

芦苇秸秆中温发酵产沼气的实验研究

刘红艳¹, 钟顺和², 王昌梅¹, 赵绍斌², 尹芳¹, 李建华², 赵兴玲¹, 吴凯¹, 杨斌¹, 张无敌¹

(1. 云南师范大学, 云南 昆明 650500; 2. 云南顺丰生物肥业环保科技股份有限公司, 云南 大理 671005)

摘要: 文章以新鲜芦苇秸秆为发酵原料, 分别对其进行打碎和切碎预处理, 在恒温 30℃ 条件下进行全混合批量式沼气发酵实验。实验结果表明, 两种预处理方法的发酵时间均为 62 d, 芦苇秸秆打碎处理的 TS 产气率和 VS 产气率分别为 467 mL·g⁻¹ 和 570 mL·g⁻¹, 芦苇秸秆切碎处理的 TS 产气率和 VS 产气率分别为 560 mL·g⁻¹ 和 685 mL·g⁻¹, 芦苇秸秆切碎处理的产气潜力明显大于芦苇秸秆打碎处理, 且芦苇秸秆切碎处理的甲烷含量也较前者高。说明将进行芦苇秸秆切碎处理有利于它发酵产沼气, 发酵产出的沼气品质较好。

关键词: 芦苇秸秆; 中温沼气发酵; 产气潜力; 能量转化率

中图分类号: S216.4; X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2020)01-0025-05

Biogas Production from Reed Straw at Medium Temperature / LIU Hong-yan¹, ZHONG Shun-he², WANG Chang-mei¹, ZHAO Shao-bin², YIN Fang¹, LI Jian-hua², ZHAO Xing-ling¹, WU Kai¹, YANG Bin¹, ZHANG Wu-di¹ / (1. Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Shunfeng biological fertilizer Environmental Protection Technology Co Ltd, Dali 671005, China)

Abstract: In this paper, fresh reed straw was used as fermentation raw material, which was crushed or shredded separately, and the whole mixed batch biogas fermentation experiments were carried out under the condition of constant temperature of 30°C. The results showed that the fermentation time of both pretreatment groups was 62 d, the TS and VS gas production rate of crushing group were 467 mL·g⁻¹ and 570 mL·g⁻¹, respectively, those for shredding group were 560 mL·g⁻¹ and 685 mL·g⁻¹, respectively. The biogas potential of shredding group was significantly greater than that of crushing group, and also the methane content was higher. It is indicated that the shredding treatment of reed straw was beneficial to the biogas fermentation, and the produced biogas was of good quality.

Key words: reed straw; medium temperature biogas fermentation; gas production potential; energy conversion rate

芦苇俗称芦草, 是多年水生或湿生的高大禾草, 分布广泛、适应性强、生长快、产量高, 不需要施肥, 全世界约有 1000 万 hm², 而我国现有 14 个芦苇主产区, 面积达 130 万 hm² 以上^[1-2]。芦苇是湿地、草型湖泊生态系统的重要组成部分, 其生长过程能吸收降解水中氮、磷等营养物质, 但芦苇生长末期除部分用作饲料、燃料、造纸原料外, 大部分植物残体在水中腐解, 对水环境系统造成了严重的二次污染^[3-4]。芦苇秸秆与作物秸秆的理化性质类似, 利用途径上可借鉴秸秆, 作为一种有潜力的生物质资源, 可以生产生物丁醇、乙醇^[5-6], 也可发酵生产沼气^[7-8]。在处理芦苇废弃物的同时获得沼气能源, 提

高其能源化和资源化的水平。有效利用芦苇等湿地植物, 加快沼气工程建设, 不但可以解决湿地、草型湖泊生态系统的可持续问题, 而且也是解决城镇农村用能的重要途径之一^[9]。

芦苇秸秆纤维素含量 40% 以上, 半纤维素含量 30% 左右, 木质纤维素含量较高, 导致厌氧发酵产沼气效率低^[10]。纤维素分解的速率决定整个沼气发酵的速率和原料的利用率, 是秸秆能源化转化过程中的限速性步骤, 利用物理预处理方法可使纤维素的结构松散和微纤间晶区中存在的分子间氢键断裂, 从而提高芦苇秸秆纤维素的水解速率和厌氧产沼气效率^[11]。本实验通过对芦苇秸秆采取打碎和

