文章编号:1673-1689(2007)06-0064-05

秸秆厌氧发酵产沼气的初步研究

南艳艳[1,2]， 邹 华[1,2]， 严 群[1,2]， 阮文权[1,2]
(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室,江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院,江苏 无锡 214122)

摘 要: 研究了氨水预处理秸秆、秸秆粉碎、接种量、接种污泥含水率、反应温度以及氮源等对农作物秸秆厌氧发酵产甲烷的影响。结果表明农作物秸秆厌氧消化产甲烷的适宜条件是:用质量分数10%的氨水预处理,秸秆长度 8 cm,接种量 1∶1.5(干物质质量比),接种污泥含水率 91.7%,反应温度 35 ℃,尿素添加量为秸秆用量的 0.5%。在厌氧的条件下,农作物秸秆在厌氧消化反应容器中的停留时间为 13～15 d,每克秸秆可以制取甲烷 92.33 mL,可实现能量回收。

关键词: 厌氧发酵;沼气;甲烷;预处理
中图分类号: TQ 920.6 **文献标识码**: A

Elemental Study on the Biogas Anaerobic Fermentation with Crops Straw

NAN Yan-yan[1,2], ZOU Hua[1,2], YAN Qun[1,2], RUAN Wen-quan[1,2]
(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214036, China; 2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The effect of ammonia pretreatment, straw length, inoculation, sludge humidity, temperature, and nitrogen source on anaerobic fermentation of crops straw for biogas production were studied in this manuscript. The results showed that the optimum condition for straw anaerobic fementation is the straws was 8 cm length and pretreatment with 10 % ammonia liquor, inoculation proportion 1∶1.5(dry mass), control the humidity of sludge 91.7%, and the culture temperature 35 ℃, with supplement of 0.5% urea. The biogas yield is 92.33 mL/g straw with these optimum conditions, and the digestion time of crops straw in the anaerobic reactor was 13～16 d.

Key words: anaerobic fermentation; biogas; methane; pretreatment

我国是一个农业大国,农作物秸秆年产量约为7亿吨左右,列世界之首[1]。但目前我国农作物秸秆的利用率不高,相当数量被自然腐败或燃弃,其中 90%被焚烧。由于没有得到很好的利用,近年来各地大面积焚烧秸秆的现象时常发生,秸秆燃烧热值低,不仅造成资源浪费,而且污染环境,毁坏树木和耕地,影响交通安全,甚至引发火灾、交通事故等重大安全事故[2]。据报道,秸秆的理论产气

收稿日期:2006-11-07.
基金项目:江苏省高技术研究项目(DG2006044);江苏省基础研究计划项目(BK2006023).
作者简介: 南艳艳(1980-),女,江苏扬州人,生物化工硕士研究生.
通讯作者: 阮文权(1966-),男,上海人,工学博士,教授,硕导,主要从事环境生物技术方面的研究.
Email: wqruan@jiangnan.edu.cn

万方数据

量为 0.53 m^3/kg(TS)左右，和粪便的理论产气量差不多[3]，但目前的工艺条件在实际处理中的产气速率较慢。主要原因在于秸秆本身速效养分低，纤维木质含量高，因此秸秆在池内分解慢、降解率低。因此对于以秸秆为原料的沼气生产，其关键技术在于如何提高秸秆的产气速率。针对上述问题，比较了不同预处理方法对农作物秸秆发酵产沼气的影响，并考察了秸秆粉碎、接种量、发酵温度以及氮源添加量等对秸秆厌氧发酵产甲烷的影响，为秸秆发酵产沼气的实际应用提供了依据。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

