensity of ultrasound under 1.2 W/cm^2 . The growth of bacteria could be promoted by ultrasound treatment at the sound intensity of 0.8 W/cm^2 for 15 minutes whereas it could be inhibited at a long-term ultrasound treatment. Ultrasound treatment at the sound intensity of 0.8 W/cm^2 for 30 min. could increase the straw dissolution rate by 13.5%. Ultrasound treatment at 1.0 W/cm^2 for 15 minutes each time at the interval of 50 minutes could bring forward the gas production peak by 4-5 days. Meanwhile, it could also boost the total gas yield and CH_4 production by 24.48% and 25.92%, respectively. Overall, ultrasound treatment can improve the gas production efficiency by promoting the growth of anaerobic bacteria, accelerating the nutrient dissolution from straw and improving the mass transfer of fermentation broth. The results can provide reference for application of ultrasound to anaerobic fermentation of biogas.

Keywords: rice straw; ultrasound; anaerobic fermentation

厌氧发酵是秸秆无害化处理和循环利用的有效方式。由于秸秆原料流动性差,高浓度发酵过程中容易出现结壳现象,严重影响料液的传质作用,从而影响产气率。生产中主要通过机械搅拌的方式加以解决,但能耗较高、维修困难。超声波的空化作用及机械传质作用在生物工程中已得到广泛应用^[1-4]。低频超声波产生有规律而和缓的空化泡,并以非线性的方式在媒质中循环震荡。这个过程主要发生在界面层、膜或细胞壁附近以及细胞液内,促进反应底物进入酶生物催化剂的活性部位及产物进入介质中的传质作用,还可以减少次生代谢产物积累对微生物代谢的抑制作用,促进代谢产物的合成,从而增强微生物的活性、加速细胞的生长和生物反应速率^{[1]15}。同时,超声波所形成的空化泡在破裂时产生强烈冲击可有效提高固体中可溶物的溶出速度,并产生类似于“沸腾”的搅拌作用^[2]。因此,超声处理技术在秸秆厌氧发酵过程中具有良好的应用前景。

邹书珍等^[5]研究了超声波预处理对牛粪与玉米秸秆混合厌氧发酵的影响,结果显示,超声波预处理改变了发酵初始环境之间的相互关系和发酵过程环境的主要影响因素,使发酵系统更加稳定,从而提高产气量。赵楠等^[6]研究了超声波联合 NaOH 预处理小麦秸秆与猪粪混合厌氧发酵特性,结果显示超声波单独预处理可提升产气效果,当 NaOH 质量分数为 6%,超声处理时间为 60 min,超声波频率为 360 kHz,固液质量比为 1:12 时,累积产气量比稀碱法单独预处理的最优方案提高了 31.9%。陈岩^[7]研究了超声波预处理和搅拌强度对秸秆发酵产沼气的影 响,结果表明,超声波预处理能够改变秸秆内部微观结构,提高产气量、产气效率和沼气中 CH_4 含量,达到最大日产气量的时间提前,发酵液的 COD 浓度降低。杨朝勇等^[8]采用超声波预处理污泥,并与牛粪按一定比例混合发酵,结果表明,超声波预处理可以将产气高峰提前,提升产气速率,从而大幅提升了原料的产气潜力。辛岳凤等^[9]利用单/双频以及稀碱预处理探讨对玉米秸秆厌氧消化性能的影响,得出双频超声波联合稀碱预处理玉米秸秆厌氧发酵可提高沼气产量、甲烷产量以及缩短厌氧消化时间。已有的报道主要集中在超声波对原料预处理的影响方面,而在厌氧发酵过程中超声处理对促进微生物生长和提高产气速率的影响及规律研究还不够深入。为了进一步探索超声波在秸秆厌氧发酵过程中的作用和影响规律,笔者通过超声处理强度和单次超声处理时间对厌氧微生物生长发育、可溶物溶出度的影响进行研究,得出厌氧发酵过程中超声波声强、单次超声处理时间的有效范围。在此

