

文章编号: 1673 1689(2011)03-0465-05

新鲜水葫芦湿式厌氧发酵实验研究

陶亮, 陈砾*, 严宗诚, 王红林, 岑承志

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广东 广州 50640)

摘要: 将新鲜水葫芦破碎成 0.3 cm 左右的颗粒与混合沼液按不同的比例接种, 配制成 3 000 g 的混合物在室温条件下进行批量厌氧发酵实验。研究其产气特性以及原料、能量利用途径等, 提出基于水葫芦为唯一底料的厌氧发酵技术。结果表明, 新鲜水葫芦厌氧发酵的产气潜力和独立发酵能力高于其他常见发酵原料, 是规模化沼气工程的理想原料。高浓度发酵可以提高产气效率, 但过程易出现酸化严重现象, 造成碳素的浪费和沼气产能潜力的降低。

关键词: 水葫芦; 厌氧发酵; 沼气; 产气潜力

中图分类号: Q 815

文献标识码: A

Experimental Study of Wet Anaerobic Fermentation by Fresh Water Hyacinth

TAO Liang, CHEN Li*, YAN Zong-cheng, WANG Hong lin, CEN Cheng-zhi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangdong Provincial Key Lab for Green Chemical Product Technology, Guangzhou 510640, Guangdong China)

Abstract: In this study, fresh hyacinth was cut up to 0.3 cm pieces and then mixed with fermentation liquor with different ratios for batch fermentation experiments (25 °C). The total weight of the mixture was 3 000 g. Biogas characteristics, raw materials, energy utilization were studied and analyzed to give the theoretical foundation of anaerobic fermentation of water hyacinth. The results indicated that the average biogas yield potential of fresh water hyacinth is higher than other common fermentation materials, so it was chose as the ideal materials for large scale biogas project. Higher concentrations of fermentation could increase the gas efficiency, but it is easy to arising acidification process which lead to waste of carbon and lower potential of biogas energy production.

Key words: water hyacinth, anaerobic fermentation, biogas, gas yield potential

近年来, 中国的沼气事业发展迅速, 许多技术处于世界领先地位。但是, 规模化工业应用尚未形成, 大中型沼气发酵工程发展缓慢, 其最主要的限制因素就是原料供应不足且没有持续性。水葫芦的 C/N 值为 15 左右, 纤维含量较秸秆等低, 是厌氧

发酵制沼气的理想原料。利用该特点, 可以为大中型沼气发酵工程提供大量稳定的发酵原料。因此, 以水葫芦作为原料进行厌氧发酵制备沼气以期化解水葫芦危害已成为科技工作者的研究热点^[1-3]。

本实验在室温条件下, 以新鲜水葫芦为原料

收稿日期: 2010-05-20

基金项目: 科技部中泰科技合作项目(18-509J)。

* 通信作者: 陈砾(1958-), 男, 广东广州人, 教授, 博士研究生导师, 主要从事绿色化学与可再生资源方面的研究。Email: celichen@scut.edu.cn

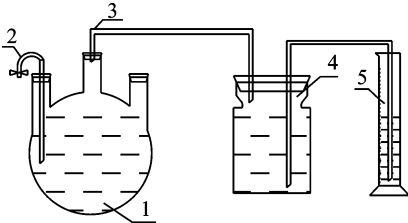
(不添加任何辅助材料), 进行批量厌氧发酵制沼气的实验研究, 从不同的发酵浓度和接种率等方面来考察新鲜水葫芦厌氧发酵制沼气系统的产气特性, 进而分析制气系统的物质转化路径与原料、能量利用途径等。以期为治理水葫芦灾害寻找新的出路和为生物质制沼气探寻新的原料两大问题提供可行的方法和一些基础数据。

1 材料与方

1.1 实验材料及设备

实验用新鲜水葫芦采自广州市郊某湖泊, 其干基主要成分分析如下: 总固形物(TS)质量分数为 7.2%, 干物质含挥发性固形物(VS)质量分数为 81.26%, 粗纤维质量分数为 13.5%, 蛋白质质量分数为 14.1%, 脂肪质量分数为 2.1%, 碳氮质量比为 13.7。

