玉米秸秆与巢湖蓝藻混合厌氧发酵的产沼气性能

一、研究背景

近年来巢湖水质富营养化严重，每年的8、9月份经常会爆发蓝藻。据测定，巢湖年平均蓝藻质量浓度为6～8mg/L，总蓝藻量可达50～70万t（干生物量）。目前应对蓝藻爆发的有效手段仍然是组织人力打捞。由于蓝藻含有藻毒素，氮磷含量高，如不能有效处理，仍有可能造成二次污染。

另一方面，蓝藻富含多糖和蛋白，是一种生物质资源。厌氧消化是目前有机废弃物的有效处理方式之一。该处理过程条件温和，运行成本低而且可以有效地分解藻毒素。然而，由于蓝藻氮含量较高，碳氮比较低，不适宜直接用于厌氧消化过程。为了提高厌氧发酵的转化效率，近年来不同底物混合厌氧发酵成为研究的热点之一。混合厌氧发酵是指发酵特性存在互补性的2种或2种以上原料作为厌氧发酵基质进行的生物降解过程。

我国是一个农业大国,农作物秸秆年产量约为7亿吨左右,列世界之首。但目前我国农作物秸秆的利用率不高,相当数量被自然腐败或燃弃,其中被焚烧。由于没有得到很好的利用。近年来各地大面积焚烧秸秆的现象时常发生,秸秆燃烧热值低,不仅造成资源浪费,而且污染环境,毁坏树木和耕地,影响交通安全,甚至引发火灾、交通事故等重大安全事故。

一般认为混合厌氧发酵能起到稀释有毒化合物、提高营养物的平衡、增强微生物的协同效应并进而提高有机质厌氧转化效率的作用。在中国农村秸秆沼气化工程发展过程中，面临的一大难题是如何提高秸秆类原料厌氧消化的转化效率。鉴于此，进行了玉米秸秆和巢湖蓝藻混合厌氧发酵试验，考察了不同秸秆和蓝藻混合比例对沼气产率及产气速率的影响，并分析了沼液及沼渣的主要组分，以期为资源化利用蓝藻和秸秆探索一条新的技术途径。

二、国内外研究动态

混合厌氧发酵概念的提出可以追溯到20世纪80年代初。Hills首次尝试将牛粪和大麦秸秆混合发酵产沼气，试验发现牛粪能提高大麦秸秆的发酵效率。此后，混合发酵技术被逐渐引入到沼气发酵产业中:动物粪便与农作物秸秆的混合发酵被应用于农业和畜牧养殖业产生的废弃物处理过程中；城市污水污泥(sewagesludge，SS)和OFMSW的混合发酵被运用到城市垃圾的处理过程中；此外，在工业生产过程中产生的各种废弃物与动物粪便、污水污泥的混合发酵也陆续报道。

发酵底物混合厌氧发酵不是简单地把两种或两种以上的底物混合后厌氧发酵，而要求混合的底物(如一种主要的底物和一种次要的添加物)能够在营养元素、pH、缓冲能力等方面相互调节，产生积极的相互作用，并且不会导致抑制现象，提高发酵效率，混合发酵能够充分利用原来难以发酵的秸秆、城市固体有机垃圾和工业废弃物等，变废为宝，为垃圾处理及利用提供了一条更好的途径．自2007年以来，随着沼气研究的不断升温，混合发酵的研究出现骤增趋势，得到了全世界不同学科和领域的广泛关注。董诗旭等人通过对滇池蓝藻接种污泥，研究了在发酵前后蓝藻总固体（totalsolids，TS）、挥发性固体（volatilesolids，VS）以及甲烷产量；国外，Alberto等人采用了两步法发酵研究藻类作为资源产甲烷的潜力。

王寿权等对猪粪与蓝藻混合发酵进行了产甲烷效率的试验研究，在质量比为2.0时产气效果最佳。胡萍等对蓝藻与污泥混合厌氧发酵产沼气进行了初步研究，在蓝藻与厌氧颗粒污泥物料比为6：1时，干物质累计产甲烷量为50mL/g，分别是蓝藻与消化污泥、剩余污泥混合发酵时的1.5倍和2.3倍。

三、拟采取的研究方案、技术路线

厌氧污泥取自啤酒厂污水厌氧反应器，用作接种微生物菌群。巢湖蓝藻取自安徽省合肥市包河区义城镇的巢湖岸边，蓝藻自然晾干后，密封保存，置于-20°C冰箱中备用。玉米秸秆取自于县郊区农田，秸秆经机械破碎过1mm筛。试验中所用玉米秸秆、蓝藻及污泥的主要纤维素组成及成分分析分别分析。

