

以酒糟为原料的沼气发酵条件研究

于萌萌, 吕志凤, 田开艳, 丁清华, 张元成

(山东宝力生物质能源股份有限公司, 山东 东营 257000)

摘要: 试验研究了以甜高粱秸秆非粮乙醇生产过程中形成的酒糟为原料进行沼气发酵的特性。分析了温度、TS 浓度、接种物添加量以及 pH 值等条件对酒糟沼气发酵的影响。研究表明 在高温 55℃, TS 浓度 3.3%, 接种物添加量 1.5%, 并在发酵前对发酵液 pH 值进行调节的条件下, 酒糟产气在第 9 天达到最大峰值 3710 mL·d⁻¹, 产气周期为 32 天, 原料产气率高达 509 mL·g⁻¹TS。研究结果可为以酒糟为原料进行的沼气发酵提供一定的理论依据。

关键词: 酒糟; 沼气; 发酵

中图分类号: S216.4; X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2018)03-0067-05

Study on Biogas Fermentation Conditions of Vinsasse / YU Meng-meng, LV Zhi-feng, TIAN Kai-yan, DING Qing-hua, ZHANG Yuan-cheng / (Shandong Bori Bioenergy Co Ltd, Dongying 257000, China)

Abstract: The biogas fermentation conditions of vinsasse from distillery of sweet sorghum stalk were investigated. The effects of temperature, TS concentration, inoculum size and pH value on fermentation were analyzed. The results showed that under the temperature of 55℃, vinsasse TS of 3.3%, inoculum of 1.5%, and adjusting the pH before fermentation, the biogas production peak of 3710 mL·d⁻¹ was reached on the 9th day. The overall fermentation period was 32 d, and the biogas production rate was up to 509 mL·g⁻¹TS. It was showed that vinsasse was good for anaerobic fermentation and biogas production.

Key words: vinsasse; biogas; anaerobic fermentation

目前, 世界上 85% 的能源是通过不可再生的矿物资源获得的, 由于矿物资源的储量有限以及人们环保意识的增强, 促使人们开始寻找新的替代资源^[1-4]。利用甜高粱秸秆加工非粮生物乙醇具有不与人争粮、不与粮争地、不与传统行业争利、不与其他国家争资源的优点, 对于提升未来能源结构、确保能源安全、持续改善人类生存环境具有重要的战略意义^[5]。但是利用甜高粱秸秆生产乙醇会产生大量的酒糟, 这些酒糟若储存不当或未及时利用, 易霉变变质, 不仅浪费了宝贵的资源, 还会严重污染周围环境^[6-7]。

目前, 我国能源资源短缺, 人均天然气资源占有量远远低于世界人均资源量^[8]。如果通过沼气发酵技术将甜高粱秸秆生产生物乙醇产生的酒糟转化成可再生清洁能源—沼气, 不但解决了大量酒糟无法处理的难题, 而且生成的沼气首先可直接用作户用燃气或沼气发电, 进一步提纯后还可生产车用燃

料或注入天然气管网; 除此以外, 发酵完成后产生的沼渣还可生产有机肥料, 具有环境污染治理、可再生能源和土地改良等多方面的作用。本文旨在以甜高粱秸秆产乙醇后生成的酒糟为原料, 主要考察温度、TS 浓度、pH 值以及接种物添加量等条件对其沼气发酵的影响, 从而实现酒糟的充分利用, 为企业的相关生产提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用酒糟为以甜高粱秸秆为原料固态发酵产乙醇后剩下的醪渣, 取自山东宝力生物质能源股份有限公司; 试验用接种物为以玉米秸秆为原料正常产气的沼气罐中的沼液, 取自山东宝力生物质能源股份有限公司; 试验用调节 pH 值的碱液为 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液。各种原料性质如表 1 所示。

收稿日期: 2017-07-05 修回日期: 2017-08-21

作者简介: 于萌萌(1986-) 女, 汉, 山东东营人, 中级工程师, 研究方向为沼气发酵, E-mail: 1170494675@qq.com

通信作者: 张元成, E-mail: 517080064@qq.com

表1 原料的基本性质

(%)

