

稻草中温干式厌氧发酵产甲烷的中试研究

张 望, 李秀金, 庞云芝, 蔡璐平

(北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029)

摘 要:将未经预处理的稻秸,在中温生物反应器内进行厌氧干式发酵,研究了稻秸发酵过程中的生物气产量、pH 值、渗滤液 COD 及甲烷含量的变化。结果表明,TS20%固体浓度并加接种泥的反应器(R2)的累积产气量最大,达到 2 048 L,其出料的半纤维素由 28.23%降至 18.33%,发酵液的 pH 值稳定在 7.0~7.5。TS30%的干发酵在反应前期经历了很长的酸化期,产气量在后期才开始升高,生物气甲烷含量也更高,显示了高浓度固体干发酵产沼气的发展潜力,并为秸秆的大规模生物气化提供了重要的设计依据。

关键词:秸秆;干发酵;产气特性

中图分类号:X712 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-2075-05

A Pilot Study on Mesophilic Dry Anaerobic Digestion of Rice Straw

ZHANG Wang, LI Xiu-jin, PANG Yun-zhi, CAI Lu-ping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Dry anaerobic digestion technology with leachate circulated for untreated straw conversion to biogas was investigated in bioreactors at 35 °C. Biogas production, pH, COD and methane content were tested. After 180 days of anaerobic digestion, it was observed that the Reactor 2 with TS 20% (R2) had the largest biogas production (2 048 L in total) while the biogas production were 1 199.9 L, 905.9 L and 51.7 L, respectively, in Reactor 1, Reactor 3 and Reactor 4. The hemicelluloses of the digested straw in R2 decreased from 28.23% to 18.33%, and the pH value in zymotic fluid was stable at 7.0~7.5. The reactor R3 with TS 30% (R3) went on a long period of acidification before its biogas production turned higher, while its methane content was higher than that from R2. Leachate recirculation reduced the waste stabilization and was effective in enhancing methane gas production and improving leachate. The result indicated that sluge could be the inoculum source for anaerobic mesophilic digestion of the treatment of rice straw at dry condition. This study provided useful parameters for the design of large-scale dry anaerobic digester for straw conversion to biogas.

Keywords: straw; dry anaerobic digestion; biogas production parameters

中国的秸秆资源非常丰富,每年秸秆产量达 5.7~6 亿 t,占世界秸秆总产量的 20%~30%。大量秸秆转向露天焚烧,导致严重的空气污染和资源浪费,研究适用的方法处理利用秸秆,实现其资源化,将成为缓解当今我国面临的“粮食、能源、环境”三大危机的重要途径之一。

沼气干发酵是指以固体有机废物为原料,在无流动水的条件下进行沼气发酵的工艺,可以将传统的厌氧消化工艺中固态物含量由低于 8%提高到 35% 以

上,一般情况下干物质含量 20% 左右较为适宜。干发酵不仅提高了池容产气率和池容效率,而且消化后的产品不需脱水即可作为肥料或土壤调节剂使用,简化了操作处理,降低了成本,这些优点引起了国内外研究者对干发酵在处理城市生活垃圾和农林残余物方面的广泛重视。

沼气干发酵由于其发酵原料的干物质浓度高而导致的进出料难、传热传质不均匀、酸中毒等问题,是沼气干发酵的技术难点。庞云芝^[1]的实验显示,中温消化产气量比常温提高了 139.2%~281.8%,消化时间减少了 8~16 d,同时用氢氧化钠预处理秸秆可提高产气量。李冬等^[2]研究表明稻秸经过调节 C/N 和白腐真菌预处理后与常规湿式厌氧发酵相比,干发酵不仅提

高了池容效率,而且缩短了发酵周期,同时提高了单位原料产气率。本试验在中温(35±1)℃下对稻草秸秆不经预处理,采用循环发酵液的方式,考察了秸秆的生物气产量和生物气中甲烷变化情况,及渗滤液COD、pH变化规律等。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置

本试验采用立式圆柱形生物反应器:主体为圆柱形有机玻璃罐,直径40 cm,高度100 cm,下部铺一层5 cm厚的砾石。渗滤液由反应器底部流出并直接回灌,每天5~6 L;外表包裹电热毯和海绵保温层以保持中温(35±1)℃,温度由传感器读出并由数据采集器收集。产气量用湿式气体流量计记录。

