

# 玉米秸秆中高温厌氧消化产甲烷性能影响研究

李娟, 庞云芝, 袁海荣, 刘研萍, 邹德勋, 李秀金

(北京化工大学 环境科学与工程系, 北京 100029)

**摘要:** 玉米秸秆厌氧消化技术是生产可再生能源以解决部分地区能源短缺的重要途径之一。文章采用 CSTR 反应器进行玉米秸秆中高温(35℃、45℃和55℃)厌氧消化实验, 观察3个有机负荷(80、90和100 gTS·L<sup>-1</sup>)阶段下中高温厌氧消化产甲烷性能变化。实验结果表明: 55℃厌氧消化温度条件下产甲烷性能最好, 其单位 TS 产甲烷量在3个有机负荷条件下分别为 260.60、261.71 和 252.31 mL·gTS<sup>-1</sup>, 比45℃厌氧消化温度条件分别提高了 9.03%、48.22%和44.68%, 比35℃厌氧消化温度条件分别提高了31.57%、63.79%和64.08%。且随着有机负荷的提高, 玉米秸秆高温厌氧消化产甲烷提高量呈明显上升趋势, 说明高温厌氧消化系统可以容纳更高有机质负荷进行沼气生产。玉米秸秆经高温厌氧消化后的物质转换率也得到了显著的提高, 且高温厌氧消化系统稳定性较中温厌氧消化系统更稳定。因此, 对于工程应用来说, 高温厌氧消化可作为提高玉米秸秆产甲烷量和生物降解性的一种重要方式。

**关键词:** 玉米秸秆; 厌氧消化; 中高温; 甲烷

中图分类号: S216.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2018)01-0076-05

**Enhancing Methane Production from Corn Stalk by Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion / LI Juan, PANG Yun-zhi, YUAN Hai-rong, LIU Yan-ping, ZOU De-xun, LI Xiu-jin / (Center for Resource and Environmental Research, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)**

**Abstract:** Anaerobic digestion (AD) of corn stalk (CS) is an important way to generate the renewable energy and alleviate the energy shortage in different parts of China. The tests were taken in continuous stirred reactor (CSTR) with different organic loading rate (OLR) (80, 90 and 100 gTS·L<sup>-1</sup>) and different temperature (35℃, 45℃, 55℃). Experimental results showed that the methane yield under 55℃ condition at the three OLR were 260.60 mL·gTS<sup>-1</sup>, 261.71 mL·gTS<sup>-1</sup> and 252.31 mL·gTS<sup>-1</sup>, which were 9.03%, 48.22% and 44.68% higher than those under 45℃, and 31.57%, 63.79% and 64.08% higher than those under 35℃, respectively. The yield increasing showed an obvious upward trend with the increasing of temperature, indicating that the thermophilic system could receive higher organic loading and achieve better substrates conversion for corn stalk than mesophilic system, and was more stable. Therefore, thermophilic anaerobic digestion was recommended for corn stalk engineering.

**Key words:** corn stalk; anaerobic digestion; mesophilic; thermophilic; methane production

根据联合国气候报告, 到2050年世界能源需求中77%的能源会由可再生能源提供<sup>[1]</sup>, 而中国是世界上最大的农业国家之一, 平均每年可产生8亿吨作物秸秆, 其中玉米秸秆年均产量可达到2.16亿吨<sup>[2]</sup>。通过厌氧消化技术将玉米秸秆转化为沼气, 具有很大的潜力。沼气被认为是重要的可再生能源, 因为它不仅满足了能源的需求, 而且减少了甲烷气体的排放, 因此生物质材料玉米秸秆是一种长久的环境友好型资源。

影响厌氧消化过程的因素有很多, 比如 pH 值、有机负荷和温度等。在众多影响因素中, 适宜的厌氧消化温度非常重要, 因为厌氧反应器中的微生物对温度的变化非常敏感, 厌氧消化度通常在中温(30℃~40℃)或高温(50℃~65℃)条件下进行<sup>[3]</sup>。Meng<sup>[4]</sup>等人指出玉米秸秆厌氧消化的最佳温度为39℃, Ren<sup>[5]</sup>等人则指出玉米秸秆厌氧消化的最佳温度为35℃和55℃。当厌氧消化温度上升到55℃时, 玉米秸秆的产甲烷速率将会增加<sup>[6]</sup>。

