

文章编号:0254-0096(2017)11-3099-05

## 多原料混合发酵产甲烷动力学特性研究

张全国<sup>1</sup>, 李亚猛<sup>1</sup>, 张志萍<sup>1</sup>, 吕鹏梅<sup>2</sup>, 朱胜楠<sup>1</sup>, 荆艳艳<sup>1</sup>

(1. 生物质能源河南省协同创新中心, 河南农业大学, 郑州 450002;

2. 中国科学院广州能源研究所可再生能源重点实验室, 广州 510640)

**摘 要:** 以牛粪、猪粪和玉米秸秆为发酵原料, 研究多原料混合发酵产甲烷的最佳配比, 并利用冈珀茨模型(Gompertz model)分析不同原料配比混合发酵产甲烷的动力学特性。结果显示牛粪、猪粪和玉米秸秆三者混合的产甲烷效果优于牛粪或猪粪与玉米秸秆两者混合的发酵效果, 且在牛粪、猪粪、玉米秸秆干物质的质量配比为1.5:1.5:1时, 混合发酵的产甲烷量和产甲烷速率最高, 分别为10114.71 mL和536.14 mL/d。

**关键词:** 混合发酵; 甲烷; 动力学特性; 畜禽粪便; 秸秆

**中图分类号:** TK6; S21 **文献标识码:** A

### 0 引 言

沼气发酵是微生物在厌氧条件下通过自身的新陈代谢将畜禽粪便、农作物秸秆、生活污水等有机质进行降解, 产生能被人类利用的新能源——沼气的过程<sup>[1,2]</sup>。因其兼具废弃物处理、清洁能源供应、生态环境保护等复合功能, 已成为提高农村畜禽粪便和农作物秸秆资源化利用的有效途径<sup>[3-5]</sup>, 为我国生态农业的发展提供了重要的技术支持。但由于秸秆的碳氮比较高、速效养分含量较低、木质纤维素含量较高且表面有蜡质层, 不利于厌氧微生物的附着, 导致农作物秸秆厌氧发酵产甲烷的效率低、厌氧消化时间长<sup>[6-8]</sup>。同时随着农村产业结构调整, 畜禽养殖由散户散养过渡为集中养殖, 造成农村以畜禽粪便为原料的沼气发酵受到原料制约, 难以达到甲烷菌发酵产沼气的适宜营养条件<sup>[9-11]</sup>, 使单原料发酵技术提升空间较小。

多原料混合发酵产甲烷不仅能为甲烷菌提供充足的营养物质, 提高微生物的协同作用, 而且能就地取材, 利用多种有机物, 解决厌氧发酵的沼源问题, 同时还可调整发酵底物的营养平衡, 增强发酵液的缓冲能力, 提高产甲烷的效率<sup>[12-15]</sup>。而混合发酵产甲烷的效率很大程度上受原料配比的影响, 因此, 本文在已有研究基础上, 以华中地区有机废

弃物量较大的牛粪、猪粪和玉米秸秆为原料, 进行混分发酵产甲烷原料配比及多原料产甲烷动力学研究, 以期为厌氧混合发酵技术的实际应用奠定理论基础。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 材 料

牛粪: 取自河南农业大学牧医工程学院的奶牛基地, 测得干物质(TS) 18.78%、挥发性固体(VS) 81.02%和碳氮元素比(C/N)为 25:1; 猪粪: 取自郑州郊区养猪场, 测得 TS、VS、C/N 分别为 17.25%、81.69%和 14.5:1; 玉米秸秆: 取自郑州科教园区试验田中的玉米秸秆, 测得 TS、VS、C/N 分别为 81.25% 85.55%和 67:1。接种物为 TS 6%的沼液(牛粪厌氧发酵液)自然沉降后的上清液。

#### 1.2 实验装置

多原料厌氧混合发酵实验装置如图 1 所示。将容积为 1 L 的发酵瓶、集气瓶和集水瓶通过直径 6 mm 的乳胶管连接, 待发酵装置接入适量菌种后, 用橡胶塞密封, 并在瓶口处涂适量石蜡, 为使发酵过程能在稳定的环境中进行, 将反应瓶置于恒温箱中。导气管如图 1 所示位置安装止水夹, 产生的气体采用排饱和食盐水法收集, 由排水量确定。

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAD21B03)

