

粪秆结构配比厌氧发酵中 pH、VFA 与产气效果的关系

张 彤^{1,3}, 李 伟^{1,3}, 李文静^{1,3}, 李轶冰^{2,3}, 杨改河^{2,3}

(1.西北农林科技大学林学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学农学院, 陕西 杨凌 712100; 3.陕西省循环农业工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:为探索发酵原料产气量与 pH 值、挥发性脂肪酸之间的关系,确定最佳原料配比以及发酵温度是关键。通过试验在恒温条件下以不同配比的鸡粪、麦秆混合物为原料,在 25~40 ℃范围内进行厌氧发酵,研究 pH 值和挥发性脂肪酸对沼气产量的影响。结果显示,在约 50 d 的发酵过程中,以 40 ℃、鸡粪和麦秸 3:1 处理的(简称鸡麦 3:1)累积产气量最高,达 11 492 mL,25 ℃、鸡麦 3:1 处理的累积产气量最低,为 6 227 mL。在 25、30 ℃发酵条件下,随着麦秆比例的增加,产气量逐渐增加;在 35、40 ℃发酵条件下,随着麦秆比例的减少,产气量逐渐增加。pH 值与日产气量成正比,而挥发性脂肪酸与日产气量成反比。

关键词:小麦秸秆;鸡粪;厌氧发酵;pH 值;挥发性脂肪酸

中图分类号:S216.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)12-2425-06

The Relationship Among pH, VFA and Biogas Production in Anaerobic Fermentation of Mixed Manure and Straw with Different Ratios

ZHANG Tong^{1,3}, LI Wei^{1,3}, LI Wen-jing^{1,3}, LI Yi-bing^{2,3}, YANG Gai-he^{2,3}

(1.College of Forestry, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, China; 2.College of Agronomy, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, China; 3.Research Center of Recycle Agricultural Engineering and Technology of Shannxi Province, Yangling 712100, China)

Abstract:The key of the research is to study the relationship of gas production with pH and VFA, and to determine the optimal fermentation temperature and material ratio. This experiment was conducted at 25 ℃~40 ℃ and different mixed ratios of chicken manure and wheat straw was used as materials, aiming at studying the pH and VFA on biogas production. The results showed that, cumulative biogas production of chicken manure mixed with wheat straw 3:1 was the highest in 40 ℃; yield up to 11 492 mL, while lowest in 25 ℃, only to 6 227 mL. With the increase in the ratio of wheat straw, gas production increased gradually in 25 ℃ and 30 ℃, but gradually decreased in 35 ℃ and 40 ℃ during 50 d anaerobic digestion. The average daily biogas production was directly proportional with pH and inversely proportional with VFA.

Keywords:wheat straw; chicken manure; anaerobic digestion; pH; volatile fatty acids

小麦作为我国北方的主要粮食作物,每年都会产生大量麦秆,目前主要以无控焚烧、直接还田等传统手段进行处理,存在着“三低一重”的缺点^[1]。作为重要

的生物质能资源,对小麦秸秆进行利用,不仅可以缓解农村能源的紧张局面,也是发展现代生态农业、构建和谐新农村的重要环节。

以往的干发酵工艺大多采用秸秆作为单一原料,由于小麦秸秆主要成分为纤维素、木质素等,导致其含碳量非常高,含氮量则相对较低,若不进行任何处理,则厌氧消化时间长、消化率低、产气量少^[2]。而采用畜禽粪便单独进料,其本身含碳量又不足,也必须添加额外的碳源。由于鸡的食性复杂,其粪便含氮量相对较高,将小麦秸秆与鸡粪进行混合干发酵,正好调节了发酵原料的碳氮比(C/N),既减少了麦秆单独发

收稿日期:2010-07-12

基金项目:国家自然科学基金(30700482);陕西省 13115 科技创新工程重大科技专项(2009ZDKG-03);陕西省 13115 科技创新工程重大科技专项(2009ZDKG-06);西北农林科技大学基本科研业务费青年基金(QN2009006);西北农林科技大学基本科研业务费青年基金(QN2009003)

