

冰糖橙皮发酵产沼气潜力的实验研究

李兴勇, 陈玉保, 张无敌, 张少朋, 张旭, 郝亚杰, 尹芳, 杨红, 王昌梅, 苏林
(云南师范大学 能源与环境科学学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 文章以冰糖橙皮为原料, 采取中温(29℃ ± 1℃)的条件下进行批量式沼气发酵试验, 实验采用3个不同TS含量的接种物进行发酵, 发酵时间分别为45 d, 38 d, 30 d。实验结果表明, 冰糖橙皮在厌氧活化污泥TS为6.58%, 8.04%, 11.76%的含量下, 产气潜力分别为214 mL · g⁻¹TS, 245 mL · g⁻¹TS, 386 mL · g⁻¹TS; 225 mL · g⁻¹VS, 258 mL · g⁻¹VS, 406 mL · g⁻¹VS, 是一种可行的沼气发酵原料, 为冰糖橙皮提供了新的资源化利用途径。

关键词: 冰糖橙皮; 厌氧发酵; 沼气; 产气潜力

中图分类号: S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2018)02-0063-05

Experimental on Biogas Production Potential of Sweet Orange Peel / LI Xing-yong, CHEN Yu-bao, ZHANG Wu-di, ZHANG Shao-peng, ZHANG Xu, HAO Ya-jie, YING Fang, YANG Hong, WANG Chang-mei, SU Lin / (School of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Biogas fermentation with sweet orange peel was conducted at (29 °C ± 1 °C) by batch fermentation, and 3 different inoculums with different TS concentration of 6.58% (group 1), 8.04% (group 2), 11.76% (group 3) were adopted, and their fermentation lasted 45 d, 38 d, 30 d, respectively. The results showed their biogas yields were 214 mL · g⁻¹TS, 225 mL · g⁻¹VS for group 1; 245 mL · g⁻¹TS, 258 mL · g⁻¹VS for group 2; and 386 mL · g⁻¹TS and, 406 mL · g⁻¹VS for group 3. It was a feasible raw material for biogas fermentation.

Key words: sweet orange peel; anaerobic fermentation; methane; biogas potential

橙子是芸香科柑橘属植物橙树的果实, 亦称为黄果、柑子、金环、柳丁。橙子是一种柑果, 是柚子与橘子的杂交品种, 富含大量的蛋白质, 果胶以及钙, 铁, 磷元素和多种维生素与抗氧化物质^[1]。橙子主要分为甜橙、脐橙、血橙3个品种。甜橙系列有: 冰糖橙、红肉脐橙、褚橙、新奇士橙、夏橙等, 果一般为圆形, 橙色, 果顶无脐。糖橙又称无酸甜橙, 果形与普通甜橙相似。因含酸量极低, 果汁含量达到适当程度时即可采收、上市, 是极早熟的甜橙品种。

橙皮可做粥、做菜品的调味品, 橙皮中胡萝卜素和核黄素含量也较高, 同时还富含挥发油成分, 挥发油除了有抑菌作用外, 对肠道有温和的刺激作用, 可促进消化液的分泌, 增加食欲^[2]。橙皮还可以提取果胶, 减少对环境的污染^[3]。橙子多种物质的丰富含量, 为沼气发酵提供了必要条件, 然而目前以废橙皮作为发酵沼气的原料的实验和案例还未见相关的

报道。因此, 文章以冰糖橙皮作为发酵沼气的原料进行批量式发酵实验, 目的在于为橙子皮的资源化利用提供新的依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

发酵原料为废冰糖橙皮, 经测定TS(总固体含量)为24.35%, VS(挥发性固体含量)为95.16%。

接种物为实验室长期驯化的厌氧发酵活化污泥, 经测定TS分别为6.58%, 8.04%, 11.76%; VS分别为45.88%, 68.43%, 60.79%; pH值分别为6.8, 7.0, 7.0。

1.2 试验装置

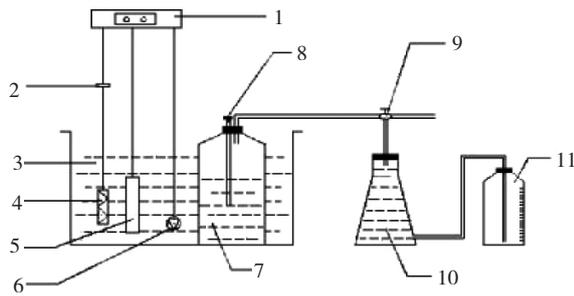
采用实验室自制的容积为500 mL的批量式发酵装置, 装置示意图如图1所示。

收稿日期: 2017-05-14

项目来源: 国家自然科学基金项目(21266032); 国家国际科技合作专项(2015DFA60120)