基础上,利用正交试验分析超声处理强度、作用时间和时间间隔对秸秆厌氧发酵产气量和沼气中 CH_4 含量的影响规律,以优化超声波处理工艺,并通过对比试验加以验证。

1 材料与方法

1.1 材 料

水稻秸秆采自嘉兴市城郊,105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干粉碎,过 30 目筛,密封保存。沼气发酵菌种采自嘉兴市植物园沼气池,池龄 4 年,以羊粪、树叶等为主要原料,产气状况良好。细菌生长培养基采用巯基乙酸酯培养基(PM1301)。

1.2 试验装置

试验采用自制的恒温厌氧发酵装置,如图 1 所示。厌氧罐容积 5.2 L,采用夹层有机玻璃,可通入恒温水以保证一定的发酵温度;下部采用 ZQ6-180GR 超声波清洗机(上海争巧科学仪器有限公司,功率 180 W,30%~100% 可调;频率 40 kHz;超声波工作时间 0~99 min 可调),作为超声波发生器;集气罐采用水封的方式,可通过测量气体高度计算产气体积。

1.3 试验方法

1.3.1 主要指标的选择、控制及检测方法

1.3.1.1 发酵温度 解竞和王芬等^[10-11]利用超声波对污泥进行处理,得出 37 $^{\circ}\text{C}$ 中温条件对发酵产酸是有利的。结合目前中温发酵的实际,试验采用的反应温度为 37 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.1.2 超声处理声强 前期研究表明杀菌所用的声强最低要大于 1.0 W/cm^2 。根据孙悦等^[12]的研究结果,试验选取超声处理声强范围在 1.2 W/cm^2 以下。试验中,单次超声处理时间及时间间隔由电子延时开关控制。甲烷含量用 ZS-2 型沼气气体成分分析仪测定。

1.3.2 试验设计

利用巯基乙酸酯培养基接种质量分数为 1% 沼液,37 $^{\circ}\text{C}$ 培养,其间调整超声处理声强为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 W/cm^2 ,频率 40 kHz,每间隔 50 min 超声处理 10 min,24 h 后以未接种菌体的液体培养基作为空白对照,在波长 600 nm 处测定吸光度值^[12],若出现吸光度值超出有效检测范围的情况,则用未接种菌体的液体培养基稀释后测量。分析超声处理声强对厌氧微生物生长的影响,找出有利于微生物生长的适宜声波强度。在该强度下,改变超声处理时间,采用单次超声处理时间为 0、5、10、15、20、25、30 min,每次间隔 50 min,37 $^{\circ}\text{C}$ 培养 24 h 后在波长 600 nm 处测定吸光度值,分析单次超声处理时间对厌氧微生物生长的影响。

称取 10 g 稻草粉,加入 400 mL 蒸馏水,利用 500 mL 玻璃烧杯,在上述试验所得声波强度下,分别超声处理 0、5、10、15、20、25、30 min,定量滤纸抽滤,用蒸馏水洗至无色,将滤纸连同稻草粉在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干称重,减去滤纸重量得到溶出后稻草粉的重量,分析超声处理时间对稻草溶出率的影响。

以稻草粉为碳源,尿素为氮源,调整碳氮比为 25:1,用新鲜沼液接种。控制最终发酵液中稻草粉的质量分数为 6%,接种量为 10%。在上述试验基础上,设计超声处理声强、单次超声处理时间及时间间隔三因素三水平组合,采用正交试验法研究超声处理声强、单次超声处理时间及时间间隔组合对 50 d 产气量和 CH_4 平均含量的影响,得出超声处理声强、单次超声处理时间及时间间隔参数的优化组合。