收稿日期: 2017-11-23

项目来源: 国家科技支撑计划(2014BAC24B01; 2015BAD21B03)

作者简介: 李娟(1990-), 女, 博士, 研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: lijuan19900801@163.com

通信作者: 李秀金, E-mail: xjli@mail.buct.edu.cn

高温消化比中温厌氧消化具有很多优点,比如耐毒性、产甲烷速率快、水力停留时间短和物质转换率高等<sup>[7]</sup>。同时,高温厌氧消化也有其本身的一些劣势,在高温厌氧消化反应器中很容易导致挥发性脂肪酸累积现象的发生,尤其是对于易水解物料来说更易发生此类现象<sup>[8-9]</sup>。除此之外,还会导致系统的稳定性受到影响。

因此为了研究玉米秸秆高温厌氧消化的产甲烷性能和长期运行的稳定性,采用半连续式 CSTR 反应器进行试验。同时设置中温厌氧消化试验进行对比,观察中高温厌氧消化之间产甲烷性能的区别。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与接种物

试验所用玉米秸秆取自北京顺义郊区,自然风

表 1 厌氧消化原料和接种物的基本性质

基本参数	玉米秸秆	接种物
TS <sup>a</sup> /%	91.71 ± 0.07	10.45 ± 0.06
VS <sup>a</sup> /%	87.06 ± 0.12	5.89 ± 0.03
MLSS <sup>a</sup> / (g · L <sup>-1</sup> )	—	107.00 ± 4.00
总碳 <sup>b</sup> /%	43.42 ± 0.54	28.20 ± 1.35
总氮 <sup>b</sup> /%	1.03 ± 0.08	2.60 ± 0.17
含硫 <sup>b</sup> /%	0.24 ± 0.07	0.69 ± 0.02
纤维素 <sup>b</sup> /%	35.74 ± 0.83	—
半纤维素 <sup>b</sup> /%	27.82 ± 0.53	—
木质素 <sup>b</sup> /%	7.21 ± 0.05	—

注:表中的数据均采用平均值 ± 标准偏差(n=3);a 为鲜物质含量;b 为干物质含量。

干后经粉碎机粉碎过 20 目筛。接种物取自北京顺义地区某沼气站,该沼气站为正常运行的中温沼气工程。接种物取回后静置数日去除上层清液,然后密封置于 4℃ 冰箱中冷藏备用。

玉米秸秆和接种物的基本性质见表 1。

### 1.2 实验装置

3 个半连续式 CSTR 厌氧消化反应器用于此实验的运行,其中 2 个中温(35℃ 和 45℃) CSTR 反应器是由透明的塑料材料组成的,另外 1 个高温 CSTR 反应器是由不透明的不锈钢材料设计而成的。CSTR 反应器为 10 L 的反应器,有效容积为 8 L,配有循环水箱和湿式气体流量计。反应器采用双层设计,循环水箱循环热水(35℃, 45℃ 和 55℃ ± 1℃) 进入反应器夹层对反应器保温,反应器内部设置上中下 3 层斜叶式搅拌桨,设定自动定时程序,每隔两小时搅拌 10 分钟。产生的沼气通过排气管导入湿式气体流量计,每天记录产气量。

### 1.3 实验方法

3 个半连续式 CSTR 厌氧消化反应器均以玉米秸秆 65 gTS · L<sup>-1</sup>, 接种污泥 15 gMLSS · L<sup>-1</sup> 的负荷启动,加水补充至工作体积 8 L,启动 30 天后,开始进出料。所有的半连续式 CSTR 厌氧消化反应器均经历了 3 个有机负荷(OL) 阶段(80, 90 和 100 gTS · L<sup>-1</sup>),水力停留时间均为 50 d。

