

粪草比对干式厌氧发酵产沼气效果的影响

刘战广^{1,2}, 朱洪光^{1*}, 王彪³, 张亚雷^{1,2}

(1. 同济大学生物质能源研究中心, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;
3. 上海林海生态技术有限公司, 上海 200092)

摘要: 弄清粪草比对干式厌氧发酵产气效果的影响, 对改进干式厌氧工程具有重要意义。该文按 A、B、C、D 设计了 4 组试验: A 组为单独猪粪, B 组为单独稻草, C 组为猪粪与稻草质量比 2:1, D 组为猪粪与稻草质量比 1:2。试验进行了 62 d, 反应温度设定为 (35±1) °C, 各组反应的 TS (总固体) 浓度均为 30%。结果显示, 产气曲线出现拐点的时间 A 组在第 48 d, B 组在第 40 d, C 组在第 26d, D 组在第 25 d。C、D 两组总产气量分别为 15715 mL 和 13186 mL。而根据 A、B 两组单独原料产气量推算, C、D 两组的产气潜力分别为 15168 mL 和 13838 mL。实际测量值与计算值没有显著差别。调节粪草比可以从原料转化速率方面促进发酵效率, 并不能提高原料的产气潜力。因此, 粪草比改善的优势可能是改良原料结构和调节原料营养, 而不是改善发酵原料的转化潜力。

关键词: 沼气, 农业废弃物, 猪粪, 干式厌氧发酵, 粪草比, 发酵效率, 产气潜力

中图分类号: S216.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-4-0196-05

刘战广, 朱洪光, 王彪, 等. 粪草比对干式厌氧发酵产沼气效果的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 196-200.

Liu Zhanguang, Zhu Hongguang, Wang Biao, et al. Effect of ratios of manure to crop on dry anaerobic digestion for biogas production[J]. Transactions of the CSAE, 2009,25(4): 296-300.(in Chinese with English abstract)

0 引言

中国拥有丰富的生物质能资源^[1,2], 主要包括农作物秸秆、禽畜粪便、生活垃圾等^[3]。秸秆干式厌氧发酵产沼气技术是未来能源农业的发展方向之一^[4,5]。干式厌氧发酵通常是指发酵液总固体浓度超过 20% 时的沼气发酵方式。与湿式厌氧发酵相比, 干式厌氧发酵技术操作处理简单、成本低、池容效率高, 在获得沼气同时不会带来二次污染排放和处理问题, 是一种很有前景的技术途径^[6,7]。目前, 干式厌氧发酵技术的研究主要集中于对城市有机固体废弃物的处理, 并取得了一定成果。Hartmann 等报道了温度对干发酵处理效果的影响, 认为在不同的有机负荷条件下, 高温 (55°C) 干发酵均有较高的产气效率^[8]。Forster-Carneiro 等在总固体浓度为 30%、温度为 55°C 的条件下, 对不同接种物干式厌氧发酵的产气效果进行了对比, 发现采用消化污泥接种时的效果最好, 经过 60 d 的处理过程, 化学需氧量 (COD) 去除率和挥发性固体 (VS) 去除率分别达到 44.0% 和 43.0%, 稳定后甲烷产率可达 0.53 L/g^[9]。Fernández 等研究了总固体 (TS) 浓度对中温干发酵处理城市有机固体废物的影响, 发现 TS 为 20% 时, 14 d 就可完成启动, 总溶解性有机碳 (DOC)

去除率达到 67.53%, 甲烷产量比 TS 为 30% 时提高 26.76%^[10]。

相对于城市固体有机废弃物, 农业固体废弃物数量也非常可观。2005 年统计数据显示, 中国农作物秸秆年产生量达 7.2 亿 t, 畜禽粪便年产生量达 20.1 亿 t (湿重)^[11]。利用干式厌氧发酵技术将农业固体废弃物转化为沼气, 进而用于燃烧供热或发电, 对于获取新型能源和控制农村面源污染都有积极意义^[12,13]。Weiland 提出混合厌氧发酵以及优化混合原料组合将是厌氧消化技术的重要发展方向^[14]。Mshandete 等将剑麻果浆和鱼类加工废弃物进行混合发酵, 发现两者以质量比为 2:1 混合发酵时的单位原料甲烷产量可比两种原料单独发酵时高 59%~94%^[15]。Lehtomäki 等采用牛粪与不同作物秸秆混合发酵, 当混入 30% 的作物秸秆时单位容积甲烷产量相比牛粪单独发酵时可提高 16%~65%^[16]。以上有关粪草比对干式厌氧发酵处理农业固体废弃物的影响, 通常认为调节粪草比可提高产气潜力, 改善发酵效率。但是, 控制粪草比在工程实践中往往难以实现。弄清粪草比对干式厌氧发酵的影响, 进而实现干式厌氧发酵条件的科学控制, 对促进干式厌氧工程实践具有重要意义。