1.1.1　实验材料　接种物：沼气发酵是一种微生物过程，需要一定数量的沼气发酵细菌，作者采用无锡市某污水处理厂厌氧发酵池中的厌氧污泥作为接种物。该接种污泥含有大量的产甲烷菌，其干物质质量分数(TS)为 20.0%，挥发性固体物质质量分数(VS)为 74.0%。秸秆：取自宜兴郊区的水稻秸秆，其干物质质量分数为 90.2%，挥发性固体质量分数为 82.3%，粗纤维质量分数(CF)为 37.1%，碳质量分数 38.7%，氮质量分数 0.9%，C/N=43，磷质量分数 0.3%。

1.1.2　实验装置　实验在 500 mL 的反应瓶中进行，用充满 2 mol/L NaOH 溶液(用于吸收 CO_2)的 25 mL 的史氏发酵管作气体收集和计量装置，见图 1，反应温度由电热恒温水浴锅控制。

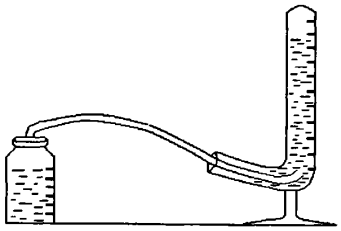

图 1　试验装置示意图

Fig. 1　Equipments for the experiment

1.2　实验方法

1.2.1　分析方法　原料干物质质量分数和挥发性固体物质质量分数：按照文献[4]的方法测定。

秸秆中粗纤维含量的测定：准确称取 2～3 g 试样，置于 500 mL 的三角瓶中，加 100 mL 乙醚静置过夜，以除去脂肪。除去乙醚后，加 200 mL 质量分数 1.25%的硫酸溶液，煮沸 0.5 h，抽滤，用热水洗涤至滤液呈中性。将残渣用 200 mL 质量分数 1.25%的 NaOH 溶液，煮沸 0.5 h，用经灼烧过的古氏坩埚抽滤，用热水洗涤至滤液呈中性，再用乙醇、乙醚洗涤。将古氏坩埚连同纤维素，于 100～105 ℃干燥至恒重(W_1)，然后灼烧至恒重(W_2)，粗纤维质量分数的计算式[5]：

$$CF=((W_1-W_2)/W)\times 100\%$$

式中：CF 为秸秆的粗纤维质量分数，%；W 为试样质量，g。

总有机碳(TOC)的测定：总有机碳测定仪测定[6]。

氮的测定：采用凯氏定氮法(Kjeldahl)测定[5]。

气体的计量：采用向下排水集气法，用装有 2 mol/L NaOH 溶液的 25 mL 的发酵管计量所产生的气体。2 mol/L NaOH 溶液可以吸收所产生的 CO_2，计量得到的气体大部分为 CH_4，另有极少量的 CO，H_2 等。

1.2.2　秸秆的氨水预处理　以 1∶10 的质量体积比，用质量分数 10%的氨水浸泡秸秆 24 h；处理过的秸秆洗涤至中性后备用。

1.2.3　实验方法　一定长度的秸秆，经过预处理后，与一定量的厌氧污泥混合，置于图 1 所示的 500 mL 的反应瓶中，反应瓶置于一定温度的水浴锅中，反应瓶口密封，并用橡皮管与充满 2 mol/L NaOH 溶液的 25 mL 的史氏发酵管相连，以计量气体。

2　结果与讨论

2.1　氨水预处理对秸秆产气影响的分析

农作物秸秆速效养分低，通常是由木质素、纤维素、半纤维素、果胶和蜡质等化合物组成，其产气特点是分解速度较慢，产气周期较长，但单位原料总产气量较高。通过一定的预处理可以有效地破坏秸秆中纤维素、半纤维素和木质素之间的紧密结构，提高纤维素对酶的敏感性。秸秆的预处理方法主要有蒸汽爆破处理、酸碱处理、辐射处理及氨处理等[7~11]。氨处理条件比较温和且试剂易于回收和循环利用，对纤维素及半纤维素破坏性较小，不会产生对后续发酵不利的副产物[12-13]，因此选择氨处理方法，以氨水作为预处理试剂，把秸秆切割至 2 cm的长度，用质量分数 10%的氨水，以 1∶10 的质量体积比处理 24 h。处理后的秸秆多次洗涤至中性，在 35 ℃[14]厌氧发酵产气。实验中接种量为秸秆∶污泥＝1∶1.07(干物质质量比)，选用含水量 80%的厌氧污泥做接种物，以未经预处理的样品为对照，结果见表 1。

