

牛粪添加量对油菜秆半固态发酵产甲烷特性的影响

马旭光, 江滔, 唐琼, 杨娟

(乐山师范学院化学学院, 乐山 614004)

摘要: 为了提高油菜秸秆厌氧发酵产甲烷效率, 该研究以油菜秸秆和牛粪为原料, 采用批次发酵工艺, 在半固态(含固率为 15%)条件下, 通过在油菜秸秆中添加不同量(0、20%、40%、60%、80%和 100%)的牛粪(按挥发性固体的质量比计), 系统研究不同添加量牛粪对油菜秸秆产甲烷效率的影响, 并用修正的 Gompertz 方程分析各处理产甲烷过程的动力学特性, 旨在为油菜秸秆高效产甲烷提供可靠的工艺参数。结果表明, 增加牛粪添加量有助于平衡发酵体系的 C/N 和提高缓冲性能, 物料产甲烷效率随牛粪添加量的增加而增加, 但单一牛粪的发酵物料产甲烷效率较低; 当牛粪添加量为 80%时, 发酵物料的 C/N 为 33.60, 特殊产甲烷效率(239.87mL/g)和容积产甲烷效率(1.01L/(L·d))最高, 分别是其他各处理的 1.2~2.0 倍和 1.3~3.6 倍; 修正的 Gompertz 方程能较好地反映各处理产甲烷动力学过程, 在牛粪添加量为 80%处理中, 模拟预测的最大产甲烷速率 R_m 、延滞期 λ 和最短工艺发酵时间 T_{80} 分别为 31.19 mL/(d·g)、1.21d 和 8.59d, 与实验值极其接近。该研究对实际产甲烷工程具有指导意义。

关键词: 秸秆; 甲烷; 粪; 厌氧发酵; 特殊产甲烷效率; 容积产甲烷效率; 动力学参数

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.z2.046

中图分类号: TK6; S216.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-Supp.2-0323-08

马旭光, 江滔, 唐琼, 杨娟. 牛粪添加量对油菜秆半固态发酵产甲烷特性的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(增刊 2): 323-330. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.z2.046 http://www.tcsae.org

Ma Xuguang, Jiang Tao, Tang Qiong, Yang Juan. Effects of dairy manure addition from methane production under semi-solid state condition[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(Supp.2): 323-330. (in Chinese with English abstract)

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.z2.046 http://www.tcsae.org

0 引言

全球天然气贮藏量日益锐减已成不争事实, 而人类对天然气需求量逐年增大, 供需缺口不断扩大。据相关资料统计, 中国天然气出产比仅为 25.7a^[1], 预计 2020 年天然气消费量将达 3000 亿 m³, 届时对外依存度高达 40% 以上^[2], 寻求替代化石能源的新能源迫在眉睫。生物天然气是有机质经微生物厌氧发酵产生的甲烷(55%~70%)和二氧化碳(28%~44%), 经净化和提纯后使甲烷含量提高至 97% 以上的气体, 具有成本低、清洁环保、可持续性等特点, 性质与天然气无异, 完全可替代天然气^[3]。在中国开发生物天然气对于缓解能源短缺、减排除霾和发展生态经济意义重大。中国农业纤维质资源极其丰富, 生产生物天然气潜力巨大。据统计, 中国可用于能源开发量的农作物秸秆和禽畜粪便分别为 4 亿 t 和 9 亿 t^[4], 其中油菜秸秆年产量为 2000 多万 t, 但大部分用作燃料或露天焚烧, 不仅浪费资源, 而且造成季节性、区域性环境污染问题^[5-6]。

利用油菜秸秆厌氧发酵产沼气是实现其清洁化高效

利用的一条重要途径, 产物甲烷既能用作清洁能源, 沼液和沼渣还可作速效全养分有机肥料。但是油菜秸秆由于结构致密、木质纤维素含量高(>75%)和 C/N 比高(>70:1)等原因, 导致在厌氧发酵过程中分解难、转化率低、产甲烷周期长等问题^[7-8]。大量研究表明, 采用 C/N 比较低(25:1~30:1)的牛粪与纤维质含量较高的物料共发酵较单一原料能显著提高产气效率、降低运行成本。Lehtomäki 等^[9]的研究认为在青贮牧草和燕麦秆中添加挥发性固体(volatile solid, VS)质量分数 70%的牛粪能提高 16%~65%的容积产甲烷效率。Li 等^[10]的研究表明经碱处理的玉米秸秆与牛粪按干物质质量比 3:1 混合时, 累计甲烷产量较单一原料高 4.9%~7.4%, 并认为这种现象是由于添加的牛粪使发酵原料营养元素更加均衡和增加了发酵体系的缓冲性能而引起的。Zheng 等^[11]研究了牛粪添加量对柳枝稷产甲烷特性的影响, 结果表明当二者干物质重量的混合比为 1:1 时, 特殊甲烷产率和容积产甲烷率均显著高于柳枝稷单一原料。由此可见, 牛粪与木质纤维素含量高的物料共发酵产甲烷的最佳混合比例因原料性质差异而各不同, 且上述研究结果均是在低含固率(total solid content, TS<10%)条件下获得的。但传统的低含固率湿式发酵工艺存在结渣严重、沼液排放量大、容积产气率低和耗能高等缺点^[12], 而高含固率(TS≥10%)的半固态(10%≤TS<20%)和固态(TS≥20%)发酵工艺能克服上述低含固率发酵工艺的缺点, 近年来被人们广泛关注^[13-15]。

收稿日期: 2016-07-21 修订日期: 2016-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51508258); 四川省教育厅重点项目(15ZA0276); 乐山师范学院人才引进项目(Z1410)

