

鲜土豆藤与猪粪不同配比的高温厌氧发酵特性

赵棋, 钱斌, 黄宇, 储金宇

(江苏大学 环境与安全工程学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 江苏 镇江 212013)

摘要: 为了资源化利用数量大而又随意浪费的鲜土豆藤, 试验选择猪粪与之平衡 C/N 进行厌氧发酵。试验在 55℃ 恒温, 700 g 物料, 总固体质量分数 8% 的条件下, 猪粪与鲜土豆藤以质量比 1:1, 1:2, 1:3 进行厌氧发酵对比试验, 试验结果用 Spss 进行统计学分析。结果表明, 在粪藤比 1:2 的条件下 (T₂ 组) 厌氧发酵效果最优, 最大日产气量为 715 mL, 总产气量为 7069 mL, TS 产气量为 126.23 mL·g⁻¹, 最大甲烷体积分数为 60.4%。T₂ 试验组总产气量与其他试验组均有显著性差异 ($p < 0.05$)。

关键词: 鲜土豆藤; 猪粪; 沼气; 厌氧发酵

中图分类号: S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2019)01-0065-05

High Temperature Anaerobic Fermentation Characteristics of Fresh Potato Vine and Pig Manure with Different Proportions / ZHAO Qi, QIAN Bin, HUANG Yu, CHU Jin-yu / (State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In order to utilize a large amount of fresh potato vine which was usually wasted, an anaerobic fermentation was carried out with pig manure balancing C / N. At condition of 55 °C constant temperature, 700 g of raw material, and total solid mass fraction of 8%, the anaerobic fermentation were carried out with the pig manure and fresh potato vine under mass ratio of 1:1, 1:2, 1:3 respectively. The experiment results were statistically analyzed by Spss, The results showed that the anaerobic fermentation with manure to vine mass ratio of 1:2 was the best, The maximum daily gas production was 715 mL, the total gas production was 7069 mL, TS gas production was 126.23 mL·g⁻¹, the maximum methane volume fraction was 60.4%. Its gas production were significantly difference from other groups ($p < 0.05$).

Key words: fresh potato vine; pig manure; biogas; anaerobic fermentation

目前, 我国经济正在进入新常态, 经济增长方式在慢慢改变升级, 随之对应的能源结构也发生调整。我国“十三五”规划纲要提出: 推进能源革命, 加快能源技术创新, 建设清洁低碳、安全高效的现代能源体系。提高非化石能源比重, 推动煤炭等化石能源清洁高效利用。加快发展风能、太阳能、生物质能、水能等新型清洁能源^[1]。其中生物质能具有可再生、燃烧过程 CO₂ 排放为零、种类丰富分布广泛等优点^[2]。我国现有的能源结构中, 煤炭和原油的比例占到了 85%, 而生物质能比例不足 1%^[3]。在未来, 随着化石燃料的不断枯竭, 生物质能的重要性会逐步提高。

生物质能主要包括 3 方面: 农业废弃物(植物

纤维类废弃物、禽畜粪便)、薪柴、城市生活垃圾, 其中最主要的来源是农业废弃物^[4]。李安华^[5]等试验结果表明, 杨树叶与猪粪混合发酵后, 随着猪粪的投加量不断增加, TS 产气率与总产气量也随之大幅增加, 在叶粪比 1:2 条件下, 总产气量与 TS 产气量达到最高, 分别为 7338 mL 和 262 mL·g⁻¹, 并且比纯猪粪发酵提高了 10.1%。张翠丽^[6]在 TS 为 8% 的条件下进行试验, 粪便与麦秆混合厌氧发酵显著提高了产气效率, 其中猪粪与麦秆的累计产气量比猪粪单独厌氧发酵高出 2.4 倍。K Komemoto^[7]等研究发现, 在高温条件下固体水解速率大大提高。刘厚荣^[8]在以猪粪为厌氧发酵原料的试验中发现, 在中温条件下厌氧发酵前中期的日产气量和累积产

收稿日期: 2017-11-24 修回日期: 2017-12-25

项目来源: 鲜绿植物破碎技术及装备优化研究与应用示范(1851370012)

