

秸秆厌氧消化试验研究

宁桂兴, 申 欢, 文一波, 王 凯, 李天增

(北京桑德环保集团有限公司研发中心, 北京 101102)

摘 要:采用清瓶培养消化方法,在中温(32~35 ℃)环境下,研究了小麦秸秆在不同固含率下的厌氧消化状态。结果表明,小麦秸秆在固含率 5%~25%范围内,理论产气数值与实际气体量成线性相关,方程: $y=1.846\ 2x-448.73$, $R^2=0.926\ 5$;无论产气还是产酸和用酸平衡上,固含率 25%是较适宜物料厌氧消化的浓度,产气量超过理论数值 109.0 mL·g⁻¹;3 种不同粒径的产气量最大是<0.5 cm,其次 1~2 cm,3~5 cm,考虑到粒径小容易酸化的原因,故选择秸秆厌氧消化的粒径范围<2.0 cm。

关键词:厌氧;固体浓度;秸秆

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)06-1279-05

Study on Anaerobic Digestion of Straw Stalk

NING Gui-xing, SHEN Huan, WEN Yi-bo, WANG Kai, LI Tian-zeng

(Beijing Sound Group CO., LTD. Research and Development Center, Beijing 101102, China)

Abstract: In this paper, anaerobic digestion states of wheat straw stalk with different solid holdups under thermophilic temperature(32~35 ℃) were studied. Anaerobic digestion processes of five different concentrations(5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) and the concentration of 15% with different particle sizes(<0.5 cm, 1~2 cm, 3~5 cm) were analyzed. The results showed that theoretical and practical gas production were linearly dependent when solid holdups in the range of 5%~25%, the equation could be expressed as $y=1.846\ 2x-448.73$ ($R^2=0.926\ 5$); The optimal solid holdup of anaerobic digestion was 25% no matter considering real gas production or the balance between producing acids and using acids. The practical gas productions of 5%, 15%, 20% and 25% solid holdups were respectively more 18.8, 22.9, 47.4 and 109.0 mL·g⁻¹ than their theoretical gas production. The largest gas production was the particles with the size of below 0.5 cm, followed by 1~2 cm and 3~5 cm. Based on the consideration of acidification, particles with size of below 2 cm were chosen for anaerobic digestion. The final products were getting black with time goes by and could be used as fertilizer. Further studies on shortening reaction time, degrading refractory organics and strengthening pilot-scale study were suggested in the end.

Keywords: anaerobic; solid holdups; straw stalk

我国是农业大国,农作物秸秆资源丰富^[1]。每年秸秆的产量约为 6 亿 t,列世界之首,相当于 3.08 亿 t 标准煤所含有的能量^[2]。但目前我国农作物秸秆利用率不高,大部分秸秆自然腐烂或就地燃烧,造成了相当数量的秸秆被遗弃,造成了资源的极大浪费。

农作物秸秆在我国主要作为生活燃料、饲料、肥料和工业原料等。现在废弃秸秆资源化利用成为处理秸秆重要的途径,如秸秆发电、秸秆作为生态厕所反应基质^[3]、秸秆消化制肥等,其中利用厌氧消化技术将秸秆转化为高产热值的沼气具有巨大的开发潜力和利用价值^[4]。

厌氧发酵技术分为湿法厌氧发酵和干法厌氧发酵技术两种,湿法厌氧发酵技术一般是反应器内消化物料 TS<15%,干法厌氧发酵技术则是 TS>20%^[5]。与湿法发酵技术相比,干法具有运行费用低、负荷大、需水量少、沼液少等优点,由于国内对于干法发酵技术研究少、成熟,相对较难控制其反应条件^[6]。因此研究秸秆在不同浓度条件下厌氧消化效果以及消化过程中变化规律,以期寻找最适宜秸秆消化的条件,这对秸秆厌氧消化技术的发展具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料