本文选取猪粪和稻草两种常见的农业废弃物为原料, 研究了稻草、猪粪及两种原料在不同质量比条件下混合物的产沼气特性, 以期探索粪草比对干式厌氧发酵的影响。

1 材料和方法

1.1 试验材料和接种物

试验中所用稻草于 2006 年 9 月采自安徽省蒙城县。试样采集后摊放在实验室内自然风干, 风干后的稻草, 用切纸刀切成 2~3 cm 的碎段, 用于沼气发酵试验, 其 VS 含量为 89.74%。猪粪试验材料于 2007 年 4 月取自上

收稿日期: 2008-07-28 修订日期: 2009-02-28

基金项目: 上海市科委项目“多种农业有机废弃物沼气发酵集中供气技术的研究与示范”(07DZ12050); 国家科技支撑计划项目“东部经济发达地区沼液好氧处理型沼气工程示范”(2008BAD4B05)

作者简介: 刘战广 (1985-), 男, 湖北随州人, 主要从事农业固体废弃物生物质能源转化研究。上海 同济大学生物质能源研究中心, 200092。

Email: headbook@163.com

*通讯作者: 朱洪光 (1974-), 男, 安徽阜南人, 博士, 主任, 从事生物质能源工程研究。上海 同济大学生物质能源研究中心, 200092。

Email: zhuhg@mail.tongji.edu.cn

海罗付种畜场的干猪粪，其 VS 含量为 76.17%。试验所用的接种物取自于上海市松江污水处理厂的厌氧消化塔处理后的脱水污泥，其 VS 含量为 68.64%。

1.2 试验方法和装置

试验设置 A、B、C、D 4 组进行对比研究，同时设置了一个空白参比组。4 组试验发酵原料干物质总质量均为 300 g，接种污泥占总质量 38%（按干物质计），其中 A 组为猪粪单独干发酵，C/N 为 12.6；B 组为稻草单独干发酵，C/N 为 27.4；C 组猪粪与稻草的质量比为 2：1，C/N 为 17.2；D 组猪粪与稻草的质量比为 1：2，C/N 为 22.9。空白参比组仅用接种物进行发酵，以消除接种物自身产气对试验结果的干扰。各组试验，总固体含量均控制在 30%，所加稻草均按实际量的 2% 混合尿素用于调整碳氮比。试验前，将不同原料、水和接种物按比例混合均匀，然后装入反应器。试验发酵装置用锥形玻璃瓶加橡胶塞（图 1），总体积 1000 mL。试验期间，所有试验装置置于 35℃ 恒温柜中。

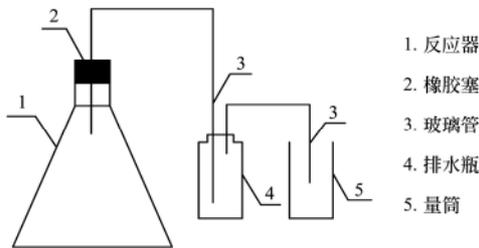


图 1 试验装置

Fig.1 Experimental set-up for the dry anaerobic digestion system

1.3 指标测试和分析

试验共进行了 62 d。试验前，分别对试验原料稻草和猪粪进行总固体（TS）、可挥发性固体（VS）的测试。总固体测试是将含有样品的坩埚放入烘箱，在（105±2）℃ 下烘干至恒重后测定；挥发性固体（VS）测试是将含烘干后样品的坩埚在马弗炉在（575±25）℃ 下灼烧 4 h，质量恒定后测定。

