

堆沤预处理对玉米秸秆厌氧发酵产气性能及模型

白晓凤, 李子富*, 王晓希, 尹福斌, 程世昆

(北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了促进玉米秸秆的降解,同时使产气高峰提前以达到提高产气速率的目的,对玉米秸秆的预处理方式进行了分析。所采用的方法为堆沤处理,分为加水堆沤和加沼液堆沤两组试验,堆沤时间设为2、4、6、8 d四个不同数值。结果显示,堆沤后各组产气高峰大都有所提前,但峰值产气量并未发生明显变化,甚至稍有降低,可能是玉米秸秆中部分有机物质在堆沤时被消耗所致。作者对发酵时间和产气量进行了模型拟合,拟合效果较好。

关键词: 堆沤处理;厌氧发酵;沼液;玉米秸秆

中图分类号: S 216.4 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2014)02—0151—06

Biogas Production and Model for Anaerobic Fermentation of Corn Straws by Composting Treatment

BAI Xiao-feng, LI Zi-fu*, WANG Xiao-xi, YIN Fu-bin, CHENG Shi-kun

(Civil & Environmental Engineering School; University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To achieve better production and shorten the whole process, pretreatment of corn stalk was investigated. Corn stalk was composted separately with 2 kinds of liquid (water, digested effluent). The composting time was set at 2d, 4d, 6d and 8d. Data showed that the degradation rate of fiber ranged from 3.0% ~18.5% after composting, and the maximum daily biogas production appears earlier. At the same time, biogas production does not change obviously. The longer the composting time lasts, the better the effect has. Treating effect of corn stalk with water is lower than that with digested effluent. The fermentation time and gas production have a good fitting effect of model.

Keywords: composting treatment, anaerobic fermentation, biogas, corn stalk

我国每年产生大量的农作物秸秆^[1],将这些秸秆用于厌氧发酵产沼气不仅减少了田间焚烧造成

的污染,还能产出清洁能源沼液^[2],这不仅能够改善我国的能源结构,还能改善农村生态环境。但是由

收稿日期: 2013-06-13

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2013DFG92620);中央高校基本科研业务费项目(2302013FRF-MP-13-001B, 2302012FRF-MP-12-001B)。

作者简介: 白晓凤(1987—),女,河北石家庄人,环境工程专业博士研究生。E-mail: huanjing060546@163.com

* 通信作者: 李子富(1964—),男,安徽蚌埠人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事生态卫生设施排水工程、水污染控制技术、生物质和沼气能源技术等方面的研究。E-mail: zifulee@aliyun.com

于秸秆等纤维类生物质表面具有蜡质层^[3],对微生物的降解具有一定的抑制作用,所以在厌氧发酵产沼气的过程中,首先要将玉米秸秆中所含的高分子聚合物水解成小分子有机物,才能便于微生物的降解^[4-6]。因此,在沼气工程中对其进行有效的预处理是十分必要的。

目前,秸秆的预处理方法主要分为物理、化学、生物三大类^[7]。在实际生产中,物理方法耗能较高,化学方法容易造成环境污染,且处理后残留化学物质还可能对后续发酵产生毒害作用,因此,能耗低、不会产生污染的生物方法是相对来说较为理想的预处理技术^[8]。堆沤是十分方便、可行的生物预处理方式。研究显示^[9],通过堆沤,不但能有效降低秸秆中纤维素和木质素的含量、加快沼气产气效率,还能促使厌氧发酵温度的提高并富集菌种。但是,堆沤时间过长也会导致能量和有机物质的损失,因此对堆沤时间需要加以控制。

我国农家堆沤技术已有较长的发展历史,只是缺乏适合于工程应用的系统性研究^[10]。因此,作者在参考前人研究^[9-13]的基础上,以降低秸秆中粗纤维的含量、促进厌氧发酵产气速率为目标,分别采用水和鸡粪沼液对玉米秸秆进行堆沤处理,同时用未经预处理的玉米秸秆作为参照,通过对日产气量、累计产气量、系统 pH 值变化、甲烷含量以及粗纤维含量的测定,对比不同堆沤方式的效果。

1 材料与方法

1.1 实验材料

试验原料为德青源生态农场的鸡粪沼液和玉米秸秆。经测定,鸡粪沼液 TS 为 16.26 g/L,VS 为 10.89 g/L,含 C 量为 4.00 g/L,含 N 量为 3.14 g/L,pH 为 7.15;玉米秸秆 TS 为 92.27%,VS 为 88.14%,含 C 量为 35.84%,含 N 量为 0.37%,粗纤维含量 57.9%。在本试验中,由于沼液中含有丰富的、足量的微生物,因此不采用其它接种物。

