

秸秆类木质纤维素原料厌氧发酵产沼气研究

李世密, 魏雅洁, 张晓健, 赵连臣, 张大雷
(辽宁省能源研究所, 辽宁 营口 115000)

摘要: 介绍了以秸秆为主要原料的好氧预处理过程及厌氧干发酵工艺的试验结果。在预处理过程中, 加入好氧降解菌种使木质纤维素降解率提高到 50%。当发酵温度为 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$, TS 含量为 20%, 秸秆与猪粪配比为 7:3 时, 原料滞留期为 40 d, 平均容积产气率为 $0.8 \sim 1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 甲烷含量为 65% 以上。

关键词: 秸秆; 木质纤维素; 预处理; 厌氧发酵; 沼气

中图分类号: S216.4; TK6 文献标志码: A 文章编号: 1671-5292(2008)01-0050-05

Research on the biogas production from lignocellulosic material

LI Shi-mi, WEI Ya-jie, ZHANG Xiao-jian, ZHAO Lian-chen, ZHANG Da-lei
(Liaoning Institute of Energy Researches, Yingkou 115000, China)

Abstract: This paper introduced the process of aerobic pretreatment process and the test results of anaerobic dry fermentation with crop straw as the main raw material. When adding bacteria in the process, the efficiency of the fermentation can be increased by 50%. TS content of raw material is 20% at the fermentation temperature of $35 \pm 2^\circ\text{C}$, when the proportion of straw and the Pig manure is 7:3, the detention time of raw materials lasted for 40 days. The average rate of producing gas is about $0.8 \sim 1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, and the methane content can reach a value of 65% and above.

Key words: crop straw; lignocellulose; pretreatment; anaerobic fermentation; biogas

0 引言

在各种可供开发生物质能源的木质纤维素资源中, 农作物秸秆是最为丰富的一种, 如何充分利用这些资源而又使环境不受污染是现代农业面临的难题^[1]。厌氧消化技术在有机废弃物的处理中已得到肯定。通过厌氧消化, 在消纳各种有机废弃物的同时, 部分能量又重新以沼气形式获得, 实现生物质能的循环利用。秸秆的厌氧发酵产沼气技术同样是秸秆资源化利用中的一种重要途径, 它可以在较小的规模和较少资本投入的条件下实现秸秆等生物质资源的高品质利用, 非常适合于发展中国家和地区的农村和城乡企业。

早在上世纪 80 年代, 以秸秆为发酵原料生产沼气技术就在户用沼气池中有过应用, 后来由于产气效果的不理想及出料难等问题没有解决而逐渐停滞。近年来随着科学的进步以及农业主产区秸秆资源过剩和部分地区农民就地焚烧秸秆带来

的资源和环境问题, 使以沼气技术实现秸秆等生物质资源的能源转化研究重新引起各方面重视。

秸秆原料主要化学成分由纤维素、半纤维素和木质素组成, 3 者相互交织而组成植物细胞壁, 任何一种成分的降解必然受到其他成分的制约, 因此木质素的降解是生物转化木质纤维素原料的首要步骤。木质素最初的裂解需要分子氧的存在, 未经过处理的木质素不能在厌氧环境下被微生物降解, 只是其分子量分布有从大分子向小分子转化的趋势。因此, 以秸秆为主要原料进行厌氧发酵时, 如不进行任何处理, 厌氧消化会时间长、消化率低, 产气量少^[2]。要充分利用秸秆类木质纤维素生物质资源进行厌氧发酵必须首先对其进行有效地预处理, 以提高其生物转化效率。