原 料	TS	VS	C	N	C/N	有机质	灰分	纤维素
酒 糟	16.55	15.36	7.32	0.31	24	12.45	1.19	6.37
接种物	7.20	3.34	1.6	0.22	7	2.76	3.86	—

1.2 试验方法

采用橡皮塞封口的 2000 mL 的锥形瓶作为沼气发酵装置,1500 mL 集气瓶和 2500 mL 烧杯为集气装置。具体的装置如图所示:

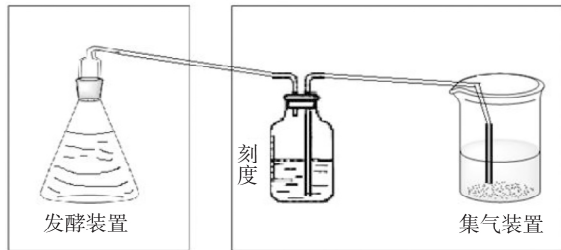


图1 沼气发酵装置

1.2.1 研究温度对酒糟沼气发酵影响的试验方法

在 3 个 2000 mL 锥形瓶中,都分别加入 299 g 酒糟以及 312 mL 接种物,补加自来水至 1500 mL 处,搅拌均匀,即酒糟的 TS 质量占发酵液质量的百分比为 3.3%,接种物的 TS 质量占发酵液质量的百分比为 1.5%,并在发酵前用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将发酵液 pH 值调节到 8.5 左右,将 3 个发酵瓶分别放在常温 25°C 、中温 38°C 、高温 55°C 下的摇床内进行沼气发酵对比实验,每组实验均做 3 组平行试验,并用只加接种物与自来水的发酵液做空白实验。

1.2.2 研究酒糟 TS 浓度对其沼气发酵影响的试验方法

在 6 个 2000 mL 锥形瓶中,分别加入 227 g、272 g、299 g、317 g、363 g、453 g 酒糟,然后都分别加入 312 mL 接种物,补加自来水至 1500 mL 处,即酒糟的 TS 质量占发酵液质量的百分比分别为 2.5%、3.0%、3.3%、3.5%、4.0%、5.0%,接种物的 TS 质量占发酵液质量的百分比为 1.5%,并在发酵前用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将每个发酵瓶中的发酵液 pH 值调节到 8.5 左右,将发酵瓶放在高温 55°C 下的摇床中进行沼气发酵对比实验,每组实验均做 3 组平行试验,并用只加接种物与自来水的发酵液做空白实验。

1.2.3 研究接种量对酒糟沼气发酵影响的试验方法

在 5 个 2000 mL 锥形瓶中,分别加入 104 mL、208 mL、312 mL、416 mL、520 mL 接种物,然后都分别加入 299 g 酒糟,补加自来水至 1500 mL 处,即接种物的 TS 质量占发酵液质量的百分比分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%,酒糟的 TS 质量

占发酵液质量的百分比为 3.3%,并在发酵前用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将每个锥形瓶中的发酵液 pH 值调节到 8.5 左右,将发酵瓶放在高温 55°C 下的摇床中进行沼气发酵对比实验,每组实验均做 3 组平行试验,并用只加接种物与自来水的发酵液做空白实验。

1.2.4 研究 pH 值对酒糟沼气发酵影响的试验方法

在 2 个 2000 mL 锥形瓶中,都加入 299 g 酒糟以及 312 mL 接种物,补加自来水至 1500 mL 处,即酒糟的 TS 质量占发酵液质量的百分比为 3.3%,接种物的 TS 质量占发酵液质量的百分比为 1.5%,一个在发酵前用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将发酵液 pH 值调节到 8.5 左右,另一个不对发酵液的 pH 值进行调节,都放在高温 55°C 下的摇床中进行沼气发酵对比实验,每组实验均做 3 组平行试验,并用只加接种物与自来水的发酵液做空白实验。