反应开始后，每天定期用液体置换计量装置测定沼

气量（图 1）。空白参比组因每日产气量非常少，仅在试验结束后，测定总产气量。

试验结束后，综合试验数据进行指标分析，主要是计算 TS 产气率，VS 产气率。计算公式如下：

$$P_{TS} = \frac{\sum W_{\phi} \cdot TS_{\phi} - G_{\phi}}{\sum W_{\phi} \cdot TS_{\phi}} \quad (1)$$

$$P_{VS} = \frac{\sum W_{\phi} \cdot TS_{\phi} \cdot VS_{\phi} - G_{\phi} \cdot VS_{\phi}}{\sum W_{\phi} \cdot TS_{\phi} \cdot VS_{\phi}} \quad (2)$$

$$c_{\phi} = \frac{C_T - C_{\text{空白}}}{\sum W_{\phi} \cdot TS_{\phi}} \quad (3)$$

$$c_V = \frac{C_T - C_{\text{空白}}}{V_{\text{投料}}} \quad (4)$$

式中 TS_{ϕ} ——原料总固体百分含量，%； VS_{ϕ} ——原料挥发性固体百分含量，%； VS_{ϕ} ——反应后挥发性固体百分含量，%； P_{TS} ——TS 消减率，%； P_{VS} ——VS 消减率，%； W_{ϕ} ——原料质量，g； G_{ϕ} ——反应后干质量，g； c_{ϕ} ——单位原料产气率，mL/g； c_V ——单位体积产气率，mL/mL； C_T ——总产气量，mL； $C_{\text{空白}}$ ——空白组总产气量，mL； $V_{\text{投料}}$ ——投料体积，mL。

2 结果

2.1 产气量

A、B、C、D 4 组试验的日产气量随时间的变化见图 2。图中数据显示，试验一开始，4 组试验的产气量均有一个较小的高峰，然后迅速下降到极低的水平。A、B 两组单独发酵试验的日产气量从第 3 d 后开始逐渐上升，其中 A 组上升速度较快，14 d 以后较为稳定地维持在 300 mL/d 以上，但第 36 d 时才出现峰值为 495 mL/d；B 组日产气量则缓慢上升，直至 30 d 后开始迅速上升，到第 33 d 出现峰值为 600 mL/d。C、D 两组混合发酵试验的日产气量从第 2 d 后开始逐渐上升，其中 C 组第 21 d 达到峰值为 685 mL/d，D 组第 22 d 达到峰值为 760 mL/d，此后两组实验均下降并逐渐维持在一个较稳定的水平，但由于 C 组中猪粪的质量含量大，C 组比 D 组的平均日产气量要高。

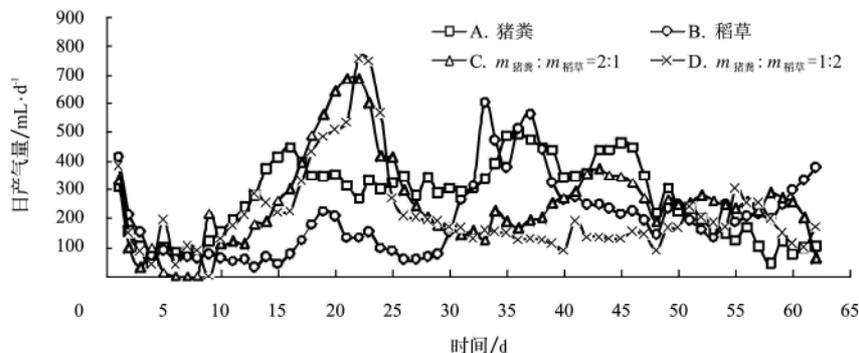


图 2 各处理日产气量随反应时间的变化

Fig.2 Temporal changes of daily biogas yield of the four experiments

根据日产气量数据进行逐日累加计算，获得 4 组试验的逐日累积产气量随时间的变化，结果见图 3。经过

62 d 的反应，A 组的逐日累积产气量最高为 16861 mL，C、D 两组分别为 15715 mL 和 13186 mL，而 B 组的逐日

累计产气量最少为 12441 mL。随着粪草比的减小, 各组累积日产气量也逐渐减少, 但当粪草比减小到一定程度后, 累积日产气量的变化不明显。产气出现拐点的时间, A 组在第 48 d, B 组在第 40 d, C 组在第 26 d, D 组在第 25 d。

