

不同比例牛粪与玉米秸秆混合厌氧消化产气特性研究

任海伟^{1,2,3}, 姚兴泉², 李志忠², 李金平^{1,3}, 王鸣刚², 王宇杰², 郑健^{1,3}, 张东^{1,3}

(1. 兰州理工大学 西部能源与环境研究中心, 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 生命科学与工程学院, 兰州 730050; 3. 西北低碳城镇支撑技术协同创新中心, 兰州 730050)

摘要: 文章研究了不同 TS 混合比(TMR)的牛粪与玉米秸秆在 37℃ 中温条件下混合厌氧消化产沼气性能, 动态考察了发酵过程中 pH 值、日产气量、累计产气量、累计甲烷产量以及 TS/VS 产气量等指标。结果表明, 当牛粪与玉米秸秆 TMR 值为 7:3 时, 累积产气量、TS/VS 产气量和 TS/VS 产甲烷量均高于其它 4 种比例, 产气量和产气品质均为最佳, TS 产气量和 VS 产气量分别为 $359.61 \pm 6.97 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $399.15 \pm 0.94 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 玉米秸秆; 牛粪; 混合厌氧消化; 沼气; TS 混合比

中图分类号: S216.4; X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2015)05-0038-04

Biogas Production Performance of Cattle Manure and Corn Stalk Co-digestion with Different TS Mixing Ratios / REN Hai-wei^{1,2,3}, YAO Xing-quan², LI Zhi-zhong², LI Jin-ping^{1,3}, WANG Ming-gang², WANG Yu-jie², ZHENG Jian^{1,3}, ZHANG Dong^{1,3} / (1. Western China Energy & Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. China Northwestern Collaborative Innovation Center of Low-carbon Urbanization Technologies, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The aim of this paper is to test the effect of different TS mixing ratios (TMR) of corn stalk and cattle manure on biogas production performance. Co-digestion was conducted by batch mode in laboratory scale under temperature of 37℃. The TS mixing ratios were 1:1, 3:7, 7:3, 4:6 and 6:4, respectively. The daily biogas production, accumulative biogas production, accumulative methane production and pH value were determined. The results showed that the biogas production rate, accumulative biogas yield, TS/VS biogas yield and TS/VS methane yield were the highest when the TS mixing ratios of cattle manure and corn stalk was 7:3. Under this condition, the TS biogas yield and VS biogas yield were 359.61 ± 6.97 and $399.15 \pm 0.94 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Key words: corn stalk; cattle manure; anaerobic co-digestion; biogas; TS mixing ratio

利用农作物秸秆和畜禽粪便等农业废弃物资源厌氧发酵生产沼气是实现农村废弃物减量化和资源化的良好途径, 不仅能使这些农业废弃物资源得到充分消纳, 转化为沼气清洁能源, 同时发酵后产生的沼液沼渣含有大量的有机质和 N、P、K 等元素, 可加工成优质有机肥, 进入新的物质能量循环, 这已成为农业循环发展和美丽乡村建设的一种新模式。我国农作物秸秆资源丰富、种类多、产量大, 其中玉米秸秆是大宗作物秸秆之一。玉米产甲烷潜力约为 $0.34 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$, 高于小麦秸秆的 $0.29 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$ 和水稻秸秆的 $0.30 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$ 等^[1], 是沼气工

程利用的重要原料, 因此如何提高玉米秸秆的沼气产量和品质始终是一研究热点问题。

混合厌氧消化是同时处理两种或多种有机废弃物的过程, 通过建立废弃物料之间的良性互补关系, 从而提高有机废弃物的产甲烷量和有机转化率。混合厌氧消化具有稀释抑制物及有毒组分; 增加反应器中有机质含量, 充分利用反应器体积; 调节 C/N, 增强过程稳定性; 调节进料水分含量等优点^[1-3]。然而, 原料的多样复杂性使得混合厌氧发酵技术在我国尚未大规模推广实施, 仍处于实验室研究阶段。周祺^[4]等将餐厨垃圾与玉米秸秆进行联合厌氧消

收稿日期: 2014-11-19

项目来源: 国家自然科学基金(51366009, 51166008); 国家高技术研究发展计划(863)(2014AA052801); 甘肃省自然科学基金(145RJZA064); 中国科学院可再生能源重点实验室开放基金(y407k51001); 兰州理工大学红柳青年教师培养计划(Q201207)