接种物: 本实验室自行驯化的接种母液, 含水率 97%, VS 质量分数 47.4%, pH 值 7.86; 反应器: 自制 4L 密封水压式厌氧发酵装置(见图 1); pH-S-25 酸度计: 上海虹益仪表有限公司生产; GC950 气相色谱仪: 上海海欣色谱仪器有限公司生产。



1. 发酵罐; 2. 料液采样软管; 3. 导气管; 4. 集气瓶; 5. 量筒
图 1 发酵系统装置图

Fig. 1 Schematic diagram of biogas fermentation system

1.2 实验方法

测定指标及测定方法: 用排饱和食盐水法收集沼气并测定沼气日产量; 沼气内各物质成分以及含量用气相色谱进行检测, 检测条件: 热导检测器(TCD); TDX-01 色谱柱; 载气: Ar (99.999% vol, 广州市卓正气体有限公司生产); , 载气体积流量:

30 mL/min; 电流: 80 mA; 柱炉温度: 40 ℃; 热导温度: 80 ℃; 定量方法: 校正归一化法。发酵实验在室温下进行, 平均反应温度为 29.4 ℃; 采用一次性进料连续发酵方式, 将新鲜水葫芦全株去除坏死部分, 切碎成 0.3 cm 左右的颗粒混合均匀, 按照表 1 配料进行发酵实验, 每日记录、监测气体成分和发酵液反应物状态。

表 1 厌氧发酵系统的进料比

Tab. 1 Ratio of the feed of anaerobic fermentation system

实验号	鲜样进料质量分数(%)	原料量/g	接种液/g	总发酵量/g
1	0	0	3 000	3 000
2	10	300	2 700	3 000
3	20	600	2 400	3 000
4	30	900	2 100	3 000
5	40	1200	1 800	3 000

2 结果与讨论

2.1 水葫芦厌氧发酵产酸阶段分析

根据 M. P. Bryant 1979 年提出的沼气发酵三阶段理论: 整个发酵过程分为水解阶段、酸化阶段和产甲烷阶段, 即: 原料被水解成羧酸、醇等大分子有机物后经产氢产乙酸菌作用生成乙酸、二氧化碳以及少量氢气, 最后由各类甲烷菌在严格厌氧的环境下生成甲烷^[1]。

由水葫芦成分分析可知, 其粗纤维质量分数为 13.5%, 蛋白质质量分数为 14.1%, 纤维和蛋白质是水葫芦厌氧发酵系统中的主要发酵底物。纤维和蛋白质的分解路径如图 2 所示:

水葫芦中的主要底物(纤维和蛋白质)在兼性厌氧的水解性细菌和发酵性细菌的作用下水解成小分子有机物, 再由产氢产乙酸菌将其分解生成乙酸、二氧化碳、铵盐以及少量氢气。在此阶段系统会生成和累积大量的有机酸, 致使发酵系统的 pH 值迅速降低, 图 3 显示的是发酵料液的 pH 值随时

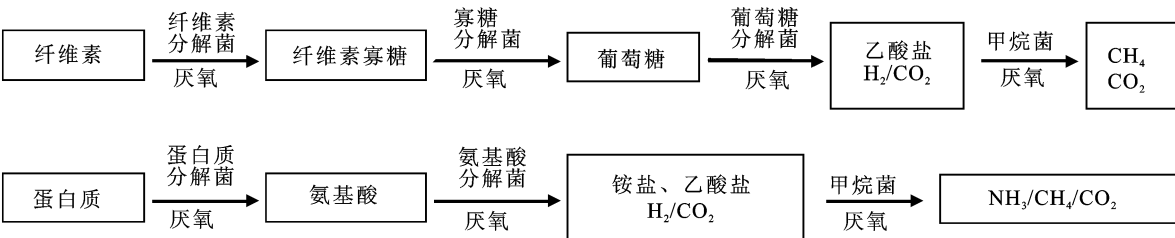


图 2 纤维和蛋白质的分解路径示意图

Fig. 2 Schematic diagram decomposition path fiber and protein

间的变化。从图中可以看出, 各浓度发酵液的 pH 值都经历了一个急剧下降的过程。在产酸阶段, 发酵浓度越高, 发酵料液的 pH 值下降幅度越大, 发酵料液的 pH 值达到稳定所需要的时间也越长。水葫芦产酸阶段发生的主要反应见式 (1) ~ (3) ^[1, 3]。