作者简介: 马旭光, 男, 甘肃静宁人, 乐山师范学院副教授, 博士, 主要从事农业固体废弃物资源化利用研究。乐山师范学院化学学院, 乐山 614004。Email: maxg196@163.com

然而,高含固率工艺因发酵周期长、发酵体系易“酸败”、难以连续性进出料等问题限制其规模化应用^[13-14]。在木质纤维素物料厌氧发酵中,由于牛粪具有适宜的C/N、较高的碱度和含有大量活性微生物,能调节发酵物料的营养平衡、增加发酵体系缓冲性能和提高发酵微生物的活性,在木质纤维素含量较高的秸秆中添加适量牛粪可有望解决高含固率发酵工艺存在的上述问题。目前针对油菜秸秆在高含固率条件下与牛粪共发酵产甲烷的研究还鲜有报道。另外,根据笔者前期研究表明,在玉米秸秆和牛粪的高含固率发酵工艺中,当TS=15%时,可获得较高的特殊甲烷产量和容积甲烷产量,且半流态的物料有利于实现连续进出料。因此,为了实现油菜秸秆厌氧发酵的高效化利用,本文选择在TS=15%的半固态条件下,添加不同量的新鲜牛粪与油菜秸秆共发酵,分析比较各处理的厌氧发酵过程及特殊产甲烷率和容积产甲烷率,并利用修正的Gompertz方程获得相关动力学参数,以期产业化厌氧发酵产沼气工程提供工艺参数。

1 材料与方法

1.1 试验原料

油菜秸秆(Rape stalk, RS)取自于乐山市井研县土主镇某秸秆加工厂,将收获籽粒后的无霉变秸秆自然风干后,粉碎至40目以下,保存备用。牛粪(Dairy manure, DM)取自于乐山市市中区苏稽镇某奶牛养殖场,为保证牛粪原有性质,在牛排泄后4h内取样,除杂后贮藏于4℃储物柜,以防发霉变质。接种物取自于乐山市夹江县以猪粪为原料的某稳定运行的沼气站厌氧发酵池,用牛粪驯化一个月后沉淀、离心浓缩备用。

1.2 试验方法

1.2.1 发酵装置

用蜀牛牌蓝盖试剂瓶自制批次厌氧反应器,带有硅胶塞和进出气口,总容积为500mL,有效反应容积为380mL。将发酵原料和接种物按一定比例混合后,装瓶,充氮气5min排除反应器中的空气,密封反应器后,将出气口连接于2L的铝箔复合膜集气袋(北京浩辰天诚环保科技有限公司),置于卧式恒温培养箱(HT-200B,金坛市克杰仪器厂)在(35±0.1)℃条件下厌氧发酵。

1.2.2 试验设计

发酵物料和接种物的比例按挥发性固体(volatilic solid, VS)质量1:1混合,发酵体系的含固率为15%,牛粪添加量(按VS质量计)依次为0、20%、40%、60%、80%和100%,对照组只添加接种物和水,每个处理设6个重复,以便于在发酵过程中依产气情况开瓶取样分析发酵物,每开盖取一次样,就相应地弃掉一个重复。发酵过程中,每天测定各处理的产气量及甲烷和二氧化碳的含量,若日产气量<50mL时终止发酵。

1.3 测定与分析方法

1.3.1 理化性质的测定方法

TS采用恒定质量法,105℃干燥至恒定质量;VS采

用灼烧法,在550℃马弗炉灼烧4~6h,冷却称质量^[16]。可溶性物质、纤维素、半纤维素和木质素的含量采用酸、碱洗涤法,测定仪器为全自动纤维素分析仪(ANKOM 2000,美国ANKOM公司)^[17]。全氮含量采用滴定法,测定仪器为自动凯氏定氮仪(C20,美国METTLER TOLEDO公司)中完成;全氮含量采用重铬酸钾氧化法;固体物料的pH值用便携式pH计测定(B-211,日本Horiba公司),先按质量比用蒸馏水将固体物料稀释5倍,充分震荡浸泡5min后进行测定;碱度采用溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法(以CaCO₃含量计);挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)的含量用高效液相色谱仪(LC-20A,日本岛津公司)测定^[16,18]。

1.3.2 产气量及气体成分的测定方法

产气量采用排水法,并在标准状况下(0℃,1.01×10⁵Pa)对气体体积进行矫正^[19]。气体中甲烷和二氧化碳含量采用便携式沼气分析仪(Biogas 5000,英国Geotech公司)测定。根据日产气量及气体成分含量即可计算日产甲烷量和二氧化碳量。

1.3.3 甲烷效率分析方法

特殊产甲烷效率(special methane production rate, SMPR):用整个发酵周期内累计产甲烷量(mL)除以发酵物料VS质量,单位为mL/g。容积产甲烷速率(methane volumetric production rate, MVPR)的计算公式:

$$MVPR = V_1 / (V_2 \times T_{80}) \quad (1)$$

式中: MVPR为容积产甲烷效率, mL/(L·d); V₁为整个发酵周期累计甲烷产量的80%, mL; V₂为反应器容积(本文按0.5L计), L; T₈₀(The shortest technical digestion time)为最短工艺发酵时间,用达到整个发酵周期累计甲烷产量80%时所需发酵天数来表示, d。

1.3.4 产甲烷动力学特性分析方法

对于批式厌氧发酵产甲烷过程而言,甲烷产量在一定程度上是微生物生长的一个函数。本试验采用修正的Gompertz方程对各处理产甲烷过程进行拟合^[20]:

$$M = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

式中, M为t时刻的累计甲烷产量, mL/g; P为最终甲烷产量, mL/g; R_m为最大产甲烷速率, mL/(g·d); λ为延滞期, d。P、R_m和λ均可通过批式厌氧发酵实验数据拟合获得。

