

# 华南地区稻秸常温干式厌氧发酵试验研究

李 东<sup>1,2</sup>, 马隆龙<sup>1\*</sup>, 袁振宏<sup>1</sup>, 李连华<sup>1</sup>, 孙永明<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 该文将经过预处理后的稻秸, 进行厌氧干式发酵, 研究了稻秸发酵过程中的生物气产量、pH 值、乙酸及甲烷含量的变化。结果表明, 稻秸经过调节 C/N 和白腐菌预处理后, C/N 从 37.18 降低到 28.01, 前 45d 的累积产气量约占总产气量的 80.4%; 发酵原料总固体产气率为 0.457 m<sup>3</sup>/kg, 与常规湿式厌氧发酵相比, 不仅提高了池容效率, 而且缩短了发酵周期, 同时提高了单位原料产气率。发酵液的 pH 值稳定在 6.8~7.5; 当发酵前期甲烷含量长期处在较低水平时, 可以通过再接种的方法提高甲烷含量。实验结果表明厌氧干式发酵产沼气是一种技术上可行的农业废弃物资源化方式, 该实验结果为稻秸的大规模生物气化提供重要的工艺设计依据。

**关键词:** 稻秸; 干式厌氧发酵; 沼气

**中图分类号:** S216.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2006)12-0176-04

李 东, 马隆龙, 袁振宏, 等. 华南地区稻秸常温干式厌氧发酵试验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(12): 176-179.

Li Dong, Ma Longlong, Yuan Zhenhong, et al. Experimental study on dry anaerobic digestion of rice straw at ambient temperature in South China[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(12): 176-179. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

中国是农业大国, 农作物秸秆资源拥有量居世界首位, 年产稻秸达 6.4 亿 t<sup>[1]</sup>。大量秸秆露天焚烧不但造成极大的资源浪费, 而且带来严重的大气污染。而作为农用燃料, 燃烧效率极低, 使用的热效率仅为 10%~30%, 如果 1 kg 秸秆转化为沼气燃烧可使秸秆的有效热值提高到 64%<sup>[2,3]</sup>。因此, 研究适用的方法处理利用秸秆, 实现其资源化, 将成为缓解当今中国面临的资源、能源、环境危机的重要途径之一。厌氧消化是一种集废物处理和产能处理工艺于一体的技术, Ilyin, Singhal, Neves 和 Isci 等人分别以木屑, 风信子, 麦秆和棉花秆作为原料进行了深入的厌氧消化实验研究<sup>[4-7]</sup>; Angelidaki, Braber 对城市固体废弃物<sup>[8,9]</sup>以及 Svensson 对农业废弃物<sup>[10]</sup>的厌氧消化从经济可行性以及发展趋势层面上作了详细的阐述。

自从 1980 年, 康奈尔(Cornell)大学根据美国能源部的要求首先进行干式发酵研究以来, 世界各国开始研究低水分的城市垃圾、农林残余物及相似的有机沉积物的厌氧发酵。干发酵法, 即高固体厌氧消化, 它是指以固体有机废物为原料, 在无流动水的条件下进行沼气发酵的工艺, 可以将传统的厌氧消化工艺中固态物含量由低于 8%, 提高到 35% 以上, 一般情况下干物质含量在 20% 左右较为适宜<sup>[11]</sup>。干发酵不仅提高了池容产气率和池容效率, 而且消化后的产品不需脱水即可作为肥料

或土壤调节剂使用, 简化了操作处理, 降低了成本, 这些优点引起了国内外研究者对干发酵在处理城市生活垃圾和农林残余物方面的广泛重视。

根据此前的预实验研究表明, 在总固体浓度为 20% 时中温条件下的产气效果较好, 而沼气技术在农村的应用大都在环境温度下进行, 因此在本实验中选择环境温度(罐内温度随外界温度变化而变化)下进行厌氧发酵放大实验, 以对该技术在农村的应用提供依据。在实验中, 稻秸经过调节 C/N 和白腐菌预处理后, 采用循环发酵液的干式厌氧发酵技术, 研究了稻秸在环境温度下的生物气产量、pH 值、乙酸及气体组分含量的变化情况, 并考察了稻秸利用率。

