

哈密瓜皮发酵产沼气潜力研究

高燕妮¹, 陈玉保^{1*}, 肖庆超², 张无敌¹, 尹芳¹, 赵兴玲¹, 赵永彦¹, 杨顺平¹, 王昌梅¹, 杨红¹

(1. 云南师范大学能源与环境科学学院, 云南昆明 650500; 2. 云南鑫田环境分析测试有限公司, 云南昆明 650000)

摘要 [目的] 探讨哈密瓜皮作为沼气发酵原料的资源化利用可行性。[方法] 以哈密瓜皮为发酵原料, 在恒温 30 ℃ 下进行批量式沼气发酵试验, 测定发酵过程中的 TS 产气潜力、VS 产气潜力、日产气量、产气速率、pH 等指标。[结果] 整个发酵过程哈密瓜皮总产气量 3 575 ml, TS 产气潜力为 782 ml/g(TS), VS 产气潜力 874 ml/g(VS), 且发酵前后 pH 变化不大, 维持在沼气发酵的较佳范围内。[结论] 哈密瓜皮具有较好的产气潜力, 是沼气发酵原料的新选择。

关键词 哈密瓜皮; 沼气发酵; pH; 产气潜力

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)27-09499-02

Study on Biogas Production Potential of Hami Melon

GAO Yan-ni¹, CHEN Yu-bao^{1*}, XIAO Qing-chao² et al (1. School of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500; 2. Yunnan Xintian Environmental Analysis and Testing Co. Ltd., Kunming, Yunnan 650000)

Abstract [Objective] The research aimed to study the feasibility of biogas production using hami melon in a resource utilization way. [Method] Using hami melon as raw materials, the fermentation experiments were carried out at 30 ℃. Parameters of TS biogas production potential, VS biogas production potential, daily biogas output, biogas production rate and pH etc. were determined during experiments. [Result] The results showed that the total biogas production output of hami melon during fermentation experiment was 3 575 ml, TS biogas production potential was 782 ml/g(TS), VS biogas production potential was 874 ml/g(VS). Before and after the experiment, pH changed slightly, remaining within the suitable scope for fermentation. [Conclusion] This study proved that hami melon had good biogas production potential and could be used as raw materials for biogas production.

Key words Hami melon; Biogas fermentation; pH; Biogas production potential

哈密瓜是新疆的名优特产之一, 属葫芦科 (Cucurbitaceae) 甜瓜属 (*Cucumis* Linn), 果实为瓠果, 品质优良, 味美甘甜, 营养丰富^[1]。我国哈密瓜的栽培面积和产量居世界第一位^[2-3]。哈密瓜不但好吃, 而且药用价值高。食用哈密瓜对人体造血机能具有显著的促进作用, 还具有益气、清肺热止咳的功效, 适宜于肾病、胃病、贫血患者^[4-5]。哈密瓜可以很好地预防一些疾病, 哈密瓜中钾的含量是最高的。哈密瓜中含有丰富的抗氧化剂, 这种抗氧化剂可以有效增强细胞抗防晒的能力, 减少黑色素的形成。

在哈密瓜需求增加的同时, 哈密瓜皮也随之增加, 大量的果皮被随意丢弃, 既造成环境污染问题也使得大量的生物质资源被浪费, 目前以哈密瓜皮作为沼气发酵原料的试验尚未见报道。因此, 该研究以哈密瓜皮为原料, 探究其产沼气潜力, 为解决其环境污染问题提供一条新型途径, 同时实现哈密瓜皮的资源化利用。

1 材料与方

1.1 试验材料 发酵原料为哈密瓜皮, 经测定 TS(总固体含量) 为 10.2%, VS(挥发性固体含量) 为 89.49%。接种物为实验室长期驯化的厌氧发酵活化污泥, 经测定 TS 为 16.19%, VS 为 65.00%。

1.2 试验装置 采用实验室自制的容积为 500 ml 的批量发酵装置, 装置示意图如图 1 所示。

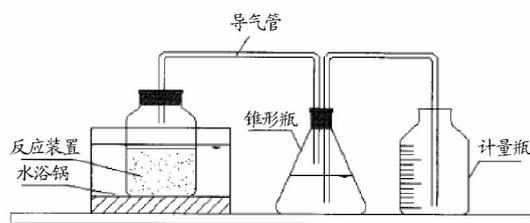


图 1 试验装置示意

1.3 试验方法

1.3.1 原料预处理。 将哈密瓜皮表面的杂物、污物清除后切碎成小于 2 cm 的小块, 以便充分与接种物混合均匀。

1.3.2 试验设计。 试验采用自动控温装置恒温 30 ℃ 下厌氧发酵, 每天定时记录产气量及火焰颜色。试验分别设置试验组和对对照组, 每组分别设 3 个平行。为保证试验的一致性, 进行单瓶配料。料液的配比如表 1 所示。