采用优化的工艺参数组合按上述方法进行秸秆发酵,以不加超声处理为对照,每天测定产气量和沼气中 CH_4 含量,对比分析低强度超声间歇处理对秸秆厌氧发酵的影响。

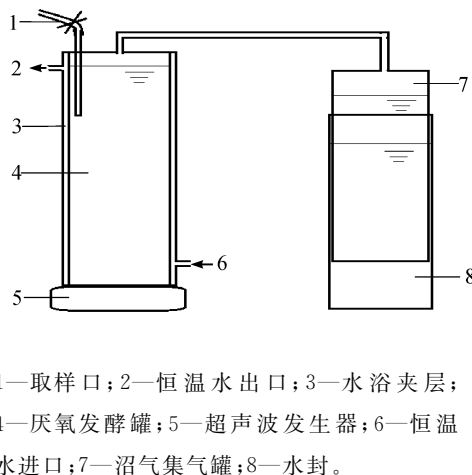


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

2 结果及分析

2.1 超声处理强度和单次超声处理时间对厌氧微生物生长发育的影响

厌氧微生物生长发育良好是高效率发酵的基础。利用巯基乙酸酯培养基,采用超声处理声强为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 W/cm²,每间隔 50 min 超声处理 10 min,24 h 后培养液在波长 600 nm 处测定的吸光度值如图 2 所示。在 1.2 W/cm² 的声强以下,随着声强的加大,培养液的吸光度值增加,尤其在 0.4 W/cm² 后增加明显,在 0.8 W/cm² 时接近最大,这表明该强度范围内超声波对厌氧微生物的生长发育具有促进作用。当声强达到 0.8 W/cm² 后,超声波对厌氧微生物生长的促进作用减弱,但在声强达到 1.2 W/cm² 时,仍然未见到超声波对厌氧微生物生长的抑制作用,这证明厌氧微生物对超声波具有较强的耐受能力。

在 0.8 W/cm² 的超声波强度下,单次超声处理时间为 0、5、10、15、20、25、30 min,每次间隔 50 min,37 °C 培养 24 h 后在波长 600 nm 处测定的吸光度值如图 3 所示。结果显示,在 20 min 以内,超声处理时间越长,超声波对厌氧菌的生长越有利;进一步延长超声处理时间,指标逆转。超声处理时间达到 15 min 后,超声处理对菌体生长的促进作用减弱。这与 Huang 等^[13]的研究结果一致。

2.2 超声处理时间对稻秸溶出率的影响

超声波处理是目前促进生物提取的有效手段之一。在 0.8 W/cm² 的超声波强度下,超声处理稻草粉溶液 0、5、10、15、20、25、30 min,通过溶出后稻草粉的重量计算稻草粉的溶出率,结果如图 4 所示。结果显示,随着超声处理时间的延长,稻草可溶物的溶出率从 3.4% 逐渐提高到 16.9%,这证明超声处理可加速稻草粉内容物的溶出。当超声处理时间达到 15 min 后,稻草粉的溶出率增加变缓,这可能与前期稻草粉可溶物被大量溶出有关。

2.3 超声处理声强、单次超声处理时间及时间间隔组合对 50 d 总产气量和 CH₄ 含量的影响

根据上述研究结果,选取超声处理声强为 0.6、0.8、1.0 W/cm²,单次超声处理时间为 10、15、20 min,超声处理时间间隔为 30、50、70 min,设计三因素三水平的正交试验进行厌氧发酵试验研究。经过 50 d 的厌氧发酵,各试验组的产气量及 CH₄ 含量如表 1 所示。

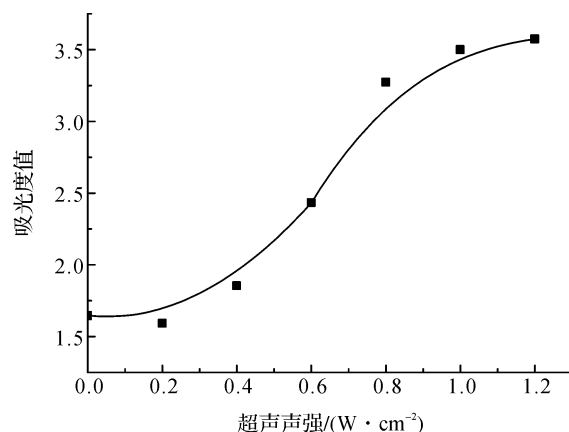


图 2 超声处理声强对厌氧微生物生长发育的影响

Fig. 2 Effects of ultrasound treatment intensity on growth and development of anaerobic microorganisms