试验以小麦秸秆为原料,取自北京郊区农村。粉碎机粉碎,其粒径大小 1~3 mm,有助于其生物降解。

收稿日期:2008-09-22

作者简介:宁桂兴(1981—),男,山东人,硕士,主要从事环境固体废弃物研究。E-mail:ningguixing@yahoo.com.cn

其物理性质:含水率 4.67%,灰分 4.3%,C/N=87:1。

接种污泥来自北京肖家河污水处理厂二沉池污泥,采取污泥,放置 7 d,使其发酵以便更好接种。其物理性质:TS 5.5%,VS 4.2%,C/N=10:1。

1.2 试验装置

研究采用血清瓶培养消化方法。试验采用 500 mL 血清瓶,上部连接气体橡胶导管,产生的气体经 5% NaOH 溶液的洗气瓶,洗气,计量排水的体积(图 1)。

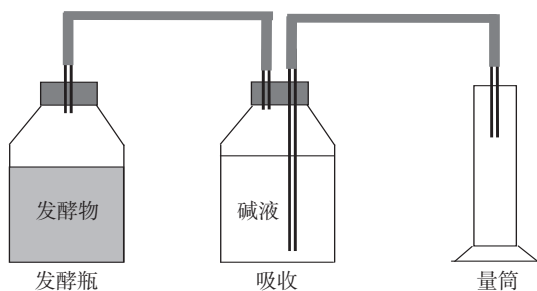


图 1 秸秆厌氧消化装置示意图

Figure 1 The sketch of anaerobic digestion

1.3 试验设计

(1)装置固定于恒温室内,试验采用中温厌氧消化,恒温室由电暖器控制,型号:NSF-20,功率 2 000 W,温度控制范围 32~35 ℃,室内密封。

(2)按照秸秆和接种污泥干重的 2:1 混合成发酵物,其中 C/N=25:1,配制不同的固含率梯度(表 1),分别装入发酵瓶内,并且连接吸收瓶和量筒。

表 1 不同浓度下发酵物成分

Table 1 Component of leavening in different concentration

组分	不同固含率浓度下干重					
	5%	10%	15%	20%	25%	30%
秸秆	2.50	5.00	7.50	10.00	12.50	15.00
污泥	1.25	2.50	3.75	5.00	6.25	7.50

(3)为防止厌氧发酵过程中酸化,定时检测 pH 值,以便加入碳酸氢钠调节发酵物料的酸碱度,更好地适应甲烷菌正常的新陈代谢。

(4)排水法测定气体体积,秸秆原料产生气体主要是甲烷和二氧化碳,还有非常少量的其他硫化氢等气体^[7]。故经过碱液吸收后的气体体积,以甲烷体积数表示。每天早上检测产生甲烷气体量。

2 结果与分析

2.1 相关性与产气量

农作物秸秆自身含有难降解的纤维结构,决定

其产气特点速度慢、周期长,因此为了确定不同固含率的发酵物产气状态,厌氧消化时间设为 3~4 个月。国内外研究表明秸秆厌氧发酵试验中原料的利用率 40%左右,其中孙国朝研究厌氧发酵过程中 TS 利用率 44%~48%^[8];邹元良在农村干式厌氧发酵指出 120 d 的发酵期内,TS 利用率 33.3%^[9];曲静霞在农业废弃物干法厌氧发酵技术研究中发现 TS 利用率为 34%^[10]。因此设定秸秆利用率 40%,1 kg COD_{Cr} 的理论甲烷产量为 0.35 m³,故秸秆实际甲烷气体量与理论甲烷气体体积如表 2。

表 2 不同固含率下甲烷气体理论与实际数值

Table 2 Theoretical and practical methane in different solid concentration

固含率/ %	秸秆质量/ g	理论数值/ mL	实际量/ mL	气体体积/mL·g ⁻¹ (实际 量-理论数值)/秸秆质量
5	2.5	350	397	18.8
10	5.0	700	80	—
15	7.5	1 050	1 222	22.9
20	10.0	1 400	1 873.5	47.4
25	12.5	1 750	3 113	109.0
30	15.0	2 100	98	—

注:—表示负值。

结合表 2 和图 2 分析,不同固含率产生实际甲烷量与理论数值成线性相关,剔除奇异点 10%和 30%,线性方程式: $y=1.846 2x-448.73$ 。这表明小麦秸秆在固含率 5%~25%范围内,理论数值可以预测小麦秸秆实际的厌氧发酵过程中所产生的甲烷实际气体量。其中固含率 10%实际产生甲烷气体量明显少于理论数值,据分析是由于过度酸化调节过程中甲烷菌已经死亡所致;30%产生甲烷气体体积远远小于理论数值,

