

猪粪中温厌氧发酵制取沼气工艺条件的系统研究

宋若钧 贺德华 胡之杰 张淑英 周雪凯

(中国科学院成都有机化学研究所)

我国农村的沼气池，绝大多数靠自然环境温度发酵，不仅产气率低(平均为 $0.1-0.2\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$)，而且产气量随季节变化较大。为提高产气率，稳定气体产量，我们认为采用中温厌氧发酵是可行的。热源可来自太阳能或沼气发电机组或其他过程的余热。为了解主要工艺条件对该过程的影响，探索发酵过程的基本规律，以利指导生产，我们对温度、底物浓度、接种液量以及气搅动等条件进行了系统的考察。

2. 原料猪粪的基本情况见表 1。
3. 接种液的基本情况见表 2。

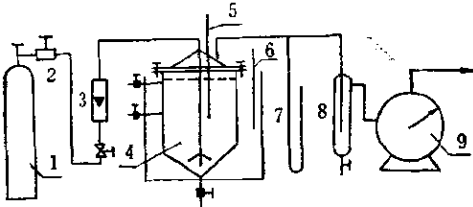


图 1 实验装置流程示意图

1. 氮气瓶，2. 减压阀，3. 流速计，4. 发酵罐(13.6 L)，5. 温度计，6. 温度控制器，7. 压力计，8. 气水分离器，9. 湿式流量计

材料和方法

1. 实验装置流程示于图 1。

4. 实验操作：往各发酵罐中分别倒入一定

表 1 各次实验所用原料的基本情况

实验编号	原料表现	总固体 (TS%)	挥发性固体 (VS%)	pH	铵态氮 (ppm)	总 磷 (ppm)	挥发性酸 (ppm)
81-05 (温度影响试验)	呈黑青色有氨臭	21.75	14.94	7.4	625	830	乙酸=514 丙酸=206 丁酸=167 总酸=887
81-07 (接种量影响试验)	呈暗黄色有氨臭	25.68	19.66	7.3	538	460	乙酸=793 丙酸=325 丁酸=309 异戊酸=100 总酸=1527
82-01 (底物浓度影响试验)	呈褐黑色有氨臭	21.19	16.48	7.1	713	560	乙酸=523 丙酸=297 丁酸=214 总酸=1034
81-01 (搅动强度影响试验)	呈青黑色有粪臭气	19.79	69.79 13.81	7.8	788	560	乙酸=1221 丙酸=574 丁酸=610 总酸=2405
81-02* (搅动强度影响试验)	呈褐黑色有粪臭气	18.38	78.05 14.35	7.5	625	390	分析已不能检出 ($<50\text{ppm}$)

* 含碳量为 38.46%，含氮量为 3.34%，碳氮比为 11.52。

表 2 各次实验所用接种液的基本情况

实验编号	接种液放置时间(天)	总固体 (TS%)	挥发性固体 (VS%)	pH	铵态氮 (ppm)	总 磷 (ppm)	挥发性酸 (ppm)
81-05 (温度影响试验)	6	4.41	65.88	7.6	1063	480	乙酸=124 丙酸=410 总酸=534
81-07 (接种液量影响试验)	16	6.46	63.15	8.1	1012	550	乙酸=152 丙酸=60 总酸=112
82-01 (底物浓度影响试验)	12	—	—	—	—	—	—
81-01 (搅动强度影响试验) (1)	165	9.51	67.10	7.9	1075	1040	分析不能检出 ($<50\text{ppm}$)
81-02 (搅动强度影响试验) (2)	12	7.40	63.06	8.1	1300	940	同 上

量已知浓度的原料液,然后按要求加入一定量接种液。发酵混合液 10—10.5kg。用氮气试漏。进行气搅动影响试验时,通氮气(99.998%)进行搅动。温度升到指定值时,开始记录气体产量。各发酵罐产生的沼气,每天定时分析 1—2 次。挥发性酸按需要取样分析。根据气样分析结果和每天产气量计算出实际沼气组成和净沼气量,然后根据每天的大气压和室温以及发酵液容积算出标准状态下的沼气产率。

5. 分析方法: 猪粪和接种液的总固体(TS),采用把样品在 105—110℃ 干燥 4 小时后称重的方法。挥发性固体(VS),将测定 TS 后的样品在 500℃ 灼烧 3 小时称重后算出。

沼气分析用 SP-2305 型气相色谱仪,采用 601 分子筛作担体;挥发性酸的分析,使用装配有离子化火焰检知器的 102G 型气-液色谱仪,采用 Porapak N 充填的 0.9m × 0.035m 的玻璃柱^[1]。

