

山竹果皮发酵产沼气潜力的试验研究*

刘红艳, 王昌梅, 赵兴玲, 吴凯, 杨斌, 尹芳,
柳静, 杨红, 张无敌

(云南师范大学, 云南 昆明 650500)

摘要: 以山竹果皮为发酵原料,在 $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ 的中温条件下,进行全混合批量式沼气发酵试验.结果表明,发酵试验的运行时间为49 d,其总产气量为3 230 mL,TS产气率和VS产气率分别为 $301\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $350\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.运用一级动力学 Modified Gompertz 方程对累积产气量曲线进行拟合,分析了整个山竹果皮消化周期中的产沼气规律.

关键词: 山竹果皮;沼气发酵;动力学;产气潜力

中图分类号: S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9793(2019)03-0007-05

1 引言

山竹(*Garcinia mangostana* L.)富含多种营养物质,主要在亚洲和非洲热带地区广泛栽培^[1-2].山竹果皮占单果鲜重的52%~68%,是少数几种厚皮果实之一^[2];生活中山竹果皮利用率低下,大部分山竹果皮被当成废弃物扔掉,这不仅污染了环境,还浪费了生物质资源.目前世界各国对山竹果皮的回收研究,主要集中于山竹果皮在食用和医用等领域的综合利用^[3],而将山竹果皮进行厌氧消化产沼气还未见有研究报道.本研究以山竹果皮为发酵原料,研究山竹果皮厌氧消化产生沼气的性能,为山竹果皮处理提供了一条全新可行的途径,并为其厌氧消化工艺规模化、产业化提供理论支持.

2 材料与方

2.1 试验材料

发酵原料:山竹果皮取自云南省昆明市云南师范大学呈贡校区某水果店.

接种物:以实验室长期驯化的猪粪厌氧发酵活性污泥作为厌氧发酵的接种物.

2.2 试验装置

采用实验室自制的批量式发酵装置^[4],该装置由沼气发酵系统(沼气发酵瓶、排水集气瓶及体积计量瓶)和温控系统组成.

2.3 试验方法

2.3.1 原料预处理

将山竹果皮表面的杂物、污物清除后切成小块.

2.3.2 实验设计

实验采用全混合批量发酵,运用智能数字显示温控仪确保发酵温度控制在 $(30\pm 1)^\circ\text{C}$,以保证厌氧发酵的正常进行.发酵试验由对照组和实验组构成,两个组均设置3个平行.发酵料液的配比

* 收稿日期:2019-04-07

基金项目:国家自然科学基金(51366015)、云南省应用基础研究基金(2014FA030)、云南省沼气工程技术研究中心研究基金(2013DH041)、云南省新能源重大专项基金(2015ZB001,2015ZB005)和云南省农村能源工程重点实验室基金(2017KF03)联合资助项目.

作者简介:刘红艳(1996-),女,云南陆良人,硕士研究生,主要从事生物质能利用方面研究.

通信作者:张无敌.E-mail: wootichang@163.com.

如下:

实验组:质量分数为 30%的接种物,23.20 g 的山竹果皮,加水至 400 mL.

对照组:质量分数为 30%的接种物,加水至 400 mL.

2.3.3 测定项目及方法

(1)pH 值:采用 5.7~8.5 的精密 pH 试纸测定接种物以及发酵前后料液的 pH 值.

(2)总固体含量(TS)和挥发性固体含量(VS)的测定^[5-6]:经测定山竹 TS 为 46.23%,VS 为 85.97%;接种物 TS 为 7.73%,VS 为 62.87%.

(3)产气量测定:采用排水集气法测定,实验启动之后,定时记录每组每天的产气量,以各组 3 个平行的平均产气量来作为发酵过程每天的产气量.

(4)甲烷含量测定:采用福立 GC9790 II 型气相色谱仪,每积累 5 d 的沼气测定一次甲烷含量.

(5)TS 产气率的测量方法见参考文献^[7],单位 mL · g⁻¹.

(6)厌氧消化性能评价,采用 Modified Gompertz 方程拟合山竹果皮发酵的累积产气

量^[8].

$$y(t) = H_m \times \exp\{-\exp[\frac{R_m - e}{H_m} \times (\lambda - t) + 1]\}$$

式中:y(t)代表时间 t 的累积产气量(mL),当 t→∞时,y(t)→a,有 H_m = a,为最大累积产气量(mL);R_m = a · c/e,为最大产气速率,mL · d⁻¹;λ = (b - 1)/c,为发酵滞留时间,d,e 为 exp(1) = 2.718 28.在实际数据处理过程中,利用 origin 软件对参数 a、b 和 c 进行拟合,然后转换为 H_m、R_m 和 λ 的值,进而用于评价原料的产气性质.