木质纤维素原料预处理的方法有很多, 但从成本和设备角度出发, 生物法预处理具有独特的优势。本文以试验室培养的复合菌种, 研究了预处

收稿日期: 2007-09-12。

作者简介: 李世密(1954-), 男, 副研究员, 从事生物质能技术与开发工作。E-mail: lnsnys@163.com

通讯作者: 张大雷(1963-), 男, 博士, 研究员, 从事生物质能技术研究工作。E-mail: daleizhang@163.com

理秸秆和处理物厌氧发酵试验条件,获得了比较满意的试验结果。

1 材料与方法

1.1 发酵原料

(1) 玉米秸秆

将玉米秸秆粉碎到 1~3 mm,按秸秆与水 1:4 比例混合浸泡 24 h。

(2) 接种物

通常原料预处理阶段使用降解菌和复合菌;沼气发酵启动时使用含有大量沼气发酵微生物的各种厌氧活性甲烷菌;本试验使用的发酵接种物为牛粪和沼液。

1.2 设备与仪器

(1) 试验装置

小型实验研究在玻璃三角瓶内进行,较大的试验装置为试验室自行设计制作的厌氧发酵装置。其发酵装置工艺流程如图 1。

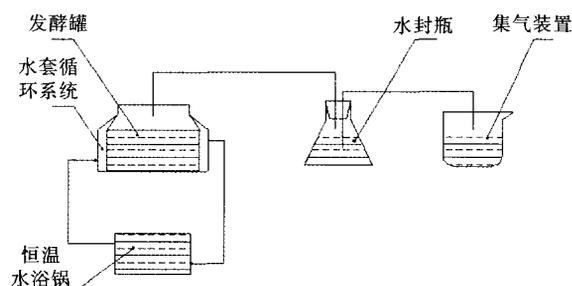


图 1 试验室产沼气装置示意图

Fig.1 The equipment scheme of biogas production in laboratory

(2) 试验仪器

试验仪器包括恒温干燥箱(意大利产),马弗炉(S-12 箱式电阻炉,沈阳市节能电炉厂制造),分析天平(意大利产),pH 计(PHS-3c 型,上海精密科学仪器有限公司),恒温水浴锅(北京永光明仪器厂制造),气相色谱仪(varian-3800)等。

1.3 试验方法

(1) 测试方法

采用意大利 varian-3800 气相色谱仪测定气体组成,用 PHS-3c 型 pH 计测定发酵原料预处理过程、发酵过程中 pH 值的变化。采用排水集气法收集气体并测量产气量。 $K_2Cr_2O_7$ 外热源法测定总碳,凯式总氮法测定总氮,硝酸—乙醇法测定纤维素,克拉森法测定木质素,常规法测定总固体和挥发性固体。

(2) 试验方法

经浸泡的秸秆原料分别加入一定量不同菌种进行预处理,加入适量的新鲜猪粪为氮源补充物,处理温度控制在 30℃。在预处理的过程中,每天搅拌一次,同时测定其 pH 值,根据原料成分变化情况,确定预处理时间^[3]。

厌氧发酵采用不同固体含量的批式干发酵工艺,预处理后的秸秆作为发酵原料,加入接种物鲜牛粪和沼液,发酵温度控制在(35±2)℃。不同原料组成的发酵物 C/N 比值如表 1 所示。

表 1 发酵物配比 C/N 比值
Table 1 Dry matter concentration, proportion of C/N

TS 含量	秸秆/猪粪比 7:3		C/N 比值	秸秆/猪粪比 5:5		C/N 比值
	秸秆/g	猪粪/g		秸秆/g	猪粪/g	
10%	35.00	15.00	35:1	25.00	25.00	30:1
15%	32.50	22.50	32:1	/	/	/
20%	70.00	30.00	37:1	50.00	50.00	32:1
20%	/	/	/	50.00	50.00	32:1

将配好的发酵原料分别置于 500 ml 发酵瓶内,根据产气量变化确定发酵周期。小型试验较理想的结果是在 7 000 ml 发酵罐(发酵罐有效容积为 6 000 ml)内进行放大。