原料预处理:先将玉米秸秆进行简单切分,再利用粉碎机粉碎成粉末状,装包备用。鸡粪沼液为德青源生态农场沼气发酵产物,试验所取沼液已经固液分离,无需预处理。

1.2 试验装置

在本试验的实际操作中,采用 1 L 的广口瓶作为反应器,广口瓶以橡胶塞封口,橡胶塞上分别设

出气孔和取样孔,以便在发酵过程中能够随时取样并测定相关参数。利用恒温水浴锅使温度保持在 (37 ± 1) °C 的条件下进行厌氧发酵,采用排饱和食盐水的方法收集气体,集气量筒量程为 1 000 mL。

1.3 试验方法

1.3.1 水堆沤试验 准确称量 4 份经过粉碎机粉碎的玉米秸秆 40 g,置于编号为 1、2、3、4 的 1 L 广口瓶中,然后分别将 60 mL 自来水均匀地洒到玉米秸秆上,并适度搅拌,配置成相对湿度为 60% 左右的堆沤物料。1、2、3、4 组的堆沤时间分别为 2、4、6、8 d。堆沤结束后每组各取一半堆沤秸秆,加入 500 mL 鸡粪沼液进行序批式厌氧发酵试验。

1.3.2 沼液堆沤试验 参照水堆沤试验,堆沤时用等量的鸡粪沼液取代自来水,其他步骤相同。

1.3.3 对照试验 取 500 mL 鸡粪沼液进行厌氧发酵,记录其试验过程中的产气量和产甲烷含量,以此作为对照试验。试验过程的 32 d 中,该组(仅有鸡粪沼液)产气量极少,而且产气时间也很短,在厌氧消化 2 d 后就不再产气,日产气量分别为 15、10 mL,累计 25 mL,基本可忽略不计,所以其他试验组不再考虑鸡粪沼液本身的产气量。

1.4 测定项目及方法

总固体含量(TS)、挥发性固体(VS)^[14]:质量法;总碳^[14]: $K_2Cr_2O_7$ —外热源法;总氮^[14]:凯氏定氮法;气体成分:武汉四方光电科技有限公司红外沼气分析仪(Gasboard-3200P);pH 值:精密 pH 试纸;产气量:排饱和食盐水法测定。

2 结果与分析

2.1 水堆沤试验

2.1.1 各试验组日产气量分析 试验记录了各加水堆沤预处理试验组的日产气量。加水堆沤预处理各试验组日产气量变化见图 1。各试验组都出现了明显的产气高峰,且较长时间内能保持较高的产气能力。这 4 种物料浓度的厌氧消化启动时间都很短,试验一开始就产气,随着时间推移逐渐进入各自的产气高峰期,20 d 之后各组产气量都很低。其中,水堆沤 2 d 的试验组日产气量变化曲线与未预处理对照组类似,产气过程无明显差别。此后随着堆沤的时间继续增加,产气高峰到来的时间也不断提前。水堆沤 4、6、8 d 的试验组产气高峰分别提前了 1、2、3 d。未处理与水堆沤 2、4、6、8 d 的五组试验

的峰值产气量分别为 695、695、730、705、740 mL,差别不大。可见,堆沤有利于厌氧发酵较快地达到产气高峰,但是对提高每日产气量没有明显效果。

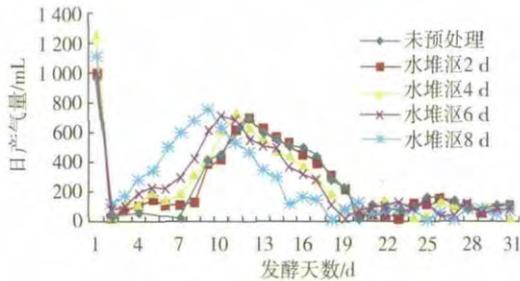


图 1 加水堆沤预处理各试验组日产气量

Fig. 1 Daily biogas production of water composting with different time

2.1.2 各试验组累计产气量分析 将各试验组的日产气量累加起来,就得到了相应组的累积产气量。从图 2 可以看出,整个发酵过程中,各试验组都显示出了初期产气较缓、中期产气激增、后期产气增势减小直至趋于平缓的累计产气规律。发酵 32 d 的最终累计产气量分别为 7 900、7 820、8 060、8 015、7 920 mL,区别不大,可见用水堆沤玉米秸秆并不能提高厌氧发酵的总产气量。但是,各组的产气累积速率却有较大不同。以各组达到最终产气量的 80%(约 6 500 mL)为例,未经预处理及水堆沤 2 d 的试验组均需要 19 d,经水堆沤 4 d 和 6 d 的试验组需要 16 d,而经水堆沤 8 d 的试验组只需要 14