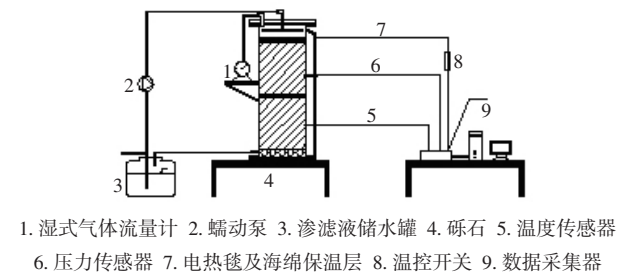


图1 干发酵反应器装置

Figure 1 The sketch of dry fermentation bioreactors

1.2 试验原料组成

稻草秸秆取自北京怀柔区,铡成3~5 cm。利用4个反应器进行干发酵试验。各反应器组成成分如表1所示,每个反应器加入干物质约3.5 kg的干稻草、105 g NH₄Cl。接种污泥采用厌氧消化污泥,污泥取自北京市高碑店污水处理厂,污泥的总固体(TS)和挥发性固体(VS)分别为27 976 mg·L⁻¹和12 152 mg·L⁻¹。

表1 各反应器中原料的组成

	R1	R2	R3	R4
TS浓度	20%	20%	30%	40%
接种泥	不加	加	加	加
预处理	无	无	无	无

1.3 主要分析项目

实验过程中,每日记录渗滤液产生量pH值和气体流量计的读数,隔日测定气体中甲烷含量。并且每周采集3次渗滤液样品,分析测定渗滤液中COD和pH浓度。其中COD用重铬酸钾法。

2 结果和讨论

2.1 日产气率

由图2可以明显看出前期R2的日产气速率远远高于其他3个反应器,最高峰达到26.6 L·d⁻¹,而在90 d以后,其日产气量开始逐渐下降,最低达3~5 L·d⁻¹,而与此形成鲜明对比的是R3反应器,反应初期产气量一直很低,而在95 d以后产气量缓慢上升,到后期甚至超过R2的产气量而达到15.9 L·d⁻¹,说明R3反应前期主要以产酸为主,而到了后期开始产甲烷反应活跃,并显示出高浓度固体含量发酵的优势:产气周期长。R2反应前期以产甲烷速率大于产酸速率,使得有机固体迅速水解成能被产甲烷菌吸收的小分子,不会导致反应酸败。从后图的pH变化规律也能看出这一区别。为了让高浓度固体含量的有效产气期前移,应对秸秆进行有效的预处理^[3],以保证前期酸化时间能够被控制并缩短。R4反应产气量很低,有可能是接种量太低所致。R1的日产气量一直介于R2和R3之间,虽然其含水率较高(20%),但由于没有接种污泥所以极大地影响了它的产气量。

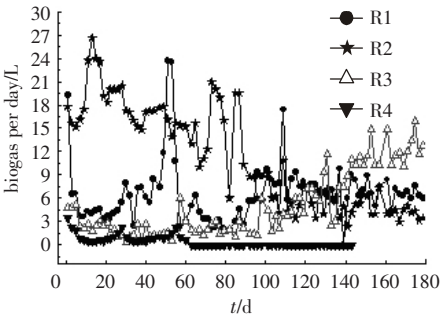


图2 生物反应器的日产气率

Figure 2 The biogas production per day

2.2 生物气CH₄含量的变化

气体组分含量随时间的变化见图3。R2进料后前20 d内CH₄含量从17.54%上升到51.4%,这说明发酵前期主要是产酸作用占优势。在第20~130 d,CH₄含量升高非常缓慢,长期稳定在45%~48%之间,从131 d以后开始慢慢下滑,从49.1%降至39.45%,表明反应开始进入衰老期,产甲烷菌开始衰竭。李冬等^[2]通过第二次接种污泥使甲烷含量达到62%以上,证明了再接种可能提高产甲烷菌数量进而提高甲烷含量。