2 结果与讨论

2.1 秸秆原料预处理过程中 pH 值的变化

秸秆在预处理过程中 pH 值的变化情况如图 2 所示。

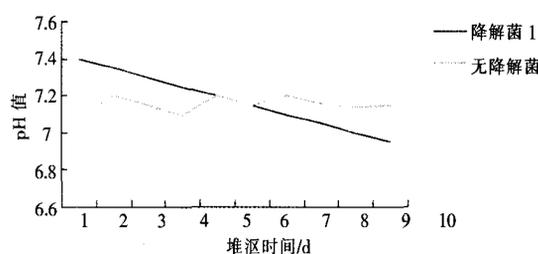


图 2 预处理过程中 pH 值变化

Fig.2 The pH values in the pretreatment process

由图 2 可以看出,在无降解菌加入时,预处理过程木质素降解量少,pH 值趋于稳定。加入降解菌 1 的秸秆在预处理过程中,体系的 pH 值有所下降,这是由于原料在预处理过程中木质素发生分解产生一定量的酚类和芳香酸^[4],使系统的 pH 值降低,但仍处于适宜发酵条件范围内,经对组分的适当调节后可以直接作为厌氧发酵原料^[5]。

2.2 不同原料组成和固体含量下厌氧发酵条件

每个试样经过预处理后,加入新鲜牛粪 100 g 和

沼液 50 ml 接种,其小型试验结果分别见图 3,图 4。

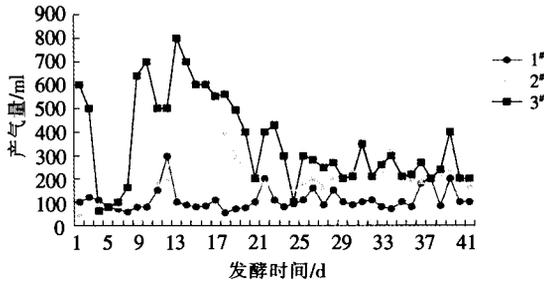


图 3 不添加菌种试验产气量

Fig.3 Biogas production in small scale equipment without bacteria

1#: 秸秆(不加菌种、堆沤 10 d) 35g、猪粪 15g(干),固体含量:10%;2#: 秸秆(不加菌种、堆沤 10 d) 25 g、猪粪 25 g(干),固体含量:10%;3#: 秸秆(不加菌种、堆沤 10 d) 32.5g、猪粪 22.5(g),固体含量:15%。

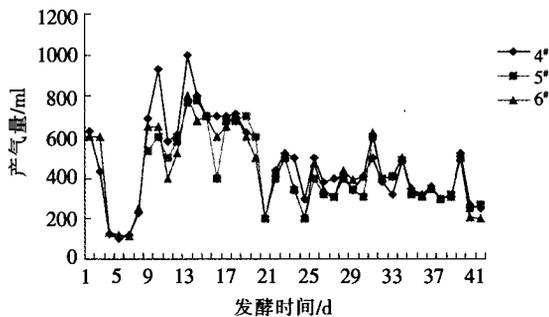


图 4 添加菌种试验产气量

Fig.4 Biogas production in small scale equipment with bacteria

4#: 秸秆(加 1 g 降解菌 1,堆沤 10 d) 70 g、猪粪 30 g(干),固体含量:20%;5#: 秸秆(加 1 g 降解菌 2,堆沤 10 d) 50 g、猪粪 50 g(干)固体含量:20%;6#: 秸秆(加 1 g 降解菌 3,堆沤 10 d) 50 g、猪粪 50 g(干)固体含量:25%。

在反应初期,1~5 d 产气缓慢,是因为瓶内有少量氧气,影响了产甲烷菌生长繁殖。除 1#,2# 产气缓慢外,其它样品在第 6~16 d 达到峰值,之后产气量开始逐渐下降到平稳产气阶段。从图 3 中看到 1# 在第 10 d 单日产气量最大为 305 ml,总产气量为 6 150 ml,平均日产气量为 154 ml,产气率为 $0.3 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; 2# 在发酵第 12 d 达到峰值,日产气量最大值为 500 ml,总产气量为 8 200 ml,平均日产气量为 200 ml,产气率为 $0.4 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; 3# 在发酵第 12 d 达到峰值,日产气量最大值为 805 ml,总产气量为 14 350 ml,平均日产气量为 350 ml,产气率为 $0.7 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,在产气高峰的 10 d 内,产气率在 $1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以上。从图 4 中看到,加降解菌 1 的 4# 在发酵第 12 d 达到峰值,日产气量最大值为 1 000 ml,总产气量为 20 500 ml,平均日产气量为 500 ml,产气率达到 $1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,