1.3.5 数据处理方法

原始数据用Excel软件标准化处理后,采用SigmaPlot 10.0软件制图并进行修正的Gompertz方程拟合累计产甲烷曲线,采用SPSS17.0软件进行各处理间显著性方差分析。

2 结果与分析

2.1 发酵物料与接种物理化性质分析

油菜秸秆和牛粪及接种物的理化性质见表1。就C/N而言,油菜秸秆(约73)显著高于牛粪(约30)和接种物(约26)(p<0.01),牛粪接近于接种物(P=0.08)。

一般认为，适宜厌氧发酵的 C/N 为 25~35^[10,21]。据此推测，单一的油菜秸秆可能并不适宜作为厌氧发酵原料，而通过添加适量的牛粪可使发酵物料的 C/N 满足厌氧微生物的营养需求。就碱度而言，油菜秸秆显著低于牛粪 ($p=0.006$)，牛粪接近于接种物 ($p=0.13$)，这为通过添加牛粪提高混料发酵体系的缓冲性能，避免 VFAs 的过渡积累提供了可能性。另外，油菜秸秆中可溶性物质含量显著低于牛粪 ($p=0.007$)，而纤维素、半纤维素和木质素含量均显著高于牛粪 ($p<0.05$)。农作物秸秆中纤维素、半纤维素和木质素三者相互紧密结合，木质素包裹在纤维素和半纤维素的外围形成一层牢固的屏障，导致纤维素和半纤维素在厌氧发酵过程水解速度缓慢，而木质素几乎不被微生物利用^[22-23]。可溶性物质主要包括单糖、二糖、小分子脂肪酸和氨基酸以及少量鞣酸类物质，在厌氧发酵过程中可作发酵性细菌的碳源和能源^[24]。由此可推测，在厌氧发酵过程中，经牛瘤胃消化产生的牛粪更易被微生物分解转化，产甲烷速率比油菜秸秆可能更快。

表 1 原料和接种物的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of feedstocks and inoculum

测定指标 Parameters	油菜秸秆 Rape stalk	牛粪 Dairy manure	接种物 Inoculum
总固体质量分数 Total solid content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	962.13±1.43	141.30±2.35	201.28±1.38
可挥发性固体质量分 数 Volatile solid content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	876.25±2.32	129.14±1.67	124.96±1.86
总含碳量 Total carbon content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	523.14±2.13	482.58±3.16	320.38±4.12
总含氮量 Total nitrogen content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	7.36±0.42	16.32±0.85	12.39±1.04
C/N	72.65	29.60	26.04
总挥发性脂肪酸质量 分数(以乙酸计) Total VFAs content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ND	4.36±0.05	ND
pH 值 pH value	6.9±0.1	7.1±0.1	7.5±0.1
碱度(以碳酸钙计) Alkalinity /($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	4.87±0.37	14.85±0.17	15.12±0.03
可溶性物质质量分数 Soluble matter content/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	112.05±13.16	364.51±14.28	ND
纤维素质量分数 Cellulose content / ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	402.43±15.45	241.35±18.12	ND
半纤维素质量分数 Hemicellulose content/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	247.32±18.53	221.10±14.31	ND
木质素质量分数 Lignin content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	223.60±9.43	153.43±10.23	ND

注：表中数据为 3 次重复的平均值；ND 表示未检测。

Note: Data shown are the average and standard deviation based on triplicate runs. ND means not determined.

2.2 产沼气过程分析

不同牛粪添加量的油菜秸秆产沼气过程见图 1。由图 1a 可知，厌氧产甲烷天数随牛粪添加量的增加而延长，不添加牛粪的油菜秸秆产甲烷天数最长 (25d)，纯牛粪物料产甲烷天数最短 (19d)，这是由于牛粪纤维质结构

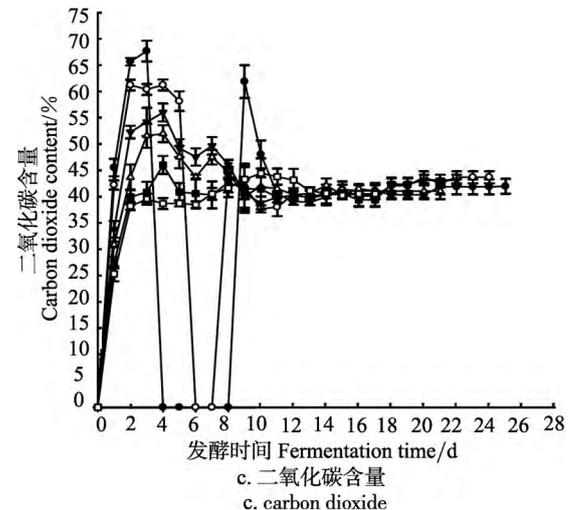
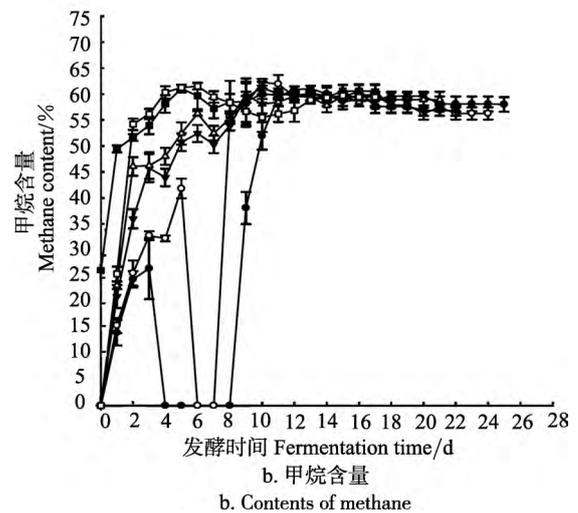
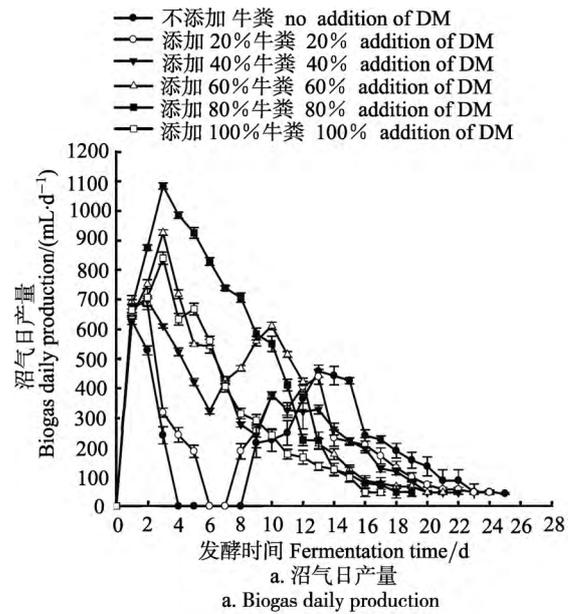