## 1 材料与方法

### 1.1 厌氧消化实验装置

厌氧消化装置由一个 1 m<sup>3</sup> 的不锈钢发酵罐(内径 1 m, 高 1.3 m), 及温度控制仪等相关设备组成, 示意图见图 1。发酵罐同时配有夹套加热装置。发酵液通过网孔板渗滤到椭圆形封头, 再经过循环泵定期循环到内筒体。

### 1.2 材料

1) 本实验以稻秸作为原料, 取自广东花都, 铡成 7~8 cm 长, 有助于生物降解。

2) 初始接种物是取自广州番禺一座养猪废水处理厂的猪粪稀液, 搅拌均匀后测得 TS=3.5%, 化学需氧量 COD=33532.8 mg/L。再次接种物取自本实验室小试实验中稻秸厌氧消化后的沼渣。

3) 稻秸预处理菌剂是含白腐菌的麸皮, 由成都生物所提供。

### 1.3 方法

#### 1) 试验方法

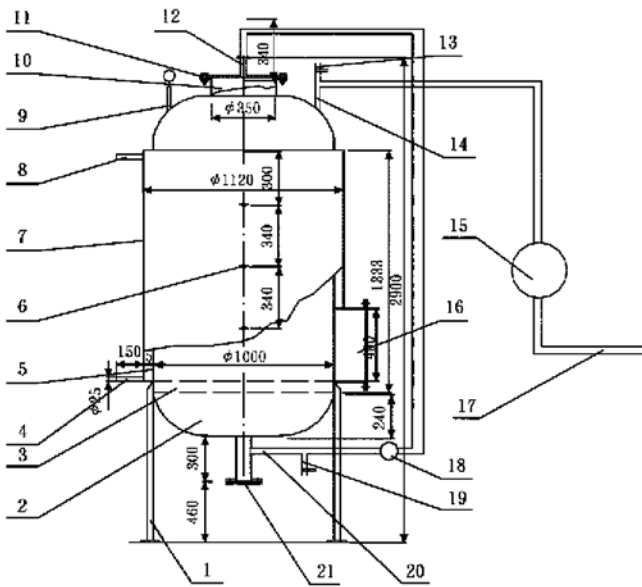
稻秸的预处理: 分别将 0.75 kg NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 和 500 g

收稿日期: 2006-02-28 修订日期: 2006-10-24

基金项目: 农业部科技教育司资助项目(20)

作者简介: 李 东(1982-), 男, 云南玉溪人, 主要从事生物质能源方面的研究工作。广州 中国科学院广州能源研究所资源及能源作物实验室, 510640。Email: lidong@ms.giec.ac.cn

\*通讯作者: 马隆龙, 研究员, 广州 中国科学院广州能源研究所, 510640。Email: mll@ms.giec.ac.cn



1. 支撑组件 2. 椭圆形封头 3. 网孔板组件 4. 热水入口 5. 内筒体 6. 测温探头 7. 外筒体 8. 热水出口 9. 压力表 10. 进料口 11. 法兰组件 12. 渗滤液入口 13. 气样采集口 14. 沼气出口 15. 气体累积流量计 16. 出料口 17. 排气口 18. 循环泵 19. 液样采集口 20. 渗滤液出口

图 1 干式厌氧消化装置(1 m<sup>3</sup>)

Fig. 1 Setup of dry anaerobic digestion(1 m<sup>3</sup>)

含白腐菌的麸皮倒入水中搅拌均匀,再均匀地洒到稻秸中进行堆沤,堆沤 7 d,有白色菌丝长出即可,入罐前测定稻秸的 TS, VS 和 C/N。

稻秸厌氧消化:称取预处理后稻秸 167.45 kg 和初始接种物 80 L 分批交替进罐,在进罐过程中分 4 次洒入浓度为 6.25% NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液共 21.25 kg(发酵原料总固体浓度约 20%),最后封罐。在厌氧消化过程中,每天循环发酵液一次,每次循环量约 30~40 L,每隔一天观察并记录罐内平均温度,采集气样和发酵液进行分析(气体成分, pH 值, 乙酸含量),并记录 48 h 内的累积产沼量。在发酵过程中,如果甲烷含量长期稳定在较低水平,不超过 50%,可以考虑再接种,再接种量为 5% 左右。当产气量连续稳定每天 50 L 以下时可以停止发酵并卸料,最后测定沼渣的 TS 和 VS 以确定稻秸利用率。