作者简介: 李兴勇(1994-)男, 汉族, 云南昆明人, 硕士研究生, 研究方向为生物航空煤油的制备, E-mail: 1259063917@qq.com

通信作者: 陈玉保, E-mail: c20072007@163.com



1. 温控仪; 2. 交流接触器; 3. 水槽; 4. 电热管; 5. 热电偶; 6. 循环水泵; 7. 发酵瓶; 8. 取样口; 9. 玻璃三通; 10. 集气瓶; 11. 计量瓶

图1 试验装置

1.3 实验方法

1.3.1 原料预处理

将冰糖橙皮表面的杂物、污物洗净后切碎成小于 1 cm 的小块,使其能够充分与接种物混合均匀。

1.3.2 试验设计

发酵模式: 采取批量式中温厌氧发酵(温度设为 $29^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$)。

根据接种物 TS 含量的不同,试验共设置 3 个样,每个样分别设置 1 个试验组和 1 个对照组,每组分别设 3 个平行。为保证试验的一致性,进行单瓶配料,料液的配比如下: 试验 1(接种物 TS: 6.58%): 120 mL 的接种物,46.88 g 的冰糖橙皮,加水至 400 mL, pH 值 6.5; 对照 1: 120 mL 的接种物,加水至 400 mL, pH 值 6.8。试验 2(接种物 TS: 8.04%): 120 mL 的接种物,42.51 g 的冰糖橙皮,加水至 400 mL, pH 值 6.5; 对照 2: 120 mL 的接种物,加水至 400 mL, pH 值 7.0。试验 3(接种物 TS: 11.76%): 120 mL 的接种物,24.28 g 的冰糖橙皮,加水至 400 mL, pH 值 6.8; 对照 3: 120 mL 的接种物,加水至 400 mL, pH 值 7.0。

1.3.3 测试项目

(1) 产气量测定: 采用排水集气法测定^[4], 实验启动以后, 每天定时记录各组的产气量, 并计算各平行组的平均值, 以此来表征发酵过程每天的产气量。

(2) 甲烷含量测定: 试验 1, 采用火焰颜色比色卡法^[5], 根据点燃时火焰的颜色确定沼气中甲烷的含量。试验 2、3 采用实验室 GC9790 气象色谱仪测定其甲烷、氢气、二氧化碳的含量。

(3) TS(总固体含量)测定: 将样品在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘至恒重, 计算样品除水分后干物质的质量分数^[6]。

$$TS(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

式中: W_0 为样品重量, g; W_1 为样品烘干至恒重后的重量, g。

(4) VS(挥发性固体含量)测定: 将 TS 测定后恒重的总固体在 $550^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 下烧至恒重, 计算挥发性物质的质量分数^[6]。

$$VS(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_0} \times 100$$

式中: W_2 为灰分重量, g。

(5) pH 值的测定: 采用精密 pH 值试纸测定。

2 结果与分析

2.1 发酵前后发酵液的 TS、VS 及 pH 值变化

试验 1, 2, 3 分别进行了 45 d, 38 d, 30 d。实验前后发酵料液的 TS, VS 及 pH 值变化详见表 1。

表 1 实验前后发酵料液的 TS, VS 和 pH 值 (%)

组别	发酵前			发酵后		
	TS	VS	pH 值	TS	VS	pH 值
试验 1	3.02	66.89	6.5	2.55	62.24	6.0
对照 1	1.53	45.84	6.8	1.43	41.32	6.5
试验 2	3.38	78.64	6.5	2.77	72.38	6.0
对照 2	2.17	68.47	7.0	2.02	63.08	6.8
试验 3	5.94	80.48	6.8	4.81	71.31	6.5
对照 3	2.83	60.63	7.0	2.66	55.74	6.8

