

木薯渣厌氧发酵制取沼气的研究

浦跃武, 刘坚

(华南理工大学生物科学与工程学院, 广东广州510006)

摘要: 研究了木薯渣的酸化特性和不同接种率(60%、70%、80%)对厌氧发酵产沼气的影响。试验结果表明, 木薯渣极易酸化, 但厌氧发酵甲烷化是可行的, 在试验采用的接种率中, 70%的接种率能调控发酵系统的pH、VFA浓度在正常范围, 产气能顺利启动和进行, 产气率和最高甲烷含量分别为249.35ml/gVS和48.16%, 优于其他两组, 为木薯渣厌氧发酵产沼气的深化研究和应用提供了参考依据。

在我国广西、福建等地木薯是一种重要的提取淀粉的原料, 木薯渣则是木薯淀粉厂提取淀粉后的残渣, 这种副产物每年达到数十万吨, 而木薯渣在贮放过程中会发生酸化(pH值3.5~4.0), 产生的腐败气味污染厂区及周边大气环境, 因此木薯渣的处理和应用成了木薯淀粉厂亟需解决的问题。

虽然目前木薯渣有用于制作饲料、培养真菌以及发酵酒精和柠檬酸等方面, 但是在工业上实际应用很少。近几年, 对于利用城市垃圾、农业

蔬菜废弃物等通过厌氧发酵制取清洁能源—沼气的

研究已成为热点^[1-2], 木薯渣的高有机物含量、高含水率的特点适宜采用厌氧生物发酵处理。

鉴于木薯淀粉渣有机物主要为碳水化合物, 包括淀粉(66%)、纤维素(21%)、半纤维素(7%), 蛋白质含量低(4%), 其中淀粉含量很高且易被厌氧菌利用降解, 属于高水解系

数物质^[3]

。因此, 该试验欲先进行木薯渣酸化试验了解木薯淀粉渣的酸化特性, 根据酸化特性进一步摸索接种率对木薯渣厌氧发酵过程中的pH值、VFA浓度、产气量及甲烷含量的影响, 以期选出适宜的接种浓度使木薯淀粉渣厌氧发酵甲烷化顺利启动和进行, 达到产气快, 产气量多和甲烷含量高的效果, 为木薯渣厌氧发酵的进一步研究和资源化利用提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验原料 试验所用材料是来自广西壮族自治区某市某木薯淀粉厂的木薯淀粉残渣, 取回后装袋, 于冰箱4℃冷藏备用, 取样测定原物理化性质为: 含水量85.72%, VS98.05%TS, 淀粉含量657.4mg/g, 总纤维素284.4mg/g, 总N6.7mg/g, C/N68.78, pH值3.80。

1.2 接种污泥 接种污泥取自华南理工大学生物科学与工程学院处理木薯酒精废水的UASB反应器中的厌氧消化污泥。经测定TS为11.62%, VS为79.62%, pH值为7.04。

1.3 试验装置与工艺流程 试验装置是该实验室自行设计的小型厌氧发酵装置, 试验装置见图1, 采用500ml抽滤瓶作为厌氧发酵瓶, 瓶口配橡胶塞密封, 在胶塞上打出输气孔, 瓶侧身支口作为取样口, 集气瓶和集水瓶均为1L的广口瓶, 集气瓶配上胶塞, 胶塞上打出进气孔、取气孔和导水孔, 各瓶之间用玻璃导管和硅胶管连接, 并用凡士林密封。

