

李 雪, 张 欣, 葛长明, 等. 不同秸秆厌氧发酵产沼气潜力研究[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(6): 496–499.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.06.144

不同秸秆厌氧发酵产沼气潜力研究

李 雪¹, 张 欣¹, 葛长明¹, 张本月¹, 王伟东², 崔宗均³, 赵洪颜¹

(1. 延边大学, 吉林延吉 133002; 2. 黑龙江八一农垦大学, 黑龙江大庆 163319; 3. 中国农业大学, 北京 100093)

摘要:农作物秸秆沼气资源的开发和利用可以有效缓解能源匮乏及环境污染等问题。在中温(35℃)条件下,采用批式试验,通过产气量、甲烷含量、挥发性有机酸、Modified Gompertz 方程等综合评价水稻秸秆、干黄玉米秸秆、青贮玉米秸秆、烟草秸秆生产沼气的潜力。结果表明:在处理 24 d 时,玉米青贮秸秆、玉米干黄秸秆、水稻秸秆、烟草秸秆的累积产气量分别是 774.72、628.77、669.99、577.53 mL;玉米青贮秸秆的日最高产气量是 118.75 mL,水稻秸秆的日最高产气量是 108.5 mL,其次是烟草秸秆和干黄玉米秸秆;4 种秸秆的甲烷含量均超过 60%,其中青贮玉米秸秆的甲烷含量最高值达到 67.3%;4 种秸秆的产沼气潜力分别是青贮玉米秸秆>水稻秸秆>干黄玉米秸秆>烟草秸秆,其值分别为 140.08、125.08、106.80、76.49 mL。本研究为不同秸秆资源的清洁利用提供了理论基础。

关键词:秸秆;厌氧发酵;沼气产业化;生物质能源

中图分类号: X712; S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)06-0496-04

农作物秸秆是生物质能的重要组成部分,占生物质能的 50% 以上^[1]。我国每年产生大量的农业废弃物(秸秆等),大部分都没有被合理利用,农作物废弃秸秆通常可以还田、作为饲料、工业原料、薪柴等,但我国的秸秆数量过大,无法提高秸秆的整体利用率,出现秸秆胡乱堆放、焚烧等现象,增加了温室气体的排放并造成严重的空气污染^[2]。随着后来国家颁布有关政策,胡乱焚烧秸秆得到了很大程度的遏制,所以对生物质的回收利用,不但可以减少秸秆的堆放空间,净化并改善居住的环境条件,而且能更利于生物质能源的储存和合理利用;因此,如何高效地利用秸秆已经成为了一个重要的热点问题。

厌氧发酵技术是将农业废弃物转化为清洁能源(沼气)的有效手段之一^[3]。秸秆中的纤维素、半纤维素和木质素的含量直接影响到秸秆厌氧发酵产气的效果,不同种类秸秆厌氧发酵产沼气的效果差别较大。Wang 等采用响应面曲线法对牛粪、鸡粪和玉米秸秆混合发酵参数优化,结果表明,当牛粪、鸡粪和秸秆在 1:2:1 的配比下,其甲烷产气量达到最大值^[4];Angelidaki 等证明了利用秸秆和牛粪混合发酵产沼气可提高产气效率^[5];陈广银等分析了不同粪秆干物质质量比对中温厌氧发酵的影响,研究结果表明,玉米秆与鸡粪干物质质量比为 1:2 时,沼气产量最高,而稻草和猪粪质量比为 3:1 时,产气量达到最大值,较其他原料增加了 12%~16%^[6];Cuetos 等研究发现,将农作物秸秆与猪粪按照不同干物质比例混合后,其产气效果明显优于秸秆与粪便单独的发

酵效果^[7]。但是不同作物秸秆之间的产沼气潜力如何鲜有报道。

本研究主要针对不同作物秸秆产沼气潜力进行探讨。通过对产气量、甲烷含量、pH 值、VFA(挥发性有机酸)、COD(化学需氧量)等指标的研究秸秆的产气特性,通过修正 Gompertz 模型分析了不同秸秆的产沼气潜力,以期对秸秆资源的合理利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 发酵装置

