# 糖蜜厌氧发酵制备生物燃气的快速启动

王璨  $^{1,2,3,4}$  , 彭芬  $^{1,2,3,4}$  , 熊莲  $^{1,2,3,4}$  , 郭海军  $^{1,2,3,4}$  , 黄超  $^{1,2,3,4}$  , 陈新德  $^{1,2,3,4*}$  (1.中国科学院广州能源研究所,广东 广州  $^{510640}$ ; 2.中国科学院可再生能源重点实验室,广东 广州  $^{510640}$ ; 3.广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室,广东 广州  $^{510640}$ ; 4.中科院广州能源所盱眙凹土研发中心,江苏 淮安  $^{211700}$ )

[摘 要]糖蜜是一种制糖的副产物,富含各类有机物,常被用作发酵底物制备各类化工品,但鲜有用于制备生物燃气的报道。本研究采用糖蜜为底物以液态连续进料的方式实现了厌氧发酵的快速启动,COD 去除率达 70 %以上,沼气产率达 0.65 m³/kg 以上,沼气甲烷含量达 80 %以上。该工艺可克服传统固体/半固体沼气发酵启动周期长,产气效率低等缺点,因此具有一定的产业化潜力。

[关键词]生物燃气;糖蜜;厌氧发酵;快速启动

[中图分类号]TQ [文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2017)15-0096-02

# Fast Start-up of Molasses Anaerobic Fermentation to Produce Biogas

Can Wang <sup>1,2,3,4</sup>, Fen Peng <sup>1,2,3,4</sup>, Lian Xiong <sup>1,2,3,4</sup>, Hai-Jun Guo <sup>1,2,3,4</sup>, Chao Huang <sup>1,2,3,4</sup>, Xin-De Chen <sup>1,2,3,4</sup> (1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640 ; 2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640 ; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640 ; 4. R&D Center of Xuyi Attapulgite Applied Technology, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, China)

**Abstract:** Molasses is a by-product of sugar industry, which is rich in various organic compounds, and is often used as a substrate for the production of various chemicals, but little study uses molasses for biogas production. In this study, the rapid start-up of anaerobic fermentation was carried out by the liquid continuous feeding of molasses as substrate. For this technology, the COD removal was higher than 70 %, the biogas yield was higher than 0.65 m<sup>3</sup>/kg, and the methane content in biogas was higher than 80 %. This technology can overcome the disadvantages of traditional solid/semi-solid methane fermentation, such as long start-up period and low gas production efficiency, thus has certain potential for industrialization.

Keywords: Biogas; molasses; anaerobic fermentation; fast start-up

生物燃气俗称沼气,是一种重要的能源产品,可用于加热、发动机燃料、汽车燃料、天然气网等[1-2]。大量有机废弃物如食品垃圾<sup>[3]</sup>,城镇垃圾<sup>[4]</sup>,动物粪便<sup>[5]</sup>,工农废弃物<sup>[6]</sup>,木质纤维素废弃物<sup>[7]</sup>等可作为原料制备生物燃气。糖蜜是一种制糖的副产物,富含各类有机物,常被用作发酵底物制备各类化工品<sup>[8]</sup>,但鲜有用于制备生物燃气的报道。以糖蜜为底物,采用液态进料的方式可以解决传统固体/半固体厌氧发酵制备生物燃气沼气产率低、发酵系统不稳定等问题。本研究将针对糖蜜厌氧发酵制备生物燃气工艺,研究其快速启动的效果。

## 1 实验方法

## 1.1 实验材料

糖蜜原料、沼气发酵颗粒活性污泥由中科(淮安)新能源技术 开发有限公司提供。

#### 1.2 沼气发酵

糖蜜母液利用石灰中和到 7.0 后过滤 滤液稀释到指定 COD ,按 COD/P=200 1 的质量比加入磷酸二氢钾 ,利用纯碱调节糖蜜 pH 到指定范围后用泵以一定流速(6 kg/h 左右)打入 100 L 厌氧反应器(中科(淮安)新能源技术开发有限公司)进行连续沼气发酵 ,反应器温度设置为 37 ,检测进水与出水的 COD 与 pH 值 ,沼气从反应器顶部排出,通过气袋收集沼气。