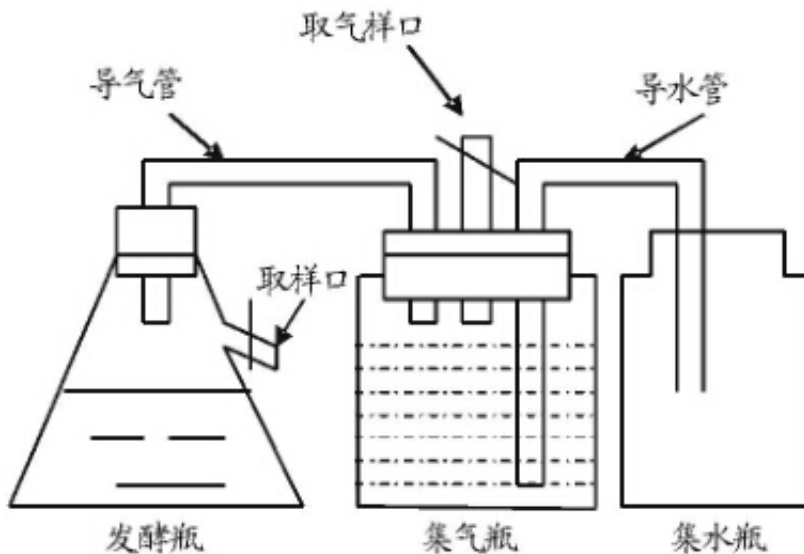


图 1 厌氧发酵试验装置示意

Fig 1 The equipment of anaerobic fermentation experiment

工艺流程为：经调节的发酵原料和接种污泥加入到发酵瓶密封，置于调节好温度的摇床内。发酵原料在密封的发酵瓶中进行厌氧发酵，发酵过程中产生的气体经导气管导入到装满饱和食盐水的密封集气瓶中，每日定时测量集水瓶中的食盐水体积得日产气量。从发酵瓶侧身支口取发酵液进行参数测定，采用注射器从取气孔抽取气体样品进行气体成分分析，每次取完气体样品后，将集气瓶再次注满饱和食盐水，防止各研究时间段的气体混合。

1.4试验设计 该试验污泥接种率均采用固体干重比：污泥干重TS/(污泥干重TS+原料干重TS)。酸化试验：污泥和原料以接种率20%混合，用尿素调节C/N比至28，以8%的总固体含量于 (35 ± 1) 条件下恒温发酵，总试验时间为32d，每2d测定系统VFA浓度和pH值变化。接种率影响试验：试验采用1次进料发酵方式进行，设接种率为60%、70%、80% 3个试验组，每组3次重复，由于该试验污泥经处理不再产气，因此不设置空白对照组。用尿素调节每组C/N比至28， NaHCO_3 调节每组初始pH值至7左右，发酵温度设为 (35 ± 1) ，发酵液总固体含量为8%，试验时间共持续24d，每天启动摇床2次，每次1h，转速为80r/min，每天取气样，每2天取1次液样，进行参数测定。

1.5测定项目与方法 pH值测定：PHS-3C型pH计精确测定；挥发性脂肪酸(VFA)浓度测定：分光光度法[4]；日产气量测定：排饱和食盐水法[4]，气体甲烷含量测定：NaOH碱液吸收法[4]。

2结果与分析

2.1酸化试验过程中VFA浓度和pH值的变化 酸化阶段是发酵过程中非常重要的一步，对整个厌氧处理系统的高效稳定运行至关重要。若是投料量太大，有机负荷过高，或是物料有机质含量过高，必将使酸化阶段加快，促使有机酸大量积聚，pH值急剧下降。

pH值过低，将直接影响到产甲烷菌的生长，导致产甲烷阶段无法进行^[5]

。该试验经过32d的厌氧酸性发酵，由图2看出，原料初始VFA浓度低只有3.183mmol/L。发酵开始至第12天，VFA浓度迅速上升达到127.83mmol/L，此后VFA缓慢上升，最终达到144.5mmol/L。发酵液pH值变化与VFA浓度变化呈现一定的负相关性，前12天随着VFA的急剧积累，pH值迅速下降至3.53，此后呈缓慢下降趋势，最终pH值保持在3.36。