厌氧发酵装置为 500 mL 蓝口试剂瓶,发酵液有效体积为 400 mL,瓶口用硅胶塞密封,集气袋收集气体,排水法测定产气量(图 1)。

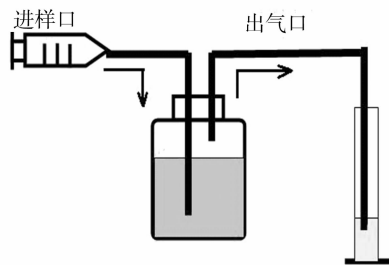


图 1 发酵装置示意

1.2 样品前处理

水稻秸秆、干黄玉米秸秆、青贮玉米秸秆和烟草秸秆取自延边大学实验基地,将 4 种秸秆切成段(5 cm),烘干后粉碎成粉末(100 目筛)装袋待用。反应器启动的活性污泥为笔者所在实验室长期在 100 L 厌氧反应器内以牛粪、玉米秸秆为原料驯化获得,污泥的 pH 值为 8.0,总固体(TS)为 2.87%,挥发性固体(VS)为 2.09%。发酵时间为 50 d。缓冲溶液的配制:0.1 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、0.075 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、0.53 g NH_4Cl 、0.35 g K_2HPO_4 、0.27 g KH_2PO_4 定容至 2 000 mL,调节 pH 值至 7.0。

收稿日期:2015-12-19

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2015BAD21B04);吉林省教育厅项目(编号:201508013);延边大学项目(编号:952013012)。

作者简介:李 雪(1993—),女,硕士研究生,从事秸秆发酵研究。

Tel: (0433) 2435568; E-mail: 446985913@qq.com。

通信作者:赵洪颜,博士,讲师,从事生物质能源与废弃物资源利用。

Tel: (0433) 2435568; E-mail: zhy@ybu.edu.cn。

1.3 发酵条件及试验方法

采用批次发酵试验,底物添加量为 6%,各组添加 200 mL 活性污泥,通入 5 min 氮气,以去除空气,并连接 500 mL 的集气袋,在恒温(35±0.5)℃培养,每天定时测定产气量和气体成分,每种秸秆 5 次重复。

1.4 测定方法

1.4.1 产气量及甲烷含量测定 本试验采用排水法测定产气量;采用英国 Geotech 公司的气体分析仪(Biogas-5000)进行气体成分的测量。

1.4.2 测定化学需氧量(COD) 采用重铬酸钾法^[8]来分析 COD。取适当稀释的出水 2 mL,加入 3 mL 消解液(5 g Ag₂SO₄溶于 500 mL 浓 H₂SO₄后,与 0.25 mol/L 的重铬酸钾溶液按 3:1 比例混合),用 COD 快速消解仪(雷磁 COD-571-1 消解装置进行消解)进行消解,待样品完全冷却后,使用雷磁 COD-571 化学需氧量测定仪测量 COD。

1.4.3 测定挥发性有机酸(VFA) 所用器材:高效液相色谱仪(HPLC),色谱柱 HITACHI LaChrom C18-AQ(5 μm),柱温 25℃,流动相 1 mmol/L H₂SO₄和 8 mmol/L Na₂SO₄,流速 0.6 mL/min,进样量 10 μL,采集时间 45 min;抽取待测样品于 2 mL 离心管中,以 12 000 r/min 的转速离心 10 min,取离心后的上清液,过有机系滤膜,用于测定有机酸。首先配制 5 种标准酸液(甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸)并绘制出标准曲线,然后对待测样品进行定量分析^[9]。

1.4.5 秸秆厌氧消化性能评价 采用 Modified Gompertz 方程拟合各处理样品的沼气及甲烷累积产气曲线^[10]。

$$B = B_0 \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m \cdot e}{B_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

式中: B 代表累积产气量(mL/g), B_0 为原料产气潜力(mL/g), R_m 指最大日产气速率[mL/(g·d)], λ 指原料厌氧反应的滞后期(d)。参数 B_0 、 R_m 和 λ 用于评价原料的产气性质。