试验方法及装置

以250mL血清瓶作为反应器，蓝藻和玉米秸秆挥发性固体总质量为50g/L，接种污泥挥发性固体为5g/L。按照表3所列分别加入玉米秸秆、巢湖蓝藻、厌氧污泥以及1mL/L的厌氧常量元素和微量元素溶液，pH值调节至6.80±0.01，加蒸馏水至总体积150mL。鼓氮气1min，然后用铝塞密封，置于35°C空气浴摇床中。试验期间，每隔2d测定产气量。

常量元素溶液的组成：FeCl3·6H2O15g/L；

MgCl2·6H2O125g/L。微量元素溶液的组成：NiCl2·6H2O0.5g/L；CaCl21.0g/LNH4Mo7O240.5g/L；CoCl2·6H2O0.5g/L；MnCl2·4H2O0.5g/L；ZnCL20.25g/L；CuCl2·2H2O0.35g/L。

不同反应器中加入的反应物料

编号	玉米秸秆：蓝藻：污泥	NH_4-N/（mg.L^{-1}）	磷酸盐（mg.L^{-1}）
0	0：0：1	22.5	18
1	10：0：1	41	72
2	8：2：1	53	68
3	6：4：1	82	84
4	4：6：1	74	62
5	2：8：1	115	83
6	0：10：1	206	84

样品处理及分析

玉米秸秆和沼渣木质纤维素组分的测定采用范氏（Van Soest）洗涤纤维分析法。沼液经离心10min（8000r/min）后再使用0.45μm的滤膜过滤，滤液用于化学需氧量（chemical oxygen demand,COD）、磷酸盐、氨氮、总有机碳（total organic carbon, TOC）、总碳（total carbon,TC）等的分析测试。固体残留为沼渣，使用去离子水洗涤2次之后用于组分测定。总固体（total solid, TS）和挥发性固体（volatile solid,VS）的测定参照标准方法；COD测定采用重铬酸钾法（GB11914-1989）；磷酸盐和氨氮的测定分别采用钼锑抗分光光度法和纳氏试剂分光光度法；甲烷含量测定采用气相色谱法，色谱柱为毛细管柱RTX-1型载气为氮气，进样量20μL。TOC和TC的测定利用德国TOC分析仪。元素分析分别利用氧、碳氢氮元素分析仪（Vario EL cube）分析测定。

四、实验中可能遇到的问题及解决方案

COD测定过程中遇到的问题:在实验中，经常遇到COD数据测不准，测出的数据忽高忽低，没有规律的问题。

查阅相关文献，结合本次试验，原因可能有以下几种：

1样品的预处理

研究发现水样中含油是导致COD值偏高的首要因素，且两者之间呈正相关。若水样中含乳化油和悬浮物，在回流过程中杂质基本被除去，因此采用传统的回流滴定法比较合适。若采用分光光度法则需要先对样品进行预处理，去除杂质的干扰。在实际操作中可参考水质氨氮分析（分光光度法）中水样的预处理方法，对于絮凝剂用量问题可以根据实际情况进行调整。

2取样的影响

在实验过程中正确的取样方式是测定结果准确性的重要保证。由于污水处理中被监测的水样均匀性较差，取样的均匀性与代表性极为重要。应避免人为混入油或悬浮物等杂质。正常情况下的样品不作过滤处理。需要特别注意以下几

点：首先，充分振荡水样。取样前需充分振荡，使悬浮物分散开，保证取样的均匀性。另外，摇匀后应立即快速取样分析。其次，取样量不能太少。取样量太少的话，污水中高耗氧的颗粒因分布不均匀而移取不到，导致测定结果与实际不符。实际操作中建议取样量为20mL。若水样的COD值较大，可先稀释再取20mL进行测定。

3加热条件的影响

采用重铬酸钾法测定COD值时，加入反应物后，摇匀后置于加热器上回流。加热回流温度对测定结果影响较大。温度偏低，反应不完全，结果偏低。温度偏高，结果偏高，还可能引起暴沸。消化过程中应保持水样处于稳定沸腾状态。应从开始沸腾时刻计时，分别记录每个样品的起沸时间，保证每个样品消解完全。

4消除氯离子干扰

在COD测定过程中，水中的某些具有还原性的无机物也能被强氧化剂氧化，使得实际测得COD值与理论值不符。由于水中氯离子普遍存在，能被重铬酸盐氧化且与催化剂AgSO4反应产生的沉淀影响测定结果，因此COD测定过程中必须消除氯离子的影响。

以下是几种消除氯离子干扰的方法。

HgSO4络合法

目前的国家标准（GB11914-89）采用的是HgSO4络合法，由于HgSO4毒性较大，向环境排放的废液中汞污染问题严重。研究发现，采用HgSO4络合法并不能完全消除氯离子干扰，尤其高氯低COD的水样测定误差更大。因此，实际操作中人们很少采用HgSO4络合法消除氯离子干扰。