由表 1 可见，秸秆经氨水预处理后，VS 和 CF 都有所增加，沼气微生物只能利用原料中的挥发性

万方数据

固体(VS),所以预处理有利于提高原料的利用率。氨水处理后的秸秆中含有对发酵不利的乙酰基被除去,秸秆VS利用率提高,达17.9%,秸秆纤维素降解率也提高,达16.6%,且对应的产气量提高了近1倍,达55.88 mL/(g干物质)。可见用一定浓度的氨水对秸秆进行预处理有利于秸秆产气。

表1 氨水预处理对秸秆产气的影响

Tab. 1 Effect of pretreatment on biogas production rate

预处理方法	每克秸秆产气量/mL	预处理后VS所占百分比增加率/%	发酵后VS消耗率/%	预处理后CF所占百分比增加率/%	发酵后CF消耗率/%
氨水处理	55.88	9.6	17.9	24.9	16.6
未处理	28.49	—	10.2	—	9.8

2.2 秸秆粉碎对产气的影响

将秸秆粉碎(用粉碎机粉碎)或简单切分(用剪刀剪至1~10 cm)再进行发酵,不仅可以破坏秸秆表面的蜡质层,而且增加了发酵原料与细菌的接触面,可以加快原料的分解利用。

同样质量的秸秆,分别进行粉碎和简单切分,经氨水处理后,接种量为秸秆∶污泥=1∶1.07(干物质质量比),选用含水量80%的厌氧污泥做接种物,在35 ℃下进行厌氧反应,结果见图2。

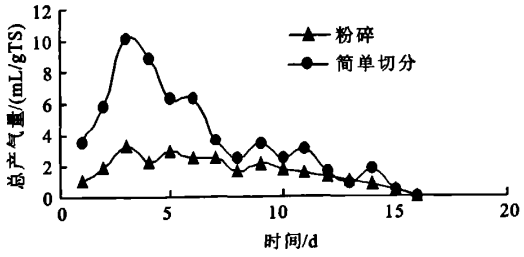

图2 秸秆粉碎和简单切分样随时间的变化关系

Fig. 2 Relations between biogas product and time of samples at the different size

由图2可以看出,简单切分的秸秆第1~7天为集中产气高峰期,第3天为产气最高峰,而秸秆粉碎样产气平缓,产气高峰不明显,且总产气量也远不如简单切分的。简单切分的每克秸秆总产气量为60.10 mL,原料发酵后VS利用率为19.0%,CF降解率为17.9%。秸秆酸化反应与甲烷化反应间存在一个平衡点,粉碎样秸秆粒度小,酸化速度过快,不利于酸化反应与甲烷化反应之间的平衡;简单切分样酸化速度较慢,酸化反应与甲烷化反应达到更好的平衡,有利于反应进行。另一方面,简单切分样孔隙率高,产气更易溢出,在一定程度上促进了厌氧发酵反应的进行[15]。故后续实验的秸秆采用简单切分即可。