### 1.4 分析方法

原料及厌氧消化出料的分析项目和分析方法见表 2。

表 2 主要分析项目和方法

分析项目	分析方法	主要仪器	参考标准
TS	重量法	坩埚、分析天平、烘箱	CJ/T 3039-1995
VS	重量法	坩埚、分析方法、马弗炉	CJ/T 96-1999
pH 值	仪器法	pH 计(Thermo-868, USA)	CJ/T 99-1999
氨氮	蒸馏-酸滴定法	凯氏定氮仪(KT-260, Foss, Suzhou, China)、酸式滴定管	使用说明书
碱度	滴定法	pH 计(Thermo-868, USA)、酸式滴定管	APHA 1998
VFAs	仪器法	检测器和温度: 氢火焰离子检测器(FID)、250℃; 载气和流速: 高纯氮气 30 mL · min <sup>-1</sup> ; 进样方式和温度: 自动进样 1 μL 250℃; 色谱柱: 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 的毛细管柱(Agilent, DB-WAX); 柱温: 程序升温(120℃, 3min, 220℃, 12min)	GC2014 岛津气相色谱仪说明书
气体组分	仪器法	检测器: TCD; 载气: 氩气; 流量: 20 mL · min <sup>-1</sup> ; 填充柱柱温: 140℃; TCD 温度: 150℃; 进样口温度: 150℃; 进样: 采用手动进样, 进样量为 0.2 mL	SP-2100 气相色谱仪说明书
木质纤维素	仪器法	全自动纤维素分析仪(ANKOM 2000i)	ANKOM 2000i 全自动纤维素分析仪说明书

## 2 结果与讨论

### 2.1 日产气量与甲烷日含量

中高温厌氧消化日产气量和甲烷含量如图1和图2所示,且3个厌氧消化系统均经历了1~30天的启动阶段。

如图1所示,在有机负荷为 $80 \text{ gTS} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,玉米秸秆 $35^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$ 和 $55^\circ\text{C}$ 厌氧消化温度条件下的平均日产气量分别为 $4.89 \text{ L}$ 、 $5.80 \text{ L}$ 和 $6.49 \text{ L}$ 。随着有机负荷提高为 $90 \text{ gTS} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,玉米秸秆 $35^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$ 和 $55^\circ\text{C}$ 厌氧消化温度条件下的平均日产气量分别为 $4.38 \text{ L}$ 、 $5.00 \text{ L}$ 和 $7.00 \text{ L}$ 。随着有机负荷接着提高为 $100 \text{ gTS} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,玉米秸秆3种厌氧消化温度条件下的平均日产气量分别为 $4.57 \text{ L}$ 、 $5.36 \text{ L}$ 和 $7.36 \text{ L}$ 。从图1可以看出,随着有机负荷的提高,中温( $35^\circ\text{C}$ 和 $45^\circ\text{C}$ )厌氧消化条件下的日产气量基本呈现下降趋势,而高温( $55^\circ\text{C}$ )厌氧消化条件下的日产气量呈现逐步上升趋势,且中高温厌氧消化的日产气量差距逐渐增大,高温厌氧消化产气量逐渐明显高于中温厌氧消化产气量,说明高温厌氧消化可以承载高负荷有机质的运行。

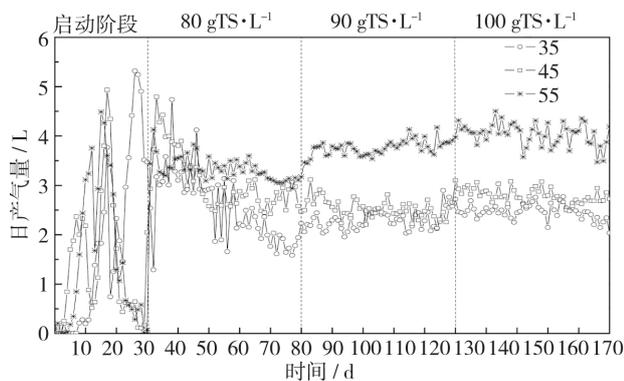


图1 中高温厌氧消化系统日产气量

如图2所示,随着有机负荷率的提高,玉米秸秆 $35^\circ\text{C}$ 温度厌氧消化条件下的平均甲烷含量由 $51.78\%$ 渐渐上升到 $52.48\%$ 再上升到 $53.86\%$ ,基本呈现 $1\%$ 的增长趋势,而 $45^\circ\text{C}$ 温度厌氧消化条件下的平均甲烷含量基本维持在 $51.56\%$ 左右。玉米秸秆 $55^\circ\text{C}$ 温度厌氧消化条件下的平均甲烷含量则由 $51.35\%$ 渐渐上升到 $53.93\%$ ,再上升到 $54.88\%$ ,其增长趋势高于中温厌氧消化条件。此甲烷含量规律与Meng等人的研究结果一致,在Meng<sup>[4]</sup>等人的研究结果中,高温厌氧消化的甲烷含量也是比中温厌氧消化的甲烷含量高。

