

不同混合比牛粪玉米秸中温 干发酵产沼性能

吕丹丹¹ 席北斗² 李秀金^{1*} 夏训峰² 何小松² 牛永超¹ 王月²

(1. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院水环境系统工程研究室, 北京 100012)

摘要 设置5组牛粪和玉米秸的混合物(干物质比为0:1、1:0、1:1、1:2、2:1), 研究其中温35℃下干发酵产沼性能, 以产沼性能最好实验组的实验数据为基础, 对比研究了产气模型。研究结果显示: 玉米秸与牛粪的混合干发酵运行效果较好; 其中, 牛粪和玉米秸干物质比为2:1时产沼效果最好, 产气量最高为81 209 mL, 干物质产气率为0.312 m³/kg, 整个发酵过程中产气量和甲烷的含量比较稳定, CH₄含量最高达56.59%, 总固体、挥发性固体的去除率相对较高, 分别为26.11%和34.27%。一级动力学模型与多项式函数方程2个产气模型拟合检验结果显示, 应用简单的多项式函数即可对产气情况进行相对准确的预测。

关键词 原料配比 干发酵 产气性能 产气模型

中图分类号 S216.4 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)06-2055-06

Mesophilic dry anaerobic digestion biogas performance of different mix ratios of cow manure and corn straw

Lü Dandan¹ Xi Beidou² Li Xiujin¹ Xia Xunfeng² He Xiaosong² Niu Yongchao¹ Wang Yue²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Laboratory of Water Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract Five group mixtures of cow manure and corn straw were prepared with the mass ratios of 0:1, 1:0, 1:1, 1:2 and 2:1, and the dry anaerobic digestion biogas performance were investigated at the mesophilic of 35°C. In addition, two biogas models were comparatively studied based on the date obtained from the optimal performance group. The results showed that dry anaerobic digestion of mixing substrates ran very well. Among the five groups, the group that cow manure and corn straw with 2:1 of mix ratio achieved the best biogas performance, which the most biogas yield was 81 209 mL. The biogas quality of per dry matter was 0.312 m³/kg. The biogas yield and methane content were relatively stable during the whole fermentation process. The methane content was up to 56.59%. The removal rates of total solid and volatile solid were 26.11% and 34.27%, respectively, which were higher than that of other groups. According to the fit testing results of the first order kinetics biogas model and polynomial function biogas model, it can be concluded that the simple polynomial function can be used to forecast biogas yield accurately.

Key words ratio of raw materials; dry anaerobic digestion; biogas performance; biogas model

对固体有机废弃物的处理, 厌氧发酵技术是一种有效的途径, 用这种方法, 既可以消除废物中有机物的污染, 达到环境保护的目的, 又可以产生新能源甲烷, 在一定程度上缓解能源紧张。根据发酵底物固含率的大小, 厌氧发酵技术分为干式厌氧发酵技术(总固体(TS)在20%~40%之间)和湿式厌氧发酵技术(TS一般小于15%)。相对湿式厌氧发酵技术, 干式厌氧发酵技术具有需水量低、单位容积负荷大、产气速率高和处理成本低等优点^[1-4]。截止到2010年底, 遍布欧洲的17个国家拥有超过200家

生物质产甲烷工厂, 总处理能力为600万t, 其中干式厌氧发酵技术的处理能力占总处理能力的60%。可以预见, 利用干式厌氧发酵技术处理固体有机废

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ21B04, 2008BAD4B00); 环保公益性行业科研专项项目(201109024)

收稿日期: 2011-12-09; **修订日期:** 2012-02-04

作者简介: 吕丹丹(1985~), 女, 硕士, 主要研究方向: 农业废弃物干式厌氧发酵技术。E-mail: 1985200511@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xjli@mail.buct.edu.cn