1.3 测定方法

日产气量与累计产气量通过排水集气法并扣除空白试验数据之后得到;每日的气体成分通过气相色谱(GC1120)测量;干物质(TS)含量与挥发性固体(VS)含量采用烘干法测定;总碳含量采用重铬酸钾法测定;总氮含量采用凯氏定氮法进行测定;纤维素含量采用范氏纤维素方法进行测定;产气周期以达到累计产气量 95% 的天数计算;pH 值用精密 pH 酸度计进行测定。

2 结果与讨论

2.1 温度对酒糟沼气发酵的影响

图 2 和图 3 分别为 3 种温度下酒糟的日产气量图与累计产气量图。由试验结果可知,在 3 种温度下酒糟均在发酵第 1 天就进入产气阶段,这可能是由于酒糟在发酵产乙醇的过程中,已经经历了初步发酵过程,在这个过程中酒糟的纤维素、半纤维素以及木质素之间的包裹作用得到初步分解,残留较多的糖类、酸类、醇类等易降解成分和小分子物质,并且酒糟的 C/N 为 24,处在最佳产气 C/N 的范围内^[9]。在高温下,酒糟产气在第 9 天达到最大峰值为 $3710 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,产气周期为 32 天;在中温下,酒糟产气在第 19 天达到最大峰值为 $1760 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,产气周期为 39 天;在常温下,酒糟产气在第 26 天达到最大峰值为 $1300 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,产气周期为 42 天。由此可见,酒糟的产气峰值出现时间以及产气周期随着温度的升高而缩短。这是由于高温能够促进木质纤维

素的降解,所以导致酒糟厌氧分解和发酵速度快^[10-13]。由日产气量图可知,随着发酵时间的推移,在3种发酵温度下日产气量均出现多个小高峰,这是由于酒糟中含有乙醇、氨基酸、蛋白质等成分,而这些成分在发酵过程中水解、酸化和产气的时间不同,且具有阶段性,故出现较多个产气高峰^[14]。

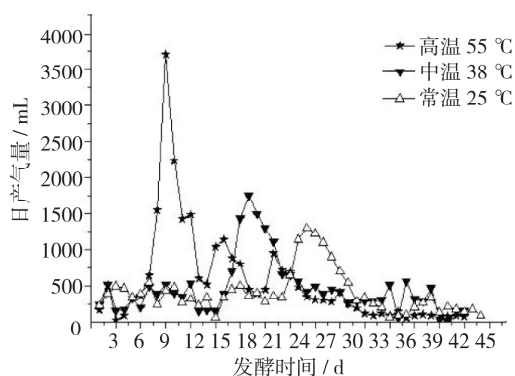


图2 不同温度下酒糟的日产气量图

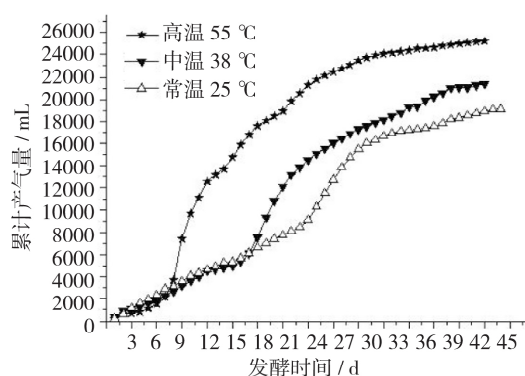


图3 不同温度下酒糟的累计产气量图

由累计产气量数据可知,在高温下,酒糟产气的累计产气量为 25200 mL,原料产气率高达 509 mL·g⁻¹TS;在中温下,酒糟产气的累计产气量为 21400 mL,原料产气率为 432 mL·g⁻¹TS;在常温下,酒糟产气的累计产气量为 19160 mL,原料产气率为 387 mL·g⁻¹TS。由此可见,随着温度的升高,酒糟的累计产气量以及原料产气率都增加。这是由于温度越高,纤维素降解越充分,微生物可利用的原料就会越多,沼气产量就越多^[15]。所以实验确定酒糟产气的最佳温度为高温 55℃。实验之所以选择在高温条件下对酒糟进行沼气发酵实验,是由于酒糟前期固态发酵产乙醇时在蒸馏后温度较高,带有一定的热量,如果酒糟从蒸馏塔出来后直接进行沼气发酵,就可以利用这部分热量从而节省能耗。