作者简介:张 彤(1984—),女,陕西宝鸡人,在读硕士,主要从事生物质能与循环农业技术研究。E-mail:zhangtong@nwsuaf.edu.cn

通讯作者:杨改河 E-mail:ygh@nwsuaf.edu.cn

酵外加药剂增加的成本,又降低了粪便单独发酵可能产生氨抑制作用的风险^[3],有利于优化发酵条件,从而增加沼气的产量。楚莉莉等^[4]研究了不同温度条件下农作物秸秆的产气效率;杨立等^[5]对不同秸秆厌氧发酵产沼气效果进行了比较研究;周富强等^[6]研究了厌氧消化时间对猪场废水处理效果的影响,王晓娇等^[7]研究了牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与工艺优化,潘云霞等^[8]研究了接种物浓度对厌氧发酵产气特性的影响,都表明混合发酵是提高沼气产量的有效途径。

因此,本研究主要是恒温条件下不同配比的基础理论研究,以小麦秸秆和鸡粪为发酵原料、以常温厌氧发酵池的底物为接种物,在自制小型厌氧发酵槽内,研究恒定发酵温度下,不同原料配比对厌氧发酵产气效率的影响,同时初步探讨了 pH 值及挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFA)对产气量的影响机制,以期对沼气的发展提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

切碎至 2~3 cm 的风干小麦秸秆取自西北农林科技大学循环农业技术研究中心试验田,新鲜鸡粪、沼液均取自杨凌示范区崔西沟养殖场及农户家。

1.2 试验装置

试验装置为自行设计的恒温厌氧发酵槽^①(图1),采用具塞密封的 1 L 三角瓶作为发酵罐和集气瓶。

1.3 试验方法

1.3.1 预处理

小麦秸秆预处理:将粉碎后的秸秆置于 125 L 塑

料桶内,加入 30%(V/V)沼液,充分混匀后密闭预发酵一周,发酵过程可通过经常搅拌促进其充分发酵。

鸡粪预处理:将新鲜鸡粪便置于 125 L 塑料桶内自然发酵 1 周,隔日搅拌 1 次。

1.3.2 试验设计

发酵常用的总固体量(TS)为 8%~10%^[10-11],本试验以 TS 为 8%,用小麦秸秆、鸡粪的混合物作为不同发酵原料,在 1 L 三角瓶内装入 500 g 不同配比的发酵原料及 200 g 接种物。发酵温度设为 25、30、35、40 ℃,每组试验重复 3 次。发酵开始后,每日对发酵液进行人工搅拌,以使沼液与发酵底物充分混匀。试验过程持续约 50 d。

1.4 测定项目和方法

1.4.1 总固体浓度(Total solid concentration, TS)

采用烘干法^[12]测定。

1.4.2 产气量

采用排水集气法,待所产气体点燃后呈淡蓝色火焰时,每日定时测量排水的体积。

1.4.3 pH 值

使用精密 pH 试纸每 6 d 测定 1 次。

1.4.4 挥发性脂肪酸(VFA)

采用比色测定法。计算公式如下:

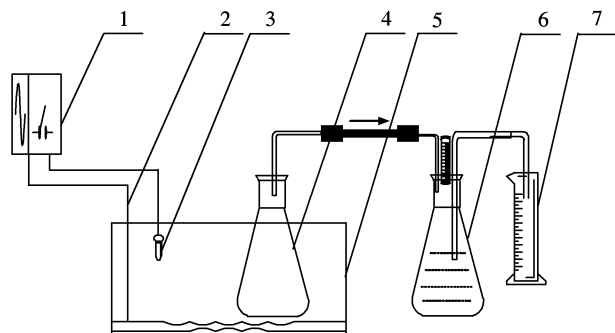
$$\text{VFA}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{C \times V_1}{V} \times 10^3$$

式中: C 为样液光密度值相应于标准曲线上挥发酸的含量; V 为测定样液体积, mL; V_1 为测定时液样的稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 小麦秸秆与鸡粪不同处理的产气速率及累积产气量

根据 40、35、30 ℃ 及 25 ℃ 4 个温度下鸡粪与麦秸(简称鸡麦)各配比组产气速率(图 2)可知,高温条件下的产气速率明显高于低温(表 1)。在整个发酵过程中,40 ℃ 下各配比产气速率波动较大,产气峰值较为明显,其中鸡麦 3:1 和鸡麦 1:2 的产气速率相对稳



1.温控箱 2.加热丝 3.温度探头 4.发酵罐 5.恒温水槽 6.集气瓶 7.量筒
1. Temperature controlling box 2. Heating wire 3. Temperature sensor
4. Fermentor 5. Water thermostat system 6. Biogas collecting bottle
7. Measuring cylinder