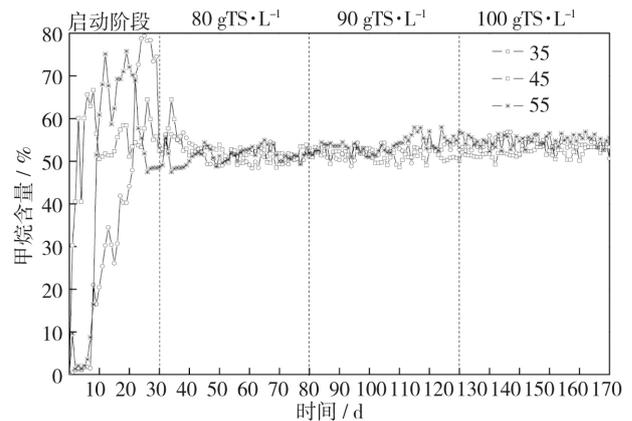


图2 中高温厌氧消化系统甲烷日含量

### 2.2 日产甲烷量

如图3所示,玉米秸秆厌氧消化反应器在稳定运行进出料阶段,有机负荷为 $80 \text{ gTS} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,玉米秸秆 $35^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$ 和 $55^\circ\text{C}$ 厌氧消化温度条件下的平均日产甲烷速率分别为 $2.5 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $3.06 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $3.35 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。随着有机负荷提高 $90 \text{ gTS} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,玉米秸秆 $35^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$ 和 $55^\circ\text{C}$ 厌氧消化温度条件下的平均日产甲烷速率分别 $2.30 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $2.54 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $3.77 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。随着有机负荷接着提高为 $100 \text{ gTS} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,玉米秸秆3种厌氧消化温度条件下的平均日产甲烷速率分别为 $2.46 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $2.79 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $4.04 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

由此可见,随着有机负荷率的提高,中温厌氧消化的日产甲烷速率逐渐明显低于高温厌氧消化的日产甲烷速率,且中温厌氧消化产甲烷速率随着负荷的提高呈基本维持稳定趋势,而高温厌氧消化日产甲烷速率随着负荷的提高呈上升趋势。这是因为在高温厌氧消化条件下,玉米秸秆的日产气量和甲烷含量均有所提高,所以其产甲烷速率不断提高。

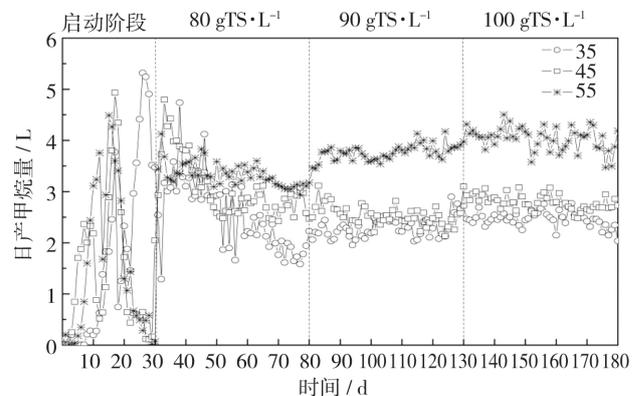


图3 中高温厌氧消化系统日产甲烷量

### 2.3 不同厌氧消化温度产气性能比较

如表3所示,在3个有机负荷条件下,玉米秸秆

55℃厌氧消化后其单位 TS 产气量分别为 507.45, 485.19 和 459.72 mL · g<sup>-1</sup>TS, 比 45℃厌氧消化后其单位 TS 产气量分别提高了 11.97%, 40.92% 和 37.15%, 比 35℃厌氧消化后其单位 TS 产气量分别提高了 32.66%, 59.37% 和 61.02%; 玉米秸秆 55℃厌氧消化后其单位 TS 产甲烷量分别为 260.60, 261.71 和 252.31 mL · gTS<sup>-1</sup>, 比 45℃厌氧消化后其单位 TS 产甲烷量分别提高了 9.03%, 48.22% 和 44.68%, 比 35℃厌氧消化后其单位 TS 产甲烷量分别提高了 31.58%, 63.78% 和 64.08%。另外, 玉米秸秆 45℃厌氧消化后其单位 TS 产气量比 35℃厌氧消化后其单位 TS 产气量分别提高了 18.48%,