## 2) 采样和分析测定方法

(1) 总固体浓度(TS)和挥发性固体浓度(VS)采用烘干法测定<sup>[12]</sup>;

(2) COD:微波消解 COD 测定仪测定;

(3) 采用 HP5890 气相色谱仪分析所产气体中甲烷、二氧化碳和氮气等的体积百分含量, TCD 检测器, Porpak5 色谱柱, 载气为 Ar;

(4) 发酵液中乙酸的含量利用 Metrohm 761 离子色谱测量, 分离柱为 Metrosep A Supp4, 电导检测器, 淋洗液为 1.7 mmol NaHCO<sub>3</sub>/1.7 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 样品在进样前先通过反向固相萃取 C18 柱过滤;

(5) 发酵液的 pH 值用 pH 值计测定;

(6) 采用 Vario EL 元素分析仪测量稻秸中的碳氮

质量百分含量;

(7) 产气量通过累积气体流量计计量。

## 2 结果与分析

### 2.1 稻秸的预处理

稻秸经过 7d 的堆沤预处理后,温度升高到 60℃ 以上,稻秸外形变得不完整,手感疏松,有白色菌丝体附着在上面,并且有深褐色的液体流出。经过添加 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 和白腐菌预处理后 C/N 从 37.18 降低到 28.01,一般情况下, C/N 在 10~30 之间是厌氧消化的最佳 C/N 范围。

稻秸自身的木质纤维结构,决定了其产气特点是分解速度慢,产气周期长,因此,在入池之前要进行预处理,加速纤维素分解,破坏稻秸表面的蜡质层以提高稻秸对细菌和酶分解的敏感性,最终提高产气效果<sup>[13]</sup>,正是由于这个原因,本实验进行了白腐菌降解木质纤维结构的预处理。

### 2.2 稻秸的厌氧消化

#### 1) 产气量以及温度随时间的变化

在本实验中厌氧发酵运行 89 d, 48 h 内的累积产沼量以及罐内平均温度(三个测量点的平均温度)随时间的变化见图 2, 其中温度由环境决定,在实验期间本地的温度浮动较大,且可以看出发酵前期的产气量与温度有大致相同的变化趋势,表明温度是干法厌氧发酵产气效果的重要影响因素之一。到了厌氧消化后期,由于易消化的有机质消耗殆尽,剩下的是难消化的有机质,这成为限制产气量的主要因素,因此与温度的关系不明显。

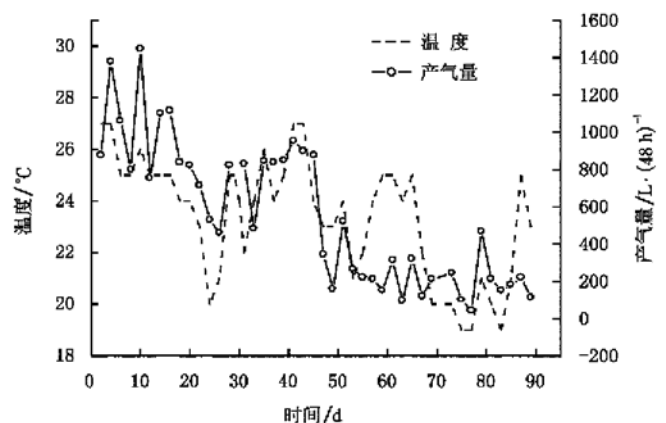


图 2 温度对 48h 内累积产气量的影响

Fig. 2 Relationship between temperature and cumulative biogas production for 48 h

#### 2) 累积产气量、产气率和产气速率

从工程的角度, 1 kg COD<sub>Cr</sub> 的理论甲烷产量为 0.35 m<sup>3</sup>, 一般甲烷占沼气总体积的 50%~70%, 在本文中假设这一百分比为 50%, 而实际沼气产量约占理论计算值的 70%<sup>[14, 15]</sup>。COD 为 33532.8 mg/L 的 80 L 初始接种物(猪粪稀液)的总 COD 为 2.85 kg, 根据前述的工程假设, 初始接种物的理论产甲烷量约 1 m<sup>3</sup>, 相