由表 1 可以看出, 发酵前后, 试验组和对照组的 TS 和 VS 都有不同程度的降低, 说明在厌氧发酵沼气的过程中, 原料被不同程度的分解利用。发酵前后 pH 值有所降低, 试验 1, 2 的 pH 值略低于沼气发酵的较佳范围, 试验 3 维持在沼气发酵的较佳范围内。通过计算可知, 试验组 TS 降解率分别为 15.56%, 18.05%, 19.15%, VS 降解率分别为 6.95%, 7.96%, 11.39%; 对照组的 TS 降解率分别为 8.61%, 6.91%, 6.01%, VS 降解率分别为 6.53%, 7.87%, 8.07%, 可见对照组发酵前后的 TS, VS 降解率都低于试验组, 对照组几乎不产气, 原料的 TS 和 VS 降解率都高于对照组, 这与产气量的规律是相符的。

2.2 产气情况分析

2.2.1 日产气量

试验启动后, 每天定时记录产气情况, 通过分析计算冰糖橙皮厌氧发酵产沼气时间与日产气量的关

系,如图2所示。

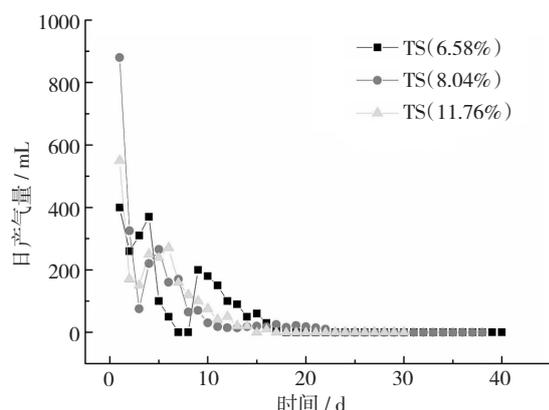


图2 日产气量曲线图

由图2可知,冰糖橙皮发酵实验启动较快,3个试验第1天就达到了日产气的高峰。其中试验1(TS 6.58%)第1天产气量为400 mL,但点燃气体,完全没有火焰,这是因为刚开始冰糖橙皮被水解产生大量的 CO_2 ;第2天产气量有所下降,气体被点燃时呈现淡蓝色火焰,但不能连续燃烧,由火焰燃烧颜色分析可知,此时的甲烷的含量较低(40%以下),说明此时产甲烷细菌不占主导作用或原料水解不够充分,底物分解较少;第3~4天,产气量呈上升趋势,第4天再次出现了产气高峰,为370 mL,在这段发酵时期内,点燃气体,火焰呈蓝色,且能连续燃烧,从沼气燃烧颜色可判断甲烷的含量在50%~70%,说明此阶段产甲烷细菌占主导作用,能够快速的利用水解的小分子,并将其转化为甲烷。第5~6天,产气量总体呈下降趋势,期间从沼气燃烧颜色可以判断甲烷的含量为60%~70%。但第7天开始突然不产气,经测定pH值为5.5,发酵体系出现了酸化,加入适量的碳酸钠溶液调节pH值至7.0,则发酵体系第9天开始恢复正常,产气量又达到了200 mL。之后的10~17d,产气量总体呈下降趋势,在这段发酵时间内,由火焰颜色可以判断甲烷的含量为50%左右。从第18天开始虽然每天略有气体,但均不能持续燃烧,甲烷含量较低,说明此时底物基本消耗殆尽,反应终止,试验完成。

试验2(TS 8.04%)第1天产气量为880 mL,达到了产气量的高峰,第2天开始下降,第3~4天呈现上升的趋势,第5~22天总体呈现下降的趋势,第23天以后几乎不产气。气体成分详见图3。试验3(TS 11.76%)第1天产气量为550 mL达到了产气量的高峰,第2天开始下降,第3~6天呈现上升的

趋势,第7~16天总体呈现下降的趋势,第17天以后几乎不产气。气体成分详见图4。

由图3,图4可知,发酵初期甲烷的含量较低,氢气的含量较高,但随着发酵时间的增长,在产甲烷菌的作用下,甲烷的含量在逐渐增加,氢气的含量在逐渐降低。到发酵末期时,由于底物即将消耗殆尽,甲烷和氢气的含量都降低直至反应终止。