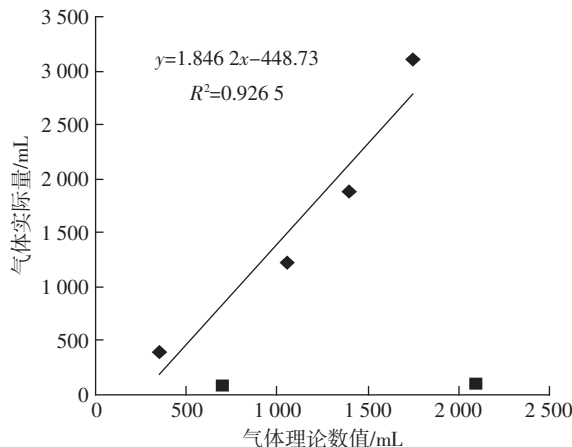


图 2 相关性分析

Figure 2 Correction analysis

这可能是由于水分含量较少,秸秆和污泥混合消化过程中结成小颗粒,致使局部酸化引起。

小麦秸秆厌氧消化过程中实际甲烷气体量呈上升趋势(图3),这主要是由于在秸秆浓度梯度配制上呈现递增的趋势。与理论数值相比,5%、15%、20%、25%实际产生甲烷的气体量明显依次增加,特别是固含率25%,实际甲烷气体产生量明显高于理论数值气体的体积,与理论数值相比,单位质量的气体体积也依次增加,最高25%,达 $109.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (表2),这主要是由于消化物料的秸秆增加,产酸菌和甲烷菌丰富;物料浓度<20%,发酵瓶底部明显的有积水,而25%物料在发酵瓶呈现颗粒状态,表面润湿,呈现半潮湿状态,不容易引起酸化。故从表2和图3看出,固含率25%的发酵物料,无论是总的气体产量还是单位质量气体体积,都要明显高于其他浓度。

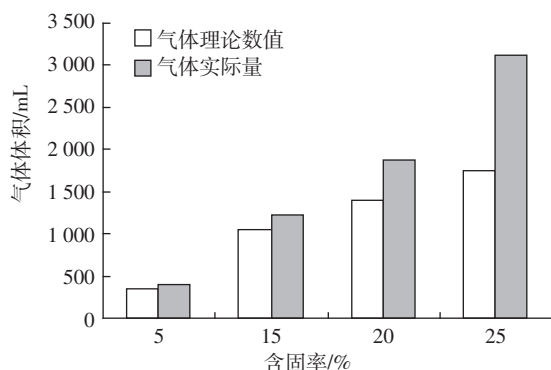


图3 理论气体数值和实际产气量

Figure 3 Theoretical and practical gas production

2.2 低固体浓度产气与 pH 变化

pH 值是影响厌氧消化过程的重要因素,许多研究结果和实际运行经验表明,厌氧消化需要一个相对稳定的 pH 值范围。测定表明,酸碱度在 pH=6.8~7.5,甲烷菌最适宜生存、产气量最高,pH 低于 6.0 高于 9.0 时均不产气。厌氧产酸菌适于在酸性条件下生长,其最佳的 pH 值是 5.8,所以产酸阶段也称为酸性发酵。而产甲烷菌则需要较为严格的碱性条件,当 pH 值低于 6.2 时,它就会失去活性^[1]。

按照固含率不同,可以将 5%、10%、15% 作为低固体浓度的厌氧消化,其发酵物料的产气量 pH 值变化如图 4 和图 5。结合 pH 值变化情况可以看出固含率 10% 的发酵物料酸化现象严重,累积产气量明显低,而且产气时间短。与 5% 浓度物料消化相比,前 28 d,浓度 15% 消化物料内部,产酸菌比较活跃,pH 值下降幅度加剧,相应的累积产气体积增幅缓慢,第 28 d,

5% 浓度消化物料产气体积 169 mL,而 15% 浓度消化物料产气体积仅 93 mL;第 30 d,随着甲烷菌活跃,pH 值逐渐恢复,产气的体积增幅逐渐增大;由于 5% 物料含有秸秆量少,到第 55 d,停止产气,气体体积数为 397 mL,此时 15% 物料含有秸秆量大,气体产量上升,累积产气体积达 425 mL,明显超过浓度 5% 的消化物料。随着 pH 逐渐恢复接近 7.0,此时也是甲烷菌最适宜的生存环境,气体累积产气体积陡然加速上升,直至第 102 d,发酵物料不再降解,气体体积达 1222 mL。因此中温环境下,发酵物料体积不仅与发酵物料浓度有关,反应时间和酸度对产气体积影响也巨大。