弃物将是未来的发展趋势。

目前,混合物料的厌氧发酵工艺引起了国内外相关研究人员的广泛关注^[6-11]。楚莉莉等^[6]研究了猪粪与小麦秸秆不同配比对厌氧发酵产气性能的影响,结果表明猪粪与麦秆配比(干物质量比)1:1时产气量最大,是麦秆单独发酵产气量的1.6倍。刘战广等^[7]研究猪粪和稻草不同比例对干式厌氧发酵产沼效果的影响,结果表明,调节粪草比可以改善原料结构和营养,进而可以提高原料的转化效率,但不能改善发酵原料的转化潜力。Lehtomaki等采用牛粪与不同作物秸秆混合发酵,当混入30%的作物秸秆时单位容积甲烷产量相比牛粪单独发酵时可提高16%~65%^[8]。2005年底,德国拥有的3000多家生物质产沼气工厂中的一半均是利用农作物和粪便联合厌氧消化产沼气^[12]。相对于单一物料的厌氧发酵,混合物料的厌氧发酵由于其具有调节底物营养、缓冲体系酸环境、优化底物C/N比等优势^[13,14],它将成为厌氧发酵技术的重要发展方向。

秸秆和粪便的比例是影响混合物料干式厌氧发酵的一个重要因素,比例不同,其可生化降解性不同,在发酵过程中的营养需求与调控也不同,弄清秸秆和粪便的比例对混合物料干式厌氧发酵性能的影响,进而实现干发酵条件的科学控制,对指导干发酵工程实践具有重要意义^[15,16]。本实验以玉米秸秆和牛粪为原料,探讨不同原料比例下,产气量、甲烷含量、pH及TS与挥发性固体(VS)去除率的变化,研究原料比例对中温干式厌氧发酵产气效果的影响,另外,结合运行最好的实验组数据,对两类产气预测模型进行了比较。上述研究工作为农村有机废弃物中温干式厌氧发酵产沼技术的发展提供了科学参考与技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验原料为牛粪(取自村民家中散养肉牛的粪便)、玉米秸秆和消化污泥3类。其中,牛粪和玉米秸秆取自北京市顺义区南坞村村民家中,所取牛粪为鲜牛粪,取回后放置实验室冷藏冰箱中备用。所取秸秆为自然风干后的玉米秸秆,取回后用粉碎机粉成20~30目左右备用。消化污泥取自北京市顺义区南坞村沼气站厌氧发酵池中,所取消化污泥为沼液和沼渣的混合物,固含率较低,为满足干式厌氧发酵的高固含率的要求,实验前离心处理后储存于4℃

冰箱备用。各实验原料主要理化性质如表1所示。

表1 原料理化性质

Table 1 Chemical and physical characteristics of materials

物料	TS (%)	含水率 (%)	VS (%)	总C (%)	总N (%)	C/N
牛粪	21.31	78.69	16.52	7.77	0.27	28.78
秸秆	90.30	9.70	83.94	39.45	0.53	74.43
离心后污泥	18.43	81.57	11.09	5.21	0.16	32.56

1.2 实验装置

厌氧发酵实验装置主要由恒温水浴锅、发酵瓶、集气瓶和集水瓶等部分组成。发酵瓶为2L的窄口瓶,集气瓶和集水瓶为2L的广口瓶,各瓶子用配套规格的橡胶塞封口,通过玻璃细管和橡胶管将各个瓶子连接组成厌氧发酵反应主体,之后将发酵瓶置于(35±1)℃的恒温水浴锅中进行发酵实验。实验中采用排水集气法进行产气量的测定,具体实验装置图如图1所示。

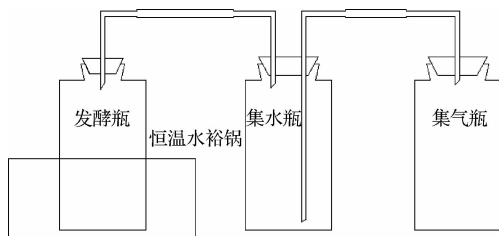


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

1.3 实验设计

实验设置A、B、C、D、E5个实验组,其中A组为玉米秸,B组为牛粪,C、D、E组为牛粪与玉米秸的混合物,5组实验组牛粪和玉米秸的比例(干物质比)设定为0:1、1:0、1:1、1:2和2:1,同时每个实验组设置一个重复对照组,5组发酵原料均按TS为20%配置,每组分别添加接种量为30%的污泥,根据原料C和N含量的测定,计算出每个实验组应添加的尿素量,保证每个实验组原料的C/N比达到29左右。实验前,将各处理后的原料和接种物等按比例手动混合均匀,装入发酵瓶,放入35℃恒温水浴锅内进行发酵,为了保证体系良好的气密性,实验期间,不对物料进行搅动。不同实验组原料组成及投加量见表2。