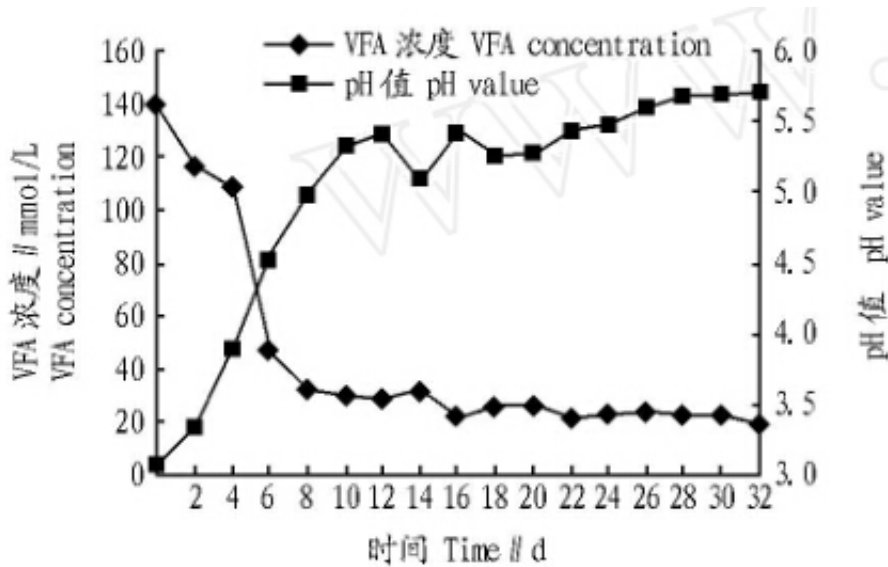


图 2 酸化试验过程 VFA、pH 值的变化曲线

Fig 2 The change curves of VFA and pH in the acidification experiment process

试验结果显示,木薯渣极易酸化,在8%的固体含量条件酸化历程中,酸化初期pH值剧降,而后期亦未出现回升,这是由于木薯渣的主要成分是具有高水解系数的淀粉,易于被产酸菌迅速利用转化为酸,使pH值剧降,同时由于系统氮含量低,碱度低,对VFA的缓冲能力很弱,致使pH值无法回升。在酸化过程中,产气一直未启动,说明甲烷菌受到强烈抑制,看出原料酸化初期pH值迅速下降是抑制系统进一步甲烷化的主要原因。酸化试验结果为下面的接种率影响试验提供了科学参考,应较大地提高厌氧生物接种率来使厌氧发酵产甲烷进程顺利启动。

2.2不同接种率试验组发酵过程中pH值及VFA浓度的变化 由图3可看出,虽然在发酵初始经C/N和pH值调节,各体系初始pH值均在7左右,但随着发酵进行,出现了不同变化走势,接种率为60%的试验组,pH值在短时间内剧降,pH值第8天降至4.56,并基本维持在这一水平。同时观察到接种率为60%试验组初期酸化达最低值的时间比酸化试验组更快,但最低pH值没有酸化试验组低。这可能是因为接种量的加大,使发酵原料更快地被利用,VFA积累加快,pH值下降速度加快,而接种率高使发酵体系的碱度提高,对挥发性酸有一定的缓冲能力,加之接种率高使得发酵原料相对减少,因而pH值未到酸化试验的最低值。但是60%的接种浓度仍不能调控系统的pH值的变化,一直处于严重的酸化状态,发酵料液成灰黄色,发出浓烈的酸臭味,甲烷化一直没有开始。接种率为70%的试验组发酵前8天,pH值一直下降,第8天降至最低值5.15,然后开始回升并最终稳定在6.9左右。接种率为80%的试验组pH值变化趋势与接种率为70%的相似,其pH值回升时间早于接种率70%的试验组,最终稳定在7左右,其发酵过程中pH值是4个试验组中最高的。由此看出,接种率达到70%及以上,发酵系统的pH变化可以得到理想的调控。