通信作者: 荆艳艳(1982—), 女, 博士、副教授, 主要从事可再生能源工程方面的研究。jinyanyan123@126.com

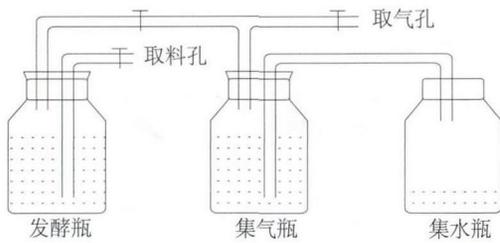


图1 厌氧发酵装置

Fig. 1 Schematic diagram of anaerobic fermentation device

### 1.3 实验设计

将粉碎至约 2 cm 的玉米秸秆与牛粪、猪粪按不同比例混合。实验设置 7 个配比组,即干物质原料牛粪、猪粪、玉米秸秆的质量比例分别为 0:3:1、0.5:2.5:1、1:2:1、1.5:1.5:1、2:1:1、2.5:0.5:1、3:0:1,记为 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>。实验将不同配比的原料 48 g 与 240 mL 接种物配置成 TS 6% 的发酵料液 800 g 装入 1 L 发酵瓶中,在 35 °C 条件下进行实验,每组实验设置两个重复,每隔 24 h 记录产气量。

### 1.4 测定指标及方法

1) 干物质(TS):在 105 °C 的恒温箱烘干至恒重;挥发性固体(VS):在 560 °C 的马弗炉干燥至恒重。

2) 碳氮元素比(C/N):利用带能谱仪的扫描电子显微镜(型号 JSM-6490LV)进行能谱分析,获得元素组成和含量,并计算 C/N。

3) 气体成分:采用气相分析仪(型号 6820GC-14B,上海安捷伦科技有限公司,载气为 N<sub>2</sub>,色谱柱填料为 5A 分子筛)对收集的气体成分进行分析。

### 1.5 动力学分析

采用修正的冈珀茨模型(Gompertz model)对混合发酵产甲烷的动力学进行分析,如式(1)所示:

$$P(t) = P_{\max} \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{r_m e}{P_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中,  $P(t)$ ——累计产甲烷量, mL;  $P_{\max}$ ——最大产甲烷潜能, mL;  $r_m$ ——最大产甲烷速率, mL/d;  $\lambda$ ——产甲烷延迟期, d;  $t$ ——产甲烷反应进行的时间, d。

通过对式(1)微分可得用于描述产甲烷速率  $v(t)$  的动力学方程:

$$v(t) = \frac{dP(t)}{dt} = r_m \exp \left\{ 2 + \frac{r_m e}{P_{\max}} (\lambda - t) - \exp \left[ \frac{r_m e}{P_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 不同配比的日产气量

原料不同对比对日产气量的影响如图 2 所示。各实验组在第 2 天均开始产气,在整个发酵周期内,随着反应时间的延长,产气量变化趋势基本相同。产气较好的时间段集中在第 10~25 天,产气高峰期在约第 15 天,其中 R<sub>4</sub> 实验组的产气高峰期的日产气量最大,为 1150 mL/d, R<sub>7</sub> 实验组次之,为 890 mL/d。可能是由于 R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub> 实验中,发酵液里的产甲烷菌活性较大,对底物的降解速率较快。各实验组混合发酵进行到第 50 天,基本不再产气。

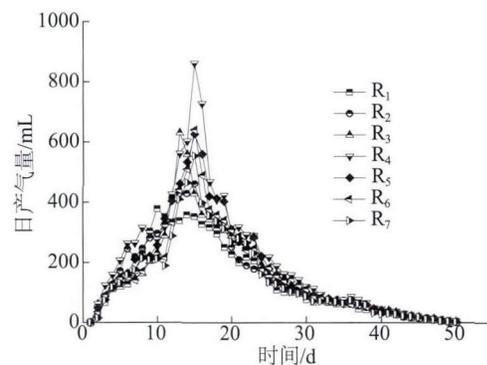


图2 日产气量

Fig. 2 Daily biogas production of samples

### 2.2 不同配比的甲烷浓度变化

原料不同配比,使发酵液里的营养元素含量不同,对发酵液的酸碱缓冲程度存在差异,造成产甲烷菌的活性不同,进而影响混合发酵体系的甲烷浓度。图 3 为不同原料配比甲烷浓度随发酵时间的变化情况。由图 3 可知,随着发酵的进行,甲烷浓度呈先上升再降低的变化趋势。在前 10 天,各实验组的甲烷浓度迅速上升,在第 10~30 天甲烷的浓度维持在较高的范围内(为 40%~70%),反应进行到第 40 天,由于底物中有机质的消耗及甲烷活性抑制物生成等的影响,导致甲烷浓度开始迅速下降。各实验组甲烷浓度的高峰期都维持在第 15~20 天内,其中 R<sub>4</sub> 实验组(1.5:1.5:1)的甲烷浓度最高值出现在第 15 天为 77%, R<sub>5</sub> 实验组甲烷浓度次之,为

