

基于玉米秸秆与牛粪混合物原料的高氢沼气制备工艺研究

孙亚飞¹, 张志萍¹, 李亚猛¹, 张全国^{1,2}

(1. 河南农业大学生物质能源河南省协同创新中心, 郑州 450002; 2. 农业部可再生能源新材料与装备重点实验室, 郑州 450002)

摘 要: 对以玉米秸秆和牛粪混合物为发酵原料制备高氢沼气的工艺技术进行研究。提出温度、初始pH值等因素与产气量及其氢含量之间的关系。结果表明:发酵周期内的 H_2 浓度在初始4 d内呈先升后降的趋势。当实验系统发酵温度为35℃时,累积产气量为10.6 L,其中 H_2 浓度最高可达4.1%;当实验系统初始pH值为7.5时,累积产气量为14.1 L,其中 H_2 浓度最高可达4.4%。

关键词: 玉米秸秆; 牛粪; 厌氧发酵; 高氢沼气

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

化石燃料是目前世界能源的主要来源,但其储量有限且趋于枯竭^[1],同时化石燃料的燃烧产物对环境造成严重污染,因此急需寻找清洁高效的替代能源。厌氧发酵技术在沼气、 H_2 、氢烷燃气等可再生能源的开发、污水处理及有机废弃物处理等方面都发挥着重要作用^[2],其中利用农作物秸秆和畜禽粪便进行厌氧发酵生产沼气已逐渐成为人们关注的焦点^[3]。厌氧发酵过程一般分为水解发酵阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段。其中,在产氢产乙酸阶段,产氢产乙酸菌把水解发酵阶段产生的中间产物(除乙酸、甲酸、甲醇外)转化成乙酸和 H_2 。在产甲烷阶段,产甲烷菌把乙酸、 H_2 和 CO_2 等转化为 CH_4 。

作为厌氧发酵制沼气过程中的主要产物 CH_4 ,其存在燃烧热值低、燃烧会产生温室气体等缺点。与之相反,厌氧发酵过程中的另一产物 H_2 ,则具有能量密度大、热转化率高、燃烧产物为水等优点^[4,5],是一种最理想的替代能源^[6]。通常地,沼气中 H_2 含量小于1%,通过控制沼气发酵工艺条件,使沼气中 H_2 浓度高于常值,这种高燃烧值的生物质燃气即为本文提到的高氢沼气^[7]。

目前,国内外对厌氧发酵产 CH_4 技术的研究较为成熟,主要集中在不同原料产 CH_4 能力及厌氧发酵产 CH_4 过程影响因素的研究,对于如何调控厌氧发酵工艺获取高氢沼气尚鲜有报道^[8-11]。少数学者对厌氧发酵的中间产物进行了研究,赵宋敏等^[12]发现厨余垃圾厌氧发酵产酸的最佳温度为37℃;王忠江等^[13]得出牛粪高浓度污水水解酸化过程的较优工艺条件为温度32℃,料液浓度为9%,发酵时间为6 d,但涉及到提高沼气发酵前期 H_2 含量的研究报道尚少。本文研究温度、初始pH值等因素与产气量及其氢含量之间的关系,对沼气发酵初期10 d内的产气情况进行观测分析,以期探索提高沼气中 H_2 含量的工艺途径,为沼气的高效利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 发酵原料和接种物

实验的玉米秸秆试样取自河南农业大学许昌校区玉米教学试验田,粉碎后长0.5~1.0 cm。牛粪试样取自河南农业大学科教园区养牛试验场。接种液为农业部可再生能源新材料与装备重点实验室备用处于对数期的沼液,沼液的悬浮固

收稿日期: 2015-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(51376056); 教育部博士点基金优先领域项目(20134105130001)

通信作者: 张全国(1958—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事可再生能源工程领域的研究。zquanguo@163.com

体浓度(MLSS)为 3.7 g/L。发酵原料的物性如表 1 所示。

表1 原料物性(%)