图 1 不同牛粪添加量的油菜秸秆沼气日产量和气体成分
Fig. 1 Biogas daily production and components of rape stalk with different addition amount of dairy manure

较油菜秸秆疏松，增加了物料与微生物的降解吸附位，进而缩短了产甲烷周期^[25]；另一方面，油菜秸秆中木质纤维素含量高于牛粪且结构致密 (见表 1)，微生物对其降解速度较缓慢。另外，牛粪添加量越多的物料呈产甲

烷高峰时间越早的趋势。牛粪添加量分别为 60%、80% 和 100% 的 3 种物料, 均在第 3 天出现了产气高峰, 且产气量依次为 925、1083 和 839mL; 牛粪添加量分别为 0、20% 和 40% 的 3 种物料, 均先后出现了 2 个明显的产气高峰, 且在第 4~6 天出现产气量明显下降的现象, 牛粪添加量为 0 和 20% 的物料甚至分别在第 4d 和第 6 天停止产气, 之后在 5d 和 2d 后又分别恢复产气, 这可能与不同牛粪添加量发酵体系的缓冲能力有关^[10]。上述不同物料产沼气变化趋势与已有相关研究结果一致^[7,26]。

不同牛粪添加量对油菜秸秆日产沼气中的甲烷和二氧化碳含量也有明显影响 (见图 1b、c)。牛粪添加量越多, 在发酵初期甲烷含量越高, 二氧化碳含量越低, 且甲烷含量趋于稳定的时间越早。在第 3 天, 牛粪添加量为 80% 和 100% 的物料甲烷含量分别为 51.6% 和 56.1%, 但牛粪添加量为 0 和 20% 的物料甲烷含量仅为 26.4% 和 32.2%, 而二氧化碳的含量却分别高达 67.7% 和 61.3%。这说明牛粪添加量较高的物料, 由于 C/N 较低和可溶性物质含量较高 (见表 1), 有利于水解酸化细菌和产甲烷古菌的生长; 而牛粪添加量较少的物料, 缓冲能力较弱, 可能在发酵前期产甲烷菌活性较低的情况下, 产氢产乙酸细菌产生的二氧化碳不能通过嗜氢产甲烷菌合成甲烷, 从而导致甲烷含量下降而二氧化碳含量上升^[27]。Forster-Carneiro 等^[28]在高含固率 (TS=20%) 餐厨垃圾厌氧发酵的初期, 也发现了类似现象, 且伴随大量氢气的产生。

2.3 发酵过程中 VFAs、pH 值和碱度分析

不同牛粪添加量的油菜秸秆在发酵过程中 VFAs、pH

值和碱度变化见表 2。根据各处理在发酵过程中产甲烷情况, 取第 6 天和第 14 天发酵物对 VFAs、pH 值和碱度进行分析。在第 6d, 牛粪添加量越少的处理, VFAs 总浓度越高; VFAs 中各成分的含量从高到低依次为乙酸、丙酸、丁酸和甲酸。在牛粪添加量为 0、20% 和 40% 的处理中, VFAs 积累量分别 24.66、15.13g/L 和 9.00g/L, 均显著高于其他 3 个处理 ($p<0.01$), pH 值也由最初的 7.0~7.3 随之降低至 6.5 以下, 碱度也显著低于其他 3 个处理 ($p<0.05$)。这说明 VFAs 过高的积累量和低 pH 值是这 3 个处理产气量明显下降乃至停止产气的原因, 而增加牛粪添加量有助于增加发酵体系的碱度, 防止 VFAs 的大量积累和 pH 值的过度下降。在第 14d, 尽管牛粪添加量越少的处理呈现出 VFAs 积累量越高的趋势, 但均在较低水平, pH 值和碱度也均有不同程度的上升。在牛粪添加量为 80% 和 100% 的处理中, 未检测出甲酸, 这可能是由于产甲烷菌利用甲酸生成甲烷的速率较高所致^[29]。Amani 等^[30]认为在厌氧发酵体系中当 VFAs 积累量超过 10g/L 时会抑制水解酸化细菌和产甲烷古菌的生长, 且在低 pH 值 (pH=5.0~6.5) 和较高含固率 (TS \geq 10%) 的发酵体系中, VFAs 以不游离的形态存在, 并会对微生物产生毒性; 而在较高 pH 值 (>7.0) 发酵体系中, 较高浓度 VFAs 有利于产甲烷菌的代谢, 这与本研究结果基本一致。相关研究认为, 高含固率厌氧发酵体系中碱度应保持在 5500mg/kg 以上时, 才能有效防止 pH 值的过分下降和对产甲烷菌活性的抑制^[31], 本研究结果也说明了这一点。

