

4 种生物质秸秆厌氧消化产甲烷特性研究

刘凡^{1,2}, 陈冠英^{1,2}, 张廷军^{1,2}, 马宗虎^{1,2*}, 刘磊^{1,2}, 梁雪^{1,2}, 赵健¹

(1. 中国华电科工集团有限公司, 北京 100160; 2. 国家能源生物燃气高效制备及综合利用技术研发中心, 天津 301700)

摘要 以农村常见的大番茄秸秆、小番茄秸秆、油菜秸秆和油麦秸秆 4 种生物质秸秆作为研究对象, 对秸秆的干物质、总有机质含量、灰分、酸碱度、电导率、元素含量以及产甲烷潜力(BMP)指标进行综合评价分析, 为以植物秸秆为原料进行资源化利用提供理论依据和技术支撑。结果表明: 油麦秸秆更适合作为沼气工程发酵原料, 其总固体含量为 88.0%, 总有机质含量为 83.6%, 碳元素含量为 38.1%, 氮元素含量为 1.16%, 碳氮比为 32.84, 酸碱度偏向于中性为 6.6, 产气周期为 50 d, 产甲烷潜力为 214.86 mL/g VS, 远高于其他原料。

关键词 生物质; 秸秆; 厌氧消化

中图分类号 TE09 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2023)11-0163-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2023.11.039

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on Methane Production Characteristics of Four Kinds of Biomass Straws by Anaerobic Digestion

LIU Fan^{1,2}, CHEN Guan-ying^{1,2}, ZHANG Ting-jun^{1,2} et al (1. China Huadian Engineering Co., Ltd., Beijing 100160; 2. National Energy Research and Development Center for Efficient Production and Comprehensive Utilization of Biomass Gas, Tianjin 301700)

Abstract Four kinds of biomass straw including big tomato straw, small tomato straw, rape straw and oil wheat straw, which are common in rural areas, were taken as the research objects. The dry matter, total organic matter content, ash content, pH, conductivity, element content and methanogenic potential (BMP) of straw were evaluated comprehensively. The results showed that: oleifera straw is more suitable as raw material for biogas engineering fermentation. The total solid content is 88.0%, the total organic matter content is 83.6%, the carbon element content is 38.1%, the nitrogen element content is 1.16%, the carbon-nitrogen ratio is 32.84, the pH is biased towards neutral, 6.6, and the gas production period is 50 days. The methane production potential is much higher than that of other feedstocks as 214.86 mL/g VS.

Key words Biomass; Straw; Anaerobic digestion

随着经济社会的高速发展, 储存的化石能源逐渐减少, 开发清洁可再生的生物质能源是有效解决能源危机和环境污染防治的有效方式之一^[1]。而我国作为农业大国, 每年产生各类秸秆约 8.6 亿 t。秸秆作为我国大宗固体废弃物, 推进其多元化综合利用是实现碳达峰碳中和的重要途径之一。《“十四五”可再生能源发展规划》提出, 要稳步推进生物质能多元化开发, 积极发展生物质清洁供暖, 加快发展生物天然气^[2]。现阶段, 我国厌氧发酵工艺主要为引进的欧洲青储发酵工艺, 我国的农业特色决定了我们的原料为干黄秸秆, 青储原料与干黄秸秆原料之间差异较大, 以引进的青储发酵工艺处理干黄秸秆不是很适用, 这也导致了现阶段我们应用引进的发酵工艺处理干黄秸秆仍停留在实践阶段。因此, 深入探究原料本身的性质能够为项目实现可靠稳定运行提供理论依据。

我国农村生物质秸秆资源丰富, 种类繁多, 但是研究传统的玉米秸秆资源化利用比较多^[3-6], 如殷雨洋等^[7]研究评价玉米秸秆的添加比例对鲜竹笋秸秆裹包青贮品质的影响, 李秋实等^[8]对玉米秸秆和市政污泥进行混合, 研究不同发酵体系下酸碱度、甲烷产量随时间的变化, 而对农村其他种类的生物质秸秆研究较少。笔者以河北省承德市丰宁满族自治县农村常见的 4 种典型生物质秸秆为例, 具体包括大番茄