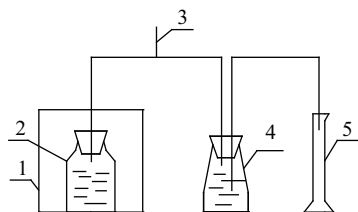
Table 1 Raw material properties(%)

原料	总固体TS含量	有机碳含量	有机氮含量
玉米秸秆	84.54	43.68	1.09
牛粪	11.20	30.51	1.22

1.2 实验装置与仪器

本文实验所用的主要仪器:培养箱(SPX-150B型,天津泰斯特仪器有限公司),控温范围 5~50 ℃,分辨率为 0.1 ℃,波动度±1 ℃,均匀度±1.5 ℃;粉碎机(LG-02型,江苏瑞安市百信药机机械厂);气相色谱仪(GC-14B型,浙江福立分析仪器有限公司);电子天平(FA2004型,上海民桥精密科学仪器有限公司);pH 测量仪(Delta320型,广州德润仪器科技有限公司)。

本文所用的实验装置如图 1 所示,主要由发酵瓶、排水集气瓶、集水瓶(量筒)、恒温控制箱组成。发酵瓶与集气瓶间的胶管设有三通玻璃管,用于检测气体成分时取样。发酵产生的气体体积通过排水法测定。



1. 恒温控制箱 2. 发酵瓶 3. 气体取样口 4. 排水集气瓶 5. 量筒

图1 试验装置

Fig. 1 Test device

1.3 试验方法

选择温度单因素的 25、30、35、40 ℃这 4 个水平进行厌氧发酵,其他发酵条件:总固体(TS)为 6%,混合原料质量比($m_{\text{牛粪}}:m_{\text{玉米秸秆}}$)为 3:1,接种物含量为 30%,初始 pH 值为 7。

选择 pH 值单因素的 6.0、6.5、7.0、7.5 等 4 个水平进行厌氧发酵,其他发酵条件:总固体(TS)为 6%,混合原料质量比($m_{\text{牛粪}}:m_{\text{玉米秸秆}}$)为 3:1,接种物含量为 30%,发酵温度为 35 ℃。

每组设置 2 个对照,密封后用 N₂ 吹扫,将发酵

罐置于可调控温度的恒温气候箱中厌氧培养,并每天测定产气量和气体成分变化。

有机碳含量测定采用重铬酸钾容量法;全氮含量测定采用蒸馏后滴定法;总固体浓度采用烘箱法。

以上分析方法参考《水和废水监测分析方法》第 4 版^[14]。

2 结果与分析

2.1 温度对发酵过程中 H₂ 含量的影响

2.1.1 不同温度下累积总产气量的变化

发酵液总固体浓度为 6%,反应初始 pH 值为 7,接种量为 30%,考察在不同温度(25、30、35、40 ℃)条件下玉米秸秆与牛粪混合原料在发酵开始 10 d 内的累积总产气量的变化,结果如图 2 所示。

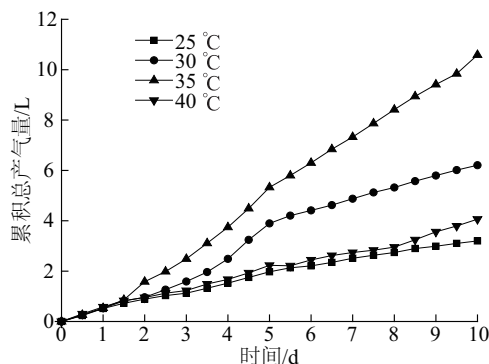


图2 不同温度下累积总产气量变化

Fig. 2 The variation of cumulative gas production at different temperatures

由图 2 可知,在整个产气周期内,初始温度为 35 ℃时的产气效果较好,可达 10.6 L,其次是 30 ℃时 6.2 L,25 ℃和 40 ℃的累积总产气量相差不明显。35 ℃时产气量高的原因可能是温度适宜,发酵过程各类微生物的生长代谢更为活跃,有机质的分解速率快且彻底,生成的甲烷菌可利用的底物多,有利于厌氧消化反应的进行。