R1和R3在前22 d都基本相近,但R1经历了两次甲烷含量峰值,分别于47 d 35.98%和第131 d达到50.31%。此后开始迅速下降,特点是峰值保持时间较

短,产甲烷活动并不活跃,符合其未接种泥的特点。R3 从 36~103 d 经历了一个相对停滞期,甲烷含量保持在 14.7%~20.28%之间,随后开始迅速增加,且增长率远远高于同期其余反应器。至实验结束时达到了 59.11%,这个含量为 4 个反应器中达到的最高值,可以认为 R3 中的产甲烷活动仍处于旺盛的繁殖期,原因可能是回灌渗滤液并对其用 NaOH 调节 pH 值使得反应器内最终产甲烷菌多于产酸菌,并且在此产酸菌与产甲烷菌的漫长竞争过程中筛选出更优异的产甲烷菌^[4],这点可以从 R2 和 R3 的最高甲烷含量值(分别为 53.112%和 59.11%)对比得出。

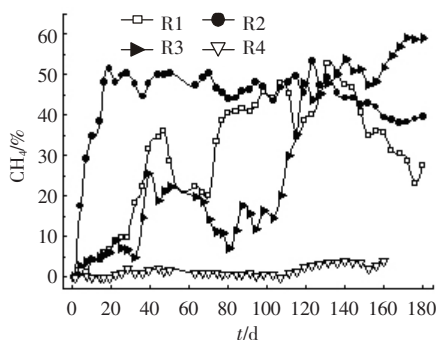


图 3 生物气中 CH_4 含量的变化

Figure 3 The variation of methane content in biogas

2.3 渗滤液 pH 值的变化

由图 4 可以明显看出 R3 反应器出现了酸化,其渗滤液 pH 前期降至 5.3 左右。说明渗滤液回流初期并不能阻止秸秆的酸化,固相中微生物对渗滤液中的有机物也仅主要发生水解作用,产酸细菌大量繁殖,使渗滤液中有有机酸积累,导致 pH 值下降,使固相层微生物群系的生态平衡遭到破坏^[5]。R3 渗滤液于 140 d 曾达到其最高值 7.59,但是随后开始下降,水解反应又开始活跃,但是这并不影响它的产气,表明 pH 处于 6.5 以上时,此时的产甲烷菌经过繁殖已经渐渐适应微酸性环境并能顺利产气。

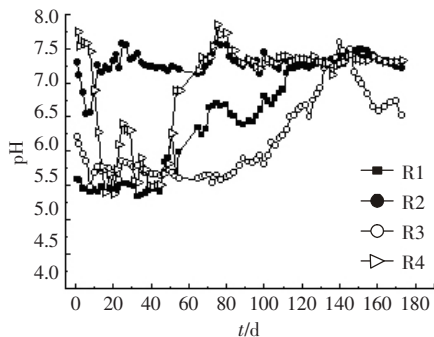


图 4 渗滤液 pH 的变化

Figure 4 Leachate pH variation

R2 渗滤液其出水始终保持在 7.0 以上,试验结束时接近 7.5。此结果可能是由于较高的含水率能稀释水解产生的酸并缓解产酸反应对产甲烷菌的冲击作用,另外高接种量对于酸化也有一定得预防能力。对 R1 渗滤液考察发现,在初始的 45 d 内它的 pH 值有下降趋势,该阶段和 R4 反应器渗滤液类似。随后 20 d 内 R1 渗液 pH 开始突然增高,逐渐接近中性。由此推测,通过回灌渗滤液和加 NaOH 调节 pH 能够促使厌氧反应向产甲烷方向偏移。

2.4 累积产气特性

从图 5 可以看出,R2 反应器前期(前 82 d)的平均产气量大大高于后期(后 97 d)的平均产气量,前 82 d 的累积产气量约占总产气量的 70.74%,这主要是由于含水率相对其他 3 个反应器较高使得稻秸的木质纤维结构更易破坏,提高了分解和产气速率^[6,7]。R3 的产气量在很长一段时间(前 85 d)都非常低,几乎和 R4 类似,但后期产气量开始快速上升,接近 R1 的产气量,但和 R2 相比还是有较大差距。笔者认为要提高高浓度固体含量的干发酵产气量,主要从两个方面来进行:对秸秆进行化学或生物预处理,破坏木质纤维素结构;对反应器进行再接种,通过一段时间让产甲烷菌增殖而提高产气量。