1.4 实验测定项目和方法

对于发酵物料只在整个发酵周期前后对其进行进行分析测定,发酵物料的主要分析指标为TS、VS、总碳

(TC)、总氮(TN)、pH;在发酵过程中,主要对产气量和气体成分进行测定。

表 2 原料组成及投加量

Table 2 Composition and amounts of materials (g)

组别	物料组成	牛粪	玉米秸	污泥	水
A	玉米秸、污泥	0.00	221.48	325.56	752.96
B	牛粪、污泥	938.53	0.00	325.56	35.91
C	牛粪、玉米秸、污泥	469.26	110.74	325.56	394.43
D	牛粪、玉米秸、污泥	312.84	147.66	325.56	513.94
E	牛粪、玉米秸、污泥	625.68	73.83	325.56	274.93

具体测定方法:TS 采用(105 ± 5)℃ 24 h 烘干法测定,VS 采用 600℃ 2 h 灼烧法测定,TC 以 0.47VS 计,TN 采用凯式定氮仪测定,pH 值采用瑞士 METTLER TOLEDO 型 pH 计测定,产气量采用排水法测定,气体成分采用 SP-6890 型气相色谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 产气情况分析

2.1.1 不同处理实验组日产气量分析

图 2 显示,随着时间的延长,A 实验组的日产气量呈快速下降的趋势,其他 4 组的日产气量均在发酵过程中的不同阶段出现了产气高峰。实验组 A、B、C、D、E 的日产气量达到产气高峰的时间有所不同,分别在第 0、29、16、40 和 27 天达最高峰,峰值为 1 665、1 690、2 600、1 340 和 2 075 mL/d,除 A 实验组外,D 实验组的产气高峰要比其他实验组的要晚 11 ~ 24 d。

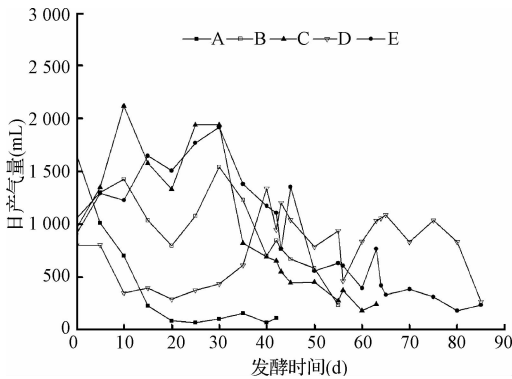


图 2 日产气量的变化

Fig. 2 Change of daily biogas productions

相对于 B、C、E 实验组,在发酵的前 35 d,D 实验组的日产气量较低,之后,其日产气量缓慢增大并

超过了 B、C、E 实验组的日产气量,说明 D 实验组在发酵前期以产酸活动为主,后期产甲烷活动占优势;另外,从不同实验组的物料配比可知,B、C、E 实验组牛粪的相对含量高,D 实验组牛粪的相对含量低,玉米秸的相对含量高,结合上面的产气分析可知,牛粪相对比例高的混合物料,发酵前期产甲烷速率大于产酸速率,这可能跟牛粪本身就含有一些发酵微生物以及牛粪易分解的特点有关,使得混合物料的有机物水解成小分子后能够迅速的被产甲烷菌所利用,发酵体系不易产生酸化,并且使反应体系的有效产气期相对前移。玉米秸秆的结构十分复杂,主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,由于木质素、半纤维素对纤维素的保护作用以及纤维素自身的晶体结构,使得木质纤维素形成致密不透水的高级结构,导致秸秆难于被微生物降解^[17]。因此,整个发酵周期 A 实验组的产气量一直低于其他 4 个实验组,说明了未经预处理的纯玉米秸干式厌氧发酵不理想。