应的理论沼气产量为  $2 \text{ m}^3$ , 则实际沼气产量约为  $1.4 \text{ m}^3$ 。由于再接种物是小试实验中稻秸厌氧消化后的沼渣, 且数量很少, 因此再接种物的产沼气量忽略不计。本实验加预处理后的稻秸  $167.45 \text{ kg}$ , 经过厌氧消化后累积产气  $23.986 \text{ m}^3$  (见图 3), 扣除接种物的产沼气量后, 稻秸经过干式厌氧消化后的实际沼气累积产量为  $22.586 \text{ m}^3$ 。

厌氧消化后测得沼渣的相关参数见表 1, 可计算出发酵原料总固体产气率  $\text{RTS} = 0.457 \text{ m}^3/\text{kg}$ , 发酵原料总挥发性固体产气率  $\text{RVS} = 0.570 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

表 1 厌氧消化过程中稻秸的 TS 和 VS 含量变化

Table 1 TS and VS variation in anaerobic digestion of rice straw

参数	厌氧消化前 /%	厌氧消化后 /%	去除率 /%	产气率 $/\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
TS 含量	29.50	17.61	40.30	0.457a
VS 含量	80.23	71.04	11.45	0.570b

注: a 发酵原料总固体产气率;

b 发酵原料总挥发性固体产气率。

从图 3 可以看出, 前期(前 45 d)的平均产气量大大高于后期(后 44 d)的平均产气量, 前 18 d 的平均每天产气量接近  $0.5 \text{ m}^3$ , 这主要是由于白腐菌的预处理作用使得稻秸的木质纤维结构遭到破坏, 提高了分解和产气速率。中间第 37 d 至第 45 d 产气量增加, 可能是因为再接种后, 经过一段时间产甲烷菌的增殖提高了产气量。前 45 d 的累积产气量约占总产气量的 80.4%, 而前 18 d 的累积产气量约占总产气量的 39.1%。曾报道的以未经预处理的稻秸为原料进行厌氧发酵, 前 45 d 的累积产气量约占总产气量的 50%, 15 d 的累积产气量约占总产气量的 9%<sup>[14]</sup>, 与这一结果相比, 本实验所用的工艺具有较快的产气速率。

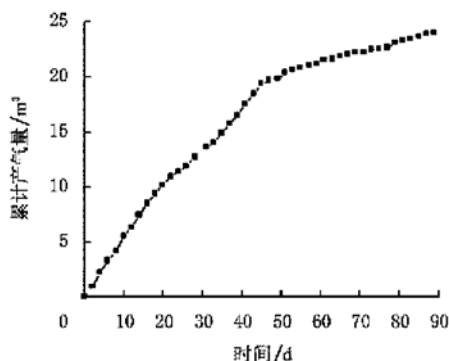


图 3 稻秸发酵 89 d 累积产气量

Fig. 3 Cumulative biogas production in anaerobic digestion of rice straw for 89d

### 3) 乙酸浓度和 pH 值的变化

乙酸浓度和 pH 值的变化见图 4, 进料第 1 d 发酵液 pH 值为 8.0, 乙酸浓度为  $1400.588 \text{ mg/L}$ , 随着厌氧消化的进行, 乙酸浓度升高, pH 值下降, 进行到第 10 d 时, 乙酸浓度升到最高为  $7253.537 \text{ mg/L}$ , 此时的 pH

值为 7.1。随着厌氧消化过程的进行, 乙酸浓度缓慢下降, pH 值整体趋势为缓慢上升, 但均稳定在正常发酵 pH 值范围内。在进行到第 45 d 时乙酸浓度非常低 ( $509.74 \text{ mg/L}$ ), 此后更低, 仪器已经难以准确测量乙酸浓度, 因此停止对乙酸的监测。沼气微生物最适宜的 pH 值范围在 6.8~7.5, 当 pH 值 < 6 或 pH 值 > 8 时, 沼气发酵就要受到限制, 甚至停止产气。由图 2 和图 4 可以看出, 产气量与乙酸浓度具有一定的联系, 从总体变化趋势看, 前期乙酸浓度较高, 产气量也很高, 随着厌氧消化进行, 乙酸浓度慢慢下降, 产气量也开始下降。