作者简介: 赵棋(1993-), 男, 在读硕士, 研究方向为农业废弃物资源化, E-mail: zqsmxbfdzb@vip.qq.com

通信作者: 储金宇, E-mail: jychu@ujs.edu.cn

气量出现了明显的提高,当厌氧发酵运行到后期,高温条件下的日产气量超过了中温和室温下的试验组。

我国土豆的产量在 2015 年达到 1897.2 万吨^[9],随之带来的则是更多的废弃土豆藤。农村普遍将其作为动物饲料,如喂猪、喂羊、喂牛等,但是更多土豆藤则是随意丢弃在农田间、小路边以及河道旁,由于鲜土豆藤自身含水率高,这些随意丢弃的鲜土豆藤很容易腐败,散发臭味,引来蚊虫,污染环境^[10]。这些含有大量生物质能的资源没有合理利用起来,这是对生物质能极大的浪费,目前我国对于鲜土豆藤的合理利用鲜有研究。因此,为了资源化这种数量庞大而又未加处理的鲜土豆藤,本研究选用厌氧发酵方法处理鲜土豆藤。由于发酵原料本身营养特性的局限性;单一原料发酵效率受到很大的限制,因此在 55℃ 高温条件下,将鲜土豆藤与猪粪混合发酵以平衡 C/N 来优化产气量,达到了资源化无害化利用固体废弃物的目的。在试验过程中,获得鲜土豆藤与猪粪混合厌氧发酵的产气情况以及厌氧发酵过程中各个指标的变化,以期为农村沼气工程提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

(1) 猪粪:来源于江苏省镇江市农村养猪场。

(2) 鲜土豆藤:购于江苏大学周围农户。

(3) 接种物:在实验室自行培育正常发酵的沼液。

取鲜土豆藤剪碎为 3 cm 左右的小段。全部试验材料不进行前期预处理,直接进行发酵。

1.2 试验装置

整体试验装置如图 1 所示。整体试验装置分为 4 部分:控温装置、厌氧发酵装置、集气装置、集水装置,各装置之间由密封胶进行密封,厌氧发酵装置与集气装置之间加入三通管以进行气体收集。

控温装置:水温由 HH-4 型数显恒温水浴锅控制,水温温度变化不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

厌氧发酵装置:密封的 1 L 三角烧瓶,橡胶塞上留出气孔,三角烧瓶瓶身有取样口。

集水装置:密封的 1 L 三角烧瓶,橡胶塞上一孔进气一孔排水。

集水装置:三角烧瓶。

1.3 试验方案

厌氧发酵温度设定为 $55^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。总固体(TS)

为 8%,将猪粪与鲜土豆藤按照质量比 1:1,1:2,1:3 的不同配比量进行厌氧发酵,记为 T_1, T_2, T_3 ,对照组设两组,一组为只加猪粪,另一组为只加鲜土豆藤,分别记为 CK_1, CK_2 。厌氧发酵装置中的发酵物共 700 g,其中沼液为接种物,投加量为 20%。各个原料的基本性质见表 1。

1.4 测定项目和方法

(1) 干物质含量(TS):采用烘干法^[11]测定。

(2) 日产气量:采用排水法,在每日上午 10:00 定时进行测量。

(3) pH 值:智能 pH 计(PB-21),每 3 d 测量一次。

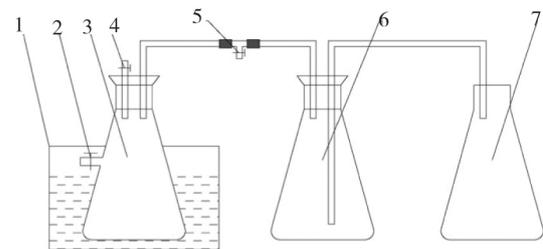
(4) 挥发性脂肪酸(VFA):采用比色测定法^[12],每 3 d 测定一次。

(5) 甲烷体积分数:Gasboard-3200L 沼气分析仪测量,每 3 d 测定一次。

每组试验 3 个平行,试验结果取平均值。

表 1 猪粪、鲜土豆藤的基本性质

原料	碳含量 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	氮含量 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	碳氮比	总固体质量分数 %
猪粪	373.10	23.41	15.94	25.23
接种物	0.99	0.35	2.80	0.55
鲜土豆藤	379.83	13.59	27.94	9.25



1. 水浴锅; 2. 样品取样口; 3. 发酵罐; 4. 氮气充气口; 5. 三通管; 6. 集气瓶; 7. 集水瓶

图 1 可控温度恒温装置

2 结果与讨论

2.1 日产气量变化

各组日产气量变化如图 2 所示。在反应第 1 天,由于鲜土豆藤和猪粪释放出大量二氧化碳以及充入的氮气预热膨胀等原因,导致所有组的产气量都非常高,之后所有组的产气量大幅下降,这时整个试验组进入了水解酸化阶段。 T_2 组出现多个产气高峰,分别在 7 d, 15 d, 20 d, 28 d, 几乎是每 7 天