2.3 高固体浓度产气与 pH 变化

厌氧消化分为湿法发酵和干法发酵,所谓干法发酵就是固含率>20%,即高固体浓度发酵,高浓度物料发酵有一个显著的特点就是总固体含量高,含水率少,容易结成块状,有机负荷大,在发酵过程中容易产生过量有机酸,引起发酵物料的酸化,导致

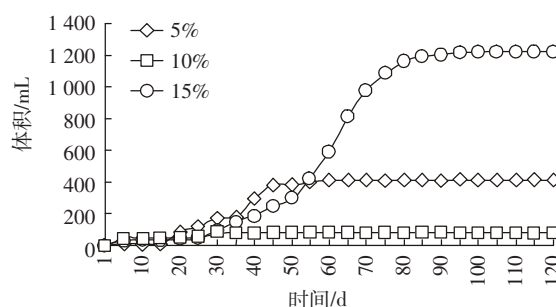


图4 累积气体产量变化

Figure 4 Change of cumulative gas production

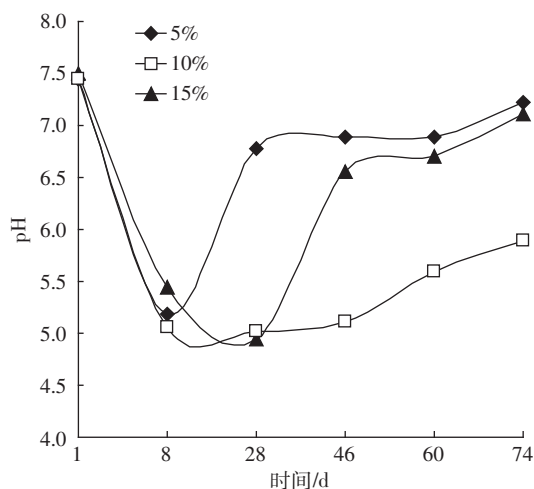


图5 pH 值变化

Figure 5 Change of pH

pH 值下降,也就是产生的酸量大于被利用的有机酸量,因此维持产酸和用酸平衡是一个过程,需要一定时间^[10]。

厌氧消化过程中酸化过重,就会直接导致甲烷菌减少或死亡。图 6、图 7 表明固含率 30% 的发酵物料 pH 下降迅速,在恢复的过程中由于含有水分少,容易结成块状或团状,引起局部酸增多,虽然加入小苏打调节,但是酸化过重,含水率低,不易恢复,直接导致产气量下降,到第 55 d 后就不再产气,产气体积为 98 mL。25% 的发酵物料呈现半潮湿状态、微小颗粒状态;20% 发酵物料呈现明显的润湿状态、粉状,由于含有的水分和物料状态不同,一开始 20% 发酵物,产气稍多。直到第 18 d,25% 发酵物产气量超过 20% 发酵物,其主要原因是浓度为 20% 的发酵物 pH 值一直下降导致产酸和用酸不能达到平衡,而 25% 发酵物料的 pH 在第 8 d 就开始反弹,恢复产酸和用酸平衡,随着 pH 值的上升,甲烷菌逐渐增多,产气量逐渐上升;浓度为 20% 发酵物料虽然第 28 d pH 值开始恢复,但甲烷菌需要一个平衡时期,驯化增长,直到第 41 d,产气量才陡然上升,开始恢复产气;无论是浓度 20% 还是

25%,第 100 d 之后,随着 pH 值稳定在 7.0 附近,适宜甲烷菌正常的产气环境,由于物料含有可降解的成分减少,累积产气速率下降,产气量逐渐趋于平稳。故维持产酸和用酸是高固率物料正常产气的重要条件,结合表 2、图 6 和图 7 表明高固率浓度为 25%,无论在产酸和用酸平衡,还是物料状态和产气量都是发酵物料适宜的浓度。

2.4 厌氧消化粒径选择

不同大小的粒径对秸秆厌氧消化有着重要的影响,物料的粒径大,透气性强,减轻酸化的压力,但是发生反应慢,降解率低,产气缓慢。试验以固含率 15% 作为粒径选择的研究对象,设 <0.5 cm、1~2 cm、3~5 cm 3 种不同粒径进行厌氧消化研究,如图 8 和图 9,结果表明:粒径和 pH 值的变化引起产气量变化,共分为 3 个阶段。第一阶段是 pH 值下降阶段,<0.5 cm 的粒径下降最快,其次是 1~2 cm,产气量也是如此,这表明粒径 <0.5 cm 发酵物料比其他粒径秸秆降解快,产酸多,用酸和产气量也相对增多;第二阶段是 pH 值恢复阶段,虽然粒径大的发酵物料恢复较快,但是产气量却不如下小粒径产气量大,这主要由于粉末状物料比较容易降解;第三阶段是 pH 值接近甲烷菌适宜生存的范围,稳定阶段,其发酵物料的产气量也迅速上升,随着秸秆有机物的减少,其产气最终达到稳定阶段。最终 <0.5 cm 发酵物料产气量 1 222 mL,1~2 cm 发酵物料产气量 1 183 mL,3~5 cm 发酵物料产气量 976 mL。