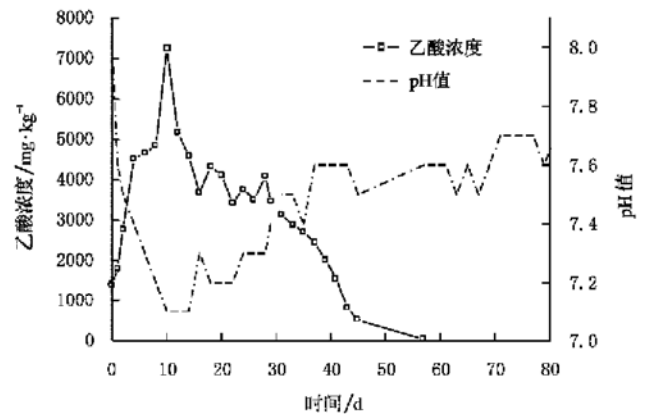


图 4 乙酸浓度与 pH 值的变化趋势  
Fig. 4 Relationship between pH and concentration of acetic acid

乙酸是厌氧消化过程中极为重要的一个中间代谢产物, 也是最重要的产甲烷前体物质。产酸阶段生成的挥发性有机酸 80% 是乙酸, 并且有大约 70% 的甲烷来自乙酸的分解, 同时乙酸产甲烷菌相对于其他类型的产甲烷菌而言, 其代谢和生长速率缓慢, 是沼气发酵的限速步骤, 也是引起发酵液因乙酸积累导致酸化的主要原因。因此, 在发酵过程中对 pH 值和乙酸的监控, 对系统正常运行及较高的沼气质量都是非常重要的<sup>[16]</sup>。

从图 4 还可以看出, 对于我们所采用的稻秸厌氧消化工艺, 乙酸浓度和 pH 值有相反的变化趋势, 乙酸浓度升高时 pH 值下降, 即 pH 值变化可以反映乙酸浓度变化, 这一点对于沼气在农村的普及应用非常重要, 可以用简单的 pH 值检测代替繁琐且成本较高的乙酸浓度检测。

### 4) 沼气的甲烷含量

气体组分含量随时间的变化见图 5。进料后前 20 d,  $\text{CH}_4$  含量从 2.4% 上升到 45.0%,  $\text{CO}_2$  含量从 21.2% 上升到 50.0%, 这说明发酵前期主要是产酸作用占优势。在第 20~28 d,  $\text{CO}_2$  基本稳定在 48.8%~45.4% 之间, 而  $\text{CH}_4$  含量升高非常缓慢, 长期稳定在 45%~48% 之间, 这种结果可能与接种量不够有关, 因此在第 28 d 第二次接种。经过两天的适应期(开罐后气体成分发生突变)后,  $\text{CO}_2$  含量开始下降, 到第 43 d 降到最低 39.74%, 同时  $\text{CH}_4$  含量升高, 最高可达 62%, 说明再接种可能提高产甲烷菌数量进而提高甲烷含量。

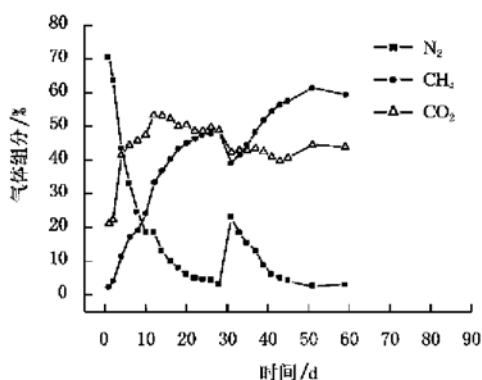


图 5 稻秸厌氧发酵过程气体主要组分含量的变化

Fig. 5 Concentration variation of primary biogas component in anaerobic digestion of rice straw

### 3 结论与讨论

本试验表明:

稻秸经过调节 C/N 和白腐菌预处理后,接着采用固态物含量为 20% 的厌氧干发酵技术进一步处理,发酵前 45d 的累积产气量约占总产气量的 80.4%,产气集中在前期;发酵原料总固体产气率为 0.457 m<sup>3</sup>/kg。常规未经预处理的湿法稻秸厌氧消化的发酵原料总固体产气率为 0.360 m<sup>3</sup>/kg,前 45 d 的累积产气量约占总产气量的 50%<sup>[14]</sup>,和本实验的结果相比,本实验所采用的技术不仅提高了池容效率,而且提高了单位原料产气率和产气速率,进而缩短了发酵周期。厌氧干发酵过程中,发酵液的 pH 值 6.8~7.5,且 pH 值变化可以反映乙酸浓度变化,因此可以采用简单的 pH 值检测代替繁琐且成本较高的乙酸浓度检测,这有利于该工艺在农村的推广应用。当甲烷含量长期稳定在较低水平时,可以通过再接种的方法来提高甲烷含量。

[参考文献]

- [1] 鲁南. 新能源概论[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 151-175.  
 [2] 石磊, 赵由才, 柴晓利. 我国农作物稻秸的综合利用技术

- 进展[J]. 中国沼气, 2005, 2(2): 11-19.  
 [3] 伊晓路, 孙立, 郭东彦, 等. 生物质稻秸预处理技术[J]. 可再生能源, 2005, 2: 31-33.  
 [4] Ilyina V K, Korniushechkovaa I N, Starkovaa L V, et al. Study of methanogenesis during bioutilization of plant residuals[J]. Acta Astronautica, 2005, 56: 465-470.  
 [5] Singhal V, Rai J P N. Biogas production from water hyacinth and channel grass used for phytoremediation of industrial effluents[J]. Bioresource Technology, 2003, 86: 221-225.  
 [6] Neves L, Ribeiro R, Oliveira R, et al. Enhancement of methane production from barley waste[J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30: 599-603.  
 [7] Ischia A, Demirer G N. Biogas production potential from cotton wastes[J]. Renewable Energy, Article in press.  
 [8] Angelidaki I, Ellegaard L. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants - Status and future trends[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2003, 109: 95-105.  
 [9] Braber K. Anaerobic digestion of municipal solid waste: A modern waste disposal option on the verge of breakthrough[J]. Biomass Bioenerg, 1995, 9: 365-376.  
 [10] Svensson L M, Christensson K, Bjornsson L. Biogas production from crop residues on a farm-scale level: Is it economically feasible under conditions in Sweden[J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2005.  
 [11] 张光明. 城市垃圾厌氧消化产酸阶段研究[J]. 重庆环境科学, 1998, 20(1): 35-37.  
 [12] 贺延龄. 废水厌氧处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 10-20.  
 [13] 刘定发. 稻秸处理的化学和生物学方法[J]. 畜禽业, 1999, 106(2): 22-25.  
 [14] 袁振宏. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 76-77.  
 [15] 赵剑强, 朱浚黄. 厌氧消化中甲烷产量及沼气中甲烷含量的理论探讨[J]. 中国沼气, 1993, 11(4): 16-19.  
 [16] 李刚, 杨立中, 欧阳峰. 厌氧消化过程控制因素及 pH 值和 Eh 的影响分析[J]. 西南交通大学学报, 2001, 36(5): 518-521.

## Experimental study on dry anaerobic digestion of rice straw at ambient temperature in South China

Li Dong<sup>1,2</sup>, Ma Longlong<sup>1\*</sup>, Yuan Zhenhong<sup>1</sup>, Li Lianhua<sup>1</sup>, Sun Yongming<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** After pretreated, dry anaerobic digestion technology with zymotic fluid circulated (total solid concentration is about 20%) for straw conversion to biogas was investigated. Biogas production, pH value, concentration of acetic acid and percentage of methane in ambient temperature digestion were tested. The result showed that the C/N adjustment and biological pretreatment reduced C/N from 37.18 to 28.01. The cumulative production in early 45 days was 80.4% of total production. The biogas production achieved 0.457 m<sup>3</sup>/kg TS. Compared with wet anaerobic digestion, the dry anaerobic digestion shortened the digestion cycle and increased the biogas production. The pH value in zymotic fluid was stable at 6.8~7.5 that can be accepted in anaerobic digestion. In digestion prophase, when the low percentage of methane continued in long period, inoculating again could increase the quality of biogas. This study could provide useful parameters for the design of large-scale dry anaerobic digester for straw conversion to biogas.

**Key words:** straw; dry anaerobic digestion; biogas