2.1.2 不同处理实验组累积产气量分析

发酵结束后,A、B、C、D、E 实验组的累积产气量分别为 15 034、55 616、76 042、61 615 和 81 209 mL。由图 3 可知,A 实验组的累积产气量明显低于 B、C、D、E 实验组的累积产气量,在发酵的前 63 天内,C 实验组的累积产气量最大,C 实验组发酵完成后,E 实验组的累积产气量超过了 C 实验组的最终累计产气量,并且在整个发酵周期内其产气量明显高于除 C 实验组以外的其他实验组。从图中还可以看出,除 A 实验组外,B、C、E 实验组在产气拐点前的平均产气量要大于产气拐点后的平均产气量,而 D 实验组的变化趋势恰好与其相反,这与 B、C、D、E 实验组日产气速率变化曲线的分析结果一致。另外,从图 3 可知,混合物料的产气周期比单一物料的

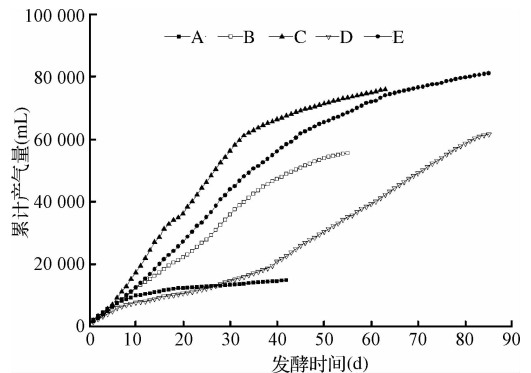


图 3 累积产气量的变化

Fig. 3 Change of cumulative biogas yields

产气周期要长,这可能是由于厌氧发酵体系中混合物料存在协同作用,使得体系中的一些参数得到了优化,为反应体系高效长期稳定运行提供了可能。

2.1.3 不同处理实验组甲烷体积分数分析

各实验组所产气体中甲烷含量变化如图4所示。整个发酵周期,相对于其他4个实验组,A实验组产生气体中甲烷的含量一直保持在20%左右,甲烷含量较低。B、C、D、E实验组,在发酵前30天左右,其气体中甲烷的含量变化趋势较为相近,甲烷含量呈波动上升趋势,说明B、C、D、E实验组发酵前期以产酸反应为主。之后,C实验组的甲烷含量呈波动缓慢下降趋势,由甲烷含量的最高值55%下降到40%左右,说明C实验组产甲烷菌开始进入衰老期;在发酵后期B、D、E实验组甲烷含量位于40%~60%之间,变化比较稳定,说明B、D、E实验组在反应后期产甲烷菌仍具有较高的活性。楚丽丽等^[6]研究发现猪粪与麦秸混合物料厌氧发酵后期产生的沼气的甲烷体积分数为45%~62%,本实验结果与之相差不大。

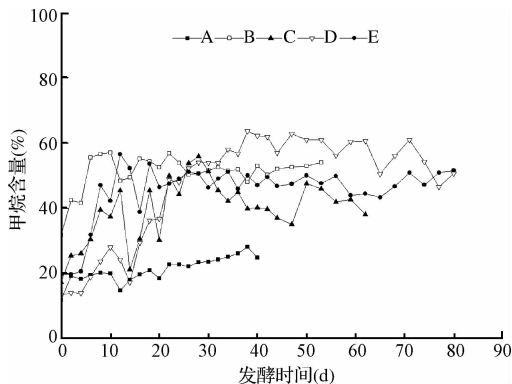


图4 甲烷体积分数的变化

Fig.4 Change of methane volume fraction

2.2 原料的TS和VS去除率以及干物质产气率(以TS计)