2.1.2 不同温度下氢气浓度的变化

在不同温度(25、30、35、40 ℃)条件下,测定发酵过程收集气体中的 H₂ 浓度,实验结果见图 3。从图 3 可看出,在发酵进行到 1 d 时产气中 H₂ 浓度达到最高峰,随着反应时间的延长,H₂ 浓度逐渐下降,5 d 后降至为零,出现该现象的主要原因是发酵前期,水解产物在微生物胞内酶的作用下

分解为挥发性脂肪酸、醇类、乳酸、 CO_2 和游离状态氨等小分子化合物,同时在产氢产乙酸菌的作用下进一步形成乙酸和 H_2 ,所以产气中 H_2 浓度迅速升高,随着发酵的继续进行,产甲烷菌开始利用前期产生的简单有机物、 CO_2 和 H_2 生成 CH_4 ,使产气中 H_2 浓度逐渐降低。从图 3 中还可看出 40 ℃ 的实验组, H_2 浓度最高可达 4.4%,其次是 35 ℃ 的实验组为 4.2%,30 ℃ 的实验组最低为 3.4%,这可能是由于较高的初始温度适宜于酸化阶段酸化菌群的生长。

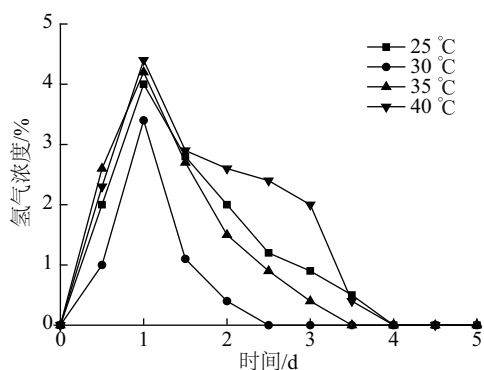


图3 不同温度下氢气浓度的变化图

Fig. 3 The variation of hydrogen concentration at different temperatures

由图 4 可知,累积产氢量由大到小排列的发酵温度分别为 40、25、35、30 ℃,其中当温度为 40 ℃ 时, H_2 总产量值最大为 146 mL,说明产甲烷菌的生长条件较为苛刻,温度过高或过低均能抑制产甲烷菌等氢消耗微生物的生长代谢。

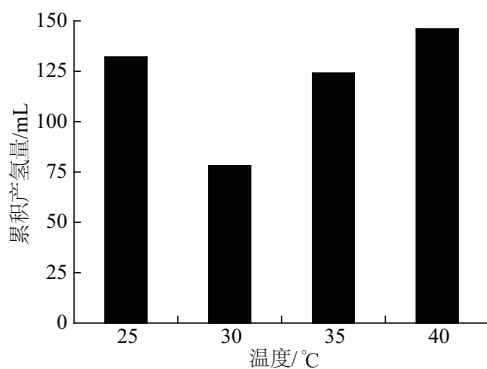


图4 不同温度下的累积产氢量

Fig. 4 The total gas production of hydrogen at different temperatures

综合分析,发酵温度为 40 ℃ 条件下,在同一时刻产气中 H_2 浓度最高,整个过程中 H_2 总产量也最

高,但在发酵周期内累积总产气量过低;25 ℃ 和 35 ℃ 条件下总产氢量相近,相比之下 35 ℃ 条件下能获得更高的总产气量,产气质量更好。

2.2 pH 值对发酵过程中 H_2 含量的影响

2.2.1 不同初始 pH 值下累计总产气量的变化

发酵液总固体浓度为 6%,发酵温度为 35 ℃,接种量为 30%,考察不同初始 pH 值(6.0、6.5、7.0、7.5)下玉米秸秆与牛粪混合原料在发酵开始 10 d 内的累积总产气量的变化,结果如图 5 所示。