产气率最高时为 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,大约维持 10 d 左右;加降解菌 2 的 5# 总产气量为 18 860 ml,平均日产气量为 460 ml,其产气率为 $0.92 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;加降解菌 3 的 6# 试样总产气量为 19 475 ml,平均日产气量为 475 ml,产气率为 $0.95 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。总体上看,当加入降解菌后,产气量有较大提高,且不同降解菌之间效果又有差异。从加入几种菌种效果看,4# 加入的降解菌 1 产气效果要略好于 5#、6# 中的菌种。各个试样产气量均出现几次高峰,随后由于原料不断降解,产气量也逐渐减少。

由以上试验可以得到两种较好的菌种——降解菌 1 和降解菌 3,为进一步验证两种菌效和放大前后的效果,在容积为 7 000 ml (有效容积 6 000 ml) 的发酵罐中进行两个放大试验(图 5)。

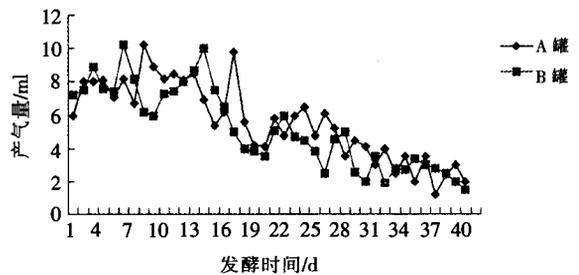


图 5 放大试验产气量

Fig.5 Biogas production in scaled up equipment

A 罐: 秸秆(加降解菌 1,堆沤 10 d) 630 g、猪粪 270 g(干),固体含量:15%;B 罐: 秸秆(加降解菌 3,堆沤 10 d) 450 g、猪粪 450 g(干),固体含量:15%。两组试验接种物为:牛粪 900 g,沼液 1 000 ml 加水至 6 000 ml。

在试验过程中,A 罐中加入降解菌 1,B 罐中加入降解菌 3,发酵时间为 40 d,从图中可以看到,产气效果与小型试验类似,并且由于原料充足,条件适合降解菌活跃,出现几次产气量高峰。A 罐总产气量为 247 900 ml,产气率为 $1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,最高时达到 $1.3 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。B 罐总产气量为 225 600 ml,产气率为 $0.94 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。随着时间的延长,发酵浓度降低,产气率相应减少。而 A 罐产气量略高于 B 罐,放大后的试验效果得到验证。

2.3 气体成分分析

沼气是一种混合气体,其成分不仅取决于发酵原料的种类和相对体积分数,也随着发酵条件及发酵阶段的不同而变化,在稳定的发酵阶段,沼气的主要成分是甲烷和二氧化碳,还有少量的一氧化碳,硫化氢,氧等气体。本试验主要对甲烷和二氧化碳的体积分数变化进行监测。发酵初始阶段 1~6 d,甲烷体积分数为 45%,二氧化碳体积分

数为47%,从7d开始甲烷体积分数已达到其整个发酵过程中的较高值65%,二氧化碳为30%,到30d以后甲烷体积分数为60%以上。

2.4 厌氧发酵过程中TS、VS、纤维素、木质素变化情况

秸秆为主要发酵原料,木质素、纤维素降解情况决定沼气产量,前期预处理是在好氧情况下进行的,纤维素、木质素膨胀变软,可溶性半纤维素溶出,木质纤维素变灰褐色,纤维素降解达到50%左右,木质素达到20%左右。

从测试所得的数据当中取1[#]、4[#]和A罐,B罐典型数据如表2,表3所示。

表2 1[#]原料发酵前后体积分数测试结果

Table 2 Test results for 1st bottle

成分	发酵前/g	发酵后/g	转化情况/g	占原料%
TS	50.00	35.50	14.50	29
VS	43.95	31.64	12.31	28
纤维素	16.20	8.26	7.94	49
木质素	10.90	8.72	2.18	20

表3 4[#]原料发酵前后体积分数测试结果

Table 3 Test results for 4th bottle

成分	发酵前/g	发酵后/g	转化情况/g	占原料%
TS	100.00	63.20	36.80	36.80
VS	81.46	54.18	27.28	33.49
纤维素	28.23	11.46	16.77	59.40
木质素	17.60	13.69	3.91	22.20