实验结束后,A、B、C、D、E5组实验的TS、VS去除率情况如图5所示。A、B、C、D、E组TS去除率分别为5.70%、19.63%、35.70%、26.59%和26.11%;VS去除率分别为6.45%、26.12%、43.60%、31.83%和34.27%,C组的TS、VS去除率最高,D和E组的TS、VS去除率次之,A组和B组的TS、VS去除率最低。可以看出,单一物料的TS、VS去除率相对于混合物料的TS、VS去除率要低。

干物质产气率(m^3/kg),是表示发酵原料产气能力的指标,其值与原料性质和发酵条件有关。由

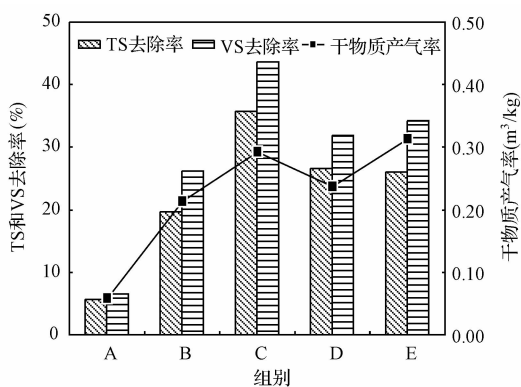


图5 原料去除率和干物质产气率

Fig.5 Material degradation rate and the biogas production rate of dry material

各实验组的累积产气量可以计算得到A、B、C、D、E实验组的干物质产气率分别为0.058、0.214、0.292、0.237和0.312 m^3/kg 。由此可知混合物料干物质产气率较单一物料的高,且混合物料实验组中E实验组的干物质产气率比其他2组的要高。相关文献报道的不同比例混合物料的干物质产气率情况与本实验结果相似^[18-20]。

2.3 pH的变化

图6为厌氧发酵过程中pH的变化。图中显示,反应前,A、B、C、D、E组的pH都在8左右,各组的pH相差不大。反应结束后A组的pH降到了6左右,可以看出没有预处理的玉米秸秆干式厌氧发酵容易发生酸化。反应结束后其他各组的pH较反应前都有了小幅度的上升,pH在8~9之间,这可能是由于B、C、D、E实验组中含有牛粪从而增加了反应体系中总的发酵细菌的数量,使混合物料更易降解以及产酸,随着酸被甲烷菌及时利用^[21],反应结束后pH有一定的小幅提升。

2.4 最佳混合物料厌氧发酵产气预测

对厌氧发酵产气情况进行预测,有利于了解复杂的厌氧发酵系统,预测发酵情况,为系统的设计和维护提供参考。目前许多学者提出的应用于厌氧发酵产气情况预测的模型由于计算及参数的确定相当复杂,限制了其的推广使用,因此研究一个计算简单、预测相对准确的模型,具有重要的实际意义。

由前文各实验组相关指标的分析,可知,牛粪和玉米秸配比为2:1的E实验组产气效果较好,产气量最多且产气较稳定,TS和VS的去除率也比较高;E实验组第60天的累积产气量达到了总累积产气量的90%,因此以最佳混合物料E实验组前60天

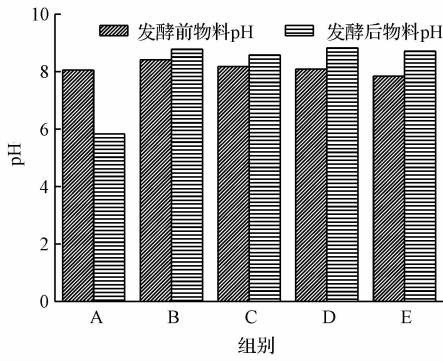


图6 反应前后 pH 的变化

Fig. 6 pH variations before and after reaction

的产气数据为基础,建立厌氧发酵产气一级动力学模型并对数据进行拟合。拟合曲线如图7所示。模型公式如下所示^[22]:

$$G = GT[1 - \exp(-kt)] \quad (1)$$

$$\ln(1 - G/GT) = -kt \quad (2)$$

式中: G 为累计产气量,mL; GT 为发酵终了时累计产气量,mL; k 为产气一级反应速率常数, d^{-1} ; t 为发酵时间,d。另外,利用多项式函数方程也对产气数据进行拟合,如图7所示。通过一级反应动力学模型和多项式函数方程对产气数据的预测情况,可以看出,多项式函数方程对产气数据的预测值和实测值基本吻合,而一级动力学方程对产气数据的预测值与实测值有一定的差异。