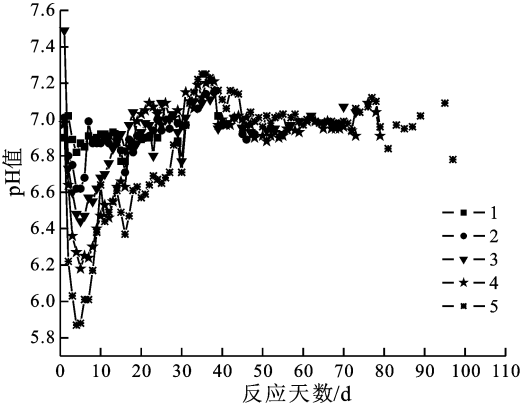
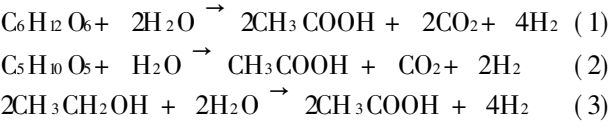


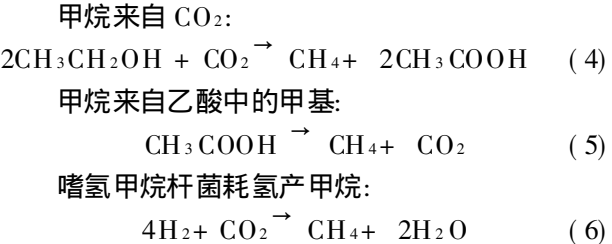
图 3 发酵液 pH 值变化图

Fig. 3 Time course of pH in fermentation liquor

2 2 水葫芦厌氧发酵产甲烷阶段分析

各发酵液浓度接种的第 2 d 陆续开始产气, 3d 后迅速上升, 所产沼气中甲烷的浓度变化如图 4 所示。发酵进行 72 h 之后, 2、3、4 号发酵的沼气均在点火之后可以独立燃烧, 火焰颜色为纯淡蓝色, 燃烧状态良好, 甲烷的体积浓度达到 60%; 5 号发酵液产生的沼气可独立燃烧的时间较 2、3、4 号滞后 2 d。可独立燃烧后沼气中的甲烷浓度与以鸡粪 (65% ~ 70%) ^[4]、猪粪 (60% ~ 70%) ^[5] 为原料厌氧发酵沼气中的甲烷浓度相当。

沼气中的甲烷来自于产甲烷菌的代谢活动。甲烷菌分解代谢的主要反应如式 (4) ~ (6):



产甲烷菌的生长繁殖需要绝对的厌氧条件, 发酵开始时系统中所含的氧气被好氧菌和兼性厌氧菌消耗完毕之后产甲烷菌才可以正常活动, 消耗小分子有机酸产生甲烷并逐渐与酸化细菌达到平衡^[6]。由图 4 可以看出, 各发酵液浓度所产沼气甲烷的浓度先急剧上升至一个峰值, 然后稍微下降至一个低谷, 再平缓上升达到 70% 左右的水平后保持稳定直

至停止产气。这与甲烷菌的生命活动直接相关。

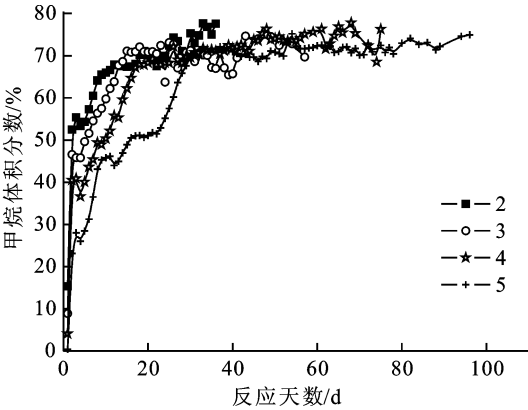


图 4 发酵液甲烷变化图

Fig. 4 Time course of methane concentration

对比图 3 和图 4 可以看出, 各发酵料液的 pH 值和沼气中的甲烷浓度达到稳定的时间基本一致。在发酵过程中, 发酵浓度同时对发酵料液的 pH 值和沼气中的甲烷浓度产生影响。高发酵浓度会导致产酸阶段的强化与延长, 系统累积大量有机酸得不到及时有效的转化, 酸化细菌代谢产酸的同时会生成大量 CO₂, 酸化与甲烷化平衡缓慢, 系统中的产甲烷菌来不及将 CO₂ 转化为甲烷, 从而导致甲烷产量的降低, 并造成碳素的浪费。因此, 合适的原料配比, 还有待进一步的实验测试。

