

一种厌氧发酵简易装置及其沼气发酵效果分析

冷国辉¹ 张帅松^{1,2} 陈绍江^{1,2,3*}

(1. 中国农业大学 国家玉米改良中心,北京 100193; 2. 中国农业大学 生物质工程中心,北京 100193;
3. 中国农业大学 国家能源非粮生物质原料研发中心,北京 100193)

摘要 试验设计了一种能够对多个样品同时进行厌氧发酵的简易装置,为评估试验装置性能,以 ND608、ND627、ND691、先玉 335、高油 5580 和大刍草的秸秆为原料进行批量厌氧发酵试验。结果表明:1)本试验装置容易获得厌氧环境,37℃恒温条件下,厌氧反应的启动较快,装样 10 h 后,有明显的气泡产生。反应 40 d 后,厌氧发酵反应终止。2) CH_4 体积分数为 64.09%~65.55%, CO_2 体积分数为 28.80%~31.60%;其中大刍草(291.05 mL/g)和高油 5580(281.67 mL/g)的 CH_4 单位产气量较高。由此可见:本试验设计的发酵装置能够满足目前厌氧发酵反应的要求,符合对多个玉米秸秆样品同时评估的要求。

关键词 沼气;厌氧发酵;装置;秸秆;能源玉米

中图分类号 S 216 文章编号 1007-4333(2012)06-0253-04 文献标志码 A

An anaerobic digestion apparatus and its performance analysis

LENG Guo-hui¹, ZHANG Shuai-song^{1,2}, CHEN Shao-jiang^{1,2,3*}

(1. National Maize Improvement Center, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2. Biomass Engineering Center, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

3. National Energy R&D Center for Non-food Biomass, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract An experimental apparatus for anaerobic digestion was designed for simultaneous evaluation of multiple samples. In order to evaluate the performance of the apparatus, the maize stalk samples of ND608, ND627, ND691, XY335, high oil hybrid ND5580 and *Teosinte* were employed for biogas production. The results indicated that anaerobic atmosphere in the apparatus can be maintained. At 37℃, anaerobic digestion started after 10 h of sample loading and bubbles generated which could be considered as initiate biogas production. The reaction time could continuously last for about 40 days. The volumetric content of produced methane was ranged from 64.09% to 65.55% among six samples. The average content of CO_2 was ranged from 28.80% to 31.60%. The methane yields of *Teosinte* and high oil hybrid ND5580 were higher than normal maize (ND608, ND627, ND691, XY335). The newly designed apparatus could be used for the evaluation of biogas production performance for large number of samples.

Key words biogas; anaerobic digestion; apparatus; stalk; energy maize

随着化石能源问题和环境问题日益严峻,生物质能作为一种低硫、低氮以及 CO_2 “零排放”的可再生清洁能源,全世界愈发重视对生物质能的开发与利用。生物质能原材料主要包括甜高粱、玉米、牧草、苜蓿草、苏丹草和甜菜等^[1-4]。通过厌氧发酵装置对生物质能原料的产沼气能力的分析,期望选出单位产沼气量高的原材料。

目前使用的厌氧发酵装置,主要集中在不同物质产气能力和沼气生产技术优化方面的研究。研究使用的装置体积普遍在 1 000~5 000 mL 之间,容器材料多为塑料和玻璃。多是采用抽真空装置,抽真空和持续充氮气的方法,创造无氧环境。且此类发酵装置存在仪器结构复杂,创造无氧环境需要花费、输导反应产物气体的次数较多,占有较大空间等

收稿日期:2012-06-27

基金项目:现代农业产业体系-玉米(CARS-02-09)

第一作者:冷国辉,硕士研究生,E-mail:lengguohui@126.com

通讯作者:陈绍江,教授,博士生导师,主要从事玉米遗传育种研究,E-mail:chen368@126.com

不足之处^[5-8]。并不能满足在能源玉米育种上对多个秸秆样品产沼气能力同时评估的需求,故需开发新的试验反应装置。

本研究设计一种能够对玉米秸秆产沼气能力进行分析的简易试验装置,旨在为生物能源作物育种提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为 ND608、ND627、ND691、先玉 335、高油 5580 和大刍草,种植在中国农大上庄试验站(北纬 39°59′,东经 116°17′,土壤为偏沙性粘土,呈碱性,土壤肥力为中上等水平,降雨量为 576.9

mm),种植密度 66 000 株/hm²。普通玉米杂交种籽粒含油率一般在 4%左右,含油率超过 6%即可称为高油玉米,高油 5580 籽粒的含油率在 8%左右。大刍草为一年生草本,植株形似玉米,分蘖多,茎直立,高 2.5~4.0 m,是玉米近缘材料。以成熟后将单株的果穗与秸秆分别收获。秸秆风干后,用 9FQ2235 锤式粉碎机进行单株粉碎,过 40 目筛。粉粒尺寸为 2.0~4.0 mm。