作者简介: 任海伟(1983-)男, 汉族, 山西孝义人, 副教授, 研究方向为可再生能源与环境工程, E-mail: rhw52571119@163.com

通信作者: 李志忠, E-mail: zzli2004@lut.cn

化,分析了不同 C/N 和初始有机负荷率下的日产甲烷量、负荷产甲烷量、厌氧消化性能。罗娟^[5]等研究了猪粪、牛粪和羊粪 3 种典型畜禽粪便和 3 种不同贮存方式玉米秸秆的中温厌氧产气特性,发现相同干物质含量条件下,黄贮玉米秸秆最易于厌氧消化,鲜玉米秸秆次之,干玉米秸秆最难被厌氧微生物降解利用。彭书传^[6]等利用玉米秸秆和蓝藻混合厌氧发酵制备沼气,发现当玉米秸秆、蓝藻和接种污泥的混合挥发性固体(VS)质量比为 2:8:1 时产气效果最佳,挥发性固体产气量为 $687.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,其中甲烷体积分数达到 63.3%。尽管有很多学者对农作物秸秆与其它种类废弃物的混合消化产气潜力进行了研究^[7-11],但随着我国畜禽养殖业的快速发展,养殖场区域畜禽粪便任意堆弃、排放的现象日趋严重,尤其在广袤的乡村地区。因此对农作物秸秆与畜禽粪便的混合消化开展深入研究具有高度的现实意义和实际指导意义。

鉴此,本研究以我国大宗农作物秸秆—玉米秸秆为原料,考察玉米秸秆与牛粪在不同总固体混合比(total solids mixing ratios, TMR) 条件的厌氧消化产气性能,探寻 TMR 比值与沼气产量及其沼气品质之间的关联性,获得最佳的 TMR 比值,以期对秸秆沼气化工程应用提供理论基础和技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米秸秆取自甘肃省陇西县,玉米全株摘穗后露天堆放 1 个月,切断至 1~2 cm 用于发酵试验。鲜牛粪,取自兰州市七里河区农户。沼液取自甘肃荷斯坦奶牛繁育示范中心,取回后加入新鲜牛粪(质量比 1:10)进行密封常温驯化 15 d 制得接种物。玉米秸秆、牛粪和沼液等原料的特性参数如表 1 所示。

表 1 厌氧消化原料的特性参数 (%)

原料	总固体(TS)	挥发性固体(VS)	C/N
玉米秸秆	93.90	86.07	41
牛粪	20.82	14.47	24
沼液	9.01	5.60	—

1.2 仪器与设备

HH-8 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司); TDL-5-A 离心机(上海安亭科学仪器厂); GZX-9240MBE 数显鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司);

UV-9200 紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); Biogas check 沼气分析仪(英国 Geotech 公司)。

1.3 混合厌氧消化试验方法

批次混合厌氧消化试验采用 1.5 L 发酵瓶,有效填料容积为 1 L。每个反应瓶的沼液添加量为 200 mL,牛粪和秸秆的添加质量根据二者 TMR 确定,对照组只加牛粪和接种物,进料后添加蒸馏水补至 1 L 体积,37℃ 恒温厌氧发酵,每个试验组 3 个重复。牛粪与玉米秸秆的 TMR 比设计为 3:7, 4:6, 1:1, 6:4 和 7:3, 分别命名为 C₃₇, C₄₆, C₁₁, C₆₄, C₇₃, 每个发酵瓶的总 TS 为 10%。发酵期间反应瓶每天摇振 3 次,消化直至无气体产出为止。每天测定发酵液 pH 值和产气量,并分析计算累计产气量、累积产甲烷量和气体成分等指标。

1.4 分析方法

总固体(TS)和挥发性固体(VS)采用烘干法,其中 TS105℃ 烘烤 24 h, VS550℃ 灼烧 4 h。沼气成分用 Biogas Check 来测定。pH 值采用奥利龙 PHS3C 型便携式 pH 计。

2 结果与分析

2.1 混合消化过程中的 pH 值变化

适宜的消化体系 pH 值是厌氧微生物生长代谢产甲烷的必要条件。由图 1 厌氧发酵过程中 pH 值的变化趋势可知,5 种比例的 pH 值总体呈现“下降—上升—稳定”的趋势。在发酵的第 3~5 天降至最低值,其中 C₃₇ 组下降幅度最大,最低 pH 值为 5.4,说明牛粪比例越低越不利于消化过程 pH 值的稳定。随后 pH 值逐渐升高,22 d 后保持稳定,维持在 7.00 ± 0.15 范围。发酵初期 pH 值下降主要是由于产酸菌的产酸(乙酸、丙酸、丁酸等)过程造成的,而 pH 值的上升阶段则是产甲烷菌分解乙酸、二