A罐B罐两个放大试验的测试结果如表4,表5。

表4 A罐原料发酵前后体积分数测试结果

Table 4 Test results for bottle A

成分	发酵前/g	发酵后/g	转化情况/g	占原料%
TS	900.00	584.10	315.90	35.10
VS	783.00	529.78	253.22	32.34
纤维素	291.60	126.26	165.34	56.70
木质素	196.20	154.61	41.59	22.20

表5 B罐原料发酵前后体积分数测试结果

Table 5 Test results for bottle B

成分	发酵前/g	发酵后/g	转化情况/g	占原料%
TS	900.00	588.60	311.4	34.60
VS	729.00	489.38	239.62	32.87
纤维素	254.07	105.79	148.28	58.36
木质素	158.40	122.92	35.48	22.40

由以上表可得,在试验数据当中选取两组典型样品数据,经分析1[#]样品秸秆成分变化小,降

解一般。4[#]样品秸秆纤维素与木质素的降解程度较高,都能达到理想的试验效果。

从两个放大试验可以看出,尽管进入放大试验,其降解效果与小试验相比没有明显差异,物料体积分数在试验前后变化明显,纤维素和木质素都有大幅度的减少。

2.5 优选菌种的对比试验

在自然状态下,木质纤维素的彻底降解是多种微生物相互作用的结果,这一过程仅靠一种微生物是无法实现的,这是由于分解纤维素的酶是由多种组分组成的酶体系,因此在进行木质纤维素大分子降解的研究过程中要考虑到微生物的产酶体系之间的协同效应。在试验中分别对降解菌1+降解菌2和降解菌1+降解菌3进行复合培养,分别形成复合菌1和复合菌2并对降解菌1,降解菌2,复合菌1,复合菌2作对比试验,目的为提高其秸秆利用率,稳定产气率,延长产气时间,从试验观察和数据分析,在相同条件,采用小型发酵装置,温度在(35±2)℃,固体体积分数为20%,秸秆占80%,厌氧发酵,发酵周期为20d,其产气统计结果如表6所示。

表6 不同菌种产气状况

Table 6 The biogas production with different anaerobic bacteria

试样	总产气量/ml	平均产气量/ml·d ⁻¹	产气率/m ³ (m ³ ·d) ⁻¹
降解菌1	10 000	500	1.00
降解菌2	8 900	445	0.89
空白对照	8 400	420	0.84
复合菌1	11 000	550	1.10
复合菌2	10 300	515	1.03

由以上数据可得,所培育的优良菌种复合菌的发酵效果较好,产气效率比较高,平均达到1.10 m³/(m³·d)。而不加菌种的平均产气量为0.84 m³/(m³·d),加复合菌1样比不加菌种样产气率提高30%,可用于中试试验研究推广。

3 结论

(1)以70%秸秆和30%猪粪为沼气发酵原料,总固体为20%,采用干发酵工艺,产气率达到0.8~1.0 m³/(m³·d),可以相对缩小发酵装置的容积,一次性投料和排料,减少中间环节,操作简单,管理方便,进而节省了设备的投资和运行费用,降低了能量的损失。

(2)经过筛选、复合培养秸秆降解菌,在原料预处理好氧过程中,可降解秸秆纤维素达到

沼气是最有效的生物燃料

最近英国国立农业合约联盟(NAAC)2007年度大会上提出生物燃料占据重要地位。此次大会上, TimEvans 所作的一个报告给大家留下了深刻印象, 介绍了他经营的 e-wableZukunft 公司进行的一个“小测试”(MiniTest), 其中使用了生物燃料的对比试验, 以展示由 1 hm² 能源作物制成的各种生物燃料可使汽车行驶的距离, 而沼气是当之无愧的胜者。