收稿日期: 2019-07-14 修回日期: 2019-08-18

项目来源: 云南省农村能源工程重点实验室基金(2017KF03); 云南省新能源重大专项(2015ZB001; 2015ZB005); 云南省科技计划(2015XB019); 云南省科技特派员(2015JA022); 西南地区可再生能源研究与开发协同创新中心项目(05300205020516009)

作者简介: 刘红艳(1994-)女, 云南陆良人, 硕士, 研究方向为生物质能工程, E-mail: 1947068413@qq.com

通信作者: 张无敌, E-mail: wootichang@163.com

切碎预处理,测定发酵过程中的产气量和甲烷含量,研究对芦苇秸秆中温发酵效果的影响,以期为芦苇秸秆资源的合理开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 发酵原料

实验的发酵原料采自云南省昆明市云南师范大学呈贡校区校园内,经测定,原料芦苇秸秆的 TS 含量为 19.03%,VS 含量为 81.84%。

1.1.2 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,经过测定,其 TS 质量分数为 10.82%,VS 质量分数为 70.04%。

1.1.3 实验装置

采用实验室自制的容积为 500 mL 的批量式发酵装置^[12]。

1.2 方法

1.2.1 原料预处理

本实验对比两种切碎方法的产沼气指标,第 1 种方法是把芦苇秸秆用捣碎机打成浆;第 2 种方法是将采集来的新鲜芦苇秸秆切碎粒径均匀在 1~2 cm。

1.2.2 料液配比

本实验设计 2 个实验组和 1 个对照组,每组各设 3 个平行。为保证实验一致,进行单瓶配料。实验组 1:将芦苇秸秆打碎处理后加入 36.24 g,接种物 120 mL,加水至 400 mL;实验组 2:将芦苇秸秆切碎处理后加入 36.24 g,接种物 120 mL,加水至 400 mL;对照组:接种物 120 mL,加水至 400 mL。

实验中,运用智能数字显示温控仪监测,确保温度控制在 $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,以此保证厌氧发酵的正常进行,实验周期中,每日定点记录厌氧发酵的沼气产量(以 mL 计)和点燃的火焰颜色。

1.2.3 测定项目及方法

(1) 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表征发酵过程每天的产气量。

(2) 气体成分分析:采用福立 GC9790 II 型气相色谱仪测定,每积累 5 d 的沼气测定 1 次气体成分。

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

(4) TS 含量的测定:将样品置于烘箱,调节至 105°C ,烘干至恒重,用电子天平精确称量后,计算样品除去水分后干物质的质量分数^[13]。

(5) VS 含量的测定:将 TS 测定完毕后的恒重总固体置于马弗炉中,调节温度至 550°C ,烧至恒重,用电子天平精确称量。计算挥发性物质的质量分数^[13]。

(6) 热值:实验中采用氧弹热量计对芦苇秸秆的热值进行测量。

2 实验结果与分析

本实验进行 62 d,对实验前后发酵料液的 TS 和 VS 含量以及 pH 值进行了测定,对该过程中的产气量和所产沼气中的甲烷含量进行了统计和分析,最终得出芦苇秸秆打碎和切碎两种处理在中温厌氧发酵过程中的 TS 和 VS 降解规律。

2.1 发酵前后料液的 TS、VS 及 pH 值

发酵前后反应料液的 TS、VS 及 pH 值结果见表 1。

表 1 发酵前后料液 TS、VS 和 pH 值的变化

(%)

项目	实验组 1(打碎处理)		实验组 2(切碎处理)		对照组	
	发酵前	发酵后	发酵前	发酵后	发酵前	发酵后
TS	3.89	3.32	3.86	3.16	1.98	1.89
VS	73.45	66.31	75.31	66.57	62.34	60.11
pH 值	6.90	6.80	7.00	6.85	7.20	6.70
TS 去除率		14.65		18.13		4.55
VS 去除率		9.72		11.61		3.58

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,这说明在产甲烷菌的作用下,发酵体系中的有机质被不同程度地消化并产生了甲