d。从产气量达到总产气量 80%所需时间考虑,最佳水堆沤时间为 8 d。可见,用水堆沤玉米秸秆超过 2 d 时,均能在一定程度上提高厌氧发酵的产气速率,且堆沤时间越长,效果越明显(8 d 范围内)。但从 32 d 的产气总量考虑,水堆沤时间超过 6 d 后,前期产气速率加快,但总产气量有所下降。

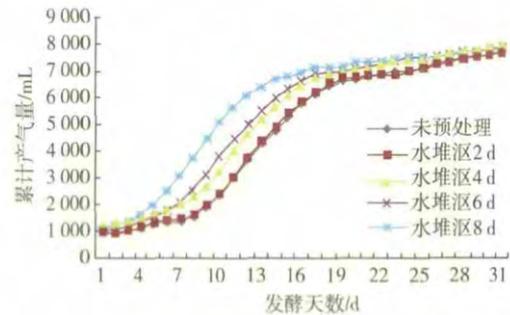


图 2 水堆沤预处理各试验组累计产气量

Fig. 2 Cumulative biogas production of water composting with different time

2.1.3 各试验组料液 pH 分析 每天用玻璃棒从取样口蘸取少量发酵料液,用精密 pH 试纸测其 pH 值,发现各发酵瓶均没有发生酸化现象,无需人工进行调节。

2.1.4 各试验组产气中甲烷体积分数分析 试验过程中测定了各试验组产气中的甲烷含量。从表 1 中可以看出,未经预处理与经过不同时间水堆沤的各发酵瓶产气中的甲烷含量无明显差异,且变化规律基本相同。

表 1 水堆沤处理各发酵瓶产气中甲烷体积分数

Table 1 Methane content of biogas during anaerobic digestion after water composting

组别	未处理	水堆沤 2 d	水堆沤 4 d	水堆沤 6 d	水堆沤 8 d
第 1 天	1.5	1.2	1.7	1.3	0.9
第 2~8 天	20~42	19.8~40.5	20.6~38.6	20.5~40.4	17.4~32.8
第 9~16 天	47.6~62.5	42.3~59.5	41.5~59.8	46.3~63.2	39.8~58.6
第 17~24 天	67~71.3	57~68.7	61.6~72.5	60.9~70.3	59.9~67.3
第 25~32 天	62~65.1	56.8~62.4	61.4~65.9	63.5~68.5	60.8~64.7

2.2 沼液堆沤试验

2.2.1 各试验组日产气量分析 试验过程中记录了各沼液堆沤预处理试验组的日产气量。从图 3 可以看出,各试验组都有明显产气高峰的出现,且较长时间内能保持较高的产气能力。这四种物料浓度下的厌氧消化启动时间都很短,试验一开始就产气,随着时间推移逐渐进入各自的产气高峰期。与

未预处理的对照组相比,经过沼液堆沤处理 2、4、6、8 d 的试验组产气高峰分别提前了 1、3、4、5 d,峰值产气量分别为 630、680、620、560 mL,前三组与未经预处理时的峰值产气量 695 mL 差别不大,但沼液堆沤 8 d 的峰值产气量则偏低。可见,沼液堆沤有利于厌氧发酵较快地达到产气高峰,但是对提高每日产气量没有明显效果,堆沤时间较长(8 d)时,峰值

产气量还会降低。这可能是由于堆沤时消耗了部分营养物质所致。

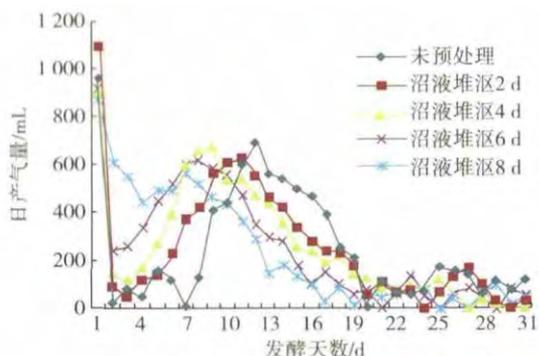


图3 沼液堆沤预处理各试验组日产气量

Fig. 3 Daily biogas production of digested effluent composting with different time