秸秆、小番茄秸秆、油菜秸秆和油麦秸秆, 通过测试干物质、总有机质含量、灰分、酸碱度、电导率、元素含量以及产甲烷潜力(BMP), 对 4 种生物质秸秆进行综合评价分析, 旨在为以生物质秸秆为原料进行资源化利用提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品。本试验共选用河北省 4 种常见的生物质秸秆为材料, 分别为大番茄秸秆、小番茄秸秆、油菜秸秆和油麦秸秆。样品原料明细如表 1 所示。

表 1 供试 4 种样品原料明细

Table 1 The details of 4 samples of raw materials

序号 No.	样品 Sample	来源 Source	样品状态 Sample state
1	大番茄秸秆	河北省承德市丰宁满族自治县	黄色、干燥、长杆
2	小番茄秸秆	河北省承德市丰宁满族自治县	黄色、干燥、长杆
3	油菜秸秆	河北省承德市丰宁满族自治县	黄色、干燥、长杆
4	油麦秸秆	河北省承德市丰宁满族自治县	黄色、干燥、长杆

1.1.2 分析方法。总固体含量(TS)测试采用干燥重量法, 烘干温度为 105 ℃。总有机质含量测试采用灼烧法, 灼烧温度设置为 525 ℃。灰分含量测试采用灼烧法, 灼烧温度设置为 525 ℃。碳、氢、氮、硫元素含量测试采用灼烧还原法, 其中燃烧管灼烧温度设置为 1 150 ℃, 还原管温度设置为 750 ℃。酸碱度测试采用电位法以 1 mol/L 的氯化钾溶液为浸提剂。电导率测试采用电极法。产甲烷潜力(BMP)测试方法参考瑞典碧普厂家仪器说明书, 水浴温度设置为 40 ℃, 接种物与物料有机质含量比例设置为 2:1。各检测参数依

基金项目 中国华电集团有限公司重点科技项目(CHDKJ21-01-48); 中国华电科工集团有限公司重点科技项目(CHECKJ22-01-19)。

作者简介 刘凡(1993—), 女, 河北衡水人, 工程师, 硕士, 从事检验检测及生物燃气研发工作。*通信作者, 高级工程师, 硕士, 从事农业有机废弃物资源化利用、生物质能源研究。

收稿日期 2022-07-20; 修回日期 2023-03-13

据标准如表2所示,试验使用的仪器设备如表3所示。

表2 检测参数测试参考标准

Table 2 Test parameter reference standard

序号 No.	参数 Parameters	参考标准 Reference standard
1	总固体含量	HJ 613—2011《土壤干物质和水分的测定重量法》
2	总有机质含量	NY/T 304—1995《有机肥料有机物总量的测定》
3	灰分	NY/T 303—1995《有机肥料粗灰分的测定》
4	碳、氢、氮、硫元素含量	CJ/T 96—2013《生活垃圾化学特性通用检测方法》
5	酸碱度	NY/T 1377—2007《土壤中pH值的测定》
6	电导率	HJ 802—2016《土壤电导率的测定》
7	产甲烷潜力	瑞典碧普厂家仪器设备说明书

表3 试验所用仪器设备名称及厂家型号

Table 3 The name and manufacturer model of the instrument and equipment used in the experiment

序号 No.	仪器设备名称 Instrument	厂家型号 Manufacturer model
1	干燥箱	上海一恒科学仪器有限公司 BPG-9156 A
2	马弗炉	上海一恒科学仪器有限公司 BSX2-2.5-12 TP
3	元素分析仪	德国 Elementar 公司 vario MACRO cube
4	pH计	瑞士 Mettler Toledo S220
5	电导率仪	瑞士 Mettler Toledo S230
6	全自动甲烷潜力测试系统	瑞典 碧普 AMPTS II
7	分析天平	瑞士 Mettler ME204
8	分析天平	瑞士 Mettler XS105DU