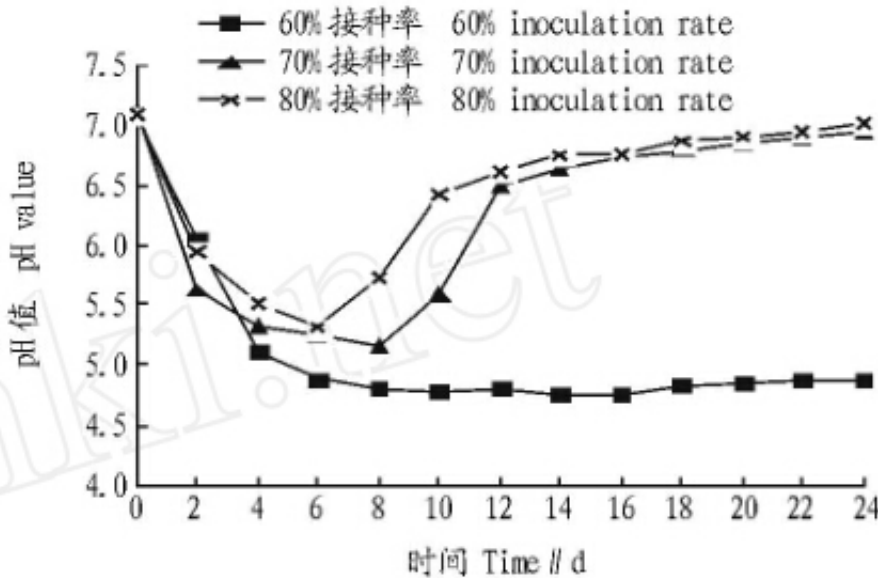


图 3 发酵过程中 pH值的变化曲线

Fig 3 The change curve of pH value during the fermentation process

由图4可看出，4个试验组的进料VFA浓度差异不大且都较低，进料后，有机物开始水解，水溶性的小分子有机物含量增多，产酸菌迅速繁殖生长，发酵产酸旺盛，因此，发酵初期，VFA浓度均快速上升，接种率为60%的试验组初期累积的VFA浓度为114mmol/L，而70%、80%初期累积的VFA浓度均低于此浓度，分别为84和78mmol/L，此后，接种率为70%、80%试验组的VFA浓度开始较快下降，而60%的试验组仍维持在原浓度，在后期少有下降，第24天VFA浓度仍高达106mmol/L，一直处在严重酸化状态，抑制了产气。接种率为70%、80%的VFA浓度变化特点说明了反应过程中多种厌氧菌能相互协同发展，代谢产物不易积累，使整个反应过程中的菌群代谢活性都能充分发挥出来[6]。

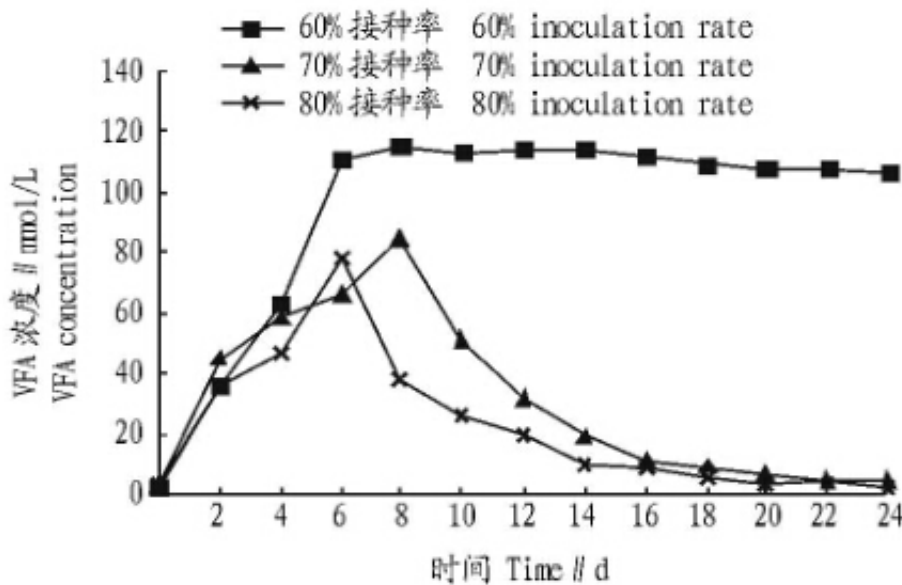


图 4 发酵过程中 VFA 浓度的变化曲线

Fig 4 The change curve of VFA concentration during the fermentation process

2.3不同接种率试验组发酵过程中的产气及甲烷含量变化情况 由图5可知, 3个试验组在前几天均有不同程度的产气, 这是因为所用污泥含有大量水解菌、产酸菌和产甲烷菌, 而中温有利于各种厌氧微生物的生长发育, 因此发酵开始后一段时间即开始产气。但接种率为60%的试验组在发酵前2天产气后一直未再产气, 产气过程失败, 这可能是由于接种率不够无法调控反应体系的pH值及VFA, 导致过高的VFA浓度使产甲烷菌中毒所致。