表 2 不同牛粪添加量的油菜秸秆在发酵过程中的 VFAs、pH 值和碱度的变化

Table 2 Changes of VFAs, pH value and alkalinity of RS with different addition amount of dairy manure

不同牛粪添加量的处理 Treatments with different addition amount of DM /%	时间 Time/d	挥发性脂肪酸(VFAs) 质量浓度/(g·L ⁻¹)					总酸量 Total acid content	pH 值 pH value	碱度 Alkalinity /(g·kg ⁻¹)
		甲酸 Formic acid	乙酸 Acetic acid	丙酸 Propionic acid	丁酸 Butyric acid				
0	6	1.18±0.12	13.26±1.23	7.82±0.84	2.44±0.41	24.66	5.8±0.1	4.22±0.13	
	14	0.10±0.02	3.21±0.22	2.34±0.30	0.78±0.26	6.42	7.2±0.1	8.36±0.26	
20	6	0.68±0.10	7.35±1.46	5.43±0.23	1.67±0.18	15.13	6.1±0.1	5.38±0.21	
	14	0.05±0.01	2.06±0.12	1.05±0.02	0.49±0.11	3.65	7.5±0.0	9.87±0.16	
40	6	0.12±0.02	4.56±0.15	3.26±0.18	1.06±0.25	9.00	6.4±0.1	7.96±0.78	
	14	0.01±0.00	1.13±0.22	0.75±0.03	0.35±0.16	2.24	7.6±0.0	12.87±1.03	
60	6	0.05±0.01	3.05±0.28	1.13±0.03	0.34±0.02	4.57	7.8±0.1	11.69±0.65	
	14	0.01±0.00	0.78±0.13	0.43±0.02	0.19±0.08	1.41	7.9±0.0	13.79±1.38	
80	6	BD	2.05±0.08	0.75±0.07	0.21±0.01	3.01	7.8±0.1	14.13±1.52	
	14	BD	0.16±0.01	0.34±0.06	0.11±0.01	0.61	7.8±0.0	14.93±1.35	
100	6	BD	0.78±0.28	0.52±0.12	0.18±0.07	1.48	7.9±0.1	15.23±1.02	
	14	BD	0.23±0.07	0.24±0.08	0.08±0.02	0.55	8.0±0.0	15.34±0.89	

注: 表中数据为 3 次重复的平均值; BD 表示低于检测范围。

Note: Data shown are the average and standard deviation based on duplicate runs. BD means below detection limit.

2.4 产甲烷效率分析

特殊产甲烷效率反映的是厌氧发酵过程中物料的转化效率, 而容积产甲烷效率能说明厌氧反应器的产甲烷能力, 在沼气工程中后者更具有指导意义。不同牛粪添

加量原料产甲烷率见图 2。随着牛粪添加量的增加, 发酵物料特殊甲烷产率 (图 2a) 和容积甲烷产率 (图 2b) 也逐渐增加, 但当物料为纯牛粪 (100% 添加量) 时, 产甲烷效率明显下降。当牛粪添加量为 80% 时, 发酵

物料特殊甲烷产率和容积甲烷产率均显著高于其他各处理($p < 0.01$), 分别为 239.87 mL/g 和 1.01 L/(L·d), 特殊甲烷产率是其他各处理的 1.2~2.0 倍, 容积甲烷产率是其他各处理的 1.3~3.6 倍, 此时物料 C/N 为 33.6。综合上文中 2.1~2.3 的结果, 说明在牛粪添加量较少 (0~40%) 的情况下, 因发酵物料有较高的 C/N (70.7~46.1), 在发酵初期由于大量 VFAs 的积累而使物料中碳素以二氧化碳形式释放, 同时也会抑制产甲烷古菌的活性并延长产甲烷周期, 最终导致产甲烷效率降低; 但当发酵物料为纯牛粪时, 尽管其 C/N (29.4) 在适宜厌氧发酵的范围内, 但较少的碳素不利于甲烷产量。韩娅新等^[7]的研究结果也表明单一的纤维质物料和禽畜粪便并不适宜直接作厌氧发酵物料。值得一提的是, 本研究得到的最高容积产甲烷效率明显高于其他相关研究的结果^[11,26,32], 这可能与本实验采取的半固态发酵工艺有较高底物浓度有关。

2.5 产甲烷动力学分析

Gompertz 模型已广泛应用于批式厌氧发酵产甲烷过程动力学分析^[7,32-34]。本文通过修正的 Gompertz 模型分析各处理产甲烷过程动力学结果如表 3 所示。各发酵原料最终甲烷产量 (P) 和 T_{80} 的实验值与预测值十分接近, 说明该模型能较好地反映各处理实际发酵情况; 能反映拟合程度的可决系数 R^2 为 0.99~1.00, 也说明本研究采用该模型是可行的。当牛粪添加量为 80% 时, 最大甲烷产率 R_m 最大, 且纯牛粪的处理也有较高的 R_m 值, 这与实际产气情况相符 (见图 1)。延滞期 λ 随着牛粪添加量的增加逐渐缩短, T_{80} 也有类似的趋势, 在发酵初期产甲烷速率随牛粪添加量的增加而逐渐加快 (见图 3), 这说明可溶性物质含量较高、木质纤维素结构较疏松的牛粪以及原料中适宜的 C/N 有利于提高微生物在厌氧发酵初期对环境的适应性, 进而缩短延滞期; 另一方面, 牛粪中的水解酸化细菌群和产甲烷古菌也可能对缩短发酵周期具有积极作用^[11], 这在本实