图 1 恒温厌氧发酵槽

Figure 1 Constant temperature anaerobic fermentation device

表 1 不同温度下各配比的最高产气速率($\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$)

Table 1 The largest gas production rate of different proportions in different temperatures($\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$)

配比	40 ℃	35 ℃	30 ℃	25 ℃
鸡麦 3:1	438	467	190	225
鸡麦 2:1	370	243	280	235
鸡麦 1:1	395	317	270	230
鸡麦 1:2	358	298	372	257

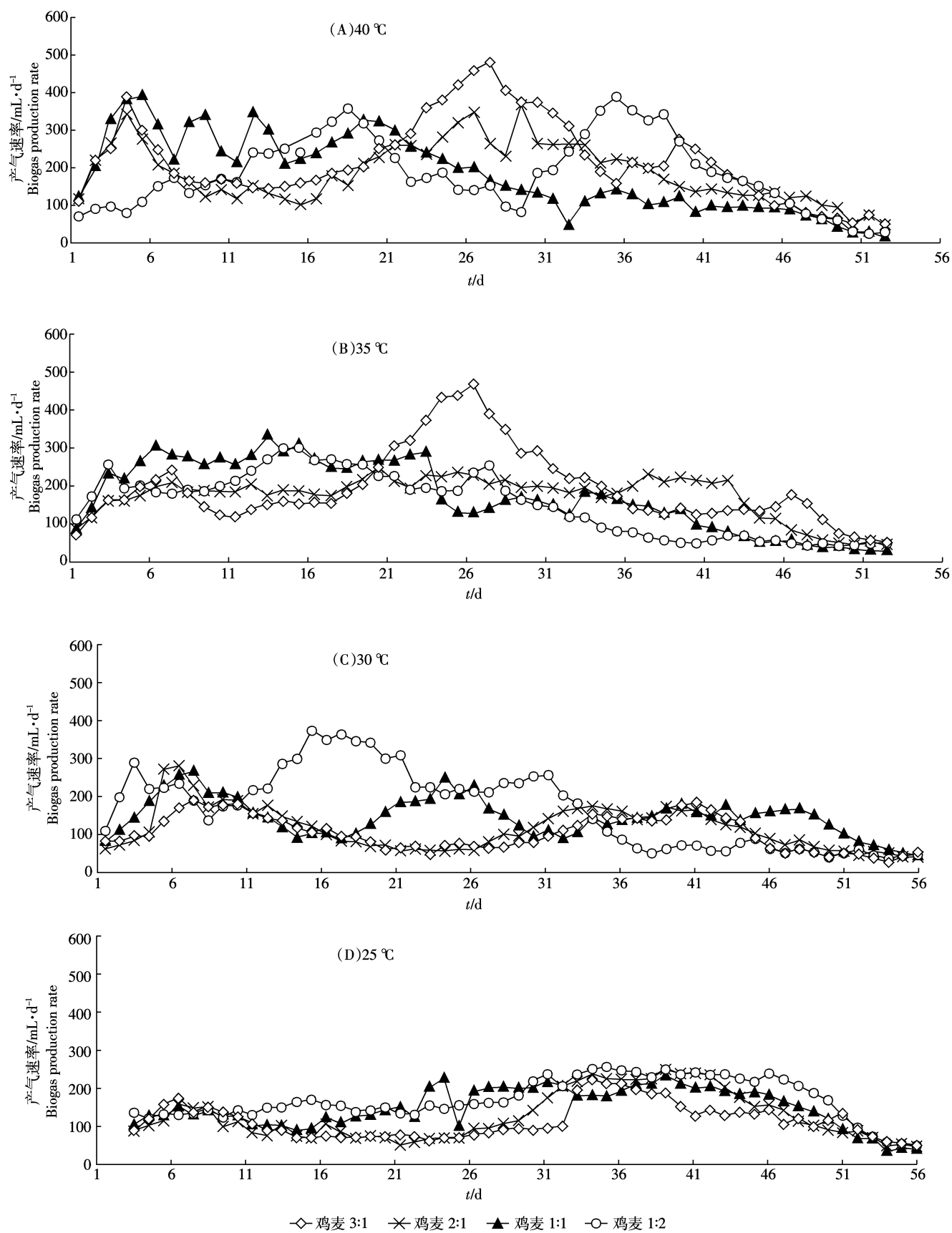


图2 温度与鸡麦比对产气速率的影响

Figure 2 Biogas production rate of materials with different proportions at different temperatures