Evans 认为化石燃料会越来越来少, 出于对能源安全(英国汽油的 90% 通过进口获得)的关注, 人们开始了解多种可再生能源。而 Evans 则提醒农民需要仔细考虑到底生产何种能源作物。英国农民在自主能源供应方面面临着巨大的机遇, 但应避免只供应生物燃料的生产原料, 而再次沦为单纯的商品生产者。为此, Evans 提出农民应该控制整条能量价值链, 包括从种植原材料到为全国高压输电网输送电力。

他还提出一个对可再生能源效率的简单测试方法——小测试, 以展示 1hm² 能源作物制成的燃料可以让汽车行驶多远。生物柴油在测试中表现最差, 车辆仅行使 2 万 km; 生物乙醇使车辆行使 3 万 km/hm²; 人造生物柴油 [一种由生物质气化制成的新一代生物燃料, 可通过费—托法 (Fisher-Tropsch Process) 转变为液体燃料] 则有显著提高, 车辆可行使 7 万 km; 但由厌氧发酵的农作物、泥炭、有机废物产生的沼气——生物沼气可使车辆行使将近

50%, 为沼气发酵提供充足有机酸, 沼气中甲烷含量大于 65%。

(3) 在启动时, 20% 的鲜牛粪为接种物, 缓解干发酵的酸积累, 对装置的正常运行是至关重要的。

(4) 在质量浓度为 20% 时, 干发酵过程很难对原料进行机械搅拌和原料管道输送, 特别是在以秸秆为主要原料时, 必须采取措施, 防止物料漂浮结壳, 以使发酵正常进行。在发酵过程中, 气泡上升起到物料搅拌作用, 使发酵更彻底; 但是也出现物料上浮, 长时间漂浮形成硬壳, 阻碍了正常发酵和产气。因此, 在放大试验时, 采用隔网等措施, 对防止物料漂浮可起到很好的效果^[6]。

参考文献:

[1] 中国农业年鉴编辑委员会, 中国农业年鉴 2004 卷[M].

9.7 万 km/hm², 这几乎是生物柴油的 5 倍。而与第二代生物燃料(如纤维素乙醇、液体生物燃料)相比, 沼气是一种成熟的技术。

这个比较试验很有趣, 还验证了早期研究得出的一些结论, 但仅仅指出燃料的“土地使用效率”是不够的。这项测试需要考虑很多其他问题, 比如生命周期排放评价、燃料生产成本、生产规模、燃料配送设施以及车辆的改进等。

虽然存在这些问题, 但 Evans 出于种种原因, 仍在推进利用农田进行沼气生产的观念。他准备动用 400 hm² 耕地用于农作物种植, 供给一座农场规模的沼气工厂使用, 农民可通过出售电力获得 1 万英镑的额外纯利。Evans 表示, 除了 200 万英镑的投资, 1 MW 电力工厂需要以 405 hm² 的草地、玉米和青饲料为代价, 以产生 20% 的资本回报。如果政府加大对可再生电力的支持, 将价格从 65 英镑/MW 涨到 100 英镑/MW, 到 2009 年此项数据展示的美好前景还是可以期望的。

沼气在欧洲大陆发展迅速, 瑞典、德国、奥地利等几个国家将其作为车用燃料使用。当沼气得到改进, 质量与天然气相同时, 可将其纳入天然气供应网。沼气在欧洲具备巨大的发展潜力, 最乐观的估计认为到 2020 年, 沼气可取代所有从俄国进口的天然气。

(来源: 互联网/日期: 2007-12-21)

北京: 中国农业出版社, 2004.

- [2] LASER M, SCHULMAN D, AIEN 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] 邹元良, 赵中举. 农村沼气干发酵的研究[J]. 太阳能学报, 1986, 7(1): 53-61.
- [4] 彭景勋. 沼气发酵中的酸中毒处理技术[J]. 能源工程, 1998(2): 34-36.
- [5] WEIL J R, BREWER M, HENDRICKSON R, *et al.* Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar wood sawdust by pressure cooking in water[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, 70/72: 99-111.
- [6] F KAISER, V ASCHMANN, M EFFENBERGER, *et al.* Dry fermentation of agricultural substrates [A]. *9th International Animal, Agricultural and Food Processing Wastes* [C]. ASAE Publication, 2003, 1-7.