结 果

(一) 温度影响实验

在其他条件固定的情况下,我们对比了 25—27℃, 35—38℃, 45—48℃ 和 55—58℃*

对沼气发酵的影响。实验结果见图 2 (温标头一个数值表示发酵罐中心温度,后一个数值为

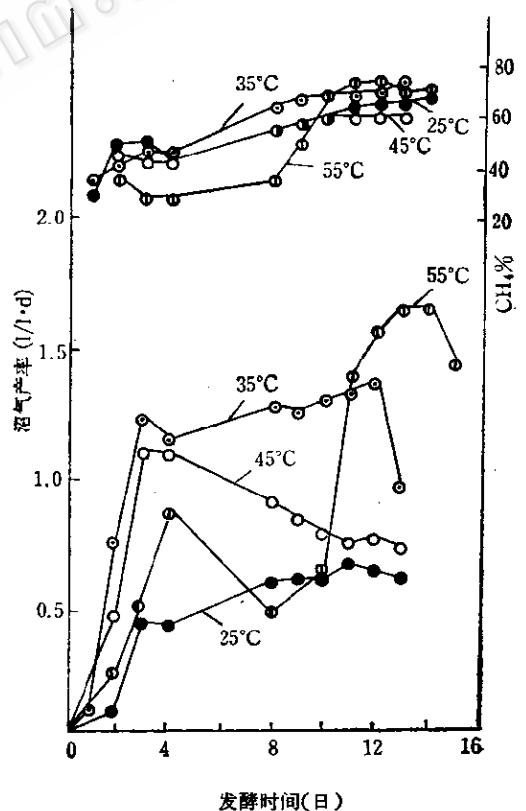


图 2 温度对产气的影响

发酵罐外水浴温度)。

(二) 底物浓度影响实验

在温度 35—38℃ 和接种液量 2.5kg 的情况下,我们分别用 8.7%、6.5% 和 4.3% 浓度进行了对比实验。实验结果见图 3。

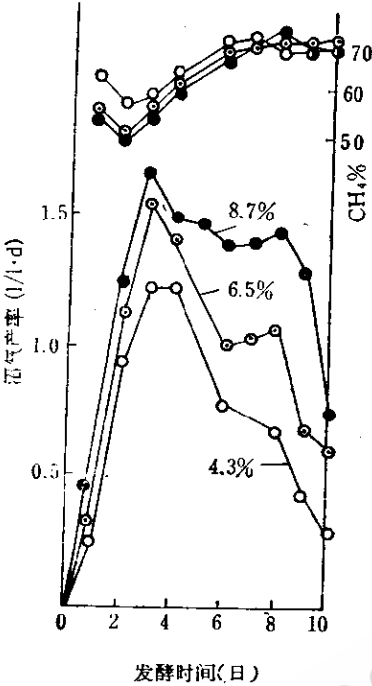


图 3 底物浓度的影响

(三) 接种液量的影响

在温度 35—38℃ 和底物浓度 10.27% 的情况下,我们分别对比了接种液量为零、1.5kg、

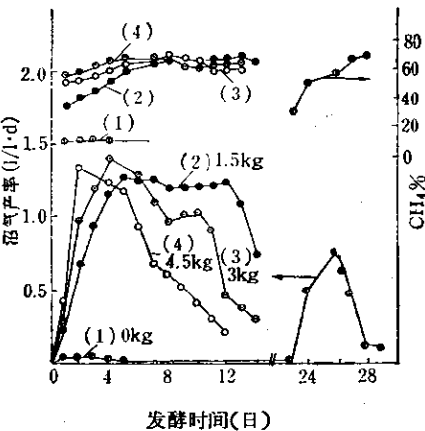


图 4 接种液量的影响

(1). 接种液量为零,后期添加 2.5kg 接种液量

3kg 和 4.5kg 时的影响。实验结果表示在图 4 中。接种液量为零时,发酵液中挥发性酸和 pH 随时间的变化曲线示于图 5 中。

(四) 气搅动及其强度*的影响

我们在底物浓度 7.9% 和温度 35—38℃, 接种液量 2.5kg 的条件下, 考察了气搅动强度为零, 1.1 和 2.5 时对沼气产率的影响, 其结果示于图 6 中。