1.6 数据分析

采用 Origin 8.0 处理数据。

2 结果与分析

2.1 日产气量和累计产气量的变化

随着反应器的运行微生物群落对环境的逐渐适应,日产气量逐渐增加,青贮玉米秸秆的日产气量最高值出现在处理 10 d,为 118.5 mL;水稻秸秆的最高值出现在处理 12 d,为 108.5 mL;干黄玉米秸秆的最高值出现在处理 10 d,为 99.75 mL;烟草秸秆产气量最高值出现在处理 8 d,为 80 mL。处理 24 d 日产气量下降到初期的水平,其值维持在 20~26 mL 之间,说明随着反应器的运行,反应器内难分解的半纤维、纤维素等物质在微生物的作用下逐渐被消耗殆尽,产酸细菌水解酸化速率逐渐降低,产甲烷菌的分解速率减慢,所以产气量逐渐降低,直至下降到初始水平^[17]。其中青贮玉米秸秆的产气量最高,主要原因是因为青贮后秸秆中的有机酸可产生协同优势,提高产气量^[11],另外与其他 3 种干秸秆相比较,秸秆青贮能实现水分储存以及糖分和纤维素等化学组分的良好保存^[12],因此,青贮玉米秸秆的产气量高于水稻秸秆的产气量,水稻秸秆的产气量高于干黄玉米秸秆的产气量,干黄玉

米秸秆的产气量高于烟草秸秆的产气量。前人已经证实秸秆的木质纤维素含量水稻秸秆>新鲜玉米秸秆>干黄玉米秸秆^[13]。干秸秆木质化程度高,复杂的木质纤维素结构影响了微生物的降解利用效率,但随着分解过程中结构的分解,可持续积累代谢产物,使分解产酸过程持续但程度有限。相对于木质化程度较低的水稻秸秆和青贮玉米秸秆中还含有较多粗蛋白、粗脂肪等,易被体系微生物较快利用,积累为有机酸等,产气量较高^[14](图 2-A)。累积产气量,青贮玉米秸秆最高、水稻秸秆次之、干黄玉米秸秆再次、烟草秸秆最低,其值分别是 774.72、669.88、628.77、577.53 mL(图 2-B)。

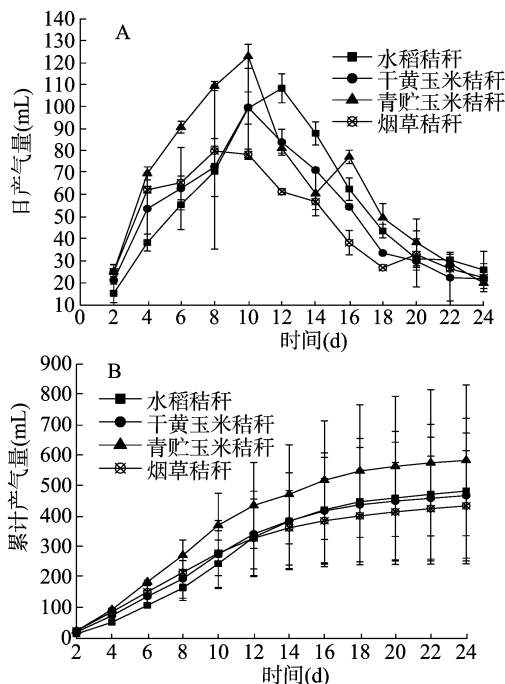


图2 4种秸秆的累积产气量和日产气量变化

2.2 甲烷含量的变化分析

甲烷的产生是反应器中产甲烷微生物代谢作用产生的。玉米青贮秸秆甲烷含量的最高值在处理 16 d,最高值为 67.83%;水稻秸秆甲烷含量的最高值出现在处理后 14 d,最高值为 63%;干黄玉米秸秆甲烷含量的最高值出现在处理后 16 d,最高值为 65.47%;烟草秸秆甲烷含量的最高值出现在处理后 16 d,最高值为 63.37%。处理 24 d 时,4 种秸秆的甲烷含量均已处于初始水平,说明秸秆本身可生产甲烷成分已经被利用完(图 3)。

2.3 挥发性有机酸的变化

挥发性脂肪酸(VFA)是沼气发酵微生物代谢过程中重要的中间化合物。高浓度的 VFA 会对厌氧微生物产生抑制,使 pH 值降低,最终导致沼气发酵失败^[15]。

4 种不同秸秆的挥发性有机酸变化情况见图 4。6 d 时,水稻秸秆和烟草秸秆中甲酸和乙酸含量较高,说明这 2 种秸秆更容易被微生物利用,能产生大量的脂肪酸等中间产物供甲烷菌利用。18 d 时,青贮玉米秸秆的有机酸累积,说明青贮玉米秸秆的水解酸化有机物的速率高于产甲烷菌利用小分子有机酸的速率,所以有机酸出现累积现象。青贮玉米秸秆一直都有乙酸存在,而且青贮玉米秸秆 VFA 中甲酸和乙酸含