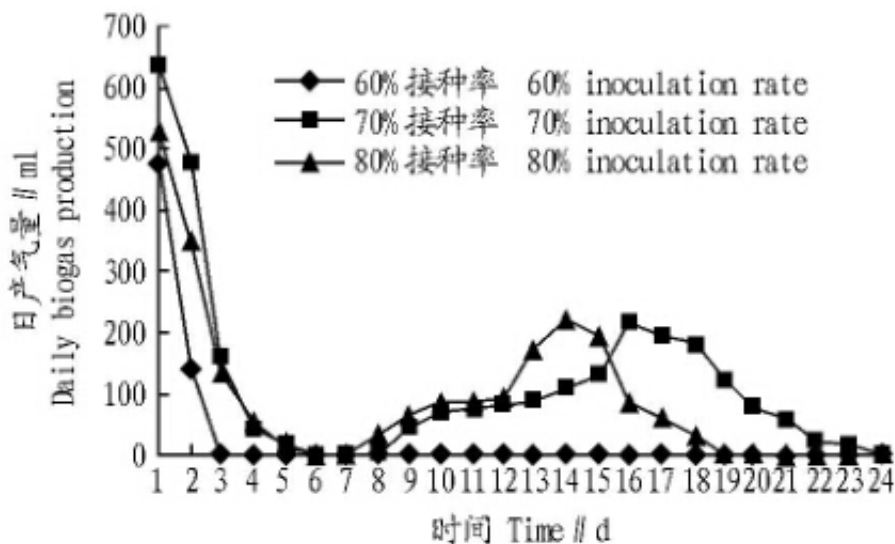


图 5 发酵过程中日产气量的变化曲线

Fig 5 The change curve of daily biogas production during the fermentation process

接种率为70%、80%的试验组在各自pH值回升3d左右后开始再次产气, 两组的产气速率变化大致相似, 呈先逐步上升后下降趋势。接种率为80%的试验组产气高峰到来时间早于接种率为70%的试验组, 但持续产气时间没有接种率为70%的试验组长。

0%的试验组长，为11d，产气率为242.16ml/gVS，而接种率为70%的持续产气时间达到15d，产气率为249.35ml/gVS。从图6可以看出，接种率为70%的试验组的产气情况优于其他两组，发酵全过程，3组的总产气量分别为264、2781和2201 ml。由图7可知，各组发酵初期产气中甲烷含量都较低，在15~26，这是因为发酵开始时，厌氧菌利用发酵液里易利用的有机质进行快速的生长繁殖，致使代谢产生的CO₂远高于CH₄。

。接种率为70%、80%的试验组进入正常产气阶段后，初期，VFA浓度快速下降使产甲烷菌的活性增强，且产甲烷菌的数量随VFA的消耗而大大增加^[7]

，产气中甲烷含量迅速上升，并且稳定的最高甲烷含量产气维持了4~5d，此后，甲烷含量开始下降，这可能是由于到发酵后期有机物已被大量降解使产甲烷

菌营养不足而活性降低和死亡所致^[8]

。接种率为70%、80%的试验组的最高产甲烷含量分别为48.16%和44.24%。根据《污水、污泥处理》中分析，碳水化合物分解后的理论产甲烷含量为50%左右，木薯渣属于高碳水化合物、低蛋白质原料，该试验所得其最高产甲烷含量与理论产甲烷含量相符，同时与相似的废弃物厌氧发酵产气的研究结果相似，刘荣厚等在蔬菜废弃物厌氧发酵试验中最高甲烷含量为42.814%^[9]

。对3个试验组的产气量、产气率和甲烷含量进行比较分析，接种率为70%的试验的结果最优，接种率增大到80%并没有再提升发酵产气效果，反而略低于接种率为70%的试验组，因此，70%的接种率更加符合木薯渣发酵产气量多，产甲烷含量高的要求。

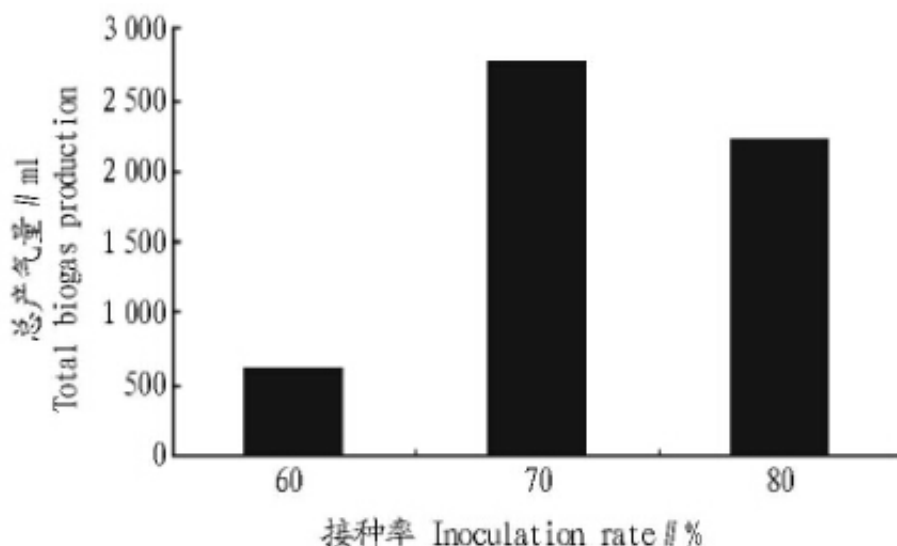


图 6 不同接种率试验组总产气量比较

Fig 6 The comparison of total biogas production in test groups with different inoculation rate