物料的产甲烷潜力(BMP)是表征产甲烷能力的指标。产甲烷潜力试验方案如表4所示,其中接种物与物料有机质含量比例设置为2:1,接种物有机质含量为2.8%。

$$BMP = \frac{V_s - V_B \times \frac{m_{IS}}{m_{IB}}}{m_{IS}} \quad (1)$$

式中,BMP为1g VS的物料产气量; V_s 为每个发酵瓶接种物和物料的累积产气量; V_B 为接种物累积产气量; m_{IS} 为试验样品瓶中接种物的总质量; m_{IB} 为空白瓶中接种物的总质量; m_{IS} 为样品瓶中物料的有机物总质量。

2 结果与分析

2.1 4种生物质秸秆总固体、总有机质和灰分含量 在沼气工程技术中,TS和总有机质含量是两项非常重要的基础性参数,用以衡量沼气发酵原料的基本性质,计算厌氧发酵的投料量和确定有机负荷等。原料TS含量对于厌氧发酵过程中的产气量具有重要影响^[9]。在厌氧发酵过程中,微生物菌

群的生长和繁殖需要合适的水分。发酵液中发酵原料过多,含水量小,会影响厌氧微生物的正常代谢活动,导致原料分解困难,脂肪酸累积,发酵过程会受到抑制;发酵液中原料过少,含水量大,供厌氧微生物利用的营养基质不足,影响产气量。因此,在利用生物质原料进行厌氧发酵时,要综合考虑原料的TS含量,使发酵料液保持适宜的TS含量。4种生物质秸秆总固体含量、总有机质含量和灰分数据如表5所示。由表5可知,小番茄秸秆的总固体含量最高,为91.6%;油菜秸秆的总有机质含量最高,为85.6%;小番茄秸秆的灰分含量最高,为11.6%。总体来看,4种生物质秸秆总固体含量、总有机质含量相差不大,其中总固体含量范围在88.0%~91.6%,总有机质含量范围在79.2%~85.6%。

表4 产甲烷潜力试验方案

Table 4 Experimental scheme for methanogenic potential

单位:g				
序号 No.	原料 Raw material	接种物重量 Inoculum weight	物料重量 Material weight	重量合计 Total weight
1	大番茄秸秆	393.16	6.84	400.00
2	小番茄秸秆	393.05	6.95	400.00
3	油菜秸秆	393.56	6.44	400.00
4	油麦秸秆	393.41	6.59	400.00
5	接种物空白	0.00	400.00	

表5 4种生物质秸秆总固体、总有机质和灰分含量

Table 5 Total solids content, total organic matter content and ash content of four biomass straws

单位:%				
序号 No.	秸秆种类 Straw	总固体含量 Total solids content	总有机质含量 Total organic matter content	灰分 Ash
1	大番茄秸秆	89.7	80.5	9.3
2	小番茄秸秆	91.6	79.2	11.6
3	油菜秸秆	89.6	85.6	4.2
4	油麦秸秆	88.0	83.6	4.2

2.2 4种生物质秸秆元素含量比较 厌氧发酵对于碳氮比有一定的要求,合适的碳氮比有利于生物质原料充分利用^[10]。碳氮比是影响厌氧发酵的一个重要因素。大量研究表明,碳氮比为30:1最适合厌氧消化^[9]。样品的碳、氢、氮、硫分析结果见表6。由表6可知,4种生物质秸秆碳元素含量在34.7%~40.8%,氮元素含量在0.83%~1.83%,碳氮比在19.39~49.16;油麦秸秆的碳氮比更接近30:1的厌氧消化比例,在碳氮比这一参数上油麦秸秆作为原料更有优势。