2.2.2 各试验组累计产气量分析 同样地,将各试验组的日产气量累加起来,就得到了沼液堆沤各试验组的累积产气量。从图4可以看出,整个发酵过程中,未经预处理和沼液堆沤2、4 d的试验组都显示了先平缓再激增最后增势趋于平缓的累计产气规律,而沼液堆沤6、8 d的试验组从厌氧发酵一开始累计产气量就迅速上升。发酵32 d后,各试验组最终累计产气量分别为7 900、7 860、8 055、7 840、7 410 mL。与未经处理的试验组相比,堆沤2~6 d的最终累计产气量区别不大,可见用沼液堆沤玉米秸秆并不能提高厌氧发酵的总产气量,且堆沤时间较长(8 d)时,累计产气量反而有所降低。这可能是部分有机物在堆沤时被降解的原因。从累计产气量来看,最佳沼液堆沤时间为4 d。从积累产气速率的角度观察,经过沼液堆沤预处理的各组累计产

气速度均高于未经处理的试验组;以各组达到最终产气量的80%(约6 500 mL)为例,未经预处理的试验组均需要19 d,经水堆沤2、4、6 d的试验组需要17、16、15 d,而经水堆沤8 d的试验组达到最终产气量的80%(约6 000 mL)只需要12 d,达到6 500 mL也只需要16 d。可见,用沼液堆沤玉米秸秆时,均能在一定程度上提高厌氧发酵的产气速率,且8 d范围内堆沤时间越长,效果越明显。从累计产气量达到最终产气量80%(6 500 mL)所需的时间来看,沼液的最佳堆沤时间为4 d或8 d。

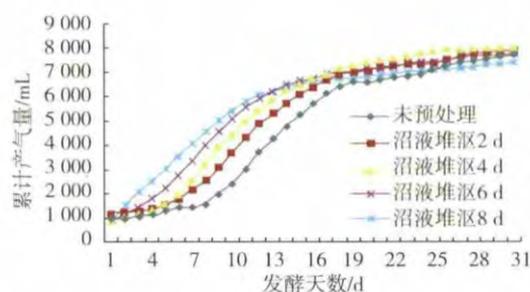


图4 沼液堆沤预处理各试验组累计产气量

Fig. 4 Cumulative biogas production of digested effluent composting with different time

2.2.3 各试验组料液 pH 分析 每天从取样口用玻璃棒蘸取少量发酵料液,用精密pH试纸测其pH值,发现各发酵瓶中料液pH均稳定维持在6.9~7.2范围内,没有发生酸化现象,无需人工进行调节。

2.2.4 各发酵瓶产气中甲烷体积分数分析 试验过程中测定了各试验组产气中的甲烷体积分数。从表2可以看出,各发酵瓶产气中的甲烷体积分数无明显差异,并且变化规律基本相同。

表2 沼液堆沤处理各发酵瓶产气中甲烷体积分数

Table 2 Methane content of biogas during anaerobic digestion after digested effluent composting

组别	未处理	水堆沤 2 d	水堆沤 4 d	水堆沤 6 d	水堆沤 8 d
第 1 天	1.5	0.7	0.2	0.4	1.5
第 2~8 天	20~42	16.9~38.5	10.6~36.7	17.5~39.2	15.9~41.6
第 9~16 天	47.6~62.5	33.5~57.2	34.5~52.3	46.3~56.2	39.8~59.8
第 17~24 天	67~71.3	57~68.7	51.6~68.0	50.3~69.2	52.9~71.4
第 25~32 天	62~65.1	52.4~61.8	56.1~59.5	51.4~59.5	53.8~58.5

2.3 发酵产气模型拟合

一些研究者已经研究过有关生物质产甲烷的动力学方程,认为生物质产甲烷过程遵循一级反应

[15-16]。但本试验实际发酵反应与其拟合效果不太理想。故作者根据累计产气量与时间的关系进行了拟合研究,拟合结果见表3。从表3可以看出,各发酵

组的累计产气量与时间的五次多项式回归分析拟合度均较高, R^2 都大于0.99。这说明发酵的累计产气模型可以用如下方程表示:

$$V=At^5+Bt^4+Ct^3+Dt^2+Et+Gt+H$$

式中, V 为产沼气量(mL); t 为产气时间(d); A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 H 、 G 为多项式参数。