同时由图5可以看出,当接种物的TS含量增大时,甲烷的含量也随之增大。

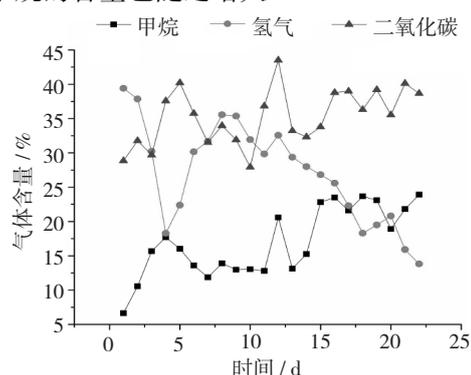


图3 日气体含量曲线图

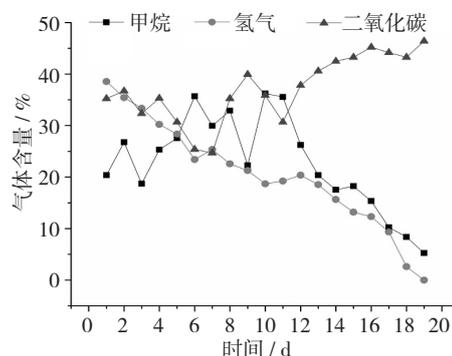


图4 日气体含量曲线图

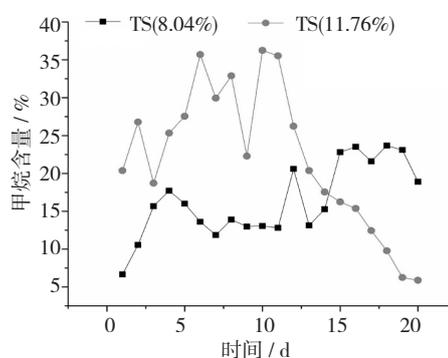


图5 日甲烷含量曲线对比图

2.2.2 产气速率

对本次试验1~3的累积产气量进行了统计,详见表2。

表2 冰糖橙皮累积产气量 (mL)

组别	发酵时间/d						
	5	10	15	20	25	30	38
试验1	1440	1870	2320	2360	2360	2360	2360
试验2	1765	2260	2345	2444	2469	2469	2469
试验3	1360	2085	2215	2225	2225	2225	2225

由表2可以看出,在整个冰糖橙皮发酵过程中,第1~5天产气量增速较快,累积产气量较高。第10~15天产气量的增加幅度不大。而15~20d增加的幅度不明显。第20天以后产气量几乎无变化。由上述规律可知,冰糖橙皮发酵产沼气主要集中在前15d,产气较快阶段主要集中在1~5d。

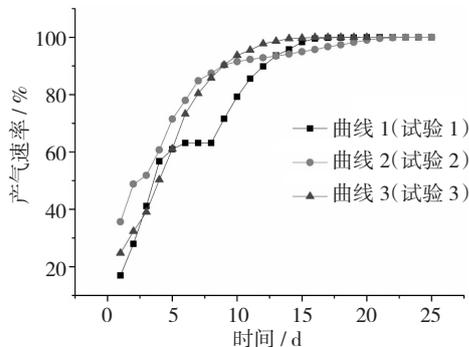


图6 产气速率

对图6分析可知:在冰糖橙皮整个发酵过程中,产气速率是先增加,后趋于平缓的。在发酵的前15d这三条曲线总体呈上升趋势,特别是第1~10天曲线最为陡峭。其中曲线1由于酸化影响,第7~8天未产气,出现了平缓的现象,后由于加入碳酸钠溶液调节pH值后,发酵体系恢复正常,继续产气,曲线又呈上升的趋势。整个冰糖橙皮发酵过程到第20天时已达到总产气量95%以上,所以在以冰糖橙皮为发酵原料的工程设计中,可以将发酵的水力滞留时间(HRT)设计为20d,这不仅符合一般沼气工程的设计参数,还可以减少投资,缩短回收期。

2.3 产气潜力分析

结合图2和图6对冰糖橙皮厌氧发酵的产气潜力进行统计分析。

表3 冰糖橙皮厌氧发酵的产气潜力

组别	总产气量	TS产气率	VS产气率	新鲜原料产气率
	mL	(mL·g ⁻¹)	(mL·g ⁻¹ VS)	(mL·g ⁻¹)
试验1	2360	214	225	52
试验2	2469	245	258	59
试验3	2225	386	406	93