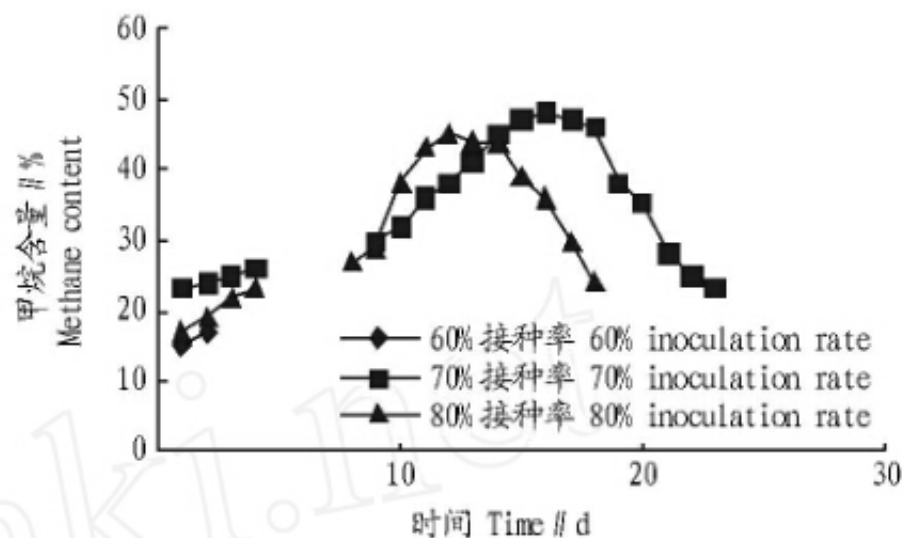


图 7 发酵过程中甲烷含量的变化曲线

Fig 7 The change curve of methane content during the fermentation process

3结论

木薯渣极易酸化, 发酵初期pH迅速下降对厌氧发酵甲烷化不利; 木薯渣厌氧发酵产甲烷是可行的, 接种率是影响启动木薯渣厌氧发酵甲烷化的主要因素, 通过提高接种率可以实现对发酵系统的pH值和VFA变化的理想调控。在70%接种率条件下, 木薯渣的厌氧发酵甲烷化可以顺利启动, 产气率和最高甲烷含量分别达到249.35ml/gVS和48.16%, 再提高接种率对发酵体系的产气效果影响不大, 在对发酵体系不做其他调试(如调节pH值等)的情况下, 70%的接种率能保证木薯淀粉残渣厌氧发酵产甲烷的顺利启动和进行。

参考文献

- [1]李俊涛,钱小青,赵由才.泔脚的厌氧消化处理可行性研究[J].上海环境科学,2003,22(9):646-648.
- [2]黄鼎曦,陆文静,王洪涛.农业蔬菜废物处理方法研究进展和探讨[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(11):38-42.
- [3]王国立,陈金朴.天津东郊污水处理厂污泥厌氧消化理论产沼气量的研究[C].中国土木工程学会水工业分会排水委员会第四届第一次年会论文集,2001.
- [4]贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998:503-537.
- [5]李艳宾.常温厌氧消化技术处理柑橘皮渣的工艺研究[D].重庆:西南大学微生物学系,2007.
- [6]GERSBERGRM, ELKNSB V, GOLDMAN C R. Nitrogen removal in artificial wetlands[J]. Water Research, 1983, 17(9): 1009-1014.
- [7]HABERL R, PERFLER R. Nutrient removal in the reed bed system[J]. Water Science Technology, 1991, 23(4): 729-737.
- [8]蒲贵兵,王胜军,孙可伟.接种量对泔脚发酵产氢余物甲烷化的强化研究[J].中山大学学报:自然科学版,2009,48(1):87-91.
- [9]刘荣厚,王远远,孙辰,等.蔬菜废弃物厌氧发酵制取沼气的试验研究[J].农业工程学报,2008,24(4):209-213.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/102677.html>