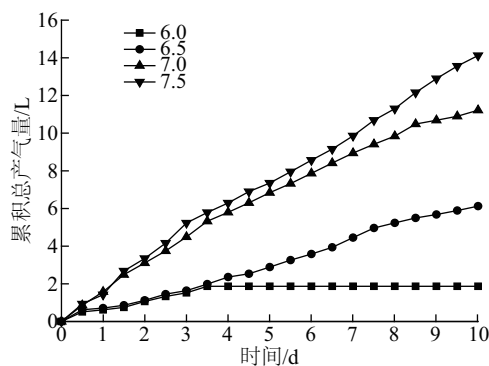


图5 不同初始pH值下累积产气量变化

Fig. 5 The variation of cumulative gas production at different initial pH value

由图 5 可知,在整个产期周期内,初始 pH 值为 7.5 的实验组产气效果较好,可达 14.1 L,其次是初始 pH 值为 7.0 和 6.5 的实验组,初始 pH 值为 6.0 的实验组产气效果最差,只有 1.86 L。这主要是因为接近中性或偏碱性的初始 pH 值环境适宜于厌氧发酵过程中产甲烷菌的生长,促进其代谢活动,有机物分解更彻底,累积产气量高,而在初始 pH 值为偏酸性条件下,厌氧发酵过程中产甲烷菌的生长代谢活动受到抑制,累积产气量偏低。从图 5 中可看到,初始 pH 值为 6.0 的实验组在 3 d 后累积产气量不再变化,出现停止产气现象,原因可能是过酸的环境导致发酵出现了“酸中毒”现象^[15]。

2.2.2 不同初始 pH 值下 H_2 浓度的变化

在不同初始 pH 值(6.0、6.5、7.0、7.5)下,测定发酵过程收集气体中 H_2 浓度,结果见图 6。从图 6 可看到,发酵过程产气中 H_2 浓度达到高峰的时间在 1~2 d 之间,随着反应时间的延长, H_2 浓度逐渐下降,5 d 后降为零。初始 pH 值为 6.0 和 6.5 实验组的最高 H_2 浓度分别为 24.5% 和 21.8%,峰值明

显高于其他 2 个实验组,且出现 H_2 浓度高峰的时间晚于其他个组,这可能是因为在发酵的水解阶段和液化阶段,产酸菌将原料中的碳水化合物、蛋白质、脂肪等分解成小分子化合物,同时产生 CO_2 和 H_2 ,使发酵液的 pH 值不断降低^[16],虽然不产甲烷菌类群中的氨化细菌可进行氨化作用中和部分酸,但偏酸的初始环境下,发酵液的 pH 值并不能回升并保持在一定范围,从而破坏了产甲烷菌的生活环境,抑制了产甲烷菌利用简单有机物、 CO_2 和 H_2 等合成 CH_4 。

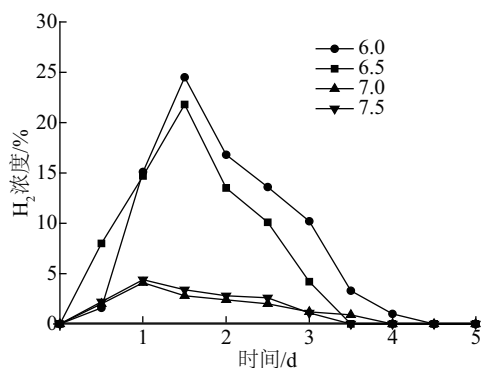


图6 不同初始pH值下 H_2 浓度的变化

Fig. 6 The variation of hydrogen concentration at different initial pH value

由图 7 可知,累积产氢量由大到小排列的初始 pH 值分别为 6.0、6.5、7.5、7.0 其中当初始 pH 值为 6.0 时, H_2 总产量值最大,为 216 mL。说明在酸性条件下,大分子有机物被水解和产酸产氢细菌充分降解,生成了较多 H_2 ;同时产甲烷菌的活性受到抑制,影响产甲烷菌利用 H_2 生成 CH_4 ,产氢时间得以延长,产氢量增加。综合分析,在初始 pH 值为 6.0 和 6.5 的条件下,产气中 H_2 浓度和总产氢量