2.2 酒糟 TS 浓度对其沼气发酵的影响

图4和图5分别为不同酒糟 TS 浓度下的日产气量图以及累计产气量图。由结果可知,酒糟 TS 浓度从 2.5% 到 3.3% 时,发酵液均在发酵第 1 天就

进入产气阶段,当酒糟 TS 浓度在 2.5% 时,发酵液产气速率在第 13 天达到最大峰值为 1300 mL·d⁻¹,累计产气量为 16750 mL,原料产气率为 447 mL·g⁻¹TS;当酒糟 TS 浓度在 3.0% 时,发酵液产气速率在第 11 天达到最大峰值为 1900 mL·d⁻¹,累计产气量为 19940 mL,原料产气率为 443 mL·g⁻¹TS;当酒糟 TS 浓度在 3.3% 时,发酵液产气速率在第 9 天达到最大峰值为 3710 mL·d⁻¹,累计产气量为 25200 mL,原料产气率为 509 mL·g⁻¹TS。由此可见,当酒糟 TS 浓度从 2.5% 到 3.3% 时,随着 TS 浓度的增加,酒糟的产气速率峰值出现时间稍微缩短,产气速率峰值、累计产气量以及原料产气率逐渐增加。这是由于当酒糟 TS 浓度过低时,单位容积内含有的有机物的量就较少,产气量较少,所以在一定范围内,随着酒糟 TS 浓度的升高,累计产气量等会增加^[16]。

酒糟 TS 浓度从 3.3% 到 5% 时,发酵液进入产气阶段的时间越来越长,当酒糟 TS 浓度为 3.5% 时,发酵液产气在第 9 天达到最大峰值为 3600 mL·d⁻¹,累计产气量为 25430 mL,原料产气率为 484 mL·g⁻¹TS;当酒糟 TS 浓度为 4% 时,发酵液产气在第 16 天达到第 1 个最大峰值为 1030 mL·d⁻¹,累计产气量为 26810 mL,原料产气率为 447 mL·g⁻¹TS;当酒糟 TS 浓度为 5% 时,发酵液产气在第 21 天达到第 1 个最大峰值为 1500 mL·d⁻¹,累计产气量为 26640 mL,原料产气率为 355 mL·g⁻¹TS。由此可见,当酒糟 TS 浓度高于 3.3% 时,随着 TS 浓度的增加,酒糟的产气高峰出现时间逐渐增长,累计产气量增加变得缓慢,原料产气率逐渐降低。这是由于当酒糟 TS 浓度过高时,产酸速度超过产甲烷速度,容易引起有机酸的积累,抑制产甲烷菌的活性,从而影响产气量^[17]。

综上所述,酒糟在高温下沼气发酵的最佳 TS 浓度定为 3.3%,比秸秆等沼气发酵的最佳 TS 浓度要低^[16-18]。这可能是由于酒糟在前期发酵产乙醇时会有一部分酶、酵母等物质进入酒糟,增加了酒糟中易降解成分的含量,所以最终酒糟的相对有效 TS 含量较高^[14]。