3 种不同粒径的产气量最大是 <0.5 cm,其次 1~2 cm,3~5 cm。大粒径发酵物料间隙大,减少酸的累积,减缓酸败的压力,但产气量的大小主要取决于有机物降解量,降解量越大,产气越大,因此选择秸秆厌氧消化的粒径范围 <2.0 cm。

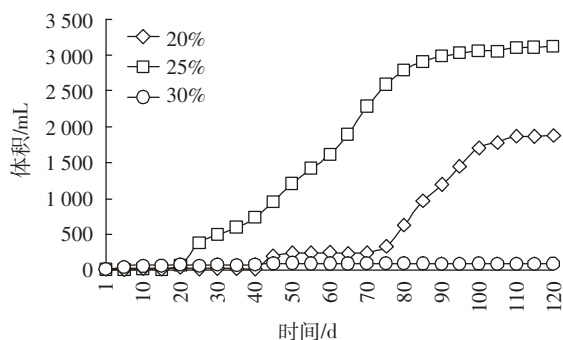


图 6 累积气体产量变化

Figure 6 Change of cumulative gas production

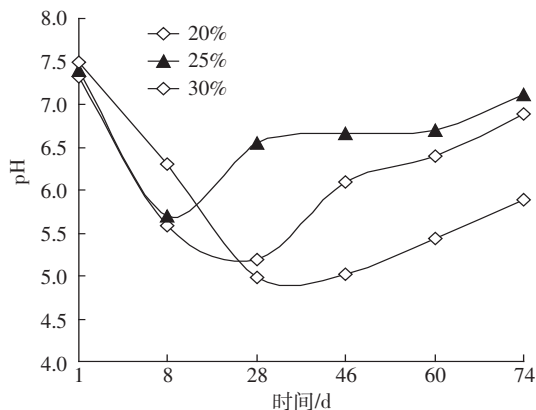


图 7 pH 值变化

Figure 7 Change of pH

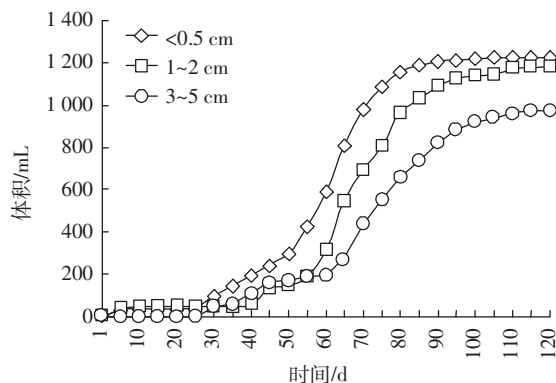


图 8 累积气体产量变化

Figure 8 Change of cumulative gas production

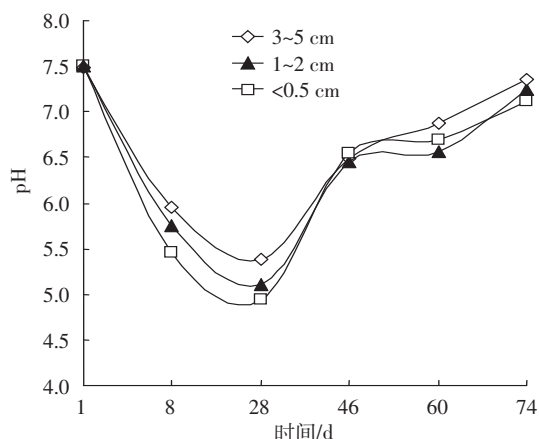


图9 pH值变化
Figure 9 Change of pH

3 结论与建议

3.1 结论

(1)小麦秸秆在固含率5%~25%范围内,理论数值与实际气体量成线性相关,方程: $y=1.8462x-448.73$,故可以预测小麦秸秆实际厌氧消化过程中所产生的甲烷。