75%,其他实验组甲烷浓度最高值均在64%~70%之间。

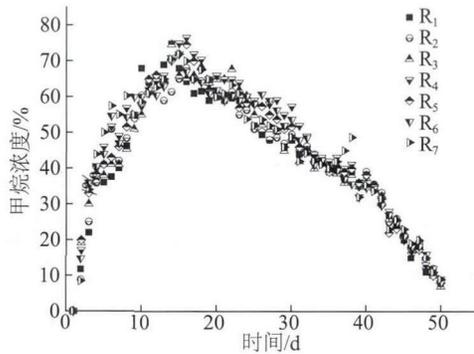


图3 甲烷浓度变化

Fig. 3 The methane content in biogas in different samples

### 2.3 原料不同配比的累积产甲烷量变化

原料不同对比对整个发酵过程甲烷累积量的影响如图4所示。不同原料配比,累积产甲烷量存在一定差别,牛粪、猪粪和玉米秸秆3种原料混合发酵的产甲烷量( $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ )高于牛粪或猪粪与玉米秸秆两两混合发酵的产甲烷量( $R_1$ 、 $R_7$ ),这与王晓娇等<sup>[8]</sup>的研究结果相似。可能是因为多种原料混合使发酵液里的营养元素更加均衡,菌种种类更加丰富,菌种之间的协同作用更强。在整个发酵过程中, $R_4$ 实验组(牛粪、猪粪、玉米秸秆质量配比为1.5:1.5:1)的累积甲烷产量最大,为10109.48 mL,实验组 $R_5$ (牛粪、猪粪、玉米秸秆质量配比为2:1:1)的累积甲烷产量次之,为8613.58 mL。

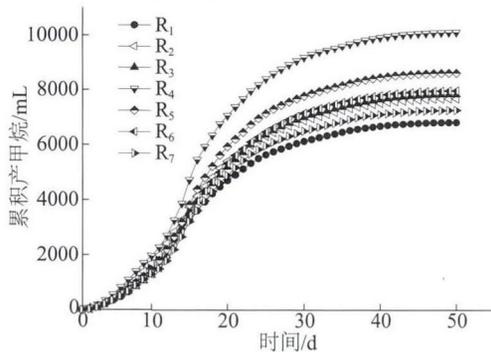


图4 累积产甲烷量

Fig. 4 Total methane yield during the course

### 2.4 产甲烷动力学分析

利用非线性回归方程直接进入非线性最小二乘拟合,采用试样法使得参数平方和最小而进行循

环迭代,估计参数 $P_m$ 、 $P_m$ 和 $\lambda$ ,收敛标准为 $10^{-6}$ ,则多原料混合发酵产甲烷动力学拟合结果及其参数分别如图5和表1所示。

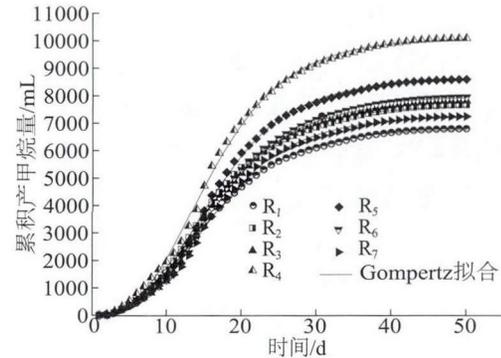


图5 冈珀茨模型拟合曲线

Fig. 5 Modified Gompertz equation fitting curves

表1 修正的冈珀茨方程拟合参数

Table 1 Modified Gompertz equation fitting parameters

实验代码	$P_{max}/\text{mL}$	$r_m/\text{mL}\cdot\text{d}^{-1}$	$\lambda/\text{d}$	$R^2$
$R_1$	6817.47	346.38	5.62	0.9996
$R_2$	7661.16	390.52	5.57	0.9993
$R_3$	7831.58	404.98	6.57	0.9990
$R_4$	10114.71	536.35	6.26	0.9986
$R_5$	8608.12	465.98	6.81	0.9991
$R_6$	7986.78	417.68	6.91	0.9988
$R_7$	7266.84	380.40	6.67	0.9989