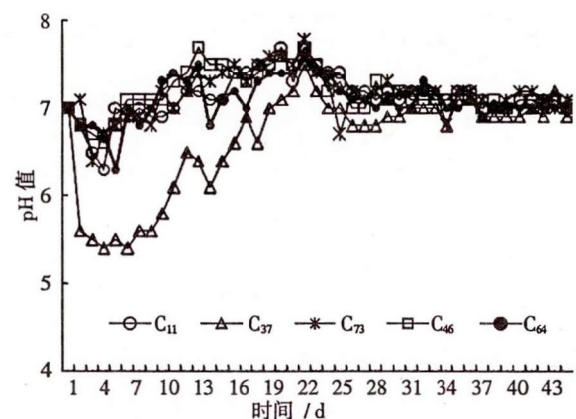


图 1 玉米秸秆与牛粪混合消化过程中的 pH 值变化

氧化碳等产甲烷的过程;此外,含氮有机物通过分解代谢,使产物氨变多,也会使pH值升高。而当氨氮浓度达到一定时,溶液中存在着 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ 的动态平衡,pH值也就稳定在一定范围内^[12]。

2.2 混合消化过程中的日产气量变化

由图2可以看出,C₁₁组在第8和12天有2个产气高峰,峰值分别为365和509 mL·d⁻¹,产气主要集中在第6~13天之间;C₃₇组在第3天出现产气高峰,峰值为429 mL·d⁻¹,产气主要集中在第3~4天之间;C₇₃组在第4、7和9天有3个产气高峰,峰值分别为885、494和433 mL·d⁻¹,产气主要集中在第3~10天之间;C₄₆组在第11天有产气高峰,峰值为119 mL·d⁻¹,产气主要集中在第8~12天之间;C₆₄组在第5和12天有2个产气高峰,峰值分别为564和420 mL·d⁻¹,产气主要集中在第3~17天之间。产气高峰过后,各组的日产气量呈波动下降趋势,第20天后维持在较稳定水平。另外,消化过程中有3个试验组(C₁₁、C₇₃、C₆₄)出现多个产气高峰,原因可能是由于发酵某时刻挥发酸的产生速度大于其消耗速度,导致挥发性脂肪酸(VFA)产生部分抑制,从而影响了原料的产气效果,之后随着VFA的消耗解除了挥发酸所产生抑制,不同复杂有机物逐渐被厌氧菌群消化,产气能力恢复,产气量升高^[13]。但由于复杂有机物降解难易程度不同,当大分子有机质水解、产酸的速率与产甲烷速率不能保持平衡时,则造成沼气日产气量呈现上下起伏状的变化。

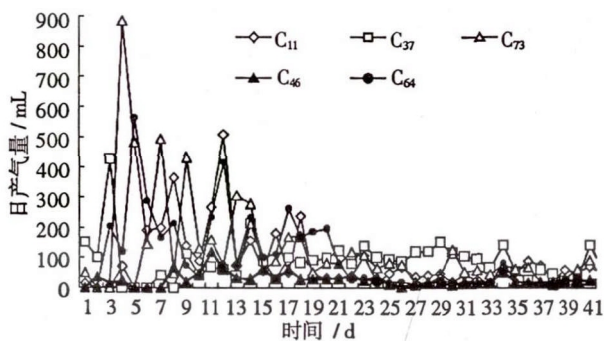


图2 混合消化过程中的日产气量变化曲线

2.3 混合消化过程中的累积产气量变化

由图3可知,5个混合消化试验组的累积产气量分别为3 757(C₁₁)、3 746(C₃₇)、5 483(C₇₃)、1 196(C₄₆)和4 210(C₆₄) mL,A₇₃组显著高于其他4组,当TMR为7:3时,累积产气量均达到最高值。除个别试验组外,牛粪所占比例越大累积产气量越