烷和二氧化碳等气体。其中原料的 TS 和 VS 去除率明显高于接种物,对照组的 TS 和 VS 去除率较低,这是因为接种物在实验室经过长期的驯化,其发

酵细菌生长代谢较稳定,在驯化过程中有机质几乎被降解,因此对照组在厌氧发酵过程中几乎不产气。两个实验组料液的 TS 和 VS 降解率都较高,表明了芦苇秸秆中的有机质在发酵过程中被微生物菌群有效利用。从表中还可以看出,实验组 1 的各项参数都低于实验组 2,这说明实验组 2 发酵完全,微生物活性良好。发酵系统在发酵前后 pH 值变化不大,在过程中没有因为严重酸化而出现停止产气的现象,发酵前后料液的 pH 值保持在厌氧发酵的正常范围内,说明在发酵过程中有缓冲体系进行了自身调节。

2.2 厌氧发酵产气情况与分析

2.2.1 日产气量

两个实验组(均已减去对照组的产气量)的日产气量变化曲线如图 1 所示。通过计算分析之后,得到原料发酵时间与其产气量之间的规律。

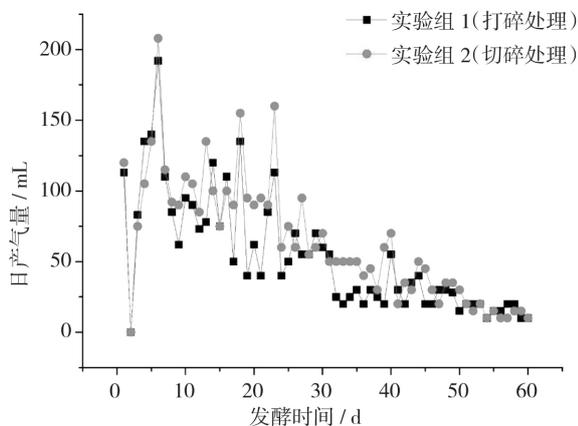


图 1 每日净产气量变化曲线

由图 1 可知,实验组的沼气发酵时间历时 62 d,启动之后第 1 天迅速产气,其中实验组 2 第 1 天净产气量达到 120 mL,实验组 1 略低,为 113 mL;产出的气体不能点燃,说明在启动过程中得到的气体 CO₂ 含量较高。第 2 天,两个实验组产气量均下降至最低,可能是因为接种物中的产氢产乙酸菌代谢较活跃,分解有机质产生大量有机酸,造成体系内酸积累,致使发酵体系 pH 值下降,对产甲烷的代谢产生抑制。第 3 天后产气量逐渐慢慢回升,是因为在缓冲体系下微生物进行了自身调节,使发酵体系的 pH 值慢慢回升至正常值。第 3~8 天,两个实验组产气量都持续上升,到第 8 天均达到产气最高峰,产气量分别为 192 mL 和 208 mL。此后,两个实验组产气量均下降,实验组 2 到第 15 天又达到一个产气高峰,而实验组 1 第 16 天才达到又一个产气高峰;

两个实验组在第 18 天和第 23 天同时出现两个产气高峰,但实验组 1 在两个高峰处的产气量均低于实验组 2。两个实验组在第 32 天后产气量总体呈下降趋势,中间略有波动,至产气结束。在发酵过程中,两个实验组的产气量曲线都有几个很突出的峰和谷,这说明在发酵过程中产气不稳定,产气时高时低;但这两条产气量曲线都出现了明显的产气高峰和产气低谷,其中两个实验组产气起点和产气高峰的产气量不一样,实验组 2 的产气量高于实验组 1,但两个实验组的产气低谷的产气量却保持一致。