3 试验结果与分析

试验共运行 49 d,对试验前后发酵料液的 TS、VS 浓度以及 pH 值进行了测定,对产气量和所产沼气中的甲烷含量进行了统计,最终分析得出山竹果皮厌氧消化过程的 TS 和 VS 降解规律.

3.1 发酵前后料液的 TS、VS 及 pH

发酵前后反应料液的 TS、VS 及 pH 结果见表 1.

表 1 发酵前后料液 TS、VS 和 pH 的变化

Table 1 TS,VS and pH value before and after fermentation

项目	试验组		对照组	
	发酵前	发酵后	发酵前	发酵后
TS/%	4.52	3.14	2.62	2.43
VS/%	74.26	66.01	67.14	63.35
pH	7.5	7.0	7.5	7.0
TS 降解率/%	30.53		7.25	
VS 降解率/%	11.11		5.64	

从表 1 可以看出:发酵前后,发酵原料 TS 和 VS 均有一定程度的降低,说明原料被不同程度地分解利用.经计算可知,试验组 TS 和 VS 降解率分别为 30.53%和 11.11%,对照组的 TS 和 VS 降解率分别为 7.25%和 5.64%.其中对照组的 TS 和 VS 的降解率都很低,这与发酵过程中对照组几乎不产气的规律是相符的,说明接种物对试验组产气量的影响极小^[9].且试验组的各项参

数都明显高于对照组,说明在发酵过程中试验组的微生物活性良好、发酵完全.从发酵过程前后 pH 值变化情况来看,试验组和对照组的 pH 值均有所降低,但他们仍处于厌氧消化的正常 pH 范围内,说明山竹果皮可以作为发酵产沼气的原料.

3.2 厌氧发酵产气情况与分析

3.2.1 日产气量及累积产气量的情况分析

通过对每天发酵试验的产气量进行统计,得

出山竹果皮沼气发酵日产气量(试验组日产气量减去对照组日产气量的差值)及累计产气量变化曲线如图 1 所示。

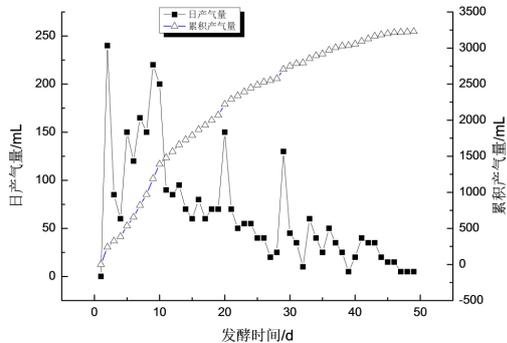


图 1 山竹果皮日产气量及累积产气量变化曲线

Fig.1 Daily gas production and cumulative gas production curve of mangosteen peel

由图 1 可知,试验组的沼气发酵时间持续 49 d,山竹果皮沼气发酵的日产气量曲线波动较大,大致出现四个产气高峰。发酵前期启动较快,第 2 天就达到日产气高峰,产气量达到 240 mL,但气体不能点燃,这是由于刚开始山竹果皮被水解产生大量的 CO_2 ;此后产气量逐渐下降,点燃气体有微弱的淡蓝色火焰,但不能连续燃烧。在第 9 天出现次产气高峰,产气量为 220 mL。从第 10 天开始产气量有所下降,到第 20 天产气量上升,为 115 mL。第 21—27 天,产气量的总体趋势是下降的。第 28—29 天呈上升趋势,第 29 天又出现产气高峰,为 130 mL。第 30—39 天,产气量总体呈下降趋势,中间略有波动,但起伏不大。第 40—49 天,虽然每天可以产少量气体,但不能持续燃烧,说明此时底物基本消耗殆尽,反应终止,试验完成。

山竹果皮沼气发酵累积产气量为 3 230 mL。第 1—14 天山竹果皮发酵累积产气量增长快速,这表明山竹果皮含有的糖分和有机物被微生物分解利用,且有机物的含量在发酵初期比较充足,所以累积产气量在该段时间增长较快^[10]。在第 15—29 天累积产气量增长趋势有所平缓,在第 30—49 天产气量增长较少,主要原因是到发酵的后期,原料中能被产甲烷菌降解的有机物较少,从而导致产气量增长率变化相对较慢,累积产气量增加趋