2.3 接种量对秸秆产气的影响

接种量的大小直接影响发酵启动的快慢。相同长度的秸秆经氨水处理后,以不同的接种量,选用含水量80%的厌氧污泥做接种物,在35 ℃下进行厌氧发酵,结果见图3。

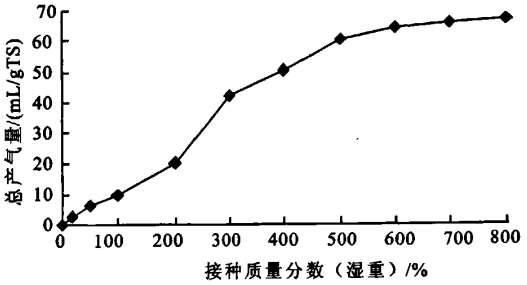

图3 不同接种量对产气量的影响

Fig. 3 Effect of inoculation on biogas production rate

文献[3]表明,以秸秆为原料时,接种物的质量应为秸秆质量的1.5倍以上。由图3可以看出,接种量(湿量)达600%前(此时秸秆和接种污泥干物质质量比为1∶1.3),产气量随着接种量的增大而升高特别明显,当达到700%的接种量(湿量)时(此时秸秆和接种污泥干物质质量比为1∶1.5),产气量达到64.21 mL/(g干物质),原料发酵后VS利用率达20.1%,CF降解率为19.1%。此后继续加大接种量,产气量增加幅度很低。在实际大规模生产中,接种量不可能无限增大,所以选用干物质质量比1∶1.3~1∶1.5的接种量比较合适。

2.4 接种污泥含水量对秸秆产气的影响

相同长度的秸秆经氨水处理后,以干物质质量比1∶1.5的接种量,不同的加水量稀释接种物污泥,在35 ℃下进行厌氧发酵,结果见图4。

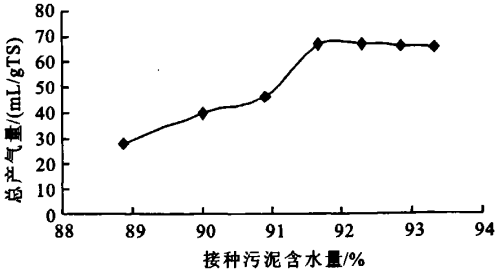

图4 接种污泥含水量对秸秆产气的影响

Fig. 4 Effect of sludge humidity on biogas production rate

接种污泥含水量太低或太高,对产生沼气都不利。因为含水量太少,不利于沼气细菌的活动,发酵原料不易分解,使沼气发酵受到阻碍,产气慢而

万方数据

少；含水量太多，有机物含量相对减少，会降低单位容积的沼气产量，不利于沼气池的充分利用[4]，所以选择接种污泥合适的含水量比较重要。由图 4 可以看出，接种污泥含水量为 91.7%时，产气量最大，达 67.01 mL/(g 干物质)，原料发酵后 VS 利用率达 21.4%，CF 降解率为 20.0%，所以调节接种污泥含水量为 91.7%。

2.5　反应温度对秸秆产气的影响

对不同的发酵温度，沼气发酵有其相适应的菌群，一般分为：常温发酵（自然温度），中温发酵（30～35 ℃）和高温发酵（50～60 ℃）[16]。8 cm 秸秆在相同的预处理方法、接种量和加水量的情况下，分别在这 3 种温度下反应，结果见图 5。

