

不同 TS 浓度互花米草沼渣二次发酵特性研究

罗艳¹, 罗兴章^{2*}, 郑正², 陈广银³, 梁越敢¹

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 3. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 南京 210014)

摘要:中温(35±1)℃条件下,沼渣经6%的NaOH常温下处理48h后,在TS含量8%、10%、12%的条件下沼气发酵.分析了发酵过程中日产气量、累积产气量、甲烷含量、pH值、挥发性脂肪酸(VFA)的变化,从不同角度考察TS含量负荷对沼渣二次发酵特性的影响.单位TS的日产气高峰分别达10、14、13 mL·g⁻¹,累积产气率为217、227、228 mL·g⁻¹,甲烷含量均在65%以上.发酵过程中最低pH为7.04.乙酸浓度最高分别为3364、3286、5728 mg·L⁻¹,丙酸和丁酸浓度均低于1100 mg·L⁻¹.结果表明,沼渣为难降解有机物,分解缓慢,不易出现酸化现象,但仍具有较强的产气潜力.

关键词:互花米草;发酵;产气;挥发性脂肪酸

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)11-3425-04

Effect of TS Loading Rates of Biogas Residue of *Spartina alterniflora* for Secondary Anaerobic Digestion

LUO Yan¹, LUO Xing-zhang², ZHENG Zheng², CHEN Guang-yin³, LIANG Yue-gan¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Biogas residue of *Spartina alterniflora* treated by NaOH solution for 48h at room temperature was used for secondary anaerobic digestion with TS loading rates were 8%, 10%, 12% at (35±1)℃. The biogas yield, pH, and volatile fatty acid (VFA) were analyzed during the anaerobic digestion. The peak of daily gas production were 10, 14, 13 mL·g⁻¹ and the rates of cumulate gas production were 217, 227, 228 mL·g⁻¹ respectively. The methane content exceeded 65% and the lowest pH value was 7.04 during the process. The concentrations of acetic acid concentrations were 3364, 3286, 5728 mg·L⁻¹ respectively while propionic acid and butyric acid concentrations were below 1100 mg·L⁻¹. Biogas residue as a non-degradation organic compound with high potential biogas yield was decomposed slowly and no acid accumulation was not observed.

Key words: *Spartina alterniflora*; anaerobic digestion; gas production; volatile fatty acid (VFA)

互花米草(*Spartina alterniflora*)分布在沿海潮间带,是一种耐盐耐淹的多年生C4草本植物,生产力旺盛,每年干物质产量超过3154.8 g·m⁻²[1].国内的学者已对互花米草厌氧发酵进行了较为广泛的研究[2,3],但均无法突破生物降解率低这个瓶颈,最高仅为纯碳水化合物的一半[4].作为一种多年生禾本科植物,纤维素、半纤维素和木质素构成了其细胞壁主要组成[2].三者与其他碳水化合物结合在一起形成“木质素-碳水化合物联合体”(lignin carbohydrate complexes, LCC).LCC一方面能够保护植物的生长,另一方面也成了用生物方法降解木质纤维素原料的主要障碍[5].为提高生物降解率,物理和化学法预处理[6,7]普遍运用在了沼气发酵的过程中,但这些方法不仅工程量巨大,还会造成二次污染,无法满足生物质高效清洁转化的要求.而直接将互花米草厌氧发酵产沼气,有机物并不能分解完全,仍然有大部分残留在沼渣中.通过NaOH固态化

处理,破坏木质纤维结构,沼渣仍然具有较强的产气潜力.陈广银等[8]的研究表明,对发酵后的秸秆碱处理后进行二次发酵,较对照产气量提高了25.9%.笔者前期的研究也表明对互花米草发酵后的原料进行碱处理[9],然后进行二次发酵,在一次发酵的基础上产气量提高80%以上.李继红等[3]的研究表明,随着TS浓度的增加,原料的产气率呈下降趋势.为了考察沼渣负荷对二次发酵特性的影响,采用35℃批量发酵的方式,研究了8%、10%和12%这3个总固体(TS)浓度条件下互花米草沼渣沼气发酵产气特性,以期为互花米草厌氧生物转化工程化应用提供一些基本的参考依据.