表 1 试验料液的配比

组别	原料	配比
试验组	哈密瓜皮	44.82 g 原料、120 ml 接种物, 加水至 400 ml
对照组	哈密瓜皮	120 ml 接种物, 加水至 400 ml

1.3.3 测试项目及方法。

1.3.3.1 产气量。 采用排水集气法进行测定^[6]。试验启动后, 统计每天特定时间内计量瓶中所收集水的体积量。同时, 采用火焰颜色比色卡法^[7], 根据火焰颜色确定沼气中甲烷的含量。

1.3.3.2 TS(总固体含量)测定。 将样品在 (105 ± 2) ℃ 下烘至恒重, 计算样品除水分后干物质的质量分数^[8]。

$$TS(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

基金项目 国家自然科学基金项目(21266032); 云南省应用基础研究面上项目(2010CD050); 云南省科技条件平台建设项目(2010DH012)。

作者简介 高燕妮(1989-), 女, 山西洪洞人, 硕士研究生, 研究方向: 生物质能。* 通讯作者, 副教授, 博士, 硕士生导师, 从事生物质能与环境工程研究。

收稿日期 2014-08-12

式中, W_0 为样品重量(g); W_1 为样品烘干至恒重后的重量(g)。

1.3.3.3 VS(挥发性固体含量)测定。将TS测定后恒重的总固体在(550±20)℃下烧至恒重,计算挥发性物质的质量分数^[8]。

$$VS(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_0} \times 100$$

式中, W_2 为灰分重量(g)。

1.3.3.4 pH的测定。采用精密pH试纸测定。

2 结果与分析

2.1 发酵前后TS、VS、pH的变化 试验共进行了50d,试验前后哈密瓜皮TS、VS、pH的变化见表2。由表2可以看出,试验组和对照组发酵前后的TS和VS含量都有不同程度降低,这说明在厌氧发酵过程中,原料被不同程度地利用。发酵前后pH有所降低,但维持在沼气发酵的较佳范围内。由计算可知,试验组TS利用率为18.34%,VS利用率16.01%,对照组TS利用率为1.71%,VS利用率为13.85%,原料的TS和VS降解率都高于对照组,这与实际试验产气规律是相符的。

表2 料液发酵前后TS、VS、pH的变化

组别	发酵前			发酵后		
	TS//%	VS//%	pH	TS//%	VS//%	pH
试验组	4.69	67.51	7.0	3.83	56.7	6.5
对照组	3.50	65.06	7.0	3.44	56.05	6.5

2.2 产气量分析

2.2.1 日产气量。试验启动后,每天记录哈密瓜皮的产气量,得出了产气量与发酵时间的规律见图2。

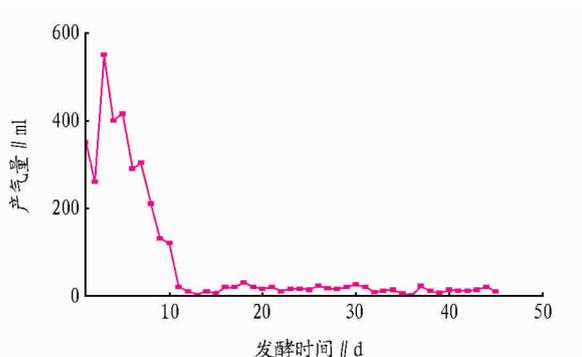


图2 哈密瓜皮日产气量变化

由图2可知,哈密瓜皮发酵试验启动较快,第1天就达到了日产气高峰,为350ml,但根据火焰颜色分析,甲烷的含量不高(30%~45%),这是由于发酵初期哈密瓜皮被水解产生CO₂的缘故;前10d,产气量总体呈上升趋势,且第3天又出现产气高峰,产气量为550ml,这段发酵时期从火焰颜色判断甲烷含量在40%~70%;第10~15天,沼气产量总体呈下降趋势,这段发酵时期,从火焰颜色判断甲烷含量在50%左右;第15~50天,产气量普遍比较低,18d时产气量最大,为30ml,从沼气火焰颜色判断甲烷含量在40%~50%。

2.2.2 累计产气量。对试验的累计产气量进行了统计,结

果见表3。由表3可知,在哈密瓜皮的整个发酵过程中,前10d产气量增加较快,累计产气量达到3028ml,15d后的产气量虽然在增加,但比较平缓,增加幅度不明显。由上述数据可知,哈密瓜皮发酵产沼气主要集中在前15d。

表3 哈密瓜皮累积产气量

发酵时间//d	累计产气量//ml	发酵时间//d	累计产气量//ml
5	1975	30	3351
10	3028	35	3408
15	3073	40	3461
20	3178	45	3526
25	3251	50	3575