根据逐日累积产气数据计算, 可以得到 4 组试验日累积产气量占总产气量的百分比随时间的变化, 结果见

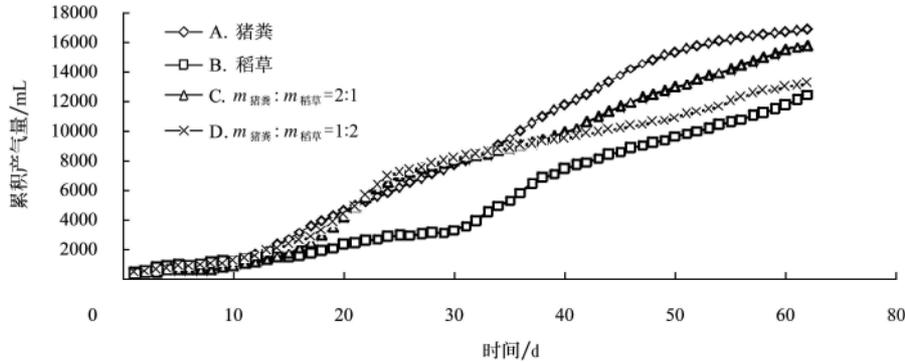


图 3 各处理逐日累积产气量随反应时间的变化

Fig.3 Temporal changes of cumulative biogas yield of the four experiments

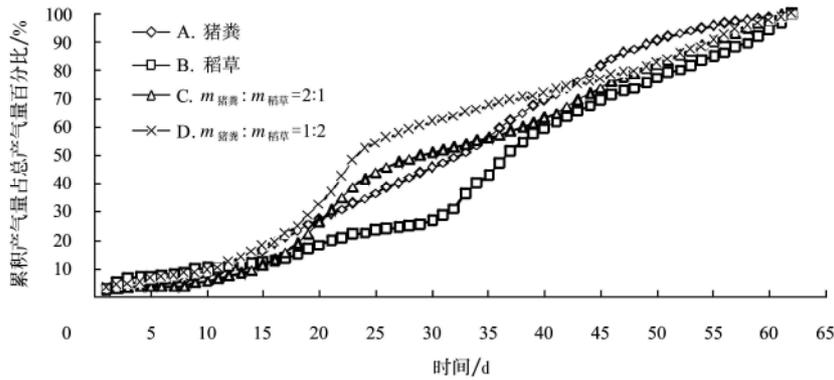


图 4 各处理逐日累积产气量占总产气量的百分比随反应时间的变化

Fig.4 Temporal changes of percentage of cumulative biogas yield to total biogas yield

2.2 原料消减率和单位原料产气率

试验结束后, A、B、C、D 4 组试验的 TS、VS 消减率及单位原料产气率的情况如图 5 所示。图 5 显示: TS 消减率, A 组为 33.50%, B 组为 24.72%, C 组为 34.07%, D 组为 30.52%; VS 消减率, A 组为 44.82%, B 组为 32.36%, C 组为 38.97%, D 组为 36.66%; 单位原料产气率, A 组为 250 mL/g, B 组为 181 mL/g, C 组为 235 mL/g, D 组为 194 mL/g。比较混和发酵与单独原料发酵的单位原料产气率, A 组比 C 组多 15 mL/g, B 组比 D 组少 13 mL/g。

2.3 容积投料量和产气率

A、B、C、D 4 组试验单位体积投料量及单位体积产气率见图 6。图 6 显示: 单位体积投料量, A 组为 259.2 g/L, B 组为 86.0 g/L, C 组为 148.6 g/L, D 组为 104.6 g/L; 单位体积产气率, A 组为 1.05 mL/mL, B 组为 0.25 mL/mL, C 组为 0.56 mL/mL, D 组为 0.33 mL/mL。随着粪草比的减小, 各组试验容积产气率是逐渐减小的, 当猪粪与稻草的质量比下降到 1:2 时, 容积产气率的增加速度明显下降。结合单位体积投料量, 发现当猪粪与稻草的质量

图 4。图中数据显示: 日累积产气量占总产气量的百分比达到 50% 的时间, A 组出现在第 32 d, B 组出现在第 36 d, C 组出现在第 29 d, D 组出现在第 23 d。产气出现拐点时各组日累积产气量占总产气量的百分比, A 组为 87.6%, B 组为 59.7%, C 组为 45.9%, D 组为 54.5%。