收稿日期:2011-01-04;修订日期:2011-03-15

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-004)

作者简介:罗艳(1987~),女,硕士研究生,主要研究方向为固体废物资源化利用,E-mail:lyyfeixiang@163.com

* 通讯联系人,E-mail:xzluo@nju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为互花米草一次发酵至无气体产生时的沼渣,在自然条件下干燥后备用,原料的 TS 含量为 91.5%,VS 含量为 79.1%,C、N、H 分别为 41.5%、5.7%、2.5%,木质素、纤维素、半纤维素含量分别为 16.9%、32.2%、26.4%,均以干物质计.接种液是本实验室前次厌氧发酵试验的发酵液,发酵液 TS 为 4.6%,VS 为 3.1%,pH 为 7.2.

1.2 试验设计

将沼渣经 6% 的 NaOH 常温下处理 48h 后,在批次发酵方式进行沼气发酵试验,厌氧反应器采用 1 000 mL 广口瓶,物料总重 800 g,总固体(TS)浓度分别为 8%、10%、12%.发酵周期 54 d.发酵前 9 d,每 3 d 取 1 次样;10 d 后,每隔 5 d 取样,每组设 2 个平行.为保证厌氧反应条件,试验开始时,向反应器内充入 N_2 ,时间 2 min,以驱赶反应器内的空气.用橡胶塞密封,并将其放入 35℃ 的培养箱内.气体采用排水法收集,每天早晚摇动反应器,对反应器内物料进行搅拌,防止板结,并定期检查反应装置的气密性.

1.3 测试方法

采用标准方法测定^[10]总固体(TS)和挥发性固体(VS).产气中甲烷含量采用气相色谱仪 GC-2014 分析(TCD 检测器);发酵液 pH 值用精密 pH 计测定;发酵液在 4℃ 下 12 000 $r \cdot \min^{-1}$ 离心 20 min 后,取上清液过 0.45 μm 滤膜后测定乙酸、丙酸和丁酸含量(GC-2014).

2 结果与讨论

2.1 厌氧发酵中 pH 的变化

不同浓度的发酵后原料经 NaOH 处理后二次发酵过程中 pH 的变化如图 1 所示.

厌氧发酵产甲烷菌最适 pH 为 6.8~7.2,当 pH 低于 6.6 或碱性过高时,甲烷菌的生长明显受到抑制^[11, 12],微生物会失活,最终导致发酵过程失败.由图 1 可知,TS 浓度在 8%、10% 和 12% 条件下,pH 呈现相似的变化趋势,前 3 d 迅速下降,之后便稳定在 7.5 左右.分别在第 6 d、第 6 d、第 3 d 达到最低值,依次为 7.04、7.24、7.38.系统的 pH 的相对稳定,未出现酸积累现象,确保了厌氧发酵过程的顺利进行.邹星星和陈广银等^[6, 13]对互花米草一次发酵的研究表明,pH 在发酵前期会迅速下降到 6.0 左右,出现酸抑制现象,这可能与所采用的原料不同有

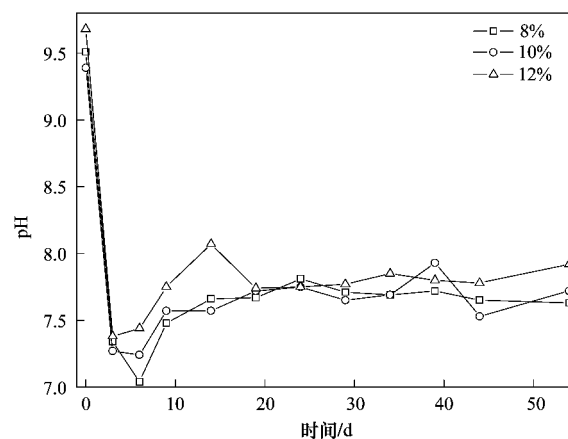


图 1 发酵中 pH 的变化曲线

Fig. 1 Changes of pH during anaerobic fermentation

关.他们采用的原料是取自江苏省大丰市滩涂的互花米草鲜样,厌氧微生物主要分解利用易分解有机物(如淀粉、蛋白质)和部分可分解有机物(纤维素、半纤维素),这些有机物分解迅速,易酸化;而本试验中采用的原料是一次发酵后的固体残余物,经过一次发酵,易分解有机物已被分解完全,碱处理破坏了互花米草的木质纤维结构,使部分木质纤维素溶出,二次发酵主要利用的是可分解有机物以及一些难分解有机物.这些物质水解酸化速度较慢,发酵过程酸化的现象一般不会发生.