Cl2校正法

Cl2校正法目前已制定行业标准（HJ/T70-2001），测量结果准确度较高，适用于高氯废水中COD的测定。但由于操作过程多了一次Cl2测定，耗时长，操作繁琐。

AgNO3沉淀法

采用AgNO3沉淀法时，当待测水样中存在悬浮物，生成的AgCl沉淀会与之共沉淀和絮凝，这些沉淀被除去导致测量结果偏低。另外，除去Ag+沉淀后，剩余的硝酸根相当于硝酸，与硫酸混合后可氧化一些还原物质，导致结果比使用硫酸汞测得值偏低。操作过程中使用昂贵的银盐，提高了成本，但使用后可进行回收利用。

标准曲线法

标准曲线法不需要加HgSO4，但由于不同操作员使用的实验条件不同，导致氯氧化程度不同，因此标准曲线每次实验之前要重新绘制，且不易为其他人所用，操作比较繁琐。

密封消解法

密封消解法是在密闭容器中进行消化，当Cl-氧化成Cl2并达到平衡后，再使用一定的掩蔽剂。与标准法相比，用时短，结果准确度和精密度高，可有效的测定高氯废水。由于消解过程在密闭环境，消解程度难以确定，而且实验操作过程的安全性需要格外重视。

叠加法

运如艳通过对污水厂高氯水样的分析，提出一种叠加法测定COD值。此法将待测水样分为可滤和不可滤两部分，分别采用国标法和标准曲线校正法进行测定，两者总和即水样COD值。该方法适用于含悬浮物的高氯废水COD值的测定，其测定结果准确、可靠。

氨氮的测定也会经常出现测不出的现象，以下是一些解决方法：

试剂的配制及存放

纳氏试剂通常有两种配制方法:第一种方法利用KI、HgCl2、KOH配制，第二种方法利用KI、HgI2、NaOH配制，两种方法均可以产生显色基团［HgI4］2－。有文献报道第二种方法配制的纳氏试剂空白值较高，比第一种方法高一倍。第一种方法配制的纳氏试剂在暗处存放，可稳定一个月，时间再长会使实验的空白值偏高，从而使氨氮标准曲线的截距增大，曲线失去线性关系。解决这一问题可采用在冰箱中4℃冷藏，使用期限可达半年。如果使用中因冷藏而出现试剂的重结晶，可提前一天放置到常温中，使结晶物自行溶解，而后使用。

滤纸空白的影响

标准方法中提到对水样进行絮凝沉淀预处理需要将絮凝后的水样过滤。滤纸中微量的氨会对空白值产生影响，不同厂家的滤纸空白值差别较大，有时同厂家

不同批次滤纸间空白值也有明显差别，有些含氨量高的滤纸即使多次洗涤，其空白值仍难以满足实验要求，并不时有纤维从滤纸上冲到水样中，影响测定。因此在实验中对絮凝后的水样进行静置沉淀或离心后，直接取上清液测定，既可减少步骤，又不会产生操作误差。

显色时间的控制

氨氮的纳氏试剂比色法，其方法简单、快速，准确度高，但方法的准确度受显色时间的影响较大，因而对显色时间的控制就非常重要。而且在实际的分析工作中，经常由于各种原因致使比色时间延后，因此确定合理的显色时间范围显得很重要。

水样比色前后的稀释

纳氏试剂分光光度法测定氨氮的线性范围的上限为2．0mg/L，当水样氨氮大于2．0mg/L时需要将水样稀释测定。但由于事先不知实际水样的浓度范围，水样比色后发现实际浓度超出2．0mg/L。这时有两种稀释方法:(1)重新取水样进行稀释，然后比色测定，这种稀释称为“比色前稀释”;(2)对已经比色测定后的比色管中的溶液进行稀释，然后比色测定，这种稀释称为“比色后稀释”。其中“比色前稀释”的相对误差较“比色后稀释”的相对误差小。因此，对于已经显色但超出浓度上限范围的水样进行“比色后稀释”再测定，不仅节省了显色试剂、分析时间，而且避免了重新取样时水样不够的问题。特别值得注意的是，“比色前稀释”所用的稀释溶剂为无氨水，“比色后稀释”所用的稀释溶剂为绘制氨氮标准曲线中的“零空白”，用无氨水直接进行“比色后稀释”会带来较大的负误差。