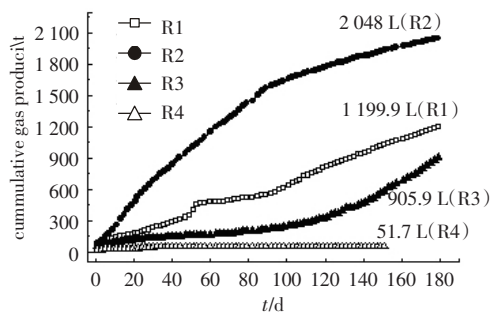


图 5 生物反应器的累积产气量

Figure 5 The cumulative biogas production

2.5 渗滤液 COD 的变化

由图 6 可以明显看出,各反应器渗滤液 COD 均出现由上升到下降的过程,但是后期(80 d 以后)R3 的渗滤液 COD 值远高于其他 3 个反应器的值。它于 45 d 曾达到其最高值 $45\ 890\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此后在 45~78 d 的阶段里,开始迅速下滑,随后又出现 3 个小峰值分别为: $28\ 810$ 、 $25\ 320$ 、 $15\ 360\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,直至实验结束。原因可能是 TS30%的高固体浓度有利于对后期反应提供水解产酸反应物:可溶性有机大分子,使得产酸反应得以继续进行。本次反应器是单相反应器,产酸

和产甲烷反应同时进行,所以机理更为复杂。

而 R1、R2 和 R4 的渗滤液在 90 d 以后一直保持在 5 600~8 000 mg·L⁻¹ 之间,非常稳定,表明反应已进入衰亡期,产酸反应已经不再活跃了^[8,9]。这从 pH 曲线可以得到证实,此时液相中有机大分子已经被降解充分,COD 很难再升高。

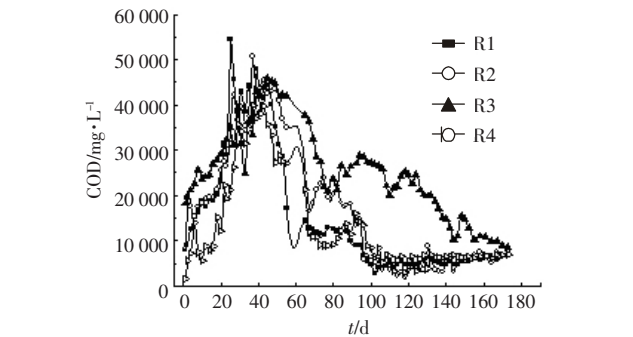


图 6 渗滤液 COD 浓度
Figure 6 The variation of COD in leachate

2.6 出料化学结构变化及内部形态

表 2 是各反应器出料测得的理化性质。其中半纤维素、纤维素和木质素依照 Van Soest 方法并采用意大利 VELP FIWE6 纤维素测定仪(误差:±1%)。可以看出半纤维素的减少量依次为 R2>R1>R3>R4, 和累积产气量相对应,但是纤维素的变化不与产气量成对应关系,这说明相对于纤维素来说,半纤维素的分解对厌氧消化产气的贡献更大。

表 2 发酵后出料的理化性质
Table 2 Physical and Chemical characteristics of

Digested Rice Straw				
	半纤维素/%	纤维素/%	木质素/%	灰分/%
原料	28.23	33.44	7.4	3.92
R1	21.49	35.61	16.35	29.19
R2	18.33	32.86	13.13	37.42
R3	22.49	33.89	9.9	30.18
R4	24.85	32.85	9.53	31.75

从图 7 对出料秸秆内部的扫描电镜图可以看出 R2 内部结构分离清晰,这有可能是因为半纤维素的分解导致,其次为 R3 和 R1。而 R4 秸秆的质壁间隙不清晰,并未出现碎裂,其结构完整并与未经消化的稻草原料相类似,说明本次实验中 R4 厌氧反应并未成功。