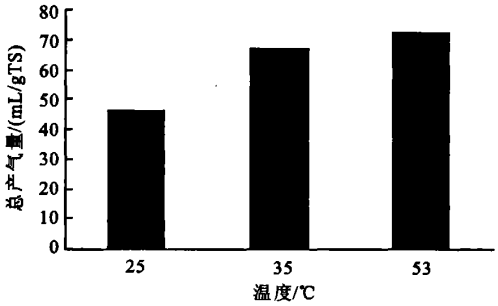

图 5　不同反应温度对秸秆产气的影响

ig. 5　Effect of temperature on the biogas production rate

图 5 中，高温发酵比中温发酵每克产气量仅高 5 mL，中高温发酵的每克产气量比常温发酵的明显增多，约高 20～30 mL。沼气发酵微生物在 8～65 ℃范围内，温度越高，产气速度越快，但不是线性关系。40～50 ℃是沼气微生物高温菌和中温菌活动的过渡区间，它们在这个温度范围内都不太适应，因而此时产气速度会下降。当温度增高到 53～55 ℃时，沼气微生物中的高温菌活跃，产沼气的速度最快[4]。由图 5 可见，高温和中温发酵沼气产量远高于常温发酵，而高温发酵每克干物质沼气产量为 72.16 mL，只比中温发酵的每克干物质沼气产量高 5 mL，并且采用高温消化设备比较复杂，需要消耗较多的能量用于加温和保温，投入产出比较低，当应用于实际中处理量很大时，往往不宜采用。常温发酵时，在发酵过程中基本不进行温度控制，发酵温度随自然温度有规律地进行变化，产气率低，尤其是冬季由于温度过低而影响产气或停止运行。中温发酵处理原料效率高，处理时间短，产气量高，消耗的能量少，所以选用中温发酵比较合适。

2.6　添加氮源对秸秆产气的影响

沼气发酵原料的碳氮比是根据微生物所需要的营养物质而定的。碳元素为沼气微生物的生命活动提供能源，又是形成甲烷的主要物质；氮元素是构成沼气微生物细胞的主要物质。微生物对碳素和氮素的需求量有一定的比例。如果沼气发酵原料中 C/N 过高，发酵就不易启动，而且产气效果不好[4]。农作物秸秆碳素含量较高，但是由于发酵的水分含量较少，太多的氮易造成发酵抑制，所以添加氮源需适量。

秸秆经氨水预处理后，碳质量分数增加为 42.1%，氮质量分数增加为 0.98%，C/N 为 43。添加不同量的尿素发酵产气，结果见图 6。

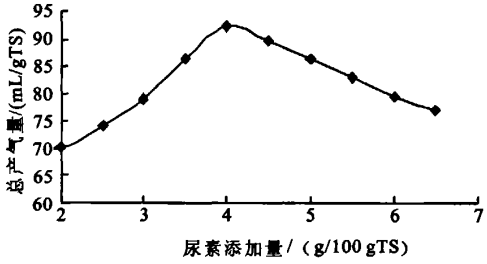

图 6　尿素添加量对产气量的影响

Fig. 6　Effect of urea concentration on the biogas production rate

尿素添加量为所用秸秆质量的 4%时，C/N 达到 15，产气量最高，每克秸秆产气量高达 92.33 mL，比不添加尿素调节 C/N 时的产气量提高了 38%，原料发酵后 VS 利用率达 29.0%，CF 降解率为 27.5%。

2.7　每克秸秆累积产气量与消化时间的关系

秸秆用质量分数 10%的氨水以 1∶10 的质量体积比浸泡 24 h，洗涤后干燥，接种量为秸秆∶污泥＝1∶1.5（干物质质量比），以含水量 91.7%的厌氧污泥做接种物，加入秸秆质量 4%的尿素，在 35 ℃下发酵 7 d 后即可达到总产气量的 90%以上，见图 7。产气高峰是在第 2～4 天，每天每克秸秆产气量达 13 mL 以上，产气量最高的是第 3 天，每克秸秆产气量将近 20 mL。第 8 天开始每克秸秆产气量不到 3 mL。

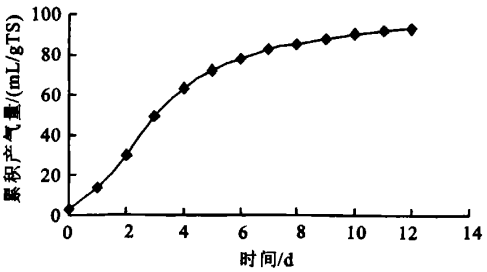

图 7　每克秸秆累积产气量与消化时间的关系

Fig. 7　The relationships between cumulative biogas production and digestion time

万方数据

3 结 语

1) 氨水处理后的秸秆中所含对发酵不利的乙酰基被除去，VS利用率提高至17.9 %，纤维素降解率提高至16.6%，产气量达55.88 mL/(g干物质)，优于酸、碱处理的方法。