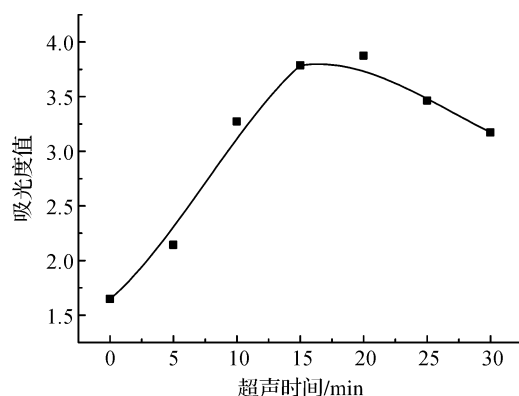


图 3 超声处理时间对厌氧微生物生长发育的影响

Fig. 3 Effects of ultrasound treatment time on growth and development of anaerobic microorganisms

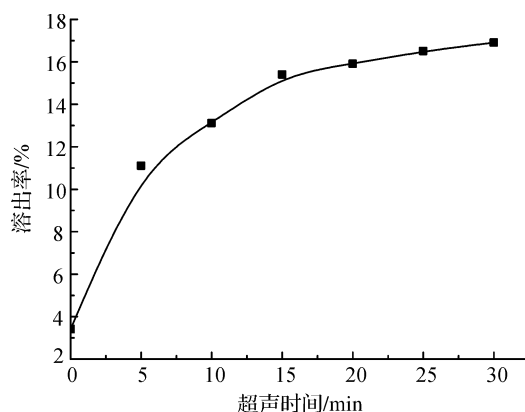


图 4 超声处理时间对稻秸溶出率的影响

Fig. 4 Effect of ultrasound treatment time on rice straw dissolution rate

表 1 超声处理声强、单次超声处理时间及时间间隔组合对产气量的影响

Table 1 Effect of combination of ultrasound intensity, single ultrasound treatment time and time interval on gas production

试验组	因素及水平			产气量/mL	CH ₄ 含量/%
	声强/(W·cm ⁻²)	单次超声处理时间/min	时间间隔/min		
1	0.6	10	30	52 732	56.20
2	0.6	15	50	55 967	57.31
3	0.6	20	70	56 312	56.41
4	0.8	10	50	62 394	56.60
5	0.8	15	70	62 798	57.50
6	0.8	20	30	62 705	54.80
7	1.0	10	70	61 853	58.40
8	1.0	15	30	64 647	54.10
9	1.0	20	50	62 586	56.90
K1	55 003.67	58 993.00	60 028.00		
K2	62 632.33	63 137.33	60 649.00		
K3	63 362.00	60 867.67	60 321.00		
R1	8 358.33	2 144.33	621.00		
最优水平	1.0	15	50		
C1	56.64	57.07	55.03		
C2	56.30	56.30	56.94		
C3	56.47	56.04	57.44		
R2	0.34	1.03	2.404		

对表 1 中各组试验所得产气量平均值(K)的分析显示,对秸秆厌氧发酵的影响,超声处理声强>单次超声处理时间>超声处理时间间隔,超声处理声强对产气量的影响达到了显著的程度($P>0.5$),其他因素的影响未达到显著性程度。超声处理声强在 1.0 W/cm² 以内,随着声强的增加,平均产气量显著增加,这与声强对厌氧微生物生长发育的影响一致,超声波可通过促进厌氧微生物的生长提高产气量;单次超声处理时间也与上述结果基本上一致,但单次超声处理 20 min 的试验组平均产气量低于 15 min 组,这可能与厌氧发酵持续时间更长有关(在细菌培养试验中仅处理了 24 h);超声处理时间间隔对产气量的影响最小,在 50 min 达到最大,这证明保证适宜的超声处理时间间隔对提高产气量有利。