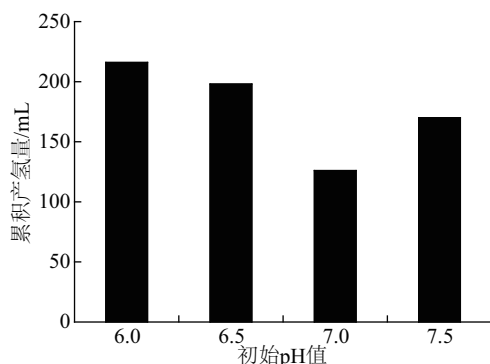


图7 不同初始pH值下的累积产氢量

Fig. 7 The total gas production of hydrogen at different initial pH

均最高,但这 2 种情况下发酵过程中发酵液 pH 值一直降低并且无回升迹象,过度的酸化导致发酵过程产气量降低,甚至出现实验后期停止产气现象;在初始 pH 值为 7.5 的条件下,发酵过程累积总产气量最高,且 H_2 总产量是初始 pH 值为 7.0 的 1.5 倍。

3 结 论

1)玉米秸秆和牛粪混合物厌氧发酵获得 H_2 的时间为发酵开始后 4 d 内,产气中 H_2 浓度变化趋势为先升后降。

2)在初始 pH 值为 7,设定不同发酵温度(即 25、30、35、40 $^{\circ}C$)的实验条件下,玉米秸秆与牛粪混合物厌氧发酵均能正常产气。温度在 35 $^{\circ}C$ 时厌氧发酵效果较好,可以得到较高的总产气量和 H_2 含量。

3)在发酵温度为 35 $^{\circ}C$,设定不同初始 pH 值(即 6.0、6.5、7.0、7.5)的实验条件下,玉米秸秆与牛粪混合物厌氧发酵均能正常产气,发酵前期 H_2 含量明显增高。初始 pH 值为 7.5 时厌氧发酵效果较好,可以得到较高的总产气量和 H_2 含量。

[参考文献]

- [1] 王 娜,杨 涛,韩 静,等.厌氧发酵生物制氢的研究进展及应用前景[J].中国农学通报,2008,24(7):454—456.
- [1] Wang Na, Yang Tao, Han Jing, et al. Present research situation and application prospect of hydrogen producing by biotechnology of anaerobic fermentation [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2008, 24(7): 454—456.
- [2] 刘 爽,刘志丹.生物氢烷工程沼渣用于油菜及菠菜育苗的效果[J].农业工程学报,2014,30(11):225—232.
- [2] Liu Shuang, Liu Zhidan. Application effect of biohythane residue on *Brassica* and *Spinacia* seedling production [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(11): 225—232.
- [3] 白洁瑞,李铁冰.不同温度条件粪秆结构配比及尿素、纤维素酶对沼气产量的影响[J].农业工程学报,2009,25(2):188—193.
- [3] Bai Jierui, Li Yibing. Effects of ratios of manure and straw, urea and cellulose on biogas yields at different temperatures [J]. Transactions of the Chinese Society