另外, 从图 3 可以看出 5 号发酵料液的 pH 值最低达到 5.86; 对应图 4 中甲烷含量也处于低谷。实验发现, 当发酵料液 pH 值低于 6 时, 所获沼气无法独立燃烧。5 号发酵液的 pH 值过低, 使产甲烷菌活性受到抑制, 酸化和甲烷化平衡缓慢, 导致沼气中甲烷浓度升高过慢, 沼气独立燃烧的时间较 2、3、4 号延迟, 对于如何克服水葫芦厌氧发酵过程中的酸化严重问题, 还需要进一步的研究。

2 3 水葫芦厌氧发酵过程原料转化分析

沼气发酵是微生物在厌氧环境下利用发酵原料进行物质代谢和能量转换的过程。进料时发酵系统混有氧气, 待好氧菌和兼性厌氧菌 (如水解菌、产酸菌等) 逐渐将氧气消耗之后, 专性厌氧菌 (如产甲烷菌等) 才能够正常生长繁殖并利用原料中的有机物进行产甲烷反应^[6], 本实验沼气的累积产量变化与日产量变化如图 5、6 所示。

从图 5 中可以看出, 在发酵温度和接种物相同的情况下, 沼气日产量与原料配比量成正比; 各发酵浓度的累积产气曲线具有相同的增高趋势, 且在出现拐点之前具有近似相同的变化率, 随着原料的减少, 各发酵浓度相继出现拐点, 曲线斜率逐渐降低直至为零, 拐点前的累积产气量占总产气量的

85% 左右;各浓度反应均在 40 d 后进入低值区,而累积产气量也基本达到最大值,并长时间趋于平缓,说明发酵原料的分解、利用在前 40 d 内基本完成,若在此时及时补充原料,则可继续维持高水平产气量,这与张无敌等^[7]的研究结果一致。

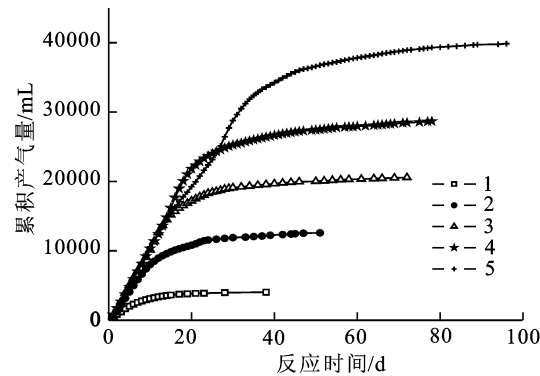


图 5 沼气累积产量变化图

Fig. 5 Variation diagram of total biogas yield

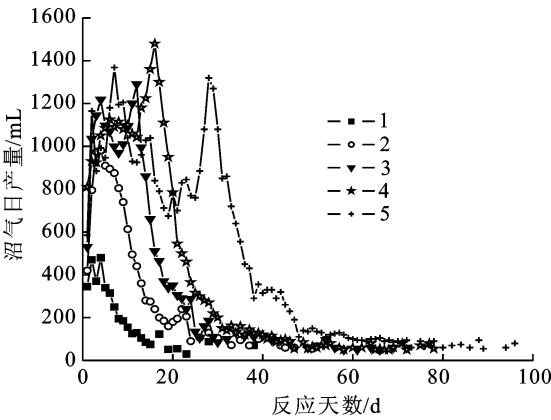


图 6 沼气日产量变化图

Fig. 6 Variation diagram of daily biogas yield

图 6 显示新鲜水葫芦厌氧发酵的产气量变化趋势呈现出“M”形走态,尤以 4、5 号发酵浓度表现最为明显。这符合 M P Bryant 的厌氧发酵理论。发酵过程进行到 30 d 以后,各反应浓度的沼气产量都急速下降并长期维持在较低的产气水平。这对工业化或产业化的实际水葫芦沼气运行系统的指导意义较大,可据此适时的添加原料,保持沼气产