2.2 厌氧发酵中 VFA 的变化

作为厌氧发酵过程中关键的中间产物挥发性脂肪酸(VFA),主要成分为乙醇、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等,是沼气发酵过程调控指标.单位时间单位有机物产生 VFA 越多,表示了该有机物可生物降解性越强.但是 VFA 浓度过高,会对产甲烷菌造成抑制.发酵过程中,乙酸、丙酸、丁酸的变化如图 2 所示.

发酵过程中 VFA 的含量随时间会发生变化,研究表明,葡萄糖厌氧发酵时,VFA 浓度超过 4 $g \cdot L^{-1}$ 时会受到抑制^[14].在厌氧发酵中,乙酸浓度通常高于其他挥发性脂肪酸^[15],但丙酸和丁酸更易对产甲烷微生物造成抑制.研究表明,丙酸浓度超过 3 $g \cdot L^{-1}$ 时,导致产气过程失败^[16].通过测定 VFA 浓度,尤其是丁酸浓度,能有效反映发酵过程的稳定性^[17],VFA 浓度过高,表明有机物负荷过高.由图 2 可以看出,乙酸、丙酸、丁酸变化趋势相类似,均为先增加后降低,且乙酸含量明显高于丙酸和丁酸.在图 2(a)中,乙酸浓度分别在第 9 d、第 6 d、第 3 d 达到最大值,依次为 3 364、3 286、5 728 $mg \cdot L^{-1}$.随着 TS 浓度的提高,乙酸浓度高峰值提前,最大值增大.由

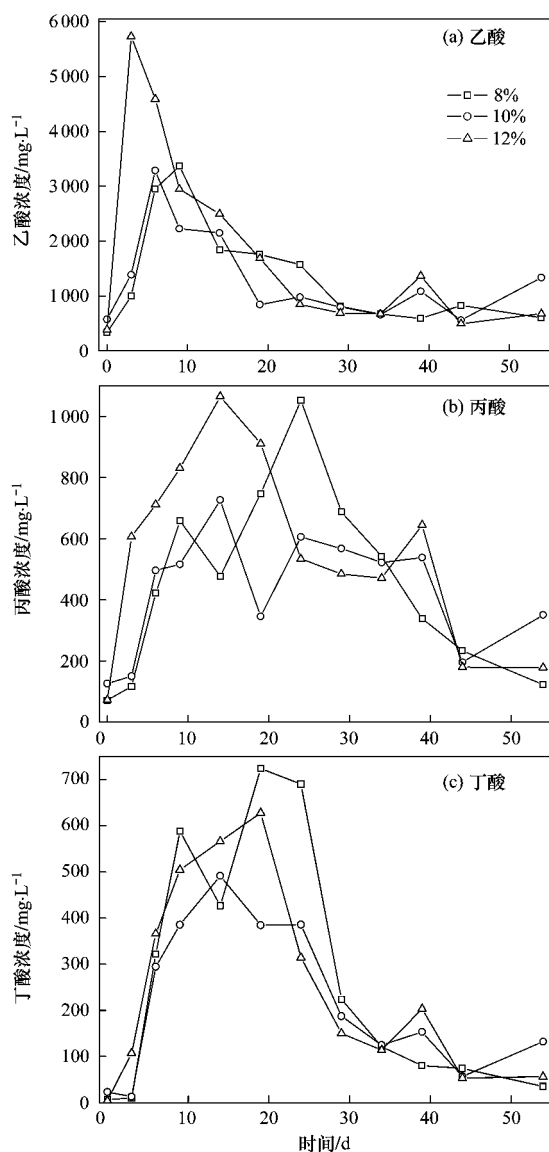


图2 发酵中 VFA 浓度变化曲线

Fig. 2 Changes of VFA during anaerobic fermentation

图 2(b)、2(c) 可以看出, 丙酸和丁酸的浓度均较低, 在 $1\ 100\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 未出现酸抑制现象。