2.3 产气速率分析 哈密瓜皮整个发酵过程产气速率变化如图3所示。由图3可知,产气速率随时间变化先增加后趋于平缓。前10d的曲线最为陡峭,到第15天时,产气量已经达到总产气量的86%,其后产气速率明显减缓。所以在以哈密瓜皮为原料的实际工程设计中,发酵的水利滞留时间可设计为15d,这样可以减少投资,缩短回收期。

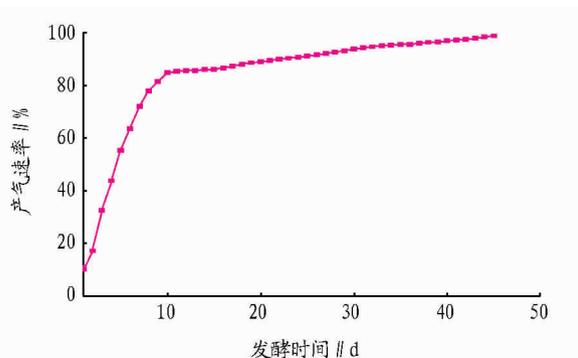


图3 哈密瓜皮产气速率变化

2.4 产气潜力分析

2.4.1 哈密瓜皮产气潜力分析。结合图2、3对哈密瓜皮厌氧发酵的产气潜力进行统计分析,结果得到哈密瓜皮的总产气量为3575ml,TS产气率为782ml/g(TS),VS产气率为874ml/g(VS),新鲜原料产气率为80ml/g。

2.4.2 各种沼气发酵原料产气潜力的比较。为了全面评价哈密瓜皮的产气潜力,对以下常见的几种水果皮的发酵时间及TS产气潜力做了统计,结果见表4。

由表4可以看出,水果皮的TS产气率普遍比较高,与其他原料相比,哈密瓜皮的TS产气率明显高于其他原料,仅低于西番莲皮,且其可自行正常发酵,表明哈密瓜皮是一种较好的发酵原料。

表4 不同水果皮的产气潜力

发酵原料	发酵时间/d	TS产气率/ml/g(TS)	TS产气潜力的倍数(哈密瓜皮:其他发酵原料)	参考文献
哈密瓜皮	50	782	1.00	-
西番莲皮	28	867	0.90	[9]
香蕉皮	31	752	1.04	[10]
西瓜皮	92	669	1.17	[11]
菠萝皮	23	568	1.38	[12]

有效说明了石墨氧化后又还原的过程。

表 1 氧化石墨和石墨烯的元素分析

材料	C//%	N//%	H//%	O//%	C/O
GO	41.15	0.35	3.24	54.26	1.01
RGO	61.67	4.32	2.11	31.90	2.58

2.5 二维碳材料光催化剂对 PVC 成膜的影响 加入不同的光催化剂以后,还会影响到 PVC 的成型。与纯 PVC 样相比,有 GO 存在的情况下,溶解 PVC 后的粘稠液的粘度明显比纯 PVC 粘稠液的粘度大,因此,在延压成型时 GO/PVC 粘稠液更容易成型;相反,有 RGO 存在的情况下,溶解后样品粘稠液的粘度要比纯 PVC 粘稠液的粘度小些,所以 RGO/PVC 样品成型能力减小。该问题可以适当添加增塑剂来改善。

2.6 光降解速率分析 图 4 为纯 PVC 膜和 GO/PVC、GS/PVC 复合膜在紫外光照射下质量损失百分比。由图 4 可知,随着光照时间的增加,所有的膜都会有不同程度的降解。其中 GO/PVC 复合膜的光降解速率和纯 PVC 膜基本相当,但是 GS/PVC 复合膜的光降解速率至少比另外两种提高了一倍。这使得 PVC 地膜可以在保证基本的农作物生长期

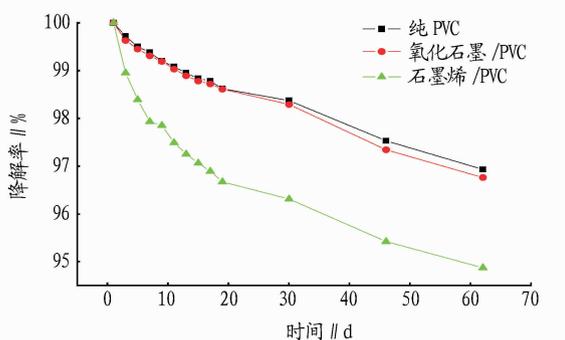


图 4 不同 PVC 膜光降解百分比随时间的变化关系

(上接第 9500 页)