利用修正的冈珀茨方程对产甲烷过程进行拟合,相关系数 $R^2$ 均在0.99以上,表明拟合结果很好。而且 $R_4$ 拟合的累积产甲烷量最大,为10114.71 mL,与 $R_4$ 实验值的产甲烷量10109.48 mL相差仅5.23 mL,其次产甲烷量的大小依次为 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_3$ 、 $R_2$ 、 $R_7$ 、 $R_1$ 。就产甲烷速率而言, $R_4$ 实验组的速率最大为536.35 mL/d, $R_5$ 次之,为465.98 mL/d。所以从最大累积产甲烷量和产甲烷速率来看,实验组 $R_4$ 的发酵产气效果最好(牛粪、猪粪、玉米秸秆质量配比为1.5:1.5:1时进行混合发酵),且三原料混合发酵比两原料混合发酵的产气效果好。把拟合参数代入式(2),对混合发酵产甲烷速率动力学进行分析,如图6所示。

经过产甲烷延迟期后,产甲烷速率迅速增长,产甲烷高峰期集中在第10~25天,此阶段的甲烷产量约占整个发酵过程的70%,在发酵进行到第30天

之后产甲烷速率降至 100 mL/d 以下,第 50 天后基本不再产气。在整个发酵过程中,动力学方程模拟出  $R_4$  的产甲烷速率最高为 536.14 mL/d,时间为第 13 天, $R_5$  次之,为 465.21 mL/d,时间为第 14 天。从整个动力学模拟来看, $R_4$  实验组的产甲烷速率在每个时间段基本都高于其他实验组,说明  $R_4$  实验组的配比方案较为适合混合发酵产甲烷。

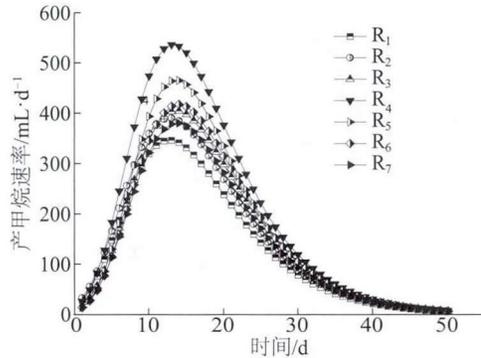


图6 产甲烷速率

Fig.6 Variation of methane production rate

### 3 结 论

1) 利用畜禽粪便与秸秆混合发酵能较好地提高厌氧发酵过程甲烷的产量和浓度,且牛粪、猪粪和玉米秸秆三者混合的效果优于牛粪或猪粪与玉米秸秆两者的混合发酵产甲烷效果。

2) 多原料混合发酵产甲烷时,牛粪、猪粪、玉米秸秆质量配比为 1.5:1.5:1 的产甲烷效果最好,累积产甲烷量为 10109.48 mL,最高甲烷浓度为 77%,与产甲烷动力学方程拟合的甲烷量相差仅 5.23 mL,且混合原料该配比时,动力学方程拟合的产甲烷速率最高为 536.14 mL/d。

#### [参考文献]

- [1] 孙永明,李国学,张夫道,等. 中国农业废弃物资源化现状与发展战略[J]. 农业工程学报, 2005, 21(8): 169—173.
- [1] Sun Yongming, Li Guoxue, Zhang Fudao, et al. Status quo and developmental strategy of agricultural residues resources in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2005, 21(8): 169—173.
- [2] 单丽伟,冯贵颖,范三红. 产甲烷菌研究进展[J]. 微生物学杂志, 2003, 23(6): 42—46.
- [2] Shan Liwei, Feng Guihao, Fan Sanhong. Progress in genome and methanogenesis of methanogens[J]. Journal of Microbiology, 2003, 23(6): 42—46.
- [3] 曾波,钟荣珍,谭支良. 畜牧业中的甲烷排放及其减排调控技术[J]. 中国生态农业学报, 2009, 17(4): 811—816.
- [3] Zeng Bo, Zhong Rongzhen, Tan Zhiliang. Methane emission and abatement strategy in animal husbandry[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2009, 17(4): 811—816.
- [4] 顾元兵,马坚,李建彬. 畜禽粪便的无害化处理及利用[J]. 养殖与饲料, 2013, (10): 26—27.
- [4] Gu Yuanbing, Ma Jian, Li Jianbin. Harmless treatment and utilization of livestock manure[J]. Animals Breeding and Feed, 2013, (10): 26—27.
- [4] 陈丽琴,章伟伟,谢君. 多元原料混合发酵制备沼气技术研究进展[J]. 新能源进展, 2016, 4(4): 312—319.
- [5] Chen Liqin, Zhang Weiwei, Xie Jun. Research progress on biogas production from multiple raw materials with co-digestion technology[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2016, 4(4): 312—319.
- [6] 赵玲,王聪,田萌萌,等. 秸秆与畜禽粪便混合厌氧发酵产沼气特性研究[J]. 中国沼气, 2015, 33(5): 32—37.
- [6] Zhao Ling, Wang Cong, Tian Mengmeng, et al. Characteristics of anaerobic fermentation of mixed livestock manure and straw[J]. China Biogas, 2015, 33(5): 32—37.
- [7] 陈泽兵,田沈,李佳,等. 高效降解玉米秸秆产甲烷菌群的筛选[J]. 太阳能学报, 2010, 31(8): 933—936.
- [7] Chen Zebing, Tian Shen, Li Jia, et al. Screening of microbial community degrading corn stalk to methane[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2010, 31(8): 933—936.
- [8] 王晓娇,李轶冰,杨改河,等. 牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与工艺优化[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 104—108.
- [8] Wang Xiaojiao, Li Yibing, Yang Gaihe, et al. Fermentation and process optimization of mixed cow dung, chicken manure and rice straw for biogas production[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2010, 41(3): 104—108.
- [9] 秦文弟,黄凌志,蒋湖波,等. 不同牲畜粪便厌氧发酵产沼气性能研究[J]. 中国沼气, 2016, 34(4): 37—40.