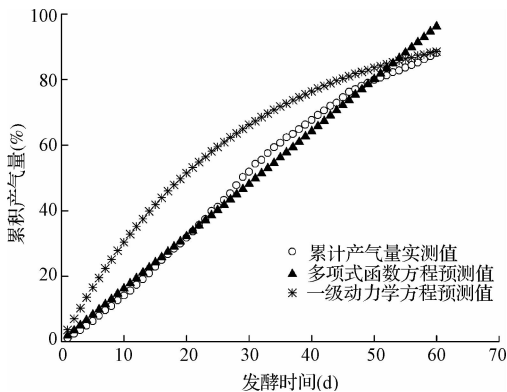


图7 累计产气量预测值与实测值对比曲线

Fig. 7 Comparison curves of predicted and measured values of cumulative biogas yields

下面将从拟合曲线相关系数和方差检验两个方面对上述2个模型进行评价。通过计算可知,一级动力学模型与多项式函数的累积产气量曲线的相关系数分别为0.9220和0.9869。可以明显看出,多项式函数对产气数据的拟合曲线的相关系数要比一

级动力学模型曲线的相关系数高,说明多项式函数对累积产气量的拟合程度高。分别将E实验条件下得到累积产气量的实测值与模型预测值进行方差检验。检验结果表明,E实验条件一级动力学模型和多项式函数的累积产气量预测值分别与累积产气量的实测值的显著性检验统计量 F 为258.50和4430.99,在检验水平 $\alpha = 0.01$ 下,远大于临界值($F_{0.99}(1,58) = 7.12$);说明2种产气模型的回归都是显著的。综合评价2种模型,可知利用多项式函数产气模型对产气数据进行预测是可行与简便的。

3 结论

(1)纯秸秆物料的干式厌氧发酵容易发生酸化;纯秸秆和纯牛粪物料的干式厌氧发酵,产气周期较短;综合考虑各个指标,玉米秸与牛粪的混合干式厌氧发酵具有较好的效果。

(2)5个实验组中,牛粪和玉米秸干物质比为2:1的E实验组产气效果最好,其产气量最多,为81209 mL,整个发酵过程产气量及甲烷的含量比较稳定, CH_4 含量最高为56.59%,TS和VS的去除率都比较高,分别为26.11%和34.27%。

(3)通过一级动力学模型及多项式函数方程两个产气模型的拟合检验结果,推断出,应用简单的多项式函数即可对产气情况进行相对准确的预测。

参考文献

- [1] Bolzonella D., Pavan P., Mace S., et al. Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: A full-scale experience. *Water Science Technology*, **2006**, 53(8):23-32
- [2] Montero B., Garcia-Morales J. L., Sales D., et al. Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(8):3233-3243
- [3] 曲静霞,姜洋,何光设,等. 农业废弃物干法厌氧发酵技术的研究. *可再生能源*, **2004**, (2):40-41
Qu Jingxia, Jiang Yang, He Guangshe, et al. Research on dry anaerobic fermentation by agricultural refuse. *Renewable Energy Resources*, **2004**, (2):40-41 (in Chinese)
- [4] 边义,刘庆玉,李金洋. 玉米秸秆干发酵制取沼气的实验. *沈阳农业大学学报*, **2007**, 38(3):440-442
Bian Yi, Liu Qingyu, Li Jinyang. Experimental investigation of making biogas from dry fermented corn stalk. *Journal of Shenyang Agricultural University*, **2007**, 38(3):440-442 (in Chinese)
- [5] De Baere L., Mattheeuws B., Velghe F. State of the art of