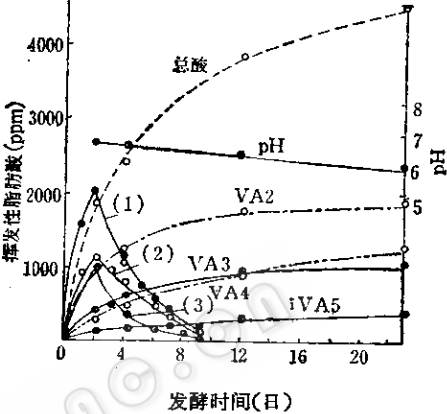


图 5 无接种液发酵罐中脂肪酸和 pH 随时间的变化 (1)、(2)、(3) 分别表示正常发酵罐 81-02 试验中总的脂肪酸、乙酸和丙酸随时间变化的情况, VA2, VA3, VA4 和 iVA5 分别代表乙酸、丙酸、丁酸和异戊酸

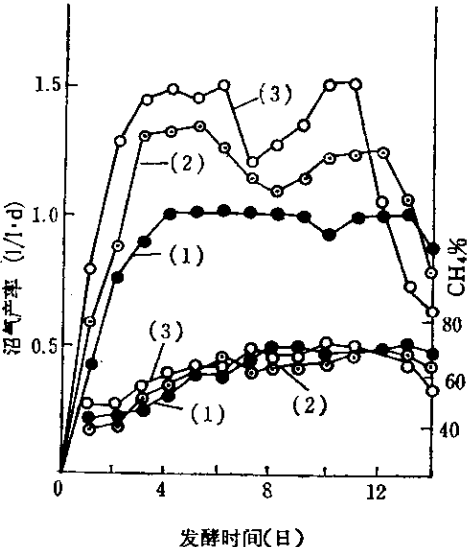


图 6 气搅动对沼气产率和气质的影响 (1)、(2)、(3) 分别表示搅动强度为 0、1.1 和 2.5 的结果

* 气搅动强度定义为每天的搅拌气体积同发酵混合液体积之比。

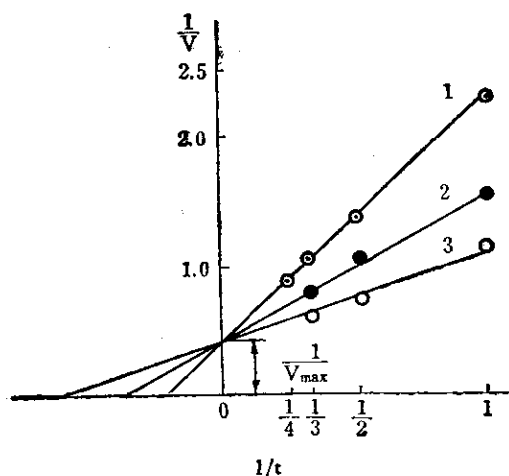


图7 $1/V$ 和 $1/t$ 的对划

讨 论

1. 从表 1 和表 2 所列使用原料和接种液的基本情况看,虽有一些差异,但我们各组实验均采用同一原料和同一接种液,所以,实验结果是比较的。

2. 纵观上述各种条件对沼气产率的影响,可以看出,其中温度的影响特别显著。35—38℃ 时的气体产率大约是 25—27℃ 时的 2.7 倍。温度更高时呈现出一种复杂情况,在 45—48℃ 时,发酵的头三天产气率随时间而上升,以后随时间而逐步下降,其相应天数的产气率均不及 35—38℃ 时的高。55—58℃ 时,发酵前十天内产气率都很低,十天后突然猛增两倍以上,最后由于物料消耗而跌落下来。

3. 底物浓度在 6.5—8.7% 之间,对初始产率没有什么影响。如果我们把达到最大产率 85% 以上的产率作为有效产率,那么,底物浓度对有效发酵时间(即有效产率的持续时间)的影响就较显著。底物浓度 8.7% 时,有效发酵时间为 8 天,而浓度为 6.5% 时,有效发酵时间为 4 天。底物浓度 4.3% 时,对沼气的初始产率已表现出明显的影响。

4. 接种液量在 15—45% (占整个发酵液重量的百分数)之间,主要影响其起动速度,对最大气体产率影响不大。接种液为 15% 时,达到最大沼气产率的时间为 5 天;接种液为 30%

时,需要 4 天;而接种液为 45% 时,仅需 2 天。接种液量为零时,起初产生少量气体,而且其中 85% 左右为二氧化碳。从图 5 可以清楚看出,发酵罐中挥发性脂肪酸不断累积, pH 值逐渐下降。总酸量一直累积到近 4500ppm。而正常发酵罐中,两天之后,脂肪酸便随时间迅速衰减下来。在这种酸化罐中添加一些接种液后,虽然能使该发酵罐产生一定量气体,但不能完全恢复正常。