#### 1.3 分析方法

COD 采用 COD 测定仪(北京双晖京承电子产品有限公司)测定,pH 采用 pH 计测定,沼气产量通过皂泡流量计测算。沼气中CH $_4$ 与 CO $_2$ 含量采用气相色谱分析:GC 9800(Kechuang, Shanghai in China; column: TDX-01, 2 m × 3 mm)配备热导检测器 柱子和检测器温度分别为 60 和 80。

## 2 结果与讨论

## 2.1 COD 去除率与 pH 稳定性

在本研究中,发酵底物糖蜜通过液体进料的方式进入厌氧反应器,因此可以克服传统生物质固体/半固体发酵产沼气工艺启动周期长,产气效率低,容易酸化等缺点<sup>19</sup>,可以实现反应器的快速启动。对于液体厌氧发酵,COD 去除率可以判断启动的效果,一般要求反应器 COD 去除率达到 70 %以上,方可进一步提高有机负荷,使之满足产业需求。在本研究中(图 1),进水 COD 从 3000 mg/L 左右开始进料,在发酵第一天,COD 去除率已经可达 72.5 %,说明 COD 去除效果较好,随后从发酵第一天到第五天逐渐提高

进水 COD 至 8500 mg/L,整个过程 COD 去除率均在 70 %以上, 说明启动效果良好。

pH 是影响活性污泥厌氧消解的重要因素之一,一般而言在厌氧发酵的初期 pH 会快速下降(活性污泥的产酸过程),而随后 pH 则会上升(有机酸进一步转化为沼气),若有机负荷过高或者发酵初期没有控制好 pH ,则有可能导致整个发酵系统出现酸化,最终导致发酵系统崩溃[ $^{10}$ ]。因此在厌氧发酵的初期,控制好发酵 pH 尤其是出水 pH 是十分重要。对本次厌氧发酵的快速启动,为了防止出水 pH 过低或者由于活性污泥产酸过程导致的 pH 快速下降,采用了较高的进水 pH( $^{8.0}$ ~ $^{9.0}$ ),从出水 pH 看,在启动期间,出水 pH 略有下降,因此通过缓慢地提高进水 pH 以防止系统酸化,从而保证出水 pH 一直不低于  $^{7.2}$ ,说明该系统启动状况良好,没有酸化现象出现(图  $^{2}$ )。

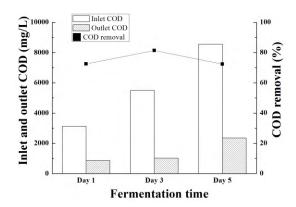


图 1 发酵过程中的进出水 COD 及 COD 去除率

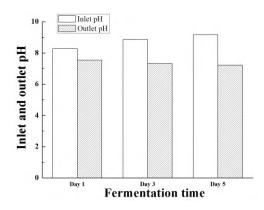
Fig.1 Inlet and outlet COD, and COD removal during fermentation