3 结论

(1)相对于 TS20%浓度,TS30%的干发酵在反应前期经历了很长的酸化期,产气量在后期才开始升

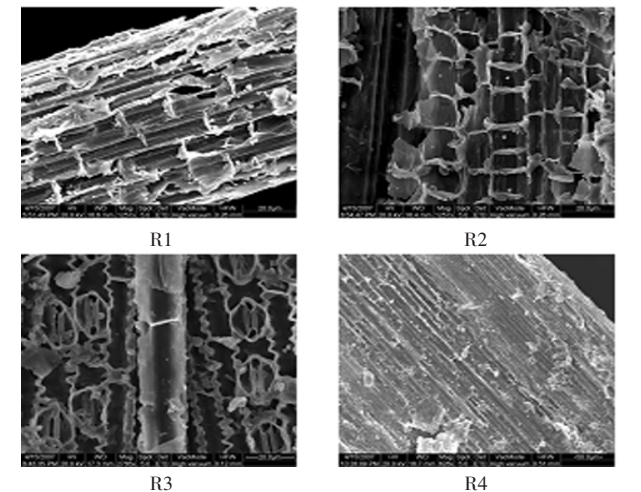


图 7 各反应器出料秸秆内部形貌的 SEM 图
Figure 7 SEM photos of inner structure of rice straw

高,生物气甲烷品质也显示了更好的潜力,下一步需要通过预处理来缩短反应的酸化期。

(2)半纤维素的减少量:R2>R1>R3>R4,该顺序与产气量的大小顺序一致,R2(2 048 L)>R1(1 999.9 L)>R3(905.9 L)>R4(51.7 L),说明半纤维素的减少与产气量的大小有直接关系,降解半纤维素有利于提高沼气产量。

(3)相对于稻草原料,纤维素的变化有增有减,并且和产气量大小不成对应关系。

(4)在不加任何预处理措施和粉煤灰的情况下,TS 浓度越高,产气效果越差,微生物生长活动严重受抑制,TS20%是效果最好的。

参考文献:

[1] 庞云芝,李秀金,罗庆明.温度和化学预处理对玉米秸厌氧消化产气量的影响[J].生物加工过程,2005,3(1):37-41.
PANG Y Z, LI X J, LUO Q M. Effect of temperature and chemical pre-treatment on anaerobic biogasification of corn stalk [J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2005, 3(1):37-41.

[2] 李 冬,马隆龙,袁震宏.华南地区稻秸干式厌氧发酵实验研究[J].农业工程学报,2006,22(12):176-179.
LI D, MA L L, YUAN Z H. 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.

[3] 李连华,马隆龙.农作物秸秆的厌氧消化实验研究[J].农业环境科学学报,2007,26(1):335-338.
Li L H, MA L L. Study on anaerobic digestion of straw stalk [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1):335-338.

[4] Parawira W, et al. Profile of hydrolyses and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40:2945-2952.

- [5] 李 想, 赵立新, 韩 捷. 农业废弃物利用新方向—沼气干发酵技术[J]. 中国沼气, 2006, 24(4): 23–27.
Li X, Zhao L X, Han J. The new direction of agricultural residues utilization in China: biogas dry fermentation technology[J]. *China Biogas*, 2006, 24(4): 23–27.
- [6] 吴 江, 徐龙君, 谢金连. 碱浸泡预处理对固体有机物厌氧消化的影响研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 252–255.
WU J, XU L J, XIE J L. The effect of alkali-pretreatment on anaerobic digestion of solid organic waste[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(2): 252–255.
- [7] 杨世关, 李继红, 孟 卓. 木质纤维素原料厌氧生物降解研究进展[J]. 农业工程学报, 2006, 22(10): 120–124.
Yang S G, LI J H, Meng Z. Review on anaerobic biodegradation of ligno-cellulose[J]. *T Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(10): 120–124.
- [8] 刘荣厚, 郝元元, 叶子良, 等. 沼气发酵工艺参数对沼气及沼液成分影响的实验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(增 1): 85–88.
Liu R H, HAO Y Y, YE Z L. Experimental research on technical parameters of anaerobic fermentation for biogas production [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(Supp1): 85–88.
- [9] Warith M A, Zebry W, Gawr N. Effect of leachate recirculation on municipal solid waste biodegradation[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 1999, 34(2): 267–280.