- of Agricultural Engineering, 2009, 25(2): 188—193.
- [4] 金中波, 于海明, 张雪峰, 等. 黑龙江省水稻秸秆厌氧发酵制取沼气的主要工艺条件研究[J]. 黑龙江八一农垦学报, 2013, 25(5): 9—12.
- [4] Jin Zhongbo, Yu Haiming, Zhang Xuefeng, et al. Research of principal process conditions on rice straw anaerobic methane fermentation in heilongjiang province[J]. Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2013, 25(5): 9—12.
- [5] 李玉友, 褚春风, 堆洋平. 厌氧发酵生物制氢微生物及工艺开发的研究进展[J]. 环境科学学报, 2009, 29(8): 1569—1588.
- [5] Li Yuyou, Chu Chunfeng, Dui Yangping. Bacterial community and process development for anaerobic hydrogen fermentation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(8): 1569—1588.
- [6] 申翔伟, 周雪花, 杜金宇, 等. 生物制氢技术发展历程及其特征[J]. 太阳能学报, 2010, 31(1): 22—25.
- [6] Shen Xiangwei, Zhou Xuehua, Du Jinyu, et al. The development and characteristics of bio-hydrogen production technology[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2010, 31(1): 22—25.
- [7] 张全国, 王毅. 光合细菌生物制氢技术研究进展[J]. 农业机械学报, 2013, 44(6): 156—161.
- [7] Zhang Quanguo, Wang Yi. Research progress of hydrogen production technology with photosynthetic bacteria[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(6): 156—161.
- [8] 厉亚辉, 邱惠珍, 俞建龙, 等. 生物能源沼气发电热电联产项目中沼气成分检测方法的探讨[J]. 低温与特气, 2015, 4(4): 37—40.
- [8] Li Yahui, Qiu Huizhen, Yu Jianlong, et al. Discussion on the method of component detection for biogas in bioenergy cogeneration project[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2015, 4(4): 37—40.
- [9] 宋立, 邓良伟, 尹勇, 等. 羊、鸭、兔粪厌氧消化产沼气潜力与特性[J]. 农业工程学报, 2010, 26(10): 277—282.
- [9] Song Li, Deng Liangwei, Yin Yong, et al. Biogas production potential and characteristics of manure of sheep, duck and rabbit under anaerobic digestion[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(10): 277—282.
- [10] 刘荣厚, 郝元元, 叶子良. 沼气发酵工艺参数对沼气及沼液成分影响的实验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 85—88.
- [10] Liu Ronghou, Hao Yuanyuan, Ye Ziliang, et al. Experimental research on technical parameters of anaerobic fermentation for biogas production[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(1): 85—88.
- [11] 赵洪, 邓功成, 高礼安. pH值对沼气产气量的影响[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(19): 8216—8217.
- [11] Zhao Hong, Deng Gongcheng, Gao Lian. Research on the effect of pH for biogas production[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(19): 8216—8217.
- [12] 赵宋敏, 李定龙, 戴肖云, 等. 温度对厨余垃圾厌氧发酵产酸的影响[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 44—47, 64.
- [12] Zhao Songmin, Li Dinglong, Dai Xiaoyun, et al. The influence of temperature on acid production during anaerobic fermentation of kitchen garbage[J]. Environmental Pollution and Control, 2011, 33(3): 44—47, 64.
- [13] 王忠江, 李文哲, 石铁, 等. 温度和料液浓度对牛粪高浓度厌氧水解酸化的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(11): 212—216.
- [13] Wang Zhongjiang, Li Wenzhe, Shi Tie, et al. Effects of temperature and liquor concentration on the high-concentration anaerobic hydrolysis and acidogenesis of dairy manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(11): 212—216.
- [14] 王心芳. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 420—426.
- [15] 刘敏, 陈滢. pH对热处理污泥厌氧发酵产氢的影响[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(4): 163—167.
- [15] Liu Min, Chen Ying. Effect of pH on fermentation hydrogen production from heat pretreated sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(4): 163—167.
- [16] 张全国. 沼气技术及其应用[M]. 北京: 化工工业出版社, 2008, 26—60.

HYDROGEN-RICH BIOGAS PRODUCTION FROM MIXTURE RAW MATERIAL OF CORN STALKS AND COW DUNG

Sun Yafei¹, Zhang Zhiping¹, Li Yameng¹, Zhang Quanguo^{1, 2}

(1. Collaborative Innovation Center of Biomass Energy of Henan Province, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;

2. Key Laboratory of New Materials and Facilities for Rural Renewable Energy of China's Ministry of Agriculture, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The research was focused on the production technology of hydrogen-rich biogas using mixture of corn stalks and cow dung as fermentation materials, and the relationship between temperature, initial pH value and biogas yield, its hydrogen content was investigated. The results showed that the hydrogen concentration is firstly raised and then decreased in the first 4 days of fermentation period. When the fermentative temperature is 35 °C in experiment system, the cumulative biogas yield is 10.6 L, the hydrogen concentration can reach up to 4.1%. When the initial pH value is 7.5 in experiment system and the cumulative biogas yield is 14.1 L, the hydrogen concentration can reach up to 4.4%.

Keywords: corn straw; cow dung; anaerobic fermentation; hydrogen-rich biogas