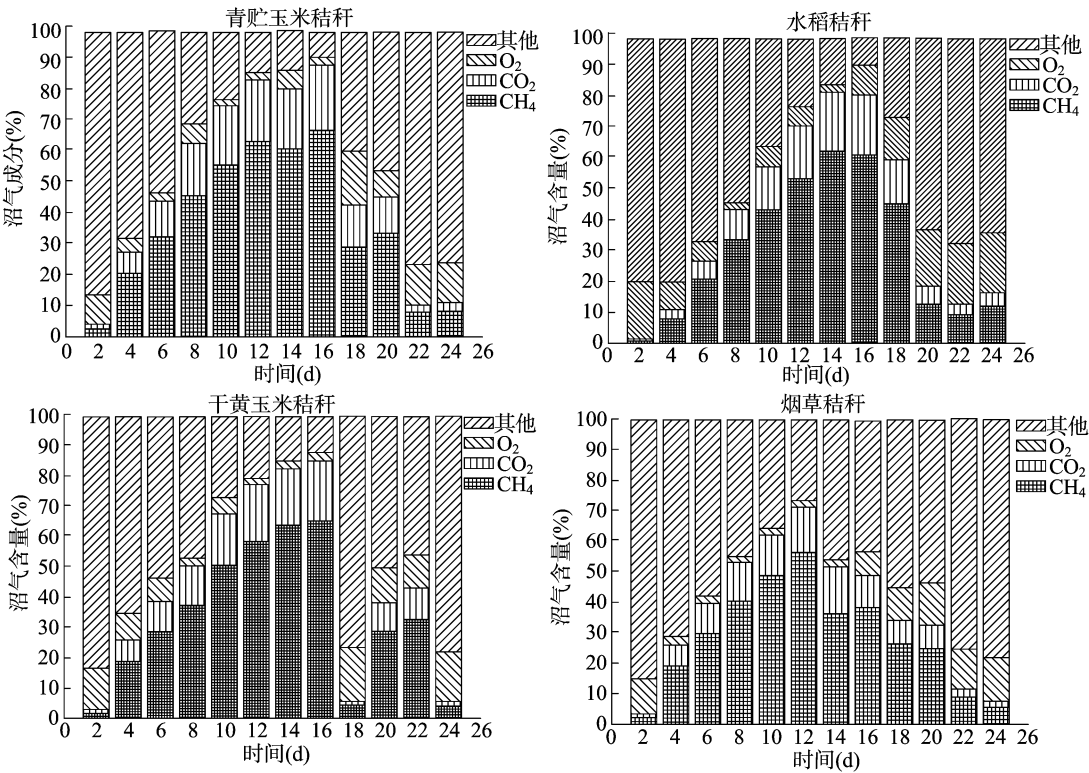


图3 4 种秸秆的沼气成分含量变化

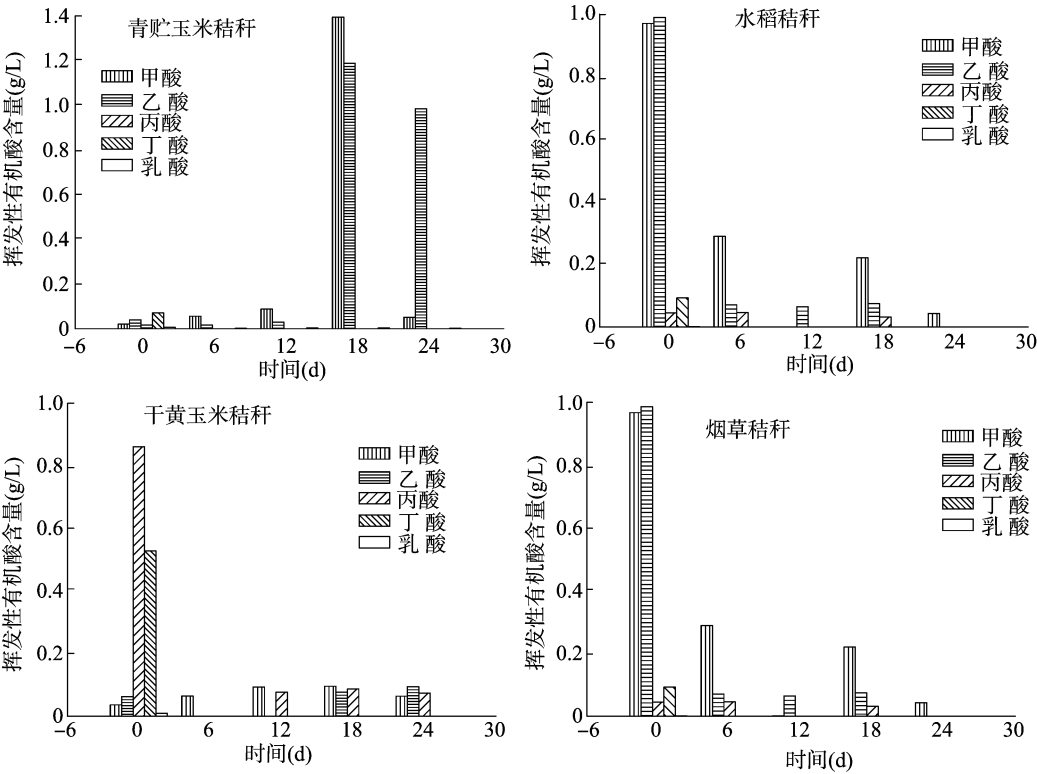


图4 4 种秸秆的挥发性有机酸含量变化

量较高,分别为 1.39 g/L 和 1.18 g/L。主要原因是成分差异、木质化程度不同引起的转化效率差异是导致酸化体系有机酸种类不同的最主要原因^[16]。

2.4 不同秸秆的厌氧消化性能评价

Modified Gompertz 模型可有效预测原料产甲烷的潜力、

甲烷最大生成速率及原料发酵滞后期。各处理 R^2 在 0.93 ~ 1.0 之间变化,说明该模型对所有处理均具有较好的拟合效果。不同种类秸秆,最大产沼气速率由大到小排序:烟草秸秆 > 青贮玉米秸秆 > 干黄玉米秸秆 > 水稻秸秆;最大日甲烷潜力由大到小排序:水稻秸秆 > 青贮玉米秸秆 > 烟草秸秆 >

干黄玉米秸秆。产沼气滞后期的数值:青贮玉米秸秆>烟草秸秆>水稻秸秆>干黄玉米秸秆;产甲烷滞后期的数值:青贮玉米秸秆>水稻秸秆>干黄玉米秸秆>烟草秸秆。但是产沼气潜力由大到小:青贮玉米秸秆>水稻秸秆>干黄玉米秸秆>烟草秸秆;产甲烷潜力由大到小:青贮玉米秸秆>干黄玉米秸秆>烟草秸秆>水稻秸秆(表 1)。