2.2.2 甲烷含量

发酵过程中每隔 5 d 检测 1 次试验组所产沼气的甲烷含量,如图 2 所示。

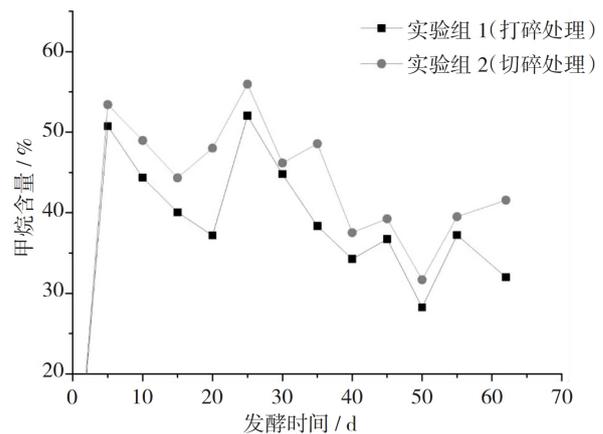


图 2 沼气中甲烷含量的变化曲线

由图 2 可以看出,两个实验组甲烷含量的变化趋势基本上是一致的,发酵启动后两个实验组的甲烷含量均迅速上升,发酵第 5 天甲烷含量就达 50% 以上,之后到第 25 天时,两个实验组达到甲烷含量的最大值,且芦苇切碎处理实验组的甲烷含量最大值大于芦苇打碎处理实验组,表明芦苇经过切碎处理发酵体系中产甲烷菌繁殖代谢非常活跃,能利用水解的小分子,将它转变为甲烷。各组甲烷含量达最大值后逐渐下降,其中芦苇打碎处理组在第 30 天后甲烷含量降至 40% 以下,而芦苇切碎处理组在 35 天后甲烷含量才开始降至 40% 以下。综上所述,说明芦苇切碎处理在发酵过程中甲烷含量相对稳定,主要由于将芦苇秸秆进行切碎处理可加快大分子物质的降解,可供产甲烷菌利用,有利于芦苇厌氧发酵产沼气。在发酵末期,这些容易降解的组分被产甲烷菌大量地消耗而减少,最终使产气量和甲烷下降,直到产气停止。

2.2.3 累积产气速率

对试验中的累积产气量进行统计,结果见表2。

表2 实验组每5 d的累积净产气量

发酵时间/d	累积产气量/mL	
	实验组1(打碎处理)	实验组2(切碎处理)
5	471	435
10	1015	1050
15	1451	1550
20	1848	2080
25	2176	2560
30	2486	2900
35	2641	3150
40	2791	3395
45	2936	3575
50	3059	3725
55	3144	3805
62	3219	3865

由表2可以看出,在整个芦苇秸秆发酵过程中,两个实验组均在第5~35天累积产气量增加较快,第40~50天产气量的增加幅度不大,而第50~62天增加幅度不明显。从总的产气量来看,在62 d的发酵时间内,实验组2的总产气量为3865 mL,实验组1的总产气量为3219 mL,总产气量实验组2比实验组1高了1.20倍。

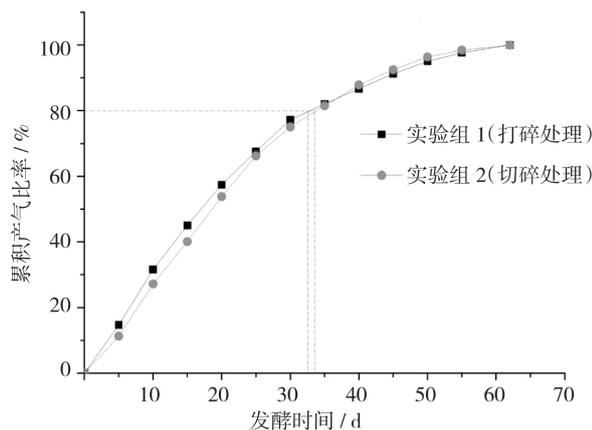


图3 产气速率曲线

从两个实验组整个发酵过程中的产气速率变化分析可知(见图3):在整个发酵过程中,两个实验组的产气速率均是先增加,后趋于平缓。在发酵的前50 d呈上升趋势,特别是第5~35天最为陡峭,第50~62天产气率较低,这主要是由于有机质在前50 d左右被发酵微生物消耗,发酵体系中剩余可利用的有机质较少,发酵微生物缺乏基质,故产气较少。

实验组1和实验组2分别在发酵33 d和34 d时的产气量达到总产气量的80%,由此可得出两种处理对芦苇的HRT基本没有影响。

2.2.4 热值测定及能源回收效率

对实验原料芦苇秸秆进行热值测定,结果为 $17.149 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,可以看出,芦苇的热值较高,完全可以用作能源类作物加以利用。本实验在2个实验组的发酵瓶中均加入36.24 g芦苇秸秆,根据测定的芦苇秸秆的TS为19.03%,如果能全部利用理论上能获得的热量为: $36.24 \text{ g} \times 19.03\% \times 17.149 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} = 118.3 \text{ kJ}$ 。芦苇打碎处理组所获沼气总量为3219 mL,甲烷含量按50%计算,即36.24 g芦苇经打碎处理可产生甲烷1610 mL,甲烷的燃烧热按 $35.822 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 计算,则36.24 g芦苇打碎处理可产生57.66 kJ的热量,能源回收效率为48.74%;而芦苇切碎处理组所获沼气总量为3865 mL,甲烷按50%计算,即产生甲烷1933 mL,热量69.24 kJ,能源回收率为58.53%。