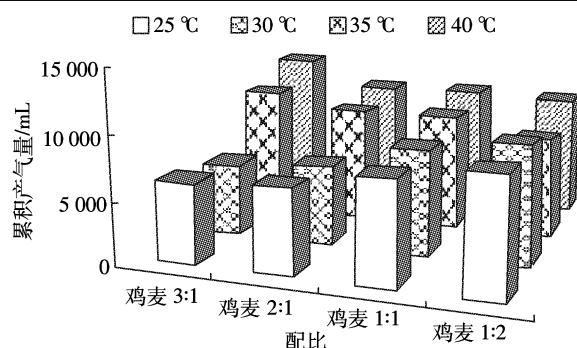


图 3 不同温度及处理的累积产气量

Figure 3 Cumulative production in different temperatures and different treatments

定;35℃下鸡麦 3:1 在发酵中期出现明显高峰,其余处理则呈波动下降趋势,并无明显高峰;30℃下鸡麦 1:2 最早达到产气高峰,但下降趋势十分明显,其余处理组除在发酵初期达到一个产气小高潮外,均无明显高峰;25℃下各配比产气速率较其他发酵温度的处理明显降低,达到峰值的时间明显滞后。

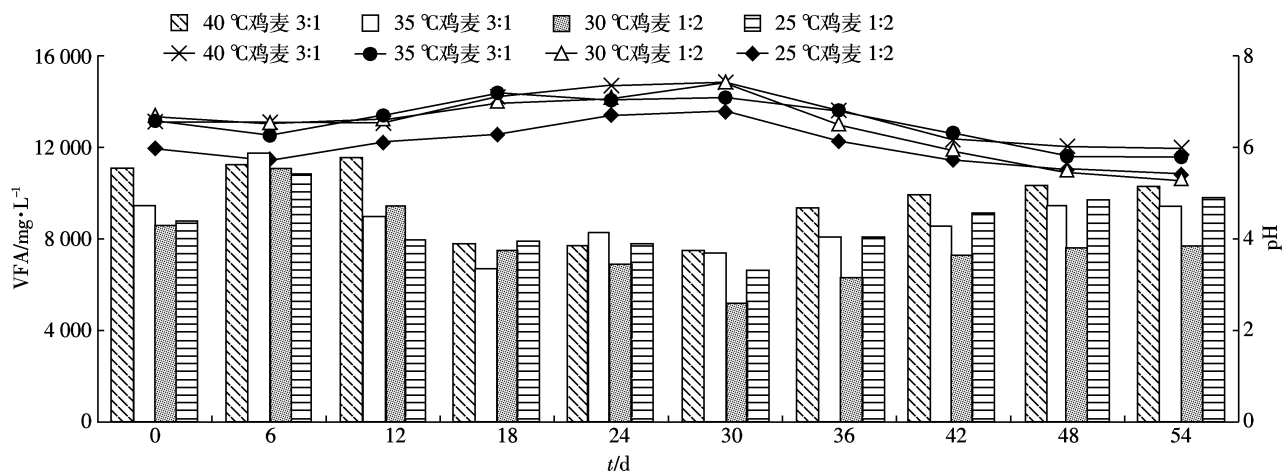
从图 3 中可以看出,在 25、30℃时鸡麦 1:2 的累计产气量大于其他各配比组,在 35、40℃时,鸡麦 3:1 的累积产气量大于其他各配比组;鸡粪与麦秆的不同配比均在 40℃时产气量最大,随着温度的降低产气量明显减少。原料配比影响微生物活性,进而影响沼气产量,厌氧消化发酵周期意味着在相同的时间内消化处理废弃物的量,直接反映了厌氧消化效率。一般在实际生产中,以产气量达到总产气量的 90%以上即可认为发酵基本完成,为 1 个周期^[13]。结合本试验实际,所有处理均在 50 d 内基本完成发酵,得出 50 d

即为 1 个完整的发酵周期。而且温度也是沼气发酵的重要外因条件,化学反应速度随温度的升高而加快。由此可知,沼气在采用鸡粪与麦秆混合发酵时,高温条件下以鸡粪与小麦秸秆按 3:1 进行配比,低温条件下以鸡粪与小麦秸秆按 1:2 进行配比有利于增加沼气的产气量和利用率。