五、实验数据的可靠性保障

1选择恰当的分析方法

各种分析方法的准确度和灵敏度各有侧重，所以选择合适的分析方法是提高分析测试准确度和保证实验数据可靠性的首要问题。称量法和滴定法测定的准确度高，但灵敏度低，适于常量组分的测定；而仪器分析的灵敏度高，但准确度差，适于微量组分的测定。所以同一样品，由于其质量分数的不同，选择的分析方法也不同。另外，在选择分析方法时，也要考虑试样的组成、组分的存在形式、其余组分的干扰等。

2最大程度的消除系统误差

对于各种误差可以采用对照试验、空白试验、校准仪器等方法加以校正，以提高分析结果的准确度。

2.1对照试验

用已知准确度的标准样品，按所选用的测定方法进行分析，检验测试结果与标准值是否一致，如果有差异，找出校正数据。对照试验也可以用不同的分析方法，或者由不同的分析人员测试同一试样，互相对照。对照实验室检查分析过程中有无系统误差的最有效方法。

2.2空白试验

在不加试样时，按照试样的分析步骤和条件进行分析测定，所得结果称为空白值，从试样的分析结果中扣除此值，就可消除由试剂、蒸馏水及器皿等引入的杂质所造成的误差。

2.3校准仪器

在在准确度要求较高的实验中，对所用的仪器如天平砝码、滴定管、移液管、容量瓶等必须进行校准，求出校准值，并应用在结果的计算中。

3增加平行测定次数

由于随机误差的分布规律，可以采用增加平行测定次数的方法减小随机误差对分析结果的影响。但测定次数不宜过多，对于一般分析测定，平行做3~6次即可，否则得不偿失。

4减小各步测定误差

一旦分析结果的误差确定之后，应严格按照误差分配来设计实验，并尽量减小各步的测定误差。否则就会使分析结果的误差增大，降低分析测试的准确度。

5标准溶液的制备要准确

制备标准溶液时要对试剂、样品等严格把关，所用溶剂必须满足实验要求，蒸馏水、超纯水等要严格区分，制备过程中要严格按照步骤一步一步制备，过程必须严谨。因为标准溶液对整个实验过程影响巨大，直接影响实验结果的准确与否，所以标准试剂必须合格。

6检测人员对检测数据准确性的影响

检测人员是检测工作的主体，所有一切检测活动都是以人员为中心的，因此是决定检测数据准确性的关键所在。素质好、经验丰富、技术过硬的检测人员所出具的检测数据的质量往往高于一般检测人员。

检测人员的技术水平和工作责任心与检测数据的准确性息息相关，对提高检测数据的准确性有着不可替代的作用。因此有必要拟定切实可行的培训计划，加强对技术人员的培训和教育，提高检验人员的职业道德素质和技术素质，使之不断加强检验检测工作的责任感和责任心，提高检测技术水平和业务工作能力，确保所出具检测数据的准确性。

同时检测人员必须熟悉、了解掌握检测方法，严格按照程序文件、作业指导书及按操作规程进行检验检测，不忽视检验过程中的每一个细小环节，操作不能随心所欲，要明白细节决定成败的道理，切实提高检测数据的准确性。

7样品的抽取和制备对检测数据准确性的影响

样品的抽取及制备是检测工作中重要的一步，正确抽取具有代表性的均匀样品，是保证检测数据准确性的重要环节。因此，抽取样品一定要严格按照标准规定的方法或经批准的抽样实施方案规定进行，不同的检验目的，应采用不同的抽样检验标准，以确保检测数据能真实反映样品的情况，提高检测数据的准确性；样品的处置是检验工作的重要组成部分，样品制备应严格按照检测标准规定的方法进行，使所制备的样品保持原始样品的特性，提高后续检测工作的准确性。

8实验室环境和设施条件对检测数据准确性的影响

实验室环境和设施条件是确保检测数据准确性的必要前提基础，必须满足相关法律法规、技术规范或标准的要求。如果检测条件达不到检测方法的要求，有可能对整个检测活动产生不良影响，造成检测数据无效。具体对于微生物实验室来说，每天定时记录实验室的温湿度情况，如遇到异常情况要及时采取相应的措施；对于操作间要定期进行各类清洁、消毒工作，确保实验室环境满足检测要求，确保检测数据结果的可靠。

9检测时间对检测数据准确性的影响

对于某些保质期短的样品来说，检测的时间对于检测数据准确性也有着很重要的影响。因此针对这类样品，要及时进行检测。

10原始记录检测数据准确性的影响

原始记录是实验室检测工作的最终产品，也是实验室工作质量的最终体现，原始记录的准确性和可靠性，直接关系客户的切身利益，也关系到实验室的形象和信誉。在检测过程结束后，实验室应按照相关技术规范、标准、程序的要求，及时出具检测数据和结果，原始记录要准确、客观、真实，严格按数据修约规则行数据处理，结果报告值与标准中规定的小数位保持一致，使用法定计量单位。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/59167.html