- anaerobic digestion in Europe. In: Proc. 12th World Congress on Anaerobic Digestion. Guadalajara, Mexico, **2010**
- [6] 楚莉莉,李铁冰,冯永忠,等.猪粪麦秆不同比例混合厌氧发酵特性实验.农业机械学报, **2011**, 42(4):100-103
Chu Lili, Li Yibing, Feng Yongzhong, et al. Characteristics of co-digestion of pig dung and wheat straw in various ratios. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, **2011**, 42(4):100-103 (in Chinese)
- [7] 刘战广,朱洪光,王彪,等.粪草比对干式厌氧发酵产沼气效果的影响.农业工程学报, **2009**, 25(4):196-199
Liu Zhanguang, Zhu Hongguang, Wang Biao, et al. Effect of ratios of manure to crop on dry anaerobic digestion for biogas production. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, **2009**, 25(4):196-199 (in Chinese)
- [8] Lehtomäki A., Huttunen S., Rintala J. A. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production; Effect of crop to manure ratio. Resources, Conservation and Recycling, **2007**, 51(3):591-609
- [9] Prasad Kaparaju, Jukka Rintala. Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure. Resources, Conservation and Recycling, **2005**, 43(2):175-188
- [10] John Gelegenis, Dimitris Georgakakis, Irini Angelidaki, et al. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. Renewable Energy, **2007**, 32(13):2147-2160
- [11] René Alvarez, Gunnar Lidén. Anaerobic co-digestion of aquatic flora and quinoa with manures from Bolivian Altiplano. Waste Management, **2008**, 28(10):1933-1940
- [12] Weiland P. Results and bottlenecks of energy crop digestion plants-required process technology innovations. In: Proceedings of energy crops and biogas workshop. Available at <http://www.novaenergie.ch/iea-bioenergy-task37/publicationpublicnetherlinh.htm>; **2005**
- [13] Xie S., Lawlor P. G., Frost J. P., et al. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. Bioresource Technology, **2011**, 102(10):5728-5733
- [14] Beatriz Molinuevo-Salces, Cristina González-Fernández, Xiomar Gómez. Vegetable processing wastes addition to improve swine manure anaerobic digestion; Evaluation in terms of methane yield and SEM characterization. Applied Energy, **2012**, 91(1):36-42
- [15] 宋洪川.农村沼气实用技术.北京:化学工业出版社, **2007**
- [16] 刘耕,李景明.用放心气—农村沼气利用.北京:中国计划出版社, **2007**
- [17] 张鑫,刘岩.木质纤维素原料预处理技术的研究进展.节能环保, **2005**, (3):19-21
- [18] 石利军,班立桐,刘惠芬,等.温度对畜禽粪便稻草混合干式厌氧发酵的影响.农业环境科学学报, **2011**, 30(4):782-786
Shi Lijun, Ban Litong, Liu Huifen, et al. Effect of different temperature on dry anaerobic digestion of animal manure and straw. Journal of Agro-Environment Science, **2011**, 30(4):782-786 (in Chinese)
- [19] 朱洪光,陈小华,唐集兴.以互米花为原料生产沼气的初步研究.农业工程学报, **2007**, 23(5):201-204
Zhu Hongguang, Chen Xiaohua, Tang Jixing. Pilot study on employing *Spartina alterniflora* as material for producing biogas by biogasification. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, **2007**, 23(5):201-204 (in Chinese)
- [20] Göksel N., Demirer, Shulin Chen. Anaerobic digestion of dairy manure in a hybrid reactor with biogas recirculation. World Journal of Microbiology & Biotechnology, **2005**, 21(8-9):1509-1514
- [21] 梁越敢,郑正,罗兴章,等.高温干发酵对互花米草产气和结构的影响.环境工程学报, **2011**, 5(2):462-466
Liang Yuegan, Zheng Zheng, Luo Xingzhang, et al. Effect of thermophilic dry digestion on biogas production and structure of smooth cordgrass. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2011**, 5(2):462-466 (in Chinese)
- [22] Rao M. S., Singh S. P. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW; Kinetics studies and gas yield-organic loading relationships for process optimization. Bioresource Technology, **2004**, 95(2):173-185