2.2.5 产沼气潜力分析

实验后对两个实验组的产沼气潜力进行统计计算,结果见表3。

表3 原料的产沼气潜力

原料	累积产气总量	日均产气量	TS产气率	VS产气率
	mL	mL	($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
实验1(打碎处理)	3219	52	467	570
实验2(切碎处理)	3865	62	560	685

从表3的数据可以看出,2个实验组的产气潜力都很高,切碎处理实验组的产气潜力都高于打碎处理实验组的。从产气潜力来比较,芦苇秸秆切碎预处理更利于其沼气发酵效果。

3 结论

(1)以新鲜芦苇秸秆为发酵原料,在 30°C 下进行全混合批量式沼气发酵实验,芦苇秸秆作打碎处理和切碎处理都可以很好地实现发酵产沼气,其产气潜力分别为 $467 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{TS}$, $570 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{TS}$ 和 $560 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{TS}$, $685 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{TS}$,产气总量分别为3219 mL,3865 mL,切碎处理实验组的总产气量是打碎处理组的1.20倍,由此可以看出,芦苇秸秆切碎处理组发酵产沼气的效果更好。

(2)经测定,芦苇秸秆的热值为 $17.149 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,计算得出芦苇秸秆打碎处理组的沼气能源回收效率

为 48.74% ,而芦苇秸秆切碎实验组的沼气能源回收效率达 58.53% ,高于前者的转化效率 ,说明将芦苇秸秆切碎处理有利于提高芦苇秸秆燃烧热效率。

(3) 本实验对芦苇秸秆进行切碎和打碎处理后的产沼气潜力做了研究对比 ,得出切碎处理的发酵效果优于打碎处理 ,这为芦苇秸秆的资源化利用提供了新的理论依据 ,为实际沼气发酵过程提供一种可行性建议:对于发酵原料芦苇秸秆 ,应做切碎处理来提高原料利用率。

参考文献:

- [1] 杨允菲,朗惠卿.不同生态条件下芦苇无性系种群调节分析[J].草业学报,1998,7(2):1-9.
- [2] 蒋怡乐,李清明,苏小军,等.芦苇⁶⁰Co γ 辐照降解副产物的分析[J].激光生物学报,2013,22(4):322-328.
- [3] 黄锦楼,陈琴,许连煌.人工湿地在应用中存在的问题及解决措施[J].环境科学,2013,34(1):401-408.
- [4] 朱静,吴亦红,李洪波,等.白洋淀芦苇资源化利用技术及示范研究[J].环境科学与技术,2014,37(12):92-94.
- [5] 魏国江,潘冬梅,赵越,等.浅析大麻生产中存在的问题及解决途径[J].中国麻业科学,2014,(6):308-312.
- [6] 韩承伟,孙彦波.黑龙江省发展工业大麻产业前景广阔[J].黑龙江科技信息,2012,(34):124.
- [7] Zhu Y, Xin F, Chang Y et al. Feasibility of reed for biobutanol production hydrolyzed by crude cellulose [J]. *Biomass Bioenergy*, 2015, 76: 20-30.
- [8] Sgroi F, Trapani A. M. D, Fodera M, et al. Economic performance of biogas plants using giant reed silage biomass feedstock [J]. *Ecological Engineering*, 2015, 81: 481-487.
- [9] 姚利,付龙云,王艳芹,等.芦苇秸秆厌氧发酵影响因素正交实验及产气潜力研究[J].环境工程学报,2014,10(11):6692-6698.
- [10] 闫明,潘根兴,李恋卿,等.中国芦苇湿地生态系统固碳潜力探讨[J].中国农学通报,2010,26(18):320-323.
- [11] Harmsen P F H, Huijgen W, Bermudez L, et al. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass [J/OL]. http://agris.fao.org/agris-search/search.do?request_locale=zh_CN&recordID=NL2012004375&query=&sourceQuery=&sortField=&sortOrder=&agrovocString=&advQuery=¢erString=&enableField=&aggregatorField=&typeresultsField=2010.
- [12] 张莉娟,季梅,张无敌,等.新鲜薇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.
- [13] 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.