对表 1 中各组试验所得 CH₄ 含量平均值(C)的分析显示,超声处理声强、单次超声处理时间及时间间隔对秸秆厌氧发酵产气的 CH₄ 含量影响不大,CH₄ 含量保持在 56%~57%左右变化。综合上述分析,超声处理声强、单次超声处理时间及时间间隔的最优组合为超声处理强度 1.0 W/cm²、单次超声处理时间 15 min 和超声处理时间间隔 50 min。

2.4 低强度间歇超声处理对秸秆厌氧发酵日产气量和沼气中 CH₄ 含量的影响

采用超声处理强度 1.0 W/cm²、单次超声处理时间 15 min、超声处理时间间隔 50 min 的优化组合进行秸秆的厌氧发酵,以不加超声处理为对照,统计日产气量和沼气中 CH₄ 含量,结果如图 5、图 6 所示。图 5 显示处理组与对照组的秸秆厌氧发酵产气过程相似,都有两个产气高峰,但超声处理组的产气高峰比对照组提前 4~5 d,这与邹书珍等^[5]的研究结果一致。

超声处理对产气的 CH₄ 含量影响不大(图 6),这与前面正交试验的结果一致。在第一个产气高峰,CH₄ 含量较低,在 50%以下,这对生产意义不大。在发酵进行到 10 d 以后,CH₄ 含量基本上维持在 55%以上,直到第 40 d,CH₄ 含量开始逐渐降低。第二个产气高峰的 CH₄ 含量和产气量基本上同步增高,是主要的产 CH₄ 时期。统计总产气量,500 g 稻草粉超声处理厌氧发酵 50 d 产气量可达 67 350 mL,比对照组提高 24.48%。考虑沼气中 CH₄ 含量,比对照组提高 25.92%。结合上述研究结果,超声处理可通过促进厌氧菌的生长、加速秸秆养分的溶出、改善发酵液的传质作用,从而提高产气效率。这与邹书珍^[5]、孙庆瑶等^[14-16]的研究结果一致。

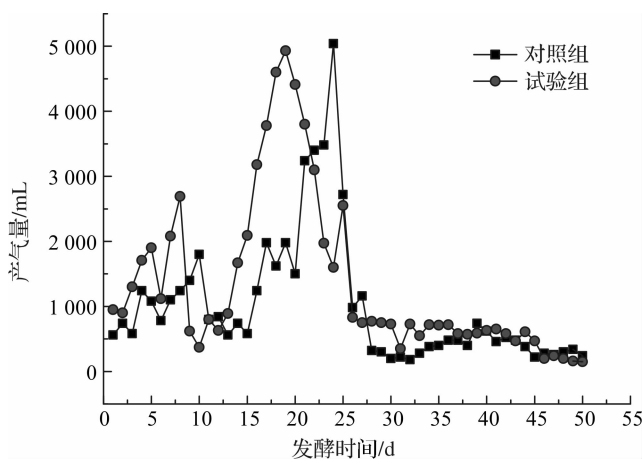


图5 低强度间歇超声处理对秸秆厌氧发酵产气量的影响

Fig. 5 Effect of low intensity intermittent ultrasound treatment on gas production of anaerobic fermentation of straw

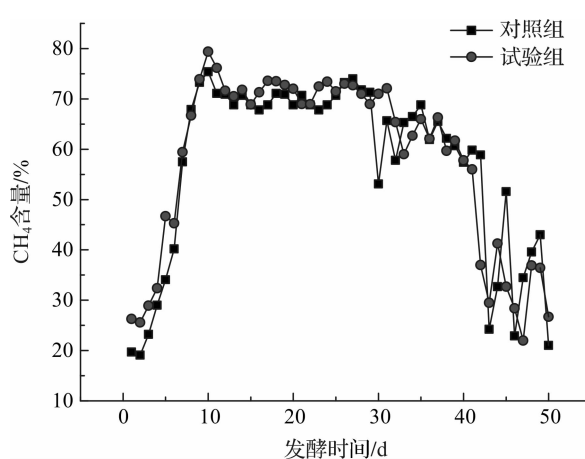


图6 低强度间歇超声处理对秸秆厌氧发酵产气CH₄含量的影响

Fig. 6 Effect of low intensity intermittent ultrasound treatment on CH₄ content in gas produced by anaerobic fermentation of straw