高,也有研究表明牛粪比例太低会造成挥发性脂肪酸的积累,影响产气^[14]。这可能是因为牛粪与玉米秸秆混合比处于一定的合适范围有利于改善原料之间的接触面,增强介质传递。另一方面,分析不同TMR比值条件下的C/N发现,牛粪与玉米秸秆混合体系的C/N介于29.15~35.95之间,TMR为7:3时的C/N小于其他4种TMR。C₇₃组C/N为29.15,累计产气量最高,符合厌氧消化最适宜C/N 20~30。而C₆₄、C₁₁、C₃₇和C₄₆四组的C/N分别为30.85、32.55、35.95和34.26。结合图3中累计产气量分析发现,累计产气量与发酵体系的C/N总体呈现负相关性,C/N越小,累计产气量越高。只有C/N适宜,产气量才能达到最佳状态。因为,玉米秸秆具有较高的C/N,牛粪的添加能调节发酵体系C/N,有利于增加系统中微生物的种类和数量,改善微生物的生存环境和对原料的消化,提高系统缓冲能力和沼气产量。

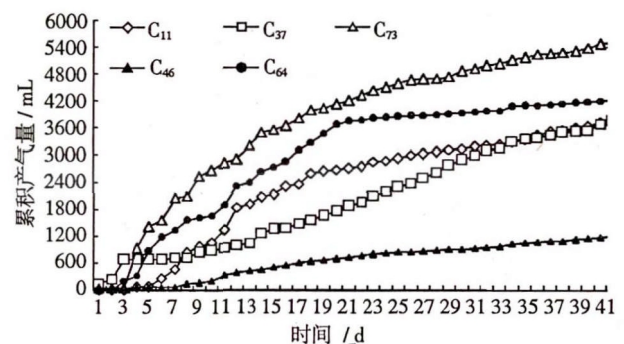


图3 混合消化过程中的累积产气量变化

2.4 混合消化过程中甲烷含量和累积甲烷产量的变化

厌氧消化过程中甲烷含量和累积甲烷产量越高,沼气品质越高。由图4可知,整个混合消化过程中甲烷含量变化波动较大,并没有出现典型的“先升高后稳定”趋势,而是呈现“先上升后波动下降”趋势,说明发酵中后期消化过程并不稳定。具体地,发酵初期甲烷含量快速上升,尤其是C₇₃和C₆₄组,发酵3 d后甲烷体积分数已分别达32%和22%;而C₁₁组发酵5 d后开始上升,C₄₆组发酵9 d后开始上升,说明牛粪比例越高,甲烷含量增加越快,有利于产甲烷菌代谢。发酵中后期甲烷含量逐渐减小,即使C₃₇组也是高位波动运行至30 d后开始下降,说明随着底物浓度的消耗减小产甲烷菌活性有所下降。由图5可知,C₇₃组的累计甲烷产量高于其余4种比例(3:7、7:3、4:6和6:4),说明相对高含量的牛粪与玉米秸秆进行混合消化,有利于促进沼液中

甲烷含量的提高,进而增加累计产甲烷量。

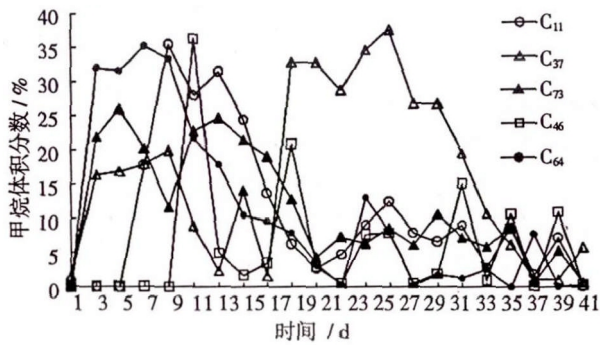


图4 混合消化产沼气过程中的甲烷含量变化

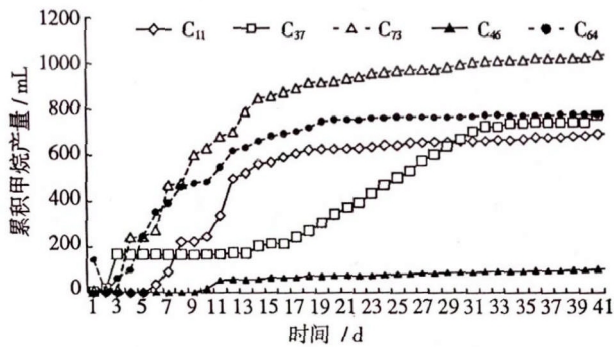


图5 混合消化过程中的累计产甲烷量的变化

2.5 混合比例对 TS 和 VS 产气量或产甲烷量的影响

从表 2 中 TS 和 VS 产气量角度分析,TS 和 VS 产气量最高者均为 TMR 7:3 试验组,分别为 359.61 和 399.15 mL · g⁻¹,均高于 Chandra^[15] 等报道的 290 和 338 mL · g⁻¹。若从 TS 和 VS 产甲烷量角度分析,TS 和 VS 产甲烷量最高者亦为 TMR 7:3 试验组,分别为 68.28 和 73.33 mL · g⁻¹。