总体分析表明:青贮玉米秸秆生产沼气的潜力大、速率高,且滞后期大;干黄玉米秸秆玉米秸秆产沼气潜力适中,滞后期最小,速率适中;水稻秸秆产甲烷的潜力最大;烟草秸秆产沼气潜力最小,且滞后期又比较大。

表 1 不同秸秆的产沼气潜力分析

样品	产气量				甲烷含量			
	B_0	μ	λ	R^2	B_0	μ	λ	R^2
青贮玉米秸秆	140.80	19.94	1.03	0.99	75.11	6.69	3.06	0.99
水稻秸秆	125.81	11.17	0.72	0.98	66.81	8.32	1.88	1.00
干黄玉米秸秆	106.80	11.80	0.19	0.93	73.09	6.55	1.77	0.99
烟草秸秆	76.49	20.86	0.77	0.96	68.42	6.60	1.60	0.98

3 结论与讨论

我国是能源短缺的国家,也是生物质资源丰富的国家,作物秸秆是生物质资源之一,占我国生物质资源总量近一半。因此,将作物秸秆通过厌氧消化技术转化为高效、清洁的生物质能源——沼气是解决能源短缺和秸秆资源利用的有效途径之一,对社会经济的可持续发展和生态环境的改善具有重要意义^[18]。