量始终维持于较高水平。

2.4 水葫芦厌氧发酵过程的能量分析

产甲烷菌具有利用 CO₂ 氧化 H₂ 而获得能量的能力,所取得的能量供 CO₂ 同化为细胞物质的需要;另一方面,甲基化中间产物最后一步被激活还原为 CH₄,也需要有 ATP 加以促进。在乙酸的裂解脱羧反应中,每裂解 1 个分子的乙酸需要提供 81.6 kJ 能量^[8]。这说明产甲烷菌在产甲烷过程中同样需要 ATP 以激活甲基和还原生成 CH₄。

产甲烷菌以 H₂/CO₂、乙酸或甲酸、甲醇为底物形成 CH₄时放出有效自由能(见表 2)。在标准条件下,CO₂由 H₂ 还原为 CH₄的自由能变化是 137 kJ/mol,但产甲烷菌通常生长于 H₂ 浓度为 1 mmol/L 下,因此按照这种计算,自由能变化从标准条件下的 137 kJ/mol 形成的 CH₄降低到生理学条件下的 62.8 kJ/mol,这就表明在 CO₂还原到 CH₄期间形成的 ATP 不会超 1 个^[1]。但是,实验证明,乙酸转化为 CH₄这一过程中所产生的能量能够为微生物提供充足的能源,新鲜水葫芦单独作为发酵底物的发酵反应进行顺利,产气正常,无需提供额外能源。

表 3 为新鲜水葫芦厌氧发酵制沼气潜力的各项指标统计数据,从表中可以看出新鲜水葫芦厌氧发酵的平均产沼气潜力为 412 mL/gTS;较秸秆(平均室温 25.9℃时,产气潜力 260 mL/gTS)、羊粪(平均室温 22.9℃时,产气潜力 214 mL/gTS)、猪粪(20℃时,产气潜力 250 mL/gTS)、牛粪(20℃时,产气潜力 180 mL/gTS)和马粪(20℃时,产气潜力 200 mL/gTS)^[8-10] 都高。

对新鲜水葫芦厌氧发酵制沼气的产能潜力进行分析,结果如表 4 所示:

研究显示,随着发酵浓度的增加,沼气中的甲烷浓度、水葫芦厌氧发酵产甲烷和产能潜力都呈下降趋势,其主要原因是由于发酵浓度增高时,产酸阶段延长,生成较多的有机酸抑制了产甲烷菌的活动和繁殖,产酸菌旺盛的新陈代谢活动所产生的 CO₂ 来不及被转化为甲烷而使沼气中的甲烷浓度降低。所以过高的发酵浓度造成的直接后果是:原料的热能产出率大大降低,同时造成碳素的浪费。

表 2 甲烷生产过程中的能量释放^[1]

Tab. 2 Energy release of methane producing process^[1]

反应式	$\Delta G_0'$ (kJ/mol)
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135
$4\text{HCOO}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-145.3
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 319.9$ $9\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-31.0

表 3 水葫芦产气潜力

Tab.3 Potential biogas yield of water hyacinth

实验号	总累积产气量/ mL	原料累积产气潜力/mL	每 g 原料产气潜力/ mL	每 gTS 产气潜力/ mL	每 gVS 产气潜力/ mL	平均净沼气产量/(mL/ d)
1	4 043	—	—	—	—	106
2	12 587	8 948	29. 8	414. 3	509. 8	176
3	20 566	17 332	29	401	493. 8	241
4	28 677	25 847	28. 7	398. 9	490. 9	331
5	39 857	37 431	31. 2	433. 2	533. 1	390

表 4 水葫芦产能潜力

Tab.4 Potential energy yield of water hyacinth

实验号	沼气平均甲烷体积分数/ %	每 g 原料产能潜力 (kJ/ g)	每 gTS 产能潜力 (kJ/ gTS)	标准煤当量比
2	60.93	0.793 017	11.014 13	0.375 832
3	58.98	0.702 5	9.756 939	0.332 933
4	56.57	0.656 281	9.115 016	0.311 029
5	53.5	0.666 273	9.253 794	0.315 764