验中还需进一步证实。结合上述研究结果, 建议在实际产沼气工程为了缩短启动时间, 可提高牛粪的添加比例; 在含固率、发酵原料等参数与本文相同的条件下, 建议将发酵周期设定为 10d 左右。

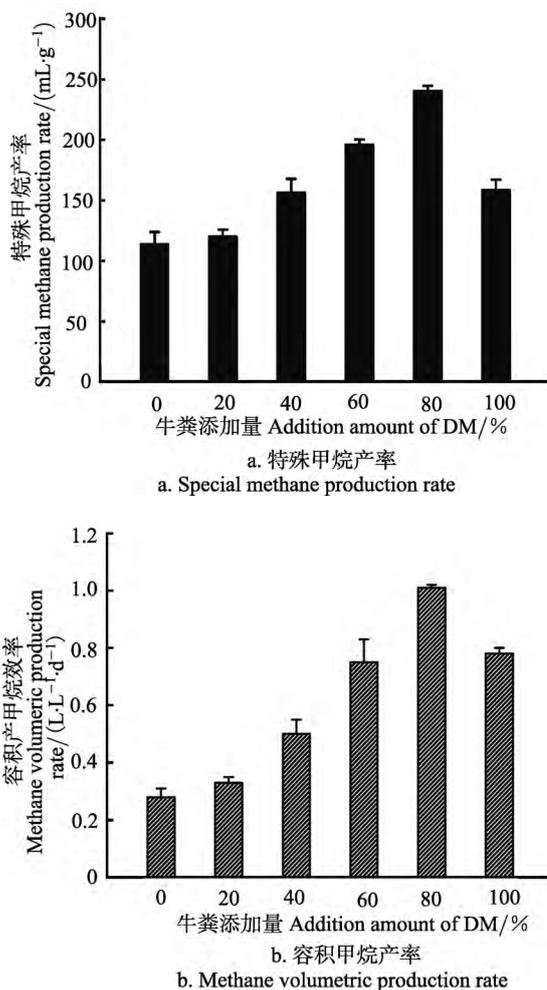


图 2 不同牛粪添加量的油菜秸秆产甲烷效率
Fig. 2 Methane production rate of RS with different addition amount of DM

表 3 不同牛粪添加量的油菜秸秆产甲烷修正 Gompertz 模型拟合结果

Table 3 Modified Gompertz model estimation results of RS with different addition amount of DM for methane production

不同牛粪添加量的处理 Treatments with different addition amount of DM /%	P /(mL·g ⁻¹)		R_m /(mL·d ⁻¹ ·g ⁻¹)	λ /d	T_{80} /d		R^2
	试验值	预测值			试验值	预测值	
	Experimental value	Predicted value			Experimental value	Predicted value	
0	113.22	112.46	13.29	9.47	16.98	17.41	1.00
20	119.60	116.06	19.47	7.42	15.09	16.32	0.99
40	155.87	157.06	12.78	2.78	13.12	12.19	0.99
60	195.67	194.17	15.67	1.95	10.88	10.83	1.00
80	239.87	237.55	31.19	1.34	9.35	9.47	0.99
100	158.19	157.36	20.66	1.21	8.56	8.59	1.00

注: 表中 P 为最终甲烷产量, R_m 为最大产甲烷速率, λ 为延滞期, T_{80} 为最短工艺发酵时间, R^2 为可决系数。

Note: P means the ultimately methane production, R_m represents the maximum methane production rate, λ is the lag phase, T_{80} represents the shortest technical digestion time, R^2 is coefficient of determination.

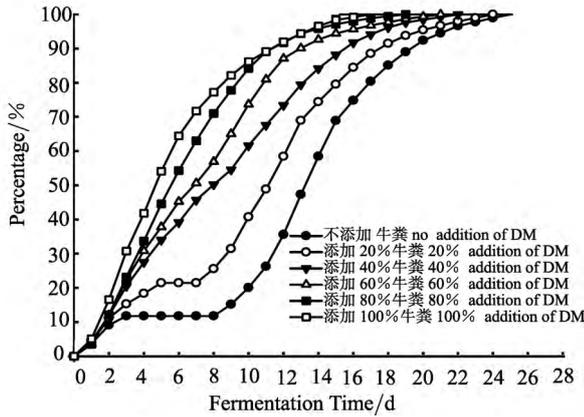


图3 不同牛粪添加量的油菜秸秆实时累计产甲烷量占总甲烷产量的动态变化

Fig. 3 Temporal percentage changes of cumulative methane yield to total methane yield of rape stalk with different addition amount of DM

3 讨论

本研究结果表明,在油菜秸秆中添加高达80% (按VS质量计)的牛粪时,发酵体系才有较高的产甲烷效率,在实际产甲烷工程中可能会限制油菜秸秆的利用量。究其原因,一方面,与本研究采用半固态发酵批式工艺有关。由于没有搅拌装置,高浓度底物水解产生的大量VFAs易局部积累,进而会抑制微生物活性并导致产气量下降,添加大量的牛粪可避免这一问题的产生。另一方面,与本研究采用较高C/N的牛粪(约为30)有关。为了使发酵体系达到适应厌氧发酵的C/N(25~35),就需在高C/N油菜秸秆(约73)中添加大量牛粪。如果在油菜秸秆中添加更少量C/N较低的鸡粪或猪粪,尽管能增加油菜秸秆的利用量,但在半固态条件下是否会提高发酵体系缓冲能力还有待于进一步研究。此外,由于牛粪作为牛瘤胃的代谢产物,其中含有大量能分解和转化木质纤维素的水解酸化细菌群和产甲烷古菌群,这对于秸秆半固态高效产甲烷可能也会起着至关重要的作用,显然鸡粪和猪粪不具备这一特性。因此,在今后的研究中,为了进一步揭示牛粪提高秸秆产甲烷效率的微生物学机理,可考虑通过不同手段(如灭菌、改变自然堆放时间、理化预处理等)控制牛粪中微生物活性,进而明确其促进秸秆产甲烷效率的作用。