[收稿日期] 2017-05-09

[基金项目] 淮安市科技计划(HAS2015035); 江苏省科技计划(BE2016706)资助

[作者简介] 王璨(1984-),男,硕士,主要研究方向为生物质能。

\*为通讯作者:陈新德(1967-),男,教授级高级工程师,博士生导师,主要研究方向为生物质能源的开发与综合利用、非金属矿的综合利用。

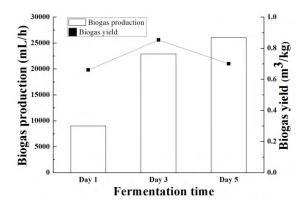


### 图 2 发酵过程中的进出水 pH

Fig.2 Inlet and outlet pH during fermentation

#### 2.2 产气性能

除了 COD 去除效果外,产气性能是评价厌氧发酵启动的重要指标,其包括了三个方面,一是产气量,二是产气率(单位 COD 转化为沼气的值),三是沼气中的甲烷含量。在本研究中(图 3),随着有机负荷的逐步提升,厌氧发酵的第一天到第五天,沼气产量稳步提升至约 26000~mL/h。与此同时,产气率维持在  $0.65 \sim 0.85~\text{m}^3/\text{kg}$ ,说明糖蜜中大部分有机物用于合成沼气,显示出该工艺较佳的效率。厌氧发酵  $5~\text{天后收集所产沼气分析其中的 CH}_4$  与  $CO_2$  含量,发现沼气中的  $CH_4$  含量高达 82.3~%。一般而言,甲烷是沼气中的主要能源物质,沼气中的甲烷含量越高,越有利于作为生物能源。特别的,通过提纯去除沼气中的  $CO_2$ ,可以制备高附加值的生物天然气(甲烷含量在 90~%甚至 95~%以上) $^{[11,12]}$ ,显然本研究沼气中较低的  $CO_2$  含量对后续生物天然气的制备十分有利。



# 图 3 发酵过程中的产气量与产气率

Fig.3 Biogas production and yield during fermentation

#### 2.3 讨论

?,;; 沼气发酵制备生物燃气是生物质能的重要研究方向之一,其 发酵方式一般以固体/半固体发酵为主,存在启动时间较长、传质传热效率低、沼气产率低、沼气甲烷含量低、生产规模不能过大、发酵过程容易酸化导致沼气发酵失败等缺点,限制了沼气技术的推广。在本研究中,糖蜜以液体连续进料的方式进行沼气发酵,在5天内实现了快速启动,COD去除率,沼气产率,沼气甲烷含量均达到较佳水平,克服了传统固体/半固体沼气发酵启动周期长,产气效率低等缺点,因此该工艺具有一定的产业化潜力。

#### 3 结论

糖蜜可以作为一种理想原料用于颗粒污泥厌氧发酵制备生物燃气,在快速启动中 COD 去除率达 70~%以上,沼气产率达  $0.65~\text{m}^3/\text{kg}$  以上,沼气甲烷含量达 80~%以上。本工艺可克服传统固体/半固体沼气发酵启动周期长,产气效率低等缺点,具有一定的产业化潜力。

## 参考文献

[1]Mao C ,Feng Y ,Wang X ,et al .Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion[J] . Renewable and Sustainable Energy Reviews , 2015 , 45 : 540-555 .

[2]Bioenergy I . Biogas upgrading and utilisation[J] . Task , 1999 , 24 : 6475-6481 .

[3]Zhang R , El-Mashad H , M , Hartman K , et al . Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion[J] . Bioresource Technology , 2007 , 98(4):929-935 .

[4]Igoni A . H , Ayotamuno M , Eze C , et al . Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste[J] . Applied Energy , 2008 ,  $85(6)\div430\text{-}438$  .

[5]Batzias F , Sidiras D , Spyrou E . Evaluating livestock manures for biogas production : a GIS based method[J] . Renewable Energy , 2005 , 30(8) : 1161-1176 .

[6]Álvarez J , Otero L , Lema J . A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes [J] . Bioresource Technology , 2010 , 101(4) : 1153-1158 .

 $\ [7]Zhao\ R$  , Zhang Z , Zhang R , et al . Methane production from rice straw pretreated by a mixture of acetic–propionic acid[J] . Bioresource Technology , 2010 , 101(3):990-994 .

[8]汪成美 .废糖蜜发酵法生产聚乙烯醇原料酒精的工艺技术[J] .安徽化工,2013,39(4):75-77 .

[9]Yang L , Xu F , Ge X , et al . Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass[J] . Renewable and Sustainable Energy Reviews , 2015 , 44: 824-834 .

[10]买文宁,邢传宏,徐洪斌.有机废水生物处理技术及工程设计[M].化学工业出版社,2008.

[11]Weiland P . Biogas production : current state and perspectives[J] . Applied Microbiology and Biotechnology , 2010 , 85(4) : 849-860 .

[12]Patterson T ,Esteves S ,Dinsdale R ,et al .An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK[J] . Energy Policy , 2011 , 39(3): 1806-1816 .

(本文文献格式:王璨,彭芬,熊莲,等.糖蜜厌氧发酵制备生物燃气的快速启动[J].广东化工,2017,44(15):96-97)