本试验对 4 种不同作物秸秆的产沼气潜力进行了研究,24 d 的累积产气量,青贮玉米秸秆最高,其次是水稻秸秆、干黄玉米秸秆、烟草秸秆,而且甲烷含量均在 60% 以上,其中青贮玉米秸秆的产甲烷含量最高,为 67.3%。前人的研究表明,青贮秸秆的甲烷含量约 53%,且青贮秸秆的甲烷含量高于风干秸秆的甲烷含量,主要原因是青贮提高了秸秆的降解性能,产甲烷菌更容易利用^[12]。除此之外 4 种秸秆的产沼气潜力分别是青贮玉米秸秆>水稻秸秆>干黄玉米秸秆>烟草秸秆。研究表明:秸秆原料的主要化学成分是半纤维素、纤维素和木质素,它们组成植物的细胞壁,其中一种成分的降解受到其他成分的制约,木质素的降解是生物转化木质纤维素原料的首要步骤,因此以秸秆为原料进行厌氧发酵时产沼气潜力与原料的性质有关^[19]。前人研究证实烟草秸秆的木质素含量>干黄玉米秸秆>水稻秸秆>青贮玉米秸秆^[20-21]。因此,产甲烷潜力为青贮玉米秸秆>水稻秸秆>干黄玉米秸秆>烟草秸秆。

秸秆通过厌氧发酵技术生产沼气是我国沼气发展的方向之一,但是针对不同的木质纤维材料如何通过接种物、反应器结构、发酵温度等生产工艺以及前处理方式提高木质纤维素材料的产沼气效率是将来产业化沼气发展过程中必将考虑的问题。

参考文献:

[1] 刘建胜. 我国秸秆资源分布及利用现状的分析[D]. 北京:中国农业大学,2005:1-5.

[2] 李培培,韩宝文,曹燕篆,等. 一组秸秆分解菌群的稳定性及对还田秸秆的促腐效果[J]. 中国农业大学学报,2011,16(5):45-49.

[3] Rubin E M. Genomics of cellulosic biofuels[J]. Nature,2008,454(726):841-845.

[4] Wang X, Yang G, Li F, et al. Response surface optimization of methane potentials in anaerobic co-digestion of multiple substrates: dairy, chicken manure and wheat straw[J]. Waste Management & Research,2013,31(1):60-66.

[5] Angelidaki I, Ellegaard L. Co-digestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2003,109:95-105.

[6] 陈广银,郑正,邹星星,等. 稻草与猪粪混合厌氧消化特性研究[J]. 农业环境科学学报,2009,28(1):185-188.

[7] Cueto M J, Fernández C, Gómez X, et al. Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering,2011,16(5):1044-1052.

[8] 张亚东,刘松. 两种 COD 测定方法的比较及分析[J]. 建筑工程学院学报,2003,19(3):16-19.

[9] 袁旭峰,高瑞芳,李培培,等. 复合菌系 MC1 预处理对玉米秸秆厌氧发酵产甲烷效率的提高[J]. 农业工程学报,2011,27(9):266-270.

[10] Ginkel S V, Sung S, Lay J J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration[J]. Environmental Science & Technology,2001,35(24):4726-4730.

[11] 董保成,赵立欣,万小春,等. 挥发性有机酸对产沼气效果的模拟试验[J]. 农业工程学报,2011,27(10):249-254.

[12] 任海伟,姚兴泉,李金平,等. 玉米秸秆储存方式对其与牛粪混合厌氧消化特性的影响[J]. 农业工程学报,2014,30(18):213-222.

[13] 高瑞芳,袁旭峰,李佳佳,等. 四种含木质纤维素原料在牛粪液中的酸化[J]. 农业工程学报,2012,28(17):199-204.

[14] Gao R, Yuan X, Zhu W, et al. Methane yield through anaerobic digestion for various maize varieties in China[J]. Bioresource Technology,2012,118:611-614.

[15] Buyukkamaci N, Filibeli A. Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor[J]. Process Biochemistry,2004,39(11):1491-1494.

[16] O'sullivan C A, Burrell P C. The effect of media changes on the rate of cellulose solubilisation by rumen and digester derived microbial communities[J]. Waste Management,2007,27(12):1808-1814.

[17] Lissens G, Thomsen A B, de Baere L, et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste[J]. Environmental Science & Technology,2004,38(12):3418-3424.

[18] 张荣成,李秀金. 作物秸秆能源转化技术研究进展[J]. 现代化工,2005,25(6):14-17.

[19] 李世密,魏雅洁,张晓健,等. 秸秆类木质纤维素原料厌氧发酵产沼气研究[J]. 可再生能源,2008,26(1):50-54.

[20] 朱文魁,李斌,陈良元,等. 烟草秸秆废弃物与煤共转化催化气化的方法:中国,CN 102154034 A [P]. 2011-08-17.

[21] 宋籽霖,李铁冰,杨改河,等. 温度及总固体浓度对粪秆混合发酵产气特性的影响[J]. 农业工程学报,2010,26(7):260-265.