3 结论

(1) 以哈密瓜皮为原料,在 30 °C 下进行批量式厌氧发酵试验,发酵时间为 50 d,产气启动快,主要集中在前 10 d。

(2) 整个发酵过程总产气量为 3 575 ml,TS 产气潜力为 782 ml/g(TS),VS 产气潜力 874 ml/g(VS),且发酵前后 pH 变化不大,维持在沼气发酵的较佳范围内。与其他水果皮相比,具有较好的产气潜力。该试验结果为哈密瓜皮的后续利用提供了理论依据,也提供了新的资源化利用途径。

参考文献

- [1] 卢金鸽,廖新福,孙玉萍,等.不同采收期哈密瓜采后生理的变化[J].中国瓜菜,2013,26(4):9-12.
- [2] 王静,李学文,廖新福,等.热处理结合壳聚糖对哈密瓜生理活性的影响[J].食品研究与开发,2013,34(16):107-111.
- [3] 马俊义,朱晓华,孔志军,等.晚熟哈密瓜膜下滴灌栽培技术及病虫害

防治[J].新疆农业科学,2007,44(4):465-469.

3 结论与讨论

由试验数据分析可以看出,痕量石墨烯的加入,可以使 PVC 地膜有效提高光催化效率。由于石墨烯具有价格低廉,制备简单,生态友好,无毒无害的特点,如果能大面积推广,将有利于保护农业生态环境、促进农业可持续发展。

参考文献

- [1] 樊修武,庞金梅,樊慧峰.聚氯乙烯塑膜覆盖效应及毒性研究[J].山西农业科学,2007,35(5):46-50.
- [2] 覃程荣,王双飞,宋海农.新型全降解地膜降解性能的研究[J].广西轻工,2003(1):10-13.
- [3] 彭毓华.微生物降解淀粉-聚氯乙烯(PVC)薄膜的试验研究[J].太原工业大学学报,1996,27(2):81-85.
- [4] PEIGNEY A, LAURENT G, FLAHAUT E, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes [J]. Carbon, 2001, 39(4):507-514.
- [5] CHAE H K, SIBERIO D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature, 2004, 427(6974):523-527.
- [6] PU N W, WANG C A, SUNG Y, et al. Production of few layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite [J]. Mater Lett, 2009, 63(23):1987-1989.
- [7] SHEN J F, SHI M, YAN B, et al. Ionic liquid-assisted one-step hydrothermal synthesis of TiO₂ reduced graphene oxide composites [J]. Nano Res, 2011, 4(8):795-806.
- [8] JUANG Z Y, WU C Y, LU A Y, et al. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll to roll process [J]. Carbon, 2010, 48(11):3169-3174.
- [9] 高涛,章翌君,潘立.我国废旧塑料回收领域的现状与发展综述[J].机电工程,2009,26(6):508-511.
- [10] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphite oxide [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6):1339.
- [11] 杨常玲,刘云芸,孙彦平.石墨烯的制备及其电化学性能[J].电源技术研究和设计,2010,134(2):177-180.
- [12] TAN L, ZHANG Y C, WANG B, et al. Reduced graphene oxide as a metal-free carbocatalyst for polymerization of 1-naphthylamine [J]. Chem Plus Chem, 2014, 79:929-935.
- [13] 黄桥,孙红娟,杨勇辉.氧化石墨的谱学表征及分析[J].无机化学学报,2011,27(9):1721-1726.
- [4] 申彤,刘勇,彭永玉.哈密瓜酒生产工艺[J].食品与发酵工业,2004,30(9):144-147.
- [5] 吴晓菊.不同发酵条件对哈密瓜糯米酒品质的影响[J].食品研究与开发,2013,34(21):51-52.
- [6] 杨红,尹芳,张无敌,等.非洲菊秸秆产沼气潜力的实验研究[J].安徽农业科学,2012,40(34):16756-16757,16877.
- [7] 江蕴华,余晓华.利用火焰颜色判断沼气中甲烷含量[J].中国沼气,1983(3):28.
- [8] 张无敌,宋洪川,尹芳,等.沼气发酵与综合利用[M].昆明:云南科技出版社,2004.
- [9] 李永波,郭德芳,张建鸿,等.西番莲果皮发酵产沼气潜力的实验研究[J].云南师范大学学报,2013,33(3):12-16.
- [10] 朱海春,刘士清,尹芳,等.香蕉皮沼气发酵的实验研究[J].农业与技术,2007,27(8):74-79.
- [11] 陈丽琼,尹芳,官会林,等.西瓜皮发酵产沼气潜力的研究[J].农业与技术,2005,25(4):75-78.
- [12] 查国君,张无敌,尹芳,等.菠萝皮发酵产沼气的研究[J].新能源及工艺,2007(1):41-43.