13.09% 和 17.41%, 其单位 TS 产甲烷量比 35℃厌氧消化后其单位 TS 产甲烷量分别提高了 20.68%, 10.50% 和 13.41%。高温厌氧消化条件下的单位 VS 产甲烷量为分别为 291.25, 292.49 和 281.99 mL · g<sup>-1</sup>VS, 明显高于宋籽霖等研究结果, 其实验结果中 55℃条件下玉米秸秆单位 VS 产甲烷量仅为 188.70 mL · g<sup>-1</sup>VS<sup>[2]</sup>。

这些结果表明在中温厌氧消化温度条件下, 玉米秸秆 45℃厌氧消化产气效果优于 35℃; 而高温厌氧消化条件下的玉米秸秆产气与产甲烷性能则明显优于中温厌氧消化条件。实验结果也表明高温厌氧消化反应体系能更好地容纳高负荷有机质的运行。

表3 在3个有机负荷条件下不同厌氧消化性能结果比较

厌氧消化 温度 ℃	容积产气率 (mL · L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )			单位 TS 产气量 (mL · gTS <sup>-1</sup> )			单位 TS 产甲烷量 (mL · gTS <sup>-1</sup> )		
	80	90	100	80	90	100	80	90	100
35	612.03	548.00	571.00	382.52	304.44	285.50	198.06	159.79	153.77
45	725.10	619.75	670.40	453.19	344.31	335.20	239.02	176.57	174.40
55	811.92	873.35	919.45	507.45	485.19	459.72	260.60	261.71	252.31

### 3 物质转换

生物沼气的产生来源于厌氧菌对木质纤维素等成分的降解, 不同厌氧消化条件下系统组分的变化如表4所示。TS 和 VS 是表征可降解成分的重要参数, TS 和 VS 的变化情况直接影响到沼气的产生情况。各半连续式 CSTR 反应器中物料 TS 和 VS 转化率分别达到了 47.1% ~ 53.6% 和 51.0% ~ 62.7%。在高负荷条件下, 高温厌氧消化的玉米秸秆 TS 和 VS 转换率高于中温厌氧消化, 与其产气量结果一

致, 说明高温厌氧消化条件下物质的转换率更高。纤维素、半纤维素和木质素是玉米秸秆的主要组分, 是厌氧生物的主要碳源, 经过厌氧消化, 玉米秸秆中的主要组分被微生物降解转化为生物气。纤维素和半纤维素是易于降解的主要成分, 3 个反应器的纤维素降解率均达到了 48% 以上, 半纤维素均达到了 51% 以上。其降解率变化情况与中高温厌氧消化产沼气和产甲烷量的变化情况一致, 说明玉米秸秆的生物降解性得到了一定的提高。

表4 玉米秸秆主要组分厌氧消化后的物质转化率

(%)

厌氧消化温度 ℃	有机负荷 (gTS · L <sup>-1</sup> )	物质转化率			
		纤维素	半纤维素	TS	VS
35	80	53.3 ± 1.2	58.1 ± 1.6	48.0 ± 2.2	56.2 ± 1.7
	90	50.4 ± 1.6	56.7 ± 3.2	48.7 ± 2.5	54.9 ± 2.6
	100	48.5 ± 3.3	51.2 ± 3.0	47.3 ± 3.1	51.2 ± 2.5
45	80	56.4 ± 3.5	60.2 ± 3.4	50.6 ± 1.5	59.7 ± 2.8
	90	48.7 ± 2.8	55.6 ± 2.1	48.0 ± 2.7	51.3 ± 1.5
	100	48.1 ± 3.7	55.4 ± 3.2	47.1 ± 2.4	51.0 ± 3.0
55	80	60.7 ± 3.2	62.3 ± 2.2	53.6 ± 2.6	62.7 ± 2.4
	90	58.2 ± 3.6	60.9 ± 3.0	51.2 ± 1.7	60.0 ± 1.6
	100	55.4 ± 3.8	59.4 ± 2.1	49.1 ± 2.3	58.1 ± 1.8

注: 表中的数据均采用平均值 ± 标准偏差 (n=3)

#### 4 系统稳定性

pH 值、碱度和氨氮浓度是表征厌氧消化系统稳定性的重要指标。表 5 为出料中与系统稳定性相关的主要参数,不同厌氧消化条件下的 pH 值为 7.27~7.56,在厌氧消化正常 pH 值范围(6.5~7.8)之内<sup>[5]</sup>;高温厌氧消化系统出料的 pH 值高于中温厌氧消化系统,这是因为高温厌氧系统水解速率快,产生的挥发性脂肪酸(VFAs)快、多,因而产甲烷菌利