2) 秸秆粉碎至2～10 cm，接种量为1∶1.5，接种污泥含水量为91.7%，发酵温度为35 ℃，是最适合的秸秆厌氧发酵条件。

3) 尿素添加量为秸秆用量的4%时，原料中的C/N由原来的43降至15，产气量比不添加尿素的提高了38%，最适合沼气发酵。

4) 在最适条件下，发酵7 d后即可达到总产气量的90%以上，产气高峰时每天每克秸秆产气量达13 mL以上，最高每克秸秆产气量将近20 mL。原料发酵后VS利用率达29.04%，纤维素利用率为27.49%。

5) 采用厌氧发酵法处理农作物秸秆，具有成本低和环境效益好等特点，并产生洁净能源沼气，为人类提供一种绿色生物能源。

参考文献(References)：

[1] 阮文权，郁丹，邹华，等. 小城镇废弃物沼气生产技术进展[J]. 中国沼气，2006，24 (4)：28－31.
RUAN Wen-quan, YU Dan, ZOU Hua, et al. Development of biogas technology treating small town wastes[J]. **China Biogas**, 2006, 24 (4): 28－31. (in Chinese)

[2] 张静. 秸秆焚烧的治理现状及建议[J]. 农业装备技术，2006，32(3)：52.
ZHANG Jing. Actuality of father and advice of straw setting on fire[J]. **Agricultural Equipment & Technology**, 2006, 32 (3): 52. (in Chinese)

[3] 张全国. 沼气技术及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2005：38－54.

[4] 袁振宏，吴创之，马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京：化学工业出版社，2005：71－75.

[5] 天津轻工业学院. 工业发酵分析[M]. 北京：中国轻工业出版社，2002：23－41.

[6] Ghosh A, Bhattacharyya C B. Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw[J]. **Bioprocess Engineering**, 1999 (20): 297－302.

[7] Tae Hyun Kim, Jun Seok Kim, Changshin Sunwoo. Pretreatment of corn stover by *Aqueows ammonia* [J]. **Bioresource Technology**, 2003, 90: 39－47.

[8] Kim Sung Bae, Lee Y Y. Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment[J]. **Bioresource Technology**, 2002, 83: 165－171.

[9] Banchorndhevakul, Siriwattana. Effect of urea and urea-gamma treatments on cellulose degradation of Thai rice straw and corn stalk [J]. **Radiation Physics and Chemistry**, 2002, 64: 417－422.

[10] Durot Nathalie, Kurek Bernard. The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali [J]. **Phytochemistry**, 2003, 63(5): 617－623.

[11] Sharma Sanjeev K, Kalra Krishan L, Grewal Harmeet S. Enzymatic saccharification of pretreated sunflower stalks [J]. **Biomass and Bioenergy**, 2002, 23(3): 237－243.

[12] 宁正祥. 食品成分分析[M]. 北京：中国轻工业出版社，2001.

[13] 沈文豪，肖希和，杭建忠，等. 发酵过程中气提的动力学行为探讨[J]. 高校化学工程学报，2003，17(2)：166－172.
SHEN Wen-hao, XIAO Xi-he, HANG Jian-zhong, et al. Dynamic behavior of gas stripping in fermentation process [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**, 2003, 17(2): 166－172. (in Chinese)

[14] ZHANG Rui-hong, ZHANG Zhi-qin. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system[J]. **Bioresource Technology**, 1999, (68): 235－245.

[15] 兰吉武，陈彬. 水葫芦厌氧发酵产气规律[J]. 黑龙江科技学院学报，2004，14(1)：18－21.
LAN Ji wu, CHEN Bin. Production of biogas from water hyacinth by anaerobic digestion[J]. **Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology**, 2004, 14(1): 18－21. (in Chinese)

[16] 吴创之，马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京：化学工业出版社，2003：19－20.

(责任编辑：李春丽)

万方数据