4 结论

1) 在本研究选取的发酵原料中,油菜秸秆的可溶性物质含量、碱度明显低于牛粪,而木质纤维素成分含量和C/N比均高于牛粪。在油菜秸秆厌氧发酵产甲烷过程中,添加适量牛粪有利于平衡发酵物料的C/N、增加发酵体系缓冲能力和提高原料产甲烷效率。

2) 当在油菜秸秆中添加80%的牛粪(按VS质量计)时,发酵原料均有最高的特殊产甲烷效率和容积产甲烷效率,分别为239.87mL/g和1.01L/(L·d),单一油菜秸秆产甲烷效率最低。

3) 修正的Gompertz模型能较好地反映不同混合比

原料的产甲烷过程,分析得出的动力学参数可应用评估实际厌氧发酵甲烷产量和产甲烷速率。

4) 建议在利用油菜秸秆高含固率产甲烷工程中,为了缩短启动时间,可提高牛粪的添加量。

[参 考 文 献]

- [1] BP公司. BP世界能源统计年鉴(2015年6月)[EB/OL]. <http://www.bp.com/statisticalreview.2015-07-02>.
- [2] 中国石油经济技术研究院. 2014年国内外油气行业发展报告[R].北京:石油工业出版社,2015.
- [3] 程序,崔宗均,朱万斌. 呼之欲出的中国生物天然气战略性新兴产业[J].天然气工业,2013,33(9):141-148.
Cheng Xu, Cui Zongjun, Zhu Wanbin. The upcoming bio-natural gas in China: A strategic emerging industry[J]. Natural gas industry, 2013,33(9):141-148. (in Chinese with English abstract)
- [4] 程序,朱万斌. 创建若干10×10⁸ m³级的生物天然气“气田”可行性分析[J].中外能源,2012,17(7):24-28.
Cheng Xu, Zhu Wanbin. Feasibility study into building 10×10⁸m³ biogas fields[J]. Sino-Global energy, 2012, 17(7): 24-28. (in Chinese with English abstract)
- [5] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2015
- [6] 万楚筠,黄凤洪,刘睿,等. 微生物预处理油菜秸秆对提高沼气产量的影响[J]. 农业工程学报,2010,26(6):267-271.
Wan Chuyun, Huang Fenghong, Liu Rui, et al. Effect on increasing biogas production using rape straw by microbiological pretreatment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(6): 267-271. (in Chinese with English abstract)
- [7] 韩娅新,张成明,陈雪兰,等. 不同农业有机废弃物产甲烷特性比较[J].农业工程学报,2016,32(1):258-264.
Han Yaxin, Zhang Chengming, Chen Xuelan, et al. Methane production performance comparison of different agricultural residues[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(01): 258-264. (in Chinese with English abstract)
- [8] 赵蒙蒙,姜曼,周祚万. 几种农作物秸秆的成分分析[J].材料导报,2011,25(16):122-125.
Zhao Mengmeng, Jiang Man, Zhou Zuowan. The components analysis of several kinds of agricultural residues[J].Materials review, 2011, 25(16):122-125. (in Chinese with English abstract)
- [9] 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 [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 51(3): 591-609.
- [10] Li X, Li L, Zheng M, et al. Anaerobic co-digestion of cattle manure with corn stover pretreated by sodium hydroxide for efficient biogas production[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(9): 4635-4639.
- [11] Zheng Z, Liu J, Yuan X, et al. Effect of dairy manure to switchgrass co-digestion ratio on methane production and the