于平缓。

3.2.2 产气速率分析

试验组产气速率随发酵时间的变化如图 2 所示。

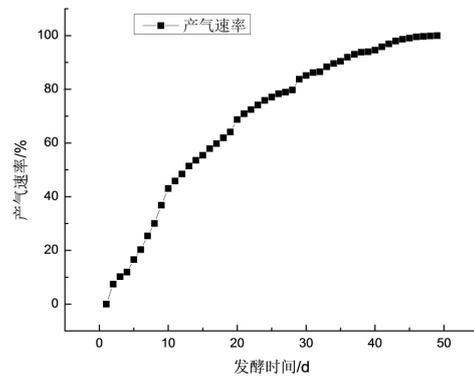


图 2 产气速率随发酵时间的变化

Fig.2 Gas production rate as a function of fermentation time

由图 2 可以看出,在山竹果皮沼气发酵的整个周期内,产气速率呈现先上升再保持平衡的变化趋势。在发酵前期,产气速率较快,试验组发酵前 28 天的产气量达到了总产气量的 80% 以上,第 30 天之后,产气速率逐渐趋于平缓。这表明山竹果皮厌氧发酵产沼气主要集中在整个发酵周期的前 28 天,在大型沼气工程中建议水力滞留时间约为 28 d。

3.2.3 沼气中甲烷含量情况分析

沼气中甲烷含量的多少直接关系到沼气的品质,在发酵过程中每隔 5 d 检测一次试验组所产沼气的甲烷含量,如图 3 所示。

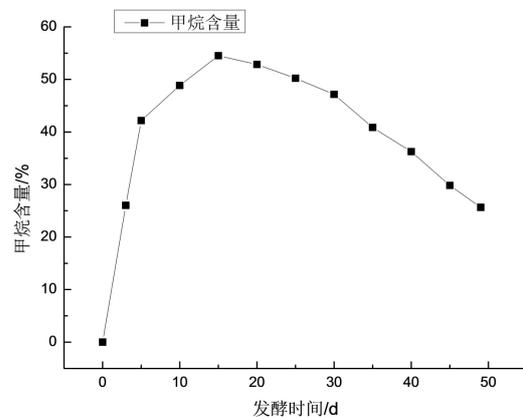


图 3 沼气中甲烷含量变化曲线

Fig.3 Methane content change curve in biogas

由图 3 可以看出, 试验组在发酵过程中沼气的甲烷含量从发酵开始逐渐上升, 在第 10 天达到 40% 以上, 随着发酵的进行, 甲烷含量继续增加, 第 15 天以后甲烷含量超过 50%, 每天产生的气体均能稳定燃烧, 呈现出蓝色火焰. 发酵后期, 沼气中的甲烷含量逐渐下降, 第 30 天降至 45% 以下, 产生的气体难以持续稳定地燃烧. 在发酵 35 d 以后, 沼气中甲烷含量继续下降, 气体难以被点燃. 随着反应的进行, 山竹果皮中容易降解的组分被产甲烷菌大量的消耗而减少, 导致产酸菌和产甲烷菌生长代谢减慢, 产气量与甲烷含量下降, 直到最后产气停止^[11].

3.2.4 山竹果皮沼气发酵动力学模型拟合分析

在厌氧消化周期中, 生物质原料的消化降解过程遵循一级动力学相关原理. 将山竹果皮厌氧发酵试验得到的累积产气量利用 Modified Gompertz 模型进行拟合处理, 得到的拟合曲线如图 4 所示.

Modified Gompertz 模型对山竹果皮厌氧消化的累积产气量的数据进行拟合得到的最大累积产气量(H_m)为 3 229. 16, 实际试验的累积产气

量为 3 230 mL, 拟合累积产气量比实际累积产气量略低. 经计算, 山竹果皮的厌氧消化过程拟合后的最大产气速率为 $116 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$, 其拟合方程的相关系数 $R^2 = 0.9902$, 表明该拟合方程与试验所得数据具有较好的关联性, 拟合结果可信度较高.