表 5 在 3 个有机负荷条件下玉米秸秆主要组分厌氧消化后的物质转换率

厌氧消化温度 ℃	pH 值			氨氮 (mg · L <sup>-1</sup> )			碱度 (mg · L <sup>-1</sup> )		
	80	90	100	80	90	100	80	90	100
35	7.31	7.27	7.37	223.65	108.64	99.35	3800	3765	3350
45	7.43	7.42	7.40	212.63	104.55	84.96	4150	4050	3765
55	7.56	7.47	7.46	205.71	95.56	68.84	4565	4275	3950

#### 5 结论

(1) 在一定的温度范围内,玉米秸秆高温厌氧消化产甲烷性能优于中温厌氧消化产甲烷性能。玉米秸秆高温厌氧消化(55℃)在 80、90 和 100 gTS · L<sup>-1</sup>这 3 个有机负荷运行条件下厌氧消化后其单位 TS 产甲烷量分别为 260.60 mL · gTS<sup>-1</sup>、261.71 mL · gTS<sup>-1</sup>和 252.31 mL · gTS<sup>-1</sup>,比 45℃ 厌氧消化后其单位 TS 产甲烷量分别提高了 9.03%、48.22% 和 44.68%,比 35℃ 厌氧消化后其单位 TS 产甲烷量分别提高了 31.58%、63.78% 和 64.08%。

(2) 高温厌氧消化反应器可以承载高负荷有机质的运行,可作为工程应用生产沼气的一种有效方式,但是笔者对于 3 种不同温度反应器运行中的能量守恒和经济成本并未估算,在实际工程运用中需要将这些因素考虑进去,以确定最佳厌氧消化温度。

#### 参考文献:

[1] IPCC. IPCC special report on renewable energy sources and climate change mitigation. In: Summary for Policy-makers. Cambridge University Press, Cambridge [M]. NY: United Kingdom and New York, . 2011.

[2] 宋籽霖,孙雪文. 玉米秸秆氢氧化钠预处理对厌氧混合发酵特性的影响[J]. 云南师范大学学报, 2011.

[3] Watanabe K, Koyama M, Ueda J, Ban S, Kurosawa N, Toda T. Effect of operating temperature on anaerobic digestion of the Brazilian waterweed *Egeria densa* and its

用 VFAs 产甲烷量就高,从而导致高温厌氧消化系统出料的 pH 值高于中温厌氧消化系统。碱度(CaCO<sub>3</sub>)是厌氧消化系统缓冲能力的一个指标,试验中 3 个厌氧消化系统的碱度范围为 3350~4565 mg · L<sup>-1</sup>,属于厌氧消化正常范围(1000~5000 mg · L<sup>-1</sup>),高温厌氧消化系统碱度略高于中温厌氧消化系统,其缓冲能力较好。试验中 3 个厌氧消化系统的氨氮浓度为 84.96~223.65 mg · L<sup>-1</sup>,远远低于厌氧消化氨氮的抑制浓度<sup>[11]</sup>。

microbial community [J]. *Anaerobe*, 2017, 47: 8–17.

[4] Meng, Y, Jost, C, Mumme, J, Wang, K., Linke, B, An analysis of single and two stage, mesophilic and thermophilic high rate systems for anaerobic digestion of corn stalk [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288, 79–86.

[5] Ren N, Wang A. *Anaerobic Biotechnology Principles and Applications* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

[6] Ward A J, Hobbs P J, Holliman P J, Jones D L. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(17), 7928–7940.

[7] Ahring B K. Perspectives for anaerobic digestion, *Adv. Biochem [J]. Biotechnol*, 2003, 81, 1–30.

[8] Angelidaki, I, Ellegaard, L, Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2003, 109, 95–105.

[9] Hendriks, A. T, Zeeman, G., Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100, 10–18.

[10] Watanabe, K, Koyama, M, Ueda, J, Ban, S, Kurosawa, N, Toda, T. Effect of operating temperature on anaerobic digestion of the Brazilian waterweed *Egeria densa* and its microbial community [J]. *Anaerobe*, 2017, 47, 8–17.

[11] Zeshan, Karthikeyan O P, Visvanathan C. Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester [J]. *Bioresour Technol*, 2012, 113, 294–302