2.3 厌氧发酵产气特征

不同 TS 浓度的互花米草发酵后原料均具有较高的产气潜力, 其产气量变化如图 3 所示。

试验总共进行了 54 d, 在这期间, 3 个 TS 浓度水平下互花米草厌氧发酵产气量变化如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出, 3 个 TS 浓度水平下, 互花米草厌氧发酵产气量呈现出类似的变化规律, 在第 10 d 左右出现一个产气高峰, 然后快速下降, 在第 17 d 左右产气率降至谷底, 接下来在出现一个小幅回升后开始下降。TS 浓度在 8%、10% 和 12% 条件下产气高峰出现的时间依次为第 9 d、第 8 d 和第 9 d, 日产气量分别为 635、925、851 mL 。从图 3(b) 可见, 在 54 d 的发酵时间内, 累积产气量随时间逐渐增大, 8%、10% 和 12% TS 浓度下的原料的累积产气量分别为 10 449、13 632、16 438 mL , 单位 TS 产气量分别为 217、227、228 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。安雷等^[18]研究表明 TS 产气率可以达到 $0.20 \sim 0.23\ \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$, Chen 等^[19]研究表明, 互花米草 TS 浓度 6% 时, 一次发酵产气量为 $298.6\ \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本试验中随着 TS 浓度的增大, 产气率呈增大趋势。李继红等^[3]研究表明, 在 TS 浓度为 6% ~ 15% 的范围内, 互花米草都能顺利进行厌氧发酵, 随着 TS 浓度的增加, 产气率逐渐降低, 和本文的研究结果相反。这可能主要是因为发酵的原料不同, 和鲜样互花米草厌氧发酵易造成 VFA 的抑制有关。

一次发酵中每 5 d 内甲烷平均含量变化如图 4 所示。从中可以看出, 发酵过程中, 甲烷含量均在 65% 以上, 最高达 79%, 期间有小的波动。Yang 等^[20]的研究表明, 互花米草鲜样在发酵第 3 d 为 53%, 第 13 d 以后便稳定在 62%。二次发酵的甲烷含量明显高于