空白组试验结束后, 测得其总产气量为 1180 mL, 接种物有机质对试验产气量的影响甚微。

比为 2:1 时, 其容积投料量比猪粪单独干发酵减小了 110.6 g/L (42.7%), 同时仍能维持较高的容积产气率。而当猪粪与稻草的质量比下降到 1:2 时, 虽然容积投料量比质量比为 2:1 时又减小了 44 g/L, 但此时池容效率下降较为明显。

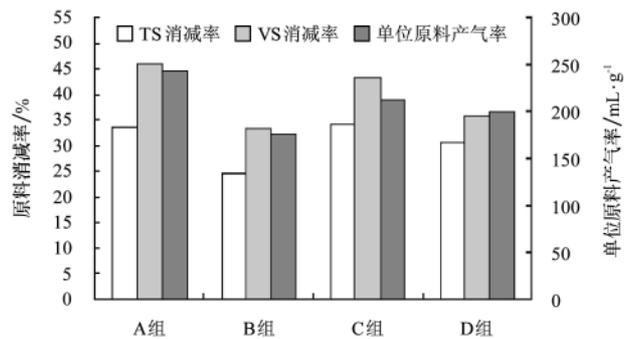


图 5 原料消减率和单位原料产气率

Fig.5 Material degradation rate and biogas production rate per material weight

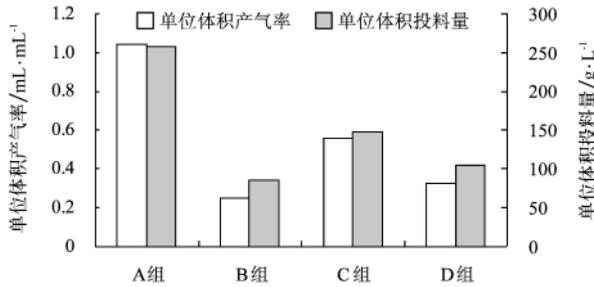


图6 单位体积投料量和产气率

Fig.6 Material dosage and biogas production rate per digester volume

2.4 不同粪草比对产气潜力的影响

根据猪粪和稻草单独发酵时的产气量，可以计算出不同质量比混合条件下的理论产气潜力 $V_{\text{混合}}$ （计算方法见公式（5））。

$$V_{\text{混合}} = \sum c_{\phi i} \times G_{\phi i} \quad (5)$$

式中 $c_{\phi i}$ ——单位质量原料产气率，mL/g； $G_{\phi i}$ ——原料干质量，g。

将 2.2 节中猪粪和稻草的单位质量产气率和混合组中各原料的实际干质量代入公式（5），计算出混合组的理论产气量，然后将其与实际产气量进行对比，考察粪草混合对产气潜力的影响（见图 7）。从图 7 可以看出，公式（5）计算得到的理论产气量 C 组为 15168 mL，D 组为 13838 mL，而实际测量值 C 组为 15715 mL，D 组为 13186 mL，两种原料单独发酵产气量所计算的理论产气潜力与实际值没有明显差别。

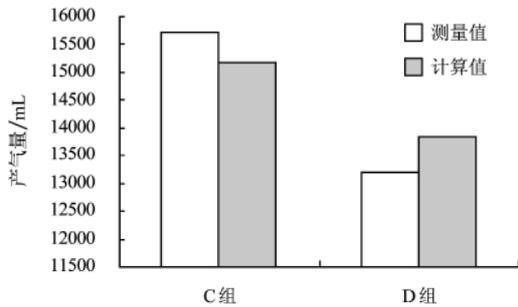


图7 实际产气量与理论产气量

Fig.7 Experimental biogas yield and calculated biogas production potential

3 讨论

3.1 粪草比对改善干式厌氧发酵的影响

试验结果表明，粪草混合干式厌氧发酵可明显提高产气速度。混合发酵试验与两种原料分别单独发酵的试验相比，产气峰值出现的时间提前了 11~15 d，产气峰值高出 85~265 mL。产气出现拐点的时间，C、D 两组混合干发酵试验均在 25 d 左右，比 A、B 两组单独分别前移了 15 和 23 d。而日累积产气量占总产气量百分比达到 50% 的时间，C、D 组也较 A、B 组提前了 3~13 d，这些指标都显示产气周期大大缩短了。