- bacterial community in batch anaerobic digestion[J]. *Applied Energy*, 2015, 151:249–257.
- [12] 马旭光, 李传友, 袁旭峰, 等. 高含固率秸秆和牛粪混合物料发酵产甲烷工艺[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(14):227–235. Ma Xuguang, Li Chuanyou, Yuan Xufeng, et al. Fermentation technology for methane production using high solid content materials with straw and dairy manure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(14): 227–235. (in Chinese with English abstract)
- [13] Amel A G, Doris B, Eric T, et al. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation[J]. *Bioresource technology*, 2012, 111(2): 55–61.
- [14] Cui Z, Shi J, Li Y. Solid-state anaerobic digestion of spent wheat straw from horse stall[J]. *Bioresource technology*, 2011, 102(20): 9432–9437.
- [15] Jha A K, Li J Z, Nies L, et al. Research advances in dry anaerobic digestion process of solid organic wastes[J]. *African Journal of Biotechnology*, 2011, 10(65): 14242–14253.
- [16] APHA. Standard methods for the examination of water & wastewater [M]. 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- [17] Guo P, Zhu W, Wang H, et al. Functional characteristics and diversity of a novel lignocelluloses degrading composite microbial system with high xylanase activity[J]. *Journal of microbiology and biotechnology*, 2010, 20(2): 254–264.
- [18] Wen B, Yuan X, Cao Y, et al. Optimization of liquid fermentation of microbial consortium WSD-5 followed by saccharification and acidification of wheat straw[J]. *Bioresource technology*, 2012, 118(4): 141–149.
- [19] Herrmann C, Heiermann M, Idler C. Effects of ensiling, silage additives and storage period on methane formation of biogas crops[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8): 5153–5161.
- [20] Nopharatana A, Pullammanappallil P C, Clarke W P. Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor [J]. *Waste management*, 2007, 27(5): 595–603.
- [21] Zhang T, Liu L, Song Z, et al. Biogas production by co-digestion of goat manure with three crop residues[J]. *Plos One*, 2013, 8(6):e66845.
- [22] Deublein D, Steinhauser A. Biogas from waste and renewable resources: an introduction [M]. John Wiley & Sons, 2011.
- [23] 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.
- [24] El-Shinnawi M M, El-Tahawy B S, El-Shimi S A, et al. Fractionation of organic substances during anaerobic digestion of farm wastes for biogas generation[J]. *Mircen Journal of Applied Microbiology & Biotechnology*, 1989, 5(1):27–42.
- [25] South C R, Hogsett D A L, Lynd L R. Modeling simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol in batch and continuous reactors[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, 17(9): 797–803.
- [26] 罗娟, 董宝成, 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. Luo Juan, Dong Baocheng, Chen Ling, et al. Experiments on aerogenesis characteristics of anaerobic digestion of animal manure and corn straw[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CASE)*, 2012, 28(10): 219–224. (in Chinese with English abstract)
- [27] Demirbas M F, Balat M, Balat H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development [J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(7): 1746–1760.
- [28] Forster-Carneiro T, Pérez M, Romero L I. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6994–7002.
- [29] Demirel B, Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7(2): 173–190.
- [30] Amani T, Nosrati M, Sreekrishnan T R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects-a review[J]. *Environmental Reviews*, 2010, 18(1): 255–278.
- [31] Li Y, Park S Y, Zhu J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste [J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2011, 15(1): 821–826.
- [32] 孙志岩, 张君枝, 刘翌晨, 等. 牛粪和玉米秸秆厌氧消化产甲烷潜力及动力学[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(3):1468–1474. Sun Zhiyan, Zhang Junzhi, Liu Yichen, et al. Biochemical methane potential and kinetics of anaerobic digestion of cattle manure compared with corn stover[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(3):1468–1474. (in Chinese with English abstract)
- [33] 成喜雨, 李强, 王静, 等. 典型秸秆废弃物与猪粪共发酵过程碳氮比的影响研究[J]. *可再生能源*, 2014, 32(6):848–853. Cheng Xiyu, Li Qiang, Wang Jing, et al. Effect of carbon/nitrogen ratio on anaerobic co-digestion of swine manure with model stalk wastes[J]. *Renewable Energy Resources*, 2014, 32(6):848–853. (in Chinese with English abstract)
- [34] Kavitha S, Jayashree C, Kumar S A, et al. The enhancement of anaerobic biodegradability of waste activated sludge by surfactant mediated biological pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 168(3):159–166.

Effects of dairy manure addition from methane production under semi-solid state condition

Ma Xuguang, Jiang Tao, Tang Qiong, Yang Juan

(College of Chemistry, Leshan Normal University, Leshan 614004, China)

Abstract: Anaerobic digestion (AD) technology has been given great attention recently for its important role in converting crops residues into methane-rich biogas in China. The methane content in biogas is a carbon-neutral source of renewable energy and has contribute to the reduction of pollution . However, the mono-digestion of crops straw as feedstocks has the low methane yield because it has a complexity and compactness of lignocellulosic biomass structure and the high carbon to nitrogen(C/N) ratio. Several previous studies showed that anaerobic co-digestion had the high methane yield due to the synergistic effect by adding dairy manure (DM) or cattle manure (CM) to crops straw. The synergistic effect was mainly attribute to shorten digestion period, more balanced nutrients and increased buffering capacity. Nevertheless, these studies have focused on improving methane production of anaerobic co-digestion of crops straw with livestock manures based on operating the low total solids (TS) content namely liquid AD (L-AD) with TS concentration of feedstocks less than 10%. Compared to L-AD, the semi-solid AD(S-AD) is ideal for agri-residues and manures with high solids organics, which has TS content between 10% and 20%, and has some advantages such as higher volumetric methane production, higher organic loading rate, lower biogas slurry production, minimized reactor volume, lower energy requirements for warming. There is no literature so far on the evaluation of AD stability and methane production of rape stalk (RS) and DM with different mix ratios in S-AD system. Therefore, in order to improve methane production and provide some reliable technical parameters to efficiently produce methane from rape stalk through AD, the bath anaerobic digestion tests were conducted at semi-solid state(15% total solids content) using RS and DM at six addition amount (0, 20%, 40%,60%, 80% and 100%) of DM(based on mass ratio of volatile solid),effects of addition amount of DM on the methane production performance of RS were studied, and then the dynamic characteristics of producing methane process were analyzed by the modified Gompertz equation. The results showed that increasing addition amount of DM to RS would balance C/N of digestion feedstock and improve buffering capacity, methane production rate of mixing feedstock was increased with increasing addition amount of DM and pure DM was against to methane production. The highest special methane production rate(SMPR) and methane volumetric production rate(MVPR) of 239.87mL/g and 1.01L/(L·d) were obtained at 80% addition amount of DM and C/N ratio of 33.60, which was 1.2-2.0 times for SMPR and 1.3-3.6 times for MVPR higher than other treatments, respectively. The analysis results of modified Gopermpertz equation indicated that the model had feasibility to describe the dynamic process of AD. Some dynamic parameters were achieved at 80% addition amount of DM and the maximum methane production rate(R_m), the lag phase(λ) and the shortest technical digestion time(T_{80}) was separately 31.19 mL/(d·g), 1.21d and 8.59d. These simulated parameters were very close to the experimental values and had guiding significance in the scale of biogas production from co-digestion with RS and DM.

Keywords: straw; methane; manures; anaerobic digestion; special methane production rate; methane volumetric production rate; dynamic parameter