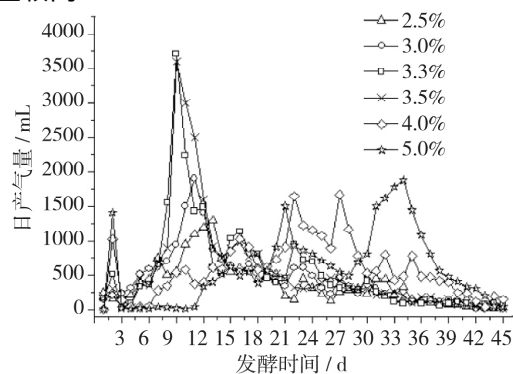


图4 不同酒糟 TS 浓度下的日产气量图

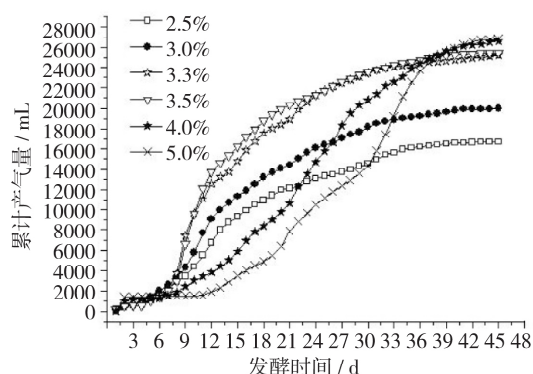


图5 不同酒糟 TS 浓度下的累计产气量图

2.3 接种量对酒糟沼气发酵的影响

图6和图7分别为不同接种物添加量下酒糟的日产气量图、累计产气量图。由结果可知,当接种物添加量为0.5%时,酒糟产气速率在第21天达到最大峰值为 $1010 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,累计产气量为 20060 mL ;当接种物添加量为1.0%时,酒糟产气速率在第16天达到最大峰值为 $2070 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,累计产气量为 22370 mL ;当接种物添加量为1.5%时,酒糟产气速率在第9天达到最大峰值为 $3710 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,累计产气量为 25200 mL 。由此可见,当接种物添加量从0.5%提高到1.5%时,随着接种物添加量的增加,酒糟的产气速率峰值出现时间逐渐缩短,累计产气量逐渐增加。这是由于当接种物的接种量比较少时,发酵瓶中的甲烷菌含量相对较少,需要一个产甲烷菌种的富集过程,所以随着接种量的增加产气速率峰值出现时间逐渐缩短;这时酒糟的累计产气量主要由产甲烷菌的数量决定,所以随着接种量的增加累计产气量逐渐增加^[16,19]。

当接种物添加量从1.5%提高到2.5%时,酒糟产气速率都在第9天左右达到最大峰值,分别为 $3710 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$, $3310 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$, $3340 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,累计产气量分别为 25200 mL , 25430 mL , 25570 mL 。由此可见,当接种物添加量超过1.5%时,酒糟的产气速率峰值出现时间不再提前,累计产气量以及产气峰值的增加也变得缓慢。这是由于,当接种物的接种量到达一定值时,发酵瓶中的甲烷菌含量相对足够,不再需要产甲烷菌种的富集过程,所以产气速率峰值出现的时间基本相同。此时,酒糟的累计产气量主要由酒糟中的有机质总量决定而不是甲烷菌的数量决定,所以随着接种量的增加,累计产气量以及产气峰值的增加都变得十分缓慢。

综上所述,酒糟在高温下沼气发酵的最佳接种物添加量定为1.5%,此时,在节省接种物的条件下,酒糟的产气速率峰值出现时间以及累计产气量都达到最佳状态。试验之所以选择新鲜沼液作为接种物,而不选择猪粪、牛粪等作为接种物是由于试验

采取的沼液是以玉米秸秆经过生物预处理后进行沼气发酵得到的,化学污染成分及重金属含量低,在实际生产中会对后续的污水处理环节有利。

2.4 pH 值对酒糟沼气发酵的影响

图8和图9分别为两组对比试验下酒糟的日产气量图、累计产气量图。由结果可知,如果不对发酵液的pH值进行调节,发酵液的pH值在发酵第3天就由第1天的7.02迅速降到4.5左右,一直到发酵的第15天pH值都维持在4.5左右,在这一阶段对应的日产量平均值只为 200 mL 左右,其产气速率在第16天才达到最大峰值为 $1220 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,累计产气量为 24930 mL ,产气周期为51天。这是由于在