许多研究认为提高粪草比有助于提高产气量，但是

本试验，发现混合发酵的单位原料产气率相对于两种原料单独发酵，并没有实质性的变化。C、D 两组总产气量分别为 15715 mL 和 13186 mL，而根据 A、B 两组单独原料产气量推算，C、D 两组的产气潜力分别为 15168 mL 和 13838 mL，实际值与计算值没有显著差别。

综合以上分析，不同粪草比的混合干发酵大大缩短了产气周期，提高了前期产气速率，但是对产气潜力没有明显影响。

3.2 调节粪草比对干式厌氧发酵的影响

调节粪草比可以从原料转化速率方面促进发酵效率，并不能提高原料的产气潜力。这说明，调节粪草比的优势可能是改善原料结构和调节原料营养，而不是改善发酵原料的转化潜力。

厌氧微生物的生长需要足够的碳源和氮源，并能保持平衡。以往的干发酵工艺采用秸秆单独进料，由于秸秆本身含氮量不足，因此必须在入池时添加碳酸氢铵等补充氮源；而采用猪粪单独进料，猪粪本身含碳量又不足，也必须外加碳源。对稻草和猪粪进行混合干发酵，稻草较高的碳含量和猪粪丰富的氮源正好平衡了发酵原料的碳氮比（C/N），减少了稻草单独干发酵外加药剂增加的成本，也降低了猪粪单独干发酵可能产生氨抑制作用的风险^[16]。

原料的结构特性也可以影响介质传递和微生物对原料的利用效率。猪粪的结构较为致密，虽说有利于厌氧微生物对原料的充分利用，但是不利于产生气体的及时释放。气体的积累，会阻断介质的传递，进而不利于发酵的进行。通过与稻草的混合可以在一定程度上解决气体的疏导问题。稻草的结构非常疏松，虽说可以保证所产气体的及时排除，但是不利于介质的传递，所以产气效率也很低。增加粪便等细碎的原料，可以改善原料间的接触面，增强介质传递。

本试验中，当猪粪与稻草以质量比 2:1 混合进行干发酵时，总产气量比猪粪组仅少 1146 mL，单位原料产气率仅少 15 mL/g，均相差不多，但其产气峰值却提前了 15 d，产气出现拐点的时间前移 22 d，产气速率大大提高。并且，C 组的 TS 消减率为 34.07%，与猪粪单独发酵的 TS 消减率 33.50% 没有显著差异，这都说明了稻草与猪粪混合干发酵在营养调节和结构改良等方面起到了一定作用。另外，猪粪组与稻草组相比，其产气波动较大，而两个混合组的试验均显示了一定的稳定性，也显示了混合干发酵带来的积极影响。

4 结论

混合干式厌氧发酵可明显提高产气速率，但对发酵原料的产气潜力没有明显影响，其优势可能在营养调节和结构改良等方面对产气有一定促进作用，是一种很有应用前景的处理农业固体废弃物的技术途径。

[参考文献]

- [1] Luo Z. Wood energy in China[J]. Wood Energy News, 1998, 13(3): 3-19.
- [2] 陈小华, 朱洪光. 农作物秸秆产沼气研究进展与展望[J]. 农