表6 4种生物质秸秆碳、氢、氮、硫元素含量及碳氮比

Table 6 Data of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur content and carbon-nitrogen ratio of four biomass straws

序号 No.	秸秆种类 Straw	碳元素含量 Carbon content/%	氢元素含量 Hydrogen content/%	氮元素含量 Nitrogen content/%	硫元素含量 Sulfur content/%	碳氮比 Carbon-nitrogen ratio
1	大番茄秸秆	36.6	5.29	1.83	0.509	20.00
2	小番茄秸秆	34.7	4.96	1.79	0.385	19.39
3	油菜秸秆	40.8	5.90	0.83	0.652	49.16
4	油麦秸秆	38.1	5.44	1.16	0.220	32.84

2.3 4 种生物质秸秆酸碱度和电导率比较 酸碱度和电导率是原料发酵过程中的重要参数监控指标。4 种生物质秸秆的酸碱度和电导率数据如表 7 所示。由表 7 可知,大番茄秸秆、油菜秸秆和小番茄秸秆酸碱度分别为 5.7、5.3 和 5.3,相差不大;油麦秸秆更偏于中性,酸碱度为 6.6;4 种生物质秸秆的电导率在 292~1 159 mS/m,其中小番茄秸秆的电导率最大为 1 159 mS/m,油麦秸秆的电导率最小为 292 mS/m。

表 7 4 种生物质秸秆酸碱度和电导率数据

Table 7 Data of pH and conductivity of four biomass straws

序号 No.	秸秆种类 Straw	酸碱度 pH	电导率 Conductivity mS/m
1	大番茄秸秆	5.7	920
2	小番茄秸秆	5.3	1 159
3	油菜秸秆	5.3	567
4	油麦秸秆	6.6	292

2.4 4 种生物质秸秆产甲烷潜力(BMP)比较 接种物和 4 种生物质秸秆沼气累积产量曲线如图 1 所示,4 种生物质产甲烷潜力数据如表 8 所示。由图 1 和表 8 可知,4 种生物质秸秆产甲烷潜力在 124.77~214.86 mL/g VS。其中油麦秸秆产甲烷潜力最大,为 214.86 mL/g VS,这与物料的酸碱度分析和碳氮比分析是一致的;大番茄秸秆产甲烷潜力最小,为 124.77 mL/g VS。物料的产气周期一致,为 50 d。

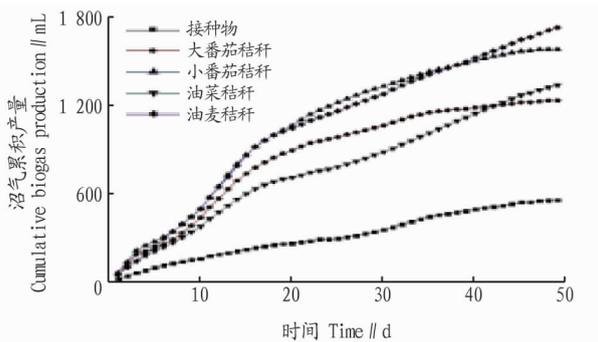


图 1 接种物和 4 种生物质秸秆沼气累积产量曲线

Fig. 1 Biogas cumulative yield curve of inoculum and four kinds of biomass straw

3 结论

以农村常见的大番茄秸秆、小番茄秸秆、油菜秸秆和油麦秸秆 4 种生物质秸秆作为研究对象,对秸秆的干物质、总

表 8 4 种生物质产甲烷潜力比较

Table 8 Comparison of methanogenic potential of four kinds of biomass

序号 No.	秸秆种类 Straw	产甲烷潜力 Methanogenic potential//mL/g VS
1	大番茄秸秆	124.77
2	小番茄秸秆	188.22
3	油菜秸秆	143.41
4	油麦秸秆	214.86