表 2 混合消化的 TS/VS 产气量和产甲烷量 (mL · g⁻¹)

处理	TS 产气量	VS 产气量	TS 产甲烷量	VS 产甲烷量
C ₁₁	162.98 ± 3.07	181.44 ± 2.55	30.70 ± 1.67	33.38 ± 3.33
C ₃₇	128.99 ± 1.63	141.57 ± 5.29	26.16 ± 3.24	30.22 ± 1.12
C ₇₃	359.61 ± 6.97	399.15 ± 0.94	68.28 ± 2.71	73.33 ± 2.82
C ₄₆	46.44 ± 1.51	50.57 ± 1.65	4.26 ± 0.29	3.88 ± 0.55
C ₆₄	210.58 ± 10.40	239.22 ± 2.37	37.97 ± 2.74	45.71 ± 1.50

3 结论

当牛粪与玉米秸秆的 TS 混合比为 7:3 时,累积产气量,TS/VS 产气量,TS/VS 产甲烷量均高于其余 3:7,4:6,1:1 和 6:4 这 4 个比例,累计产气量达 5483 mL,TS/VS 产气量和 TS/VS 产甲烷量分别比产气量最低组(TS 混合比 4:6)提高了 6.8 倍,6.9

倍,15.0 倍和 17.9 倍,说明牛粪与玉米秸秆的 TS 混合比为 7:3 时产气效果和产气品质为最佳。

参考文献:

- [1] 代元元,江皓,丁江涛,等. 秸秆厌氧混合发酵的研究进展[J]. 中国沼气,2014,05:40-45.
- [2] 刘晓凤,李东,孙永明. 我国生物燃气高效制备技术进展[J]. 新能源进展,2013,01:38-44.
- [3] Astals S, Ariso M, Galí A, et al. Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92: 1091-1096.
- [4] 周祺,刘研萍,邹德勋,等. 餐厨垃圾与玉米秸秆联合厌氧消化产甲烷性能的试验研究[J]. 中国沼气,2014,01:27-31,48.
- [5] 罗娟,董保成,陈羚,等. 畜禽粪便与玉米秸秆厌氧消化的产气特性试验[J]. 农业工程学报,2012,28(10):219-224.
- [6] 彭书传,侯成虎,王进,等. 玉米秸秆与巢湖蓝藻混合厌氧发酵的产沼气性能[J]. 农业工程学报,2012,28(15):173-178.
- [7] 李轶,刘雨秋,张镇,等. 玉米秸秆与猪粪混合厌氧发酵产沼气工艺优化[J]. 农业工程学报,2014,05:185-192.
- [8] 宋籽霖,郭燕,杨改河,等. 鸡粪与玉米秸秆混合发酵沼气产量影响因子研究[J]. 农业环境科学学报,2012,08:1624-1629.
- [9] 丁琨,苏有勇,张无敌. 响应面法优化猪粪和玉米秸秆混合厌氧发酵产沼气工艺[J]. 中国沼气,2012,06:12-17.
- [10] 李伟. 粪便与玉米秸秆混合发酵产气效果研究[D]. 西安:西北农林科技大学,2011.
- [11] 白晓凤,李子富,尹福斌,等. 鸡粪与玉米秸秆混合“干-湿两相”厌氧发酵启动研究[J]. 中国沼气,2014,02:22-25,32.
- [12] Gustin S, Marinsek L R. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2011, 89(1): 61-66.
- [13] 李连华,孙永明,丁翠花,等. 预处理方式对多年生王草厌氧消化性能的影响[J]. 农业工程学报,2011,27(11):278-282.
- [14] 陈广银,郑正,邹星星,等. 牛粪与互花米草混合厌氧消化产沼气的试验[J]. 农业工程学报,2009,25(3):179-183.
- [15] Chandra R, Takeuchi H, Hasegawa T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(3): 1462-1476.