- [9] Qin Wendi, Huang Linzhi, Jiang Hubo, et al. Biogas production performance of different livestock dung [J]. *China Biogas*, 2016, 34(4): 37—40.
- [10] 李 凯, 吴明阳, 徐桂转. 酱油渣、牛粪与秸秆混合厌氧发酵产沼气的试验研究[J]. *河南农业大学学报*, 2015, 49(1): 79—82.
- [10] Li Kai, Wu Mingyang, Xu Guizhuan. Study on biogas production from mixed anaerobic fermentation of soy sauce residue, cow dung and straw[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2015, 49(1): 79—82.
- [11] 吴爱兵, 曹 杰, 朱德文, 等. 麦秸与牛粪混合堆沤预处理厌氧干发酵产沼气中试试验[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(22): 256—260.
- [11] Wu Aibing, Cao Jie, Zhu Deiwen, et al. Pilot experiment on biogas production of dry fermentation of wheat straw and cow dung with composting pre-treatment [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(22): 256—260.
- [12] 魏宗旺. 秸秆类原料与粪便按比例混合发酵产沼气试验[J]. *农业工程*, 2014, 4(4): 62—65.
- [12] Wei Zongwang. Biogas production test by fermentation of proportional mix about straw materials and excrements [J]. *Agricultural Engineering*, 2014, 4(4): 62—65.
- [13] 周红军, 江 皓, 聂 红, 等. 多原料高浓度混合共发酵制气与纯化提质研究最终报告[J]. *科技资讯*, 2016, 14(7): 164—165.
- [13] Zhou Hongjun, Jiang Hao, Nie Hong, et al. Final report of multi-and high concentration materials fermentation to produce gas and biogas upgrading [J]. *Science & Technology Information*, 2016, 14(7): 164—165.
- [14] Wang Xiaojiao, Yang Gaihe, Feng Yongzhong, et al. Potential for biogas production from anaerobic co-digestion of dairy and chicken manure with corn stalks [J]. *Advanced Material Research*, 2012, 347-353: 2484—2492.
- [15] Mata-Alvarez J, Dosta J, Macé S, et al. Co-digestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2011, 31(2): 99—111.

## DYNAMIC CHARACTERISTICS OF METHANE PRODUCTION WITH CO-DIGESTION FROM MANURE AND STRAW

Zhang Quanguo<sup>1</sup>, Li Yameng<sup>1</sup>, Zhang Zhiping<sup>1</sup>, Lyu Pengmei<sup>2</sup>, Zhu Shengnan<sup>1</sup>, Jing Yanyan<sup>1</sup>

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

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In this paper, cow manure, swine manure and com straw are mixed with different proportions, and Gompertz Model is carried out to regression analyse biogas production from mixture. The biogas production rate, cumulative biogas yield and methane content are tested. The results indicated that the methane potential under co-digestion of three materials performed is better than two components and the optimized dry weight rate of cow manure, swine manure and com straw is 1.5:1.5:1, the cumulative methane and methane production rate are expected to 10114.71 mL and 536.14 mL/d.

**Keywords:** co-digestion; methane; dynamic characteristics; livestock manure; straw