3 结 论

本文研究了超声处理对厌氧微生物生长发育、可溶物溶出度的影响,以及超声处理强度、单次超声处理时间及时间间隔对秸秆厌氧发酵产气量和沼气中CH₄含量的影响,得出以下主要结论:

1) 1.2 W/cm² 的声强以下,增加超声波声强可促进厌氧微生物的生长发育,但当声强达到 0.8 W/cm² 后,超声波对厌氧微生物生长的促进作用减弱;适度的超声处理时间对提高生物量的效果较好,但长时间的超声处理会抑制细菌的生长;0.8 W/cm²、30 min 的超声处理,秸秆的溶出率可提高 13.5%。

2) 优化的超声处理工艺参数为超声处理强度 1.0 W/cm²、单次超声处理时间 15 min、超声处理时间间隔 50 min。从整个发酵过程来看,超声处理未带来 CH₄ 含量的显著变化,但使产气高峰期提前 4~5 d,同时可提高总产气量 24.48%,提高 CH₄ 产量 25.92%。超声处理可通过促进厌氧菌的生长、加速秸秆养分的溶出、改善发酵液的传质作用来提高产气效率。

参考文献:

- [1] 戴传云,王伯初. 低功率超声波对微生物发酵的影响[J]. 重庆大学学报(自然科学版),2003,26(2):15.
- [2] 王振斌,刘加友,严贤,等. 超声辅助多菌种发酵制备葛根醇素的研究[J]. 食品研究与开发,2016,37(13):160.
- [3] 朱德艳,施俏春,王劲松,等. 超声辅助处理乳酸菌发酵制备米糠醇素的研究[J]. 中国酿造,2018,37(10):116.
- [4] 熊锋. 低强度超声波对酿酒酵母增殖和发酵效率影响的研究[D]. 镇江:江苏大学,2017.
- [5] 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.
- [6] 赵楠,薛胜荣,杨改河,等. 超声联合 NaOH 预处理小麦秸秆与猪粪混合厌氧发酵特性[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2019,47(9):44.
- [7] 陈岩. 超声波预处理与搅拌强度对秸秆发酵产沼气的的影响[D]. 沈阳:沈阳航空航天大学,2013.
- [8] 杨朝勇,王琨,张伟贤,等. 牛粪与超声预处理污泥中温混合厌氧消化效果[J]. 中国沼气,2017,35(3):22.
- [9] 辛岳凤,陈娟,董翠英. 双频超声联合稀碱预处理玉米秸秆厌氧发酵工艺参数优化[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2016,43(4):1.
- [10] 解竞,段旭,冯雷雨,等. 温度对超声波与碱促进污泥厌氧产酸的影响[J]. 环境科学与技术,2018,41(4):139.
- [11] 王芬,刘亚飞,王拓,等. 超声破解与发酵温度对剩余污泥产酸与组成的影响[J]. 环境工程学报,2016,10(10):5867.
- [12] 孙悦,夏蓉,陶汇源,等. 超声波促进巴氏醋杆菌发酵生长的研究[J]. 中国酿造,2018,37(8):45.
- [13] HUANG G, TANG Y, SUN L, et al. Ultrasonic irradiation of low intensity with a mode of sweeping frequency enhances the membrane permeability and cell growth rate of *Candida tropicalis*[J]. Ultrason Sonochem, 2017,37:518.
- [14] 孙庆瑶,梅翔,蔡威,等. 剩余污泥超声预处理后水解酸化特性[J]. 环境工程学报,2010,4(10):2359.
- [15] 梅翔,陈颖,张涛,等. 超声处理与碱性调节的组合强化低挥发分城市污泥水解酸化[J]. 环境工程学报,2012,6(8):2798.
- [16] 何烨,庞丽娜,杨平. 污泥发酵产酸强化技术研究及应用进展[J]. 环境科学与技术,2017,40(4):56.