出现 1 次,可能是产甲烷菌将养分充分利用后产气量达到高峰,随后养分生成速度赶不上消化速度而导致产气量下降。在厌氧发酵前期, T_1 、 T_2 、 T_3 日产气量并没有显著差异,但是到了中后期, T_2 的日产量显著高于 T_1 与 T_3 ,说明 T_2 的配比是具有优势的。而对于 T_1 及 T_3 , T_1 在中期产气较多, T_3 则在后期开始产气增加,原因是 T_3 含有的鲜土豆藤最多,难水解的纤维素、木质素有机大分子较多,导致产气量在后期才开始增加^[13]。对比于对照组,猪粪与鲜土豆藤混合厌氧发酵是具有明显优势的,其中最好的是 T_2 的 1:2 试验组,日最高产气量达到 715 mL,比 CK_1 组最大日产气量高 94.82%,比 CK_2 高 138.3%。 CK_1 只投加猪粪试验组尚能正常的进行厌氧发酵,对于其较少的产气量,应该是由于保存猪粪时冰冻过而造成的。而 CK_2 则在 20 d 左右就停止产气,原因是只投加鲜土豆藤,它的 C/N 比于其他试验组比较高,氮源较少,缓冲能力不足,后期出现了酸败现象,使产甲烷活性丧失,从而停止产气。

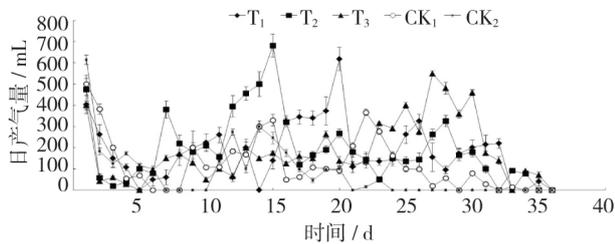


图 2 各处理组日产气量的变化

2.2 累计产气量的变化

各组厌氧发酵累计产气量变化见图 3。由图 3 可知, T_2 累计产气量最高,达到了 7069 mL,而 T_1 与 T_3 的累计产气量近似,分别为 6499 mL,6506 mL。只投加猪粪的 CK_1 试验组与只投加鲜土豆藤的 CK_2 试验组累计产气量都没有混合厌氧发酵 T_1 、 T_2 、 T_3 试验组高, CK_1 的累计产气量为 4426 mL, CK_2 的累计产气量低至 2952 mL。单独利用鲜土豆藤可进行厌氧发酵,但只能利用其中的部分生物质能,而且累

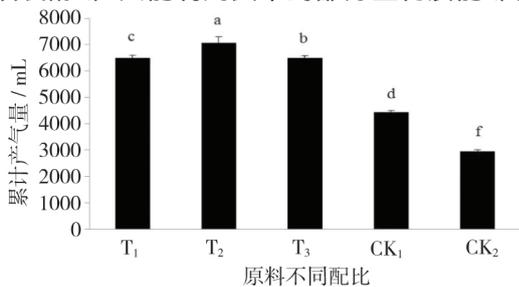


图 3 各处理组累计产气量的变化

计产气量较小。通过 Spss 软件直接录入数据进行分析, T_2 与各试验组均有显著性差异 ($p < 0.05$)

2.3 发酵过程中 pH 值的变化

各组的 pH 值变化如图 4 所示。在厌氧发酵中 pH 值是影响发酵系统的重要因素之一, pH 值通过影响微生物活性来影响厌氧发酵过程。张彤^[14]的研究表明, pH 值低于 6.7 的时候,产甲烷菌的活性会明显降低。对于单独投加鲜土豆藤的 CK_2 ,由于较少的氮源,缓冲能力较弱,所以中后期出现 pH 值大幅下降的情况,降至 6 以下,产甲烷菌活性基本完全消失,厌氧发酵停止。而 CK_1 只投加猪粪试验组的 C/N 比 CK_2 小,氮源充足,缓冲能力较强,并没有出现酸败现象, pH 值较为稳定,但是在前期水解酸化阶段,出现了 pH 值降低,产气停止的现象。 T_1 、 T_2 、 T_3 从初始的 7.3 均出现下降,这是试验组进入了水解酸化阶段,半纤维素、纤维素、木质素被微生物分解,溶液中有有机酸含量增高。与 T_1 、 T_2 相比, T_3 的藤粪比较高,所以 pH 值下降的现象较明显,在第 9 天最低达到 6.53。当 VFA 不断累积增加到一定程度,产甲烷菌群不断将乙酸、二氧化碳、氢气转化为甲烷, VFA 不断被消耗, pH 值也随之上升。