注: 标准煤热量: 29 306 J/g

3 结 语

1) 新鲜水葫芦厌氧发酵的产沼气潜力约为每

参考文献(References):

[1] 马溪平. 厌氧微生物学与污水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[2] 陈彬, 赵由才, 曹伟华, 等. 水葫芦厌氧发酵工程化应用研究 [J]. 环境污染与防治, 2007, 29(6): 455– 458.
Chen Bin, Zhao Youcai, Cao Weihua, et al. Research and application of anaerobic fermentation of water hyacinth [J]. **Environmental Pollution & Control**, 2007, 29(6): 455– 458. (in Chinese)

[3] Cheng J. Cogeneration of H₂ and CH₄ from water hyacinth by two step anaerobic fermentation [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2009, 07: 012– 017.

[4] 郭欧燕, 李轶冰, 白洁瑞, 等. 温度对鸡粪与秸秆混合原料厌氧发酵产气特性的影响 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2009, 06: 137– 144.
GUO Our yan, LI Yi bing, BAI Jie rui, et al. Effect of temperature on gasification characteristics of mixture of chicken feces and crop residue [J]. **Journal of Northwest A & F University: Natural Science Edition**, 2009, 06: 137– 144. (in Chinese)

[5] 刘荣厚, 郝元元, 武丽娟. 温度条件对猪粪厌氧发酵沼气产气特性的影响 [J]. 可再生能源, 2006, 5: 32– 35.
LIU Rong hou, HAO Yuan yuan, WU Li juan. Effect of temperature on biogas yield and property during anaerobic fermentation process of pig dung [J]. **Renewable Energy**, 2006, 5: 32– 35. (in Chinese)

[6] Carina C Gunnarsson, Cecilia Mattsson Petersen. Water hyacinths as a resource in agriculture and energy production: A literature review [J]. **Waste Management**, 2007, 27: 117– 129.

[7] 查国君, 张无敌, 尹芳, 等. 滇池水葫芦固液分离后的沼气发酵研究 [J]. 中国野生植物资源, 2008, 27(1): 36– 38.
Zha Guojun Zhang Wudi Yin Fang et al. Separating solid and liquid of dianchi's Eichhornia crassipes for biogas generation [J]. **CHINESE WILD PLANT RESOURCES**, 2008, 27(1): 36– 38. (in Chinese)

[8] 郝鲜俊, 洪坚平, 高文俊. 产甲烷菌的研究进展 [J]. 贵州农业科学, 2007, 35(1): 111– 115.
HAO Xian jun, HONG Jian ping, GAO Wen jun. research advances in methanotrops [J]. **Guizhou Agricultural Sciences**, 2007, 35(1): 111– 115. (in Chinese)

[9] 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– 67.
NAN Yan yan, ZOU Hua, YAN Qun et al. Elemental study on the biogas anaerobic fermentation with crops straw [J]. **Journa of Food Science and Biotechnology**, 2007, 26(6): 64– 67. (in Chinese)

[10] 路娟娟, 张无敌, 刘士清, 等. 羊粪沼气发酵产气潜力的试验研究 [J]. 可再生能源, 2006, 5: 29– 31.
LU Juan juan, ZHANG Wu di, LIU Shi qing et al. Potential research of biogas fermentation with goat dung [J]. **Renewable Energy**, 2006, 5: 29– 31. (in Chinese)

克 TS 产 412 mL; 产能潜力约为每克 TS9.8 kJ; 折算成标准煤当量比为 0.33 g; 远高于其他常见发酵原料;

2) 甲烷菌与酸化细菌的平衡点控制尤为重要。高发酵浓度可以提高产气效率, 但会造成碳素的浪费和沼气中平均甲烷浓度的下降, 降低沼气的产能潜力, 并会使平衡缓慢甚至失衡, 产气失败。

3) 在相同反应温度以及接种物的情况下, 发酵浓度对发酵系统中的微生物降解原料的能力无影响, 即发酵浓度对原料的降解率无影响。