由表3可见,随着接种物TS含量的增加,TS的产气率也在增加。当接种物的TS为11.76%时(试验3),冰糖橙皮发酵TS的产气率较高。

为了能够更加全面的评价冰糖橙皮的产气潜力,对以下常见的几种水果皮的发酵时间及TS产气潜力做了统计,结果见表4。

表4 不同水果皮的产气潜力

发酵原料	发酵时间	TS产气潜力	接种物TS含量
	d	(mL·g ⁻¹ TS)	%
冰糖橙皮	30	386	11.76
哈密瓜皮 ^[7]	50	782	16.19
西番莲果皮 ^[8]	28	867	12.12
西瓜皮 ^[9]	92	669	11.32
香蕉皮 ^[10]	31	752	—
葡萄皮渣 ^[11]	35	1510	10.02
菠萝皮 ^[12]	23	568	14.89
柚子皮 ^[13]	38	647	16.24
香瓜皮 ^[13]	48	726	16.24

由表4可以看出,各种水果皮富含大量的淀粉和糖类,所以TS的产气潜力普遍较高。对于冰糖橙皮,发酵时间为30d,与其他各种原料相比,发酵时间相对较短,仅高于菠萝皮和西番莲皮,与香蕉皮和葡萄皮的发酵时间接近;TS的产气潜力低于以上各类果皮,但随着接种物的TS增加,TS产气潜力呈现上升的趋势,表明冰糖橙皮是一种可行的沼气发酵的原料。

3 结论

(1) 以冰糖橙皮为发酵原料,在中温(29℃±1℃)进行批量式的厌氧发酵试验,发酵时间分别为45d,38d,30d。试验产气启动较快,且主要集中在前15d,到第20天时累积的产气量已达到试验总产气量的95%以上。

(2) 冰糖橙皮是一种可行的发酵原料,3个发酵试验分别产气2360mL,2469mL,2225mL,发酵前后试验1,2的pH值略低,试验3维持在沼气发酵的较适范围内,TS利用率分别为15.56%,18.05%,19.15%,VS利用率分别为6.95%,7.96%,11.39%。当接种物的TS含量增加时,甲烷含量,原料产气率,TS产气潜力,VS产气潜力都呈现上升的趋势,其中当接种物的TS为11.76%(试验3),较6.58%,8.04%的高,并经过计算得原料产气率为

93 mL · g⁻¹, TS 产气潜力为 386 mL · g⁻¹, VS 产气潜力为 406 mL · g⁻¹。该试验结果为冰糖橙皮的后续利用提供了理论依据,也提供了新的资源化利用途径。

参考文献:

- [1] 李小燕,鲍正荣,王丹,等. 橙子果汁中色素的理化性质研究[J]. 西华师范大学学报(自然科学版), 2008, 29(3): 291-294.
- [2] 左小晶. 三种果皮变废为宝[N], 健康时报, 2010-12-23(004)。
- [3] 韦鑫,班森,黄锁义,等. 从橙子皮中提取果胶的工艺研究[J]. 精细化工中间体, 2005, 35(3): 55-56.
- [4] 刘荣厚,郝元元,武丽娟. 温度条件对猪粪厌氧发酵沼气产气特性的影响[J]. 可再生能源, 2006, (5): 32-35.
- [5] 江蕴华,余晓华. 利用火焰颜色判断沼气中甲烷含量[J]. 中国沼气, 1983, (3): 28.
- [6] 张无敌,宋洪川,尹芳,等. 沼气发酵与综合利用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004.
- [7] 高燕妮,陈玉保,张无敌,等. 哈密瓜皮发酵产沼气潜力研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(27): 9499-9500, 9505.
- [8] 李永波,郭德芳,张建鸿,等. 西番莲果皮发酵产沼气潜力的实验研究[J]. 云南师范大学学报, 2013, 33(3): 12-16.
- [9] 陈丽琼,尹芳,官会林,等. 西瓜皮发酵产沼气潜力的研究[J]. 农业与技术, 2005, 25(4): 75-78.
- [10] 朱海春,刘士清,尹芳,等. 香蕉皮沼气发酵的实验研究[J]. 农业与技术, 2007, 27(8): 74-79.
- [11] 柳静,张无敌,尹芳,等. 葡萄皮渣的沼气发酵潜力研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(22): 11939-11940, 11963.
- [12] 查国君,张无敌,尹芳,等. 菠萝皮发酵产沼气的研究[J]. 新能源及工艺, 2007(1): 41-43.
- [13] 张少朋,陈玉保,肖庆超,等. 柚子皮发酵产沼气潜力的试验研究[J]. 中国沼气, 2016, 34(5): 47-49.
- [14] 郝亚杰,陈玉保,肖庆超,等. 香瓜皮发酵产沼气潜力研究[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(17): 4484-4486.