利用 SAS 软件对同一温度下不同配比的实验数据进行方差分析^[14],结果表明,在发酵温度为 40℃及 35℃时,鸡麦混合原料 4 个配比间的产气速率无明显差异($P>0.05$),说明 40、35℃下各配比间的差异不大,基本接近厌氧发酵的上限温度;在发酵温度为 30℃时,鸡麦混合原料 4 个配比间的产气速率有极显著差异($P<0.001$);在发酵温度为 25℃时,鸡麦混合原料 4 个配比间的产气速率有显著差异($0.001<P<0.05$)。其可能原因是由于厌氧消化整个过程非常复杂,在该过程中影响消化速率快慢的因素不仅与配比有关,可能还有其他多种因素同时作用、相互影响,今后还将进行更为深入的研究。

2.2 pH、VFA 对鸡粪与小麦秸秆不同配比处理产气速率的影响

日产气量与 pH、VFA 之间有密切的关系。从 4 个发酵温度中分别选出产气较好的一组数据进行分析得知(图 4),pH 与日产气量成正比,pH 升高到最大时,日产气量也相应达到峰值;而 VFA 与日产气量及 pH 成反比,VFA 越高则产气量越低,pH 也越低,反之亦然。本试验的结果基本遵循了李杰等^[14]的研究结果,甲烷菌对 pH 值较为敏感,适宜的 pH 值范围为 6.8~7.8。本试验过程中,发酵前期 pH 值过低,甲



注:柱图表示 VFA,线图表示 pH。

图 4 不同处理的 pH 值与 VFA 变化

Figure 4 Variations of pH values and VFA in different treatments

烷菌活性被抑制,产气量低。而到发酵后期 pH 值缓慢降至 6.25~6.63,此阶段处于发酵末期阶段,可降解的有机物量减少,产气量也降低。温度波动过大,亦可降低甲烷菌分解 VFA 的速度,导致 VFA 积累,使 VFA 升高。

以日产气量及累积产气量相对较高的配比进行比较,结果显示,40℃鸡麦 3:1 及 30℃鸡麦 1:2 两个处理在发酵初期 pH 值较低,这是由于在沼气发酵前期,微生物厌氧发酵降解秸秆产生大量有机酸,发酵液 pH 值较低;随着氨化细菌逐渐增多,产生的氨中和了部分酸,更主要的是有机酸被转化,使得 pH 值回升,产气量逐渐增加。

3 讨论

在沼气发酵中,发酵液的 pH 值影响微生物生活细胞的原生质特性、酶活性,从而影响微生物的发酵活性。一般认为甲烷菌适宜的 pH 值为 6.8~7.8^[15],低于 6.5 或高于 8.0 都会对其产生明显的抑制。本试验在厌氧发酵中期,由于产甲烷菌开始活跃,抑制了产酸菌的活性,并对发酵初期产生的有机酸进行利用,使各试验组的 pH 值缓慢上升直至稳定。随着发酵时间不断的增加及总固体量的逐渐减少,发酵菌不断繁殖使得发酵液中生成了大量 VFA 等酸性物质,从而导致酸抑制现象。反应过程中生成的 CO₂ 部分溶于发酵液中也可导致 pH 值下降。

在有机物的厌氧分解中,VFA 是作为生物代谢的中间或最终产物而存在。在沼气发酵的过程中,作为发酵的抑制因子,VFA 的积累会导致 pH 值的下降,使甲烷菌活性被抑制,甚至使甲烷菌死亡,导致产气停止。本试验进一步验证了该反应规律,得出 VFA 与 pH 值、产气量呈反比。

4 结论

(1)本试验利用鸡粪和小麦秸秆混合发酵,产气时间约 50 d。高温条件下的产气速率明显高于低温。在整个发酵过程中,35℃鸡麦 3:1 产气速率最大,峰值为 467 mL·d⁻¹,25℃鸡麦 3:1 产气速率最小,峰值为 225 mL·d⁻¹;40℃鸡麦 3:1 累积产气量最高,达 11 492 mL,25℃鸡麦 3:1 累积产气量最低,为 6 227 mL。

(2)在相同温度下,各配比之间的产气量存在一定差异。在 25℃及 30℃发酵条件下,随着麦秆比例的增加,产气量逐渐递增;在 35℃及 40℃发酵条件下,随着麦秆比例的减少,产气量逐渐递增。