有机质含量、灰分、酸碱度、电导率、元素含量以及产甲烷潜力(BMP)指标进行综合评价分析。结果表明:4 种生物质秸秆总固体含量、总有机质含量相差不大,其中总固体含量范围在 88.0%~91.6%,总有机质含量范围在 79.2%~85.6%。4 种生物质秸秆碳元素含量在 34.7%~40.8%,氮元素含量在 0.83%~1.83%,碳氮比在 19.39~49.16;油麦秸秆的碳氮比更接近 30:1 的厌氧消化比例,在碳氮比这一参数上油麦秸秆作为沼气工程发酵原料更有优势。大番茄秸秆、油菜秸秆和小番茄秸秆酸碱度分别为 5.7、5.3 和 5.3,相差不大;油麦秸秆酸碱度为 6.6,更偏于中性。4 种生物质秸秆产甲烷潜力在 124.77~214.86 mL/g VS,产气周期为 50 d,其中油麦秸秆产甲烷潜力最大,为 214.86 mL/g VS。通过综合分析评价,油麦秸秆更适合作为沼气工程发酵原料。

参考文献

- [1] 张庭婷,李嘉薇,王双飞.几种生物质原料厌氧发酵制取沼气能量转换效率的比较[J].造纸科学与技术,2009,28(3):36-41.
- [2] 国家发展改革委,国家能源局,财政部,等.国家发展改革委 国家能源局 财政部 自然资源部 生态环境部 住房和城乡建设部 农业农村部 中国气象局 国家林业和草原局关于印发“十四五”可再生能源发展规划的通知:发改能源〔2021〕1445 号[EB/OL].(2021-10-21)[2022-04-25].http://zfxgk.nea.gov.cn/2021-10/21/c_131061148.htm.
- [3] 胡敏,于凤文,洪机剑,等.5 种生物质基本性质分析[J].西北林学院学报,2017,32(3):52-55.
- [4] 杨海燕,胡万里.玉米秸秆发酵和粪便发酵产气对比试验[J].中国沼气,2014,32(4):48-50.
- [5] 刘歆,王将旭,张莹,等.吉林省玉米秸秆综合利用研究[J].安徽农业科学,2020,48(23):263-264,267.
- [6] 查湘义.玉米秸秆资源化利用现状与进展[J].乡村科技,2018(8):116-117.
- [7] 殷雨洋,沈卫新,黄玉安,等.添加不同比例玉米秸秆对鲜芦笋秸秆青贮品质的影响[J].养殖与饲料,2022,21(3):16-17.
- [8] 李秋实,郭洋,刘彬,等.市政污泥与玉米秸秆混合高温厌氧发酵产甲烷研究[J].环境工程,2022,40(7):139-145.
- [9] 乔小珊.总固体浓度、碳氮比和水力停留时间对奶牛粪便厌氧发酵产气及其沼液性质的影响[D].重庆:西南大学,2014.
- [10] 崔宪,张乐平,孙辉,等.碳氮比对干黄秸秆贮存及后续甲烷产量的影响[J].农业工程学报,2019,35(23):250-257.
- [11] 张任,张鹏程,郭欢欢,等.气象因子对南疆地区骏枣果实品质的影响[J].中国农业科技导报,2018,20(7):113-122.
- [12] 丁胜华,王蓉蓉,单杨,等.不同品种枣果果实品质分析与评价[J].食品与机械,2016,32(2):31-36.
- [13] 冯新光,吕吉鸿,郭泽峰,等.中国不同产地红枣的组分分析与评价[J].中国酿造,2012,31(9):30-33.

(上接第 155 页)

- [15] 王向红,桑亚新,崔同,等.高效液相色谱法测定枣果中的环核苷酸[J].中国食品学报,2005,5(3):108-112.
- [16] 解玉军,李泽,崔小芳,等.酸枣化学成分及药理作用研究进展[J].中成药,2021,43(5):1269-1275.