表3 各发酵组累计产气量与时间拟合表
Table 3 Cumulative gas production and fermentation time fit table of each group

发酵组	拟合方程	R^2
未预处理	$V=0.003 5t^5-0.231 1t^4+4.357 7t^3-11.559t^2+ 94.062t+ 537.89$	0.990 3
水堆沤 2 d	$V=0.001 5t^5-0.053 9t^4-1.650 1t^3+78.738t^2-467.65t+1 648.7$	0.993 1
水堆沤 4 d	$V=-0.000 8t^5+0.134 4t^4-7.034 3t^3+138.54t^2-653.43t+2 058.4$	0.995 1
水堆沤 6 d	$V=-0.002 6t^5+0.287t^4-11.432t^3+187.49t^2-790.19t+1 887.8$	0.996 4
水堆沤 8 d	$V=-0.005 1t^5+0.476 7t^4-16.017t^3+218.43t^2-678.09t+1 705.6$	0.998 4
沼液堆沤 2 d	$V=0.000 2t^5+0.027 7t^4-2.782 8t^3+ 61.691t^2-54.518t+635.42$	0.992 5
沼液堆沤 4 d	$V=-0.001 7t^5+0.176 5t^4-6.738 1t^3+99.276t^2-86.611t+490.63$	0.996 1
沼液堆沤 6 d	$V=-0.002 4t^5+0.226 4t^4-7.488t^3+89.927t^2+110.77t+368.08$	0.997 3
沼液堆沤 8 d	$V=-0.001 6t^5+0.140 5t^4-3.915 4t^3+25.206t^2+534.11t+178.51$	0.998 6

3 结 语

1) 玉米秸秆经加水或加沼液堆沤预处理后,厌氧发酵的产气高峰都有所提前,但最大日产气量和累计产气量并未增加,相反在个别试验组中还出现了降低的现象。

2) 从累计产气量达到总产气量 80%所需时间

来看,最佳加水堆沤时间为 8 d,最佳加沼液堆沤时间为 4 d。

3) 各发酵组厌氧发酵所产沼气中甲烷体积分数与未预处理组相比并无明显变化。

4) 各发酵组的累计产气量与时间的回归分析符合五次多项式,拟合度较高, R^2 均大于 0.99。

参考文献:

[1] 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(6):64-68.
NAN Yan-yan,ZOU Hua,YAN Quan,et al. Elemental study on the biogas anaerobic fermentation with crops straw [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2007(6):64-68.(in Chinese)

[2] 周玮,董保成,齐岳. 不同处理秸秆中温厌氧发酵的产气效果[J]. 中国沼气,2010(3):22-24.
ZHOU WEI,DONG BAO -cheng,QI Yue. The gas productions of different treated straw under mesophilic and anaerobic condition[J]. **China Biogas**,2010(3):22-24.(in Chinese)

[3] 李世密,魏雅洁,张晓健,等. 秸秆类木质纤维素原料厌氧发酵产沼气的研究[J]. 可再生能源,2008(1):50-54.
LI Shi -mi,WEI Ya -jie,ZHANG Xiao -jian,et al. Research on the biogas production from lignocellulosic material [J]. **Renewable Energy Resources**,2008(1):50-54.(in Chinese)

[4] Lin Y,Wang D,Wu S,et al. Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge [J]. **Journal of Hazardous Materials**,2009,170(1):366-373.

[5] Zhu J,Wan C,Li Y. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment [J]. **Bioresource Technology**,2010,101(19):7523-7528.

[6] Jackowiak D,Bassard D,Pauss A,et al. Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production[J]. **Bioresource Technology**,2011,102:6750-6756.