(3)日产气量同 pH、VFA 三者之间关系密切。pH 与日产气量成正比,pH 值低于 6.9,甲烷菌活性受到抑制,产气量低;日产气量达到高峰时 pH 值为 7.0~7.4。温度波动过大,亦可降低甲烷菌分解 VFA 的速度,导致 VFA 积累,使 VFA 升高,VFA 与日产气量及 pH 成反比,VFA 越高,产气量越低。

(4)本试验选取常温下 4 个恒定温度,对小麦秸秆与鸡粪不同配比的混合发酵进行分析比较,对于其他温度下的发酵特性正在进行研究。

参考文献:

- [1] 石磊,赵由才,柴晓利. 我国农作物秸秆的综合利用技术进展[J]. 中国沼气, 2005, 23(2): 11.
SHI Lei, ZHAO You-cai, CHAI Xiao-li. Comprehensive utilization techniques progress of crop straws in China[J]. *China Biogas*, 2005, 23(2): 11.
- [2] Laser M, Schulman D, Aijen S, et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. *Bioresources Technology*, 2002, 81: 33-44.
- [3] Lehtomaki A, Huttunen S, Rinjala J A. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio[J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2007, 51: 591-609.
- [4] 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(3): 190-193.
CHU Li-li, YANG Gai-he, ZHANG Cui-li, et al. The biogas production efficiency of crop straws at different temperature[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2008, 26(3): 190-193.
- [5] 杨立,张婷,王永泽,等. 不同秸秆厌氧发酵产沼气的比较[J]. 可再生能源, 2008, 26(5): 46-52.
YANG Li, ZHANG Ting, WANG Yong-ze, et al. Comparison on the biogas production effect of different stalks anaerobic fermentation[J]. *Renewable Energy Resources*, 2008, 26(5): 46-52.
- [6] 周富强,谭建纯. 厌氧消化时间对养猪场废水处理效果的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊): 179-181.
ZHAO Fu-qiang, TAN Jian-chun. Effect on the time of anaerobic digestion for the piggery wastewater treatment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(suppl): 179-181.
- [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, 3(3): 104-108.
WANG Xiao-jiao, LI Yi-bing, YANG Gai-he, et al. Fermentation and process optimization of mixed cow dung, chicken manure and rice straw for biogas production[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 3(3): 104-108.
- [8] 潘云霞,李文哲. 接种物浓度对厌氧发酵产气特性影响的研究[J]. 农业机械研究, 2006, 1(1): 188-192.
PAN Yun-xia, LI Wen-zhe. Effect of inoculum concentrations on biogas yield and property[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2006, 1(1): 188-192.

- [9] 李轶冰, 张翠丽, 杨改河, 等. 温度对粪便与玉米秸秆混合厌氧消化产生特性的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2009, 37(1): 66–72.
- LI Yi-bing, ZHANG Cui-li, YANG Gai-he, et al. Effect of temperature on the characteristics of anaerobic digestion of mixture of dung and crop straw[J]. *Journal of Northwest A&F University (Nat. Sci. Ed.)*, 2009, 37(1): 66–72.
- [10] 张翠丽, 杨改河, 任广鑫, 等. 温度对 4 种不同粪便厌氧消化产气效率及消化时间的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7): 209–212.
- ZHANG Cui-li, YANG Gai-he, REN Guang-xin, et al. Effects of temperature on biogas production efficiency and fermentation time of four manures[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(7): 209–212.
- [11] 林 聪. 沼气技术理论与工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 34–35.
- LIN Cong. Theory and project of biogas technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006, 34–35.
- [12] 中国科学院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析[M]. 北京: 科学技术出版社, 1984, 5: 17–21.
- [13] Kettunen R H, Rintala J A. The effect of low temperature (5~20 °C) and adaptation on the methanogenic activity of biomass [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997, 48(4): 570–576.
- [14] 胡小平, 王长发. SAS 基础及统计实例教程[M]. 西安: 西安地图出版社, 2001.
- [15] 李 杰, 李文哲, 许洪伟, 等. 牛粪湿发厌氧消化规律及载体影响的研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(3): 186–191.
- LI Jie, LI Wen-zhe, XU Hong-wei, et al. Rules of anaerobic digestion of cow manure by wet method and the effect of carriers[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23(3): 186–191.