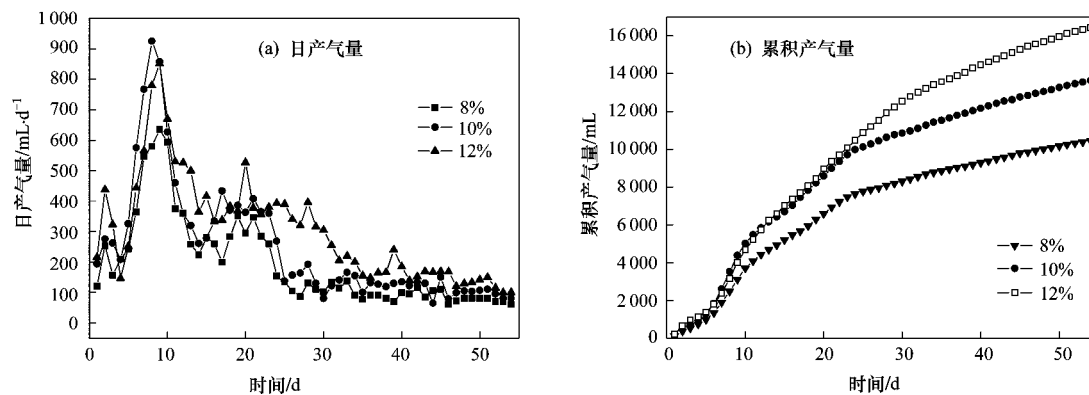


图3 二次发酵产气量变化曲线

Fig. 3 Changes of gas production during anaerobic digestion

一次发酵,因为一次发酵过程,易降解有机物多,容易酸化,甲烷含量较低,二次发酵易降解有机物很少,不容易酸化。

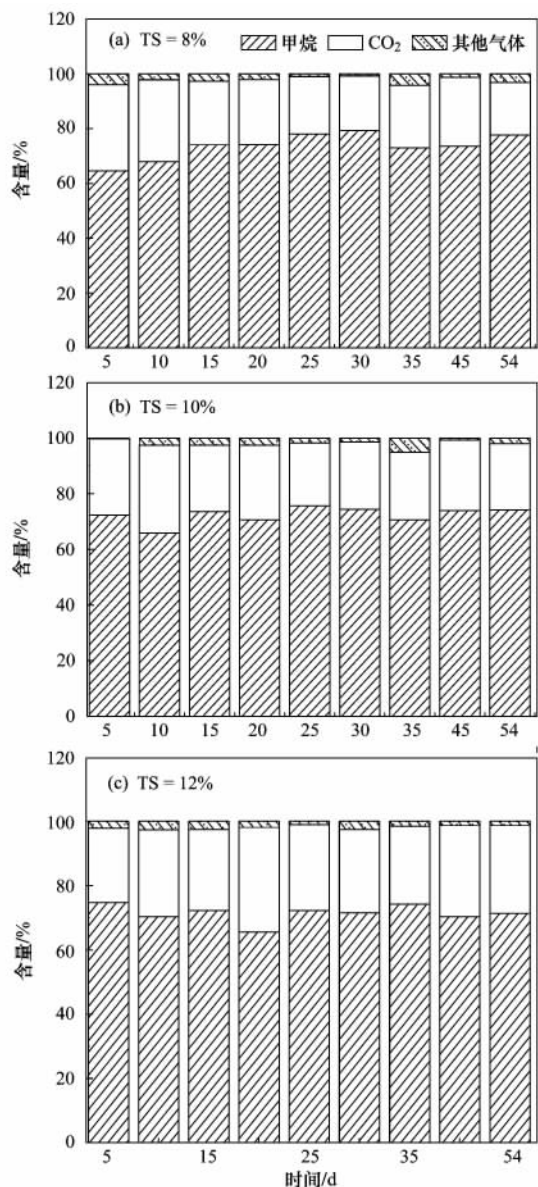


图4 不同 TS 时厌氧发酵甲烷含量的变化

Fig. 4 Changes of methane content during anaerobic fermentation

3 结论

(1) 一次发酵后残余物在 TS 含量为 8% ~ 12% 范围内,都能顺利进行厌氧发酵产沼气,甲烷含量均在 65% 以上。

(2) 发酵液中有有机酸含量中乙酸最大,丙酸和丁酸浓度均低于 $1\ 100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 保持在 7.0 以上,未出现酸化现象。

参考文献:

[1] 钦佩,谢民,陈素玲,等. 苏北滨海废黄河口互花米草人工植

被贮能动态[J]. 南京大学学报,1994,7(3):488-493.

[2] 杨世关,李继红,郑正,等. 互花米草厌氧生物转化可行性分析与试验研究[J]. 农业工程学报,2008,24(5):196-199.

[3] 李继红,杨世关,郑正,等. 互花米草厌氧发酵产沼气初步试验研究[J]. 农业环境科学学报,2008,27(3):1254-1258.

[4] Lissens G, Thomsen A B, Baere L D, et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(12): 3418-3424.

[5] Ghosh A, Bhattacharyya B C. Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 1999, 20(4):297-302.

[6] 邹星星,郑正,杨世关,等. 汽爆预处理对互花米草厌氧发酵产气特性的影响[J]. 中国环境科学,2009,29(10):1117-1120.

[7] 陈广银. NaOH 处理对互花米草厌氧发酵影响机制研究[D]. 南京:南京大学,2010.

[8] 陈广银,郑正,罗艳,等. 碱处理对秸秆厌氧消化的影响[J]. 环境科学,2010,31(9):2208-2213.

[9] 罗艳,陈广银,罗兴章,等. NaOH 溶液间歇式处理对互花米草厌氧发酵特性的影响[J]. 环境科学学报,2010,30(10):2017-2021.

[10] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.

[11] Mosey F E, Fernandes X A. Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic-digestion of milk-sugars [J]. Water Science and Technology, 1989, 21(4-5):187-196.

[12] Sandberg M, Ahring B K. Anaerobic treatment of fish-meal process wastewater in a UASB reactor at high pH [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1992, 36(6):800-804.

[13] 陈广银,郑正,邹星星,等. 光照对互花米草厌氧消化过程的影响[J]. 环境化学,2009,28(5):640-644.

[14] Sievert I, Banks C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(11):3412-3418.

[15] Wang Q H, Kuninobu M, Ogawa H I, et al. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion [J]. Biomass & Bioenergy, 1999, 16(6):407-416.

[16] Boone D R, Xun L Y. Effects of pH, temperature, and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, 53(7):1589-1592.

[17] Ahring B K, Sandberg M, Angelidaki I. Volatile fatty-acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, 43(3):559-565.

[18] 安雷,朱洪光,陈小华. 互花米草发酵产沼气的潜力研究[J]. 现代农业科技,2009,(14):229.

[19] Chen G Y, Zheng Z, Yang S G, et al. Improving conversion of *Spartina alterniflora* into biogas by co-digestion with cow feces [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(11):1416-1421.

[20] Yang S G, Li J H, Zheng Z, et al. Characterization of *Spartina alterniflora* as feedstock for anaerobic digestion [J]. Biomass and Bioenergy, 2009, 33(4):597-602.