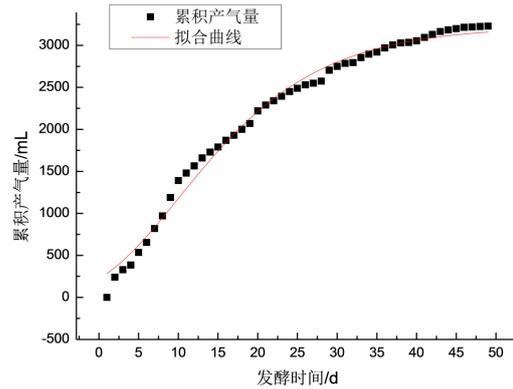


图 4 山竹果皮厌氧消化累积产气量拟合曲线

Fig.4 Fitting curve of cumulative gas production by anaerobic digestion of mangosteen peel

3.2.5 产沼气潜力分析

试验后计算山竹果皮原料的产气潜力, 结果如表 2 所示.

表 2 山竹果皮的产沼气潜力

Table 2 Biogas potential of mangosteen peel

净产气量/mL	日均产气量/mL	原料产气率/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	TS 产气率/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	VS 产气率/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
3 230	66	139	301	350

4 结 论

- (1) 以山竹果皮作为原料, 在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下进行全混合批量式发酵试验, 发酵时间为 49 d, 产气启动较快, 且主要集中在前 28 天, 在第 28 天时的累积产气量已达到总产气量的 80% 以上.
- (2) 山竹果皮在整个发酵过程共产气 3 230 mL, 产气潜力为 $301 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (TS), $350 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (VS), 是一种良好的沼气发酵原料.
- (3) 利用 Origin 软件做拟合, 得出山竹果皮沼气发酵降解的动力学规律. 整个山竹果皮沼气发酵过程符合一级动力学相关原理, 与 Modified

Gompertz 方程的相关系数达到了 0.9902, 可以真实地反应山竹果皮沼气发酵降解的规律.

本试验为山竹果皮的后续利用提供了理论依据, 也提供了新的资源化利用途径.

参 考 文 献:

- [1] 蒋辉辉, 李春雨, 戴宏芬. 山竹的食用药用价值及综合利用研究进展[J]. 广东农业科学, 2011 (3): 50-53.
- [2] 陈爱华, 江柏萱. 印尼山竹子的研究与栽培[J]. 世界热带农业信息, 1996 (10): 1-3.
- [3] 农仲文, 刘晓静, 曾效房, 等. 山竹综合利用现状及果皮活性物研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(22): 6-8.
- [4] 张莉娟, 季梅, 张无敌, 等. 新鲜徽甘菊在不同温度下厌氧发酵产气潜力的研究[J]. 云南师范大学学报:

- 自然科学版,2014,34(6):47-51.
- [5] 张世敏,尹芳,张无敌,等.小桐子壳发酵产气潜力的试验研究[J].林业实用技术,2009(2):51-52.
- [6] 中国科学院成都生物研究所沼气发酵常规分析编写组.沼气发酵常规分析[M].北京:科学技术出版社,1984.
- [7] 张无敌,宋洪川,尹芳,等.沼气发酵与综合利用[M].昆明:云南科技出版社,2004.
- [8] 朱珉仁.Gompertz模型和Logistic模型的拟合[J].数学的实践与认识,2002,32(5):705-709.
- [9] 郭成,虞波,陈丽辉,等.金银草发酵产沼气研究[J].云南师范大学学报:自然科学版,2016,36(3):12-16.
- [10] 吉喜燕,肖志海,林卫东,等.废弃大白菜厌氧消化产甲烷的实验研究[J].云南师范大学学报:自然科学版,2015,35(3):10-13.
- [11] 张家稳,林卫东,张无敌,等.酸木瓜籽产沼气潜力的实验研究[J].云南师范大学学报:自然科学版,2014,34(6):35-40.

Experimental Study on Biogas Potential of Anaerobic Digestion with Mangosteen Peel

LIU Hong-yan, WANG Chang-mei, ZHAO Xing-ling, WU Kai,

YANG Bin, YIN Fang, LIU Jing, YANG Hong, ZHANG Wu-di

(Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Mangosteen peel was used as fermentation raw material, and full-mix batch biogas fermentation test was carried out under medium temperature conditions (30 ± 1) $^{\circ}\text{C}$. The results showed that the biogas fermentation test run time was 49 d, the total gas production was 3 230 mL, and the TS gas production rate and VS gas production rate were $301 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and $350 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Computer-fitting was performed using the first-order dynamic Modified Gompertz equation, and the law of biogas production in the digestive cycle of mangosteen peel was analyzed.

Keywords: Mangosteen peel; Biogas fermentation; Kinetics; Gas production potential