1.2 试验装置

1.2.1 装置结构及技术参数

设计的厌氧发酵简易装置主要技术参数见表 1,整体结构如图 1 所示,主要由 PET 瓶、橡胶塞、橡胶管、玻璃管和止水夹等部分构成。

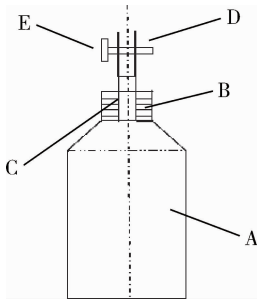
表 1 厌氧发酵简易装置的主要技术参数

Table 1 Technology parameters of simple anaerobic fermentation apparatus

项 目	外形尺寸(长×宽×高)/mm	装置重量/g	总容积/mL	气体容积/mL	处理样品量/g
参 数	90×90×300	35	550	400(可调)	0.5~10

1.2.2 工作原理

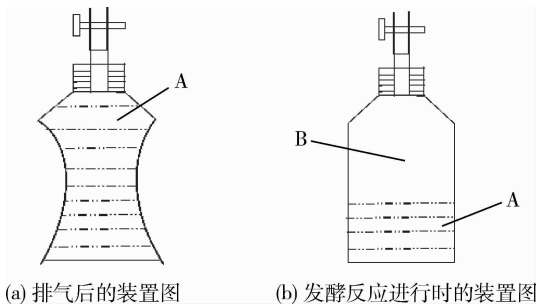
如图 1 所示,厌氧发酵简易装置的容器 A,具有能承受一定压力且在外力的作用下可排出装置内气体的 PET 材质,为 550 mL 的 PET 瓶;密封该反应容器的开口的塞子 B,是具有弹性的橡胶塞;塞子与反应容器之间可以过盈配合的方式密封配合。橡胶塞上的输气管 C,是刚性的管状材料,为 5 cm 的玻璃管;输气管的底端应与橡胶塞的底端相平,以利于所述反应容器内产生的气体的排出。玻璃管上套有乳胶管 D,乳胶管的长度为 10 cm,然后用力挤压瓶体,排出瓶内气体,用止水夹 E 夹住乳胶管,使试验样品处于厌氧环境。试验时(图 2),发酵装置中加入试验样品,接种液,蒸馏水搅拌充分混合后,用盐酸和氢氧化钠调节发酵料液的 pH 值。加入少量尿素调节碳氮比。充分混合后,瓶口用橡胶塞密封,然后轻轻挤压瓶体,排出瓶内气体,用止水夹夹住乳胶管,使试验样品处于厌氧环境(图 2(a)),为厌氧发酵菌提供无氧环境。然后放在 37℃ 恒温箱内。每 24 h 轻微摇晃 1 次。处在恒温条件 10 h 后,有明显的气泡产生,10 d 后,装置内有大量的气体累积(图 2(b)),实现了产气、贮气一体化,进一步缩小了反应装置的体积。在有限的恒温环境,可以同时评价多个样品的产气能力(730 L 的恒温箱可以放置 300 个发酵装置)。



A 为 550 mL 的 PET 瓶;B 为橡胶塞;C 为输气管;
D 为乳胶管;E 为止水夹。

图 1 发酵装置示意图

Fig. 1 Assembly drawing of fermentation device



A 为发酵溶液;B 为产生的沼气。

图 2 发酵瓶示意图

Fig. 2 Assembly drawing of fermentation bottle

1.3 接种物

接种物取自中国农业大学反刍动物试验室的新

鲜牛粪,新鲜牛粪与蒸馏水按体积比 1 : 1 放入塑料桶,装满使混合物处于无氧环境,在 37 ℃ 恒温箱进行培养。5 d 后用纱布过滤,过滤液无氧保存,pH 6.60,DM 为 1.74 %。