[7] 焦翔翔,靳红燕,王明明. 我国秸秆沼气预处理技术的研究及应用进展[J]. 中国沼气,2011(1):29-33.
JIAO Xiang -xiang,JIN Hong -yan,WANG Ming -ming. Research progress of straw pretreatment for anaerobic fermentation

- producing biogas in China[J]. **China Biogas**, 2011(1):29-33.(in Chinese)
- [8] Weizhang Zhong,Z Z W Q. Comparison of chemical and biological pretreatment of corn straw for biogas production by anaerobic digestion[J]. **Renewable Energy**, 2011, 36: 1875-1879.
- [9] 艾平,张衍林,盛凯,等. 稻秸厌氧发酵产沼气预处理[J]. 农业工程学报, 2010(7):266-271.
AI Ping,ZHANG Yan-lin,SHENG Kai,et al. Pretreatment for biogas production by anaerobic fermentation of rice straw[J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2010(7):266-271.(in Chinese)
- [10] 牛明芬,庞小平,王昊,等. 玉米秸秆堆沤处理对厌氧发酵的影响[J]. 环境科学与技术, 2010(S1):93-96, 131.
NIU Ming-fen,PANG Xiao-ping,WANG Hao,et al. Effect of compost on biogas generation of corn straws under Anaerobic fermentation[J]. **Environmental Science & Technology**, 2010(S1):93-96, 131.(in Chinese)
- [11] 楚莉莉,李轶冰,冯永忠,等. 沼液预处理对小麦秸秆厌氧发酵产气特性的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2011(1):247-251.
CHU Li-li,LI Yi-bing,FENG Yong-zhong,et al. Effect of biogas slurry pretreatment on biogas production characteristics of anaerobic fermentation of wheat straw[J]. **Agricultural Research in the Arid Areas**, 2011(1):247-251.(in Chinese)
- [12] 杜明华. 兼性微生物秸秆腐熟剂在沼气原料发酵上的试验[J]. 科学种养, 2010(2):51-52.
DU Ming-hua. Test with facultative microorganism straw inoculants in biogas fermentation[J]. **Scientific Farming**, 2010(2):51-52.(in Chinese)
- [13] 黄泉,郝登宝,谢江波. 玉米秸秆不同预处理产沼气对比试验[J]. 农业工程技术:新能源产业, 2010(2):15-17.
HUANG Xiao,XI Deng-bao,XIE Jiang-bo. Biogas production of corn stalk with different pretreatment contrast test [J]. **Agricultural Engineering Technology: Renewable Energy Industry**, 2010(2):15-17.(in Chinese)
- [14] 中国科学院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析[M]. 北京:北京科学技术出版社,1984.
- [15] 王寿权,严群,阮文权. 蓝藻猪粪共发酵产沼气及动力学研究[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(5):108-112.
WANG Shou-quan,YAN Qun,RUAN Wen-quan. Study on the production and dynamics of methane production by co-fermentation of blue-green algae and pig manure[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27(5):108-112.(in Chinese)
- [16] 丁琨,田光亮,苏有勇,等. 烤烟秸秆厌氧发酵产沼气的动力学研究[J]. 农机化研究, 2013(2):217-220.
DING Kun,TIAN Guang-liang,SU You-yong,et al. Kinetic of biogas generation by anaerobic fermentation of tobacco straws as feed stock[J]. **Journal of Agricultural Mechanization Research**, 2013(2):217-220.(in Chinese)

科 技 信 息

智能包装可有效确保食品安全

近年来,包装业取得了巨大的变化,智能包装在包装过程中大显身手,使得全球包装业如虎添翼。

所谓智能包装就是在现有包装机械技术上更加追求简便操作的包装方式,使其可以分析以及展出产品的新颖性和包装食品的状态事实。智能包装能更好地保证包装食品的风味和质地。

智能包装包括多种用途,功能包括:防止食物腐烂,并增加其保质期;增加了食品的外观,口感,精神实质和香味;有助于反映在产品或包装环境中的任何修改;能够让消费者获取有关产品及其状态的事实;可靠性指定的包装封口。

目前,智能包装可以感受到包装袋里面食品的状况,并告知有关其安全性的数据给消费者。这样的智能包装不仅保证了食品质量的消费,而且也使零售商获取产品更好的价格。在未来,如若将智能包装运用到医药行业,那么就可以保证药品的质量,促进医药行业的发展。

为了确保食品和电子产品的安全,很多制造商都在产品包装上使用了时间和温度功能。一些专用的传感器还能在处理薄膜和标签时检测到产品是否已处于不安全的环境温度下。随着智能手机在全球范围内的普及,它们在打击假冒伪劣产品方面所起到的作用也越来越大。很多手机目前都具备了二维码处理功能,通过 iPhone 手机的照相功能,消费者可以先拍下某一个特定二维码,然后再下载下来查看相关的优惠券、产品使用说明、教育娱乐信息、食谱和其他有用的信息。

[信息来源]中国食品报. 智能包装可有效确保食品安全 [EB/OL]. (2014-1-9). <http://www.cnfood.cn/>.