5. 由图 6 数据计算出,气搅动强度为 1.1 和 2.5 时,分别比未搅动的气体产量(14 天内)增加约 14% 和 25%。搅动不仅可以增加产量,而且可以缩短起动时间和有效发酵时间。由图 6 可见,不搅动时,起动需要 4 天;搅动强度为 1.1 时为 3 天;搅动强度 2.5 时,缩短为 2 天。有效发酵周期,不搅动时为 13 天;搅动强度 1.1 时为 12 天;搅动强度为 2.5 时为 11 天。搅动强度对沼气质量(即 $CH_4\%$) 影响不大。

考虑到发酵过程本身就是一个搅动过程,所以,为减少能量消耗,参照别人的经验^[2],采用每加料时,间歇搅动一定时间的办法是可取的。

6. 从上述所有气体产率-时间曲线中,发酵初期,即沼气产率基本上达到稳定前的时间内,产率增加异常迅速。而且,此段曲线形状类似于细菌群体的生长繁殖曲线^[3]的起始段。

猪粪厌氧发酵是一个涉及许多生化反应的极其复杂的过程。尽管如此,但从总的趋势看,它也遵循一定的规律^[4]。

为了宏观分析该发酵过程,根据前人的有关工作^[5,6]和我们的实验,我们可以导出一个类似米氏方程的式子:

$$V = \frac{V_{\max}[E]}{K_m + [E]} \quad (1)$$

式中, V : 总反应的初速度。

V_{\max} : 最大理论反应速度。

$[E]$: 表示产甲烷菌酶的浓度。

K_m : AE 的解离平衡常数; AE 表示酶和底物结合形成的中间产物。

该方程不是表示底物浓度同反应初速度之

间的相互关系,而是酶浓度同发酵初速度之间的相互关系。

该方程是一个双曲线函数,所以,为了较准确地得到 V_{\max} 值,通常用 Lineweaver-Burk 双倒数作图法,取上式的倒数形式,把上式变成直线方程:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}[E]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (2)$$

因为酶的浓度在发酵初期是同时间成比例的。这样,式(2)可以改写如下:

$$\frac{1}{V} = \frac{K'_m}{V_{\max}t} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (3)$$

现在我们利用图6的实验数据来说明如何求一定条件下的最大理论沼气产率。按照图6的数据分别求出各对应的 $1/V$ 和 $1/t$ 列于表3。将 $1/t$ 与 $1/V$ 对划得图7。根据图解求出该条件下最大理论沼气产率 $\frac{1}{0.46} = 2.17(1/l \cdot d)$ 。即产甲烷菌浓度和底物浓度同时最大时的产率。但实际上往往是达不到的。

在实验的诸因素中,温度影响最显著,其最佳发酵温度为 $35-38^{\circ}\text{C}$ 。

底物浓度以 8% 左右为宜,太浓,流动性差不易输送,太稀,过程不太稳定。

接种液量以 $15-25\%$ 为宜,无接种液发酵不能正常进行。接种液太多占据发酵罐容积

表3 $1/t$ 和 $1/V$ 的数据

$1/t$	沼气产率的倒数 ($1/V$)		
	1*	3*	4*
1	2.38	1.69	1.25
1/2	1.32	1.12	0.78
1/3	1.11	0.76	0.68
1/4	0.92	—	—

多,于生产不利。

气搅动强度以 $2-3$ 为宜,而且在半连续加料运转中,建议加料时搅动一段时间即可。

从以上实验中,在正常条件下有效发酵周期为 $8-12$ 天。如果按本实验的方式操作,可以由实验数据,根据式(3)算出一定实验条件下的最大理论沼气产率,该产率可以认为是该原料潜在的最大产气率。

参 考 文 献

- [1] 袁愈明、贺德华: 分析化学, 12(6): 536, 1984。
- [2] Fischer, J. R. et al.: *Trans. ASAE*, 22(5): 1129—1136, 1979。
- [3] 无锡轻工业学院等编: 微生物学, 轻工业出版社, 北京, 1980年, 第153—160页。
- [4] Alonzo, W. L.: *Advan. Chem. Ser.*, 105: 163—187, 1971。
- [5] Cohen, A.: *Water Research*, 13(7): 571—580, 1979。
- [6] Ferdinand, W.: *The Enzyme Molecule*, John Wiley and Sons, 1976。