1.4 试验方法

1)取 ND608、ND627、ND691、先玉 335、大刍草和高油玉米 5580,6 个样品的秸秆粉末各 1 份,重复 3 次,3 个空白对照,共 21 个处理。采用本试验设计的厌氧发酵装置,进行批量发酵试验。每个发酵装置中加入一种试验样品 1.0 g(对照不加),接种液 30 mL,蒸馏水 120 mL 搅拌充分混合后,用盐酸和氢氧化钠调节发酵料液的 pH。使发酵料液的 pH 为 7.0^[9],加入少量尿素(秸秆样品的 4 %^[10])调节碳氮比。充分混合后,瓶口用橡胶塞 B 密封,然后用力挤压瓶体,排出瓶内气体,用止水夹夹住乳胶管,使试验样品处于厌氧环境。在 37 ℃ 恒温箱内发酵。每 24 h 轻微摇晃一次。40 d 后采用排水集气法收集沼气。

2)以高油玉米 5580 秸秆粉末为底物,采用 2 L 的常规厌氧发酵装置,进行批量发酵试验。重复 3 次,3 个空白对照。每个发酵装置中加入试验样品 13.3 g(对照不加),接种液 400 mL,蒸馏水 1 600 mL 搅拌充分混合后,用盐酸和氢氧化钠调节发酵料液的 pH。使发酵料液的 pH 为 7.0,加入少量尿素调节碳氮比。充分混合后,瓶口用带有导气管橡胶塞密封,添加少量蒸馏水,装满反应器,使试验样品处于厌氧环境。在 37 ℃ 恒温箱内进行发酵试验。采用排水集气法收集沼气。

1.5 分析项目及方法

发酵液 pH 用 pH S 225A 型数字酸度计测量;

沼气成分用 GA2000plue 气体分析仪测定;沼气体积用排饱和盐水法测定。单位产气量 mL/g 的计算方法如公式所示:单位产气量 = A/B,式中:A 为各发酵装置的总产气量,mL,B 为各发酵装置投加干物质的质量,g。

1.6 数据统计分析

采用 Microsoft Excel 2010、SPSS 18.0 软件进行统计分析。对沼气体量、CH₄ 量进行方差分析,差异显著性采用 LSD 法进行比较。

2 结果与分析

在 37 ℃ 恒温箱内,厌氧发酵反应的启动较快,在装样 10 h 后,有明显的气泡产生。反应 40 d 后,厌氧发酵反应终止。

本试验设计的厌氧发酵简易装置与 2 L 的常规发酵装置的发酵结果见表 2。由表 2 可以看出,设计的厌氧发酵简易装置能够满足厌氧发酵反应的要求,新厌氧发酵装置所产的沼气中的 O₂ 含量为零,低于常规发酵装置所产沼气中 O₂ 含量,这表明新厌氧发酵装置在获得无氧环境方面上要优于常规的发酵装置。新厌氧发酵装置所产的沼气中的 CO₂ 含量低于常规发酵装置所产沼气中 CO₂ 含量,这可能由于新厌氧发酵装置瓶内压力较大,增加了 CO₂ 溶解量,在一定范围内并没有降低 CH₄ 的产量(表 2)。所以使用本装置时,发酵液体积要适中(150 mL 左右),过少时不易创造厌氧环境;过多时给气体预留的空间较少;厌氧发酵过程中,7~10 d 时用排水集气法收集一次气体,防止沼气累积产量过大时,导致瓶内压力增大,CO₂ 溶解量过多,pH 下降等变化,影响进一步产气。

表 2 厌氧发酵简易装置性能测试

Table 2 Performance test of simple anaerobic fermentation apparatus

检测项目	文献值	2 L 常规装置	本装置测试结果
φ(沼气中 O ₂)/%	<1.00 ^[13]	0.10~0.50	0.00
φ(CO ₂)/%	30.00~45.00 ^[13]	35.96~37.23	32.50~35.40
φ(CH ₄)/%	55.00~65.00 ^[1,11-12]	56.00~59.00	64.00 %~65.40 %
CH ₄ 单位产量/mL	251.00~349.00 ^[13]	269.04~274.47	281.10~282.24

CH₄、CO₂ 是沼气的主要成分,占沼气体积比例为 94.52 %~95.82 % (表 3)。ND608 中的 CH₄ 体积分数最高为 65.55 %,大刍草的最低为 64.09 %,CH₄ 体积分数的均值为 64.91 %;大刍草的 CO₂ 体

积分数最高为 31.60 %,ND691 的最低为 28.80 %,CO₂ 体积分数的均值为 30.00 %;杂交种 ND691 的产气量最低,沼气为 396.09 mL/g,CH₄ 为 255.91 mL/g,但与杂交种 ND608 和 ND627 秸秆的产气量

表 3 不同秸秆的沼气产量和沼气成分

Table 3 Biogas production from stalks and methane and chemical composition of biogas