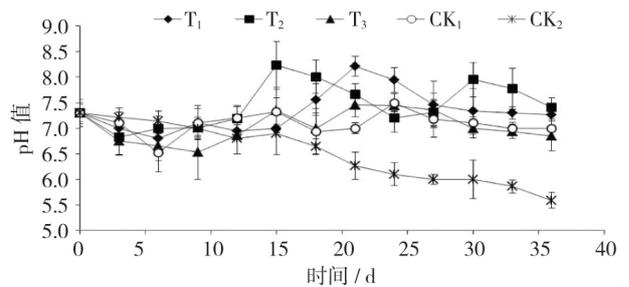


图 4 各处理组 pH 值的变化

2.4 发酵过程中挥发性脂肪酸(VFA)变化

各组厌氧发酵中挥发性脂肪酸变化见图 5。VFA 是脂肪酸的一种,一般是具有 1~6 个碳原子碳链的有机酸,是厌氧消化过程的重要中间产物,甲烷菌主要利用 VFA 形成甲烷。首先对于只投加鲜土豆藤的 CK_2 ,由于后期缺少氮源以及出现酸化现象, CK_2 试验组产甲烷活性几乎完全丧失,无法对厌氧发酵系统内产生的 VFA 加以利用,所以 CK_2 试验组的 VFA 一直上升至 7000 $mg \cdot mL^{-1}$ 以上。其他能够正常进行厌氧发酵的试验组, VFA 的变化规律都是先上升后下降的趋势。只投加猪粪的 CK_1 试验中,由于缺少木质纤维素物料进行水解,所以 VFA 的浓度整体来说都比 T_1 、 T_2 、 T_3 低。从图中可以看

出, T_2 整体上虽然不是 VFA 产量最高的试验组, 但是因为 T_2 相对于其他试验组具有更优的 C/N, VFA 利用率非常好, 反应进行到后期 VFA 降为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

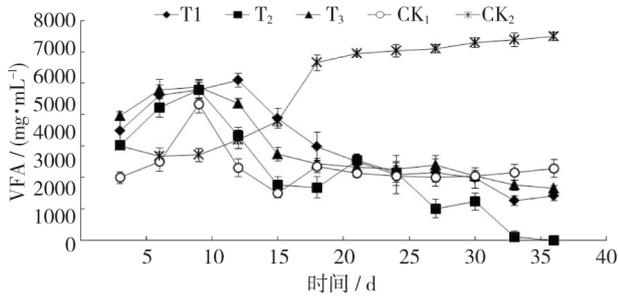


图5 各处理组 VFA 的变化

2.5 甲烷体积分数的变化

各组的甲烷体积分数变化见图6。产甲烷是鲜土豆藤资源化利用的主要目的, 甲烷含量的百分比则是资源化利用效果的体现。除了 CK_2 试验组外, 其他组的甲烷体积分数均为波动上升趋势, 在反应后期出现略微下降的态势, 这是因为在反应后期 VFA 不足, CO_2 所占的比例有所上升。 T_1 , T_2 , T_3 , CK_1 分别在 24 d, 18 d, 27 d, 21 d 出现最大甲烷体积分数, 分别为 60.3%、60.4%、57.8%、62.8%, 与各组出现最大日产气量时间几乎相同。各试验组平均甲烷体积分数分别为 44.47%、49.81%、40%、44.38%、30.43%。

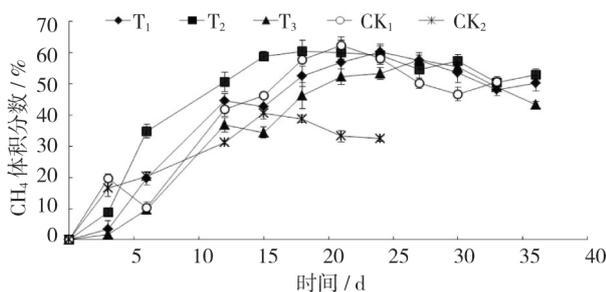


图6 发酵过程中各处理组甲烷体积分数的变化

3 讨论

本次试验采取鲜土豆藤与猪粪进行混合厌氧发酵, 反应共进行了 37 d, 这明显比猪粪与干秸秆发酵周期短, 邢杰^[15]用风干小麦秸秆与猪粪不同配比进行混合厌氧发酵, 共进行 50 d, 这是因为, 风干之后的秸秆中的纤维素等大分子结晶度比鲜土豆藤的高, 并且鲜土豆藤自己就有腐烂降解功能, 所以更容易被产酸菌和产甲烷菌所利用, 厌氧发酵周期从而