- 业工程学报, 2007, 23(3): 279—283.
- Chen Xiaohua, Zhu Hongguang. Research progress and prospect on producing biogas from crop straws[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(3): 279—283. (in Chinese with English abstract)
- [3] 孙振钧. 中国生物质产业及发展取向[J]. 农业工程学报, 2004, 20(5): 1—5.
- Sun Zhenjun. Biomass industry and its developmental trends in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2004, 20(5): 1—5. (in Chinese with English abstract)
- [4] 张望, 李秀金, 庞云芝, 等. 稻草中温干式厌氧发酵产甲烷的中试研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 2075—2079.
- Zhang Wang, Li Xiujin, Pang Yunzhi, et al. A pilot study on mesophilic dry anaerobic digestion of rice straw[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(5): 2075—2079. (in Chinese with English abstract)
- [5] 武少菁, 刘圣勇, 王晓东, 等. 秸秆干发酵产沼气的概述和展望[J]. 中国沼气, 2008, 26(4): 20—23.
- Wu Shaojing, Liu Shengyong, Wang Xiaodong, et al. Summarization and prospect of dry fermentation technology for straw biogas production[J]. China Biogas, 2008, 26(4): 20—23. (in Chinese with English abstract)
- [6] 李想, 赵立欣, 韩捷, 等. 农业废弃物资源化利用新方向——沼气干发酵技术[J]. 中国沼气, 2006, 24(4): 23—27.
- Li Xiang, Zhao Lixin, Han Jie, et al. The new direction of agricultural residues utilization in China: biogas dry fermentation technology[J]. China Biogas, 2006, 24(4): 23—27. (in Chinese with English abstract)
- [7] 李东, 马隆龙, 袁振宏, 等. 华南地区稻秸常温干式厌氧发酵试验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(12): 176—179.
- Li Dong, Ma Longlong, Yuan Zhenhong, et al. Experimental study on dry anaerobic digestion of rice straw at ambient temperature in South China[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(12): 176—179. (in Chinese with English abstract)
- [8] Hartmann H, Ahring B K. Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste—an overview[A]. In: Fourth International Symposium of Anaerobic Digestion of Solid Waste[C]. Copenhagen, Denmark, 2005: 34—51.
- [9] Forster-Carneiro T, Pérez M, Romero L I, et al. Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste: Focusing on the inoculum sources[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 3195—3203.
- [10] Fernández J, Pérez M, Romero L I. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of fraction of municipal solid waste[J]. Bioresour Technol, 2008, 99(14): 6075—6080.
- [11] 国家统计局. 中国统计摘要[R]. 北京: 中国统计出版社, 2006.
- [12] Edgar Fernando Castillo M, Diego Edison Cristancho, A Victor Arellano. Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes[J]. Waste Management, 2006, 26(5): 546—556.
- [13] Edelmann W, Baier U, Engeli H. Environmental aspects of the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid wastes of solid agricultural wastes[J]. Water Science and Technology, 2005, 52(1-2): 203—208.
- [14] Weiland P. Anaerobic waste digestion in Germany—status and recent developments[J]. Biodegradation, 2000, 11 (6): 415—421.
- [15] Mshandete A, Kivaisi A, Rubindamayugi M, et al. Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes[J]. Bio Resource Technology, 2004, 95 (1): 19—24.
- [16] Lehtomäki A, Huttunen S, Rinjala J A. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio[J]. Resources Conservation & Recycling, 2007, 51: 591—609.

Effect of ratios of manure to crop on dry anaerobic digestion for biogas production

Liu Zhanguang^{1, 2}, Zhu Hongguang^{1*}, Wang Biao³, Zhang Yale^{1, 2}

(1. Bio-energy Research Center, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Shanghai Linhai Eco-technology Limited Company, Shanghai 200092, China)

Abstract: To make clear the impact of ratios of manure to crop on dry anaerobic digestion would be of great significance to promote the practical progress of dry anaerobic digestion project. Four experiments were set at total solids(TS) of concentration of 30%: (A) pig manure alone; (B) straw alone; (C) the mass ratio of pig manure to straw of 2:1; (D) the mass ratio of pig manure to straw of 1:2. The experimental temperature was controlled at $(35\pm 1)^\circ\text{C}$. Over 62 days, operation period, the results showed that the biogas production to time curves of experiment (A), (B), (C) and (D) reached the inflection point at 48th, 40th, 26th and 25th days' respectively. The total biogas yields of experimental (C) and (D) were 15715 and 13186 mL, respectively. According to the biogas yields of experiment (A) and (B) with the materials separately, it could be calculated that the biogas production potentials of (C) and (D) were 15168 and 13838 mL, respectively. There was no significant difference between the experimental results and the calculated values. The improvement of ratio of manure to crop could promote digestion efficiency by improving the digestion speed. But no obvious effect was found on enhancing the biogas production potential. Thus, the advantages of dry anaerobic co-digestion may be of improvement to material structure and of adjustment to material nutrient, but not of enhancement of the biogas production potential.

Key words: agricultural wastes, biogas, manures, dry anaerobic digestion, ratio of manure to crop, digestion efficiency, biogas production potential