品 种	$\varphi(\text{沼气中 O}_2)/\%$	$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	CH ₄ 体积/(mL/g)	沼气体积/(mL/g)
大刍草	0	64.09	31.60	291.05±12.03 a	454.20±23.72 a
高油 5580	0	65.07	29.45	281.67±0.57 b	432.84±0.19 b
先玉 335	0	65.05	30.77	271.06±8.00 c	416.66±5.94 c
ND608	0	65.55	29.38	265.52±6.09 d	405.50±9.04 d
ND627	0	65.08	30.01	265.41±8.38 d	407.75±7.52 d
ND691	0	64.61	28.80	255.91±7.64 de	396.09±8.33 de

注：同列平均数标有相同字母差异不显著($P>0.05$)，标有相邻字母差异显著($P<0.05$)。

没有显著差异，大刍草秸秆的产气量最高，沼气为 454.20 mL/g，CH₄ 为 291.05 mL/g，与杂交种高油 5580、先玉 335 和 ND608 秸秆的产气量有显著差异。由此可见：不同玉米品种有着不同单位产气量。可以通过本厌氧发酵装置对多个不同玉米秸秆的产气能力进行分析，选出 CH₄ 单位产气量高，适应生产沼气的玉米品种。高油 5580 单位产气量比先玉 335、ND608、ND627 和 ND691 的单位产气量有显著的提高，这可能与高油 5580 有较高的油份相关^[14]。这一结果还需要进一步研究。

3 结 论

本研究设计了一种厌氧发酵简易装置，构建了发酵装置产气、储气一体化模式，避免因多次输导气体造成气体的损失，也减少了试验操作者的工作量；且厌氧发酵简易装置，结构简单，反应装置的部件容易获得，反应装置体积小，为对多个秸秆样品的同时评估提供了基础条件。

厌氧发酵简易装置的沼气发酵试验表明：在试验样品 1.0 g，接种液 30 mL，蒸馏水 120 mL，37 ℃ 恒温条件下，厌氧发酵反应的启动较快，在装样 10 h 后，有明显的气泡产生。反应 40 d 后，厌氧发酵反应终止。装置所产的沼气中的 O₂ 含量为零，这表明反应体系的气密性好，该装置能够满足目前厌氧发酵反应的要求。同时，本试验还发现高油玉米和大刍草秸秆的单位产气量比普通玉米秸秆的单位产气量高。

厌氧发酵简易装置能够满足目前厌氧发酵反应的要求，符合对多个玉米秸秆样品的同时评估的要求。但该装置尚处于初步研究阶段，各参数未达到最佳，还需对发酵瓶内压力较大、CO₂ 溶解等问题开展研究，以优化试验方法，获得最佳效果。

参 考 文 献

[1] Amon T, Amon B, Kryvoruchko V, et al. Biogas production from maize and dairy cattle manure-influence of biomass composition on the methane yield[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2007, 118: 173-182

[2] Chynoweth D P, Turick C E, Owens J M, et al. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks[J]. Biomass and Bioenergy, 1993, 5: 95-111

[3] Gunaseelan V N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review[J]. Biomass and Bioenergy, 1997, 13: 83-114

[4] Vindis P, Mursec B, Rozman C, et al. Biogas production with the use of mini digester [J]. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2008, 28: 9-102

[5] 刘战广, 朱红光, 王彪, 等. 粪草比对干式厌氧发酵产沼气效果的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 196-200

[6] 王寿权, 严群, 缪恒峰, 等. 接种比例对猪粪与蓝藻混合发酵产甲烷的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(5): 172-176

[7] 王晓娇, 李铁冰, 杨改河, 等. 牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与工艺优化[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 104-108

[8] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 牛粪与互花米草混合厌氧消化产沼气的试验[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 179-183

[9] 王永泽, 邵明胜, 王志, 等. pH 值对水稻秸秆厌氧发酵产沼气的的影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(31): 15093-15098

[10] 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

[11] Schittenhelm S. Chemical composition and methane yield of maize hybrids with contrasting maturity[J]. European Journal of Agronomy, 2008, 29: 72-79

[12] Lebuhn M, Liu F, Heuwinkel H. Biogas production from mono-digestion of maize silage-long-term process stability and requirements[J]. Water Science Technology, 2008, 58: 45-51

[13] Oslaj M, Mursec B, Vindis P. Biogas production from maize hybrids[J]. Biomass and Bioenergy, 2010; 34: 1538-1545

[14] Thomas A, Barbara A, Vitaliy K, et al. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 3204-3212