(2)小麦秸秆质量增加,产气量也随之增加,无论是低固体浓度还是高固体浓度的发酵物,产酸和用酸的平衡决定着厌氧消化过程中产气状态,5%、10%、15%、20%、25%、30%浓度系列中,在中温厌氧消化下,从产气量和产、用酸平衡上可以看出固含率25%是较适宜物料厌氧消化的浓度。

(3)从厌氧消化过程中可以看出,小麦秸秆消化时间越长,有机物降解率就越高,产生的气体量大于理论数值;3种不同粒径的产气量最大是<0.5 cm,其次1~2 cm、3~5 cm,考虑到酸化影响,选择秸秆厌氧消化的粒径范围<2.0 cm为宜。

3.2 建议

(1)缩短厌氧消化的时间,增加消化前端物料预处理,有效降解发酵物料中含有难降解的有机物,增加产气量,节约时间。

(2)加强中温环境下中试试验,增强对高固体物料浓度厌氧消化的研究,更好地掌握物料调节和控制反应条件,使产气量平稳、快速。

参考文献:

- [1] 南艳艳, 邹 华, 严 群, 等. 秸秆厌氧发酵产沼气的初步研究[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(6): 64-68.
NAN Yan-yan, ZOU Hua, YAN Qun, et al. Elemental study on the bio-anaerobic fermentation with crops straw[J]. *Journal of Food Science*

and Biotechnology, 2007, 26(6): 64-68.

- [2] 蒋建国, 赵振振, 杜雪娟, 等. 秸秆高固体厌氧消化预处理实验研究[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 886-890.
JIANG Jian-guo, ZHAO Zhen-zhen, DU Xue-juan, et al. Experimental investigation of the straw pre-treatment to enhance its high solid anaerobic digestion[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 886-890.
- [3] 高良敏, 宁桂兴, 钱 新, 等. 免水资源综合利用型生态厕所试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 359-362.
GAO Liang-min, NING Gui-xing, QIAN Xin, et al. Eco-toilet with comprehensive utilization of water-free resources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 359-362.
- [4] 李连华, 马隆龙, 袁振宏, 等. 农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 335-338.
LI Lian-hua, MA Long-long, YUAN Zhen-hong, et al. Study on anaerobic digestion of straw stalk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 335-338.
- [5] 马 磊, 王德汉, 曾彩明. 餐厨垃圾的干式厌氧消化处理技术初探[J]. 中国沼气, 2007, 25(1): 27-30.
MA Lei, WANG De-han, ZENG Cai-ming. Dry anaerobic digestion process for treating food waste[J]. *China Biogas*, 2007, 25(1): 27-30.
- [6] 叶小梅, 常志州. 有机固体废物干法厌氧发酵技术研究综述[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 4(2): 76-79.
YE Xiao-mei, CHANG Zhi-zhou. State of arts and perspective of dry anaerobic digestion of organic solid waste[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 4(2): 76-79.
- [7] 边 义, 刘庆玉, 李金洋. 玉米秸秆干发酵制取沼气的试验[J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(3): 440-442.
BIAN Yi, LIU Qing-yu, LI Jin-yang. Experimental investigation of making biogas from dry fermented corn stalk[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2007, 38(3): 440-442.
- [8] 孙国朝, 沙士津, 郭学敏, 等. 干发酵生产性试验[J]. 太阳能学报, 1986, 7(1): 10-15.
SUN Guo-chao, SHA Shi-jin, GUO Xue-min, et al. The full scale experiment of dry fermentation[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 1986, 7(1): 10-15.
- [9] 邹元良, 赵中举. 农村沼气干发酵的研究 [J]. 太阳能学报, 1986, 7(1): 53-61.
ZOU Yuan-liang, ZHAO Zhong-ju. A study on biogas solid fermentation in rural area[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 1986, 7(1): 53-61.
- [10] 曲静霞, 姜 洋, 何光设, 等. 农业废弃物干法厌氧发酵技术的研究 [J]. 可再生能源, 2004(2): 40-41.
QU Jing-xia, JIANG Yang, HE Guang-she, et al. Research on dry anaerobic fermentation by agricultural refuse[J]. *Renewable Energy*, 2004(2): 40-41.
- [11] 李 东, 马隆龙, 袁振宏, 等. 华南地区稻秸常温干式厌氧发酵试验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(12): 176-179.
LI Dong, MA Long-long, Yuan Zhen-hong, et al. Experimental study on dry anaerobic digestion of rice straw at ambient temperature in South China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(12): 176-179.