缩短。

鲜土豆藤是能够直接厌氧发酵的, 但是资源化效果不是很理想, 所以试验从一开始就选择了与猪粪混合厌氧发酵。 T_2 试验组的总产气量比 CK_2 提高了 139.46%, 比 CK_1 提高了 59%, 所以, 鲜土豆藤与猪粪混合厌氧发酵不仅资源化无害化了粪便, 同时也大大提高了鲜土豆藤的利用率。 T_1 , T_2 , T_3 试验组进行厌氧发酵, 因为水解酸化阶段, 木质纤维素等大分子被水解酸化为短链脂肪酸, pH 值从初始的 7.3 开始下降至最低 (分别为 6.8、6.82、6.53), 同时 VFA 开始上升。含氮有机物开始分解, 使水中以氨为代谢产物的有机物增多, 导致 pH 值增高。 VFA 作为产甲烷菌产甲烷过程中重要的物质, 开始不断被消耗, 当消耗大于产出时, VFA 不断下降, 而日产气量开始不断增加, 分别在 20 d, 15 d, 27 d 达到最高值, 为 618 mL, 715 mL, 550 mL。产出气体的甲烷体积分数比重也随之增加, 分别在 24 d, 18 d, 27 d 达到最高。在厌氧发酵后期, 产甲烷菌可利用的 VFA 不断下降, 产气量也开始随之下降, 与此同时甲烷体积分数也开始出现略微的下降, 最终产气停止。

4 结论

为了资源化处理农村废弃物鲜土豆藤, 笔者选用猪粪与之平衡 C/N 在高温条件下进行厌氧发酵试验, 得到以下结论:

(1) 55℃ 恒温条件下, 各组均能产气, 其中, 以 T_2 试验组猪粪与鲜土豆藤 1:2 效果最佳, 其最大日产气量达到 715 mL, 累积产气量达到 7069 mL。

(2) 55℃ 恒温条件下, T_1 , T_2 , T_3 试验组平均 pH 值先下降, 平均 VFA 随之升高, 日产气量开始逐步增加, 当 VFA 消耗大于产出时, VFA 不断下降, 直至产气停止。

(3) 鲜土豆藤与猪粪均能单独厌氧发酵, 但是效果不理想, 为了合理利用生物质能, 鲜土豆藤与猪粪混合厌氧发酵以平衡 C/N 提高了总产气量, 比单独猪粪提高了 59%, 比单独鲜土豆藤提高了 139.36%。

(4) 通过 Spss 软件统计学分析, T_2 试验组的总产气量与 T_1 , T_3 , CK_1 , CK_2 试验组均有显著性差异 ($p < 0.05$)。

参考文献:

[1] 国家发展和改革委员会. 《中华人民共和国国民经济

- 和社会发展第十三个五年规划纲要》辅导读本[M]. 北京:人民出版社,2016.
- [2] 鹿岚清,高彩芹. 生物质能及其利用技术的探讨[J]. 城市建设理论研究:电子版,2015,(16):5453-5454.
- [3] 彭旭,崔和瑞. 中国能源结构调整对碳强度的影响研究[J]. 大连理工大学学报(社会科学版),2016,37(1):11-16.
- [4] 李改莲,王远红,杨继涛,等. 中国生物质能的利用状况及展望[J]. 河南农业大学学报,2004,38(1):100-104.
- [5] 李安华,刘彦珍,王建设,等. 杨树叶与猪粪混合发酵产沼气研究[J]. 南方农业学报,2016,47(5):705-709.
- [6] 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.
- [7] Komemoto K, Lim Y G, Nagao N, et al. Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste[J]. Waste Management, 2009, 29(12):2950.
- [8] Liu R, Hao Y, Wu L. Effect of temperature on biogas yield and property during anaerobic fermentation process of pig dung[J]. Renewable Energy, 2006.
- [9] 农业部. 2015年全国各地蔬菜、西瓜、甜瓜、草莓、马铃薯播种面积和产量[J]. 中国蔬菜,2017,1(1):18.
- [10] 杜鹏祥,韩雪,高杰云,等. 我国蔬菜废弃物资源化高效利用潜力分析[J]. 中国蔬菜,2015,1(7):15-20.
- [11] 毕金华,陈广银,陈乐,等. 辣椒秸秆不同部位化学组分及厌氧发酵产沼气潜力[J]. 中国环境科学,2016,36(7):2073-2078.
- [12] 苏有勇. 沼气发酵检测技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2011.
- [13] 杨世关,李继红,等. 木质纤维素原料厌氧生物降解研究进展[J]. 农业工程学报,2006,(s1):128-132.
- [14] 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.
- [15] 邢杰. 不同牲畜粪便与小麦秸秆混合厌氧发酵特性研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2014.