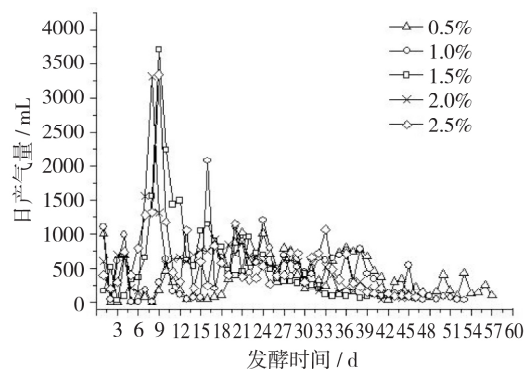


图6 不同接种量下酒糟的日产气量图

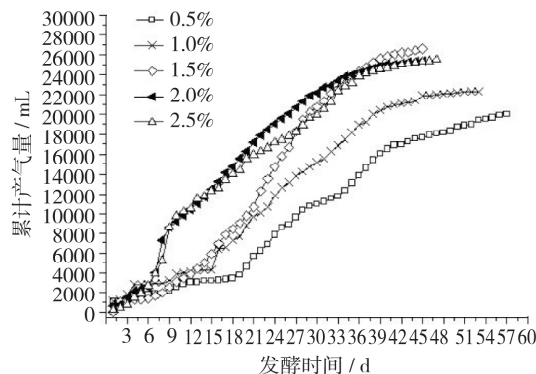


图7 不同接种量下酒糟的累计产气量图

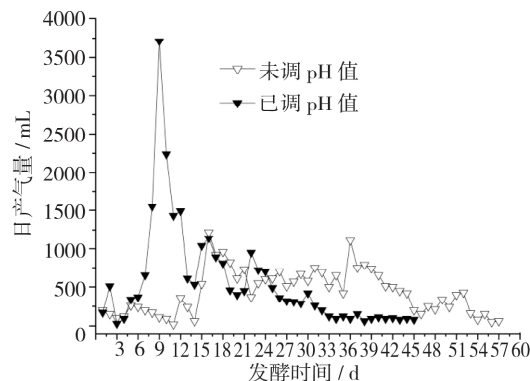


图8 两种条件下酒糟的日产气量图

发酵产乙醇时,酒糟经历了初步发酵过程,所以酒糟在沼气发酵初期,快速水解,产生大量的有机酸,同时产生大量的可溶性有机物,不产甲烷菌利用其产生的大量有机酸,同时产生的 CO_2 也部分溶于水,使发酵系统的 pH 值下降产生酸化现象^[7]。

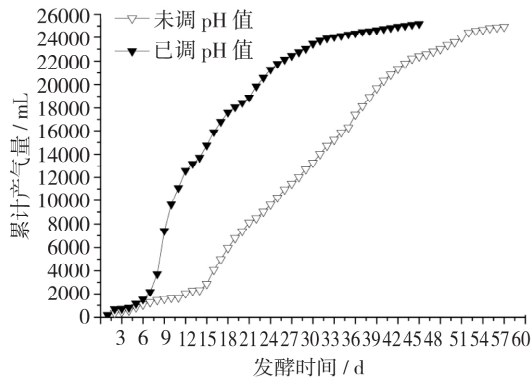


图9 两种条件下酒糟的累计产气量图

如果在酒糟发酵前用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将发酵液 pH 值调节到 8.5 左右,由结果可知,发酵液迅速进入正常产气阶段,酸化阶段只维持了 3 天左右,其产气速率在第 9 天就达到最大峰值为 $3710 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,累计产气量为 25200 mL,产气周期为 32 天。这是由于当产酸菌将酒糟中的有机物转化为有机酸后,在酒糟发酵前加入的碱性物质电离出的 OH^- 就会中和一部分酸使发酵液快速进入产甲烷阶段。

3 结论

(1) 以酒糟为原料沼气发酵省去了原料预处理过程,并且其中糖类、醇类、有机酸等易降解成分和小分子物质含量高,酒糟中碳氮比在 25 左右,是沼气发酵的最佳碳氮比,不用加入尿素等含氮物质进行调节,不但降低了成本,而且发酵启动速度快。

(2) 酒糟从蒸馏塔出来之后具有一定的热量,采用高温沼气发酵方式能够充分利用酒糟的这部分热量,节约能耗的同时提高了产沼气量并缩短了产气周期。

(3) 酒糟中含有一部分酶、酵母等物质,这都增加了酒糟的有效发酵产气成分,所以酒糟在高温下沼气发酵的最佳 TS 浓度为 3.3%,比秸秆等沼气发酵的最佳 TS 浓度要低。

(4) 酒糟在高温下沼气发酵的最佳接种物的添加量为 1.5%,此时,酒糟的产气速率峰值出现时间以及累计产气量都达到最佳状态。

(5) 在酒糟发酵前对发酵液的 pH 值进行调节可以使酒糟的酸化阶段缩短,从而快速进入产甲烷阶段。

(6) 在高温 55°C , TS 浓度 3.3%,接种物添加量 1.5%,并在发酵前对发酵液 pH 值进行调节的条件

下,酒糟产气速率在第 9 天达到最大峰值为 $3710 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$,产气周期为 32 天,原料产气率高达 $509 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{TS}$ 。

参考文献:

- [1] 王燕飞,秦新政,张立明,等. 能源甜菜的筛选及生产酒精初步研究[J]. 中国糖料, 2006 (3): 19-21.
- [2] 姜月. 能源甜菜发酵生产酒精的条件优化[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2009.
- [3] 史淑艺,代翠红,程大友,等. 能源甜菜乙醇发酵的耐高温菌种筛选及工艺优化[J]. 科技导报, 2011, 29 (03): 71-75.
- [4] 张国福. 渗出式甜菜发酵酒精工艺的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2008.
- [5] 刘杰,李源有,郑士梅,等. 利用甜高粱秸秆加工乙醇存在的问题及建议[J]. 吉林工业科学, 2007, 32 (2): 62-65.
- [6] 孙群,李纪红,付兴国,等. 水热法预处理对甜高粱秆蒸煮渣酶解糖化效果的影响[J]. 太阳能学报, 2013, 34(12): 2073-2077.
- [7] 胡伟,陈豫. 多粮型白酒酒糟与水稻秸秆混合厌氧发酵产沼气特性研究[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40 (12): 15-19.
- [8] 黄平辉,张淑英,秦启荣,等. 中国天然气资源现状、需求展望及对策[J]. 新疆石油地质, 2005, 26(1): 105-107.
- [9] 陈斯,熊承永. 再谈秸秆沼气发酵的碳氮比[J]. 中国沼气, 2009 (2): 38-39.
- [10] 楚莉莉,杨改河,张翠丽,等. 不同温度条件下农作物秸秆产气效率研究[J]. 干旱地区农业研究, 2008, 26(2): 190-193.
- [11] 白娜,梅自力,符征鸽,等. 三种秸秆在不同温度下发酵产气特性研究[J]. 中国沼气, 2011, 29(1): 16-21.
- [12] 张翠丽,杨改河,卜东升,等. 温度对秸秆厌氧消化产气量及发酵周期影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 2069-2074.
- [13] 张翠丽. 温度对厌氧消化产气特性影响研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008.
- [14] 李金娟,刘方,冯洁,等. 温度和 TS 对小麦酒糟厌氧发酵产气性能的影响[J]. 河南酿酒科技, 2011 (11): 106-109.
- [15] 郭欧燕,李轶冰,白浩瑞,等. 温度对鸡粪与秸秆混合原料厌氧发酵产气特性的影响[J]. 西北农林科技大学学报, 2009 (06): 137-144.
- [16] 宋籽霖. 不同温度下总固体浓度对厌氧发酵产气特性的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [17] 郭婷,徐帅,吕孝宇,等. 秸秆-酒糟混合液厌氧发酵产沼气的初步研究[J]. 食品工业科技, 2010, (08): 248-250.
- [18] 韩梦龙,朱继英,张国康. 接种物种类对玉米秸秆沼气干发酵过程的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34 (10): 2586-2591.
- [19] 王艳锦,黄俊,张全国,等. 小麦秸秆厌氧干发酵气肥联产试验研究[J]. 河南农业大学学报, 2012, 46 (4): 402-405.